



Mise en évidence et distribution de différents types de lacunes dans l'alliage FeAl, ordonné de structure B2

D. Paris

► To cite this version:

D. Paris. Mise en évidence et distribution de différents types de lacunes dans l'alliage FeAl, ordonné de structure B2. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1979. Français. NNT: . tel-00861154

HAL Id: tel-00861154

<https://theses.hal.science/tel-00861154>

Submitted on 12 Sep 2013

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

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

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ès Sciences Physiques



**BIBLIOTHÈQUE
CENTRALE**

présentée
à l'Université P. et M. Curie
- Paris 6 -

**ÉCOLE NATIONALE
SUPÉRIEURE DES MINES**
158, cours Fauriel
42023 SAINT-ETIENNE CEDEX

par

D. PARIS

pour obtenir
le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse :

**MISE EN ÉVIDENCE ET DISTRIBUTION DE DIFFÉRENTS TYPES DE
LACUNES DANS L'ALLIAGE FeAl, ORDONNE DE STRUCTURE B2**

Soutenue le 20 Décembre 1979

Devant le jury composé de :

M. J. BENARD	Président
MM. M. FAYARD	} Rapporteurs
Y. QUÉRÉ	
P. LESBATS	
J. GALLOT	
P. COSTA	

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ès Sciences Physiques

présentée
à l'Université P. et M. Curie
- Paris 6 -

**BIBLIOTHEQUE
CENTRALE**

**ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES**
158, cours Fauriel
42023 SAINT-ETIENNE CEDEX

par

D. PARIS

pour obtenir
le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse:

**MISE EN ÉVIDENCE ET DISTRIBUTION DE DIFFÉRENTS TYPES DE
LACUNES DANS L'ALLIAGE FeAl, ORDONNE DE STRUCTURE B2**

Soutenue le 20 Décembre 1979

Devant le jury composé de :

M. J. BENARD	Président
MM. M. FAYARD	} Rapporteurs
Y. QUÉRÉ	
P. LESBATS	
J. GALLOT	
P. COSTA	

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit permis d'exprimer ma gratitude à Messieurs L. NELTNER et L. VIELLEDENT, directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui m'ont autorisé à entreprendre cette étude dans les laboratoires de l'Ecole.

Je remercie vivement Monsieur J. BENARD, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury.

Je suis extrêmement reconnaissant à Monsieur FAYARD, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, de s'être intéressé à cette étude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Y. QUERE, Chef de section au C.E.A., Maître de conférence à l'Ecole Polytechnique, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Je remercie vivement Monsieur J. GALLOT, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Rouen, et Monsieur P. COSTA, adjoint scientifique au Directeur des matériaux à l'O.N.E.R.A., d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Monsieur C. GOUX, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, m'a initié à la métallurgie et à la recherche. Il m'a fait bénéficier de sa compétence et a su me faire partager son enthousiasme. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Monsieur J. LEVY, alors Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, a suivi la première partie de cette étude. Je lui exprime mes remerciements pour son soutien et les conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur P. BERGE, Chef du Département Etudes des Matériaux (EDF), m'a accordé de grandes facilités pour achever ce travail. Je le prie d'accepter l'expression de toute ma gratitude. Ma reconnaissance va également à Monsieur J.R.DONATI, Chef de Département Adjoint, et Monsieur de KEROULAS, Chef de Division.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur P. LESBATS, Directeur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui a suivi cette étude avec attention et une grande rigueur. Il m'a fait profiter de son expérience avec beaucoup de dévouement, et a bien voulu accepter la tâche ingrate de corriger mon manuscrit. Je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Monsieur J.M. PAPAZIAN qui m'a longuement fait profiter de son expérience dans la technique de la microscopie ionique à champ.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à tout le personnel du laboratoire de métallurgie pour le très grand dévouement et la haute compétence technique qu'ils ont déployés pour mener à bien la réalisation pratique de cette étude.

Je désire que tous nos camarades de thèse trouvent ici l'expression de mes plus sincères remerciements pour la fructueuse collaboration qu'ils m'ont apportée, lors de nos très fréquents entretiens.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : DEFAUTS DANS LES ALLIAGES ORDONNES. METHODE EXPERIMENTALE</u>	5
1.1. <u>GENERALITES</u>	5
1.11. DEFAUTS DE STRUCTURE	7
1.111. Mise en évidence expérimentale	7
1.112. Justification théorique	9
1.113. Défauts triples ou doubles	10
1.12. FORMATION DES LACUNES EN TEMPERATURES	12
1.121. Composés stoechiométriques	13
1.122. Alliages ordonnés de composition quelconque ...	14
1.13. REMARQUES	15
1.131. Remarques concernant les modèles	15
1.132. Choix d'une expression du degré d'ordre	18
1.2. <u>METHODES EXPERIMENTALES</u>	20
1.21. PREPARATION DES ECHANTILLONS	20
1.22. METHODES D'ETUDE DES LACUNES	21
1.221. Généralités	21
1.222. Dilatométrie	23
1.23. TECHNIQUES DIVERSES	27

<u>CHAPITRE 2 : ETUDE MACROSCOPIQUE DE LA FORMATION ET</u>	
<u>DE L'ELIMINATION DES LACUNES</u>	29
2.1. <u>FORMATION DES LACUNES DANS LE DOMAINE B2</u>	29
2.11. MISE EN EVIDENCE. VALEURS DES CONCENTRATIONS	29
2.12. PARAMETRES INFLUANT SUR LA CONCENTRATION DE LACUNES	34
2.121. Etude de la formation des lacunes	34
2.1211. <i>Influence d'une perte en aluminium, par oxydation ou sublimation</i>	34
2.1212. <i>Influence des impuretés</i>	37
2.1213. <i>Influence de la structure cris- tallographique</i>	37
2.211. Etude du maximum	38
2.1221. <i>Observation des lacunes dans l'alliage en équilibre thermique thermodynamique..</i>	39
2.1222. <i>Appauvrissement en aluminium de l'alliage</i>	45
2.1223. <i>Irréversibilité dilatométrique</i>	47
2.1224. <i>Influence de la mise en désordre</i>	49
2.13. DETERMINATION D'UNE ENERGIE DE FORMATION APPARENTE DES LACUNES	53
2.2. <u>ELIMINATION DES LACUNES</u>	55
2.21. ELIMINATION ISOTHERME DES LACUNES	57
2.22. ELIMINATION PAR REFROIDISSEMENT LENT	65
2.23. OBSERVATION DES DEFAUTS RESULTANT DE L'ELIMINATION DES LACUNES	66
2.24. CHOIX D'UN TRAITEMENT DE REFERENCE	68
2.3. <u>CONCLUSION DU DEUXIEME CHAPITRE</u>	69

	Pages
<u>CHAPITRE 3 : OBSERVATION DIRECTE DES LACUNES</u>	71
3.1. <u>METHODE EXPERIMENTALE</u>	71
3.11. CHOIX DE LA METHODE	71
3.12. POSSIBILITES DU MICROSCOPE IONIQUE A CHAMP	73
3.121. Observation des lacunes	73
3.122. Observation des alliages ordonnés en général ...	77
3.123. Observation des lacunes dans les alliages ordonnés	80
3.2. <u>TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u>	82
3.21. DESCRIPTION DU MICROSCOPE IONIQUE A CHAMP	82
3.22. PREPARATION DES ECHANTILLONS	84
3.23. MOYENS DE DEPOUILLEMENT DES CLICHES	89
3.3. <u>ANALYSE DES IMAGES OBTENUES ET DEPOUILLEMENT</u>	89
3.31. ETUDE DU CONTRASTE	89
3.32. CHOIX DES EMPLACEMENTS D'OBSERVATION	95
3.33. METHODE DE COMPTAGE	97
3.34. DEPOUILLEMENT ET VERIFICATION STATISTIQUE	97
3.341. Concentration de sites vacants	97
3.342. Mise en évidence d'une création de sites ayant le contraste d'une lacune retenue par trempe	99
3.4. <u>VARIATION, DUE A LA TREMPE, DE LA REPARTITION DES COMPOSANTS ATOMIQUES</u>	103
3.41. DEFINITIONS ET MISE EN EQUATION	103
3.42. DETERMINATION NUMERIQUE	107
3.5. <u>REPARTITION DES LACUNES EN EQUILIBRE THERMIQUE</u>	109
3.51. METHODE DE COMPARAISON DES LACUNES TREMPEES ET EN EQUILIBRE	109
3.52. MISE EN EQUATION	112
3.53. NOMBRE MOYEN DE SAUTS D'UN ATOME AU COURS D'UNE TREMPE	115

	Pages
3.6. <u>CONCLUSION DU TROISIEME CHAPITRE</u>	116
<u>CHAPITRE 4 : INTERPRETATION</u>	117
4.1. <u>MODELE THEORIQUE</u>	117
4.11. NECESSITE ET ORIGINE D'UN NOUVEAU MODELE	117
4.12. NOTATIONS	118
4.13. ECRITURE DU MODELE	120
4.131. Hypothèses utilisées par Cheng, Wynblatt et Dorn	120
4.132. Amélioration et mise en équation du modèle	122
4.14. RESOLUTION NUMERIQUE	124
4.15. RESULTATS	126
4.151. Concentration totale de lacunes. Concordance avec les données expérimentales	126
4.152. Répartition des différents types de défauts	127
4.153. Discussion	131
4.2. <u>ANALYSE PHYSIQUE DES RESULTATS DU MODELE</u>	135
4.21. ORIGINE DU MAXIMUM DE CONCENTRATION DE LACUNES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	135
4.22. TENEUR EN ALUMINIUM, DEGRE D'ORDRE ET CONCENTRATION DE LACUNES	137
4.23. TEMPERATURE DE L'ANOMALIE	141
4.24. QUELQUES REFLEXIONS	143
CONCLUSION	145
ANNEXE	149
BIBLIOGRAPHIE.....	153

INTRODUCTION

La première observation d'un composé intermétallique, le laiton β , par le chimiste allemand Karl Karsten remonte à 1839 (1). Depuis, ces composés ne cessèrent de retenir l'attention du fait de leurs propriétés particulières (2). Leur fragilité et leur extrême dureté, comparées à celles des métaux purs qui les composent, furent reconnues très tôt, et les études menèrent à l'actuel concept de superdislocation. Certains composés intermétalliques attirent l'attention par leurs propriétés ferromagnétiques ou anti-ferromagnétiques. Bien que certains soient particulièrement résistants à la corrosion et à l'oxydation, d'autres se décomposent spontanément à l'air. Actuellement, les activités de recherche se concentrent sur l'amélioration des procédés métallurgiques afin de mieux contrôler la structure et les propriétés, et sur l'application de techniques élaborées telles que la résonnance magnétique nucléaire, l'annihilation de positrons, qui donnent des informations sur la liaison dans ces alliages. Ces composés se prêtent aux calculs théoriques, et on peut espérer, à moyen terme, décrire uniquement de cette façon leurs structure, liaison et propriétés.

Les alliages qui, dans un certain domaine de concentration, présentent la structure B2 de type Cs Cl, sont particulièrement nombreux (3). Le fer-aluminium cristallise sous cette forme dans le domaine de 30 à 52 at % d'aluminium. Il a

été, et reste toujours envisagé de l'utiliser comme matériau de remplacement des aciers inoxydables (4), notamment pour la fabrication des gaines de combustible nucléaire, en raison de trois avantages principaux : il présente une excellente résistance à la corrosion, il est constitué de matériaux dont les réserves abondent au contraire du chrome, sa transparence aux neutrons est bonne. Toutefois, ces propriétés intéressantes n'ont pas encore trouvé d'application pratique, du fait de la grande fragilité et surtout de la faible résistance au fluage de cet alliage.

D'un point de vue plus théorique, le fer-aluminium présente des propriétés également intéressantes : il a été montré, par exemple, que l'alliage à 40 at % d'aluminium peut retenir par trempe d'importantes concentrations de lacunes, jusqu'à environ 0,2 % (5). Ces quantités, très importantes par rapport aux métaux et alliages désordonnés cubiques centrés, nous ont incités à préciser ce phénomène. Cette incitation est d'autant plus forte que des études plus ou moins complètes indiquent que cet effet se retrouve dans d'autres composés de structure B2, qui sont l'objet de nombreuses recherches : Au Cd (6, 7, 8), Au Zn (9), Ni Al (10, 11). Comme dans le fer aluminium, les importantes concentrations de lacunes observées après trempe dans ces alliages ont été expliquées par les faibles valeurs du rapport de l'énergie de formation à l'énergie de migration des lacunes. De plus, les courbes d'élimination isotherme des lacunes dans Au Cd et Fe Al sont similaires. Toutefois, ces études ont été critiquées : l'or-cadmium et les échantillons minces d'or-zinc ne gardent pas la structure B2 à basse température à cause d'une transformation martensitique (12) ; le nickel-aluminium est sujet à une oxydation en température, qui peut être à l'origine des lacunes (13), ce qui est controversé (14) ; enfin, le carbone pourrait avoir un effet sur la création de boucles et de vides à partir de lacunes dans Ni Al (15, 16). L'étude des lacunes dans le fer-aluminium ne se heurte pas à ces difficultés. C'est donc un matériau intéressant pour compléter les résultats expérimentaux, et pour pouvoir

donner une interprétation.

De fait, plusieurs observations de lacunes ont été effectuées dans ce composé. Il a été montré qu'il est possible de retenir par trempe, dans les alliages à teneurs voisines de 40 at % Al, d'importantes concentrations de lacunes (5). Dans ces alliages, la concentration de lacunes trempées présente un maximum en fonction de la température. Enfin, le rapport de l'énergie de formation à l'énergie de migration des lacunes est faible. Ce rapport a été étudié en fonction de la teneur en aluminium entre 40 et 47 at %, et est une fonction décroissante de cette teneur (17, 18). Il apparaît cependant que plusieurs questions restent sans réponse. Le maximum en fonction de la température n'a pas reçu d'explication, et ses conditions d'existence n'ont pas été bien définies : on ne sait pas s'il est dû à un artefact (de trempe par exemple), ou s'il est représentatif d'une anomalie de la concentration de lacunes en équilibre. Les causes de la présence de cette forte concentration de lacunes ne sont pas connues. Alors que des études dans NiAl ont montré que les phénomènes étaient tout-à-fait différents de part et d'autre de la stoechiométrie, aucune observation des lacunes n'a été réalisée dans un alliage FeAl voisin de la composition équiatomique, de sorte qu'il est impossible de préciser, par exemple, l'effet d'un écart à la stoechiométrie.

Pour tenter de résoudre ces différents points, notre étude est effectuée dans la partie la plus intéressante, à ce sujet, du domaine ordonné B2, c'est-à-dire entre 46 et 52 at % d'aluminium. Elle montre que la concentration de lacunes varie fortement en fonction de la composition et de la température. En outre, dans les travaux précédents sur les alliages ordonnés, y compris ceux sur FeAl, les lacunes furent mises en évidence par l'observation de grandeurs macroscopiques, avec des moyens tels que la dilatométrie, les rayons X (5), la résistivité (19), et par l'observation des défauts consécutifs à l'élimination en utilisant la microscopie électronique (20). La microscopie ionique à champ est mise en oeuvre

dans cette étude, dans le but de rechercher, par une observation directe des atomes et lacunes, si la présence de ce type de défaut est l'interprétation correcte qui a été donnée aux divers résultats expérimentaux. Il est, de plus possible, d'obtenir par cette voie, un certain nombre d'informations (comme la répartition des lacunes sur les deux sous-réseaux) auxquels on ne peut avoir accès que par cette technique. L'ensemble des résultats expérimentaux est suffisant pour dégager une interprétation, qui sera développée sur la base d'un calcul de thermodynamique statistique.

CHAPITRE 1

DEFAUTS DANS LES ALLIAGES ORDONNES

METHODE EXPERIMENTALE

1.1. GENERALITES

Un nombre important de composés, qui peuvent être réalisés par l'alliage d'un métal noble avec un métal à maille hexagonale (AuCd, AuZn...) ou bien par l'alliage d'aluminium ou du gallium avec un métal de transition (FeAl, NiAl, CoAl, CoGa...) présente, au voisinage de la composition équiatomique, certaines caractéristiques communes.

Leur structure est B2 (type CsCl), c'est-à-dire que le réseau est cubique simple et que le motif est formé de deux sites, occupés l'un par un atome de fer, l'autre par un atome d'aluminium, ces deux sites étant séparés par un vecteur $1/2 \langle 111 \rangle$ (Fig. 1). Cette structure peut également être décrite comme l'emboîtement de deux sous-réseaux cubiques simples décalés du vecteur $1/2 \langle 111 \rangle$. Par définition, ces deux sous-réseaux possèdent le même nombre de sites.

Nous nous intéressons aux composés qui sont stables dans un large domaine de concentrations à l'ambiante, et ordonnés à haute température. Le fer-aluminium présente la structure B2 entre 35 et 52 at % Al à l'ambiante (Fig. 2). Taylor et Jones étudient la structure de ces composés FeAl par diffractométrie de

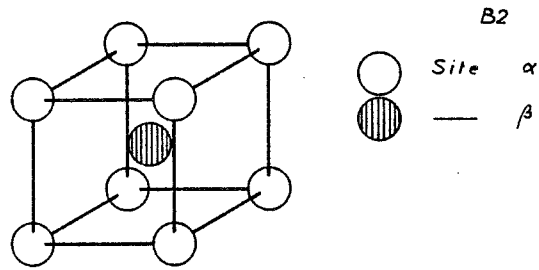


Figure 1 : Structure B2

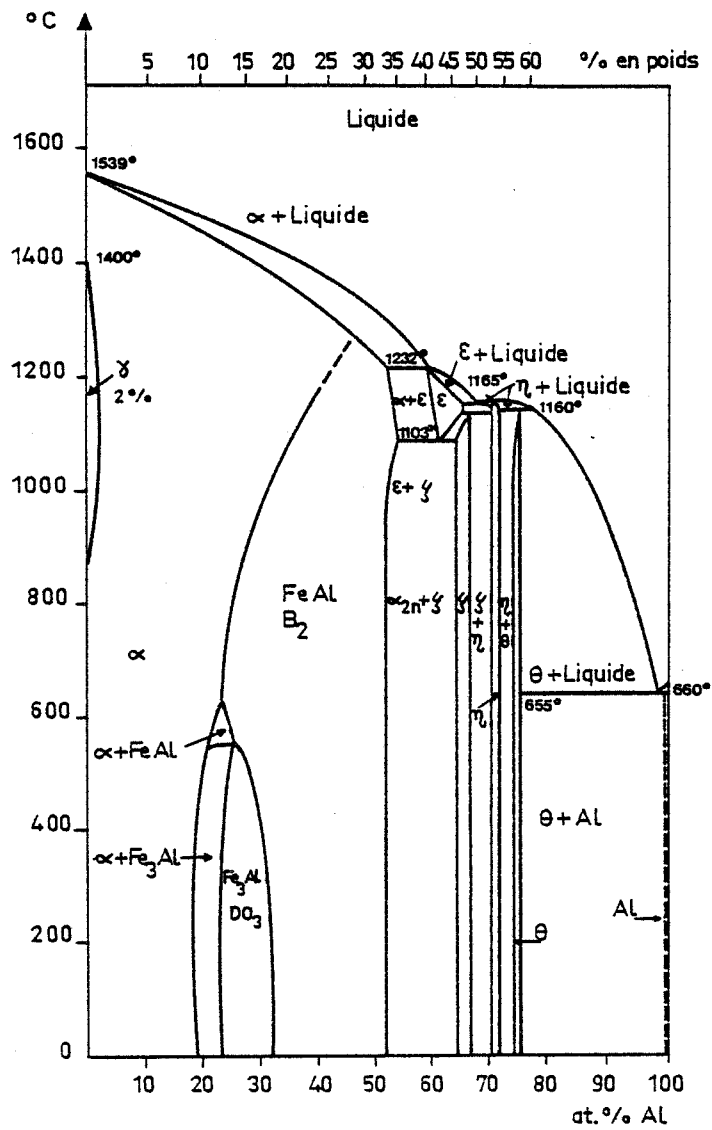


Figure 2 : Diagramme d'équilibre des alliages FeAl

d'après (21) et partiellement (22).

rayons X en température (23) ; ils ont détecté des raies de surstructure jusqu'à la fusion pour les teneurs en aluminium voisines de 50 at %. Silvent et Sainfort, par une technique similaire, trouvent pour Fe 40 at % Al que la température critique de transformation ordre-désordre est de 1150°C (24).

La stabilité de ces composés se manifeste par leur grande vitesse de remise en ordre au refroidissement (25, 26). Par exemple, l'alliage Fe_3Al désordonné à haute température, ordonné type B2 vers 600°C (Fig. 2) doit être trempé à très grande vitesse (20 000°C/S), pour que l'état désordonné puisse y être retenu (27). De même, la phase désordonnée ne peut être trempée dans le laiton β , pour lequel la vitesse de trempe du désordre est supérieure à 25 000°C/S, si elle peut être atteinte (27).

Par contre, certaines différences, en particulier dans les températures de fusion, apparaissent dans ces alliages. En effet, les solidus et liquidus des FeAl et AuCd décroissent constamment avec la teneur en aluminium ou en cadmium, alors que les CoAl et NiAl présentent un point congruent à des températures élevées (de l'ordre de 1600°C) pour la composition équiatomique.

1.11. DEFAUTS DE STRUCTURE

1.111. Mise en évidence expérimentale

Des différences importantes se révèlent également au niveau de l'écart à la stoechiométrie et des imperfections structurales qui en résultent. En effet, par définition, les sites des deux sous-réseaux sont en nombre égal et, d'un point de vue théorique, ces composés ne peuvent exister sans défauts de structure que pour la composition équiatomique. Il est donc important de connaître la nature de ces défauts.

Ces imperfections ont été étudiées par mesure du facteur de structure en diffraction des rayons X (23), comparaison du paramètre cristallin et de la

la densité (28, 29). Les résultats ont été corrélés à ceux obtenus par mesures de résonance magnétique nucléaire (30), susceptibilité magnétique (31), dureté à l'ambiante et en température (32), effet Mossbauer (33). Dans les composés plus riches en élément de transition que l'alliage équiatomique, les atomes en excès se placent sur le sous-réseau de l'aluminium et forment ainsi des atomes d'antistructure. Du côté riche en aluminium, les trois composés FeAl, NiAl, CoAl n'ont pas les mêmes propriétés. Dans les alliages NiAl et CoAl, les atomes d'aluminium en excès ne se placent pas sur les sites Co ou Ni vacants, mais sur de nouveaux sites Al. Dans ce cas, alors que le sous-réseau de l'aluminium est complet, celui du nickel ou du cobalt comprend des lacunes de structure. Le cas du fer-aluminium est plus difficile à trancher, car le domaine de stabilité de la phase B2 est réduit pour les concentrations supérieures à 50 at % Al. Aucune détermination réellement convaincante n'a été effectuée jusqu'à présent. Les mesures de densité se heurtent à l'existence de microporosités que l'on retrouve d'ailleurs dans d'autres alliages (34), et qu'il n'a pas été possible d'éliminer jusqu'à présent. Les mesures de facteur de structure effectuées par Taylor et Jones donnent à penser que l'écart à la stoechiométrie se manifeste par des atomes d'antistructure (aluminium sur le sous-réseau du fer) (23). Westbrook, par mesures de dureté à chaud sur FeAl, CoAl, et NiAl, montre que ces trois alliages ont le même comportement lorsqu'ils sont plus riches en élément de transition que la stoechiométrie. Par contre, lorsqu'ils sont plus riches en aluminium, CoAl et NiAl ont un comportement différent de FeAl. Cette différence est attribuée à des défauts de structure différents. Comme dans les deux premiers alliages ces défauts sont des lacunes, il a été conclu que, du côté riche en aluminium, il se forme dans FeAl des atomes d'antistructure (32). Les autres résultats expérimentaux disponibles ont également été interprétés par l'atome d'antistructure (30, 31, 33). Nous admettons donc que le défaut de structure prédominant dans le fer-aluminium est l'atome d'antistructure, de part et d'autre de la stoechiométrie.

1.112. Justification théorique

La formation des défauts de structure a fait l'objet d'un certain nombre d'interprétations et de modèles. Nous nous proposons de les résumer, car la formation des lacunes à l'équilibre a souvent été traitée à partir du concept de défaut de structure. Ce survol nous permettra de mieux situer le présent travail dans le contexte des différents modèles.

L'existence des lacunes dans les alliages MAI , où M est un métal de transition, a été expliquée par la structure électronique et le facteur de taille.

La stabilité de ces alliages $B2$ est liée à un rapport électron sur atome, qui est égal à 1,48 pour ces phases, si l'on admet que tous les électrons de valence proviennent de l'aluminium, le métal de transition restant pratiquement neutre. Mott et Jones donnent une explication dans l'hypothèse de l'approximation des électrons libres (35). Ils supposent que la surface de Fermi est sphérique et entre en contact avec les plans (110) de la seconde zone de Brillouin lorsque la concentration en électrons atteint 1,48 électrons de valence par atome. Une addition ultérieure d'aluminium provoquerait une augmentation rapide de la densité d'état et également de l'énergie des électrons. Donc la phase β ne peut être maintenue stable qu'en gardant le rapport électron sur atome constant, c'est-à-dire en créant des lacunes sur sites M et des sites d'aluminium et de fer supplémentaires.

Lipson et Taylor font intervenir le facteur de taille (36). L'examen de l'influence d'atomes de substitution dans les alliages ordonnés leur fait conclure que la concentration d'électrons de valence gouverne bien le seuil à partir duquel les lacunes de structure sont observées, mais que c'est le facteur de taille qui influe sur la concentration de ces lacunes.

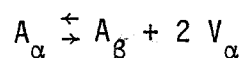
Ces interprétations sont peut être compatibles avec les observations des défauts de structure de ces alliages. Les $CoAl$ et $NiAl$ ont des lacunes de

structure et une stabilité de la phase B2 pour un grand domaine de composition du côté riche en aluminium. Le FeAl a un domaine de stabilité réduit et possède des atomes d'antistructure. Il reste que ce n'est là qu'un rapprochement rapide, et qu'un travail expérimental dans cette voie semble nécessaire.

1.113. Défauts triples ou doubles

Ultérieurement, Wasilewski introduit la notion de défauts présents dans le composé stoechiométrique (37). Ces défauts ont certaines caractéristiques dues à l'égalité des sites des deux sous-réseaux et des nombres d'atomes de chaque espèce. Soit un composé stoechiométrique, dont les atomes A et B sont respectivement placés sur les sites α et β . L'existence d'atomes d'antistructure est décrite de la façon la plus simple par la présence d'un atome A sur un site β et d'un atome B sur un site α . Ce défaut est appelé défaut double. De la même façon, l'introduction la plus simple de lacunes sur les sites α est réalisée par la création de deux sites (un site α et un site β), et le transfert d'un atome A sur un site β . Cette configuration est appelée défaut triple, car elle se réduit à deux lacunes sur le sous-réseau α et un atome A sur un site β . Wasilewski, dans cette description, fait l'hypothèse implicite que seul un type de défaut existe dans cet alliage.

Jacobi et Engel (38) étendent cette notion, quelle que soit la composition du composé, par l'intermédiaire du modèle de Wagner et Schottky (39). Ils introduisent la notion de désordre intrinsèque γ^3 à partir de la formule de type chimique :

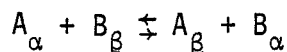


où A et B représentent les atomes, V une lacune, α et β les sites occupés.

γ^3 représente l'équilibre à une température donnée, soit :

$$\gamma^3 = \frac{(n_{A\beta}) \times (n_{V\alpha})^2}{(n_{A\alpha})} \quad (1)$$

De la même façon, le degré de désordre intrinsèque γ^2 , correspondant au défaut double a été introduit.



$$\gamma^2 = \frac{(n_{A\beta}) \times (n_{B\alpha})}{(n_{A\alpha}) \times (n_{B\beta})} \quad (2)$$

Il est alors possible d'écrire les concentrations des différents types de défauts uniquement en fonction de l'écart à la stoechiométrie et du degré de désordre intrinsèque.

Récemment, Neuman, Chang et Lee développent un modèle destiné à rendre compte des variations des grandeurs thermodynamiques de ces composés (40). Ils utilisent les mêmes notions concernant ces deux types de défaut et le désordre intrinsèque, et effectuent leurs calculs à partir de l'hypothèse de la distribution aléatoire des défauts, et de l'approximation du modèle de paires. Ce modèle permet de rendre compte, dans ces alliages, de l'activité du composant le plus volatile, par exemple le gallium dans NiGa (41, 42), ou l'aluminium dans CoAl (43), NiAl (44) et FeAl (45, 46). Par ce moyen, il est possible de déterminer les valeurs du désordre intrinsèque, en supposant connu le type de défaut (double ou triple). Dans le cas de FeAl, faute de connaître le type de défaut, les auteurs en sont réduits à déduire deux valeurs possibles du degré de désordre intrinsèque à 900°C : $\gamma^3 = 2.10^{-2}$ dans l'hypothèse du défaut triple, et $\gamma^2 = 10^{-2}$

- dans le cas du défaut double.

Ces travaux expérimentaux et ces modèles théoriques ont le grand intérêt de montrer qu'il existe à toute composition (même à la stoechiométrie), plusieurs types de défauts simultanément. Par contre, les modèles reposent entre autres sur deux hypothèses dont le bien fondé n'est pas démontré. Premièrement, ils introduisent a priori les types de défauts qui sont supposés exister. Par exemple, ils supposent que, dans NiAl, seules les lacunes sur site nickel et les atomes d'aluminium sur le sous-réseau du nickel peuvent exister. Il est généralement admis que ces défauts sont prédominants à l'ambiante dans cet alliage, mais il n'est pas démontré que d'autres types de lacunes ou d'atomes d'antistrukture n'existent pas. Deuxièmement, les modèles supposent une loi de variation de la concentration des défauts comme l'indiquent les relations (1) et (2). En fait, il n'est pas certain que la répartition des défauts soit la même à haute ou basse température. En d'autres termes, il n'existe aucune impossibilité pour qu'un défaut, dont la concentration à l'ambiante est petite vis-à-vis des autres, ne devienne pas prépondérant à haute température. Enfin, il n'est pas certain, dans tous les alliages, que les défauts observés, même après un refroidissement lent soient des défauts d'équilibre.

Ce sont là trois aspects importants que nous développerons dans notre étude. Nous serons amenés à utiliser des modèles qui rendent compte de la formation des lacunes en température, et qui ne sont pas issus des hypothèses développées ci-dessus. Le paragraphe suivant résume ces modèles.

1.12. FORMATION DES LACUNES EN TEMPERATURE

Dans un métal pur, la création d'une lacune ne dépend pas de sa position dans la matrice, et la détermination statistique de la concentration d'équilibre en fonction de l'énergie de formation est simple. La minimisation de

l'énergie libre du cristal conduit à la relation bien connue :

$$c = \exp \frac{S_f}{k} \exp \left(- \frac{E_f}{kT} \right)$$

où E_f et S_f sont respectivement l'énergie et l'entropie de formation.

Dans les alliages binaires présentant un phénomène d'ordre, l'énergie d'une lacune est également fonction de sa position sur le réseau. La détermination statistique de la concentration et de la répartition des lacunes dans les alliages est donc complexe. Un certain nombre de modèles ont été présentés.

1.121. Composés stoechiométriques

Krivoglaz et Smirnov (47) effectuent un calcul pour des alliages stoechiométriques par le modèle de paires, et dans l'approximation de Bragg et Williams. Ils considèrent l'énergie moyenne nécessaire pour déplacer un atome de son site α ou β , sans préciser s'il s'agit d'un atome A ou B. De plus, ils admettent que le degré d'ordre est inchangé par la présence de lacunes. Ils trouvent une répartition inégale sur les sites α et β , les concentrations de lacunes étant dans le rapport :

$$\frac{C_{V\alpha}}{C_{V\beta}} = \exp \left[\frac{Z\eta}{2 kT} (E_{BB} - E_{AA}) \right]$$

où η est le degré d'ordre. Ce rapport est d'autant plus différent de l'unité que la différence entre les énergies de liaisons entre atomes de même nature (E_{AA} et E_{BB}) est grande.

Girifalco conduit un calcul avec des hypothèses proches, dans l'approximation de Bragg-Williams (48). Il l'améliore ensuite avec Schoijet (49, 50) et

calcule le degré d'ordre par l'approximation de Kirkwood au deuxième ordre, et la théorie quasi-chimique. Dans tous les cas, ils considèrent l'énergie nécessaire pour retirer un atome A ou B de son site en brisant Z liaisons et pour replacer cet atome sur un site équivalent en surface en créant $Z/2$ liaisons. Dans tous les modèles, ils trouvent une concentration de lacunes identique sur les deux sous-réseaux. La cause de la divergence entre les deux modèles sera détaillée au paragraphe 1.13.

1.122. Alliages ordonnés de composition quelconque

Modèles de Cheng, Wynblatt et Dorn (51)

Ces auteurs établissent quatre modèles pour traduire l'influence du degré d'ordre à grande distance sur la concentration de lacunes dans le cas d'alliages binaires de structure B2 et L12, et de composition quelconque.

Chaque fois qu'il est nécessaire, la dépendance du degré d'ordre en fonction de la température est donnée par l'approximation de Bragg-Williams. Les modèles diffèrent par la façon plus ou moins détaillée d'examiner les composants atomiques du réseau. Les principales idées sont les suivantes.

a) Modèle du déplacement moyen

La distribution des lacunes est aléatoire, et leur environnement est considéré comme la moyenne de ceux que l'on rencontre dans tout le cristal. Le calcul est mené par minimisation de l'énergie libre dans l'approximation des énergies de liaison, sans préciser si une lacune est formée par déplacement d'un atome A ou B. Le degré d'ordre est supposé inchangé par la présence de lacunes.

b) Modèle du déplacement singularisé

On suppose que le degré d'ordre n'est pas affecté localement et globalement par la présence de lacunes que l'on forme en enlevant les atomes A et B des sites α et β , et en les remplaçant à la surface sur les mêmes sortes de sites

que ceux d'où on les a retirés. Ainsi, la variation d'énergie interne pour créer chaque lacune est donnée par la différence d'énergie entre les Z liaisons brisées en enlevant un atome et les $Z/2$ liaisons reformées à la surface. Comme l'énergie nécessaire pour former une lacune est calculée en tenant compte du site de formation et de l'atome déplacé, ces quatre types de lacunes sont considérés comme des espèces indépendantes dans le terme entropique.

c) Modèle de l'énergie de lacune

Ce modèle suppose que l'énergie libre de formation des lacunes dépend non seulement du type de site occupé, mais aussi de leur environnement immédiat. Les auteurs appellent $g_{i\alpha}$ l'énergie libre d'une lacune sur un site α et liée à i atomes B et $(Z-i)$ atomes A. Les auteurs supposent que le degré d'ordre n'est pas modifié de façon significative par les lacunes. Il est possible, dans ces conditions, de décrire les concentrations des 18 types de lacunes possibles en fonction des 18 valeurs $g_{i\alpha}$ et $g_{i\beta}$.

d) Modèle de l'énergie de lacune modifié

Ce précédent modèle, vraisemblablement le plus réaliste de tous, ne permet malheureusement pas de calcul numérique, car les grandeurs $g_{i\alpha}$ et $g_{i\beta}$ ne sont pas accessibles par l'expérimentation. Ces valeurs sont calculées en sommant les énergies des liaisons rompues par le déplacement de chaque type d'atome, de son site initial à un site équivalent de la surface. Ce modèle permet de décrire les concentrations des 18 types de lacunes.

e) Résultats principaux

Les trois modèles qui peuvent être développés numériquement conduisent à des résultats qualitativement identiques et proches quantitativement. Au-dessus de la température critique, la concentration de lacunes sur les deux sous-réseaux est la même. En-dessous, elle est différente suivant le type de site occupé. Le modèle du déplacement moyen conduit, pour les composés stoechiométriques, aux

mêmes résultats que le modèle de Krivoglaz et Smirnov.

Le modèle de l'énergie de lacune modifié montre que la concentration de lacunes dépend de l'environnement atomique. Donc la probabilité d'existence d'une lacune ayant un voisinage atomique donné dépend du degré d'ordre.

Autres modèles

Kinoshita et Eguchi développent un modèle pour les alliages dilués, ou concentrés avec ordre à courte distance (52). Ils se placent dans l'approximation des énergies de liaison aux premiers voisins, et utilisent le degré d'ordre à courte distance défini par Cowley (53). L'originalité de leur modèle vient de ce qu'ils font intervenir les énergies de liaison atome-lacune et lacune-lacune. Ces grandeurs sont introduites pour rendre compte de la relaxation locale du réseau autour de la lacune. L'intérêt de ce modèle, en ce qui nous concerne, est que dans certaines conditions, la concentration de lacunes n'est pas monotone croissante en fonction de la température, mais peut décroître dans une certaine gamme de température.

Hasaha, Oki et Eguchi présentent un modèle sur la diffusion dans les alliages FeAl (54), dans l'approximation du modèle de paires aux deuxièmes voisins. Ils sont conduit à calculer la répartition des lacunes sur les deux types de sites. Ils trouvent une concentration de lacunes sur le sous-réseau du fer plus importante que sur le sous-réseau de l'aluminium, ce qui est compatible avec les modèles de Cheng. Les différences de concentrations sur les deux sous-réseaux sont d'autant plus importantes que la concentration en aluminium est forte.

1.13. REMARQUES

1.131. Remarques concernant les modèles

Nous nous proposons d'examiner quelques points particuliers de ces modèles, tant en ce qui peut les différencier que les rapprocher.

Le modèle du déplacement moyen ne permet d'obtenir que la concentration totale de lacunes et leur répartition sur les deux sous-réseaux. Il est une

extension du modèle de Krivoglaz et Smirnov à toutes les compositions, et permet d'en retrouver les résultats pour la stoechiométrie. Schapink (55), utilisant un formalisme différent à partir des mêmes hypothèses, parvient au même résultat pour les composés stoechiométriques. Au contraire, Girifalco adoptant des hypothèses identiques et un formalisme semblable à celui du modèle du déplacement moyen, obtient une formulation très différente pour les concentrations de lacunes. Apparemment, il n'a jamais été mentionné en quoi ce modèle est différent des autres, et nous pensons qu'il n'est pas inutile de le faire.

Girifalco calcule la variation de l'énergie libre moyenne de formation d'une lacune, par le décompte des liaisons brisées et créées au cours du déplacement d'un atome A ou B de son site α ou β , à un site équivalent de la surface. L'expression obtenue est identique à celle des autres auteurs. Par contre, il effectue cette dérivation sans tenir compte des relations qui existent entre les constituants atomiques et les sites d'un alliage ordonné (par exemple, la somme des constituants atomiques d'un sous-réseau est égal au nombre de sites de ce sous-réseau). Ce type de dérivation entraîne implicitement que la création des lacunes ne modifie pas la répartition des constituants atomiques. Ainsi, comme Girifalco n'impose qu'un rapport constant entre les nombres de sites des deux sous-réseaux, le calcul aboutit à des concentrations de lacunes sur ces sous-réseaux qui sont dans ce même rapport. Au contraire, tous les autres auteurs effectuent la dérivation de l'énergie libre en tenant compte des relations entre constituants atomiques et nombre de sites (par exemple, en utilisant la technique des multiplicateurs de Lagrange).

Dans le modèle du déplacement singularisé, les auteurs imposent bien les relations entre sites et constituants atomiques, mais lors des dérivations, ils ne tiennent pas compte de l'influence de la formation des lacunes sur la répartition des constituants atomiques ; cette simplification ne semble pas abusive,

car les résultats numériques obtenus sont comparables à ceux du modèle du déplacement moyen.

Les deux derniers modèles, en particulier le modèle de l'énergie de lacune modifié sont établis avec cette même hypothèse. Si celle-ci semble admissible pour ces modèles dans les alliages où n'existe qu'un ordre à courte distance (56), il serait intéressant d'en vérifier les conséquences dans les alliages ordonnés à grande distance. Toutefois, de façon pratique, les résultats numériques semblent cohérents avec ceux du premier modèle.

Enfin, tous les auteurs supposent que la création de lacunes ne modifie pas le degré d'ordre. Ceci n'a jamais été vérifié, et il serait intéressant d'avoir ce renseignement.

1.132. Choix d'une expression du degré d'ordre

De nombreuses formulations du degré d'ordre peuvent être employées. Par exemple, Krivoglaz et Smirnov utilisent l'expression :

$$\eta = \frac{n_{\beta} n_{A\alpha} - n_{\alpha} n_{A\beta}}{n_{\alpha} n_{\beta}} \quad (3)$$

où n_{α} et $n_{A\alpha}$ sont respectivement les nombres de sites α et d'atomes A occupant les sites α , n_{β} et $n_{A\beta}$ ayant les significations équivalentes. Cheng, Wynblatt et Dorn introduisent une notation symétrique par rapport aux atomes et aux sites :

$$2 \eta = \frac{n_{A\alpha} - n_{B\alpha}}{N_{\alpha} (n_A - n_B)} + \frac{n_{B\beta} - n_{A\beta}}{N_{\beta} (n_A + n_B)} \quad (4)$$

où N_α et N_β sont les fractions de sites α et β , n_A et n_B les nombres d'atomes A et B.

Il semble préférable de rendre symétrique le degré d'ordre à partir de la relation (3) :

$$2 \eta = \frac{n_\beta n_{A\alpha} - n_\alpha n_{A\beta}}{n_\alpha n_\beta} + \frac{n_\alpha n_{B\beta} - n_\beta n_{B\alpha}}{n_\alpha n_\beta} \quad (5)$$

Cette notation a l'avantage de conduire, pour un alliage de composition donnée, à des valeurs du degré d'ordre peu dépendantes de la façon dont l'écart à la stoechiométrie est réalisé : lacunes de structure ou atomes d'antistructure. On s'en persuadera en calculant le degré d'ordre du composé AB, contenant 1000 atomes, avec 51 at. % d'atomes B et dont la répartition des constituants atomiques est représentée dans le tableau 1. Le nombre y d'atomes B sur les sites α peut varier entre 0 (lacunes de structure), et 10 (atomes d'antistructure).

Tableau 1.

Composé type B2, AB à 51 at % B.

Répartition des atomes et lacunes $0 \leq y \leq 10$.

composant atomique Site occupé	Lacune	Atome A	Atome B
α	$20 - 2y$	490	y
β	0	0	$510 - y$

1.2

METHODES EXPERIMENTALES

1.21. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Jusqu'au début de cette étude, les alliages étaient préparés et coulés à l'air suivant une technique mise au point au point par Rieu (57). Il apparaissait, après élaboration, un certain nombre d'inclusions de petites tailles, vraisemblablement à base d'alumine. Au cours de la fabrication de monocristaux, le métal se purifiait par décantation. Toutefois, ces inclusions, même superficielles étaient soupçonnées d'être génératrices de joints de grains ou de sous-joints, et de jouer un rôle au cours de l'élimination des défauts. Dans le double but d'améliorer la pureté de l'alliage et la qualité des monocristaux, les différentes fusions et purifications sont effectuées sous balayage d'argon dans une nacelle métallique refroidie par une circulation d'eau. Le chauffage est effectué par induction (58). Les éléments choisis pour fabriquer l'alliage sont de l'aluminium 99,999 % et du fer électrolytique qui est préalablement purifié par fusion. L'élaboration est suivie d'un traitement de purification. Une analyse typique des principales impuretés après élaboration est indiquée dans le tableau 2. La teneur relativement élevée en argent vient du fait que la nacelle d'élaboration est recouverte d'argent, métal bon conducteur de la chaleur, et dont la mise en solution dans l'alliage pendant la fusion n'est pas trop importante.

