



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de nano-composites métal-Intermétalliques complexes

Samuel Kenzari

► **To cite this version:**

Samuel Kenzari. Élaboration et caractérisation de nano-composites métal-Intermétalliques complexes. Sciences de l'ingénieur [physics]. INPL - Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL088N . tel-02025378

HAL Id: tel-02025378

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02025378>

Submitted on 19 Feb 2019

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie

LSG2M

UMR-CNRS 7584

THÈSE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Samuel KENZARI

le 4 décembre 2006

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANO-COMPOSITES MÉTAL-INTERMÉTALLIQUES COMPLEXES

JURY

Messieurs

C. BERNARD

J.P. CELIS

C. VAHLAS

J.M. DUBOIS

V. FOURNEE

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie

LSG2M

UMR-CNRS 7584

THÈSE

Spécialité : Science et Ingénierie des Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Samuel KENZARI

le 4 décembre 2006

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANO-COMPOSITES MÉTAL-INTERMÉTALLIQUES COMPLEXES

JURY

Messieurs

C. BERNARD

J.P. CELIS

C. VAHLAS

J.M. DUBOIS

V. FOURNEE

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein de l'équipe "Métallurgie et Surface" dans le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole des Mines de Nancy dirigé par Pierre Archambault. Cette étude a été cofinancée par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et la Région Lorraine.

Je voudrais remercier en premier lieu Monsieur Jean-Marie Dubois, Directeur de Recherche au LSG2M et Directeur du laboratoire à mon arrivée, pour m'avoir accueilli depuis mon stage de maîtrise et d'avoir accepté de diriger cette thèse. Il a été présent à toutes les étapes importantes tout en me laissant une très grande autonomie dans mon travail. L'entière confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces années a été pour moi un honneur et pour cela je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur Claude Bernard, Directeur de Recherche au Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgiques (LTPCM), de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce manuscrit et de présider le jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur Constantin Vahlas, Directeur de Recherche au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) et Monsieur le Professeur Jean-Pierre CELIS du Department of Metallurgy and Materials Engineering (MTM), d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie plus que vivement Vincent Fournée, Chargé de Recherche au LSG2M, d'avoir accepté de co-diriger cette thèse. Il a suivi mon travail depuis mon stage de DEA avec une grande disponibilité et toujours dans un climat de confiance mutuelle. Il m'a également enseigné la rigueur scientifique et prodigué des conseils constructifs tout au long de mes recherches. Je lui exprime toute mon amitié.

Je remercie particulièrement Patrick Weisbecker, ancien Ingénieur de Recherche au LSG2M (service commun de DRX), pour sa collaboration dans le cadre de tous mes travaux en Diffraction des Rayons X. Les recherches que nous avons menées ont toujours été pertinentes et efficaces. Je lui suis très reconnaissant pour sa grande implication, pour le temps qu'il a passé à me former aux différentes techniques utilisées, pour ses conseils et surtout, pour son amitié.

L'étude par rayonnement synchrotron a été possible grâce à Elisabeth Aeby-Gautier, Chargée de Recherche au LSG2M, Guillaume Geandier, alors post-doctorant à l'ESRF et à Pierre Delcroix, Ingénieur de Recherche au LSG2M, qui a réalisé les échantillons compactés à froid. Je les en remercie.

Lei Yi, alors post-doctorant au LSG2M et Valérie Demange, Chargée de Recherche au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (Ecole des Mines de Nancy) ont participé activement à l'étude par microscopie électronique en transmission. Ils ont porté un grand intérêt à mon travail et ont fait preuve d'une compétence scientifique sans laquelle cette étude n'aurait pu être possible. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux et je les remercie amicalement et chaleureusement.

Marco Curulla, stagiaire en DEST “Métallurgie”, a participé à certaines étapes de l’élaboration d’échantillons, des essais mécaniques et de frottement, sous la direction conjointe de Vincent Fournée et de moi-même. Malgré la répétitivité des expériences, il s’est impliqué avec beaucoup de rigueur, ce qui a permis d’acquérir des données supplémentaires et pour cela je l’en remercie.

Je remercie Sylvie Migot, technicienne au Laboratoire de Physique des Matériaux (Ecole des Mines de Nancy) de m’avoir permis d’obtenir ma première lame mince après plusieurs semaines d’échec.

Marie-Cécile de Weerd, Assistante Ingénieur au LSG2M, a été présente pour résoudre tous les problèmes techniques, toujours avec une grande rapidité d’action et dans la bonne humeur. Je la remercie.

Je remercie les techniciens du laboratoire pour leur disponibilité, en particulier David Bonina dit “M^f B.”, pour ses contributions en microscopie électronique à balayage, lors des analyses EDX, pour son sérieux et sa volonté de bien faire.

Je remercie également mes “coloc. de bureau”, Julien Zollinger pour son aide et ses compétences lors des caractérisations à la microsonde de Castaing, Fabien Bruneseaux pour son assistance et les conversations constructives pendant les longues journées de travail à l’ESRF.

Je remercie grandement Bernard Dussoubs et Anne-Marie Airault pour tous les préparatifs et l’organisation aux moments les plus délicats.

Je tiens à remercier les secrétaires pour tout le travail administratif, leur bonne humeur, leur disponibilité et tout le reste, ainsi que l’ensemble des membres du LSG2M.

Je ne pourrais oublier de remercier tout particulièrement mes parents, qui ont toujours eu confiance en moi et m’ont permis de poursuivre ces longues années d’études. Je vous rassure c’est terminé.

Enfin, comment pourrais-je terminer sans faire un énorme merci à ma tendre Christelle, pour sa compréhension, sa très grande patience dans les moments difficiles et la confiance qu’elle me porte. Je n’oublie pas non plus mon fils, Timéo, pour le bonheur qu’il m’apporte chaque jour. Il aura peut-être un jour le courage de lire les quelques lignes qui vont suivre. Je leur dédie ce manuscrit.

Sommaire

Introduction.....	11
--------------------------	-----------

Chapitre I. Les quasicristaux : des cristaux atypiques

Introduction.....	15
1. Les quasicristaux, leurs structures surprenantes.....	16
1.1. Quasicristal : quasipériodicité et nombre d'or	16
1.2. Quasicristaux unidimensionnels	17
1.3. Quasicristaux bidimensionnels	19
1.4. Quasicristaux tridimensionnels	21
1.4.a Indexation des phases icosaédriques	22
1.4.b Arrangements hiérarchiques des atomes	24
2. Propriétés physiques et applications.....	26
2.1. Propriétés de transport	26
2.1.a Résistivité électrique	26
2.1.b Conductivité thermique	28
2.1.c Conductivité optique.....	28
2.2. Propriétés mécaniques.....	28
2.3. Propriétés de surface	28
2.4. Applications potentielles.....	29
Références bibliographiques	30

Chapitre II. Élaboration et caractérisation de matériaux composites Al/AlCuFeB

Introduction.....	35
1. Mise en forme de matériaux composites à base d'intermétalliques complexes.....	35
1.1. Composites massifs.....	35
1.2. Revêtements composites obtenus par projection thermique	36
1.3. Autres techniques d'obtention de dépôts quasicristallins	37
1.3.a PVD (<i>Physical Vapor Deposition</i>).....	37
1.3.b Electrocodéposition	38
2. Le système Al-(B)-Cu-Fe	38
2.1. Le système Al-Cu-Fe	39
2.1.a Diagramme de phases	39
2.1.b Elaboration des composites : obtention des poudres quasicristallines	42
3. Préparation d'échantillons composites Al/(Al-(B)-Cu-Fe)p.....	43
3.1. Caractérisation des poudres intermétalliques AlCuFeB	43
3.1.a Méthodes de caractérisation des poudres.....	43
3.1.b Résultats	43
3.2. Elaboration et caractérisation des composites.....	45
3.2.a Méthodes expérimentales	45

3.2.a.1 Broyage : mélange des poudres.....	45
3.1.a.2 Frittage à l'état solide : obtention de matériaux composites massifs	45
3.1.a.3 Caractérisation des composites massifs.....	46
3.2.b Résultats	47
3.2.b.1 Frittage des matériaux composites	47
3.2.b.2. Caractérisation par DRX in situ	49
4. Oxydation des particules AlCuFeB et influence de l'oxydation sur les transformations de phases des composites.....	53
4.1. Prétraitement d'oxydation des poudres AlCuFeB	53
4.1.a Rappel bibliographique : oxydation de poudres quasicristallines à base d'aluminium	53
4.1.b Oxydation des particules AlCuFeB : caractérisation par DRX	54
4.1.c Influence de l'oxydation des particules AlCuFeB sur les transformations de phases des composites.....	57
4.1. c.1 Caractérisation par rayonnement synchrotron	57
4.1. c.2 Elaboration de frittés : optimisation du prétraitement d'oxydation	62
4.1.c.3 Influence du temps d'oxydation des poudres AlCuFeB	65
4.1.c.4 Influence de la température de transformation de la phase ω	67
Résultats	69
1. Influence de la température sur la cinétique de transformation $i \rightarrow \omega$	69
2. Evolution des paramètres de maille des phases i et ω	71
3. Mécanisme de formation isotherme de la phase ω	75
3.1 Équation de Johnson-Mehl-Avrami	75
3.2 Observation des cristallites par microscopie électronique	79
Conclusion	82
Références bibliographiques	83

Chapitre III. Étude par Microscopie Electronique en Transmission des matériaux composites Al/AlCuFeB

Introduction.....	89
1. Démarche expérimentale.....	89
1.1. Préparation des composites massifs.....	89
1.2. Préparation des lames minces.....	89
1.1.a Conditions nécessaires.....	89
1.1.b Polissage électrolytique	90
1.1.c Méthode dite "du Tripode".....	90
1.1.d Amincissement ionique.....	90
1.3. Caractérisation des lames minces	91
2. Résultats.....	91
2.1. Composite Al/(15 % vol. AlCuFeB)p.....	92
2.1.a Identification des phases	92
2.1.a.1 Observation de la phase icosaédrique	92
2.1.a.2 Observation de la couche d'oxydation.....	93
2.1.a.3 Observation de la phase oméga	94
2.1.b Autres phases identifiées dans les particules icosaédriques	95
2.2. Composite Al/(30 % vol. AlCuFeB)p.....	98
2.2.a Observations générales.....	98
2.2.b Nouvelle phase approximante de la phase icosaédrique	99

2.2.c Image haute résolution de la phase approximante	102
Conclusion	104
Références bibliographiques	105

Chapitre IV. Propriétés des matériaux composites Al/AlCuFeB

Introduction	109
1. Comportement mécanique des composites	109
Introduction	109
1.1 Préparation des éprouvettes.....	109
1.2. Principe et dispositif expérimental	110
1.3. Résultats et discussion	111
1.3.a Résultats	111
1.3.b Influence du taux de particules.....	111
1.3.c Influence de la nature des phases	115
1.3.d Fractographie	118
Conclusion	119
2. Comportement en frottement des composites	121
Introduction.....	121
2.1. Généralités sur le frottement sec	121
2.2. Principe et dispositif expérimental	122
2.3. Résultats et discussion	123
2.3.a Préparation des échantillons.....	123
2.3.b Pression de contact maximale	123
2.3.c Influence du taux de particules.....	125
2.3.d Influence de la nature des phases	130
2.3.e Influence de la nature du frotteur	130
2.3.f Comparaison des composites massifs avec les revêtements composites	131
Conclusion	132
Références bibliographiques	134
 Conclusion générale et perspectives	 137

Introduction générale

Les alliages intermétalliques complexes tels que les alliages quasicristallins n'ont jamais cessé de susciter l'intérêt des chercheurs depuis leur découverte en 1982. Ils ont d'abord attiré l'attention pour leur structure surprenante, incompatible avec la périodicité de translation des cristaux, puis pour leurs propriétés physiques inattendues. Les propriétés sont à l'image de leur structure cristallographique atypique caractérisée par la présence de symétries interdites (d'ordre 5 ou 10). Une autre particularité des phases quasicristallines est de posséder une fragilité rédhibitoire rendant impossible leur utilisation sous forme de matériaux massifs. En revanche, le mélange de ces phases à une matrice ductile est une alternative permettant de pallier leur grande fragilité.

Après plusieurs années de recherche, l'utilisation de ces intermétalliques complexes comme particules de renforts de matériaux composites à matrice métallique (aluminium) semble très prometteuse. En plus d'une faible densité, ils conservent les propriétés physiques supérieures de l'intermétallique. La réalisation de ces matériaux à l'état massif ou sous forme de revêtements composites est encore en cours de développement, mais les études publiées jusqu'à présent montrent bien tout le potentiel de ces matériaux composites face aux solutions industrielles existantes.

Cette thèse s'inscrit dans un projet financé par l'ADEME regroupant deux partenaires industriels (PSA : Peugeot Citroën et HEF R&D) et trois laboratoires académiques (le LSG2M, le LMS : Laboratoire de Microanalyse des Surfaces et le LERMPS : Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces). Le projet intitulé SPCMAT (Segment-Piston-Chemise-Matériaux) a pour objectif la réduction du frottement entre chemise et segments via l'introduction de nouveaux matériaux de revêtement. Dans un souci écologique, les membres de l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) se sont engagés, dans le programme CAFE (Clean Air For Europe), à réduire les émissions de CO₂ des véhicules pour atteindre 140 g/km dès 2008. Dans ce cadre, PSA s'est engagé dans cette diminution et coordonne le projet. Un des moyens est de réduire les émissions polluantes à la source, et donc de diminuer la consommation de carburant. Plusieurs possibilités sont alors envisagées : améliorer la combustion, réduire le frottement moteur et diminuer la masse des véhicules. La seule solution rapide, accessible techniquement et économiquement, est de diminuer les pertes par frottements dans les moteurs, en particulier le poste Segments/Piston/Chemise qui peut représenter à lui seul presque la moitié de ces pertes suivant les régimes, les températures d'huile et le type de moteur. La réduction du frottement passe donc nécessairement par le développement de nouveaux matériaux de revêtements.

Le LSG2M est un acteur reconnu dans le domaine de l'élaboration et de la caractérisation de nouveaux matériaux à base d'intermétalliques complexes. Il est d'ailleurs à l'origine de plusieurs brevets revendiquant des compositions d'alliages complexes et des applications, notamment en tribologie et réduction de l'usure. Sur la base des travaux de recherche du laboratoire, nous avons choisi comme particules de renfort la phase intermétallique de structure icosaédrique appartenant au système AlCuFeB (*i*-AlCuFeB)_p^{*}, bien connue pour ses propriétés de frottement prometteuses au regard du type d'applications envisagées dans ce projet, et une matrice d'aluminium Al (métal de grande ductilité) permettant une plus grande souplesse dans la mise en forme du matériau.

L'objet de ce travail n'est pas la mise au point de revêtements composites, qui nécessite un volume important de poudres et de temps d'optimisation, mais de proposer directement à nos partenaires une sélection de compositions Al/(AlCuFeB)_p^{**} avec des

* p : particules de renfort

** Al/(AlCuFeB)_p : particules AlCuFeB incorporées dans une matrice Al

propriétés de frottement optimisées avec comme objectif de tester les compositions sous forme de revêtements sur des démonstrateurs du système Segments/Piston/Chemise. Dans ce but, plusieurs voies de recherche ont été menées. D'une part, pour la compréhension des phénomènes mis en jeu permettant l'élaboration de composites Al/quasicristal mais aussi pour l'optimisation de la qualité métallurgique des composites, gage de propriétés améliorées. Cette étude a été cofinancé par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et la Région Lorraine.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre introduit les généralités concernant les propriétés cristallographiques et physiques des phases quasicristallines et approximantes (intermétalliques de grandes mailles). Après une étude bibliographique sur les composites et les connaissances acquises sur le système quasicristallin utilisé pour cette thèse, les conditions d'élaboration des composites Al/quasicristal sont développées dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente les résultats de la caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission (MET) de ces matériaux. Enfin, Le quatrième et dernier chapitre est centré sur le comportement mécanique et de frottement des matériaux composites développés.

Chapitre I.

Les quasicristaux : des cristaux atypiques

Introduction	15
1. Les quasicristaux, leurs structures surprenantes	16
1.1. Quasicristal : quasipériodicité et nombre d'or	16
1.2. Quasicristaux unidimensionnels	17
1.3. Quasicristaux bidimensionnels	19
1.4. Quasicristaux tridimensionnels	21
1.4.a <i>Indexation des phases icosaédriques</i>	22
1.4.b <i>Arrangements hiérarchiques des atomes</i>	24
2. Propriétés physiques et applications	26
2.1. Propriétés de transport	26
2.1.a <i>Résistivité électrique</i>	26
2.1.b <i>Conductivité thermique</i>	28
2.1.c <i>Conductivité optique</i>	28
2.2. Propriétés mécaniques.....	28
2.3. Propriétés de surface	28
2.4. Applications potentielles	29
Références bibliographiques	30

Introduction

C'est en 1982 que Dany Shechtman a observé pour la première fois, en étudiant par microscopie électronique en transmission un alliage hypertrempé Al-Mn, des clichés de diffraction électronique constitués de taches analogues à celles obtenues pour des cristaux classiques mais arrangées de telle sorte qu'elles suggèrent une symétrie quinaire. L'annonce de Shechtman *et al.* en 1984 remet donc en cause le principe de base de la cristallographie où les cristaux sont nécessairement associés à des symétries de rotation d'ordre 2, 3, 4 et 6 [She-1984]. En effet, ils présentent une symétrie d'ordre 5 appartenant au groupe d'espace $m\bar{3}5$ de l'icosaèdre, qui est en totale contradiction avec la cristallographie classique du fait de l'incompatibilité avec la périodicité tridimensionnelle. Pourtant, les taches de diffraction finement résolues attestent que la structure est bien ordonnée (figure I.1). Ce fut donc la découverte d'une structure ordonnée à longue distance mais non périodique, dite "aériodique". Ces alliages seront par la suite appelés "quasicristaux".

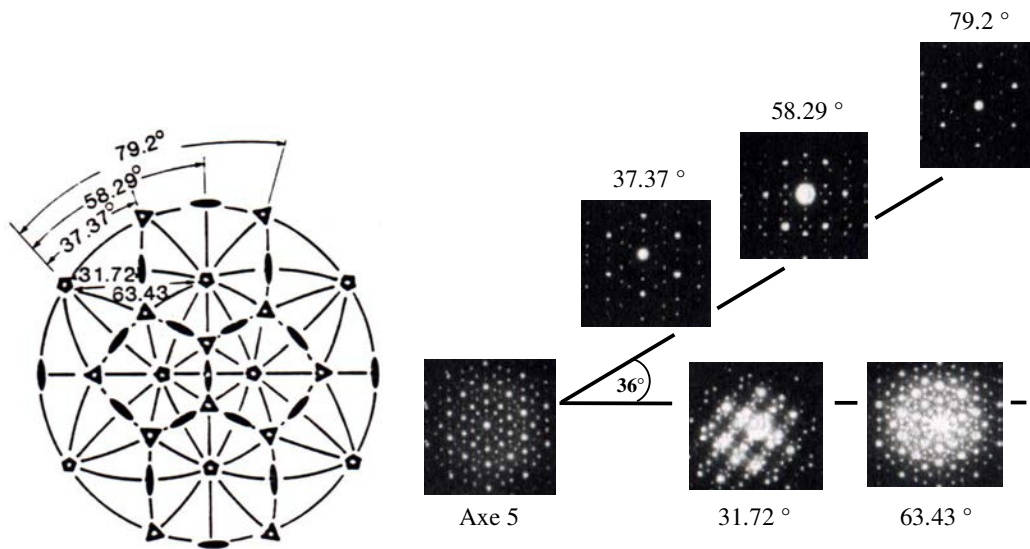


Figure I.1 : Projection stéréographique du groupe de symétrie icosaédrique et clichés de diffraction électronique associés de l'alliage Al-Mn. Les axes de symétrie d'ordre 5, 3 et 2 sont représentés respectivement par des pentagones, des triangles et des ellipses [She-1984].

La cristallographie classique fut confrontée à un paradoxe car ces nouveaux alliages quasicristallins avaient tout d'un cristal, sauf la périodicité de translation. Cette découverte fut très contestée à l'époque, en particulier par L. Pauling en 1985 qui tenta de démontrer qu'il s'agissait de grains multimaclés dont la symétrie globale était d'ordre 5 [Pau-1985]. Mais une multitude de nouvelles phases aux axes de symétrie de rotation similaires à ceux de cette phase AlMn métastable furent découvertes rapidement, comme par exemple l'axe de rotation d'ordre 10 observé pour la phase décagonale d-AlMn [Ben-1985] ou encore les phases icosaédriques stables des systèmes AlLiCu, AlCuFe et AlPdMn obtenues par solidification conventionnelle [Sai-1985] [Tsa-1987] [Tsa-1990b]. C'est finalement en 1992 que la notion de quasicristallinité a été acceptée par l'Union Internationale de Cristallographie et ajoutée à la définition d'un cristal. On définit par cristal aériodique, tout solide sans périodicité tridimensionnelle mais présentant un diagramme de diffraction discret [Int-1992].

1. Les quasicristaux, leurs structures surprenantes

Les quasicristaux sont des structures ordonnées à longue distance mais sans périodicité de translation. Ils possèdent habituellement des symétries d'ordre 5 ou 10, interdites par la cristallographie classique. Depuis la découverte de la phase quasicristalline icosaédrique AlMn, d'autres quasicristaux ont été élaborés. Désormais, trois classes de matériaux quasicristallins ont pu être observées dans différents systèmes. Il existe des quasicristaux dont la quasipériodicité est observable selon 1, 2 ou 3 dimensions. On parle alors de quasicristaux unidimensionnels, bidimensionnels (phases décagonales) et tridimensionnels (phases icosaédriques). Le domaine d'existence des phases quasicristallines est généralement très étroit. Pour des compositions chimiques très voisines, on trouve fréquemment des phases cristallines périodiques, mais de grandes mailles, dont la structure locale est proche de celle des quasicristaux. Ces phases cristallines sont appelées phases "approximantes". Les alliages quasicristallins et approximants appartiennent à un ensemble plus vaste d'alliages appelés intermétalliques complexes.

1.1. Quasicristal : quasipériodicité et nombre d'or

En 1984, peu après la découverte de D. Shechtman *et coll*, D. Levine et P. J. Steinhardt ont décrit ce nouvel arrangement de la matière en introduisant pour la première fois le terme de quasicristal, en référence à cristal quasipériodique [Lev-1984]. La notion de quasipériodicité a d'abord été introduite par C. Esclandon [Esc-1902] puis développée par H. Bohr [Boh-1926] avec ses travaux sur les fonctions presque-périodiques. Il est établi qu'une fonction quasipériodique F correspond à une restriction (coupe) à d variables d'une fonction périodique f à $n > d$ variables. Prenons par exemple une fonction périodique de deux variables réelles (x,y) de la forme $f(x,y) = \cos(x) + \cos(\sqrt{5}y)$, elle est quasipériodique selon la coupe dans le plan tel que $x = y$, car elle engendre une fonction à une seule variable $F(x) = \cos(x) + \cos(\sqrt{5}x)$ qui n'est pas périodique du fait du rapport irrationnel entre les deux périodes (figure I.2).

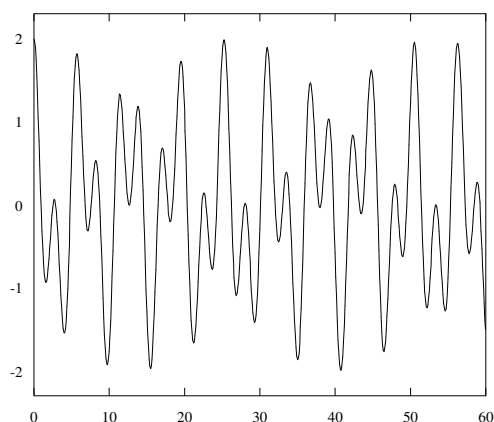


Figure I.2 : Représentation graphique de la fonction quasipériodique $F(x) = \cos(x) + \cos(\sqrt{5}x)$.

Une autre particularité des phases quasicristallines est le lien étroit avec un nombre irrationnel : le nombre d'or. Il est facile d'observer, sur un diagramme de diffraction électronique d'une phase icosaédrique, la présence d'une symétrie pentagonale (Figure I.3b). En effet, lorsque certaines taches de diffraction sont reliées entre elles, des pentagones réguliers se dessinent. La simple définition géométrique de ce polyèdre régulier de symétrie

quinnaire relie le nombre d'or au rapport de la longueur de sa diagonale et de celle de son coté (Figure I.3a). Ce rapport sera égal au nombre d'or τ si son coté C a comme valeur 1.

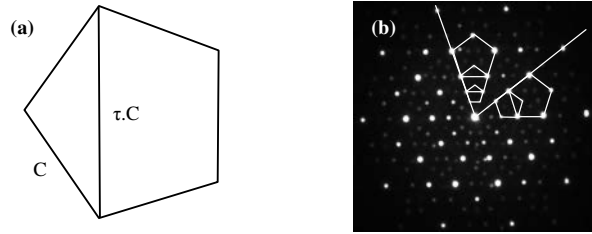


Figure I.3 : Relation géométrique du pentagone régulier, la diagonale est proportionnelle au nombre d'or (a), exemples de pentagones sur un diagramme de diffraction électronique d'une phase de structure icosaédrique (b).

Le nombre d'or est la seule solution positive de l'équation $x^2 = x + 1$. Sa valeur exacte est donnée par la relation $\tau = (1+\sqrt{5})/2$ soit approximativement 1,6180339... Ce nombre irrationnel se retrouve dans les pavages apériodiques et la suite de Fibonacci, c'est-à-dire dans la description des structures des phases quasicristallines ou approximantes.

Du fait des propriétés géométriques du pentagone, si sa diagonale sert de base à la construction d'un nouveau pentagone, la diagonale résultante aura une longueur multiple de τ^2 . Cette inflation de τ est observable sur la figure I.3b où des pentagones sont alignés sur plusieurs directions partant du centre. Par conséquent, la distance entre chaque tache de diffraction alignée sur une même direction sera également inflatée de τ par rapport à la distance précédente.

1.2. Quasicristaux unidimensionnels

Les quasicristaux unidimensionnels sont apériodiques suivant une direction et périodiques dans le plan perpendiculaire. La méthode dite de coupe permet d'obtenir un objet quasipériodique à une dimension à partir d'un objet périodique de dimension supérieure (hyperspace de dimension 2). L'objet apériodique sera donc la restriction de l'hyperspace. Une autre méthode similaire dite de coupe et projection peut également être utilisée pour générer cet objet apériodique unidimensionnel. Ces méthodes dérivent de celles proposées par de Wolf puis Janner et Janssen pour décrire d'autres structures non périodiques [Wol-1974] [Jan-1977].

Prenons par exemple la première méthode : la figure I.4 présente un réseau périodique carré de paramètre a , défini par deux vecteurs de base (e_1, e_2) orthogonaux. Ce réseau constitue l'hyperspace R_2 de dimension 2. On place ensuite deux axes orthogonaux $R_{//}$ et R_{\perp} , tournés d'un angle θ par rapport à (e_1, e_2) . Les sous espaces $R_{//}$ et R_{\perp} représentent respectivement l'espace physique et l'espace complémentaire qui lui est perpendiculaire. Chaque nœud du réseau R_2 est décoré par une "surface atomique", ici un segment, choisie telle que l'intersection entre R_2 et $R_{//}$ se réduise à des points qui sont les atomes de $R_{//}$. Les surfaces atomiques sont donc perpendiculaires à $R_{//}$ et sont contenues dans R_{\perp} , et leur longueur Δ détermine la densité atomique dans l'espace réel $R_{//}$.

L'intersection entre les segments de droite Δ et $R_{//}$ engendre une suite de segments longs L et courts C. La séquence est quasipériodique lorsque la valeur de la pente ($\tan \theta$) de

$R_{//}$ est irrationnelle. Ainsi, si $\cotan \theta$ est égale au nombre d'or τ , cette séquence décrit alors une suite de Fibonacci.

Il existe plusieurs manières de générer une séquence de Fibonacci, par exemple en utilisant les règles de substitution $C \Rightarrow L$ et $L \Rightarrow LC$. Partant d'un segment L , on obtient la suite :

L
 LC
 LCL
 $LCLLC$
 $LCLLCLCL$
 $LCLLCLCLLCLLC$
 $LCLLCLCLLCLLCLLCLCL$
 $LCLLCLCLLCLLCLLCLLCLLCLLCLLC$
 etc...

Le rapport du nombre de segments L sur le nombre de segments C qui varie comme $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$ décrit une série de Fibonacci et tend vers τ à l'infini.

En revanche, si la pente de $R_{//}$ est un nombre rationnel proche de τ , par exemple un nombre de la suite de Fibonacci, la droite $R_{//}$ apparaît alors comme périodique. Cette configuration correspond aux approximants. Les phases approximantes ne sont donc pas considérées comme quasicristallines puisque ce sont des structures périodiques. Ce terme d'approximant fut introduit pour la première fois en 1985 [Els-1985]. La maille de ces cristaux sera d'autant plus grande que la séquence de segments longs L et courts C sera grande, c'est-à-dire que la pente de $R_{//}$ s'approche de τ . Les approximants peuvent être classés en fonction de la pente de la coupe rationnelle [Els-1985]. Par exemple, sur la figure I-4, on observe un approximant $2/1$ puisque la séquence LCL se répète périodiquement.

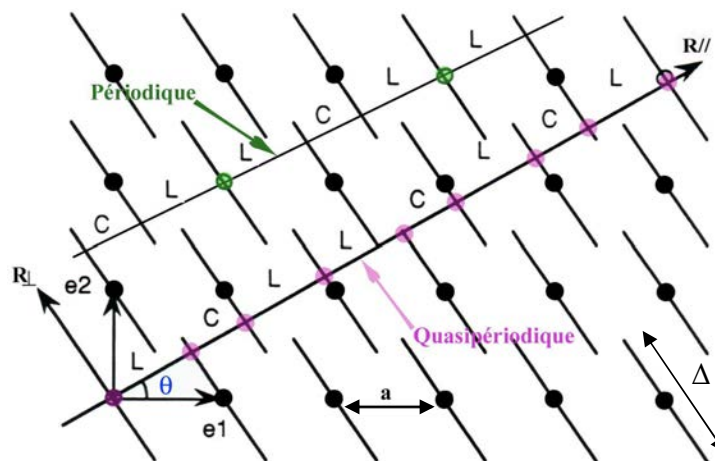


Figure I.4 : Construction des séquences de Fibonacci par la coupe d'un réseau périodique carré de dimension 2. Si la tangente de l'angle θ vaut τ^{-1} , la séquence n'est pas périodique. Si sa valeur est rationnelle, elle est périodique.

Les structures quasipériodiques unidimensionnelles sont rares. Quelques phases ont été découvertes et caractérisées dans les systèmes Al-Cu-Mn, Al-Ni-Si [He-1988] ou Al-Pd [Cha-1987].

1.3. Quasicristaux bidimensionnels

Les quasicristaux bidimensionnels sont périodiques suivant une direction et aperiodique dans le plan complémentaire.

On sait qu'il est impossible de paver un plan avec des motifs présentant une symétrie d'ordre 5 ou 10 sans recouvrements ni espaces vides, comme le montre la figure I.5. Le mathématicien R. Penrose, a montré que l'on pouvait paver un plan en propageant la symétrie d'ordre 5 à l'infini en utilisant au moins deux pavés élémentaires [Pen-1974]. La figure I.6 présente un exemple type de plan quasipériodique, présentant un axe de symétrie d'ordre 5. Ce pavage permet de visualiser un réseau quasipériodique à deux dimensions, sans vide ni recouvrement, réalisé à partir de deux losanges élémentaires d'arêtes identiques et d'angles respectifs de 36° ($\pi/5$) et 72° ($2\pi/5$). Ces deux unités structurales dont le rapport des aires est égal à τ , sont décorés de flèches sur les arêtes et de secteurs pleins ou vides sur les sommets. La construction de ce pavage résulte d'un algorithme appelé "matching rules" qui consiste à assembler les losanges deux à deux de manière à ce que les décorations coïncident (figure I.6).

Le pavage de Penrose présente des motifs pentagonaux et décagonaux (figure I.6). C'est une structure parfaitement ordonnée qui possède deux propriétés : l'auto-similarité et l'isomorphisme local. Lorsque chaque partie de diamètre d se retrouve à l'identique à une distance inférieure ou égale à $2d$, c'est la propriété d'isomorphisme local (Théorème de Conway). Quant à l'auto-similarité, elle correspond à la possibilité d'obtenir un pavage similaire mais à une échelle inflatée ou déflatée du nombre d'or (figure I.7).

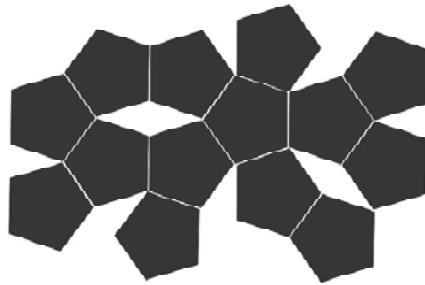


Figure I.5 : Pavage impossible d'un plan avec des pentagones.

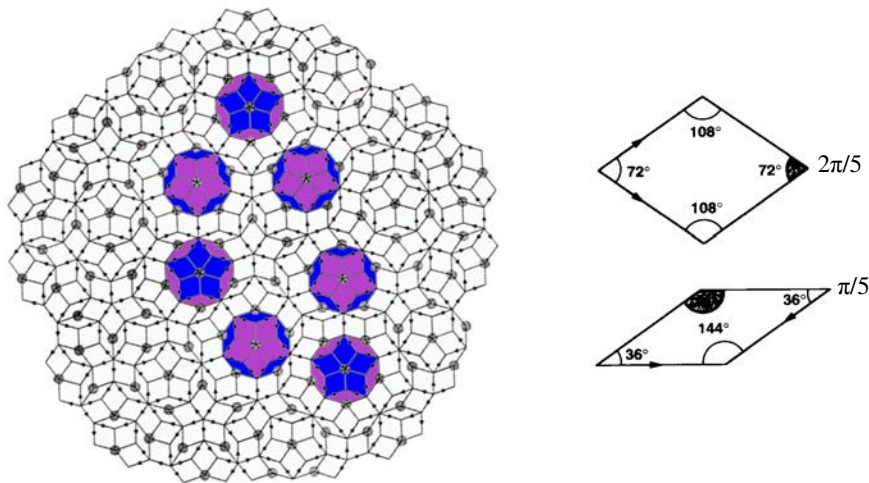


Figure I.6 : Partie d'un pavage quasipériodique réalisé avec les deux losanges élémentaires présentés à droite [Jan-1998]. On observe sur ce pavage des motifs pentagonaux et décagonaux. Chaque motif est reproduit à l'identique à une distance inférieure à deux fois sa taille.

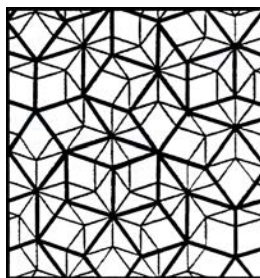


Figure I.7 : Illustration de l'auto-similarité dans les pavages de Penrose. Chaque losange est déflaté de τ et engendre ainsi un pavage identique plus petit [Gia-1999].

Dans les alliages réels, ce sont les phases décagonales qui correspondent aux quasicristaux bidimensionnels. Ces phases présentent des plans quasipériodiques empilés périodiquement selon une direction [Ben-1985]. La figure I.8 montre le schéma de la structure d'une phase décagonale où nous pouvons voir la périodicité b des plans quasicristallins suivant l'axe A_{10} .

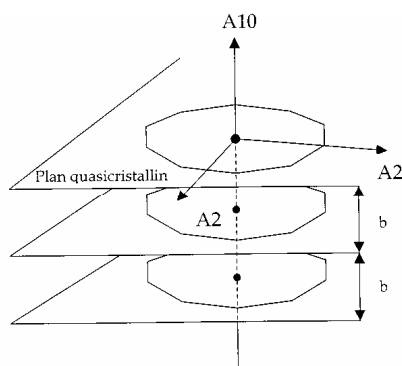


Figure I.8 : Illustration schématique de la structure de la phase décagonale [Dem-2001]. Les plans quasicristallins sont répétés périodiquement le long de l'axe 10.

Imaginons maintenant, pour décrire les phases approximantes des phases décagonales, un motif atomique qui ressemble à une partie du pavage de Penrose et qui se répète périodiquement dans le plan (Figure I.9). Nous obtenons ainsi une configuration qui illustre bien le fait que les phases approximantes sont des cristaux périodiques de grande maille dont l'ordre local est similaire à celui du quasicristal correspondant.

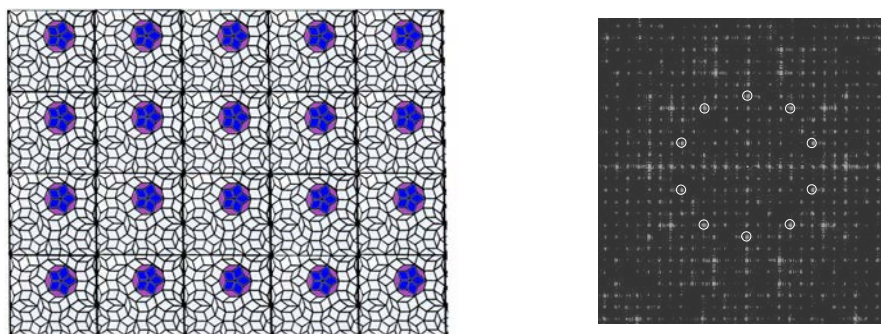


Figure I.9 : Approximant (à gauche) du pavage de Penrose [Lau-1995] et réseau réciproque de ce pavage (à droite) révélant la structure de grande maille associée à la sous structure quasipériodique par la présence d'un ordre 10 pour certaines taches éloignées du centre.

La transformée de Fourier du pavage de Penrose, qui représente sa figure de diffraction, permet d'obtenir une distribution de taches de "diffraction" présentant une symétrie d'ordre 10.

Le pavage "approximant", représentée à la figure I.9, montre également dans son réseau réciproque cette symétrie presque décagonale associée à un réseau carré périodique. On parlera de symétrie pseudo-10 car les taches sont localisées en des positions rationnelles. Ce diagramme de diffraction calculé (figure I.9) représente bien celui d'une phase approximante : la pseudo-symétrie 10 correspond aux arrangements atomiques dans la maille alors que le réseau périodique correspond à celui de la maille. De façon générale, lorsque la maille diminue dans le réseau réel, celle du réseau réciproque augmente.

Des phases quasicristallines et approximantes ont été observées dans de nombreux systèmes. Les phases approximantes sont souvent observées pour des compositions chimiques très voisines des quasicristaux et peuvent appartenir à tous les systèmes cristallins. Quelques exemples d'alliages quasicristallins décagonaux et les approximants correspondants sont donnés dans le tableau I.1.

Quasicristal / Approximant (% at.) - Structure	Référence
Al _{71,5} Ni _{14,5} Co ₁₄ / Al ₇₀ Ni ₁₅ Co ₁₅ - Orthorhombique	[Tsa-1989] / [Eda-1991]
Al ₆₄ Cu ₂₀ Co ₁₆ / Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅ - Cubique	[Tsa-1989]
Al ₄ Fe / Al ₁₃ Fe ₄ - Monoclinique	[Fun-1986]

Tableau I-1 : Exemples de quasicristaux décagonaux et d'approximants.

1.4. Quasicristaux tridimensionnels

Les quasicristaux tridimensionnels sont aperiodiques dans les trois directions de l'espace. Cette situation correspond aux phases icosédriques. Ces quasicristaux possèdent la symétrie $(m\bar{3}5)$ de l'icosaèdre. L'icosaèdre possède 20 faces triangulaires équilatérales, 12 sommets et 30 arêtes. Ce groupe d'espace comporte 1 symétrie d'ordre 5 à chaque sommet, 10 axes d'ordre 3 au centre des faces, 15 axes d'ordre 2 au milieu des arêtes et 1 centre d'inversion. Il existe d'autres polyèdres dont le groupe de symétrie est le même que celui de l'icosaèdre comme le dodécaèdre et l'icosidodécaèdre. L'icosaèdre et le dodécaèdre font parti des cinq polyèdres réguliers de Platon (tétraèdre, cube, octaèdre, icosaèdre et dodécaèdre) et sont présentés à la figure I.10.

Les quasicristaux icosédriques présentent donc des symétries de rotation dans le réseau réciproque d'ordre 5, 3 et 2, visibles sur les clichés de diffraction électronique (figure I.1).



Figure I.10 : Représentation de l'icosaèdre à gauche et du dodécaèdre à droite.

La généralisation du pavage de Penrose à trois dimensions permet d'avoir une représentation de la structure des quasicristaux. Pour cela, les losanges élémentaires sont alors

remplacés par des rhomboèdres (oblate et prolata) dont le rapport des volumes est égal au nombre d'or (figure I.11).

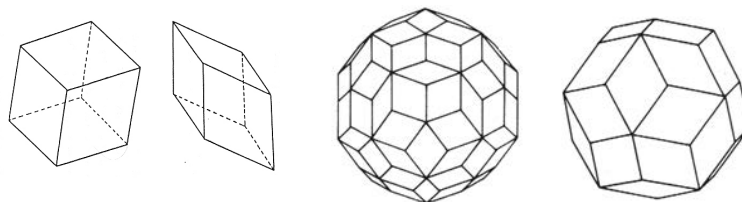


Figure I.11 : A gauche, les deux rhomboèdres d'Ammann permettant de construire des pavages de Penrose à trois dimensions, et deux polyèdres réguliers à symétrie d'ordre 5 constitués de tels rhomboèdres. L'énéacontaèdre au centre et le triancontaèdre à droite [Bon-2003].

La méthode de coupe introduite précédemment peut également être utilisée pour générer un réseau quasipériodique à trois dimensions, à partir de la coupe irrationnelle d'une structure périodique dans un hyper-espace à six dimensions. Il faut donc 6 vecteurs indépendants pour indexer totalement les diagrammes de diffraction. Ces vecteurs sont parallèles aux 6 axes d'ordre 5 de l'icosaèdre et sont équivalents. Ainsi, l'hyper-réseau généré est une structure cubique de dimension 6. L'indexation de ce type de phase nécessitera six indices.

Si la coupe du réseau hypercubique est rationnelle, c'est un approximant qui est généré. Les approximants des structures icosaédriques présenteront sur leur figure de diffraction une pseudo-symétrie 5.

Des exemples d'alliages complexes approximants et quasicristallins de structure icosaédrique sont répertoriés dans le tableau I.2.

Quasicristal / Approximant (% at.) - Structure	Référence
$\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu} / \text{Al}_5\text{Li}_3\text{Cu}$ - Cubique	[Sai-1985] / [Aud-1986]
$\text{Al}_{71}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_8$	[Tsa-1990a]
$\text{Cd}_{84}\text{Yb}_{16}^* / \text{Cd}_6\text{Yb}$ - Cubique	[Tsa-2000] [Guo-2000]

Tableau I-2 : Exemples de quasicristaux icosaédriques et d'approximants.

* Premier quasicristal binaire stable dont l'arrangement atomique est différent de ceux habituellement observés dans les phases icosaédriques. Il marque la naissance d'une nouvelle famille.

1.4.a Indexation des phases icosaédriques

L'indexation des figures de diffraction électronique ou des diagrammes de diffraction des rayons X ne peut se faire avec aucun des 14 réseaux de Bravais de l'espace physique. L'indexation de telles structures peut se faire à partir de plusieurs schémas dont celui retenu, proposé par Cahn *et al.* [Cah-1986]. Rappelons que la structure icosaédrique résulte de la coupe irrationnelle d'une structure cubique dans un hyper-espace à six dimensions \mathbb{R}_{6D} . La transformée de Fourier de ce système engendre un réseau réciproque également de type cubique à 6 dimensions \mathbb{R}_{6D}^* , défini par deux sous-réseaux de dimension 3 ($\mathbb{R}_{//}^*$: réseau réciproque expérimental et \mathbb{R}_{\perp}^* : réseau complémentaire). La projection dans $\mathbb{R}_{//}^*$ d'un vecteur de base e_i^* de \mathbb{R}_{6D}^* est un vecteur $\bar{q}_{//i}$ parallèle à un axe d'ordre 5 dans $\mathbb{R}_{//}^*$. De même, la projection des 6 vecteurs de base e_i dans $\mathbb{R}_{//}$ sont les vecteurs $e_{//i}$ parallèles aux 6 axes d'ordre

5 de la structure icosaédrique. L'indexation des vecteurs $\bar{q}_{//}$ du réseau réciproque dépend de la base choisie dans $R_{//}^*$ (figure I.12).

La méthode proposée par Cahn *et al.* [Cah-1986] utilise un système de coordonnées cubiques où les 3 vecteurs de base de $R_{//}^*$ sont orthogonaux et parallèles à trois axes d'ordre 2 d'un icosaèdre. Ils définissent un repère orthonormé $(X_{//}^*, Y_{//}^*, Z_{//}^*)$. Dans un tel système de coordonnées, les indices d'un plan et de sa normale s'écrivent sous la même forme. Les coordonnées $(H//K//L//)$ d'un vecteur $\bar{q}_{//}$ par rapport au repère orthonormé $(X_{//}^*, Y_{//}^*, Z_{//}^*)$ sont définies par :

$$\begin{aligned} H// &= h + \tau h' \\ K// &= k + \tau k' \\ L// &= l + \tau l' \end{aligned}$$

où h, h', k, k', l, l' sont les six indices entiers de la structure cubique hexadimensionnelle et τ le nombre d'or. Ces indices obéissent à des règles d'extinctions et permettent de définir trois hyper-réseaux cubiques : simple P, centré I et à faces centrées F (tab I-3).

Ainsi, l'indexation générale d'un vecteur d'onde $\bar{q}_{//}$, qui correspond à une tache de diffraction, est de la forme $(h+\tau.h', k+\tau.k', l+\tau.l')$ et s'écrit par convention $(h/h', k/k', l/l')$.

Les indices des axes de symétrie de l'icosaèdre, dans ce système de coordonnées, sont de la forme $(1\tau 0)$ pour les axes quinaires, (111) pour 4 axes ternaires et $(\tau^2 10)$ pour les 6 autres et $(\tau\tau\bar{1})$ pour les axes binaires sauf pour les trois qui constituent la base du repère puisqu'ils sont évidemment de la forme (100) avec les permutations circulaires associées.

Prenons par exemple l'indexation d'un vecteur d'onde (vecteur de diffraction) d'un axe d'ordre 5 d'indices (01τ) , elle peut s'écrire avec les six indices comme $(0+\tau 0, 1+\tau 0, 0+\tau 1)$ soit $(0/0, 1/0, 0/1)$ dans la notation usuelle.

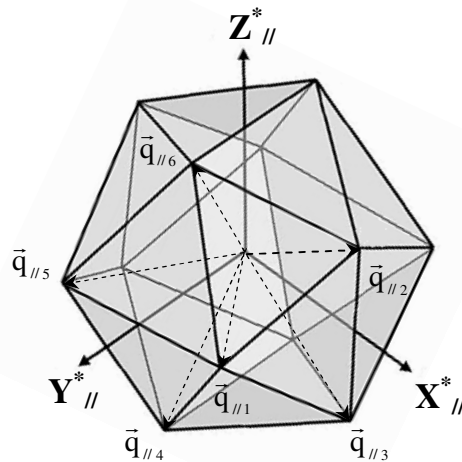


Figure I.12 : Orientation de l'icosaèdre dans le réseau réciproque $R_{//}^*$ par rapport au repère orthonormé $(X_{//}^*, Y_{//}^*, Z_{//}^*)$ formé par les 3 axes d'ordre 2 bien choisis. Ce repère sert de base au schéma d'indexation proposé par Cahn *et al.* [Cah-1986].

Lors des analyses de diffraction des rayons X, nous avons utilisé une notation plus pratique puisqu'elle ne comporte que deux indices, N et M. Ces indices, appelés indices principaux ou réduits sont définis par les relations suivantes :

$$N = h^2 + h'^2 + l^2 + l'^2 + k^2 + k'^2$$

$$M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll')$$

Dans le cas des diffractogrammes de poudre, qui représentent le réseau réciproque à une dimension, chaque pic de diffraction regroupe tous les vecteurs d'onde de même module $|\vec{q}_{//}|$.

Les indices N, M, le paramètre de maille à 6 dimensions a_{6d} et $|\vec{q}_{//}|$ peuvent être reliés par la relation suivante :

$$|\vec{q}_{//}| = \frac{2\pi\sqrt{N+\tau.M}}{a_{6d}\sqrt{4+2\tau}} \quad (\text{nm}^{-1})$$

Réseau direct	Réseau réciproque	Conditions d'extinction h,h',k,k',l,l'
P, cubique simple	P*	h+k', k+l', l+h' pairs
I, cubique centré	F*	comme P + h+k+l et h'+k'+l' pairs
F, cubique à faces centrées	I*	tous pairs + h+l+h'+k' h+k+l'+k' multiple de 4 l+k+h'+l'

Tableau I-3 : Conditions d'extinctions des réseaux réciproques pour les différentes structures icosédriques [Cah-1986].

1.4.b Arrangements hiérarchiques des atomes

Les quasicristaux sont un cas particulier d'alliages métalliques complexes, c'est-à-dire d'alliages constitués d'au moins deux éléments, le plus souvent trois, dont la structure cristalline est décrite par une cellule unité géante pouvant contenir plusieurs centaines d'atomes. La maille est si grande que la structure atomique est finalement mieux décrite par l'assemblage des agrégats atomiques qui la constituent et qui sont interpénétrés et/ou connectés entre eux par des atomes "ciments". Les quasicristaux constituent le cas limite pour lequel la maille est de dimension infinie.

Les phases icosédriques sont souvent classées en deux familles. Ces familles sont différenciées par les agrégats atomiques élémentaires (clusters) qui constituent les unités structurales des phases icosédriques. Ces amas atomiques de symétrie icosédrique sont connus sous les noms de cluster de Mackay [Mac-1962] pour la première et cluster de Bergman [Ber-1957] pour la seconde. Les agrégats de type Mackay et de type Bergman sont

le résultat d'une succession de plusieurs couches atomiques à symétrie icosaédrique qui forment un volume de type sphérique avoisinant 10 Å de diamètre et contiennent respectivement 55 et 33 atomes. Ces clusters sont les deux agrégats les plus fréquemment rencontrés dans les quasicristaux de structure icosaédrique. Les clusters de Mackay ont une première couche qui est un icosaèdre centré (13 atomes), la seconde est un icosaèdre (12 atomes) et la troisième un icosidodécaèdre (30 atomes) (figure I.13b). Les amas icosaédriques de Bergman ont une première couche qui est un icosaèdre centré (13 atomes) et une seconde qui est un dodécaèdre (20 atomes) (figure I.13a).

Les phases icosaédriques appartenant à ces familles sont par exemple : les phases i-Al-Li-Cu [Sai-1985] et i-Zn-Mg-Ga [Oha-1987] qui sont de type Bergman, et les phases i-Al-Pd-Mn [Tsa-1990b] et i-Al-Cu-Fe [Tsa-1987] qui sont de type Mackay.

La description des structures quasicristallines icosaédriques ne se limite pas à ces deux amas atomiques. Des études ont montrées que d'autres modèles de clusters, dérivés des types Mackay et Bergman, peuvent être utilisés [Kat-1995] [Jan-1998] [Gra-2000].

