

50376  
1987  
95

50376  
1987  
95

N° d'ordre : 1385

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Spécialité Sciences des Matériaux

par

OUARDA ABDESSEMED



ETUDE STRUCTURALE DES PHASES STABLES ET METASTABLES

DU SYSTEME FER-ZINC ELABOREES

PAR DIFFUSION OU PAR ELECTRODEPOSITION

Soutenue le 12 Juin 1987 devant la Commission d'Examen

MM. P. PERROT	Président
J. FOCT	Rapporteur
J.C. BOIVIN	Examineurs
L. RIMLINGER	
G. PAPADIMITRIOU	
J.Y. DAUPHIN	

**I N T R O D U C T I O N**

La corrosion des métaux est la source majeure des défaillances des structures métalliques et se traduit par la détérioration de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques.

Il est possible d'augmenter la résistance à la corrosion d'un acier en l'alliant à des éléments tels que le Chrome ou le Nickel (aciers inoxydables), mais cette méthode est coûteuse.

Les traitements de surface sont plus économiques car ils utilisent en principe des matériaux en plus faible quantité. Un revêtement de zinc (galvanisation) présente l'avantage d'être l'un des traitements de surface le moins coûteux.

Le zinc, du fait de sa position anodique par rapport au fer se corrode préférentiellement et procure aux aciers une protection sacrificielle. De plus, il bénéficie d'un phénomène de passivation lui assurant une excellente résistance à la corrosion atmosphérique.

Il existe plusieurs techniques d'élaboration de ces revêtements :

- La galvanisation est la plus répandue et consiste à plonger le métal à protéger dans un bain de zinc liquide. De cette façon, une couche de composés intermétalliques stables se forme en surface. Ces revêtements sont très adhérents et assurent une haute protection contre la corrosion. L'inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté de contrôler les épaisseurs et la nature des couches déposées surtout avec les aciers alliés.

- Les dépôts par transport de vapeur peuvent constituer une méthode intéressante car ils permettent de contrôler précisément l'épaisseur du revêtement. Malheureusement cette méthode est difficile à appliquer aux pièces de grandes tailles en raison de la nécessité de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée et d'assurer une différence de température précise et constante entre la source de zinc et la pièce.

- Les dépôts par évaporation sous vide (PVD), présentent naturellement les mêmes inconvénients; ils permettent d'obtenir des revêtements très purs et très minces. Le métal à déposer qui peut être un alliage est chauffé sous un vide poussé ( $<10^{-6}$ mb); la vapeur

se dépose sur le substrat refroidi en formant ainsi un revêtement métallique souvent métastable.

- L'électrodéposition s'est révélée intéressante depuis quelques années et devient de plus en plus utilisée industriellement. Les revêtements formés possèdent des propriétés différentes de celles des alliages obtenus par les méthodes métallurgiques habituelles.

En général, les alliages électrodéposés sont plus durs, moins ductiles et de structure à grains très fins. Les propriétés varient suivant les conditions de dépôt : concentration, température, densité de courant et agents d'addition. L'épaisseur du revêtement peut être contrôlée avec précision.

Leur intérêt industriel est dû à leur grand pouvoir anti-corrosion, leur bonne adhérence sur des substrats en fer, leur soudabilité et leurs propriétés d'emboutissage intéressantes.

Dans le procédé d'électrodéposition, les phases obtenues sont mal connues, étant à la fois mal cristallisées et métastables. Leur étude ne pouvant se faire que par comparaison avec les phases stables correspondantes nous avons été amenés à étudier certains points relatifs à leur structure.

Ce travail comportera donc 3 parties :

\* Etude par Spectrométrie Mössbauer et radiocristallographie des phases stables du système fer-zinc.

\* Influence des conditions de préparation sur la nature et la composition des alliages fer-zinc électrodéposés.

\* Etude par Spectrométrie Mössbauer et radiocristallographie des phases électrodéposées.

**C H A P I T R E    I**

**ETUDE PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE**

**DES PHASES STABLES DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-ZINC**

## I.1. - INTRODUCTION

Pour comprendre, interpréter et caractériser les revêtements formés par le zinc sur le fer, il est nécessaire au préalable d'étudier les structures des phases binaires synthétisées pour différentes concentrations en zinc.

On retrouve ces phases lors de la galvanisation du fer dans un bain de zinc liquide. Au cours de l'immersion, la réaction entre le fer et le zinc conduit, à 460°C, à la formation de différents composés qui sont, de l'extérieur vers l'intérieur :  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\delta_{lp}$ ,  $\delta_{lk}$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma$  et  $\alpha$ .

La couche externe  $\eta$ , de composition identique à celle du bain est obtenue par solidification d'un film de zinc liquide adhérent à la surface métallique par capillarité à la sortie du bain.

La formation des autres phases se fait par diffusion à l'état solide, pendant l'immersion. Les valeurs différentes des coefficients de diffusion sont responsables des variations des épaisseurs relatives de ces phases [1,2,3].

Les nombreuses études consacrées aux couches de galvanisation [1 à 8] ont établi les différences importantes existant entre ces composés intermétalliques tant du point de vue morphologique que de la valeur de leur microdureté.

Il faut en outre rappeler que l'efficacité de la protection cathodique fournie à l'acier par un traitement de galvanisation dépend avant tout de la nature de la phase exposée au milieu extérieur.

Dans ce chapitre nous commencerons par décrire le diagramme d'équilibre fer-zinc pour définir les domaines d'existence des différentes phases puis nous exposerons les méthodes d'élaboration des échantillons. Les méthodes expérimentales de mesure mises en oeuvre : la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer sont développées en annexes 1 et 2. A partir de nos résultats et de ceux de la littérature, nous étudierons la structure de chacune des phases par les différentes méthodes citées. Nous insisterons sur la caractérisation des phases par Spectrométrie Mössbauer; cette technique donne en effet des informa-

tions locales sur le voisinage de l'atome résonant de fer et permet de préciser la distribution des atomes à l'intérieur d'une maille complexe.

### I.1.1. - DESCRIPTION DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER -ZINC

La réaction entre le fer pur et le zinc pur fait apparaître 4 phases intermétalliques outre les solutions solides terminales. Le tracé du diagramme d'équilibre fer-zinc a subi plusieurs modifications au cours de ces dernières années et jusqu'à présent, de nombreuses questions restent encore sans réponse définitive.

En 1936 HANSEN [9] donna un diagramme montrant les 3 phases qui existent du côté riche en zinc :  $\eta$ ,  $\delta$  et  $\Gamma$ .

TRUESDAL [10] puis SCHRAMM [11] ont publié des résultats d'un important travail corrigeant les limites des phases  $\Gamma$  et  $\delta$ . Dans une autre publication, SCHRAMM [12] trouva une nouvelle phase  $\zeta$  quasiment stoechiométrique.

En 1970 BUHLER [14] puis GOHNIEM [6] en 1974 proposèrent l'existence de deux phases séparées pour le domaine  $\delta$  :  $\delta_{1k}$  qui est compacte dans la partie riche en fer et  $\delta_{1p}$  fissurée qui existe dans la partie riche en zinc.

Une autre modification est apportée par BASTIN [15] qui proposa l'existence de la phase  $\Gamma_1$ , située entre  $\delta$  et  $\Gamma$ , de structure parente à la phase  $\Gamma$ . Cette nouvelle phase serait le résultat d'une transformation ordre-désordre.

Quelques limites de phases restent encore incertaines, et n'ont pas cessé d'être modifiées. En effet, les faibles valeurs des énergies libres de Gibbs de formation des composés fer-zinc et de leurs différences respectives expliquent l'extrême difficulté d'obtenir ces phases à l'état pur et homogène [16].

Récemment les travaux de DAUPHIN [17] ont permis de comparer le diagramme théorique et expérimental à partir de calculs d'enthalpie libre de formation de chacune des phases et montrent que les  $\Delta G$  des formations des phases  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  et  $\delta$  sont très voisins. Les résultats se rapprochent plus du diagramme proposé par KUBASCHEWSKI [18]. Ce dernier

semble mieux rendre compte des considérations expérimentales faites jusqu'à présent (Fig. 1) et sera pris comme référence. La figure 2 illustre les transformations successives suivies par le diagramme a) SCHRAMM [11] en 1936, b) GHONIEM [6] en 1972, c) BASTIN [5] en 1974 et d) GELLINGS [4] en 1980.

En particulier pour la température usuelle de galvanisation, 460°C, nous avons établi un tableau (Tab.I) comprenant les compositions limites de chaque phase, sa structure, les paramètres de maille et ses principales caractéristiques.

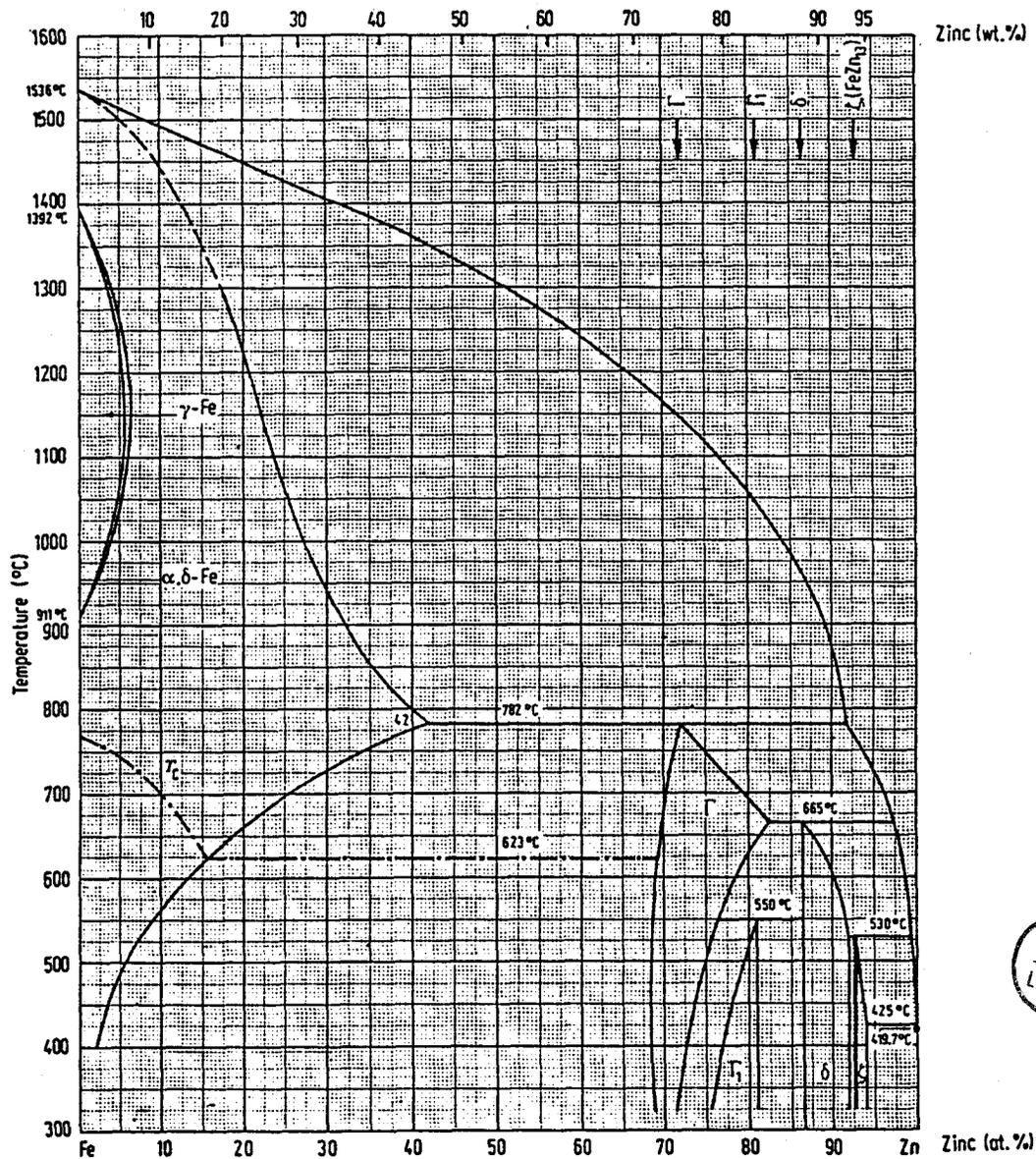
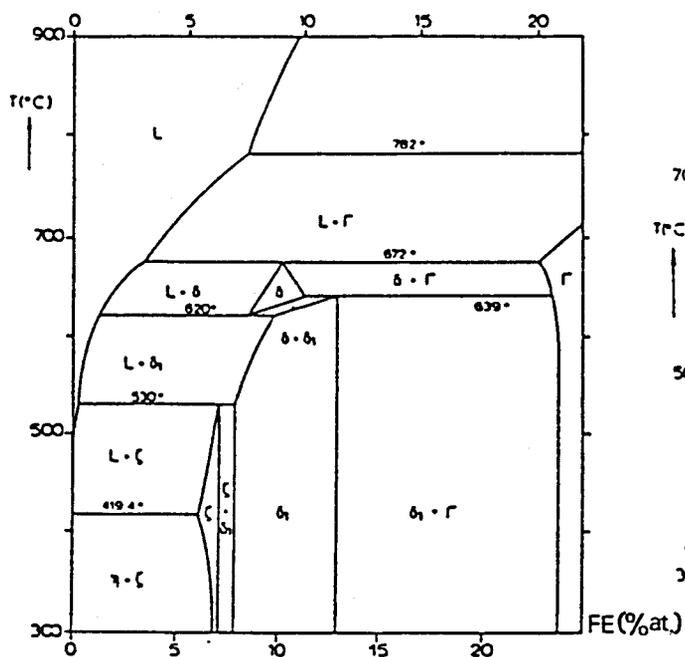
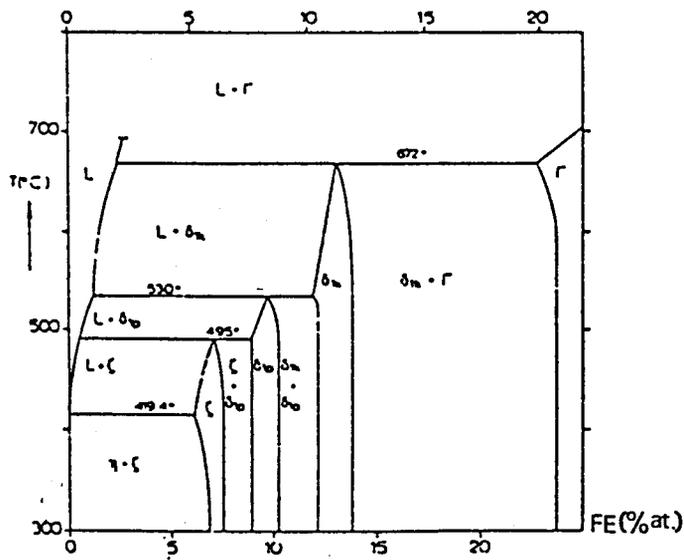


Figure 1

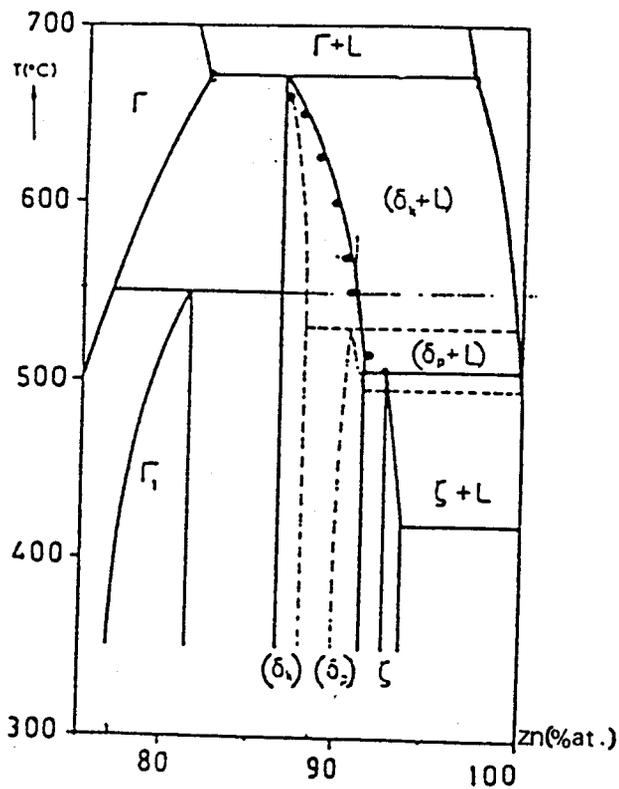
Diagramme Fer-Zinc proposé par KUBASCHEWSKI



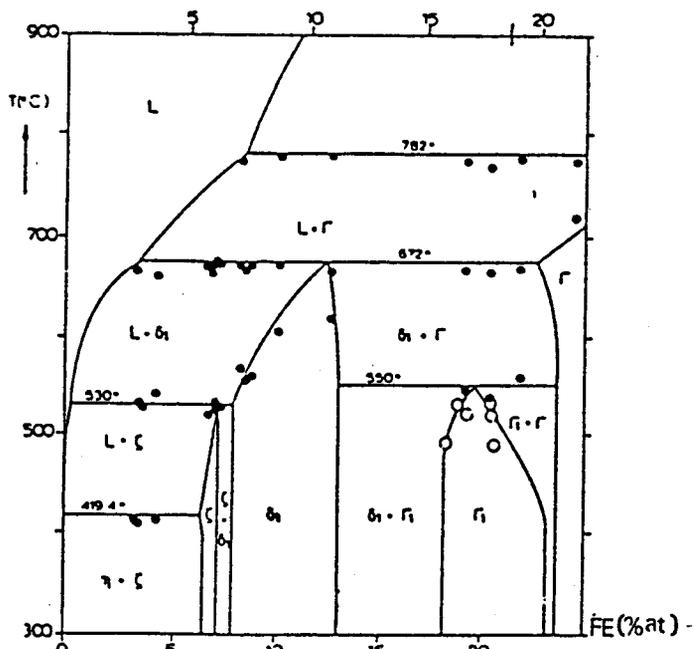
SCHRAMM |12| 1936



GHONIEM |6| 1972



BASTIN |5| 1974



GELLINGS |4| 1980

Figure 2

Les différentes versions du diagramme d'équilibre Fer-Zinc



Phase	Limites % at. de zinc	Système cristallin	Paramètres de maille	Nombre d'atomes par maille	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Microdureté HV(25)	Bibliographie
$\eta$	0.02	hexagonal	$a = 2.66 \text{ \AA}$ $c = 4.95 \text{ \AA}$	2	7.14	52	BASTIN  5
$\zeta$	92.5 - 93.93	Monoclinique	$a = 10.862 \text{ \AA}$ $b = 7.61 \text{ \AA}$ $c = 5.10 \text{ \AA}$ $\beta = 100^{\circ}32'$	28	7.18	150	DAUPHIN  20  BROWN  21  GELLINGS  22
$\delta_{1k}$ $\delta_{1p}$	86.6 - 87.6 90 - 92.14	Hexagonal	$a=b=12.77 \text{ \AA} \text{ \AA}$ $c = 56.9 \text{ \AA} \text{ \AA}$	551±5	7.25	$\delta_{1p} = 320$ $\delta_{1k} = 400$	AKSHAYA  33  BASTIN  5  DAUPHIN  20
$\Gamma_1$	78.57 - 81.07	Cubique à faces centrées	$a = 17.963 \text{ \AA}$	408	7.20	550	BASTIN  5  KOSTER  24
$\Gamma$	68.2 - 73.92	Cubique centré	$a = 8.979 \text{ \AA} \text{ \AA}$	52	7.36	326	SCHRAMM  11  JOHANSON  25  GELLINGS  22
$\alpha$	0 - 3.92	Cubique centré	$a = 2.866 \text{ \AA} \text{ \AA}$	2	7.8	104	BASTIN  5  SCHRAMM  11

Tableau I

Principales caractéristiques des phases fer-zinc



Une étude plus détaillée sera effectuée sur chacune de ces phases dans les paragraphes suivants.

### I.1.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les alliages étudiés dans ce chapitre ont été élaborés par des techniques métallurgiques différentes.

Toutes les phases du diagramme fer-zinc :  $\alpha$ ,  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta_{1k}$ ,  $\delta_{1p}$ ,  $\zeta$ , et  $\eta$ , sont présentes lors de la galvanisation d'une plaque de fer. Pour étudier chacune de ces phases séparément, on peut en principe les extraire de la plaque en procédant soit par décapage mécanique, soit par dissolution chimique. Ceci est en particulier possible à réaliser sur la phase  $\delta$  qui possède une épaisseur importante (de l'ordre de 1000 Å) alors que pour les autres  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ , et  $\zeta$ , la situation est beaucoup plus difficile. En effet, ces phases sont d'épaisseur très faible (quelques dizaines de microns) et les phases  $\Gamma$  et  $\Gamma_1$  sont de plus très fragiles ce qui rend difficile leur séparation. On procède donc pour la formation de ces composés par d'autres méthodes. Les phases  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  et  $\delta$  peuvent être obtenues soit par frittage ou par dépôt de zinc en phase vapeur.

La phase  $\zeta$  sous forme de cristallites peut être obtenue en saturant en fer un bain de zinc à 460°C. Après plusieurs jours, des cristaux en forme d'aiguilles apparaissent au fond du bain. Ces cristaux sont inclus dans une masse de zinc pur, ce qui rend difficile l'extraction d'un cristal  $\zeta$  pur. Les méthodes utilisées procèdent soit par dissolution chimique dans un bain acide, soit par un traitement thermique à 440°C en présence d'une pression de l'ordre de  $10^3$  mb, soit par fusion. Ces méthodes ne sont cependant pas très efficaces

Nous allons décrire les techniques de frittage et de dépôts de zinc en phase vapeur.

#### I.1.2.1. Frittage

Les échantillons ont été préparés à partir de poudres de fer et de zinc de grande pureté. Ces poudres sont mélangées pendant plusieurs heures par un système de brassage rotatif. On procède ensuite à un compactage de ces poudres sous 350 MPA pour former des pastilles cylindriques de diamètre  $\emptyset = 15$  mm et d'épaisseur égale à 2 mm. Ces pastilles sont ensuite scellées sous vide dans des ampoules de silice. Le frittage des échantillons de la phase  $\Gamma$  par exemple se fait en deux étapes : un préfrittage à l'état solide en maintenant l'ampoule à 400°C pendant deux semaines, afin d'éviter la ségrégation de la phase liquide (Zn) puis un traitement de diffusion à 600°C pendant 48 h.

Après ces opérations, les pastilles sont réduites en poudre, remélangées et recompressées pour subir ensuite un traitement à 600°C pendant 2 semaines. A la fin du traitement, les échantillons sont trempés afin de figer la structure formée.

Remarquons que, lorsque la phase  $\Gamma$  est présente, l'état d'équilibre n'est obtenu qu'après des temps de traitements très longs. Plusieurs auteurs ont signalé cette particularité [50]; les équilibres  $\Gamma \rightarrow \Gamma_1$  exigent des temps de transformation de plusieurs mois. On peut rapprocher ce fait de l'absence quasi systématique de la phase  $\Gamma_1$  dans les revêtements galvanisés.

La méthode de frittage est très pratique car elle permet d'obtenir des phases de composition homogène, mais l'aspect de ces échantillons est poreux et malgré les grandes pressions de compactage, on ne peut pas éliminer totalement les porosités entre les grains de poudre.

#### I.1.2.2. Dépôt de zinc en phase vapeur

L'échantillon à recouvrir est plongé dans une atmosphère à potentiel de zinc contrôlé. Pour une température donnée, la tension de vapeur de zinc est fixée et détermine la nature de la couche déposée en surface. L'équilibre établi entre la surface de la couche et la vapeur se traduit par l'égalité des activités du zinc dans la phase solide de surface et dans la phase vapeur. Celle-ci s'écrit :

$$a_{\text{Zn}}(\text{vap}) = \frac{p}{p^{\circ}}$$

avec :

$p$  : pression partielle du zinc à  $T$

$p^{\circ}$  : pression saturante de zinc à la même température

La variation de  $p^{\circ}$  en fonction de la température proposée par KUBASCHEWSKI s'écrit :

$$\log_{10}(p^{\circ}) = 9.5672 - 1.274 \log_{10} T - \frac{6676.4}{T} \quad (1)$$

$p^{\circ}$  en atmosphère et  $T$  en K

Pour une température donnée, si on connaît la relation activité composition, celle-ci permet de déterminer l'activité du zinc dans la phase vapeur nécessaire pour former en surface le composé visé. Expérimentalement, on peut utiliser deux techniques différentes, en opérant dans une ampoule scellée sous vide (Fig.3).

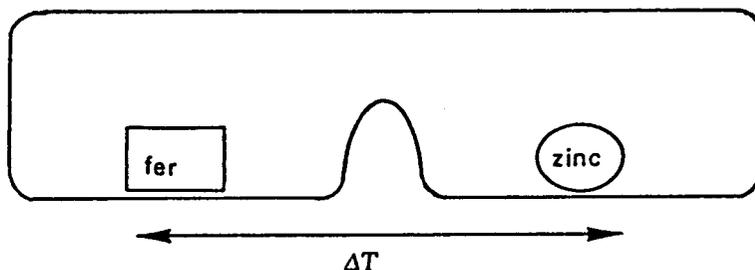


Figure 3

Ampoule scellée sous vide

- Traitement isotherme : l'échantillon est maintenu à la même température que la source qui est constituée de composés fer-zinc d'activité déterminée.

- Traitement avec un gradient thermique : cette méthode permet d'atteindre n'importe quelle valeur de l'activité en surface.

L'échantillon à recouvrir est maintenu à la température désirée  $T_c$ , il est environné par la vapeur de zinc engendrée par une source de zinc pur à la température  $T_f < T_c$ . La pression partielle de zinc au-dessus de l'échantillon égale à  $p_{T_f}^o$  est inférieure à  $p_{T_c}^o$ , l'activité du zinc dans la vapeur :

$$a_{\text{Zn vapeur}} = \frac{p_{T_f}^o}{p_{T_c}^o}$$

A partir de la valeur de  $a_{\text{Zn vapeur}}$  et  $T_c$ , on peut calculer par la relation (1) la température  $T_f$  de la source.

Prenons l'exemple suivant : si l'on désire obtenir la seule phase Gamma à  $750^\circ\text{C}$  en surface, la courbe activité - composition (fig.4) montre que  $0.56 < a_{\text{Zn vap}} < 0.6$ . Ces conditions sont obtenues pour  $\Delta T = T_c - T_f$  tel que  $3^\circ\text{C} < T < 20^\circ\text{C}$ .

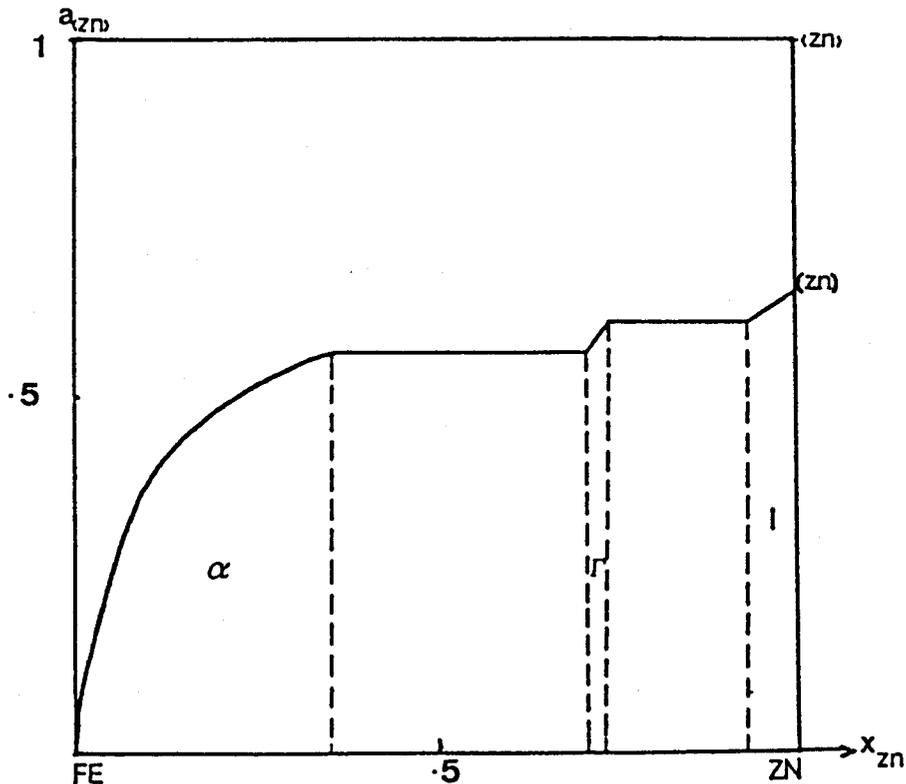


Figure 4

Activité du zinc à  $750^\circ\text{C}$  en fonction de la composition

Dans cet exemple, la cinétique de croissance de la couche n'est pas très grande : 200  $\mu\text{m}$  en 6 heures de traitements. Dans la pratique cette méthode exige une grande précision dans la connaissance et la stabilité de  $\Delta T$ . Elle s'est avérée impraticable pour obtenir en surface la phase  $\zeta$  pour laquelle le  $\Delta T$  nécessaire est voisin de  $1^\circ\text{C}$ .

## I.2 - ETUDE DES PHASES INTERMETALLIQUES FER-ZINC

### I.2.1. - LA PHASE $\eta$

#### I.2.1.1. Description cristallographique

La solubilité à l'état solide du fer dans le zinc pur est très faible; elle est de 0.02 % à 400°C d'après plusieurs auteurs [9], [12], [37]. La température de l'eutectique est de 419°C [10], [38] très voisine du point de fusion du zinc.

La solution solide  $\eta$  du fer dans le zinc pur est de structure hexagonale non compacte, pratiquement celle du zinc pur. Les paramètres de maille sont :  $a = 2.665 \text{ \AA}$  et  $c = 4.947 \text{ \AA}$  [52] avec un rapport  $\frac{c}{a} = 1.856$  nettement supérieur au rapport  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$  d'une maille hexagonale compacte idéale.

#### I.2.1.2. Etude par Spectrométrie Mössbauer

La phase  $\eta$  a été peu étudiée en Spectrométrie Mössbauer, il est en effet nécessaire d'enrichir l'échantillon en  $^{57}\text{Fe}$ .

DUNLOP et al [35] ont obtenu des spectres de cette phase à 293 et 77 K. La figure 5 montre le spectre à 293 K ajusté avec un seul doublet asymétrique.

Les paramètres d'ajustement sont :

$$\delta = 0.52 \pm 0.01 \text{ mm/s}$$

$$\epsilon = 0.5 \pm 0.01 \text{ mm/s}$$

$$\Gamma = 0.28 \text{ mm/s}$$

W. KUNDIG [44] et R.H. NUSSBAUM [48] ont obtenu pratiquement les mêmes résultats.

Le dépouillement en un seul environnement est conforme à la structure de la phase, puisque le fer occupe le site unique de l'hexagonal : l'atome de fer résonant se trouve entouré presque exclusivement par des atomes de zinc.

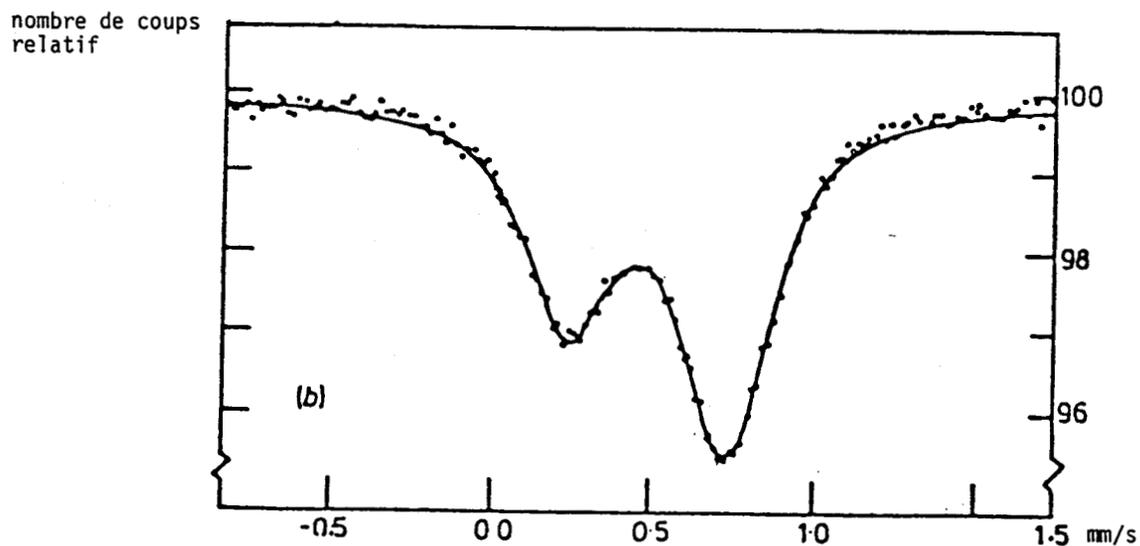


Figure 5  
Spectre de la phase  $\eta$  à 293 K [26]

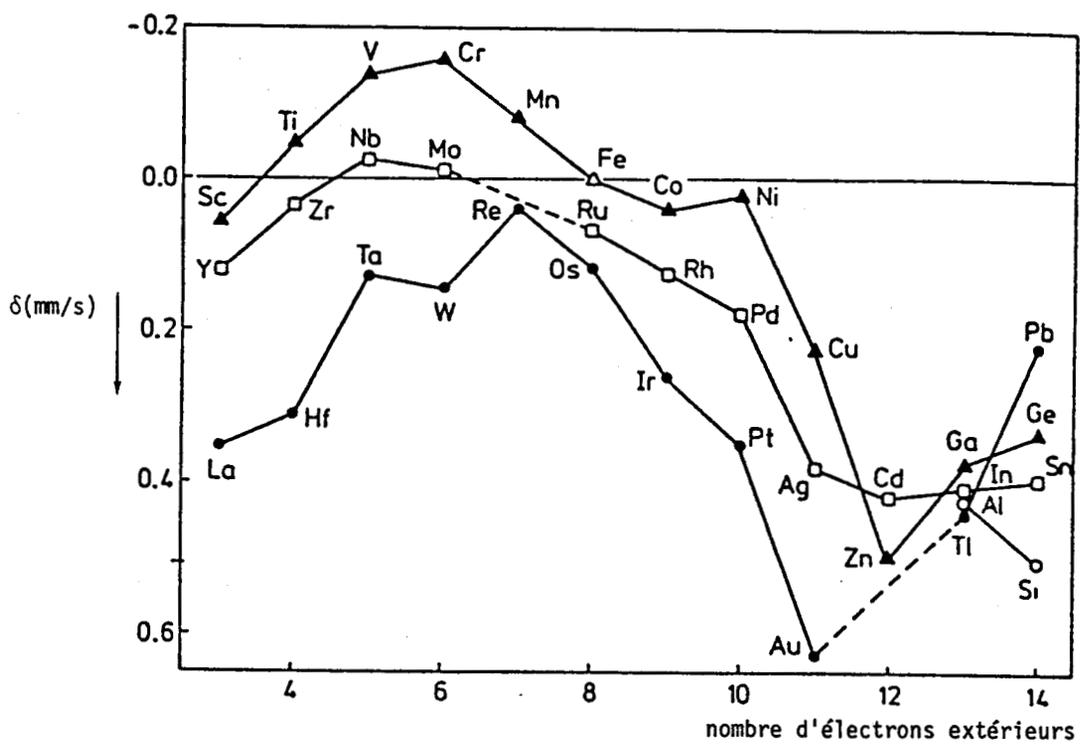


Figure 6  
Déplacement isomérique du fer dans différents composés



Les largeurs ne sont pas très différentes de celles du fer pur (0.23 mm/s).

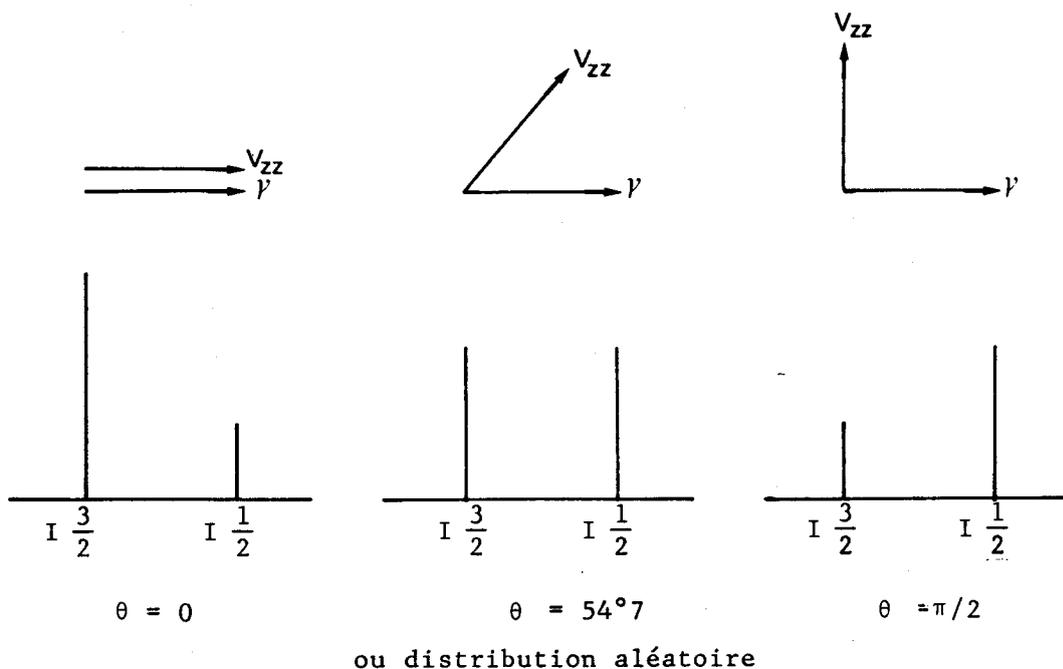
Par contre, l'effet quadrupolaire est important, et correspond à la plus grande valeur rencontrée dans les alliages fer-zinc. La maille de l'hexagone n'étant pas compacte, la substitution d'un atome de fer va en plus introduire une distorsion supplémentaire de la maille qui se répercutera sur la gradient de champ électrique.

Le déplacement isomérique est également important et correspond à la valeur donnée par plusieurs auteurs pour une impureté de fer dans le zinc pur INGALLS [36], figure 6.