Tableau 2.

Analyse typique des impuretés d'un alliage FeAl

Elément	O	C	Cu	Ga	Na	Ag
Teneur en 10^{-4} % (poids)	40	18	2,3	2	3	11

On obtient un barreau de section sensiblement ovale, de dimensions approximatives $1,5 \times 2 \times 25 \text{ cm}^3$.

Afin de s'affranchir de l'importante fragilité intergranulaire (59), ainsi que de tout autre effet dû au joint de grains ou à la taille des grains, nous utilisons des échantillons monocristallins. Les monocristaux massifs sont élaborés suivant une technique de Bridgeman horizontale (60).

Les éprouvettes sont découpées à l'aide d'une tronçonneuse de précision, à grande vitesse de rotation de la meule et à faible vitesse d'avance. La meule est continuellement refroidie. Dans ces conditions, l'écrouissage est limité à l'extrême surface découpée et est peu important (61). La table support de l'échantillon étant orientable, il est possible de découper les échantillons dans des directions cristallographiques. L'orientation est déterminée et contrôlée par diagramme de Laue en retour. L'axe des éprouvettes de dilatométrie est choisi parallèle à la direction $\langle 100 \rangle$. L'écrouissage superficiel est éliminé par polissage électrolytique dans les conditions suivantes :

Composition du bain : butycellosolve	: 90%
	: acide perchlorique : 10%
Cathode	: acier inoxydable
Tension appliquée	: 30 V

1.22. METHODES D'ETUDE DES LACUNES

1.221. Généralités

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour mettre en évidence et étudier les défauts ponctuels dans les métaux et alliages. Ce sont, par exemple, la microscopie électronique, l'annihilation de positrons, les mesures de résistivité ou de dureté. La microscopie ionique à champ permet d'obtenir l'image des atomes placés sur leurs sites cristallins, et donc d'observer les lacunes ; elle est utilisée dans cette étude, et fait l'objet d'une description détaillée au chapitre III en raison de la complexité de la mise en oeuvre et de

l'interprétation. Enfin, les lacunes peuvent être étudiées par des mesures dimensionnelles, dilatométrie ou mesures de densité, combinées aux mesures de paramètres cristallin. Réserveons une place particulière à ces méthodes.

En effet, les méthodes autres que dimensionnelles donnent accès à des grandeurs qui, pour être converties en concentration de défauts, nécessitent pour la plupart un étalonnage. De plus, souvent ces mêmes techniques sont sensibles à plusieurs types de défauts, ou (et) à l'état d'ordre de l'alliage, ou (et) à la composition de l'alliage. Ces techniques ont, il est vrai, de gros avantages : observation des défauts secondaires (microscopie électronique), détermination d'énergie de formation (résistivité, et annihilation de positrons), étude des faibles teneurs (annihilation de positrons), rapidité et simplicité (dureté). Toutefois, les mesures dimensionnelles, permettant d'accéder directement et précisément à la concentration de lacunes, il nous a paru utile de choisir une de ces méthodes.

Les mesures de densité, jointes à la connaissance du paramètre cristallin et de la composition chimique, ont l'avantage de permettre l'accès à la concentration totale des défauts. Elles sont toutefois limitées, car elles nécessitent de connaître précisément la densité du liquide dans lequel est réalisée l'immersion, et donc elles imposent d'être réalisées à l'ambiante. Par cette méthode, on peut donc déterminer, en ce qui concerne les alliages ordonnés, d'une part le type de défaut prédominant qui résulte de l'écart à la stoechiométrie (lacune de structure ou d'atome antistruature), d'autre part la nature et la concentration du défaut en sursaturation après un traitement (irradiation ou traitement thermique). Il s'agit donc d'une méthode très puissante a priori. En fait, elle nécessite de disposer d'un alliage exempt de toute porosité (34). Malheureusement, pour de nombreux alliages ordonnés type B2, les techniques actuelles ne permettent pas d'élaborer des alliages exempts de ce défaut. Aussi, pour le moment, faute de

mesurer la concentration de défauts, on ne peut atteindre que les variations de concentration, variations dues aux traitements subis par l'échantillon. Dans notre cas particulier, on n'a accès, par cette méthode, qu'aux concentrations de lacunes en sursaturation.

1.222. Dilatométrie

La dilatométrie, associée à la détermination du paramètre cristallin, permet d'étudier les variations de concentration de défauts au cours de traitements thermiques. Elle peut être mise en oeuvre avec des appareillages très divers et permet d'obtenir des types de résultats variés :

a) Il est possible, après maintien à haute température et trempe, de déterminer la concentration de lacunes en sursaturation, par mesure de l'élimination de ces défauts à plus basse température.

b) Il est possible de déterminer directement la concentration de lacunes en équilibre thermique par comparaison des variations de longueur et de paramètre cristallin de l'échantillon. La dilatométrie apparaît donc comme la méthode qui peut apporter le plus grand nombre de renseignements sur les lacunes à l'échelle macroscopique, et nous l'avons donc utilisée.

Les essais dilatométriques sont conduits sur trois appareils.

a) Les essais les plus longs, non isothermes, à une température inférieure à 1050°C, et ne nécessitant pas une très grande précision sont effectués sur un dilatomètre différentiel Adamel type Chévenard. Cet appareil fournit une amplification de 300 fois et peut fonctionner sous un bon vide secondaire. L'attelage dilatométrique est en silice. Le témoin est un barreau en alliage pyros. Pour ces essais, nous utilisons des éprouvettes dont les dimensions sont $50 \times 2,5 \times 2,5 \text{ mm}^3$.

b) Les essais non isothermes et nécessitant une bonne précision sont effectués sur un dilatomètre différentiel LINSEIS type L 75. Nous obtenons avec cet appareil une fidélité meilleure que $\pm 1 \%$ avec un attelage en silice et que $\pm 3 \%$ avec un attelage en alumine, en travaillant dans les conditions suivantes :

- Une mesure dilatométrique précise exige une vitesse de montée très lente, pour que l'équilibre thermique de l'attelage et de l'échantillon soit constamment réalisé. Nous utilisons une vitesse de 1°C/mn, qui est un bon compromis entre l'impératif précédent, et des durées d'expérience qui ne soient pas prohibitives.
- L'échantillon et le témoin transmettent leurs variations de longueur à des tiges de silice. Le

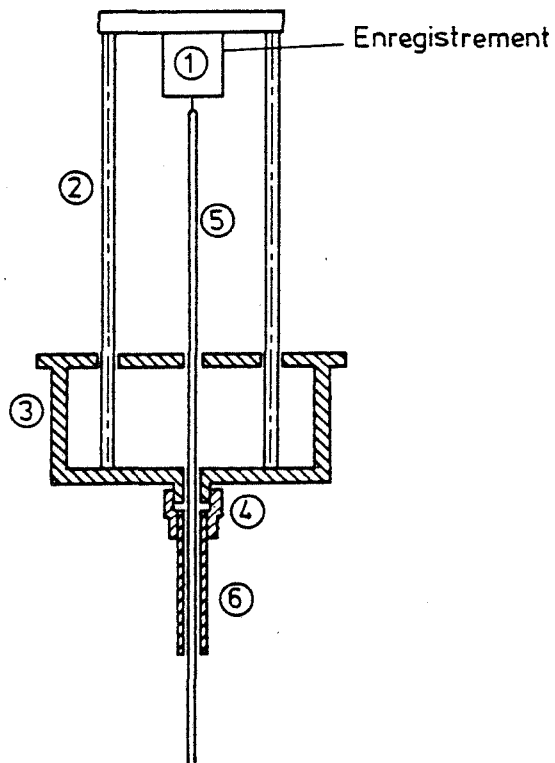
contact mécanique entre ces éléments est assuré par un léger effort de compression qui a été réglé à une valeur optimale comprise entre 0,15 et 0,25 Newton.

- L'amplification est choisie entre 1500 et 3000.
- L'échantillon est un parallélépipède de 1 cm de long et 10 mm^2 de section. Le témoin est en platine de pureté 99,99 %, sous la forme d'un cylindre de même longueur que l'échantillon et sensiblement de même section.

c) Les essais isothermes à une température inférieure à 500°C sont effectués sur un appareil à grande vitesse de mise en température et de grande stabilité thermique. En effet, il nous a paru important de pouvoir saisir sans ambiguïté les premiers instants de l'élimination des lacunes, et de pouvoir en analyser la cinétique avec une certaine précision. Nous avons donc réalisé l'appareil dont la description suit.

Le chauffage est assuré par un bain de sel qui reste à température constante. Le dilatomètre est un appareil absolu, disposé verticalement, et dont la géométrie de la partie inférieure permet au bain de sel de venir au contact de l'échantillon. La sensibilité au choc thermique de la silice a conduit au montage, représenté figure 3, qui permet un échange rapide des éléments en silice (tube ou tiges latérales).

La mise en température est effectuée en plaçant la partie inférieure de l'attelage dans le bain de sel, de façon que la totalité de l'échantillon soit immergée. Nous avons enregistré la perturbation apportée par l'immersion sur la température du bain ; nous l'avons jugée négligeable du fait de sa faible amplitude et de sa brièveté. L'équilibre thermique de l'ensemble échantillon attelage



- 1 capteur
- 2 3 tiges en "Invar"
- 3 boîtier
- 4 écrou et scellement du tube en quartz
- 5 tige sollicitée par l'éprouvette
- 6 tube en quartz
- 7 pièces en "Invar"
- 8 tiges en silice
- 9 supporte échantillon en acier inoxydable
- 10 éprouvette

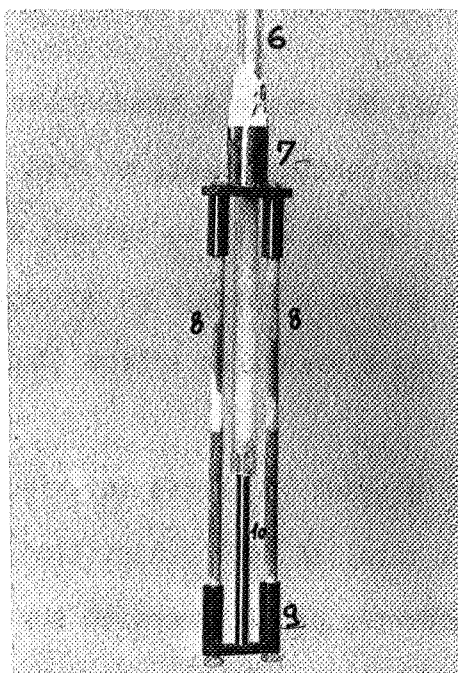


Figure 3 : Attelage du dilatomètre absolu à chauffage par bain de sel.

est réalisé en cinq minutes environ. De cette façon, les premiers instants de l'élimination des lacunes peuvent être observés.

Nous ne nous intéressons qu'aux variations dilatométriques isothermes, et la température est stabilisée dans de bonnes conditions. De cette façon, nous ne prenons pas en compte la différence de dilatation des tiges et tubes de l'attelage, cause d'erreur la plus importante en dilatométrie. Egalement, le caractère un peu sommaire de notre montage n'est pas gênant, car, si de légers changements de positionnement peuvent avoir lieu au cours de la mise en température, l'ensemble demeure rigide pendant tout le maintien isotherme. En conséquence, l'incertitude sur les mesures provient essentiellement de la dérive dans le temps de l'électronique, et de l'influence des variations de la température ambiante sur l'attelage. Avec quelques précautions élémentaires, ce dernier paramètre peut être minimisé, et, dans ces conditions, l'erreur sur les mesures a été estimée inférieure à $\pm 3\%$. Nous soulignons que cette erreur ne porte que sur les variations isothermes, car les variations dimensionnelles dues à la mise en température du dilatomètre ne sont pas mesurées.

De plus, nous avons vérifié que le contact du bain de sel ne modifie pas les propriétés dilatométriques. L'interaction sel-alliage reste superficielle, car le fer-aluminium résiste très bien à la corrosion, et il se forme une couche d'oxyde protectrice très résistante. De fait, les résultats sont comparables à ceux obtenus par des techniques de dilatométrie plus classiques. Nous avons de plus vérifié que des temps de maintien prolongés d'un échantillon (plusieurs dizaines d'heures) n'altèrent pas la fidélité des mesures.

1.23. TECHNIQUES DIVERSES

a) Mesures de paramètre cristallin

Les paramètres cristallins sont mesurés à la température ambiante, à l'aide d'un diffractomètre, sur des poudres. Nous utilisons le rayonnement K_{α} du

cobalt sans monochromateur. Le comptage est effectué en pas à pas, tous les centièmes de degrés en 2θ . Le temps de comptage est choisi de telle façon que l'erreur statistique de comptage soit inférieure à 1 %.

Nous utilisons la fragilité de l'alliage pour préparer les poudres par broyage dans un mortier. Les poudres subissent les traitements thermiques suivants : recuit sous argon dans des ampoules de silice à 1000°C pendant 10 h et refroidissement au four ; après ce traitement les poudres, très légèrement frittées, se présentent sous la forme de petites agglomérats friables qui permettent d'effectuer aisément un maintien de 15 mn à 1000°C sous balayage d'argon puis une trempe à l'eau. Après étuvage, une partie des poudres obtenues subit un revenu de 24 heures à 425°C.

b) Traitements thermiques

La majorité des traitements thermiques est effectuées à l'air en raison de la bonne résistance à la corrosion du fer aluminium.

A cause de la fragilité de l'alliage, nous ne pouvons pas effectuer de trempe à l'eau sur les échantillons massifs, car les contraintes de trempe suffisent à provoquer des clivages. Nous effectuons donc des trempes à l'huile.

CHAPITRE 2

ETUDE MACROSCOPIQUE DE LA FORMATION ET DE L'ELIMINATION DES LACUNES

2.1. FORMATION DES LACUNES DANS LE DOMAINE B2

2.11. MISE EN EVIDENCE. VALEURS DES CONCENTRATIONS

Après trempe comprise entre 700 et 1100°C, on constate une forte contraction des échantillons au cours d'un revenu à 425°C. En particulier, pour les alliages proches de la stoechiométrie, cette contraction, après trempe à 1000°C, a une valeur relative $\frac{\Delta L}{L}$ de l'ordre de 0,6 % (Fig. 4).

Cette contraction n'existe que lorsque le traitement de trempe a été effectué et peut être attribuée à l'élimination de lacunes à condition qu'elle s'accompagne d'une diminution relative moins importante du paramètre cristallin $\frac{\Delta a}{a}$. En effet, la concentration de lacunes s'exprime par la relation bien connue :

$$C = 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right)$$

Nous mesurons donc le paramètre cristallin sur des poudres d'un alliage à 50 at % d'aluminium, dont une partie a été trempée depuis 1000°, et l'autre trempée à cette température puis revenue à 425°C pendant 24 heures, temps supérieur

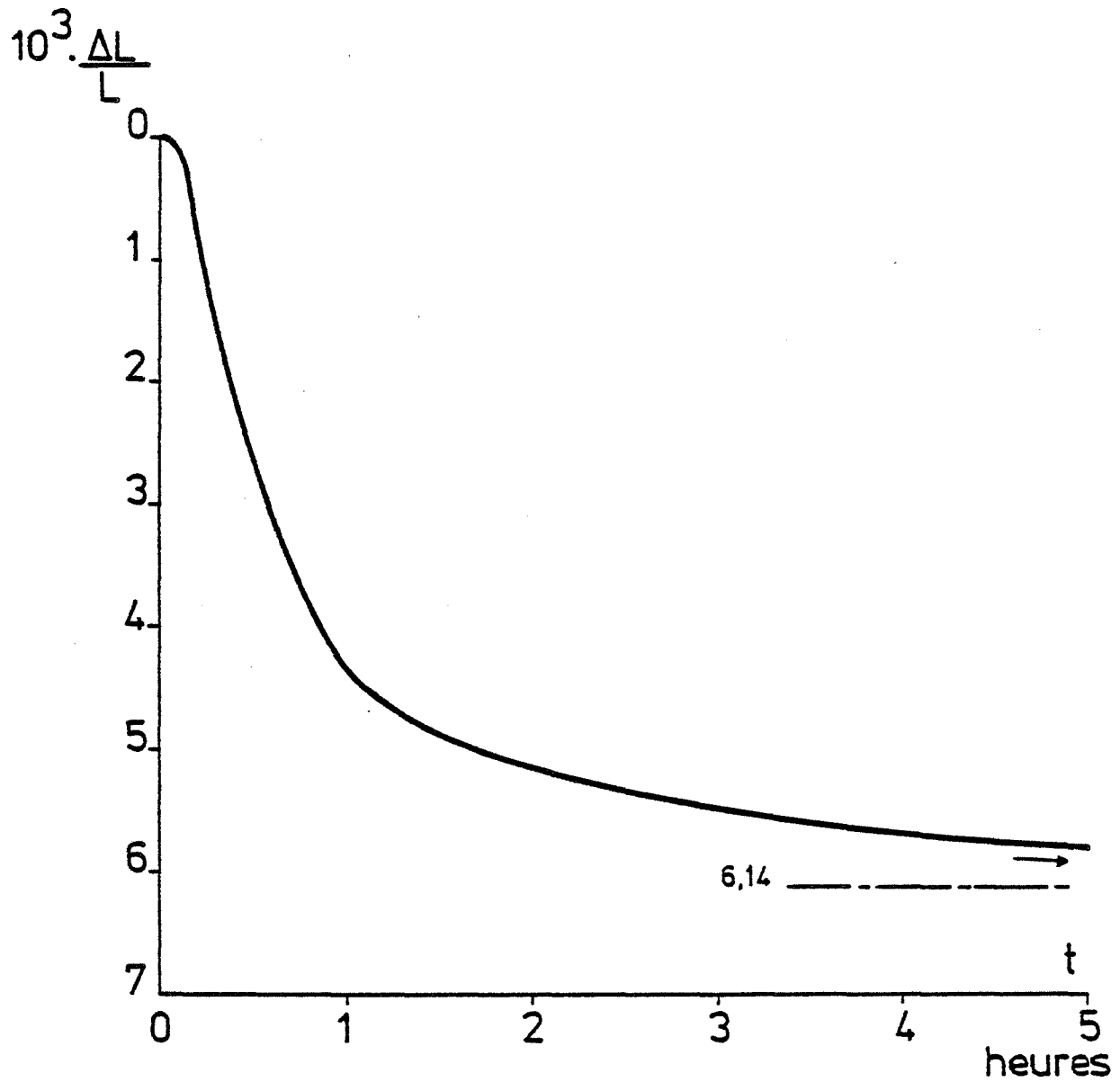


Figure 4 : Contraction isotherme (425°C) d'un échantillon de Fe Al à 49,5 at % après trempe depuis 1000°C.

à la contraction enregistrée (Fig. 4). Les résultats sont portés dans le tableau 3 qui montre que la différence entre les paramètres ($\frac{\Delta a}{a}$ d'ordre de 2.10^{-4}) est située dans les limites des erreurs de mesure.

Tableau 3

Echantillon	Trempé	Trempé et revenu
Paramètre en nm	0,29084	0,29090

Pour l'alliage à 50 at % Al, les variations de paramètre sont donc négligeables devant la contraction mesurée, et la concentration en lacunes s'écrit donc :

$$C = 3 \frac{\Delta L}{L}$$

Précédemment, Rieu avait obtenu un résultat semblable pour l'alliage à 40 at % d'aluminium, aussi bien sur poudre que sur monocristal (5) : il a trouvé que la variation du paramètre cristallin est au moins d'un ordre de grandeur inférieur à la dilatation de l'échantillon. Nous admettrons donc que dans tout le domaine B2 le terme $\frac{\Delta a}{a}$ peut être négligé devant $\frac{\Delta L}{L}$ et que la concentration de lacunes est égale à trois fois la variation de longueur.

Il nous a paru nécessaire, dans un premier temps, de savoir si, au moment de la trempe, les lacunes sont en équilibre. Nous avons donc recherché l'influence du temps de maintien avant trempe sur la concentration de lacunes. Dans l'intervalle testé, de dix minutes à trois heures, nous n'avons pas décelé de variation de concentration. L'équilibre s'établit donc rapidement, et nous

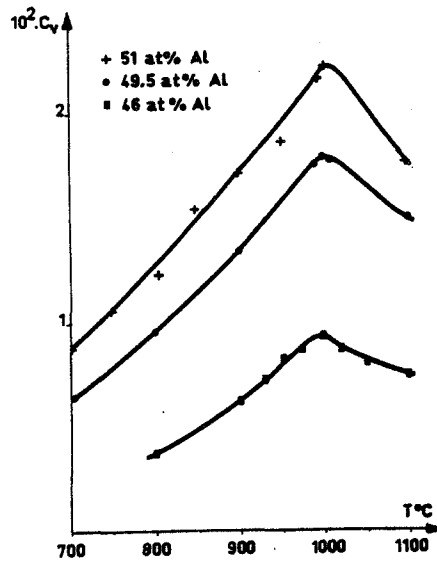


Figure 5 : Concentration de lacunes retenues par trempe en fonction de la température de trempe, pour trois teneurs en aluminium.

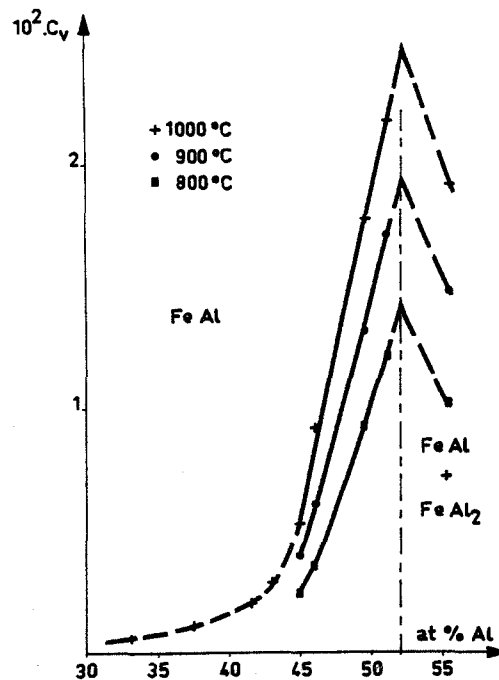


Figure 6 : Concentration de lacunes trempées en fonction de la concentration en aluminium, pour trois températures de trempe.

Entre 57 et 44 at % Al, quelques valeurs obtenues par J. Rieu (57) sont reportées.

fixons le temps de maintien avant trempe à 20 minutes.

La figure 5 montre la concentration de lacunes trempées en fonction de la température de trempe, pour différentes teneurs en aluminium. Il est possible de dégager les caractéristiques suivantes (62) :

- La concentration de lacunes qui peuvent être retenues par trempe est très importante, elle peut atteindre 2,2 %.
- La concentration de lacunes croît jusque vers 900°C suivant une loi de forme $C = A \exp (- Q/RT)$. A partir de 900 à 950°C, les concentrations mesurées s'écartent de cette courbe, et passent par un maximum pour une température voisine de 1000°C, puis diminuent de façon sensible. Le maximum a déjà été observé par Rieu (57) pour l'alliage à 40 at % d'aluminium et à la même température.
- La température de ce maximum, bien qu'elle ne soit pas déterminée de façon très précise, ne semble pas dépendre de la teneur en aluminium.

La figure 6 montre les mêmes résultats, exprimés en fonction de la composition de l'alliage, pour différentes températures de trempe. De plus, afin d'avoir une vue plus synthétique, nous avons reporté quelques résultats obtenus par Rieu sur les alliages de composition proche de 40 at %. Il est possible de faire les constatations suivantes :

- La teneur en aluminium a une forte influence sur la concentration de lacunes.
- Ces courbes sont constamment croissantes dans le

domaine B2. En particulier, on n'observe ni maximum ni minimum pour la composition équiatomique.

- On observe une décroissance du phénomène dans le domaine biphasé $\text{FeAl} + \text{FeAl}_2$

2.12. PARAMETRES INFLUANT SUR LA CONCENTRATION DE LACUNES

2.121. Etude de la formation des lacunes

Ne retenons pour le moment que deux observations importantes : la concentration de lacunes en sursaturation est très grande, et il existe un maximum en fonction de la température de trempe. Si ces faits peuvent s'interpréter par la formation de lacunes dans l'alliage en équilibre thermodynamique, et retenues par trempe, ils peuvent également être expliqués par d'autres causes. Aussi, nous effectuerons une étude systématique des différents facteurs qui pourraient créer ces lacunes ou en modifier la concentration.

Il est possible, parfois, d'imaginer plusieurs mécanismes à partir d'une même cause initiale, chacune conduisant à des effets différents. Ainsi la sublimation d'aluminium et l'oxydation peuvent aussi bien être évoquées pour rendre compte de la formation des lacunes que pour expliquer le maximum en fonction de la température. La logique de l'exposé nécessite de traiter successivement les causes possibles de la formation des lacunes puis du maximum ; ainsi l'oxydation et la perte d'aluminium seront étudiées chacune deux fois, mais en envisageant des mécanismes différents.

2.1211. Influence d'une perte en aluminium, par oxydation ou sublimation

Il a été mis en évidence, à haute température, la formation d'une phase de vapeur d'aluminium en équilibre avec l'alliage (46). Donc, dans une enceinte ouverte (à l'air ou sous vide dynamique), il existe une sublimation continue

d'aluminium. Il convient de vérifier que la cinétique d'évaporation n'est pas suffisamment rapide pour être la cause de la formation des lacunes.

La deuxième raison pour laquelle l'alliage pourrait être hors d'équilibre est l'oxydation. Ce fait a été mentionné au sujet de la formation des lacunes dans l'alliage ordonné de structure B2 NiAl (13, 14), où il se formerait, au cours du maintien avant trempe, un oxyde riche en aluminium.

Ces deux phénomènes pourraient avoir la même conséquence : l'appauvrissement en aluminium de l'alliage pourrait conduire à des sites atomiques manquants. Notons que, dans cette hypothèse, un régime stationnaire s'établit très rapidement. En effet, nous n'observons pas de variation de la concentration de lacune en fonction du temps de maintien avant trempe. On en déduit qu'au bout d'un temps court, il y a égalité entre les vitesses de création de lacunes par perte d'aluminium et de restauration de ces défauts. Par conséquent, la baisse de concentration en atomes Al doit devenir rapidement supérieure à la concentration de lacunes. Munis de cette information, nous nous proposons de mesurer la perte en aluminium de l'alliage et de la comparer aux concentrations de lacunes déterminées ci-dessus.

La variation de concentration d'aluminium est déterminée comme suit. Deux éprouvettes sont prélevées côte à côte dans le même lingot. L'une sert directement à l'analyse de l'aluminium, l'autre de dimensions comparables à un échantillon dilatométrique est portée 24 h à 1100°C à l'air. L'aluminium est ensuite analysé à coeur. Les résultats sont portés dans le tableau 4.

Tableau 4

		Sans traitement thermique	Après maintien 24 h, à 1100°C
Composition	% Al pondéral	32,7 ± 0,2	31,9 ± 0,2
	en at %	50,2 ± 0,2	49,3 ± 0,2

La perte en aluminium est au maximum de 1,3 at % en 2 h, soit moins de $3 \cdot 10^{-2}$ at % pour une demi-heure de maintien. Cette valeur est très inférieure aux concentrations de lacunes mesurées (de l'ordre du pour cent). Le mécanisme de création des lacunes par oxydation doit donc être rejeté.

La vitesse de sublimation de l'aluminium est étudiée sur un alliage de composition 50 at % Al, de deux façons différentes.

La perte de poids est mesurée directement par une technique thermogravimétrique. Nous avons utilisé une microbalance à fléau (type SETARAM, MTB 10-8), dont l'attelage en silice a limité la température d'essai à 1000°C. Afin de favoriser l'évaporation de l'aluminium, nous adoptons les conditions suivantes. L'échantillon est découpé de façon à obtenir une importante surface d'évaporation : les cotes sont d'environ $5 \times 4 \times 0,2 \text{ mm}^3$ pour un poids de 27,4 mg. Il est soigneusement découpé afin d'éliminer tout obstacle à l'évaporation. Pendant un maintien de 15 heures à 1000°C sous un vide dynamique de 10^{-4} Torr, il n'est pas possible de déceler une perte de poids dans la limite de précision de la mesure, c'est-à-dire une incertitude relative de 10^{-3} . A cette température, la cinétique de sublimation est donc beaucoup trop lente pour expliquer la formation de lacunes.

Nous cherchons ensuite si, à plus haute température, la sublimation devient suffisamment rapide. Nous utilisons une éprouvette de dimensions similaires à celles des échantillons dilatométriques, et qui, soigneusement décapée, pèse 2,230 g. Après 24 heures de maintien à 1150°C sous un vide dynamique de 10^{-5} Torr, nous mesurons une perte de poids de 0,174 g. Admettant que seul l'aluminium s'élimine, il est aisé de calculer que, pendant un maintien d'une demi-heure avant trempe, la composition de l'alliage a diminué au maximum de 0,1 at % Al. Cette valeur est également trop faible pour rendre compte de la formation des lacunes par un phénomène de sublimation.

2.1212. Influence des impuretés

Le rôle d'impuretés, notamment du carbone, a été évoqué pour rendre compte de la formation de défauts dans l'alliage NiAl, ordonné de structure B2 (15, 16). Pour tester cette hypothèse dans le cas de l'alliage FeAl, nous n'effectuerons pas d'étude systématique. Par contre l'influence des impuretés est analysée de façon globale par recoupements entre les résultats obtenus avec l'alliage élaboré à l'air dont la teneur en impuretés est montrée dans le tableau 5, et l'alliage purifié par fusion sous balayage d'argon (cf. analyse tableau 2, § 1.221) Nous ne mettons pas en évidence de différence notable entre les concentrations de lacunes des alliages obtenus par ces deux types d'élaboration, et en concluons que les impuretés ne jouent pas un rôle prépondérant dans la formation des lacunes.

Tableau 5.

Analyse typique des impuretés
d'un alliage FeAl élaboré à l'air

Elément	O	C	Co	Ni	Ti	S	Cu	Mn	Zn
Teneur en 10^{-4} %	70	50	60	35	35	25	14	8	10

2.1213. Influence de la structure cristallographique

Ayant éliminé un certain nombre de possibilité quand à la formation des lacunes, nous pouvons déterminer l'origine de ces défauts en analysant la figure 6.

Les courbes de concentration de lacunes en fonction de la teneur en aluminium ne présentent ni extremum, ni point singulier pour la composition équiatomique. La formation des lacunes ne peut donc pas être considérée comme une propriété spécifique du composé stoechiométrique, accompagnée d'une décroissance de part et d'autre de cette composition. Elle apparaît également n'être pas liée directement à l'écart à la stoechiométrie.

La concentration de lacunes croît continuellement et très rapidement avec la teneur en aluminium dans tout le domaine B2. Comme nous avons montré que l'oxydation et la sublimation de l'aluminium ne sont pas à l'origine de la formation des lacunes, il ne nous apparaît plus que deux causes possibles : la présence de lacunes en équilibre dans la structure B2 ou, au contraire, indépendamment de cette structure, une évolution continue vers la structure triclinique très peu compacte du composé FeAl_2 . Nous recherchons donc si le composé FeAl_2 possède des propriétés semblables. Ne pouvant effectuer des mesures dans le domaine monophasé FeAl_2 , en raison de l'extrême fragilité intergranulaire de ce composé, nous observons la formation des lacunes dans le domaine biphasé $\text{FeAl} + \text{FeAl}_2$. La concentration de lacunes décroît dans ce domaine, et, cette décroissance semble grossièrement proportionnelle à la quantité de phase FeAl_2 formée.

Les fortes concentrations de lacunes mises en évidence après trempe, proviennent donc de lacunes présentes dans l'alliage en équilibre thermodynamique à haute température. La formation de ces défauts est favorisée par la structure B2 du fer-aluminium. Les lacunes peuvent être aisément retenues par trempe. La teneur en aluminium a une influence très marquée sur les défauts, la concentration de lacunes augmentant très rapidement avec la teneur en aluminium de l'alliage.

2.122. Etude du maximum

Il est nécessaire, à présent, de préciser les propriétés des lacunes en équilibre thermodynamique. En particulier, il est très intéressant d'établir si le maximum de lacunes retenues par trempe à partir de 1000°C est représentatif d'un maximum de concentrations de lacunes en équilibre ou s'il provient d'un artefact et là encore, de nombreux phénomènes peuvent rendre compte de ce maximum, et il est nécessaire de tous les considérer. Cette étude est l'objet de la présente partie.

2.1221. *Observation des lacunes dans l'alliage
en équilibre thermodynamique*

Le manque d'efficacité de la trempe à haute température est la première explication possible de ce maximum. Nous chercherons donc à nous affranchir de la trempe en observant directement la formation des lacunes en température.

La mesure des concentrations de lacunes à l'équilibre thermodynamique est, en général, une manipulation difficile du fait de la faible amplitude du phénomène à observer. Ce type d'expérience a été mené à bien par Simmons et Balluffi (63) sur l'aluminium par mesure simultanée de la dilatation $\frac{\Delta L}{L}$ et des variations de paramètre cristallin $\frac{\Delta a}{a}$. Cette méthode permet de déterminer la différence $\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}$, qui est faible devant $\frac{\Delta L}{L}$ ou $\frac{\Delta a}{a}$, en s'affranchissant de l'erreur due à la mesure de la température. Ainsi, la précision nécessaire à la détermination des concentrations de lacunes habituellement rencontrées dans les métaux peut être obtenue. Toutefois, cette manipulation, qui nécessite un appareillage perfectionné et des échantillons de grande taille, est limitée technologiquement à des températures inférieures à notre domaine d'étude.

Dans notre cas particulier, nous nous trouvons en présence de concentrations de lacunes environ cent fois supérieures à celles mesurées usuellement dans les métaux et alliages (64, 65, 66) et sont pratiquement du même ordre de grandeur que les variations de volumes dues à la seule agitation thermique (figure 22). Nous nous contenterons donc de la méthode de comparaison séparée de la dilatation et du paramètre cristallin, qui permet, dans notre cas, d'obtenir une bonne estimation de la concentration de lacunes.

Toutefois, plus que les mesures exactes de concentrations de lacunes, nous nous inquiétons de savoir si la trempe permet de retenir toutes les lacunes, et particulièrement d'établir si le maximum de concentration de lacunes trempées est représentatif des lacunes à l'équilibre. Dans ce cas, notre exigence sur la

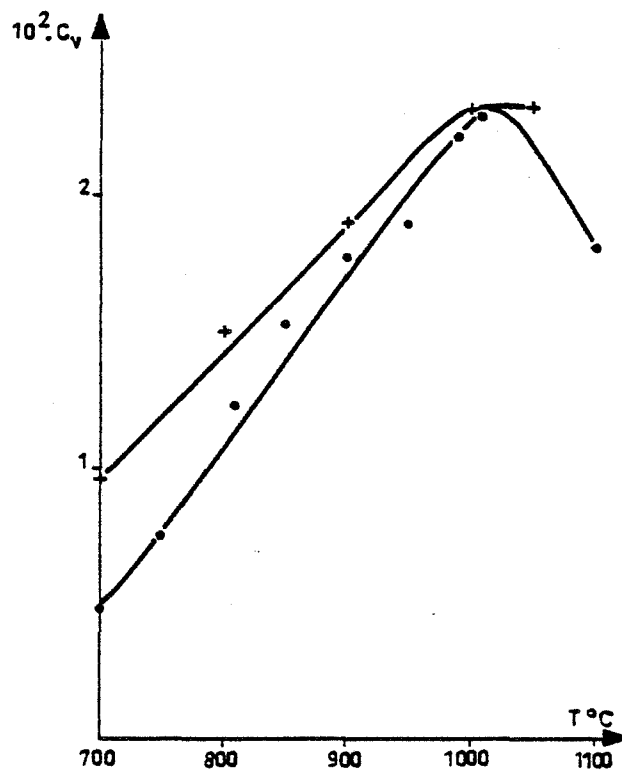


Figure 7 : Concentration de lacunes dans un alliage à 51 at % Al déterminée par :

(.) la contraction au cours d'un revenu à 425 $^{\circ}\text{C}$ après trempe à la température indiquée

(+) $(\Delta l/l - \Delta a/a)$ mesurée à la température indiquée.

précision est encore moins grande. En effet, si l'incertitude sur une mesure dilatométrique résulte de la somme des erreurs entre l'ambiante et la température de mesure, l'incertitude sur une variation de longueur entre deux températures proches (de l'ordre de 150°C), ne provient que des erreurs commises entre ces deux températures. Donc, dans un domaine de température restreint, les variations dilatométriques, représentées par la forme de la courbe, sont beaucoup plus représentatives des variations locales (en particulier un éventuel maximum), que ne le laisse supposer la hauteur des barres d'erreur.

La technique de mesure de la dilatation a été décrite précédemment. Les valeurs des paramètres cristallins en température sont celles que Taylor et Jones ont établies jusqu'à 1000°C (23). Nous utilisons leurs résultats du fait de la bonne concordance des valeurs du paramètre à la température ambiante avec nos résultats.

La figure 7 montre, pour un alliage à 51 at % d'aluminium, les concentrations de lacunes trempées et en équilibre thermique. Les mesures de dilatométrie sont effectuées avec un attelage en silice, ce qui limite l'expérience à la température de 1050°C . On peut faire deux constatations :

- Les concentrations de lacunes trempées et à l'équilibre sont très comparables jusqu'à 1000°C aux erreurs près, ce qui montre que, dans ce domaine de températures, la trempe à l'huile est suffisamment efficace pour retenir en sursaturation la quasi-totalité des lacunes à l'équilibre thermique.
- La concentration de lacunes à l'équilibre se stabilise à partir de 1000°C , et si l'existence d'un maximum n'est pas claire, il existe au moins un palier pour cette température.

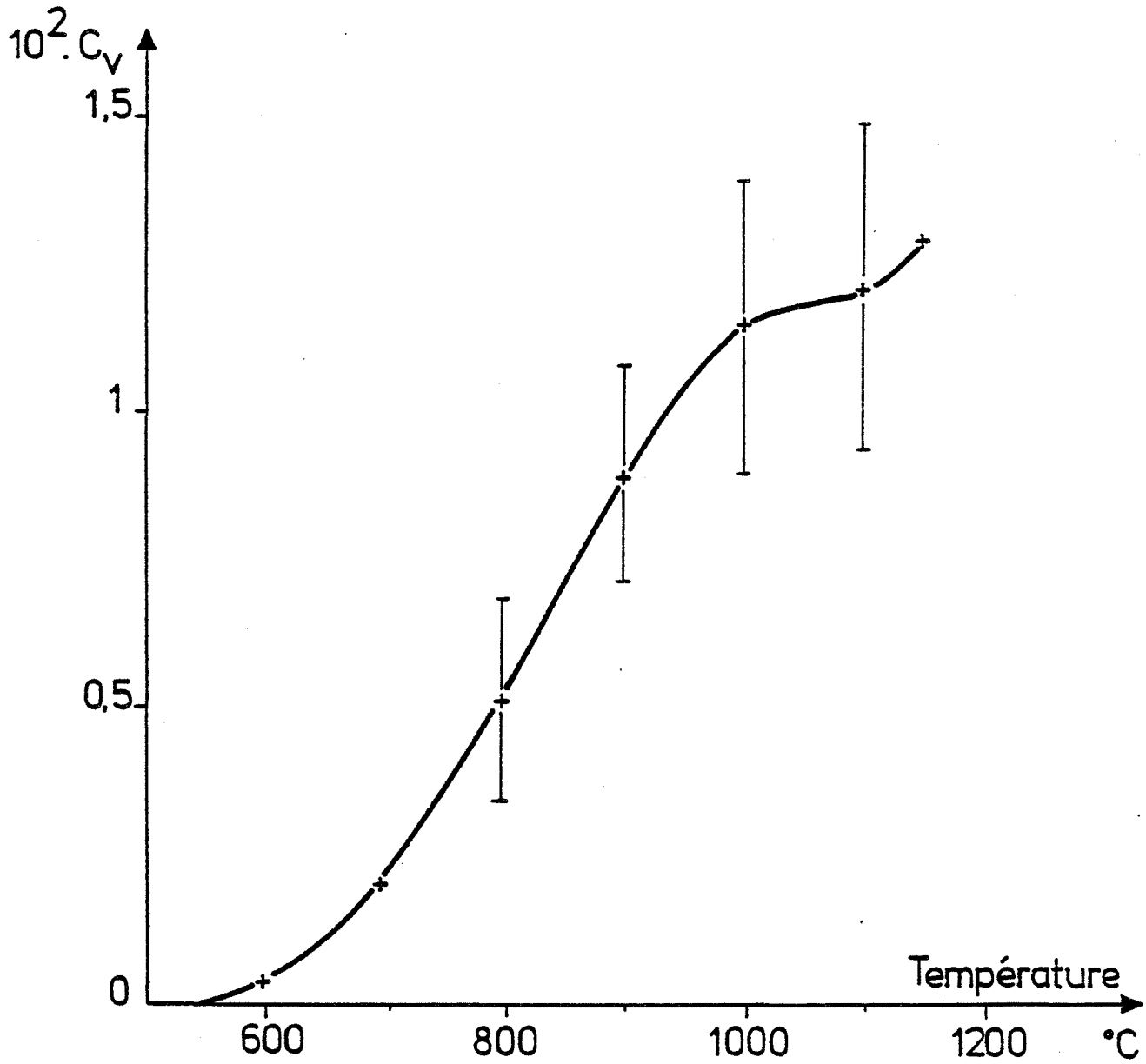


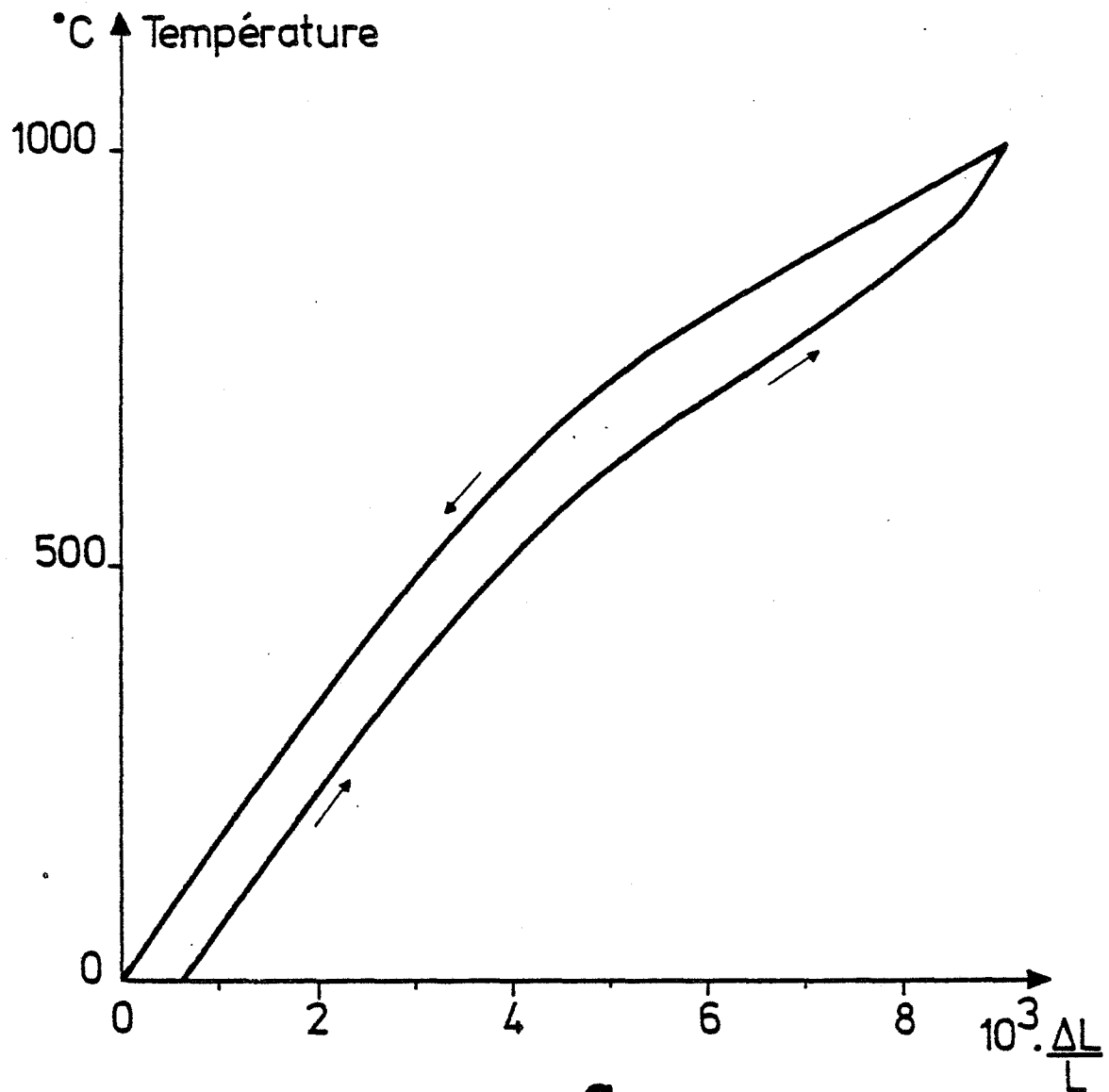
Figure 8 : Concentration de lacunes dans un alliage à 46 at % Al, mesurée par la différence $(\Delta l/l - \Delta a/a)$ à la température indiquée. (Utilisation d'un attelage dilatométrique en alumine).

