

Elaboration, caractérisation et comportement à l'oxydation haute température des nanomatériaux $Fe_{1-x}Al_x$ obtenus par mécanosynthèse

Rabah Chater, Sifi Ghrieb & Daoud Chaanbi

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques. Département de Chimie.
Université Badji Mokhtar Annaba. Faculté des sciences- B.P.12, Annaba Algérie

Accepté le : 01/05/2011

ملخص

حالياً البحوث تتجه نحو إنتاج المواد التي يمكن التحكم في مراقبة خصائصها المستقبلية بواسطة السيطرة على المجهرية. في هذا الصدد سوف نستخدم عملية تطوير مخبري بواسطة تحضير صناعة السبائك الميكانيكية، في هذا العمل، لقد اخترنا تحضير المركبات ذات النظام (35,50, $Fe_{1-x}Al_x$ ($x=20$) و دراسة سلوكها اتجاه عملية الأكسدة عند درجات حرارة عالية. عملية الطحن عند الطاقة عالية سمح انطلاقاً مما معادن نقية بتطوير خليط متجانس و ذو بنية نانو مترية. شروط الطحن المستخدمة أدت إلى تشكيل طور متجانس بعد 7 ساعات من طحن و هذا مهما كانت تركيبة الخليط الأولى، تم إجراء تشخيص تحديد بنية المساحيق بواسطة المجهر الإلكتروني (BME) و حيود الأشعة السينية (DRX)، و قد أجرينا اختبارات الأكسدة عند درجات حرارة عالية على ثلاثة أنواع سبائك ثنائية FeAl عند درجة حرارة 1000 درجة مئوية تحت ظروف هواء المخبر و الضغط الجوي، اختبارات الأكسدة عند 1000 درجة مئوية أجريت على مرحلتين: الأولى مرحلة انتقالية مع حركة نمو سريعة بسبب وجود الألومينا غير مستقرة، و المرحلة الثانية مستقرة مرتبطة نمو الألومينا مستقرة. معدل الأكسدة يتناقص مع نسبة زيادة الألومنيوم.

الكلمات المفتاحية : $AlFe$ سبيكة – وليف ميكانيكية- مواد نانو- أكسدة عند درجات حرارة عالية

Résumé

Actuellement, les recherches s'orientent vers la production de matériaux pour lesquels les futures propriétés pourraient être contrôlées par la maîtrise de la microstructure. A ce sujet, nous utiliserons dans ce travail le procédé d'élaboration par mécano synthèse. Nous avons choisi de synthétiser les composés intermétalliques du système $Fe_{1-x}Al_x$ ($x=20, 35, 50\%$) et d'étudier leur comportement à l'oxydation haute température. Le broyage à haute énergie a permis d'élaborer, à partir de métaux purs, des mélanges homogènes et nanostructurés. Les conditions de broyage utilisées conduisent à la formation d'une phase homogène après 7h de broyage et cela quelle que soit la composition du mélange initial. La caractérisation des poudres a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Nous avons effectué des essais d'oxydation à haute température sur trois alliages binaires FeAl à 1000 °C, dans une atmosphère d'air de laboratoire et à pression atmosphérique. Les essais d'oxydation menés à 1000 °C présentent deux stades : un premier stade transitoire avec une cinétique à croissance rapide liée à la présence des alumines métastables et un deuxième stade stationnaire associé à la croissance de l'alumine. Le taux d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en Al.

Mots clés: *Alliage Fe -Al- Mécanosynthèse – Nanomatériaux - oxydation haute température*

Abstract

Currently, research is directed towards the production of materials for which the future properties could be controlled by the control of the microstructure. In this study, we used the process of development by mechanosynthesis, which consists an original work. We chose to synthesize the intermetallic compounds of the $Fe_{1-x}Al_x$ ($x=20, 35, 50\%$) system and to study their behaviours with high oxidation temperature. High energy crushing made it possible to elaborate, starting from pure elements, the homogeneous and nanostructured mixtures. Under the conditions of crushing used, the process led to the formation of a homogeneous phase after 7h of crushing and regardless of the initial composition of the mixture. The characterization of the powders was carried out by electronic scan microscopy (SEM) and diffraction of x-rays (XRD). We conducted tests of high-temperature oxidation on three binary FeAl alloys at 1000 °C in a laboratory air atmosphere and at atmospheric pressure. Oxidation tests conducted at 1000 °C have two stages: A first transitional stage with kinetics with fast growing due to the presence of metastable alumina and a second stationary stage associated with the growth of α alumina. The oxidation rate decreases with increasing Al content.