De plus, très récemment, des phases quasicristallines ont été découvertes dans les systèmes Cd-Yb ($\text{Cd}_{84}\text{Yb}_{16}$) et Cd-Ca ($\text{Cd}_{85}\text{Ca}_{15}$) [Tsa-2000] [Guo-2000]. Ces phases ont non seulement la particularité d'être les premières phases icosaédriques binaires stables mais aussi d'être bâties avec des amas d'atomes différents de ceux des phases de type Bergman ou de type Mackay. Cette découverte marque donc la naissance d'une nouvelle famille de phases icosaédriques et ouvre de nouvelles recherches dans le domaine des quasicristaux.

Depuis, d'autres alliages viennent agrandir cette famille. Nous pouvons citer comme exemples d'alliages ternaires quasicristallins stables, l'alliage $\text{Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$ [Kan-2001], l'alliage $\text{Cu}_{48}\text{Ga}_{34}\text{Mg}_3\text{Sc}_{15}$ [Kan-2002] obtenu par le biais de substitutions isoélectroniques du type $\text{Zn} \rightarrow (\text{Cu-Ga})$ ou encore l'alliage $\text{Zn}_{84}\text{Mg}_8\text{Ti}_8$ [Ish-2002]. Toutes ces nouvelles phases sont constituées de clusters dont la première couche est dodécaédrique, la seconde icosaédrique et la dernière icosidodécaédrique, excepté pour la phase $\text{Cd}_{84}\text{Yb}_{16}$ découverte par Tsai [Tsa-2000] où il y a une première couche tétraédrique supplémentaire qui brise la symétrie icosaédrique [Tak-2001]. Cette succession de couches atomiques est présentée sur la figure I.13c.

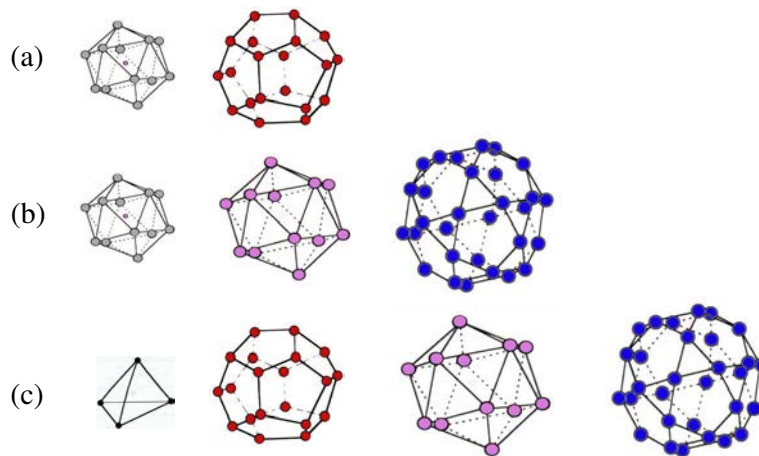


Figure I.13 : Quelques arrangements hiérarchiques d'agrégats élémentaires fréquemment utilisés pour décrire les quasicristaux icosaédriques. Le cluster de Bergman (a), le cluster de Mackay (b) et le cluster de la phase Cd-Yb (c).

L'intérêt des alliages complexes tient au fait que leurs propriétés physiques sont influencées par cette sous-structure en agrégats, qui définit une échelle de distance plus en rapport avec les longueurs caractéristiques des propriétés physiques. C'est une différence essentielle avec les alliages conventionnels pour lesquels la taille de la maille élémentaire est la longueur pertinente.

2. Propriétés physiques et applications

La quasipériodicité engendre-t-elle des propriétés physiques différentes de celles des matériaux cristallins ? C'est la question qui suscite l'intérêt des chercheurs depuis la découverte de ces matériaux. Effectivement, les quasicristaux présentent des propriétés inattendues par rapport à celles des espèces chimiques qui les constituent et sont envisagés dans certaines applications industrielles.

2.1. Propriétés de transport

2.1.a Résistivité électrique

Les alliages quasicristallins sont connus pour posséder de fortes valeurs de résistivité (faible conductivité électrique) malgré la présence d'éléments métallique dans leur structure. Pour illustrer cette propriété originale de ces matériaux, on peut observer sur les figures I.14 et I.15 que la conductivité électrique augmente avec la température et diminue avec la perfection structurale (faible densité de défauts) suite à un traitement thermique. Ce comportement suit donc une loi de Matthiesen inverse, ce qui est l'opposé de celui des métaux. Les quasicristaux icosaédriques *i*-AlPdRe ont des valeurs de résistivité exceptionnellement élevées, supérieures à la transition métal-isolant de Mott. Notons que pour les autres alliages quasicristallins, leur composition et leur qualité structurale influencent fortement la conductivité électrique.

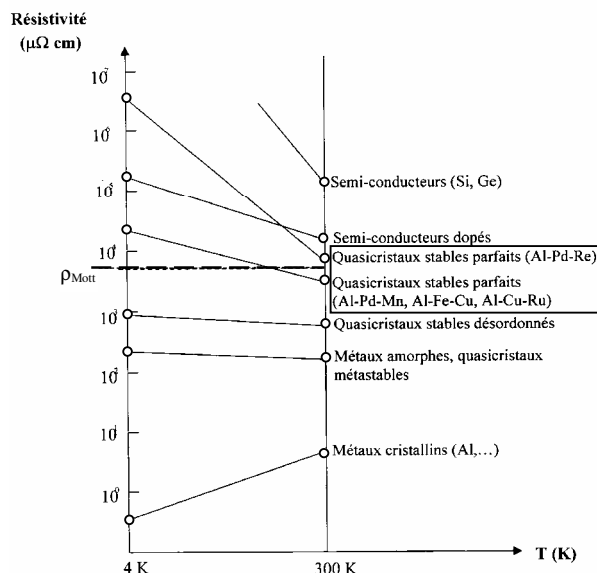


Figure I.14 : Variations des résistivités électriques en fonction de la température pour différents types de matériaux [Ber-1994].

La résistivité élevée des quasicristaux peut être expliquée en partie par la densité d'états électroniques qui est fortement réduite au niveau de Fermi E_F . Cette densité n'étant pas nulle, on parle donc de pseudo-gap au niveau de Fermi, contrairement aux semiconducteurs et isolants qui présentent un vrai gap séparant les bandes de valence et de conduction. Les mesures de spectroscopie de rayons X (émission et absorption) permettent d'observer la présence du pseudo-gap [Bel-1992] [Bel-2004] (figure I.16).

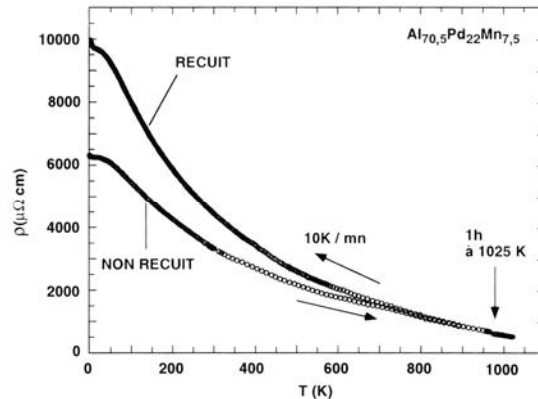


Figure I.15 : Evolution de la résistivité électrique en fonction de la température et de la perfection structurale (suite à un recuit) pour un alliage $Al_{70,5}Pd_{22}Mn_{7,5}$ (C. Berger dans [Jan-1998]).

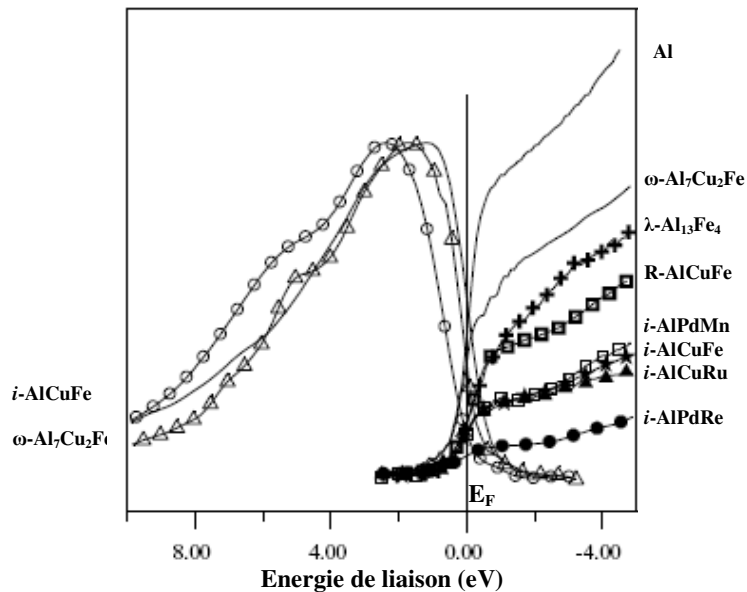


Figure I.16 : Densités d'états électroniques occupés Al3p et inoccupés Alp mesurées dans différentes phases quasicristallines, approximantes et cristallines comparées à celles de l'aluminium métallique. Pour plus de clarté, seules les phases Al, $i-AlCuFe$ et $\omega-Al_7Cu_2Fe$ sont représentées dans les états occupés [Bel-2004].

La figure I.16 met en évidence la diminution progressive de la densité d'état au niveau de Fermi lorsque l'on passe d'un cristal à un approximant puis à une phase icosédrique.

Notons que cette densité d'état électronique particulière serait à l'origine de la stabilité des quasicristaux et approximants. Comme pour les alliages de Hume-Rothery, les quasicristaux peuvent se former pour une valeur particulière du nombre d'électron de valence par atome e/a qui minimise l'énergie interne [Fri-1987]. Ainsi, pour cette valeur particulière de e/a , la sphère de Fermi tangente les plans de Bragg qui constituent la pseudozone de Brillouin, et ouvre un gap au niveau de Fermi qui stabilise la structure. Par exemple, pour la phase i -AlCuFe, e/a vaut environ 1,86 [Ber-1994]. Les approximants ont des valeurs de e/a voisines de celles des quasicristaux correspondants [Don-1996].

2.1.b Conductivité thermique

La conductivité thermique des quasicristaux suit la même tendance que la conductivité électrique. Elle est très faible par rapport aux alliages métalliques classiques à température ambiante. Les phases icosaédriques AlCuFe et AlPdRe ont une conductivité thermique inférieure à $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20 K [Leg-1997] [Jan-1998]. Par contre, elle augmente rapidement avec la température mais reste faible devant celle des métaux, même pour les températures élevées. Par exemple, la phase icosaédrique AlPdMn a une valeur de conductivité thermique de $1,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 373 K [Per-1997]. Cette mauvaise conductivité thermique les classe parmi les meilleurs isolants, telle que la laine de verre ou la zircone.

2.1.c Conductivité optique

La conductivité optique des quasicristaux et approximants, du fait de leur comportement non métallique, a également suscité l'intérêt des chercheurs. Ces matériaux sont en effet caractérisés par l'absence du pic de Drude à basses fréquences. De plus, la réflectivité dans le domaine du visible est bien inférieure à celle des métaux [Hom-1991] [Bur-1993] [Dem-2001] [Dem-2002].

2.2. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des quasicristaux et des approximants est tout aussi surprenant. Par exemple, les phases icosaédriques ou décagonales sont très dures (700 à 900 HV) à température ambiante [Dub-1993] [Yok-1993] [Muk-2001]. La dureté élevée de ces matériaux, similaire à celle des aciers martensitiques, associée à une faible ténacité, les rend très fragiles. Cependant, leur résistance mécanique est conservée jusqu'à environ $0,7-0,8 T_f$ (T_f est la température de fusion), puis ils deviennent ductiles au-delà [Kan-1992] [Bre-1993] par création d'une forte densité de dislocations dont le mouvement est thermiquement activé [Feu-1997] [Gia-1999].

2.3. Propriétés de surface

Les autres propriétés caractéristiques des quasicristaux sont leurs propriétés de surface.

Les alliages quasicristallins ou approximants résistent bien à l'oxydation et ont une bonne tenue à la corrosion. Ces propriétés résultent de la formation d'une couche d'oxydation passivante (oxyde d'aluminium essentiellement) en surface [Kan-1995] [Cha-1995, 1996] d'épaisseur inférieure à 3 nm [Gav-1998] [Dem-2001].

Ils ont des énergies de surface relativement faibles. Les essais de mouillabilité réalisés à température ambiante et à l'air montrent que la couche d'oxydation présente en surface

(alumine complexe) présente une énergie de surface légèrement supérieure à celle du Téflon, ce qui entraîne une faible aptitude au mouillage (adhérence réduite) [Dub-1994] [Dub-1998].

Enfin, les phases icosaédriques possèdent des coefficients de frottement faibles, d'intérêt pour des applications tribologiques comme, par exemple, les phases icosaédriques AlCuFeB [Dub-1996] [Bru-2000] ou AlCuFe [Kan-1993].

D'autres alliages icosaédriques à base de titane et de zirconium (TiZrNi) sont capables de stocker l'hydrogène dans des proportions importantes (jusqu'à 2,1 atomes d'hydrogène par atome de métal) grâce à une densité importante de sites tétraédriques dans ces structures [Via-1995] [Kim-1998] [Tak-2002].

2.4. Applications potentielles

Les applications de ces matériaux sont envisagées dans plusieurs domaines. Leur extrême fragilité à température ambiante sous forme massive limite l'intérêt d'utiliser les quasicristaux à l'état massif. Cependant, leur utilisation en couches minces, revêtements ou comme particules de renfort dans une matrice polymère [Blo-2000] ou métallique [Tsa-1993] est plutôt le domaine d'élaboration qu'il faut envisager afin de pallier cet inconvénient tout en bénéficiant de leurs étonnantes propriétés.

Leurs propriétés de résistance aux rayures et d'anti-adhérence sont idéales pour les utiliser comme revêtements d'ustensiles de cuisson alimentaire. Il a d'ailleurs été commercialisé jusqu'en 2000 par Sitram, des poêles à frire dont le revêtement appelé Cristome était un approximant orthorhombique à grande maille ($b = 1,24$ nm le long de l'axe A10) de la phase décagonale (AlCuFeCr) [Dub-1994].

Grâce à leur faible conductivité thermique et leur faible coefficient de frottement, les quasicristaux peuvent être envisagés comme barrière thermique ou comme revêtement de pièces mobiles afin de prolonger la durée de vie des pièces protégées du fait d'une usure réduite et de diminuer les pertes par frottement (réduction des émissions).

Les propriétés optiques des phases icosaédriques, en particulier la forte absorption dans le domaine du visible, peuvent être mises à profit pour la récupération de l'énergie solaire [Eis-1995].

Enfin, leur capacité à stocker l'hydrogène est prometteuse pour des applications dans les batteries.

Une autre application potentielle est l'utilisation des quasicristaux comme catalyseur. En effet, des études récentes présentent un alliage quasicristallin $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ sous forme de poudres dont l'activité lors du vaporeformage du méthanol ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$) est comparable à celles des catalyseurs utilisés industriellement. Cette activité est due à la présence de nanoparticules de cuivre à la surface des grains, générées lors d'une attaque chimique préalable des poudres par une solution aqueuse de soude (20 % pds NaOH) [Tsa-2001] [Yos-2002]. Les composés cristallins du même système AlCuFe ne montrent pas cette activité.

Références bibliographiques

- [Aud-1986] M. Audier, P. Sainfort et B. Dubost, *Phil. Mag. B*, **54**, L105, (1986).
- [Bel-1992] E. Belin, Z. Dankhazi, A. Sadoc et J.M. Dubois, *Europhys Lett.* **26**, 677, (1992).
- [Bel-2004] E. Belin, *J. Non-Cryst. Sol.* **334-335**, 323, (2004).
- [Ben-1985] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 14, 1461, (1985).
- [Ber-1957] G. Bergman, L.T. Waugh and L. Pauling, *Acta Cryst.* **10**, 254, (1957).
- [Ber-1994] C. Berger, dans "Lectures on Quasicrystals", eds F. Hippert et D. Gratias, Les éditions de Physique, Les Ulis, (1994).
- [Blo-2000] P.D. Bloom, K.G. Baikerikar, J.U. Otaigbe et V.V. Sheares, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 156, (2000).
- [Boh-1926] H. Bohr, *Acta Math.* **47**, 237, (1926).
- [Bon-2003] G. Bonhomme, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (2003).
- [Bre-1993] L. Bresson et D. Gratias, *J. Non-Cryst. Sol.* **153-154**, 468, (1993).
- [Bru-2000] P. Brunet, L.M. Zhang, D.J. Sordélet, M. Besser et J.M. Dubois, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 74, (2000).
- [Bur-1993] S.E. Burkov, T. Timusk et N.W. Ashcroft, *J. Non-Cryst. Sol.* **153-154**, 380, (1993).
- [Cah-1986] J.W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, *J. Mater. Res.* **1**, 13, (1986).
- [Cha-1987] K. Chattopadhyay, S. Lele, N. Thangaraj et S. Ranganathan, *Acta Metal.* **35**, 727, (1987).
- [Cha-1995] S.L. Chang, W.B. Chin, C.M. Zhang, C.J. Jenks et P.A. Thiel, *Surf. Sci.* **337**, 135, (1995).
- [Cha-1996] S.L. Chang, J.W. Anderegg et P.A. Thiel, *J. Non-Cryst. Sol.* **195**, 95, (1996).
- [Dem-2001] V. Demange, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (2001).
- [Dem-2002] V. Demange, A. Milandri, M.C. de Weerd, F. Machizaud, G. Jeandel et J.M. Dubois, *Phys. Rev. B* **65**, 144205, (2002).
- [Don-1996] C. Dong, *Phil. Mag. A* **73**, 1519, (1996).
- [Dub-1993] J.M. Dubois, *Phys. Scripta* **T49A**, 17, (1993).
- [Dub-1994] J.M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille, P. Cathonnet, C. Dong, V. Richard, A. Pianelli, Y. Massiani, S. Ait-Yazza et E. Belin-Ferré, *Ann. Chim. Mat.* **19**, 3 (1994).
- [Dub-1996] J.M. Dubois, P. Archambault, L. Bresson, P. Cathonnet, Brevet No. 9 602 224 (1996).
- [Dub-1998] J.M. Dubois, E. Belin-Ferré, N. Tamura et D.J. Sordélet, dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals" eds. S. Takeuchi et T. Fujiwara, World Scientific, Singapore, 733, (1998).
- [Eda-1991] K. Edagawa, K. Suzuki, M. Ichihara, S. Takeuchi et T. Shibuya, *Phys. Rev. B* **64**, 629, (1991).
- [Eis-1995] T. Eisenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, T. Reichelt et W. Assmann, dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals" eds. C. Janot, R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 758, (1995).
- [Els-1985] V. Elser et C. L. Henley, *Phys. Lett.* **55**, 2883, (1985).
- [Els-1985] V. Elser, *Phys. Lett.* **54**, 1730, (1985).
- [Esc-1902] C. Esclandon, *C. R. Acad. Sci. Paris* **135**, 891, (1902).
- [Feu-1997] M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, K. Urban, B. Baufeld, M. Bartsch et U. Messerschmidt, *Mat. Sci. Eng. A* **226-228**, 943, (1997).
- [Fri-1987] J. Friedel et F. Dénoyer, *C.R. Acad. Sci. Paris* **305**, 171, (1987).
- [Fun-1986] K.K. Fung, C.Y. Yang, Y.D. Zhou, J.G. Zhao, W.S. Zhan et B.G. Shen, *Phys.*

- Rev. Lett.* **56**, 2060, (1986).
- [Gav-1998] M. Gavatz, D. Rouxel, D. Claudel, P. Pigeat, B. Weber et J.M. Dubois, dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals" eds. S. Takeuchi et T. Fujiwara, World Scientific, Singapore, 765, (1998).
- [Gia-1999] E. Giacometti, Thèse de l'Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, n°2088, Lausanne (1999).
- [Guo-2000] J.Q. Guo, E. Abe et A.P. Tsai, *Phys. Rev. B* **62**, 22, R 14 605, (2000).
- [He-1988] L.X. He, Z. Zhang et K.H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 9, 116-1118, (1988).
- [Hom-1991] C.C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Altounian, A. Sahnoune et J.O. Ström-Olsen, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2694, (1991).
- [Ish-2002] T. Ishimasa, Y. Kaneko et H. Kaneko, *J. Alloys Compounds* **342**, 13, (2002).
- [Jan-1977] A. Janner et T. Janssen, *Phys. Rev. B* **15**, 643-658, (1977).
- [Jan-1998] C. Janot et J.M. Dubois : *Les quasicristaux, matière à paradoxes*, EDP Sciences, Les Ulis, (1998).
- [Kan-1992] S.S. Kang et J.M. Dubois, *Phil. Mag. A* **66**, 151, (1992).
- [Kan-1993] S.S. Kang, J.M. Dubois et J. von Stebut, *J. Mat. Res.* **8**, 2471, (1993).
- [Kan-1995] S.S. Kang et J.M. Dubois, *J. Mat. Res.* **10**, 1071, (1995).
- [Kan-2001] Y. Kaneko, Y. Arichika et T. Ishimasa, *Phil. Mag. Lett.* **81**, 777, (2001).
- [Kan-2002] Y. Kaneko, R. Maezawa, H. Kaneko et T. Ishimasa, *Phil. Mag. Lett.* **82**, 483, (2002).
- [Kat-1995] A. Katz et D. Gratias, dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals" eds. C. Janot, R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 164, (1995).
- [Kim-1998] J.Y. Kim, P.C. Gibbons et K.F. Kelton, *J. Alloys compounds* **266**, 311, (1998).
- [Lau-1995] P. Launois et G. Coddens, *La technique moderne*, **3-4**, 17, (1995).
- [Leg-1997] S. Legault, B. Ellman, J.O. Ström-Olsen, L. Taillefer, S. Kycia, D. Delaney et T. Lograsso, dans "New Horizons in Quasicrystals : Research and applications", eds. A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel et J.M. Dubois, World Scientific, Singapore, (1997).
- [Lev-1984] D. Levine et P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 26, (1984).
- [Mac-1962] A.L. Mackay, *Acta Cryst.* **15**, 916, (1962).
- [Muk-2001] N.K. Mukhopadhyay, G.C. Weatherly et J.D. Embury, *Mat. Sci. Eng. A* **315**, 202, (2001).
- [Oha-1987] W. Ohashi et F. Spaepen, *Nature* **330**, 555, (1987).
- [Pau-1985] L.C. Pauling, *Nature* **317**, 512, (1985).
- [Pen-1974] R. Penrose, *Bull. Inst Math Appl.* **10**, 266 (1974).
- [Per-1997] A. Perrot, Thèse de l'Intitut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (1997).
- [Sai-1985] P. Sainfort, B. Dubost et A. Dubus, *C. R. Acad. Sci. Paris* **301**, 689, (1985).
- [She-1984] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951, (1984).
- [Tak-2001] H. Takakura, J.Q. Guo et A.P. Tsai, *Phil. Mag. Lett.* **81**, 411, (2001).
- [Tak-2002] A. Takasaki, C.H. Han, Y. Furuya et K.F. Kelton, *Phil. Mag. Lett.* **86**, 353, (2002).
- [Tsa-1987] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1505, (1987).
- [Tsa-1989] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **30**, 150, (1989).
- [Tsa-1990a] A.P. Tsai, A. Inoue et Y. Yokaoma, *Mater. Trans. JIM* **31**, 98, (1990).
- [Tsa-1990b] A.P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama et T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 9, (1990).
- [Tsa-1993] A.P. Tsai, K. Aoki, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Res.* **8**, 5, (1993).
- [Tsa-2000] A.P. Tsai, J.Q. Guo, E. Abe, H. Takakura et T.J. Sato, *Nature* **408**, 537, (2000).
- [Tsa-2001] A.P. Tsai et M. Yoshimura, *Appl. Catal. A*, **214**, 237, (2001).
- [Via-1995] A.M. Viano, R.M. Stroud, P.C. Gibbons, A.F. McDowell, M.S. Conraddi et K.F. Kelton, *Phys. Rev. B* **51**, 12026, (1995).

[Wol-1974] P.M. de Wolf, *Acta Cryst. A* **30**, 777, (1974).

[Yok-1993] Y. Yokoyama, A. Inoue et T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **34**, 135, (1993).

[Yos-2002] M. Yoshimura et A.P. Tsai, *J. Alloys compounds* **342**, 451, (2002).

Chapitre II.

Élaboration et caractérisation de matériaux composites Al/AlCuFeB

Introduction	35
1. Mise en forme de matériaux composites à base d'intermétalliques complexes	35
1.1. Composites massifs.....	35
1.2. Revêtements composites obtenus par projection thermique	36
1.3. Autres techniques d'obtention de dépôts quasicristallins	37
1.3.a PVD (<i>Physical Vapor Deposition</i>).....	37
1.3.b Electrocodéposition	38
2. Le système Al-(B)-Cu-Fe	38
2.1. Le système Al-Cu-Fe	39
2.1.a Diagramme de phases	39
2.1.b Elaboration des composites : obtention des poudres quasicristallines	42
3. Préparation d'échantillons composites Al/(Al-(B)-Cu-Fe)p	43
3.1. Caractérisation des poudres intermétalliques AlCuFeB	43
3.1.a Méthodes de caractérisation des poudres.....	43
3.1.b Résultats	43
3.2. Elaboration et caractérisation des composites.....	45
3.2.a Méthodes expérimentales	45
3.2.a.1 Broyage : mélange des poudres.....	45
3.1.a.2 Frittage à l'état solide : obtention de matériaux composites massifs.....	45
3.1.a.3 Caractérisation des composites massifs.....	46
3.2.b Résultats	47
3.2.b.1 Frittage des matériaux composites	47
3.2.b.2. Caractérisation par DRX in situ	49
4. Oxydation des particules AlCuFeB et influence de l'oxydation sur les transformations de phases des composites	53
4.1. Prétraitement d'oxydation des poudres AlCuFeB	53
4.1.a Rappel bibliographique : oxydation de poudres quasicristallines à base d'aluminium	53
4.1.b Oxydation des particules AlCuFeB : caractérisation par DRX	54
4.1.c Influence de l'oxydation des particules AlCuFeB sur les transformations de phases des composites.....	57
4.1. c.1 Caractérisation par rayonnement synchrotron.....	57
4.1. c.2 Elaboration de frittés : optimisation du prétraitement d'oxydation	62
4.1.c.3 Influence du temps d'oxydation des poudres AlCuFeB.....	65
4.1.c.4 Influence de la température de transformation de la phase ω	67

Résultats	69
1. <i>Influence de la température sur la cinétique de transformation $i \rightarrow \omega$</i>	69
2. <i>Evolution des paramètres de maille des phases i et ω</i>	71
3. <i>Mécanisme de formation isotherme de la phase ω</i>	75
3.1 Équation de Johnson-Mehl-Avrami	75
3.2 Observation des cristallites par microscopie électronique	79
Conclusion	82
Références bibliographiques	83

Introduction

L'utilisation de matériaux composites à matrice aluminium contenant des particules intermétalliques, constituées de phases quasicristallines, pourrait s'avérer prometteuse pour les applications nécessitant une faible densité et une bonne aptitude à résister aux sollicitations mécaniques. Nous avons choisi d'utiliser comme particules de renfort des particules intermétalliques de nature chimique dérivée du système Al-Cu-Fe, dans lequel une phase complexe de structure icosaédrique stable est présente. Une première partie est consacrée à résumer les études appuyant le fort potentiel de ces matériaux, sous forme de revêtements ou de matériaux massifs, pour les applications industrielles envisagées. Les connaissances acquises sur le système Al-Cu-Fe, indispensables à la compréhension des transformations de phases de notre étude, sont ensuite détaillées. La méthode d'élaboration des matériaux composites choisie, ainsi que les principaux résultats de caractérisation structurale sont présentés dans une troisième partie. Enfin, dans une quatrième et dernière partie, l'oxydation des particules AlCuFeB et son influence sur les transformations de phases des matériaux composites sont développées.

1. Mise en forme de matériaux composites à base d'intermétalliques complexes

Généralement, l'élaboration de Composites à Matrice Métallique (CMM) consiste à renforcer une matrice métallique (aluminium, magnésium, titane) en incorporant des fibres, des trichites ou des particules (généralement : (SiC)_p, (Al₂O₃)_p). Ces composites ont des propriétés mécaniques supérieures à la matrice et sont recherchés pour des applications nécessitant une faible densité et une bonne aptitude à résister aux frottements.

De nombreuses études ont été effectuées sur les alliages (matrice aluminium) renforcés par des céramiques. Elles permettent d'établir que les propriétés obtenues dépendent de la matrice, de la nature du dispersant, de sa dispersion dans la matrice, de sa taille ainsi que des traitements thermiques effectués sur le composite [Cly-1993]. L'amélioration des propriétés est donc essentiellement due à deux facteurs : d'une part, à un effet de diminution de taille du grain de la matrice du fait de la présence du dispersant, et/ou, d'autre part, à un effet de contraintes internes générées à l'élaboration ou au traitement thermique par la différence de coefficients de dilatation entre la matrice et le renfort. Les inconvénients majeurs de ces CMM sont la complexité et le coût de mise en œuvre.

1.1. Composites massifs

Récemment, des recherches ont été réalisées pour étudier la possibilité d'élaborer des composites à matrice aluminium avec des intermétalliques complexes comme dispersants destinés à des applications tribologiques ou mécaniques. Les premières publications montrent qu'il est possible d'obtenir un renforcement plus important de la matrice en utilisant des phases quasicristallines stables comme dispersant, comparé aux composites Al/(SiC ou Al₂O₃)_p et sans traitements thermiques ultérieurs [Lee-2000].

Les premiers échantillons CMM ont été obtenus en 1993 par Tsai *et al.* [Tsa-1993] pour étudier la possibilité de renforcer une matrice ductile (Al) par des particules quasicristallines AlCuFe [(AlCuFe)_p]. Il ressort de leurs essais des propriétés de dureté améliorées lorsque la fraction volumique de particules augmente jusqu'à atteindre un facteur

cing par rapport à la matrice non renforcée pour les échantillons contenant seulement 25 % volumique (% vol.) de particules incorporées Al/(25 % vol. AlCuFe)p.

Les essais réalisés jusqu'à présent avec des particules quasicristallines Al-Cu-Fe [Tsa-1993] [Lee-2000] [Tan-2002, 2003] ou Al-Cu-Cr [Qi-1999] soulignent tout l'intérêt de ces composites pour des applications tribologiques et mécaniques, notamment en termes de renforcement. Cependant, les propriétés mécaniques de ces CMM ne sont pas directement comparables à celles des CMM contenant des particules (SiC ou Al₂O₃)p car trop de paramètres sont à prendre en considération pour être exhaustif. En effet, pour les composites métal-céramique, les propriétés dépendent de manière prépondérante du choix de la matrice (Al séries : 6XXX, 2XXX, etc...) et du traitement thermique associé. Or, dans le cas des composites métal-intermétalliques, seules les propriétés obtenues avec une matrice d'aluminium pur (>99,7 %) ont été étudiées. Les différences de propriétés intrinsèques des matrices utilisées ne permettent donc pas de comparer de façon absolue les valeurs obtenues pour les composites. En revanche, on peut apprécier l'amélioration des propriétés mécaniques en considérant leur accroissement relatif résultant des divers renforts par rapport à une matrice donnée non renforcée.

Par exemple, les premiers résultats obtenus pour des composites Al_{pur}/(10-30 % vol. AlCuFe)p mettent en évidence une augmentation de la limite d'élasticité à 0,2 % de déformation ($\sigma_{0,2}$) comprise entre 150 et 180 MPa : 150 MPa pour Al/(10-20 % vol. AlCuFe)p [Lee-2000] [Fle-2001], 175 MPa pour Al/(30 % vol. AlCuFe)p [Tan-2002, 2003]. À titre de comparaison, pour des composites Al/(10-30 % vol. SiC)p, l'augmentation varie de 50 à 100 MPa : 88 MPa pour 1100-Al/(20 % vol. SiC)p [Ars-1991], 50 MPa pour 6061-Al/(20 % vol. SiC)p et 100 MPa pour 6061-Al/(30 % vol. SiC)p [Mcd-1985].

Nous constatons aisément l'intérêt d'utiliser des particules intermétalliques, de type AlCuFe, pour obtenir un renforcement efficace de la matrice sans traitement thermique. De plus, ces intermétalliques sont connus pour avoir des propriétés de dureté et de frottement intéressantes, d'intérêt pour des applications tribologiques [Kos-1993] [Kan-1993] comme celles visées par cette étude.

1.2. Revêtements composites obtenus par projection thermique

La projection thermique est une technique permettant d'obtenir des revêtements par projection de particules fondues partiellement sur un substrat. Cette technique est donc particulièrement adaptée pour l'obtention de dépôts constitués de phases quasicristallines dues à la grande vitesse de refroidissement résultante, souvent une condition nécessaire pour obtenir une phase quasicristalline. Les techniques de projection couramment utilisées sont la projection à la torche plasma sous air (APS) et la flamme supersonique (HVOF *High Velocity Oxygen Fuel*).

Quel que soit le procédé utilisé, les revêtements obtenus sont en fait des matériaux composites, comprenant la phase quasicristalline icosaédrique *i*-AlCuFe mais également une phase cubique parasite β -Al₅₀(Cu,Fe)₅₀, des oxydes et de la porosité [Sor-1996, 1998a] [Dub-2000a] [Fle-2000]. Lors de la projection, l'évaporation préférentielle de l'aluminium déplace la composition chimique de la phase quasicristalline vers celle de la phase β . L'apparition de cette phase peut être la conséquence d'un autre processus, qui n'est pas propre à la projection thermique : l'oxydation de la phase quasicristalline [Kan-1995] [Sor-1997] [Bon-2003]. Nous reviendrons sur la décomposition de la phase icosaédrique lors de l'oxydation de poudres

AlCuFe dans la quatrième partie. Retenons que cette phase est finalement le produit d'une déplétion importante en aluminium dans la phase icosaédrique, soit due à l'oxydation des particules ou à l'évaporation de l'aluminium pendant la projection. La teneur en phase β la plus faible est obtenue lorsque la taille des particules est la plus importante, mais conduit à une porosité élevée. Les propriétés de ces revêtements ne sont en général pas compatibles avec des applications mécaniques.

Les revêtements quasicristallins AlCuFe obtenus par projection plasma sont donc multiphasés, poreux, fragiles et présentent une mauvaise résistance à l'usure.

Palo *et al.* [Pal-1997] se sont focalisés sur le comportement en frottement de ces dépôts quasicristallins. Ils montrent qu'un recuit de 2 h à 700 °C décompose totalement la phase β au profit de la phase icosaédrique. Ceci a comme conséquence d'augmenter la dureté, de diminuer la porosité et d'améliorer la résistance à l'abrasion. Par contre, le coefficient de frottement, correspondant au rapport entre la force tangentielle mesurée et la force normale appliquée lors d'un essai de frottement, est plus élevé. Cela est attribué à l'usure plus importante du frotteur.

Certains auteurs, dont les études sont résumées ci-après, suggèrent d'ajouter un alliage ductile à une matrice quasicristalline afin de limiter la fragilité des dépôts et d'améliorer certaines propriétés tribologiques.

Sordelet *et al.* [Sor-1998b] ont montré des résultats intéressants notamment sur le comportement en usure d'un revêtement composite élaboré par projection thermique à partir de poudres quasicristallines AlCuFe mélangées avec une phase ductile (AlFe commercial). En effet, l'ajout de 1% d'AlFe permet d'obtenir non seulement un revêtement composite dont la dureté est supérieure à celle de la phase quasicristalline seule mais aussi une usure réduite de plus de 50 %.

On peut citer également Reimann et Lugscheider qui ont élaboré des revêtements par l'ajout d'un alliage CuAl, résultant en une baisse du coefficient de frottement des dépôts [Rei-2001].

1.3. Autres techniques d'obtention de dépôts quasicristallins

1.3.a PVD (Physical Vapor Deposition)

Les techniques d'élaboration par PVD sont très utilisées pour l'obtention de films à base d'alliages complexes. Ce procédé regroupe entre autre l'évaporation thermique ou encore la pulvérisation cathodique. Le principe consiste à condenser sur un substrat des atomes issus d'une ou plusieurs sources (cibles). Les dépôts obtenus par PVD sont beaucoup plus denses et présentent de meilleures propriétés pour des applications tribologiques. Cependant, il est souvent nécessaire d'effectuer un traitement thermique pour obtenir les phases recherchées.

L'étude de dépôts AlCuFe a été très largement étudiée soit par évaporation [Bon-2002] ou par pulvérisation cathodique magnétron [Eis-1997]. Les auteurs s'accordent à dire que les propriétés sont améliorées lorsque que le taux de phase quasicristalline augmente suite à un recuit post-dépôt. Ce traitement thermique permet de cristalliser le dépôt initialement amorphe. Ainsi, l'évolution des propriétés en fonction du post-traitement et donc de la fraction de phase quasicristalline peut être appréciée.

Par exemple, l'étude de Ding *et al.* [Din-1997] montre clairement l'amélioration des propriétés mécanique et tribologique liée à la présence de la phase *i*-AlCuFe dans un dépôt PVD magnétron obtenu à partir d'une cible triphasée : $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ et $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Les films sont denses et peu de porosités sont observées. Le film déposé est amorphe et se transforme en un film quasicristallin (phase icosaédrique) après un recuit de 2 h à 750 °C. De 200 à 550 °C les dépôts sont constitués d'un mélange de phases amorphe et quasicristalline. La dureté *H* et le module d'Young *E* augmentent grâce au traitement thermique : *H* = 9 GPa, *E* = 114 GPa sans recuit ; *H*=13 GPa, *E* = 141 GPa après recuit à 550 °C pendant 1 h. Le coefficient de frottement μ mesuré pour le film amorphe est du même ordre de grandeur que celui d'un dépôt TiN mesuré dans les mêmes conditions. Après un recuit à 550 °C pendant 1 h, la phase icosaédrique est présente dans le film et μ décroît d'environ 20 % [Din-1997].

Pour un dépôt similaire, Fehrenbacher *et al.* [Feh-2004] ont également mesuré une diminution du coefficient de frottement après un recuit d'une heure à 500 °C. Là encore, l'amélioration est attribuée à la présence de la phase icosaédrique.

D'autres dépôts intermétalliques complexes AlCuFeCr et AlCoFeCr [Bal-2003] [Bal-2004] ont été élaborés par PVD magnétron. La cible est réalisée à partir d'un mélange homogène de poudres et compactée à chaud sous atmosphère neutre. Les films sont denses. La structure des films, sans traitement thermique post-dépôt, n'est pas amorphe mais quasicristalline, avec une taille de grain nanométrique. Ces systèmes sont particulièrement intéressants pour leur résistance à la corrosion. Citons aussi le système AlCrFe qui a permis d'obtenir des couches minces approximantes par évaporation sous vide sur un substrat chauffé à 600 °C [Dem-2001].

1.3.b Electrocodéposition

Citons enfin un autre exemple de revêtement composite, développé récemment par Lynntech, Inc. et l'US Army. Ce dépôt (25 μm d'épaisseur) a été obtenu par une méthode d'électrodéposition sur un substrat en Al-3004. La solution était un bain de Nickel (Ni-434), contenant 5,8 g/l de Ni et 7 % en masse volumique de poudres quasicristallines ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ (% at.), diamètre $\approx 10\mu\text{m}$). Ce revêtement possède d'excellentes propriétés, en adhésion, mouillage, frottement et résistance à l'usure. Le coefficient de frottement annoncé est exceptionnellement faible puisqu'il est inférieur à 0,05. D'après les analyses en MEB (Microscopie Electronique à Balayage), Auger et diffraction des rayons X (DRX), le film est composé de particules quasicristallines recouvertes de NiP [Min-2004].

2. Le système Al-(B)-Cu-Fe

Le choix de la composition de la phase intermétallique complexe pour renforcer une matrice d'aluminium repose sur un grand nombre d'études réalisées antérieurement et sur un grand nombre de systèmes différents. La phase quasicristalline icosaédrique *i*-AlCuFeB semble être le candidat optimum en terme de propriétés et de coût. Cet alliage est obtenu par substitution d'environ 3 % at. d'aluminium par du bore dans la phase canonique $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. Ainsi, la phase *i*- $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$ conserve la même valeur de *e/a* si on prend +3 pour les électrons de valence de l'aluminium et du bore. La limite d'élasticité est nettement supérieure à celle du système AlCuFe, associée à une dureté également plus importante et un coefficient de frottement plus faible [Kan-1992] [Bel-2000] [Bru-2000] [Dub-2000b]. Ce système est donc un meilleur choix pour une utilisation tribologique que le système classique AlCuFe et a été breveté [Dub-1996].

2.1. Le système Al-Cu-Fe

2.1.a Diagramme de phases

La partie riche en aluminium du diagramme de phases du système AlCuFe a été largement étudiée depuis la découverte par Tsai *et al.* d'une phase stable icosaédrique *i*-AlCuFe en 1987 [Tsa-1987a, b] [Tsa-1988].

La structure de cette phase est définie comme étant cubique à faces centrées à six dimensions (hypercubique de type F) [Ish-1988] [Eba-1989]. En fait, cette phase avait été déjà observée par Bradley *et al.* [Bra-1939a, b]. Ils indiquèrent la présence d'une phase ψ ($\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$) de structure inconnue. En effet, ils n'avaient pas réussi à identifier la structure par DRX. Les Figures II.1 et II.2 représentent la coupe à température ambiante dans le coin riche en aluminium du diagramme de phases AlCuFe.

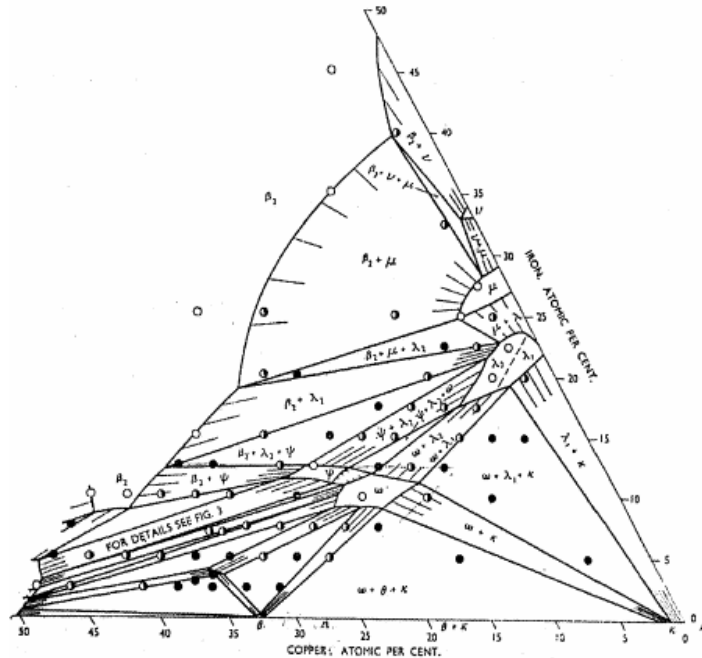


Figure II.1 : Partie du diagramme ternaire AlCuFe présentant les phases en équilibre à température ambiante dans la partie riche en aluminium [Bra-1939b].

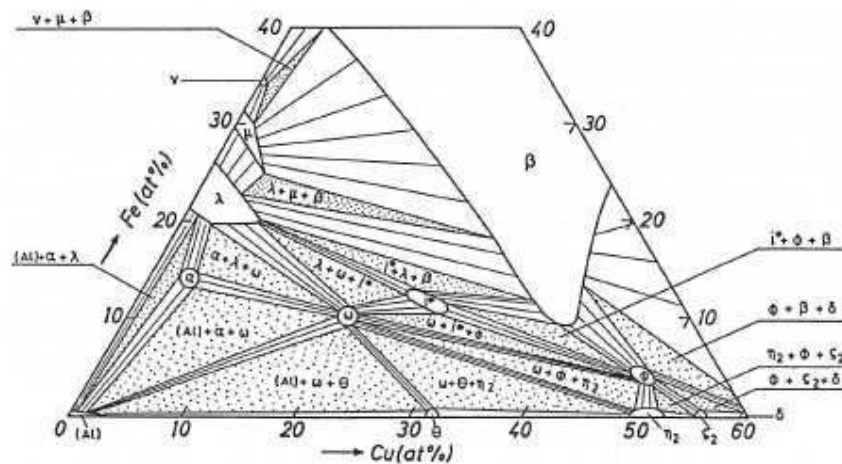
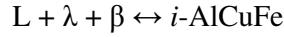


Figure II.2 : Coupe à température ambiante de la partie riche en aluminium du diagramme AlCuFe [Fau-1993]. La notation i^* représente la phase icosaédrique et son approximant R sans distinction.

La structure de cette phase ψ , noté i ou i^* par la suite, restera indéterminée jusqu'à ce que Tsai l'identifie beaucoup plus tard comme étant une phase de structure icosaédrique. Depuis sa re-découverte, la phase i -AlCuFe est bien connue, sa formation résulte d'une réaction péritectique au voisinage de 880 °C entre l'alliage liquide L et les phase λ -Al₁₃Fe₄ et β -Al_{50-x}(CuFe)_{50+x} (figure II.4) :



Selon les conditions de refroidissement ou la composition chimique, cette réaction entraîne souvent l'apparition de phases parasites. Un recuit est alors nécessaire pour les supprimer. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les alliages quasicristallins peuvent être considérés comme des alliages de type Hume-Rothery. Ainsi, la phase icosaédrique peut être obtenue pure, pour un domaine de composition très restreint. Ce domaine correspond en fait à une ligne de composition définissant $e/a = 1,86$ [Qui-1996]. Si on s'écarte de cette ligne, la phase icosaédrique se transforme partiellement ou complètement en ses phases approximantes de symétrie inférieure, pentagonales P [Ban-1993], orthorhombiques O [Qui-1996] et rhomboédriques R [Aud-1990]. Le tableau II.1 présente les phases, apparaissant dans la région d'existence de la phase icosaédrique, visibles sur la coupe du diagramme ternaire à 700 °C présenté à la figure II.3. Notons que dans ce tableau et pour toute la suite, sauf indication contraire, les compositions chimiques sont données en pourcentages atomiques (% at.)

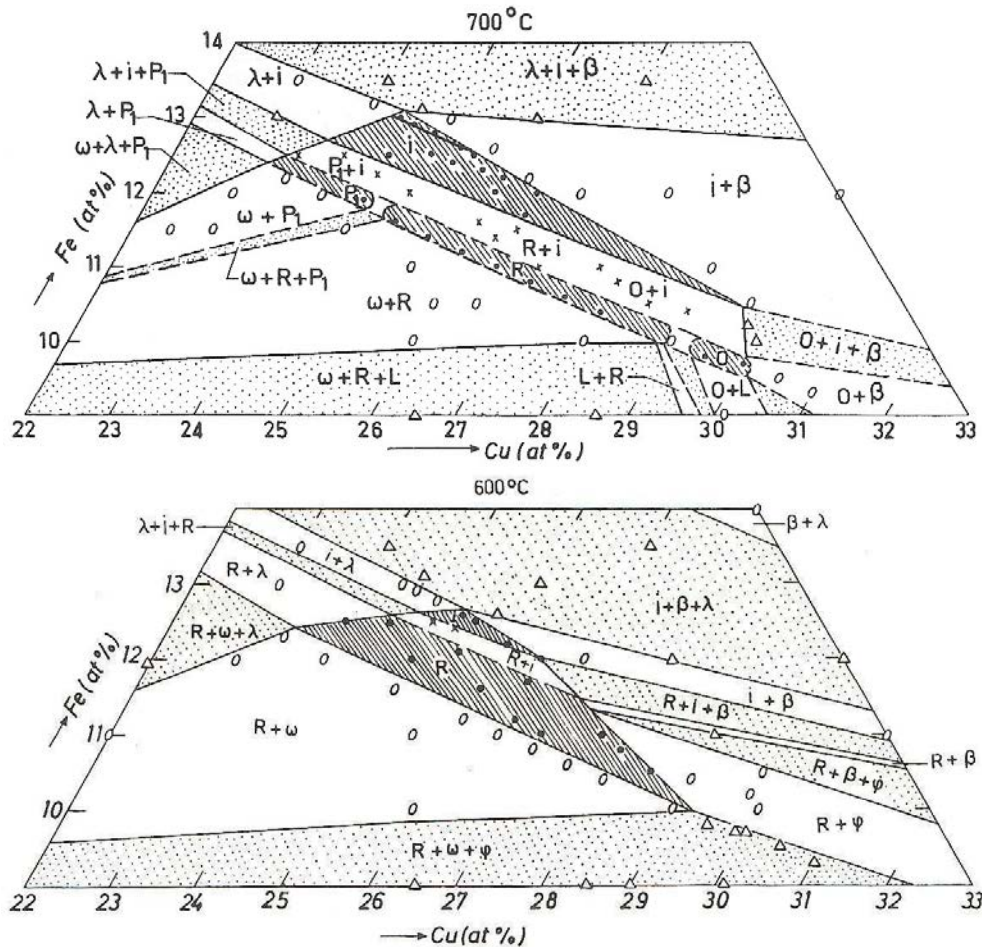


Figure II.3 : Coupes isothermes à 700 °C et à 600 °C du diagramme de phases AlCuFe au voisinage de la phase i [Qui-1995].

Au fur et à mesure que la température diminue, les approximants se transforment tous en phase rhomboédrique R et le domaine d'existence de la phase icosaoédrique rétrécit jusqu'à température ambiante (figure II.4). Les transformations $i\text{-AlCuFe} \leftrightarrow$ approximants (P, O, R) \leftrightarrow R sont thermodynamiquement réversibles et commencent en dessous de 680 °C. La coupe isotherme à 600 °C (figure II.3) permet de visualiser le rétrécissement du domaine icosaoédrique associé à la disparition des domaines P et O au profit de ceux de la structure R. La figure II.5 montre la partie aux bas angles des diffractogrammes de poudre des phases i , P, R et O, qui attestent de la rupture de symétrie du groupe ponctuel de l'icosaoédre par la division des pics de Bragg de la phase icosaoédrique i . Ainsi, la présence de ces phases peut être clairement mise en évidence par DRX.

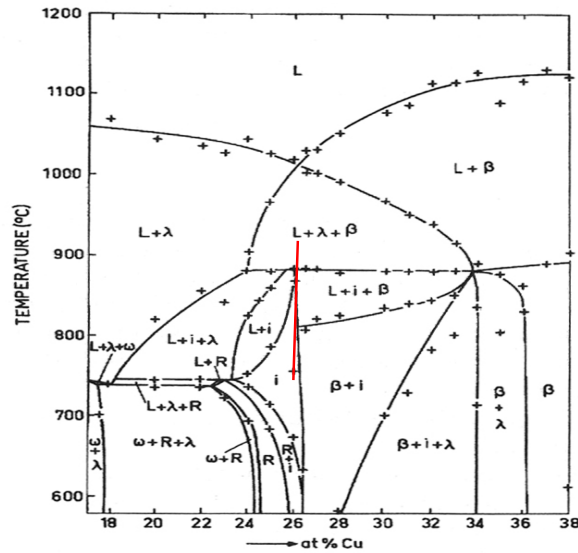


Figure II.4 : Section verticale du diagramme ternaire Al-Cu-Fe selon une ligne à 12 % at. de Fe au voisinage de la phase i [Qui-1999]. La transformation péritectique $L + \lambda + \beta \leftrightarrow i\text{-AlCuFe}$ est indiquée par le trait rouge. On notera le rétrécissement du domaine d'existence de la phase i .