Des essais sont conduits pour obtenir ces mêmes mesures au-delà de 1050°C. Les résultats sont très imprécis (Fig. 8), car :

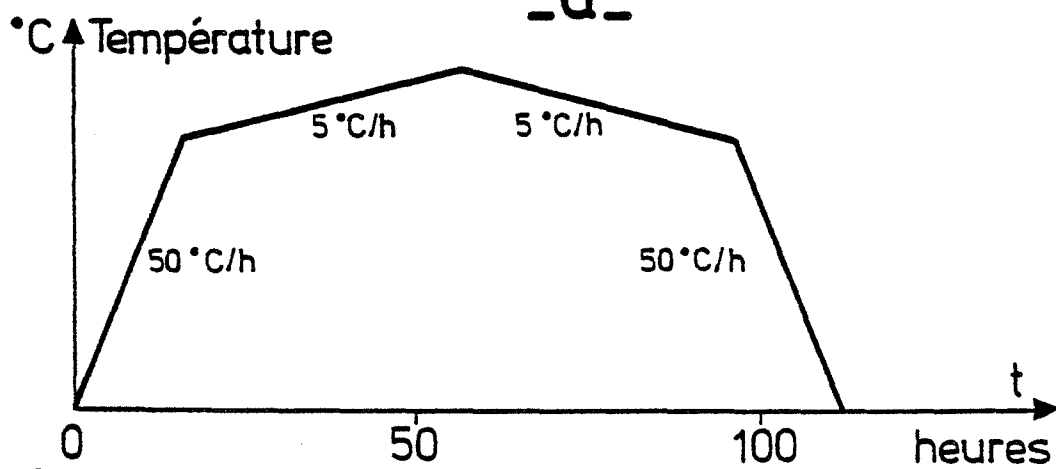
- Il est nécessaire d'utiliser un attelage dilatométrique en alumine.
- Les valeurs du paramètre cristallin étant manquantes à ces températures doivent être extrapolées.
- La concentration en aluminium de l'alliage utilisé (46 at % Al) se révèle inférieure à celle qui était visée (de l'ordre de 50 à 51 at %) et la concentration de lacunes est donc plus faible.

Il est toutefois apparent que la concentration de lacunes en équilibre ne suit pas la loi exponentielle $C = C_0 \exp(-Q/RT)$, mais présente, vers 1000°C, une anomalie. Du fait du manque de précision des résultats, cette anomalie peut avoir une des caractéristiques suivantes :

- Un maximum identique à celui des lacunes trempées. Dans ce cas la trempe serait suffisamment efficace au-dessus de 1000°C.
- Un infléchissement suivi d'un accroissement identique à celui représenté figure 8. Dans ce cas, on conclut que la trempe, effectuée à partir de températures supérieures ou égales à celles de l'anomalie, perd de son efficacité pour retenir les défauts.
- Un intermédiaire entre les deux premières possibilités. La même remarque sur l'efficacité de la trempe peut être faite.



-a-



-b-

Figure 9 : Contraction d'une éprouvette de FeAl à 46 at % Al à haute température

a) Enregistrement dilatométrique

b) Cycle suivi

Il apparaît plus clairement que l'anomalie et l'efficacité de la trempe peuvent être liées. Nous apporterons des éléments nouveaux au moment de l'étude des défauts résultant de l'élimination, et apporterons une interprétation par la suite. Mais, auparavant, il s'avère nécessaire d'examiner systématiquement tous les paramètres qui pourraient causer cette anomalie en température, afin de trouver celui qui est prépondérant. En effet, des maxima de concentrations de lacunes ont été observés dans d'autres alliages ordonnés (8, 67), mais, à notre connaissance, l'étude approfondie n'en a jamais été faite.

2.1222. Appauvrissement en aluminium de l'alliage

Les courbes isothermes de concentrations de lacunes croissent très rapidement en fonction de la concentration en aluminium. Si, à partir de 1000°C, la perte d'aluminium par oxydation ou sublimation devient suffisamment rapide, la teneur en aluminium de l'alliage va diminuer au point de provoquer une baisse sensible de la concentration de lacunes. En d'autres termes, on mesurerait, au-dessus de 1000°C, la concentration de lacunes d'alliages plus pauvres en aluminium qu'en-dessous de 1000°C. Nous testons cette hypothèse comme suit.

Tout d'abord, les expériences décrites au paragraphe 2.121. montrent que la sublimation de l'aluminium est indécélable à 1000°C, et que la perte d'aluminium par oxydation ou sublimation à 1100°C est inférieure à 0,1 at % pour une demi-heure de maintien. D'après la figure 6, on peut calculer que deux alliages proches de la stoechiométrie, et ayant des teneurs en aluminium différentes de 0,1 at %, ont une différence de concentration de lacunes de l'ordre de 5.10^{-4} à très haute température. Il apparaît, d'après les figures 5, 7 et 8, que l'effet produit dans cette hypothèse est trop faible pour provoquer l'anomalie observée tant à l'équilibre qu'après trempe.

Enfin, le temps de maintien avant trempe n'a pas d'influence sur la concentration de lacunes. De même, un enregistrement dilatométrique isotherme à

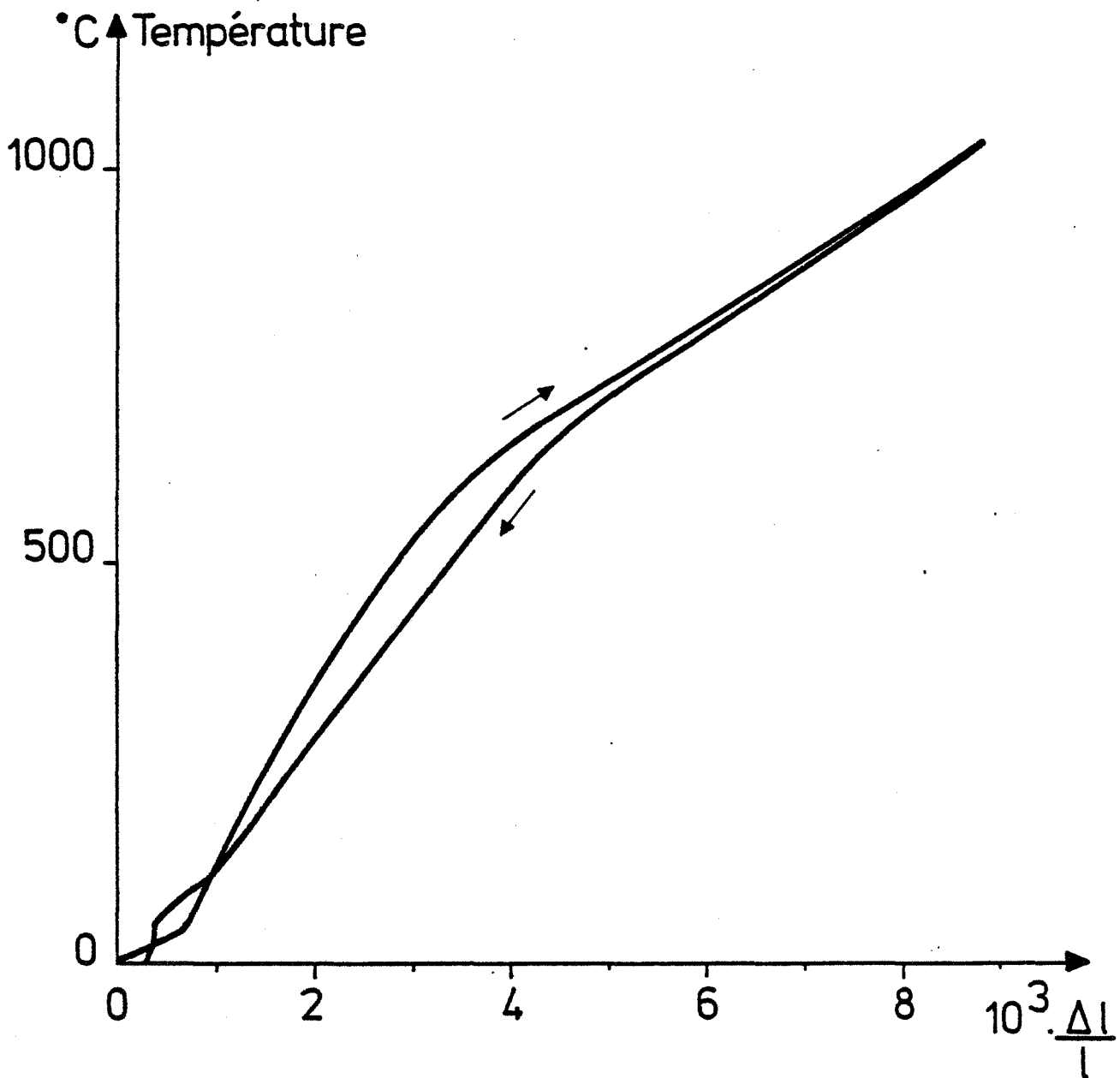


Figure 10 : Variation dimensionnelle d'un fer-aluminium à 46 at % Al au cours d'un traitement consistant en :

- une montée rapide jusqu'à 1000°C
- un maintien de 24 h à 1000°C
- un refroidissement rapide jusqu'à l'ambiante.

Aucune variation dimensionnelle n'est notée au cours du recuit à 1000°C. L'enregistrement à basse température ne peut être interprété du fait des grandes vitesses de chauffage et de refroidissement.

1100°C est très stable, ce qui est incompatible avec un départ de matière ou une diminution progressive de concentration de lacunes.

L'anomalie de la concentration de lacunes ne peut donc pas être expliquée par une perte d'aluminium.

2.1223. Irréversibilité dilatométrique

La recherche des conditions de formation et de migration des lacunes nous conduit à effectuer des cycles dilatométriques qui consistent en des chauffages et des refroidissements lents. Les résultats ont leur place au paragraphe 2.22., mais certains d'entre eux mettent en évidence une particularité qui pourrait être rattachée au maximum.

Sur un échantillon d'alliage à 46 at % Al, trempé depuis 1000°C, puis totalement revenu à 425°C, on observe les variations dimensionnelles représentées figure 9, au cours du traitement thermique sous vide suivant : les vitesses de chauffage et de refroidissement (Fig. 9b) sont de 50°C/h entre l'ambiante et 800°C, 5°C/h entre 800° et 1000°C. On observe, entre 800° et 1000°C, une contraction de l'échantillon au refroidissement par rapport au chauffage. Cette différence de longueur augmente progressivement entre 1000° et 800°C.

L'amplitude de la contraction dépend de la vitesse de chauffage et de refroidissement entre 800° et 1000°C. Elle est d'autant plus importante que cette vitesse est faible, mais paradoxalement cette contraction n'est pas observée au cours d'un maintien isotherme comme le montre la figure 10 (montée en température à 300° C/h, maintien 24 heures à 1000°C et refroidissement à 400°C/h).

Ces observations appellent les remarques suivantes :

- Cet effet, particulièrement curieux, ne semble pas être une aberration expérimentale, car la manipulation a été renouvelée sous air, avec un autre dilatomètre, des échantillons de compositions différentes, par un autre expérimentateur, et donné des résultats semblables (68).

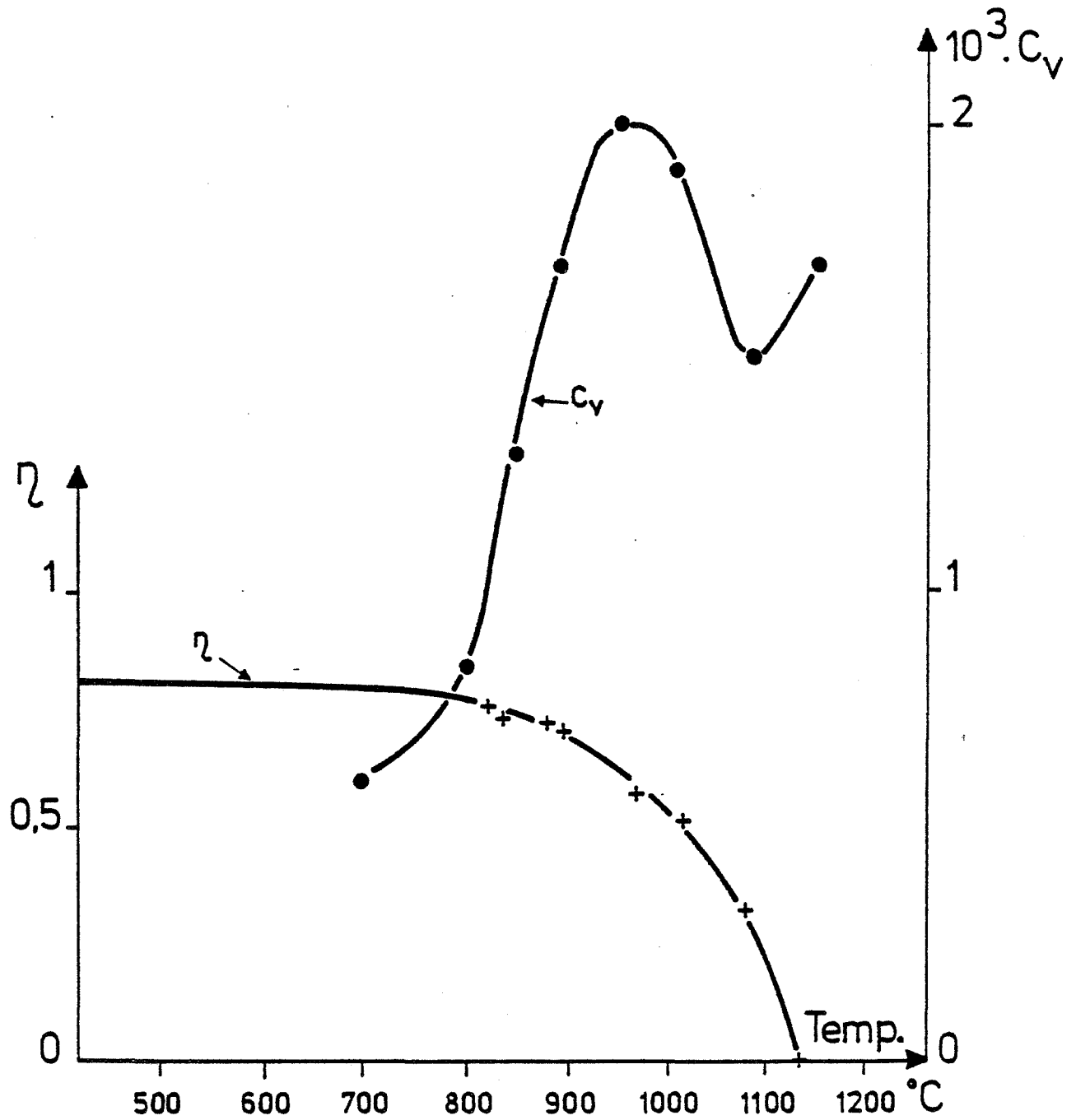


Figure 11 : Concentration de lacunes retenues par trempe (5) et degré d'ordre à grande distance mesuré par (24), en fonction de la température, dans un alliage à 40 at % Al.

- Nous ne pouvons pas fournir actuellement d'interprétation. Cet effet n'est pas lié à des circonstances irréversibles telles que la perte d'aluminium. Un travail expérimental est encore nécessaire dans cette voie.
- La contraction mesurée à une vitesse de chauffage de $60^{\circ}/h$ est très faible. Il ne peut donc pas rendre compte de l'anomalie qui a été mise en évidence à cette même vitesse.

2.1224. *Influence de la mise en désordre*

Après élimination des autres causes éventuelles de l'anomalie à $1000^{\circ}C$, la mise en désordre de l'alliage apparaît comme étant le seul facteur susceptible de la provoquer. Toutefois, nous pensons que le seul degré d'ordre est impuissant à décrire les concentrations de lacunes dans le domaine B2. En effet, par exemple, pour les teneurs en aluminium supérieures à 50 at %, la concentration de lacunes augmente avec la concentration d'aluminium, mais le degré d'ordre diminue. De plus, l'anomalie est observée à une température constante ($1000^{\circ}C$) qui correspond à des degrés d'ordre très différents suivant la concentration en aluminium de l'alliage.

Bien que les renseignements expérimentaux sur l'ordre dans FeAl de type B2 soient assez peu nombreux, il est possible de relier les variations du degré d'ordre à l'anomalie.

Sylvent et Sainfort ont étudié l'ordre dans l'alliage à 40 at % d'aluminium en fonction de la température (24). Par ailleurs, Rieu a établi la courbe de concentration de lacunes retenues par trempe en fonction de la température, pour ce même alliage. La figure 11 rassemble ces deux résultats. A basse température, le degré d'ordre est stable et la concentration de lacunes croît suivant une exponentielle. Quand la diminution de degré d'ordre devient importante, à $1000^{\circ}C$, la

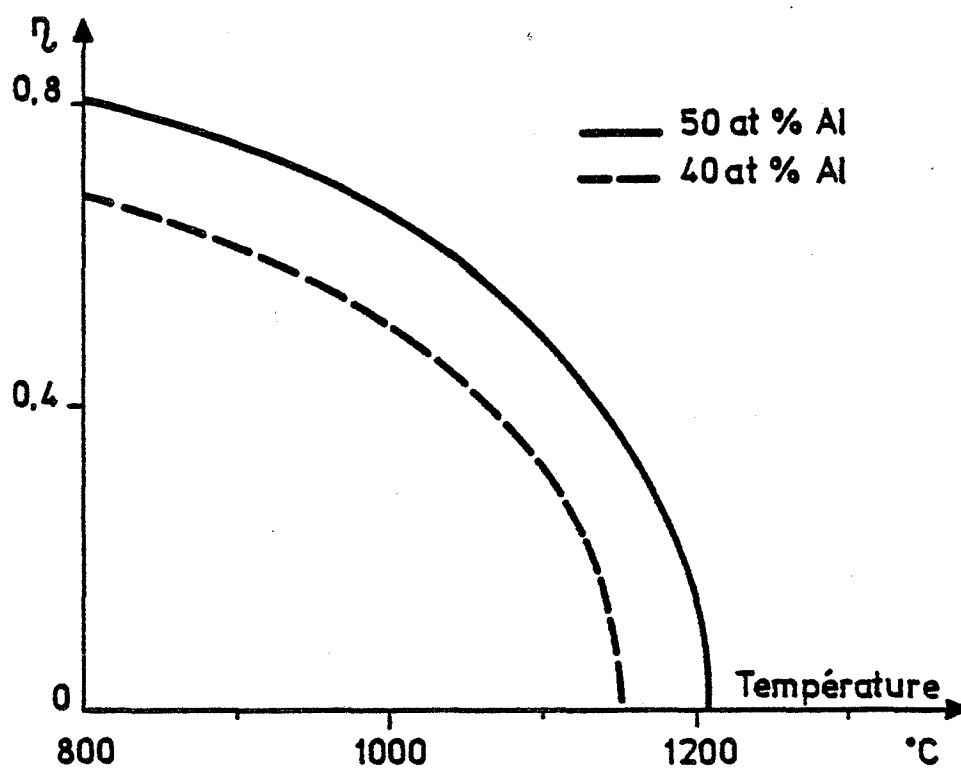


Figure 12 : Degré d'ordre à grande distance calculé en fonction de la température d'après Bragg-Williams.

concentration de lacunes passe par un maximum. Enfin, cette concentration augmente à nouveau quand l'alliage est désordonné.

Les variations de degré d'ordre ne sont pas connues expérimentalement pour les alliages à plus fortes teneurs en aluminium. Nous avons essayé de les mettre en évidence à l'aide d'un calorimètre scanning adiabatique (69). Il a seulement été possible d'estimer que la température critique est certainement supérieure à celle du solidus. En effet, nous n'avons pas pu mettre en évidence, à l'état solide monophasé, les variations de capacité calorifique qui caractérisent la transformation ordre-désordre, comme cela a été observé pour d'autres alliages B2 (70, 72).

On considérera que le degré d'ordre dans les alliages FeAl de structure B2 est décrit par le modèle de Bragg et Williams, avec une température d'ordre-désordre pour le 40 at % de l'ordre de 1150°C, et pour l'alliage stoechiométrique légèrement supérieure au solidus, qui correspond à une température d'environ 1250°C. La figure 12 montre que l'anomalie de la concentration de lacunes se produit à une température (environ 1000°C) où tous les alliages considérés dans cette étude sont partiellement désordonnés.

Nous allons analyser qualitativement l'influence de la mise en désordre pour les teneurs en aluminium inférieures à la stoechiométrie. La figure 12 montre, qu'à la température de l'anomalie, les variations du degré d'ordre sont beaucoup plus faibles pour les fortes teneurs en aluminium. D'autre part, la concentration de lacunes augmente avec la concentration en aluminium, et cette variation devient plus rapide pour les fortes teneurs en aluminium (Fig. 6). Il apparaît donc que l'influence des variations du degré d'ordre comme celles de la teneur en aluminium augmente quand on va vers les alliages plus riches en aluminium. De plus, on notera qu'en-dessous de la stoechiométrie un accroissement de la teneur en aluminium augmente le degré d'ordre. Ceci suggère l'existence d'une grandeur physique dont les

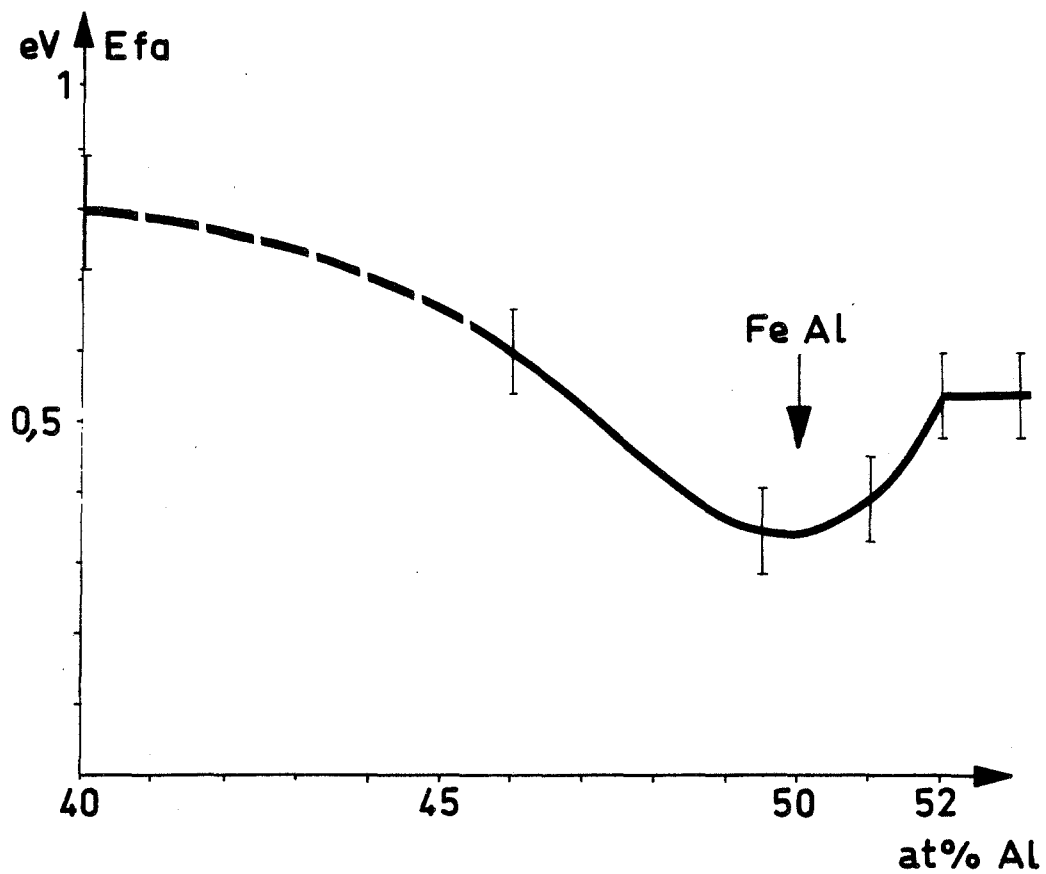


Figure 13 : Energie de formation apparente des lacunes en fonction de la teneur en aluminium. (La valeur reportée pour 40 at % Al est celle obtenu par J. RIEU (57)).

variations pourraient rendre compte simultanément des influences que nous avons mentionnées ci-dessus.

2.13. DETERMINATION D'UNE ENERGIE DE FORMATION APPARENTE DES LACUNES

Dans la gamme des températures comprises entre 700 et 950°C, la concentration de lacunes en fonction de la température peut être approchée par une courbe de la forme $C = C_0 \exp (-E_f/kT)$. Par ailleurs, comme nous l'avons vu ci-dessus, à ces températures, les valeurs des concentrations de lacunes trempées représentent correctement les concentrations de lacunes en équilibre. Aussi, l'énergie de formation E_f ainsi déterminée à partir des concentrations de lacunes trempées, représente une grandeur physique caractéristique des défauts d'équilibre. Suivant les types de défauts présents E_f a les significations suivantes :

- La première hypothèse possible est que toutes les lacunes aient la même énergie de formation quel que soit le sous-réseau dont elles font partie, et quel que soit leur environnement atomique. Alors E_f représente l'énergie de formation de toutes les lacunes.
- La deuxième hypothèse est que les lacunes aient des énergies de formation différentes suivant le type de site qu'elles occupent et leur environnement atomique, et qu'il existe un type de lacune dont la concentration est très supérieure à celle de tous les autres types de lacunes. Alors E_f représente l'énergie de formation du type de lacune prépondérant.
- La troisième hypothèse est identique à la seconde, excepté que la concentration du type de lacune prépondérant n'est pas très grande devant les autres. Dans ce cas, E_f n'a aucune signification physique

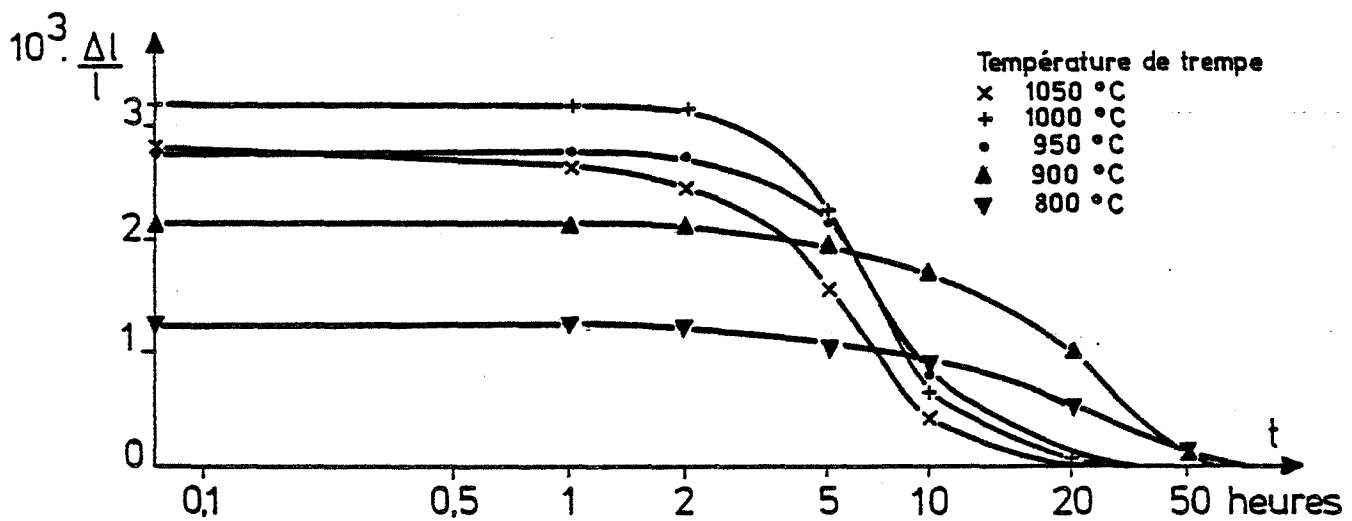


Figure 14 : Elimination isotherme (425°C) des lacunes retenues par trempe à différentes températures dans l'alliage FeAl à 46 at % Al.

Pour des raisons de clareté, les courbes correspondant aux trempe à partir de 930, 975, 1020 et 1100°C n'ont pas été reportées.

précise, et ne représente qu'un paramètre mathématique d'ajustement d'une courbe à des valeurs expérimentales.

Nous avons vu au premier chapitre que les théories qui rendent compte de la répartition des lacunes dans les alliages montrent que les défauts ne se répartissent pas de façon égale sur les deux sous-réseaux et que l'environnement atomique est un facteur important. De fait notre interprétation nous amènera à conclure que la troisième hypothèse est la bonne et qu'on ne peut mesurer qu'une énergie de formation apparente E_{fa} sans signification physique.

La figure 13 montre les variations de E_{fa} en fonction de la concentration en aluminium. E_{fa} décroît jusqu'à la concentration équiatomique, ce qui est qualitativement en accord avec les résultats que Rivière et Grihle (17) ont obtenu entre 40 et 47 at % d'aluminium. Toutefois, ces valeurs sont quelque peu inférieures à celles qu'ils ont trouvées. Cet écart provient peut être du fait que nos alliages, élaborés différemment, n'ont pas les mêmes taux d'impuretés, différence qui se retrouve à l'examen des défauts résultant de l'élimination des lacunes (cf. § 2.23). Pour la composition équiatomique, nous observons un minimum. Soulignons que l'énergie de formation est la seule grandeur, parmi celles que nous avons mesurées, qui présente une particularité à la stoechiométrie.

2.2. ELIMINATION DES LACUNES

L'élimination des lacunes trempées dans les alliages FeAl, ordonnés de type B2, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications, dont il est nécessaire de rappeler brièvement les principaux résultats.

Rieu étudie la restauration isotherme des lacunes dans les alliages à 40 at % Al, et montre qu'elles s'éliminent suivant un processus complexe. Il observe que l'élimination est d'autant plus rapide que la concentration de lacunes

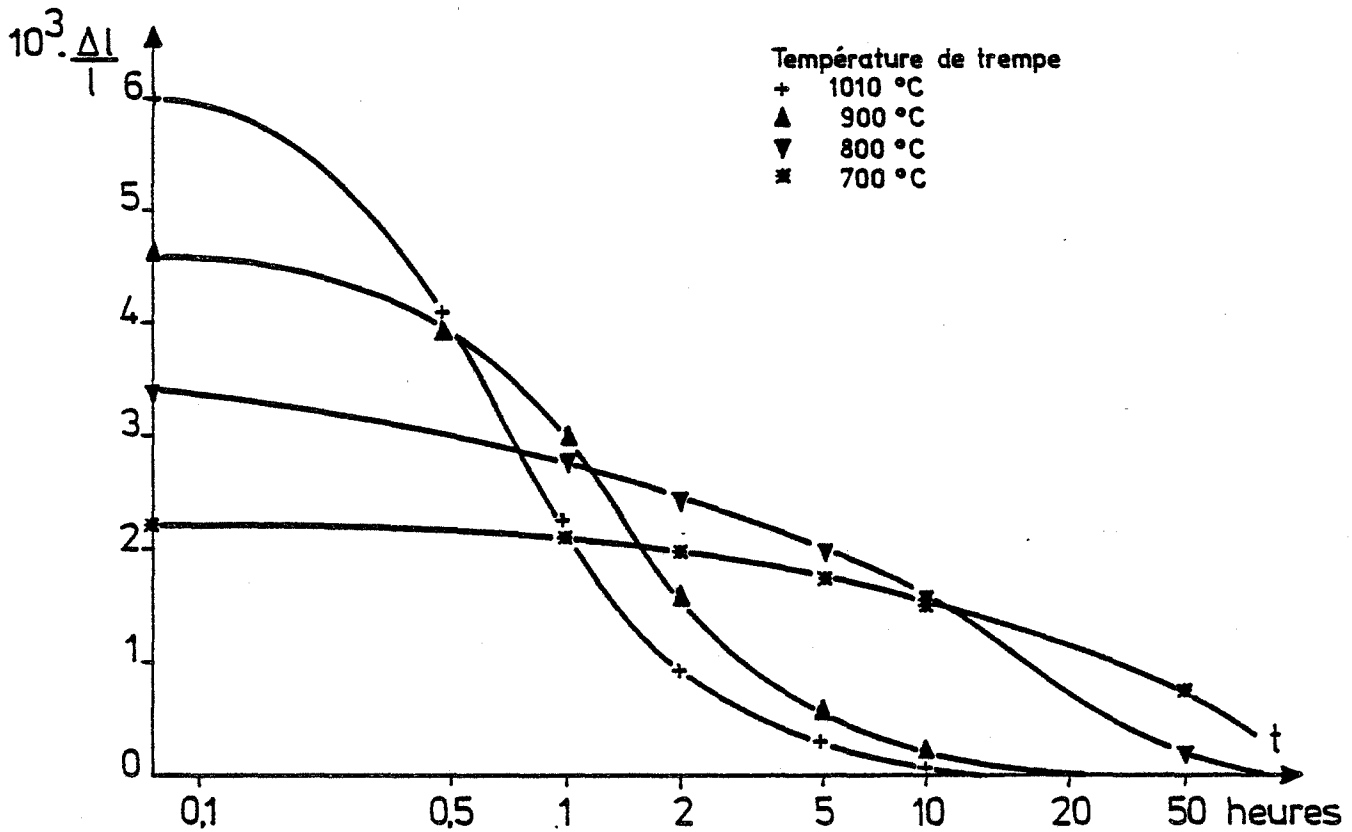


Figure 15 : Elimination isotherme (425°C) des lacunes retenues par trempe à différentes températures dans l'alliage FeAl à 49,5 at % Al.

Les courbes correspondant aux trempes à partir de 1000 et 1100°C n'ont pas été reportées.

est grande. Enfin, il détermine une énergie de migration des lacunes $E_m = 1,5 \pm 0,2$ eV (5, 55).

Rivière et Grilhé montrent que l'énergie d'activation augmente continuellement avec la concentration en aluminium entre 1,57 eV pour 38,5 at % Al et 1,75 eV pour 47 at % Al (19). Ils appliquent la théorie de Damask, Danielson et Dienes (72) qui rend compte de la précipitation du carbone dans les alliages fer-carbone (73) suivant un processus de germination et croissance, pour ajuster des courbes théoriques sur leurs valeurs expérimentales (74, 75). De cette façon, ils établissent que l'élimination des lacunes se fait par l'intermédiaire d'amas dont la taille critique de croissance est de l'ordre de 4 à 6 monolacunes.

Comme notre étude est axée plus particulièrement sur la formation des lacunes et que la migration semblait abondamment décrite, il ne nous a pas semblé utile de réunir à ce sujet un faisceau important d'observations, et beaucoup des renseignements que nous avons obtenus ne sont qu'une conséquence de l'étude de la formation. En particulier, nous n'avons étudié qu'une température de revenu : 425°C. Toutefois, l'étude d'alliages à plus fortes teneurs en aluminium que ceux examinés jusqu'à présent suffit à apporter un certain nombre de précisions et d'éléments nouveaux, qui peuvent orienter les recherches dans ce domaine (76).

2.21. ELIMINATION ISOTHERME DES LACUNES

Les courbes dilatométriques d'élimination isothermes des lacunes présentent, pour toutes teneurs en aluminium et concentrations de lacunes, la même forme sigmoïde que celle décrite par Rieu et retrouvée par Rivière par résistivité, comme le montrent les figures 14 à 16.

Nous analysons ces courbes de deux façons. D'une part, nous cherchons l'évolution de la cinétique d'élimination en fonction de la teneur en aluminium et de la concentration de lacunes d'un point de vue purement descriptif. D'autre part,

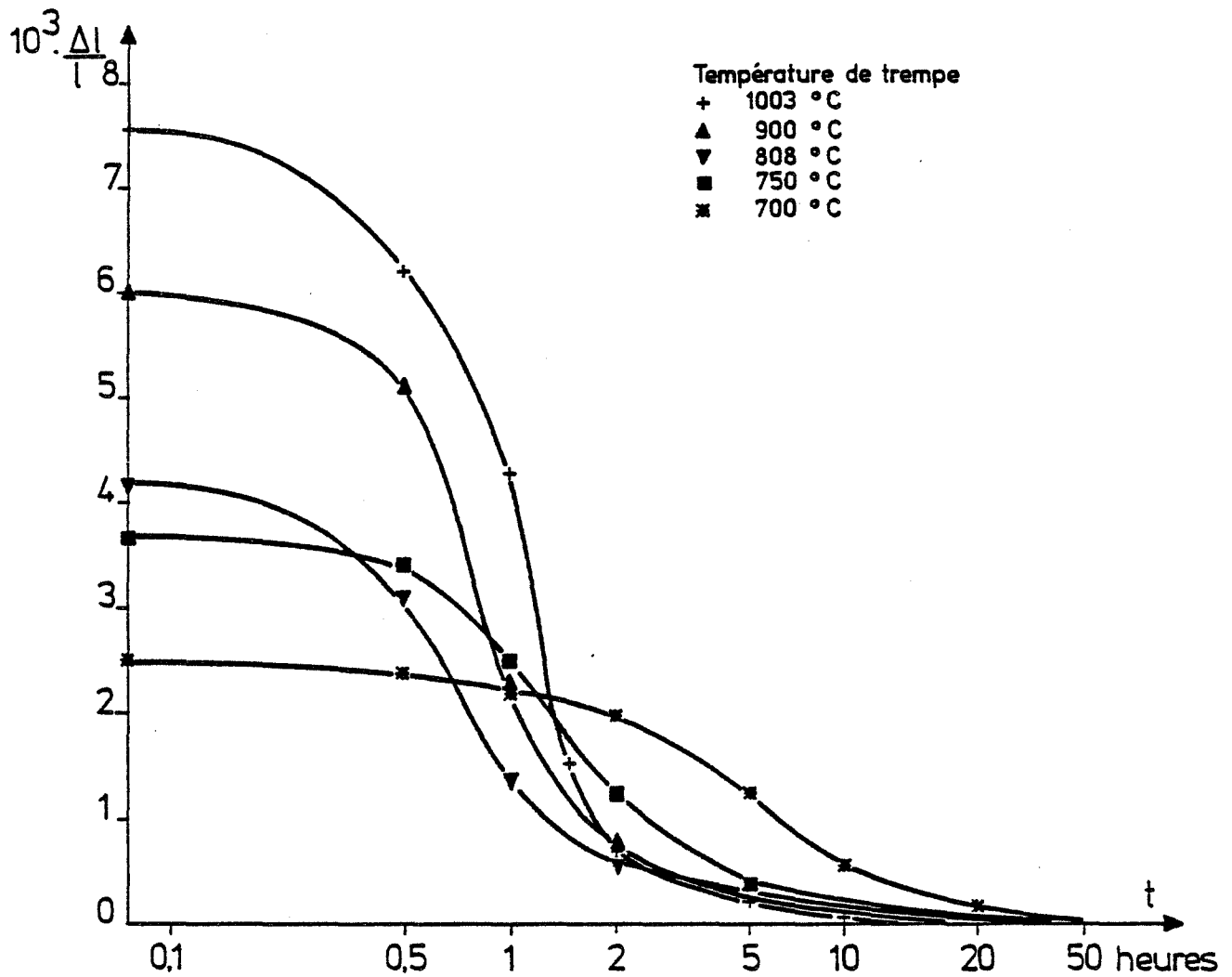


Figure 16 : Elimination isotherme (425°C) des lacunes retenues par trempe à différentes températures dans l'alliage FeAl à 51 at % Al.

Les courbes correspondant aux trempes à partir de 850 et 950°C n'ont pas été reportées.

nous cherchons si le modèle théorique de Rivière s'applique aux alliages proches de la stoechiométrie.