Keywords: *Alloy Fe -Al- Mechanosynthesis – Nanomaterials - High oxidation temperature*

Auteur correspondant : chattersamy@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Le broyage haute énergie est une technique d'élaboration de matériaux tels que les alliages amorphes, nanocristallins, les composites, les céramiques etc. Actuellement cette technique connaît un développement considérable en raison de l'intérêt porté aux matériaux [1, 2, 3]. En effet les matériaux cristallins ainsi élaborés ont des tailles de grains nanométriques, de l'ordre de 10nm à 100nm [4]. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques. Les aluminides de fer ($Fe_{1-x}Al_x$) ont attiré grand intérêt pour leur application aux hautes températures et dans plusieurs environnements agressifs [5]. La formation d'un film stable d'alumine sur la surface d'alliage FeAl fournit une excellente résistance à l'oxydation avec et sans les additions ternaires [6]. Ainsi l'étude de la formation du film d'alumine et l'influence de la composition d'alliage sur le comportement à l'oxydation haute température sont les axes principaux de ce travail.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Elaboration des échantillons

Trois alliages avec les compositions nominales de Fe-20Al, Fe -35Al, et Fe-50Al (les concentrations sont en % poids) ont été employés dans cette étude. L'élaboration des poudres nanocristallines de $Fe_{1-x}Al_x$ ($x=20, 35, 50$ %) a été réalisée par un broyage à haute énergie, grâce un broyeur planétaire conventionnel, dans lequel une jarre en acier inoxydable contenant les poudres et les billes en acier inoxydable, sont en agitation dans une atmosphère d'argon. Les conditions de broyage, conduisent à la formation d'une phase homogène après 7 heures de broyage et cela quelque soit la composition du mélange initiale.

2.2 Oxydation cyclique

L'oxydation à haute température des échantillons de FeAl a été réalisée. Les échantillons (poudres) sont placés dans un creuset en platine puis pesés avec une balance de précision. Une fois la température d'oxydation atteinte dans le four l'ensemble du système, (creuset en platine contenant la poudre), est placé dans le four (Nabertherm) à résistances programmables. L'oxydation a été effectuée sous air laboratoire à pression atmosphérique. Une fois l'oxydation terminée, le retour à la température ambiante s'est fait, four fermé, sous air laboratoire. Après refroidissement des échantillons, l'ensemble (creuset en platine contenant la poudre oxydée) est de nouveau pesé. Les oxydations dans le four durent 1heure, 2 heures, 4 heures, 8 heures, 16 heures, 20 heures et 24 heures. Les valeurs pondérales obtenues seront utilisées afin de tracer les courbes cinétiques d'oxydation ($\Delta M/S$) en fonction du temps pour chaque échantillon aux différentes températures. Aussi tous les échantillons ont été préparés selon le même protocole.

2.3 Techniques de caractérisation utilisées

La caractérisation des poudres a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes ont été obtenus sur un diffractomètre Bruker D8 Advance avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA fonctionnant en géométrie horizontale dans une configuration de $\Omega=2\theta$. Une longueur d'onde de $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ avec un pas angulaire de $0,02^\circ$ et un temps de comptage/point de 6 secondes (Nombre de point : 2751), pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les informations contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies. Le microscope électronique à balayage utilisé est un

appareil JEOL 5410 LV SEM avec une tension d'accélération de 30 kV, équipant le centre commun d'analyse de l'université de la Rochelle. Celui-ci permet d'analyser trois types de rayonnement [7] : Les électrons secondaires donnent des informations sur la topographie de surface du matériau, les électrons rétrodiffusés permettent la construction d'une image sensible aux espèces chimiques. Les photoélectrons assurent l'identification des éléments chimiques.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Analyse structurale et microstructurale

Les diffractogrammes RX des différents mélanges broyés pendant 7 heures sont présentés sur la figure 1, ainsi que le diffractogramme du mélange FeAl initial.