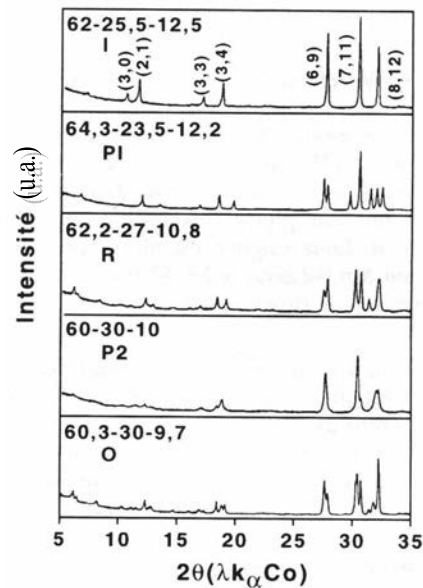


Figure II.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux bas angles des structures icosaoédriques I, Pentagonales P1 et P2, rhomboédrique R et orthorhombique O [Qui-1996]. La composition chimique et le type de phase sont reportés à gauche pour chaque diffractogrammes.

Type de phase	Composition approximative (% at.)	Système cristallin	Paramètres de maille	References
<i>i</i> -AlCuFe	Al ₆₂ Cu _{25,5} Fe _{12,5}	Icosaédrique	$a_{6d} \cong 6,315 \text{ \AA}$	[Cah-1986] [Sâa-1995]
β -Al(Cu-Fe)	Al ₅₀ Cu _{50-x} Fe _x	Cubique	$a = 2,9 \text{ \AA}$ (pour AlFe)	[Sâa-1995]
λ -Al ₁₃ Fe ₄	Al _{76,5} Fe _{23,5}	Monoclinique	$a = 15,489 \text{ \AA}$ $b = 8,0831 \text{ \AA}$ $c = 12,476 \text{ \AA}$ $\beta = 107,72^\circ$	[Sâa-1995]
ω -Al ₇ Cu ₂ Fe	Al ₇₀ Cu ₂₀ Fe ₁₀	Quadratique	$a = 6,33 \text{ \AA}$ $c = 14,870 \text{ \AA}$	[Sâa-1995]
R	Al _{62,2} Cu ₂₇ Fe _{10,8}	Rhomboédrique	$a = 32,14 \text{ \AA}$ $\alpha = 36^\circ$	[Qui-1996] [Aud-1990] [Den-1990]
P1	Al _{63,6} Cu _{24,5} Fe _{11,9}	Pentagonal	Périodicité 52,31 \AA	[Qui-1996] [Ban-1993] [Men-1993]
O	Al _{60,3} Cu ₃₀ Fe _{9,7}	Orthorhombique	$a = 32,16 \text{ \AA}$ $b = 116,34 \text{ \AA}$ $c = 19,85 \text{ \AA}$	[Qui-1996]

Tableau II.1 : Phases identifiées dans le système AlCuFe pour les régions où la phase icosaédrique existe.

2.1.b Elaboration des composites : obtention des poudres quasicristallines

La phase icosaédrique AlCuFe, comme les phases icosaédriques d'autres systèmes, se forme par une réaction péritectique mettant en jeu des phases solides au sein du liquide. La vitesse de solidification joue donc un rôle important pour l'obtention d'échantillons quasicristallins. En effet, une vitesse de refroidissement lente entraîne d'importantes macroségrégations lors de la réaction péritectique qui sont très difficiles à éliminer, même avec des traitements thermiques de très longues durées. A contrario, des vitesses plus rapides vont permettre de figer l'état structural de haute température où les ségrégations chimiques sont moindres. Ainsi, le retour à l'équilibre peut se faire plus facilement via un recuit d'homogénéisation permettant de dissoudre les phases métastables (β et/ou λ) et d'atteindre l'équilibre thermodynamique lié à la composition chimique nominale du liquide, qui se traduit par la formation de la phase icosaédrique stable.

Il existe plusieurs méthodes qui permettent d'élaborer des poudres quasicristallines comme la mécanosynthèse, l'atomisation ou encore le broyage d'échantillons solidifiés rapidement. Cependant, ces techniques nécessitent la plupart du temps un recuit pour obtenir l'état monophasé icosaédrique.

Les particules Al-(B)-Cu-Fe que nous avons utilisées pour renforcer la matrice d'aluminium, ont été élaborées par atomisation gazeuse. Le principe consiste à diviser un métal ou alliage liquide en très fines gouttelettes qui se solidifient ensuite sous forme de

poudres. Les poudres obtenues bénéficient de la vitesse de solidification rapide qu'impose ce procédé : un recuit de courte durée permet l'obtention de poudres quasicristallines monophasées. Ce point sera traité par la suite.

3. Préparation d'échantillons composites Al/(Al-(B)-Cu-Fe)p

La technique utilisée pour élaborer des échantillons composites massifs à partir de poudres est le frittage en phase solide. Cette technique permet d'obtenir des échantillons massifs de grandes dimensions, facilement caractérisables. Plusieurs étapes sont nécessaires pour élaborer les composites frittés : le **tamissage** des poudres pour obtenir une granulométrie de la matrice et du matériau renfort similaire, le **mélange** de ces poudres et enfin le **frittage** à haute température sous pression uniaxiale de l'ensemble des particules Al + AlCuFeB.

3.1. Caractérisation des poudres intermétalliques AlCuFeB

Nous disposons de poudres AlCuFeB provenant de Saint-Gobain. Elles sont brutes d'atomisation et non tamisées. La composition chimique atomique nominale est $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$.

3.1.a Méthodes de caractérisation des poudres

Les poudres atomisées AlCuFeB ont été caractérisées par Diffraction des Rayons X (DRX) et par Analyse Thermique Différentielle (ATD).

Les analyses par DRX sont réalisées sur un diffractomètre D500 de marque commerciale SIEMENS. La source de rayons X utilisée est une source de cobalt. Le diffractomètre opère à la longueur d'onde monochromatique $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 1,788965 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ne sont présentés que dans le domaine angulaire utile à leur exploitation ($25^\circ < 2\theta < 60^\circ$) mais les mesures sont réalisées entre 15° et 90° . Le temps d'acquisition de chaque diagramme de diffraction X est de l'ordre de 1 h. L'identification des phases est effectuée en comparant les diffractogrammes expérimentaux avec une base de données EVA. Pour les acquisitions, la poudre est déposée sur du scotch double face collé sur une plaque en verre.

La caractérisation des poudres par ATD est réalisée sur un appareillage Setsys 16/18 de marque Sétaram. L'échantillon en poudre est contenu dans un creuset en alumine et placé dans une enceinte sous balayage d'hélium à côté d'un témoin en alumine. Cette analyse consiste à déterminer les températures de changement de phase lors d'un cycle thermique. En effet, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, l'appareillage enregistre la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence en alumine. Ceci engendre sur un diagramme d'ATD la présence de pics endothermiques (absorption de chaleur) ou exothermiques (dégagement de chaleur).

3.1.b Résultats

Les diagrammes de diffraction X et ATD représentatifs des poudres $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$ sont reproduits sur les figures II.6 et II.7.

Tous les lots de poudres AlCuFeB atomisées contiennent au moins deux phases du système AlCuFe détectées par DRX. Le diffractogramme présenté sur la figure II.6 permet de distinguer la phase icosaédrique *i*-AlCuFeB, isostructurale à la phase *i*-AlCuFe, et la phase

cubique $\beta\text{-Al}_{50-x}(\text{CuFe})_{50+x}$, isostructurale à la phase cubique centré $\beta\text{-AlFe}$. La phase β coexiste souvent avec la phase $i\text{-AlCuFe}$ puisqu'elle se forme pendant le refroidissement du liquide et qu'elle participe à la réaction péritectique qui est à l'origine de la formation de la phase icosaédrique (voir la deuxième partie).

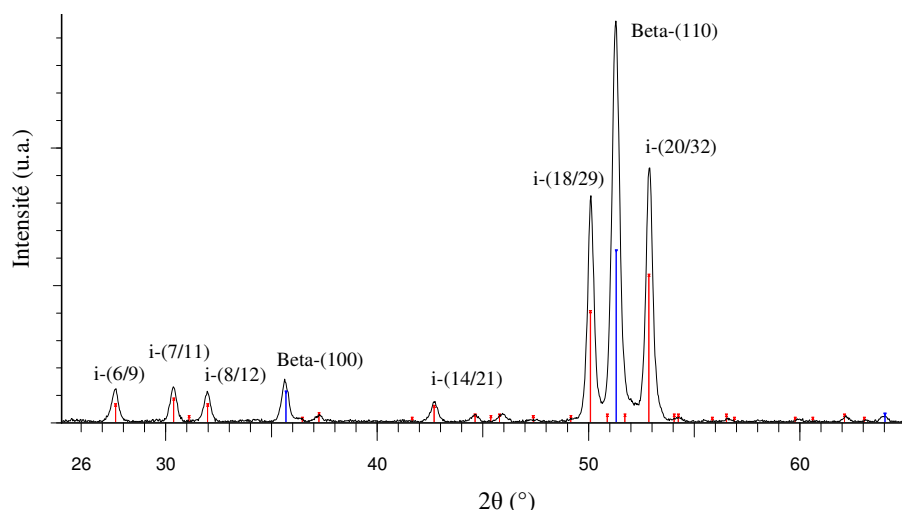


Figure II.6 : Diffractogramme de la poudre atomisée de composition nominale $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$ contenant les phases isostructurales à $i\text{-AlCuFe}$ et $\beta\text{-Al}(\text{CuFe})$. L'indexation des principaux pics de la phase icosaédrique correspond aux indices réduits (N/M) selon [Cah-1986].

Si on examine le diagramme ATD reproduit à la figure II.7, on observe plusieurs transformations lors du cycle thermique imposé à la poudre : il s'agit d'une montée en température jusqu'à 1200 °C suivie d'un refroidissement jusqu'à température ambiante, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les particules sont stables jusqu'à 800 °C puisque les transformations de phases se situent entre 800 °C et 1000 °C.

Nous savons que ces particules seront mélangées à l'aluminium pur lors de l'élaboration des composite par frittage. Ainsi, la température de frittage sera nécessairement inférieure à 660 °C (température de fusion de l'aluminium pur) afin d'éviter toute transformation solide \rightarrow liquide.

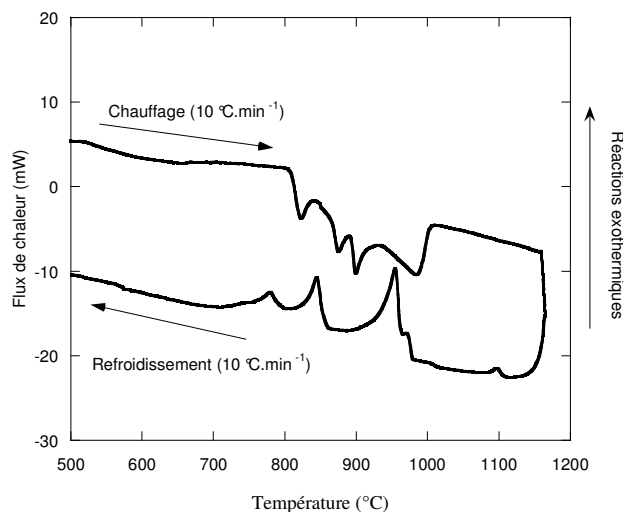


Figure II.7 : Diagramme d'ATD des poudres atomisées de composition nominale $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$.

3.2. **Elaboration et caractérisation des composites**

3.2.a Méthodes expérimentales

3.2.a.1 Broyage : mélange des poudres

Pour élaborer des composites nanostructurés, il est tout d'abord nécessaire de réduire la taille des particules à incorporer. En effet, plus la taille des particules est faible, plus la densité de dislocations dans la matrice croît et plus la taille des grains diminue. Dans le cas d'une matrice d'aluminium renforcée par 20 % vol. de particules SiC, l'utilisation de particules dont la taille varie de 0,5 à 250 μm entraîne par exemple, des variations de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ de 153 à 26 Mpa respectivement par rapport à la matrice d'aluminium (Al-1100) seule [Ars-1991]. Ces résultats sont associés à une densité de dislocations qui diminue et une taille de grains qui augmente. Ces paramètres entraînent donc une augmentation importante de la résistance mécanique lorsque les particules de renfort sont de taille inférieure à 70 μm et maximale pour une taille inférieure à 1 μm . Pour cette raison, nous avons utilisé une taille de particules inférieure à 25 μm . Pour cela, il a fallu tamiser les poudres à plusieurs reprises afin de ne conserver que les particules de taille inférieure à 25 μm .

Les poudres d'aluminium et AlCuFeB (< 25 μm) sont pesées avec précision ($\pm 0,001$ g) afin d'atteindre une masse d'une vingtaine de grammes de la composition nominale choisie. Elles sont ensuite placées sous argon dans une jarre cylindrique en acier avec des billes de broyage elles-aussi en acier puis mélangées à l'aide d'un broyeur planétaire où les jarres tournent sur elles-mêmes avec un sens identique tandis que le plateau sur lequel elles sont fixées a une rotation inverse. L'utilisation d'un broyeur n'a pas pour but de réduire la taille des particules mais simplement de les mélanger. Pour cette raison et aussi afin d'éviter la contamination par le fer provenant des billes et des jarres, due à l'échauffement et aux chocs du système, la durée des cycles de mélange des poudres est comprise entre 1 et 2 minutes.

3.1.a.2 Frittage à l'état solide : obtention de matériaux composites massifs

L'élaboration d'un fritté permet d'obtenir un alliage massif "homogène et dense" à partir d'échantillon sous forme de poudre. Nous avons élaboré des frittés en faisant varier la nature des dispersants et le pourcentage volumique (% vol.) incorporé.

Le principe de cette technique est le suivant : 15 à 20 grammes de poudre (Al + Intermétallique AlCuFeB) sont placés à l'intérieur d'une matrice cylindrique en graphite de 20 mm de diamètre. La matrice est fermée par deux pistons également en graphite. Du papier graphite recouvre la matrice et les pistons afin de les isoler de la poudre et d'éviter qu'elle ne se loge entre eux. L'ensemble est placé verticalement dans une presse à l'intérieur d'une enceinte sous vide. Un inducteur en cuivre alimenté par un générateur haute fréquence et refroidi par circulation d'eau est positionné autour de la matrice pour effectuer le frittage en température de la poudre. Un thermocouple placé dans la matrice proche de la poudre permet de suivre le cycle thermique (déterminé à partir d'une ATD). Les mors de la presse sont également refroidis par un circuit d'eau. Le déplacement du piston supérieur est relevé grâce à une baguette en verre reliée à un capteur de position et permet de contrôler implicitement que le frittage se fait sans incident (la descente brutale du piston indiquerait qu'une phase est en fusion). Avant de commencer le cycle thermique, l'enceinte est mise sous vide primaire (10^{-3} mbar) puis sous balayage d'hélium (750 mbar).

Le frittage des composites est effectué de la façon suivante :

Cycle de température : Dans un premier temps, pour éviter l'oxydation, on impose à la poudre un palier de dégazage à 250 °C pendant trente minutes sous un vide dynamique ($\approx 10^{-2}$ à 10^{-3} mbar), puis une montée en température ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à une température d'une cinquantaine de degrés inférieure à la température maximale déterminée en général par l'ATD. L'ensemble est maintenu plusieurs heures à cette température de frittage. Ensuite, le refroidissement s'effectue aussi à $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à température ambiante.

Force de compactage appliquée : Après le palier de dégazage, une force comprise entre 440 et 1000 daN est appliquée sur le piston supérieur soit une pression exercée allant de 14 à 32 MPa pour un échantillon ayant un diamètre de 20 mm.

Densification du composite : Le déplacement du piston informe sur la densification du matériau. Celle-ci s'effectue lors de la montée en température après le palier de dégazage et jusqu'à la température de frittage, puis continue pendant le maintien avant de se stabiliser (signe d'une densification maximale). Une courbe de déplacement non stabilisée se traduira par la présence de porosités dans le matériau. Enfin, le refroidissement entraîne la contraction du matériau.

Tous ces paramètres sont directement contrôlables durant un cycle de frittage via un enregistreur et dont un exemple de tracé est présenté figure II.8.

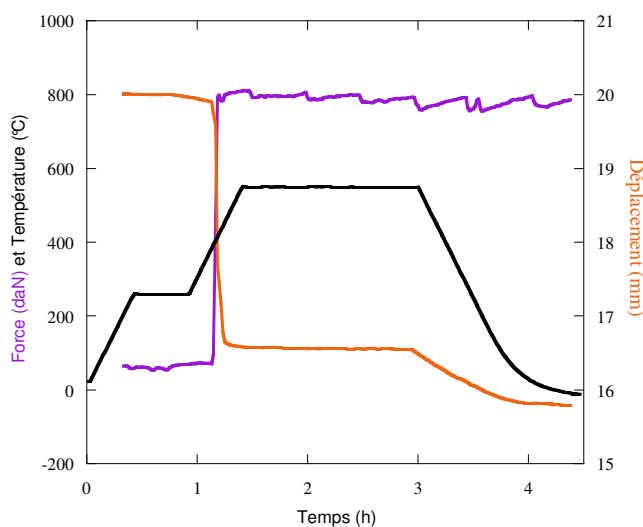


Figure II.8 : Exemple d'un cycle de frittage utilisé pour élaborer les matériaux composites.

3.1.a.3 *Caractérisation des composites massifs*

Pour contrôler la distribution des particules dans la matrice après le cycle de frittage, nous observons les frittés au microscope optique. Ils ont également tous été systématiquement analysés par DRX à l'aide d'un diffractomètre D500 (voir 3.1.a). La surface des échantillons frittés est alors polie à l'eau avec du papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000 pour enlever toute trace de graphite. Les échantillons sont ensuite nettoyés dans un bac à ultrasons puis rincés au méthanol et séchés au séchoir électrique.

3.2.b Résultats

Dans le cadre du projet dans lequel s'inscrit cette thèse, l'élaboration de frittés composites est un travail préliminaire pour déterminer des compositions (% vol. particules) permettant d'aboutir à des propriétés tribologiques optimisées. Ces compositions seront ensuite élaborées sous forme de revêtements par projection plasma par nos partenaires puis testés à nouveau. Cette étude permet donc de réduire considérablement le volume de poudres AlCuFeB utilisées par rapport à l'optimisation directe des compositions par projection thermique. Néanmoins, dans le cas du frittage et à l'inverse de la projection, la difficulté d'obtenir une phase icosaoédrique (AlCuFeB) dans une matrice ductile, à base d'aluminium, repose en partie sur la maîtrise des paramètres liés à la diffusion tels que la température et le temps de maintien. En effet, si on considère une particule quasicristalline (base aluminium), dont le domaine de stabilité est très étroit, isolée dans une matrice aluminium et que l'ensemble est porté à une température de 600 °C ou même 500 °C par exemple, il est improbable d'aboutir à l'équilibre entre Al et *i*-AlCuFeB. Afin d'illustrer les problèmes liés au mode d'élaboration, deux exemples sont traités dans le paragraphe suivant.

L'obtention de composites contenant une phase icosaoédrique est toutefois possible en jouant sur les cinétiques de transformation mais un très long travail d'optimisation a été nécessaire pour trouver le cycle d'élaboration qui permet désormais de l'atteindre.

3.2.b.1 Frittage des matériaux composites

Comme nous venons de le souligner, l'équilibre entre la matrice et la phase *i*-AlCuFeB est à priori peu envisageable. Dès les premières élaborations de composites frittés à des températures comprises entre 500 °C et 550 °C, plusieurs difficultés sont apparues. Tout d'abord, celle qui est la plus gênante, sur le plan des propriétés médiocres qu'elle engendrerait, est la présence de beaucoup de porosités dans la matrice. Ensuite, celle qui était prévisible mais néanmoins non souhaitée, est la formation de nouvelles phases parasites issues de la diffusion chimique et la disparition totale de la phase icosaoédrique. Cependant, tous les alliages frittés présentent une répartition homogène des particules dans la matrice comme le montre la figure II.9.

La figure II.9 correspond aux micrographies d'un composite fritté à 540 °C pendant 2 h avec une taille de particule inférieure à 50 µm (afin de limiter la transformation totale des particules). Les porosités observées sont la conséquence d'un temps de frittage trop court et/ou d'une température trop faible. Cependant, ces images permettent d'observer la répartition homogène des particules dans la matrice et donc de valider le protocole de mélange des poudres. Par contre, les phases détectées par DRX sont celle de la matrice Al et une phase quadratique isostructurale à ω -Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀.

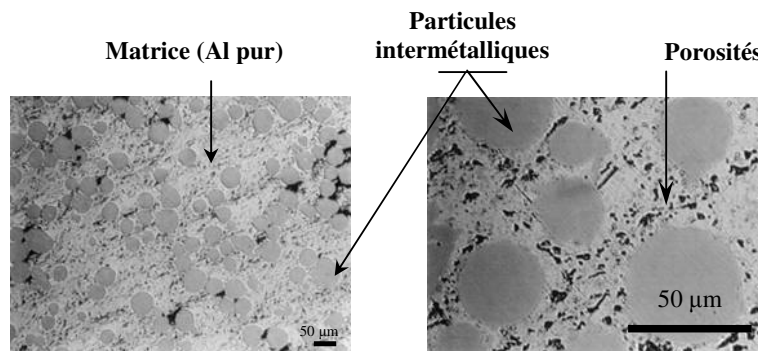


Figure II.9 : Images de microscope optique représentatives de la dispersion des particules dans les composites élaborés par frittage.

La présence de la phase ω est issue de la diffusion de l'aluminium provenant de la matrice vers les particules AlCuFeB. De plus, aucune phase initialement présente dans les particules n'est conservée. Ceci est finalement en accord avec le diagramme d'équilibre AlCuFe où il y a manifestement un décalage vers une composition plus riche en aluminium. Ainsi, tous les composites élaborés présentent au moins une phase parasite, voir deux ($\omega + \lambda$ -Al₁₃Fe₄), après frittage long comme le montre par exemple le diagramme de diffraction des rayons X illustré figure II.10. Cette analyse DRX a été effectuée sur un échantillon similaire au précédent mais il a été maintenu 20 h à 540 °C. L'idée de cette élaboration était d'atteindre la densification maximale et non la préservation des phases initiales. Effectivement, les porosités ont presque totalement disparues (figure II.11) et une nouvelle phase monoclinique λ est détectée. Là encore, cette situation correspond à un enrichissement en aluminium qui décale la composition moyenne des particules vers la zone riche en aluminium du système ternaire AlCuFe (figure II.2) où les phases α -Al, ω et λ peuvent coexister à équilibre.

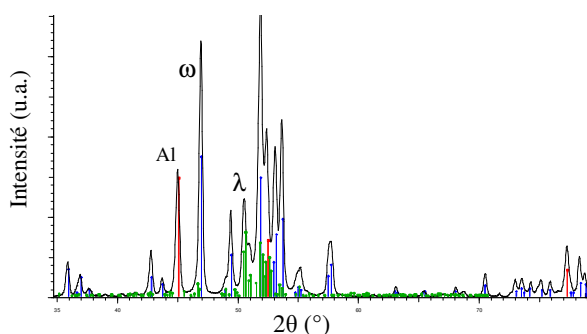


Figure II.10 : Diffractogramme de l'alliage fritté Alpur/(30 % vol. Al₅₉Cu_{25,5}Fe_{12,4}B₃)p contenant l'aluminium (en rouge) et les phases isostructurales à ω -Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀ (en bleue) et λ -Al₁₃Fe₄ (en verte).

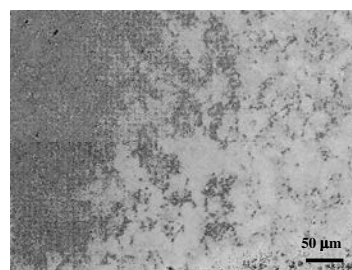


Figure II.11 : Image optique représentative de l'alliage fritté Alpur/(Al₅₉Cu_{25,5}Fe_{12,4}B₃)p.

Les deux exemples présentés, parmi toutes les variantes testées, mettent bien en avant l'impossibilité d'obtenir un composite biphasé constitué d'uniquement Al + (*i*-AlCuFeB)_p. Ils correspondent aux situations extrêmes mais permettent néanmoins de cerner les difficultés à surmonter. Evidemment, ces difficultés reposent sur la maîtrise des paramètres liés à la diffusion de l'aluminium.

Est-ce la force appliquée, la vitesse de montée en température trop faible, la durée du palier de frittage trop longue qui favorise ces transformations ? Ces paramètres sont évidemment tous liés et une longue étude d'ajustement a été nécessaire pour trouver la combinaison optimale des paramètres expérimentaux d'élaboration. Afin de limiter ces effets, nous avons agi sur plusieurs paramètres qui sont résumés ci-après :

Pour éliminer les porosités

- La température et le temps de maintien : plus la température est élevée plus le temps de frittage nécessaire est réduit.
- La force appliquée : elle est très liée à la température et au temps de maintien. Plus elle est élevée, plus le temps de maintien peu être réduit.

L'ajustement de ces paramètres impose une température de frittage de 500 °C, un temps de maintien de 3 h et une force appliquée de 1000 daN.

Pour conserver les phases initiales

- La température et la force : la préservation des phases a été obtenue pour des températures d'environ 300 °C, incompatibles avec l'obtention de composites massifs même pour des forces appliquées supérieures à 1000 daN.
- La taille des particules AlCuFeB : deux tailles ont été utilisées (inférieure à 25 µm et $25 < t < 45$ µm). Nous avons volontairement limité la taille à 45 µm pour les raisons évoquées dans la première partie, à savoir des propriétés améliorées pour une taille inférieure à 70 µm. Quelle que soit la taille des particules, le constat est le même, l'apparition de phases parasites est incontournable.

Naturellement, les facteurs expérimentaux influençant la qualité des matériaux et la préservation des phases s'excluent mutuellement.

3.2.b.2. Caractérisation par DRX in situ

Détails expérimentaux

Afin de définir la température de frittage la plus adaptée et aussi de mieux comprendre l'apparition et la décomposition des phases lors d'un cycle thermique similaire à celui utilisé dans les conditions réelles, nous avons caractérisé des composites compactés à froid (1,6 GPa à température ambiante) par diffraction des rayons X *in situ*. La composition volumique des composites est de 30 % de particules AlCuFeB constituées de *i* et β .

L'appareillage utilisé est un four Inel muni d'une fenêtre en Kapton pour permettre le passage du faisceau de rayons X (longueur d'onde $\lambda_{\text{CoK}\alpha}$ 1,790 Å) dans l'enceinte maintenue sous vide ($< 1.10^{-4}$ mbar). Il permet des traitements thermiques allant jusqu'à 1200 °C. Le domaine angulaire exploré est de 120° (2θ) mais les diagrammes de diffraction des rayons X ne sont présentés que dans le domaine angulaire nécessaire à l'interprétation des changements de phases ($40^\circ < 2\theta < 55^\circ$).

Résultats et discussion

La figure II.11 présente les diffractogrammes obtenus pendant un cycle thermique de 20 à 550 °C réalisé *in situ*. On observera la dilatation, due à la température, qui produit une augmentation des distances interréticulaires *d* donc une diminution des angles de diffraction θ , conformément à la loi de Bragg, $\lambda = 2d\sin\theta$ (λ étant la longueur d'onde).

Avant le cycle thermique, seules les phases aluminium, *i* et β sont détectées.

Aucune transformation ne se produit jusqu'à 350 °C. A partir de 400 °C, la proportion de phase β commence à diminuer puis à 425 °C, la phase quadratique ω -Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀ apparaît : phase parasite majoritaire que nous observons après frittage. De 425 à 500 °C, il y a disparition de la phase β puis diminution de la phase *i* avec croissance simultanée de la phase ω . Dès 550 °C, il y a disparition complète des phases β et *i* au profit de la phase ω . D'après ces résultats, la diffusion de l'aluminium est confirmée et rend inenvisageable de préserver les phases initiales à une température de frittage de l'ordre de 500 °C.

La phase ω résulte de la diffusion de l'aluminium provenant de la matrice vers les particules AlCuFeB constituées de (*i* + β) et permet d'envisager deux (ou trois) processus de formation (figure II.13) :

- suite à l'enrichissement de la phase β qui va conduire à la formation d'une phase icosaédrique puis de la phase ω ou de la phase ω directement (peu probable)
- et suite à l'enrichissement de la phase i initiale (i_i)

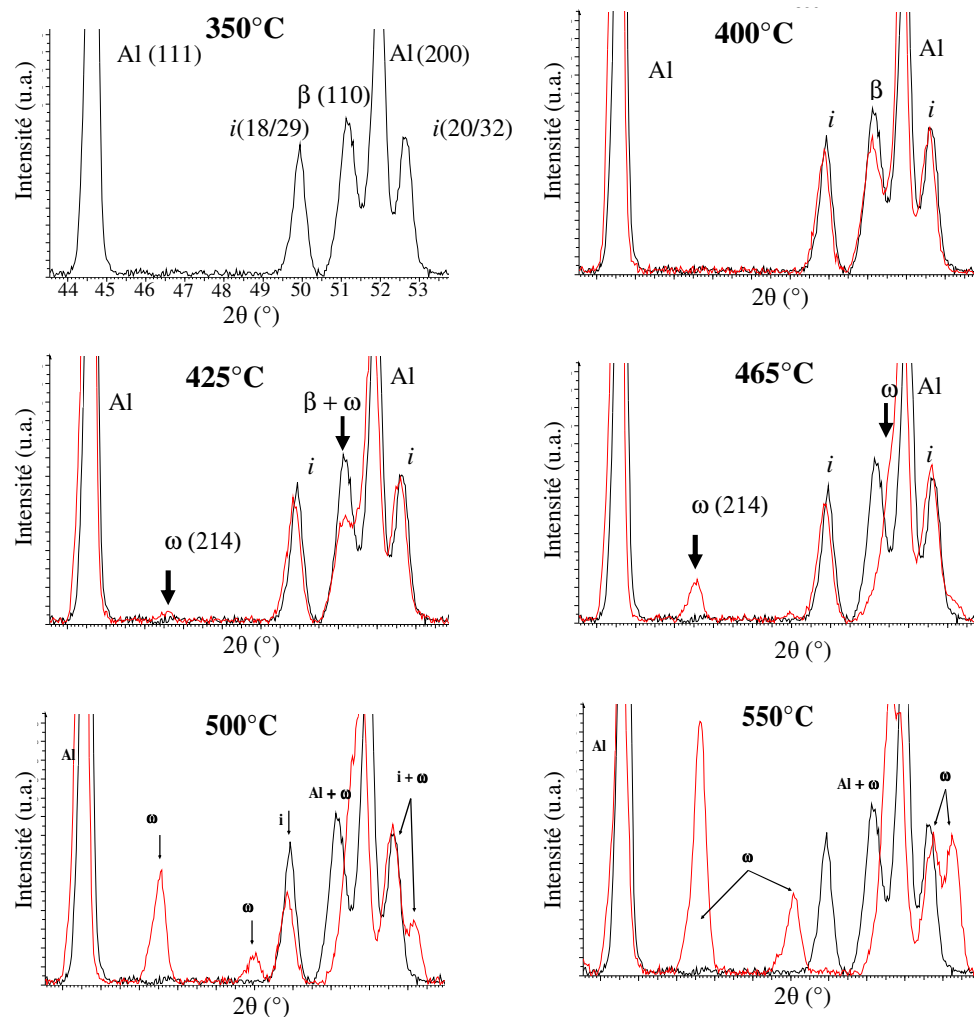


Figure II.12 : Diffractogrammes de l'alliage Alpur/(30 % vol. $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$)p compacté à température ambiante et observé pendant un cycle thermique entre 20 et 550 °C. Pour plus de clarté, chaque diffractogramme est présenté indépendamment par rapport à celui obtenu à 350 °C qui sert de référence. Le domaine angulaire 2θ et l'indexation des principales réflexions de l'aluminium, de la phase icosaédrique i selon [Cah-1986] et de la phase β sont présentés sur le diffractogramme de référence à 350 °C. Les intensités sont normalisées par rapport au pic Al (200).

Un maintien en température permet de mieux visualiser l'apparition de la phase ω . La figure II.14 permet d'observer la vue en perspective des diffractogrammes acquis lors d'un maintien isotherme de 20 h à 400 °C.

Au début du maintien, les phases détectées sont l'aluminium, i et β . La phase ω apparaît à partir d'une heure de maintien. Seule la formation de cette phase est détectée pendant toute la durée du palier isotherme. Ainsi, la formation de cette phase se fait lorsque la diffusion de l'aluminium, vers les phases i et β , est activée. La phase β est éliminée après 6 h de maintien alors que la phase i n'est pas éliminée, mais sa proportion diminue fortement au cours du maintien. Cependant, un maintien plus long l'aurait éliminée totalement. Nous pouvons observer que l'intensité relative du pic (18/29) de la phase i commence à diminuer dès le début du palier (figure II.15) puis continue après la disparition de la phase β (disparition du pic (110)). Ceci confirme que la formation de ω se fait à partir de i mais ne permet pas d'exclure qu'elle s'initie aussi à partir de la phase β . Cependant, il est plus envisageable que la phase β se transforme en une phase icosaédrique i_2 avant de se transformer en phase ω .

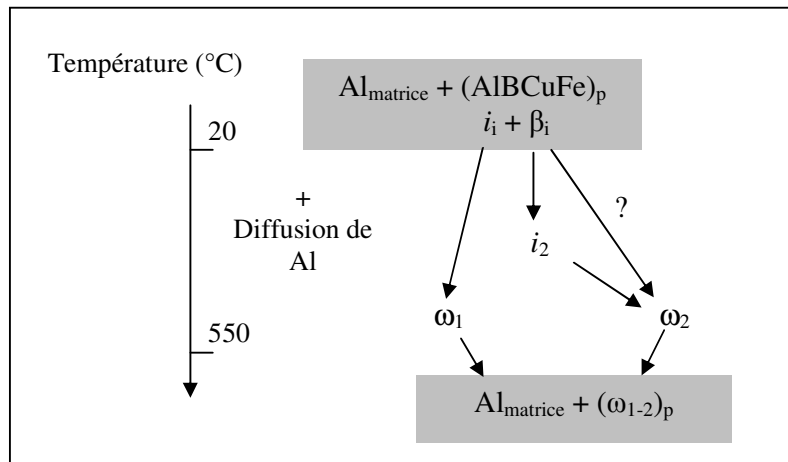


Figure II.13 : Représentation schématique des processus de transformations possibles lors d'un cycle thermique de 20 à 550 °C effectuée sur un composite Alpur/(30 % vol. $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$)p compacté à froid. L'échelle de température n'est pas respectée. Les phases notées ω_1 et ω_2 ne sont pas différenciables, les indices ne servent qu'à indiquer l'origine de formation.

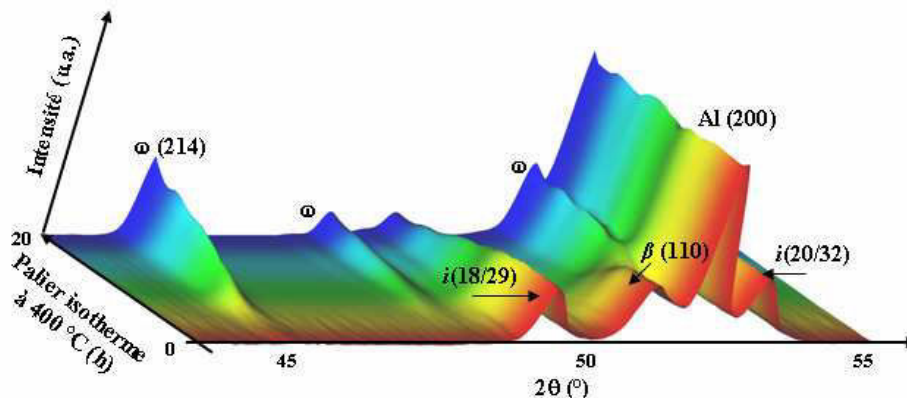


Figure II.14 : Vue en perspective des diffractogrammes de l'alliage Alpur/(30 % vol. $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$)p compacté à froid pendant un maintien isotherme à 400 °C. La durée totale du palier correspond à 20 h. La transformation (i et β) + Al \rightarrow ω est visualisable par la diminution progressive des pics principaux des phases i et β associée à l'apparition puis l'augmentation de ceux de la phase isostructurale à ω - $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$. Les couleurs ne servent qu'à faciliter la visualisation.

Ainsi, l'enrichissement en aluminium de la phase i (initiale) conduit directement à la formation de la phase ω (figure II.14 et II.15). Celui de la phase β devrait plutôt contribuer à la formation d'une nouvelle phase i_2 , de structure identique à la phase icosaédrique initiale, et compenser la disparition de la phase i . Toutefois, la rapidité de transformation et la faible teneur en phase β dans les particules (lorsque le pic (110) de β a une intensité relative égale à celles des pics (18/29) et (20/32) de i , il y a environ 10 % en volume de β [Bon-2003]) ne permet pas de la visualiser et donc de valider cette hypothèse.

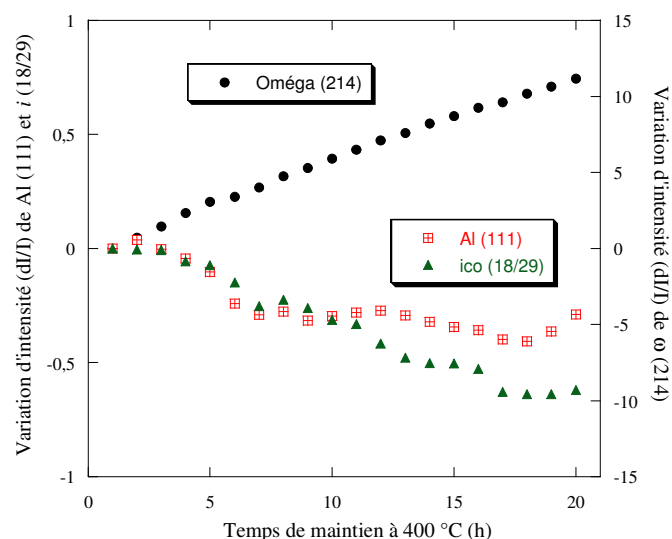


Figure II.15 : Variation des aires intégrées des principaux pics de diffraction de l'alliage Alpur/(30 % vol. Al₅₉Cu_{25,5}Fe_{12,4}B₃)p compacté à froid pendant un palier isotherme à 400 °C. L'enrichissement en Al de la phase i se traduit par la diminution de l'intensité du pic Al (111).

L'évolution des aires intégrées des principaux pics (Al-(111), i -(18/29) et ω -(214)) pendant le maintien à 400 °C met bien en évidence la formation de la phase ω au détriment de la phase i et de l'aluminium. En effet, sur la figure II.14, nous pouvons observer la diminution des intensités relatives des pics correspondants à l'aluminium et à la phase icosaédrique. Cela traduit la diffusion chimique de l'aluminium dans la phase i . Ainsi, la composition chimique de la phase i se décale vers une composition plus riche en aluminium et atteint le domaine d'existence de la phase ω .

Ce cycle thermique met en avant une diffusion de l'aluminium qui s'amorce dès 400 °C avec l'apparition d'une nouvelle phase, isostructurale à ω -Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀, à partir de 1 h de maintien. Quant à la phase i , elle est préservée en partie même pour un maintien de 20 h. Cependant, cette température n'étant pas compatible avec les temps nécessaires pour obtenir un alliage fritté sans porosités, nous avons choisi, pour limiter la diffusion de l'aluminium provenant de la matrice, de créer volontairement une barrière de diffusion autour des particules AlCuFeB.

Dans le but d'augmenter la proportion de phase icosaédrique dans des matériaux composites similaires, Fleury *et al.* [Fle-2001] ont étudié l'influence d'une couche de Ni (d'une épaisseur de 5 μ m) sur les particules AlCuFe. Après élaboration, ils observent une teneur en phase i plus élevée, des propriétés d'élasticité améliorées et une dissolution des particules dans la matrice plus faible comparées aux composites sans revêtement. Toutefois, les composites sont toujours constitués d'autres phases parasites (ω , λ , β , θ -Al₂Cu).

Avec cette même idée de préservation de la phase *i*, nous avons effectué un prétraitement d'oxydation sur les particules AlCuFeB avant de les incorporer à l'aluminium. Ce prétraitement et son influence sur les transformations de phase sont détaillés dans la partie suivante.

4. Oxydation des particules AlCuFeB et influence de l'oxydation sur les transformations de phases des composites

4.1. Prétraitement d'oxydation des poudres AlCuFeB

4.1.a Rappel bibliographique : oxydation de poudres quasicristallines à base d'aluminium

L'utilisation de poudres de rapport surface/volume élevé lors d'études liées à l'oxydation présente l'avantage d'accélérer les processus dus à l'oxydation : ségrégation préférentielle d'éléments en surface qui entraîne une modification de la structure dans le volume. Différents auteurs ont étudié le comportement de poudres quasicristallines dans un milieu oxydant, en particulier la décomposition de la phase *i* au cours du temps pour des températures élevées.

Kang et Dubois se sont focalisés sur l'oxydation à 770 °C dans l'air, de particules broyées *i*-AlCuFe de taille inférieure à 1 µm [Kan-1995]. Il résulte de ce traitement d'oxydation l'apparition d'une phase β, dont la composition est différente de celle obtenue lors des processus de solidification à partir de l'état liquide, au détriment de la phase *i*. Après 18 h de maintien, aucun oxyde cristallin n'a été détecté.

Sordelet *et al.* ont étudié l'influence de la température d'oxydation (de 300 à 800 °C) et de la taille des particules atomisées AlCuFe sur l'évolution structurale sous un flux d'oxygène pur [Sor-1997]. Avant oxydation, les poudres sont biphasées (*i* + β).

Trois domaines de température sont détaillés. Jusqu'à 300 °C, aucun changement de phase n'intervient, et la cinétique d'oxydation est très ralentie. De 500 à 650 °C, la phase β disparaît progressivement et seule la phase icosaédrique persiste après 3 h de maintien. Au-dessus de 675 °C, la phase β initiale disparaît en moins de 30 min, puis la phase icosaédrique se transforme lentement en une phase β' de paramètre de maille plus élevé que celui de la phase β initiale (pics décalés vers des valeurs plus faibles de 2θ en DRX).

Là encore, aucun oxyde cristallin n'est détecté. Il est suggéré que la transformation de la phase *i* en phase β', qui est observée pour des températures supérieures à 675 °C, résulterait de l'appauvrissement de l'alliage en aluminium.

Enfin, le gain de masse mesuré au cours du temps d'oxydation indiquent que les poudres de granulométrie importante (45 < t < 75 µm) s'oxydent moins vite que les poudres de granulométrie plus fine (10 < t < 25 µm).

L'étude de l'oxydation de poudres atomisées ou broyées de phase icosaédrique AlCuFe sous air à 500 °C montre également une évolution similaire [Weis-2001] [Bon-2003] [Weis-2005]. Ces études s'accordent sur le fait que la diffusion de l'aluminium en surface des particules entraîne une déplétion importante dans le volume et engendre la formation d'une phase β. De plus, même pour un maintien de 2000 h, aucun oxyde cristallin n'est détecté. Il est clairement observé par MET (Microscopie Electronique en Transmission) que la couche d'oxydation est amorphe et constituée d'aluminium oxydé et d'un peu de fer. Plusieurs

processus d'oxydation ont été évoqués, en particulier sur l'apparition et la croissance de la phase β [Bon-2003] [Weis-2005].

La disparition totale de la phase i associée à l'apparition de la phase β et d'alumine Al_2O_3 cristallisée a été observée par plusieurs auteurs lors d'un traitement d'oxydation à 800 °C sur des poudres broyées [Zho-2002] ou sur des poudres obtenues par mécanosynthèse [Sri-2004].

Une autre publication traite de l'influence d'éléments d'addition sur l'évolution de la phase icosaédrique AlCuFe pendant l'oxydation sous air à 500 °C et à 800 °C de poudres broyées inférieures à 5 μm [Yam-2002]. L'addition de 2% at. de zinc ne déstabilise pas la phase icosaédrique, alors que l'ajout de 1% de cérium conduit à la cristallisation d'une phase cubique $\text{Al}_{6,5}\text{CeCu}_{6,5}$. Dans les deux cas la phase icosaédrique se transforme en phase β lors de l'oxydation. Après 24 h d'oxydation, un oxyde cristallin (hercynite FeAl_2O_4) est observé par DRX.

D'après ces études, un recuit à l'air entraîne obligatoirement la formation d'une couche d'alumine pour les systèmes de type AlCuFe. Cette couche d'oxyde se traduit par l'apparition d'une phase cubique ($\beta\text{-Al}_{50}(\text{Cu},\text{Fe})_{50}$). Cette phase résulte donc de la diffusion chimique de l'aluminium en surface des particules due à la formation de la couche d'alumine. Ainsi, la teneur en aluminium diminue dans le volume des particules pour atteindre une composition d'environ 50 % at. Al. L'alumine formée, pour une température de recuit comprise entre 500 et 700 °C est amorphe quel que soit le temps de maintien.

Pour ce travail de thèse, cette information est très importante car une couche d'oxydation amorphe permet d'envisager la possibilité de réduire ou d'éviter l'enrichissement en aluminium des particules AlCuFeB.

4.1.b Oxydation des particules AlCuFeB : caractérisation par DRX

Détails expérimentaux

Nous avons choisi d'effectuer plusieurs recuits sous air sur les poudres AlCuFeB afin de connaître l'évolution des phases lors de l'oxydation. Pour cela, nous avons choisi un intervalle de température allant de 500 °C à 700 °C. Trois lots de poudres atomisées ont été recuits à différentes températures : 500, 600 et 700 °C. Lors des traitements d'oxydation, les lots de poudre ont été placés et manipulés dans des creusets en alumine. Chaque traitement de recuit s'est effectué de la façon suivante :

- Mise en place des poudres AlCuFeB dans un four conventionnel.
- Chauffage à la température souhaitée.
- Prélèvement d'une partie des poudres à différents temps de maintien pour les analyses par DRX (équivalent d'une trempe à l'air).

Après chaque prélèvement de poudre, un diffractomètre D500 a été utilisé pour les acquisitions. Il opère à la longueur d'onde du cobalt ($\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 1,788965 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ne sont présentés que dans le domaine angulaire utile à leur exploitation ($48^\circ < 2\theta < 55^\circ$). Pour les analyses, la poudre est déposée sur du scotch double face collé sur une plaque en verre.

Résultats

Les diffractogrammes correspondants aux recuits des poudres sous air sont présentés sur la figure II.16. Initialement, les particules sont constituées des phases i et β . Pour un recuit à 500 °C, l'intensité de la phase β diminue notablement (voir figure II.6 pour comparaison). Cette diminution correspond à la transformation de β en phase icosaédrique sous l'effet de la température. Nous observons également, à partir de deux heures de traitement, l'élargissement du pic (110) de la phase β . Après 190 h de maintien, le dédoublement de ce pic est clairement observable et permet d'identifier une phase cubique β_2 , de paramètre de maille plus petit que la phase β (pics décalés vers des valeurs plus grandes de 2θ). Ce dédoublement a déjà été observé par Weisbecker *et al.* lors d'un traitement similaire [Wei-2001]. Les phases β et β_2 ont de toute façon disparu à 600 °C et seule la phase icosaédrique subsiste, même pour un temps de recuit de 100 h. Dès 25 minutes de maintien à 700 °C, une nouvelle phase cubique β' apparaît, dont le paramètre de maille est plus grand que la phase β initiale. En accord avec la littérature, celle-ci augmente au cours du temps (figure II.17) jusqu'à disparition complète de la phase icosaédrique [Sor-1997].

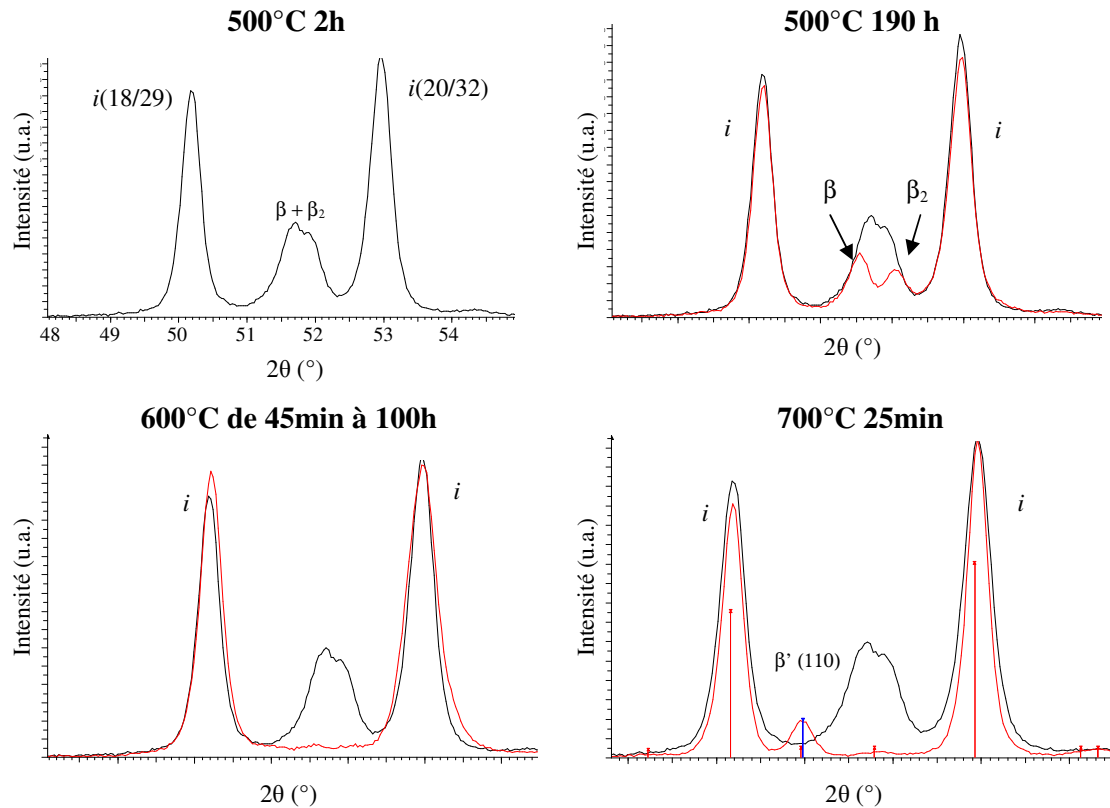


Figure II.16 : Diffractogrammes des poudres $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.4}\text{B}_3$ après des traitements d'oxydation sous air à 500, 600 et 700 °C. Pour plus de clarté, chaque diffractogramme est présenté indépendamment par rapport à celui obtenu à 500 °C qui sert de référence. Le domaine angulaire 2θ et l'indexation des principales réflexions de la phase icosaédrique i et de la phase β sont présentés sur le diffractogramme de référence à 500 °C. Les intensités sont normalisées par rapport au pic $i(20/32)$.

Différents mécanismes d'apparition de la phase β lors de l'oxydation en température de particules AlCuFe ont été proposés et sont résumés à la figure II.18 [Bon-2003] [Wei-2005]. Les mécanismes ont été déterminés à partir de la cinétique de transformation de phase $i \rightarrow \beta$ dans des conditions isothermes.