Le spectre Mössbauer du Fer 57 dans une matrice de zinc est caractérisé par la dissymétrie du doublet qui s'interprète à partir de l'anisotropie de vibration de l'atome résonant (Effet GOLDANSKII - KARYAGIN). L'origine de la dissymétrie du doublet résultant de la transition électrique quadrupolaire  $I_e = \frac{3}{2} \rightarrow I_f = \frac{1}{2}$  étant souvent délicate à déterminer; revenons rapidement sur le cas de l'alliage Zn Fe  $\eta$  où précisément l'interprétation paraît dépourvue d'ambiguïté. Lorsque sous l'action du gradient du champ électrique le niveau excité se sépare en deux niveaux  $\pm \frac{3}{2}$  et  $\pm \frac{1}{2}$  ceci conduit aux deux pics de transition  $|\frac{3}{2}| \rightarrow |\frac{1}{2}|$  et  $|\frac{1}{2}| \rightarrow |\frac{1}{2}|$  dont les intensités respectives  $I_{3/2}$  et  $I_{1/2}$  varient avec la direction que font les rayons  $\gamma$  avec l'axe de quantification, ici l'axe de gradient de champ  $V_{ZZ}$ . Si le gradient est bien axial ( $\eta=0$ ) ce qui est le cas pour les atomes de fer en substitution dans la matrice de zinc ( $V_{ZZ}/c$ ), la dépendance avec  $\theta$  est alors la suivante :

$$\text{pour } I_{3/2} : 1 + \cos^2\theta \qquad \text{pour } I_{1/2} : \frac{5}{3} - \cos^2\theta$$

Lorsque la distribution des orientations des axes de gradient de champ est parfaitement aléatoire, ce qui correspond à des échantillons polycristallins sans texture, où lorsque l'angle  $\theta$  est égal à  $54,7^\circ$  les intensités  $I_{3/2}$  et  $I_{1/2}$  sont égales; dans les autres cas les deux pics du doublet sont différents et peuvent être représentés comme suit :



Les explications précédentes montrent clairement que le rapport des aires des pics du doublet peut pour un gradient de champ axial varier du simple au triple simplement pour des raisons d'orientation ou de texture de l'échantillon. Ceci constitue l'origine la plus fréquente des dissymétries observées.

A la cause précédente il faut ajouter l'anisotropie de vibration de l'atome résonant qui entraîne une anisotropie de la fraction sans recul qui devient fonction de  $\theta$  :  $f(\theta)$ . Ce dernier effet (GOLDANSKII - KARYAGIN) susceptible d'être masqué par l'influence de la texture est rarement identifié sans ambiguïté, sauf semble-t-il dans l'alliage Zn Fe  $\eta$  où les observations de HOUSLEY et NUSSBAUM [48] sur monocristaux dopés au  $^{57}\text{Co}$  et celles de KÜNDIG et al [44] en fonction de la température sur polycristaux montrent que le déplacement quadratique moyen  $\langle Z^2 \rangle$  et  $\langle X^2 \rangle$  suivant l'axe c et dans le plan de base sont pratiquement dans le rapport 3 (à température ambiante).

Remarquons également que la dissymétrie des pics permet d'identifier les transitions auxquelles chacun d'entre eux se rapporte ( $|\frac{3}{2}| \rightarrow |\frac{1}{2}|$  ou  $|\frac{1}{2}| \rightarrow |\frac{1}{2}|$ ) ce qui fournit le signe de l'effet quadrupolaire, pour Zn Fe  $\epsilon = + 0.5$  mm/s.

## I.2.2. - LA PHASE $\zeta$

### I.2.2.1. Etude cristallographique

#### I.2.2.1.1. Description de la maille $\zeta$

Le domaine de solubilité de  $\zeta$  limité à environ 1 % est à l'origine de l'utilisation fréquente de la formule stoechiométrique  $\text{FeZn}_{13}$ . La structure de cette phase, étudiée par GOTZL [42], BROWN [21] et GELLINGS [22] est monoclinique. Le groupe de symétrie se révèle être C2/m. Les éléments de symétrie (axe d'ordre 2 et miroir) sont cohérents avec le caractère centrosymétrique de la structure.

Nous choisirons d'utiliser la détermination cristallographique de BROWN [21] qui semble être la plus complète. Les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 13.424 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$b = 7.608 \pm 0.001 \text{ \AA}$$

$$c = 5.061 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

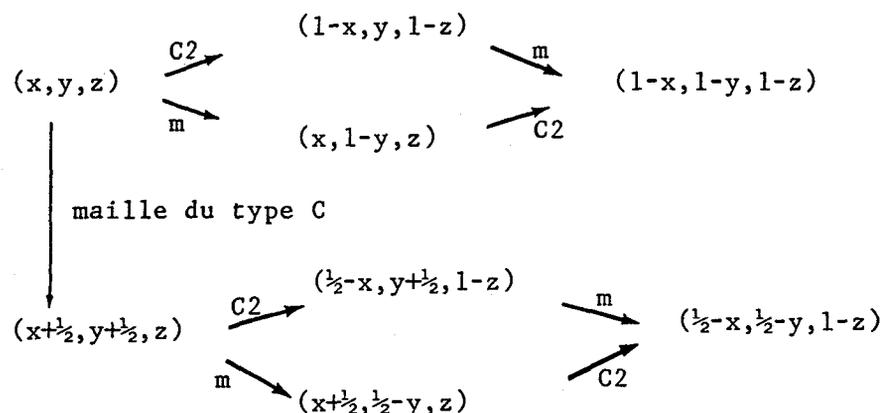
$$\beta = 127^{\circ}18' \pm 2'$$

Les valeurs proposées par GOTZL [42] sont très voisines, et la différence avec la détermination de GELLINGS [22] correspond à une définition différente d'un des vecteurs de base de la maille "a" qui devient égal à  $10.862 \text{ \AA}$  ce qui entraîne un abaissement de l'angle  $\beta$  à  $100^{\circ}32'$ .

La maille ainsi définie contient 28 atomes et il est important avant d'analyser les environnements locaux des atomes de fer d'insister sur le fait que la maille n'est pas primitive mais de type C, telle que les centres des faces  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$  sont un nœud du réseau. A partir de la détermination de la structure par diffraction des rayons X sur monocristaux BROWN [21] propose un motif de 6 atomes dont les coordonnées sont les suivantes :

A	B	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>4</sub>
0,0,0	0,0, $\frac{1}{2}$	0.112,0,0.292	0.2195,0,0.073	0.077,0.292,0.835	0.176,0.178,0.545

En utilisant les éléments de symétrie de la structure c, on peut voir qu'un atome quelconque du motif, non situé sur un axe ou un plan de symétrie, possède 7 autres sites équivalents dont les coordonnées sont les suivantes :



Dans la maille, il y a donc bien 28 atomes distribués comme suit :

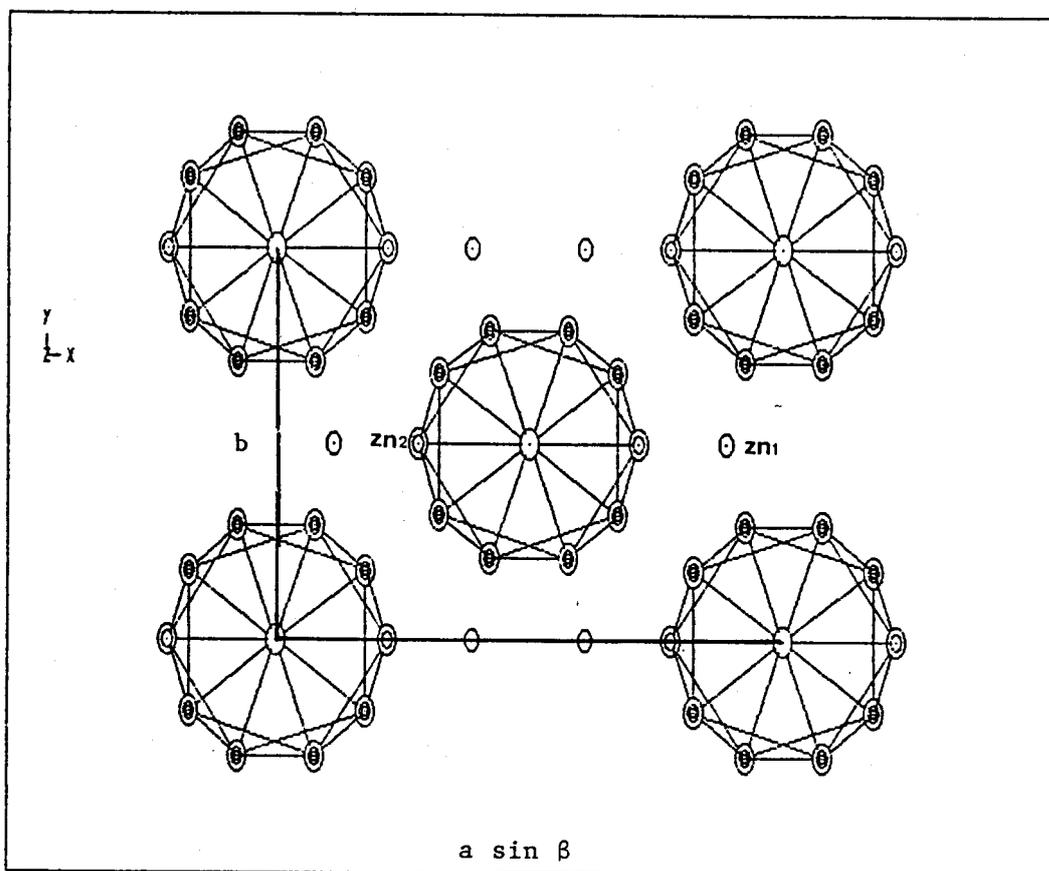
Site	A	C	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>4</sub>
nombre d'atomes	2	2	4	4	8	8
nature des atomes	Fe ou Zn	Fe ou Zn	Zn <sub>1</sub>	Zn <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub>	Zn <sub>4</sub>

BROWN [21] déduit que l'ensemble de ces atomes forme 2 icosaèdres dans la maille. La définition des coordonnées des atomes du motif donné par cet auteur est confuse, aussi nous donnons la liste des atomes relativement au centre de l'icosaèdre :

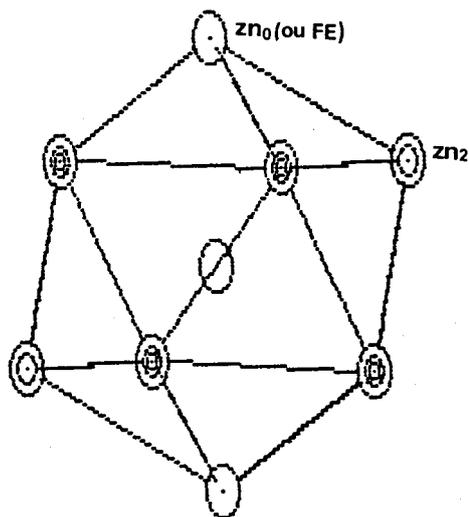
Type d'atome	x	y	z
Zn <sub>0</sub> (ou Fe)	0	0	.5
	0	0	-.5
Zn <sub>1</sub>	.112	0	.792
	-.112	0	-.792
Zn <sub>2</sub>	.2195	0	.573
	-.2195	0	-.573
Zn <sub>3</sub>	.077	.292	.335
	.077	-.292	.335
	-.077	.292	-.335
	-.077	-.292	-.335
Zn <sub>4</sub>	.176	.178	.045
	.176	-.178	.045
	-.176	.178	-.045
	-.176	-.178	-.045



L'ensemble de ces atomes forme bien un icosaèdre, les atomes Zn<sub>1</sub> se trouvant à l'extérieur comme le montre la figure 7. L'atome central se trouve donc entouré de 12 voisins. Il existe cependant une indétermination sur la situation exacte de l'atome de fer. Les deux sites possibles sont le site C ou centre de l'icosaèdre et le site A ou sommet de l'icosaèdre. Nous reviendrons aux paragraphes suivants sur cette indétermination. Le tableau 2 donne la distance d'un atome situé au centre et un atome situé sur le sommet de l'icosaèdre avec ses plus proches voisins.



a)



b)

Figure 7

Structure de la phase  $\zeta$  :

a) Projection suivant le plan  $a \sin \beta$ , b

b) Projection d'un icosaèdre suivant le plan  $a \sin \beta$ , c



site C	d (Å)	d moy. (Å)	site A	d (Å)	d moy. (Å)
2 Zn <sub>0</sub> (ou Fe)	2.5305		2 Zn <sub>0</sub> (ou Fe)	2.5305	
2 Zn <sub>2</sub>	2.595	2.5907	2 Zn <sub>2</sub>	2.738	2.695
4 Zn <sub>3</sub>	2.5988		4 Zn <sub>3</sub>	2.665	
4 Zn <sub>4</sub>	2.6106		4 Zn <sub>4</sub>	2.7833	

Tableau 2  
Distances interatomiques

1.2.2.1.2. Etude de la phase  $\zeta$  par diffraction des rayons X

L'objectif pratique de l'étude précédente est évidemment de permettre une caractérisation par diffraction X des revêtements de la phase  $\zeta$ . Nous examinons donc ici les caractéristiques d'un diffractogramme. Celui-ci est représenté sur la figure 8. L'indexation des raies a été effectuée en comparant les valeurs expérimentales de  $\sin^2\theta$  avec celles calculées pour toutes les valeurs possibles de h, k, l. Du fait de l'existence d'une translation  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  le facteur de structure s'annule pour des valeurs de h, k, l, telles que (h+k) est impair. Le tableau 3 donne les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de d et de h, k et l. Notons que l'indexation donnée par GELLINGS [22] est confuse.

Un programme de calcul de l'intensité des pics a été utilisé afin de simuler le diffractogramme. Le résultat le plus proche de l'observation expérimentale a été obtenu en utilisant les valeurs des coordonnées de BROWN [21]. Cependant, le rapport des intensités n'est pas totalement identique. Ceci peut être lié à des problèmes de texture. Dans ce calcul, nous avons supposé que l'atome de fer se situe soit au centre de l'entourage atomique soit au sommet. Ce dernier cas change peu le rapport des pics, sauf celui du pic (-331). Celui-ci se trouve diminué de 10 % alors qu'expérimentalement il est maximum. L'atome de fer occupe donc le centre de l'assemblage atomique. Cependant, on ne peut se fier totalement à ce genre de calcul du fait de l'existence possible de texture.

$d_{\text{exp}}$	$I/I_0$	$d_{\text{calculé}}$	h k l
2.7668	12	2.7649	0 2 1
2.6722	4	2.6697	-4 0 0
2.5679	7	2.5552	2 0 1
2.5212	28	2.5216	5 1 -1
2.4696	14	2.4673	1 3 0
2.4422	10	2.43175	-2 0 2
2.2565	13	2.2486	1 3 -1
2.1825	74	2.18518	-4 2 0
2.1781	100	2.1742	-3 3 1
2.1601	94	2.149	-1 1 2
2.1279	92	2.1211	2 2 1
2.0849	64	2.08206	-4 2 2
2.067	96	2.0654	3 3 0
1.989	18	1.9836	1 3 1
1.9054	50	1.902	0 4 0
1.7897	9	1.7823	4 0 1

Tableau 3

Indexation des pics de diffraction



**I.2.2.2. Etude de la phase  $\zeta$  par Spectrométrie Mössbauer**

La figure 9 représente un spectre de la phase  $\zeta$ , dépouillée à l'aide d'un doublet unique. Les résultats de dépouillement sont détaillés sur le tableau . La largeur des pics est voisine de celle du fer pur (0.23 mm/s) ce qui justifie la validité du dépouillement. L'existence d'un seul environnement montre la présence d'un seul site du fer dans la maille. L'effet quadrupolaire de 0.17 mm/s reflète l'existence d'une faible distorsion dans le motif.

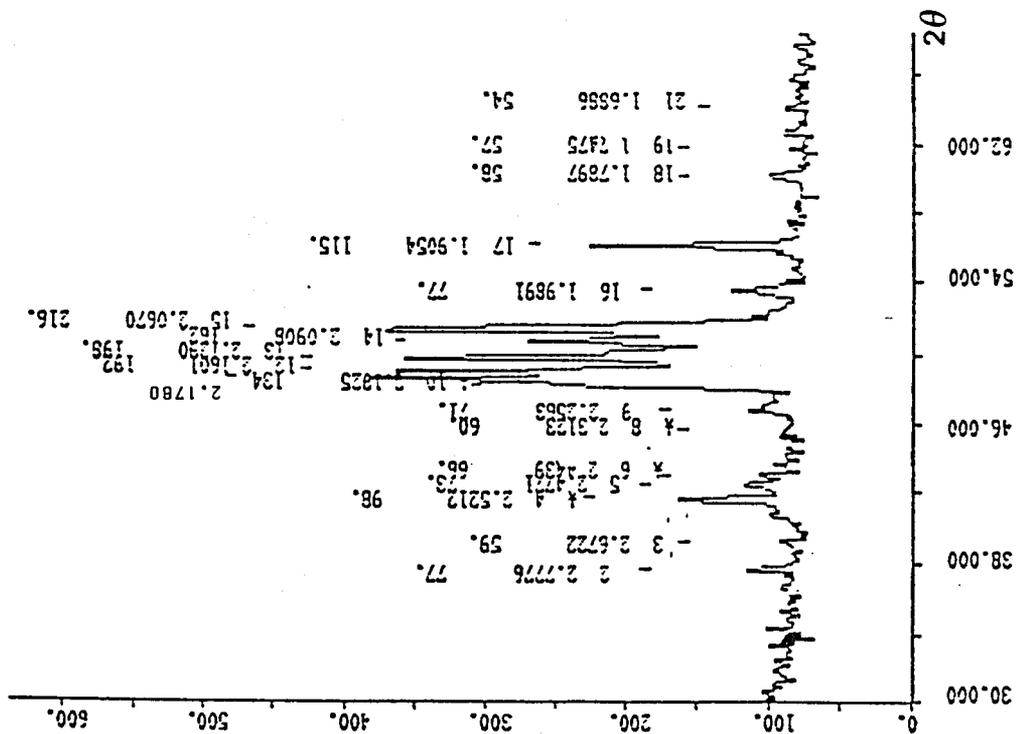
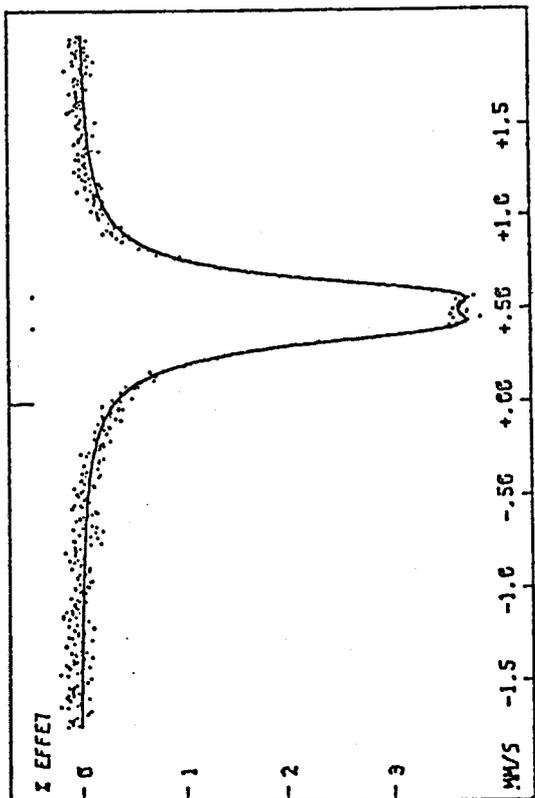


Figure 8

Diffractogramme d'un composé de phase ζ



SITE No	ε MM/S	δ MM/S	L MM/S	A %
1	.17	.489	.24	100

Figure 9

Spectre Mössbauer de la phase ζ et paramètres hyperfins



La phase  $\zeta$  a été l'objet de plusieurs études antérieures par Spectrométrie Mössbauer. JONES [31] présenta un spectre dépouillé avec un singulet large mais ne donna pas les paramètres correspondant à l'ajustement. GRAHAM [34] étudia la phase  $\zeta$  en Spectrométrie Mössbauer par réflexion à partir de couches galvanisées. L'ajustement est effectué avec un singulet large mais la résolution du spectre est mauvaise. NISHIMOTO [45] dépouilla également en un singulet afin de caractériser cette phase dans un mélange  $\alpha+\delta+\zeta$  tentative assez infructueuse du fait de la mauvaise résolution en vitesse du spectre. Enfin, DUNLOP [35] effectua un ajustement meilleur en un doublet de largeur 0.25 mm/s. Le déplacement isomérique trouvé par cet auteur est cependant trop faible et en désaccord avec nos résultats et ceux des autres auteurs.

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.2.2.1.-1, il existe une incertitude sur l'occupation des sites A et C. Nous allons utiliser les paramètres hyperfins pour apporter plus de précision sur la position de l'atome de fer dans la structure.

#### I.2.2.2.1. Effet quadrupolaire

L'effet quadrupolaire est proportionnel au gradient de champ électrique :

$$EQ = e \frac{V_{zz}Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$V_{zz}$  : composante du gradient de champ électrique suivant l'axe z

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \text{ facteur d'asymétrie}$$

$V_{yy}, V_{xx}$  composantes du gradient de champ électrique suivant les axes y et z  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$

Q : moment quadrupolaire du noyau

Il existe deux contributions au gradient de champ électrique :

- la contribution des électrons propres au noyau
- la contribution des charges distribuées dans le réseau.

Dans notre calcul, nous allons considérer que la première contribution et on se limitera aux plus proches voisins.

Calcul du gradient de champ électrique dû aux charges extérieures [52]

Le potentiel créé par une charge  $ne$  de coordonnées  $(x,y,z)$  sur un noyau situé en  $(0,0,0)$  est  $V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ne}{r}$  avec  $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$ .  
Le gradient de champ électrique :

$$E = - \vec{\nabla} V = - \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}$$

Les indices xyz représentent les dérivées partielles par rapport à x, y, et z.

$$V_{xx} = ne(3x^2 - r^2)r^{-5}$$

$$V_{yy} = ne(3y^2 - r^2)r^{-5}$$

$$V_{zz} = ne(3z^2 - r^2)r^{-5}$$

$$V_{xy} = V_{yx} = 3 ne xy r^{-5}$$

$$V_{xz} = V_{zx} = 3 ne xz r^{-5}$$

$$V_{yz} = V_{zy} = 3 ne yz r^{-5}$$

Dans le cas de la contribution de N atomes proches voisins, les composantes du gradient de champ électrique s'additionnent.

\* Cas du site C

Le calcul fournit une matrice non diagonale :

$$\begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & V_{xz} \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ V_{xz} & 0 & V_{zz} \end{bmatrix}$$

Les valeurs de  $U_{xx}$ ,  $U_{yy}$  et  $U_{zz}$  de la matrice diagonale sont :

$$U_{xx} = 1.5747 \cdot 10^{-3} \cdot a \quad (\text{V/cm}^2)$$

$$U_{yy} = 7.945 \cdot 10^{-3} \cdot a \quad (\text{V/cm}^2)$$

$$U_{zz} = -9.5198 \cdot 10^{-3} \cdot a \quad (\text{V/cm}^2)$$

$$\text{avec } a = \frac{ne}{4\pi\epsilon_0}$$

Le facteur d'asymétrie est  $\eta = 0.67$

\* Cas du site A

La diagonalisation de la matrice fournit les valeurs suivantes :

$$U_{xx} = - .0414 \cdot a \quad (\text{V/cm}^2)$$

$$U_{yy} = - .0997 \cdot a \quad (\text{V/cm}^2)$$

$$U_{zz} = .1411 \cdot a \quad (\text{V/cm}^2)$$

$$\text{avec } \eta = .41$$

Relativement à la phase  $\eta$ , la valeur de  $U_{zz}$  est plus élevée :  $\eta U_{zz} = 0.115 \cdot a$ . Expérimentalement, l'effet quadrupolaire de la phase  $\eta$  est supérieur (0.5 mm/s). La valeur de  $U_{zz}$  ne peut donc justifier un faible effet quadrupolaire dans la phase  $\zeta$  (0.17 mm/s). Ceci prouve que l'atome de fer occupe plutôt le site C. Rappelons que ce calcul n'est qu'approximatif puisque on a fait l'hypothèse d'une contribution des électrons propres du noyau proportionnelle à l'effet de réseau avec la même constante de proportionnalité dans tous les cas.

I.2.2.2.2. Déplacement isomérique

Pour une même coordinence, 12, les distances moyennes sont :

$$\eta d = 2.697 \text{ \AA} \quad \eta \rightarrow \delta = 0.52 \text{ mm/s}$$

$$\zeta d_C = 2.5907 \text{ \AA} \quad \zeta \rightarrow \delta = 0.489 \text{ mm/s}$$

$$\zeta d_A = 2.695 \text{ \AA}$$

Le voisinage étant constitué uniquement par des atomes de zinc dans les trois cas, le cas du site A ne justifie pas la faible valeur du déplacement isomérique puisque la distance moyenne de ce site est identique à celle de la phase  $\eta$ . Ceci prouve encore que l'atome de fer occupe le centre de l'icosaèdre.

### I.2.3. LA PHASE $\delta$

#### I.2.3.1. Diffraction des rayons X

La phase  $\delta$  fer-zinc est de structure hexagonale dont les paramètres ont été déterminés par BABLIK [39] puis par BASTIN [40]. La maille est très grande de paramètres :  $a = 12.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 57.3 \text{ \AA}$  et contient  $550 \pm 5$  atomes. Le motif n'a pas été déterminé jusqu'à présent.

Du fait des grandes valeurs des paramètres et de l'importance du nombre d'atomes, les raies de diffraction sont très proches les unes des autres et ne sont pas bien résolues. La figure 11 montre un diffractogramme d'un échantillon de phase  $\delta$  extrait d'une couche très épaisse de galvanisation.

La diffraction des rayons X donne les mêmes résultats pour  $\delta_{1k}$  et  $\delta_{1p}$  ce qui prouve notamment l'unicité de la phase dans tout le domaine de concentration. Cependant, lorsque la concentration varie, on remarque des différences importantes de morphologie [6], [19], de coefficients d'interdiffusion [54], [53], de potentiel électrochimique de dissolution [41] et de microdureté [6], [20], [19]. Nous avons également observé une variation du potentiel chimique lors du passage de  $\delta_{1p}$  à  $\delta_{1k}$  comme le montre la figure 10.

#### I.2.3.2. Etude de la phase $\delta$ par Spectrométrie Mössbauer.

La phase  $\delta$  a été l'objet de quelques études en Spectrométrie Mössbauer.

DENNER [31] présenta un spectre obtenu par transmission à 293 K, ajusté avec deux doublets symétriques. Cependant les paramètres du dépouillement ne sont pas donnés.

GRAHAM [34] réalisa des spectres en retour sur les variétés  $\delta_{1k}$  et  $\delta_{1p}$ . Le dépouillement est effectué en un seul doublet symétrique de largeur  $L = 0.48 \text{ mm/s}$ , d'effet quadropolaire  $\epsilon = 0.44 \text{ mm/s}$  et de

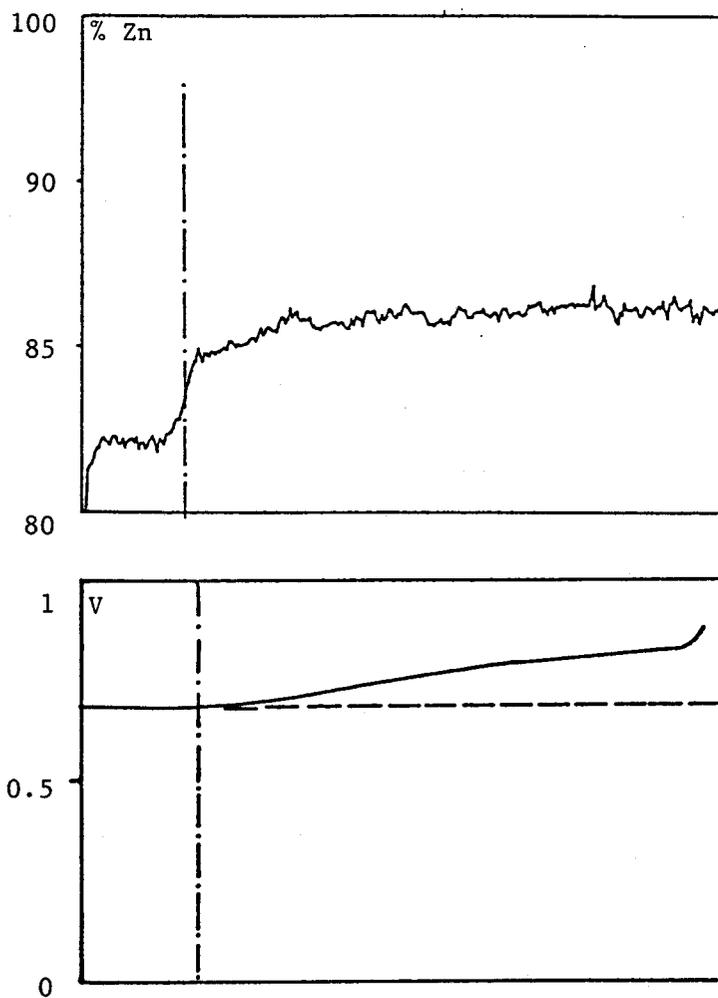


Figure 10

Variation de la concentration en zinc et du potentiel électrochimique par rapport au calomel dans la phase  $\delta$



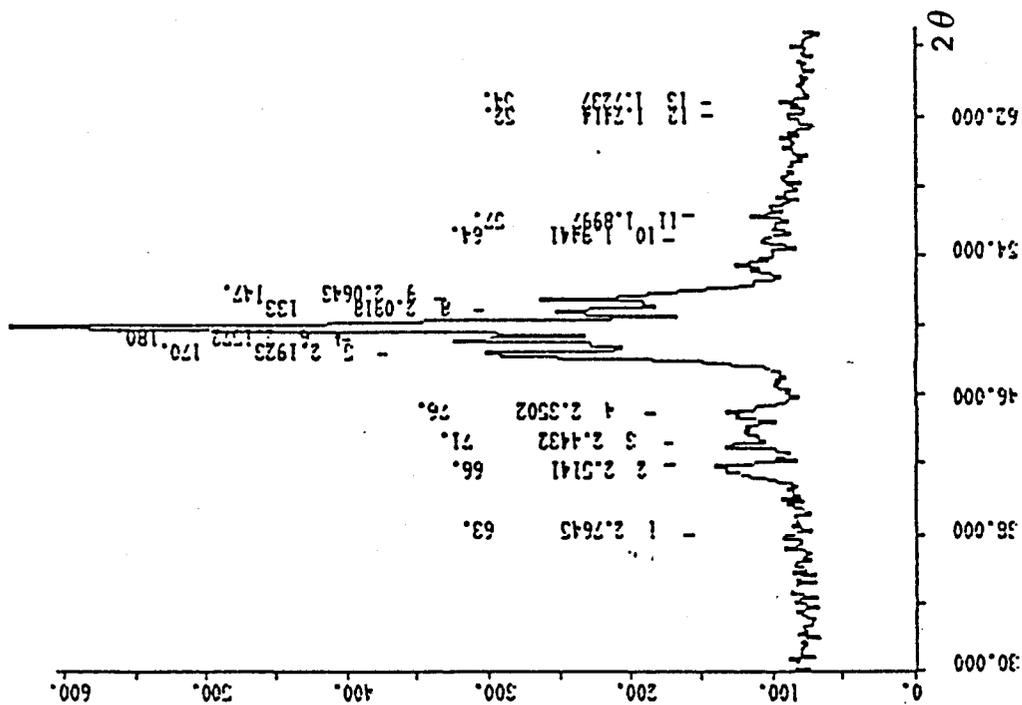
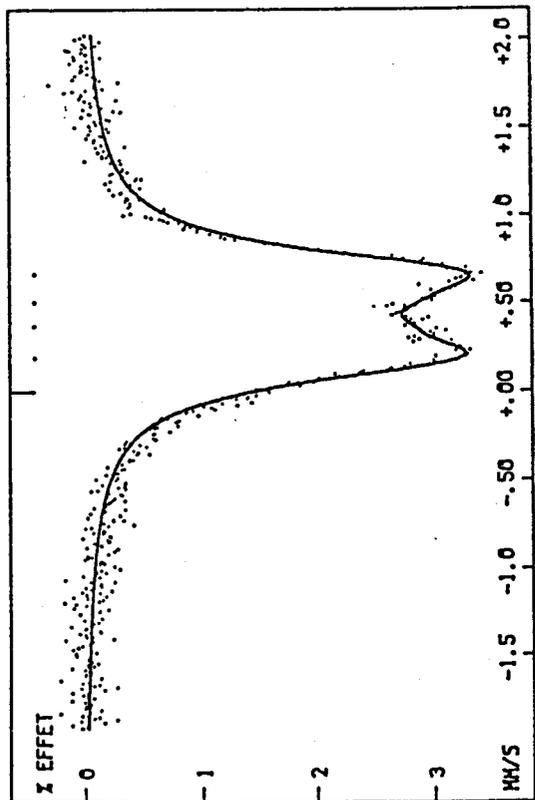


Figure 11  
Diffractogramme d'un composé de phase  $\delta$



SITE No	$\epsilon$ MV/S	$\delta$ MV/S	$L$ MV/S	$\lambda$
1	.478	.437	.35	90
2	.138	.446	.23	10

Figure 12  
Spectre Mössbauer de la phase  $\delta$  et paramètres hyperfins



déplacement isomérique de 0.42 mm/s pour la phase  $\delta_{1k}$ , alors que pour la phase  $\delta_{1p}$  = 0.38 mm/s,  $\epsilon$  = 0.45 mm/s et  $L$  = 0.41 mm/s. Il n'y a apparemment pas de différences appréciables. Cependant les largeurs sont trop importantes et prouvent que le dépouillement n'est pas satisfaisant.

Nous avons également étudié cette phase. La figure 12 montre le spectre d'un composé  $\delta$  à 91 % de zinc. Plusieurs solutions existent pour le dépouillement.

**\* Dépouillement en un seul site**

L'ajustement du spectre est correct mais la largeur du doublet est trop importante : 0.41 mm/s. De plus, la concentration en fer dans la phase  $\delta$  ( $\approx 10\%$ ) suppose qu'il est peu probable d'avoir un seul site de coordinence normale (12 au maximum) plusieurs sites sont susceptibles d'exister.

**\* Dépouillement en deux sites**

Plusieurs solutions se présentent :

1. Dépouillement avec un faible effet quadrupolaire : L'ajustement est convenable. Cependant il y a un inconvénient majeur : le déplacement isomérique est trop important pour le site N°2 (0.665 mm/s). Il est difficile d'interpréter le fait que le déplacement isomérique dans la phase  $\delta$  soit plus grand que dans la phase  $\eta$ . De plus les largeurs sont grandes pour un des sites. Cette solution est donc exclue.

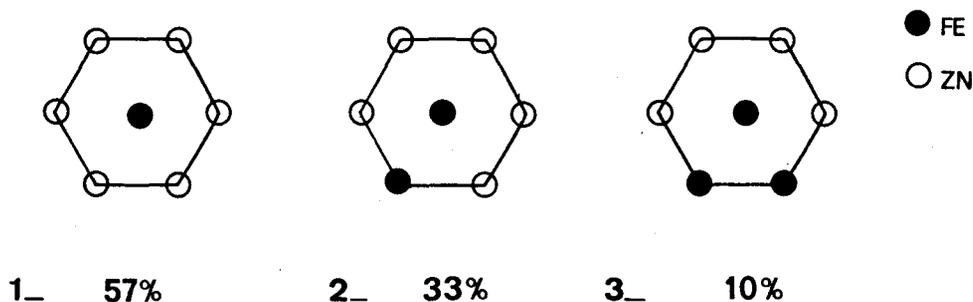
2. Dépouillement avec un grand effet quadrupolaire : Compte tenu de la symétrie du spectre, le meilleur ajustement a été obtenu pour deux sites possédant des déplacements isomériques voisins 0.437 et 0.446 mm/s, et des effets quadrupolaires différents : 0.478 et 0.138 mm/s.

Le site N°2 est semblable au site N°3 de la phase  $\Gamma$  riche en zinc alors que le site N°1 a un effet quadrupolaire voisin de celui de la phase  $\eta$  mais de déplacement isomérique plus faible. La diminution du déplacement isomérique peut s'expliquer par un critère de volume et de concentration.

En effet le volume atomique moyen du fer dans la phase  $\eta$  est nettement supérieur à celui de la phase  $\delta$ .

L'effet de la concentration fait apparaître des proches voisins fer autour de l'atome résonant.

Le schéma suivant montre qu'il y a dans la phase  $\eta$  une probabilité de 34 % d'avoir un premier voisin fer et 10 % d'avoir deux premiers voisins fer si les atomes sont répartis au hasard et en supposant que l'hexagonal possède 6 premiers voisins et 6 seconds.



Les cas 2 et 3 entraînent une diminution du déplacement isomérique par rapport à 1. L'atome de fer dans la phase  $\delta$  semble occuper 2 sites différents :

- le premier peut être apparenté au site 3 de la phase  $\Gamma$ .
- le deuxième au site hexagonal dans la phase  $\eta$ .

#### I.2.4. - LA PHASE $\Gamma$

##### I.2.4.1. Diffraction des rayons X

La phase  $\Gamma$  est de structure cubique centrée contenant 52 atomes par maille et de paramètre voisin de 9 Å. Cette description a été confirmée par plusieurs auteurs [25], [27], [28] qui étudièrent cette phase à partir de monocristaux de différents composés Fe-Zn, Co-Zn, Mn-Zn.

La figure 13 montre un diffractogramme effectué sur un échantillon polycristallin contenant 72 % de zinc.

##### I.2.4.1.1. Variation du paramètre de maille en fonction de la teneur en zinc

La courbe (fig. 14)) regroupe les résultats bibliographiques [29], [4], ainsi que nos propres mesures. Les paramètres que nous avons calculés ont été corrigés à l'aide de la fonction d'extrapolation (annexe 2) en tenant compte ainsi de la plupart des pics. Les valeurs données par SCHRAMM [13] sont trop faibles et ne concordent ni avec nos résultats, ni avec ceux de BASTIN [29] et GELLINGS [4].

La variation linéaire du paramètre  $a$  avec la composition en zinc est une approximation satisfaisante et l'ajustement fournit la relation suivante :

$$a = 0.3944 x + 8.7096$$

où :  $a$  est le paramètre en Å

$x$  la composition en zinc en % at.

Cette courbe est importante car elle permet de déterminer la concentration en zinc des composés de phases  $\Gamma$  à partir des résultats de diffraction des rayons X, à 1 % près.