Le traitement mathématique, par la théorie de Damask, des courbes expérimentales de l'élimination des lacunes, nécessite de tracer celles-ci sous la forme du logarithme de la concentration de lacunes restantes, en fonction du temps. L'accord avec la théorie est constaté lorsqu'une partie de courbe, dont la concavité est tournée vers les faibles concentrations, est suivie d'une droite. Pour la concentration en aluminium de 46 at %, nous retrouvons cette forme de courbe, de façon analogue aux résultats de Rivière dans le domaine 40 à 47 at % Al. Par contre, pour les alliages plus chargés en aluminium, il est impossible de considérer que les points expérimentaux sont alignés comme le montre la figure 17 par exemple. Le modèle de Damask ne peut donc pas être appliqué à l'élimination des lacunes dans ces alliages. En particulier, la cassure observée et la double pente suggèrent que dans la partie de l'élimination correspondante, deux mécanismes distincts entrent en jeu.

Reprenant avec nos alliages une autre partie de l'exploitation par Rivière des courbes d'élimination isotherme des lacunes, nous pouvons confirmer qu'il est nécessaire d'en étudier avec précision le mécanisme. En effet, Rivière a déterminé un ordre de la réaction. Pour cela, il trace dans un diagramme logarithmique les valeurs de $-\frac{d}{dt} (\Delta\rho/\Delta\rho_0)$ en fonction de $\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0}$, où ce dernier rapport est une grandeur obtenue par résistivité, et proportionnelle à la concentration de lacunes. Il observe que toutes les courbes présentent une allure identique, et constate qu'après une variation en forme de coude, les 70 derniers pour cent de la restauration suivent des droites parallèles de pente égale à l'unité. Il en déduit que ce stade linéaire est produit par la migration d'un seul type de défaut qu'il suppose être la lacune. Il calcule également une valeur moyenne de l'énergie d'activation du processus.

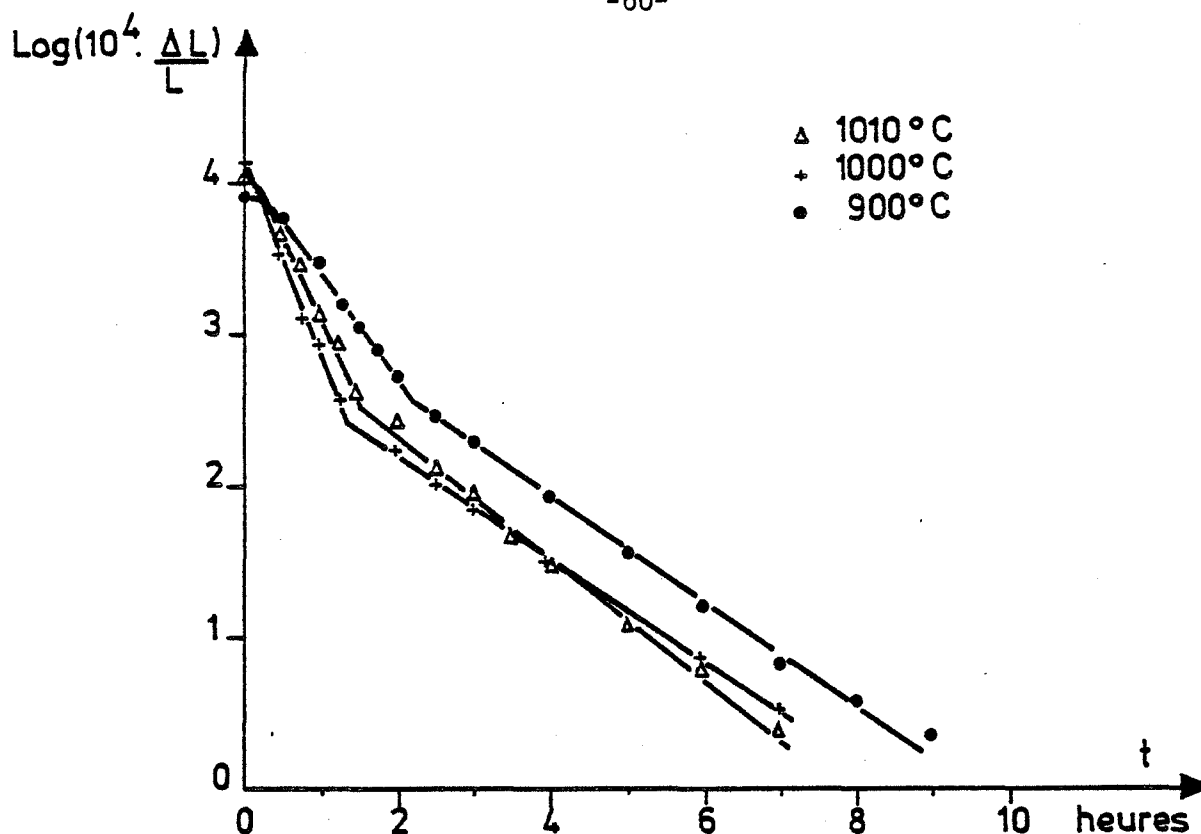


Figure 17 : Logarithme de la concentration de lacunes en fonction du temps d'élimination dans des échantillons de l'alliage à 49,5 at % Al trempés à diverses températures.

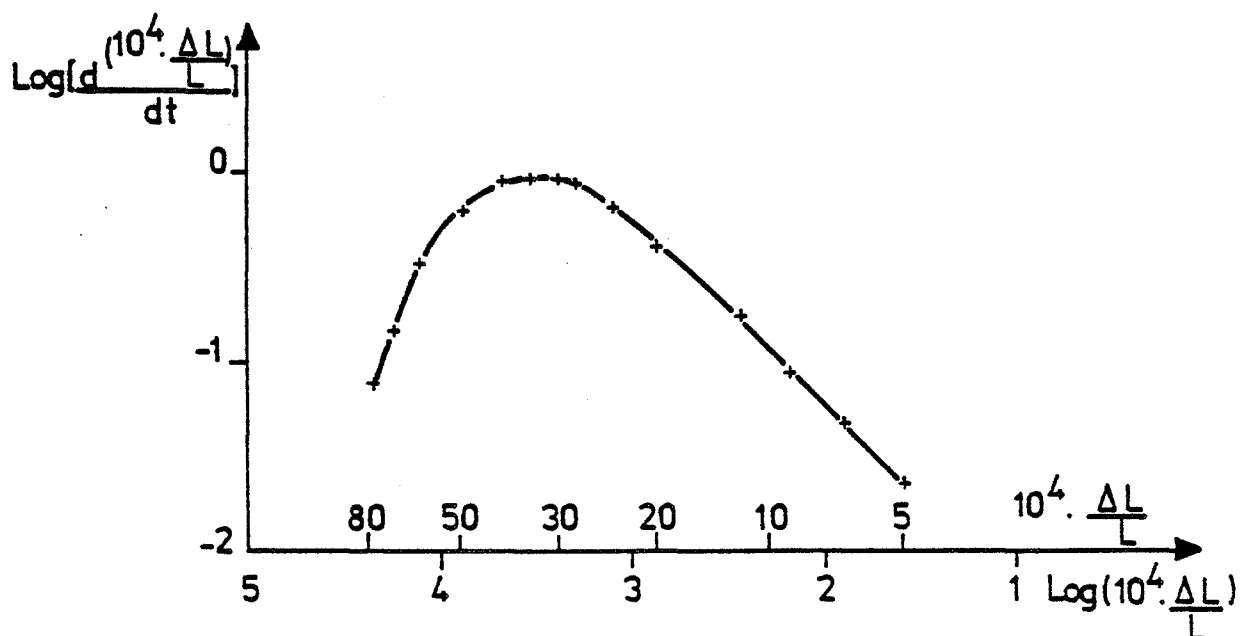


Figure 18 : Logarithme de la vitesse d'élimination des lacunes en fonction du logarithme de la contraction d'un échantillon à 51 at % Al au cours d'une élimination isotherme à 425°C après trempe à 1000°C.

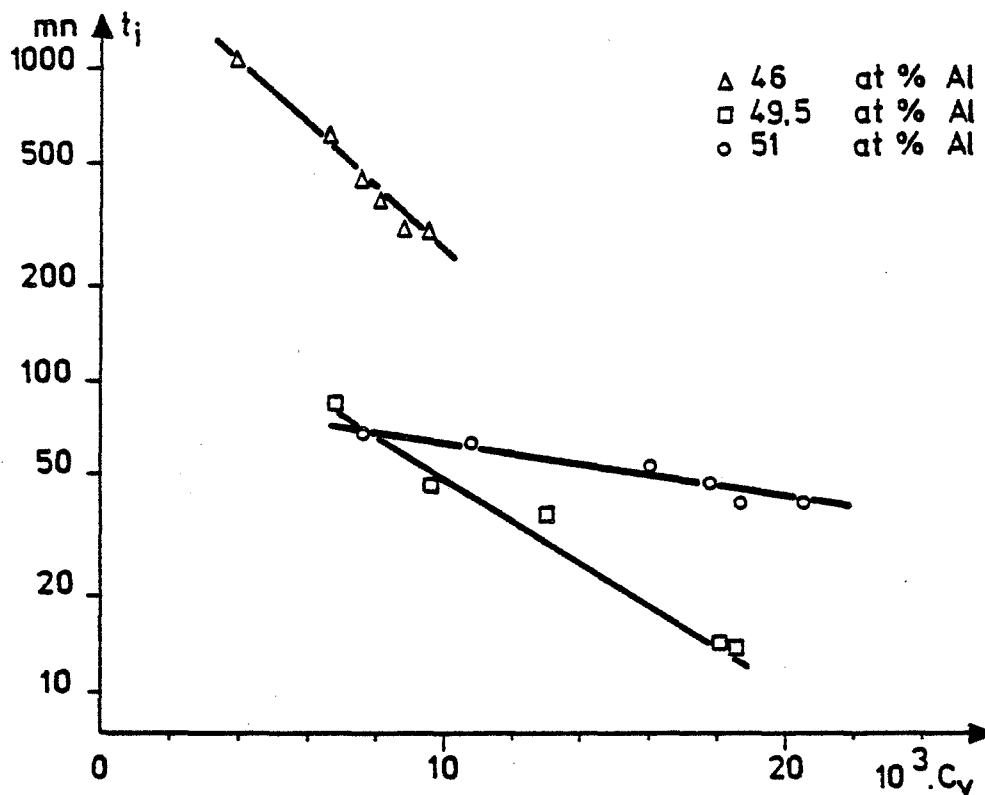


Figure 19 : Temps t_i , au bout duquel on observe le point d'inflexion, en fonction de la concentration de lacunes retenues par trempe.

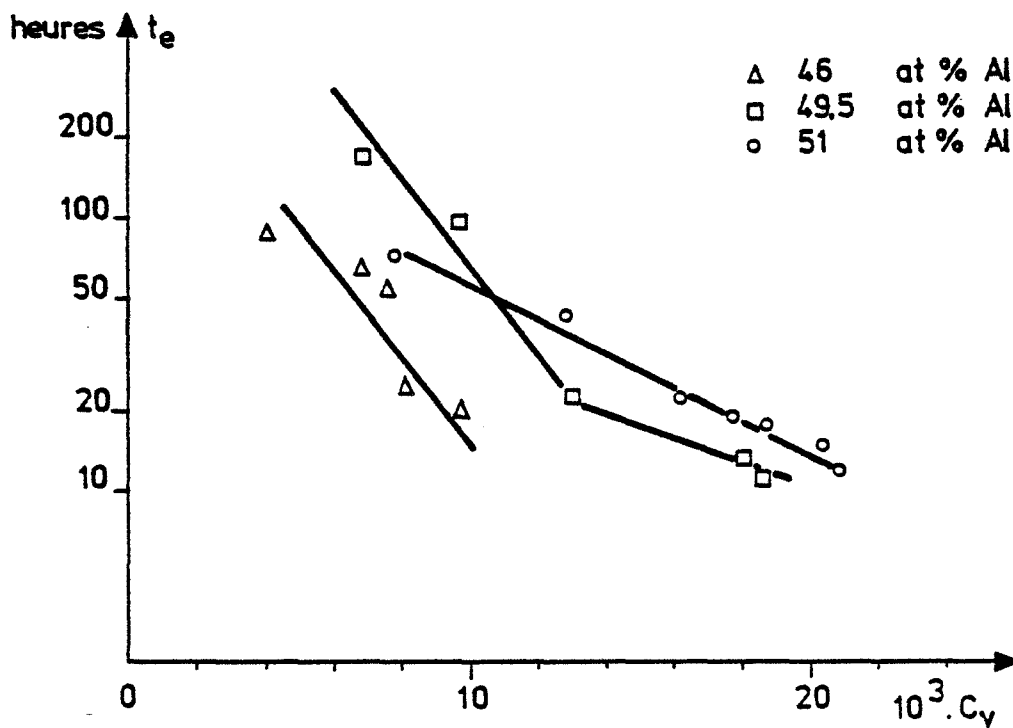


Figure 20 : Temps t_e nécessaire à l'élimination totale des lacunes en fonction de la concentration de lacunes retenues par trempe.

Nous montrons, figure 18 que, pour les alliages à plus forte teneur en aluminium, l'importance de la partie linéaire est en réalité très faible devant la partie coudée. Elle correspond au tiers de la contraction totale de l'échantillon pour un FeAl à 51 at % trempé depuis 1000°C. Il nous semble donc abusif de vouloir déterminer un ordre de la réaction et de conclure qu'un seul défaut migre au cours de l'élimination. De la même façon, Rivière a calculé l'énergie d'activation déterminée par les temps mis aux diverses températures pour atteindre la demi-élimination des lacunes, mais pour le moment, il semble difficile de savoir quel est le processus dont on connaît l'énergie. Les figures 17 et 18 suggèrent que trois mécanismes différents peuvent être tour à tour prépondérants.

Nous décrirons les courbes de restauration isotherme en fonction de la teneur en aluminium et de la concentration initiale de lacunes en utilisant les deux paramètres suivants : le temps de maintien t_i au bout duquel on observe le point d'inflexion, le temps t_e nécessaire à l'élimination complète des lacunes. Toutefois, à la fin de l'élimination, la quantité à mesurer devient de l'ordre de grandeur de la sensibilité de l'appareil ; il est alors difficile pour l'expérimentateur de déterminer l'instant précis de la fin de l'élimination : il en résulte une certaine erreur sur t_e . En outre, pour l'alliage à 46 at % Al, on s'intéresse à la pente a de la partie rectiligne de la courbe.

A teneur en aluminium constante, on observe que les temps t_i et t_e sont d'autant plus courts que la concentration initiale de lacunes est grande (Figures 19 et 20). Parallèlement, pour l'alliage à 46 at % Al, la pente est d'autant plus forte que la concentration initiale de lacunes est grande (Figure 21). La vitesse d'élimination augmente donc avec la concentration de lacunes, et cette variation est particulièrement importante : par exemple, pour l'alliage à 49,5 at % Al, le temps d'élimination passe de 15 heures pour une concentration initiale de $1,9 \times 10^{-2}$, à 150 heures pour 7.10^{-3} lacunes trempées.

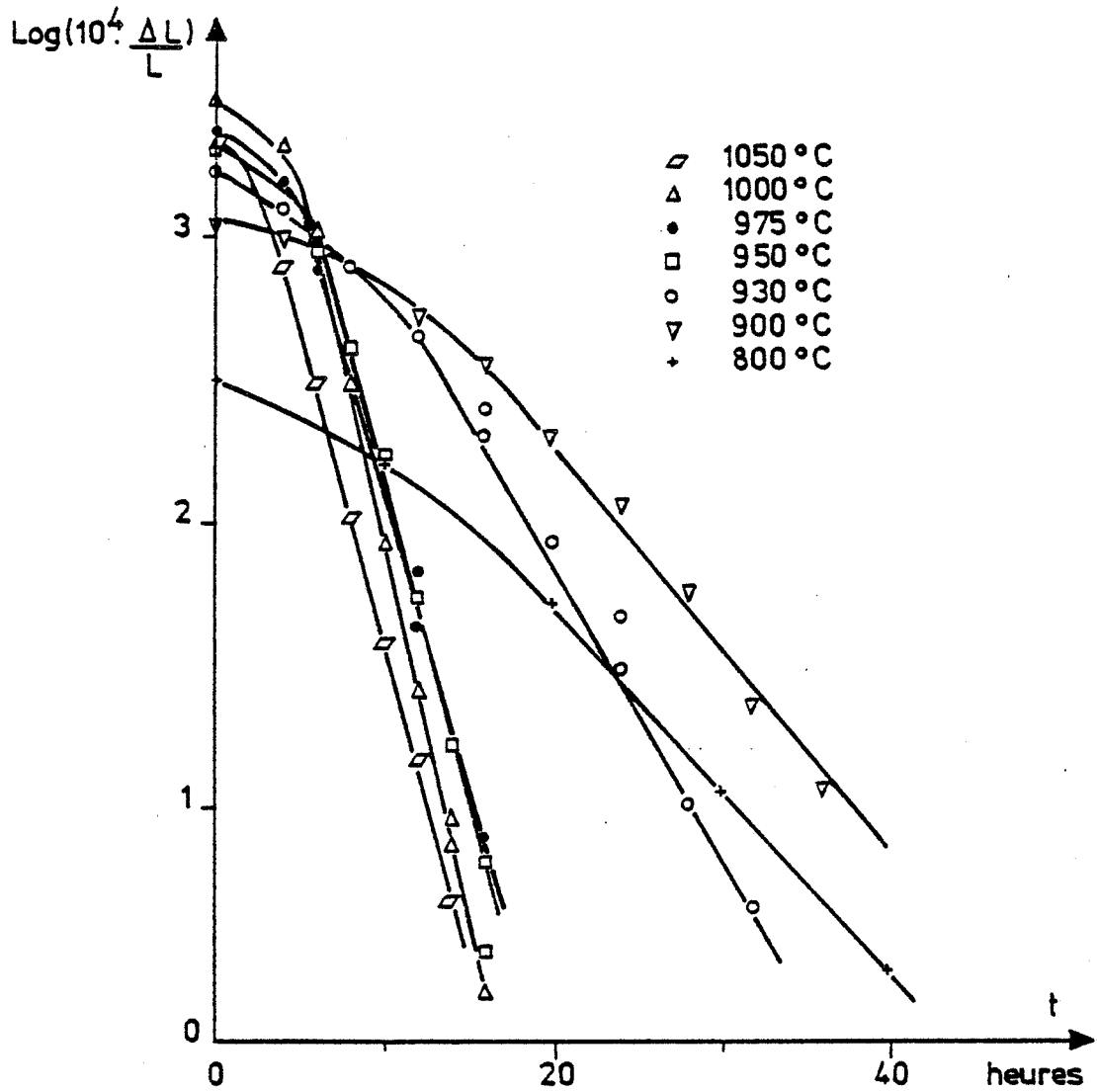


Figure 21 : a - Logarithme de la concentration de lacunes en fonction du temps d'élimination dans un alliage à 46 at % Al.

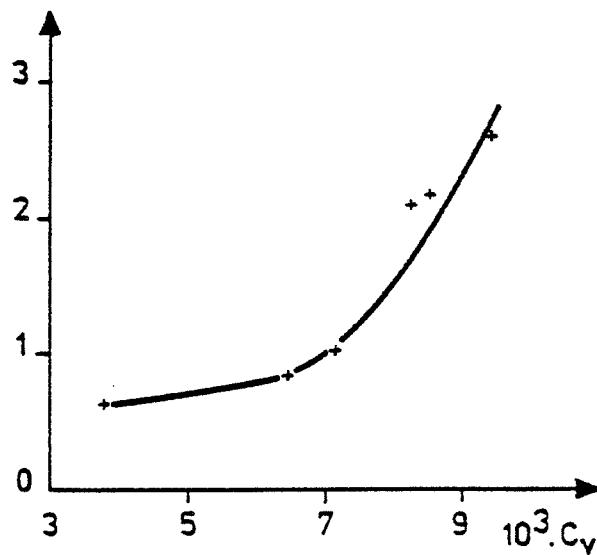


Figure 21 : b - Pente des droites représentées en (a) en fonction de la concentration de lacunes retenues par trempe.

En fonction de la concentration en aluminium, la figure 20 montre qu'à égalité de concentration initiale de lacunes, le temps d'élimination t_e est d'autant plus long que la teneur en aluminium est forte. De même, on observe que le temps t_i est plus important pour l'alliage à 46 at % que pour les alliages proches de la stoechiométrie (Fig. 19).

En résumé, l'élimination isotherme des lacunes s'effectue suivant un mécanisme complexe dont il paraît nécessaire de préciser expérimentalement la nature. Globalement, nous observons que la cinétique d'élimination est d'autant plus rapide que la concentration initiale de lacunes est grande. Elle est d'autant plus lente que la teneur en aluminium est forte.

2.22. ELIMINATION DES LACUNES PAR REFROIDISSEMENT LENT

L'élimination des lacunes au cours de refroidissements à différentes vitesses permet de confirmer l'efficacité de la trempe et d'en tester la limite.

La figure 22 montre les variations dilatométriques d'un échantillon à 46 at % d'aluminium, préalablement trempé à 1000°C, au cours d'un traitement thermique suivant : chauffage jusqu'à 800°C à 50°/h, suivi d'un refroidissement à la même vitesse. On observe, de 20° à 400°C, la dilatation due à l'agitation thermique, puis autour de 500°C, un important raccourcissement représentant l'élimination des lacunes. Enfin, de 600 à 800°C, l'enregistrement montre une dilatation de plus en plus importante, résultant de la superposition de l'agitation thermique et de la formation des lacunes. Au refroidissement, la courbe enregistrée ne se superpose pas à celle du chauffage. On observe une dilatation résiduelle, donc des lacunes en sursaturation, dès le début du refroidissement, et en quantité d'autant plus importante que l'on s'éloigne de 800°C.

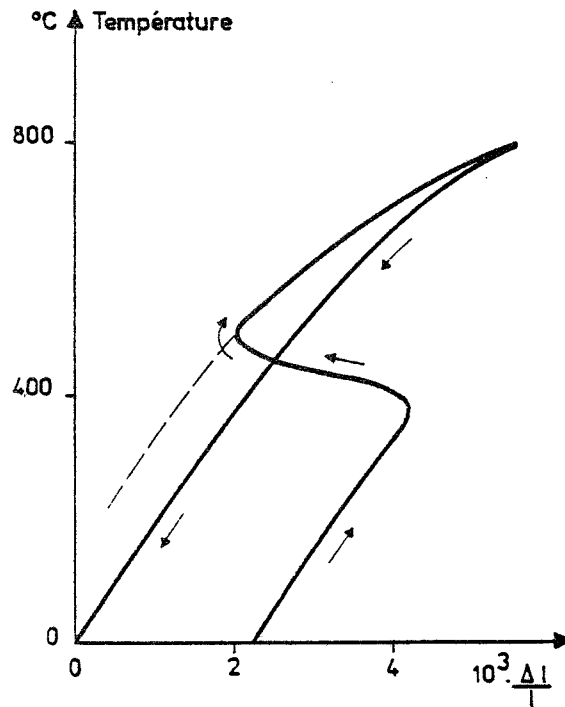


Figure 22 : Cycle dilatométrique d'un échantillon de FeAl à 46 at % Al entre 20 et 800°C après trempe depuis 1000°C.

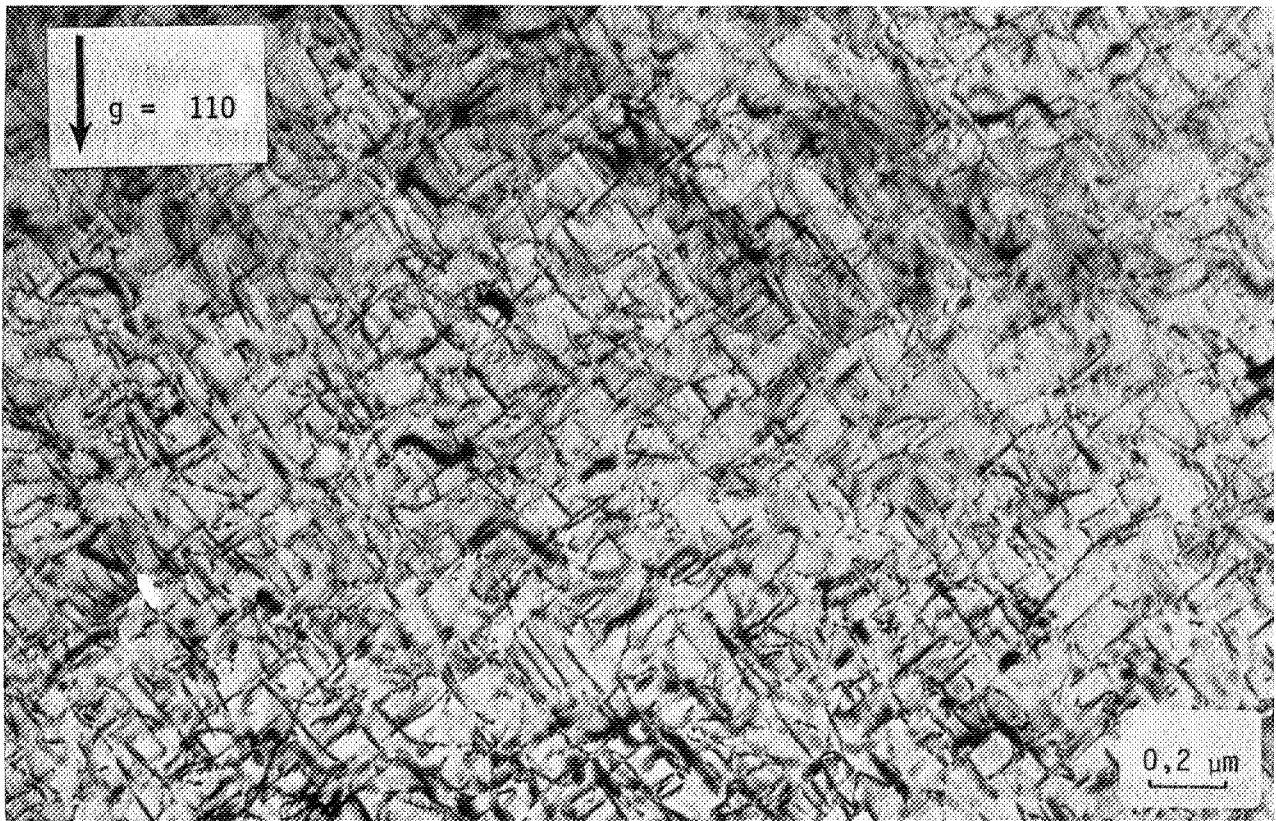


Figure 23 : Dislocations dans un alliage à 49 at % Al : échantillon trempé depuis 1000°C et revenu 24 h à 438°C.

Cet effet est également observé lors d'un refroidissement à 5°/h, de 800° à l'ambiante. Les valeurs de concentrations de lacunes résiduelles sont portées dans le tableau 6.

Tableau 6.

Vitesse de refroidissement entre 800 et 20°C	Trempe à l'huile	50°C/h	5°C/h
Concentration de lacunes retenues en 10 ⁻³	3,9 ± 0,1	3,5 ± 0,3	1,5 ± 0,2

Les résultats permettent de faire, dès à présent, les remarques suivantes :

- L'effet de trempe se fait sentir jusqu'à des vitesses de refroidissement très faibles. Il est même pratiquement impossible d'obtenir des échantillons sans lacunes thermiques, par un simple refroidissement lent. Les conséquences de cette observation seront discutées ultérieurement.
- Ces résultats sont compatibles avec l'idée généralement admise (5 à 16) que dans ces alliages ordonnés type B2, le rapport énergie de formation/énergie de migration des lacunes est très faible

2.23. OBSERVATION DES DÉFAUTS RESULTANT DE L'ELIMINATION DES LACUNES

Parallèlement, pour étayer ces observations, les défauts résultants de l'élimination ont été étudiés par microscopie électronique (76) sur des monocristaux élaborés de la même façon que pour notre étude, et ayant subi des traitement thermiques dans les mêmes conditions.

Sur les échantillons prélevés après trempe, on observe de très faibles densités de dislocations, quelle que soit la température de trempe. En particulier, après trempe au-dessus de 1000°C , il n'a pas été mis en évidence de petites boucles de dislocations comme cela a été observé par ailleurs (77). Cette observation est importante car elle permet de progresser dans l'interprétation de l'anomalie à haute température. En effet, soit aucun défaut n'est présent après trempe, et la concentration de lacunes présente un maximum, soit la trempe à partir de 1100°C n'est pas parfaitement efficace et il existe un très grand nombre de défauts de petite taille dont l'observation relève de techniques telle que la microscopie à haute résolution.

En cours de revenu, on constate qu'il se forme une densité importante de dislocations et, en fin de revenu, on peut aisément observer un type prépondérant de ce défaut (Fig. 23). Il s'agit de dislocations de direction $\langle 001 \rangle$ et de vecteur de Burgers $\langle 100 \rangle$. Elles sont analogues à celles observées par Lévy et Rieu (20) dans l'alliage à 40 at % Al ; la différence principale vient de ce que nos alliages ont de plus grandes concentrations initiales de lacunes et donc que l'on observe des densités de dislocations beaucoup plus importantes.

Après refroidissement lent, on observe une densité de dislocations particulièrement faible, et hors de proportion avec la concentration de lacunes éliminées. Cette observation conduit à penser qu'il est probable que l'élimination des lacunes se fait suivant un mécanisme différent au cours d'un refroidissement progressif à partir des températures élevées, ou au cours d'un maintien isotherme après trempe. Ce comportement différent est illustré également par la figure 22, où l'intersection vers 500°C des courbes de chauffage et de refroidissement correspond à une même longueur de l'échantillon mais à des défauts distincts : en effet, la traversée de cette zone de température entraîne une contraction rapide au chauffage (c'est-à-dire une élimination rapide des défauts présents), et une faible variation de longueur au refroidissement due à la seule variation de l'agitation

thermique (c'est-à-dire une élimination nulle ou très lente des lacunes. Ces différences proviennent vraisemblablement de ce qu'au cours d'un refroidissement lent, à chaque instant un nombre relativement faible de lacunes est éliminé, et ainsi il est possible que l'élimination s'effectue sans que se forment le ou les défauts intermédiaires, comme pendant une élimination isotherme.

2.24. CHOIX D'UN TRAITEMENT DE REFERENCE

Les observations décrites ci-dessus montrent que les traitements thermiques ont une influence considérable sur la concentration de lacunes ou la densité de dislocations dans les alliages ordonnés fer-aluminium type Cs Cl.

En particulier, avant toute étude qui fait intervenir ces défauts, il est nécessaire d'effectuer les traitements thermiques préalables appropriés sous peine de risques d'erreurs. Par exemple, il a été avancé que ces alliages présentent des lacunes de structure pour les teneurs riches en aluminium (77, 78, 79). Mais, comme ces auteurs n'ont apparemment pas pris de précaution spéciale pour le refroidissement, les ordres de grandeur qu'ils ont obtenus sont tout-à-fait compatibles avec ceux de lacunes en sursaturation.

L'ensemble des mesures d'élimination isotherme montre que pour toutes les compositions en aluminium, après une trempe à 1000°C, un revenu à 425°C suffit à éliminer les lacunes. Nous avons donc choisi ce traitement pour obtenir un état de référence dans nos alliages. Nous appellerons par la suite le traitement et l'état obtenu après ce traitement, le traitement (ou l'état) de référence, ou encore, le traitement (ou l'état) zéro.

Nous attirons l'attention sur le fait qu'à l'état de référence, l'alliage contient une très forte densité de dislocations. Mais ces dernières n'ont pas d'influence sur les expériences que nous avons effectuées, alors que les lacunes résiduelles en auraient eu. Ensuite, il est clair que lorsque nous affirmons que nous éliminons les lacunes, nous ne le faisons que dans la limite de sensibilité de nos

nos appareils, et que cet état zéro n'en est peut être pas un pour un appareil plus sensible ou lors d'expériences au cours desquelles une faible concentration de lacunes résiduelles peut intervenir.

Ce traitement zéro, s'il a donné satisfaction pour notre étude n'est effectivement pas une panacée. Par exemple, pour la mise en oeuvre de techniques plus sensibles, comme l'annihilation de positrons, il a été nécessaire d'améliorer ce traitement. Le choix a porté entre un refroidissement très lent ($10^{\circ}\text{C}/\text{jour}$) comme le proposent Okamoto et Beck (80), et les trempes et revenus. Le premier traitement ne permet pas l'élimination de toutes les lacunes, et il est apparu préférable de tremper à très haute température, et d'effectuer les revenus aux températures les plus basses possibles (76).

2.3. CONCLUSION DU DEUXIEME CHAPITRE

Nous montrons, dans cette partie, que l'on observe dans le fer-aluminium ordonné de type Cs Cl, d'importantes variations dimensionnelles que nous attribuons, comme les auteurs précédents, aux lacunes retenues par trempe. Nous observons des concentrations très grandes de ce défaut, jusque $2,2 \cdot 10^{-2}$.

Nous montrons que ces lacunes, qui se forment en température, se développent en grandes quantités dans tout le domaine B2 du fer-aluminium. Nous constatons que, à température constante, la teneur en aluminium influe notablement sur la concentration de lacunes. Ces deux quantités varient dans le même sens dans tout le domaine B2 sans que l'on observe d'extremum à la stoechiométrie, et la concentration de lacunes augmente d'autant plus rapidement que la teneur en aluminium est forte.

D'autre part, la concentration de lacunes trempées présente, à toute teneur en aluminium, un maximum en fonction de la température de trempe. Ce maximum correspond à une anomalie de la concentration de lacunes en équilibre thermique

sans qu'il soit possible de donner actuellement la forme précise de cette anomalie. La température de cette anomalie est approximativement indépendante de la concentration en aluminium, et égale à 1000°C, température à laquelle tous les alliages étudiés sont partiellement désordonnés.

CHAPITRE 3

OBSERVATION DIRECTE DES LACUNES

3.1. METHODE EXPERIMENTALE

3.11. CHOIX DE LA METHODE

Nous avons observé des lacunes par microscopie ionique à champ (81). En effet, la résolution atomique de cet appareil en fait un excellent moyen d'investigation des défauts ponctuels. Cette technique peut, dans certains cas, se montrer plus puissante que les autres moyens d'investigation pour trois raisons principales :

- D'une part, elle permet, du fait de l'observation directe, d'observer le type de défaut présent : lacune (82, 83), bilacune, autointerstitiel (84), impureté en position interstitielle.... Eventuellement, elle permet de déceler la présence simultanée de plusieurs types de défauts.
- D'autre part, elle permet de faire des mesures absolues dans le sens où la grandeur obtenue est directement la concentration en défauts, par opposition

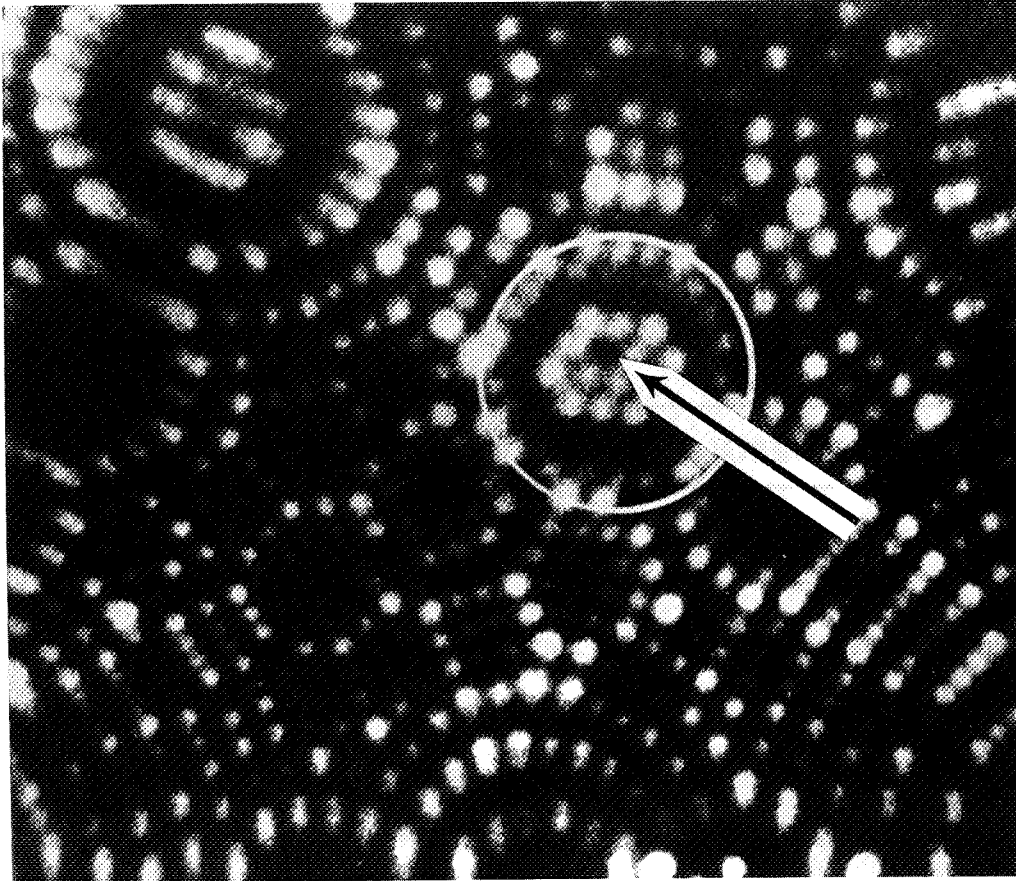


Figure 24 : Image par microscopie ionique à champ d'une pointe d'irridium.
Contraste d'une lacune à l'intérieur d'un plan (420) (d'après
T.E. PAGE et B. RALPH (86)).

à des techniques telles que la résistivité, où les grandeurs mesurées, pour être converties en concentrations de défauts, nécessitent un étalonnage. Cet étalonnage ne peut d'ailleurs pas être toujours effectué.

- Enfin, elle permet de se faire une idée de l'interaction entre défauts, car on peut, par exemple, observer les bilacunes.

Mais cette technique présente un certain nombre de limitations et de difficultés dès que l'on veut faire une estimation quantitative de la teneur en défauts, et il est nécessaire de les exposer avant toute description des résultats.

On trouvera en annexe quelques rappels sur le microscope ionique à champ, rappels destinés à faciliter la compréhension du texte ci-dessous.

3.12. POSSIBILITES DU MICROSCOPE IONIQUE A CHAMP

3.121. Observation des lacunes

La première observation des lacunes a été effectuée par Müller en 1959 (85). Il l'a réalisée sur le platine en comptant les atomes et lacunes de 71 plans {210} successifs. Mais ces travaux ont été récemment remis en cause, car il a été reconnu que l'on peut relever une grande concentration d'artefacts dans ces plans.

En effet, bien que le contraste des lacunes soit particulièrement simple, le point image de l'atome est manquant (Fig. 24); la détermination de leur concentration est difficile car un grand nombre de lacunes est créé à l'intérieur même du microscope, sous l'effet du champ. Une observation faite sans précautions peut conduire à trouver des concentrations de lacunes supérieures d'un ou plusieurs ordres

de grandeur à celles qui existent.

Page et Ralph ont essayé de cerner les différents paramètres qui permettent de contrôler ou modifier la présence d'artefacts sur l'échantillon (86). On peut les classer en deux catégories : les paramètres que l'on peut contrôler, et ceux sur lesquels on n'a pas d'action, mais dont il faut tenir compte.

Tout d'abord, il apparaît que le nombre de lacunes observées dépend du type de plan sur lequel est fait le comptage. D'une part, si ce plan est dans une région de la surface où le champ est plus important, on dénombrera plus de lacunes que dans une région plus sombre, c'est-à-dire de champ plus faible. D'autre part, pour des plans d'indices différents, situés dans des régions de même contraste, on observera des concentrations de lacunes différentes. Page et Ralph attribuent cette différence à la coordination des atomes de surface ; en effet, dans l'irridium, ces auteurs ont trouvé plus de lacunes sur les plans {420} que sur les plans {110} et ils expliquent ce phénomène par la plus grande densité atomique des plans {110}.

Ensuite, les paramètres mentionnés par ces auteurs et sur lesquels on peut avoir une influence sont les suivants :

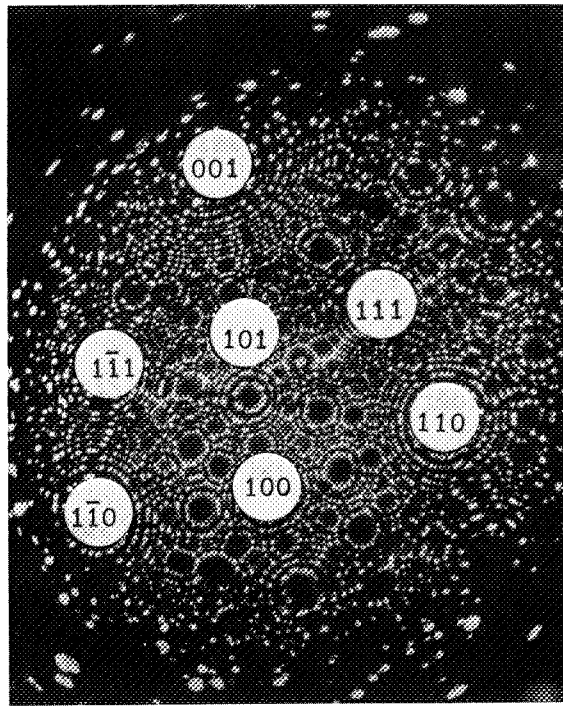
- La température de la pointe : on observe d'autant moins de lacunes que l'échantillon est froid.
- La composition, la pression et la pureté du gaz image. La pureté du gaz dans l'enceinte dépend également du vide préliminaire que l'on peut obtenir et de sa nature qui varie suivant la technique de pompage.
- Le diamètre de la pointe et son orientation.

Enfin, dans certains cas, notamment en utilisant de l'argon comme gaz image, on observe la formation dynamique et la migration d'une lacune au potentiel

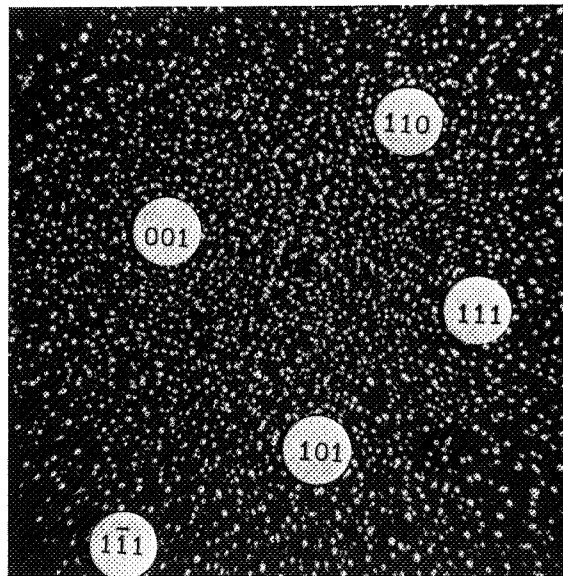
dè meilleure image (87). Mais c'est un fait assez rare, et usuellement, la lacune ne se forme qu'au potentiel d'évaporation, et, dans la plupart des cas, elle est déjà présente à la première observation du plan à sa plus grande taille, et reste sur le même site.