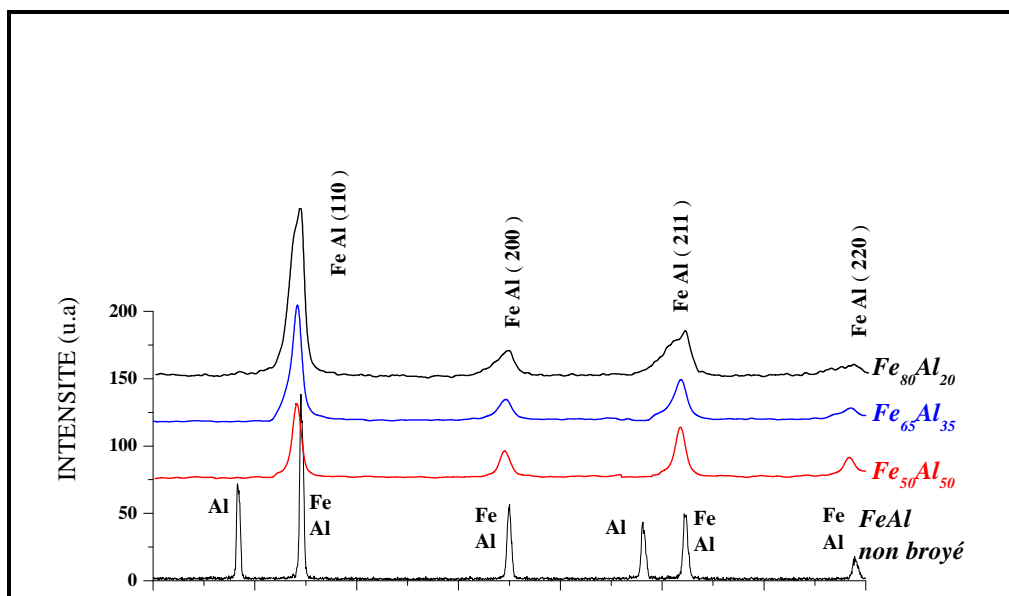


Figure 1: Diffractogrammes des différents mélanges FeAl broyés pendant 7 heures

L'analyse RDX indique seulement la présence de la phase FeAl. Cependant la figure 1, qui compare les diagrammes DRX des poudres FeAl broyées aux diagrammes DRX du mélange non broyées, montre une modification de l'intensité et de la forme des pics ainsi qu'un décalage du profil des pics vers les petits angles. Un examen plus attentif des pics (110) de diffraction et leur superposition montre un élargissement en fonctions de la diminution de la teneur d'aluminium, mais aussi un léger décalage vers les faibles angles avec une diminution progressive de l'intensité des différents pics au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente. Ce résultat est illustré par les courbes d'évolution du diffractogramme du pic (110) du $Fe_{50}Al_{50}$; $Fe_{65}Al_{35}$; $Fe_{80}Al_{20}$ broyés pendant 7h sur la figure 2.

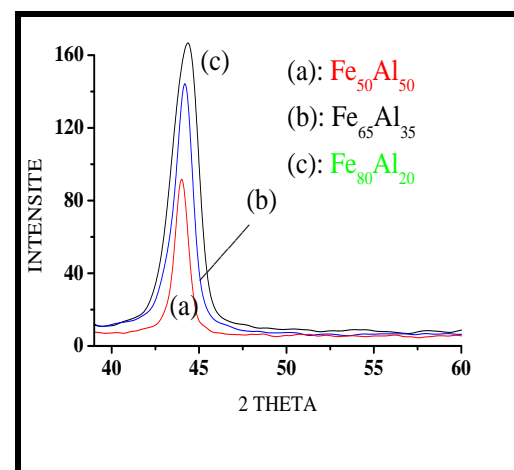


Figure 2: Evolution du pic (110) de diffraction RX des poudres broyées en fonction de la teneur de l'aluminium.

L'élargissement des pics est l'effet de la diminution de la taille des particules, de l'introduction d'une contribution des microdéformations illustrant l'impact du

broyage sur les poudres broyées. Le décalage vers les petits angles se traduit par une augmentation du paramètre de maille cristalline. Cette augmentation de la maille peut être expliquée par la substitution du fer (Le rayon atomique d'Al est plus grand que le rayon atomique du fer). Ce résultat est aussi observé dans les mélanges nanocristallins de FeCr obtenu par broyage à haute énergie [8]. La diminution de l'intensité des pics de la phase riche en Al indique une augmentation des microcontraintes. Nous avons affiné les paramètres cristallins de FeAl (cubique centrée) pour tous les échantillons; l'affinement porte sur les pics de diffraction les mieux définis. Le paramètre cristallin de FeAl augmente passant de 2,8856 Å pour Fe₈₀Al₂₀ à 2,9080 Å pour Fe₅₀Al₅₀. Le paramètre de maille de FeAl augmente au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente jusqu'à la composition stœchiométrique, ce qui est en accord avec les résultats dans la littérature [9, 10, 11]. Cette augmentation est probablement liée à la diffusion des atomes de l'aluminium dans le réseau du fer. Les résultats sont montrés sur la figure 3.