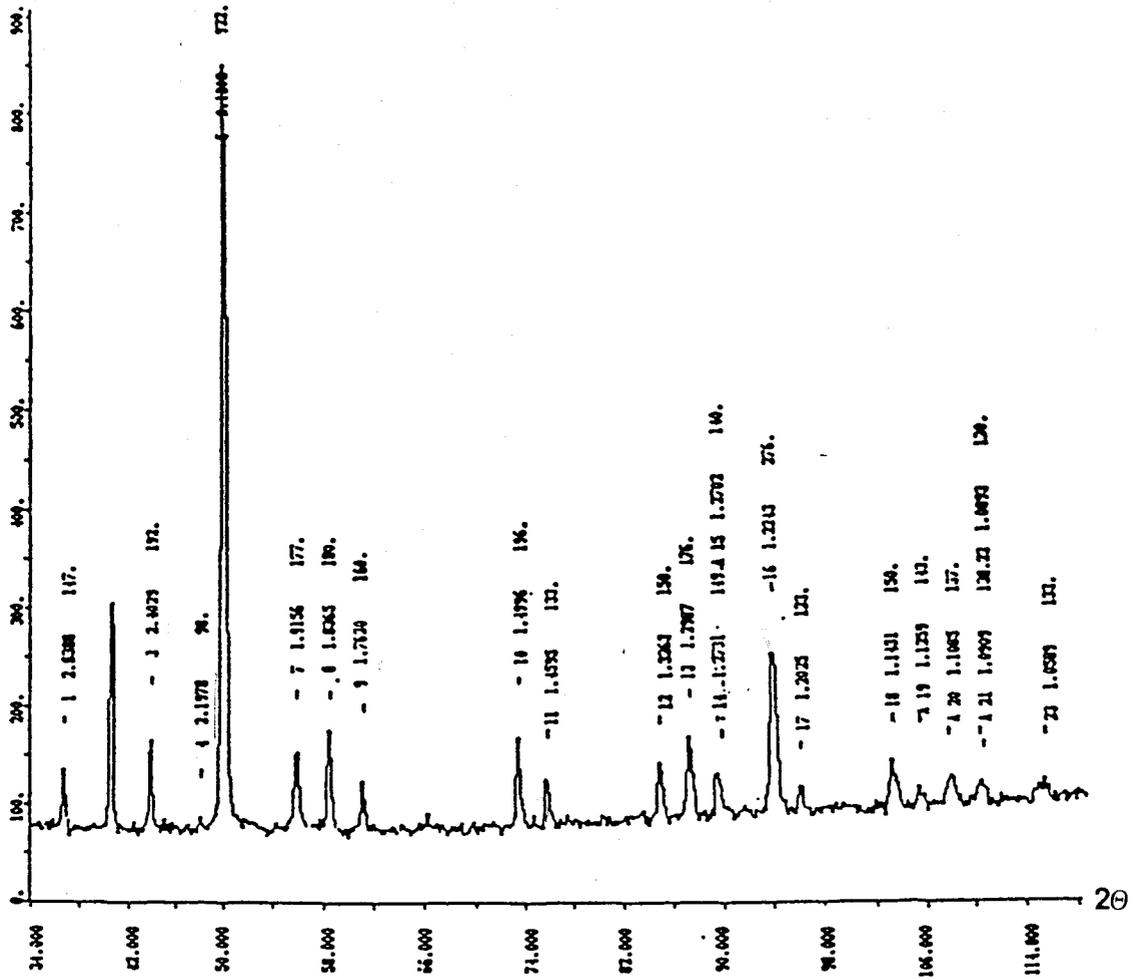


Figure 13

Diffractogramme d'un composé  $\Gamma$  contenant 72 % at. de zinc

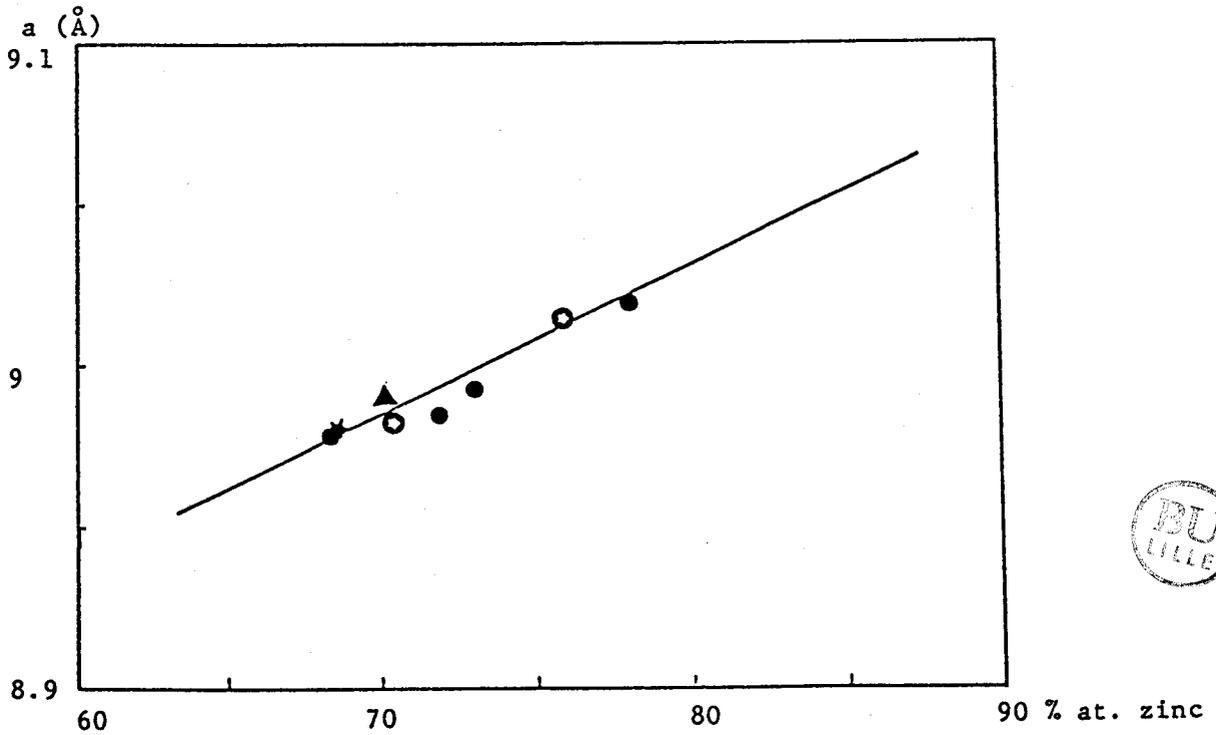


Figure 14

Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration en zinc dans le domaine  $\Gamma$



I.2.4.1.2. Description du motif

Le motif est formé d'un amas d'atomes ou clusters constitué de 26 atomes occupant 4 couches successives et concentriques qui sont, de l'intérieur vers l'extérieur :

- 4 atomes formant un tétraèdre interne (IT)
- 4 atomes formant un tétraèdre externe (OT)
- 6 atomes formant un octaèdre (OH)
- 12 atomes formant un cubo octaèdre.

La figure 15 représente un cluster d'atomes montrant la succession des couches (IT), (OT), (OH) et (CO) constituant les 4 sites cristallographiques différents de la structure.

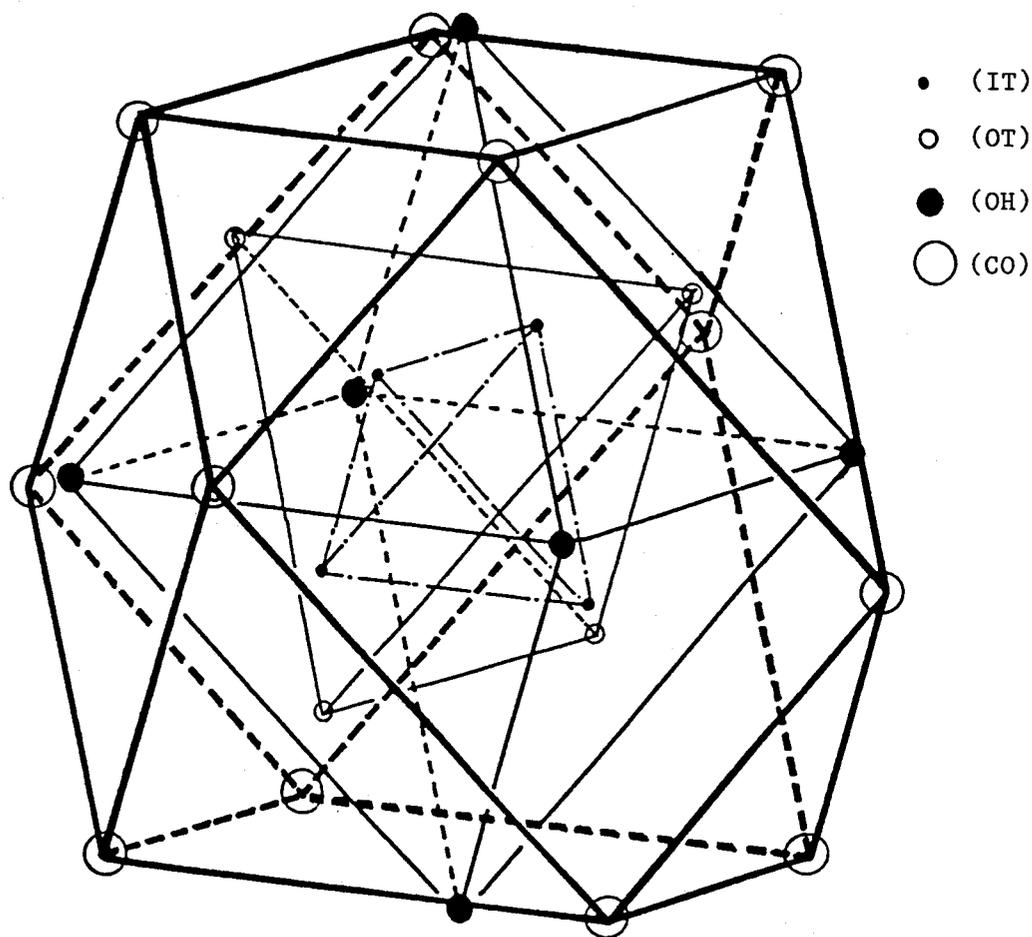


Figure 15  
Cluster



#### I.2.4.1.3. Distances interatomiques

Un programme permettant la génération du cristal  $\Gamma$  a été utilisé pour calculer les distances interatomiques. Nous avons considéré que les atomes se trouvant à plus de 3 Å correspondent aux seconds voisins. Le tableau donne les plus proches voisins d'un atome situé sur un des sites (IT), (OT), (OH) et (CO), ainsi que leur distance moyenne et leur nombre. Les coordinances sont donc de 12 pour les sites tétraédriques et 10 pour les autres.

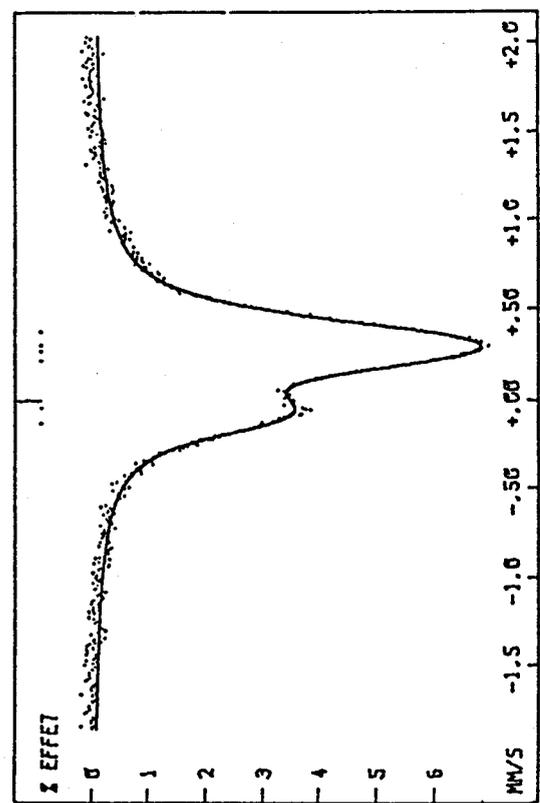
site	nombre de voisins sur				nombre total de premiers voisins	distance moyenne (Å)
	(IT)	(OT)	(OH)	(CO)		
(IT)	3	3	3	3	12	2.5581
(OT)	3	3	3	3	12	2.6011
(OH)	2	2		6	10	2.7124
(CO)	1	2	3	4	10	2.7117

#### I.2.4.1.4. Répartition des atomes de fer et de zinc dans le motif

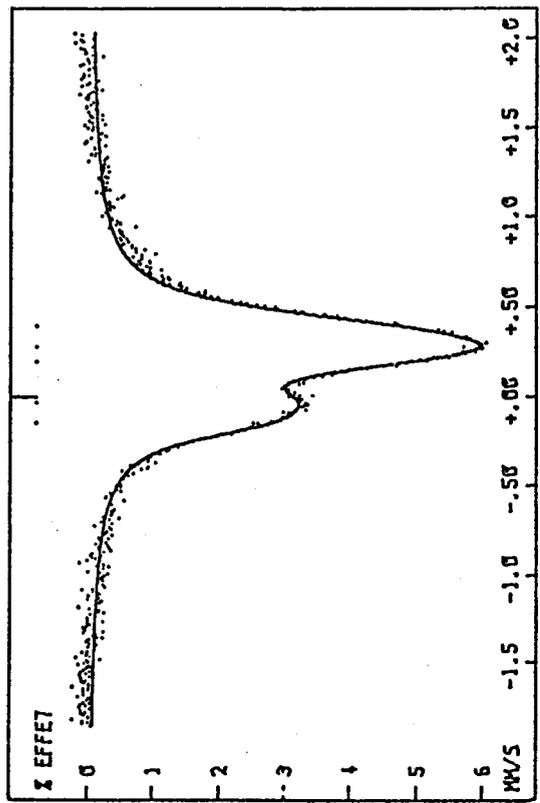
Les études de JOHANSON [25] et BRANDON [28] ont montré que la répartition des atomes de fer et de zinc sur les différents sites varie suivant la concentration. Seul, le site (CO) n'est toujours occupé que par des atomes de zinc. Nous considérerons ce résultat comme acquis pour la suite de notre étude.

#### I.2.4.2. Etude de la phase $\Gamma$ par spectrométrie Mössbauer

Cette phase, déjà étudiée par DAUPHIN [26] ne présente pas d'ambiguïté pour le dépouillement numérique des spectres qui présentent tous trois sites différents.



SITE No	$\epsilon$ MM/S	$\delta$ MM/S	L MM/S	A %
1	.085	-.087	.26	25.85
2	.083	.26	.27	27.47
3	.1	.33	.297	46.68



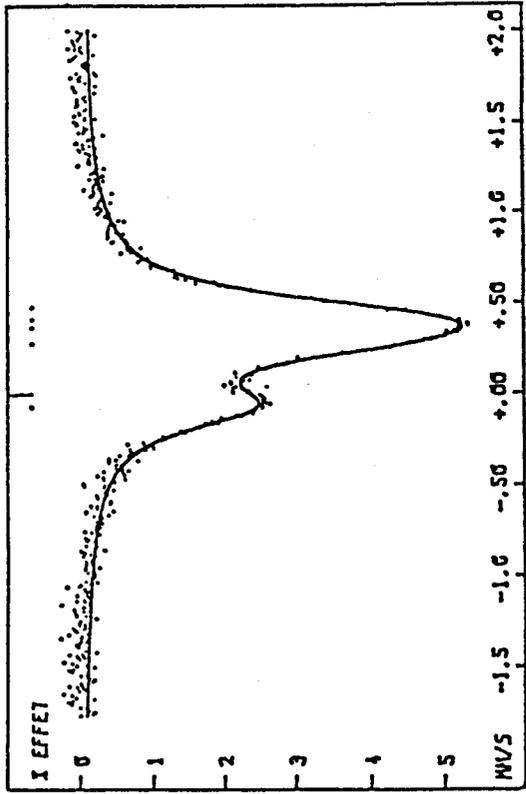
SITE No	$\epsilon$ MM/S	$\delta$ MM/S	L MM/S	A %
1	.11	-.089	.23	27.76
2	.085	.24	.25	26.4
3	.11	.34	.26	45.8

a

b

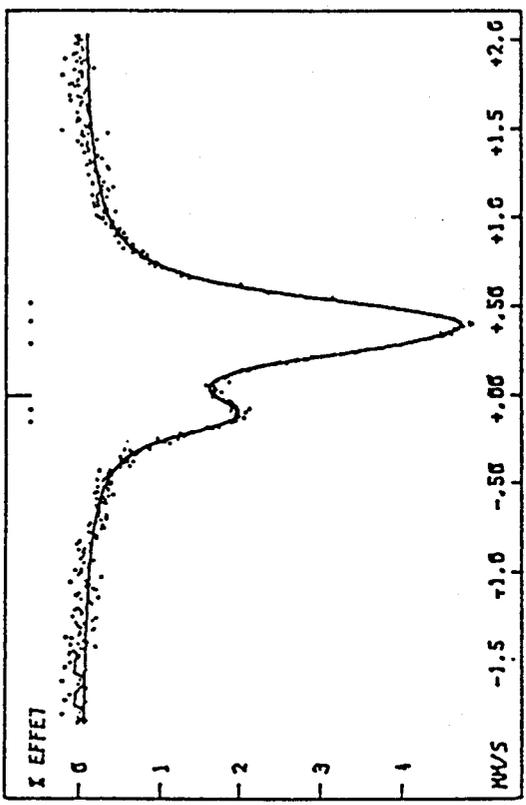
Figure 16 Spectres Mössbauer de composés de phase  $\Gamma$  a) 68:5 % at. zinc; b) 71.8% at. zinc





SITE No	$\epsilon$ MV/S	$\delta$ MV/S	L MV/S	A %
1	.002	-.1	.29	23.5
2	.09	.3	.29	49.2
3	.068	.42	.28	27.2

a



SITE No	$\epsilon$ MV/S	$\delta$ MV/S	L MV/S	A %
1	.067	-.11	.23	18.5
2	.12	.35	.3	61.1
3	.098	.46	.24	20.3

b

Figure 17 Spectres Mössbauer de composés de phase  $\Gamma$  a) 73.1 % at. zinc; b) 78 % at. zinc



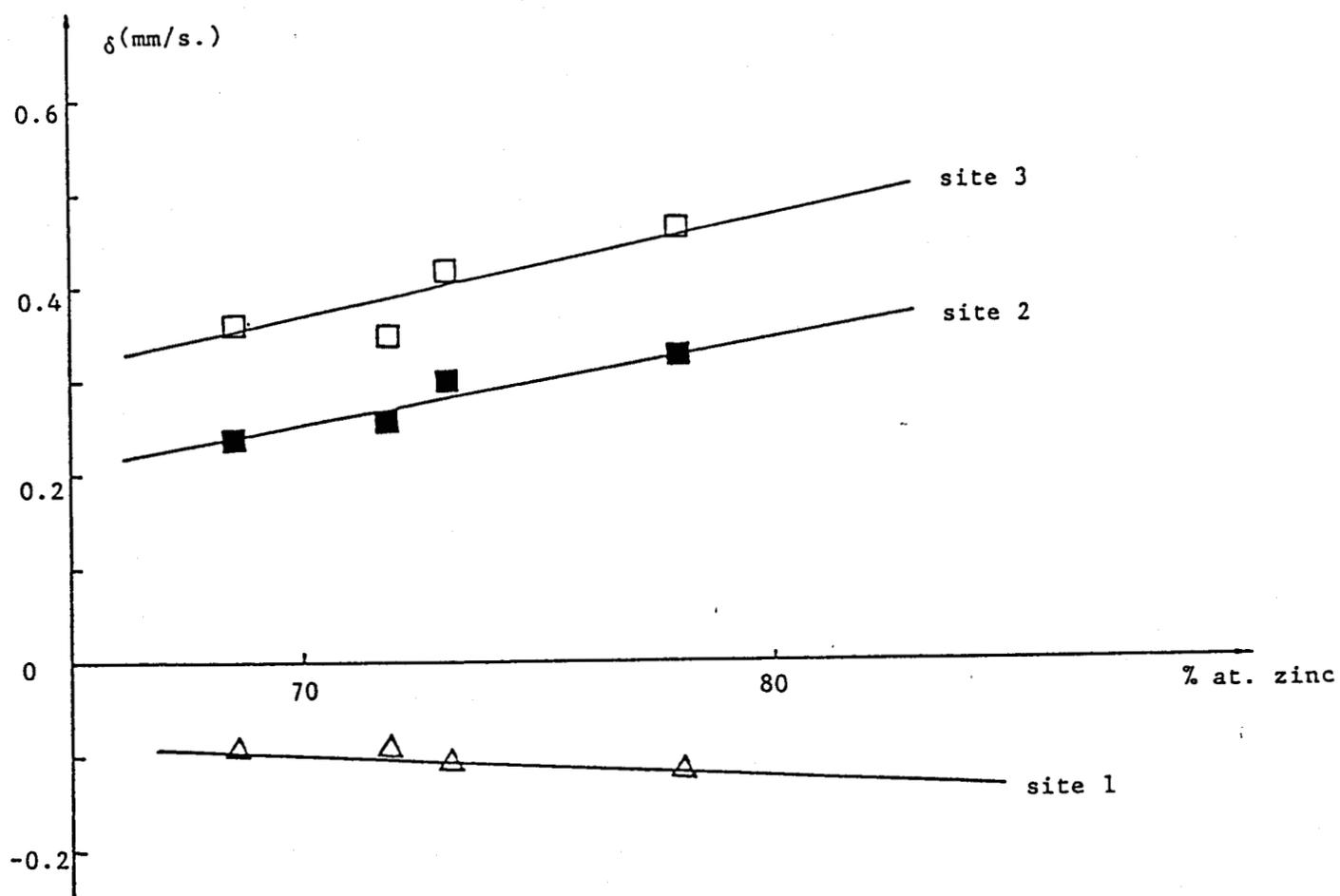


Figure 18  
Variation du déplacement isomérique dans le domaine  $\Gamma$   
pour les 3 sites

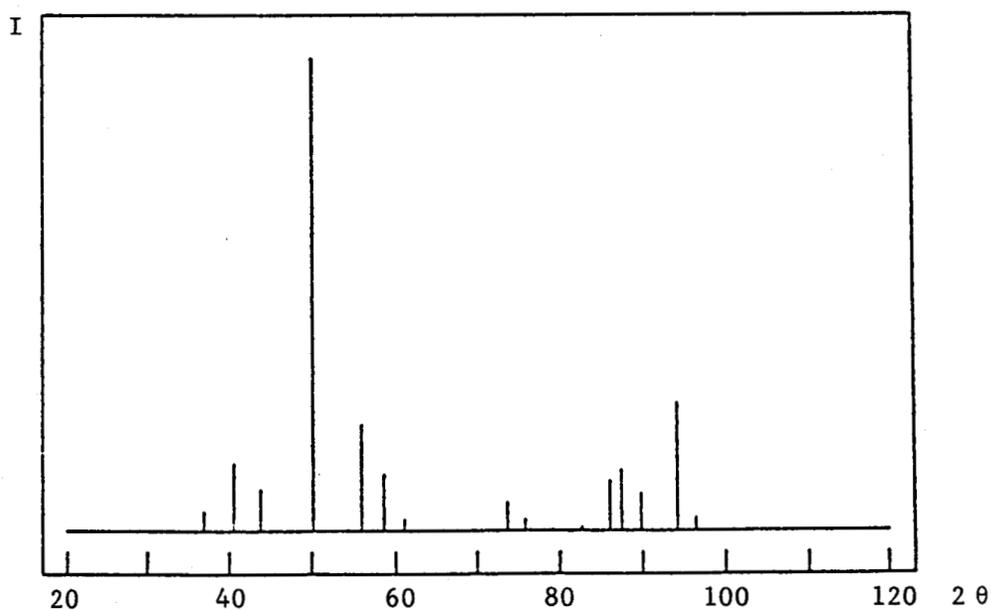


Figure 19  
Diffractogramme calculé pour l'échantillon à 71.8 % at. zinc



Les figures 16 et 17 montrent 4 spectres différents correspondant à des alliages contenant de 68.5 à 78 % de zinc. Tous ces spectres présentent l'allure d'un doublet asymétrique pour lequel les rapports des amplitudes vont de 0.43 à 0.58. Bien que des tentatives de dépouillements en deux doublets ont été reportés dans la littérature [31], les résultats les plus satisfaisants n'ont été obtenus qu'en utilisant 3 doublets, correspondant à 3 environnements distincts, comme l'a déjà établi DAUPHIN [26].

Les paramètres de dépouillement sont caractérisés par :

- un effet quadrupolaire faible et quasiment constant pour tous les échantillons. Ceci traduit une faible asymétrie qui n'est pas affectée par l'addition des atomes de zinc.

- un déplacement isomérique croissant linéairement avec la concentration en zinc (fig. 18). Ceci est conforme à l'enrichissement des environnements en atomes de zinc et à l'augmentation du volume de la maille.

- des largeurs de pics peu différentes de celles de l'étalon de fer pur, ce qui constitue une preuve de la validité du dépouillement numérique.

- des abondances variant de façon complexe. L'addition d'atomes de zinc tend à faire migrer les atomes de fer sur les environnements II au détriment des environnements I et III.

Le site (CO) n'étant occupé que par des atomes de zinc, les trois environnements I, II et III ne peuvent correspondre qu'aux sites (IT), (OT) ou (OH).

L'affectation de ces environnements est compliquée par le fait que la différence de nature des voisins pour un site cristallographique donné (IT), (OT) ou (OH) peut entraîner l'apparition de plusieurs environnements Mössbauer. Les environnements I et II, I et III ou II et III ne peuvent s'identifier à un seul type de site. En effet, la somme de leurs abondances deux à deux est égale au minimum à 35 %. Cette valeur est supérieure à l'abondance maximale d'un site tétraédrique ( $4/26 = 15\%$ ) ou octaédrique ( $6/26 = 23\%$ ) obtenue en faisant l'hypothèse d'une répartition identique du fer sur les sites (IT), (OT) et (OH). Ceci indique que chaque environnement correspond à un seul site.

DAUPHIN [26] affecte l'environnement I au site (OH), l'environnement II au site (OT) et l'environnement III au site (IT) en se basant sur un critère de distances interatomiques. Celui-ci n'est peut-être pas suffisant car il faut également tenir compte du nombre de proches voisins et de leur nature.

Notre travail consiste à identifier les environnements en nous appuyant sur les critères suivants :

- Le déplacement isomérique croît avec le nombre d'atomes voisins zinc et avec les distances interatomiques

- L'effet quadrupolaire est minimum pour le site octaédrique

Dans ce qui suit, nous allons calculer le nombre d'atomes proches voisins fer et zinc pour chaque environnement.

Méthode de calcul du nombre d'atomes fer et zinc proches voisins et identification des 3 environnements Mössbauer.

Cette méthode utilise les abondances Mössbauer de chaque environnement et le nombre de proches voisins d'un atome de chaque site.

Chacune des abondances est rapportée à un nombre d'atomes de fer  $N_I$ ,  $N_{II}$ ,  $N_{III}$  sur chaque environnement I, II et III respectivement. Le tableau suivant regroupe toutes ces valeurs.

Echantillon (% at. de zinc)	$N_I$	$N_{II}$	$N_{III}$
68.5	2.27	2.16	3.75
71.8	1.84	2.02	3.42
73.1	1.64	3.43	1.90
78.0	1.06	3.5	1.16

Chacun des environnements peut être soit un site (IT) ou (OT) ou (OH). Il y a donc  $3! = 6$  possibilités d'arrangements. Le calcul du nombre de voisins de chaque environnement sera effectué pour chaque cas.

Prenons un exemple pour décrire le fonctionnement de la simulation ainsi obtenue.

Si : I correspond à (IT) et comprend  $N_I$  atomes de fer  
II correspond à (OT) et comprend  $N_{II}$  atomes de fer  
III correspond à (OH) et comprend  $N_{III}$  atomes de fer.

Pour 1 atome de fer résonant  $i$  se trouvant sur le site (OT), on sait, d'après les résultats du paragraphe I.2.4.1.3. qu'il possède :

3 atomes voisins (fer et zinc) situés sur (IT)

3 atomes voisins (fer et zinc) situés sur (CO)

et 3 atomes voisins (fer et zinc) situés sur (OH).

On sait que les 3 voisins sur (CO) ne peuvent être que du zinc.

Le site (IT) contient  $N_I$  atomes de fer parmi 4 atomes (nombre total d'atomes sur le site tétraédrique). Il y a donc une probabilité  $N_I/4$  pour qu'un des atomes soit du fer. Comme l'atome  $i$  situé sur (OT) possède 3 voisins (IT) il en a  $3 N_I/4$  atomes susceptibles d'être du fer.

Le site (OH) comprend  $N_{III}$  atomes de fer sur 6 atomes (nombre d'atomes total sur l'octaèdre). La probabilité de chaque atome d'être du fer est de  $N_{III}/6$ . L'atome  $i$  possède donc  $3 N_{III}/6$  voisins fer (OH).

En tout, le nombre total de voisins fer de l'atome  $i$  (sur (OT))  $i_{Fe(OT)}$  est égal à :

$$i_{Fe(OT)} = \frac{3N_I}{4} + \frac{3N_{III}}{6} \quad \text{et le nombre de voisins zinc}$$

$$i_{Z(OT)} = 12 - i_{F(OT)}$$

Le même raisonnement est effectué sur l'atome  $j$  se trouvant sur le site (OH) :

Cet atome possède :

2 voisins sur (IT)

2 voisins sur (OT)

6 voisins sur (CO) qui sont du zinc.

d'où :

$$j_{F(OH)} = \frac{2 N_I}{4} + \frac{2 N_{II}}{4} \quad \text{et} \quad j_{Z(OH)} = 10 - j_{F(OH)}$$

En revanche, pour un atome k situé sur le site (IT), le dénombrement de ses voisins est un peu différent car celui-ci possède des voisins sur le site même. L'atome k possède :

3 voisins sur (IT)

3 voisins sur (OT)

3 voisins sur (OH)

3 voisins sur (CO)

Il y a  $N_I$  atomes de fer sur (IT) parmi 4 atomes, l'atome résonant k y compris :

$$N_I = \text{atome k} + \text{voisins}$$

$$\text{le nombre de voisins fer de k sur (IT)} = N_I - 1$$

$$\text{Le nombre de voisins fer sur (OT)} = \frac{3 N_{II}}{4}$$

$$\text{et le nombre de voisins fer sur (OH)} = \frac{3 N_{III}}{6}$$

Le nombre total de voisins fer de l'atome k situé sur (IT) est :

$$k_{F(IT)} = (N_I - 1) + \frac{3 N_{II}}{4} + \frac{3 N_{III}}{6} \quad \text{et le nombre de voisins}$$

zinc

$$k_{Z(IT)} = 12 - k_{F(IT)}$$

Un programme de simulation a été réalisé afin de calculer les nombres  $F(OT)$ ,  $F(IT)$  et  $F(OH)$  pour les six possibilités de permutations. Les résultats correspondant à l'échantillon contenant 68.5 % en zinc sont regroupés dans le tableau 4.

Cas	Permutation	Nombre de proches voisins zinc.Z
A	I → (IT)	7.23
	II → (OT)	8.42
	III → (OH)	7.78
B	I → (OT)	8.50
	II → (IT)	7.26
	III → (OH)	7.78
C	I → (OH)	7.045
	II → (OT)	8.05
	III → (IT)	6.49
D	I → (IT)	6.83
	II → (OH)	6.99
	III → (OT)	9.21
E	I → (OH)	7.04
	II → (IT)	6.89
	III → (OT)	9.24
F	I → (OT)	8.10
	II → (OH)	6.99
	III → (IT)	6.40

Tableau 4

Résultats de la simulation pour le composé à 68.5 %



**\* Interprétation des résultats**

En faisant l'hypothèse que  $\delta$  croît avec le nombre de voisins zinc la condition  $\delta_{III} > \delta_{II} > \delta_I$  conduit à  $Z_{III} > Z_{II} > Z_I$ . Deux cas sont possibles pour lesquels le nombre maximum de voisins zinc correspond à l'environnement III : c'est le cas D et E. Pour les environnements I et II, le nombre de proches voisins zinc est du même ordre. Cepen-

dant, la distance moyenne entre atomes est plus élevée dans le site (OH) :  $d_{\text{moy}}^{(\text{OH})} = 2.712 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{moy}}^{(\text{OT})} = 2.5587 \text{ \AA}$  le déplacement isomérique étant alors plus grand pour le site (OH), le cas D est donc plus probable et correspond à :

environnement :

I → (IT)

II → (OH)

III → (OT)

Ces répartitions ont été utilisées pour calculer les intensités des pics de diffraction à l'aide du programme. Les diffractogrammes calculés et expérimentaux sont très voisins, ce qui justifie la validité de la méthode (fig. 19).

### I.2.5. - LA PHASE $\Gamma_1$

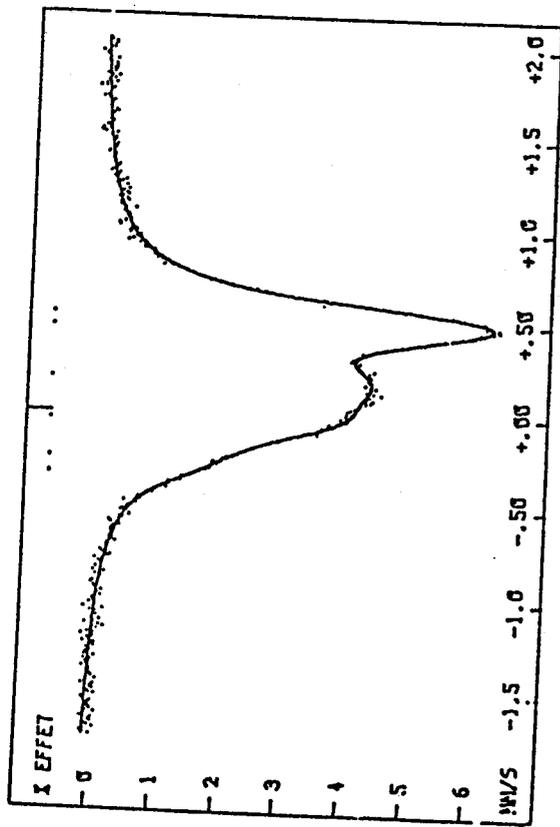
#### I.2.5.1. Diffraction des rayons X

La structure de la phase  $\Gamma_1$  a longtemps été considérée comme étant très proche de celle de la phase  $\Gamma$ , avec une mise en ordre conduisant au doublement du paramètre cristallin.

En diffraction des rayons X, la structure est caractéristique d'un cubique à faces centrées de paramètre cristallin de l'ordre de 18 Å (fig. 20). Cette valeur ne correspond cependant pas exactement au double du paramètre d'une phase  $\Gamma$  de même composition mais à une valeur sensiblement plus faible d'environ 8 %.

KOSTER [24] est pratiquement le seul auteur à avoir étudié la structure de la phase  $\Gamma_1$ . Le nombre d'atomes trouvé est de 408 par maille mais il n'attribua de position qu'à la moitié d'entre eux. Le motif est constitué d'un ensemble de deux amas d'atomes côte à côte : l'un à l'origine et les 3 autres au centre des faces. Ces amas sont constitués chacun de plusieurs couches concentriques (IT), (OT), (OH) et (CO) identiques à ceux de la phase  $\Gamma$ . Les couches (OH) semblent être occupées alternativement par du fer ou du zinc d'un cluster à l'autre. KOSTER [24] ne donne pas suffisamment de renseignements concernant les positions de deux amas par rapport à l'origine. De plus, seulement la moitié des atomes a été identifiée.

Dans la phase  $\Gamma_1$ , il existe des pics de diffraction communs à ceux de la phase  $\Gamma$ . Les pics supplémentaires ne sont pas des pics de surstructure mais sont simplement dus au fait que la structure est cubique à faces centrées. Comme les transformations de mise en ordre déjà connue n'entraînent pas un changement de système de cristallisation mais seulement la redistribution des atomes, la phase  $\Gamma_1$  ne peut être une transformation d'ordre de la phase  $\Gamma$ . L'étude en Spectrométrie Mössbauer que nous allons présenter va apporter des précisions sur ce point.



SITE No	$\epsilon$ MV/S	$\delta$ MV/S	L MV/S	A Z
1	.092	-.30	.23	4
2	.22	.052	.35	53
3	.066	.479	.25	43

Figure 20  
Spectres Mössbauer d'un composé de phase  $\Gamma_1$   
et paramètres hyperfins

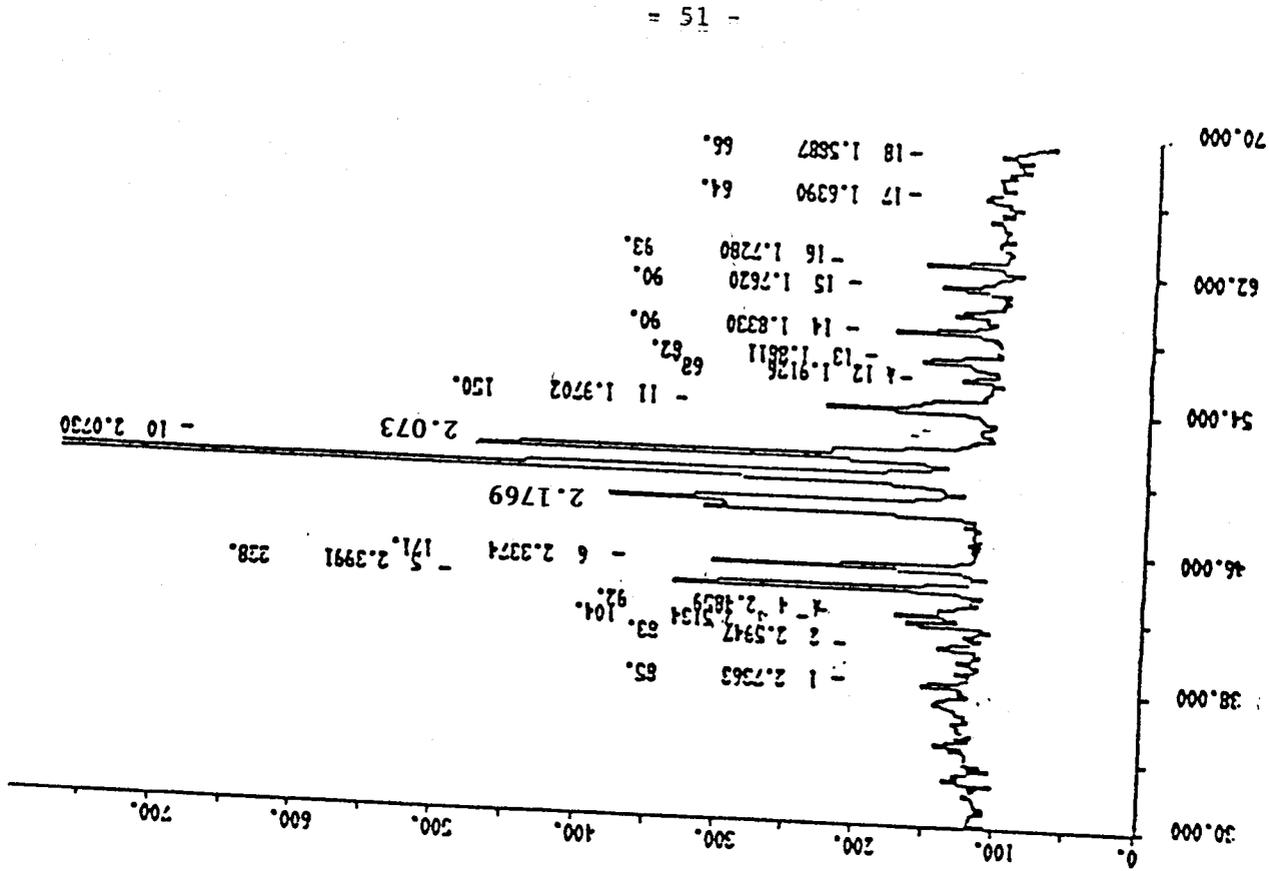


Figure 21  
Diffractogramme correspondant à la phase  $\Gamma_1$

### I.2.5.2. Etude par Spectrométrie Mössbauer

Du fait de sa complexité et de la très grande difficulté d'élaboration, cette phase n'a pas été étudiée jusqu'ici par Spectrométrie Mössbauer.