Il résulte des considérations précédentes qu'il est impossible d'atteindre la concentration absolue de lacunes par microscopie ionique à champ. Par contre, il est possible de mesurer la différence de teneurs en lacunes entre un état de référence et un état traité, que ce soit une trempe, une irradiation ou tout autre traitement. Bien entendu, il convient de faire en sorte que la concentration d'artefacts soit la même dans les échantillons traités et de référence. Il est donc nécessaire de maintenir constants les paramètres sur lesquels on a une influence, et d'effectuer des observations sur des plans de même indice, dans des régions de même valeur du champ.

Berger, Seidman et Balluffi obtiennent un résultat remarquable par cette méthode (82). Les observations préliminaires sur des échantillons recuits ont permis de localiser les plans sur lesquels le niveau de lacunes créées par le microscope est le plus faible. Ensuite, l'observation et le comptage des défauts dans des échantillons trempés depuis 1700°C, permet de conclure par différence avec les pourcentages obtenus sur les échantillons recuits que les bilacunes sont en faible proportion devant les lacunes. Ils trouvent une concentration de monolacunes de $2,64 \cdot 10^{-4}$. On voit à cette occasion l'intérêt de la microscopie ionique à champ (mise en évidence des défauts présents, et détermination précise de la concentration), bien qu'elle soit longue de mise en oeuvre et de dépouillement (près de 10^6 sites ont été observés un par un dans le cas cité).



a - Alliage ordonné



b - Alliage désordonné in-situ

Figure 25 : Image de l'alliage PtCo équiatomique
(d'après E.W. MUELLER, T.T. TSONG (88)).

3.122. Observation des alliages ordonnés en général

Les solutions solides désordonnées et concentrées forment des images où les plans cristallographiques sont très imparfaitement développés (88). Tout au plus peut-on identifier les pôles de plus bas indice. Au contraire, les alliages ordonnés permettent d'obtenir des images parfaitement développées. Par exemple, la figure 25 montre des images de l'alliage platine cobalt ordonné (a) et désordonné in situ (b).

Toutefois, et nous trouvons là une importante limitation de cette technique, généralement seul un type d'atome est imagé. Une façon de s'en rendre compte consiste à calculer le rayon local de la pointe en utilisant la formule suivante, due à Drechsler et Wolf (89) :

$$R = \frac{n S}{1 - \cos \gamma} \quad (6)$$

où R est le rayon moyen de la pointe entre deux pôles qui ont un écart angulaire γ , n est le nombre d'anneaux d'un de ces pôles, comptés entre le centre de ce pôle et le deuxième pôle (Fig. 26). Ces anneaux correspondent à des contours topographiques d'élévation égale à S. Pour les pôles formés de plans qui contiennent les deux types d'atomes, la valeur de S est la même, que ce soient les deux types d'atomes ou un seul qui donnent un image (Fig. 27a). Il est possible de calculer le rayon local à partir de ce genre de pôle. Pour les pôles formés d'une succession de plans qui contiennent alternativement un type d'atome puis un autre, la valeur de S est différente suivant que deux types d'atomes ou un seul donnent une image (Fig. 27 b et c). On calcule le rayon local dans les deux hypothèses. La comparaison avec les pôles où il n'y a pas ambiguïté permet de déterminer si tous les atomes sont visibles.

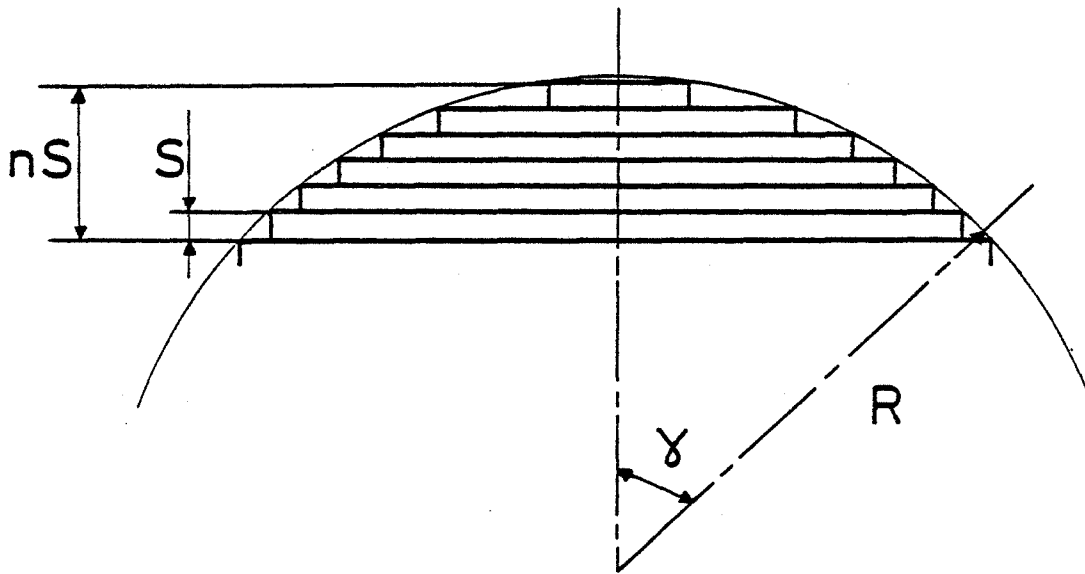


Figure 26 : Calcul du rayon de courbure d'une pointe à partir des anneaux d'un pôle d'indice connu.

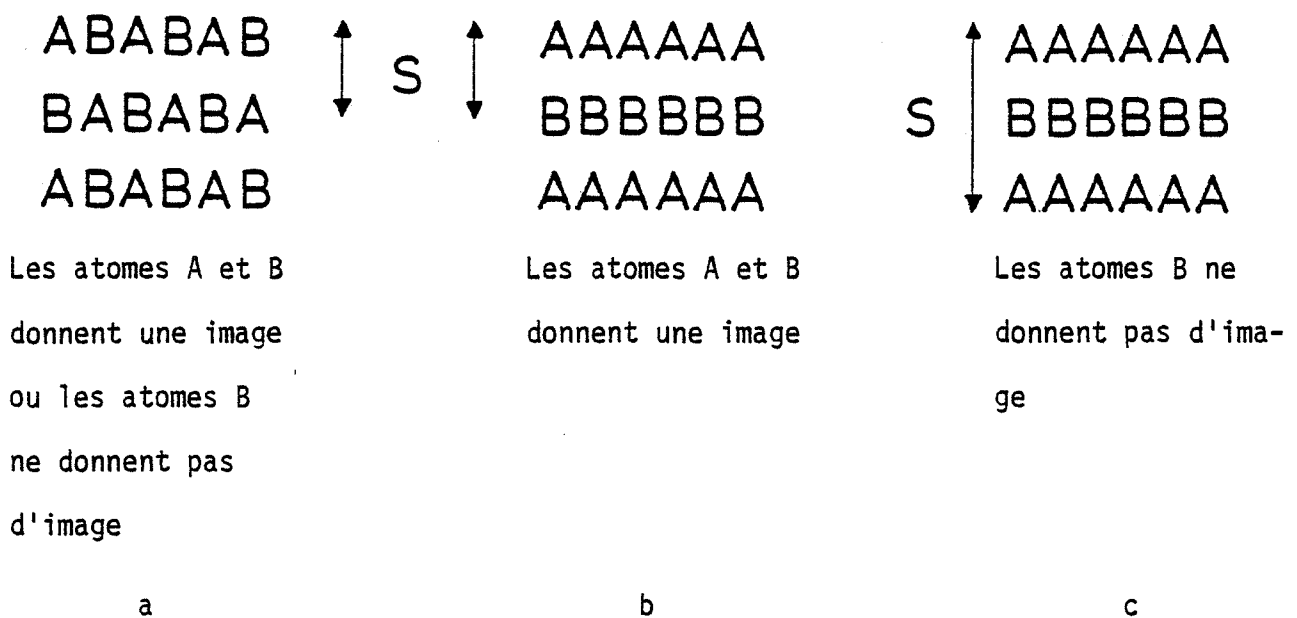


Figure 27 : Représentation de la distance S séparant des plans visibles par microscopie ionique suivant qu'un ou deux types d'atome donnent une image.

Par exemple, dans un alliage B2, les pôles $\{h\ k\ l\}$ tels que $h + k + l$ est pair sont formés de plans qui contiennent les deux types d'atomes ; et les pôles tels que $h + k + l$ est impair sont formés de plans qui ne contiennent qu'un type d'atomes. Il a été montré que, dans plusieurs alliages B2, un seul type d'atome donne une image (90).

Dans les alliages ordonnés où les sous-réseaux ne sont pas identiques à une translation près, l'examen de la prééminence des pôles permet généralement d'identifier le type d'atome qui donne une image (91). Dans le cas contraire (structure B2 par exemple) le spectromètre à temps de vol (92 à 95) permet de lever l'ambiguïté.

3.123. L'observation des lacunes dans les alliages ordonnés

Il résulte des observations exposées précédemment que l'étude des défauts ponctuels dans les alliages ordonnés est limitée à quelques cas particuliers.

En ce qui concerne l'étude des défauts de structure, les atomes d'antistructure, donneront soit le contraste de l'atome manquant si ce type d'atome ne donne pas d'image, soit un point brillant en-dehors du réseau dans le cas contraire (90, 96, 97). Du fait des lacunes créées par le champ dans le microscope, il n'est possible de poursuivre les observations de l'écart à la stoechiométrie que dans le cas où le défaut est l'atome d'antistructure et que ce type d'atome donne une image. Les autres cas, atome d'antistructure qui ne donne pas d'image et lacune de structure ne pourront pas être exploités par cette technique, faute de pouvoir se reporter à un état de référence.

En ce qui concerne les lacunes créées par un traitement particulier (maintien en température et trempe, irradiation...) seuls les atomes manquants sur le sous-réseau des atomes qui donnent une image pourront être dénombrés. De plus, nous soulignons que ce nombre de sites donnant le contraste de l'atome manquant regroupe les nombres de lacunes créées par le traitement en question,

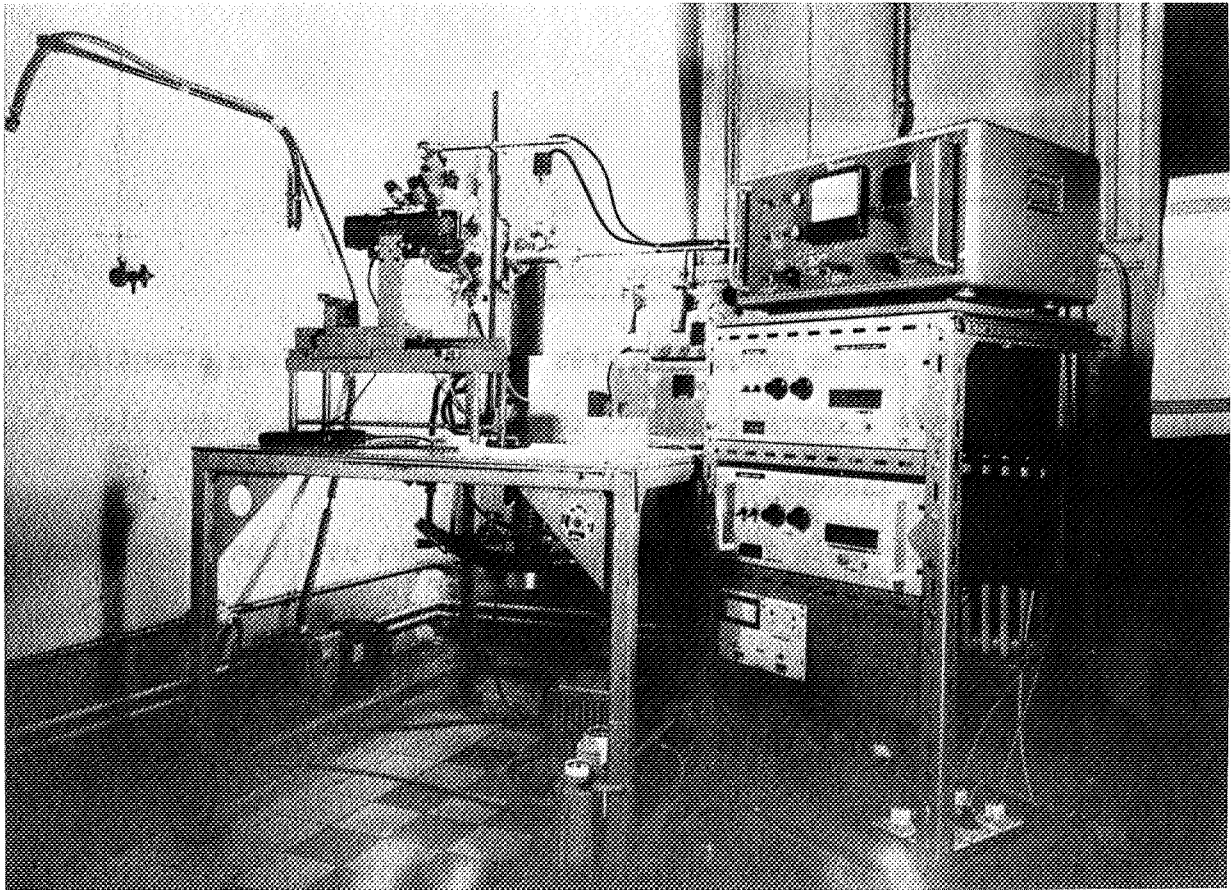


Figure 28 : Vue générale du microscope ionique à champ.

de lacunes créées par le champ électrique, et d'atomes d'antistructure qui ne donnent pas d'image. Donc, pour mener à bien une étude, il est nécessaire de disposer d'échantillons dans les états traités et de référence, dont les densités d'atomes d'antistructure sont identiques ou dont la différence de ces nombres peut être connue. De plus, il faut prendre les précautions générales qui tendent à conserver égales les concentrations de lacunes créées par le microscope afin d'éliminer leur effet.

3.2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

3.21. DESCRIPTION DU MICROSCOPE IONIQUE A CHAMP

Ce microscope est de conception très classique, mais une attention plus particulière a été portée à certains points du montage de façon à contrôler plus facilement la densité de lacunes créées par le champ.

En ce qui concerne la pureté du gaz image, nous utilisons un microscope métallique (Fig. 28). Avec une pompe à diffusion et des pièges à azote liquide, un vide de $2 \cdot 10^{-8}$ Torr est obtenu au bout de 24 heures de pompage, le microscope étant froid. Les images sont obtenues avec du néon de pureté 99,999 %, sous une pression de $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

En ce qui concerne le refroidissement de la pointe, il s'est avéré nécessaire, pour la stabilité et la définition de l'image, d'opérer à une température inférieure à celle de l'azote liquide. Dans ce but, la partie support et refroidissement de l'échantillon, qui était en verre, a été modifiée. Nous avons fait construire une pièce (Fig. 29), composée de deux vases concentriques, l'un destiné à contenir de l'azote liquide, l'autre conçu pour être refroidi par le l'hélium. Ce dernier récipient est constitué d'une paroi dont l'épaisseur est de 2/10 mm, afin de réduire les pertes par conduction entre la partie inférieure et la partie supérieure. L'hélium a une faible chaleur de vaporisation, mais une importante capacité

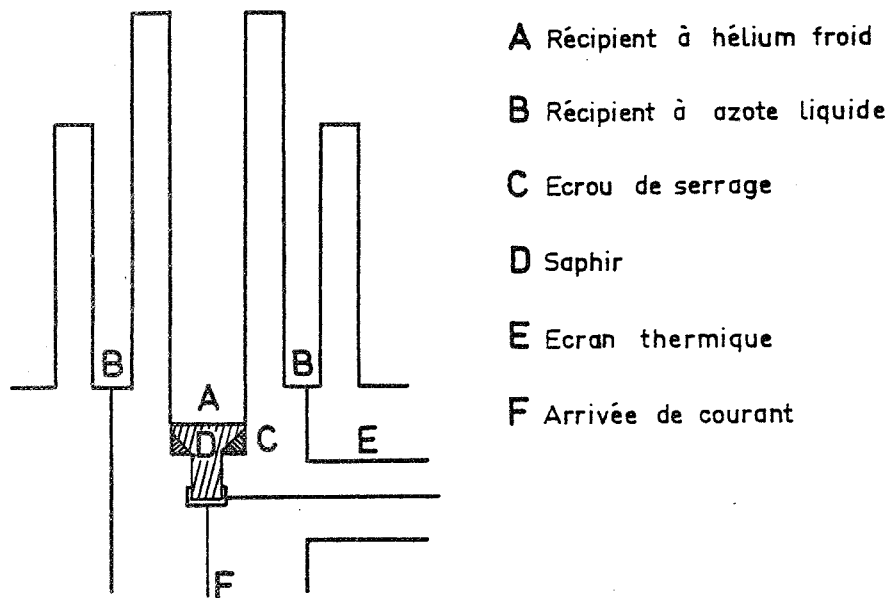
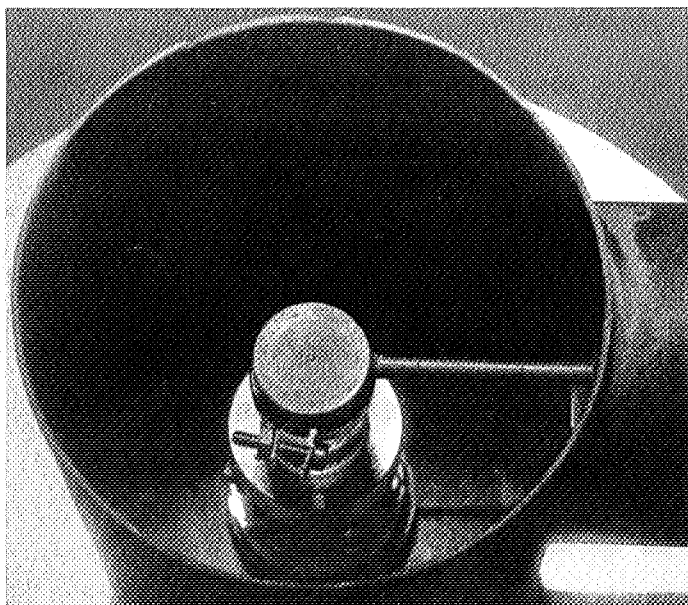
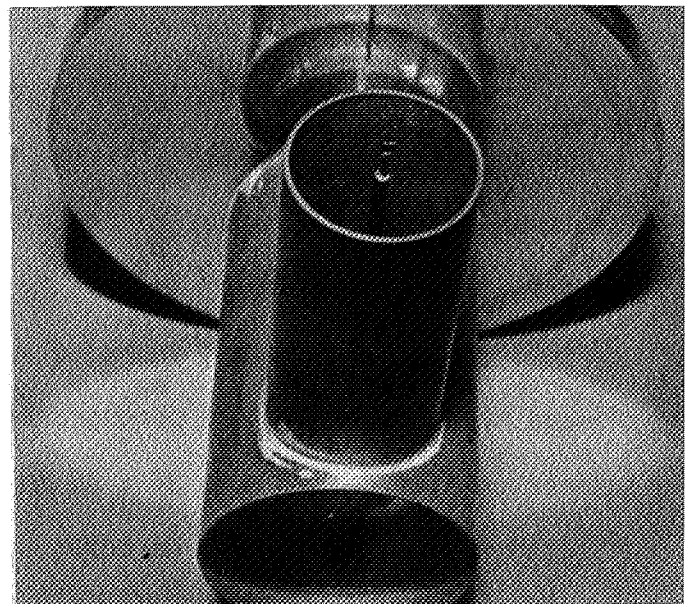


Figure 29 : Schéma du support de la pointe.



a



b

Figure 30 : Vue du support de la pointe.

a : liaison entre le récipient à hélium froid et la pointe;
b : extrémité de la tige et tube support de l'échantillon.

- calorifique. Nous avons donc réalisé une circulation de ce gaz à une température proche de 4°K dans le vase intérieur, à partir d'une surpression dans le container d'hélium liquide, surpression réalisée par l'échauffement d'une petite résistance. Compte tenu des différentes pertes thermiques, la température a été estimée être de l'ordre de 20°K, en consommant une puissance d'environ 1 à 1,5 W pour le refroidissement. Nous avons remarqué que la température était stable et reproductible. La température de travail est obtenue en 20 mn environ, et elle est ajustée en agissant sur la tension aux bornes de la résistance.

L'échantillon est fixé sur une tige de cuivre de façon à respecter la géométrie du montage précédent (Fig. 29 et 30). La tige et le récipient intérieurs sont reliés par un saphir monocristallin (fourni par la Compagnie Générale d'Electricité, centre de Marcoussis) qui est dans cette gamme de température, un isolant électrique et un bon conducteur thermique. La liaison mécanique entre le saphir et le vase est assurée par un serrage conique avec un écrou en laiton, et entre la tige et le saphir par un collier de serrage en acier inoxydable.

Bien que la géométrie de ce montage soit assez peu orthodoxe, nous avons obtenu un fonctionnement satisfaisant tant du point de vue échanges thermiques que tenue mécanique lors des contractions et dilatations au cours des refroidissements et réchauffages.

Le microscope est pourvu d'une galette de microcanaux amplificatrice d'image. Les images ont été photographiées à l'aide d'un appareil pouvant emmagasiner un film de 200 vues 24 x 36 mm. Avec un film Kodak tri X (400 ASA), nous effectuons des clichés avec un temps de pose de 10 secondes.

3.22. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont préparés en portant une attention particulière aux impératifs suivants :

- a) Les pointes doivent avoir les mêmes compositions

chimiques que les échantillons dilatométriques.

b) Elles doivent subir des traitements thermiques identiques à ceux des échantillons dilatométriques, notamment en ce qui concerne les vitesses de trempe.

c) Nous avons montré qu'il est nécessaire de posséder des échantillons dans un état de référence connu.

d) Pour une même teneur en aluminium, les pointes traitées et à l'état de référence doivent avoir une même orientation cristallographique et un même rayon.

e) Pour améliorer la statistique du comptage, on a intérêt à faire des observations sur des échantillons contenant les plus grandes densités de lacunes que l'on puisse retenir par trempe, c'est-à-dire trempées depuis 1000°C.

L'état de référence a été défini au chapitre II et nous discuterons ultérieurement la répartition des divers constituants atomiques sur les sous-réseaux du fer et de l'aluminium.

Afin de satisfaire les conditions a, b et d, les traitements thermiques, trempe à 1000°C et revenu 24 h à 425°C sont effectués sur des barreaux de dimensions sensiblement égales à celles des échantillons dilatométriques, et prélevés dans les mêmes monocristaux.

Pour éviter tout écrouissage, nous prélevons par sciage électrolytique (57, 98), dans ces barreaux traités thermiquement, des aiguilles de section triangulaire d'environ 2 à 4 dixièmes de millimètre de côté. Tous les découpages sont effectués de telle sorte que l'axe des aiguilles coïncide avec une direction $\langle 100 \rangle$. Elles sont coupées en bâtonnets de 8 mm de long environ, et soudées par point sur

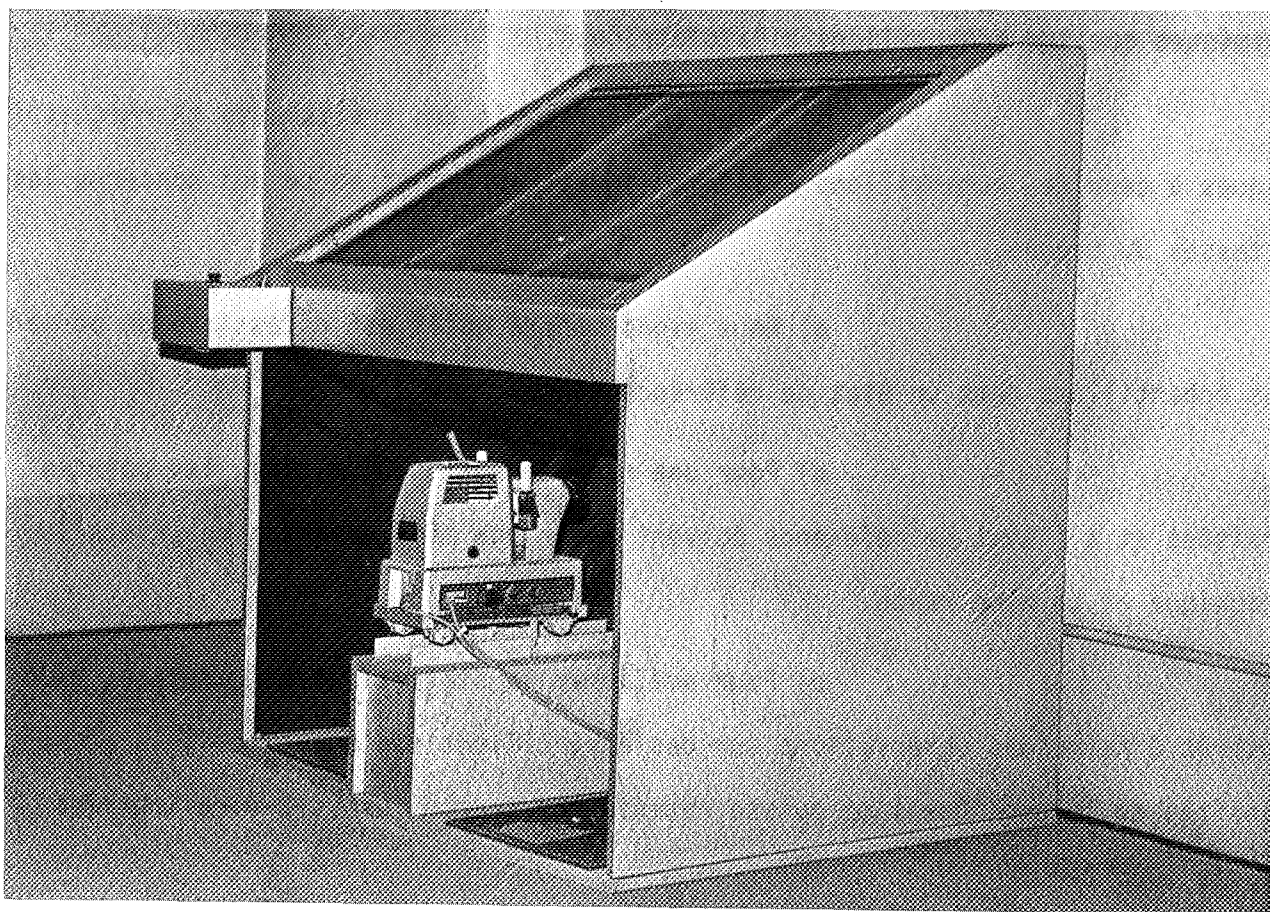


Figure 31 : Dispositif d'observation des photographies.

une extrémitée écrasée d'un tube de nickel de 5 mm de long et de 1/10 mm d'épaisseur.

Une striction, portant l'épaisseur minimale du bâtonnet à quelques centièmes de millimètre est réalisée en enduisant de laque l'extrémité non soudée (Fig. 30), et en réalisant une attaque dans un bain de :

95 % d'acide perchlorique

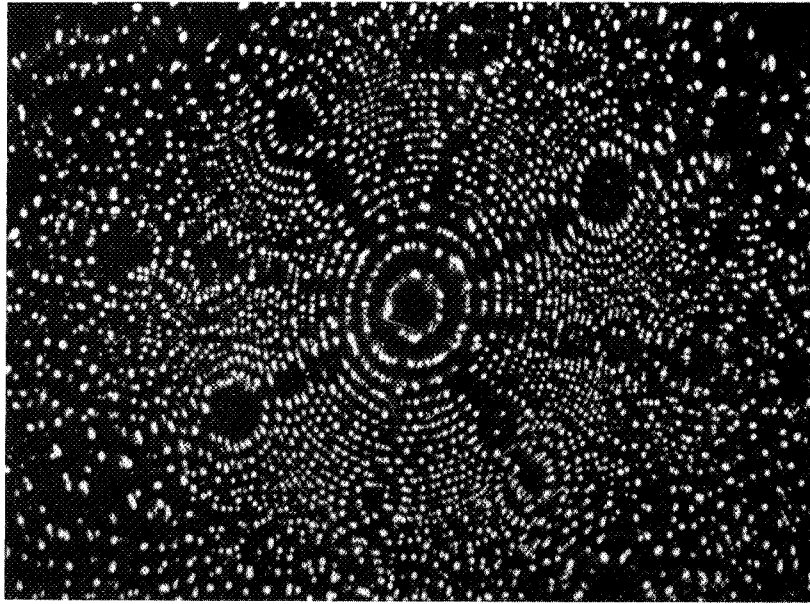
5 % d'acide acétique

sous une tension variant de 35 V en début d'attaque à 15 V en fin. A cette étape de préparation, il est nécessaire de prendre garde à ne pas créer de déformation plastique à la striction ; à cet égard, il est possible d'alléger la partie inférieure de la pointe en dissolvant la laque dès que la striction est bien formée.

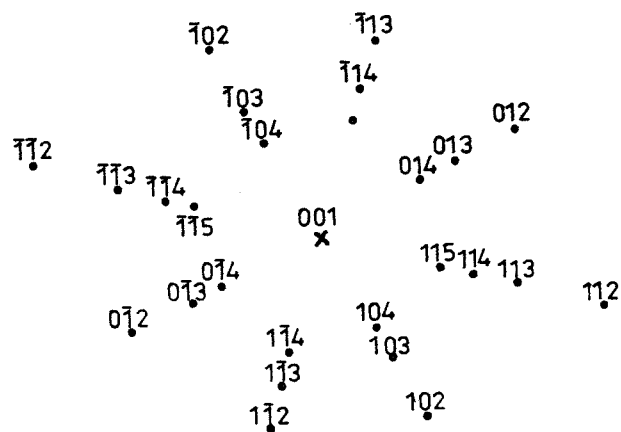
La pointe, dont l'ordre de grandeur du rayon doit être de 50 nm, est formée par polissage électrolytique de ce bâtonnet dans le bain acide perchlorique butylcellosolve, sous une tension de 14 V. Dans ces conditions, le polissage est très lent, et lorsque la partie du bâtonnet situé sous la striction se détache, il est certes nécessaire d'interrompre très rapidement le polissage, mais cette coupure peut être faite manuellement. La pointe est prête après rinçage à l'acétone.

Bien que fabriquée à partir d'un bâtonnet de section triangulaire, la pointe présente une symétrie de révolution. Ceci est dû, lors de l'attaque et du polissage, à l'enlèvement préférentiel du métal aux endroits où le rayon de courbure de la surface est le plus faible. Ainsi, aucune aspérité n'est décelable, par microscopie optique ou microscopie ionique.

Afin de s'assurer que toutes les pointes de même composition possèdent un rayon comparable, elles font l'objet d'une sélection préalable. Nous choisissons celles qui présentent une finesse suffisante de façon que les évaporations successives ne fassent pas augmenter sensiblement le rayon. De plus, pour chaque composition, nous sélectionnons des pointes ayant sensiblement le même rayon, c'est-à-



a - Micrographie FeAl à 49,5 at % Al. Refroidi à l'hélium. Gaz image Ne.
Potentiel de la pointe 9 kV.



b - Indexation de la pointe.

Figure 32 : Image d'une pointe de FeAl de structure B2.

dire ayant sensiblement le même potentiel de meilleure image. Le tableau 7 indique, pour chaque composition, les valeurs extrêmes entre lesquelles les échantillons ont été observés.

Tableau 7.

Composition en at % Al	46	49,5	51
Potentiel de meilleure image en kV	12 à 14	9 à 11	11 à 13

3.23. MOYENS DE DEPOUILLEMENT DES CLICHES

Le dépouillement des photographies est un long travail. Il s'est en effet avéré nécessaire d'observer un par un environ 8000 clichés.

Dans un premier temps, pour l'alliage à 46 at % d'aluminium, nous avons tiré ces clichés au format 18 x 18 cm en prenant particulièrement soin de conserver constantes les conditions de développement.

Par la suite, nous avons fait construire une visionneuse permettant l'observation directe des négatifs. Cet appareil se compose d'un projecteur muni d'un d'un objectif grand angulaire de qualité, d'un miroir formé d'une plaque de verre aluminisée sur sa surface extérieure, et enfin d'une toile translucide de bon piqué conservant le contraste (Fig. 31).

3.3. ANALYSE DES IMAGES OBTENUES ET DEPOUILLEMENT

3.31. ETUDE DU CONTRASTE

La figure 32 représente l'image caractéristique d'une pointe de fer-aluminium de structure B2. La symétrie d'ordre 4 de la photographie montre que la pointe est bien orientée, le pôle (100) étant au centre.

Nous avons vu que généralement seul un type d'atome donne une image. Nous pouvons observer ce phénomène sur la photographie en calculant le rayon de la pointe

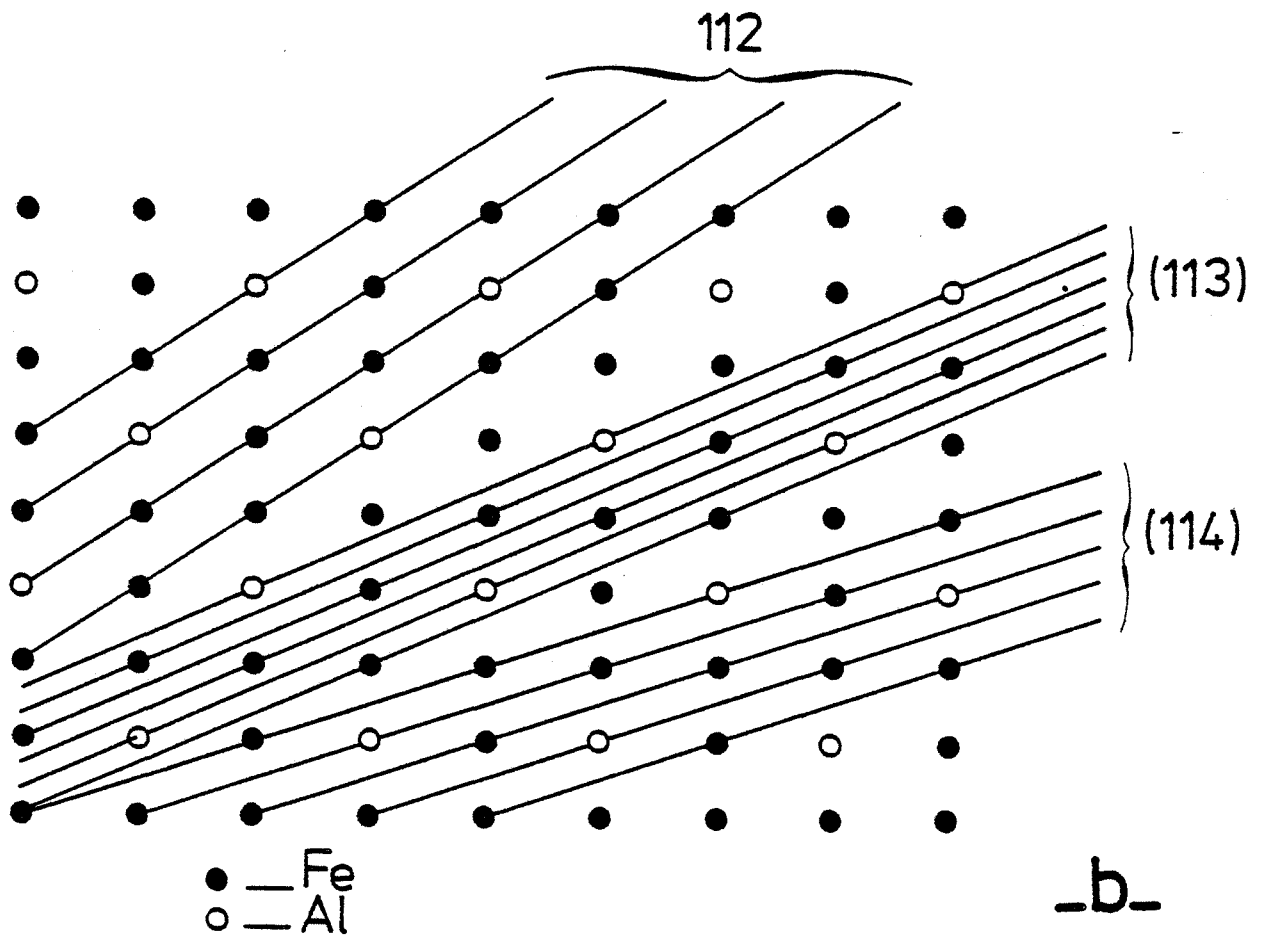
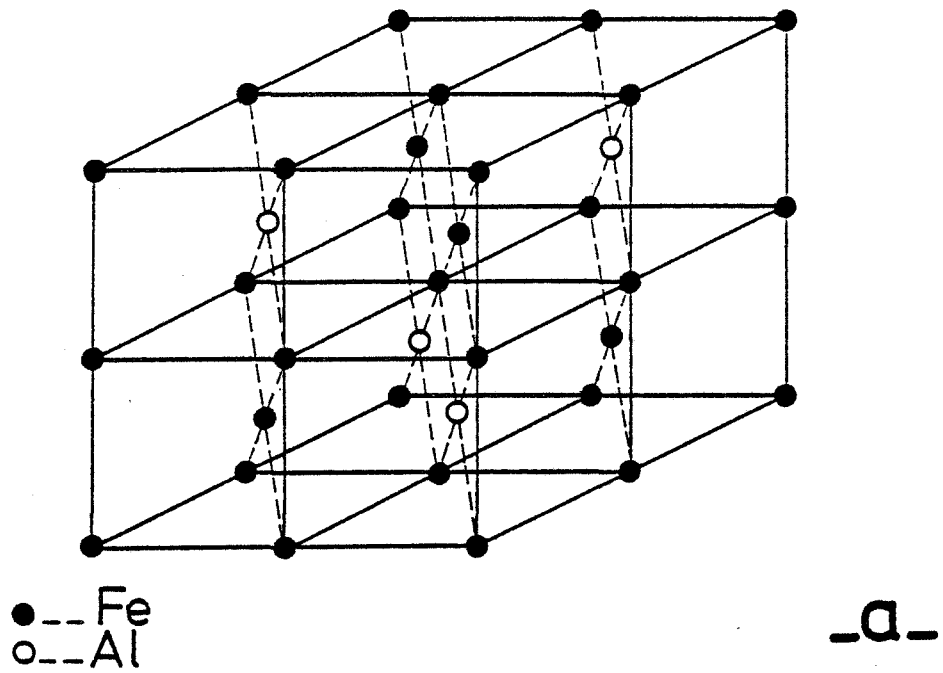


Figure 33 : Alliage Fe_3Al de structure DO_3

a - Structure DO_3

b - Projection sur un plan $(1\bar{1}0)$ des atomes

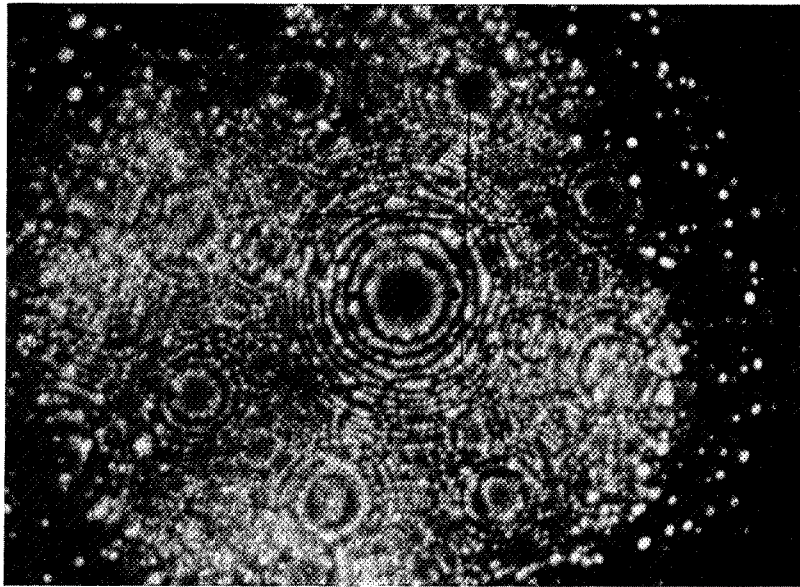
Fe_3Al et des plans (112), (113) et (114).

par la méthode décrite au paragraphe 3.122. Nous pouvons calculer le rayon moyen entre les pôles (013) et (012), en comptant les anneaux concentriques du pôle [013]. Pour cette détermination, il n'est pas nécessaire de faire l'hypothèse sur le fait que les deux types d'atomes donnent une image, car tous ces plans contiennent des atomes Fe et Al, et donc chaque plan donne une image. Chaque anneau représente donc les "courbes de niveau" de plans séparés de $0,29/\sqrt{10}$ nm. Nous observons cinq anneaux, donc $R = 46$ nm. Effectuons la même opération entre les pôles [002] et [012] en comptant les anneaux concentriques du pôle (002). Dans cette détermination, deux possibilités se présentent. Premièrement, les deux types d'atomes s'imagent et l'élévation entre les anneaux concentriques est égale à un demi-cube élémentaire, soit 0,145 nm. Le rayon ainsi calculé est égal à 22 nm. Deuxièmement, un seul type d'atome s'image, donc un plan sur deux donne une image ; le rayon moyen est $R = 44$ nm. En comparant les rayons obtenus dans les deux hypothèses, au premier résultat, il est possible de conclure que seul un type d'atome s'image.

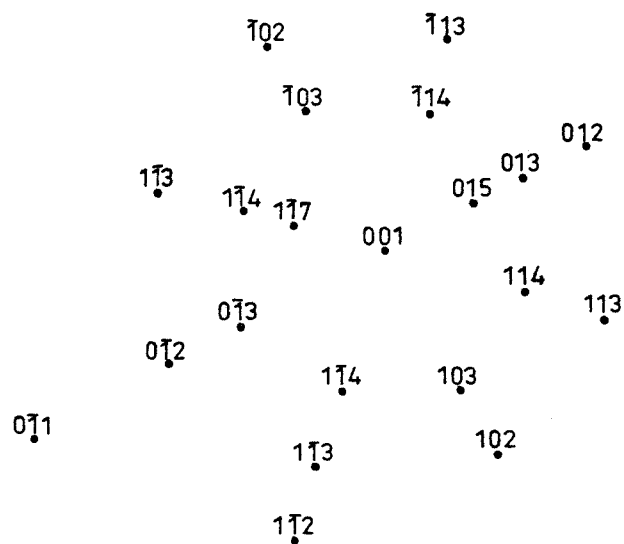
En conséquence, on ne peut observer qu'un sous-réseau et il est donc impossible de détecter des bilacunes. En effet, une bilacune, dans la structure B2, est composée de l'absence d'un atome sur chacun des sous-réseaux.

Il est impossible de préciser le type d'atome qui donne une image pour une simple observation de l'alliage dans la structure B2, car les atomes de fer et d'aluminium sont alors situés sur des sites qui ne diffèrent l'un de l'autre que par une translation $1/2 \langle 111 \rangle$. Nous avons donc examiné un alliage proche de la composition Fe_3Al et cristallisant dans le système DO_3 , en suivant une méthode analogue à celle de Taunt, Sinclair et Ralph. La figure 33 montre le réseau cristallin de ce système et la projection des deux types d'atomes sur un plan (1 $\bar{1}$ 0). Cette projection va permettre de visualiser les équidistances entre plans de type (11n).