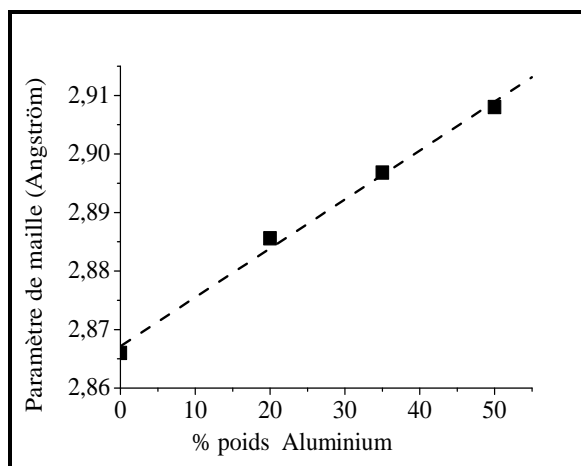


Figure 3 : Evolution du paramètre de maille en fonction du % en aluminium

L'analyse des raies de diffraction permet, à partir de la largeur à mi hauteur des pics de Bragg, la détermination de la taille des grains. La taille de grains moyenne [D] est

calculée avec la formule de Scherrer [12], en négligeant les microdéformations. La taille de cristallites moyenne, est environ 34 nm pour Fe₈₀Al₂₀, 53 pour Fe₆₅Al₃₅ et finalement 58 nm pour Fe₅₀Al₅₀. L'évolution de la taille de grains en fonction de la teneur de l'aluminium est montrée dans la figure 4. Un tel comportement peut être dû à l'introduction de l'aluminium dans la maille du fer, et cela prouve aussi que la nanostructure du composé final est très dépendante de sa composition chimique.

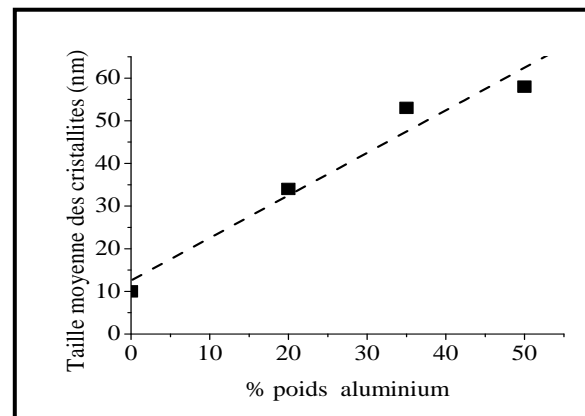


Figure 4: Evolution de la taille des cristallites en fonction du % en Aluminium

3.2 Analyse des observations au microscope électronique à balayage

La morphologie des échantillons Fe_{1-x}Al_x (x=20, 35, 50 %) broyés pendant 7h a été observée par microscopie électronique à balayage. La figure 5 montre la surface des alliages ainsi que le mélange non broyé. Les figures a, b, c et d montrent que l'aspect superficiel a nettement évolué par rapport au produit de départ. Dans la plupart des particules on observe une microstructure lamellaire caractéristique classiquement obtenue lors du broyage des éléments ductiles. La structure lamellaire peut être attribuée à l'interdiffusion des éléments purs ainsi qu'au pourcentage assez important d'aluminium connu par sa structure ductile.