La figure 21 présente le spectre Mössbauer d'un composé  $\Gamma_1$  contenant environ 80 % de zinc. On distingue deux pics dont le rapport d'intensité est égal à 1.45, l'un très large et distribué et l'autre très fin. En comparant ce spectre à celui d'un composé  $\Gamma$  riche (78 % zinc) nous remarquons que les grands pics se superposent. Celui de  $\Gamma_1$  étant bien entendu déplacé du côté des grandes vitesses. L'ajustement a été obtenu à l'aide de 3 doublets. Relativement à la phase  $\Gamma$ , la largeur, le déplacement isomérique et l'effet quadrupolaire du site 2 sont plus importants. De plus le site N°1 possède un déplacement isomérique très négatif (-0.3 mm/s), valeur jamais observée dans les autres phases fer-zinc. Il n'y a qu'un seul site, N°3, de la phase  $\Gamma$  qui est conservé. Une mise en ordre devrait en principe conduire à des pics très fins de déplacement isomérique et d'effet quadrupolaire peu différent. Il se peut aussi qu'il y ait l'apparition de nouveaux pics si dans la phase désordonnée, il y a une distribution de sites.

En conclusion nos observations par Spectrométrie Mössbauer et diffraction X montrent que la transformation  $\Gamma \rightarrow \Gamma_1$  n'est sans doute pas le résultat d'une simple mise en ordre.

### I.3. - ETUDE DE SYNTHÈSE SUR TOUTES LES PHASES FER-ZINC

#### I.3.1. - CRITERES DE STABILITE DES PHASES DE HUME ROTHERY APPLIQUES AUX COMPOSES INTERMETALLIQUES FER-ZINC

Nous allons utiliser les facteurs de stabilité des phases de HUME ROTHERY en les appliquant aux systèmes fer-zinc afin de classer les différents composés du diagramme d'équilibre fer-zinc.

##### I.3.1.1. - Facteur de valence

L'utilisation de concentration électronique (nombre d'électrons de valence/atome) n permet de caractériser plusieurs types de composés, dits électroniques de structure cristallographique caractéristique. La figure 22 rappelle ces résultats bien connus.

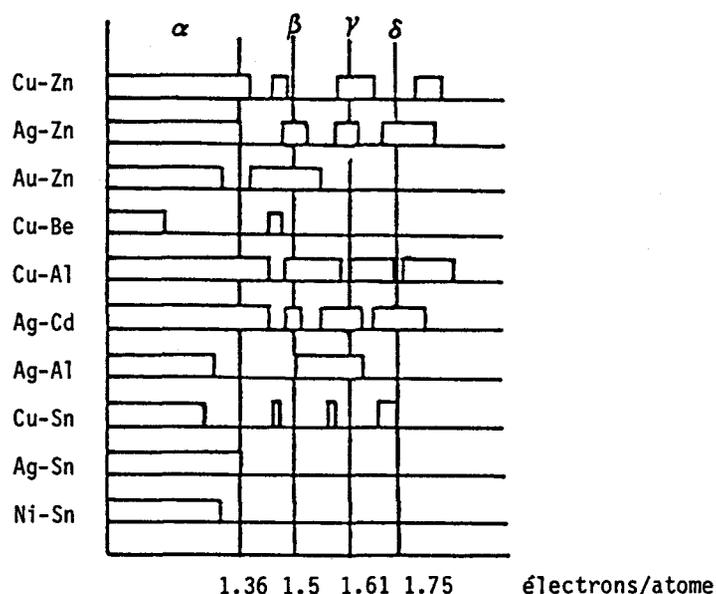


Figure 22

Domaine de stabilité des phases de HUME ROTHERY [55]

Dans le cas des métaux de transition, le nombre d'électrons de valence n'est pas évident à affecter. HUME ROTHERY a montré que des résultats cohérents sont obtenus avec le fer en posant  $n = 0$ , ce que nous avons utilisé ici. Pour le zinc le nombre d'électrons de valence est  $n = 2$ . Les résultats figurent dans le tableau 5 dans lequel on a reporté l'étendue en concentration atomique de chaque phase, et l'étendue de la concentration électronique qui lui correspond. Visiblement, les composés  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  et  $\delta$  font partie de la classe des composés électroniques, ce qui n'est pas le cas pour la phase  $\zeta$  puisque sa concentration électronique (1.86) diffère de celle des phases de HUME ROTHERY.

Phase	Domaine de composition (% at. zinc)	Concentration électronique	Structure
$\Gamma, \Gamma_1$	69      81	1.38      1.62	cubique
$\delta$	86      92	1.72      1.85	hexagonale
$\zeta$	92.5    93.5	1.857     1.87	monoclinique

Tableau 5  
Phases du diagramme fer-zinc

### 1.3.1.2. - Facteur stérique

Si la différence de taille entre les atomes du soluté et du solvant est inférieure à 15 %, on peut obtenir une solubilité importante. Ceci n'est qu'une condition nécessaire et ne tient pas compte des autres facteurs intervenant dans les phases. Dans le cas des atomes de fer et de zinc, les rayons de Goldschmidt sont voisins :  $r_{Fe} = 1.241 \text{ \AA}$  pour une coordinence de 8 et  $r_{Zn} = 1.315 \text{ \AA}$  pour une coordinence de 6. On constate en effet une importante solubilité du zinc dans le fer à haute température. Par contre, la solubilité du fer dans le zinc est faible ce qui peut être lié au fort écart à la sphéricité des atomes de zinc responsable de la valeur importante (1.856) du rapport  $\frac{c}{a}$  très supérieure à celle que l'on observe dans le réseau hexagonal compact idéal (1.633).

### I.3.1.3. - Facteur d'électronégativité

Celui-ci n'est pas significatif dans le cas du système fer-zinc car la différence entre les deux métaux est faible; les électronégativités de Pauling du fer et du zinc sont en effet respectivement de 1.8 pour le fer et 1.6 pour le zinc.

### I.3.2. - VOLUME ATOMIQUE

Les atomes de zinc dans le fer ont pour effet d'augmenter le volume de la maille en se substituant aux atomes de fer.

La loi de Végard souvent citée suppose que le volume atomique varie linéairement en fonction de la composition. En fait, cette loi n'est pas vérifiée en toute rigueur dans tous les métaux (écart à l'idéalité).

Lorsque cette loi n'est pas vérifiée, ce qui est le cas dans les solutions solides du système fer-zinc, la tangente à la courbe  $\Omega = f(x_{Zn})$  où  $\Omega$  est le volume atomique, permet d'estimer les volumes moyens des atomes de fer et de zinc dans la maille. Ce volume atomique dépend de la structure du composé considéré donc de son environnement électronique. Il se peut que dans une structure complexe de type  $\Gamma$  ou  $\delta$ , l'environnement d'un atome de fer ou de zinc ne soit pas toujours identique. C'est la raison pour laquelle les volumes molaires partiels ne donnent accès qu'au volume moyen des atomes dans la maille.

La courbe (figure 23) représente le volume atomique  $\Omega$  calculé à partir des paramètres de la maille et rapporté à un atome pour chaque phase :  $\Omega = V_{\text{maille}}/N$  ( $\text{\AA}^3$ ) où  $N$  est le nombre d'atomes par maille. Cette courbe rassemble des résultats bibliographiques : |4,29,39,22,46,47,21,23| ainsi que nos propres mesures expérimentales.

#### \* phase $\alpha$

L'application de la loi de Végard à cette structure nécessite la connaissance du volume atomique du zinc sous forme cubique centré. Le rayon de Goldschmidt du zinc corrigé par une coordinence de 8 fournit  $\omega_{Zn}(\alpha) = 14.13 \text{ \AA}^3$ .

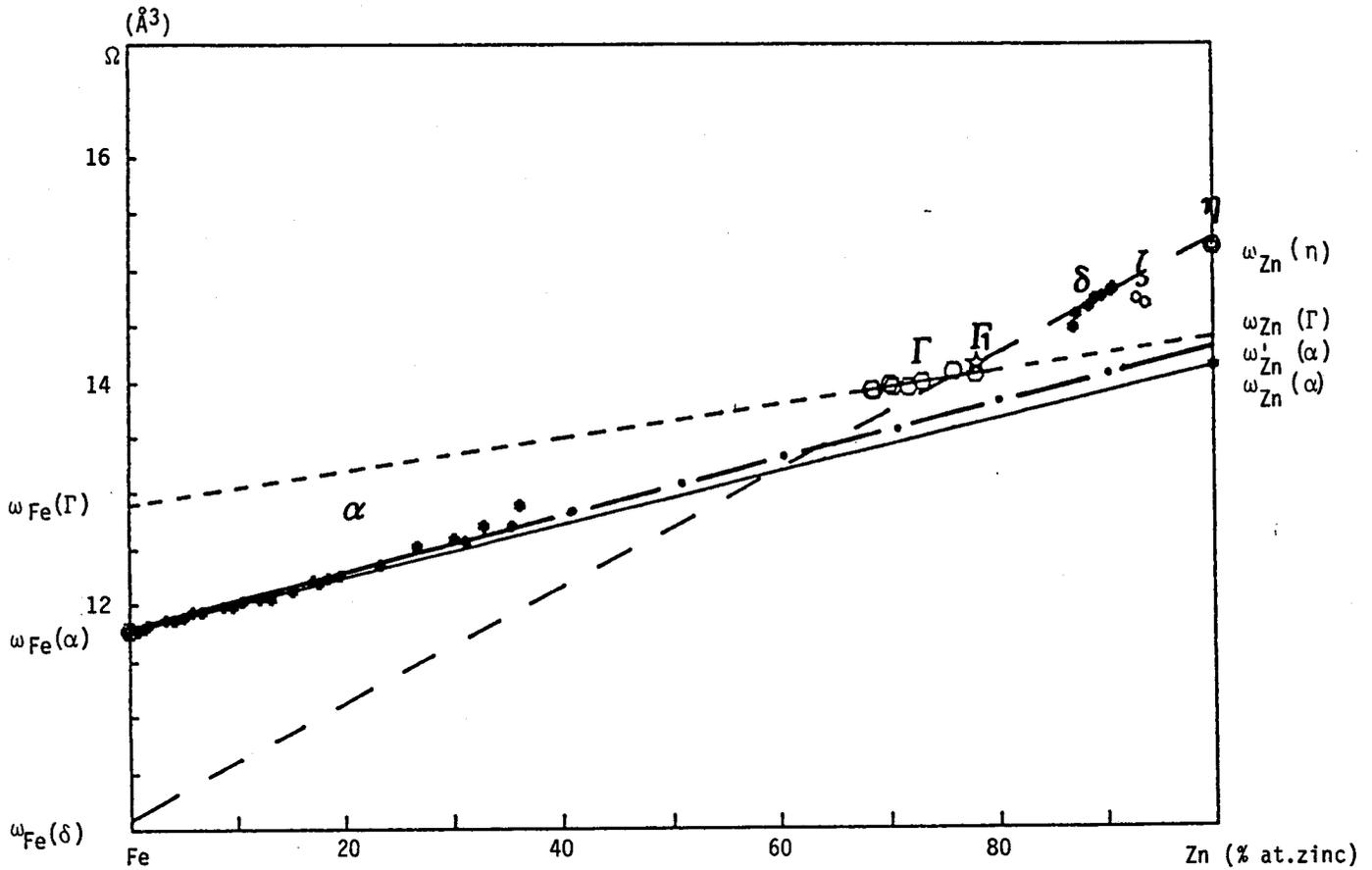


Figure 23

Courbe volume atomique moyen - composition

Les points expérimentaux montrent nettement que la phase  $\alpha$  présente un écart positif par rapport à la loi de Végard. On peut rapprocher ce résultat de l'interaction répulsive entre les atomes de fer et de zinc calculée par la thermodynamique [49].

Un ajustement linéaire des points expérimentaux de la phase  $\alpha$  permet de calculer un volume du zinc pur de structure  $\alpha$ ,  $\omega'_{Zn}(\alpha)$ , légèrement supérieur au volume  $\omega_{Zn}(\alpha)$  de Goldschmidt.



**\* phase  $\Gamma$**

Il n'est bien sûr pas possible de calculer pour cette phase intermédiaire un volume de Goldschmidt, ni de mettre en évidence un écart à la loi de Végard, l'intervalle de composition étant trop faible. Par contre, il est parfaitement possible de calculer un volume atomique moyen du fer et du zinc dans la phase  $\Gamma$ . Nous constatons que :  $\omega_{Fe}(\Gamma) > \omega_{Fe}(\alpha)$  de même que  $\omega_{Zn}(\Gamma) > \omega_{Zn}(\alpha)$  ce qui montre que la phase  $\Gamma$  est moins compacte que  $\alpha$ . Par contre  $\omega_{Zn}(\Gamma) < \omega_{Zn}(\eta)$  ce qui montre que le zinc est plus compact dans  $\Gamma$  que dans  $\eta$ .

**\* phase  $\delta$**

La variation du volume atomique en fonction de la composition est plus surprenante en ce sens que la pente de la courbe est supérieure aux pentes observées pour les phases  $\alpha$  et  $\Gamma$ . Ce comportement traduit un volume atomique moyen du zinc dans  $\delta$  élevé puisque  $\omega_{Zn}(\delta) = \omega_{Zn}(\eta)$ . ( $\eta$ , rappelons-le est une phase peu compacte) et, au contraire un volume atomique moyen du fer particulièrement faible puisque  $\omega_{Fe}(\delta) \ll \omega_{Fe}(\alpha)$ .

Ce résultat est, remarquons-le, en accord avec les observations de [23].

**\* phase  $\zeta$**

Sa quasi stoechiométrie interdit toute extrapolation et ne permet pas de connaître les volumes molaires partiels. On peut seulement noter une plus grande compacité de cette phase par rapport à celle de  $\delta$ . Ceci est à rapprocher avec le fait que la structure de  $\zeta$  comporterait des empilements icosaédriques très compacts rassemblant un grand nombre d'atomes du motif.

**\* phase  $\eta$**

Le zinc pur est hexagonal non compact. Ceci explique le volume atomique important du zinc dans  $\eta$ .

La solubilité extrêmement faible du fer dans cette phase ne permet pas d'obtenir par extrapolation le volume molaire partiel du fer dans cette solution solide.

I.3.3. - VARIATION DU DEPLACEMENT ISOMERIQUE POUR TOUTES LES PHASES FER-ZINC

Le déplacement isomérique est proportionnel à la densité électronique au noyau  $|\psi(0)|^2$  (annexe 1). Avec des hypothèses très simplificatrices on considère d'une part que les variations de volume  $\Omega$ , la nature des atomes voisins étant inchangée, n'entraîne que peu ou très peu de transfert électronique entre les bandes 4s et 3d et que, d'autre part, seuls les électrons 4s sont modifiés; les électrons liés au réseau restent inchangés. Dans ces conditions, le déplacement isomérique évolue dans le sens inverse de la densité des électrons 4s au noyau, et donc dans le même sens que le volume atomique [56].

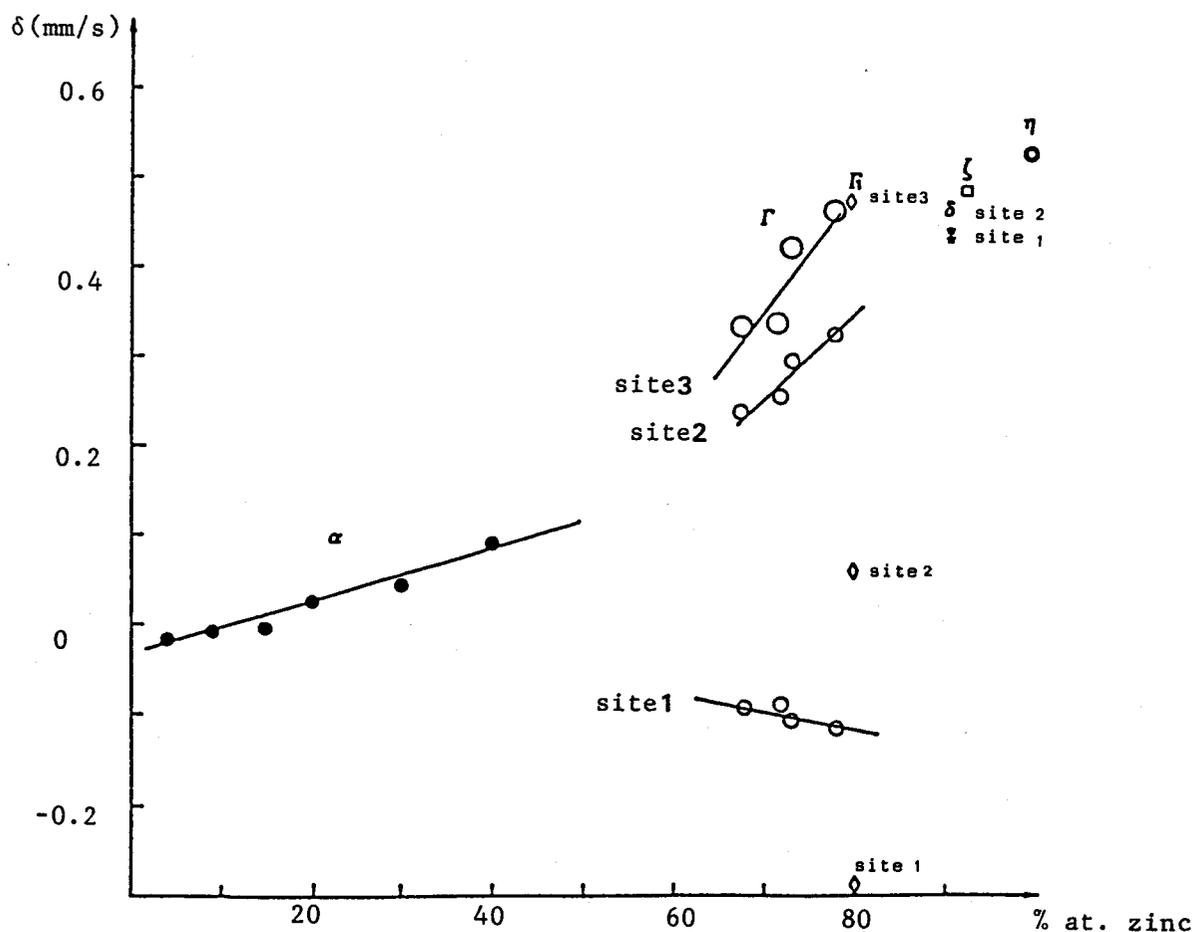


Figure 24  
Variation du déplacement isomérique  
dans toutes les phases du système Fer-Zinc

Dans le cas des alliages Fe-Zn étudiés ici, la variation de volume de l'atome de fer s'effectue en relation avec une modification de la composition de l'alliage. La variation de la densité d'électrons au noyau est donc le résultat simultané de la variation de la densité d'électrons 4s liée aux variations de volume et des modifications du peuplement des autres couches dues au voisinage des atomes de zinc. Il est donc illusoire de tenter d'isoler les différentes contributions à la variation de  $\delta$ . Remarquons cependant que la variation du déplacement isomérique moyen avec la composition en zinc est, à l'exception de la phase  $\delta$ , une fonction monotone croissante tout comme le volume moyen (fig. 24).

En particulier, pour la phase  $\eta$  la moins compacte, le déplacement isomérique est maximum. La phase  $\zeta$  de compacité plus grande présente un déplacement isomérique moins important alors que pour la phase  $\delta$ , il est encore plus faible. Ceci s'explique par le faible volume de l'atome de fer qui est inférieur à celui du fer pur, comme le montre la courbe volume moyen - composition (fig. 23). Dans le cas des phases  $\alpha$  et  $\Gamma$ , la croissance monotone du déplacement isomérique en fonction de la composition est compatible à celle du volume atomique.

### I.3.4. - SPECTRES MÖSSBAUER A BASSE TEMPERATURE

Cette partie concerne l'étude des spectres Mössbauer des phases intermétalliques fer-zinc à la température de l'azote liquide. La comparaison des spectres effectués à froid et à la température ambiante a pour objet de mesurer la variation du déplacement isomérique avec la température et de là de comparer les caractéristiques vibratoires des différentes sites.

#### I.3.4.1. - Résultats

##### I.3.4.1.1. Phases $\Gamma_1$ , $\delta$ , $\zeta$

Les spectres Mössbauer sont représentés sur la figure 25. Les résultats de dépouillements ainsi que les différences de déplacement isomérique et d'effet quadrupolaire entre 77 K et 293 K sont fournies dans le tableau 6.

Remarquons que les spectres ne présentent pas de déformation visible mais sont déplacés globalement vers les vitesses positives. Les dépouillements numériques de ces spectres ont été obtenus avec le même nombre de sites que les spectres à 293 K.

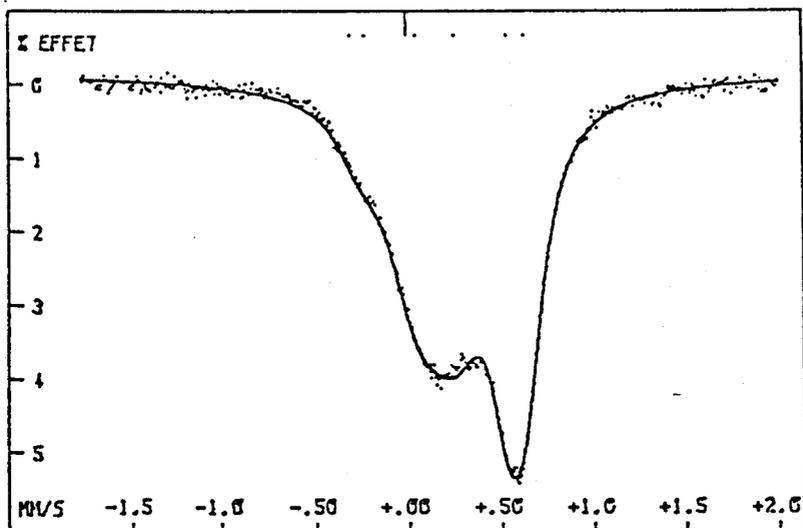
\* Dans le cas de la phase  $\Gamma_1$ , les largeurs des pics ainsi que les effets quadrupolaires n'ont pas varié d'une façon sensible. La différence des déplacements isomériques  $\Delta\delta = \delta_{77\text{ K}} - \delta_{293\text{ K}}$  est très faible pour le site 1.

\* Dans le cas de la phase  $\delta$  les effets quadrupolaires sont augmentés pour les deux sites alors que la variation du déplacement isomérique est plus importante pour le site 1.

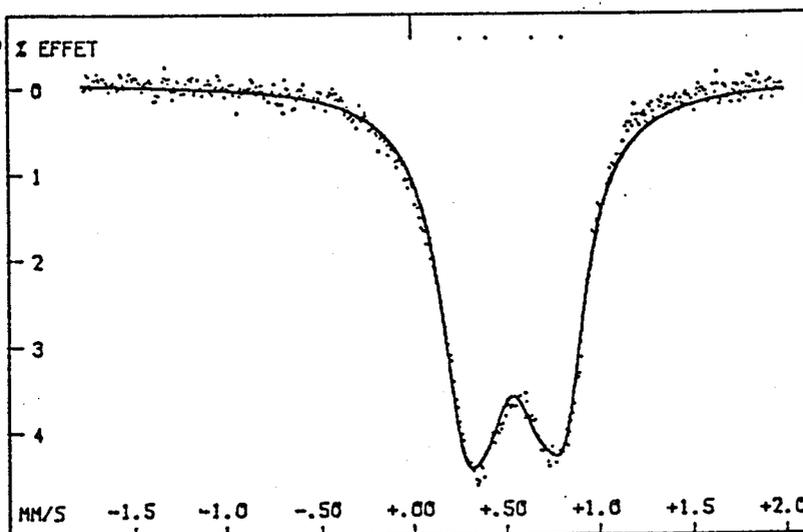
\* Le site unique de la phase  $\zeta$  a glissé de 0.104 mm/s alors que les autres paramètres n'ont pas bougé.

##### I.3.4.1.2. Phase $\Gamma$

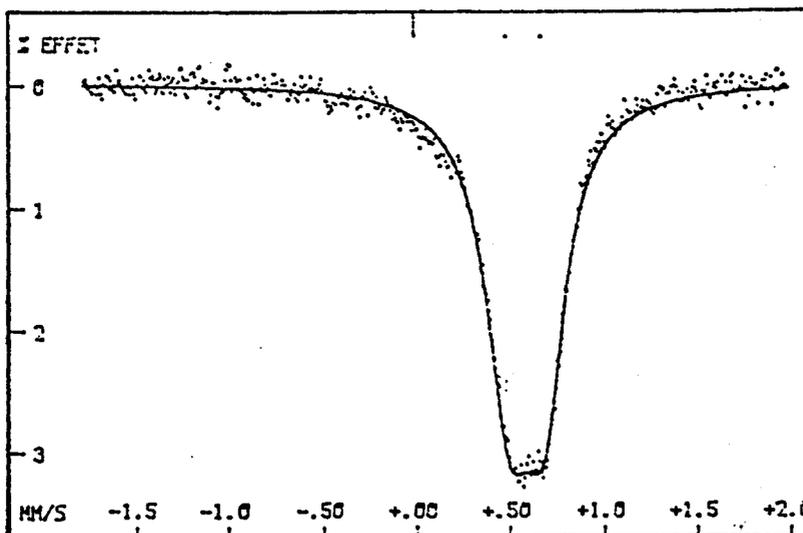
Les spectres à 77 K de 4 échantillons de phase  $\Gamma$  sont représentés sur la figure 26. Le tableau 7 donne les paramètres hyperfins de chaque échantillon à 77 et à 293 K ainsi que les différences d'effet quadrupolaire  $\Delta\epsilon$  et de déplacement isomérique  $\Delta\delta$ . Nous remarquons que :



Phase  $\Gamma$



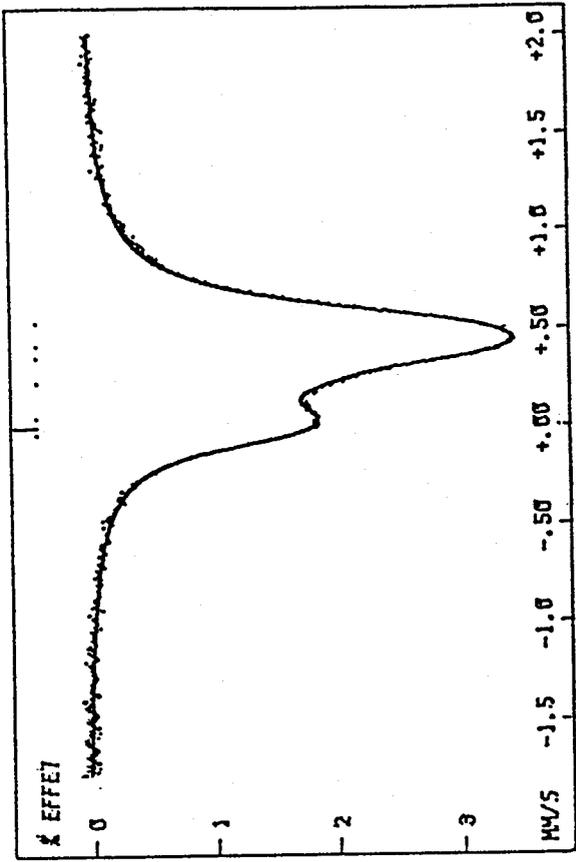
Phase  $\delta$



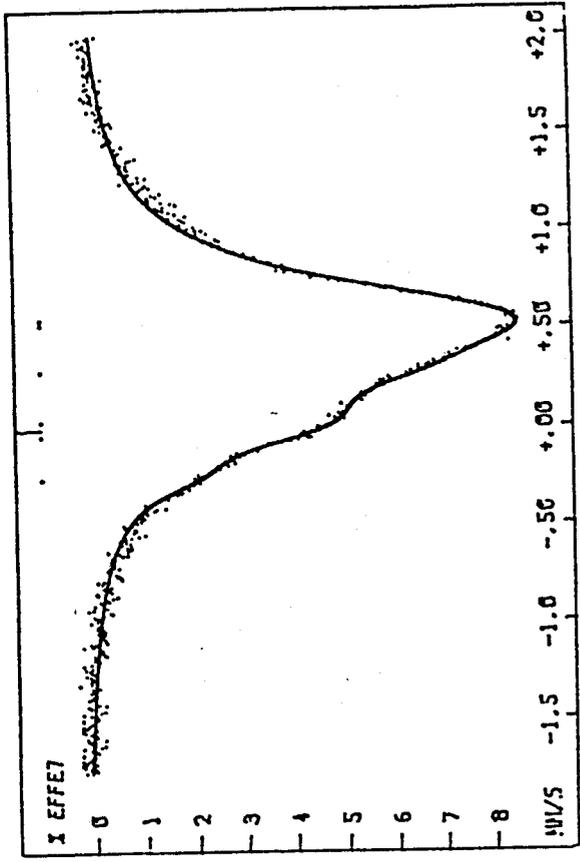
Phase  $\zeta$



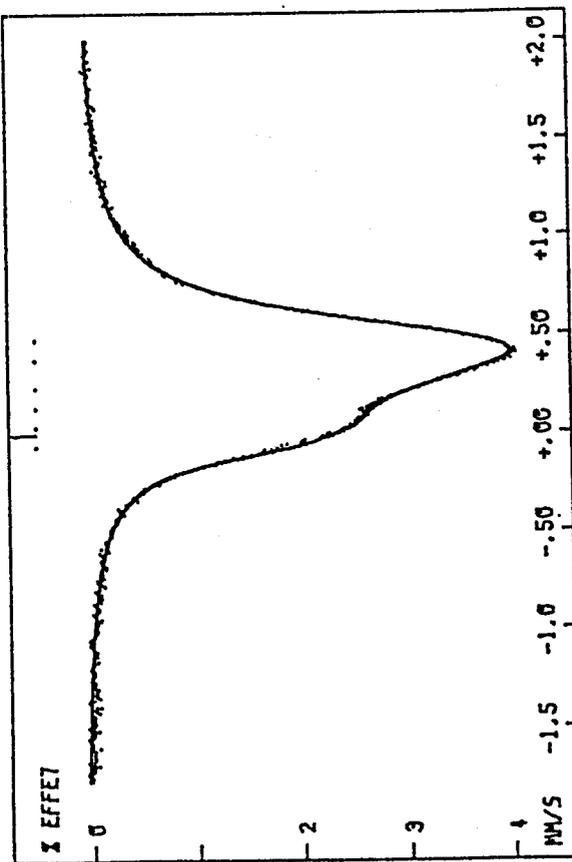
Figure 25  
Spectres Mössbauer à 77 K



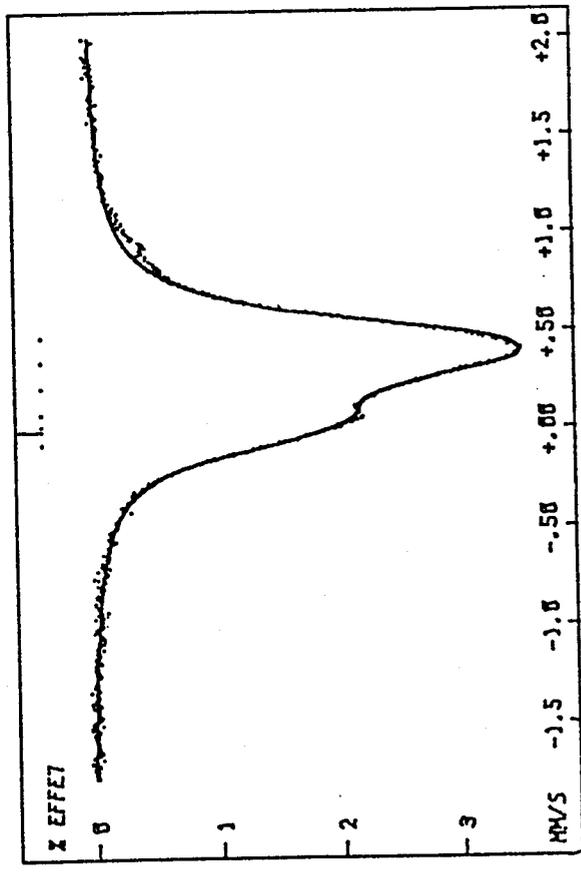
73.1 % at. zinc



78 % at. zinc



68.5 % at. zinc



21.8 % at. zinc

Figure 26  
Spectres Mössbauer à 77 K de la phase  $\Gamma$



- Tous les spectres se déforment, particulièrement le composé à 78 % de zinc. Malgré cette déformation les ajustements effectués en 3 environnements en doublets de cette phase fournissent des résultats convenables.

- Les paramètres hyperfins varient plus ou moins.

. L'abondance du site 3 devient plus importante à froid, aux dépens des sites 1 et 2.

. Les largeurs et les effets quadrupolaires ne varient pas beaucoup sauf pour les sites 3 des échantillons à 68 % et 78 % at. zinc.

. Les sites 1 et 3 se déplacent vers les grandes vitesses conformément à l'effet Doppler du second ordre sauf pour le site 1 de l'échantillon à 78 %. Le spectre de ce dernier présente de toute façon la plus grande déformation et une faible résolution qui sont traduites par une importante variation de l'effet quadrupolaire (0.125 et 0.108 mm/s) et de largeur 0.52 mm/s.

. Notons que le site 2 en revanche montre systématiquement un déplacement opposé.

#### **I.3.4.2. - Interprétation des résultats**

\* Dans le cas des phases  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  et  $\zeta$ , nous avons constaté que les déplacements isomériques des différents sites évoluent dans le sens prévu théoriquement, conformément à l'effet Doppler du second ordre. La mesure de la différence ( $\delta_{77\text{K}} - \delta_{293\text{K}}$ ) permet d'estimer les valeurs de températures de Debye affectées à chaque site. Ces valeurs sont données dans le tableau 8. Chaque site a été reporté sur la courbe  $\delta(T) - \delta(0) = f(T)$  (fig. 27).

Remarquons que le site unique de la phase  $\zeta$  possède une température de Debye voisine de celle des sites 1 de la phase  $\delta$  et 3 de la phase  $\Gamma_1$ . Ceci tendrait à indiquer que l'atome de fer dans ces trois types de phase présente des caractéristiques vibratoires comparables.

Phase	$\epsilon$ (mm/s)			$\delta$ (mm/s)			L (mm/s)			A (%)			$\Delta\epsilon = \epsilon_{77K} - \epsilon_{293K}$			$\Delta\delta = \delta_{77K} - \delta_{293K}$		
	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3
$\Gamma_1 - 77 K$	$.079 \pm .016$	$.022 \pm .001$	$.098 \pm .003$	$-.26 \pm .017$	$.154 \pm .005$	$.584 \pm .003$	$.23 \pm .027$	$.41 \pm .085$	$.249 \pm .005$	$2 \pm .82$	$58 \pm 2.75$	$40 \pm 1.58$	-.012	.018	.032	.04	.102	.105
$\Gamma_1 - 293K$	$.092 \pm .015$	$.202 \pm .006$	$.066 \pm .005$	$-.3 \pm .026$	$.052 \pm .006$	$.479 \pm .005$	$.23 \pm .041$	$.35 \pm .010$	$.25 \pm .005$	$4 \pm 1.35$	$53 \pm 3.09$	$43 \pm 1.64$						
$\delta - 77 K$	$.055 \pm .009$	$.252 \pm .003$		$.547 \pm .007$	$.539 \pm .009$		$.311 \pm .05$	$.33 \pm .008$		$57.68 \pm 2$	$42.32 \pm 2.5$		.076	.114		.109	.092	
$\delta - 293 K$	$.478 \pm .008$	$.138 \pm .007$		$.437 \pm .005$	$.447 \pm .008$		$.35 \pm .02$	$.23 \pm .01$		$90 \pm 3$	$10 \pm 2$							
$\zeta - 77K$	$.186 \pm .003$			$.593 \pm .015$			$.291 \pm .003$						.016			.104		
$\zeta - 293 K$	$.17 \pm .002$			$.489 \pm .016$			$.243 \pm .003$											

Tableau 6

Résultats des dépouillements des spectres Mössbauer à 77 et 293 K des phases  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  et  $\zeta$ .