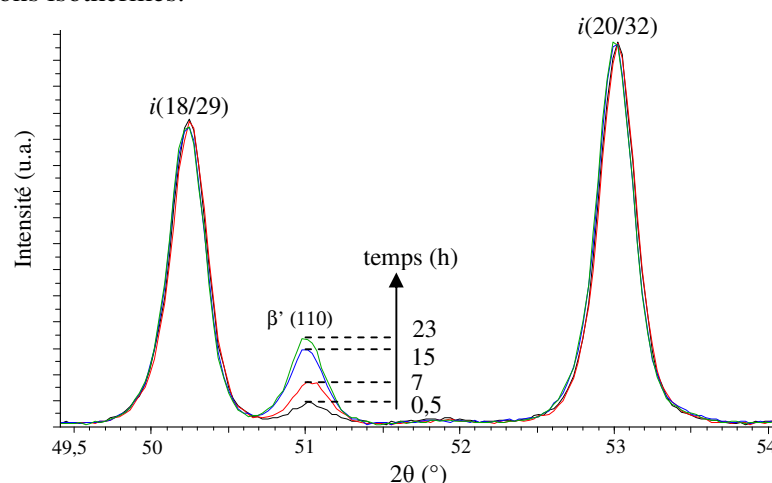


Figure II.17 : Diffractogrammes des poudres $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$ en fonction du temps d'oxydation sous air à $700\text{ }^\circ\text{C}$.

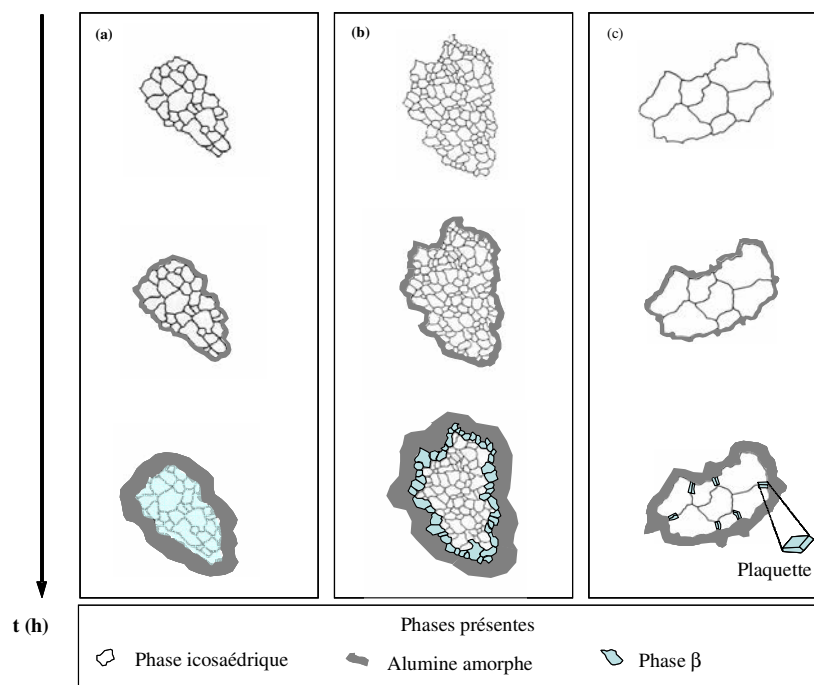


Figure II.18 : Schéma des trois processus d'oxydation évoqués. Les grains de poudre sont représentés avant, dans les tous premiers moments puis à une étape avancée de l'oxydation. (a) Toutes les cristallites du grain de poudre se transforment en phase β . (b) Seules les cristallites qui forment la coque externe de la particule subissent la transformation de phase. (c) La diffusion accélérée aux joints des cristallites crée une surépaisseur locale de la couche d'oxyde ainsi que des gradients de composition intra-cristallite. La transformation a lieu aux joints de grain, et les cristallites de phase β ont la forme de plaquettes [Bon-2003].

Conclusion

L'oxydation a permis de mettre en avant des phénomènes semblables à ceux déjà observés par différents auteurs pour le système AlCuFe (section 4.1.a) :

Tout d'abord, l'obtention de poudres monophasées pour une température d'homogénéisation de 600 °C. Le domaine d'équilibre icosaédrique semble être atteint à cette température puisque les intensités relatives ne varient plus. La phase icosaédrique $Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,4}B_3$ pure est obtenue à partir de quelques minutes à 600 °C et ne se décompose pas, même après 100 h de maintien isotherme.

A plus haute température, l'apparition de la phase β' résulte de la diffusion chimique de l'aluminium en surface due à une importante déplétion en aluminium dans le volume des particules. Ainsi, l'appauvrissement en aluminium dans les particules entraîne un décalage dans le diagramme de phase vers une composition plus pauvre en aluminium jusqu'à atteindre le domaine de composition de la phase cubique β .

Enfin, nous ne détectons pas d'oxydes cristallins, même pour des temps longs à 700 °C. Ce résultat est étonnant, car pour les alliages d'aluminium, l'oxyde amorphe formé aux premiers instants de l'oxydation devrait cristalliser en quelques heures pour une température supérieure à 400-450 °C [Wef-1987]. Deux interprétations sont alors envisageables. Soit la couche d'oxyde formée en surface est amorphe, soit elle est cristallisée mais non détectable due à sa faible proportion. Une étude similaire et antérieure, faite au LSG2M sur des poudres quasicristallines AlCuFe, montrent clairement que l'alumine formée, pour une température de recuit de 500 °C, est amorphe quel que soit le temps de maintien [Bon-2003]. Ce résultat, ainsi que ceux des autres publications laissent supposer qu'il est plus probable que la couche d'oxydation issue de notre traitement à 600 °C soit amorphe.

L'étude par rayonnement synchrotron, développée dans la partie suivante, permettra de mettre en évidence la différence de cinétique de transformation de phase, entre l'état oxydé et non oxydé des particules AlCuFeB, lors de l'utilisation de ces particules dans une matrice d'aluminium.

4.1.c Influence de l'oxydation des particules AlCuFeB sur les transformations de phases des composites

Cette partie a pour objet de déterminer l'influence de la couche d'oxydation présente à la surface des particules sur la cinétique de transformation de phase lors d'un cycle thermique semblable à celui effectué lors du frittage. Pour cela, il a fallu élaborer des matériaux composites compactés à froid (1,6 GPa à température ambiante) avec des poudres AlCuFeB recuites à 600 °C sous vide ou sous air avec le même temps de maintien. Pour effectuer le recuit sous vide, nous avons scellés les particules AlCuFeB sous vide secondaire ($\approx 5.10^{-6}$ mbar) dans une ampoule en quartz.

4.1. c.1 Caractérisation par rayonnement synchrotron

Détails expérimentaux

Afin de mieux comprendre l'évolution des phases lors d'un cycle de frittage, nous avons élaboré plusieurs composites par compactage à froid où seul le recuit des particules AlCuFeB les différencie. Les compositions choisies sont les suivantes :

- Alpur/(15 % vol. AlCuFeB)_p recuites sous vide 45 min.
- Alpur/(15 % vol. AlCuFeB)_p recuites sous air 45 min.

Ces deux composites sont constitués de 15 vol.% de particules AlCuFeB dans une matrice d'aluminium pur. Seul le recuit effectué sur les particules AlCuFeB est différent. Les deux recuits ont été effectués à 600 °C pendant 45 minutes mais l'un dans une ampoule sous vide secondaire et l'autre sous air.

Nous avons étudié le comportement en température de ces composites à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble (ligne de lumière ID15B). L'objet de ce travail était de préciser l'influence de l'oxydation sur la cinétique d'apparition de la phase ω lors d'un cycle en température similaire à celui utilisé pour le frittage.

Lorsque les photons X arrivent sur l'échantillon composite, ils le traversent sous incidence normale. Un détecteur bidimensionnel (MAR 345, Mar research Hamburg), placé à 1055 mm de l'échantillon, enregistre les anneaux de Debye-Scherrer résultants de la diffraction. La durée d'acquisition d'un diagramme de Debye-Scherrer est de l'ordre de 30 secondes.

Afin d'obtenir des données appropriées pour cette étude, tous les anneaux ont été intégrés. Dans le cadre de ces expériences, le faisceau était monochromatique et d'énergie de 88,67 keV \pm 0,02 keV. La longueur d'onde, déterminée à partir de poudre d'aluminium, était de 0,139826 Å. Le domaine angulaire exploré est de 8° (2θ) mais les diffractogrammes ne sont présentés que dans le domaine angulaire nécessaire à l'interprétation des changements de phases ($3^\circ < 2\theta < 4^\circ$).

Avant d'effectuer les analyses, il est nécessaire de souder un thermocouple sur l'échantillon. Ainsi, la régulation en température s'établit proche du volume analysé et permet de s'assurer des températures de transformation de phase. La figure II.19 décrit le dispositif utilisé lors des différentes analyses.

Le cycle thermique utilisé pour cette étude consiste en une montée en température jusqu'à 500 °C à 10 °C.min⁻¹, un maintien à cette température jusqu'à la disparition complète de la phase icosédrique puis un refroidissement également à 10 °C.min⁻¹.

Les fractions volumiques des phases i et ω ont été calculées à partir des aires intégrées des pics principaux : Al(111), $i(18/29)$ et $\omega(214)$. Les valeurs sont calculées à partir des fractions volumiques connues pour les composites Al/ i -AlCuFe ou en employant des intensités théoriques calculées à partir des données structurales pour les composites Al/ ω .

D'après les données de ce travail, les fractions volumiques f_V des phases ont été calculées comme étant :

$$f_{V_{Al}} = \frac{I_{Al(111)}}{I_{Al(111)} + K_1 I_{i(18/29)} + K_2 I_{\omega(214)}} \quad (\text{II.1})$$

$$f_{V_i} = \frac{I_{i(18/29)}}{I_{i(18/29)} + K_3 I_{\omega(214)} + K_4 I_{Al(111)}} \quad (\text{II.2})$$

$$fv_{\omega} = \frac{I_{\omega(214)}}{I_{\omega(214)} + K_5 I_{i(18/29)} + K_6 I_{Al(111)}} \quad (\text{II.3})$$

Avec $fv_{Al} + fv_i + fv_{\omega} = 1$,

$I_{Al(111)}$ est l'intensité intégrée du pic (111) de l'aluminium,

$I_{i(18/29)}$ est l'intensité intégrée du pic (18/29) de i ,

$I_{\omega(214)}$ est l'intensité intégrée du pic (214) de la phase ω ,

K_j ($j = 1, \dots, 6$) sont des constantes calculées à partir des fractions volumiques connues pour les composites Al/ i -AlCuFe ou en employant des intensités théoriques calculées à partir des données structurales pour les composites Al/ ω (tab. II.2).

K_j	K_1	K_2^*	K_3^*	K_4	K_5^*	K_6^*
Pour les calculs en fraction volumique	0,975	1,199	1,025	1,229	0,814	0,834
Pour les calculs en fraction massique	1,630	1,881	0,613	1,154	0,867	0,532

Tableau II.2 : Valeurs des K_j pour les calculs en fraction volumique et en fraction massique.

*Constantes calculées avec les intensités théoriques d'un diffractogramme simulé d'un alliage Al_{pur} 50 % vol. + ω 50 % vol.

Résultats

La figure II.19 présente un exemple de représentation en perspective des diffractogrammes obtenus lors d'un cycle thermique. La transformation $i \rightarrow \omega$ est facilement identifiable par la disparition progressive des pics de la phase i et l'apparition simultanée de ceux de la phase ω .

Pour un cycle thermique donné, le comportement de ces composites face à la diffusion chimique n'est pas identique. La figure II.19 permet de comparer, pour les deux échantillons, la progression des phases ω et i .

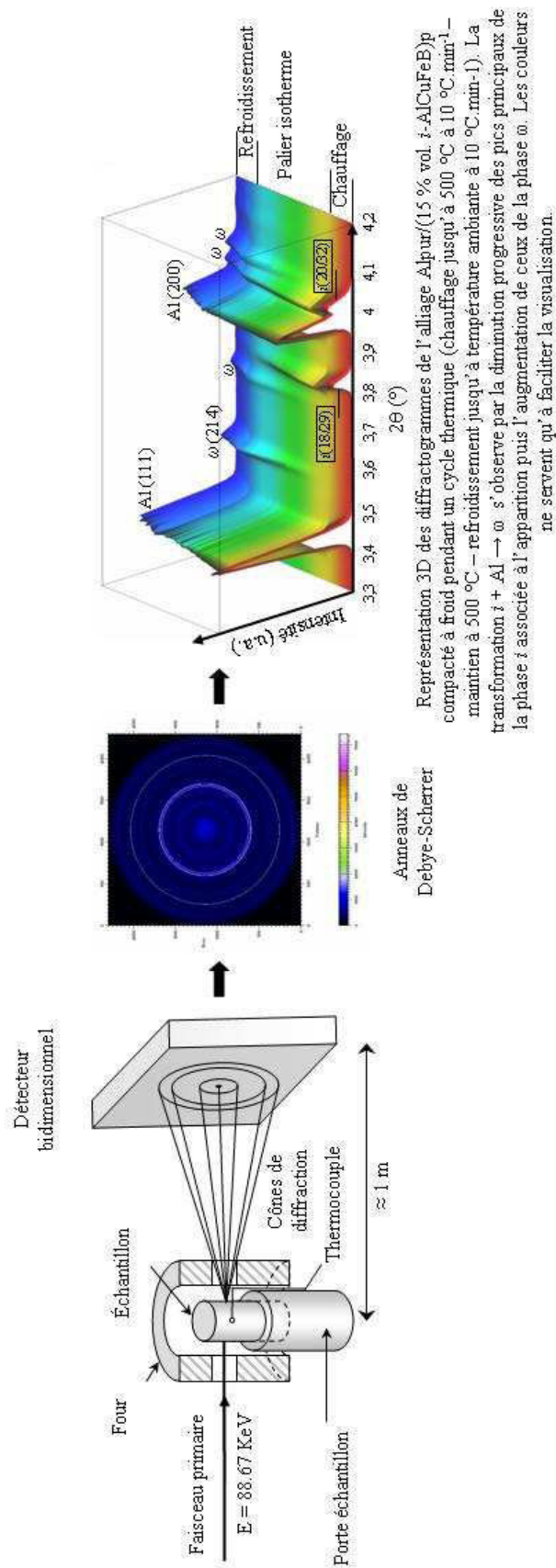


Figure II.19 : Schéma descriptif du dispositif expérimental et vue en perspective des diffractogrammes obtenus après intégration des anneaux de Debye-Scherrer [Ken-2006].

Lorsque les particules AlCuFeB n'ont pas été oxydées, nous pouvons observer la formation de la phase ω vers 450 °C. De plus, elle évolue très rapidement et est associée à la chute brutale de la phase i .

Trois heures de maintien à 500 °C suffisent à faire disparaître la phase i presque totalement. Or, le temps de maintien nécessaire pour l'obtention d'un composite fritté est d'au moins 3 h 30.

A l'inverse, quand les particules ont été oxydées 45 minutes, nous observons non seulement une progression beaucoup plus lente de la phase ω , mais aussi une température de transformation $i \rightarrow \omega$ qui s'amorce vers 490 °C. Quant à la phase i , elle est toujours présente après 8 h à 500 °C. Dès lors, la cinétique de diffusion de l'aluminium devient compatible avec l'élaboration d'un fritté dont la proportion de phase ω est très fortement réduite.

Notons que la couche d'oxydation présente à la surface des particules quasicristallines n'a pas été détectée, même pour un recuit de 100 h à 600 °C sous air.

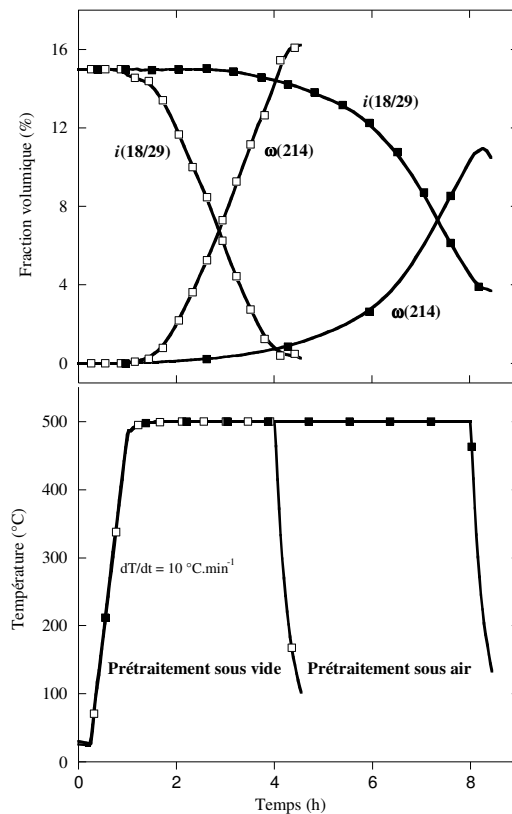


Figure II.20 : En haut, évolution des fractions volumiques des phases i et ω en fonction du temps. Les deux cycles thermiques utilisés sont présentés en dessous. Les carrés vides correspondent au cas où les particules sont faiblement oxydées et les pleins aux particules fortement oxydées.

Conclusion

Cette étude confirme sans équivoque le besoin de recuire les particules AlCuFeB avant le frittage afin d'envisager l'obtention de composites frittés constitués uniquement de particules i -AlCuFeB.

Le recuit effectué sur les poudres AlCuFeB permet d'obtenir d'une part, des particules monophasées de structure icosaédrique, et d'autre part, une couche d'oxydation superficielle freinant la diffusion chimique de l'aluminium lors du frittage. Un prétraitement d'oxydation de seulement 45 min à 600 °C des particules AlCuFeB décale la transformation de phase $i \rightarrow \omega$ d'environ 40 °C (par rapport à l'état non oxydé) avec en plus une cinétique de croissance de la phase ω très ralentie. La présence de cet oxyde de surface freine donc la diffusion chimique et évite un enrichissement rapide en aluminium des particules. Ainsi, la couche d'oxydation est une barrière de diffusion efficace contre l'apparition de la phase ω .

4.1. c.2 *Elaboration de frittés : optimisation du prétraitement d'oxydation*

Détails expérimentaux

A partir des résultats obtenus pour les différents recuits, nous avons élaboré plusieurs frittés Alpur/(AlCuFeB)_p en choisissant d'effectuer un prétraitement d'oxydation sur les particules AlCuFeB avant de les incorporer à la matrice. Quel que soit le composite élaboré, la température de recuit choisie est 600 °C. D'après l'étude présentée au paragraphe 4.1c1, cette température permet d'obtenir des particules monophasées oxydées dont seule la structure icosaédrique est détectée.

Deux exemples sont traités : l'un avec une température de frittage de 400 °C afin de limiter la diffusion, l'autre avec une température de 500 °C pour l'accélérer. Le temps de frittage a été fixé à 3 h pour permettre de voir rapidement l'influence du recuit.

Tous les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, avant et après frittage.

Résultats

L'élaboration de ce type de matériau contenant des particules oxydées, est encourageante du point de vue de la conservation des phases. Effectivement, avant ou après frittage, les seules phases détectées par DRX pour ce composite sont l'aluminium et la phase icosaédrique (figure II.21).

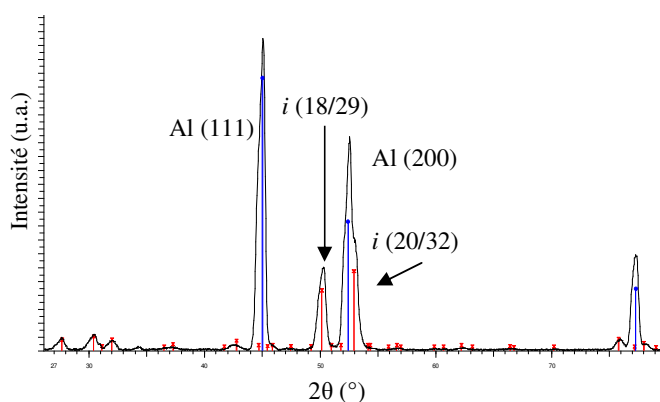


Figure II.21 : Diffractogramme du composite Alpur/(30 % vol. AlCuFeB)_p fritté à 400 °C pendant 3 h contenant la matrice Al (en bleu) et la phase isostructurale à i -AlCuFe (en rouge).

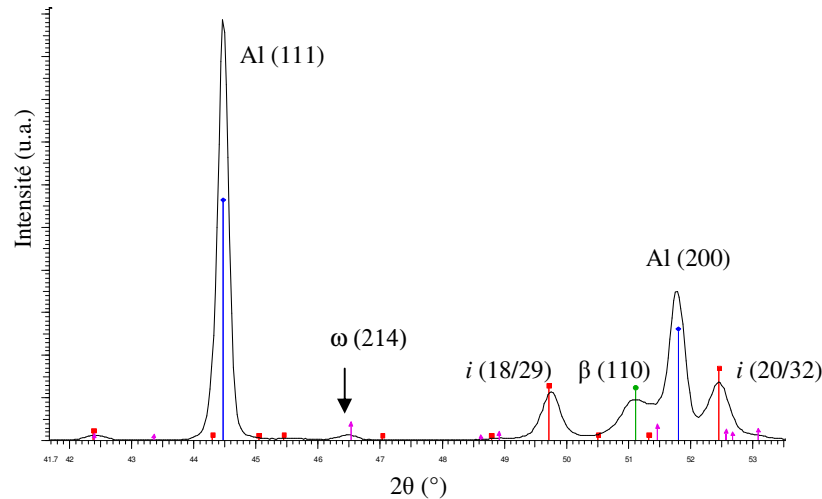


Figure II.22 : Diffractogramme du composite Alpur/(30 % vol. AlCuFeB)p à 400 °C lors de l'analyse par DRX *in situ*. La phase isostructurale à ω -Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀ apparaît à partir d'une heure de maintien.

Ce composite fritté met directement en évidence l'influence du recuit effectué sur les poudres AlCuFeB avant le frittage. En effet, la phase ω n'est toujours pas formée au bout de trois heures de maintien à 400 °C. Or, elle apparaissait à partir d'une heure de maintien lors des essais DRX *in situ* (figure II.14). Il est donc évident que la couche d'oxyde formée lors du recuit permet de diminuer la cinétique de diffusion de l'aluminium. Toutefois, ce composite est mal fritté et contient encore beaucoup trop de porosités. Il faut élaborer d'autres échantillons en modifiant les paramètres de frittage. Les différents essais effectués montrent que l'augmentation de la force appliquée sur les poudres diminue le temps de frittage et les porosités. Cela permet d'envisager de fritter à plus haute température.

L'essai suivant a été effectué avec une température de frittage de 500 °C et un maintien d'une heure. Le résultat obtenu est plutôt convaincant. Non seulement cet alliage est beaucoup mieux fritté que le précédent mais il est aussi exempt de phases parasites (figure II.23), résultat que nous ne pouvions espérer sans recuit préalable des poudres AlCuFeB.

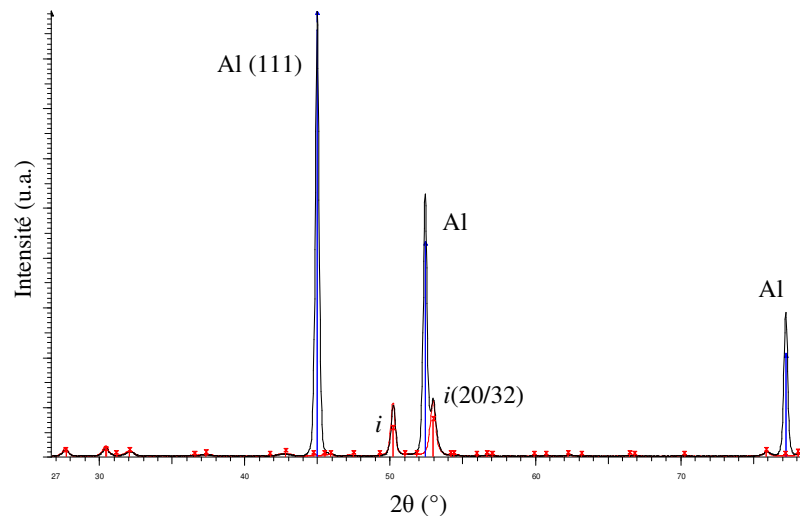


Figure II.23 : Diffractogramme du composite référence Alpur/(15 % vol. AlCuFeB)p fritté à 500 °C pendant 1 h contenant la matrice Al (en bleue) et la phase isostructurale à i-AlCuFe (en rouge).

Nous avons choisi d'élaborer ce composite avec 15 % vol. de particules AlCuFeB recuites puisque le but était de déterminer l'influence du recuit sur les changements de phases. En effet, chaque particule étant considérée comme isolée dans la matrice, la charge incorporée ne joue aucun rôle sur la diffusion.

A partir de ce fritté, un morceau a été recuit à une température supérieure à 500 °C afin de déterminer la combinaison optimale entre température et temps de maintien. Ce recuit a été réalisé à 550 °C pendant 1h. Après recuit, ce fritté ne présente plus la phase icosaédrique. Il est uniquement constitué de la matrice d'aluminium et de la phase ω . L'élaboration d'un composite à base d'aluminium et de poudres AlCuFeB (recuites à 600 °C) ne pourra donc se faire qu'à partir d'une température de frittage maximale de 500 °C.

Pour diminuer les porosités, il est nécessaire d'optimiser le temps de maintien. Pour cela, un second recuit a été effectué à 500 °C sur un échantillon également prélevé sur le fritté de départ. Après 2 h 30 de recuit, il n'apparaît toujours aucun changement de phase. De ce fait, nous pouvons diminuer les porosités en élaborant un nouveau fritté avec un temps de maintien en température d'au moins 3 h 30.

L'image obtenue au microscope optique de ce composite est présentée figure II.24. D'après cette image, on observe que les porosités sont très fortement diminuées par rapport à ceux élaborés précédemment. Un palier de 3 h 30 à 500 °C est suffisant pour obtenir un taux de porosité inférieur à 5 % et une densité très proche de la densité théorique (> 98 %). En revanche, l'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence d'un peu de phase ω (figure II.24). Lors des recuits effectués sur des parties du fritté précédent, nous ne détectons pas cette phase, mais nous n'appliquons pas de pression. Or, la pression favorise la diffusion puisqu'elle augmente le nombre de jonctions entre les particules. Pour éviter cette phase, il suffit de diminuer le temps de maintien ou d'effectuer un recuit plus long des poudres AlCuFeB (partie 4.1.c.3). Ainsi, cela augmenterait l'épaisseur de la couche d'oxyde et diminuerait la probabilité d'obtenir une phase parasite à plus haute température de frittage ou pour un temps de maintien plus long.

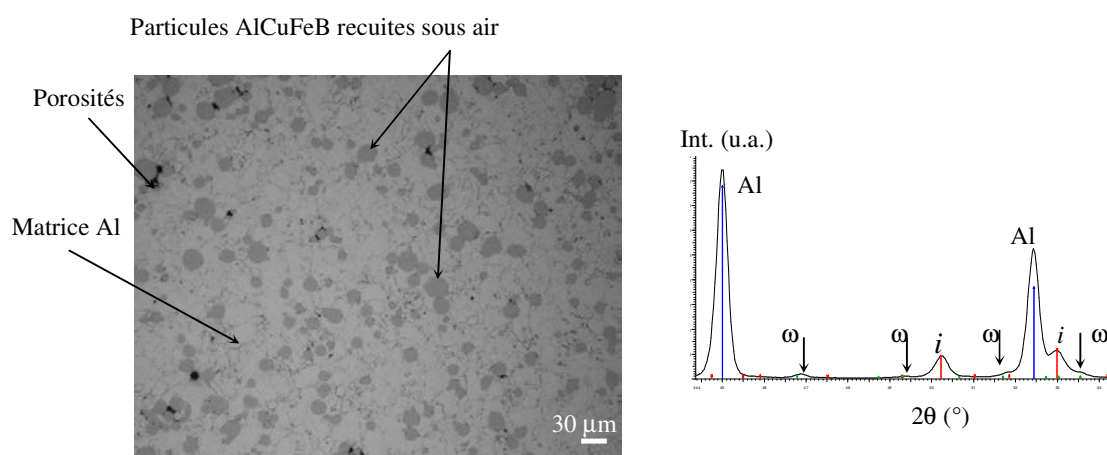


Figure II.24 : A gauche, image représentative au microscope optique du composite Alpur/(15vol.% AlCuFeB)p fritté 3 h 30 à 500 °C. A droite, diffractogramme correspondant.

4.1.c.3 *Influence du temps d'oxydation des poudres AlCuFeB*

Cette partie de l'étude a pour objet de déterminer le temps d'oxydation nécessaire pour éviter la formation de phases parasites pendant le frittage en température. Ainsi, un temps d'oxydation optimisé doit non seulement permettre d'augmenter le temps d'incubation de la transformation $i \rightarrow \omega$ mais aussi d'obtenir un matériau composite sans phase ω . Pour cela, il a fallu élaborer d'autres frittés avec des poudres AlCuFeB recuites à 600 °C sous vide et sous air à différents temps de maintien.

Détails expérimentaux

Les différents prétraitements des particules AlCuFeB sont les suivants :

- 600 °C sous vide secondaire
- 600 °C 30 minutes sous air
- 600 °C 10 heures sous air
- 600 °C 100 heures sous air

Pour effectuer le recuit sous vide, nous avons scellé les particules AlCuFeB sous vide secondaire ($\approx 5.10^{-6}$ mbar) dans une ampoule en quartz.

Résultats

La figure II.25 présente les diffractogrammes obtenus après frittage des composites Al/AlCuFeB_r (r : particules recuites). L'évolution de ces diffractogrammes permet de vérifier que la couche d'oxydation a pour rôle de créer une "barrière de diffusion" bénéfique à la préservation des phases initiales. Ainsi, elle prévient l'apparition de la phase parasite ω en décalant sa transformation à des temps de maintien supérieurs.

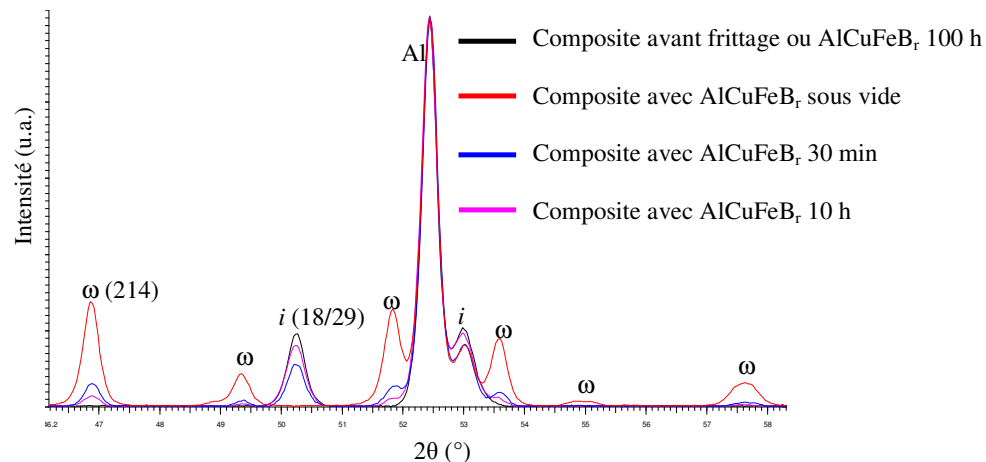


Figure II.25 : Evolution des phases après frittage de 3 h 30 à 500 °C des composites en fonction du recuit des poudres AlCuFeB. La proportion de phase ω diminue lorsque le temps d'oxydation augmente. Le diffractogramme obtenu lorsque les particules sont oxydées 100 h est parfaitement superposable à celui des poudres initiales.

Le temps de recuit nécessaire, pour éviter la formation de la phase ω , peut être anticipé à l'aide de la figure II.26. Celle-ci présente l'évolution des aires intégrées des pics principaux (18/29) et (214) des phases i et ω respectivement. Ces aires ont été calculées à partir des diffractogrammes présentés à la figure II.25.

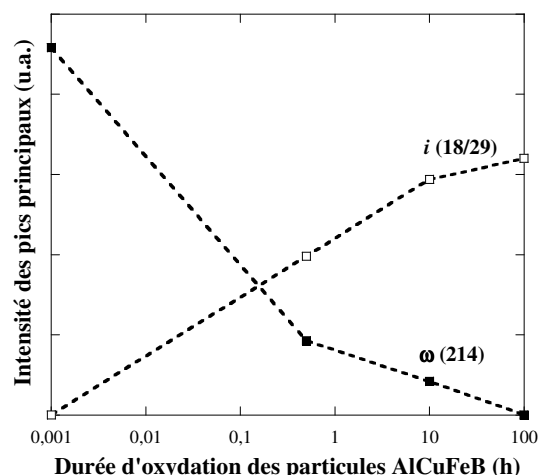


Figure II.26 : Evolution des pics principaux $i(18/29)$ et $\omega(214)$ après frittage de 3 h 30 à 500 °C des composites en fonction du temps de recuit des poudres AlCuFeB. Les traits en pointillés ne permettent que de faciliter le suivi de l'évolution des points.

Nous observons facilement que la proportion de phase ω diminue pour des temps d'oxydation longs. Le matériau composite obtenu après un temps de frittage de 3 h 30 à 500 °C est constitué uniquement des phases initialement présentes dans le mélange Al/(i-AlCuFeB)_p. Il aura fallu un temps de maintien en température de 5 h 30 à 500 °C avec cette composition pour que le composite contienne un peu de phase ω .

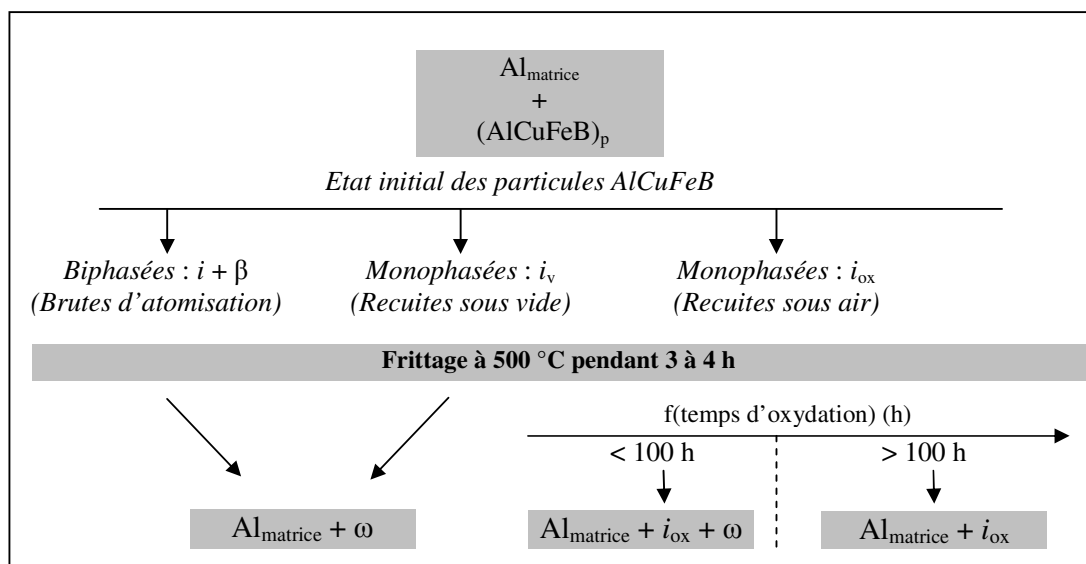


Figure II.27 : Représentation schématique des transformations observées par DRX pour les matériaux composites Alpur/(Al₅₉Cu_{25,5}Fe_{12,4}B₃)_p frittés à 500 °C. La phase icosaédrique n'est préservée que lorsque les particules AlCuFeB sont fortement oxydées.

La figure II.27 résume schématiquement l'influence de l'état initial des particules AlCuFeB d'un cycle de frittage à 500 °C. Chaque échantillon a été analysé par DRX. Par conséquent, les phases indiquées sont celles détectées lors de ces analyses. L'obtention d'un

matériau composite constitué uniquement de particules de structure icosaédrique peut être obtenu par un prétraitement d'oxydation des particules AlCuFeB d'une durée d'au moins 100 h. En revanche, une durée inférieure permettra d'ajuster la proportion des phases ω et i .

Conclusion.

Nous savons désormais que l'élaboration de matériaux composites Al + i -AlCuFeB nécessite obligatoirement le recuit préalable des poudres AlCuFeB. Ce recuit ayant pour but d'obtenir d'une part, des particules monophasées de structure icosaédrique, et d'autre part, une couche d'oxydation superficielle freinant la diffusion chimique de l'aluminium lors du frittage. Ainsi, pour une oxydation de 100 h à 600 °C, ces matériaux massifs sont constitués, après frittage à 500 °C pendant 3 h 30, des seules phases identifiées par diffraction des rayons X avant le cycle d'élaboration. A partir de ce constat, nous pouvons élaborer des composites frittés, renforcés par des particules i -AlCuFeB recuite 100 h à 600 °C, sans phases parasites. Nous pouvons également obtenir des matériaux constitués d'un mélange de phases ω et i en ajustant le temps d'oxydation des particules AlCuFeB.

4.1.c.4 Influence de la température de transformation de la phase ω

Détails expérimentaux

Afin de préciser l'évolution de la phase ω lors de différents paliers isothermes et en fonction de l'état d'oxydation initial, nous avons élaboré deux séries de trois composites par compactage à froid où seul le prétraitement des particules AlCuFeB est différent. La première série représente les échantillons dont les particules sont faiblement oxydées : recuites à 600 °C sous vide, alors que l'autre série correspond aux particules fortement oxydées : 600 °C sous air. Les compositions choisies sont les suivantes :

- Alpur/(15 % vol. AlCuFeB)_p recuites sous vide 60 min.
- Alpur/(15 % vol. AlCuFeB)_p recuites sous air 60 min.

Les seules phases détectées dans les composites compactés à froid sont la matrice Al et la phase i .

Nous avons étudié le comportement de ces composites à différentes températures à l'ESRF de Grenoble (ligne de lumière ID15B). L'objet de ce travail était de préciser l'influence de la température sur la cinétique d'apparition de la phase ω .

A la différence de l'installation expérimentale détaillée au paragraphe 4.1.c1, nous avons utilisé un système de chauffage, constitué de deux lampes halogènes d'une puissance de 1000 W chacune, permettant d'obtenir des vitesses de chauffage suffisamment élevées pour atteindre les températures de maintien isotherme souhaitées avant que le début des transformations de phases ne se produisent. Les lampes sont placées l'une en face de l'autre de façon à ce que l'échantillon à analyser soit placé au niveau de la focale commune. Une caméra CCD FReLoN permet l'enregistrement des anneaux de Debye-Scherrer résultants de la diffraction. L'acquisition complète d'un diagramme de Debye-Scherrer est de l'ordre de 5 secondes. Pour ces expériences, la longueur d'onde était de 0,13892 Å et le domaine angulaire exploré de 8° (2 θ). Pour faciliter l'interprétation des changements de phases, les diffractogrammes ne sont présentés que dans le domaine angulaire utile (3° < 2 θ < 4°).

Dans le cas des particules fortement oxydées, les trois composites ont été chauffés respectivement à 475, 500 et 545 °C. A l'inverse, les composites contenant les particules

recuites sous vide ont été chauffés respectivement à 450, 500 et 545 °C. La vitesse de chauffage pour les deux séries était de 3 °C.s⁻¹. Tous les échantillons ont été maintenus jusqu'à ce que la transformation $i \rightarrow \omega$ soit complète. Les fractions volumiques des phases i et ω ont été calculées à partir des relations II.1, II.2 et II.3 du paragraphe 4.1.c1.

Comme déjà mentionné dans le chapitre I, la phase icosaédrique possède un paramètre de maille à 6 dimensions a_{6d} et les diffractogrammes issus de cette structure peuvent être indexés avec la méthode proposée par Cahn *et al.* [Cah-1986] avec les indices réduits N et M. Ces indices sont définis par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} N &= h^2 + h'^2 + l^2 + l'^2 + k^2 + k'^2 \\ M &= h^2 + k^2 + l^2 + 2(hh' + kk' + ll') \end{aligned}$$

La relation qui relie les indices N, M, a_{6d} et la norme du vecteur d'onde $|\vec{q}_{//}|$ est la suivante :

$$|\vec{q}_{//}| = \frac{2\pi\sqrt{N+\tau M}}{a_{6d}\sqrt{4+2\tau}} \quad (\text{nm}^{-1})$$

τ étant le nombre d'or, $\tau = (1+\sqrt{5})/2 = 1,6180339\dots$

La relation classique qui lie $|\vec{q}_{//}|$ à un pic de diffraction positionné à un angle 2θ est :

$$|\vec{q}_{//}| = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (\text{nm}^{-1})$$

λ est la longueur d'onde des rayons X, en nanomètre.

Les deux précédentes relations permettent d'écrire a_{6d} comme étant :

$$a_{6d} = \frac{\lambda\sqrt{N+\tau M}}{2\sin\theta\sqrt{4+2\tau}} \quad (\text{nm})$$

Le paramètre a_{6d} décrit le réseau cubique de la structure icosaédrique mais a une signification physique identique au paramètre de maille à trois dimensions d'un cristal classique. Par exemple, la dilatation du réseau en température se traduit par l'augmentation du paramètre de maille. Dans le cas des analyses suivies par diffraction des rayons X (figure II.12), la dilatation thermique pendant le chauffage s'observe par le décalage progressif des pics de diffraction vers des valeurs de 2θ plus faibles et traduisent donc l'augmentation de la valeur du paramètre a_{6d} . La variation de a_{6d} peut aussi correspondre à d'autres phénomènes, comme l'enrichissement ou l'appauvrissement en éléments atomiques entraînant la formation d'une ou plusieurs autres phases.

Les paramètres des phases Al (cubique à faces centrées) et ω (quadratique) ont été calculés à partir des relations classiques suivantes :

Pour le système cubique : $a_{Al} = b_{Al} = c_{Al}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$a_{Al} = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{nm})$$

d est la distance inter réticulaire, qui vaut $\frac{\lambda}{2\sin\theta}$

Pour le système quadratique : $a_{\omega} = b_{\omega} \neq c_{\omega}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Le paramètre c_ω est d'abord déterminé à partir des plans de type (001) soit :

$$c_\omega = d.l \quad (\text{nm})$$

Ensuite, les plans de type (hkl) permettent d'extraire directement le paramètre a_ω :

$$a_{Al} = \sqrt{\frac{c_\omega^2 d^2 (h^2 + k^2)}{c_\omega^2 - d^2 l^2}} \quad (\text{nm})$$

Résultats

1. Influence de la température sur la cinétique de transformation $i \rightarrow \omega$

L'ensemble des diffractogrammes obtenus au cours d'un maintien isotherme est représenté en 3 dimensions sur la figure II.28. Cette figure est représentative des différents essais réalisés et permet d'observer, qu'au début du maintien, l'échantillon est uniquement constitué de la matrice Al et de la phase quasicristalline i . Après un certain temps (temps d'incubation), la transformation $i \rightarrow \omega$ commence et se traduit par la disparition progressive de la phase i (diminution des pics $i(18/29)$ et $i(20/32)$), et l'augmentation des pics de ω ($\omega(214)$). Pour tous les composites, la transformation s'effectue pendant le maintien et permet de déterminer l'influence de la température sur la cinétique de formation de la phase ω .

Le temps d'incubation nécessaire à l'apparition de la phase ω peut donc être estimé, pour toutes les températures de maintien utilisées, en fonction de l'état d'oxydation initial des particules AlCuFeB (figure II.29). Le temps d'incubation a été déterminé à partir de la détection du premier pic de diffraction observable : le pic (214) dans le cas de nos expériences. Quelle que soit la température, l'utilisation de particules oxydées retarde toujours la transformation de phase. Pour des températures de 500 et 550 °C, les temps d'incubations sont respectivement de 1 et 3 h lorsque les particules ont été recuites sous air. A contrario, ce temps est de seulement 0,2 et 1 h pour les composites constitués de particules très peu oxydées.

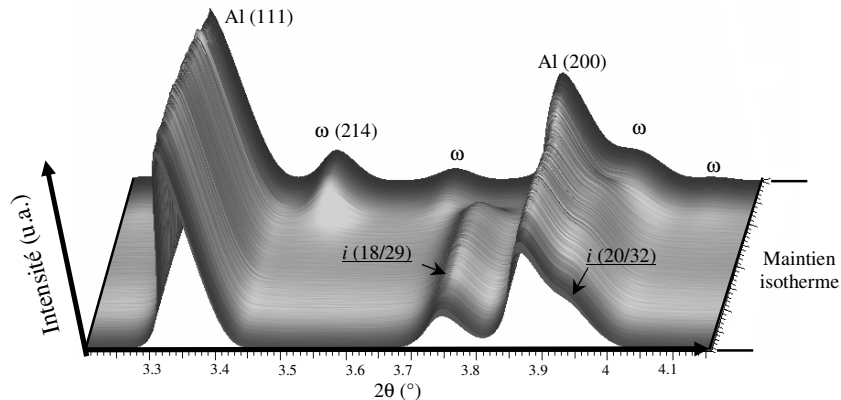


Figure II.28 : Exemple de vue en perspective des diffractogrammes d'un alliage Alpur/(15 % vol. $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,4}\text{B}_3$)p compacté à froid pendant un maintien isotherme. La transformation $i + \text{Al} \rightarrow \omega$ ne commence que lors du maintien isotherme et après un certain temps d'incubation.

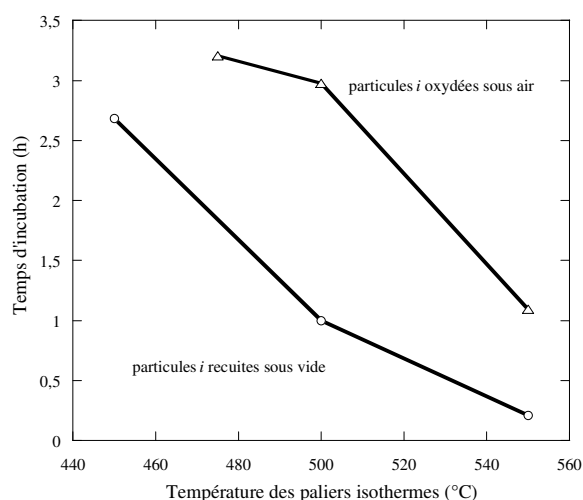


Figure II.29 : Effet de la température de maintien sur le temps d'incubation nécessaire à l'apparition de la phase ω pour les deux séries de matériaux composites constituées de particules faiblement ou fortement oxydées.

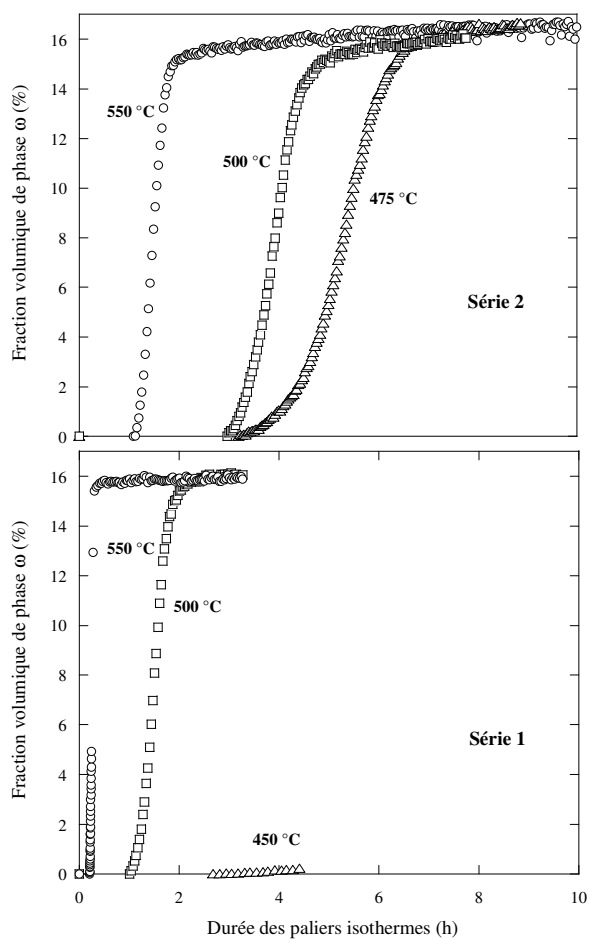


Figure II.30 : Effet de la température de maintien sur la cinétique de formation de la phase ω pour les deux séries de matériaux composites. Série 1 : composites constitués de particules recuites sous vide. Série 2 : composites constitués de particules recuites sous air.

La figure II.30 montre l'évolution des fractions volumiques de la phase ω pour chaque composite en fonction du traitement d'oxydation des particules AlCuFeB et de la température de transformation $i \rightarrow \omega$. Deux séries sont présentées : la première concerne les composites renforcés avec des particules faiblement oxydées (recuites sous vide) et la seconde ceux constitués de particules oxydées. Pour les deux séries, les courbes présentées ont une allure sigmoïdale. Dans le cas des particules peu oxydées (série 1), la transformation de la phase ω est toujours plus rapide que les composites contenant les particules pré-oxydées. La transformation complète est atteinte en seulement 20 minutes à 550 °C et en 2 h à 500 °C. Dans le cas où la température est de 450 °C la transformation s'est initiée mais n'a pas aboutie. Il aurait fallu maintenir en température beaucoup plus longtemps mais le temps de faisceau auquel nous avons droit ne le permettait pas. En revanche, pour les particules pré-oxydées (série 2), toutes les transformations ont été achevées mais avec une cinétique ralentie. A 550 °C, la transformation complète est atteinte après 3 h, soit une durée presque 10 fois plus longue que la série 1 à cette même température. A 500 °C et 475 °C, la même tendance est observée, 5 et 7 h ont été respectivement nécessaires pour que la phase icosaédrique disparaisse totalement.

La température agit directement sur la cinétique de formation de la phase ω . Plus elle est élevée, plus la diffusion de l'aluminium est accélérée et entraîne la disparition rapide de la phase quasicristalline. Cependant, le prétraitement d'oxydation effectué sur les poudres AlCuFeB permet de ralentir de façon efficace la transformation. Ainsi, le temps de début et la durée de transformation $i \rightarrow \omega$ sont toujours supérieurs à ceux obtenus sans prétraitement initial des particules AlCuFeB.

2. Evolution des paramètres de maille des phases i et ω

Comme nous l'avons déjà mentionné, la transformation $i \rightarrow \omega$ met en jeu essentiellement la diffusion de l'aluminium. Plusieurs études [Qui-1996] [Bon-2003] [Wei-2005] ont montré que le paramètre a_{6d} de la phase icosaédrique AlCuFe évolue en fonction de sa composition et particulièrement lorsque la teneur en aluminium varie.

Le paramètre a_{6d} de la phase icosaédrique AlCuFeB, phase initiale des particules, est sensible à la diffusion de l'aluminium. Lors des maintiens isothermes, quelle que soit la température ou la série, la tendance est la même : le paramètre de maille de la phase i diminue pour des temps de maintien croissants, c'est-à-dire pendant la formation de la phase ω . La figure II.31 présente cette diminution en fonction de la fraction volumique de phase ω transformée pour les deux séries de matériaux composites et les températures de maintien. Quelle que soit la série de composites ou la température utilisée, la valeur de a_{6d} passe d'environ 6,36 à $6,32 \pm 0,005$ Å au cours de la transformation. Là encore, quelle que soit la série et la température, deux stades d'évolution peuvent être distingués pendant la transformation : le premier pour une fraction de phase ω transformée allant jusqu'à 10 % et de 10 à 15 % pour le second stade.

La diminution de a_{6d} implique une variation de composition liée à la diffusion d'espèces et/ou à la mise sous contrainte due au changement de volume lors de l'apparition de la phase ω . L'hypothèse qui paraît la plus probable est de considérer ces variations comme étant dues à l'enrichissement des particules en aluminium tout en conservant le rapport des concentrations du cuivre et du fer, en accord avec la littérature [Bon-2003] [Wei-2005].