Dans l'hypothèse où l'aluminium donne une image, l'équidistance des plans (113) est supérieure à celle des plans (112) et (114). Au contraire, si le fer



a - Micrographie de FeAl à 25 at % Al. Refroidi à l'azote. Gaz image Ne.



b - Indexation de la pointe.

Figure 34 : Image d'une pointe de FeAl de structure DO_3 .

donne une image, l'équidistance des plans (112) et (114) reste inchangée, par contre, la distance entre plans (113) peut prendre deux valeurs distinctes du fait de l'alternance de trois plans composés uniquement d'atomes de fer, pour un plan formé d'atomes d'aluminium. Le tableau 8 rassemble des valeurs des distances entre plans imagés dans les deux hypothèses.

Tableau 8.

Atomes donnant une image \ Plans	$\bar{1}12$	113	$\bar{1}\bar{1}4$
Al	0,118 nm	0,176 nm	0,068 nm
Fe	0,118 nm	1 intervalle de 0,088 nm pour 2 intervalles de 0,044 nm	0,068 nm

Un pôle est d'autant plus proéminent que l'équidistance entre plans de ce pôle est plus importante. Donc, dans l'hypothèse de l'aluminium qui donne une image, les pôles (113) doivent être nettement plus importants que les pôles (112) et (114). La figure 34 montre une image de Fe_3Al et son indexation ; les pôles (113) n'apparaissent pas plus nettement que les pôles (112) ou (114). Nous concluons donc que le fer est le type d'atome qui donne une image. Ce résultat est à rapprocher de l'observation de l'alliage Ni_3Al (91) où il a été montré que le nickel s'imagine.

Les conséquences immédiates de cette observation sont que seules les lacunes du sous-réseau fer pourront faire l'objet d'une observation directe, et que les atomes d'aluminium placés sur les sites du fer donnent le même contraste qu'une lacune.

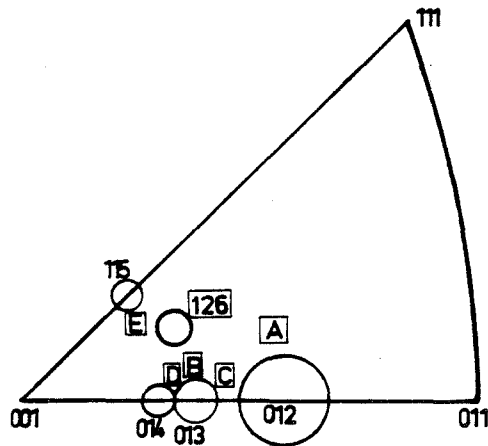
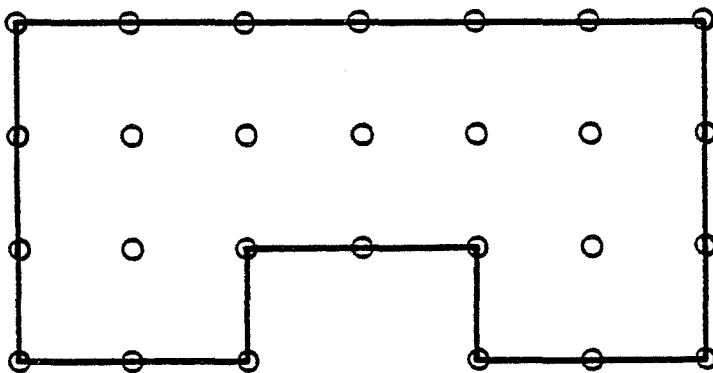


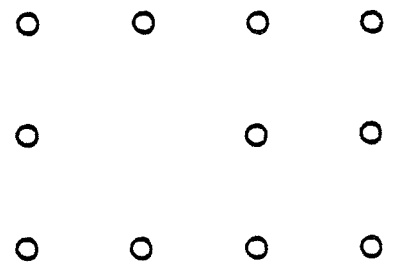
Figure 35 : Zones d'observation des lacunes (repérées par un encadré).



7 sites atomiques comptés à l'intérieur de
la chaîne continue d'atomes formant la
frontière.

Pas de lacunes

- a -



2 sites atomiques

1 lacune

- b -

Figure 36 : Forme des configurations géométriques.

3.32. CHOIX DES EMPLACEMENTS D'OBSERVATION

Dans les conditions expérimentales que nous utilisons (température, pureté du gaz, régulation de tension) la résolution du microscope est approximativement égale à la distance interatomique dans la direction $\langle 110 \rangle$, de sorte que le déroulement des sites atomiques est impossible sur les plans $\{01n\}$ et hasardeux sur les plans $\{11n\}$.

Les régions d'observation privilégiées nous étant interdites, nous effectuons les comptages dans des régions de moins grande densité atomique, mais nous fixons les règles suivantes afin de garantir la validité des résultats. Nous observons les régions adjacentes de ces plans de bas indices (Fig. 35), et nous effectuons les comptages uniquement lorsqu'une configuration géométrique bien définie des atomes est visible. Nous appelons configuration géométrique bien définie, un groupement d'atomes qui présente les caractéristiques suivantes :

- a) Les atomes sont groupés le long de contours géométriques simples (segment de droite, arc de cercle).
- b) Elle doit être suffisamment étendue pour que l'on puisse définir une frontière qui entoure parfaitement les atomes intérieurs.
- c) Pour éviter toute ambiguïté, les sites atomiques de la frontière ne sont pas pris en considération, car il est impossible de savoir si le site vacant est une lacune ou si la frontière a la forme particulière représentée figure 36 a.
- d) La plus petite région prise en considération doit contenir deux sites à l'intérieur de la frontière, comme il est montré figure 36 b.

Il est clair que la concentration de lacunes retenues par trempe est homogène dans tout l'échantillon, nous avons donc vérifié qu'il n'y avait pas de variations de comptage de ces lacunes entre les régions observées, afin de s'assurer

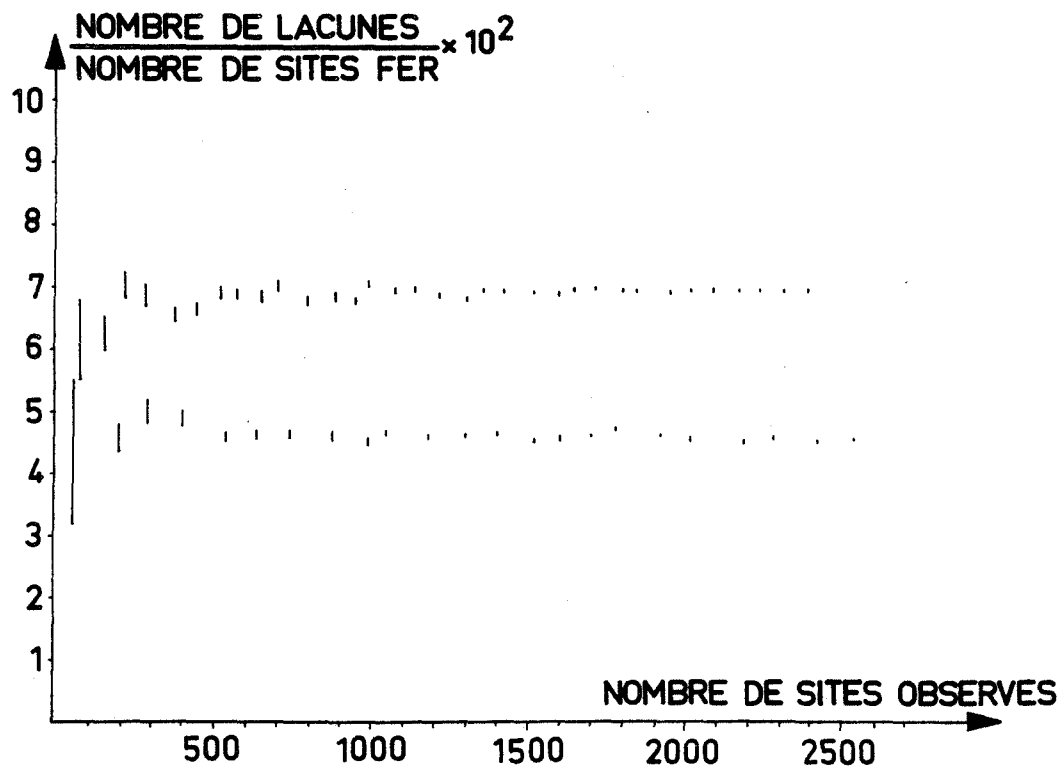


Figure 37 : Concentration moyenne de lacunes, de l'alliage à 49,5 at % Al, dans les échantillons trempé et trempé-revenu.

que les précautions décrites dans les paragraphes précédents, pour s'affranchir des lacunes créées par le microscope, sont satisfaisantes. Il est certain que cette vérification n'est pas suffisante pour s'assurer de façon absolue que les lacunes créées par le champ électrique n'ont pas été prises en compte, mais c'est la seule qui puisse être effectuée. Elle est également un moyen de contrôler que ce dépouillement, qui demande une quantité énorme de lecture d'informations par l'expérimentateur, n'est pas modifié par une intervention trop "volontariste" dans le sens de résultats attendus, en attribuant trop de lacunes à un type de plan.

3.33. METHODE DE COMPTAGE

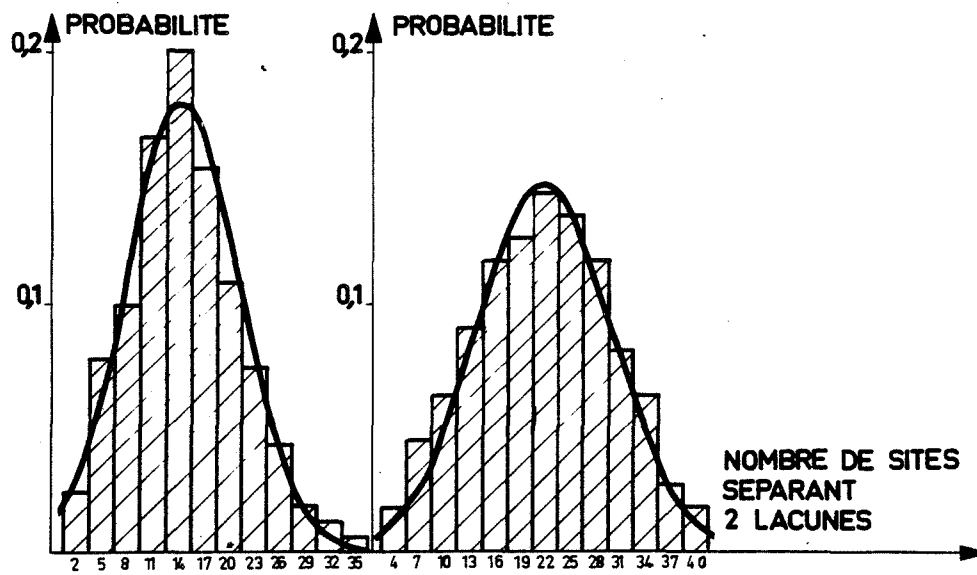
Une des causes d'incertitude de la mesure provient de l'erreur statistique de comptage. Celle-ci est d'autant plus faible que le nombre de sites ou de lacunes observés est grand. En vue de réduire cette incertitude à un niveau négligeable vis-à-vis des autres erreurs décrites ci-dessus, sans pour autant prolonger le temps de comptage de façon prohibitive, nous procédons comme suit.

Au cours de l'analyse des images, nous déterminons, en fonction du nombre de sites atomiques comptés, la proportion de ceux occupés par des lacunes. La figure 37 montre l'évolution de cette quantité au cours d'une observation sur l'alliage à 49,5 at % Al. La hauteur des barres représentées est égale à l'inverse du nombre de sites comptés, c'est-à-dire la valeur dont est incrémentée la concentration par la prise en compte de la dernière lacune observée. Les comptages des lacunes sont arrêtés quand la concentration est stabilisée dans un domaine de valeurs bien inférieur à l'intervalle d'erreur, que nous avons estimé à $\pm 10 \%$.

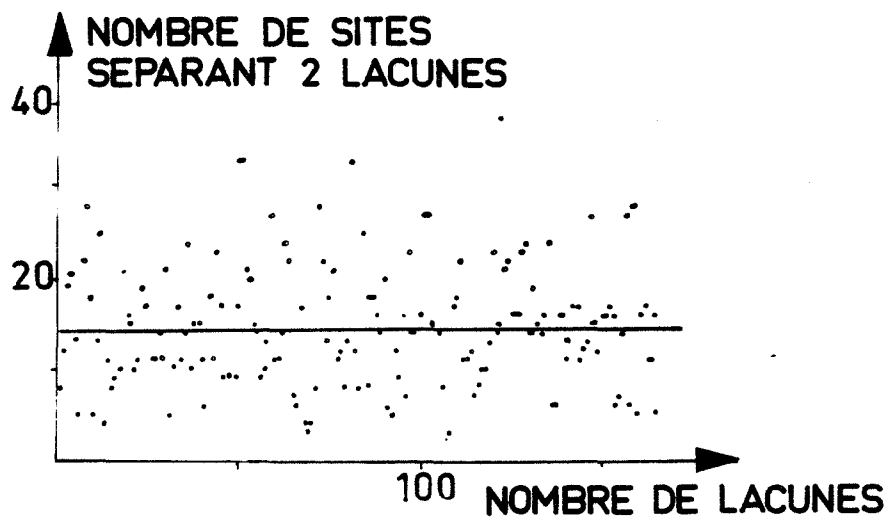
3.34. DEPOUILLEMENT ET VERIFICATION STATISTIQUE

3.341. Concentration de sites vacants

La fréquence d'observation des lacunes est une variable aléatoire. Elle doit donc obéir à deux critères que nous avons vérifiés sur les échantillons trempés



a - Histogrammes de comptage pour les alliages trempés et revenus



b - Fréquence d'observation pour l'alliage trempé

Figure 38 : Alliage à 49,5 at % Al.

et revenus pour les diverses teneurs en aluminium : cette fréquence doit obéir à une loi normale et doit être globalement constante tout au long du dépouillement. La figure 38 montre les histogrammes de comptage pour les alliages à 49,5 at % Al, trempés et revenus, et la fréquence d'observation pour l'alliage trempé. La droite est tracée par la méthode des moindres carrés ; la pente peut en être considérée comme nulle. Tous les histogrammes obtenus concordent avec une loi normale avec une probabilité supérieure à 98 %.

La constance de la fréquence d'observation des lacunes est une vérification de la validité du dépouillement. Elle indique que l'examen n'a pas été "orienté" par l'observateur. De plus, l'augmentation du rayon de la pointe, donc du potentiel d'image (environ + 2 kV), due à la succession des séquences d'évaporation, n'introduit pas de différence notable dans la création de lacunes par le champ du microscope. Enfin, elle montre que la concentration de sites vacants ne change pas si l'on observe deux échantillons de même composition et ayant subi le même traitement thermique.

3.342. Mise en évidence d'une création de sites, ayant le contraste d'une lacune, par trempe

Nous avons montré que seul le fer donne une image. Donc un site ayant le contraste d'une lacune peut être soit une lacune trempée, soit une lacune créée par le champ électrique du microscope, soit un atome d'aluminium mal placé. Du fait de toutes les précautions prises, exposées ci-dessus, nous estimons que la concentration de lacunes créées par le champ est la même pour les échantillons trempés et revenus. Donc, si on désigne par :

- m la différence, déterminée par microscopie ionique, des concentrations de sites, ayant le contraste d'une lacune

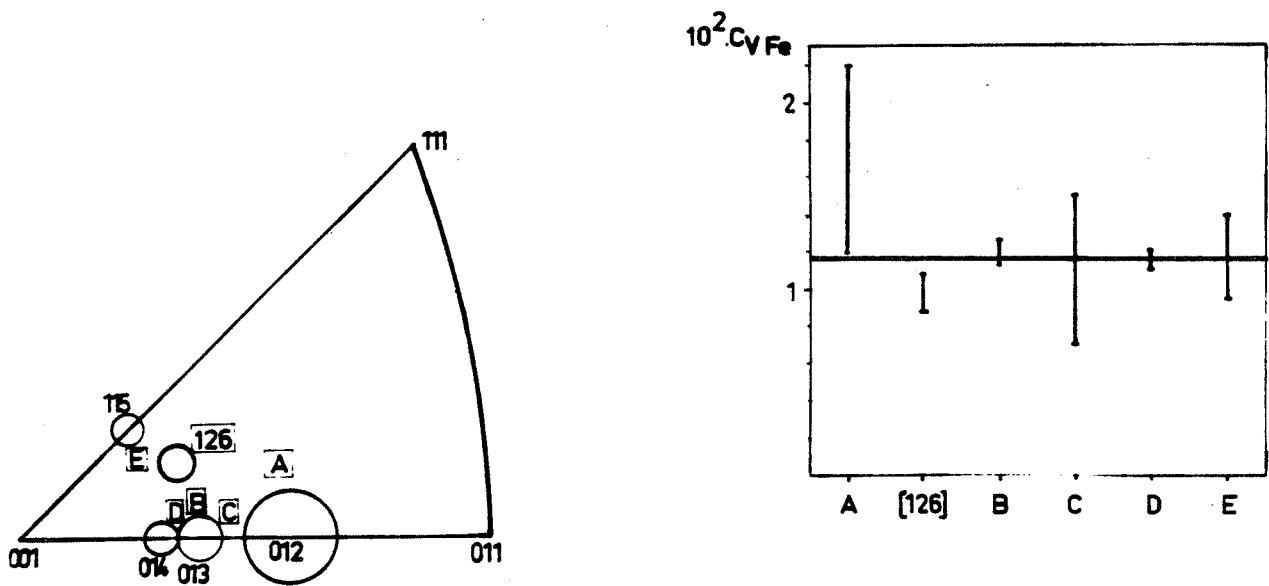


Figure 39 : Régions d'observation (repérées par un encadré) et dispersion autour de la valeur moyenne de la concentration de sites ayant le contraste d'une lacune.

- x la concentration de lacunes retenues par trempe sur le sous-réseau du fer
- y et y_R les concentrations respectives d'atomes Al sur le sous-réseau du fer, dans les échantillons trempés et de référence

on peut écrire :

$$m = x + y - y_R \quad (7)$$

La détermination de la concentration de lacunes sur le sous-réseau du fer nécessite donc la connaissance de la différence $y - y_R$. Ce point sera examiné dans le paragraphe suivant.

La valeur m est obtenue par la différence entre l'état trempé 1000°C et l'état revenu, qui, dans le cas de l'alliage à 49,5 at %, prend la valeur :

$$\Delta \left(\frac{\text{Nombre de sites ayant le contraste d'une lacune}}{\text{Nombre de sites fer}} \right) = 6,92 \cdot 10^{-2} - 4,57 \cdot 10^{-2} = 2,35 \cdot 10^{-2}$$

Comme l'alliage a la structure B2, le nombre total de sites est le double de celui d'atomes de fer, et la concentration de sites ayant le contraste d'une lacune sur le sous-réseau du fer, rapportée au nombre total de sites est :

$$m = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ en fraction atomique}$$

La concentration de sites ayant le contraste d'une lacune est fonction de la région observée ; par contre, la différence doit en être indépendante (cf. § 3.32). C'est ce que nous avons vérifié, ainsi que le montre la figure 39. Celle-ci indique les régions d'observation, la valeur moyenne et la dispersion

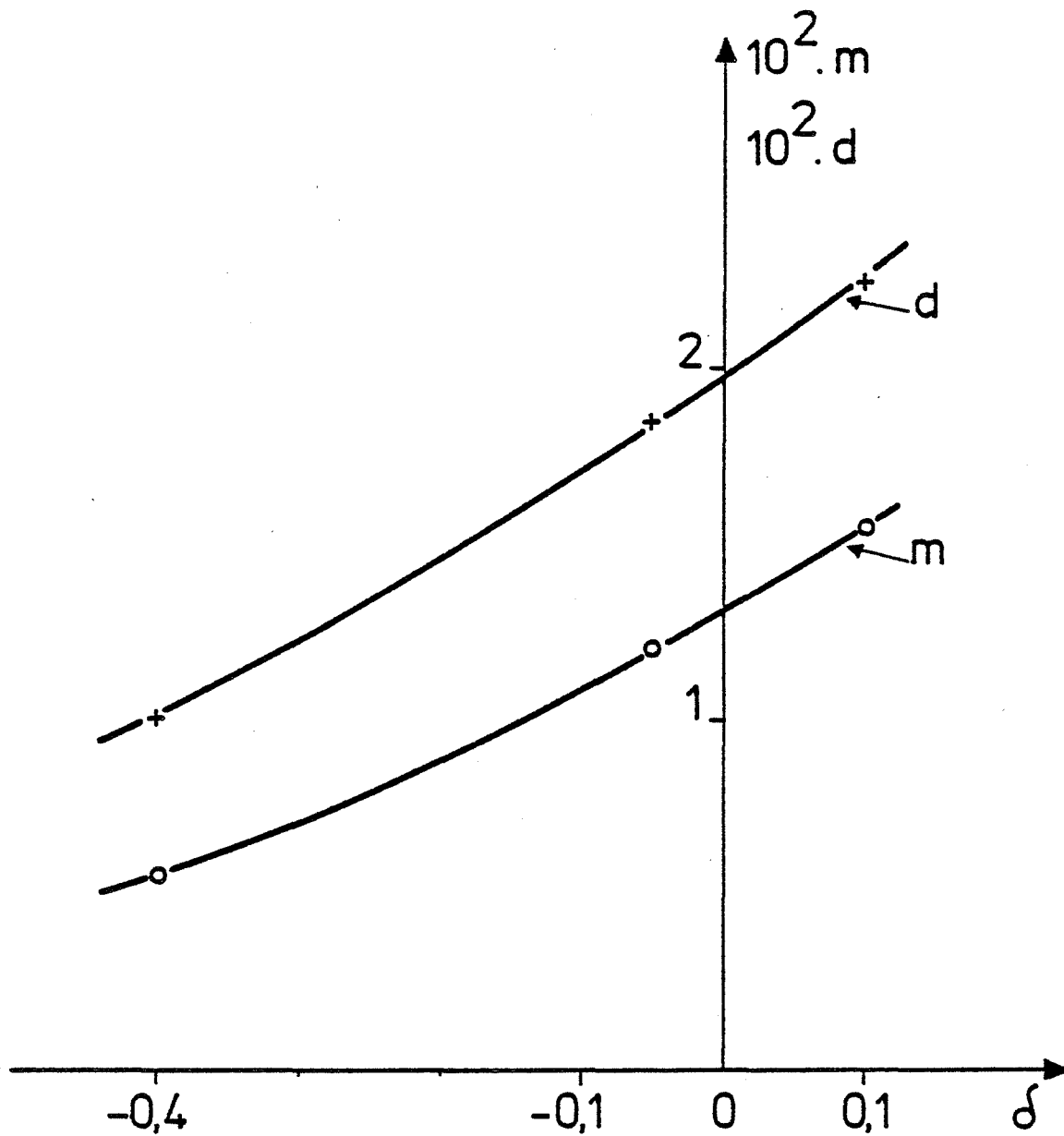


Figure 40 : Concentration totale de lacunes mesurée par dilatométrie (d) et sites ayant le contraste d'une lacune (m) en fonction de la concentration en aluminium.

autour de la valeur moyenne de la concentration de sites ayant le contraste de la lacune en fonction de la région observée. La hauteur d'une barre d'erreur représente un écart type.

La figure 40 porte sur les résultats obtenus pour les alliages à 46 - 49,5 et 51 at % d'aluminium trempés à partir de 1000°C ; elle montre l'augmentation de sites ayant le contraste de la lacune (m) et la concentration totale de lacunes trempées à 1000°C (d), obtenue par dilatométrie, en fonction de la teneur en aluminium. On remarque que m est toujours inférieur à d, est croissant en fonction de la teneur en aluminium, et croît plus rapidement que la concentration de lacunes retenues par trempe.

3.4. VARIATION, DUE A LA TREMPE, DE LA REPARTITION DES COMPOSANTS ATOMIQUES

Nous avons montré que le traitement de trempe crée d'importantes concentrations de sites donnant le contraste de l'atome manquant en microscopie ionique à champ (62). Il est clair, au vu de la relation (7), que le calcul de la répartition sur les deux sous-réseaux des lacunes retenues par trempe, s'accompagne de la détermination complète des variations de la configuration atomique de l'alliage, et du degré d'ordre. Il est donc nécessaire d'établir les équations qui relient ces grandeurs.

3.41. DEFINITIONS ET MISE EN EQUATIONS

Nous adoptons les notations suivantes :

- δ est l'écart à la stoechiométrie, tel que la concentration en aluminium exprimée en fraction atomique s'écrit : $C_{Al} = 0,5 + \delta$

- u et u_R sont les concentrations d'atomes de fer sur le sous-réseau de l'aluminium à l'état trempé, et à l'état de référence

- x , y , y_R , m et d ont déjà été définis.

Nous exprimerons par la suite x , m , d , y et u en $\%$ de façon à manier plus commodément les chiffres.

Nous avons défini le degré d'ordre par la relation (5) qui, appliquée aux alliages de type AB (dont la structure B2) s'écrit :

$$\eta = \frac{n_{A1} - n_{AB} + n_{BB} - n_{B\alpha}}{N_s} \quad (8)$$

où N_s est le nombre total de sites.

Munis de ces définitions, nous pouvons écrire la répartition des différentes espèces atomiques sur les deux sous-réseaux, pour un total de 1000 atomes :

- Les lacunes se partagent comme suit, pour un nombre total d , x sont sur le sous-réseau du fer et $(d-x)$ sur le sous-réseau de l'aluminium.
- Les atomes de fer sont au nombre de 1000 $(0,5 - \delta)$ et sont répartis en u sur le sous-réseau de l'aluminium et $[(1000 (0,5 - \delta) - u)]$ sur le sous-réseau du fer.
- Les atomes d'aluminium sont au nombre de 1000 $(0,5 + \delta)$ et se répartissent en y sur le sous-réseau du fer et $[1000 (0,5 + \delta) - y]$ sur le sous-réseau de l'aluminium.

- Les observations par microscopie ionique à champ permettent de relier y , y_R , m et x par la relation (7).

La répartition des constituants atomiques sur les deux sous-réseaux pour les alliages trempés et revenus, quelle que soit leur composition, est résumée dans le tableau 9.

Tableau 9.

Sous- Consti- réseau tuant atomique	Etat revenu		Etat trempé	
	Fe	Al	Fe	Al
Lacune	0	0	x	$d - x$
Al	y_R	$1000 (0,5+\delta) - y_R$	$y = m - x + y_R$	$1000 (0,5+\delta) - m + x - y_R$
Fe	$1000(0,5-\delta) - U_R$	U_R	$1000(0,5-\delta) - u$	u

L'alliage est ordonné type B2, donc les sites fer et aluminium sont en même nombre. L'écriture de cette condition conduit à :

$$u = -1000 \delta + y_R + m - \frac{d}{2} \quad (9)$$

en général, et, dans l'état de référence :

$$U_R = - 1000 \delta + y_R \quad (10)$$

On obtient donc de façon très générale, pour un alliage ordonné de type AB, la variation du nombre d'atomes de fer sur le sous-réseau de l'aluminium lorsque

le nombre de sites s'accroît de d , et la somme des aluminium et lacunes augmente de m sur le sous-réseau du fer, par la relation :

$$\Delta u = u - u_R = m - \frac{d}{2} \quad (11)$$

Nous pouvons écrire le degré d'ordre en fonction des paramètres que nous avons définis. A l'état trempé :

$$\eta = \frac{1000 - 4m + d + 2x - 2y_R - 2u_R}{1000 + d} \quad (12)$$

et à l'état de référence :

$$\eta_R = \frac{1000 - 2y_R - 2u_R}{1000 + d} \quad (13)$$

Bien que l'écart à la stoechiométrie n'apparaisse pas explicitement dans l'écriture du degré d'ordre, il est compris dans les nombres d'atomes d'antistructure y_R et u_R qui vérifient la relation (10). Par contre, la variation du degré d'ordre, pour un alliage de composition donnée, entre deux états différents, ne dépend que de la quantité de défaut introduits et de leur répartition sur les deux sous-réseaux :

$$\Delta\eta = \eta - \eta_R = \frac{2x - 4m + d}{1000 + d} \quad (14)$$

Les équations (11), (14) et (7) forment le système qui nous permettra

de déterminer la réorganisation atomique introduite par les lacunes de trempe :

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta u = u - u_R = m - \frac{d}{2} \quad (11) \\ x = 2m - \frac{d}{2} + (500 + d) \Delta n \quad (14) \\ x = m - \Delta y \quad (7) \end{array} \right.$$

Rappelons que, jusqu'à présent, nous n'avons appuyé cette mise en équations que sur les deux hypothèses suivantes :

a) Les concentrations de lacunes créées par le microscope ionique à champ sont égales dans les échantillons trempés et revenus d'un même alliage.

b) A l'état revenu, les alliages ne contiennent pas de lacunes, c'est-à-dire que l'écart à la stoechiométrie est réalisé par des atomes d'antistrukture et non par des lacunes de structure. Cette affirmation est justifiée dans le chapitre 1 et est utilisée dans ce chapitre par un souci de cohérence. En effet, cette hypothèse n'est pas nécessaire pour la suite de ces calculs qui seraient inchangés par l'addition d'un nombre constant de lacunes sur les deux sous-réseaux, car nous ne traiterons que de variations entre les états trempés et revenus.

3.42. DETERMINATION NUMERIQUE

Pour les teneurs en aluminium inférieures à 0,5, les observations, tant sur les alliages refroidis lentement que trempés (23, 99, 100) ont montré que l'écart à la stoechiométrie est réalisé par des atomes de fer sur le sous-réseau de l'aluminium : ceci est en accord avec les très grandes vitesses de remise en

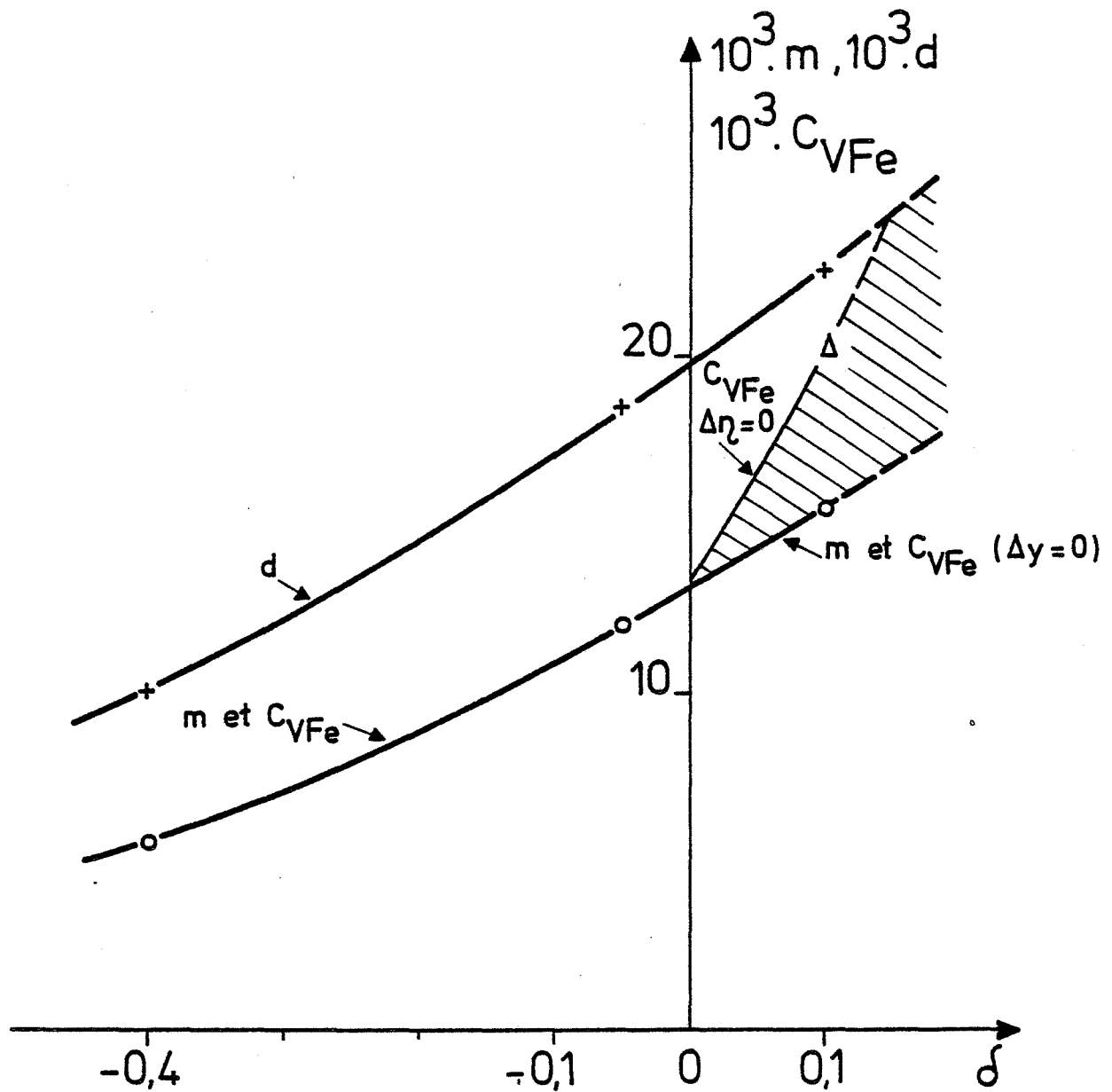


Figure 41 : Valeurs possibles de la concentration de lacunes sur le sous-réseau du fer pour les différentes variations du degré d'ordre ($\Delta\eta$) entre l'état trempé et l'état de référence.

- + : mesure dilatométrique
- o : mesure par microscopie ionique
- Δ : C_{VFe} calculée dans l'hypothèse de l'ordre maximal

La zone hachurée représente les valeurs possibles de C_{VFe} pour des conditions comprises entre les deux hypothèses extrêmes.

ordre de ces alliages (23 à 25). On peut donc considérer que les atomes d'aluminium sur le sous-réseau du fer sont en nombre extrêmement faible, et que la différence Δy entre les états trempés et de référence est négligeable. Par l'équation (7), on détermine donc que la concentration de lacunes sur le sous-réseau du fer est égale à la valeur obtenue par microscopie ionique à champ.

Pour les teneurs en aluminium supérieures à 0,5, la détermination est moins aisée. La bonne remise en ordre de l'alliage au cours de la trempe peut se traduire par $\Delta n = 0$, ou par $\Delta y = 0$, ou par toute valeur intermédiaire de ces deux grandeurs liées l'une à l'autre par les relations (14) et (7). La figure 41 montre les valeurs que peuvent prendre les concentrations de lacunes sur le sous-réseau du fer en fonction de la teneur en aluminium, pour les valeurs que peuvent prendre Δn ou Δy . Comme aucune discontinuité sur les valeurs macroscopiques n'a été décelée au voisinage de la stoechiométrie, nous estimons que la condition $\Delta y = 0$ est réalisée pour les alliages les plus riches en aluminium.

Il est alors possible de calculer la variation, entre l'état trempé et l'état de référence, de la répartition des constituants atomiques. Les résultats sont portés dans le tableau 10. On remarque que l'on obtient une bonne estimation de la répartition des lacunes sur les deux sous-réseaux. La concentration de lacunes sur le sous-réseau du fer est plus importante que sur le sous-réseau de l'aluminium ; cette inégalité de répartition s'accroît avec la teneur en aluminium. Enfin, l'élimination des lacunes s'accompagne d'une légère remise en ordre.

3.5. REPARTITION DES LACUNES EN EQUILIBRE THERMIQUE

3.51. METHODE DE COMPARAISON DES LACUNES TREMPÉES ET EN EQUILIBRE

Il n'existe actuellement pas de moyens expérimentaux éprouvés pour étudier la répartition des lacunes en équilibre thermique. Toutefois, devant l'intérêt de connaître ce partage entre les deux sous-réseaux, nous nous proposons de rechercher s'il est possible de relier la répartition des lacunes trempées et

Tableau 10.

Variation de la répartition des constituants atomiques
entre l'état trempé 1000°C et l'état de référence

C_{Al} en at %		46	49,5	51
Valeurs mesurées	m en ‰ microscopie ionique ; contraste de la lacune	$5,5 \pm 0,6$	12 ± 1	$15,5 \pm 1,6$
	d en ‰ dilatométrie concentration totale de lacunes	$10 \pm 0,3$	$18,5 \pm 0,5$	$22,5 \pm 0,7$
Valeurs calculées	Δu en ‰. Variation de Fe sur sous-réseau Al	0	$2,5 \pm 1,2$	$4,5 \pm 2$
	Δn . Variation du degré d'ordre	$(-1 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$	$(-5,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-3}$	$(-8,5 \pm 4) \cdot 10^{-3}$
	x en ‰ Concentration de lacunes sur sous-réseau Fe	$5,5 \pm 0,6$	12 ± 1	$15,5 \pm 1,6$
	(d-x) en ‰ Concentration de lacunes sur sous-réseau Al.	$4,5 \pm 0,9$	$6,5 \pm 1,5$	$7 \pm 2,3$

des lacunes à l'équilibre. Cette détermination sera effectuée par un calcul simple dont le principe est indiqué ci-après.

Deux séries de théories, issues de deux mécanismes différents, rendent compte de la remise en ordre des alliages ordonnés. La première, développée par Dienes (101) puis Nowick et Weisberg (102) traduit la remise en ordre par échanges entre atomes. La seconde, développée par Vineyard (103), fait intervenir un mécanisme lacunaire. La très grande vitesse de remise en ordre du fer-aluminium fait penser que le premier mécanisme est peut être celui qui intervient (104). Ce mécanisme serait favorable à la possibilité de comparer les lacunes en équilibre et trempées.

En effet, dans une telle hypothèse, certaines lacunes sont particulièrement stables. En particulier, la migration d'une lacune placée sur un site de fer (ou d'aluminium), et entourée de huit atomes d'aluminium (ou de fer), fait intervenir un nombre d'échanges entre atomes trop important pour qu'il soit compatible avec une remise en ordre rapide. L'alliage se désordonnant peu jusqu'à 1000°C, la proportion de ces lacunes est certainement importante par rapport à celles comportant un environnement atomique différent. Ce fait sera confirmé au chapitre 4.

Il est donc nécessaire de trancher entre deux mécanismes : l'échange entre atomes ou la migration des lacunes. Il est possible, par un calcul simple, de tester la vraisemblance du mécanisme lacunaire. L'influence de la vitesse de trempe sur la transformation ordre-désordre a été étudiée dans les alliages B2. En particulier, nous disposons des courbes montrant la cinétique de refroidissement d'une éprouvette trempée, et des vitesses de trempe jusqu'auxquelles l'ordre peut être rétabli, pour un alliage FeAl à 25 at % Al (27). Les travaux de Rieu (57) permettent une estimation raisonnable de la concentration de lacunes pour l'alliage de cette composition. La fréquence de saut d'une lacune est calculée dans le paragraphe suivant ; en effet, un calcul empirique semble plus réaliste que

l'utilisation de données expérimentales sur la diffusion, qui sont très disparates (105 à 108). Nous nous proposons de calculer approximativement le nombre moyen de sauts d'une lacune et d'un atome. Si ces nombres sont plusieurs ordres de grandeur inférieurs à ceux qui sont nécessaires à l'établissement de l'ordre, le mécanisme lacunaire pourra être rejeté.

3.52. MISE EN EQUATIONS

La probabilité d'être en position de saut d'un atome par agitation thermique est (109, 110) :

$$w = \bar{v} \exp \left(\frac{\Delta S_m}{k} - \frac{\Delta H_m}{kT} \right) = \bar{v} \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{kT} \right) \quad (37)$$

où ΔG_m est l'enthalpie libre d'activation et $\bar{v}$ est la fréquence de vibration moyenne de l'atome.

Le nombre de sauts par unité de temps d'un atome est :

$$\Gamma = z w N_v f$$

où N_v est la concentration de lacunes, z la coordination et f le facteur de corrélation.

f exprime que les sauts ne sont pas indépendants entre eux et qu'ils ne sont pas tous possibles. En effet, en début de transformation, l'alliage est désordonné et un grand nombre de sauts peuvent servir à rétablir l'ordre ; en fin de transformation, l'alliage est presque parfaitement ordonné, et peu de sauts sont efficaces pour concourir à l'achèvement de la mise en ordre. Une détermination correcte de f demanderait une simulation de la transformation. C'est une entreprise de trop grande envergure pour un calcul aussi approximatif. Aussi nous attribuons arbitrairement à f la valeur de 0,5 à toute température. C'est une valeur

qui est approchée certainement par excès, ce qui présente l'avantage de s'assurer que l'on ne rejette pas le mécanisme lacunaire du fait des approximations.

La concentration de lacunes N_V au-dessus de la température critique est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$. Nous estimons que, pour les trempes très rapides, la concentration de lacunes reste inchangée.

$\bar{v}$ peut être évalué de deux façons différentes. D'une part, l'expérience montre que pour la grande majorité des métaux et alliages, $\bar{v}$ a une valeur comprise entre 10^{12} et 10^{13} . D'autre part, $\bar{v}$ peut être calculé par la valeur approchée (109, 110) :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{2 m (x_2 - x_1)^2}}$$

où ΔH_f est l'énergie de formation des lacunes. Nous avons utilisé $\Delta H_f = 0,8$ eV et $\Delta H_m = 1,5$ eV qui sont les valeurs approximatives obtenues par Rieu pour les faibles teneurs en aluminium de l'alliage B2. m représente la masse de l'atome et $(x_2 - x_1)$ est la distance entre plus proches voisins du réseau. Nous obtenons $\bar{v} = 5,5 \cdot 10^{12}$. Nous effectuons comme pour le choix de la valeur f , une approximation par excès et utilisons la valeur $\bar{v} = 10^{13}$.

L'entropie de migration des lacunes est mal connue et usuellement, sa valeur est telle que $\exp\left(\frac{S_m}{kT}\right)$ soit de l'ordre de l'unité, valeur que nous adopterons.