Echantillon	$\epsilon$ (mm/s)			$\delta$ (mm/s)			L (mm/s)			A (%)			$\Delta \epsilon$ $^{77}\text{K} \rightarrow 293\text{K}$			$\Delta \delta$ $^{77}\text{K} \rightarrow 293\text{K}$		
	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3	Site 1	Site 2	Site 3
<del>68.5%</del> -77K	.050	.053	.052	-.012	.188	.430	.229	.244	.355	18.68	14.34	66.98	-.005	.010	-.005	.072	-.054	.090
<del>68.5%</del> -293K	.055	.043	.057	-.089	.242	.340	.236	.249	.258	27.76	26.4	45.84						
<del>71.8%</del> -77K	.048	.066	.063	-.014	.160	.423	.254	.250	.276	16.25	15.25	68.50	.005	.024	.011	.073	-.0103	.098
<del>71.8%</del> -293K	.042	.041	.052	-.087	.263	.325	.267	.276	.297	25.85	27.47	46.88						
<del>73.14%</del> -77K	.043	.064	.058	-.009	.293	.478	.244	.230	.290	23.18	11.82	65	-.042	.019	-.024	.095	-.007	.052
<del>73.14%</del> -293K	.001	.045	.034	.105	.300	.426	.297	.293	.282	23.51	49.27	27.21						
<del>78%</del> -77K	.108	.125	.013	-.140	.166	.540	.238	.360	.520	5.52	27.03	67.44	.074	.062	-.036	-.025	-.018	.075
<del>78%</del> -293K	.034	.063	.049	-.116	.350	.465	.236	.307	.248	18.57	61.62	20.31						

Tableau 7

Résultats des dépouillements des spectres Mössbauer à 77 et 293 K de la phase I'



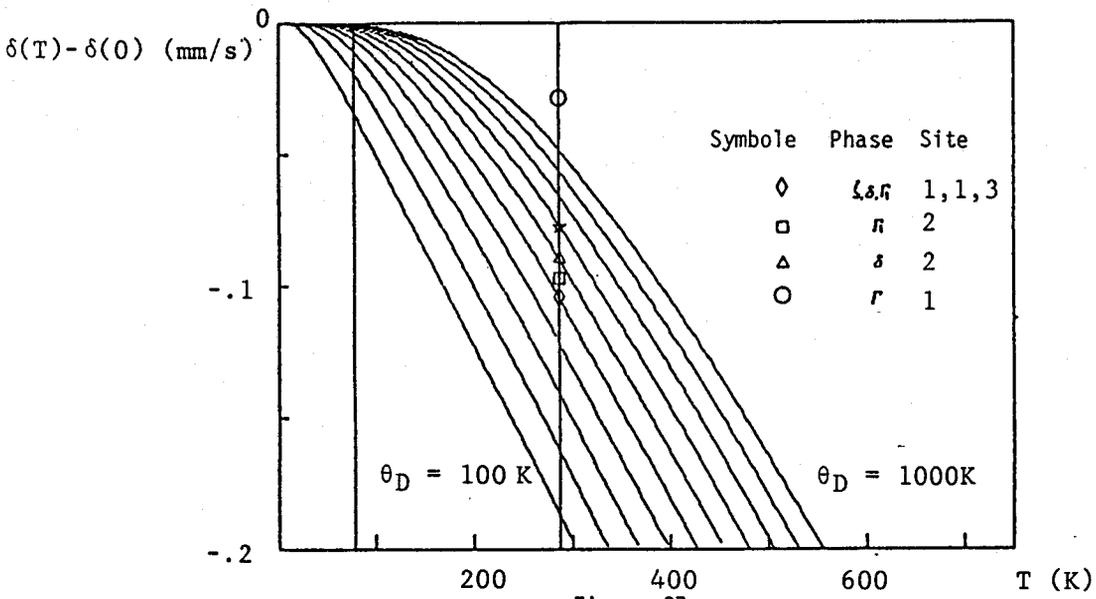


Figure 27  
Variation de  $\delta(T) - \delta(0)$  en fonction de la température pour  $\theta_D$  allant de 100 à 1000 K

Echantillon	Site 1	Site 2	Site 3
$\Gamma$ - 68 %	700 K		600 K
$\Gamma$ - 71.8 %	700 K		550 - 600 K
$\Gamma$ - 73.1 %	550 - 600 K		> 1000 K
$\Gamma$ - 78 %			700 K
$\Gamma_1$ -	> 1000 K	530 K	500 K
$\delta$	500 K	600 K	
$\zeta$	500 K		

Tableau 8  
Températures de Debye pour les différents sites des phases  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  et  $\zeta$

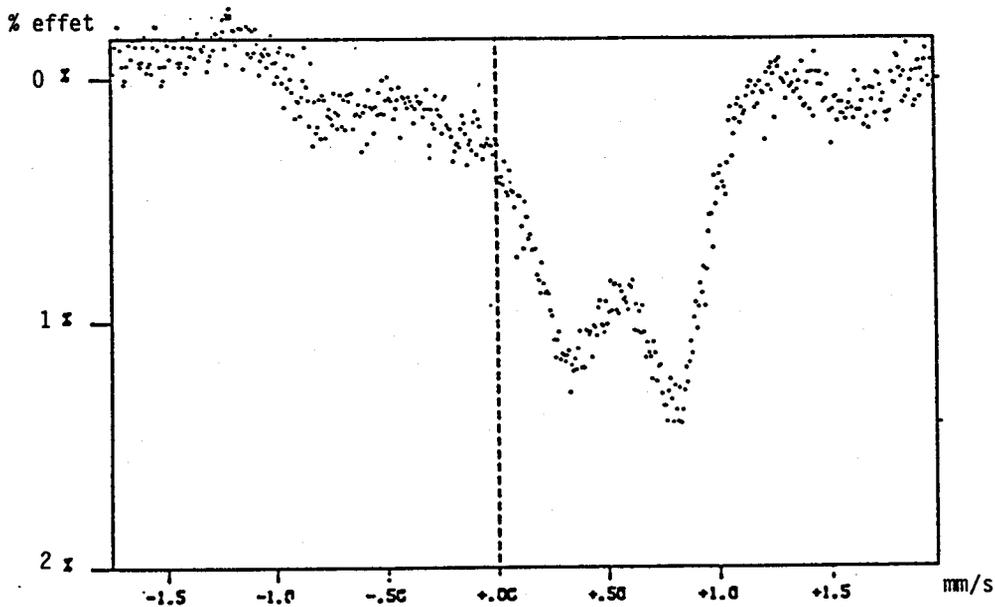


Figure 28  
Spectre Mössbauer à 4 K de la phase  $\Gamma$  contenant 78 % at. zinc



\* Pour la phase  $\Gamma$  la déformation des spectres pourrait être due à une transformation magnétique. En effet, le spectre de l'échantillon à 78 % Zn effectué à la température de l'hélium liquide, présente de nouveaux pics (fig. 28) vraisemblablement les composantes ferromagnétiques d'un sextuplet encore incomplètement résolues. Les sites 1 et 3 (sauf pour le 78 %) restent inchangés à cette transition magnétique. Les courbes déplacements isomériques - concentration montrent que les déplacements isomériques de ces 2 pics varient pratiquement de façon linéaire contrairement au site 2 (fig. 29). Nous pouvons donc estimer les températures de Debye sauf pour le site 2, tableau 8, températures comprises entre 550 et 700 K qui paraissent élevées et supérieures à celles des autres phase.

Les expériences précédentes et leur discussion visaient à identifier des sites dont les propriétés vibratoires seraient nettement distinctes de celles des autres sites dans la même phase ou dans les autres phases. Compte tenu des incertitudes expérimentales, de la précision limitée des ajustements numériques et également des limitations des modèles de propriétés vibratoires des alliages et composés intermétalliques nous n'avons pu répondre de manière définitive à cette question.

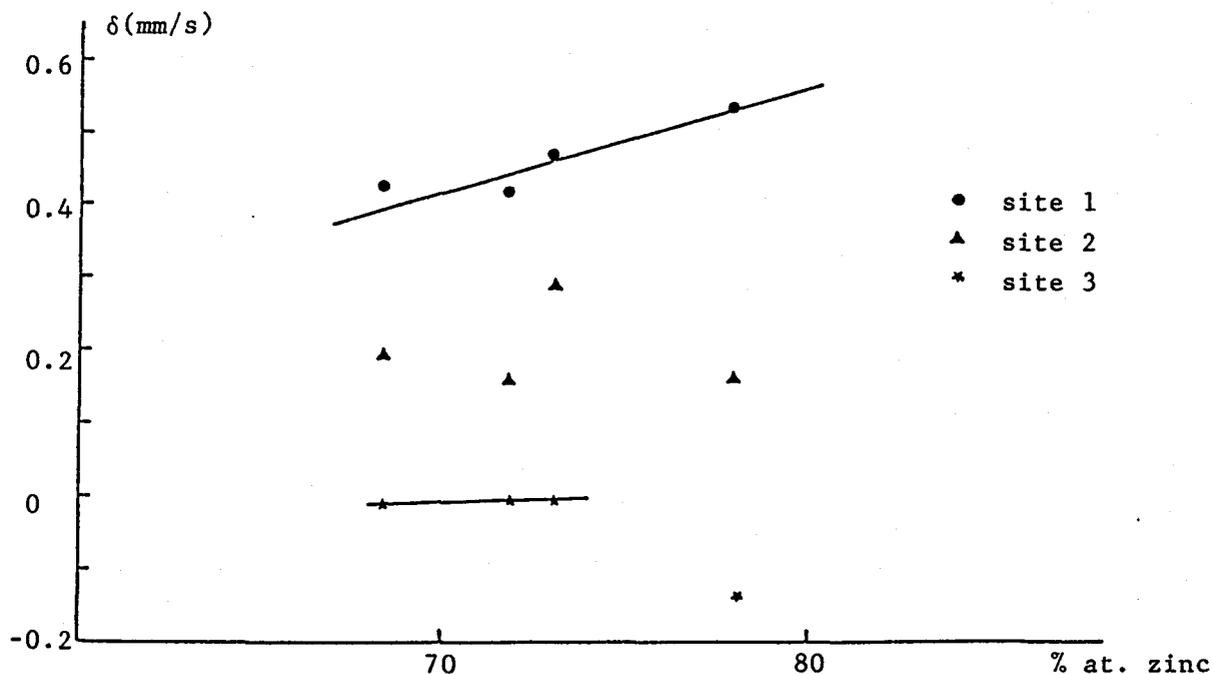


Figure 29

Variation du déplacement isomérique des différents sites  
de la phase  $\Gamma$  à 77 K

#### I.4. - CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons d'abord rappelé les propriétés structurales des phases intermétalliques fer-zinc et apporté ensuite des précisions concernant ces structures à partir de résultats de spectrométrie Mössbauer.

La variation du volume atomique moyen ainsi que la variation du déplacement isomérique en fonction de la concentration en zinc de chaque site ont été obtenus pour toutes les phases fer-zinc.

Ces deux courbes sont cohérentes puisque elles montrent que la diminution de la compacité et l'augmentation de la concentration en zinc conduit à l'augmentation du déplacement isomérique.

Dans le cas de l'environnement unique observé pour le fer dans la phase  $\eta$ , le déplacement isomérique moyen est de 0.52 mm/s, valeur maximum observée dans les alliages fer-zinc, correspondant à un volume atomique moyen maximum et un entourage de l'atome de fer constitué exclusivement d'atomes de zinc.

Ces considérations nous ont permis de choisir les solutions cohérentes de dépouillement des spectres Mössbauer. Particulièrement pour la phase  $\delta$  de structure complexe et mal connue, nous avons mis en évidence l'existence de deux environnements différents de l'atome de fer.

Relativement à la phase  $\Gamma$ , le spectre correspondant à la phase  $\Gamma_1$  ne présente pas la caractéristiques d'une phase ordonnée. Il existe quand même un environnement commun à ces deux phases.

La phase  $\zeta$ , de structure monoclinique connue, présente cependant une incertitude sur la position de l'atome de fer dans le motif constitué d'icosaèdres. Les valeurs du déplacement isomérique et de l'effet quadrupolaire comparées à celles de la phase  $\eta$  ont montré que l'atome de fer occupe le centre de l'icosaèdre.

La phase  $\Gamma$  présente 3 environnements Mössbauer différents. A partir des paramètres hyperfins et des données cristallographiques, nous avons pu caractériser ces environnements avec les 3 sites cristallographiques déjà connus.

Enfin, les essais Mössbauer effectués à froid ont permis d'estimer les températures de Debye de chaque site des différentes phases. Nous avons observé que les propriétés vibratoires du site unique de la phase  $\zeta$  sont identiques à celles des sites 1 et 3 des phases  $\delta$  et  $\Gamma_1$  respectivement.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- |1| HORSTMANN  
Reaction between iron and molten zinc., Publishing by zinc develop-  
ment association (1978).
- |2| HORSTMANN, PETERS  
Stahl und Eisen, 1970, 1106-1114, 1161-1164.
- |3| HORSTMANN, PETERS  
9th Int. Conf. on hot dip galvanizing, Düsseldorf June 70, London,  
1971, 75-106.
- |4| P.J. GELLINGS, G. GIEMAN, D. KOSTER et J. KUIT  
Z. Metallkde, Bd. 71 (1980) H.2.
- |5| G. BASTIN, F.J.J. VAN LOO et G.D. RIECK  
Z. Metallkde, Bd. 65 (1974) H.10.
- |6| M.A. GHONIEN, K.LÖHBERG  
Metall. 26, octobre 1972, HEFT.10.
- |7| D. HORTSMANN, F.K. PETERS  
Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), 621-626.
- |8| E.W. DEBREE, P.G. HIPING, P.J. GELLINGS  
Int. Ilgrogalvanizing Symp., St Louis, MO, (1976).
- |9| M. HANSEN  
Der Aufbau von Zweistoffleg, Springer Verlag, Berlin (1936), 763.
- |10| E.C. TRUESDALE, R.L. WILLOX et J.L. RODDA  
Trans; AIME, 122 (1936), 192.
- |11| J.S. SCHRAMM  
Z. Metallkde, 28, (1936), 203.
- |12| J.S. SCHRAMM  
Z. Metallkde, 29, (1937), 222.
- |13| J.S. SCHRAMM  
Z. Metallkde, 30, (1938), 131.
- |14| H. BUHLER, G.J. ACKER, L. MEYER et S. BAVMGARTLI  
Microchim. Acta Suppl. IV, (1970).

- |15| G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO et GRIECK  
Z. Metallkde G.5, (1974), p.656.
- |16| J.M. GIGAN  
Thèse, Carnegie Inst. Technol. (1960).
- |17| J.Y. DAUPHIN, P. PERROT, U.G. TCHISSAMBOT  
Journées Métallurgiques d'Automne 1986, Rev. Métal. (à paraître).
- |18| O. KUBASCHEWSKI  
Iron Based Binary Diagramms, Springer Verlag, Ed. Berlin (1982).
- |19| M. BRETEZ  
Thèse, Université de Lille I, (1986).
- |20| J.Y. DAUPHIN  
Communication interne.
- |21| P.J. BROWN  
Acta Cryst. (1962), 15, 608.
- |22| P.J. GELLINGS, E.W. DEBREE et G. GIEMAN  
Z. Metallkde, Bd. 70 (1979) H.5.
- |23| AKSHAYA. K. JENA et LÖHBERG  
Z. Metallkde, 78, (1982), H.8.
- |24| A.S. KOSTER, J.C. SCHOONE  
Acta Cryst., (1981), B37, 1905-1907.
- |25| A.JOHANSSON, H. LJUNG, S. WESTMAN  
Acta. Chem. Scand., 22, (1968), 2743-2753.
- |26| J.Y. DAUPHIN, P. ROCHEGUDE, J. FOCT  
C.A. Acad. Sc. Paris, t.292 (5 janvier 1981).
- |27| S. WESTMAN  
Acta. Chem. Scand., 19 (1965), 1411-1419.
- |28| J.K. BRANDON, R.Y. BRIZARD, P.C. CHIEH, R.K. Mc MILLAN et W.B.  
LEARSON  
Acta Cryst., (1974), B30, 1412.
- |29| G.F. BASTIN, F.J.J. VAN LOO et G.D. RIECK  
Z. Metallkde, 68, (1977), p.359-362.
- |30| J.K. BRANDON, R.Y. BRIZARD, W.B. PEARSON et D.J.N. TOZER  
Acta Cryst., (1977), B.33, 527-537.
- |31| R.D. JONES, S.G. DENNER  
Scripta Metallurgica, 8, (1974), 175-180.

- |32| G. LE CAER  
Thèse d'Etat, Nancy, 1974.
- |33| C. MONTREUIL et B.J. EVANS  
J. Appl. Phys., 49, (1978), p. 1437.
- |34| H.J. GRAHAM, P.E. BEAUBIEN, G.I. SPROULE  
Journal of Materials Science, 15, (1980), 626-630.
- |35| J.B. DUNLOP, J.M. WILLIAMS  
J. Phys. F. Metal. Metal. Phys., 3, (1978), p. 2115.
- |36| R. INGALLS, F. VAN DER WOODE et G.A. SAWATZKY  
Mössbauer Isomer Shift, Edited by G.K. SHENOY et F.E. WAGNER,  
North-Holland.
- |37| PIERCE  
Transactions of the American Inst. of Mining and Metallurgical  
Engineers, p. 767, (1923).
- |38| P. DREULLE  
Thèse, Lille
- |39| H. BABLIK, F. GÖTZLAND et F. HALLA  
Z. Metallkde, 8, (1938), 249.
- |40| G.F. BASTIN, F.J.J. VAN LOO et G.D. RIECK  
Z. Metallkde, 67, (1976), 694.
- |41| P. REUTNER et H.J. ENGELL  
Arch. Eisenhüttenwes, 51, (1980), 457.
- |42| F. GÖTZL, HALLAS et J. SCHRAMM  
Z. Metallkde, (1941), 33, 375.
- |43| M. GHONIEM  
Dissertation, T.U. Berlin (West), (1972).
- |44| W. KUNDIG, K. ANDO et H. BÖMMEL  
Phys. Rev., vol. 139, n° 3A, (1965), p.A889-A891.
- |45| A. NISHIMOTO  
Trans. of Steel Inst. of Japan, 26, 9, (1986), 807-813.
- |46| G.K. SPEICH, L. ZWELL and H.A. WRIEDT  
Transaction of the Metallurgical Society of Aime, Vol. 230, June  
1964, p.939.

- [47] H.A. WRIEDT, E.J. FASISKA and L. ZWELL  
Transaction of the Metallurgical Society of Aime, Vol. 239, August  
1967.
- [48] R.M. HOUSLEY et K.H. NUSSBAUM  
Physical Review, Vol. 138, N°3A (1965).
- [49] J.Y. DAUPHIN, P. PERROT  
Annales de Chimie, 7, (1982), p.681-688.
- [50] J.Y. DAUPHIN  
Rapport interne (1985).
- [51] C.J. SMITHELLS  
Metals Reference Book, Butterworth, (1976).
- [52] L. MAY  
An introduction to Mössbauer Spectroscopy, Adam Hilger, London  
(1971).
- [53] M.G. GHONIEM  
Dissertation, T.U. Berlin (West) (1972), D83.
- [54] A.A. HERSHMAN  
Proceedings of the 7th international Hot Dip Galvanizing Conference,  
Zinc development Association, Pergamon Press, London (1967), p.189.
- [55] J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT  
Métallurgie Générale, Edition Masson, (1969).
- [56] C. JANOT  
L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide  
et la métallurgie physique, Editions Masson, (1972).

CHAPITRE II

INFLUENCE DES CONDITIONS DE PREPARATION SUR LA NATURE  
ET LA COMPOSITION DES ALLIAGES FER-ZINC ELECTRODEPOSES

## II.1. - INTRODUCTION

Parmi toutes les méthodes de protection des aciers par revêtement de zinc, l'électrodéposition s'avère particulièrement intéressante pour diverses raisons que nous pouvons résumer ainsi :

1°) Les propriétés mécaniques des couches électrodéposées sont meilleures en raison de la plus grande dureté de la surface en contact avec l'air : de l'ordre de 450 Vickers, valeur équivalente à celle de la phase  $\delta$ , la plus dure des phases intermétalliques du binaire fer-zinc alors que dans la galvanisation classique, la couche superficielle constituée de zinc pur possède une dureté de 50 Vickers seulement.

2°) Le dépôt s'effectue à des températures voisines de l'ambiante, ce qui n'altère pas les propriétés mécaniques du métal de base et confère à l'ensemble une bonne emboutissabilité.

3°) La protection contre la corrosion est élevée, le potentiel de dissolution des couches électrodéposées étant inférieur à celui du zinc pur; nous verrons que cela implique, en contrepartie, une vitesse de corrosion accrue.

4°) La résistance à la corrosion après peinture est supérieure à celle que l'on observe dans le cas des aciers galvanisés.

5°) L'épaisseur des couches est facilement contrôlable et l'adhérence sur des substrats ferreux est tout à fait acceptable. L'aspect de surface est agréable à l'oeil, les couches les plus riches en fer étant, paradoxalement les plus brillantes.

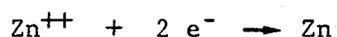
6°) La présence en surface, non pas de zinc pur, mais d'un alliage fer-zinc à point de fusion et à résistivité plus élevées confère à ces revêtements une soudabilité améliorée.

L'électrodéposition ne présente naturellement pas que des avantages. Outre le coût de l'énergie électrique nécessaire, les principaux inconvénients résident dans l'hétérogénéité des dépôts, leur nature biphasée, la difficulté de contrôler les paramètres physico-chimiques (pH, composition du bain...) qui évoluent durant le dépôt et influent sur son aspect et ses performances.

Dans le présent chapitre, nous allons rappeler le principe de l'électrodéposition, décrire notre technique opératoire et discuter de l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la morphologie, la composition et la nature du revêtement obtenu. Nous discuterons ensuite certaines de leurs propriétés notamment la résistance à la corrosion et leur dureté.

## II.2. - PRINCIPE DE L'ELECTRODEPOSITION

Deux métaux peuvent être déposés par voie électrolytique à partir d'une solution contenant des sels de ces métaux. Le dépôt électrolytique s'effectue sur une cathode polarisée négativement, l'anode soluble étant polarisée positivement. Les cations métalliques seront accélérés sous l'influence du champ électrique et migrent vers la cathode où ils seront réduits simultanément suivant les réactions :



Au cours du dépôt, on observe également un dégagement d'hydrogène à la cathode et un dégagement d'oxygène à l'anode (électrolyse parasite de l'eau).

On distingue lors d'un dépôt électrolytique deux étapes :

### II.2.1. - LE TRANSPORT DE MASSE A LA CATHODE

Celui-ci se fait par migration des cations sous l'effet du champ électrique et par diffusion. En effet, la concentration en ions métalliques au niveau de la cathode est plus faible que dans le reste de la solution du fait de la décharge des ions. Il en résulte la formation d'une couche de diffusion à travers laquelle les ions migrent de la solution vers la cathode. On peut donc dire schématiquement que les ions migrent sous l'influence du gradient de potentiel électrique et sous l'influence du gradient de potentiel chimique.

### II.2.2. - LE TRANSFERT DE CHARGE ET L'INTEGRATION DES ATOMES AU RESEAU CRISTALLIN

Il existe plusieurs théories :

#### II.2.2.1. Les anciennes théories

supposent que le processus de décharge suit les étapes suivantes :

- Déshydratation de l'ion
- Neutralisation de l'ion suivant la réaction  $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$
- Fixation de l'atome sur un site de cristallisation qui est une imperfection du réseau. Si la surface sur laquelle la réaction s'effectue ne présente pas de sites favorables à l'incorporation des atomes (surface plane sans défauts) ceux-ci se condensent pour former un germe qui va croître et donnera naissance à un nouveau cristal.

#### II.2.2.2. Les théories actuelles

admettent que le transfert de charge et la cristallisation se fait sur une surface plane puis l'atome diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer [1], [2].

### II.3. - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les revêtements d'alliage fer-zinc ont été élaborés suivant la méthode de S. JEPSON [3], utilisant des bains de sulfates.

#### II.3.1. - BAINS UTILISES

Des dépôts de différentes compositions ont été obtenus à partir de mélanges de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  en solution acide. La concentration en fer dans l'alliage est liée à la concentration des ions métalliques dans le bain. La relation entre les compositions du dépôt et du bain, fonction de la densité de courant, est représentée sur la figure 30 qui rassemble différents résultats expérimentaux.

concentration en fer  
dans le dépôt (%)

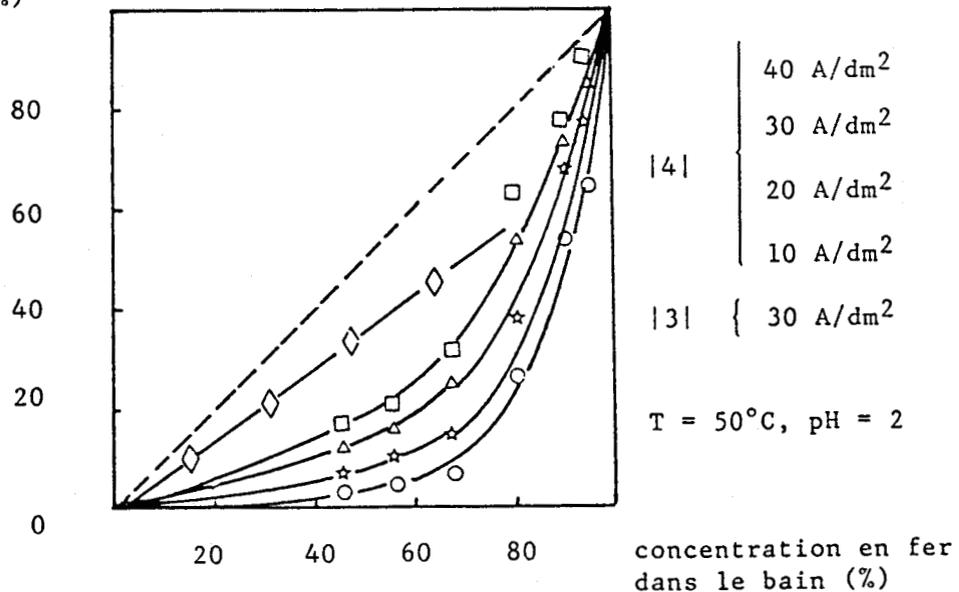


Figure 30

Relation entre la composition en fer dans le bain et dans le dépôt en fonction de la densité de courant [4] et [3]

La droite en pointillés représente la relation : % de fer dans le dépôt = % de fer dans le bain. On voit que les courbes expérimentales se trouvent en-dessous de cette droite, c'est-à-dire qu'il y a moins de fer dans le dépôt que dans le bain. De ce fait, la codéposition du fer et du zinc est classée parmi les codépositions anormales; le zinc étant moins noble que le fer aurait dû se réduire plus difficilement. Ce phénomène a été observé par plusieurs auteurs [6], [5], [7], qui ont tenté de l'expliquer. Cependant, leurs arguments ne sont pas généraux et se heurtent à plusieurs difficultés.

Les dépôts que nous avons visés sont (fig. 31) :

- 1 - alliages riches en fer : phase  $\alpha$
- 2 - alliages de teneur moyenne en zinc : phases  $\Gamma + \alpha$  et  $\Gamma$
- 3 - alliages de fortes teneurs en zinc :  $\delta - \zeta$

Le tableau 9 donne les différents types de bain utilisés pour chaque domaine.

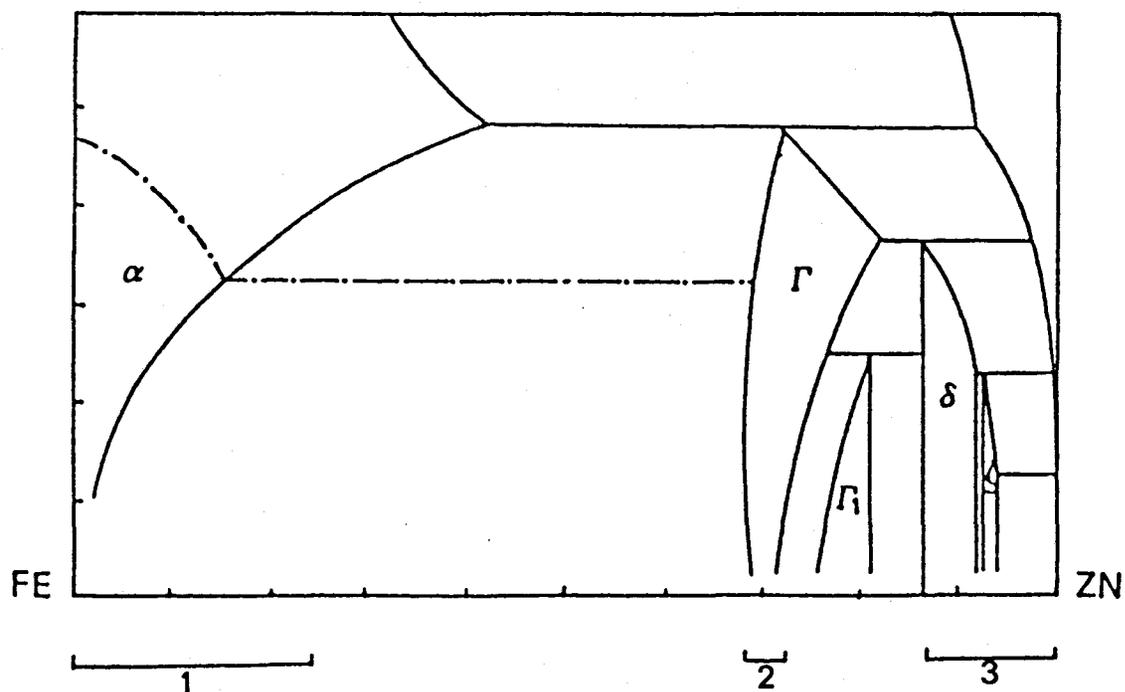


Figure 31  
Domaines visés

Domaine visé	N° du bain	masse de fer (g/l)	masse de zinc (g/l)
riche en fer	1	50 *	1 **
	2	50	2
	3	50	5
	4	50	16
teneur moyenne en zinc	5	50	20
forte teneur en zinc	6	30	25

\* 50 g de fer correspond à 248 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,

\*\* 1 g de zinc correspond à 4,4 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Tableau 9

Composition des différents bains utilisés

La qualité des dépôts est meilleure si l'on augmente la force ionique du milieu |3|. Nous avons donc dissous systématiquement dans les mélanges précédents : 118 g/l de sulfate d'ammonium, 10 g/l de chlorure de potassium et 0,5 g/l d'acide citrique. Ces additifs ne participent pas aux réactions de décharge mais favorisent la formation de germes nombreux, d'où une structure à grains fins.

Les paramètres qui peuvent intervenir dans les réactions électrochimiques sont la température, la densité de courant et le pH. En effet, ces paramètres influencent la composition et la morphologie du dépôt. Les conditions opératoires ainsi que la préparation des surfaces des électrodes sont des facteurs qui déterminent l'adhérence du revêtement.

Nous allons décrire chacun de ces paramètres en explicitant leur rôle dans l'électrodéposition.

### II.3.2. - TEMPERATURE

La température a pour effet d'augmenter les vitesses des réactions électrochimiques et de la diffusion. L'expérience montre que l'augmentation de la température favorise le dépôt du zinc [3], [4]; nous avons également observé cet effet.

Dans la littérature, le domaine utilisé est compris entre 40 et 90°C : [3], [8], [5], [4]. Il faut noter que les solutions utilisées ne sont complètement dissoutes qu'au-dessus de 40°C environ.

En ce qui nous concerne, nous avons essentiellement travaillé à 50°C pour les dépôts à forte teneur en fer et à 80°C pour les dépôts à teneur moyenne et forte en zinc. Ces derniers, en effet, ne présentent pas un bon état de surface à 50°C.

Au cours du dépôt, la température augmente de 0.3° par minute du fait de l'échauffement de la solution au contact de la cathode. Nous avons effectué des dépôts de courte durée pour éviter une trop grande variation de température celle-ci ayant une influence importante sur la surtension et par conséquent, sur la morphologie du dépôt.

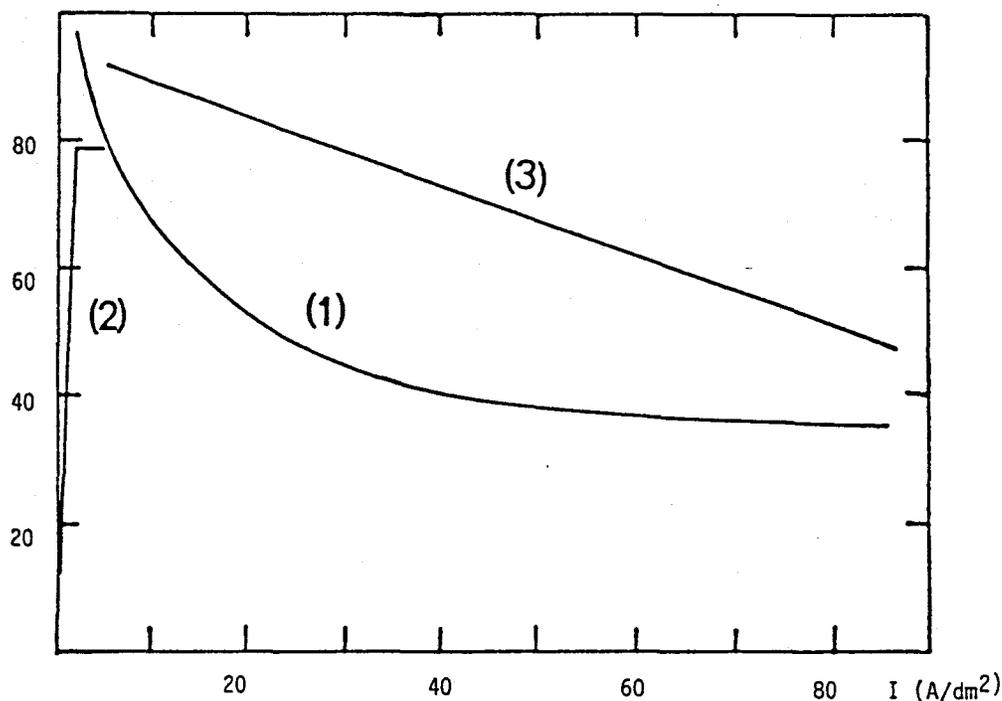
### II.3.3. - DENSITE DE COURANT

Dans la littérature, les densités de courant utilisées généralement sont comprises entre 10 et 50 A/dm<sup>2</sup> [3], [4], [9]. La densité de courant affecte la composition ainsi que la morphologie du dépôt. Les courbes composition - densité de courant dépendent des conditions expérimentales : composition du bain, température, pH... La figure 32 représente ces courbes pour différentes conditions. D'une façon générale, la quantité de zinc déposée décroît avec l'augmentation de la densité de courant ainsi que l'anomalie de codéposition.

Dans le cas de la courbe 2, la codéposition est normale aux faibles densités de courant : jusqu'à 2 A/dm<sup>2</sup>.

L'augmentation du pH a pour effet de diminuer la quantité de zinc dans le dépôt pour une même densité de courant comme le montrent les courbes (1) et (2).

concentration en zinc  
dans le dépôt (%at.)



- (1) 35 g de fer, 20 g de zinc, pH = 2, T = 50°C
- (2) 50 g de fer, 6,5 g de zinc, T = 75°C
- (3) 35 g de fer, 20 g de zinc, pH = 1, T = 50°C

Figure 32

Variation de la composition en zinc dans le dépôt en fonction  
de la densité de courant [5]

En fait, dans l'électrodéposition, on cherche à utiliser des vitesses de dépôt maximales compatibles avec un bon aspect du dépôt. Les faibles densités de courant sont donc exclues. De plus, une structure à grains fins est obtenue avec de grandes densités de courant, de sorte que la vitesse de germination soit supérieure à la vitesse de croissance des germes. Cependant, de trop grandes densités de courant conduisent à une croissance irrégulière (dendritique) et un dépôt peu dense. Aussi, nous avons travaillé dans une région intermédiaire, à densité de courant imposée et égale à 21.5 A/dm<sup>2</sup>, établissant un compromis acceptable.

La densité de courant calculée correspond au quotient de l'intensité globale sur la surface de la cathode, estimée comme étant normalement exposée aux lignes de courant. En pratique, la surface réelle exposée est difficile à déterminer puisque la densité des lignes de courant est plus ou moins grande suivant le centre et les arêtes de la cathode. Ce phénomène joue fortement sur la nature du dépôt et provoque des aspérités dendritiques aux arêtes de la cathode, là où la densité de courant est plus élevée. Cela provoque également des hétérogénéités du dépôt à la surface de la cathode.

#### II.3.4. - POLARISATION (SURTENSION)

La surtension représente l'écart entre le potentiel de dépôt calculé et le potentiel observé. Les potentiels d'équilibre (de réduction) du fer et du zinc sont :

$$E_{\text{Zn}}^{\circ} = -1.31 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.95 \text{ V}$$

Les potentiels dynamiques  $E_{\text{Zn}}$  et  $E_{\text{Fe}}$  sont alors :

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \eta_1 \quad E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} - \eta_2$$

où  $\eta_1$  et  $\eta_2$  sont les surtensions sur le fer et sur le zinc respectivement. Celles-ci sont d'autant plus importantes que le courant est grand. Si la valeur de la surtension est assez élevée pour le métal le plus noble, le fer, son potentiel dynamique approche celui du métal le moins noble le zinc et la codéposition devient possible.

Les courbes courant - potentiel de la figure 33 permettent de comparer le comportement du fer, du zinc et de l'alliage fer-zinc. Le dépôt ne commence qu'à partir d'une certaine valeur du potentiel qui est égale à - 1.11 V pour le fer, -1.23 V pour le zinc et - 1.13 V pour l'alliage fer-zinc.

En fait, les dépôts ne deviennent adhérents qu'à partir d'une densité de courant de 5 A/dm<sup>2</sup>.

Dans la zone de travail le potentiel  $E_{\text{Fe-Zn}}$  est plutôt proche de  $E_{\text{Zn}}$ , les potentiels correspondant sont :  $E_{\text{Fe}} = -1.33 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Zn}} = -1.39 \text{ V}$ ,  $E_{\text{Fe-Zn}} = -1.37 \text{ V}$ .

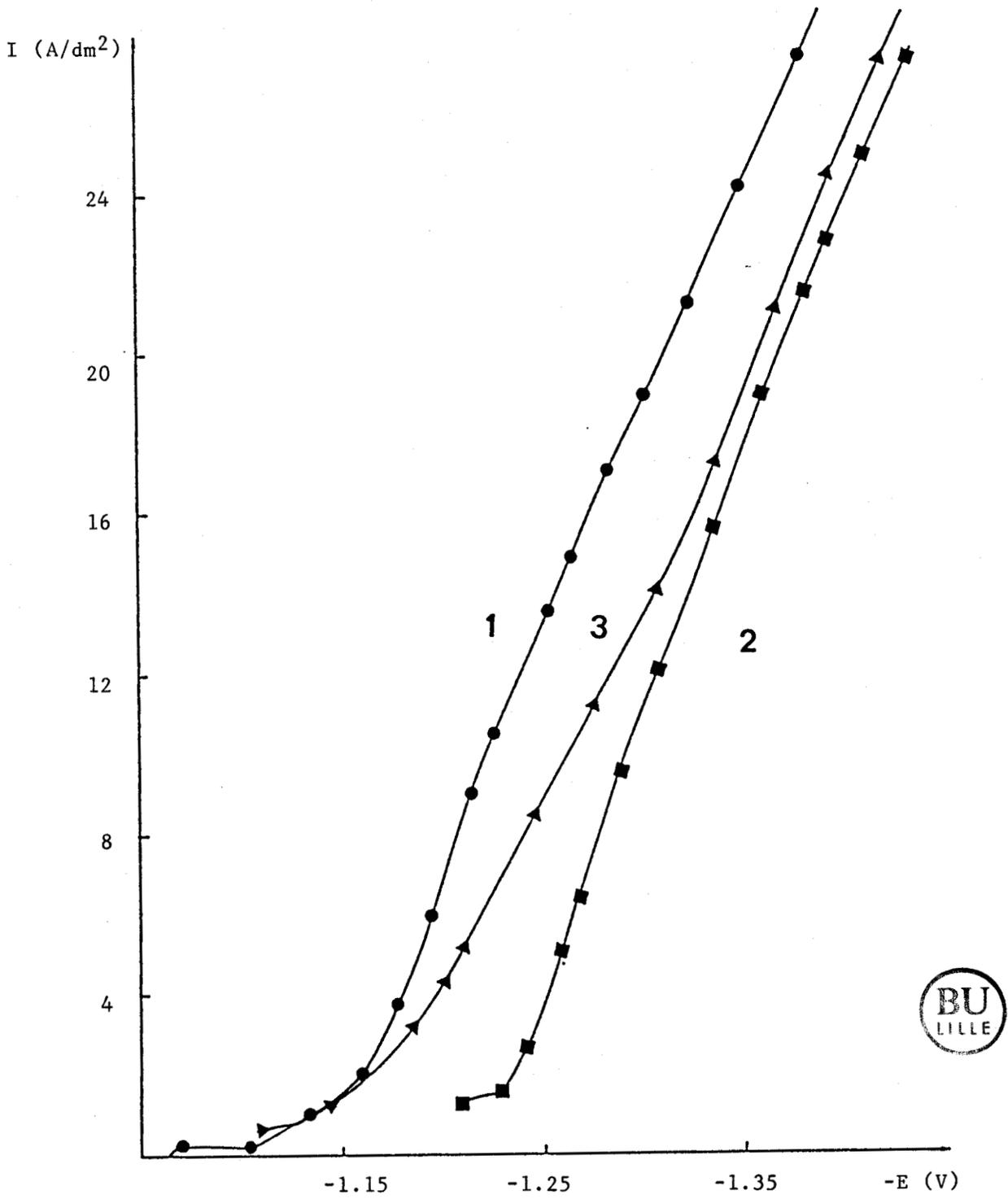


Figure 33  
Courbe courant - potentiel :  
1 : Fer; 2 : Fer-Zinc; 3 : Zinc  
Conditions : bain N°5, T = 80°C, pH = 1,7

On admet en général que le grain du dépôt est d'autant plus fin que la surtension est élevée. Les facteurs électrolytiques qui augmentent la surtension et doivent donc conduire à une structure fine sont :

- une forte densité de courant
- une faible concentration de l'espèce électroactive
- une faible agitation
- une force ionique du milieu élevée.