Le premier stade (noté stade I dans les figures) peut donc traduire le gradient de composition entre la phase i initiale (i_i) et la phase i enrichie (i_e) en aluminium. Ainsi, les valeurs mesurées étant représentatives du volume total de phase de structure icosaédrique, nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : les valeurs mesurées correspondent à la moyenne des a_{6d} de i_i et i_e . Finalement, la diminution de a_{6d} est atténuée par la présence de plus de 30 % de phase i_i dans les particules (soit 5 % vol. des composites). Par contre, pour le stade II, la situation est différente puisque la phase initiale est largement minoritaire. Les valeurs de a_{6d} sont dans ce cas fortement décroissantes et traduisent l'enrichissement prononcé en aluminium de la phase i restante (coexistante avec la phase ω).

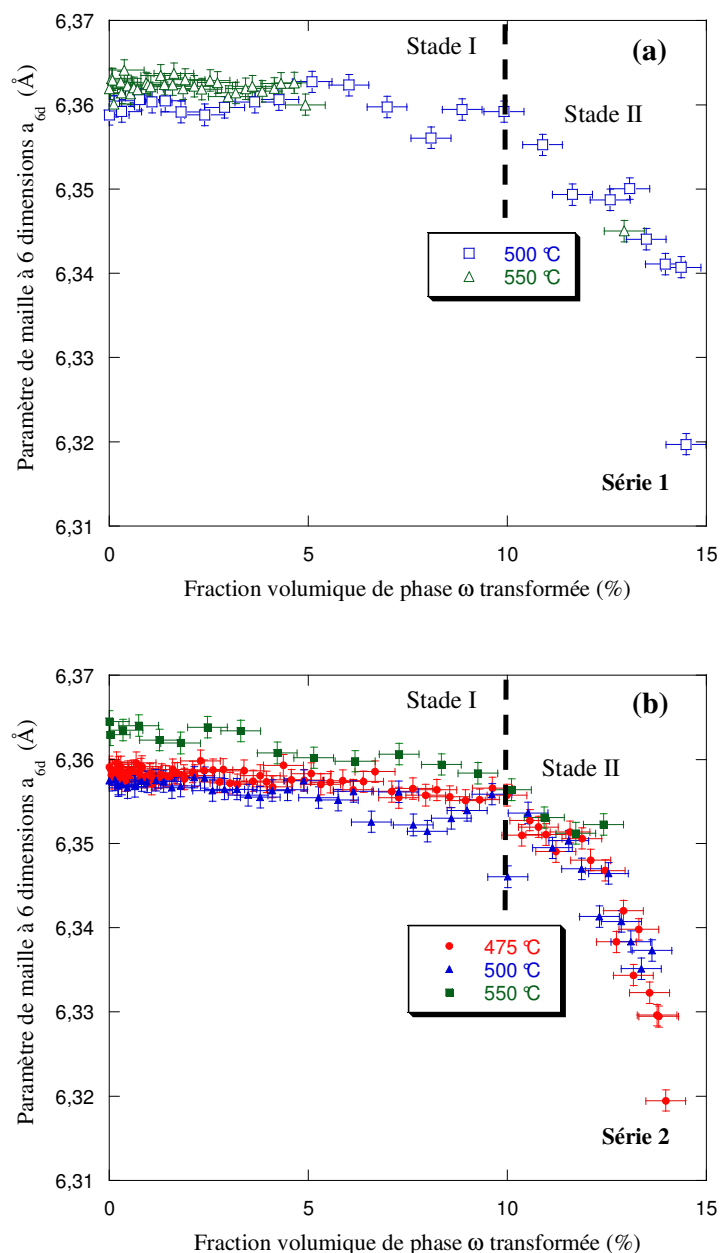


Figure II.31 : Evolution de la valeur du paramètre de maille à six dimensions a_{6d} en fonction de la fraction volumique de phase ω transformée pour les deux séries. (a) pour la série 1, (b) pour la série 2. Les traits en pointillés permettent de séparer les stades I et II.

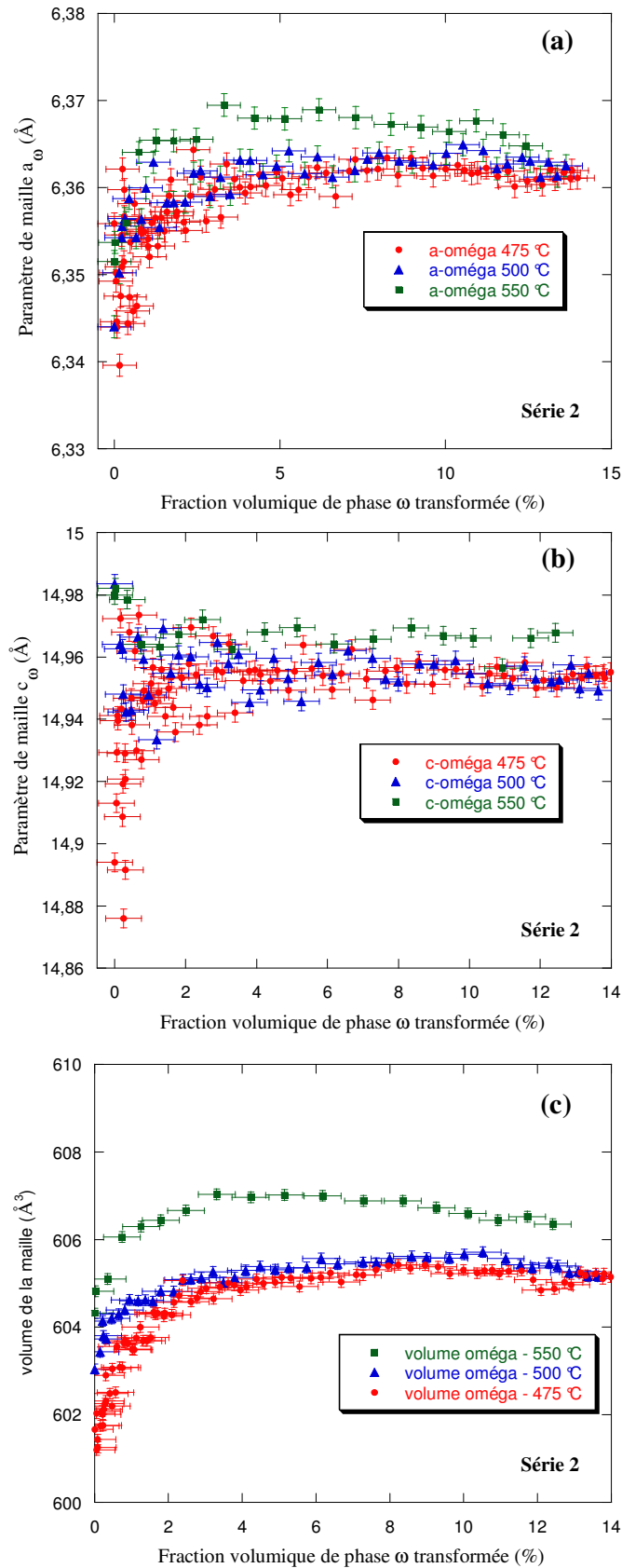


Figure II.32 : Evolution des valeurs des paramètres et du volume de la maille de la phase ω en fonction de sa formation à différentes températures pour la série 2. (a) Evolution du paramètre a_{ω} , (b) évolution du paramètre c_{ω} , (c) évolution du volume de la maille.

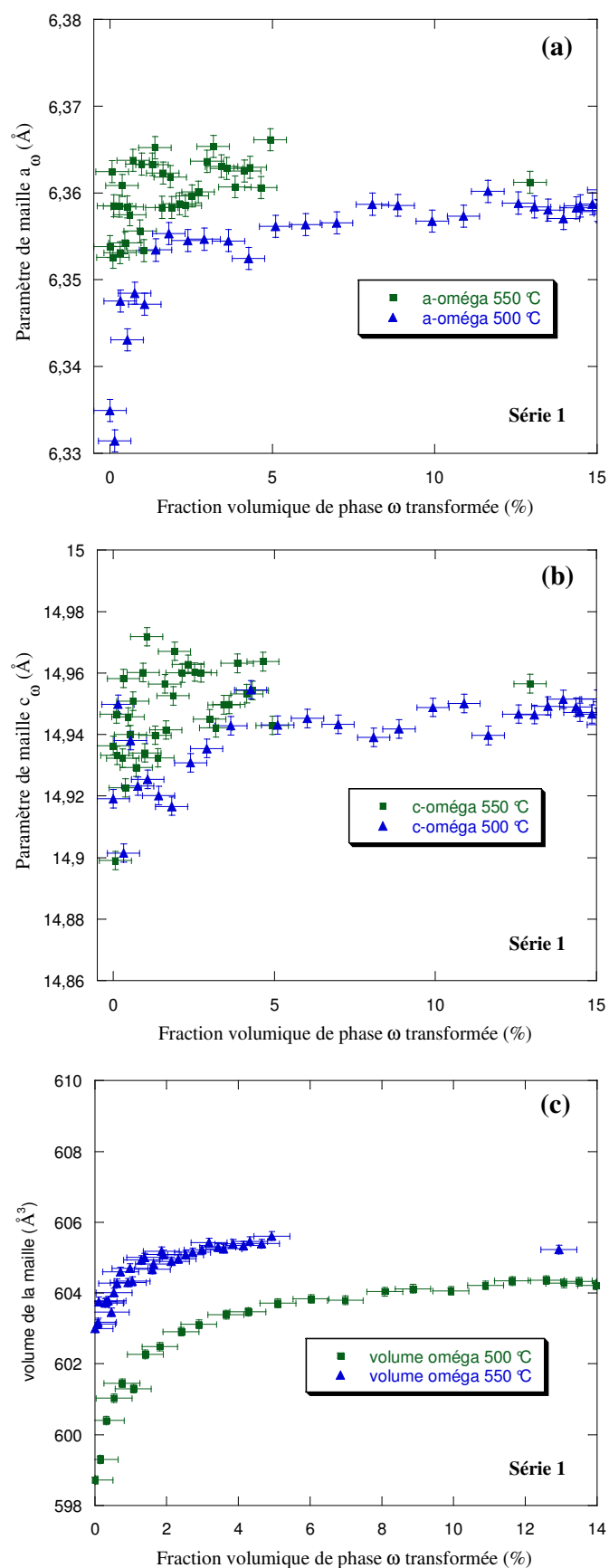


Figure II.33 : Evolution des valeurs des paramètres et du volume de la maille de la phase ω en fonction de sa formation à différentes températures pour la série 1. (a) Evolution du paramètre a_{ω} , (b) évolution du paramètre c_{ω} , (c) évolution du volume de la maille.

L'évolution des valeurs des paramètres de la phase ω est également similaire pour les deux séries et les différentes températures de maintien. Au début de la transformation, les paramètres a_ω et c_ω atteignent rapidement des valeurs stables (figures II. 32a, b et II.33a, b). Autrement dit, la phase ω ne subit pas de variations significatives de composition au cours de sa formation, sauf au début de la transformation où le volume de sa maille augmente (figures II.32c et II.33c). Cette augmentation de volume laisse supposer un enrichissement progressif en aluminium de la phase ω jusqu'à atteindre sa composition d'équilibre. Ensuite, le flux d'aluminium lui permettrait de croître vers le cœur des particules au détriment de la phase icosaédrique. Nous ne pouvons pas exclure non plus la création simultanée de nouveaux germes qui peuvent également croître, en particulier à partir des joints de grain où la diffusion de l'aluminium est plus rapide que dans le volume.

3. Mécanisme de formation isotherme de la phase ω

3.1 Équation de Johnson-Mehl-Avrami

Il est possible d'analyser les cinétiques obtenues lors des différentes transformations $i \rightarrow \omega$ en utilisant la loi de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [Chr-1965] [Bur-1968]. Ainsi, nous pouvons émettre certaines hypothèses en considérant que les cinétiques de transformations sont uniquement liées à la diffusion de l'aluminium provenant de la matrice vers la phase i . Cette loi détermine une fraction volumique de phase transformée en fonction de la durée d'un palier isotherme.

La loi de Johnson-Mehl-Avrami s'écrit :

$$fv_{(t)} = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (\text{II.4})$$

où $fv(t)$ représente la fraction volumique de phase ω transformée au cours d'un maintien isotherme d'une durée t ,

t correspond au temps réel de transformation. C'est la durée du temps de maintien isotherme (t) diminué du temps d'incubation (temps de début de transformation t_d) ($t = t - t_d$),

k est la constante de vitesse,

n est le coefficient de JMA.

Le coefficient n et la constante k peuvent être déterminés en développant l'équation de JMA. Le développement conduit à une fonction affine du type $y = n(x+b)$:

$$\begin{aligned} 1 - fv_{(t)} &= \exp(-(kt)^n) \\ \ln(1 - fv_{(t)}) &= -(kt)^n \\ \ln\{-\ln(1 - fv_{(t)})\} &= n \ln(k) + n \ln(t) \\ \ln\{-\ln(1 - fv_{(t)})\} &= \ln\left\{\ln\left(\frac{1}{1 - fv_{(t)}}\right)\right\} = f(\ln(t)) \quad (\text{II.5}) \end{aligned}$$

Ainsi, si l'équation de JMA est vérifiée, cette dernière relation se présente sous une forme linéaire de pente n et d'ordonnée à l'origine $n \ln(k)$. La figure II.34 permet cette vérification pour les deux séries d'échantillons. Sur cette figure, seule la partie linéaire de chaque courbe sigmoïdale a été prise en compte pour les calculs (entre 10 et 90 % de la valeur maximale de phase ω transformée). Dans ce cas, le coefficient n est caractéristique du mécanisme de

transformation qui contrôle la formation de la phase ω , conformément au tableau II.2. Les valeurs de n et k obtenues pour les deux séries d'échantillons sont reportées dans le tableau II.3.

Les représentations graphiques de la relation (II.5) font l'objet de la figure II.34. D'après les résultats de nos expériences (à 500 °C et 550 °C), les mécanismes de formation mis en jeu pour les deux séries semblent être peu influencés par la température de transformation et le prétraitement d'oxydation des particules. Quelle que soit la série et la température (500 °C ou 550 °C), les coefficients de JMA se situent autour d'une valeur voisine de $n = 2,25 \pm 0,3$.

Selon Christian [Chr-1965], une valeur de n comprise entre 1,5 et 2,5 peut correspondre à une réaction à vitesse de germination décroissante gouvernée par la diffusion (tableau II.2). Cette hypothèse signifierait que la croissance des premiers germes formés est plus rapide que la germination puis la croissance de nouveaux germes. En effet, dans cette gamme de températures, la diffusion de l'aluminium est telle qu'elle alimente les premiers germes de phase ω (à la périphérie des particules, voir 3.2) et entraîne leur croissance plus rapidement que la possibilité de créer d'autres germes. Cela confirme que la transition de phase $i \rightarrow \omega$ est contrôlée par un processus lié à la diffusion de l'aluminium à l'interface matrice/particules.

Il est également possible d'émettre l'hypothèse d'un enrichissement en aluminium plus important aux joints des cristallites icosédriques. Avec une valeur de n se situant autour de 2, il est envisageable de considérer la possibilité d'une germination initiale aux joints triples après saturation (tableau II.2). Dans le cas de la série 1, la germination pourrait se produire à l'interface de deux cristallites i et de la matrice Al. En poursuivant ce raisonnement, la germination des composites de la série 2 se produirait préférentiellement entre les particules et la couche d'oxydation (voir 3.2). Evidemment, cette couche d'oxydation créée volontairement implique une déplétion importante en Al à l'extérieur des particules et contribue aussi à décaler la réaction d'interface dans le temps.

La vitesse d'avancée de la transformation devrait donc dépendre de la température de maintien mais également du temps nécessaire à l'aluminium pour traverser la couche d'oxydation, particulièrement pour la série 2.

La vitesse de croissance de la fraction volumique de phase ω transformée peut être déterminée par différentiation de l'équation d'Avrami (II.4) :

$$\frac{d(fv_{(t)})}{d(t)} = n.k^n.t^{n-1}.\exp(-(kt)^n) \quad (\text{II.6})$$

En utilisant les valeurs de n et k indiquées dans le tableau II.3, nous pouvons tracer l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du temps et de la température de transformation (figure II.35). Les courbes ne sont tracées que dans les zones de temps où la loi d'Avrami est valide. Les valeurs maximales des vitesses d'accroissement de la fraction volumique sont reportées dans le tableau II.3.

Pour chaque série, la vitesse de croissance évolue significativement et de façon similaire : elle augmente avec la température. De plus, les vitesses augmentent jusqu'à un maximum puis diminuent en raison de l'interférence des cristallites de phase ω en cours de

croissance. En comparant les deux séries, nous observons facilement que les vitesses obtenues sont toujours plus élevées lorsque les particules sont peu oxydées (sans prétraitement) que lorsqu'elles sont oxydées. A titre de comparaison, les vitesses de la série 2 sont 2 fois plus faibles que celles de la série 1 à 500 °C et 8 fois plus faibles à 550 °C. Cela traduit bien l'efficacité de la barrière de diffusion, comme déjà mentionné lors de la présentation des cinétiques de transformation présentées à la figure II.30.

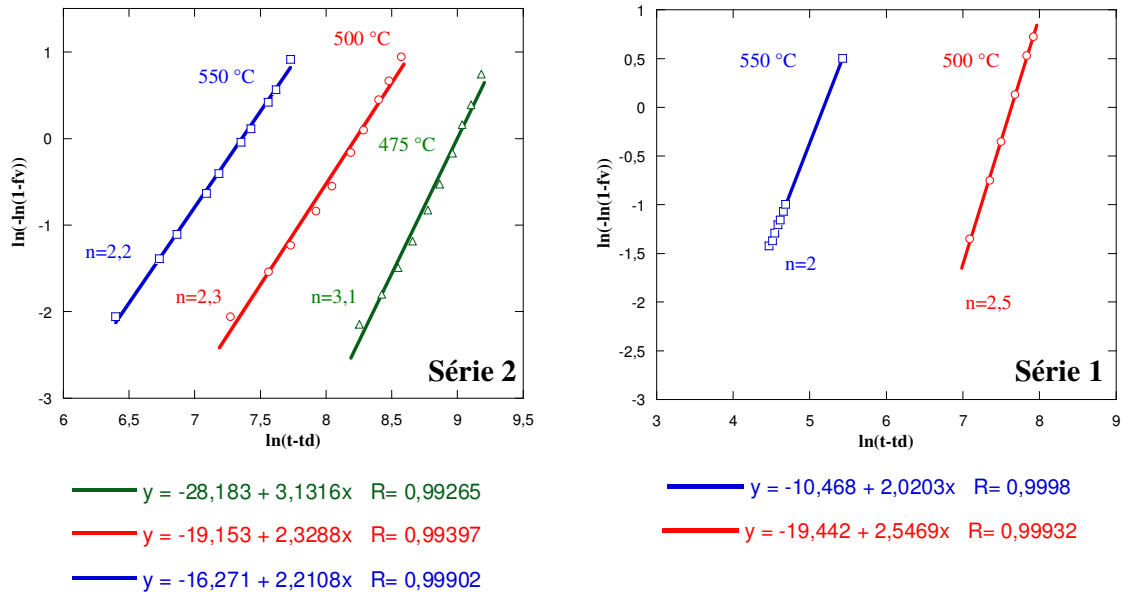


Figure II.34 : Représentation des courbes permettant la détermination du coefficient d'Avrami n . A gauche, pour les composites dont les particules sont oxydées (série 2). A droite, ceux dont les particules sont peu oxydées (série 1).

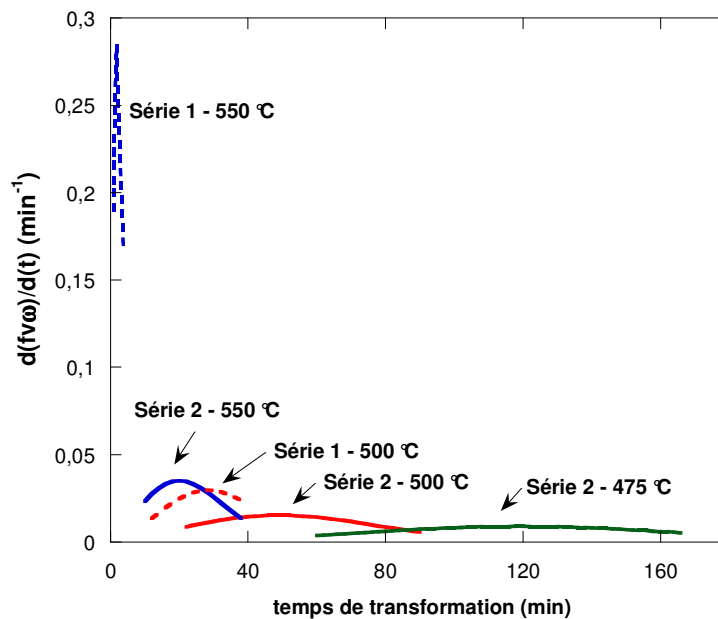


Figure II.35 : Vitesse de croissance de la fraction volumique en fonction du temps de la phase ω pour les deux séries et les températures de maintien.

A 475 °C, seul l'échantillon de la série 2 a pu être étudié. Néanmoins, bien que le coefficient n soit différent (n voisin de 3), nous pouvons supposer que c'est essentiellement la traversée de la couche d'oxydation qui gouverne la germination et l'avancée de la croissance. Il est donc cohérent d'obtenir une vitesse de croissance extrêmement faible (figure II.35 et tableau II.3) due à une vitesse d'apport en aluminium réduite.

A part l'observation *in situ* de l'évolution de la microstructure des particules en fonction du temps de maintien, il est très difficile d'en dire plus. De plus, ce type d'expérience nécessite l'obtention d'échantillons où la transformation n'a pas eu lieu pour la suivre expérimentalement.

Transformation polymorphique, précipitation discontinue, réactions eutectoïde, croissance contrôlée par l'interface

Conditions	n
Vitesse de germination croissante	> 4
Germination à vitesse constante	4
Vitesse de germination décroissante	3 - 4
Vitesse de germination nulle	3
Germination aux joints triples après saturation	2
Germination aux joints après saturation	1

Croissance contrôlée par la diffusion

Conditions	n
Vitesse de germination croissante	> 2,5
Germination à vitesse constante	2,5
Vitesse de germination décroissante	1,5 - 2,5
Vitesse de germination nulle	1,5
Croissance de particules d'un volume initial important	1 - 1,5
Aiguilles et plaquettes de longueurs finies, petites comparées à leurs distances de séparation	1
Epaississement d'aiguilles	1
Epaississement de larges plaquettes	0,5
Précipitation aux dislocations	≈ 0,5

Tableau II.2 : Valeurs de l'exposant n dans la loi de Johnson-Mehl-Avrami

$$fV_{(t)} = 1 - \exp(-(kt)^n) \text{ [Chr-1965].}$$

	$T_{\text{isotherme}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	n	$k \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$d(fv_{\omega})/d(t) \text{ max (min}^{-1}\text{)}$
Série 1	500	2	$4,8392 \cdot 10^{-4}$	0,029753
	550	2,5	$5,6201 \cdot 10^{-4}$	0,28423
Série 2	475	3,1	$1,2346 \cdot 10^{-4}$	0,0090385
	500	2,3	$2,6803 \cdot 10^{-4}$	0,015361
	550	2,2	$6,3634 \cdot 10^{-4}$	0,035102

Tableau II.3 : Comparaison des données caractéristiques de la transformation $i \rightarrow \omega$ pour les deux séries de matériaux composites Al/(AlCuFeB)p.

3.2 Observation des cristallites par microscopie électronique

- Caractérisation des frittés par MET et MEB

Afin de préciser les hypothèses précédentes et comprendre où a lieu la transformation $i \rightarrow \omega$, plusieurs échantillons ont été élaborés par frittage avec comme objectif de contrôler le taux de phase ω en adaptant les prétraitements d'oxydation. Les échantillons étudiés en DRX sont constitués des phases Al, i et ω (prétraitement d'oxydation 10 h, frittage de 3 h 30 à 500 °C). La surface des échantillons a ensuite été polie pour être observée au MEB. Plusieurs techniques de préparation ont été utilisées pour tenter d'observer les cristallites au MET (chapitre III).

Malgré toutes les tentatives d'observation au MET, la séquence de phases Al/ ω / i , où la phase i est au milieu d'une couche de phase ω elle-même entourée de Al, n'a jamais été observée. Dans le cas du MEB, les faibles contrastes observés (en électrons rétrodiffusés) rendent l'interprétation difficile. Cependant, lors des analyses par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) couplée au MEB, des gradients chimiques en Al, Cu et Fe ont été relevés. Les mesures de profils de concentration de l'intérieur vers l'extérieur des particules sont présentées à la figure II.36. Les profils correspondent bien au mécanisme de diffusion envisagé : l'enrichissement en aluminium à l'interface matrice/particule atteste que la phase ω se forme d'abord à la périphérie des particules puis progresse ensuite vers le centre. Notons que cet enrichissement est accompagné d'une déplétion en Cu et en Fe, en accord avec la possibilité de former la phase ω . Ces mesures permettent également de définir schématiquement les domaines d'existence possibles des phases ω , i_e (phase i enrichie) et i_i (phase i initiale).

Les images présentées à la figure II.37 correspondent à des cartographies chimiques réalisées sur une particule AlCuFeB. L'enrichissement important en aluminium ainsi que l'appauvrissement en cuivre et en fer paraissent homogènes sur l'ensemble de l'interface Al_{matrice}/(AlCuFeB)_p mais ne permettent pas de localiser réellement la phase ω .

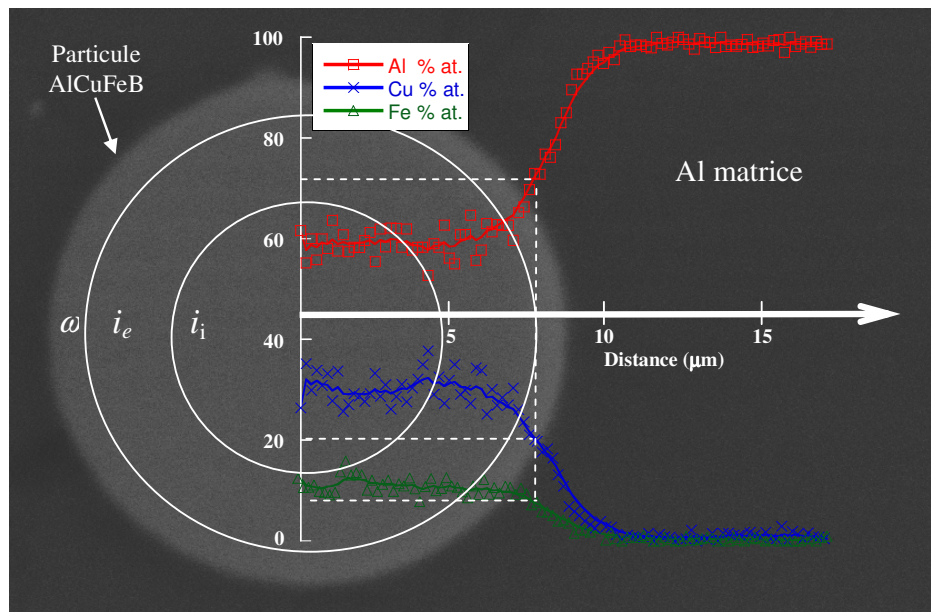


Figure II.36 : Image représentative en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al et profils de concentration (% at.) superposés en Al, Cu et Fe. Les cercles indiquent schématiquement les zones probables des phases i_i , i_e et ω . Les traits en pointillés représentent la composition atomique de la phase ω : Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀.

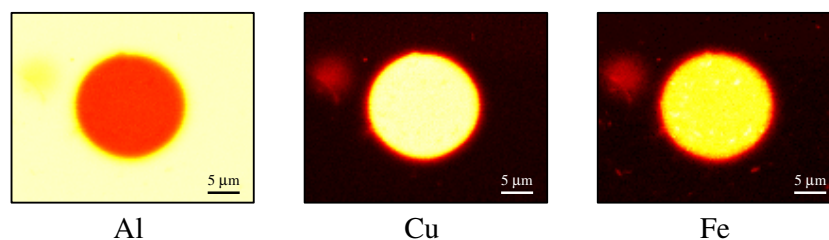


Figure II.37 : Cartographies qualitatives EDX représentatives des éléments Al, Cu et Fe d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al. Plus les zones sont claires, plus elles sont riches en l'élément considéré.

- Caractérisation des frittés à la microsonde de Castaing

L'objet de cette étude est d'apporter quelques précisions concernant l'évolution des concentrations en éléments, en particulier à l'interface oxyde/particule. Rappelons que les particules constituées des phases ω et i sont obligatoirement oxydées. La présence de l'oxygène ainsi que celle d'un élément léger tel que le bore impliquent la nécessité d'utiliser une technique de dispersion de longueur d'onde des rayons X (WDX) afin d'être analysés quantitativement. L'analyse quantitative de la teneur en Al, Cu, Fe, B et O sur les composites a été réalisée à la microsonde de Castaing CAMECA SX50.

Les concentrations mesurées le long d'une ligne, de part et d'autre d'une particule, confirment la présence possible de trois domaines : ω , i_e et i_i . La distance entre deux points d'analyse est de 1 μm et sont présentés à la figure II.38. La concentration maximale en oxygène est localisée à l'extérieur de la particule et s'étend de part et d'autre de l'interface. La composition atomique moyenne de la particule est $\text{Al}_{59,2}\text{Cu}_{25,6}\text{Fe}_{12,2}\text{B}_{1,4}\text{O}_{1,6}$, soit très proche de la composition nominale $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{B}_3$. De nouveau, les profils en aluminium et oxygène laisse supposer que la formation de la phase ω est initiée à l'interface oxyde/particule puis croît ensuite vers le centre de la particule.

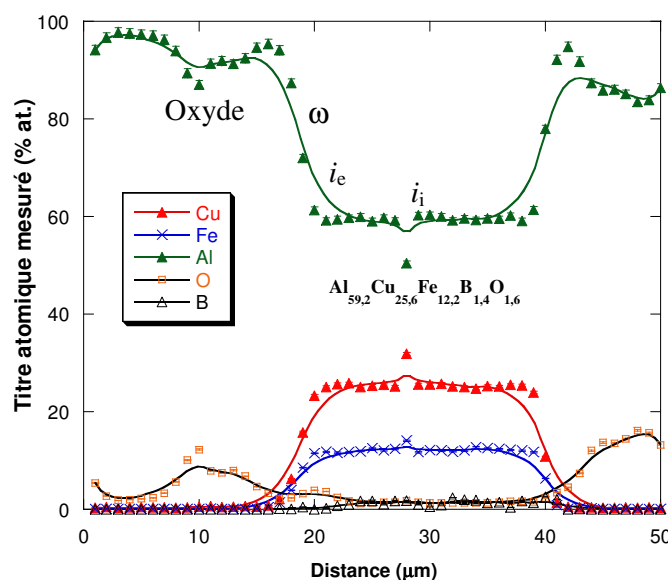


Figure II.38 : Profils de concentration (% at.) d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al des éléments Al, Cu, Fe, B et O. Les phases détectées par DRX sont les phases isostructurales à Al, $i - \text{Al}_{63}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ et $\omega - \text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

Afin d'illustrer ces analyses, une analyse point par point a été utilisée pour établir une cartographie de chaque élément (figures II.39 à II.43) sur la même particule que les profils présentés. Les points de mesure ont été définis sur une grille rectangulaire de telle sorte qu'elle couvre entièrement la particule AlCuFeB isolée dans la matrice Al. La répartition des éléments est plutôt homogène :

- Des couronnes de Al, Cu et Fe sont bien visibles à la périphérie de la particule.
- L'oxygène est localisé à l'interface matrice/particule et aux joints de grain de la matrice.

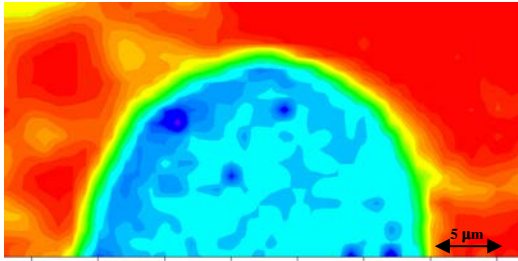


Figure II.39 : Cartographie WDX de l'élément Al d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al.

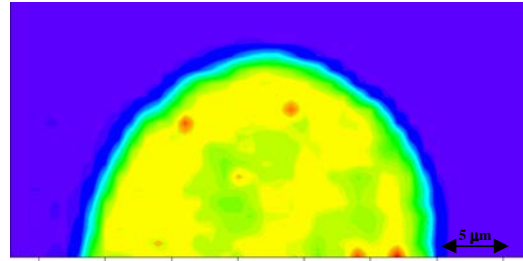


Figure II.40 : Cartographie WDX de l'élément Cu d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al.

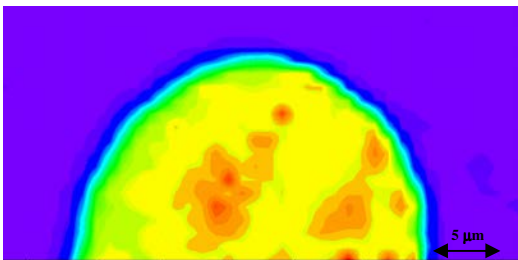


Figure II.41 : Cartographie WDX de l'élément Fe d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al.

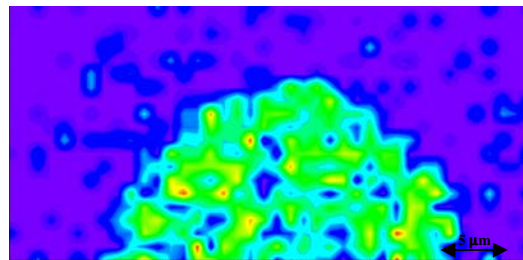


Figure II.42 : Cartographie WDX de l'élément B d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al.

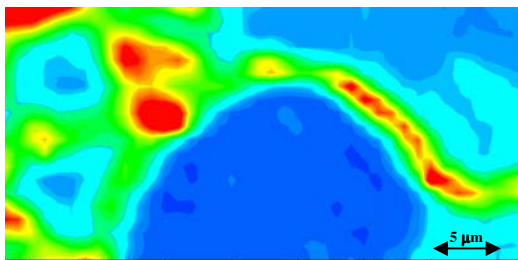
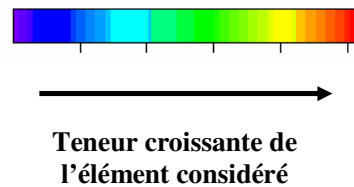


Figure II.43 : Cartographie WDX de l'élément O d'une particule AlCuFeB dans la matrice Al.



Conclusion

Des échantillons composites massifs, de taille centimétrique, constitués d'une matrice ductile (Al) renforcée par des particules intermétalliques AlCuFeB ont été élaborés par frittage uniaxial à basse pression.

Afin de préserver la structure icosaédrique des particules, une longue étude d'optimisation a été nécessaire pour établir une méthode de synthèse fiable. Dans ce cadre, cette étude confirme sans équivoque le besoin de recuire les particules AlCuFeB avant le cycle de frittage. Ce prétraitement permet d'obtenir des particules monophasées icosaédriques dont la surface est constituée d'une couche d'oxyde amorphe utile pour contrôler la diffusion chimique de l'aluminium lors du frittage et leur enrichissement rapide en aluminium et par conséquent contrôler la cinétique de croissance de la phase ω . Des prétraitements d'oxydation adaptés suffisent donc pour obtenir des composites sans phase parasite. L'oxydation superficielle des poudres quasicristallines peut donc être utilisée comme une barrière de diffusion efficace jusqu'à 550 °C contre l'apparition de la phase ω .

Il est également possible d'élaborer des frittés constitués d'un mélange de phases ω et i en ajustant la durée d'oxydation des poudres AlCuFeB. Pour un cycle de frittage donné, la proportion de phase ω diminue lorsque le temps de pré-oxydation augmente due à une épaisseur d'oxyde plus importante. L'influence des phases présentes (Al + i , Al + i + ω , Al + ω) dans les composites, en termes de propriétés physiques, peut ainsi être étudiée, ce qui fait l'objet du chapitre IV.

Références bibliographiques

- [Ars-1991] R.J. Arsenault, L. Wang et C.R. Feng, *Acta Metal. Mater.* **39**, 47, (1991).
- [Aud-1990] M. Audier et P. Guyot, dans "3rd Int. Meet. on Quasicrystals: Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter" eds. M.J. Yacaman, D. Romeu, V. Castano et A. Gomez, World Scientific, Singapore, 288, (1990).
- [Bal-2003] V. N. Balbyshev, A. N. Khramov, D. J. King, B. S. Phillips, L. S. Kasten et M. S. Donley, *Prog. in Org. Coat.* **47**, 3-4, 357, (2003).
- [Bal-2004] V. N. Balbyshev, D. J. King, A. N. Khramov, L. S. Kasten et M. S. Donley, *Thin Solid Films* **447**, 558, (2004).
- [Ban-1993] P.A. Bancel, *Phil. Mag. Lett.* **67**, 43, (1993).
- [Bel-2000] E. Belin-Ferré, J.M. Dubois, V. Fournée, P. Brunet, D.J. Sordelet et L.M. Zhang, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 818, (2000).
- [Bon-2002] N. Bonasso, P. Pigeat, D. Rouxel and B. Weber, *Thin Solid Films* **409**, 165, (2002).
- [Bon-2003] G. Bonhomme, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (2003).
- [Bra-1939a] A.J. Bradley et H.J. Goldschmidt, *J. Inst. Met.* **65**, 389, (1939).
- [Bra-1939b] A.J. Bradley et H.J. Goldschmidt, *J. Inst. Met.* **65**, 403, (1939).
- [Bru-2000] P. Brunet, L.M. Zhang, D.J. Sordelet, M. Besser et J.M. Dubois, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 74, (2000).
- [Bur-1968] J. Burke : *La cinétique des changements de phase dans les métaux*, Masson et C^{ie}, Paris, (1968).
- [Cah-1986] J.W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, *J. Mater. Res.* **1**, 13, (1986).
- [Chr-1965] J.W. Christian : *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, Londres, (1965).
- [Cly-1993] T.W. Clyne et P.J. Withers : *An Introduction to Metal Matrix Composites*, Cambridge University Press, (1993).
- [Dem-2001] V. Demange, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (2001).
- [Den-1990] F. Denoyer, G. Heger, M. Lambert, M. Audier et P. Guyot, *J. Phys. Fr.* **51**, 651, (1990).
- [Din-1997] Y. Ding, D.O. Northwood et A.T. Alpas, *Surf. Coat. Technol.* **96**, 140, (1997).
- [Dub-1993] J.M. Dubois, S.S. Kang et Y. Massiani, *J. Non-Cryst. Sol.* **153-154**, 443, (2004).
- [Dub-1996] J.M. Dubois, P. Archambault, L. Bresson, P. Cathonnet, Brevet No. 9 602 224 (1996).
- [Dub-2000a] J.M. Dubois, P. Brunet et E. Belin-Ferré, dans "Quasicrystals : Current topics", eds. E. Belin-Ferré, C. Berger, M. Quiquandon et A. Sadoc, World Scientific, Singapore, 498, (2000).
- [Dub-2000b] J.M. Dubois, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 4, (2000).
- [Eba-1989] S. Ebalard et F. Spaepen, *J. Mater. Res.* **4**, 39, (1989).
- [Eis-1997] T. Eisenhammer et A. Trampert, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 262, (1997)
- [Fau-1993] F. Faudot, *Ann. Chim. Fr.* **18**, 445, (1993).
- [Feh-2004] L. Fehrenbacher, J.S. Zabinski, B.S. Phillips, M.J. Daniels, D. King, K.S. Ketola et J.C. Bilello, *Trib. Lett.* **17**, 435, (2004).
- [Fle-2000] E. Fleury, S.M. Lee, W.T. Kim et D.H. Kim, *J. Non-Cryst. Sol.* **278**, 194, (2000).
- [Fle-2001] E. Fleury, S.M. Lee, G. Choi, W.T. Kim et D.H. Kim, *J. Mat. Sci.* **36**, 963, (2001).
- [Gra-1993] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Hermelin, A. Quivy et P.A. Bancel, *J. Non-Cryst. Solids* **153-154**, 482, (1993).
- [Ish-1988] T. Ishimasa, Y. Fukano et M. Tsuchimori, *Phil. Mag. Lett.* **58**, 157, (1988).

- [Kan-1992] S.S. Kang et J.M. Dubois, *Phil. Mag. A* **66**, 151, (1992).
- [Kan-1993] S.S. Kang, J.M. Dubois et J. von Stebut, *J. Mat. Res.* **8**, 2471, (1993).
- [Kan-1995] S.S. Kang et J.M. Dubois, *J. Mat. Res.* **10**, 1071, (1995).
- [Ken-2006] S. Kenzari, P. Weisbecker, G. Geandier, V. Fournée et J.M. Dubois, *Phil. Mag.* **86**, 287, (2006).
- [Kos-1993] U. Köster, W. Lui, H. Liebertz et M. Michel, *J. Non-Cryst. Sol.* **153-154**, 446, (1993).
- [Lee-2000] S.M. Lee, J.H. Jung, E. Fleury, W.T. Kim et D.H. Kim, *Mat. Sci. Eng. A* **294-296**, 99, (2000).
- [Mcd-1985] D.L. Mcdanels, *Metal. Trans. A* **16**, 1105, (1985).
- [Men-1993] N. Menguy, M. Audier, P. Guyot et M. Vacher, *Phil. Mag. B* **68**, 5, 595, (1993).
- [Min-2004] N.K. Minevski, C. Tennakoon, C. Nelson, R. Burns, D. Sordelet, C. Hearing et D. Pickard, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Sous presse.
- [Pal-1997] S. De Palo, S. Usmani, S. Sampath, D.J. Sordelet et M. Besser, dans "Thermal Spray : A united Forum for Scientific and Technological Advances" ed. C.C. Berndt, ASM International (Pub.), 135, (1997).
- [Qi-1999] Y.H. Qi, Z.P. Zhang, Z.K. Hei et C. Dong, *J. Alloys compounds* **285**, 221, (1999).
- [Qui-1995] M. Quiquandon, A. Quivy, F. Faudot, N. Sâad et Y. Calvayrac, dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals" eds. C. Janot, R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 152, (1995)
- [Qui-1996] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, D. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière et Y. Calvayrac, *J. Phys. : Condens. Matter.* **8**, 24887, (1996).
- [Qui-1999] M. Quiquandon, Y. Calvayrac, A. Quivy, F. Faudot et D. Gratias, *Symp. Mater. Res. Soc.*, Warrendale, PA, USA, 95, (1999).
- [Rei-2001] A. Reimann et E. Lugscheider, dans "Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millenium" ed. C.C. Berndt, K.A. Khor et E. Lugscheider, ASM International (Pub.), 33, (2001).
- [Sâa-1995] N. Sâadi, F. Faudot, D. Gratias et B. Legendre, dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals" eds. C. Janot, R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 656, (1995)
- [Sor-1996] D.J. Sordelet et M.F. Besser, dans "Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems" ed. C.C. Berndt, ASM International (Pub.), 419, (1996).
- [Sor-1997] D.J. Sordelet, L.A. Gunderman et M.F. Besser, dans "New Horizons in Quasicrystals : Research and Applications", eds A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel et J.M. Dubois, World Scientific, Singapore, 296, (1997).
- [Sor-1998a] D.J. Sordelet, M.F. Besser et M.J. Kramer, dans "Thermal Spray : Meeting the Challenges of the 21st century" ed. C. Coddet, ASM International (Pub.), 467, (1998).
- [Sor-1998b] D.J. Sordelet, M.F. Besser et J.L. Logsdon, *Mat. Sci. Eng. A* **255**, 54, (1998).
- [Sri-2004] V. Srinivas, P. Barua, T.B. Ghosh et B.S. Murty, *J. Non-Cryst. Sol.* **334-335**, 540, (2004).
- [Tan-2002] F. Tang, I.E. Anderson et S.B. Biner, *J. of Light Metals* **2**, 201, (2002).
- [Tan-2003] F. Tang, I.E. Anderson et S.B. Biner, *Mat. Sci. Eng. A* **363**, 20, (2003).
- [Tsa-1987a] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1505, (1987).
- [Tsa-1987b] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 1403, (1987).
- [Tsa-1988] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 322, (1988).
- [Tsa-1993] A.P. Tsai, K. Aoki, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Res.* **8**, 5, (1993).
- [Wef-1987] K. Wefers et C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Alcoa Technical Paper n° 19, Alcoa Laboratories, (1987).
- [Wei-2001] P. Weisbecker, G. Bonhomme, A. Cael, L. Zhang et J.M. Dubois, *Mat. Res. Symp. Proc.* **K9**, 2, 1, (2001).

- [Wei-2005] P. Weisbecker, G. Bonhomme, G; Bott et J.M. Dubois, *J. Non-Cryst. Sol.* **351**, 1630, (2005).
[Yam-2002] M. Yamasaki et A.P. Tsai, *J. Alloys Compounds.* **342**, 473, (2002).
[Zho-2002] C. Zhou, H. Xu, S. Gong et G. Kang, *J. Mater. Sci. Technol.* **18**, 3, 251, (2002).

Chapitre III.

Étude par Microscopie Electronique en Transmission des matériaux composites Al/AlCuFeB

Introduction.....	89
1. Démarche expérimentale.....	89
1.1. Préparation des composites massifs.....	89
1.2. Préparation des lames minces.....	89
1.1.a Conditions nécessaires.....	89
1.1.b Polissage électrolytique.....	90
1.1.c Méthode dite "du Tripode".....	90
1.1.d Amincissement ionique.....	90
1.3. Caractérisation des lames minces.....	91
2. Résultats.....	91
2.1. Composite Al/(15 % vol. AlCuFeB)p.....	92
2.1.a Identification des phases.....	92
2.1.a.1 Observation de la phase icosaédrique.....	92
2.1.a.2 Observation de la couche d'oxydation.....	93
2.1.a.3 Observation de la phase oméga.....	94
2.1.b Autres phases identifiées dans les particules icosaédriques.....	95
2.2. Composite Al/(30 % vol. AlCuFeB)p.....	98
2.2.a Observations générales.....	98
2.2.b Nouvelle phase approximante de la phase icosaédrique.....	99
2.2.c Image haute résolution de la phase approximante.....	102
Conclusion.....	104
Références bibliographiques.....	105

Introduction

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) a permis à D. Shechtman d'observer pour la première fois une structure icosaédrique. Désormais, le MET permet d'identifier sans ambiguïté les phases quasicristallines ou approximantes et de les caractériser. Elle est un complément utile à de nombreuses études. Dans le cas de celle des composites Al/(AlCuFeB)_p élaborés par frittage, nous souhaitons observer la couche d'oxyde (issue du prétraitement) présente en surface des particules intermétalliques et localiser la phase ω , c'est-à-dire l'interface supposée entre la matrice et les particules AlCuFeB. D'après des études antérieures, nous savons que l'épaisseur de la couche d'oxyde présente en surface est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [Bon-2003]. Seul le MET peut permettre l'observation directe de cette couche d'oxydation. Cependant, pour pouvoir observer les échantillons, il faut rendre les matériaux composites transparents au rayonnement électronique, tout en préservant la structure du système composite étudié. Les différentes techniques utilisées pour préparer les lames minces seront d'abord décrites, puis les résultats de l'observation des composites Al/(AlCuFeB)_p seront présentés.

1. Démarche expérimentale

1.1. Préparation des composites massifs

La méthode de préparation des composites a été détaillée dans le deuxième chapitre. Les compositions choisies des composites pour l'observation MET sont Al/(15 et 30 % vol. AlCuFeB)_p. Avant le cycle de frittage, les particules AlCuFeB ont été pré-oxydées 30 min à 600 °C pour le premier composite et 75 h pour le second. Les seules phases détectées par diffraction des rayons X (DRX) après frittage sont : Al (cubique à faces centrées cfc) et les phases isostructurales à ω -Al₇Cu₂Fe (quadratique) et *i*-AlCuFe (icosaédrique).

1.2. Préparation des lames minces

Les composites frittés ont été découpés avec une scie à disque diamanté en fines plaques de dimensions 20 x 10 mm² et d'épaisseur 1 mm. Ensuite, l'épaisseur des plaques a été réduite à environ 80 μ m lors du polissage manuel, d'abord au papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000 à l'eau, puis sur feutre jusqu'à la solution diamantée 3 μ m. Les plaques ont ensuite été découpées par électroérosion pour obtenir des disques de 3 mm de diamètre. Enfin, ceux-ci ont été nettoyés en bac à ultrasons, puis rincés à l'éthanol et séchés au séchoir électrique.

1.1.a Conditions nécessaires

La qualité de la préparation des objets à observer est primordiale en MET. L'observation d'un échantillon au MET ne peut se faire que si la matière analysée est transparente au rayonnement électronique. Pour satisfaire cette condition, les disques obtenus par électroérosion doivent être amincis à une épaisseur inférieure à 0.2 μ m pour pouvoir être traversés par le faisceau d'électrons.

En plus de cette restriction concernant l'épaisseur de l'échantillon, il faut que :

- la partie amincie de la lame soit représentative de l'ensemble du composite,
- l'échantillon ne soit pas endommagé (par amorphisation, dislocations, etc...),
- la surface soit propre, et si possible, conductrice et non magnétique.

Nous avons utilisé plusieurs techniques de polissage pour préparer nos échantillons minces. Ces techniques sont le polissage électrolytique, l'amincissement ionique et la méthode dite "du Tripode". Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de Williams et Carter qui présente d'autres techniques de préparations couramment utilisées [Wil-1996]. Les conditions opératoires des techniques utilisées lors de cette étude sont brièvement décrites dans les parties qui suivent.

1.1.b Polissage électrolytique

Cette technique consiste à percer un échantillon à l'aide de jets d'une solution électrolytique projetés sur l'une et l'autre face de l'échantillon chargé électriquement (de 10 à 20 V), les zones minces étant situées aux bords du trou. Le choix de la solution électrolytique est le principal problème. Une solution qui ne convient pas attaquera préférentiellement certaines phases ou zones de l'échantillon et ne permettra pas d'obtenir de zones minces près du trou. Deux solutions électrolytiques ont été testées : un mélange de 75 % de méthanol et 25 % d'acide nitrique à - 40 °C et un mélange de 20 % d'acide perchlorique dans de l'éthanol à - 20 °C. Les essais ont été réalisés par la méthode dite des doubles-jets sur une machine Struers Tenupol-3. Les 2 solutions ont attaqué préférentiellement l'aluminium, ce qui a désincrusté les particules AlCuFeB de la matrice. Il a donc été impossible d'observer les échantillons avec cette technique de préparation.

1.1.c Méthode dite "du Tripode"

Cette méthode permet de polir mécaniquement un échantillon jusqu'à le rendre transparent aux électrons. Son principe est le suivant. L'échantillon préalablement découpé est collé thermiquement sur le support du Tripode pour le polissage plan d'une de ses faces. Le polissage de la surface se fait sur une succession de papiers abrasifs diamantés différents (jusqu'à 0,5 μm). Le polissage final se fait sur un feutre imbibé de silice colloïdale. L'échantillon est ensuite décollé du support avec de l'acétone. Les étapes de polissage de la seconde face sont identiques à celles de la première mais les pieds arrières du tripode sont relevés pour donner à l'échantillon un angle de quelque degrés avec l'horizontale. La zone mince correspond donc au bord de la lame en biseau. Dans le cas des composites, les particules AlCuFeB s'arrachaient de la matrice dès l'étape de polissage à 1 ou 0,5 μm , ce qui ne permettait pas de poursuivre la préparation des lames minces.