Dans ces conditions, la fréquence de saut d'un atome s'écrit :

$$\Gamma = 2 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{17\,400}{T}\right)$$

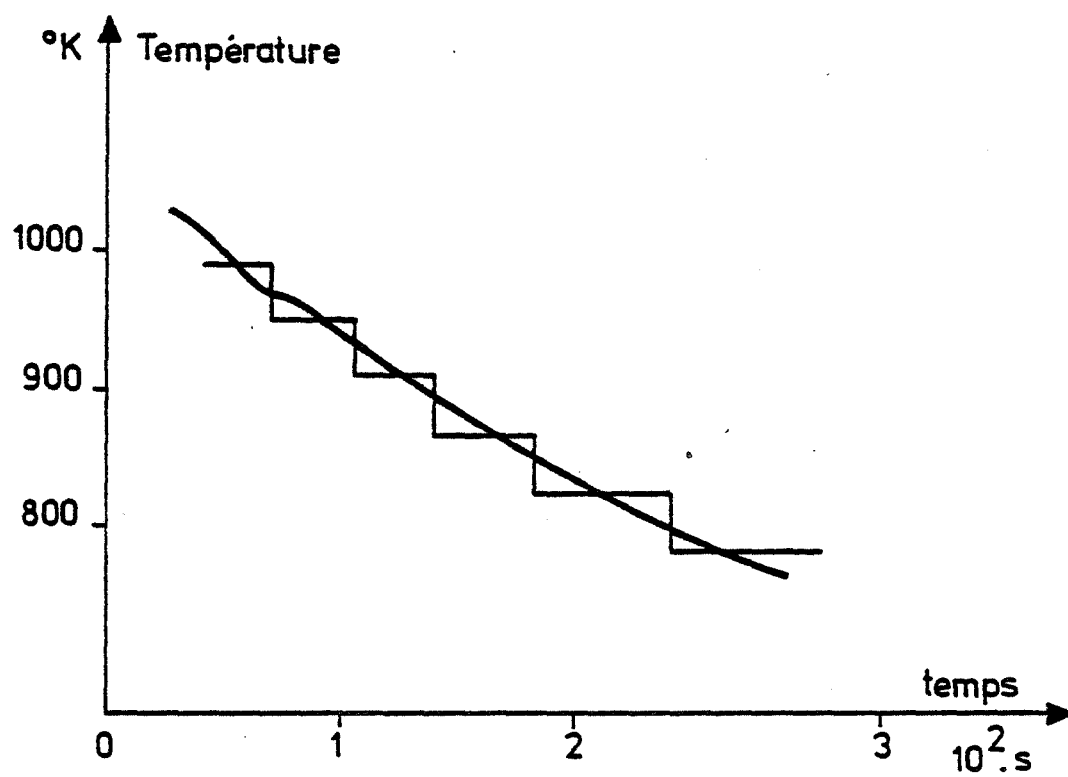


Figure 42 : Courbe de refroidissement d'un fer aluminium à 25 at % Al.

3.53. NOMBRE MOYEN DE SAUTS D'UN ATOME AU COURS D'UNE TREMPE

Le nombre moyen de sauts d'un atome au cours de la trempe est obtenu par l'intégrale curviligne, le long de la courbe de refroidissement, de la fréquence de sauts. La vitesse de refroidissement ne peut être décrite par une fonction mathématique simple ; aussi, nous la décomposons en une succession de paliers isothermes équidistants de 40°C. Pour chaque palier, le nombre de sauts est égal au produit de la fréquence de saut à cette température par le temps de maintien.

La figure 42 montre la courbe de refroidissement et les paliers correspondants pour une vitesse de trempe de 20 000°C/S. Cette vitesse, définie comme la vitesse instantannée maximale au cours de la trempe, correspond approximativement à la limite au-delà de laquelle la transformation est inhibée. Le tableau 11 montre les températures des différents paliers, les temps de maintien, et le nombre moyen de sauts des atomes. Au total, chaque atome a effectué en moyenne 2,5 sauts.

Tableau 11.

Temps de maintien à chaque température
et nombre moyen de sauts d'un atome

T° K	t, temps de maintien x 10 ³ s	n = r t
990	2,8	1,3
950	3,2	0,7
910	3,2	0,3
870	3,5	0,1
830	5,5	0,1
790	6,5	0,03
Nombre total de sauts : 2,5		

Dans cette hypothèse, les lacunes ont effectué un nombre de sauts très important. Il est donc vain d'essayer de relier la répartition des lacunes trempées et en équilibre. Nous verrons au chapitre suivant qu'il existe plusieurs types de lacunes, que certaines ont vraisemblablement une énergie de migration beaucoup plus élevée et n'ont donc qu'une faible probabilité d'effectuer un saut. Mais rien, jusqu'à présent, ne peut étayer cette idée.

En ce qui concerne la remise en ordre au cours de la trempe, le résultat trouvé de 2,5 sauts par atome montre qu'un mécanisme lacunaire est plausible, mais ce nombre, qui a été obtenu par excès, est relativement petit, de sorte qu'un mécanisme par échange direct n'est également pas improbable.

3.6. CONCLUSION DU TROISIEME CHAPITRE

Nous avons effectué une observation directe des lacunes par microscopie ionique à champ. Nous avons montré que cette technique permet d'observer les lacunes sur le sous-réseau du fer. Nous avons vérifié que le traitement de trempe à partir de 1000°C introduit des lacunes, ce qui est en accord avec les précédentes observations macroscopiques.

Nous avons pu obtenir une bonne estimation de la répartition des lacunes retenues par trempe. Nous avons observé que les lacunes sont placées en plus grande proportion sur le sous-réseau du fer, et que cette proportion augmente avec la concentration en aluminium.

CHAPITRE 4

INTERPRETATION

4.1. MODELE THEORIQUE

4.11. NECESSITE ET ORIGINE D'UN NOUVEAU MODELE

Au premier chapitre, nous avons brièvement présenté les modèles de thermodynamique statistique, qui sont destinés à rendre compte des concentrations de lacunes dans les alliages ordonnés. Ces modèles sont tous concordant sur un point : les courbes de concentration de lacunes sont constamment croissantes en fonction de la température, ne présentent ni anomalie ni maximum tels que nous les observons dans le fer-aluminium. Ces descriptions théoriques sont donc inadaptées à l'interprétation de nos résultats.

L'origine de la divergence entre résultats expérimentaux et théoriques ne nous semble pas provenir du principe même de calcul de thermodynamique statistique. En effet, ce type de modèle rend correctement compte des concentrations de lacune dans les métaux purs, et de façon qualitative, des transformations ordre-désordre. Il n'est donc apparemment pas à rejeter en ce qui nous concerne, et donne l'espoir de bons résultats qualitatifs.

Par contre, ces modèles semblent très sensibles à l'état plus au moins détaillé avec lequel on considère les différentes espèces atomiques. De même, les

résultats dépendent fortement des approximations faites au cours du calcul. Nous cherchons donc à améliorer le modèle dans ce sens.

Kinoshita et Eguchi développent un modèle décrivant l'arrangement des atomes et des lacunes en équilibre thermique dans les alliages où peut se produire un ordre à courte distance, ou la formation d'agglomérats (52). Ils utilisent une méthode de thermodynamique statistique, où en plus des interactions entre atomes premiers voisins, celles entre atomes et lacunes sont prises en compte. Les résultats de ce modèle diffèrent des précédents. La concentration de sites vacants dans les alliages est très imparfaitement exprimée par une équation d'Arrhénius, et décroît ou augmente par formation d'un état ordonné ou d'agglomérats. De plus, dans certains cas, la concentration de lacunes qui ont un environnement atomique donné n'est pas une fonction monotone croissante de la température.

Cette voie nous paraissant intéressante, nous réutilisons un modèle classique mais en introduisant les énergies de liaison atome-lacune. Ces énergies de liaison sont prise en compte de façon à traduire la distorsion locale du réseau autour d'une lacune. De fait, des distorsions du réseau, analogues à la phase ω , ont été observées dans les alliages Zr 22 % Nb (111), Ti 15 % Mo (112), Cu Zn (113), Cu Mn Al (114), Fe Al (76) qui sont tous de structure B2. Elles ont été attribuées aux lacunes (115, 76).

4.12. NOTATIONS

Dans le modèle suivant, nous considérons des alliages ordonnés à grande distance, de degré d'ordre η . Le cristal a deux types de sites α et β , occupés par les constituants atomiques A et B (atomes) et V (lacunes). Nous emploierons les notations suivantes :

n_j = nombre de sites du type j , où $j = \alpha$ ou β ,

n_k = nombre de constituants atomiques du type k , où $k = A$ ou B ou V ,

n = nombre total de constituants atomiques,

n_{kj} = nombre de constituants atomiques du type k sur le site de type j,
 $p_{kj} = \frac{n_{kj}}{n_j}$ = probabilité pour qu'un site j soit occupé par le constituants k,
 n_k = fraction atomique du constituant atomique k,
 N_j = fraction de sites qui sont du type j,
 $\delta = N_B - N_\beta = N_\alpha - N_A$ = écart à la stoechiométrie.

Toutes ces grandeurs ne sont pas indépendantes. Ecrivons la conservation des constituants atomiques et des sites sur les deux sous-réseaux.

$$\begin{aligned}
 n &= n_A + n_B, \\
 n_A &= n_{A\alpha} + n_{B\alpha}, \\
 n_B &= n_{\beta\alpha} + n_{B\beta}, \\
 n_\alpha &= n_{A\alpha} + n_{B\alpha} + n_{V\alpha}, \\
 n_\beta &= n_{A\beta} + n_{B\beta} + n_{V\beta}, \\
 \frac{n_\alpha}{n_\beta} &= \frac{N_\alpha}{N_\beta} = K.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Dans les alliages B2, la constante K est égale à l'unité. Rappelons que nous avons défini le degré d'ordre par la relation (5) :

$$2 \eta = \frac{n_\beta n_{A\alpha} - n_\alpha n_{A\beta}}{n_\alpha n_\beta} + \frac{n_\alpha n_{B\beta} - n_\beta n_{B\alpha}}{n_\alpha n_\beta}.$$

Les relations permettent de calculer les valeurs de n_{kj} et p_{kj} en fonction de l'écart à la stoechiométrie et du degré d'ordre. Ecrivons les expressions de ces grandeurs dans le cas des alliages B2 où $N_\alpha = N_\beta = 0,5$

$$\begin{aligned}
 4 n_{A\alpha} &= n (1 - 2 \delta + \eta) - n_{V\alpha} + n_{V\beta} \\
 4 n_{A\beta} &= n (1 - 2 \delta - \eta) + n_{V\alpha} - n_{V\beta}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4 n_{\beta\alpha} &= n (1 + 2 \delta - \eta) - n_{v\alpha} + n_{v\beta} \\
 4 n_{\beta\beta} &= n (1 + 2 \delta + \eta) + n_{v\alpha} - n_{v\beta} \\
 p_{k\alpha} &= \frac{n_{k\alpha}}{n_{\alpha}}, \text{ et } p_{k\beta} = \frac{n_{k\beta}}{n_{\beta}}.
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

4.13. ECRITURE DU MODELE

4.131. Hypothèses utilisées par Cheng, Wynblatt et Dorn

Rappelons les hypothèses du modèle de l'énergie de la lacune de Cheng, Wynblatt et Dorn (51). Il est basé sur les concepts introduits initialement par Lomer (116) pour les lacunes dans les solutions solides très diluées, et étendus ultérieurement par Dorn et Mitchell (117) pour décrire les concentrations de lacunes dans de larges domaines de compositions de solutions solides d'alliages binaires.

L'énergie libre de formation d'une lacune dépend essentiellement de son environnement immédiat. Les auteurs supposent que l'énergie libre dépend uniquement des types d'atomes premiers voisins et de leur arrangement autour de la lacune. Soit g_{ijC} l'énergie de formation de la lacune placée sur un site j , coordonnée à i atomes B et $(z - i)$ atomes A, et telle que les atomes premiers voisins forment la configuration C. Le nombre de grandeur g_{ijC} est très grand, et bien que le détail complet puisse être incorporé au modèle, les auteurs simplifient en ne considérant que les grandeurs g_{ij} , qui sont les moyennes pondérées des configurations C pour les lacunes placées sur un site j et coordonnées avec i atomes B. Après cette simplification, il reste malgré tout 18 valeurs g_{ij} pour un alliage B2.

De plus, les auteurs supposent que ni le degré d'ordre à grande distance, compté sur l'ensemble du réseau, ni l'ordre local, ne sont affectés par un faible pourcentage de lacunes.

Ces hypothèses conduisent aux valeurs suivantes des concentrations de

lacunes sur les sites α et β , coordonnés à i atomes B.

$$\frac{n_{i\alpha}}{n_{\alpha}} = C_z^i P_{A\beta}^{(z-i)} P_{B\beta}^i \exp\left(-\frac{g_{i\alpha}}{kT}\right),$$

$$\frac{n_{i\beta}}{n_{\beta}} = C_z^i P_{A\alpha}^{(z-i)} P_{B\alpha}^i \exp\left(-\frac{g_{i\beta}}{kT}\right),$$

(18)

et sommés par sous-réseaux :

$$P_{v\alpha} = \frac{n_{v\alpha}}{n_{\alpha}} = \sum_{i=0}^8 \frac{n_{i\alpha}}{n_{\alpha}},$$

$$P_{v\beta} = \frac{n_{v\beta}}{n_{\beta}} = \sum_{i=0}^8 \frac{n_{i\beta}}{n_{\beta}}.$$

Les valeurs des g_{ij} sont inaccessibles par l'expérience. Aussi, les auteurs les estiment par le moyen de l'approximation de l'énergie de paire, ce qui fait l'objet du modèle de l'énergie de lacune modifié. A chaque atome A ou B, déplacé à la surface pour créer une lacune correspondent les variations d'énergie respectives :

$$- [(Z-i) E_{AA} + i E_{AB}]/2,$$

$$- [(Z-i) E_{AB} + i E_{BB}]/2.$$

4.132. Amélioration et mise en équation du modèle

Nous reprenons toutes les hypothèses du précédent modèle, excepté une modification : nous introduisons les énergies de liaison atome-lacunes (E_{AV} et E_{BV}) dans l'évaluation des g_{ij} .

Pour chaque atome A ou B déplacé de son site pour aller à la surface, le changement d'énergie de liaison correspond aux modifications suivantes.

- Au niveau du site lacunaire, suppression de $(z - i)$ liaisons avec un atome A et de i liaisons avec un atome B, création de $(z - i)$ liaisons atome A-lacune et de i liaisons atome B-lacune.
- En surface, il se crée en moyenne $(z - i)/2$ liaisons avec un atome A et $i/2$ liaisons avec un atome B.

Au total, l'énergie correspondant au déplacement d'un atome s'écrit :

$$\text{Atome A : } (z - i) (-E_{AA}/2 + E_{AV}) + i (-E_{AB}/2 + E_{BV}), \quad (19)$$

$$\text{Atome B : } (z - i) (-E_{AB}/2 + E_{AV}) + i (-E_{BB}/2 + E_{BV}).$$

Le nombre total de sites α (ou sites β) vacants, qui sont coordonnés à i atomes B et $(z - i)$ atomes A, est la somme des atomes A et B, coordonnés à i atomes B et $(z - i)$ atomes A, et déplacés de leur site α (ou β) jusqu'à la surface. Ces atomes sont en nombre $n_{i\alpha}^{(A)}$, $(n_{i\beta}^{(A)})$, $n_{i\alpha}^{(B)}$, $(n_{i\beta}^{(B)})$:

$$\begin{aligned}
 \frac{n_{i\alpha}}{n_{\alpha}} &= \frac{n_{i\alpha}^{(A)} + n_{i\alpha}^{(B)}}{n_{\alpha}} = \frac{z!}{(z-i)!i!} P_{A\beta}^{z-i} P_{B\beta}^i \\
 &\times \{ P_{A\alpha} \exp \left[\frac{(z-i)(E_{AA} - 2E_{Av}) + i(E_{AB} - 2E_{Bv})}{2kT} \right] \\
 &+ P_{B\alpha} \exp \left[\frac{(z-i)(E_{AB} - 2E_{Av}) + i(E_{BB} - 2E_{Bv})}{2kT} \right] \}, \\
 \frac{n_{i\beta}}{n_{\beta}} &= \frac{n_{i\beta}^{(A)} + n_{i\beta}^{(B)}}{n_{\beta}} = \frac{z!}{(z-i)!i!} P_{A\alpha}^{z-i} P_{B\alpha}^i \quad (20) \\
 &\times \{ P_{A\beta} \exp \left[\frac{(z-i)(E_{AA} - 2E_{Av}) + i(E_{AB} - 2E_{Bv})}{2kT} \right] \\
 &+ P_{B\beta} \exp \left[\frac{(z-i)(E_{AB} - 2E_{Av}) + i(E_{BB} - 2E_{Bv})}{2kT} \right] \}.
 \end{aligned}$$

En sommant, on obtient les possibilités d'existence sur les sites α et β :

$$\begin{aligned}
 P_{v\alpha} &= \sum_{i=0}^8 \frac{n_{i\alpha}}{n_{\alpha}} = P_{A\alpha} \left[P_{A\beta} \exp \left(\frac{E_{AA} - 2E_{Av}}{2kT} \right) + P_{B\beta} \exp \left(\frac{E_{AB} - 2E_{Bv}}{2kT} \right) \right]^8 \\
 &+ P_{B\alpha} \left[P_{A\beta} \exp \left(\frac{E_{AB} - 2E_{Av}}{2kT} \right) + P_{B\beta} \exp \left(\frac{E_{BB} - 2E_{Bv}}{2kT} \right) \right]^8, \quad (21)
 \end{aligned}$$

$$P_{V\beta} = \sum_{i=0}^8 \frac{n_{i\beta}}{n_{\beta}} = P_{A\beta} [P_{A\alpha} \exp \left(\frac{E_{AA} - 2 E_{Av}}{2 kT} \right) + P_{B\alpha} \exp \left(\frac{E_{AB} - 2 E_{Bv}}{2 kT} \right)]^8$$

$$+ P_{B\beta} [P_{A\alpha} \exp \left(\frac{E_{AB} - 2 E_{Av}}{2 kT} \right) + P_{B\alpha} \exp \left(\frac{E_{BB} - 2 E_{Bv}}{2 kT} \right)]^8.$$

4.14. RESOLUTION NUMERIQUE

Pour la suite du calcul et de la discussion, les atomes A seront confondus avec les atomes de fer, et les sites α constitueront le sous-réseau du fer. De même, il y aura identité entre les atomes B et Al, et entre l'ensemble des sites β et le sous-réseau de l'aluminium.

Les probabilités p_{kj} sont fonctions des grandeurs $P_{V\alpha}$ et $P_{V\beta}$. Les équations (17 et 21) forment donc un système de deux équations non linéaires à deux inconnues. Ce système est résolu par une méthode d'itérations successives, à l'aide d'un ordinateur, de la façon suivante. Dans un premier temps, les probabilités P_{kj} sont calculées en supposant nuls $P_{V\alpha}$ et $P_{V\beta}$. Ces grandeurs sont déterminées par les relations (21), et servent alors à obtenir de nouvelles valeurs des P_{kj} ; et ainsi de suite. Les valeurs $P_{V\alpha}$ et $P_{V\beta}$ étant relativement faibles, les P_{kj} sont assez peu affectés par leur introduction, de sorte que les valeurs obtenues à la convergence sont considérées comme la solution recherchée. Le système (20) permet alors de calculer les grandeurs n_{ij}/n_j .

Les valeurs numériques des grandeurs qui entrent dans le calcul sont choisies de la manière suivante :

- L'écart à la stoechiométrie δ peut être choisi arbitrairement entre - 0,5 et + 0,5.

- Le degré d'ordre est calculé dans l'approximation de Bragg-Williams, en supposant que la formation des lacunes le laisse inchangé :

$$\text{Log} \frac{(1 + \eta + 2 \delta) (1 + \eta - 2 \delta)}{(1 - \eta - 2 \delta) (1 - \eta + 2 \delta)} = - \frac{8 \eta}{kT} (2 E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}). \quad (22)$$

- Les énergies de liaison entre atomes de même nature (E_{FeFe} et E_{AlAl}) sont exprimées à partir des chaleurs latentes de sublimation des métaux purs :

$$E_{AA} = E_{\text{FeFe}} = - 24000 \text{ cal/at.g.},$$

$$E_{BB} = E_{\text{AlAl}} = -12000 \text{ cal/at.g.}$$

- L'énergie de liaison entre atomes A et B est obtenue à partir de l'équation (22) d'après les résultats expérimentaux de Silvent et Sainfort qui ont trouvé que la température critique de l'alliage FeAl à 40 at % Al est 1160°C (24). Il résulte :

$$E_{AB} = E_{\text{FeAl}} = -18680 \text{ cal/at.g}$$

- Les énergies de liaison entre atomes et lacunes ne peuvent pas être estimées à partir de données expérimentales trouvées dans la littérature.

Nous les choisissons donc de façon à ajuster les résultats du calcul sur une de nos données expérimentales. Ce critère d'ajustement doit être caractéristique des observations décrites au chapitre 2, mais suffisamment restreint pour ne pas entraîner un accord systématique entre le modèle et les résultats expérimentaux, et donc pour avoir une possibilité de tester les résultats théoriques. Nous avons recherché le ou les couples de valeurs E_{Av} et E_{Bv} satisfaisant un point précis, à savoir que pour l'alliage stoechiométrique ($\delta = 0$), la courbe de la concentration totale de lacunes en fonction de la température passe par un maximum.

4.15. RESULTATS

4.151. Concentration totale de lacunes. Concordance avec les données expérimentales.

Le maximum au voisinage de 1300°K pour l'alliage stoechiométrique est obtenu dans un assez grand domaine des couples E_{Av} et E_{Bv} , ce qui est assez satisfaisant pour la validité du modèle : en effet, trouver un domaine restreint qui conduise à ce maximum pourrait faire penser que ce résultat provient d'une singularité de la formulation mathématique du modèle.

Nous choisissons donc le couple E_{Av} , E_{Bv} qui donne la concentration totale de lacunes à 1000°C, pour l'alliage équiatomique, égale à la valeur expérimentale :

$$E_{Av} = E_{Fev} = - 6850 \text{ cal/at.g} ; E_{Bv} = E_{Alv} = - 5800 \text{ cal/at.g}$$

Le choix d'un autre couple E_{Av} et E_{Bv} ne modifierait pas sensiblement la physionomie d'ensemble des résultats.

Après l'ajustement, pour l'alliage stoechiométrique, des deux valeurs que nous venons de mentionner, le modèle permet de retrouver la plupart des résultats expérimentaux (Figures 43 et 44 à comparer aux figures 5 et 6 du chapitre 2) :

- Pour toutes les teneurs en aluminium, la courbe de concentrations en lacunes en fonction de la température, présente un maximum.
- Pour toutes les teneurs en aluminium, ce maximum se trouve à une température voisine de 1300°K.
- A température constante, les concentrations de lacunes croissent avec la teneur en aluminium. Aucun extremum n'est observé pour la stoechiométrie. La pente de la courbe augmente en fonction de la teneur en aluminium.
- Dans tout le domaine de température et de concentration en aluminium, le modèle permet de retrouver les ordres de grandeur de concentration de lacunes.
- Enfin, à haute température, le modèle montre l'existence de lacunes sur les deux sous-réseaux, comme le suggèrent les résultats de microscopie ionique à champ.

4.152. Répartition des différents types de défauts

La figure 45 montre la répartition des lacunes sur les deux types de sites. Il apparaît que la concentration de lacunes sur le sous-réseau du fer est

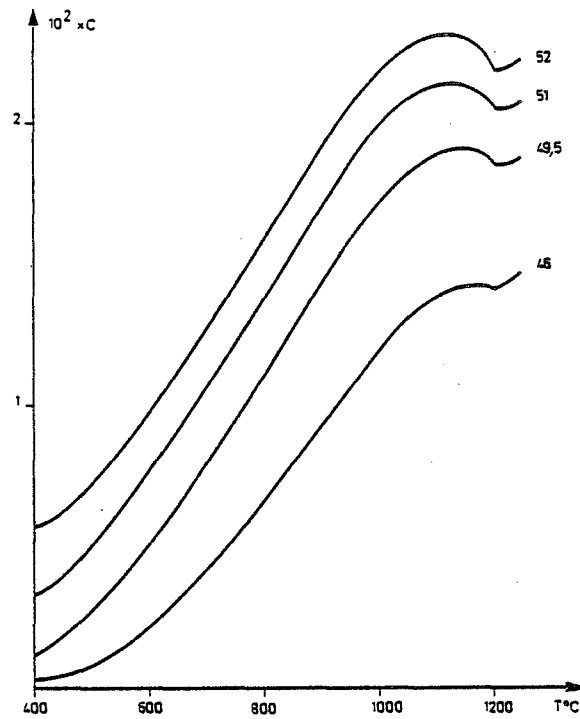


Figure 43 : Concentration de lacunes calculées en fonction de la température pour différentes teneurs en aluminium.

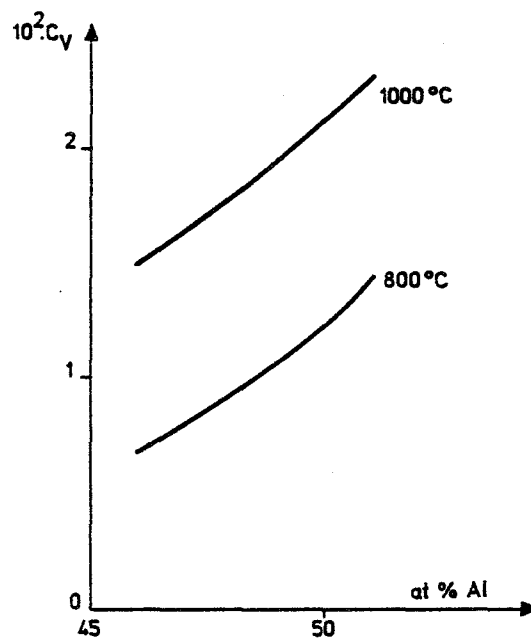


Figure 44 : Concentration de lacunes calculées en fonction de la température pour différentes teneurs en aluminium.

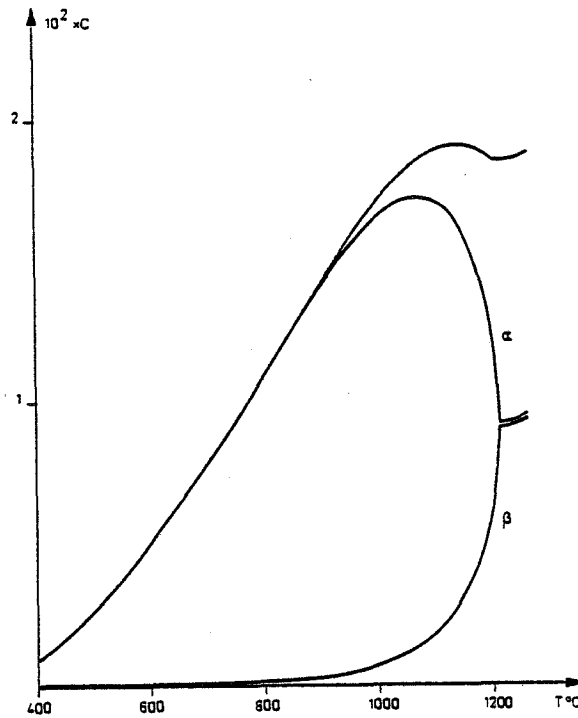


Figure 45 : FeAl 49 at % Al. Concentration totale de lacunes calculée et répartition sur les deux sous-réseaux Fe et Al, en fonction de la température.

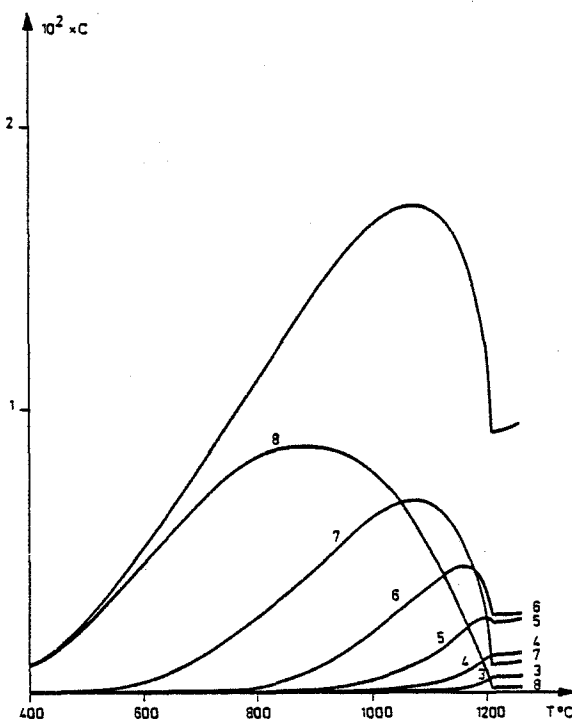


Figure 46 : FeAl 49,5 at %. Concentration de lacunes sur le sous-réseau fer et répartition suivant les nombres d'atomes Al coordonnés à la lacune.

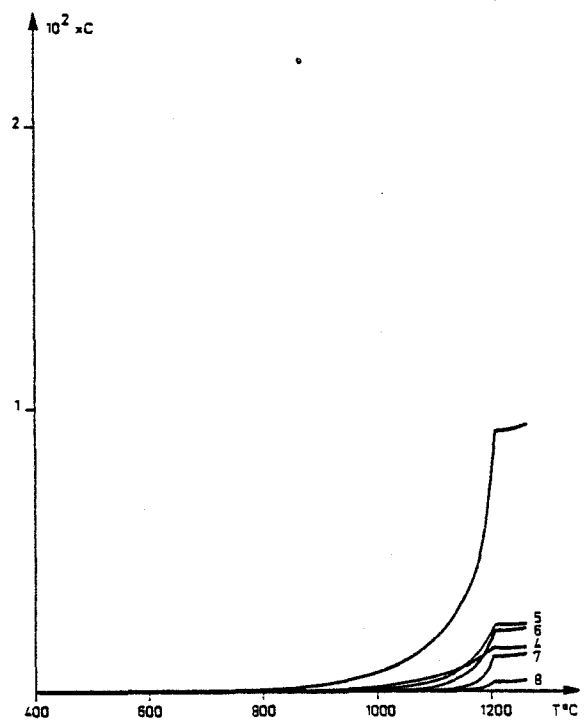


Figure 47 : FeAl 49,5 at %. Concentration de lacunes sur le sous-réseau Al et répartition suivant les nombres d'atomes Al coordonnés à la lacune.

plus importante que sur celui de l'aluminium. Au fur et à mesure que la température croît, que l'alliage se désordonne, l'écart relatif entre les deux courbes diminue pour devenir nul à partir de la température critique. Cette figure montre que le maximum de la concentration de lacunes provient du maximum de la concentration de sites vacants sur le sous-réseau du fer, alors que la concentration de lacunes sur le sous-réseau de l'aluminium est constamment croissante.

Les figures 46 et 47 montrent, sur chaque sous-réseau, les concentrations de lacunes coordonnées à un nombre donné i d'atomes d'aluminium. Si on considère le défaut, non plus comme la seule lacune indépendamment de son entourage, mais comme l'ensemble composé par le site vacant et ses atomes proches voisins dans une configuration donnée, on constate qu'il existe 18 types de défauts, 9 sur le sous-réseau du fer avec 0 à 8 aluminium premiers voisins, et de la même manière, 9 sur le sous-réseau de l'aluminium. Ces figures montrent que la distribution entre ces divers types de défauts varie avec la température, et qu'aucun d'entre eux n'est prépondérant à toute température.

En effet, la concentration d'un certain type de défauts est le produit d'un terme de probabilité par un terme du type $\exp(-U/kT)$ (équation 20). Il est clair que ce terme exponentiel est continuellement croissant avec la température ; mais il peut en être tout autrement du terme de probabilité, en raison des phénomènes d'ordre-désordre. Par exemple, le type de défaut le plus facile à créer, est la lacune située sur le sous-réseau du fer, et entourée de huit aluminium. A basse température, donc dans l'alliage bien ordonné, la probabilité de trouver un site du sous-réseau fer entouré de huit aluminium est très grande. Mais cette probabilité va décroître avec l'augmentation de la température, car celle-ci entraîne une certaine mise en désordre de l'alliage. Ceci explique le maximum de la courbe $i = 8$ de la figure 46. La courbe totale de la concentration en lacunes, qui est la somme des courbes élémentaires correspondant aux 18 types de défauts, n'a donc aucune raison d'être une exponentielle simple, comme c'est le cas dans les métaux purs.

4.153. Discussion

Le rapport des concentrations de lacunes sur les deux sous-réseaux, obtenu par le modèle, n'est pas égal à celui observé par microscopie ionique à champ ; mais, d'une part, nous effectuons une comparaison entre l'alliage en équilibre thermique et l'alliage trempé, d'autre part, dans le modèle, ce rapport varie très rapidement en fonction de la température.

A température moyenne, les courbes de concentrations totales de lacunes en fonction de la température (Fig. 5) peuvent être grossièrement représentées par une expression du type $C = C_0 \exp (- E_f/kT)$. Comme ces courbes correspondent à la somme des contributions de plusieurs défauts différents, il est clair que la valeur E_f ainsi déterminée n'a aucun sens physique précis, mais représente une énergie d'activation apparente. Celle-ci a été déterminée par l'intermédiaire du modèle à la température de 800°C (Fig. 48). On constate que cette énergie décroît en fonction de la teneur en aluminium, bien que l'énergie de formation de chaque type de lacune soit indépendante de la teneur en aluminium ; mais la variation provient d'une modification de la distribution des différents types de défauts, qui résulte du changement de la proportion des constituants sur les sous-réseaux. On doit noter que l'accord avec les valeurs expérimentales de la figure 13 n'est qu'approximatif, et qu'on ne retrouve pas de minimum à la stoechiométrie.

Vers les basses températures, la concentration de lacunes tend vers zéro. Toutefois, il existe des valeurs du couple E_{Av} , E_{Bv} , telles que la limite de la concentration de lacunes à basse température n'est pas toujours nulle. La figure 49 montre, en fonction de la température, les concentrations de lacunes obtenues des deux côtés de la stoechiométrie avec $E_{Fev} = E_{Alv} = -6000$ cal/at g. Il apparaît que le modèle peut rendre compte, au moins à basse température, d'un comportement de type "NiAl" (nous ne prétendons pas, faute d'informations expérimentales, que la concentration de lacunes du nickel-aluminium de structure B2 présente un maximum comme

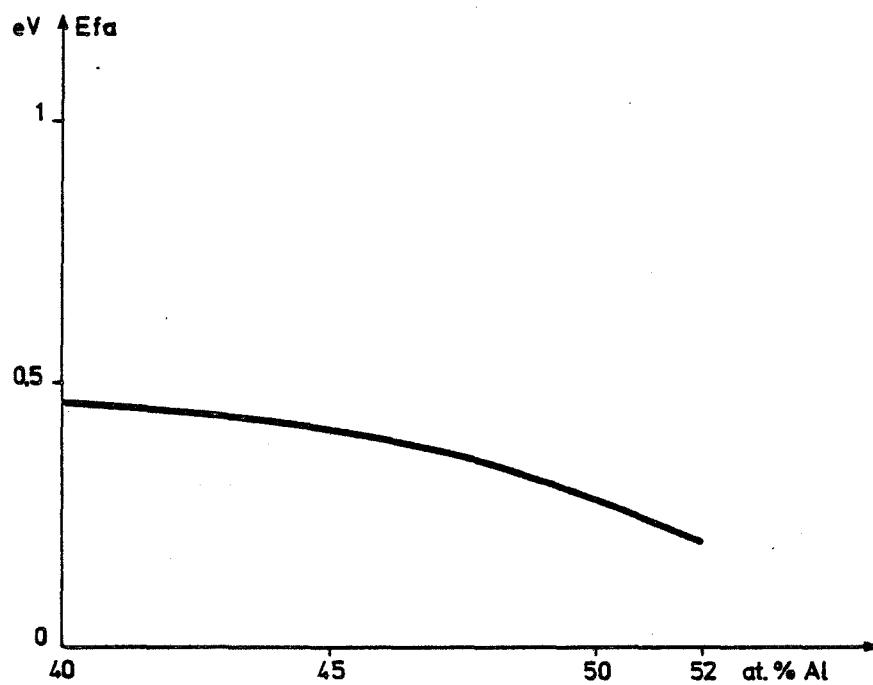


Figure 48 : Energie apparente de formation des lacunes déterminée à 800°C par le modèle.

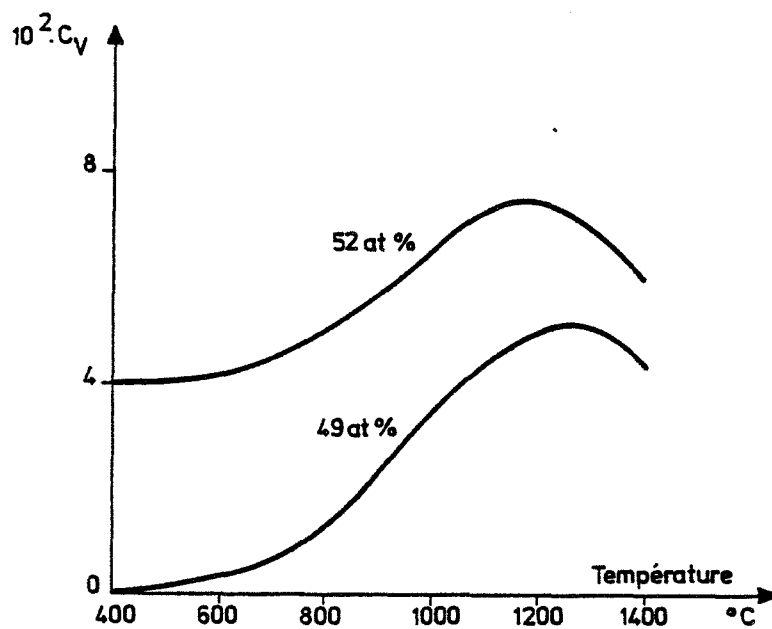


Figure 49 : Concentrations de lacunes calculées avec $E_{FeV} = E_{AlV} = - 6000 \text{ cal/atg}$

l'indique la figure 49). Lorsque l'écart à la stoechiométrie est réalisé avec un excédent d'atomes A tels que $E_{AA} > E_{BB}$ (le nickel par exemple), la concentration de lacunes tend vers zéro avec la température, et on retrouve la configuration de l'atome d'antistructure. Pour les alliages à teneurs plus fortes en élément B que l'équiatomicté, la concentration se stabilise à une valeur qui n'est autre que la concentration de lacunes de structure. Ceci montre qu'un même modèle peut rendre compte de tous les types de lacunes en équilibre, qu'elles soient dues à la seule structure ou qu'elles soient d'origine thermique. Il est à souligner que ce calcul purement formel montre que dans un tel cas les lacunes thermiques ne sont pas obligatoirement toutes du même type que les lacunes de structure.

Cette discussion montre que si l'ensemble des résultats fournis par le modèle est satisfaisant, quelques divergences avec les résultats expérimentaux subsistent. En effet certaines approximations faites dans le modèle sont rudimentaires et demanderaient d'être améliorées :

- L'évolution du degré d'ordre est décrite par l'approximation de Bragg et Williams.
- Les énergies de formation des lacunes sont évaluées par la méthode des liaisons brisées. En outre les énergies de paires sont considérées comme indépendantes de la teneur en aluminium.
- Seuls les premiers voisins sont pris en compte.
- Les configurations de premiers voisins sont caractérisées par le nombre d'atomes Fe ou Al présents, sans tenir compte de la symétrie de ces configurations.

Tableau 12.

Energies de formation des différents types de lacunes

Energie de formation (en 10^3 k) d'une lacune, par déplacement d'un atome :		Nombre i d'atomes Al premiers voisins
De Fer	D'Aluminium	
16,8	6,8	0
16,55	6,05	1
16,3	5,3	2
16,05	4,55	3
15,8	3,8	4
15,55	3,05	5
15,3	2,3	6
15,05	1,55	7
14,8	0,8	8

4.2. ANALYSE PHYSIQUE DES RESULTATS DU MODELE

Après avoir retrouvé par le calcul la plupart des résultats expérimentaux, il apparaît intéressant de pousser plus loin l'analyse, et de dégager, d'une manière plus approchée, mais par un formalisme mathématique plus simple, le ou les facteurs qui déterminent la concentration de lacunes dans le domaine B2.

4.21. ORIGINE DU MAXIMUM DE CONCENTRATION DE LACUNES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Les figures 46 et 47 montrent que la lacune la plus probable jusqu'à 1000°C est placée sur le sous-réseau du fer avec 8 aluminium premiers voisins. Ensuite jusqu'à près de 1200°C, la lacune sur le même sous-réseau entourée de 7 aluminium est en plus forte proportion, et enfin la lacune entourée de 6 aluminium.

Pour en rendre compte, calculons, avec les approximations du modèle, l'énergie de formation d'une lacune en fonction du nombre i d'atomes d'aluminium premiers voisins (équations 19). Le tableau 12 en donne les valeurs numériques en fonction de i , et suivant que la lacune est formée à partir du déplacement d'un atome de fer ou d'aluminium.

Il apparaît que les énergies de formation d'une lacune sont les plus faibles quand un atome Al est déplacé. L'énergie de formation est d'autant plus faible que le nombre d'atomes Al premiers voisins est grand. Donc, de façon qualitative, la formation des lacunes dépend principalement de la probabilité de trouver un atome Al entouré du plus grand nombre possible d'autres atomes Al.

Pour bien suivre l'évolution de la distribution entre les différents types de défauts que nous avons soulignée au paragraphe 4.152, nous calculons de façon approchée la probabilité pour qu'un site fer soit entouré par i atomes d'aluminium. La probabilité pour qu'un site du sous-réseau de l'aluminium soit occupé

par un constituant atomique quelconque (atome A ou B ou lacune V) est égale à l'unité :

$$P_{A\beta} + P_{B\beta} + P_{V\beta} = 1.$$

Si nous négligeons $P_{V\beta}$, la probabilité pour qu'un site fer ait i Al premiers voisins est donnée par le terme général du développement binomial :

$$\begin{aligned} (P_{A\beta} + P_{B\beta})^8 &= (P_{FeAl} + P_{AlAl})^8 = \sum_{i=0}^8 C_8^i P_{A\beta}^{(8-i)} P_{B\beta}^i \\ &= \sum_{i=0}^8 C_8^i (1 - P_{B\beta})^{8-i} P_{B\beta}^i. \end{aligned} \quad (23)$$

Le tableau 13 donne les valeurs des probabilités pour $i = 6, 7$ et 8 , à 600 et à 1100°C . Les grandeurs $P_{A\beta}$ et $P_{B\beta}$ sont calculées par les relations (17), dans l'approximation de Bragg-Williams, pour un alliage stoechiométrique.

Tableau 13.

Probabilité pour qu'un site du sous-réseau fer
soit coordonné à i atomes Al

T en $^\circ\text{C}$	S	$i = 6$	$i = 7$	$i = 8$
600	0,91	0,04	0,21	0,72
1100	0,44	0,31	0,20	0,07

Il apparaît que la configuration $i = 8$, largement prédominante à basse température, devient très peu probable à 1100°C . Ainsi, bien que la lacune

correspondante ait l'énergie de formation la plus faible, sa probabilité d'existence est considérablement réduite. La configuration $i = 6$, autour d'un site du sous-réseau fer augmente par contre de façon suffisamment importante pour que ce type de défaut soit en proportion notable. A température encore plus élevée, par contre, cette configuration devient moins probable (probabilité de 0,10 pour l'alliage désordonné), ce qui explique la décroissance de la concentration de lacunes de ce type, près de la température critique.