### II.3.5. - PH DU BAIN

Le pH de la solution joue un rôle important sur la composition du dépôt comme le montre la figure 34 entre pH = 1 et pH = 2, la teneur en zinc du dépôt peut varier de 30 %. Les courbes en pointillés présentent le rendement cathodique. Celui-ci chute lorsque le pH décroît puisque l'augmentation de la teneur en  $H^+$  augmente le dégagement d'hydrogène à la cathode et par conséquent ralentit la décharge des ions métalliques.

Quelques gouttes d'acide sulfurique (12 N) sont ajoutées à la solution pour ramener le pH au voisinage de 1.7. Les protons  $H^+$  sont ainsi fournis au fur et à mesure que ceux-ci se consomment.

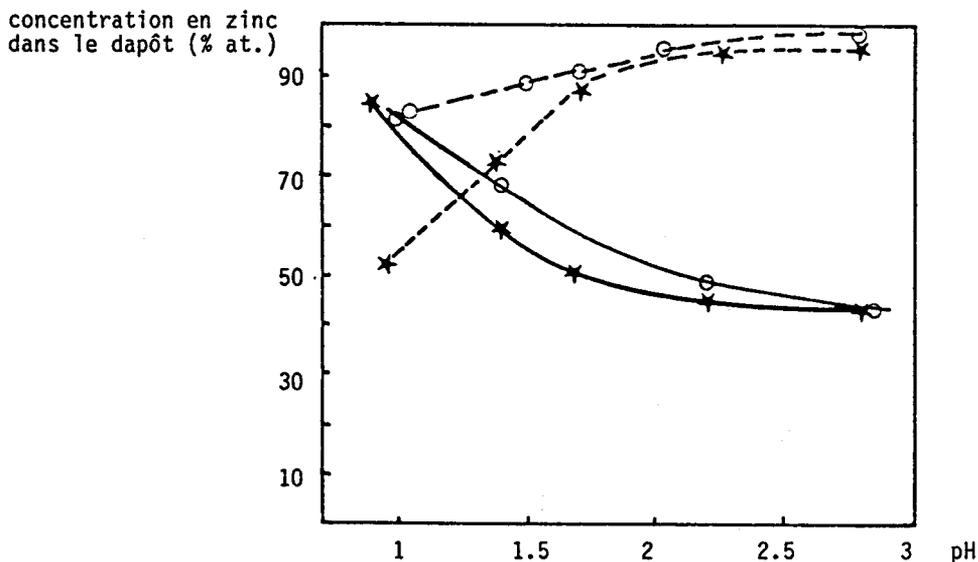


Figure 34

Variation de la composition en zinc dans le dépôt et du rendement cathodique avec le pH, en fonction de la température [3]

En pratique, il est difficile de maintenir le pH constant au cours du dépôt car plusieurs paramètres varient en même temps : température, état de surface de la cathode et surtension de l'hydrogène par variation de la nature du substrat.

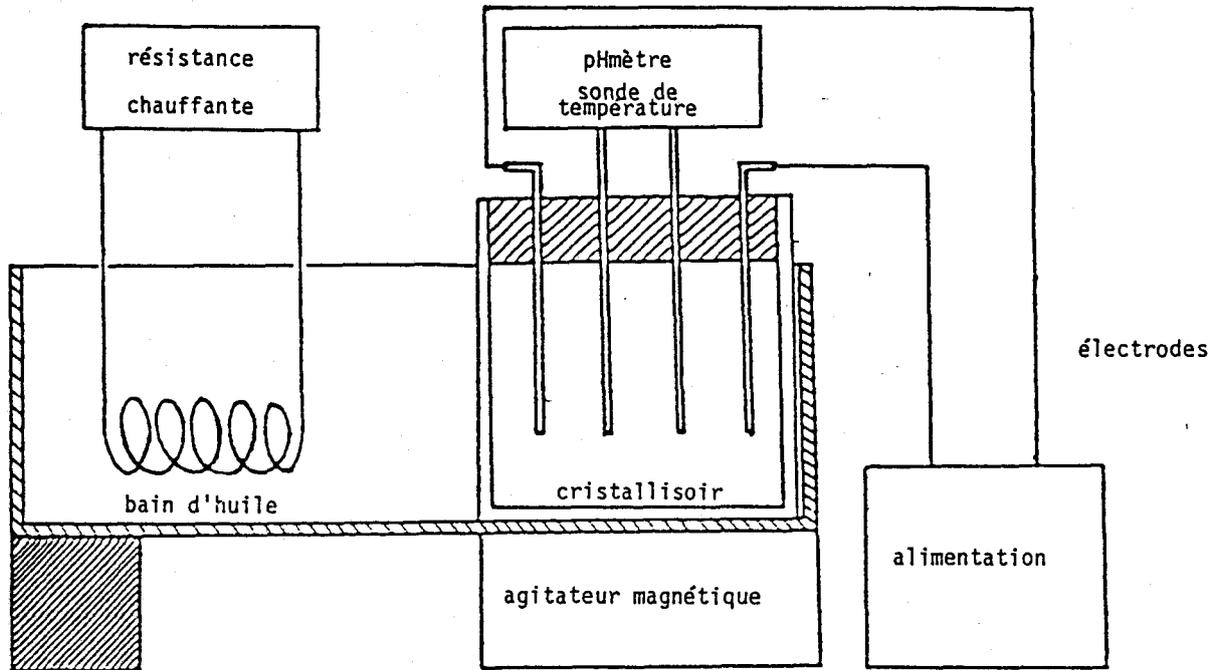
Nous avons élaboré nos échantillons avec des temps assez courts (<15 mn) afin d'éviter une trop grande variation du pH.

### II.3.6. - AGITATION

La composition du dépôt est directement liée à la composition de la solution au contact de la cathode. L'agitation a pour effet de favoriser l'apport des ions métalliques de la cathode en diminuant l'épaisseur de la couche de diffusion.

L'effet prépondérant de ce facteur peut être d'entraver les irrégularités de croissance dues au mouvement de la solution le long de la cathode engendré par les différences de concentration et de température.

II.4. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL



Le dépôt s'effectue en travaillant dans un bain à température régulée (bain d'huile). L'électrolyte est contenu dans un cristallisateur de capacité 3 l, sur lequel est posé un couvercle qui permet d'éviter l'évaporation pendant le dépôt. Celui-ci est percé de 4 trous permettant le passage de l'anode, de la cathode, de la sonde de température et de l'électrode de mesure du pH. Ainsi la distance entre les électrodes est fixe. L'évolution du pH et de la température sont enregistrées au cours du dépôt.

## II.5. - ELECTRODES

L'électrodéposition commence par une préparation rigoureuse des électrodes qui conditionnent l'aspect, la morphologie et l'adhérence du dépôt.

### II.5.1. - ANODES

Une anode soluble en fer a été utilisée; les anodes de zinc ne donnent en effet pas satisfaction du fait de leur dissolution spontanée dans le bain.

L'apport de fer dans la solution n'introduit pas une grande variation de la concentration (environ 1,52 % pour une dizaine de dépôts). L'anode utilisée est composée d'une plaque unique de fer Armco (pureté : 99,9 %) de dimensions 5 x 4 cm<sup>2</sup> et d'épaisseur environ 1,5 mm.

### II.5.2. - CATHODES

La nature du métal utilisé est très importante car la structure du dépôt est liée à celle du substrat.

L'avantage d'utiliser des cathodes en cuivre et en aluminium vient de ce que ces deux métaux de structure cfc donnent un cliché de rayons X dont les raies n'interfèrent pas avec celles des phases  $\alpha$  ou  $\Gamma$  du système fer-zinc. En diffraction des R.X les raies du cuivre et de l'aluminium sont nettement présentes lorsque l'épaisseur du dépôt est inférieure à 100  $\mu\text{m}$ .

#### **\* Cathode en cuivre**

Le dépôt possède une grande adhérence sur la surface de cuivre. Un inconvénient provient de l'impossibilité de décoller complètement l'échantillon pour l'étude en Spectrométrie Mössbauer ou des traitements thermiques.

**\* Cathode en aluminium**

Contrairement au cuivre, il ne présente pas une bonne surface d'accrochage au revêtement et le dépôt est facilement décollé.

Des feuilles d'aluminium très minces (de type papier aluminium d'emballage), d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$  présentant un intérêt particulier pour la préparation d'échantillons destinés à la Spectrométrie Mössbauer. En effet le dépôt est sur un support mince très peu absorbant vis-à-vis du rayonnement  $\gamma$ .

Les dimensions de la cathode sont identiques à celles de l'anode.

**II.5.3. - PREPARATION DE LA SURFACE DES ELECTRODES**

Les plaques sont laminées et nettoyées avec du trichloréthylène afin d'éliminer la graisse due au laminage. On procède ensuite à un décapage à l'acide :

- \* pour le fer : une solution de HCl 50 % vol. à température ambiante
- \* pour le cuivre : solution d'acide nitrique 30 % vol. à température ambiante
- \* pour l'aluminium : solution contenant 10 % vol. HF, 10 % vol. HCl

La préparation comprend les étapes suivantes :

- décapage
- rinçage à l'eau courante
- rinçage à l'alcool
- séchage à l'air comprimé.

Il est important de procéder à cette préparation juste avant l'utilisation afin d'éviter l'oxydation à l'air.

Une face de la cathode est recouverte d'une couche de vernis pour limiter le dépôt à un seul côté. La surface recevant le dépôt est à son tour délimitée par une bande adhésive pour définir précisément l'aire au contact avec la solution.

## II.6. - RESULTATS

### II.6.1. - ALLIAGES DE FORTE TENEUR EN FER

Ces alliages ont été élaborés à 50°C à partir des bains 1,2,3 et 4 en utilisant une densité de courant constante de 21.5 A/dm<sup>2</sup>. Suivant la nature des résultats nous présenterons séparément les alliages obtenus avec les bains 1 et 2 puis 3 et 4. Ces dépôts présentent la caractéristique commune d'être monophasés, sous forme de ferrite.

#### \* Alliages obtenus à partir des bains 1 et 2

Les limites de solubilité du zinc dans la ferrite varie beaucoup avec la température : de 42 % at. - zinc à 780°C à moins de 1 % aux températures usuelles de dépôt. La méthode d'électrodéposition permet d'obtenir des ferrites sursaturés : 25,5 % de zinc selon DALLAL [10], 50 % selon SHIMA [11] et 10 % selon WATANABE [9].

Pour notre part, des dépôts variant entre 3 et 6 % sont obtenus à partir des bains 1 et 2, utilisant un pH constant de 1.7. La courbe (fig. 35) montre la linéarité de la croissance des couches déposées à partir du bain 1.

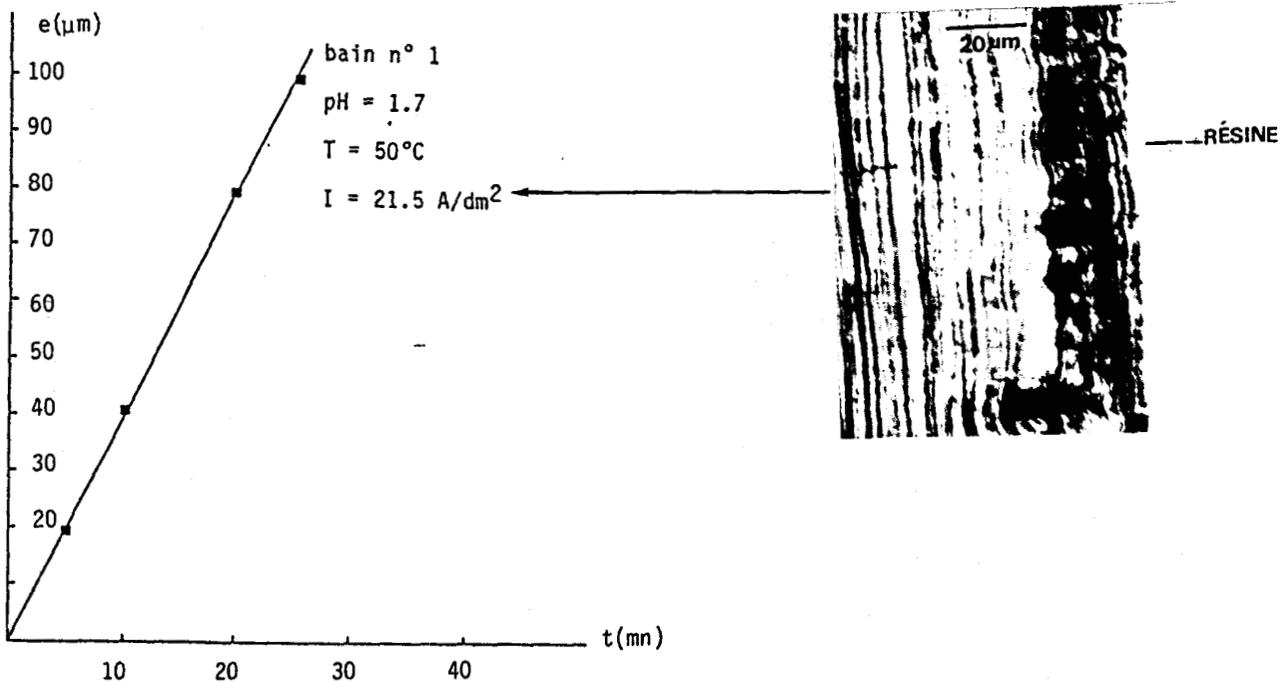


Figure 35

Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt et morphologie d'un dépôt de 20 mn.

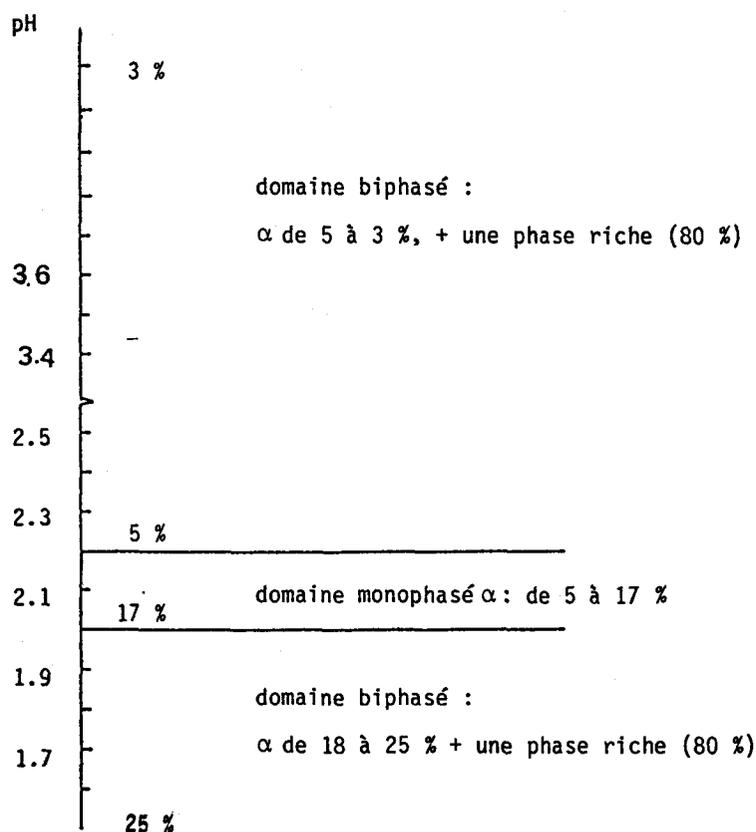
L'aspect de ce type de dépôt (3 %) est particulièrement brillant. La surface est plane et ne présente pas d'irrégularités de croissance. La photo (fig. 35) montre une image en coupe d'un échantillon ayant subi un dépôt de 20 mn. On voit que la morphologie du dépôt est constituée de strates parallèles aux aspérités de la surface de la cathode, et présente des porosités visibles. La surface des dépôts devient irrégulière lorsque le temps de dépôt dépasse les 5 mn, soit une épaisseur d'environ 20  $\mu\text{m}$ .

- L'analyse en microsonde électronique a montré que ces dépôts sont homogènes sur toute la surface et également en profondeur

- La mesure du paramètre cristallin par diffraction des rayons X vérifie l'état monophasé et permet de bien recouper les valeurs mesurées en microsonde : pour l'échantillon à 3 % de zinc :  $a = 2.878 \text{ \AA}$  et pour le 6 %  $a = 2.8791 \text{ \AA}$

#### \* Alliages obtenus avec les bains 3 et 4

Nous avons obtenu des alliages monophasés  $\alpha$  contenant jusqu'à 17 % de zinc. Cependant, en faisant varier le pH, nous avons constaté qu'il existe un domaine pour lequel le dépôt n'est plus monophasé comme le montre le schéma suivant.



Si on analyse l'évolution de la seule phase  $\alpha$  avec la variation du pH on constate :

- que la ferrite est d'autant plus riche en zinc que le pH est bas

- qu'il existe cependant une zone de pH très étroite fournissant des alliages monophasés dont la teneur en zinc évolue de façon intense

- que dans les deux zones de pH fournissant des alliages biphasés, la concentration de la phase  $\alpha$  est relativement plus stable. La variation globale de la teneur en zinc du revêtement étant dans ce cas obtenue par la variation des quantités relatives des deux phases présentes, conformément aux règles de fonctionnement d'un mélange biphasé binaire.

Dans le cas des dépôts monophasés qui nous intéressent, les raies de diffraction des rayons X sont extrêmement larges comme le montre le tableau comparant les largeurs du fer en poudre et d'un dépôt à 10 % de zinc.

	largeur des raies		
	(110)	(200)	(211)
dépôt à 10 % de zinc	0.75°	1.3°	1.5°
fer pur	0.2°	0.2°	0.2°

Cette largeur peut être liée à plusieurs facteurs : finesse des grains, hétérogénéité ou mauvaise cristallisation.

Les grains des dépôts électrolytiques sont effectivement très fins, de taille de l'ordre de 200 Å [12].

L'analyse par microsonde électronique indique que ces alliages sont hétérogènes. On observe une succession de couches présentant une variation de composition comme le montre le profil de la figure 36.

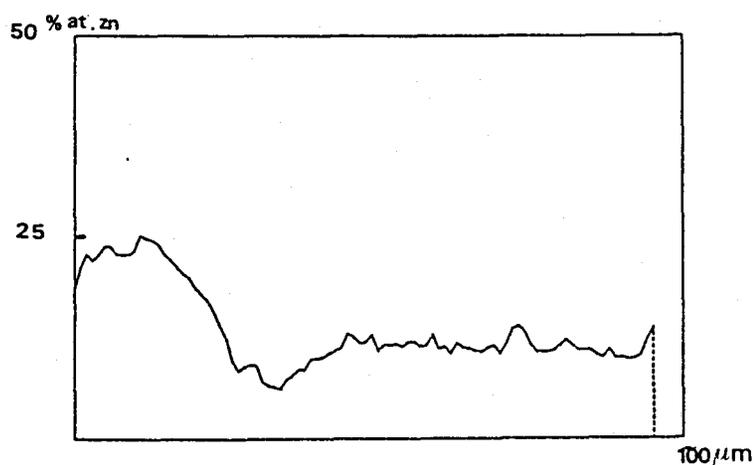


Figure 36

Profil de concentration d'un dépôt obtenu  
à partir du bain 3 contenant en moyenne 10 % at. zinc

\* Morphologie

La surface est moins brillante que celle des alliages à 3 et 6 % en zinc. Le mécanisme de dépôt se fait également en couches successives mais peu régulières. Comme le montre l'image en coupe de la figure 36 pour les dépôts de grandes épaisseurs, de nombreuses porosités apparaissent en surface.

On observe la présence de stratification sphérique, présente seulement à une certaine épaisseur et qui semble être liés aux porosités.



## II.6.2 - ALLIAGES DE TENEUR MOYENNE EN ZINC

### II.6.2.1. - Cinétique et morphologie des dépôts

Les mesures de cinétique ont été effectuées à partir du bain N°5. La courbe (fig. 37) représente la variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps calculée à partir de la prise en poids. Il existe deux régions, toutes deux linéaires, la seconde commençant au bout de 3 mn, avec une pente moins élevée. La rupture de pente observée peut être liée à la nature variable du substrat. Elle s'accompagne également d'un saut de concentration difficilement explicable. A partir de 3 mn de dépôt il se produit un changement de morphologie, comme le montrent les images en coupes de la figure 37.

Les temps utilisés généralement ne dépassent pas 15 mn ce qui correspond à une épaisseur de 80  $\mu\text{m}$ . Au-delà de cette valeur, les défauts de surface s'accroissent et l'adhérence diminue. Par ailleurs, nous avons déjà signalé que les conditions de dépôt évoluent avec le temps, ce qui justifie les temps courts utilisés. Rappelons de plus que les revêtements industriels ne font que 10 à 20 microns d'épaisseur.

La figure 38.a montre une image en coupe, d'un dépôt de 30 mn, effectuée à la microsonde électronique. -On distingue deux phases différentes comme le montre l'image X en zinc : l'une compacte (blanche) apparaissant surtout aux premiers stades du dépôt; l'autre est poreuse et apparaît parsemée de pavés de la première phase.

Nous appellerons  $\alpha$  la phase blanche car nous verrons qu'elle correspond à l'alliage  $\alpha$  fer-zinc, nous appellerons  $\phi$  la seconde phase, son étude fera l'objet du chapitre III. Pour identifier ces deux phases nous avons effectué un balayage à la microsonde électronique sur un échantillon en coupe, traversant 170  $\mu\text{m}$ . La figure 38.c montre le profil de concentration de la zone indiquée sur la photo 38.b. Le chemin d'analyse traverse 3 domaines :

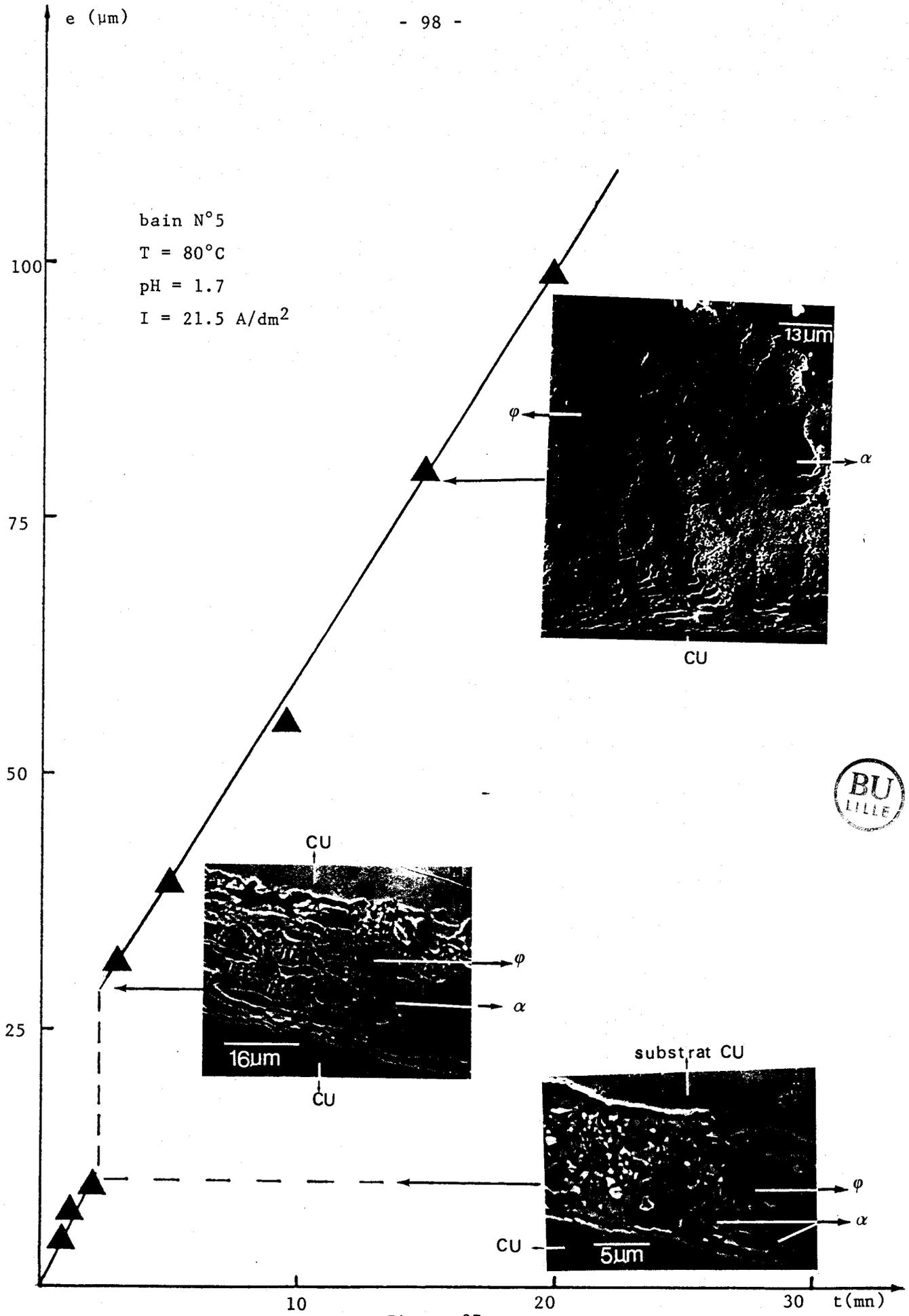
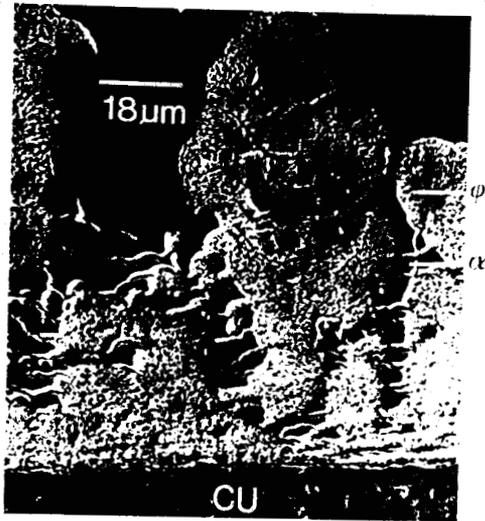


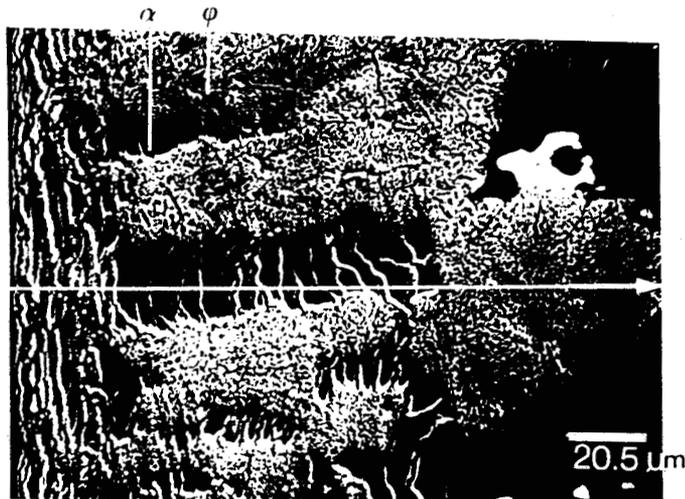
Figure 37

Cinétique de la croissance et morphologie des dépôts

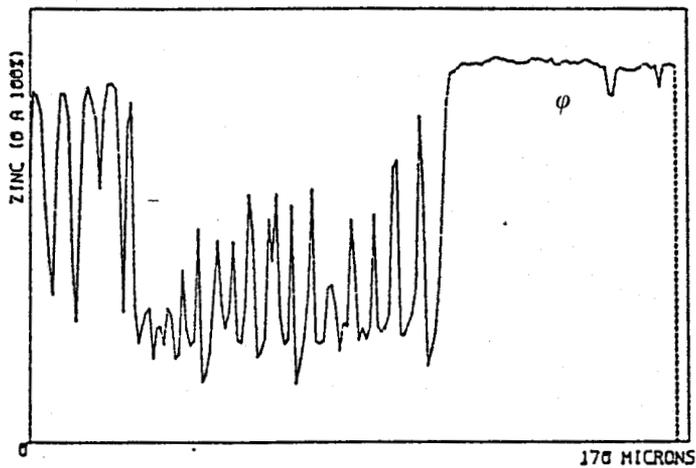


a)

Image X Zinc



b)



c)

Figure 38

Morphologie des dépôts de teneur moyenne en zinc

a) image en coupe et image X Zinc

c) profil de concentration suivant le trajet indiqué sur la photo b



\* Le premier domaine est composé de deux couches alternées contenant respectivement en moyenne 32 % et 80 % de zinc

\* Le deuxième domaine est plus riche en fer en moyenne et traverse alternativement plusieurs zones contenant respectivement en moyenne : 12 % et 45 % de zinc.

\* Le troisième domaine est plus homogène et plus riche en zinc : 87 % de zinc en moyenne. Celui-ci correspond à la phase que nous venons d'appeler  $\varphi$ .

On voit bien que les zones riches et pauvres en zinc alternent, ce qui s'explique par les variations de la concentration des ions métalliques au niveau de la cathode. Lorsqu'un métal se dépose, il s'épuise dans la solution au contact de la cathode après un certain temps, ce qui entraîne une plus grande vitesse de déposition du second métal qui se trouve en quantité suffisante. L'épuisement engendre la diffusion du métal du sein de la solution vers la cathode, ce qui augmente la concentration du métal épuisé au niveau de la cathode et la codéposition devient plus importante pour le premier métal. Le processus se poursuit régulièrement tant que l'épaisseur du dépôt n'excède pas une vingtaine de microns. Au-delà, la phase  $\varphi$  apparaît et croît de façon préférentielle.

Notons que la phase  $\alpha$  est plus fréquente aux extrémités de la cathode. Les images en surface effectuées par microscopie électronique à balayage sont présentées sur les figures 39. On remarque la croissance dendritique sur le bord de la cathode avec des grains plus fins que ceux du reste de la cathode.

#### II.6.2.2. - Etude par diffraction des rayons X

Cette étude confirme l'existence de deux phases. En effet, le diffractogramme présente les pics de la ferrite ainsi que 8 autres pics différents (fig. 40). Les raies de la phase  $\alpha$  sont larges et asymétriques ce qui reflète l'hétérogénéité de composition déjà observée.

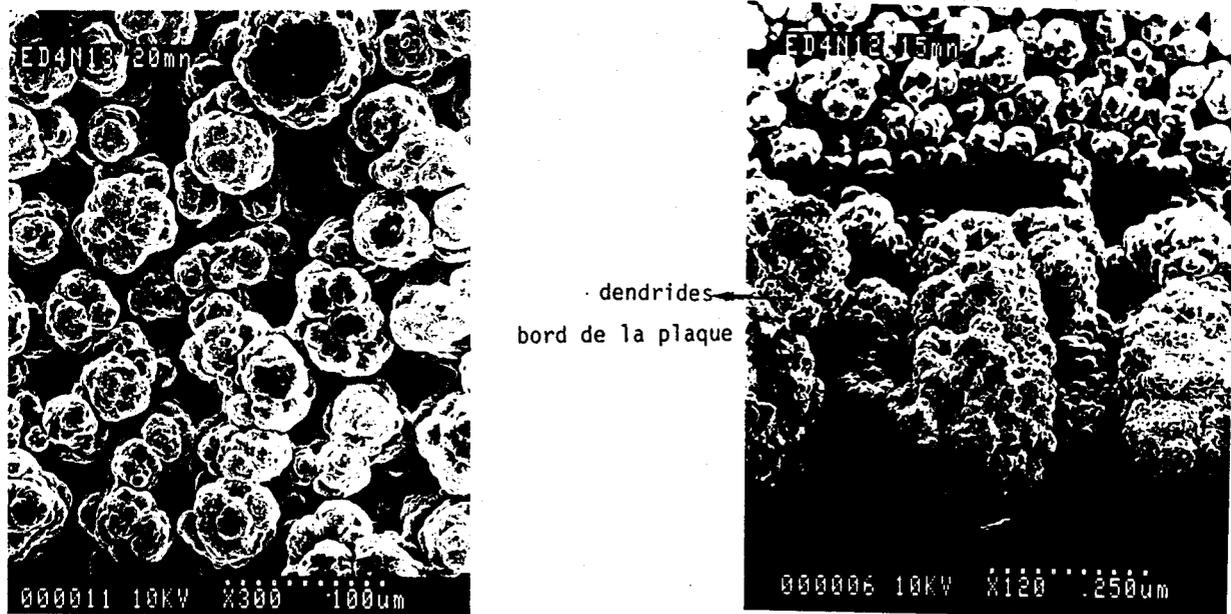


Figure 39

Images électroniques en surface des dépôts de teneur moyenne en zinc

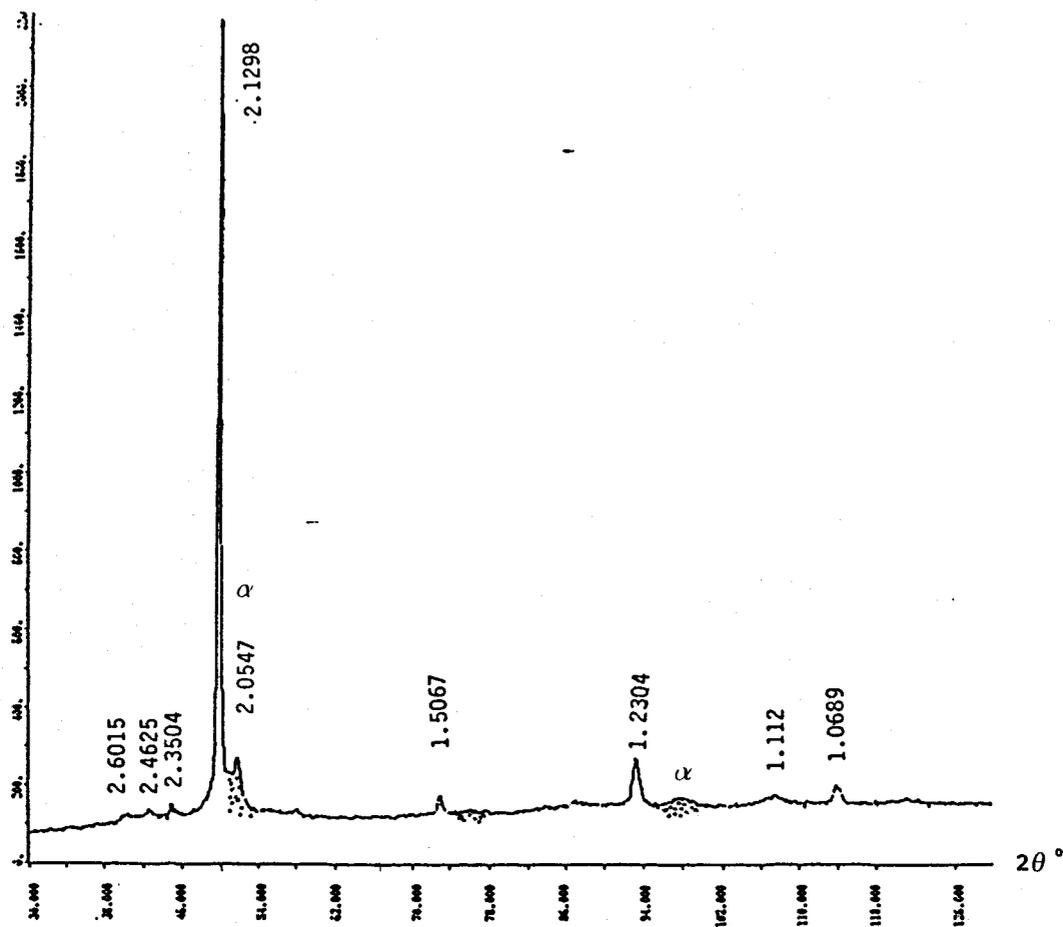


Figure 40

Diffractogramme d'un dépôt de teneur moyenne en zinc  $\phi + \alpha$

Différents alliages du même type sont obtenus avec des pH variant de 1.7 à 1.6. Cela a pour effet d'augmenter la concentration en zinc, en déplaçant tous les pics de diffraction vers les petits angles. Nous avons ainsi obtenu des alliages biphasés dans lesquels la phase  $\alpha$  contient jusqu'à 40 % en zinc.

Il est difficile d'identifier la deuxième phase  $\varphi$  car elle ne ressemble à aucune des phases stables du système fer-zinc et ne fait apparaître que 8 pics de diffraction : un grand pic, peu large :  $0.4^\circ$ , correspond à  $2\theta$  dans les  $50^\circ$  et les autres faibles et plus élargis : jusqu'à  $1^\circ$ . Remarquons que les pics de la phase  $\alpha$  sont de largeur plus importante que ceux de la phase  $\varphi$ .

### II.6.3. - ALLIAGES A FORTE TENEUR EN ZINC

#### II.6.3.1. - Morphologie

Les dépôts obtenus avec le bain N°6 sont de morphologie peu différente des alliages précédents. Ces dépôts ont une forme plus régulière et sont de composition plus homogène et présentent de nombreuses porosités.

Dans ce type de dépôt la phase  $\alpha$  est absente en général. Cependant nous avons observé des pavés de cette phase sur certains dépôts comme le montre la photo (fig. 41). Ceux-ci sont plus nombreux aux bords de la cathode.

L'analyse par microsonde montre que les dépôts sont assez homogènes (fig. 42) et la concentration moyenne en zinc est de 90 %.

Nous avons également observé des zones contenant du zinc pur.

Il est difficile d'effectuer une analyse très précise de ce type d'échantillons du fait de la finesse des grains ainsi que de l'existence des microporosités.