1.1.d Amincissement ionique

Cette technique est celle finalement retenue pour nos échantillons : les échantillons traités présentent systématiquement des zones minces. Cependant, c'est aussi une technique susceptible de modifier la structure des échantillons et d'introduire de nombreux artefacts. Après avoir aminci les échantillons par action mécanique, ceux-ci sont amincis et percés par bombardement ionique. L'appareillage utilisé est un amincisseur de type GATAN Precision Ion Polishing System 691 comportant un double canon et un porte-lame tournant qui améliorent la régularité de l'amincissement. Ainsi, l'échantillon en rotation est bombardé simultanément sur ses deux faces par deux faisceaux d'ions argon Ar^+ qui arrachent les atomes superficiels. L'angle d'incidence est de 10° par rapport à la surface de l'échantillon et la tension des canons est fixée à 5 kV jusqu'au premier trou visible à la binoculaire. Le polissage final s'effectue à 3 kV sous un angle d'incidence plus faible. Cette dernière étape permet de supprimer les zones écrouies. Une dizaine d'heures de bombardement sont nécessaires pour amincir un disque Al/(15 % vol. AlCuFeB)p. La figure IV.1 présente l'image optique d'une lame mince et atteste de la similarité structurale avec le massif.

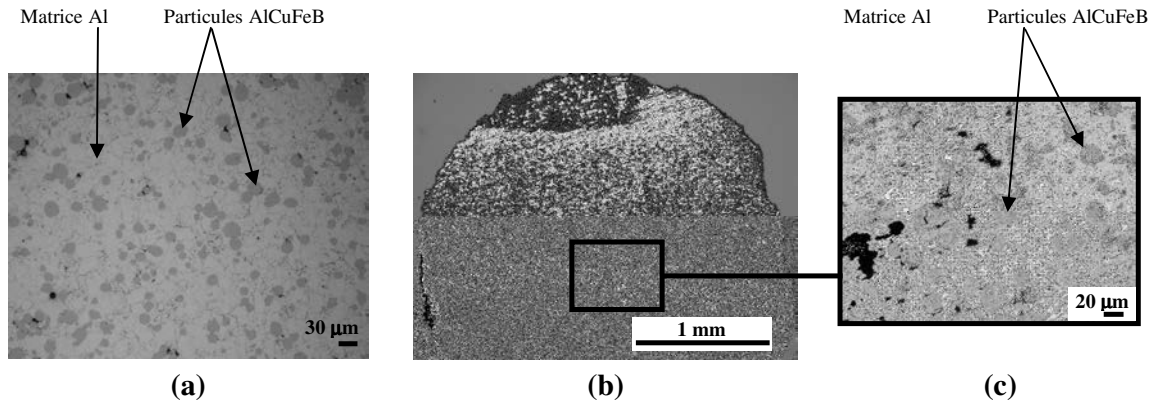


Figure IV.1 : Images optiques de l'échantillon composite Al/(15 % vol. AlCuFeB)_p, (a) Composite fritté, (b) Lame mince, (c) Zone mince agrandie.

1.3. Caractérisation des lames minces

La caractérisation des échantillons a été réalisée en collaboration avec Lei Yi de l'Université Technologique de Dalian (Chine), alors post-doctorant au LSG2M et Valérie Demange, Chargée de recherche au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (Ecole des Mines de Nancy).

Les lames minces ont été montées sur un porte-échantillon double-tilt. Le microscope utilisé pour la diffraction et l'imagerie conventionnelle était un Philips CM200 opérant à 200 kV avec une source conventionnelle (LaB₆).

Les images en haute résolution ont été réalisées avec un microscope Tecnai F20 à émission de champ de type Schottky opérant à 300 kV et muni d'une lentille objectif avec correcteur d'aberration de sphéricité (résolution ponctuelle de 1,2 Å). Les analyses chimiques par Spectroscopie de Perte d'Énergie Electronique (EELS) ont été effectuées avec un appareil PEELS Gatan monté sur un microscope Philips CM20 opérant à 200 kV. L'imagerie haute résolution et les analyses EELS ont été menées avec l'assistance technique de Yannick Lefrais au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales à Toulouse (CEMES).

2. Résultats

Une remarque préliminaire à la présentation des résultats doit être faite. L'objectif principal de cette étude était de localiser la séquence de phases Al/oxyde/ ω / i afin d'en dégager les relations d'orientations possibles entre les phases. Or, malgré toutes les tentatives d'observations, nous n'avons jamais identifié cette séquence pourtant attendue du fait des analyses EDX présentées au chapitre II. Les zones minces étudiées (bordures de particules) étaient constituées soit de phase icosaédrique ou de phase quadratique ω . Cela n'exclu en aucun cas la transformation partielle de la phase i -AlCuFeB en phase ω -Al₇Cu₂Fe démontrée au chapitre II, mais montre bien la grande difficulté d'émettre des conclusions à partir d'observations microscopiques. Néanmoins, d'autres phases ont particulièrement attiré notre attention, du fait de leur morphologie surprenante, dont une se révèle être une nouvelle phase approximante (intermétallique à grande maille) de la phase icosaédrique AlCuFe.

2.1. Composite Al/(15 % vol. AlCuFeB)p

2.1.a Identification des phases

2.1.a.1 Observation de la phase icosaédrique

La figure IV.2 correspond à la micrographie en champ clair d'une interface matrice-particule. Les cristallites en position de Bragg apparaissent sombres. La taille des cristallites présents dans les particules AlCuFeB a pu être estimée à environ 250-300 nm. Ces grains ont pu être identifiés comme étant quasicristallins. La figure IV.3 présente deux clichés de microdiffraction électronique. Ces deux clichés ont été pris sur deux grains différents : l'un orienté selon l'axe d'ordre 5 (A5) et l'autre selon l'axe d'ordre 2 (A2). Ces deux clichés sont caractéristiques de la présence d'une phase de structure icosaédrique (chapitre I).

La figure IV.4 est une vue agrandie de l'interface Al/(AlCuFeB)p. Nous observons sur cette image une zone interfaciale dont le contraste de "peau d'orange" est caractéristique d'une structure amorphe (figure IV.4 a). Or, l'image haute résolution indique la présence d'une forme cristalline (figure IV.4 b). Ces cristallites ont une taille inférieure à 10 nm. Le filtrage de l'image a mis en évidence une distance périodique entre les plans d'environ 5 Å (le principe du filtrage est décrit à la figure IV.6). Cette forme cristalline a été observée une seule fois au cours de cette étude et nécessite une étude plus approfondie pour définir leur structure et leur composition chimique.

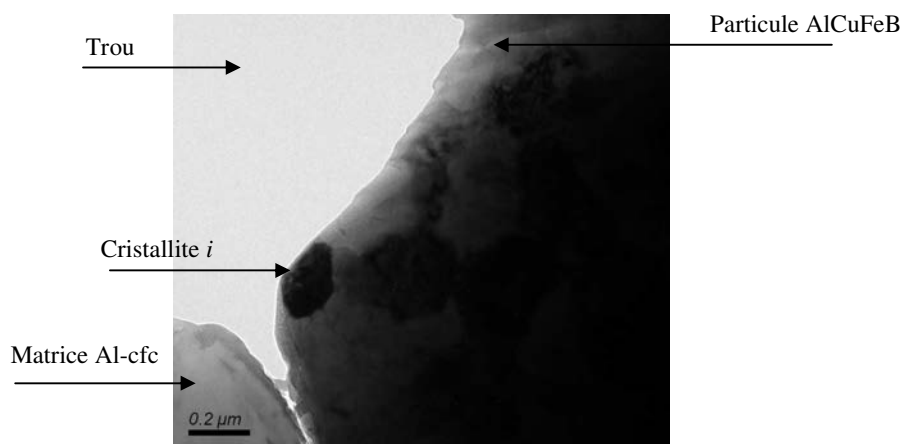


Figure IV.2 : Micrographie en champ clair d'une interface matrice-particule de l'échantillon composite Al/(AlCuFeB)p.

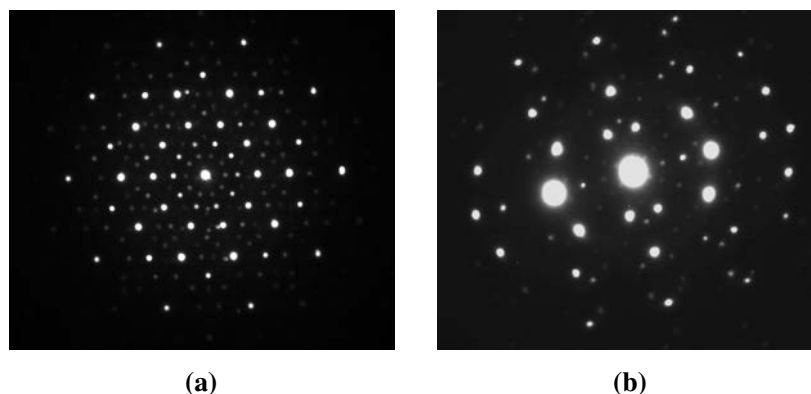


Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction électronique des cristallites présents dans les particules AlCuFeB selon les axes (a) d'ordre 5, (b) d'ordre 2.

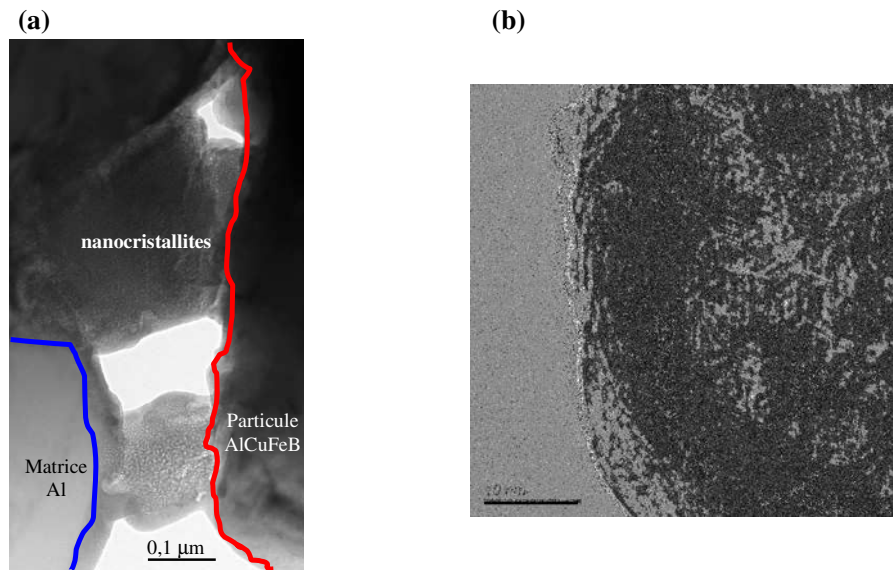


Figure IV.4 : (a) Micrographie en champ clair de l'interface matrice-particule de l'échantillon composite Al/(AlCuFeB)p, (b) Image haute résolution de l'interface Al / AlCuFeB.

2.1.a.2 Observation de la couche d'oxydation

La figure IV.5 permet d'observer, pour le bord d'une particule icosédrique AlCuFeB, des grains (marqués par un contour noir) d'une taille inférieure à 300 nm et la présence d'une couche à la périphérie. Nous savons que la technique de préparation des lames minces peut modifier la structure de l'échantillon. Ainsi, il est envisageable que la couche visualisée corresponde à l'amorphisation des bords des particules AlCuFeB. Néanmoins, il n'est pas exclu qu'elle contienne également la couche d'oxydation issue du prétraitement des particules AlCuFeB effectué avant frittage mais aucune observation n'a permis de la différencier. Une image haute résolution d'un de ces grains et de la couche est présentée à la figure IV.6a. Cette image permet de mettre en évidence des plans atomiques à l'intérieur d'un grain. Les plans sont plus clairement définis si on filtre l'image originale comme le montre la figure IV.6b.

Mis à part les phases Al-cfc et *i*-AlCuFeB, seule la phase quadratique ω est détectée par DRX. L'image filtrée (figure IV.6 b) permet d'estimer une distance périodique entre les plans d'environ 8 Å. Ces plans atomiques pourrait appartenir à la phase ω -Al₇Cu₂Fe pour laquelle les paramètres de maille sont : $a = 6,33$ Å, $b = 6,33$ Å et $c = 14,87$ Å. Or, la phase ω n'a jamais été observée dans les particules constituées de phase quasicristalline icosaoédrique. En revanche, d'autres observations associées à des analyses chimiques EELS ont révélé l'existence d'autres phases cristallines coexistantes avec la phase *i* et non détectées par DRX. La caractérisation de ces phases fait l'objet de la partie 2.1.b.

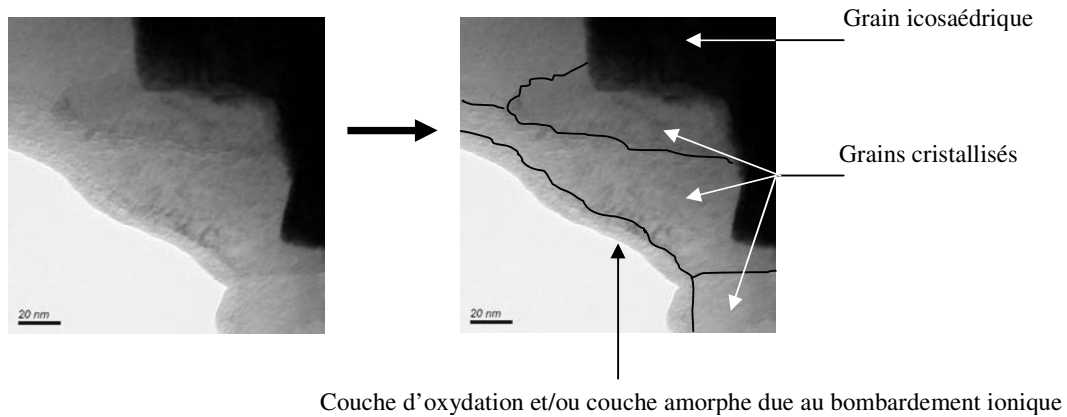


Figure IV.5 : Micrographie en champ clair d'une partie de particule AlCuFeB.

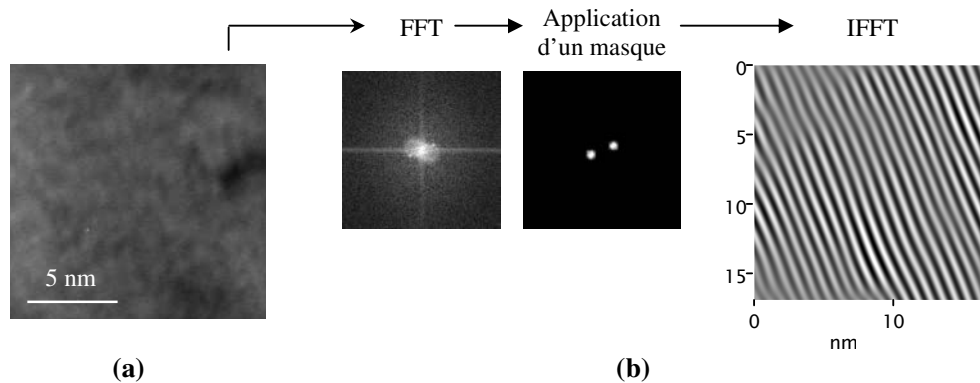


Figure IV.6 : (a) Image haute résolution d'un grain à l'extrémité d'une particule AlCuFeB, (b) L'image filtrée (à droite) de l'image originale est générée en trois étapes. On effectue d'abord une transformée de Fourier rapide (FFT, *Fast Fourier Transform*) de l'image. Ensuite, les informations contenues dans les taches principales sont sélectionnées en appliquant un masque. Enfin, l'image filtrée est obtenue par transformée de Fourier inverse (IFFT). La distance entre les plans est estimée à environ 8 Å à partir de l'image filtrée.

2.1.a.3 Observation de la phase oméga

La phase quadratique ω -Al₇Cu₂Fe n'a jamais été observée en présence de la phase icosaédrique. En revanche, cette phase a pu être mise en évidence dans d'autres particules. A la différence de la phase icosaédrique, il est important de souligner que la phase ω a toujours été observée seule. Aucune autre forme cristalline n'a été identifiée dans les particules constituées de phase ω . Cependant, ces observations ne permettent pas d'exclure la présence de phase icosaédrique dans le centre des particules, dont l'épaisseur serait telle qu'il aurait été impossible de la visualiser.

La figure IV.7 représente une micrographie en champ clair d'une particule constituée de cristallites transformés en phase ω . La figure IV.8 présente plusieurs clichés de diffraction électronique à sélection d'aire. Ces clichés ont été pris sur différents cristallites présents dans une particule et attestent qu'il s'agit bien d'une structure quadratique. Ces figures sont représentatives de l'ensemble des particules transformées en phase ω .

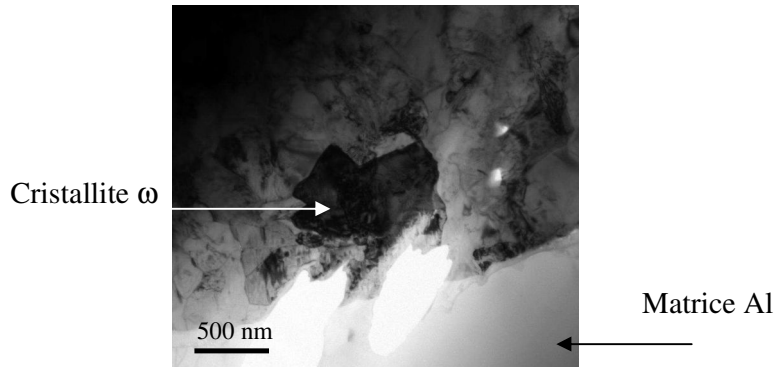


Figure IV.7 : Micrographie en champ clair d'une interface matrice-particule montrant un cristallite de phase ω en condition de Bragg.

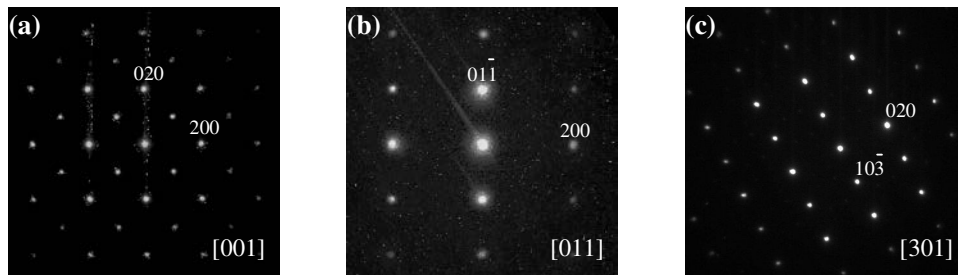


Figure IV.8 : Clichés de diffraction électronique à sélection d'aire de cristallites de la phase quadratique ω selon les axes de zone : (a) [001], (b) [011], (c) [301].

2.1.b Autres phases identifiées dans les particules icosaédriques

Deux phases ont été observées dans les particules constituées de *i*-AlCuFeB. Les compositions atomiques moyennes (déterminées par EELS) de ces phases sont : $\text{Al}_{48,8}\text{Cu}_{12,4}\text{Fe}_{30,4}\text{B}_{8,4}$ et $\text{Al}_{12,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{44,3}\text{B}_{35,7}$. D'après la littérature [Bri-2004], plusieurs structures indétectables par DRX du fait de leur faible fraction volumique ($< 1\%$ vol.), ont été identifiées par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) pour des compositions d'alliages quasicristallins icosaédriques similaires ($\text{Al}_{62,5-x}\text{Cu}_{25,3}\text{Fe}_{12,2}\text{B}_x$ $X=0, 3, 5\%$ at.). Il est aussi précisé dans l'article cité que ces phases n'ont aucune relation cristallographique avec la matrice icosaédrique [Bri-2004]. Parmi les phases reportées par les auteurs et d'après les compositions chimiques que nous avons mesurées, deux sont susceptibles de correspondre aux phases secondaires que nous avons observées : la phase cubique $\beta\text{-Al}_{50}(\text{Cu,Fe})_{50}$ et une phase Fe_2AlB_2 . La phase Fe_2AlB_2 est connue pour cristalliser dans le système orthorhombique avec une maille base centrée de paramètres $a = 2,92\text{ \AA}$; $b = 11,03\text{ \AA}$; $c = 2,87\text{ \AA}$ [Jei-1969]. Nous n'avons pas cherché à caractériser plus précisément la phase $\text{Al}_{48,8}\text{Cu}_{12,4}\text{Fe}_{30,4}\text{B}_{8,4}$ de type β .

La figure IV.9 présente différentes micrographies en champ clair d'un cristallite icosaédrique traversé par la phase $\text{Al}_{12,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{44,3}\text{B}_{35,7}$. Les clichés de diffraction électronique à sélection d'aire (figure IV.8) de cette phase ont effectivement permis de déterminer une structure orthorhombique base centrée avec comme paramètres $a = 2,85\text{ \AA}$; $b = 2,8\text{ \AA}$; $c = 10,5\text{ \AA}$. Cette phase est donc bien du type Fe_2AlB_2 avec très peu de Cu ($< 1\%$ at.) mais néanmoins mesurable. En revanche, selon l'orientation choisie, les phases *i*-AlCuFe et

$\text{Al}_{12,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{44,3}\text{B}_{35,7}$ sont presque en relation d'orientation. Un exemple est présenté à la figure IV.9 c, il s'agit d'une relation proche de $[110] // \text{A2}$. Notons que ces deux axes sont décalés de $8,5^\circ$.

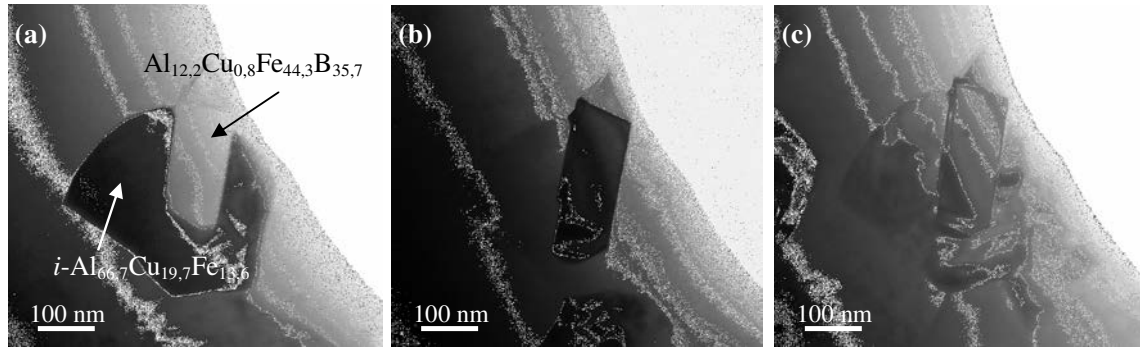


Figure IV.9 : Images en champ clair de la phase $\text{Al}_{12,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{44,3}\text{B}_{35,7}$: (a) le cristallite icosaédrique est orienté selon un axe d'ordre 2 (A2), (b) la phase $\text{Al}_{12,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{44,3}\text{B}_{35,7}$ est orientée selon l'axe de zone $[110]$, (c) Les deux phases sont presque en relation $[110] // \text{A2}$. Les compositions atomiques sont indiquées respectivement sur chaque phase.

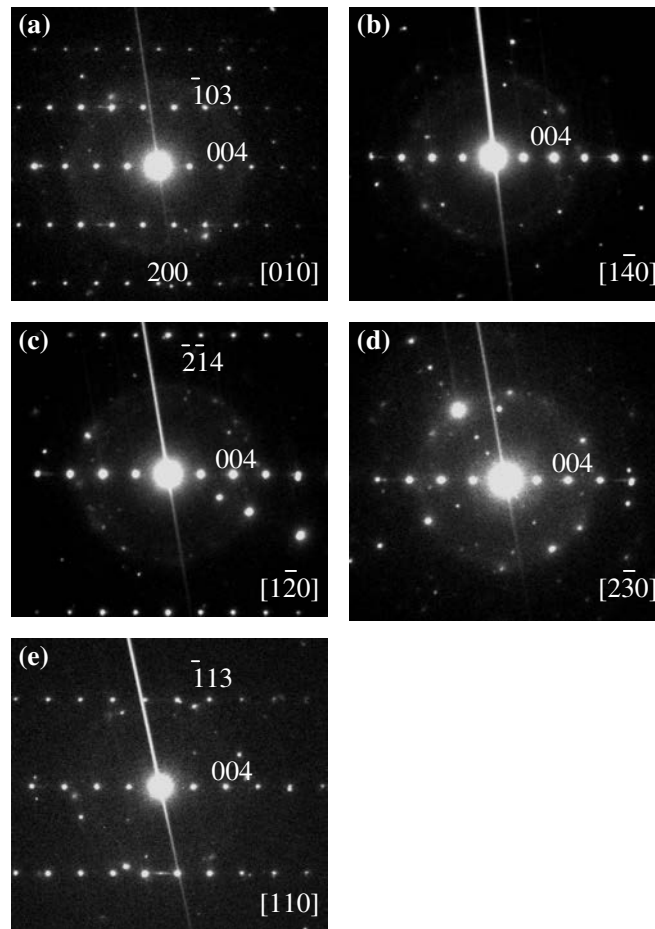


Figure IV.10 : Clichs de diffraction électronique à sélection d'aire de la phase $\text{Al}_{12,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{44,3}\text{B}_{35,7}$ selon les axes de zone : (a) $[010]$, (b) $[1\bar{4}0]$, (c) $[1\bar{2}0]$, (d) $[2\bar{3}0]$, (e) $[110]$. Cette phase est indexée dans le système orthorhombique. Les paramètres de maille sont : $a = 2,85 \text{ \AA}$; $b = 2,8 \text{ \AA}$; $c = 10,5 \text{ \AA}$.

A partir des observations de chaque phase, nous pouvons superposer leur projection stéréographique respective afin de dégager plusieurs relations possibles entre la phase de type Fe_2AlB_2 et la phase icosaoédrique (figure IV.11). Elles correspondent aux situations les plus proches envisageables : $[\bar{4}30] // \text{A}2$; $[10\bar{2}] // \text{A}3$; $[021] // \text{A}5$.

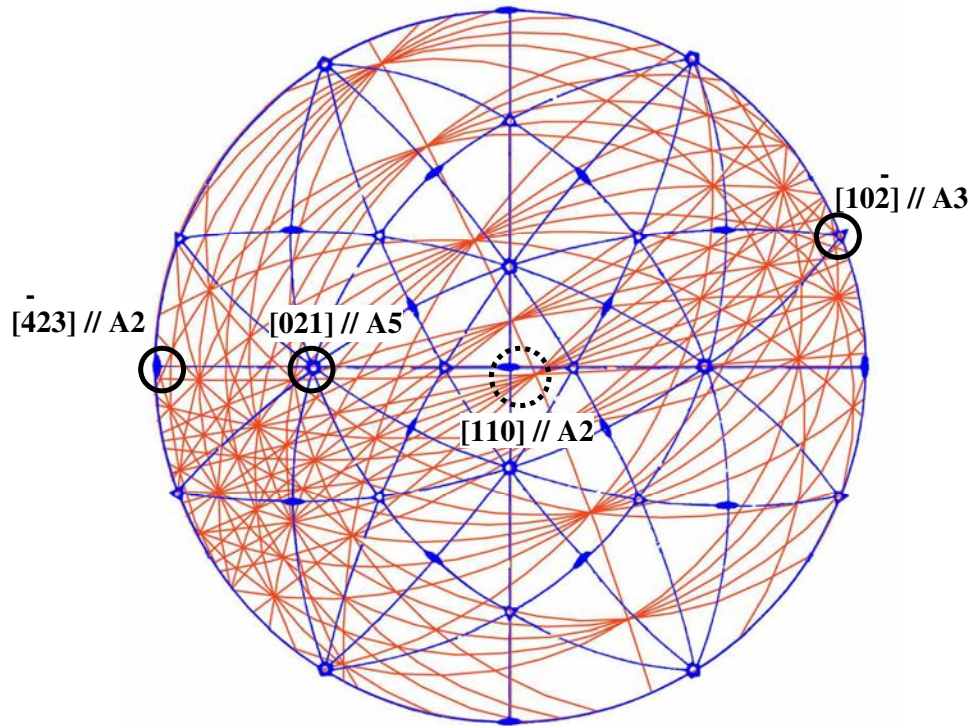


Figure IV.11 : Projections stéréographiques superposées des phases $\text{Al}_{12,2}\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{44,3}\text{B}_{35,7}$ (en rouge) et $i\text{-Al}_{69,7}\text{Cu}_{19,6}\text{Fe}_{13,6}$ (en bleu). Le cercle en pointillés correspond à la situation de la figure IV.9 c, l'écart entre les deux axes est de $8,5^\circ$. Les cercles en trait plein indiquent les relations d'orientations les plus proches entre les deux phases.

En ce qui concerne la phase icosaoédrique, sa composition chimique mesurée par EELS ($\text{Al}_{65-68}\text{Cu}_{18,6-20,8}\text{Fe}_{13,4-14,3}$) indique qu'il n'y a pas de bore. Cette composition est en accord avec la composition ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$) d'un quasicristal stable $i\text{-AlCuFe}$ publié par Tsai *et al.* [Tsa-1987]. Quels que soient les cristallites icosaoédriques analysés (avec ou sans phase secondaire), aucune trace de bore n'a été détectée. Ainsi, la solubilité du bore dans la phase icosaoédrique semble être très faible ou absente lors des analyses, ce qui confirme les travaux effectués par plusieurs auteurs [Sor-1996] [Hua-1997] [Bri-2004]. Cet élément entraîne plutôt la formation de précipités qui sont certainement à l'origine des propriétés mécaniques supérieures (par rapport à la phase icosaoédrique sans ajout de bore) mesurées pour des échantillons massifs [Kan-1992] ou sous forme de revêtement [Shi-1997].

2.2. Composite Al/(30 % vol. AlCuFeB)p

2.2.a Observations générales

L'exploration de cette lame mince n'a pas permis d'apporter plus de précisions concernant les points développés dans la partie précédente. En revanche, au cours des investigations, des particules présentaient une morphologie particulière, comme montrée à la figure IV.12. Les particules sont constituées de petits grains micrométriques répartis de façon homogène. La plupart d'entre eux ont un contraste similaire en raison de leur orientation voisine (figure IV.13). Il a été confirmé par la suite, grâce à leurs clichés de diffraction électronique, que ces grains ne sont pas quasicristallins mais correspondent à une nouvelle phase approximante (appelée phase *Oi*-AlCuFe) de la phase icosaédrique *i*-AlCuFe. Son domaine de composition atomique déduit de plusieurs analyses semble assez large : $\text{Al}_{66,2-78,5}\text{Cu}_{1,3-4,3}\text{Fe}_{20,2-29,4}$. Il apparaît que cette phase est pauvre en cuivre (< 5 % at.) et riche en aluminium et en fer. Concernant le bore, il n'a été détecté dans aucun des grains. Le constat est le même pour la phase icosaédrique, en accord avec la partie précédente.

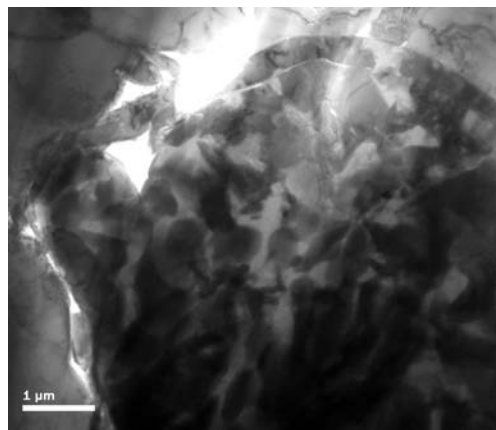


Figure IV.12 : Image en champ clair montrant une particule AlCuFeB entièrement transformée en phase X. La nouvelle phase *Oi*-AlCuFe formée présente une morphologie caractéristique .

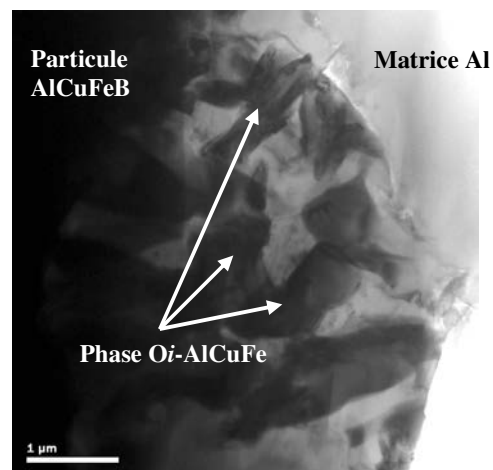


Figure IV.13 : Image en champ clair de l'interface matrice-particule montrant la morphologie des grains de la nouvelle phase *Oi*-AlCuFe. Les grains sont de taille micrométrique et beaucoup d'entre eux ont une orientation cristallographique similaire.

2.2.b Nouvelle phase approximante de la phase icosaédrique

La structure cristalline de la phase O_i a été déterminée à partir de deux séries de clichés de diffraction électronique à sélection d'aire, obtenues en tournant les grains le long de deux axes différents et orthogonaux entre eux (figure IV.14). La structure résultante est orthorhombique base B centrée. Les paramètres de maille sont : $a = 11,66 \text{ \AA}$; $b = 11,95 \text{ \AA}$; $c = 34,4 \text{ \AA}$. Il est évident que cette phase a une maille de grande dimension, c'est d'ailleurs une des caractéristiques principales de beaucoup de phases approximantes. Elle possède également un arrangement de taches de diffraction intenses laissant apparaître des symétries de rotation : pseudo-quinnaire, ternaire et binaire (figure IV.15). Les axes de zone pseudo-5 peuvent être trouvés suivant les directions [092] et [320] ; les axes 2 en [010] et [100] et 3 en [011]. De plus, il existe une grande correspondance entre les angles des directions caractéristiques d'une structure icosaédrique (axes A5, A3 et A2) et de la structure approximante (axes pseudo-5, 3 et 2) (tableau IV.1).

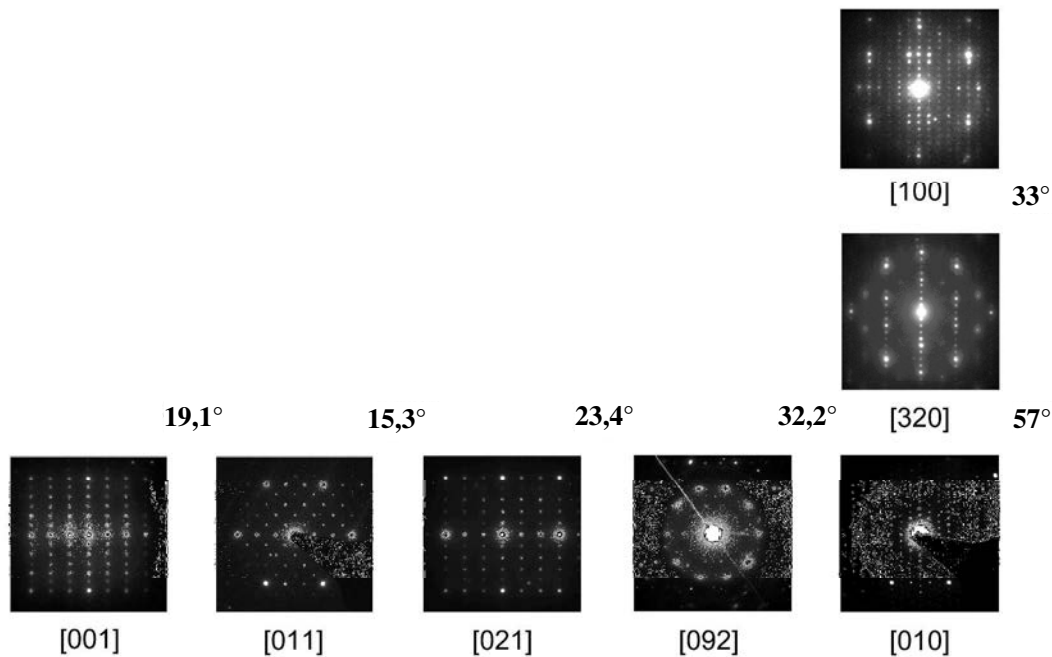


Figure IV.14 : Clichés de diffraction électronique à sélection d'aire obtenus selon différents axes de zone de la phase O_i . L'angle de rotation entre chaque direction est noté en conséquence. La maille orthorhombique est décrite avec les paramètres de maille $a = 11,66 \text{ \AA}$; $b = 11,95 \text{ \AA}$; $c = 34,4 \text{ \AA}$.

	A3 – A5	A5 – A2	A2 – A3
Phase approximante*	38,7°	32,2°	19,1°
Structure icosaédrique [She-1984]	37,37°	31,72°	20,92°

Tableau IV.1 : Comparaison des angles entre chaque direction caractéristique de la phase approximante et d'une structure icosaédrique : axe d'ordre 3 (A3), axe d'ordre 5 (A5) et axe d'ordre 2 (A2).

*Pour la phase approximante, l'axe de rotation A5 correspond à une pseudo-symétrie.

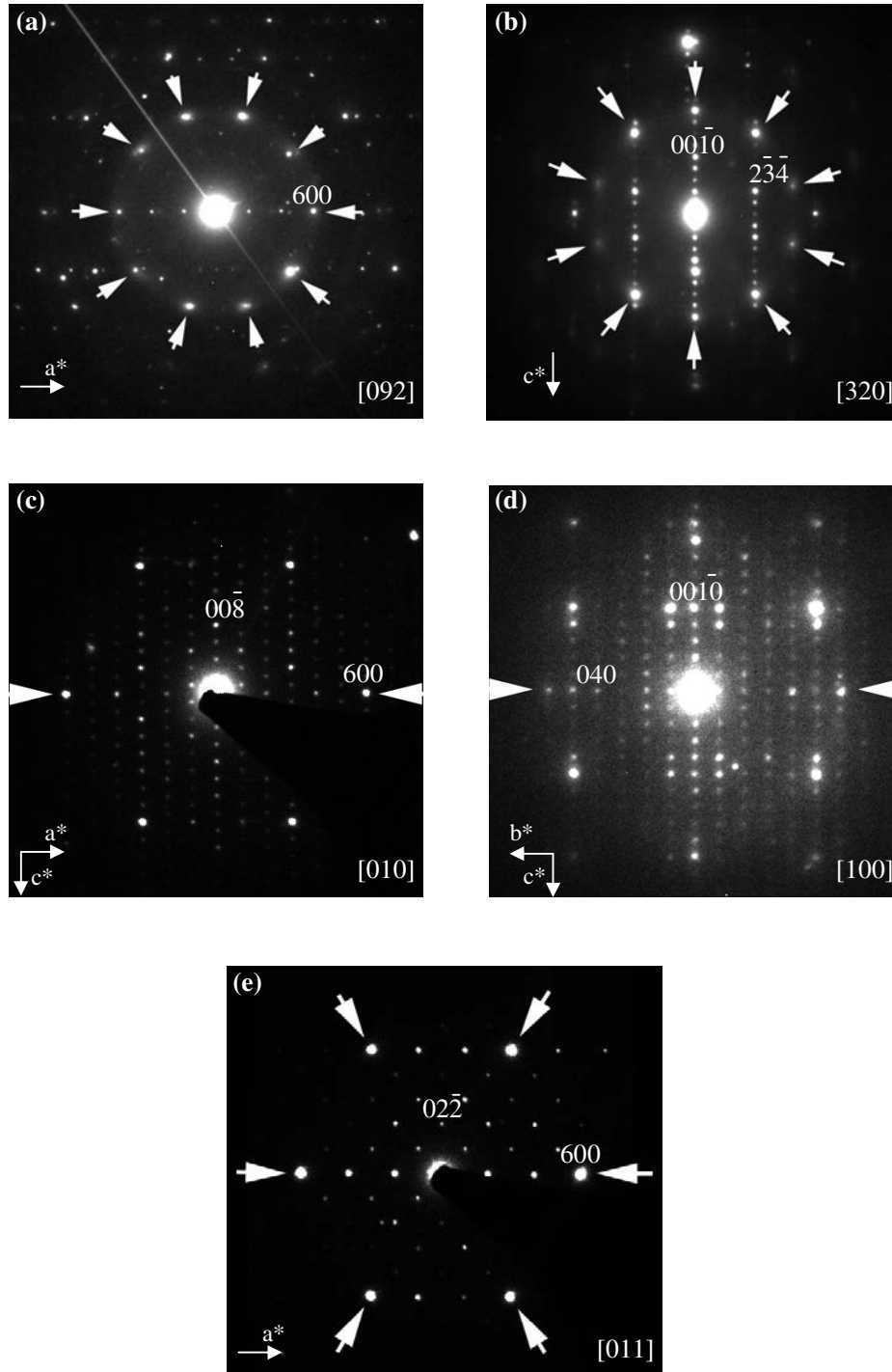


Figure IV.15 : Clichés de diffraction électronique à sélection d'aire de la phase *Oi*-AlCuFe selon les axes de zone : (a) [092], (b) [320], (c) [010], (d) [100], (e) [011]. Cette phase présente les caractéristiques des phases approximantes du fait de la présence des axes de zone pseudo-5 en [092] et [320], 2 en [010] et [100], 3 en [011].

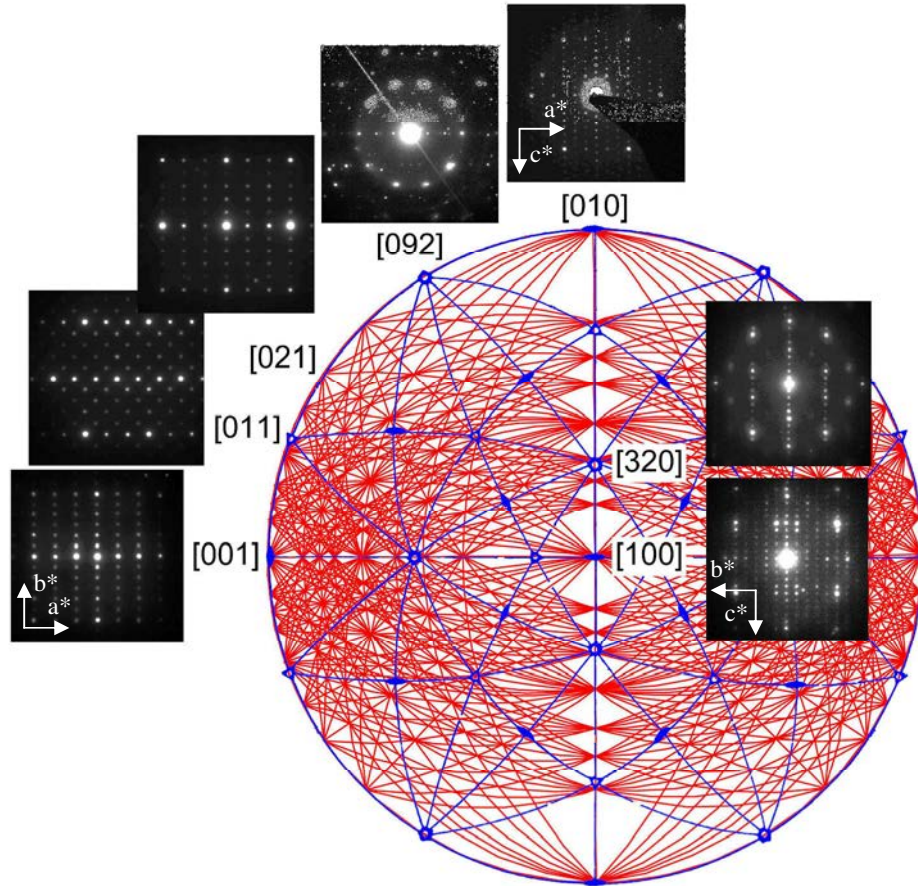


Figure IV.16 : Projections stéréographiques superposées des phases O_i (en rouge) et d'une phase icosaédrique (en bleue). Les clichés de diffraction électronique ont été pris sur des grains différents.

Jusqu'à présent, seul un approximant orthorhombique de la phase icosaédrique AlCuFe a été reporté par Quiquandon *et al.* [Qui-1996]. Il s'agit d'une phase de composition $Al_{60,3}Cu_{30}Fe_{9,7}$ obtenue après un recuit de huit jours à 705 °C. Les paramètres de maille sont : $a = 32,16 \text{ \AA}$; $b = 116,35 \text{ \AA}$; $c = 19,85 \text{ \AA}$. Cette phase (appelée O) est stable dans un domaine de température allant de 690 à 705 °C. Elle est donc obtenue après une trempe.

Concernant la phase O_i , le cycle d'élaboration des composites impose une vitesse de refroidissement peu élevée ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) comme mentionnée dans le chapitre II. Par conséquent, cette phase pourrait être dans un état stable. Ainsi, pour préciser ce point, il serait intéressant d'élaborer cette phase sous forme massive et d'en étudier sa stabilité thermodynamique.

2.2.c Image haute résolution de la phase approximante

Dans le but de clarifier l'arrangement des atomes dans la structure, une image haute résolution a été obtenue en alignant un cristallite le long d'un de ses axes pseudo-5 [092]. Comme représenté sur la figure IV.17 ou IV.18, les cercles indiquent la taille des clusters. Le diamètre moyen des cercles est de $0,88 \pm 0,01$ nm. Cette dimension est similaire à celle qu'on peut trouver dans les quasicristaux AlCuFe. Le centre de chaque cluster est connecté par des lignes blanches pour mettre en évidence le pavage de cette structure. Après les connections, il est clair que l'élément de base du pavage est un parallélogramme dont les longueurs de ses côtés sont de 0,69 et $0,67 \pm 0,005$ nm. Il est également facile d'observer que les clusters sont arrangés périodiquement le long d'une direction (figure IV.17). Néanmoins, sur la figure IV.18, nous pouvons observer que cette périodicité est parfois brisée par une symétrie horizontale (en considérant la direction verticale périodique). Si on regarde le long d'une direction perpendiculaire à la direction périodique, le pavage des parallélogrammes apparaît en zigzag (figures IV.17 et IV.18). C'est la caractéristique principale de cette phase approximante. Finalement, la construction de ce pavage nécessite deux tuiles (un parallélogramme et un losange) dont les angles sont proches de multiples de $\pi/5$ (figure IV.19).

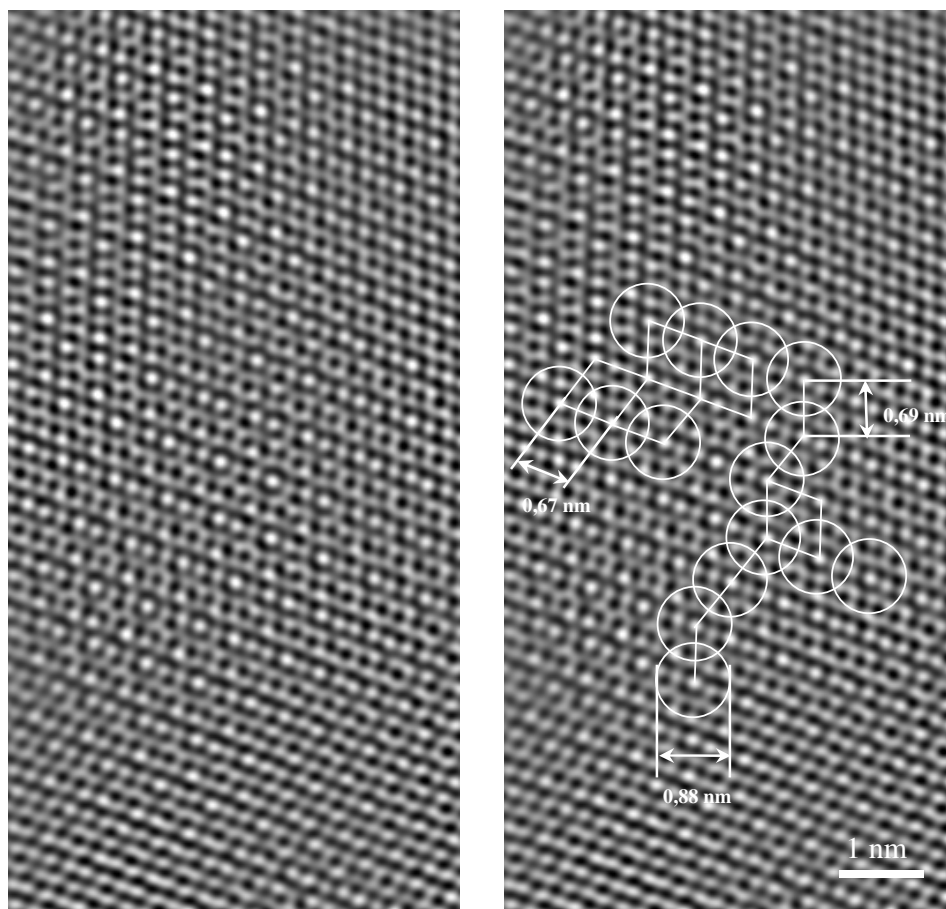


Figure IV.17 : A gauche, image haute résolution selon l'axe de zone [092] de la phase approximante. A droite, la même image où les clusters sont entourés par des cercles afin de permettre d'observer leur arrangement périodique. On remarquera que l'arrangement des clusters apparaît en zigzag perpendiculairement à la direction périodique.

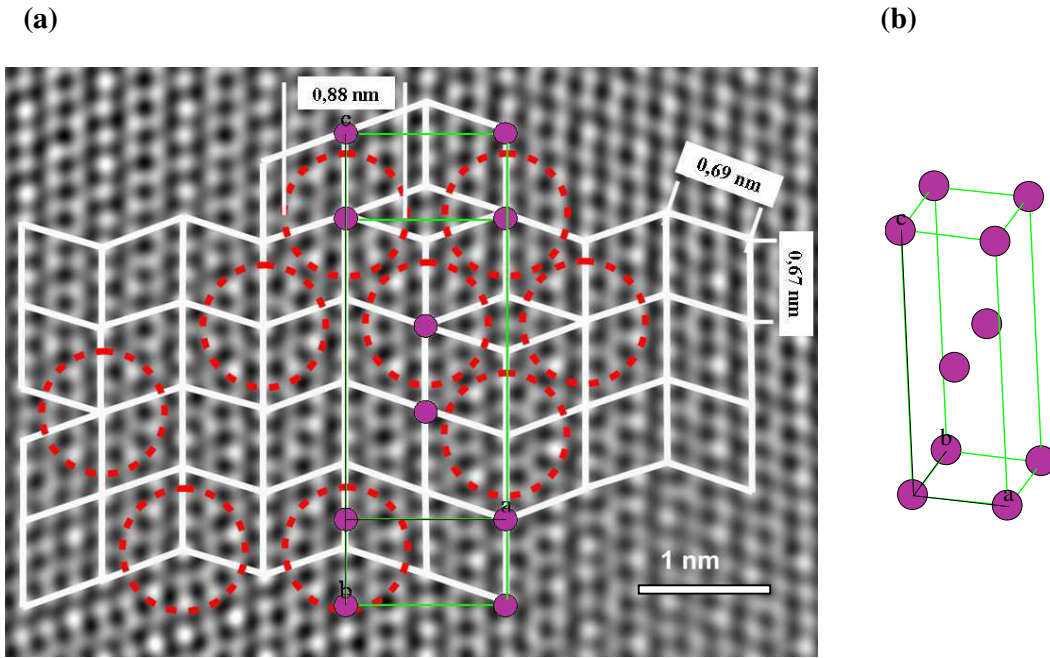


Figure IV.18 : (a) Image haute résolution selon l'axe de zone [092] de la phase approximante O_i . La distance entre chaque cluster (représenté par un cercle en pointillés) est d'environ 0,67 nm le long d'une ligne, elle est de 0,69 nm entre chaque ligne. La périodicité des clusters est parfois brisée par une symétrie horizontale. La maille cristalline orthorhombique base B centrée est superposée à l'image. (b) Modélisation de la maille orthorhombique base B centrée de la phase approximante O_i . Les paramètres de maille sont : $a = 11,66 \text{ \AA}$; $b = 11,95 \text{ \AA}$; $c = 34,4 \text{ \AA}$.