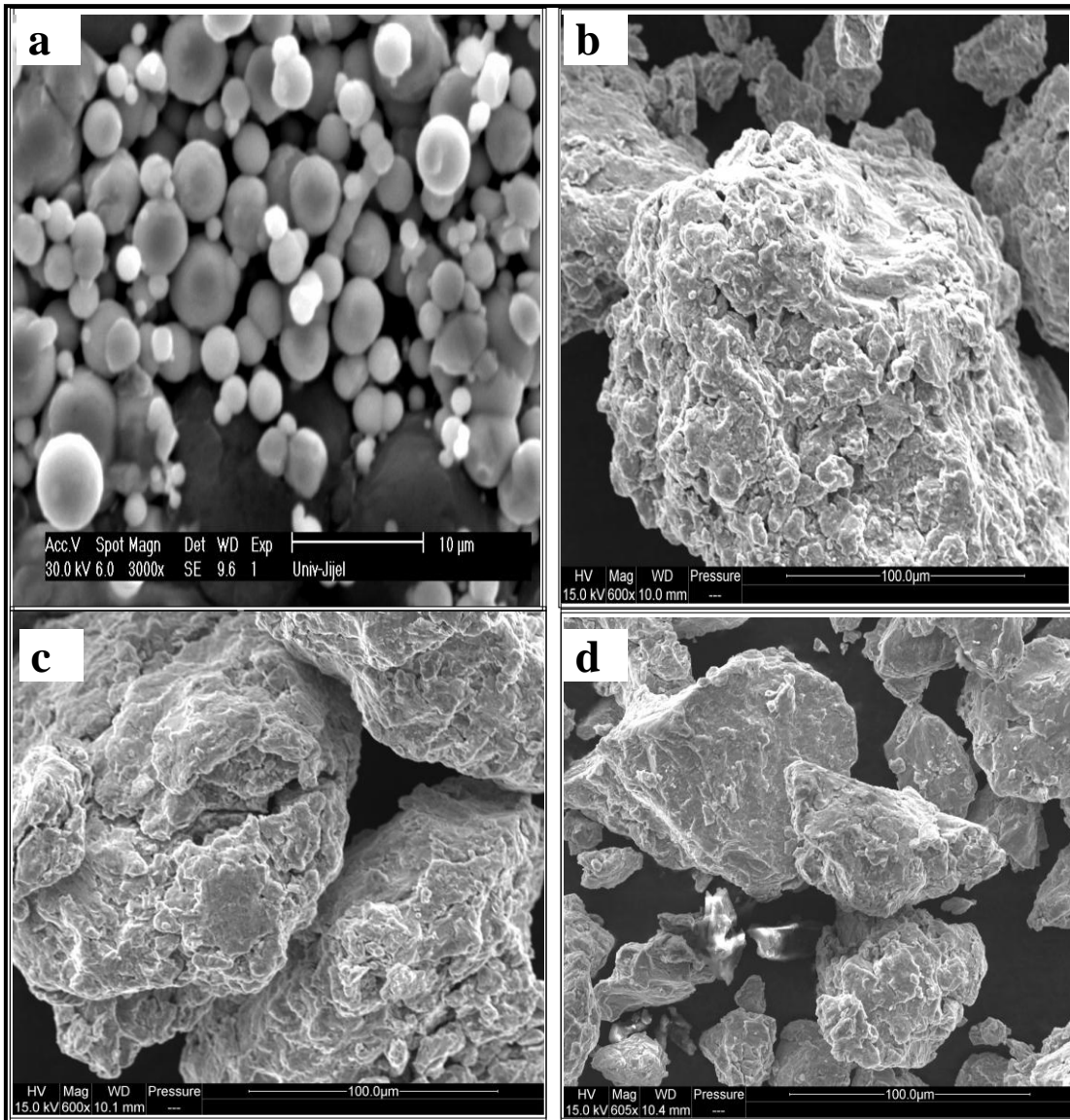


Figure 5 : Micrographie d'un échantillon FeAl : a) FeAl non broyé b) $Fe_{50}Al_{50}$, c) $Fe_{65}Al_{35}$ d) $Fe_{80}Al_{20}$ broyé pendant 7 heures.

3. 3 Analyse EDS

Les compositions chimiques théoriques de $Fe_{50}Al_{50}$, $Fe_{65}Al_{35}$ et $Fe_{80}Al_{20}$ broyés pendant 7h ont été vérifiées. Les teneurs réelles en Aluminium et en Fer ont été mesurées par EDS (Energy Dispersive System). Ces résultats sont donnés sur la figure 6 qui illustre le spectre EDS et l'analyse élémentaire correspondante pour les trois échantillons. Le tableau 1

valeurs effectives mesurées par EDS ($Fe_{49,56}Al_{50,44}$, $Fe_{64,64}Al_{34,36}$, $Fe_{80,98}Al_{19,02}$) et les valeurs de composition théoriques visées $Fe_{50}Al_{50}$, $Fe_{65}Al_{35}$, $Fe_{80}Al_{20}$, sont peu différentes. La composition finale est donc représentative des quantités introduites au départ dans le broyeur.

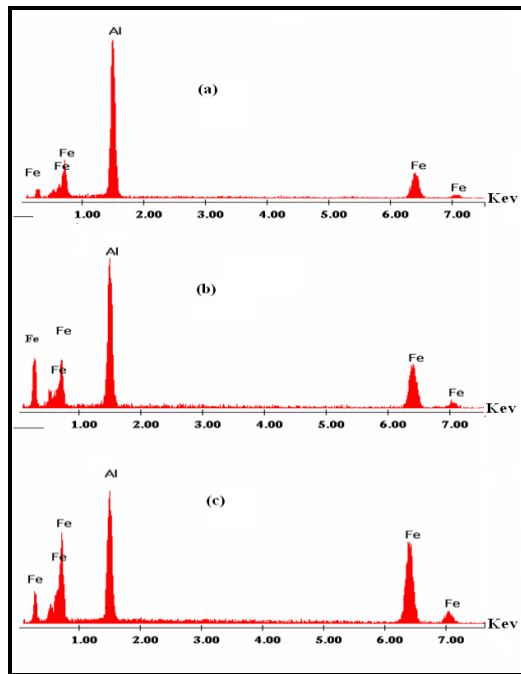


Figure 6: Spectre EDS, a) Fe₅₀Al₅₀, b) Fe₆₅Al₃₅, c) Fe₈₀Al₂₀ Broyées pendant 7h.