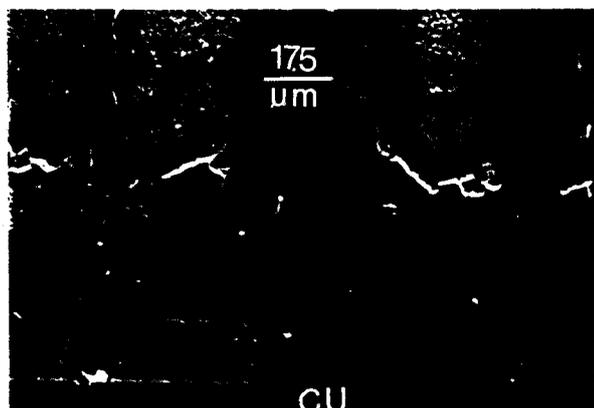


Image X Zinc

Figure 41  
Micrographie d'un dépôt riche en zinc triphasé ( $\varphi + \text{Zn} + \alpha$ )

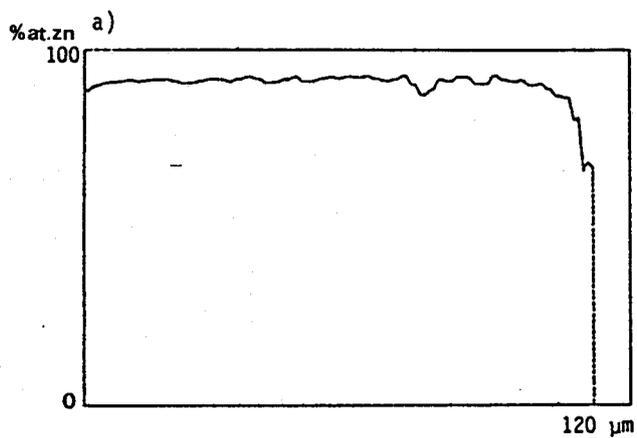
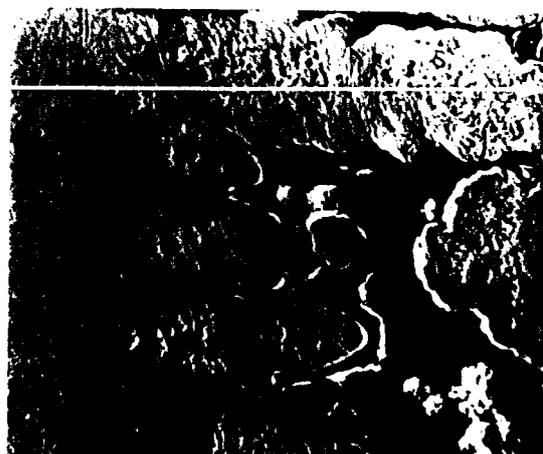


Figure 42  
Profil de concentration suivant le trajet indiqué sur la photo a)  
d'un dépôt riche en zinc biphasé  $\varphi + \text{Zn}$

### II.6.3.2. - Etude par diffraction des rayons X

Deux types d'échantillons ont été caractérisés :

#### \* Echantillons biphasés

La figure 43 montre le diffractogramme d'un échantillon en poudre. Nous avons identifié les pics du zinc pur, qui sont de faible intensité. La faible proportion du zinc dans le dépôt en est la cause. Les autres pics sont identiques à ceux déjà trouvés dans les alliages de teneur moyenne en zinc. La phase  $\varphi$  est présente dans ce type d'échantillons. Cependant, les pics sont déplacés du côté des faibles angles ce qui indique que la teneur en zinc est plus grande, comme on l'a vu en analyse.

#### \* Echantillons triphasés

En plus de la phase  $\varphi$  et du zinc pur, la phase  $\alpha$  est présente sur ce type d'échantillon conformément à l'observation microscopique comme le montre le diffractogramme de la figure 44.

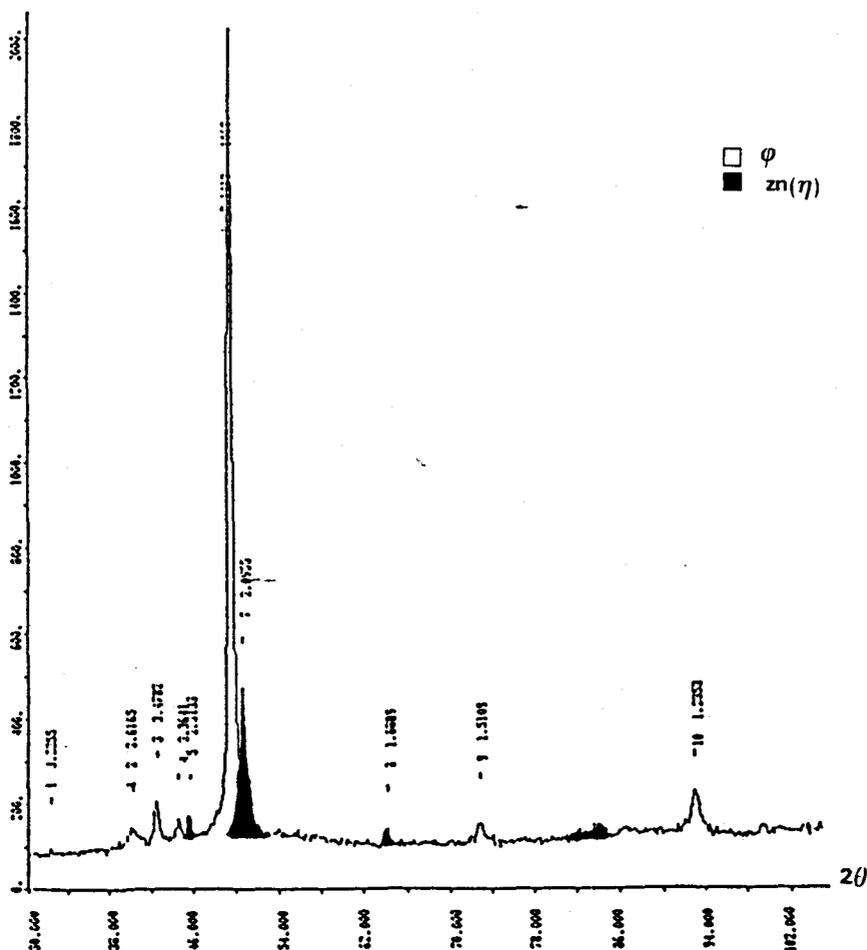


Figure 43

Diffractogramme d'un dépôt biphasé  $\varphi + \text{Zn}$

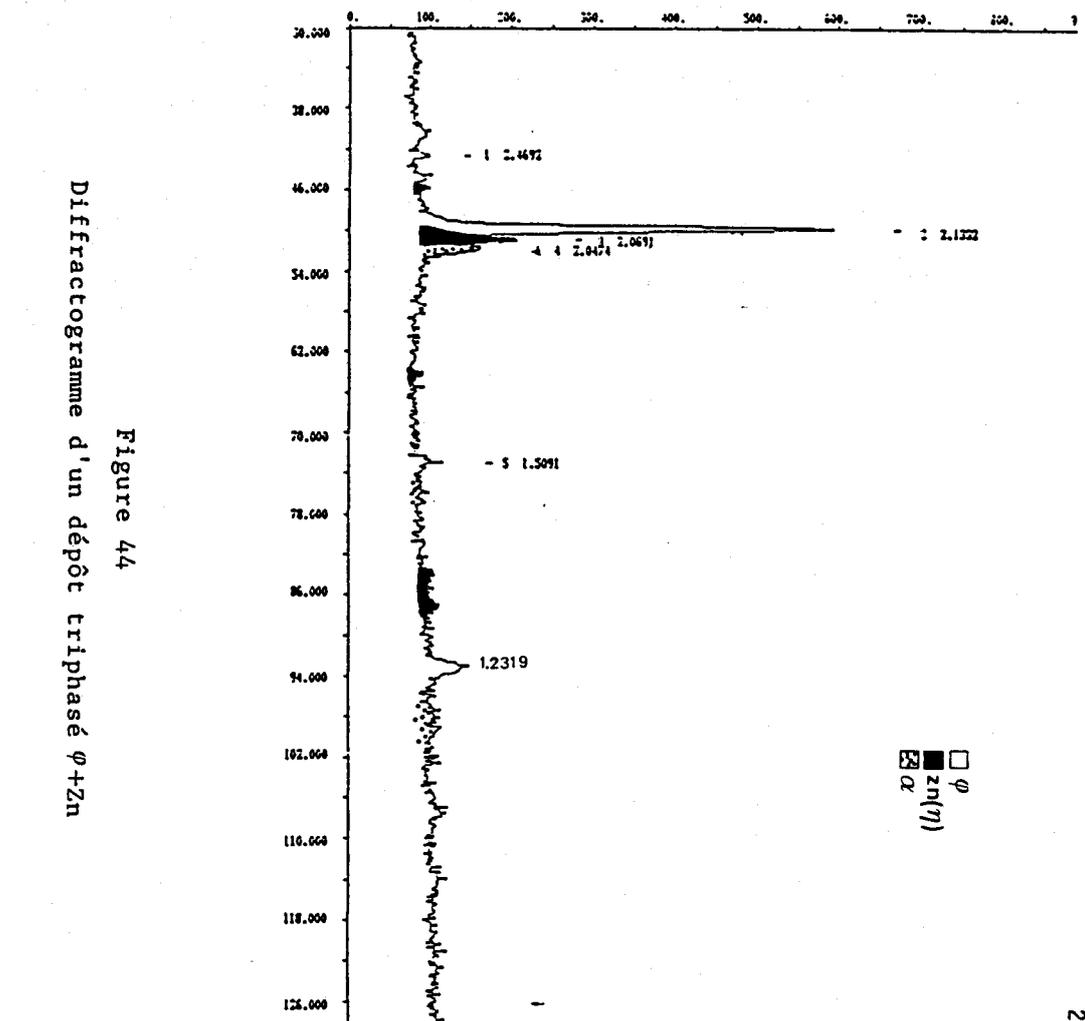


Figure 44

Diffractogramme d'un dépôt triphasé  $\phi+Zn$

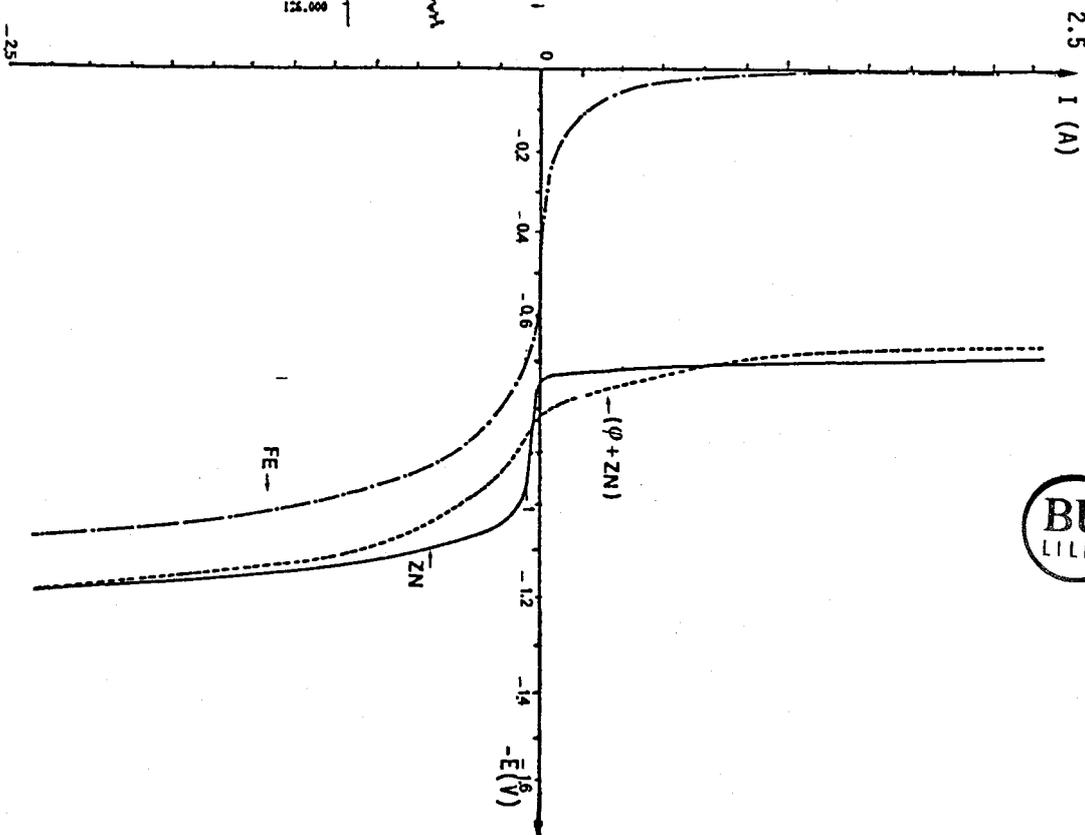


Figure 45

Courbes  $I = f(E)$



## II.7. - PROPRIETES DES REVETEMENTS ELECTRODEPOSES

### II.7.1. - MICRODURETE

Les deux phases  $\alpha$  et  $\varphi$  ont des microduretés différentes :

Phase  $\varphi$  : 420 Vickers  $\pm 20$  (charge de 25 p)

Phase  $\alpha$  : 200 Vickers  $\pm 10$  (charge de 25 p)

On voit que la phase  $\varphi$  possède une microdureté voisine de celle de la phase  $\delta$  d'équilibre. La présence de nombreuses porosités dans les revêtements rend souvent la mesure de la microdureté très délicate. Ces valeurs ont été obtenues principalement dans des revêtements minces, beaucoup plus compacts.

### II.7.2. - RESISTANCE A LA CORROSION

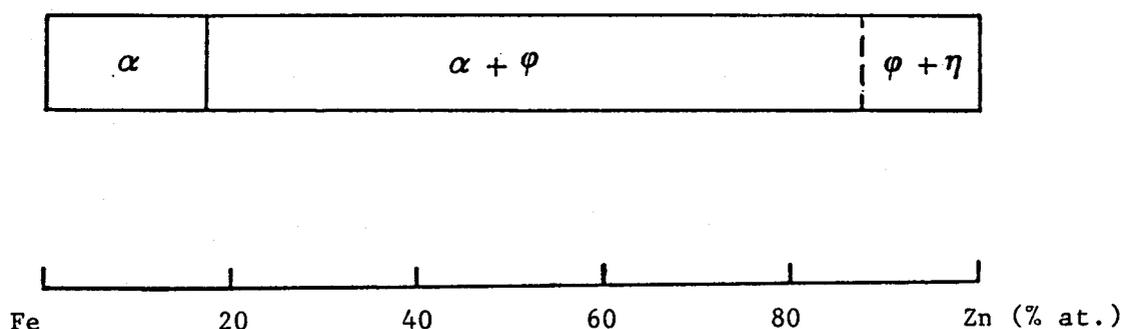
Nous avons étudié le comportement de ces alliages dans un milieu NaCl 3 % (désaéré). Les courbes  $L = f(E)$  sont comparées à celles du fer pur et du zinc pur. La figure 45 montre la courbe correspondant à un alliage ( $\varphi + \text{Zn}$ ). On remarque que le potentiel de dissolution est plus bas que celui du zinc pur. Ces alliages possèdent, tout comme le zinc, une position anodique par rapport au fer et peuvent donc procurer une bonne protection galvanique. Cependant, le courant de corrosion est supérieur à celui du zinc ce qui rend la vitesse de corrosion de ces alliages plus élevées. En pratique, du point de vue de la longévité du revêtement on ne peut donc avoir une meilleure résistance que les aciers galvanisés. En revanche, pour des applications d'anodes sacrificielles, ces alliages peuvent être intéressants.

## II.8. - CONCLUSION

Des alliages fer-zinc de différentes concentrations peuvent être obtenus par électrodéposition, à basse température.

Ces alliages mono ou biphasés ne contiennent que 3 phases différentes : la ferrite  $\alpha$ , le zinc  $\eta$  et un composé, appelé  $\varphi$ , riche en zinc et ne correspond à aucune des phases intermétalliques d'équilibres connus.

Ces phases formées à 80°C sont métastables. Nous les avons représentées sur le schéma en fonction du % en zinc.



- Les seuls dépôts monophasés sont très riches en fer, de phase  $\alpha$  dont la concentration peut atteindre 17 % en zinc. Les ferrites de forte teneur en zinc (>6 %) montrent de fortes hétérogénéités de composition.

- La phase  $\varphi$  n'a jamais été observée seule.

- Les alliages biphasés  $\varphi + \alpha$  sont caractérisés par une morphologie complexe, liée à l'existence de deux régimes de dépôt. Il se forme, au début, une succession de couches de nature différente,  $\varphi + \alpha$ . Le deuxième régime de dépôt concerne la croissance préférentielle de la phase  $\alpha$  sous forme de grandes dendrites poreuses. De plus, la composition de ces phases n'est pas constante et varie progressivement suivant la profondeur : la phase  $\alpha$  est plus riche en zinc dans les premières couches déposées et devient plus riche en fer dans les couches suivantes.

La phase  $\varphi$  est également plus riche sur les couches extérieurs où elle devient pratiquement homogène. En fait, les plus grandes fluctuations de la composition concerne la phase  $\alpha$ , la phase  $\varphi$  ne variant pas beaucoup.

Cette hétérogénéité, analysée par microsonde électronique se traduit aussi en diffraction des rayons X par une extrême largeur des pics. Celle-ci est due également à la finesse des grains des dépôts.

L'hétérogénéité de composition est toujours présente. Elle peut être liée au phénomène d'épuisement des ions métalliques au contact de la cathode, ce qui entraîne une variation de la composition à ce niveau.

- Les alliages biphasés riches en zinc,  $\varphi$ +Zn sont plus homogènes en composition et de même morphologie que les précédents, c'est-à-dire la croissance suivant des strates des couches.

- La microdureté de ces dépôts est particulièrement intéressante : pour la phase  $\alpha$ , elle est plus importante que celles des ferrites obtenus par les méthodes métallurgiques habituelles; pour la phase  $\varphi$ , elle se rapproche de la valeur de la phase  $\delta$  d'équilibre. Cependant, les régions poreuses sont deux fois moins dures. Les porosités sont évitées en travaillant à des temps courts.

- Les potentiels de dissolution des deux types d'alliages ( $\varphi$ + $\alpha$ ) et ( $\varphi$ +Zn) sont inférieurs à ceux du zinc pur. Ceci leur procure une bonne résistance à la corrosion. Les vitesses de corrosion étant toutefois plus élevées ces alliages se corrodent plus rapidement que le zinc.

Il est intéressant de caractériser la phase  $\varphi$  et de voir si elle est le résultat d'une transformation ordre-désordre de l'une des phases d'équilibre ou si elle est complètement nouvelle et n'existe qu'à basse température. Cette étude fera l'objet du chapitre III.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- |1| GABE  
Principles of metal surface treatment and protection.
- |2| M. FOULETIER, J.B. MATHIEU, P. NOUAL  
Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie. Editions Pluralis, 1980.
- |3| S. JEPSON, S. MEECHAM  
Trans. Inst. Met. Finishing. 1955 (32) p.160-185.
- |4| FUKUZUKA, TOSHIO; KAJIWARA, KAZUICHI; MIKI, KENJI  
Cent. Res. Lab. Kobe Steel, Ltd. Kobe Japan 651 Tetsu to Hagane; (80) p.807-13, vol.66, n°7.
- |5| HISAKI, FUKUSHIMA, TETSUYA AKIYAMA  
Transactions of the Japan Institute of Metals, vol. 24, N°3 (1983), p.125-131.
- |6| K. RADZIUNIENE, MATULISHIO  
(Inst. Chem. Chem. Technol. Viknais, USSR) L. et TSR Mosku Akad Darb, Ser. B, 1974 (1), 33-45.
- |7| FOERSTER, A. TENNE, F. HERRSCHEL, M. SCHADE  
Übetr Passivitäts und Verzögerungsschermugen bei anodischer, Enthadung Z. Elektrochem. 22, 85 - 102 (1916).
- |8| T. ADANIYA, T. HONMA, M. OHMURA, T. WATANABE  
Automot. Eng. (Mar) (1982), 90, (3), 30-32.
- |9| WATANABE, TSUTOMU; OHMURA, MASARU; TONOUCI, AKIRA; HONMA, TOSHIYUKI; ADANIYA, TAKESHI  
Kinzoku Hyomen Gijūtsu; (82) p.531-6, vol. 33, N°10.
- |10| H.M. DALLAL, M. TECH and D.S. GILL  
Journal of the Institue of Metals, 1964, 65, vol. 13, p.130-131.
- |11| SHIMA, YOSHINOBU, TERASAKA, SHOJI; NAKAOKA, KAZUHIDE; HONMA, TOSHIYUKI  
Tetsu to Hagane, (1985), vol. 71, N°2, p. A.113-116.

**C H A P I T R E   I I I**

**ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE**

**DES PHASES ELECTRODEPOSEES**

### III.1. - INTRODUCTION

La phase  $\varphi$  déjà décrite dans le chapitre I a été observée par plusieurs auteurs. Cette phase apparaît dans des dépôts élaborés sous différentes conditions : température entre 40 et 80°C, courant entre 10 et 50 A/dm<sup>2</sup> et le pH entre 3 et 1.

Ce chapitre apporte une contribution à la caractérisation de cette phase. Notre étude, essentiellement structurale, utilise en plus de la technique de diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer. Les résultats ainsi obtenus seront comparés à ceux observés avec les phases d'équilibre.

Nous examinerons ensuite les traitements thermiques de recuit effectués sur les différents dépôts. Le retour à l'équilibre thermique sera suivi par les deux techniques déjà citées.

Enfin, nous examinerons l'évolution des spectres Mössbauer à basse température.

III.2. - RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

Les premiers auteurs ayant étudié les dépôts électrolytiques fer-zinc ont identifié la phase  $\varphi$  à la phase  $\Gamma$  : [1,2,3,4,5,6]. Plusieurs types de dépôts ont été obtenus, balayant un large domaine de concentration et les phases présentes ne correspondent généralement pas au diagramme d'équilibre, comme l'indiquent plusieurs auteurs. Ceci concorde avec nos propres résultats (chapitre II). La figure 46 montre les différents diagrammes proposés par (1) DALLAL [1], (2) WATANABE [4], (3) SHIMA [5], ainsi que nos résultats et le diagramme d'équilibre fer-zinc.

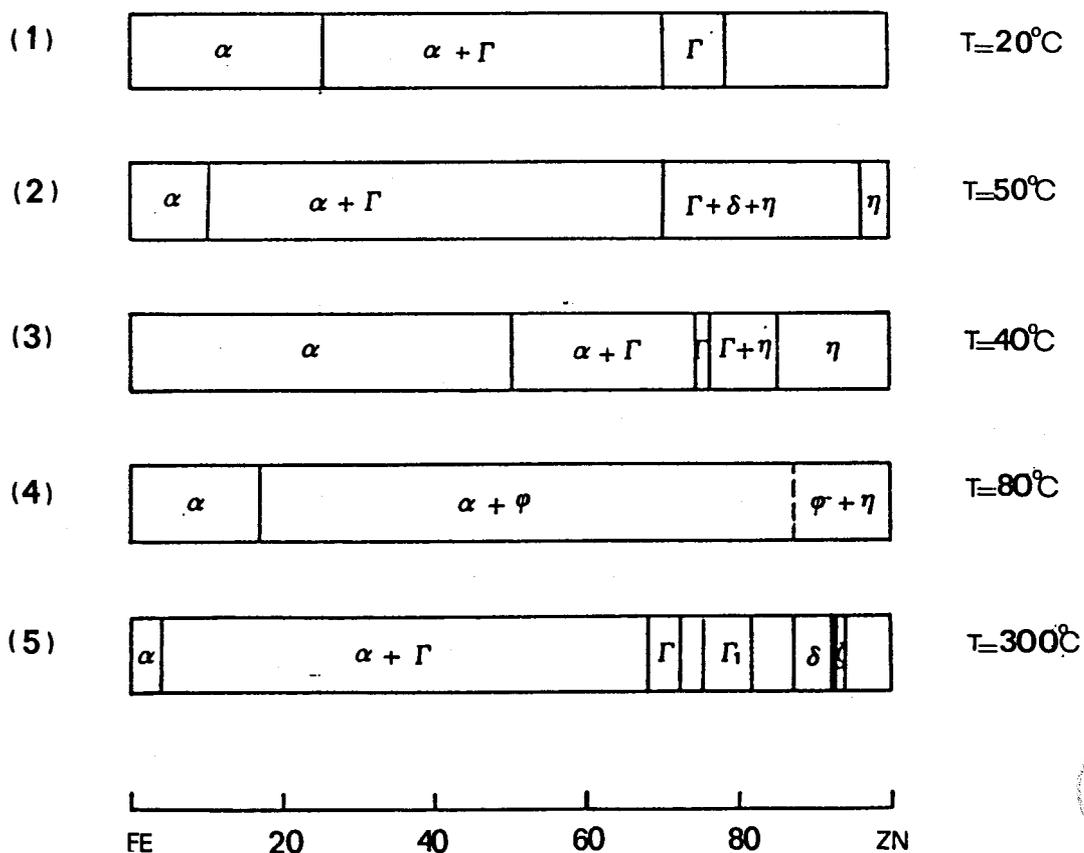


Figure 46

Diagrammes des phases : (1) DALLAL [1], (2) WATANABE [4], (3) SHIMA [5], (4) présent travail, (5) diagramme d'équilibre

La plupart des auteurs décrivent la phase  $\varphi$  comme une phase "de type  $\Gamma$ " en s'appuyant sur la similitude de position angulaire de quelques pics de diffraction X et sur le fait qu'un traitement de recuit fait apparaître le reste des pics de la phase  $\Gamma$ . Cet argument ne suffit pas. La phase  $\varphi$  est, par ailleurs, rarement obtenue seule mais mélangée avec  $\alpha$  ou  $\eta$  et la nature des phases issues du recuit est fonction de la composition moyenne du revêtement.

III.3. - ETUDE DE LA PHASE  $\varphi$  PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'indexation de la phase  $\varphi$  dans un système cubique a été possible. En effet le rapport  $\sin^2\theta/S$  ou  $S = h^2+k^2+l^2$  est pratiquement constant pour les valeurs de  $h, k, l$  indiquées dans le tableau 10. L'extrême largeur des pics est responsable d'une assez grande incertitude de mesure du paramètre  $a$ . Le pic (660) est relativement fin ( $0.4^\circ$ ) contrairement aux pics (444), (200), (442), (482), (13.9.6) pour lesquels les largeurs sont respectivement  $1^\circ, 0.6^\circ, 0.8^\circ, 1.5^\circ$  et  $1^\circ$ . La valeur du paramètre ajusté est indiquée sur la figure 47.

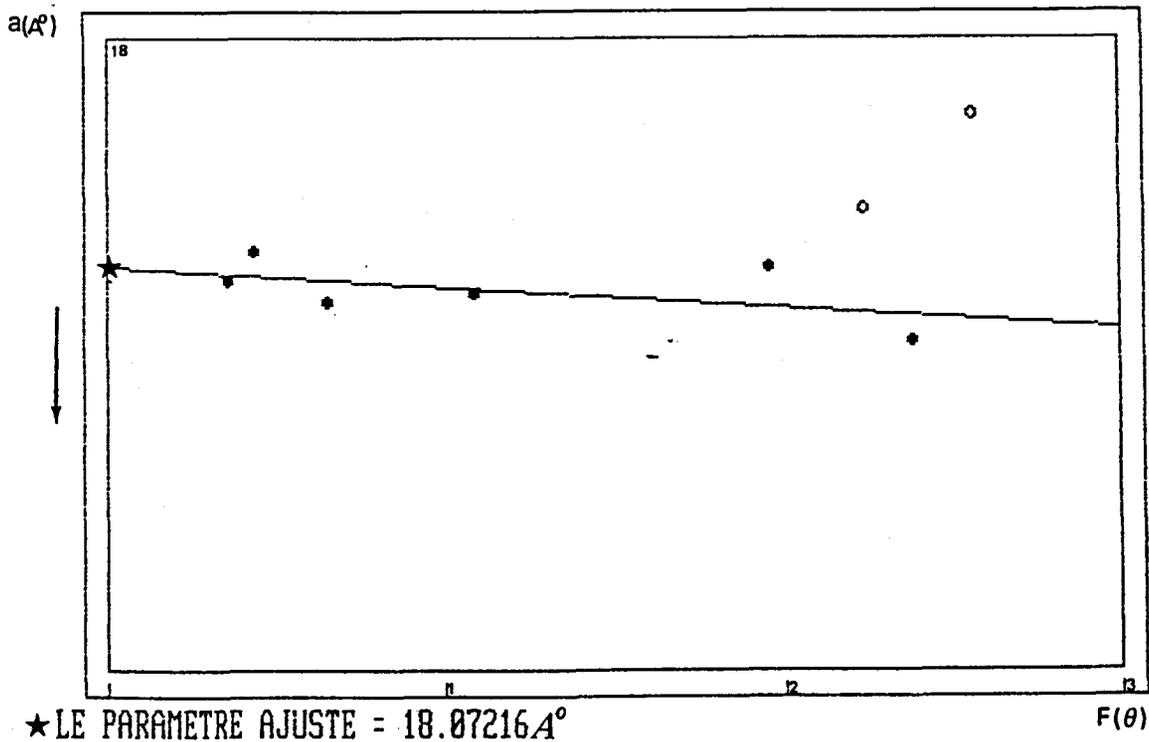


Figure 47  
Ajustement du paramètre (annexe 2)



d(Å)	sin θ	h k l	I/I <sub>0</sub>	sin <sup>2</sup> θ/S	a(Å)
2.6015	0.34407	4 4 4	1.2	2.4663 10 <sup>-3</sup>	18.023
2.4625	0.36349	7 2 1	1.5	2.4468 10 <sup>-3</sup>	18.095
2.3504	0.38083	7 3 1	1.79	2.4581 10 <sup>-3</sup>	18.053
2.1298	0.42027	6 6 0	100	2.4532 10 <sup>-3</sup>	18.072
1.5067	0.59408	12 0 0	2.7	2.4501 10 <sup>-3</sup>	18.080
1.2304	0.72748	14 4 2	6.56	2.4501 10 <sup>-3</sup>	18.083
1.112	0.804948	14 8 2	1.49	2.4543 10 <sup>-3</sup>	18.068
1.0689	0.837405	13 9 6	2.38	2.1519 10 <sup>-3</sup>	18.077

Tableau 10  
Indexation de la phase φ

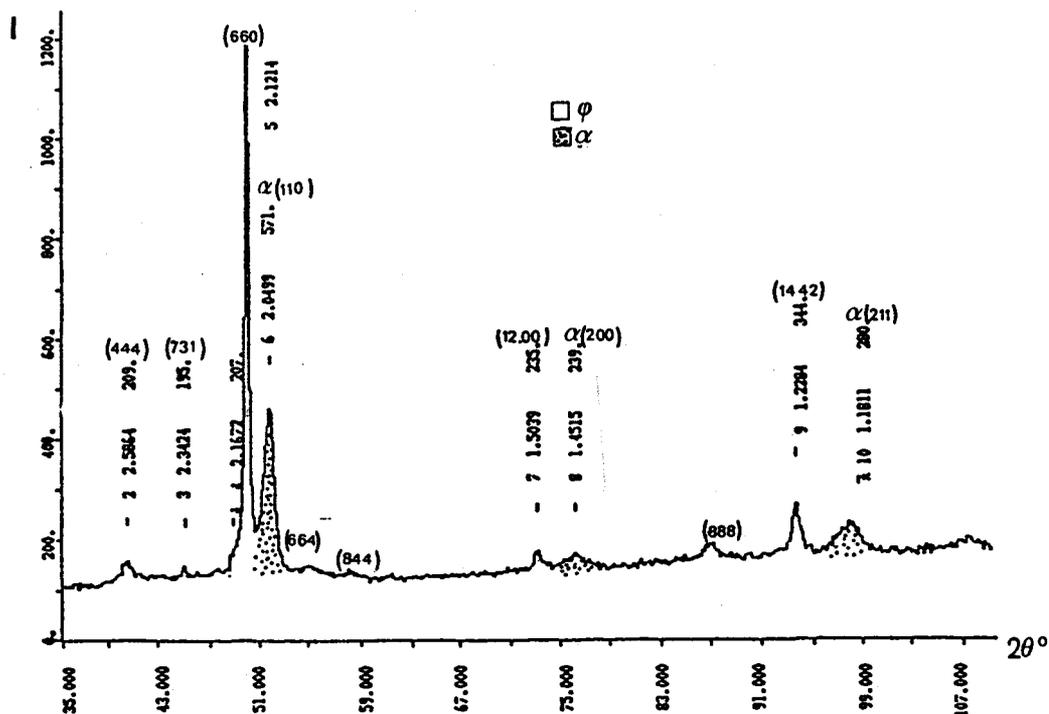


Figure 48

Diffractogramme d'un alliage (φ+α) de faible teneur en zinc



Remarquons que les valeurs des indices de Miller sont telles que h, k et l sont de même parité à l'exception des raies (721) et (13.9.6). La majorité des pics autorise donc une indexation dans un système cubique à faces centrées. Cependant la présence des pics (721) et (13.9.6) l'interdit. La structure de la phase  $\varphi$  est donc complexe et ne peut s'identifier simplement à l'une des phases d'équilibre cubique  $\Gamma$  ou  $\Gamma_1$ .

On remarque que la phase  $\varphi$  étant complexe, elle aurait dû présenter plus de pics de diffraction. Certains pics, par exemple le (844) et (888) sont à peine visibles et très élargis (figure 40). Les pics (664) et (844) apparaissent dans les échantillons les moins riches en zinc, toujours très larges et de faible intensité (figure 48).

L'élargissement des pics et leur disparition peuvent avoir plusieurs causes :

- a - une hétérogénéité des compositions
- b - l'existence d'une texture
- c - une trop grande finesse des grains
- d - l'existence de contraintes internes
- e - une mauvaise cristallisation

**a - L'hétérogénéité de composition** : L'observation à la microsonde électronique confirme l'hétérogénéité des dépôts de teneur moyenne en zinc ( $\varphi+\alpha$ ) mais notons que la phase  $\varphi$  est assez homogène dans les dépôts riches en zinc ( $\varphi+\text{Zn}$ ) alors que les pics de diffraction présentent la même largeur (fig. 43).

**b - L'existence d'une texture** : Celle-ci n'a pas été mise en évidence. En effet, les échantillons massifs et en poudre n'introduisent pas de grandes modifications dans les diffractogrammes. Les 3 premiers pics (444), (721) et (731) qui sont peu intenses deviennent trop faibles pour être observés dans l'échantillon en poudre. Mais, il se peut qu'il existe une texture à faible échelle si les grains sont très fins. Celle-ci ne peut donc être observée sur de la poudre par diffraction.

**c - Une très grande finesse de grains :** Les dépôts électrolytiques d'alliages ou de métaux purs possèdent en général des grains de dimensions de l'ordre de  $200 \text{ \AA}$  (BRENNER [7]).

La figure 49 montre les pics de diffraction d'un dépôt électrolytique de zinc pur où les pics sont relativement fins :  $0.4^\circ$ , ce qui est beaucoup plus faible que les largeurs trouvées dans les alliages déposés. La finesse des grains n'est donc pas à elle seule responsable de l'extrême largeur des pics.

**d - Contraintes internes :** L'existence de contraintes internes non uniformes provoque un élargissement de la raie. Cet effet est dû aux fluctuations de la valeur de  $d$  autour de la valeur d'équilibre  $d_0$  au niveau d'un grain. Ce type de mesure est difficile à réaliser sur ces alliages du fait de leur fragilité.

**e - Cristallisation imparfaite :** Celle-ci reste la cause la plus importante dans notre cas. Il est probable qu'à  $80^\circ\text{C}$  les atomes n'ont pas la mobilité suffisante pour se réarranger après dépôt et former un cristal parfait. L'apparition de certains pics montre qu'il y a bien une répétition à longue distance d'une partie des atomes et à courte distance de l'autre partie.

Enfin, notons que l'élargissement des pics correspondant aux grands angles peut être accentué par le dédoublement des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ .

#### \* Paramètre cristallin

La figure 50 montre l'évolution linéaire du paramètre de maille de la phase  $\varphi$  dans les deux types d'alliage, ce qui confirme encore l'unicité de cette phase.

L'étude en diffraction X permet de dire que la phase  $\varphi$  est de structure cubique complexe et de paramètre voisin de celui de la phase  $\Gamma_1$ . Cette phase semble identique dans les deux types d'alliages :  $(\varphi+\alpha)$  et  $(\varphi+\text{Zn})$ .

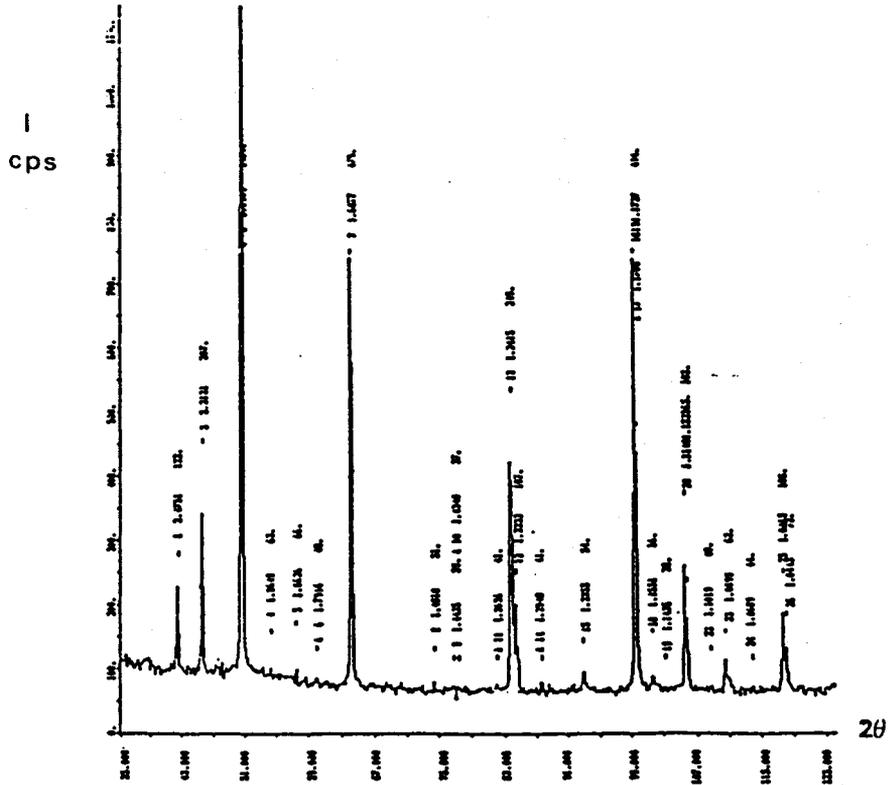


Figure 49

Raies de diffraction du zinc pur électrodéposé

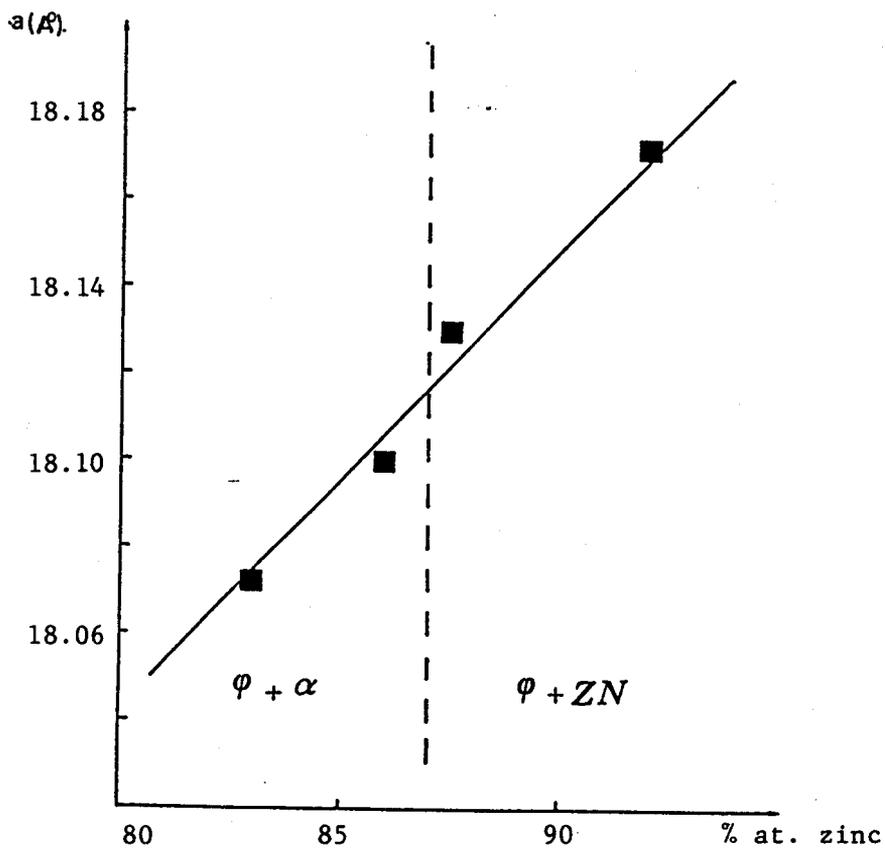


Figure 50

Variation du paramètre cristallin avec la concentration



### III.4. - ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER

Les échantillons destinés à cette étude sont soit réduits en poudre fine, soit déposés directement sur une feuille mince d'aluminium peu absorbant. L'épaisseur de la couche est comprise entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ .