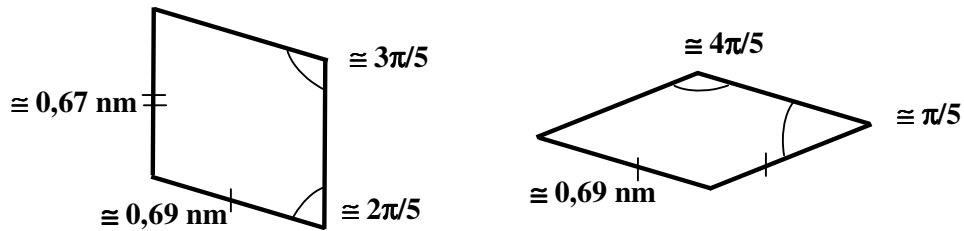


Figure IV.19 : Les deux tuiles élémentaires permettant de réaliser le pavage de la phase approximante O_i -AlCuFe.

Conclusion

Des matériaux composites constitués d'un mélange de phases Al + *i*-AlCuFeB + ω -Al₇Cu₂Fe ont pu être observés au microscope électronique en transmission. La technique de préparation des lames minces a permis d'obtenir des échantillons représentatifs des composites massifs mais a introduit l'amorphisation des bords des particules AlCuFeB. Il n'a donc pas été possible de différencier la couche d'oxydation qui résulte du prétraitement de celle issue de la préparation de la lame. En revanche, chaque phase a pu être identifiée séparément mais la séquence de phases Al/ox/ ω /*i* attendue n'a jamais été observée. Cependant, des phases non détectées par diffraction des rayons X ont été caractérisées. Parmi ces phases, nous avons découvert une phase orthorhombique base B centrée qui se révèle être une nouvelle phase approximante (*Oi*-AlCuFe) de la phase icosaédrique AlCuFe. Il s'agit d'une phase qui à notre connaissance est décrite ici pour la première fois.

Nous avons amorcée une étude par microscopie électronique à haute résolution de la phase *Oi*-AlCuFe. Les images obtenues suivant un de ses axes pseudo-5 ont permis de comprendre l'arrangement atomique de cette phase. Cependant, il serait nécessaire d'observer cette phase suivant ses autres axes pseudo-5 afin de pouvoir modéliser l'arrangement des atomes dans les trois dimensions.

Références bibliographiques

- [Bon-2003] G. Bonhomme, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (2003).
- [Bri-2004] V. Brien, V. Khare, F. Herbst, P. Weisbecker, J.B. Ledeuil, M.C. de Weerd, F. Machizaud et J.M. Dubois, *J. Mat. Res.* **19**, 2974, (2004)
- [Hua-1997] S. Y. Huang, et J. E. Shield, *Phil. Mag. B* **75**, 157, (1997)
- [Jei-1969] W. Jeitschko, *Acta Cryst.* **25**, 163, (1969).
- [Kan-1992] S.S. Kang et J.M. Dubois, *Phil. Mag. A* **66**, 151, (1992).
- [Qui-1996] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, D. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière et Y. Calvayrac, *J. Phys. : Condens. Matter.* **8**, 24887, (1996).
- [She-1984] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951, (1984).
- [Shi-1997] J. E. Shield, J. A. Campbell, et D. J. Sordelet, *J Mat. Sci. Lett.* **16**, 2019, (1997)
- [Sor-1996] D. J. Sordelet, T. A. Bloomer, M. J. Kramer, et O. Unal, *J Mat. Sci. Lett.* **15**, 935, (1996)
- [Tsa-1987] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 1403, (1987).
- [Wil-1996] D.B. Williams et C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 4 volumes, Plenum Press, New York, (1996).

Chapitre IV.

Propriétés des matériaux composites Al/AlCuFeB

Introduction.....	109
1. Comportement mécanique des composites	109
Introduction.....	109
1.1 Préparation des éprouvettes.....	109
1.2. Principe et dispositif expérimental	110
1.3. Résultats et discussion	111
1.3.a Résultats	111
1.3.b Influence du taux de particules.....	111
1.3.c Influence de la nature des phases	115
1.3.d Fractographie	118
Conclusion	119
2. Comportement en frottement des composites	121
Introduction.....	121
2.1. Généralités sur le frottement sec	121
2.2. Principe et dispositif expérimental	122
2.3. Résultats et discussion	123
2.3.a Préparation des échantillons.....	123
2.3.b Pression de contact maximale	123
2.3.c Influence du taux de particules	125
2.3.d Influence de la nature des phases	130
2.3.e Influence de la nature du frotteur	130
2.3.f Comparaison des composites massifs avec les revêtements composites	131
Conclusion	132
Références bibliographiques	134

Introduction

Ce chapitre présente deux études complémentaires. La première étude s'intéresse aux propriétés mécaniques des composites et nous présentons des résultats de tests de compression permettant d'évaluer l'aptitude de nos échantillons à résister aux fortes déformations. La seconde étude s'intéresse à leur comportement en frottement. Dans les deux cas, les propriétés mécaniques et de frottement sont corrélées aux taux de particules incorporées et à la nature des phases constituant les particules. Ces études sont préliminaires, dans le sens où chacune de ces deux parties pourrait être développée en une thèse, et nous n'avons pas la prétention de présenter un travail exhaustif. L'objectif ici est d'évaluer le potentiel de ces intermétalliques comme particules de renforcement dans une matrice Al.

1. Comportement mécanique des composites

Introduction

Le pouvoir de renforcement d'une matrice par des particules peut être évalué par l'aptitude des composites à résister à la déformation lorsqu'ils sont sollicités en compression. Nous avons étudié l'influence du taux de particules AlCuFeB incorporées, des phases qui constituent ces particules et de l'interface matrice/particules.

1.1 Préparation des éprouvettes

Nous avons élaboré plusieurs composites Al/(AlCuFeB)_p en faisant varier la fraction volumique des particules AlCuFeB sans aucun traitement thermique préalable. Les particules brutes d'atomisation, constituées uniquement des phases *i* et β , ont donc été mélangées directement à l'aluminium pur. Tous les échantillons ont été frittés dans des conditions identiques : température de frittage de 500 °C pendant 3 h 30. Après frittage, les phases identifiées par DRX sont l'Al et ω -Al₇Cu₂Fe. En utilisant les résultats développés dans le chapitre II, nous avons aussi effectué pour certains composites différents prétraitements d'oxydation des poudres AlCuFeB, afin de contrôler la formation de la phase ω -Al₇Cu₂Fe lors du frittage. Les conditions d'élaboration des échantillons étudiés sont listées dans le tableau IV.1.

Les essais de compression nécessitent de réaliser des éprouvettes parallélépipédiques (3x3x10 mm³) usinées à partir des massifs frittés. Deux ou trois éprouvettes ont été réalisées pour chaque composition. La grande fragilité des composites a rendu impossible la réalisation d'éprouvettes contenant un taux de particules supérieur à 45 % vol. Les compositions étudiées correspondent à des taux volumique de particules de 0, 15, 30, et 45 %.

Echantillon N°	% vol. AlCuFeB	prétraitements d'oxydation	DRX avant frittage	DRX après frittage
0	0	-	Al	Al
1	15	-	Al + <i>i</i> + β	Al + ω
2	15	10h	Al + <i>i</i>	Al + <i>i</i> + ω
3	15	100h	Al + <i>i</i>	Al + <i>i</i>
4	30	-	Al + <i>i</i> + β	Al + ω
5	30	75h	Al + <i>i</i>	Al + <i>i</i> + ω
6	45	-	Al + <i>i</i> + β	Al + ω

Tableau IV.1 : Composites élaborés en vue de l'étude de leurs propriétés mécaniques en compression et phases détectées par diffraction des rayons X.

1.2. Principe et dispositif expérimental

Les propriétés de compression ont été mesurées à l'aide d'une machine INSTRON Model 1185 couplée à un système d'acquisition des données de la cellule de force et des capteurs de déplacement. Les éprouvettes sont placées entre deux mors en SiC, placés eux-mêmes entre les pistons de compression dont l'un est fixe et l'autre se déplace vers le bas. Les éprouvettes ont été déformées selon l'axe longitudinal en imposant une vitesse de déplacement constante au piston de compression. La vitesse de piston choisie était de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ soit une vitesse de déformation constante : $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Au cours de l'essai, on suit l'évolution de la charge \mathbf{F} (nous utilisons la valeur absolue car elle est négative par convention) en fonction du déplacement \mathbf{d} du piston. On définit alors des variables conventionnelles (ou nominales) qui sont définies à partir de l'état initial de l'éprouvette afin de déterminer un couple équivalent Contrainte-Déformation (conventionnelles) $(\sigma-\varepsilon)$. Ces variables sont :

- Longueur instantanée de l'éprouvette (mm) : $L = L_0 - \mathbf{d}$ où L_0 est la longueur initiale de l'éprouvette (mm) et \mathbf{d} le déplacement du piston (mm).
- Contrainte conventionnelle σ (MPa) (notée aussi R) : $\sigma = \mathbf{F}/S_0$ où S_0 est la section initiale (mm^2) et \mathbf{F} la charge (N).
- Déformation conventionnelle ε . Elle est évidemment négative et nous utilisons la valeur absolue : $|\varepsilon| = (L_0-L)/L_0$

Une courbe conventionnelle $(\sigma-\varepsilon)$ obtenue lors d'un essai de compression permet de dégager les grandeurs caractéristiques de résistance (limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$, contrainte maximale σ_{\max}) et de ductilité (déformation à la rupture ε_r , module de ténacité MT) d'un matériau. Un exemple typique est présenté figure IV.1.

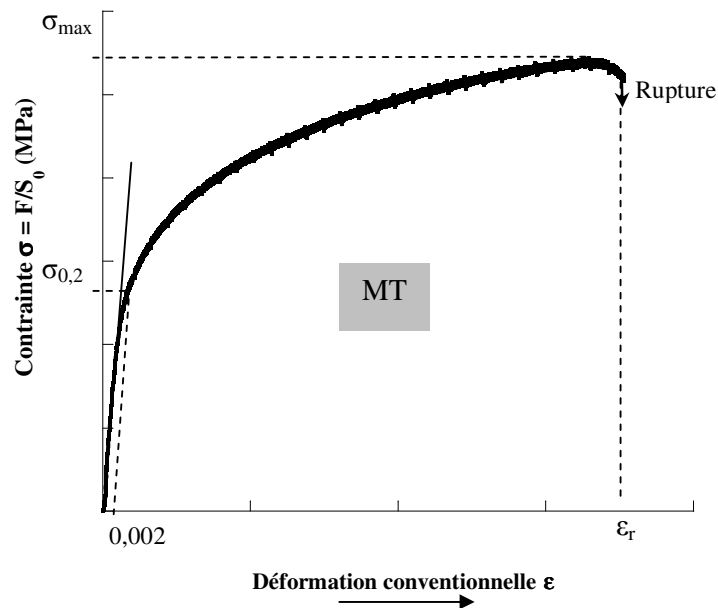


Figure IV.1 : Courbe conventionnelle $(\sigma-\varepsilon)$ représentative des composites étudiés.
 $\sigma_{0,2}$: Limite d'élasticité à 0,2 % de déformation, σ_{\max} : Résistance à la compression maximale, ε_r : Déformation à la rupture, MT : Module de ténacité = aire sous la courbe jusqu'au point de rupture.

Habituellement, la limite apparente d'élasticité est définie comme la valeur de la contrainte à partir de laquelle la déformation devient irréversible. Dans le cas de nos essais, les courbes ne présentent pas de décrochement permettant de séparer avec précision les domaines d'élasticité et de déformation permanente. On considère donc une limite conventionnelle d'élasticité correspondant à la contrainte nécessaire pour obtenir une déformation de 0,2 % ($\sigma_{0,2}$).

Après avoir dépassé la limite d'élasticité (apparente), la résistance continue d'augmenter jusqu'à un maximum (σ_{max}). C'est l'effet du durcissement par écrouissage dû au mouvement des dislocations. La déformation est à ce stade permanente.

La déformation à la rupture ε_r donne une indication sur la capacité d'un matériau à se déformer. Le module de ténacité MT définit l'énergie nécessaire par unité de volume ($J.m^{-3}$) pour atteindre la rupture du matériau. Sa valeur est calculée en intégrant chaque courbe conventionnelle (σ - ε) de $\varepsilon = 0$ à $\varepsilon = \varepsilon_r$.

1.3. Résultats et discussion

1.3.a Résultats

Pour plus de clarté, les valeurs moyennes de σ_{max} , $\sigma_{0,2}$, ε_r et du module de ténacité MT sont reportées dans le tableau IV.2. Les valeurs des duretés de chaque échantillon mesurées à l'aide de l'essai Brinell sont également indiquées. L'essai Brinell consiste à laisser pénétrer quelques secondes une bille en acier (diamètre 2,5 mm) sous une charge de 62,5 daN. L'empreinte obtenue après décharge est liée à la dureté du matériau. Chaque valeur indiquée correspond à la moyenne de dix mesures.

Eprouvette N°	Résistance maximale σ_{max} (MPa)	Limite d'élasticité conventionnelle $\sigma_{0,2}$ (MPa) $\pm 10 \%$	Augmentation de $\sigma_{0,2}$ par rapport à la matrice $\Delta\sigma_{0,2}$ (MPa / %)	Déformation à la rupture ε_r (%) $\pm 10 \%$	Module de ténacité MT (MJ.m ⁻³) $\pm 10 \%$	Dureté (HB)
0	-	104	-	-	-	41 ± 2
1	373 ± 5 %	159	55 MPa / 53 %	17	51,1	67 ± 3
2*	270 ± 10 %	127	23 MPa / 22 %	17,5	39,8	50 ± 3
3**	133 ± 10 %	72	-30 MPa / -31 %	4,7	5,2	40 ± 2
4	383 ± 8 %	251	147 MPa / 141 %	7,2	26,1	100 ± 5
5*	395 ± 10 %	183	79 MPa / 76 %	6,6	21,9	70 ± 4
6	477 ± 10 %	405	301 MPa / 289 %	1,3	4,4	184 ± 18

Tableau IV.2 : Propriétés mécaniques des matériaux listés dans le tableau IV.1. Les valeurs indiquées correspondent à la moyenne des valeurs issues d'au moins deux essais.

*Composites contenant des particules constituées en partie ou **entièrement de phase *i*.

1.3.b Influence du taux de particules

L'évolution du comportement en compression des composites en fonction du taux de particules est représentée sur la figure IV.2. L'allure générale des courbes (σ - ε) démontre des comportements mécaniques similaires pour les composites et met en évidence un renforcement par rapport à l'aluminium dès 15 % vol. de particules. La limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ passe de 159 MPa à 405 MPa pour des taux de particules allant de 15 à 45 % volumique, représentant un accroissement variant de 53 % à 289 % par rapport à la matrice.

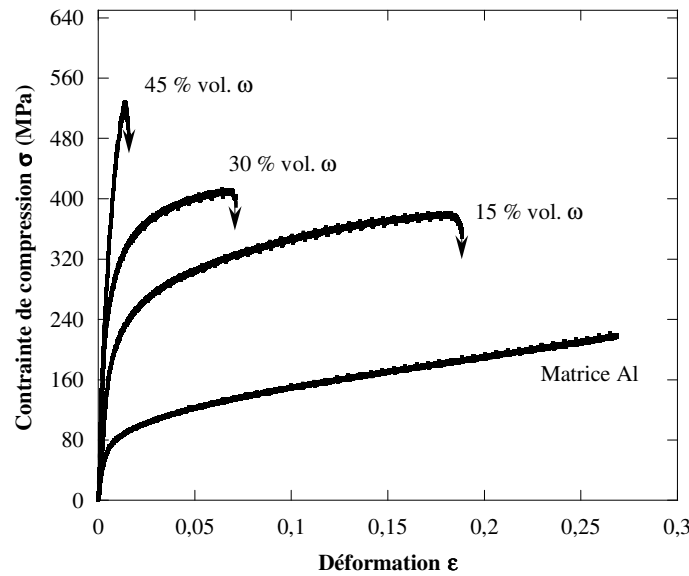


Figure IV.2 : Courbes conventionnelles contrainte-déformation en fonction du taux de particules AlCuFeB constituées d'une phase isostructurale à ω -Al₇Cu₂Fe.

A titre de comparaison, Schurack *et al.* [Sch-2003] ont élaboré des composites extrudés contenant des taux de particules AlCuFe de 40, 50 et 60 % vol. et obtiennent des valeurs de $\sigma_{0,2}$ plus faibles : 167, 284 et 394 MPa respectivement. Cependant, ils soulignent une diminution importante de la déformation lorsque le taux de particules augmente [Sch-2003]. C'est également ce que nous observons, par exemple sur la figure IV.3. Avec seulement 1,3 % de déformation, la composition Al/(45 % vol. AlCuFeB)_p a une dureté élevée mais n'est pas ductile. La déformation à la rupture la plus élevée (17 %) est obtenue pour un taux volumique de 15 %.

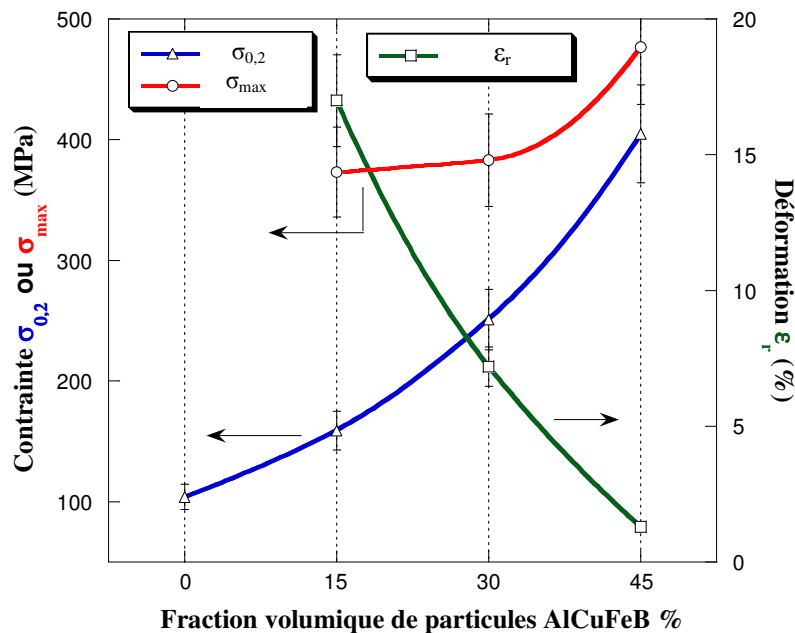


Figure IV.3 : Evolution de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$, de la contrainte maximale σ_{max} et de la déformation à la rupture ϵ_r en fonction du taux de particules.

Plusieurs auteurs [Fle-2001] ont établi une corrélation directe entre la microdureté Vickers (Hv) de la matrice et la limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ d'un composite. Ils ont montré qu'il existe une relation linéaire entre ces deux variables pour des taux de particules de 5 à 20 % volumique : $(\sigma_{0,2})_{\text{composite}} = 4,65.(Hv)_{\text{matrice}}$. Ainsi, l'amélioration des propriétés n'est pas seulement causée par l'ajout de particules mais est aussi la conséquence des modifications structurales de la matrice qui se produisent pendant l'élaboration : durcissement par solution solide résultant de la dissolution des petites particules, précipitation de phase ω et dispersion de la phase icosaédrique. Tsai *et al.* [Tsa-1993] ont attribué l'évolution de la dureté du composite à la distance moyenne d de séparation des particules de rayon moyen r comme : $d = 4/3.r.(1-f)/f$ où f est la fraction volumique de phase icosaédrique AlCuFe.

Si on considère la dureté globale (HB) des composites que nous étudions, il existe aussi une relation linéaire entre HB et σ_{max} d'une part et HB et $\sigma_{0,2}$ d'autre part (figure IV.4). Les valeurs moyennes de dureté (tableau IV.2) donnent des corrélations linéaires telles que :

$$(\sigma_{0,2})_{\text{composite}} = 2,15.(HB)_{\text{composite}} + 21 \quad (\text{MPa})^*$$

$$(\sigma_{\text{max}})_{\text{composite}} = 0,93.(HB)_{\text{composite}} + 303 \quad (\text{MPa})^{**}$$

Comme nous l'avons déjà écrit, la ductilité diminue pour des taux de particules croissants. En reportant les valeurs du module de ténacité MT et de déformation à la rupture ϵ_r (figure IV. 5) en fonction de la fraction volumique f_v (% vol.) de particules, il est possible d'établir une loi de mélange pour chaque variable :

$$(\epsilon_r)_{\text{composite}} = 24 - \frac{1}{2} f_v \quad (\%)^{**}$$

$$(\text{MT})_{\text{composite}} = 74 - \frac{3}{2} f_v \quad (\text{MJ.m}^{-3})^{**}$$

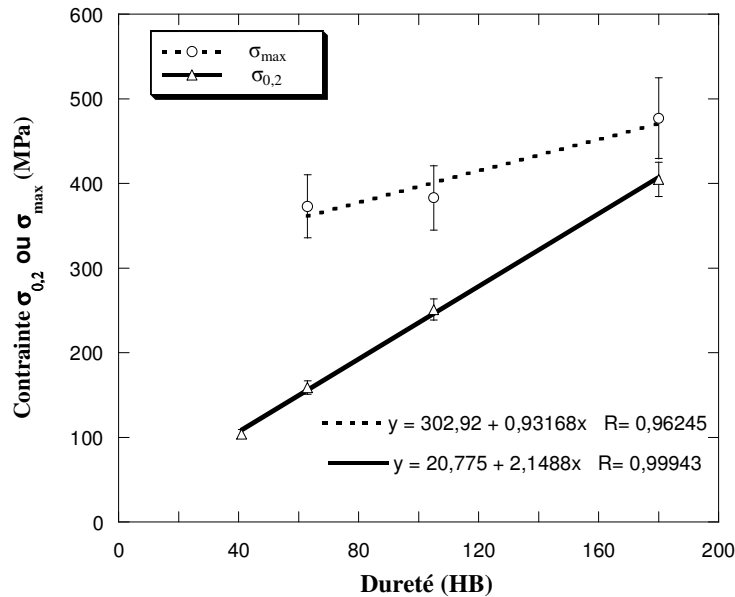


Figure IV.4 : Evolution de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ et de la contrainte maximale σ_{max} en fonction de la dureté Brinell des échantillons.

*Relation valide pour un taux de particules allant jusqu'à 45 % volumique.

**Relation valide pour un taux de particules de 15 à 45 % volumique.

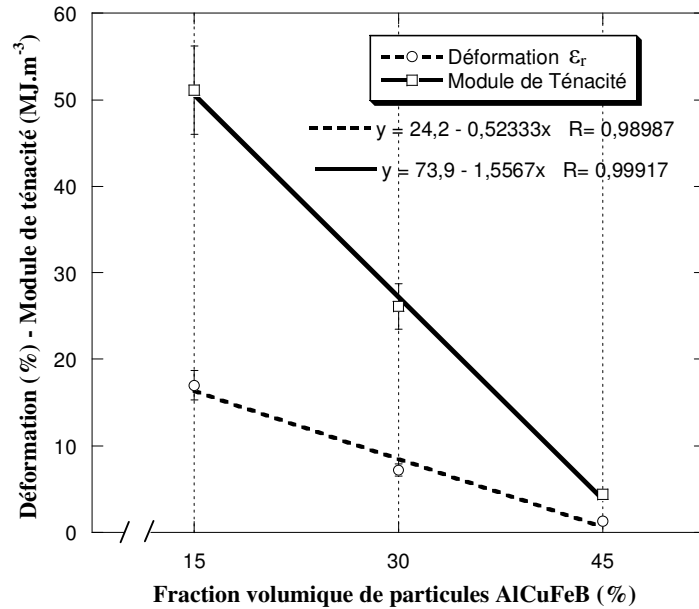


Figure IV.5 : Evolution de la déformation à la rupture ϵ_r et du module de ténacité MT en fonction du taux de particules.

Au cours de ces vingt dernières années, de nombreuses investigations ont été menées pour mettre en évidence les mécanismes de renforcement des matériaux composites à matrice métallique renforcés par des céramiques. Comme déjà introduit dans le chapitre II, ces études permettent d'établir que les propriétés mécaniques, en particulier les propriétés d'élasticité, dépendent du choix de la matrice, de la nature et du taux de dispersant (SiC, Al₂O₃), de sa répartition dans la matrice et des traitements thermiques effectués sur le composite. Il en ressort que l'amélioration des propriétés mécaniques des composites repose sur trois mécanismes principaux qui dépendent de la fraction volumique, de la taille et des propriétés intrinsèques des particules.

- Le mécanisme principal est lié à l'augmentation de la densité de dislocations et à la réduction de la taille de grain causée par la différence de coefficient de dilatation thermique entre la matrice et les renforts. Ce phénomène a été étudié en particulier par Arsenault *et al.* [Ars-1986, 1991] dans le cas d'une matrice (Al ou alliages d'Al) renforcée par des particules SiC. Ces travaux montrent que la densité de dislocations dans la matrice augmente lorsque la taille des particules incorporées est réduite (à fraction volumique constante). Elle augmente également avec la fraction volumique de particules (jusqu'à 25 % vol.) [Ars-1986, 1991]. A titre d'exemple, pour une matrice d'aluminium (Al série 1100) renforcée par 20 % vol. de particules SiC, l'augmentation de la limite d'élasticité $\Delta\sigma_{0,2}$ par rapport à la matrice passe de 26 à 153 MPa lorsqu'on diminue la taille des particules de 250 à 0.5 μm [Ars-1991].

- Le second mécanisme est dû aux différences de propriétés d'élasticité entre la matrice et les particules. Lorsque la charge est appliquée sur le composite et que la matrice se déforme plastiquement, des dislocations géométriquement nécessaires sont générées dans une zone interfaciale matrice/particules afin de compenser l'incompatibilité de déformation entre la matrice et les particules de renfort [Mey-1984].

- Enfin, la troisième contribution correspond au transfert de charge de la matrice vers les particules de renfort. Elle peut être déterminée à partir d'un modèle initialement développé par Cox (shear lag model) [Cox-1952] puis modifié par Nardone *et al.* [Nar-1986].

Récemment, Tang *et al.* [Tan-2004] ont étudié les propriétés mécaniques de composites Al/(AlCuFe)p élaborés par VHP (Vacuum Hot Pressing), constitués des phases Al et ω -Al₇Cu₂Fe. Leur travaux montrent que $\Delta\sigma_{0,2}$ peut être calculée à partir des propriétés intrinsèques de la matrice et des particules de renfort et s'écrit comme une simple addition des contributions des trois mécanismes de renforcement mentionnés ci-dessus. Les valeurs expérimentales de $\Delta\sigma_{0,2}$, obtenues pour des taux de particules AlCuFe compris entre 15 et 30 % vol., sont très proches des prédictions de ce modèle (figure IV.6).

Les valeurs expérimentales obtenues pour nos composites sont également reportées sur la figure IV.6. A fraction volumique constante, les valeurs de $\Delta\sigma_{0,2}$ sont légèrement supérieures alors que la taille de nos particules est supérieure (< 25 μm dans notre cas au lieu de < 10 μm). Il est difficile de dire si ces différences sont liées à un effet de bore [Kan-1992] ou bien à d'autres effets liés aux différentes méthodes d'élaboration utilisés [Sch-2003].

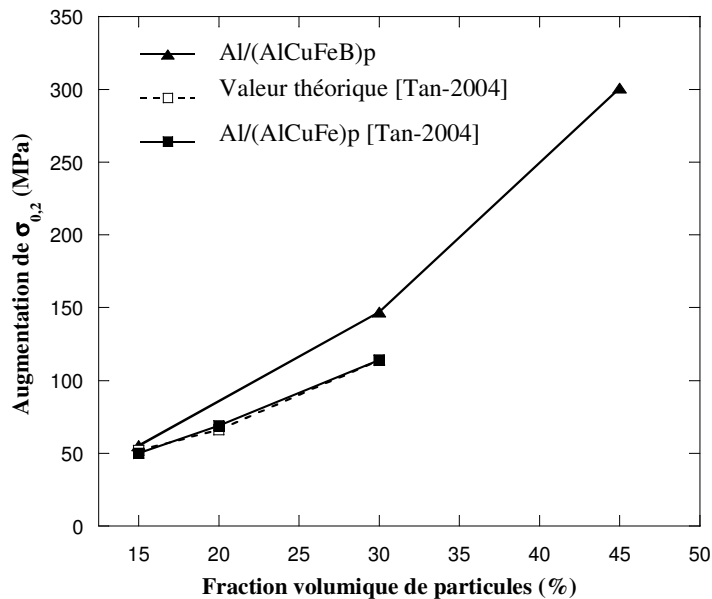


Figure IV.6: Augmentation de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ en fonction du taux de particules et comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques calculées par Tang *et al.* [Tan-2004].

1.3.c Influence de la nature des phases

La figure IV.7 présente les courbes conventionnelles de compression (σ - ε) obtenues pour des composites contenant 15 % vol. de particules AlCuFeB de natures différentes, c'est-à-dire ayant subi des pré-traitements différents. Lorsque la phase icosaédrique est préservée, les caractéristiques mécaniques sont détériorées. Par exemple, la valeur de $\Delta\sigma_{0,2}$ passe de 55 Mpa pour des composites contenant les phases (Al + ω) à -30 MPa pour des composites contenant les phases (Al + i).

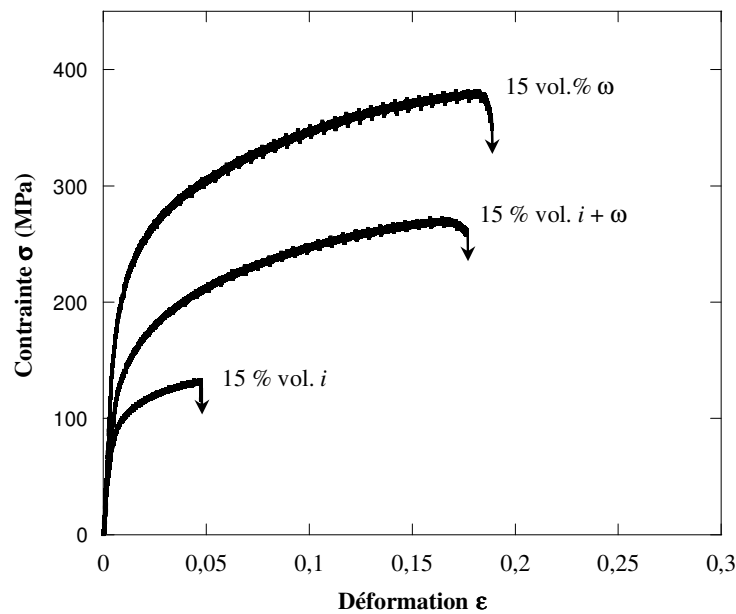


Figure IV.7 : Courbes contrainte-déformation conventionnelles en fonction de la nature des phases qui constituent les particules AlCuFeB pour un taux volumique de 15 %.

Les propriétés mécaniques de la phase icosaédrique étant supérieures à celles de la phase ω , il est probable que la dégradation des propriétés des composites (Al + i) soit davantage liée à une fragilisation de l'interface Al/particules liée à la présence de l'oxyde de surface formé lors du prétraitement d'oxydation nécessaire pour limiter la diffusion de l'aluminium. Plus la durée d'oxydation augmente, plus les propriétés de ductilité et de résistance des composites sont affectées (figure IV.8). Il en résulte que pour des temps d'oxydation longs (100 h), la couche d'oxydation est plus néfaste que le bénéfice apporté par les propriétés intrinsèques de la phase icosaédrique. Pour des temps de traitement plus courts (10 h), la présence de la phase ω à la périphérie des particules (voir chapitre II) annihile légèrement cet effet de fragilisation d'interface mais ne permet pas d'atteindre le pouvoir de renforcement obtenu sans traitement thermique préalable des particules AlCuFeB.

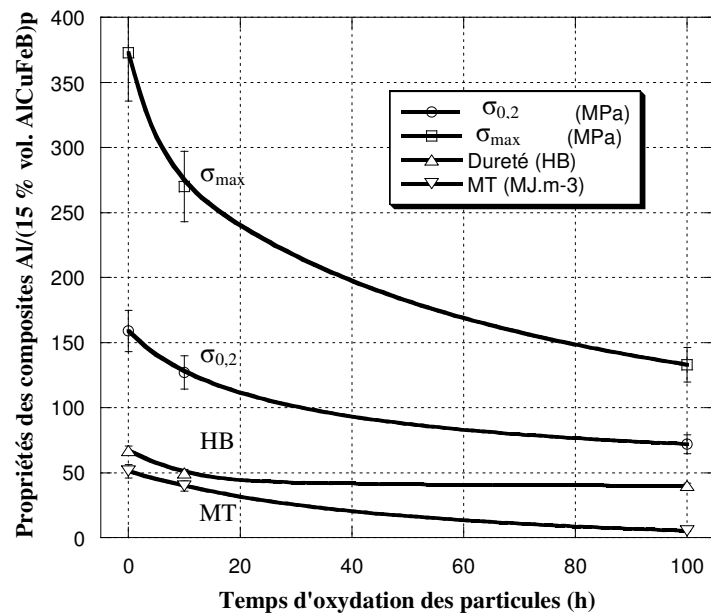


Figure IV.8 : Evolution de la limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$, de la contrainte maximale σ_{max} , de la déformation à la rupture ϵ_r et du module de ténacité MT en fonction du temps d'oxydation des particules AlCuFeB des composites Al/(15 % vol.)p.

La fragilité de l'interface causée par la présence de l'oxyde est donc le facteur qui limite le renforcement de la matrice aluminium. Quelle que soit la composition (15 ou 30 % vol.), les propriétés de résistance et de ductilité sont affectées lorsque les particules ont été prétraitées. Que les particules soient biphasées $\omega + i$ ou monophasées i , les propriétés de compression ne sont jamais améliorées comparées à celles obtenues avec les composites de composition identique mais constitués uniquement des phases (Al + ω). C'est ce que le tableau IV.3 permet de clarifier.

% vol. AlCuFeB	DRX après frittage	Résistance maximale σ_{\max} (MPa)	Limite d'élasticité conventionnelle $\sigma_{0,2}$ (MPa) $\pm 10 \%$	Déformation à la rupture ϵ_r (%) $\pm 10 \%$	Module de ténacité MT (MJ.m ⁻³) $\pm 10 \%$	Dureté (HB)
15	Al + ω	373 \pm 5 %	159	17	51,1	67 \pm 3
15	Al + i + ω	270 \pm 10 %	127	17,5	39,8	50 \pm 3
15	Al + i	133 \pm 10 %	72	4,7	5,2	40 \pm 2
30	Al + ω	383 \pm 8 %	251	7,2	26,1	100 \pm 5
30	Al + i + ω	395 \pm 10 %	183	6,6	21,9	70 \pm 4

Tableau IV.3 : Propriétés mécaniques des matériaux composites selon le taux de particules et la nature des phases. Les valeurs indiquées correspondent à la moyenne des valeurs issues d'au moins deux essais.

1.3.d Fractographie

La fractographie consiste à regarder à l'échelle microscopique ou macroscopique la surface d'un matériau après rupture (faciès de rupture). Cette méthode est souvent utilisée pour préciser les causes et les mécanismes de rupture mis en jeu. Dans le cas des matériaux métalliques, plusieurs types de ruptures sont possibles. Les faciès de rupture des matériaux sont comparés à des faciès types (obtenus en traction) pour définir les mécanismes élémentaires de rupture : fragile, ductile ou semi-fragile principalement.

Nous avons observé par MEB les faciès des composites, après tous les essais de compression, avec comme objectif d'observer les différences morphologiques au niveau de la cassure en fonction de la présence de la phase *i*, c'est-à-dire pour une interface matrice/particules plus ou moins oxydée. Les surfaces de rupture des matériaux composites sont difficilement comparables aux faciès types issus d'essais de traction car les déformations engendrées par ces deux méthodes de caractérisation sont différentes. En revanche, nous pouvons tout de même apporter des réponses quant au mode de rupture des composites face à la déformation. Deux cas représentatifs sont présentés à la figure IV.11. L'un est représentatif des composites ne contenant que la phase ω et l'autre est représentatif des composites où la phase *i* est présente.

Il suffit de regarder les images MEB (figure IV.11) pour qu'au premier coup d'œil les faciès de rupture apparaissent différents, en particulier la morphologie des renforts. Lorsque aucun traitement n'a été effectué sur les particules AlCuFeB, les particules sont cassées mais aucune décohésion avec la matrice n'apparaît. Il existe donc un mécanisme de rupture mixte combinant les effets de la matrice et des particules où deux modes de rupture co-existent : ductile et fragile.

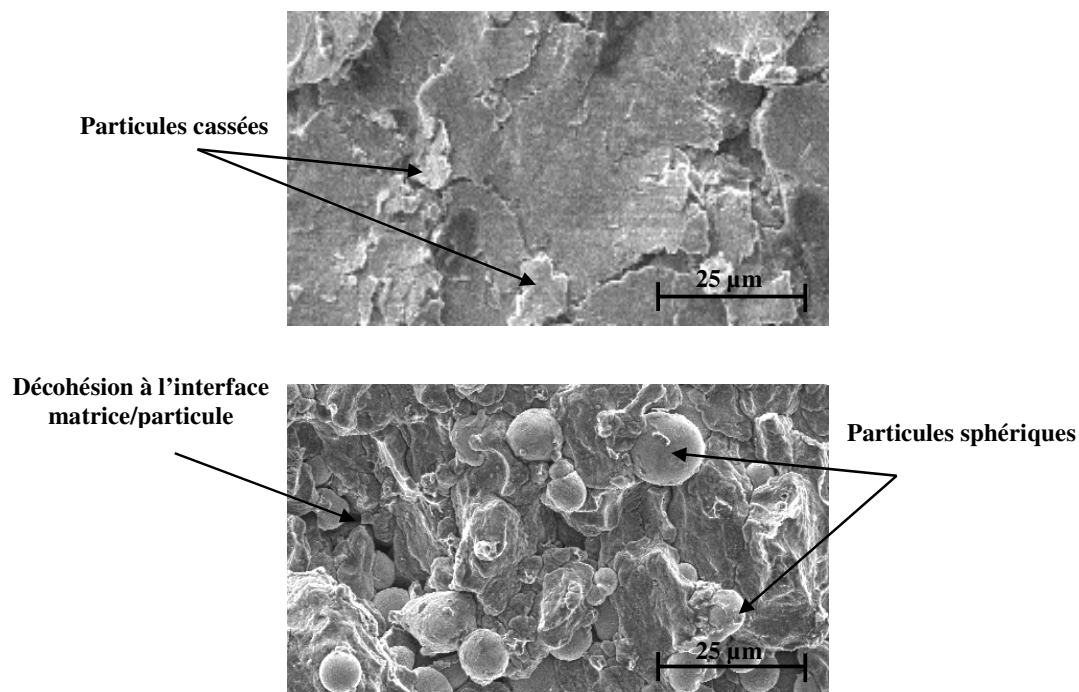


Figure IV.11 : En haut, image MEB (électrons secondaires) d'un faciès de rupture typique des composites constitués de phase ω . En bas, typiquement celui obtenu lorsque les composites contiennent des particules constituées totalement ou partiellement de phase *i*.

A l'inverse, quand les particules ont été oxydées, on voit toujours une rupture de type ductile de la matrice mais la forme sphérique des particules, caractéristique des poudres atomisées, est le signe d'un déchaussement facile.

La cohérence de l'interface est évidemment un paramètre influençant l'aptitude des composites à résister à la déformation. Lorsque les matériaux sont sollicités mécaniquement, l'interface oxydée entraîne une décohésion rapide des particules qui se traduit par une rupture précoce des composites, localisée à l'interface matrice/particules.

Conclusion

La présente étude a permis de caractériser le comportement mécanique en compression de matériaux composites Al/(AlCuFeB)_p pour différentes compositions (de 15, 30 et 45 % vol.). Les propriétés mécaniques sont influencées par la fraction volumique de particules et par la cohésion interfaciale matrice/particules. L'incorporation de particules entraîne des propriétés de compression plus élevées tout en conservant une certaine ductilité jusqu'à 30 % vol.

Bien que les matériaux composites Al/(AlCuFeB)_p soient constitués d'aluminium pur comme matrice, les propriétés mécaniques obtenues sont comparables aux alliages d'aluminium à durcissement structural (série 2XXX (Al-Cu), 6XXX (Al-Mg-Si), 7XXX (Al-Zn-Mg)) dont les propriétés maximales ne sont atteintes que lorsqu'ils sont dans un état métallurgique traité thermiquement (TX). La figure IV.12 représente à titre d'exemple les caractéristiques d'alliages d'aluminium comparées à celles de nos matériaux composites. La liste n'est pas exhaustive et les propriétés mécaniques ne figurent que pour situer des ordres de grandeurs. Les valeurs peuvent être différentes selon l'état métallurgique des alliages.

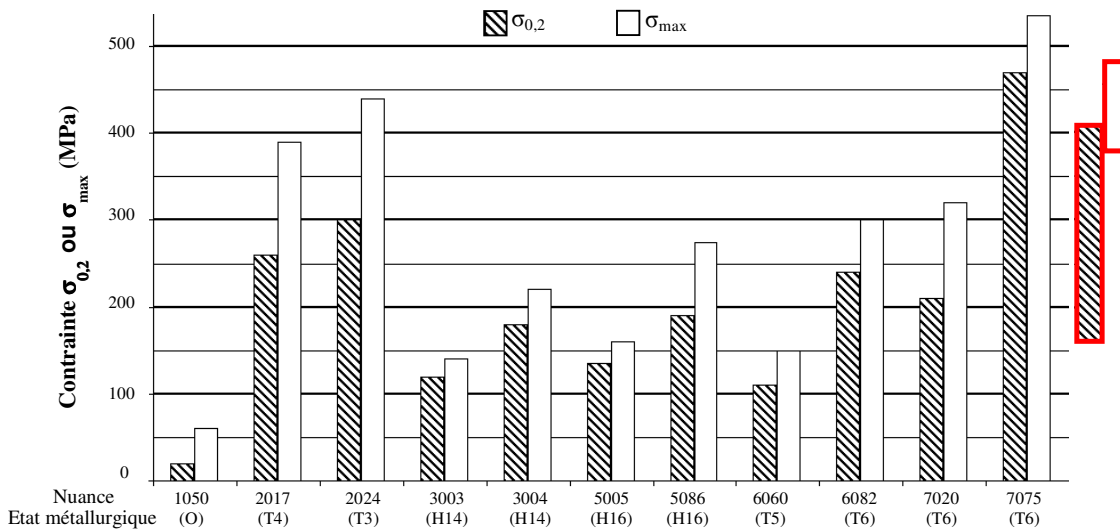


Figure IV.12 : Exemples de caractéristiques mécaniques de certains alliages d'aluminium. Les domaines de propriétés obtenus avec les composites Al/(AlCuFeB)_p sont encadrés en rouge.

O : état recuit, H : état écroui, T : état traité thermiquement

Par comparaison avec la matrice d'aluminium non renforcée, l'augmentation de la limite d'élasticité $\Delta\sigma_{0,2}$ de ces composites est comprise entre **55 et 301 MPa** pour une fraction de particules AlCuFeB allant de 15 à 45 % vol. respectivement et sans traitement thermique ultérieur. A titre d'exemple, pour des composites Al/(SiC ou Al₂O₃)_p, l'augmentation de $\sigma_{0,2}$ varie de **40 à 150 MPa** selon le choix de la matrice, du traitement thermique associé, de la fraction volumique, de la taille et de la nature des particules : environ **90 MPa** pour 1100-Al/(20 % SiC)_p [Ars-1991], **50 MPa** pour 6061-Al/(20 % SiC)_p et **100 MPa** pour 6061-Al/(30 % SiC)_p et **150 MPa** 6061-Al/(40 % SiC)_p [Mcd-1985], **70 MPa** pour 2024-Al/(35 % SiC)_p [Zha-2001], **40 MPa** pour 6061-Al/(22 % Al₂O₃)_p [For-2003], **100 MPa** pour Al/(4 % Al₂O₃)_p dont les particules Al₂O₃ sont de taille nanométrique (50 nm) [Kan-2004].

En revanche, lorsqu'un prétraitement d'oxydation a été effectué sur les particules, le comportement mécanique global est nettement diminué à cause d'une fragilisation à l'interface matrice/particules qui se traduit par un déchaussement rapide des renforts. Pour éviter ce problème, il faut soit trouver des conditions d'élaboration permettant de conserver la phase icosaoédrique sans prétraitement [Tsa-1993], soit utiliser une barrière de diffusion autre que la couche d'oxyde fragile. Par exemple, Fleury *et al.* [Fle-2001] ont utilisé des particules AlCuFe recouvertes d'un dépôt de Ni, permettant de limiter la transformation de phase $i \rightarrow \omega$. Les résultats montrent une légère augmentation de $\sigma_{0,2}$ par rapport au même composite dont les particules n'ont pas été recouvertes de Ni. Une troisième solution, qui est celle retenue par le projet dans lequel s'inscrit cette thèse, consiste en l'élaboration de revêtements composites par projection plasma, permettant d'obtenir une dispersion de particules icosaoédriques dans une matrice Al sans problèmes de transformation de phase ni de fragilisation d'interfaces.

2. Comportement en frottement des composites

Introduction

Cette partie présente des résultats sur le comportement en frottement des matériaux composites Al/(AlCuFeB)_p frittés. Le but est d'apporter des éléments de réponse permettant de cerner les paramètres à privilégier pour le choix d'un matériau composite destiné à l'application envisagée par nos partenaires, à savoir un nouveau matériau de revêtements pour une chemise d'un moteur. L'élaboration des revêtements plasma fait l'objet d'une autre thèse s'inscrivant dans ce projet et les compositions choisies reposent sur les résultats obtenus avec nos composites frittés. Une comparaison du comportement en frottement de nos échantillons massifs et des revêtements sera également commentée.

2.1. Généralités sur le frottement sec

Le frottement dépend d'un ensemble complexe de paramètres comme la géométrie du contact, les propriétés intrinsèques des matériaux (mécaniques, physico-chimiques), les sollicitations mécaniques ou encore la présence d'un troisième corps. La complexité des mécanismes mis en jeu rend difficile d'établir une loi universelle du frottement sec.

La loi d'Amontons établit une relation de proportionnalité entre la force de frottement ou tangentielle F_T et la force normale F_N et dont le rapport définit le coefficient de frottement μ . Lors d'une expérience de frottement, la force de frottement totale peut s'écrire comme la somme de deux composantes $F_T = F_{ad} + F_{lab}$, où F_{ad} est la composante liée à l'adhérence et correspond aux forces de cisaillement nécessaires pour arracher les jonctions créées entre le frotteur et l'échantillon et F_{lab} représente la composante de labourage correspondant à l'effort tangentiel nécessaire au déplacement du volume indenté.

Dans un contact entre le frotteur et l'échantillon, l'aire de contact réelle est la somme de contacts entre aspérités de taille nanométrique et est bien inférieure à l'aire de contact apparente. La force normale F_N ne se répartit que sur les aspérités en contact et non sur l'ensemble de la surface apparente. Localement, la pression de contact est donc bien plus grande que celle que l'on attendrait si la force F_N se répartissait sur l'ensemble de la surface. La surface de contact réelle est directement proportionnelle à la force appliquée : $S_{réelle} = F_N/H$, où H est la dureté du matériau. La force tangentielle est proportionnelle à $S_{réelle}$. Le coefficient de proportionnalité correspond à une force par unité de surface et est noté τ_{ad} car il est lié aux contraintes de cisaillement. Le coefficient de frottement peut donc s'écrire :

$$\mu = \tau_{ad}/H = F_{ad}/H.S_{réelle}$$

C'est à Frank P. Bowden et David Tabor [Bow-1950] que l'on doit cette explication qui permet de comprendre la proportionnalité entre F_T et F_N ainsi que l'indépendance du coefficient de frottement avec la surface apparente de contact.

Dans le cas de nos expériences, en particulier lors d'un contact bille-échantillon, on peut définir deux facteurs de résistance :

- La résistance à la pénétration ou dureté, H , qui est la charge normale par unité de surface réelle de contact : $H = F_N / S_{réelle}$

- La résistance au labourage, P, qui est la pression moyenne s'opposant au mouvement de glissement du frotteur : $P = F_{lab} / S^*$ (S^* est la surface réelle de contact lors du labourage)

Ainsi, il apparaît que le coefficient de frottement μ est généralement inversement proportionnel à la dureté du matériau et indépendant de l'aire apparente de contact :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} = \frac{F_{ad} + F_{lab}}{F_N} = \frac{F_{ad}}{H.S_{réelle}} + \frac{P.S^*}{H.S_{réelle}} = f\left(\frac{1}{H}\right)$$

La relation ci-dessus établit un lien simple entre la dureté et le coefficient de frottement d'un matériau. En réalité, le coefficient de frottement dépend de bien d'autres paramètres et n'a de sens que pour un couple de matériaux en contact. Pour un couple de matériaux donné, il dépend également des conditions d'essais comme la vitesse de glissement, la température, l'humidité relative, etc... Toutefois, il est possible de définir des conditions expérimentales identiques qui permettent la comparaison de matériaux différents mais l'extrapolation des résultats à d'autres situations n'est pas forcément justifiée.

2.2. Principe et dispositif expérimental

Nous avons mesuré les propriétés de frottement à l'aide d'un tribomètre de type pion/disque commercialisé par CSM (figure IV.13). Trois types de frotteurs ont été utilisés : soit une bille d'acier (100Cr6), d'alumine (Al_2O_3) ou de nitrure de silicium (Si_3N_4) avec des diamètres de 6 mm. L'utilisation d'un frotteur en acier permet de comparer le comportement en frottement de nos matériaux composites aux études de frottement des alliages métalliques complexes publiés dans la littérature, utilisant le plus souvent ce type de frotteur. L'utilisation de frotteurs en céramique est par contre plus pertinente pour l'application envisagée, pour laquelle le segment frottant sur la chemise devrait être une céramique. La charge normale (F_N) appliquée sur le frotteur était de 2 N ou 5 N. Le mouvement de frottement était circulaire de rayon 5 mm. Les essais ont été réalisés sans lubrification, à la pression atmosphérique et à température ambiante. L'humidité relative était comprise entre 50 et 60 %.