La concentration de lacunes sur le sous réseau de l'aluminium est moins grande, et leur contribution à la concentration totale de défauts est moins importante à basse et moyenne température (Fig. 47). A haute température par contre, les configurations à forts nombres d'atomes Al autour de ces sites deviennent nombreuses, et les concentrations de ces lacunes croissent beaucoup plus rapidement que ne le prévoyait une loi d'Arrhénius

4.22. TENEUR EN ALUMINIUM, DEGRE D'ORDRE ET CONCENTRATION DE LACUNES

L'énergie de formation de chaque type de lacune par déplacement d'un atome Fe ou Al est indépendante de la teneur en aluminium (tableau 12). Donc, dans tout le domaine B2, les lacunes les plus probables sont celles formées par déplacement d'un atome Al entouré du plus grand nombre d'atomes de même type. Par ailleurs, à température constante (quelle que soit sa valeur), la probabilité de trouver une telle configuration atomique est d'autant plus grande que la teneur en aluminium est forte. Donc, à température constante, la concentration de lacunes augmente continuellement en fonction de la teneur en aluminium dans tout le domaine B2. Ainsi, il est possible de rendre compte des résultats expérimentaux qui montrent que la concentration de lacunes est constamment croissante en fonction de N_{Al} , sans extremum à la stoechiométrie (cf. § 2.112).

Le modèle permet donc d'expliquer l'anomalie à haute température et la forme des isothermes par un même processus : l'inégale probabilité de formation

des lacunes sur un site en fonction du nombre i d'atomes d'aluminium premiers voisins de ce site.

Il nous a paru plus commode d'utiliser un autre concept que le nombre i d'atomes Al premiers voisins d'un site, et qui lui soit équivalent : la probabilité P_{AlAl} pour qu'un atome d'aluminium soit placé sur son propre sous-réseau. L'équivalence entre les deux grandeurs est exprimée par le terme général de la formule d'analyse combinatoire (23) :

$$\begin{aligned} (P_{FeAl} + P_{AlAl})^8 &= (P_{A\beta} + P_{B\beta})^8 = \sum_{i=0}^8 C_8^i P_{A\beta}^{(8-i)} P_{B\beta}^i \\ &= \sum_{i=0}^8 C_8^i (1 - P_{B\beta})^{8-i} P_{B\beta}^i. \end{aligned}$$

On retrouve ainsi les observations expérimentales : quand un alliage se désordonne, la probabilité P_{AlAl} diminue, ce qui correspond à l'anomalie à 1000°C; quand, à température constante, la teneur en aluminium croît au passage de la stoechiométrie, la probabilité P_{AlAl} augmente constamment, la concentration de lacunes également, alors que le degré d'ordre passe par un maximum sur l'alliage équiatomique.

Les observations expérimentales ont permis d'établir une similitude entre les effets de la teneur en aluminium et du degré d'ordre sur la concentration de lacunes (Cf. § 2.1224) : à température constante, la variation de la concentration de lacunes est d'autant plus forte que l'alliage est riche en aluminium ; à teneur en aluminium constante, l'influence d'une variation du degré d'ordre sur la concentration de lacunes est plus importante pour les fortes concentrations que pour les faibles. Le modèle retrouve ces résultats et permet de les interpréter. Pour ce faire, nous allons procéder à une série de simplifications des équations du modèle. Considérons les lacunes de l'alliage comme la

somme des lacunes sur le sous-réseau du fer, obtenues par les équations $\frac{n_{i\alpha}}{n_\alpha}$ du système (20), et négligeons la contribution des lacunes sur site aluminium ($\frac{n_{i\beta}}{n_\beta}$). L'argument du terme exponentiel associé à $P_{A\alpha}$ correspond à l'énergie de formation d'une lacune par déplacement d'un atome A. Le tableau 12 montre que cette grandeur est supérieure à l'énergie de formation d'une lacune par déplacement d'un atome B, qui correspond à l'argument de l'exponentielle associée à $P_{B\alpha}$. Nous négligerons donc le terme exponentiel associé à $P_{A\alpha}$ devant celui associé à $P_{B\alpha}$. Il reste :

$$\frac{n_{i\alpha}}{n_\alpha} = \frac{z!}{(z-i)!i!} P_{A\beta}^{(z-i)} P_{B\beta}^i P_{B\alpha} \exp \left[\frac{(z-i)(E_{AB} - 2E_{Av}) + i(E_{BB} - E_{Bv})}{2kT} \right]$$

avec :

$$P_{B\alpha} + P_{B\beta} = 2 N_B$$

et en première approximation :

$$P_{A\beta} + P_{B\beta} = 1.$$

On obtient une expression grossière des concentrations de lacunes, mais elle permet de déterminer le rôle des paramètres. Rappelons encore que la plus grande partie des lacunes provient de sites tels que le nombre i est élevé ($6 \leq i \leq 8$). Il nous suffira de nous limiter à l'examen de la concentration de ces lacunes.

A température constante, en fonction de la teneur en aluminium, la concentration de lacunes varie environ comme $\sum_{i=6}^8 K_i P_{A\beta}^{z-i} P_{B\beta}^i P_{B\alpha}$, où les K_i sont

des constantes; $P_{B\alpha}$, $P_{B\beta}$ et $P_{A\beta}$ sont principalement des fonctions du degré d'ordre et de l'écart à la stoechiométrie δ (équations 16 et 17). A température constante, ces grandeurs sont des fonctions de N_{Al} . Dans un domaine de concentration restreint autour de l'équiatomicté, il est possible d'approximer les P_{kj} par des fonctions linéaires de N_{Al} ; $P_{B\alpha}$ et $P_{B\beta}$ sont des fonctions croissantes, et $P_{A\beta}$ une fonction décroissante. La concentration de lacunes peut donc être approchée par une relation du type :

$$C \text{ approché} = \sum_{i=6}^8 K'_i (a_i - N_{Al})^{z-i} (b_i + N_{Al})^i (C_i + N_{Al}). \quad (24)$$

Comme i est grand (entre 6 et 8) et $z - i$ petit, entre 0 et 2, cette expression de la concentration est un polynôme croissant en fonction de N_{Al} . De même, la dérivée par rapport à N_{Al} est également un polynôme de degré élevé, positif, croissant avec N_{Al} . La concentration de lacunes varie donc, en fonction de N_{Al} , approximativement suivant un polynôme de degré élevé, croissant, et varie d'autant plus rapidement que N_{Al} est grand. On peut représenter ce phénomène de façon plus physique, en remarquant que la partie non exponentielle de $\frac{n_{i\alpha}}{n_\alpha}$ est le produit de $P_{B\alpha}$ par la probabilité pour qu'un site du sous-réseau fer ait i aluminium premiers voisins, c'est-à-dire i atomes Al placés sur leur propre sous-réseau. Pour les valeurs de i grandes, ce produit varie comme une fonction puissance de la probabilité pour qu'un atome Al soit sur son propre sous-réseau, c'est-à-dire de la concentration en aluminium, la température étant constante (équation 24).

Examinons l'influence de la température sur l'anomalie. Soit deux alliages, de compositions différentes, portés aux mêmes températures. Les valeurs des exponentielles sont identiques pour les deux alliages, ce qui limite la comparaison à la somme du produit des probabilités $\sum_{i=6}^8 P_{A\beta}^{z-i} P_{B\beta}^i P_{B\alpha}$.

A teneur en aluminium constante, ces probabilités sont toutes, principalement des fonctions linéaires du degré d'ordre (excepté l'influence des lacunes. Equation (17)) ; $P_{A\beta}$ et $P_{B\alpha}$ en sont des fonctions décroissantes et $P_{B\beta}$ une fonction croissante. Comme i est grand, nous concluons comme précédemment que la concentration de lacunes varie d'autant plus rapidement en fonction du degré d'ordre (ou de la probabilité $P_{B\beta} = P_{AlAl}$) que cette probabilité P_{AlAl} est grande. Dit d'une autre manière, une même variation de degré d'ordre provoque dans les alliages FeAl, une variation sur la concentration de lacunes, variation qui est d'autant plus grande que la teneur en aluminium est forte. Ainsi on rend compte du fait que l'anomalie à 1000°C ne se produit ni à degré d'ordre, ni à variation de degré d'ordre constant ; au contraire la diminution de degré d'ordre à 1000°C est d'autant moins forte que l'alliage est chargé en aluminium.

Pour nous résumer, nous avons observé expérimentalement que la concentration totale de lacunes est gouvernée, outre par la température, par le degré d'ordre et la teneur en aluminium. Le modèle décrit ces phénomènes et permet de regrouper ces deux derniers paramètres en un seul : la probabilité pour qu'un atome d'aluminium soit situé sur son propre sous-réseau.

4.23. TEMPERATURE DE L'ANOMALIE

Nous avons trouvé expérimentalement que la température de l'anomalie est indépendante de la teneur en aluminium et égale à 1000°C. Le modèle montre une légère variation en fonction de la composition. L'écart entre ces deux résultats peut être expliqué simplement.

L'anomalie provient du fait que la probabilité P_{AlAl} pour qu'un atome Al soit placé sur son sous-réseau décroît, c'est-à-dire que le degré d'ordre décroît. Or, il est connu que le degré d'ordre calculé par l'approximation de Bragg et Williams ne représente qu'imparfaitement la réalité, ce que nous pouvons faire

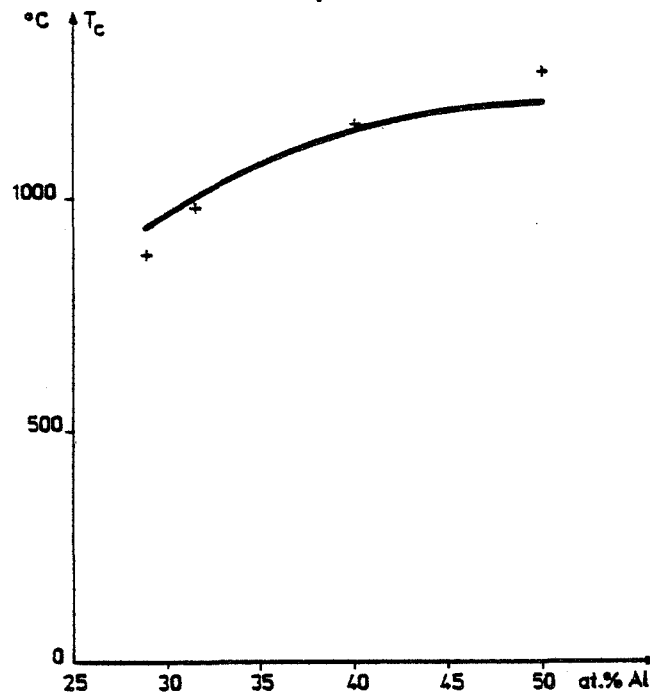


Figure 50 : Température critique d'ordre désordre. La courbe continue correspond à la température déterminée par le modèle de Bragg-Williams en prenant les valeurs d'énergie utilisées dans le modèle. Les croix sont les points expérimentaux : les températures pour les concentrations 28,9-31,5 et 40% provenant de (24); le point pour 50% a été placé au-dessus de la température de fusion 1250°C.

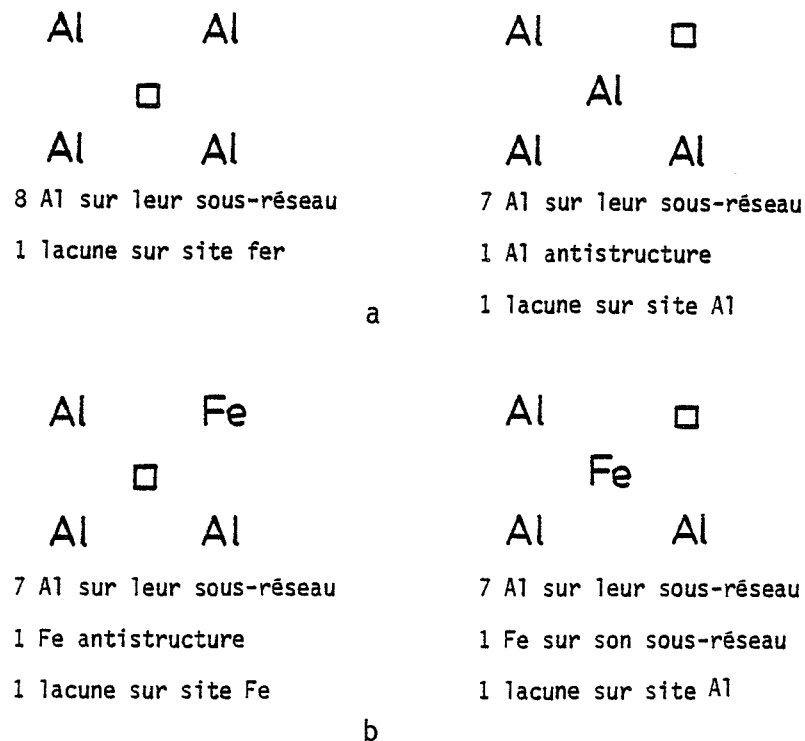


Figure 51 : Répartition des espèces atomiques au cours du saut d'une lacune ayant huit ou sept Al premiers voisins.

apparaître pour le fer-aluminium. La figure 50 montre la température critique de l'alliage en fonction de la teneur en aluminium N_{Al} , calculée et obtenue expérimentalement. On voit que lorsque N_{Al} décroît, la température critique décroît moins rapidement par le calcul qu'en réalité. Donc, près de la température critique, les valeurs du degré d'ordre calculé seront données à des températures d'autant plus élevées par rapport à la réalité que N_{Al} est faible.

On constate effectivement que la température du maximum des concentrations calculées augmente quand C_{Al} diminue. Il est clair que pour une diminution plus rapide du degré d'ordre (donc de P_{AlAl}), pour les plus faibles valeurs de N_{Al} , on obtiendrait un maximum à des températures plus basses.

4.24. QUELQUES REFLEXIONS

Nous avons vu que le défaut qui se forme le plus facilement est la lacune sur le sous-réseau du fer, entourée de huit aluminium premiers voisins. Cette lacune est formée préférentiellement par le déplacement à la surface d'un atome d'aluminium ; donc on a remplacement d'un atome d'antistructure par une lacune tout-à-fait semblable à une lacune de structure, telle qu'on la rencontre dans NiAl par exemple.

Cet ensemble lacune-premiers voisins forme un "micro-domaine" qui est certainement stable. En effet, soit une lacune sur le sous-réseau du fer, entouré de huit atomes Al. La migration de ce défaut, schématisée figure 51 a, correspond à la formation d'un double défaut : atome Al d'antistructure et lacune entourée de sept atomes de fer, dont l'énergie de formation est importante (tableau 12). Si on néglige l'énergie de col, la probabilité de saut de cette lacune, à 8 atomes Al premiers voisins, est certainement inférieure à celle d'une lacune sur le sous-réseau fer avec 7 aluminium premiers voisins (Fig. 51 b). En effet ce défaut correspond à la lacune et un atome fer d'antistructure, et le saut conduit à une

lacune entourée de huit atomes fer, mais l'ordre est par ailleurs rétabli. Donc, de même que l'énergie de formation des lacunes dépend de leur type, il est vraisemblable que leur énergie de migration dépende également de leur environnement.

Au cours de refroidissements à partir de températures relativement faibles (800°C environ), la variation du degré d'ordre n'est pas très importante, et il n'y a pas de réorganisation de l'ensemble du cristal. Il est donc très vraisemblable que certains types de lacunes restent stables (lacune sur site fer avec huit Al premiers voisins). Cette stabilité a été observée expérimentalement par l'irréversibilité des enregistrements au cours d'un chauffage suivi d'un refroidissement lent (Cf. § 2.22 et Fig. 21), et les lacunes qui sont retenues en sursaturation quelle que soit la vitesse de refroidissement. Cette stabilité permet d'interpréter les résultats de microscopie ionique. Après trempe, les lacunes ne sont pas distribuées au hasard, mais leur probabilité d'être sur le sous-réseau du fer est d'autant plus grande que la concentration d'aluminium est grande. On voit là une perspective de relier les répartitions de défauts en équilibre thermique et après trempe.

La stabilité des défauts conduit à une autre notion, celle de lacune de structure apparente. En effet, si l'énergie de migration d'un type de lacune est suffisamment élevée pour qu'elle ne s'élimine que très difficilement, on observera des lacunes en sursaturation. Du fait de la difficulté à les éliminer, même par refroidissement lent, il est fort probable que ces lacunes seront dites de structure ; cette appellation est impropre, car ces lacunes ne correspondent pas à une valeur minimale de l'énergie libre de l'alliage.

CONCLUSION

A l'origine de ce travail, il était connu que, dans de nombreux alliages ordonnés de structure B2, dont l'alliage FeAl à 40 at % Al, il est possible de retenir par trempe de grandes concentrations de lacunes. Ce phénomène a été expliqué par de faibles valeurs du rapport de l'énergie de formation à l'énergie de migration des lacunes. Il avait été montré, que dans le domaine 40 à 47 at % Al, ce rapport est décroissant en fonction de la teneur en aluminium. Enfin, il avait été observé, que la concentration de lacunes en fonction de la température de trempe passe par un maximum à 1000°C ; cette particularité n'avait fait l'objet d'observations que pour les alliages proches de 40 at % Al.

Nous avons effectué une étude dans le domaine 46 à 52 at % Al. L'observation directe des lacunes par microscopie ionique à champ, a permis de confirmer la présence de fortes concentrations de lacunes retenues par trempe, auxquelles avaient conclu les études précédentes à partir de méthodes essentiellement macroscopiques.

Nous avons observé que la concentration de lacunes est fortement dépendante de la teneur en aluminium à température constante ; elle en est une fonction constamment croissante dans le domaine B2, sans extrémum à la stoechiométrie. Nous avons confirmé, qu'à teneur en aluminium constante, il existe un maximum de la concentration de lacunes retenues par trempe, en fonction de la température

de trempe ; ce maximum a été observé, quelle que soit la composition de l'alliage, à une température voisine de 1000°C, et correspond à une anomalie de la courbe des concentrations de lacunes dans l'alliage en équilibre thermodynamique en fonction de la température.

Nous avons expliqué ces phénomènes, confirmés par nos observations expérimentales, par l'existence d'un spectre d'énergies de lacunes dont la répartition varie avec la température.

Le développement d'un modèle de thermodynamique statistique, dont les résultats sont en accord avec les données expérimentales, a montré que l'énergie nécessaire pour former une lacune par déplacement d'un atome à partir de son site jusqu'à un site de la surface, dépend de la nature de cet atome, et de ses premiers voisins. Les lacunes dont la formation nécessite les énergies les plus faibles sont créées à partir d'atomes Al placés sur le sous-réseau du fer, et entourés du plus grand nombre possible d'atomes Al ; le maximum, huit, correspond à l'énergie la plus faible. En conséquence, les lacunes sont situées préférentiellement sur le sous-réseau du fer. La microscopie ionique à champ a permis d'obtenir un résultat du même type sur les lacunes retenues par trempe. Il n'a pas été possible de les relier aux concentrations de lacunes dans les alliages en équilibre thermodynamique, mais il a été mis en évidence, au cours du dépouillement de cette observation, l'importance d'avoir des informations suffisantes sur la répartition des constituants atomiques sur les sous-réseaux.

On montre, de plus, que la concentration de chaque type de lacune est liée, en plus de l'effet de la température, à la probabilité P_{AlAl} , pour qu'un atome aluminium soit placé sur son propre sous-réseau. Cette probabilité est, à température constante, une fonction croissante de la teneur en aluminium, et à teneur en aluminium constante, une fonction décroissante de la température. Les variations de cette probabilité en fonction de ces deux précédents paramètres provoquent donc des modifications de la distribution des lacunes, et, par conséquent,

influent sur la concentration totale des lacunes. Il est ainsi possible de retrouver la forme des courbes des concentrations de lacunes en fonction de la teneur en aluminium et l'anomalie en fonction de la température, constatée à 1000°C.

L'existence de ce spectre de lacunes a d'autres conséquences. Comme la concentration totale de lacunes est égale à la somme de ces différents types de défauts, l'énergie de formation des lacunes, déterminée expérimentalement, est une grandeur qui doit être interprétée avec prudence, car il est vraisemblable qu'elle n'a pas de sens physique dans de nombreux cas. Dans le cas de l'alliage FeAl, ces valeurs ont pu être déterminées à partir des concentrations mesurées dans les alliages trempés entre 700 et 1000°C. Elles présentent un minimum pour l'alliage stoechiométrique. Ce minimum n'est pas retrouvé par le modèle qui, sur ce seul point, est en désaccord avec l'expérience.

Les observations expérimentales suggèrent que l'élimination des lacunes se fait selon des mécanismes différents suivant la distribution des types de lacunes présentes et le traitement thermique destiné à les éliminer. Nous avons montré que se pose le problème de l'obtention d'un état standard. En particulier, l'élimination complète des lacunes d'origine thermique ne peut être obtenue par un simple refroidissement, même à des vitesses très lentes ; pour mener à bien cette opération, il est nécessaire d'effectuer une trempe à haute température (de l'ordre de 1000°C), suivi d'un revenu isotherme prolongé à une température voisine de 400°C.

Enfin, si nous rapprochons nos résultats de ceux d'études sur le nickel-aluminium, le cobalt-gallium, et l'or-cadmium, il apparaît diverses similitudes, et il est probable que les propriétés que nous avons mises en évidence sur le fer-aluminium doivent se retrouver de façon plus ou moins approchée dans ces composés. De nouvelles études sur les alliages qui peuvent contenir de grandes concentrations de lacunes, notamment ceux de structure B2, pourraient être menées

en portant une attention particulière aux conditions métallurgiques (élaboration, traitement thermique) et il est alors vraisemblable que le modèle développé ici pourrait s'appliquer dans un grand nombre de cas.

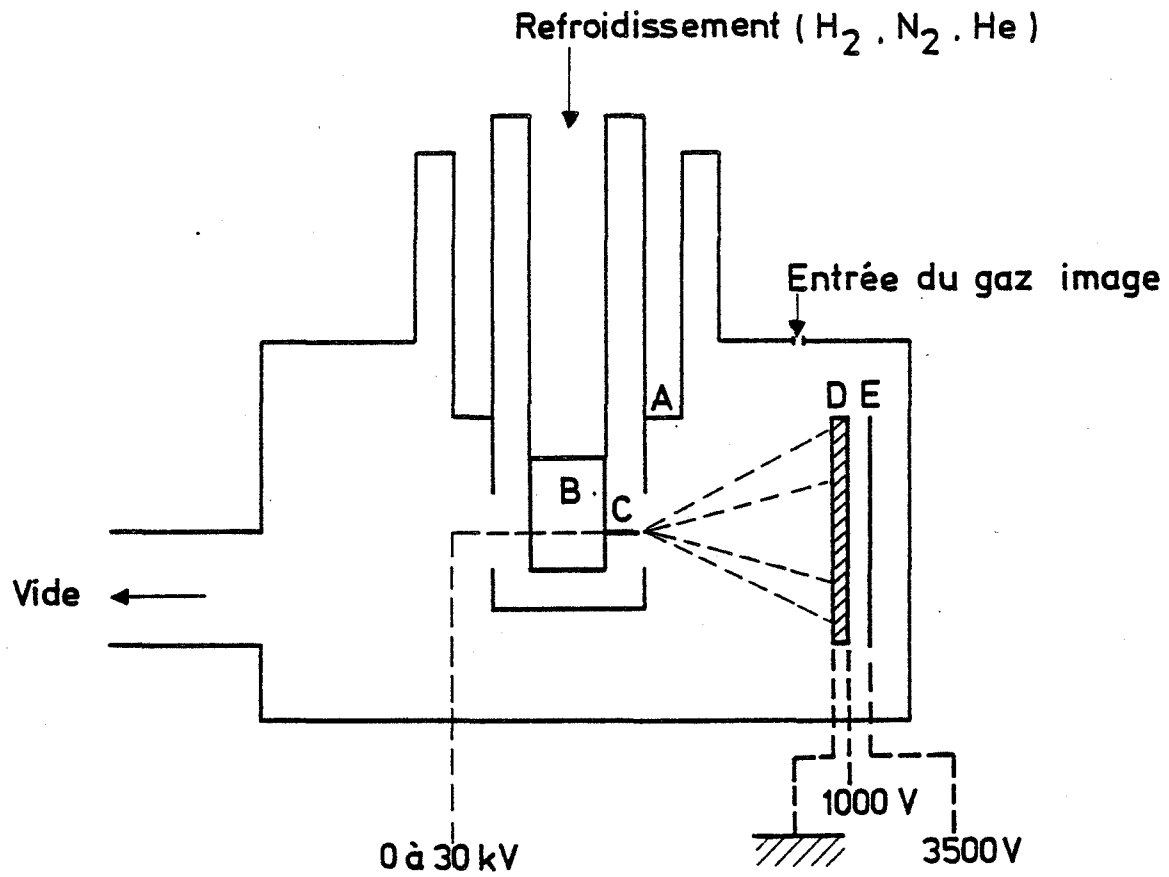
ANNEXE

LA MICROSCOPIE IONIQUE A CHAMP

Cette annexe est un simple rappel de quelques propriétés de cet appareil. Il existe par ailleurs quelques ouvrages généraux sur cette technique (86, 88), qui est développée depuis 1951 à partir des travaux de Müller (119).

L'échantillon est constitué d'une pointe dont l'extrémité peut être assimilée à une hémisphère de 50 nm de rayon environ. Il est placé face à un écran phosphorescent, dans une enceinte où un vide de pureté (10^{-7} à 10^{-10} Torr) a été réalisé (Fig. 52). Il est fortement refroidi et porté à un potentiel positif par rapport à l'écran. Un gaz, appelé "gaz image", est introduit dans l'enceinte, et s'ionise au voisinage de la surface sphérique, là où le champ est le plus intense. C'est l'ionisation par effet de champ qui se produit, à partir d'un champ E_i , qui dépend essentiellement de la nature du gaz. Du simple fait du faible rayon de courbure de l'échantillon et de la distance de la pointe à l'écran, la trajectoire des ions de gaz formés est telle que les points d'impact sur l'écran forment une image très agrandie (10^6 à 10^7) des emplacements où le champ est le plus élevé.

Si la pointe ne présente pas d'irrégularités importantes, on obtient une image caractéristique de la structure de la couche d'atomes de la surface de l'échantillon. La correspondance entre cette structure atomique et l'image, est représentée par une projection stéréographique. Cette représentation est approximative, car elle ne correspond pas exactement à la trajectoire des ions du gaz image, et



- A Piège froid (N_2)
- B Saphir
- C Pointe
- D Galette amplificatrice
- E Ecran

Figure 52 : Représentation schématique d'un microscope ionique à champ.

et que la courbure de l'échantillon varie d'un point à un autre de la surface de l'échantillon.

Les figures (24, 25, 32 et 34) du chapitre IV montrent des images obtenues par cette technique. On remarque que les atomes peuvent être résolus individuellement. L'intersection d'un plan cristallin avec la surface hémisphérique est un cercle. L'intersection, avec la surface, d'une famille de plans orientés dans la même direction, est une famille de cercles concentriques, appelée pôle. Un pôle est d'autant plus important, proéminent, que la distance inter-réticulaire est grande.

La résolution du microscope dépend essentiellement de trois conditions (88) :

- la taille de la zone d'ionisation qui augmente avec le champ électrique
- le principe d'Heisenberg, qui montre qu'il existe un élargissement de la zone d'ionisation. Cet élargissement augmente avec le rayon de la pointe.
- la vitesse tangentielle, à la surface, de l'atome du gaz image, contribue à la dispersion. Celle-ci augmente avec le rayon de la pointe et la température.

Une bonne résolution d'un microscope nécessite donc un refroidissement important et des pointes de faibles rayons. La forte courbure de la surface permet également d'obtenir un fort grandissement.

Il existe une valeur du champ E_g , à partir de laquelle les atomes de la surface de l'échantillon s'ionisent et partent de leur site. C'est l'évaporation par effet de champ. Elle a les conséquences suivantes :

- l'évaporation des atomes se fait préférentiellement au niveau des "marches" atomiques, de sorte que le plan supérieur d'un pôle, qui apparaît d'abord à sa plus grande taille, diminue à partir de son périmètre jusqu'à son évaporation complète et laisse apparaître le plan suivant. Comme il est possible de n'évaporer simultanément qu'un nombre restreint d'atomes, il est possible de procéder, couche après couche, à un examen tridimensionnel de la pointe.

- l'examen d'un matériau, au moyen du microscope ionique, est assujéti à la possibilité de faire une image avec un gaz tel que $E_e > E_i$. E_i dépend essentiellement du gaz et E_e dépend du matériau (en particulier de son énergie de sublimation).

- l'atome s'évapore sous forme d'ion et est donc identifiable par spectrométrie de masse. Des spectomètres à temps de vols ont été construits et sont utilisés (92 à 95)

- les échantillons préparés par polissage électrolytique présentent des irrégularités importantes par rapport au rayon de la pointe. Le champ est plus fort au voisinage des aspérités qui s'évaporent préférentiellement par effet de champ. Au bout d'un certain temps, la pointe parvient à une forme régulière.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - K. KARSTEN, Pogg., Ann. 46, séries 2, 160, (1839).
- 2 - J.H. WESTBROOK, Ed. Intermetallic compounds, John WILEY and Sons Inc., NEW YORK, (1967).
- 3 - W.B. PEARSON, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, OXFORD, (1964).
- 4 - D. BAXTER, Metal Progress, 109, (1976), 24.
- 5 - J. RIEU, C. GOUX, Mem. Sc. Rev. Met., 66, (1969), 869.
- 6 - M.S. WECHSLER, Acta Met., 5, (1957), 150.
- 7 - W.J. STURM, M.S. WECHSLER, J. Appl. Phys., 28, (1957), 1509.
- 8 - C.M. WAYMAN, K.M. THEIN, N. NAKINISHI, J. Appl. Phys., 34, (1963), 2842.
- 9 - K. MUKHERJEE, D.S. LIEBERMANN, T.A. READ, J. Appl. Phys., 36, (1965), 857.
- 10- R.J. WASILEWSKI, Acta Met., 15, (1967), 1757.
- 11- A. BALL, R.E. SMALLMAN, Acta Met., 16, (1968), 233.

- 12- A. BALL, R.E. SMALLMAN, Acta Met., 13, (1965), 1011.
- 13- H.L. FRASER, M.H. LORETTO, R.E. SMALLMAN, R.J. WASILEWSKI, Phil. Mag., 28, (1973), 639.
- 14- J.E. EIBNER, H.J. ENGELL, H. SCHULTZ, H. JACODI, G. SCHLATTE, Phil. Mag., 31, (1975), 739.
- 15- W.J. YANG, R.A. DODD, P.R. STRUTT, Metal Trans., 3, (1972), 2049.
- 16- W.J. YANG, R.A. DODD, Scripta Met., 8, (1974), 237.
- 17- J.P. RIVIERE, J. GRIHLE, Scripta Met., 9, (1975), 967.
- 18- J.P. RIVIERE, J. GRIHLE, Phys. Stat. Sol. (a), 25, (1974), 429.
- 19- J.P. RIVIERE, J. GRIHLE, Acta Met., 20, (1972), 1275.
- 20- J. LEVY, J. RIEU, C.R. Acad. Sc. PARIS, 274, (1972), 836.
- 21- M. HANSEN, K. ANDERKO, Construction of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book Co, NEW YORK, (1958).
- 22- S.M. ALLEN, J.W. CAHN, Acta Met., 23, (1975), 1017.
- 23- A. TAYLOR, R.M. JONES, J. Phys. Chem. Solids, 6, (1958), 16.
- 24- A. SILVENT, G. SAINFORT, Rapport interne CEA, DM/1577/JL, (1966).

- 25- M.J. MARCINKOVSKI, N. BROWN, J. Appl. Phys., 33, (1962), 537.
- 26- P.R. SWANN, W.R. DUFF, R.M. FISHER, Trans. Met. Soc. AIME, 245, (1969), 851.
- 27- B. GUILLOT, J. LEVY, C. GOUX, C.R. Acad. Sc. PARIS, 273, (1971), 214.
- 28- E. WACHTEL, V. LINSE, V. GEROLD, J. Phys. Chem. Solids, 34, (1973), 1461.
- 29- A.J. BRADLEY, A. TAYLOR, Proc. Roy. Soc., A 159, (1937), 56.
- 30- C.W. WEST, Phys. Stat. Sol. (a), 20, (1973), 647.
- 31- J.A. SEITCHIK, R.H. WAMSLEY, Phys. Rev., 137 A, (1965), 54.
- 32- H.J. WESTBROOK, J. Electroch. Soc., 103, (1956), 54.
- 33- G.K. WERTHEIM, J.H. WERNICK, Acta Met., 15, (1967), 297.
- 34- W. HELFRICH, R.A. DODD, Acta Met., 12, (1964), 667.
- 35- N.F. MOTT, H. JONES, Theory of Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, OXFORD, (1936).
- 36- H. LIPSON, A. TAYLOR, Proc. Roy. Soc., 173 A, (1939), 232.
- 37- R.J. WASILEWSKI, J. Phys. Chem. Solids, 29, (1968), 39.
- 38- H. JACOBI, H.J. ENGELL, Acta Met., 19, (1971), 701.

- 39- C. WAGNER, W. SCHOTTKY, Z. Phys. Chem., 11, (1930), 163.
- 40- J.P. NEUMANN, Y.A. CHANG, C.M. LEE, Acta Met., 24, (1976), 593.
- 41- A.V. SEYBOLT, J. Electrochem. Soc., 111, (1964), 697.
- 42- I. KATAYAMA, S. IGI, K. KOZUKA, J. Japan Inst. Metals, 38, (1974), 332.
- 43- M. ETTEBERG, K.L. KOMAREK, E. MILLER, Trans. Met. Soc. AIME, 242, (1968), 1801.
- 44- A. STEINER, K.L. KOMAREK, Trans. Met. Soc. AIME, 230, (1964), 786.
- 45- S.V. RADCLIFFE, B.L. AVERBACH, M. COHEN, Acta Met., 9, (1961), 169.
- 46- J. ELDRIDGE, K.L. KOMAREK, Trans. Met. Soc. AIME, 230, (1964), 226.
- 47- M.A. KRIVOGLAZ, A.A. SMIRNOV, The Theory of Order Disorder in Alloys, Mac Donald, London, (1957).
- 48- L.A. GIRIFALCO, J. Phys. Chem. Solids, 24, (1964), 323.
- 49- M. SCHOIJET, L.A. GIRIFALCO, J. Phys. Chem. Solids, 29, (1968), 481.
- 50- L.A. GIRIFALCO, Statistical Physics of Materials, John Wiley and Sons, NEW YORK, (1973).
- 51- C.Y. CHENG, P.P. WYNBLATT, J.E. DORN, Acta Met., 15, (1967), 1045.

- 52- C. KINOSHITA, T. EGUCHI, Acta Met., 20, (1972), 45.
- 53- J.M. COWLEY, Phys. Rev., 120, (1960), 1648 et Phys. Rev., 138 A, (1965), 1384.
- 54- M. HASAKA, K. OKI, T. EGUCHI, Nippon Kinzoku Gakkaïshi, 37, (1973), 1101.
- 55- F.W. SCHAPINK, Scripta Met., 3, (1969), 113.
- 56- C.Y. CHENG, P.P. WYNBLATT, J.E. DORN, Acta Met., 15, (1967), 1035.
- 57- J. RIEU, Thèse, PARIS, (1966).
- 58- T. WYJADLOWSKI, J. ROCHETTE, R. TARDY, J.Y. BOOS, Mém. Sci. Rev. Mét., 70, (1973), 77.
- 59- P. MOUTURAT, Thèse, PARIS, (1966).
- 60- J.Y. BOOS, B. DUQUAIRE, F. FAURE, F. LEROY, C. RANSON, J. RIEU, Mém. Sci. Rev. Met., 68, (1971), 443.
- 61- C. ROCHE, Thèse, PARIS, (1976).
- 62- D. PARIS, P. LESBATS, J. Nucl. Mat., 69 et 70, (1968), 628.
- 63- R.O. SIMMONS, R.W. BALLUFFI, Phys. Rev., 117, (1960), 52.
- 64- R.O. SIMMONS, R.W. BALLUFFI, Phys. Rev., 129, (1963), 1533.

- 65- F.M. D'HEURLE, R. FEDER, A.S. NOWICK, J. Phys. Soc. Japan, 18 supp., (1963), 184.
- 66- R. FEDER, H.P. CHARBMAN, Phys. Rev., 149, (1966), 464.
- 67- S. BENCI, G. GASPARRINI, E. GERMAGNOLI, Il Nuovo Cimento, 31, (1964), 1165.
- 68- D. WEBER, communication privée.
- 69- LE COZE, J. ROGEZ, Journées de Calorimétrie et d'analyse thermique, GRENOBLE, 1975.
- 70- M.A. KRIVOGLAZ, A.A. SMIRNOV, The Theory of Order Disorder in Alloys, Mac Donald, London, (1967), p. 44.
- 71- H. MASUMOTO, H. SAITO, M. SHINOZAKI, Sci. Rp. Res. Inst. Tohoku Univ., A6, (1954), 523.
- 72- A.C. DAMASK, G.C. DANIELSON, C.J. DIENES, Acta Met., 13, (1965), 973.
- 73- J.P. RIVIERE, thèse 3^{ème} cycle, POITIERS, (1968).
- 74- J.P. RIVIERE, H. ZONON, J. GRILHE, Phys. Stat. Sol. (a), 16, (1973), 545.
- 75- J.P. RIVIERE, Thèse, POITIERS, (1975).
- 76- D. WEBER, M. MEURTIN, D. PARIS, A. FOURDEUX, P. LESBATS, Int. Symposium, Order and Disorder in Solids, Paris, Juillet 1977. & J. de Phys., 38, (1977), C7 332.

- 77- N. JUNQUA, J.C. DESOYER, P. MOINE, Phys. Stat. Sol. (a), 18, (1973), 387.
- 78- Y.D. TRET'YAKOV, V.A. TROSHKINA, O.A. ALEKSEEVA, A.I. KISELEVA, Izvest. Akad. Nevk. SSR.Metallg., 4, (1974), 178.
- 79- J.P. RIVIERE, Mat. Res. Bull., 12, (1977), 995.
- 80- H. OKAMOTO, P.A. BECK, Monatshefte für Chemie, 103, (1972), 907.
- 81- D. PARIS, P. LESBATS, J. LEVY, Scripta Met., 9, (1975), 1373.
- 82- A.J. BERGER, D.N. SEIDMAN, R.W. BALLUFFI, Acta Met., 21, (1973), 123.
- 83- J.Y. PARK, H.C.W. HUANG, A.S. BERGER, R.W. BALLUFFI, Proc. Int. Conf. on Defects Clusters in BCC Metals and their Alloys, National Bureau of Standards, GAITHERSBURG, (1973), 420.
- 84- P. PETROFF, D.N. SEIDMAN, Acta Met., 21, (1973), 323.
- 85- E.W. MUELLER, Z. Physik, 156, (1959), 399.
- 86- T.F. PAGE, B. RALPH, Surf. Sci., 36, (1973), 9.
- 87- K.M. BOWKET, D.A. SMITH, Field Ion Microcopy, North Holland Publi. Co, AMSTERDAM, (1970).
- 88- E.W. MUELLER, T.T. TSONG, Field Ion Microcopy, Principles and Applications, Elsevier, NEW YORK, (1969).

- 89- M. DRECHSLER, P. WOLF, Proc. 4th Int. Conf. on Electron Microscopy, BERLIN, (1958), 1, 835.
- 90- H.N. SOUTHWORTH, B. RALPH, Phil. Mag., 14, (1966), 383.
- 91- R.J. TAUNT, R. SINCLAIR, B. RALPH, Phys. Stat. Sol. (a), 16, (1973), 469.
- 92- E.W. MUELLER, J.A. PANITZ, 14 th Field Emission Symp. WASHINGTON, (1967).
- 93- E.W. MUELLER, J.A. PANITZ, S.B. Mc LANE, Rev. Sci. Instrum., 39, (1968), 83.
- 94- J. GALLOT, J.M. SARRAU, A. BOSTEL, Le Vide, 179, (1975), 173.
- 95- J.M. SARRAU, Thèse, ROUEN, (1977).
- 96- T.T. TSONG, E.W. MUELLER, J. Appl. Phys., 38, (1967), 545.
- 97- T.T. TSONG, E.W. MUELLER, J. Appl. Phys., 38, (1967), 3531.
- 98- C. GOUX, Rev. Mét., 58, (1961), 661.
- 99- A.J. BRADLEY, A.H. JAY, Proc. Roy. Soc., A 136, (1932), 210.
- 100- A.J. BRADLEY, A.H. JAY, J. Iron Steel Inst., 125, (1932), 339.
- 101- G.J. DIENES, Acta Met., 3, (1955), 549.
- 102- A.S. NOWICK, L.R. WEISBERG, Acta Met., 6, (1958), 260.

- 103- G. VINEYARD, Phys. Rev. 102, (1956), 981.
- 104- K. OKI, M. HASAKA, T. EGUCHI, Trans. J.I.M., 15, (1974), 143.
- 105- K. HIRANO, A. HISHINUMA, Nippon Kinzoku Gakkaïshi, 32, (1968), 516, et Diffusion Data, 3, (1969), 270.
- 106- V.R. RYABOV, A.V. LOZOVSKAYA, V.G. VASILEV, Diffusion Data, 4, (1970), 88 et Fiz. Metal. Metall., 27, (1969), 668.
- 107- K. NISHIDA, T. NARITA, Nippon Kinzoku Gakkaïshi, 35, (1972), 269, et Diffusion Data, 2, (1971), 399.
- 108- L.N. LARIKOV, Avtom. Svarka, 24, (1971), 71.
- 109- Y. ADDA, J. PHILIBERT, La Diffusion dans les solides, P.U.F., PARIS, (1966).
- 110- Y. ADDA, J.M. DUPOUY, J. PHILIBERT, Y. QUERE, Eléments de Métallurgie Physique (CEA) ISBN 2-7272-0029-3, 1978.
- 111- C.W. DAWSON, S.L. SASS, Met. Trans., 1, (1970), 2225.
- 112- D. de FONTAINE, N.E. PATON, J.C. WILLIAMS, Acta Met., 19, (1971), 1153.
- 113- A. PRASEYTO, F. REYNAUD, H. WARLIMONT, Acta Met., 24, (1976), 1009.
- 114- A. PRASEYTO, F. REYNAUD, H. WARLIMONT, Acta Met., 24, (1976), 651.

115- T.S. KUAN, S.L. SASS, Acta Met., 24, (1976), 1053.

116- W.N. LOMER, Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, Institute of Metals Monograph and Report Series n° 23, (1958), 85.

117- J.E. DORN, J.B. MITCHELL, Acta Met., 14, (1966), 70.

118- E.W. MUELLER, Z. Physik, 131, (1951), 136.