Tableau 1 : compositions théoriques et réelles (effective) des poudres FeAl.

Alliages	Fer (% Wt)		Al (% Wt)	
	Théorique	Effective	Théorique	Effective
Fe ₅₀ Al ₅₀	50,00	49,56	50,00	50,44
Fe ₆₅ Al ₃₅	65,00	64,64	35,00	34,36
Fe ₈₀ Al ₂₀	80,00	80,98	20,00	19,02

3. 4 Etude du comportement à l'oxydation

La Figure 7 présente les courbes de prise de masse par unité de surface en fonction du temps pour les trois alliages binaires de Fe₅₀Al₅₀, Fe₆₅Al₃₅, Fe₈₀Al₂₀ à la température 1000 °C. L'analyse de ces courbes a été réalisée en ajustant une loi parabolique complète [13] qui permet de suivre l'évolution de la constante de vitesse parabolique k_p .

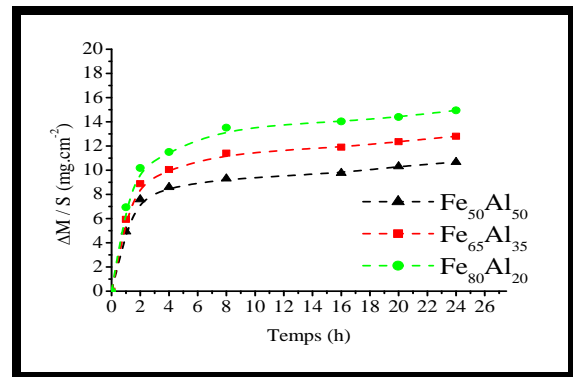


Figure 7 : Variation de la prise de masse en fonction du temps d'oxydation à 1000°C des alliages Fe-Al.

Dans tous les cas, la prise de masse se compose d'une première partie pendant laquelle l'oxydation est plus rapide et d'une deuxième partie pendant laquelle la croissance devient plus lente. La prise de masse observée sur les échantillons après vingt quatre heures d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Les valeurs des constantes de vitesse paraboliques k_p ont pu être évaluées à partir des courbes transformées $(\Delta m/S)^2 = f(t)$, par régression linéaire. Pour tous les dépouillements, les coefficients des différentes régressions ont été tous proches de 1. On peut cependant remarquer que l'ensemble des courbes peut se décomposer en deux parties linéaires correspondantes à deux pentes k_{p1} et k_{p2} qui apparaissent caractéristiques. Le tableau 2 donne les valeurs des constantes k_{p1} , k_{p2} pour les trois échantillons que nous avons pu extraire des courbes expérimentales pour chacun des régimes.

Tableau 2: Constantes paraboliques k_p

(mg^2/cm^4s)	k_{p1}	k_{p2}
Fe ₅₀ Al ₅₀	$2.5209 \cdot 10^{-2}$	$2.2475 \cdot 10^{-4}$
Fe ₆₅ Al ₃₅	$2.8774 \cdot 10^{-2}$	$2.8027 \cdot 10^{-4}$
Fe ₈₀ Al ₂₀	$3.2895 \cdot 10^{-2}$	$3.9011 \cdot 10^{-4}$

La vitesse d'oxydation est sensiblement plus rapide pendant les premières heures d'oxydation (Stade I), suivi d'une diminution progressive (Stade II). La croissance initiale la plus rapide (à 1000°C) est probablement due à la formation de γ , θ -Al₂O₃ métastable de transition et la croissance plus lente postérieure due à α -Al₂O₃ [14, 15]. Le ralentissement global du phénomène d'oxydation des poudres Fe₅₀Al₅₀, Fe₆₅Al₃₅, Fe₈₀Al₂₀, ne survient donc que pendant le second stade durant lequel la formation de α -Al₂O₃ plus stable se forme à 1000 °C, après deux heures d'oxydation. La vitesse d'oxydation se stabilise et devient très peu variable. En fait à 1000°C, la couche d'oxyde est composée d'un mélange des oxydes α , γ , θ avec un teneur en alumine α plus important que les oxydes γ , θ à croissance rapide. Les valeurs des constantes de vitesse paraboliques k_p pour les alliages FeAl sont en accord avec des données rapportées précédentes pour la formation des alliages α -l'Al₂O₃ [16]. Après 24 heures d'oxydation, à 1000°C et sous air, la vitesse d'oxydation est plus faible pour les échantillons dont la teneur en aluminium est élevée. La valeur de constante cinétique k_p , est réduite environ d'un cinquième en passant de Fe₈₀Al₂₀ à Fe₅₀Al₅₀. Les données disponibles dans la littérature indiquent que la vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium pour les compositions variant de 20% à 50% [17]. Les figures 8a, b, c montrent les diagrammes de diffraction RX obtenus pour les échantillons Fe₅₀Al₅₀, Fe₆₅Al₃₅, Fe₈₀Al₂₀ oxydées pendant 24 heures sous air à 1000°C.