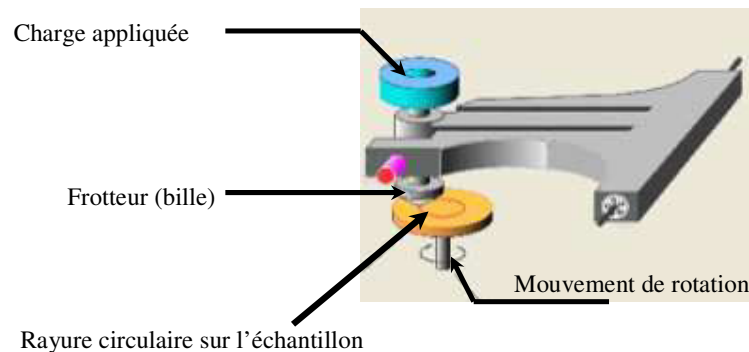


Figure IV.13 : Représentation schématique d'un essai pion/disque. La charge est appliquée perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Avant l'essai de frottement, la surface des échantillons a été polie à l'eau avec du papier abrasif SiC jusqu'au 4000. Ensuite, les échantillons ont été placés dans un bac à ultrasons puis nettoyés à l'éthanol et séchés au séchoir électrique. La surface des échantillons a été nettoyée à l'acétone juste avant les essais. La distance de frottement était de quelques mètres pour tous les essais et la vitesse de frottement de $0,005 \text{ m.s}^{-1}$.

2.3. Résultats et discussion

2.3.a Préparation des échantillons

Nous avons élaborés plusieurs composites frittés Al/(AlCuFeB)_p en faisant varier la fraction volumique des particules AlCuFeB (0, 15, 30, 45 et 60 % vol.). Ces frittés ont été élaborés avec des conditions expérimentales identiques : température de frittage 500 °C pendant 3h30. En utilisant les résultats développés dans le chapitre II, nous avons aussi effectué différents prétraitements d'oxydation sur les poudres AlCuFeB pour empêcher ou favoriser la formation de la phase ω-Al₇Cu₂Fe lors du frittage. Les différents échantillons étudiés sont reportés dans le tableau IV.4.

Par ailleurs, plusieurs échantillons ont été élaborés pour chacune de ces compositions. Nous avons vérifié que le comportement en frottement pour une composition donnée est reproductible d'un échantillon à l'autre.

Composites N°	% Vol. AlCuFeB	prétraitements d'oxydation	DRX avant frittage	DRX après frittage
0	0	-	Al	Al
1	15	Sous vide	Al + <i>i</i>	Al + ω
2	15	10h	Al + <i>i</i>	Al + <i>i</i> + ω
3	15	100h	Al + <i>i</i>	Al + <i>i</i>
4	30	Sous vide	Al + <i>i</i>	Al + ω
5	30	75h	Al + <i>i</i>	Al + <i>i</i> + ω
6	45	Sous vide	Al + <i>i</i>	Al + ω
7	60	Sous vide	Al + <i>i</i>	Al + ω

Tableau IV.4 : Composites élaborés et phases détectées par diffraction des rayons X.

2.3.b Pression de contact maximale

Nous savons que pour l'application industrielle visée, les pressions exercées sur les revêtements des chemises ne dépasseront pas 60-70 MPa. Nous présentons dans cette partie, la démarche permettant d'estimer les pressions de contact pouvant être engendrées lors des essais de frottement bille/composites afin de pouvoir les situer et les comparer aux conditions réelles envisagées. L'estimation des pressions maximales engendrées lors d'un contact similaire à celui des essais tribologiques pion/disque est calculée à partir de la théorie de Hertz pour un contact sans déformation permanente sphère/plan et sans frottement. Pour chaque matériau composite, la pression de contact ou de Hertz (P_{Hertz}) résulte de plusieurs paramètres physiques du couple frotteur-échantillon. La figure IV.14 illustre schématiquement le contact initial bille/composite (sans frottement) et les propriétés nécessaires aux calculs des pressions P_{Hertz} .

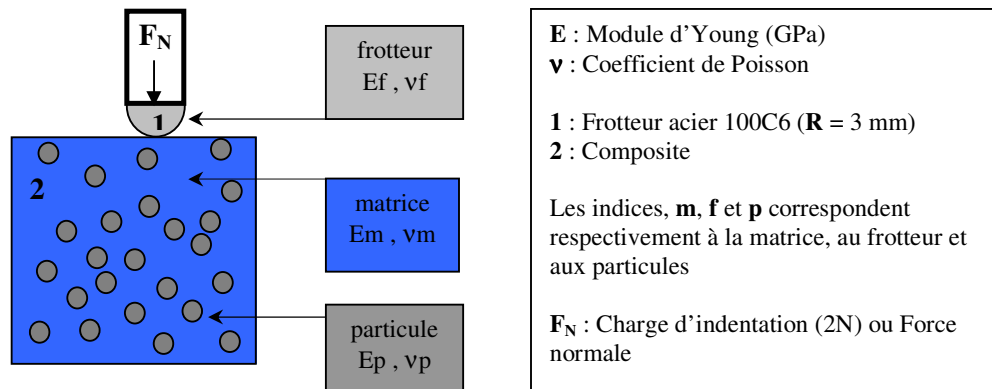


Figure IV.14 : Représentation schématique du contact bille/composite .

La pression de Hertz pour ce type de contact est calculée à partir du rayon de la zone de contact (a) entre la bille et l'échantillon et de la force normale appliquée (F_N).

La relation (1) permet d'obtenir la valeur de P_{Hertz} [Joh-1985] :

$$P_{\text{Hertz}} = \frac{3.F_N}{2.\pi.a^2} \quad (1)$$

Le rayon de contact **a**, correspondant au contact indenteur/matériau indenté, peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$a = \sqrt[3]{\frac{3.F_N.R}{4.E^*}} \quad (2)$$

Cette relation fait intervenir le rayon du frotteur (R), la force normale (F_N) et le module d'Young réduit (E^*). E^* s'écrit suivant la relation (3) :

$$E^* = \left(\underbrace{\frac{1-\nu_1^2}{E_1}}_{\text{Frotteur}} + \underbrace{\frac{1-\nu_2^2}{E_2}}_{\text{Composite}} \right)^{-1} \quad (3)$$

Dans le cas des matériaux composites, les modules d'Young (E_2) sont fonction de l'aluminium et du taux de particules AlCuFeB. Afin de rendre compte de la variation des modules en fonction du taux de particules AlCuFeB, deux lois des mélanges simples peuvent être appliquées (elles sont également applicables pour G : le module de cisaillement). Le module résultant de la loi des mélanges simples "en parallèle" (modèle de "Voigt" [Voi-1889]) a pour expression :

$$E_{2\text{Voigt}} = V_m.E_m + V_p.E_p \quad (4)$$

V_m et V_p étant les fractions volumiques de la matrice et des particules et $V_m + V_p = 1$. Le module résultant de la loi des mélanges simples "en série" (modèle de "Reuss" [Reu-1929]) a pour expression :

$$E_{2\text{Reuss}} = \left(\frac{V_m}{E_m} + \frac{V_p}{E_p} \right)^{-1} \quad (5)$$

A partir de ces expressions, on calcule des pressions maximales comprises entre 520 et 640 MPa selon le taux de particules pour une charge de 2 N et une bille d'acier (100Cr6) de diamètre 6 mm. Nos conditions d'essais sont donc presque 10 fois plus sévères que les conditions d'utilisation potentielle de ces matériaux. Pour diminuer ces pressions de contact lors des essais pion/disque, il faudrait soit diminuer la force normale de trois ordres de grandeurs (ce qui n'est pas possible avec notre dispositif instrumental), soit utiliser un frotteur de forme cylindrique, afin de répartir la force normale sur un contact linéique et donc de réduire les pressions de contact. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à réaliser un frotteur cylindrique satisfaisant. Nos conditions d'essais sont donc plus sévères que les conditions réelles d'utilisation et ne sont pas nécessairement représentatives des conditions

réelles d'utilisation potentielle. En effet, les pressions de contact engendrées lors des essais de frottement correspondent au domaine de déformation plastique des matériaux composites que nous étudions (voir la première partie de ce chapitre). Les déformations permanentes issues du contact bille/composites entraîne rapidement un transfert de matière à l'interface de contact et ne permet plus de mesurer les propriétés de frottement intrinsèques des composites. Néanmoins, cette étude préliminaire permet de constater des différences dans leur comportement aux premiers instants du frottement ce qui rend possible une comparaison directe avec les revêtements composites élaborés par nos partenaires.

2.3.c Influence du taux de particules

Tous les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus avec un frotteur en acier 100Cr6. La figure IV.15 permet de comparer, par rapport à la matrice seule (Al > 99,8 %), l'évolution des coefficients de frottement en fonction de la distance de glissement d'un échantillon de la phase icosaoédrique *i*-AlCuFeB et d'un matériau composite fritté Al/(60 % vol. AlCuFeB)_p. Le comportement en frottement du composite est amélioré par rapport celui de la phase quasicristalline pure dans ces conditions d'essais.

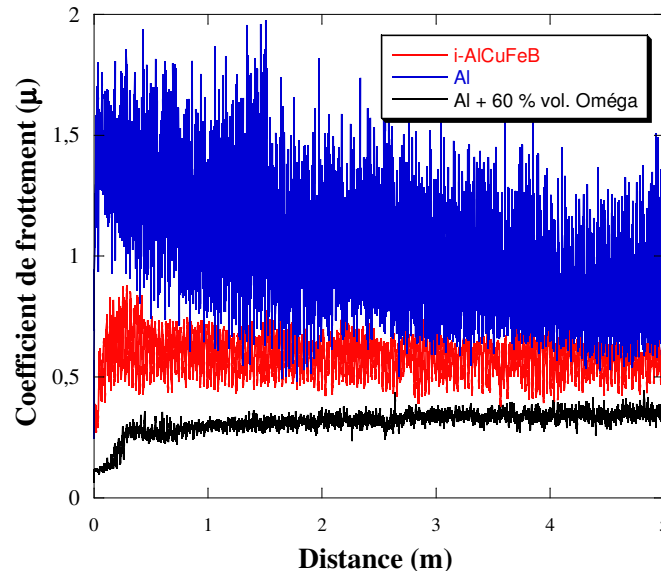


Figure IV.15 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour les échantillons Al et *i*-AlCuFeB par rapport au composite Al/(60 % vol. AlCuFeB)_p. Le frotteur était une bille d'acier 100Cr6 de diamètre 6 mm.

La figure IV.16 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour les composites contenant 15, 30 et 60 % vol. de particules AlCuFeB, ayant subies ou non un prétraitement d'oxydation (Tableau IV.4).

L'évolution du coefficient μ pour chaque échantillon en fonction de la distance de glissement peut être décomposée en deux domaines (figure IV.16a et 16b). Pour des distances de frottement limitées ($< 0,4$ m, figure IV.16a), tous les composites ont un coefficient de frottement plus faible que celui de l'aluminium ($\mu_{Al} > 1$). On observe également que pour les 5 premiers centimètres de glissement, le coefficient de frottement diminue lorsque le taux de particules augmente, c'est-à-dire lorsque la proportion d'aluminium en surface diminue. Puis le coefficient de frottement augmente plus ou moins rapidement en fonction du taux de particules pour atteindre une valeur de 0,5 à 0,6 quelque soit l'échantillon (Fig. IV.16b). Pour

caractériser la distance de glissement au-delà de laquelle le coefficient de frottement retrouve cette valeur commune, nous introduisons un paramètre α défini comme la distance avant le décrochement du coefficient de frottement (Fig. IV16a). On introduit également le travail de la force de frottement, calculé en intégrant chaque courbe, et qui correspond à l'énergie dissipée par frottement pour la distance de glissement considérée.

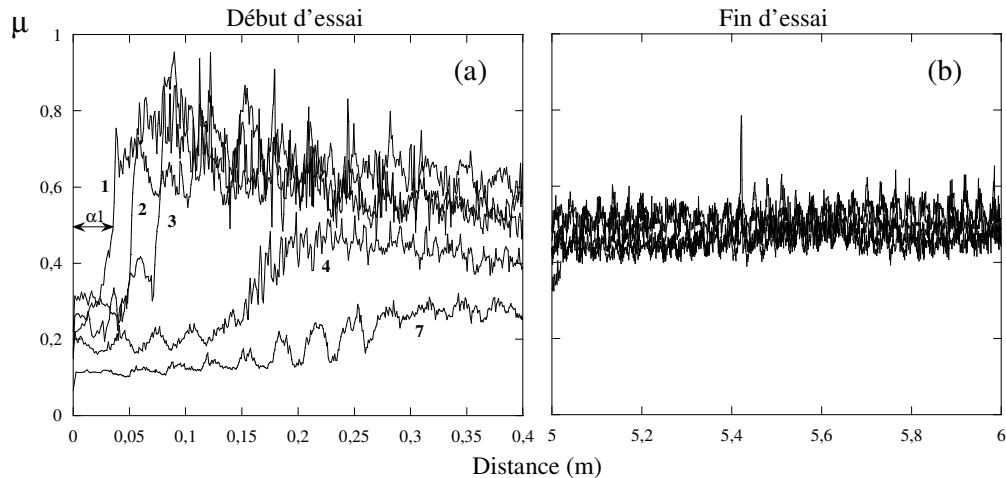


Figure IV.16 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de frottement pour quelques composites Al/(AlCuFeB)p au début de l'essai (a) à la fin de l'essai (b). A la fin de l'essai, toutes les courbes tendent vers la même valeur moyenne du coefficient de frottement. Composites n° 1,2 et 3 : 15 % vol. AlCuFeB ; composite n° 4 : 30 % vol. AlCuFeB ; composite n° 7 : 60 % vol. AlCuFeB. Les phases présentes dans les composites sont listées dans le tableau IV.3. Le frotteur était une bille d'acier 100Cr6 de diamètre 6 mm, 0,5 cm.s⁻¹ et F_N = 2 N.

Les valeurs de α et du travail de la force de frottement en fonction de la fraction volumique de particules AlCuFeB sont tracées sur la figure IV.17. On observe une augmentation de la distance α et une diminution importante du travail de frottement lorsque le taux de particules AlCuFeB augmente. Pour les composites contenant 30 ou 45 % vol., la diminution du travail est d'environ 50 %. Le gain le plus important (60 %) est obtenu pour une fraction volumique de particules de 60 %.

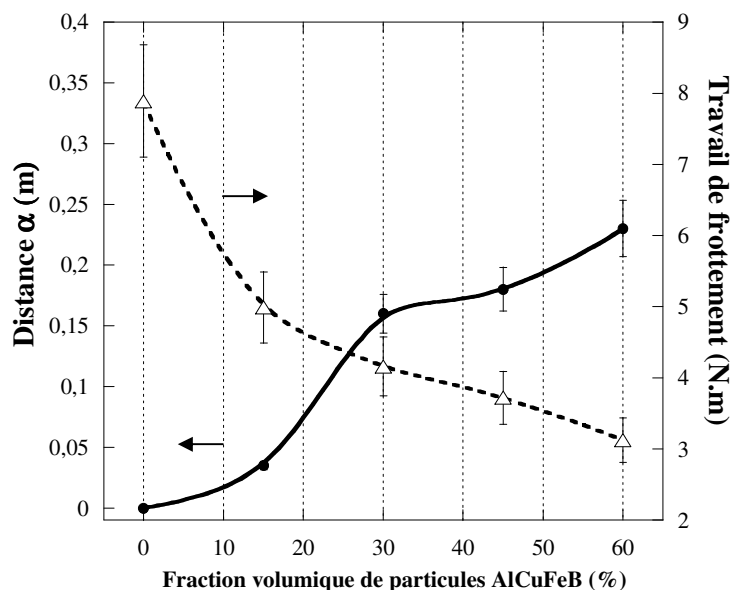


Figure IV.17 : Evolution de la distance α et travail de la force de frottement en fonction du taux de particules constituées d'une phase isostructurale à ω -Al₇Cu₂Fe.

Au delà d'un taux volumique de 60 % de particules AlCuFeB, le comportement en frottement des composites n'est pas amélioré (figure IV.18). Pour ces raisons, l'ensemble des résultats commentés par la suite ne concernent que les composites dont le taux de particules incorporées est de 60 % vol. maximum.

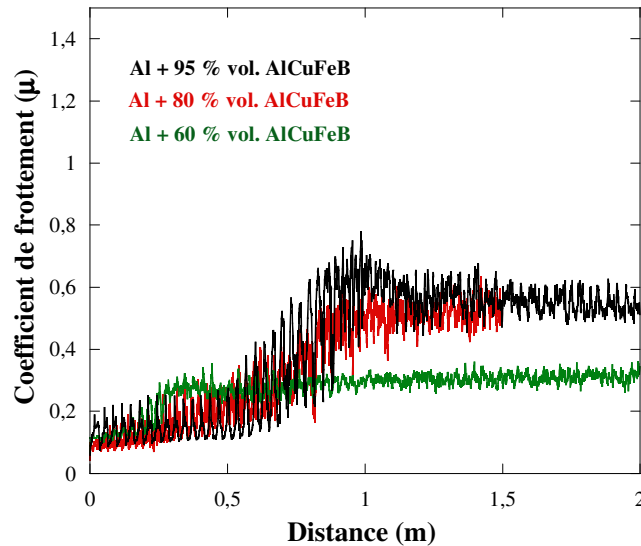
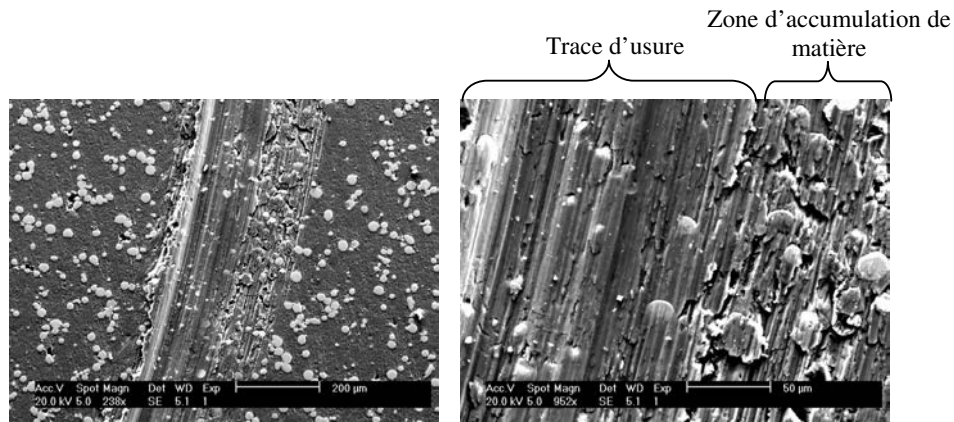
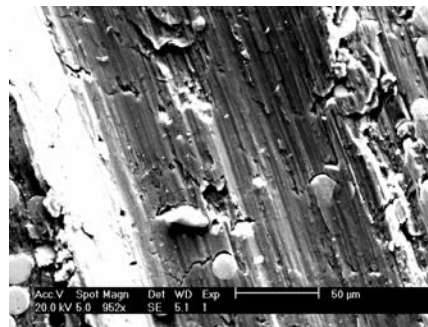


Figure IV.18 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour les échantillons composites Al/(60, 80 ou 95 % vol. AlCuFeB)p. Le frotteur était une bille d'acier 100Cr6 de diamètre 6 mm, $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ et $F_N = 2 \text{ N}$.

Nous avons vu qu'après plusieurs mètres de glissement, tous les coefficients tendent vers la même valeur ($\mu \cong 0,5$ à $0,6$) ce qui suggère que la nature du contact a changé. Nous avons donc observé la trace d'usure des composites au MEB et constaté que les particules AlCuFeB étaient effectivement recouvertes par une couche de transfert. Des images MEB représentatives de la trace d'usure sont présentées sur la figure IV.19 pour un composite Al/(15 % vol. AlCuFeB)p.



Vue globale de la trace d'usure et visualisation du recouvrement des particules par l'aluminium de la matrice



Observation de débris dans l'empreinte

Figure IV.19 : Images MEB en électrons secondaires de la trace d'usure d'un composite Al/(15 % vol. AlCuFeB)p.

La figure IV.20 montre également une image MEB et l'analyse EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) de la matière transférée sur la bille après un essai de frottement. L'analyse EDX permet d'identifier la présence d'oxygène et d'aluminium sur la bille, ainsi que des traces de Cu et de Fe. La couche de transfert semble donc être majoritairement constituée d'un oxyde d'aluminium. Ainsi, le frottement mesuré ne reflète plus le frottement entre le couple frotteur et le composite.

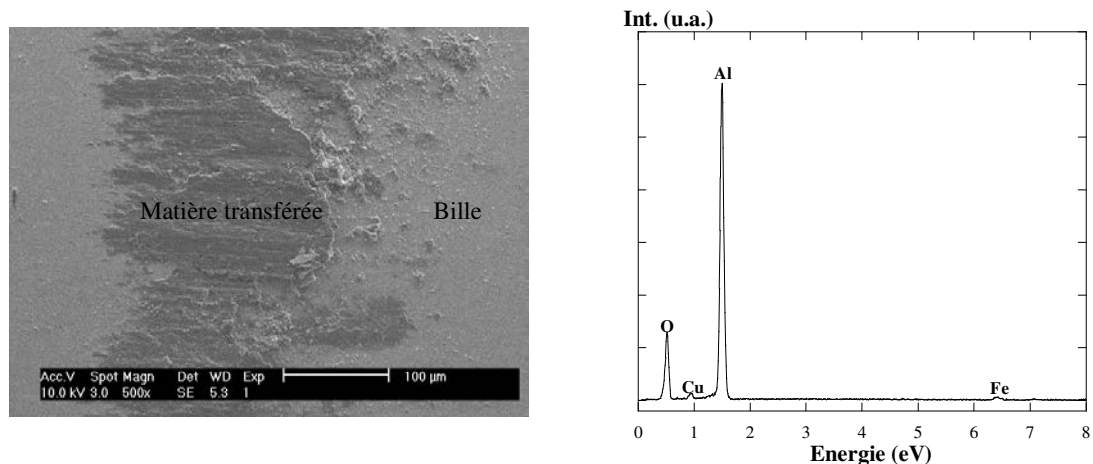


Figure IV.20 : A gauche, image MEB représentative en électrons secondaires d'une bille après un essai de frottement sur un composite Al/(15 % vol. AlCuFeB)p. A droite, analyse EDX représentative de la matière transférée sur la bille après un essai de frottement.

La figure IV.21 montre la variation du travail de frottement en fonction du taux de particules pour des forces normales de 2 et 5 N et des distances de glissement de 0,5 et 5 m. L'utilisation d'une charge de 5 N influence significativement les résultats obtenus, surtout pour les grandes distances de frottement. Ce résultat est cohérent avec l'analyse présentée plus haut : une force appliquée plus importante augmente les pressions de contact et accélère le transfert de matière sur le frotteur.

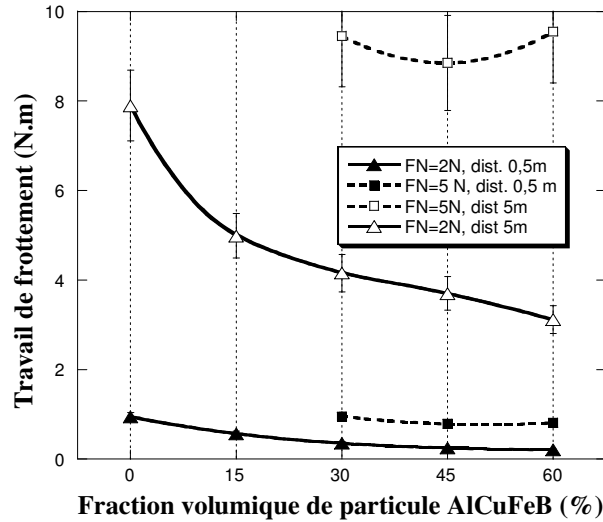


Figure IV.21 : Influence de la charge normale appliquée sur le travail de frottement des échantillons chargés de 0 à 60 % vol. de particules pour des distances de glissement de 0,5 et 5 m. Bille d'acier 100Cr6 de diamètre 6 mm, vitesse de 0,5 cm.s⁻¹.

On a tracé sur la figure IV.22 l'évolution du travail de frottement et de la dureté globale HB en fonction du taux de particules. Il ressort comme tendance générale que l'augmentation de la dureté s'accompagne d'une diminution du travail de frottement lorsque la charge appliquée est de 2 N, en accord dans ce cas avec la relation énoncée au paragraphe 2.2 ($\mu = f(H^{-1})$). Pour une charge appliquée supérieure à 2 N cette relation n'est plus respectée (figure IV.21).

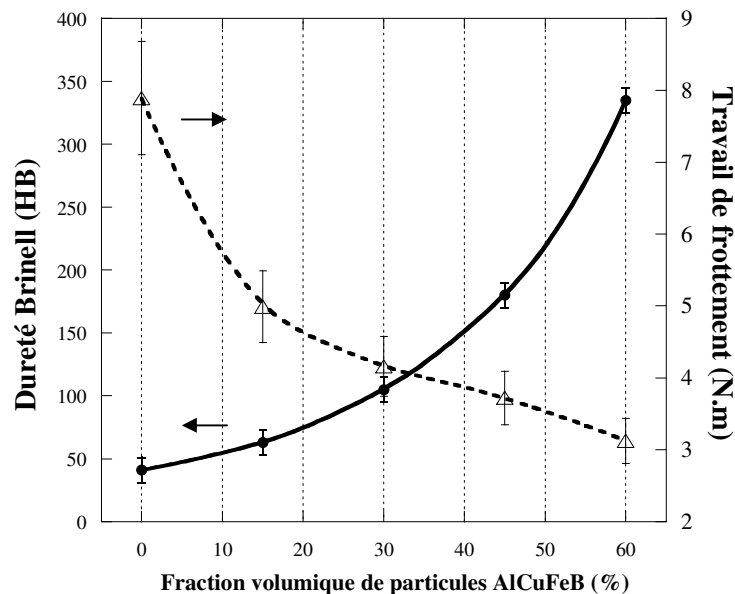


Figure IV.22 : Dureté Brinell et travail de frottement en fonction de la fraction volumique de particules. Bille d'acier 100Cr6 de diamètre 6 mm, 0,5 cm.s⁻¹ et F_N = 2 N.

2.3.d Influence de la nature des phases

Nous avons vu l'influence du taux de particules sur le frottement. Dans cette partie, on compare le comportement en frottement à taux de particules constant en faisant varier la nature des phases présentes dans le composite. On peut déjà remarquer sur la figure IV.16a (composites n° 1, 2 et 3) que, lorsque la phase *i*-AlCuFeB est préservée, la distance α qui marque un changement dans la nature du couple frottant augmente.

Le travail de frottement mesuré sur les 5 premiers mètres varie peu avec la nature des phases. Comme mentionné déjà plus haut, les pressions de contact sont telles que le frottement n'est rapidement plus représentatif des phases présentes mais plutôt de la couche transférée à l'interface de contact.

Le tableau IV.5 reporte les valeurs de la distance α et du travail de frottement pour les différents échantillons testés.

% vol. AlCuFeB	Distance α (cm)	Travail de frottement pour 5 m (N.m)	DRX après frittage
15	3,5	5	Al + ω
15	5,5	4,8	Al + <i>i</i> + ω
15	7,5	5,8	Al + <i>i</i>
30	16	4,2	Al + ω
30	30	4,4	Al + <i>i</i> + ω

Tableau IV.5 : Travail de frottement mesuré pour 5 m de glissement et distance α en fonction du taux de particules et de la nature des phases détectées par DRX.

2.3.e Influence de la nature du frotteur

Comme nous l'avons déjà évoqué, le frottement est dépendant de l'adhérence entre le frotteur et le matériau étudié. Pour limiter ce phénomène, il est important de choisir des matériaux compatibles, c'est-à-dire non miscibles. Un couple de matériaux est dit compatible pour une expérience de frottement lorsqu'ils ne sont pas susceptibles de former des solutions solides. Or, dans le cas où le frotteur est en acier 100Cr6, l'aluminium et le fer sont connus pour être fortement compatibles.

Nous avons utilisé deux autres frotteurs de nature différente : Al₂O₃ et Si₃N₄. L'alumine est un oxyde inerte qui devrait permettre de limiter le transfert de matière. Quant au nitrure de silicium, il est susceptible d'être réactif avec l'aluminium et de modifier la nature de l'interface frotteur/composites en formant des composés de types AlN et AlSi. Les échantillons étudiés sont constitués d'aluminium (matrice) et de particules ω -Al₇Cu₂Fe. Les fractions volumiques de particules sont de 0, 15, 45 et 60 %.

La figure IV.24 montre l'évolution du travail de frottement en fonction du taux de particules et de la nature du frotteur. On observe une superposition presque parfaite des courbes pour les trois types de frotteurs 100Cr6, Al₂O₃ et Si₃N₄. On peut considérer que les propriétés de frottement sont indépendantes du frotteur du fait des conditions d'essais trop sévères : très rapidement, la couche de transfert se forme à l'interface de contact du fait des pressions de contact trop élevées (régime plastique).

De ce fait, les propriétés de frottement mesurées avec nos conditions d'essais ne sont pas nécessairement extrapolables à celles envisagées dans le cadre de l'application potentielle visée. Il serait nécessaire de poursuivre cette étude dans des conditions plus pertinentes pour confirmer le choix de la composition Al/(60 % vol. AlCuFeB)_p pour ce type d'application.

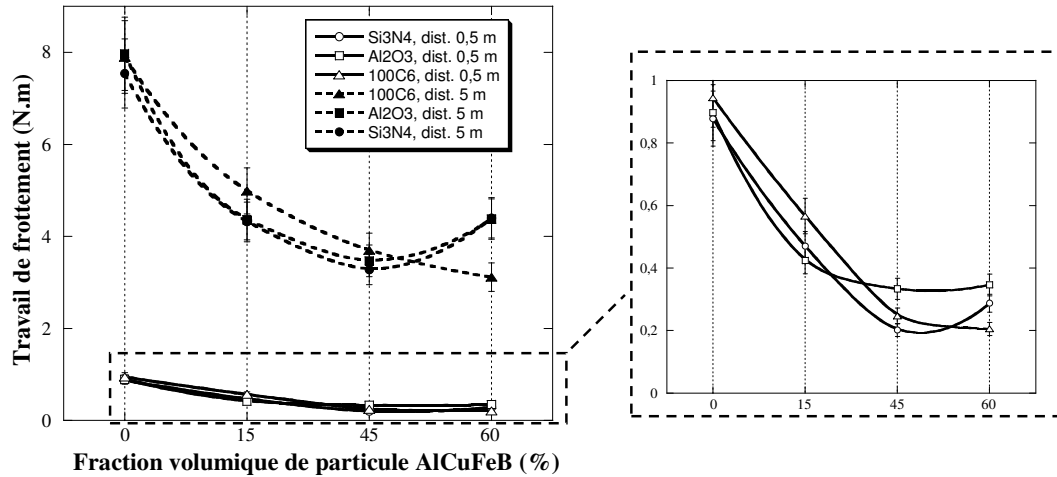


Figure IV.24 : Travail de frottement en fonction de la nature du frotteur, de la distance de frottement et du taux de particules. Les courbes sont des guides visuels.

2.3.f Comparaison des composites massifs avec les revêtements composites

Le LERMPS, partenaire de cette étude, est chargé d'élaborer des revêtements par projection thermique dont la composition est choisie en fonction de nos résultats. On présente sur la figure IV.25 une comparaison de l'évolution du coefficient de frottement entre un revêtement Al/(60 % vol. AlCuFeB)_p de 500 μm d'épaisseur et un fritté de composition identique. L'analyse par DRX a permis de déterminer que seules les phases initiales du mélange de poudres (Al, β et i) sont conservées dans le dépôt. On peut donc penser que ce type de dépôt composite devrait avoir un comportement différent vis-à-vis du frottement. C'est en effet ce qu'on observe dans les premiers mètres de glissement. Le coefficient de frottement du revêtement reste inférieur à celui du composite massif jusqu'à environ 2 m de glissement.

Ce résultat montre l'avantage du dépôt plasma par rapport au massif, qui permet de préserver la nature des phases i et β dans le revêtement. Dans ces conditions, la formation de la couche de transfert est retardée et le travail de frottement réduit, malgré la forte charge utilisée (2 N) lors des essais.

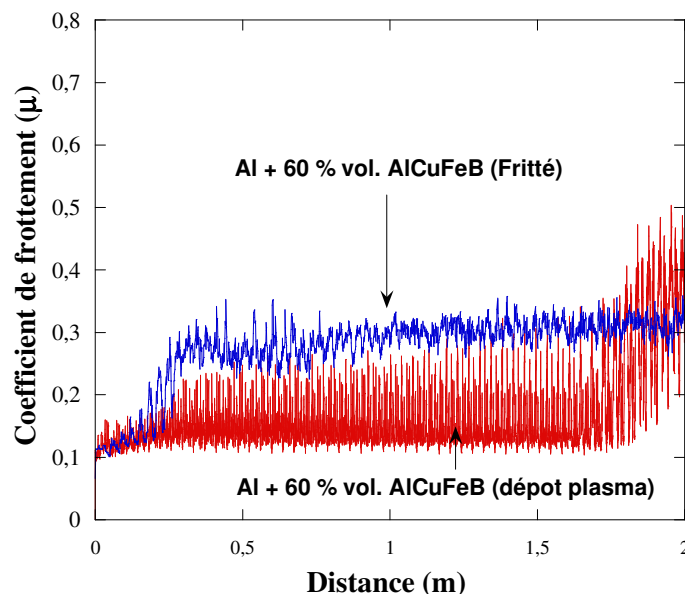


Figure IV.25 : Evolution du coefficient de frottement pour la composition Al/(60 % vol. AlCuFeB)p sous forme de dépôt ou de massif. Bille d'acier 100Cr6 de diamètre 6 mm, 2 N, 0,5 cm.s⁻¹.

Conclusion

Les pressions de contact utilisées lors de cette étude sont supérieures à celles des conditions d'utilisation potentielle envisagée et nous nous situons donc dans un régime sévère où des déformations permanentes se produisent à l'interface de contact. Plus ou moins rapidement suivant les échantillons, on observe que les coefficients de frottement tendent tous vers une valeur unique ($\approx 0,5-0,6$), ce qui est dû à la formation d'une couche de transfert. Ceci est observé quelque soit la nature du frotteur (acier 100Cr6, Si₃N₄ ou Al₂O₃). Cependant, des différences existent dans les premiers mètres de glissement qui sont fonctions du taux de particules et de la nature des phases. Cette étude préliminaire du comportement en frottement pour différentes compositions de matériaux composites Al/(AlCuFeB)p, réalisée dans ces conditions, permet de dégager les conclusions suivantes.

Dans le cas d'un frotteur en acier 100Cr6 et d'une charge de 2 ou 5 N, les résultats obtenus sont influencés par deux paramètres :

- **Le taux de particules AlCuFeB :**

La fraction volumique incorporée dans la matrice permet de diminuer significativement le travail de frottement en retardant le transfert de matière à l'interface frotteur/composites. Le gain le plus important sur le travail de frottement est obtenu pour un composite de composition Al/(60 % vol. AlCuFeB)p. C'est ce taux de particules qui a été retenu pour l'élaboration de revêtements composites par projection plasma.

- **L'état d'oxydation initial des poudres AlCuFeB avant frittage :**

La conservation de la phase quasicristalline icosaédrique *i*-AlCuFeB ne peut être obtenue que grâce à un prétraitement d'oxydation. La couche d'oxydation, issue de ce traitement, agit comme une barrière de diffusion utile pour conserver uniquement ou en partie la phase *i* lors

du frittage. La préservation de cette phase i permet de retarder le transfert de matière à l'interface frotteur/composites. Par contre, lorsque la phase i -AlCuFeB est totalement préservée, la nature de l'interface matrice/particules engendre une amélioration des propriétés de frottement moins importante que lorsque la phase ω -Al₇Cu₂Fe est présente. Par contre, nous avons vu que la projection plasma permet de conserver la nature des phases i et β dans le dépôt et les mesures montrent bien une diminution du coefficient de frottement par rapport aux composites massifs contenant la phase ω . Ces matériaux de revêtement de chemise sont en cours de développement afin d'être ensuite testés sur des démonstrateurs du système segments-piston-chemise dans des conditions réelles d'utilisation.

Références bibliographiques

- [Ars-1986] R.J. Arsenault et N. Shi, *Mat. Sci. Eng. A* **81**, 175, (1986).
[Ars-1991] R.J. Arsenault, L. Wang et C.R. Feng, *Acta Metal. Mater.* **39**, 47, (1991).
[Bow-1950] F.P. Bowden et D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Clarendon Press, London, (1950).
[Cox-1952] H.L. Cox, *Brit. J. of App. Phys.* **3**, 72, (1952).
[Eul-1748] L. Euler, *Histoire de l'Académie Royale à Berlin* **IV**, 313, (1748).
[Fle-2001] E. Fleury, S.M. Lee, G. Choi, W.T. Kim et D.H. Kim, *J. Mat. Sci.* **36**, 963, (2001).
[For-2003] A. Forn, T. Baile et E. Rupérez, *J. of Mat. Proc. Tech.* **143–144**, 58, (2003).
[Joh-1985] K.L. Johnson, "Contact mechanics", ed. Cambridge university press, (1985).
[Kan-1992] S.S. Kang et J.M. Dubois, *Phil. Mag. A* **66**, 151, (1992).
[Kan-2004] Y.C. Kang et S.L. Chan, *Mat. Chem. Phys.* **85**, 2-3, 438, (2004).
[Mey-1984] M.A. Meyers et K.K. Chawla, *Mechanical Metallurgy*, Prentice-Hall Inc., 423, (1984).
[Nar-1986] V.C. Nardone et K.M. Prewo, *Scripta Metall.* **20**, 43, (1986).
[Reu-1929] A. Reuss, *Z. Angrew. Math. Mech.* **9**, 49, (1929).
[Sch-2003] F. Schurack, J. Eckert et L. Schultz, *Phil. Mag.* **83**, 1287, (2003).
[Tan-2004] Fei Tang, Iver E. Anderson, Thomas Gnaupel-Herold et Henry Prask, *Mat. Sci. Eng. A* **383**, 362, (2004).
[Tsa-1993] A.P. Tsai, K. Aoki, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Res.* **8**, 5, (1993).
[Voi-1889] W. Voigt, *Ann. Phys.* **38**, 573, (1889).
[Zha-2001] F. Zhang, P. Sun, X. Li et G. Zhang, *Mat. Sci. Eng. A* **300**, 12, (2001).

*Conclusion générale
et
perspectives*

Le principal objectif de ce travail était d'élaborer et de caractériser des nouveaux matériaux composites à base d'aluminium pur renforcé par des particules intermétalliques complexes appartenant au système AlCuFeB.

Des échantillons composites massifs, de taille centimétrique, constitués d'une matrice ductile (Al) renforcée par des particules de structure icosaédrique AlCuFeB [(*i*-AlCuFeB)_p] ont été élaborés par frittage uniaxial à basse pression. L'élaboration de ce type de matériaux par cette technique est difficile mais a pu être réalisée en agissant sur les phénomènes qui régissent la stabilité relative de la structure icosaédrique à base d'aluminium par rapport à celle de la matrice cristalline constituée d'aluminium pur. A haute température (500 °C), la diffusion de l'aluminium provenant de la matrice vers les particules AlCuFeB déstabilise la phase icosaédrique en décalant sa composition dans un domaine plus riche en Al où la phase cristalline quadratique ω -Al₇Cu₂Fe peut germer puis croître. A partir de l'optimisation des paramètres de frittage et de l'étude des cinétiques de transformation par rayonnement synchrotron, nous avons pu dégager un protocole d'élaboration reposant sur le contrôle de la diffusion de l'aluminium et par conséquent contrôler la formation de la phase ω . Il a été montré que l'obtention de ces matériaux passe nécessairement par un prétraitement d'oxydation des particules intermétalliques AlCuFeB dans des conditions sévères (100 h sous air à 600 °C). Ce prétraitement permet non seulement d'obtenir des particules monophasées icosaédriques mais aussi une couche d'oxyde amorphe superficielle utile pour réduire significativement la cinétique de transformation de phase *i* → ω . La cinétique de transformation est ralentie lorsque les particules AlCuFeB ont été oxydées à l'air. Ainsi, la diffusion de l'aluminium est compatible avec les cycles de frittage nécessaires pour obtenir un matériau massif. Des prétraitements d'oxydation adaptés permettent d'élaborer des composites constitués uniquement des phases initialement présentes dans les poudres avant frittage. L'oxyde de surface des particules quasicristallines peut donc être utilisée comme une barrière de diffusion efficace jusqu'à 550 °C contre l'apparition de la phase parasite ω . Il est également possible d'élaborer des frittés constitués d'un mélange de phases Al, ω et *i* en ajustant la durée d'oxydation des particules AlCuFeB. Pour un cycle de frittage donné, la proportion de phase ω diminue lorsque la durée de pré-oxydation augmente. Toutefois, le prétraitement d'oxydation a ses limites. A partir de 700 °C, la phase *i* se transforme en une phase cubique β -Al₅₀(Cu-Fe)₅₀. Cette transformation est liée au déplacement en composition vers la partie pauvre en aluminium du diagramme de phases.

Nous avons amorcé une étude par **Microscopie Electronique en Transmission** (MET) des composites constitués d'un mélange de phases Al + *i*-AlCuFeB + ω -Al₇Cu₂Fe. La technique de préparation des lames minces a permis d'obtenir des échantillons représentatifs des massifs mais a introduit l'amorphisation des bords des particules AlCuFeB. Il n'a donc pas été possible de différencier la couche d'oxydation issue du prétraitement de celle qui résulte de la préparation de la lame. En revanche, chaque phase a pu être identifiée séparément mais la séquence de phases Al/ox/ ω /*i* attendue n'a jamais été observée. Cependant, des phases non détectées par diffraction des rayons X ont été caractérisées. Parmi ces phases, nous avons découvert un nouvel approximant de la phase icosaédrique AlCuFe. Il s'agit d'une phase orthorhombique qui à notre connaissance est observée ici pour la première fois.

Les comportements **mécanique et en frottement** de ces matériaux ont été étudiés, en particulier en fonction du taux de particules et des phases présentes dans les composites (Al + *i*, Al + *i* + ω , Al + ω).

Tous les matériaux composites Al/(AlCuFeB)_p élaborés ont des propriétés améliorées par rapport à l'aluminium seul élaboré dans les mêmes conditions. Cependant, nous avons pu montrer que les résultats obtenus sont influencés par deux paramètres : le taux de particules AlCuFeB et leur état d'oxydation de surface initial. Les propriétés sont améliorées lorsque la fraction volumique de particules augmente mais de façon moindre quand les particules sont fortement oxydées.

Les **propriétés de compression** des composites sont influencées par la fraction volumique de particules et par leur pré-oxydation qui agit sur la cohésion interfaciale matrice/particules. L'augmentation du taux de particules AlCuFeB mène au renforcement significatif de la matrice et les propriétés évoluent proportionnellement au taux incorporé. Des corrélations linéaires ont été proposées entre les propriétés de résistance à la compression ($(\sigma_{0,2})_{\text{composite}}$ et $(\sigma_{\text{max}})_{\text{composite}}$) et la dureté globale et aussi entre les propriétés de ductilité ($(\epsilon_r)_{\text{composite}}$ et $(MT)_{\text{composite}}$) et le taux volumique de particules. L'incorporation de particules entraîne des propriétés mécaniques plus élevées tout en conservant une certaine ductilité jusqu'à 30 % vol. Pour des taux volumiques allant de 15 à 45 %, l'accroissement de la limite d'élasticité est compris entre 50 et 290 % en comparaison de celle de la matrice d'aluminium. L'utilisation de particules AlCuFeB améliore donc nettement la capacité des composites à résister à la déformation. En revanche, lorsqu'un prétraitement d'oxydation a été effectué sur les particules, le comportement global est diminué dû au déchaussement de celles-ci. L'observation des faciès de rupture a permis de confirmer une fragilisation à l'interface matrice/particules lorsque la phase quasicristalline est préservée. Par conséquent, le renforcement optimal est atteint pour des composites biphasés Al/(ω -Al₇Cu₂Fe)_p.

En termes de **propriétés de frottement**, les pressions de contact utilisées lors de cette étude sont supérieures à celles des conditions d'utilisation potentielle envisagée et nous nous situons donc dans un régime sévère où des déformations permanentes se produisent à l'interface de contact frotteur/composites. Ainsi, on observe que les coefficients de frottement tendent tous vers une valeur unique (~ 0.5), ce qui est dû à la formation d'une couche de transfert. Ceci est observé quelque soit la nature du frotteur (acier 100Cr6, Si₃N₄ ou Al₂O₃). Cependant, des différences existent aux premiers instants du frottement qui sont fonction de la fraction volumique de particules et de la présence de la phase icosaédrique. La conservation de la phase *i*-AlCuFeB, via un prétraitement d'oxydation, permet de retarder le transfert de matière à l'interface frotteur/composites et ce, d'autant plus que sa proportion augmente. En revanche, lorsque la phase *i*-AlCuFeB est totalement préservée, la nature de l'interface Al/*i*-AlCuFeB engendre une amélioration des propriétés de frottement moins importante que lorsqu'elle coexiste avec la phase ω -Al₇Cu₂Fe. L'augmentation du taux de particules permet de diminuer significativement le travail de frottement en retardant le transfert de matière à l'interface frotteur/composites. Le gain le plus important sur le travail de frottement est obtenu pour un composite de composition Al/(60 % vol. AlCuFeB)_p. C'est cette composition qui a été retenue pour l'élaboration de revêtements composites par projection plasma.

Les résultats présentés ouvrent le champ à plusieurs perspectives :

- i) Afin de poursuivre les travaux sur le comportement en frottement des matériaux composites frittés, il serait très intéressant d'effectuer des essais avec des conditions expérimentales moins sévères pour s'approcher des conditions d'utilisation réelles. Pour cela, il faudrait faire évoluer techniquement le tribomètre et concevoir un système de contact linéique permettant de diminuer les pressions exercées au niveau de l'interface frotteur/composite.

- ii) Une étude approfondie entre les composites massifs et sous forme de revêtements est indispensable pour la compréhension des facteurs influençant les propriétés de frottement : dispersion des particules, nature des phases, porosités, oxydation superficielle, interface matrice/particules.
- iii) Concernant les déformations des composites, des observations *in situ* par MET permettraient d'identifier avec certitude les mécanismes de déformation.
- iv) La MET *in situ* pourrait également permettre de suivre l'évolution des structures au cours d'un maintien isotherme et compléterait l'étude des cinétiques de transformations isothermes. Il serait alors possible de mieux comprendre comment la phase ω germe puis croît dans les composites. Ces investigations lèveraient le doute sur les mécanismes intervenants lors de la transformation $Al + i \rightarrow \omega$ mais ne peuvent être réalisées qu'à partir d'échantillons minces et non transformés.
- v) Continuer l'observation des interfaces matrice/particules afin de localiser la séquence de phases $Al/ox/\omega/i$ et établir si des relations d'orientations existent.
- vi) Il conviendrait d'approfondir l'étude de la nouvelle phase approximante afin d'en connaître sa stabilité thermodynamique. L'élaboration de cette phase à l'état massif ou sous forme de films permettrait d'étudier ses propriétés physiques. L'étude systématique des compositions chimiques situerait plus précisément son domaine d'existence.
- vii) Enfin, l'élaboration de frittés denses à basse pression constitués uniquement de phase icosaédrique (base aluminium) dispersée dans une matrice d'aluminium est possible mais il faudrait envisager de tester d'autres barrières de diffusion pour pallier la fragilisation de l'interface. L'utilisation d'une barrière métallique (Ni) est une solution déjà utilisée mais ne permet pas la préservation totale de la phase intermétallique icosaédrique. Le sujet reste ouvert.

Les points i) et ii) sont en cours d'investigation par les partenaires du projet SPCMAT. Les compositions de matériaux de revêtement que nous avons proposées ont été élaborées par projection plasma et présentent des propriétés de frottement similaires à celles obtenues avec les composites frittés. Des revêtements sont en cours de développement et devraient être testés en conditions réelles avant le terme du projet et comparés aux autres solutions matériaux existantes.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Constantin VAHLAS, Directeur de Recherche, CIRIMAT, ENSIACET, Toulouse

Monsieur Jean-Pierre CELIS, Professeur, MTM, Heverlee, Belgique

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur KENZARI Samuel

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Élaboration et Caractérisation de Nano-Composites Métal-Intermétalliques
Complexes"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 novembre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Élaboration et Caractérisation de Nano-Composites Métal-Intermétalliques Complexes

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et a pour objectif la réduction du frottement entre chemise et segments via l'introduction de nouveaux revêtements. Notre rôle était de proposer à nos partenaires des matériaux de revêtements de type métal-intermétalliques complexes aux propriétés de frottement optimisées.

Dans un premier temps, nous avons élaboré par frittage à l'état solide des matériaux composites $Al/(AlCuFeB)_p$ contenant des particules intermétalliques complexes (alliages quasicristallins de structure icosaédrique du système $AlCuFeB$) renforçant une matrice d'aluminium pur. Cette partie de l'étude consiste à étudier les cinétiques de transformations de phases résultantes de la diffusion de l'aluminium provenant de la matrice vers les particules icosaédriques. Il a été montré que la déstabilisation de la phase icosaédrique peut être évitée par la création d'une barrière de diffusion via un prétraitement d'oxydation des particules $AlCuFeB$.

Ensuite, l'étude par microscopie électronique a permis d'identifier une nouvelle phase approximante de la phase icosaédrique du système $AlCuFe$. Il s'agit d'une phase orthorhombique qui à notre connaissance est observée ici pour la première fois.

Enfin, les propriétés mécaniques et de frottement de ces nouveaux matériaux sont présentées. Les matériaux composites $Al/(AlCuFeB)_p$ élaborés ont des propriétés améliorées par rapport à l'aluminium non renforcé. L'évolution des propriétés est influencée par le taux de particules $AlCuFeB$ et leur état d'oxydation initial. Les propriétés sont améliorées lorsque la fraction volumique de particules augmente mais de façon moindre quand les particules $AlCuFeB$ sont fortement oxydées.

Mots-clés : composites à matrice métallique, intermétalliques complexes, quasicristaux, approximants, frittage, transformations de phases, oxydation, propriétés de frottement, propriétés mécaniques.

Development and Characterization of Metal-Complex Intermetallic Nano-composites

The present study was performed in the framework of a project funded by the ADEME agency (French Agency for Environment and Energy Management), aiming at the reduction of friction loss in car engines through the introduction of new tribological coatings. Our task was to propose our partners new coating materials based on metal-intermetallic nano-composites with optimized friction properties.

In a first part, we have prepared by solid state sintering new Al-based composite materials reinforced by quasicrystalline icosahedral particles $Al/(AlCuFeB)_p$. The kinetics of phase transformations resulting from the diffusion of Al matrix to the quasicrystalline particles was studied. It was shown that the destabilization of the icosahedral phase can be avoided by the creation of a diffusion barrier via an oxidation pre-treatment of the $AlCuFeB$ particles.

In a second part, the results of a structural study of the composites by transmission electron microscopy are presented. We also describe a new approximant of the quasicrystalline $AlCuFe$ icosahedral phase. This phase was identified as an orthorhombic phase which, to our knowledge, is observed here for the first time.

Finally, the mechanical and friction properties of the composites are presented. We show that the composite materials have improved properties compared to aluminium and that their evolution is influenced by the volume fraction of $AlCuFeB$ particles and their initial state of oxidation. The best properties are obtained when the volume fraction of the particles is increased, but in a less pronounced manner when the $AlCuFeB$ particles are strongly oxidized.

Key words: metal matrix composites, complex metallic alloys, quasicrystals, approximants, sintering, phase transformations, oxidation, friction properties, mechanical properties.

Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie
UMR-CNRS 7584, École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 NANCY Cedex