L'identification des phases des poudres oxydées révèle la présence d'un mélange d'oxydes d'alumine métastables et stable : α Al₂O₃ (Fiche CPDS N° 00-002-1373), θ Al₂O₃ (Fiche CPDS N° 00-0110517), γ Al₂O₃ (Fiche CPDS N° 00-002-1420), FeAl (Fiche JCPDS N° 00-033-0020). De plus, au regard de l'évolution des raies correspondant aux oxydes d'aluminium, il semble que α -Al₂O₃ soit la phase majoritaire dans la couche d'oxyde et ce quel que soit l'échantillon.

Même si les mêmes oxydes sont présents dans la couche d'oxyde formée sur les poudres de FeAl, il faut remarquer que les intensités diffractées sont plus intenses quand la teneur en aluminium augmente mais les intensités caractéristiques de FeAl diminuent. L'épaisseur de la couche d'oxyde étant plus importante lorsque la teneur en aluminium augmente ralentissant ainsi le processus d'oxydation. En conclusion, bien que la réaction possible pour FeAl binaire à températures élevées implique l'aluminium et le fer pour produire les oxydes correspondants, l'aluminium sera préférentiellement oxydé pour former une couche extérieure d'alumine.

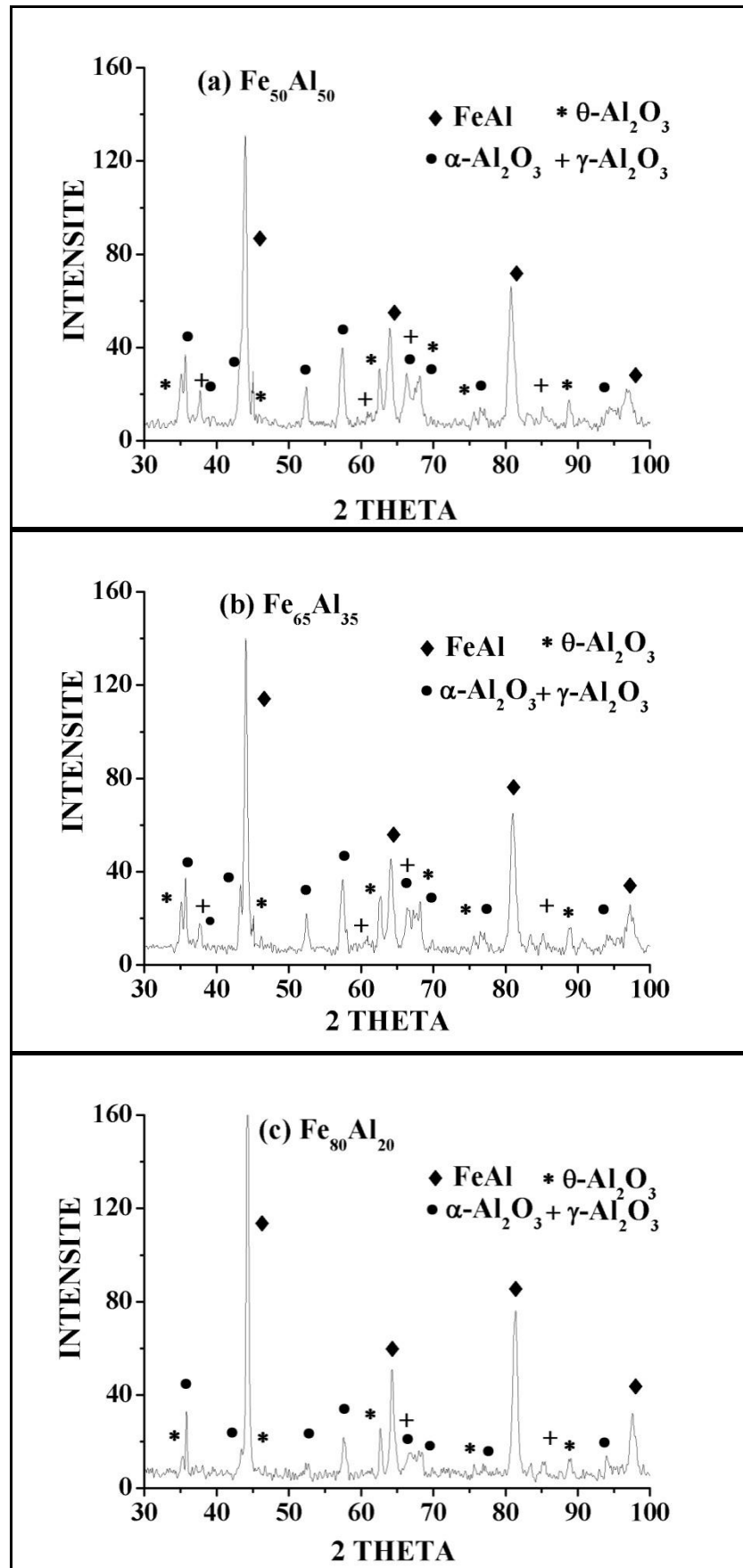


Figure 8: Diagramme de diffraction RX des poudres FeAl oxydées pendant 24 heures sous air à 1000°C. a) Fe₅₀Al₅₀, b) Fe₆₅Al₃₅, c) Fe₈₀Al₂₀.

4. CONCLUSION

Les diffractogrammes RX obtenus sur l'échantillon de FeAl broyé ont permis de montrer la formation d'une phase homogène FeAl cristalline après 7h et cela quelque soit la composition du mélange initial. Le paramètre de maille de FeAl augmente à mesure que la teneur en aluminium augmente jusqu'à la composition stœchiométrique. La taille des cristallites augmente légèrement avec la teneur en aluminium. La morphologie des poudres nanostructurées peut être décrite par une assemblée de grains nanocristallins orientés aléatoirement de structure lamellaire. Les poudres nanostructurées sont ainsi constituées de grains cristallisés pseudo sphérique dont la taille augmente avec la teneur de Al. Les courbes $\Delta m/S$ obtenues lors de l'oxydation des échantillons FeAl, à la température 1000°C sur air de laboratoire sous pression atmosphérique ont montré que la loi parabolique permettait de rendre compte des cinétiques expérimentales. La vitesse d'oxydation était sensiblement plus rapide pendant la première heure (l'étape I), suivi d'une diminution progressive jusqu'à une constante plus lente (étape II) pour tous les échantillons. A 1000°C, la croissance plus rapide initiale est probablement due à la formation de γ , θ -Al₂O₃ métastable de transition et la croissance plus lente postérieure due à α -Al₂O₃ plus stable, ce résultat est rapporté par [9, 10]. Il est clairement établi que le taux d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium, pour l'oxydation initiale et régulière d'étape. L'étude des spectres de diffraction RX confirme la présence des alumines métastables mais aussi d'alumine α dans tous les alliages oxydés dont la teneur est plus importante que les autres oxydes à croissance rapide.

REFERENCES

- [1] Morris D.G. & Günter S., 1996. Strength and ductility of Fe-40Al alloy prepared by mechanical alloying. *Mat. Sci. and Eng.*, Vol. A 208, 7-19
- [2] Morris D.G., Chao J., Oca C.G. & Muñoz-Morris M.A., 2003. Obtaining good ductility in a FeAl intermetallic, *Mat. Sci. Eng.*, Vol. A 339, 232-240.
- [3] Koch C.C., Carin O.B., Mc Kamey C.G. & Scarbrogh J.O., 1983. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 43, 1017-1019
- [4] Shingu P.H., 1992. Mechanical alloying, *Mater. Sci. Forum*, Vol. 4, 88-89
- [5] Mc Kamey C.G., Divan J.H., Tortorelli P.F. & Sikka V.K., 1991. A Review of Recent, Developments in Iron-Aluminium Alloys, *J. Mater. Res.*, Vol. 6, 1779-1805
- [6] Bastow B.D., Wood G.C. & Whittle D.P., 1981. Morphologies of uniform adherent scales on binary alloys, *Oxid. Met.*, Vol 16, 1-28
- [7] La microscopie électronique à balayage, 2004. Documentation du Centre d'analyse, Université de la Rochelle (France), Vol 2, 102-135
- [8] Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E., & Johnson W.L., 1993. Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powders, *J. Appl. Phys.*, Vol 73, 2794-802.
- [9] Khan A. S., Suh Y. S., Xu C., Laszlo T. & Haoyue Z. 2006. Nanocrystalline aluminum and iron: mechanical behavior at quasi-static and high strain rates, and constitutive modeling, *Int. J. Plasticity*, Vol 22, 195-209.
- [10] Mendiratta M. G. & Law C. C., 1987. Dislocation energies and nobilities in B [2]-ordered Fe-Al alloys (Energies et mobilités de dislocations dans les alliages Fe-Al ordonnés B2, *J. Mater Sci.*, Vol 22, 607-611.