#### III.4.1. - DEPOTS DE TENEUR MOYENNE EN ZINC

Le spectre Mössbauer de ce type d'alliage confirme l'existence de deux phases différentes, comme le montre la figure 51. Les pics de la ferrite apparaissent sur le spectre ainsi qu'un doublet central fortement asymétrique attribuable à la phase  $\varphi$ , visiblement paramagnétique.

Les pics de la phase  $\alpha$  sont très élargis et asymétriques, révélant une distribution de champ accentuée par l'hétérogénéité de composition.

La figure 52 présente le spectre de la partie centrale dépouillée à l'aide de 3 doublets, les raies de la ferrite étant simulées avec des pics larges indépendants.

Les paramètres de dépouillement ne coïncident avec aucune des phases d'équilibre.

Par contre, en superposant les spectres, nous remarquons une ressemblance avec celui de la phase  $\Gamma_1$  comme le montre la figure 53 malgré les différences suivantes :

- Les pics de la phase  $\varphi$  sont très déplacés vers les grandes vitesses et donnent des déplacements isomériques nettement supérieurs à ceux de la phase  $\Gamma_1$

- les pics de la phase  $\varphi$  sont plus larges

- le rapport des hauteurs des deux pics visibles est plus faible dans  $\varphi$  : 1.25 alors que dans  $\Gamma_1$  il est de 1.43.

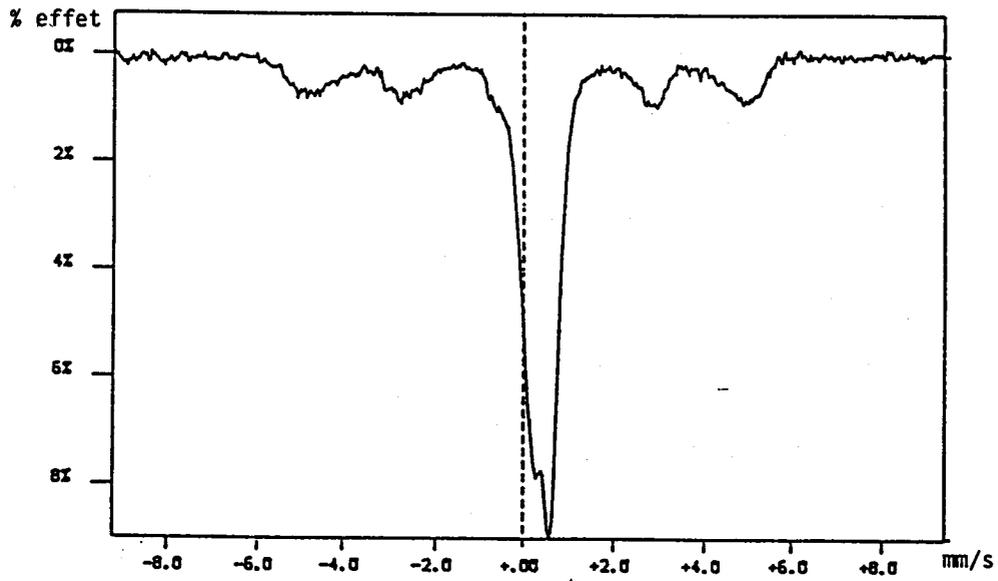
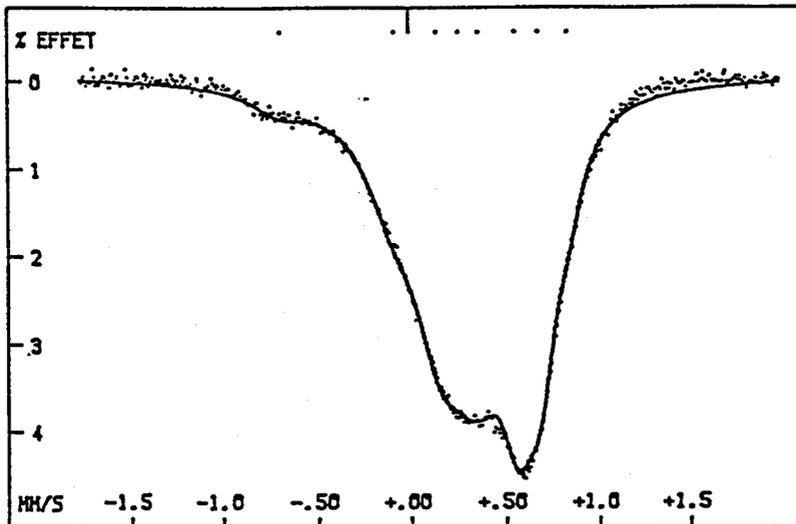


Figure 51  
Spectre Mössbauer d'un alliage  $\varphi + \alpha$  (9 mm/s)



SITE No	$\epsilon$ MM/S	$\delta$ MM/S	L MM/S	A %
1	.348	.095	.4	26
2	.218	.262	.33	33.78
3	.126	.62	.23	33.54



Figure 52

partie centrale du spectre du composé  $\varphi + \alpha$  (2 mm/s)

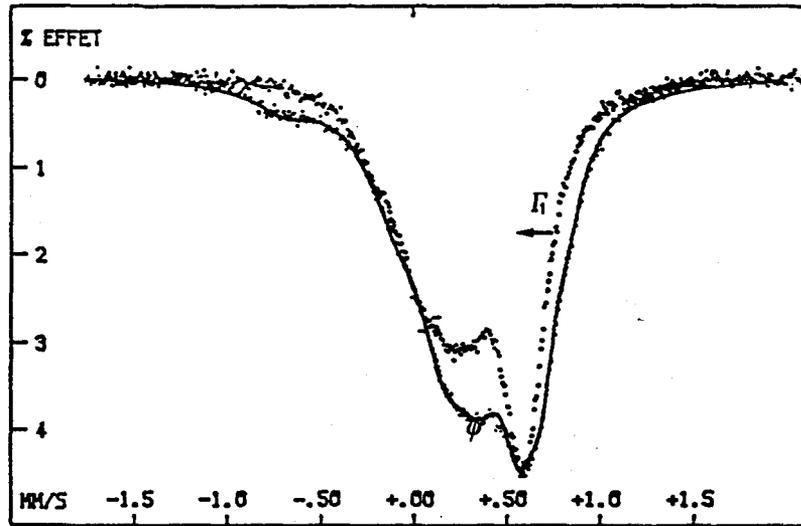


Figure 53

Comparaison des spectres des phases  $\Gamma_1$  et  $\varphi$   
la phase  $\Gamma_1$  déplacée de 0.145 mm/s

Les paramètres pouvant entraîner une si grande différence de déplacement isomérique (0.145 mm/s) peuvent être liés à la grande concentration en zinc de la phase  $\varphi$ . Dans la phase  $\Gamma_1$ , on observe effectivement une variation du déplacement isomérique de 0.125 mm/s lorsque la concentration en zinc augmente de 9%. Celle-ci atteint 87% en zinc dans la phase  $\varphi$  alors que dans la phase  $\Gamma_1$ , servant à la comparaison, elle est de 80% en zinc. Une telle différence de déplacement isomérique n'est donc pas justifiée. Notons que le spectre de la phase  $\varphi$  présente des difficultés du fait de l'interférence entre les raies de la ferrite et le doublet central. D'autre part, l'environnement N°3 possède un déplacement isomérique trop important 0.62 mm/s, supérieur à celui de la phase  $\eta$ .

La caractérisation de la phase  $\varphi$  sera plus correcte sur les spectres des alliages ( $\varphi$ +Zn) car le zinc ne peut pas interférer avec les pics de  $\varphi$ .

### III.4.2. - ECHANTILLONS DE FORTE TENEUR EN ZINC

Le zinc pur ne donnant pas d'effet de résonance nucléaire avec le  $^{57}\text{Co}$ , on observe uniquement le spectre de la phase  $\varphi$  dans les alliages biphasés  $\varphi+\text{Zn}$ . Lorsque les trois phases  $\varphi$ , Zn et  $\alpha$  sont présentes, les pics de la ferrite ont une intensité très faible, la teneur en phase  $\alpha$  du mélange n'excède en effet pas 5 %, résultat confirmé par l'analyse micrographique.

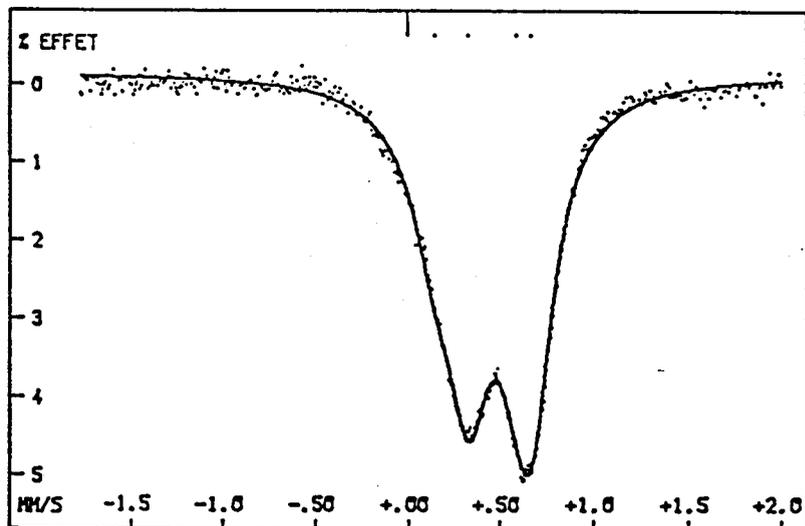
Le spectre de la figure 54 est caractéristique de la phase  $\varphi$  riche en zinc (92 % en zinc) dépourvu de pics de la ferrite et donc plus simple à dépouiller.

On remarque que les spectres de  $(\varphi+\alpha)$  et de  $\varphi$  seule, ne se superposent pas. Le pic N°2 est légèrement déplacé vers les grandes vitesses dans la phase  $\varphi$  seule alors que le pic N°1 est beaucoup moins large. En diffraction des rayons X, cette phase est identique dans les deux types de dépôt. La différence des spectres pourrait provenir d'une part de la présence perturbatrice de la phase  $\alpha$  dans les dépôts riches en fer et d'autre part de la distribution de concentration déjà observée dans ces alliages. Dans les mélanges  $\varphi+\text{Zn}$ , la phase  $\varphi$  est homogène et beaucoup plus riche autour de 92 % en zinc ce qui explique le déplacement du pic N°2. En comparant visuellement ce spectre avec ceux des phases d'équilibre nous remarquons :

- que le grand pic de  $\varphi$  (N°2) se superpose avec le grand pic de la phase  $\Gamma_1$ , mais qu'il est fortement décalé vers les vitesses positives.(fig.56)

- qu'il existe par contre une meilleure similitude avec la phase  $\delta$  (fig. 55).

Seul le dépouillement fin permettrait de caractériser cette phase. L'ajustement peut s'effectuer de différentes manières :



SITE No	$\epsilon$ MM/S	$\delta$ MM/S	L MM/S	R $\Sigma$
1	0.453	0.375	0.313	32.79
2	0.352	0.506	0.293	67.21

Figure 54

Spectre Mössbauer de la phase  $\varphi$  et paramètres hyperfins

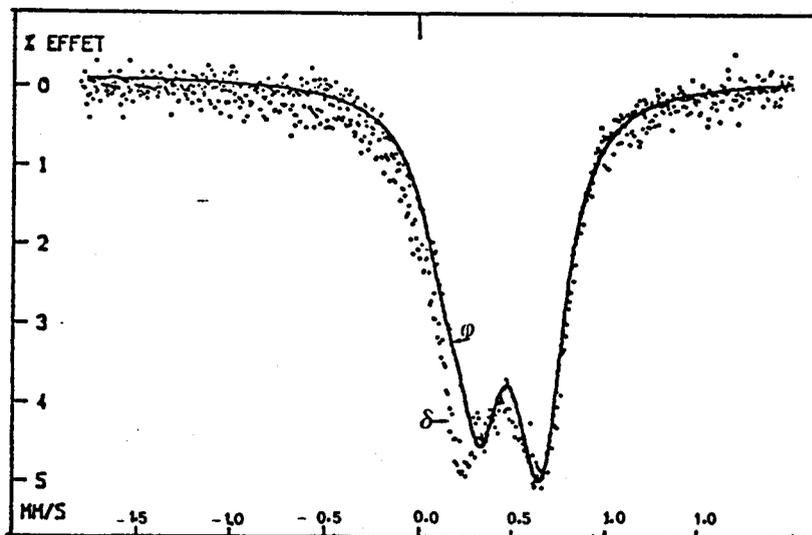


Figure 55

Comparaison des spectres de la phase  $\varphi$  et de la phase  $\delta$   
 la phase  $\delta$  déplacée de 0.05 mm/s



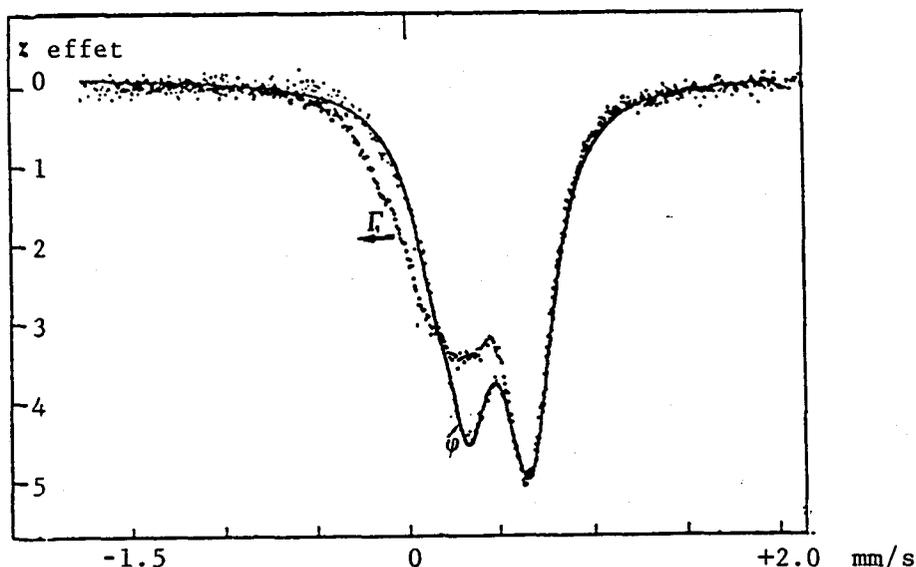


Figure 56

Comparaison des spectres des phases  $\varphi$  et  $\Gamma_1$

$\Gamma_1$  déplacé de 0.15 mm/s

1 - Ajustement en 3 environnements : Le spectre peut être simulé à l'aide de 3 doublets de largeurs voisines de 0.26 mm/s. Cependant, une telle décomposition présente des inconvénients : d'une part, l'abondance de l'environnement N°1 est négligeable (2 %); d'autre part, le déplacement isomérique de l'environnement 3 est trop élevé : 0.66 mm/s. Ce type d'ajustement est exclu car le déplacement isomérique dans les phases fer-zinc est maximum dans la phase  $\eta$  et ne dépasse pas 0.52 mm/s. Cette phase est en effet la plus riche en zinc et la moins compacte du système fer-zinc. On ne peut donc imaginer des sites moins compacts et plus riches.

2 - Ajustement en 2 environnements : Les spectres sont mieux ajustés avec deux doublets. Deux cas sont possibles :

- Les doublets sont très peu séparés ce qui correspond à un effet quadrupolaire  $\epsilon = 0.1$  mm/s. Cependant la largeur de l'un des pics est trop importante : 0.4 mm/s et le déplacement isomérique est également trop élevé :  $\delta = 0.665$  mm/s. Cet ajustement est également exclu pour les mêmes raisons que le précédent.

- Les effets quadrupolaires sont importants pour les deux environnements et sont du même ordre (fig. 54). Nous avons choisi cette solution qui rend le mieux compte du spectre de fournit des paramètres raisonnables.

Il existe donc deux environnements importants de déplacements isomériques différents et d'effets quadrupolaires voisins. Ces environnements doivent correspondre à deux sites différents de la phase  $\varphi$ .

Compte tenu des paramètres de dépouillement des phases fer-zinc d'équilibre les 2 sites de la phase  $\varphi$  ne coïncident pas simultanément avec l'un des phases  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$  ou  $\eta$ .

Toutefois le site N°1 possède un effet quadrupolaire voisin du site N°1 de la phase  $\delta$  alors que son déplacement isomérique est déplacé de 0.06 mm/s. Par contre, le site N°2 possède un fort déplacement isomérique voisin du site N°3 de la phase  $\Gamma_1$  et un assez important effet quadrupolaire qui diffère de 0.35 mm/s.

On peut dire déjà que dans la phase  $\varphi$  il y a deux environnements différents : l'un voisin d'un site de la phase  $\delta$  avec un environnement plus riche en zinc et l'autre plutôt voisin d'un site de la phase  $\Gamma_1$  avec une plus importante distorsion.

Afin d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la structure de cette phase complexe, nous avons effectué des recuits et suivi les étapes du retour à l'équilibre.

### III.5. - TRAITEMENTS DE RECUIT A 500°C

Les échantillons étudiés sont scellés sous vide dans des ampoules de verre, sous une pression de l'ordre de  $10^{-1}$  mbar. Le résultat est examiné systématiquement en diffraction des rayons X et en Spectrométrie Mössbauer.

Le traitement de recuit à 500°C conduit à l'équilibre final de l'alliage. Nous avons constaté qu'une période de 3 heures est suffisante pour atteindre cet équilibre en vérifiant la stabilité des diffractogrammes obtenus après recuit.

#### III.5.1. - ALLIAGES $\varphi + \alpha$

Le produit obtenu après 3 heures de recuit à 500°C est monophasé, de structure identique à celle de la phase  $\Gamma$  du diagramme d'équilibre. La figure 57.a montre un diffractogramme de l'échantillon à l'équilibre. Le paramètre ajusté,  $a = 8.988 \text{ \AA}$ , correspond à une composition de 69.8 % at. de zinc. Cette valeur est confirmée par l'analyse en microsonde électronique.

La transformation de phase :  $(\varphi + \alpha) \rightarrow \Gamma$  (fig. 58) est prévisible. En effet dans le mélange il y a environ 25 % de phase  $\alpha$  de composition voisine de 20 % en zinc et 75 % de phase  $\varphi$  de composition voisine de 85 % en zinc. Ceci explique le résultat final.

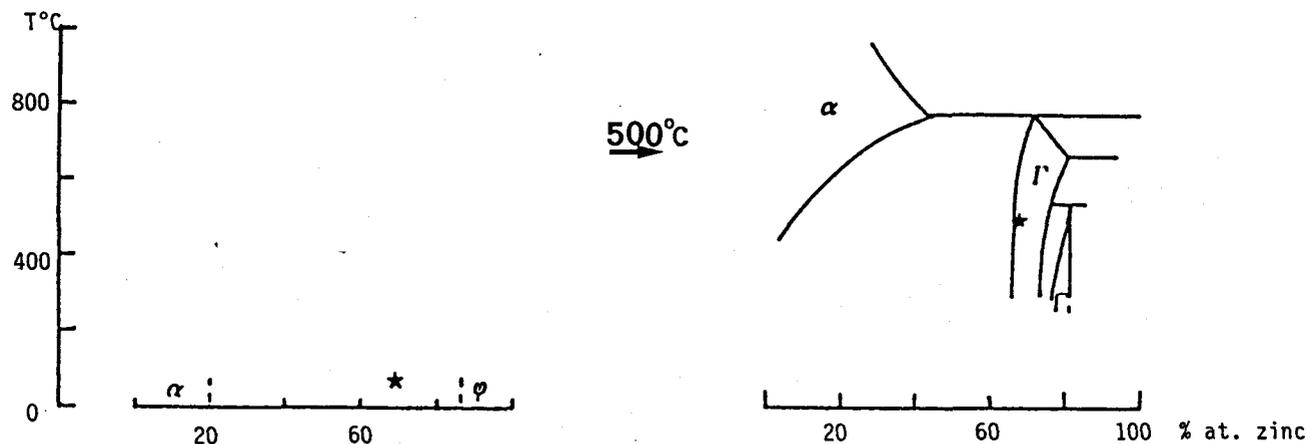
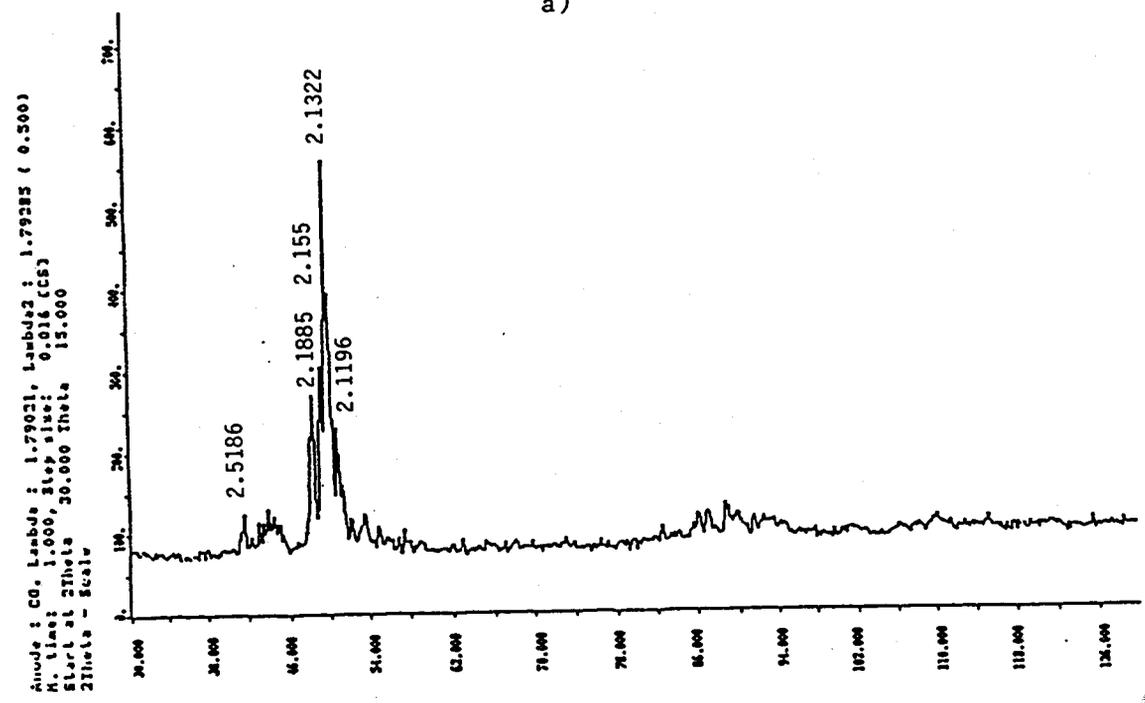
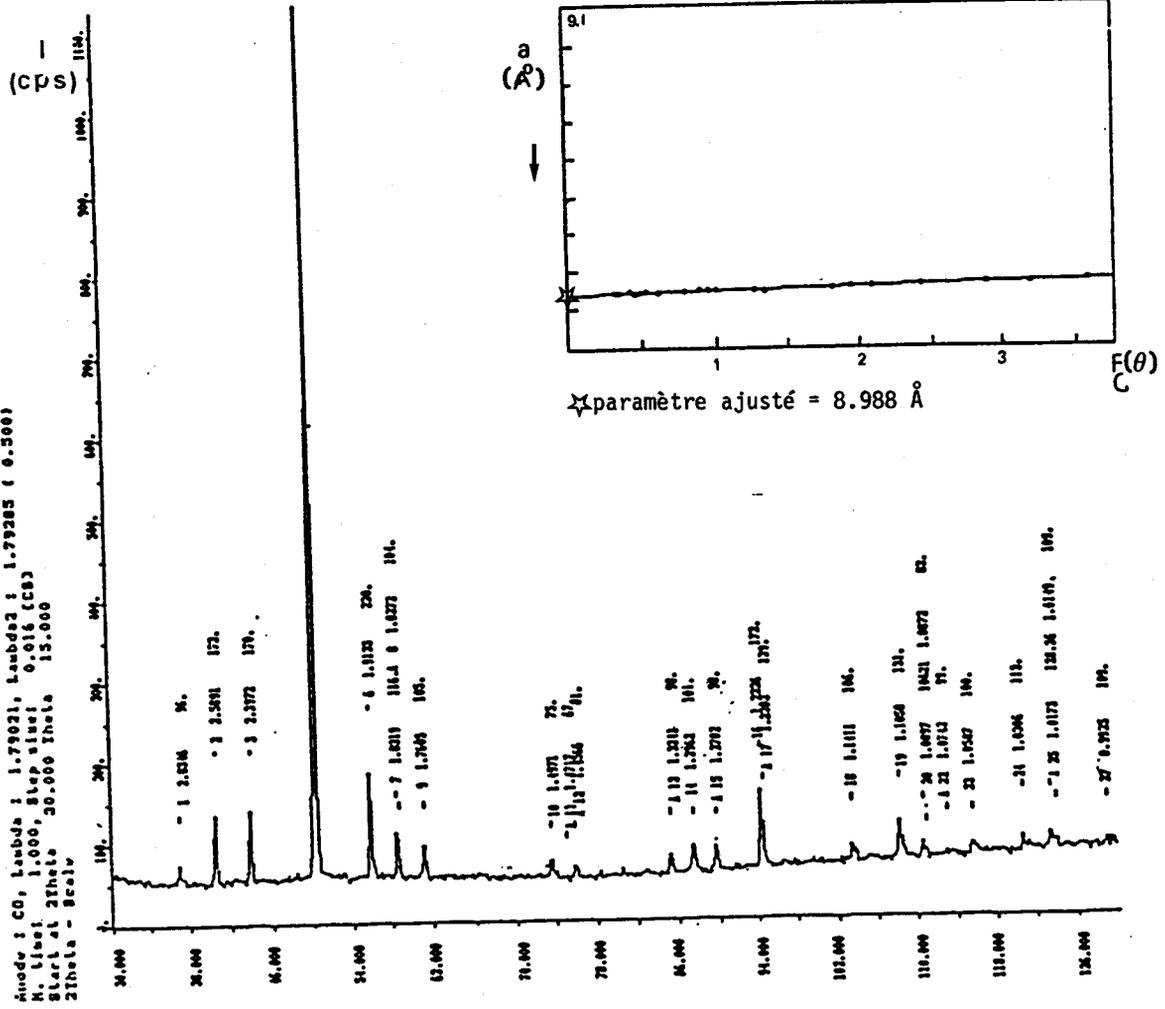


Figure 58

Transformation à 500°C :  $\varphi + \alpha \rightarrow \Gamma$



a)

b)

Figure 57

- a) Diffractogramme d'un composé  $\phi + \alpha$  recuit à 500°C → phase  $\Gamma$
- b) Diffractogramme d'un composé  $\phi + \text{Zn}$  recuit à 500°C → phase  $\delta$



Notons que quelle que soit la composition de la phase  $\varphi$  (entre 83 et 87 % de zinc) et celle de la phase  $\alpha$ , la composition du produit final est toujours autour de 70 % de zinc : le dépôt, bien que réparti en 2 phases distinctes et hétérogènes a globalement une teneur en zinc constante conformément aux paramètres électriques stables durant le dépôt.

Le spectre Mössbauer (fig. 59.a) est bien caractéristique de la phase  $\Gamma$ . Le dépouillement effectué en 3 environnements distincts est satisfaisant.

Relativement à la phase  $\Gamma$  d'équilibre de composition voisine (68.5 % de zinc) nous remarquons que l'environnement 2 possède un déplacement isomérique et un effet quadropolaire plus faibles. De plus, l'abondance de cet environnement diminue au profit du site 3. La répartition des atomes de fer est :

I → 1.59

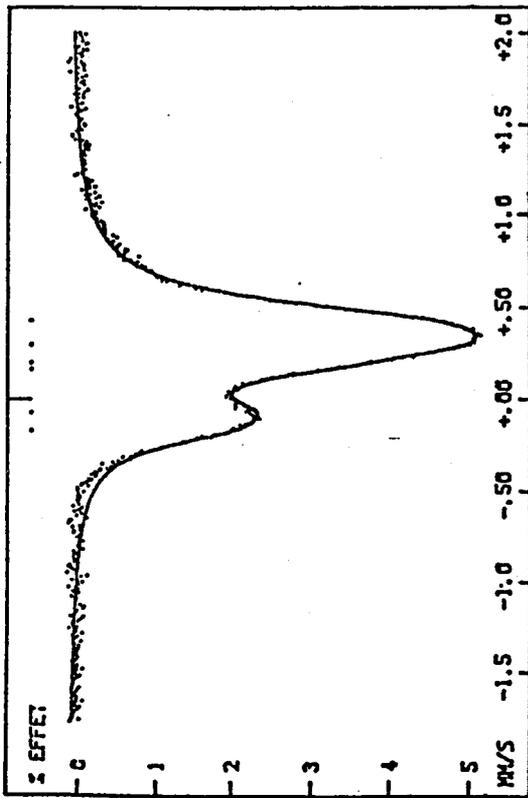
II → 0.93

III → 4.916

L'environnement 3 ne peut correspondre qu'au site (OH). La méthode de simulation permet d'attribuer les environnements I et II aux sites (IT) et (OT) respectivement.

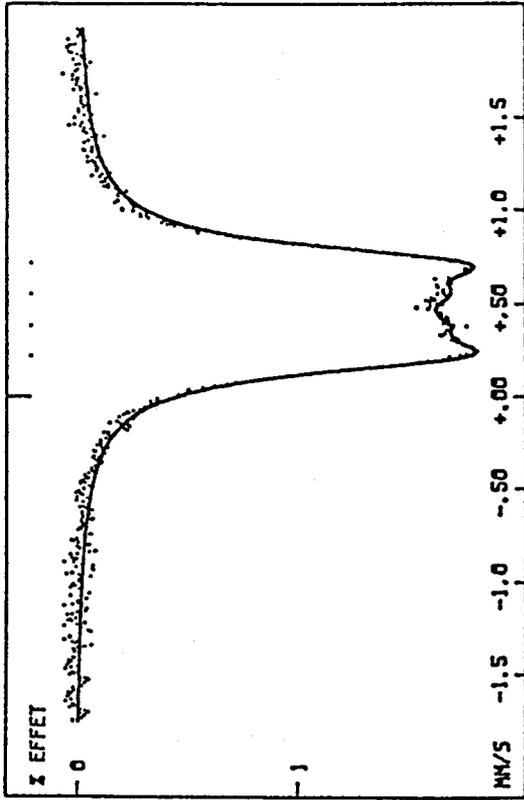
### III.5.2. - ALLIAGES ( $\varphi$ +Zn)

L'équilibre thermodynamique est atteint au bout de 5 heures de traitement pour ce type d'alliage. La phase finale a été identifiée à la phase  $\delta$  comme le montre le diffractogramme figure 57.b. Le spectre Mössbauer est également identique à celui de la phase  $\delta$  (fig. 59.b). Le dépouillement en deux environnements fournit des paramètres hyperfins légèrement supérieurs à ceux de la phase  $\delta$  d'équilibre étudiée au chapitre I.



SITE No.	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
1	0.074	-0.00295	0.249	25.88
2	0.046	0.26	0.23	6.83
3	0.052	0.44	0.32	67.29

a) alliage  $\phi + \alpha$  recuit à 500°C → phase  $\Gamma$



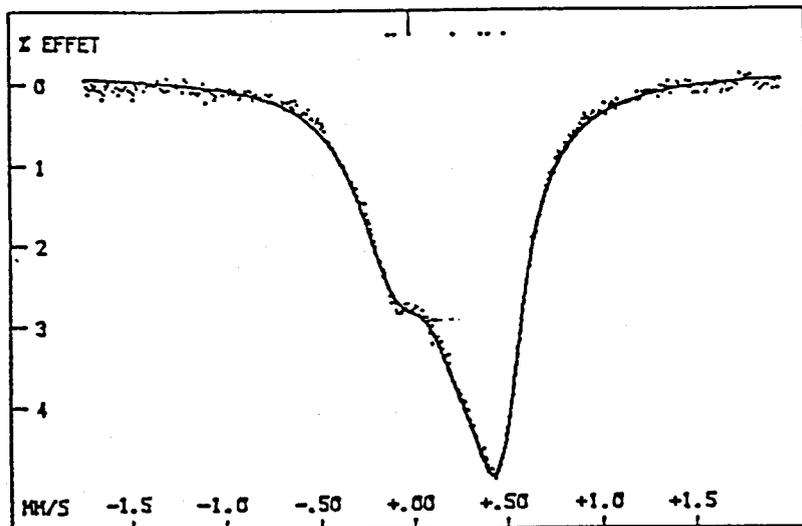
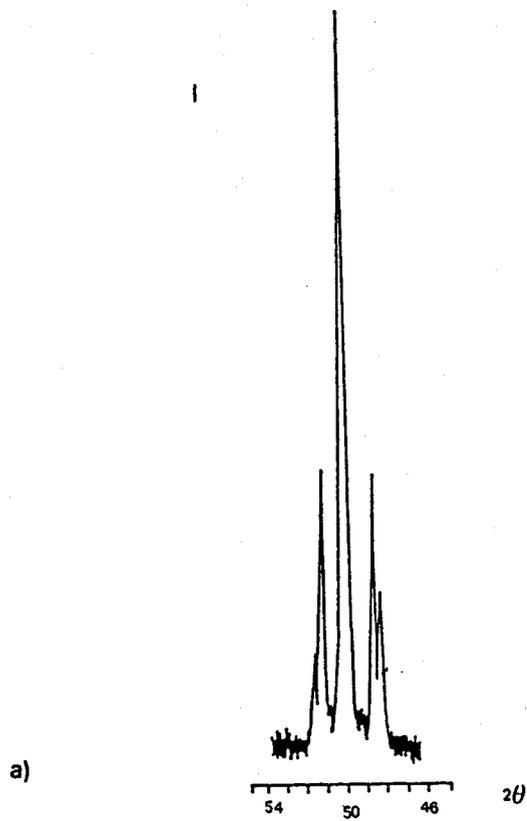
SITE No.	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
1	0.502	0.474	0.235	56.5
2	0.171	0.472	0.274	43.48

b) alliage  $\phi + \text{Zn}$  recuit à 500°C → phase  $\delta$

Figure 59  
Spectres Mössbauer

obtenu après recuit à 500°C des dépôts





No	MM/S	MM/S	MM/S	Σ
1	0.033	-0.93	0.448	26.37
2	0.146	0.314	0.395	54.72
3	0.082	0.468	0.23	18.9

b)

Figure 60

a) Diffractogramme d'un composé  $\alpha$ +Zn recuit à 500°C

b) Spectre Mössbauer du composé  $\alpha$ +Zn recuit à 500°C



Dans le cas des alliages triphasés ( $\varphi+\alpha+\text{Zn}$ ), la phase finale obtenue est la phase  $\Gamma_1$  caractérisée par diffraction des rayons X (fig. 60.a). Le spectre Mössbauer (fig. 60.b) est ajusté convenablement à l'aide de 3 doublets peu séparés. Les largeurs sont particulièrement importantes ce qui permet de supposer que l'on a un mélange ( $\Gamma+\Gamma_1$ ).

Il est intéressant de remarquer que les environnements Mössbauer observés dans les alliages électrodéposés et recuits ne sont pas tout à fait identiques à ceux des phases d'équilibre, alors qu'en diffraction des rayons X, il n'y a pas de différence.

### III.6. - REVENUS A 300°C

#### III.6.1. - MESURES THERMOMAGNETIQUES

Ces mesures préliminaires ont été réalisées à l'aide d'un appareillage thermomagnétique utilisant la méthode de FARADAY. La force  $F = m \frac{\partial H}{\partial x}$  exercée sur l'échantillon lorsqu'on applique le champ H est mesurée par l'intermédiaire d'une balance analytique d'une précision de 0,1 mg située sur la direction perpendiculaire au champ. Celui-ci est voisin de 1000 Gauss. L'échantillon de masse  $m = 20$  mg est contenu dans un tube de silice scellé sous vide et suspendu au fléau de la balance par une tige en silice.

La figure 61 présente la variation du rapport  $F/F_0$  d'un échantillon ( $\varphi + \alpha$ ) (où  $F_0$  correspond à la mesure effectuée à 20°C) en fonction d'une variation continue de la température. La vitesse de chauffage utilisée est de 0.1°C par seconde. La faible augmentation de  $F/F_0$  observée au début de la courbe peut s'expliquer par la diminution de teneur en zinc de la ferrite et donc l'augmentation de son aimantation. Ensuite, la décroissance de  $F/F_0$  traduit la diminution de la quantité de la ferrite dans le mélange jusqu'à sa disparition complète.

Lorsque la température devient importante (>330°C) on constate une chute brutale de  $F/F_0$ , ce qui justifie les courtes périodes de retour à l'équilibre dans les traitements à 500°C.

Ces résultats ont permis de situer la meilleure température de travail au voisinage de 300°C, température suffisamment basse pour que les différentes étapes de l'évolution soient aisément observables et suffisamment élevées pour que l'équilibre soit atteint en un temps raisonnable. Les traitements de recuits effectués en-dessous de 300°C ont montré un début de transformation au bout d'un mois environ.

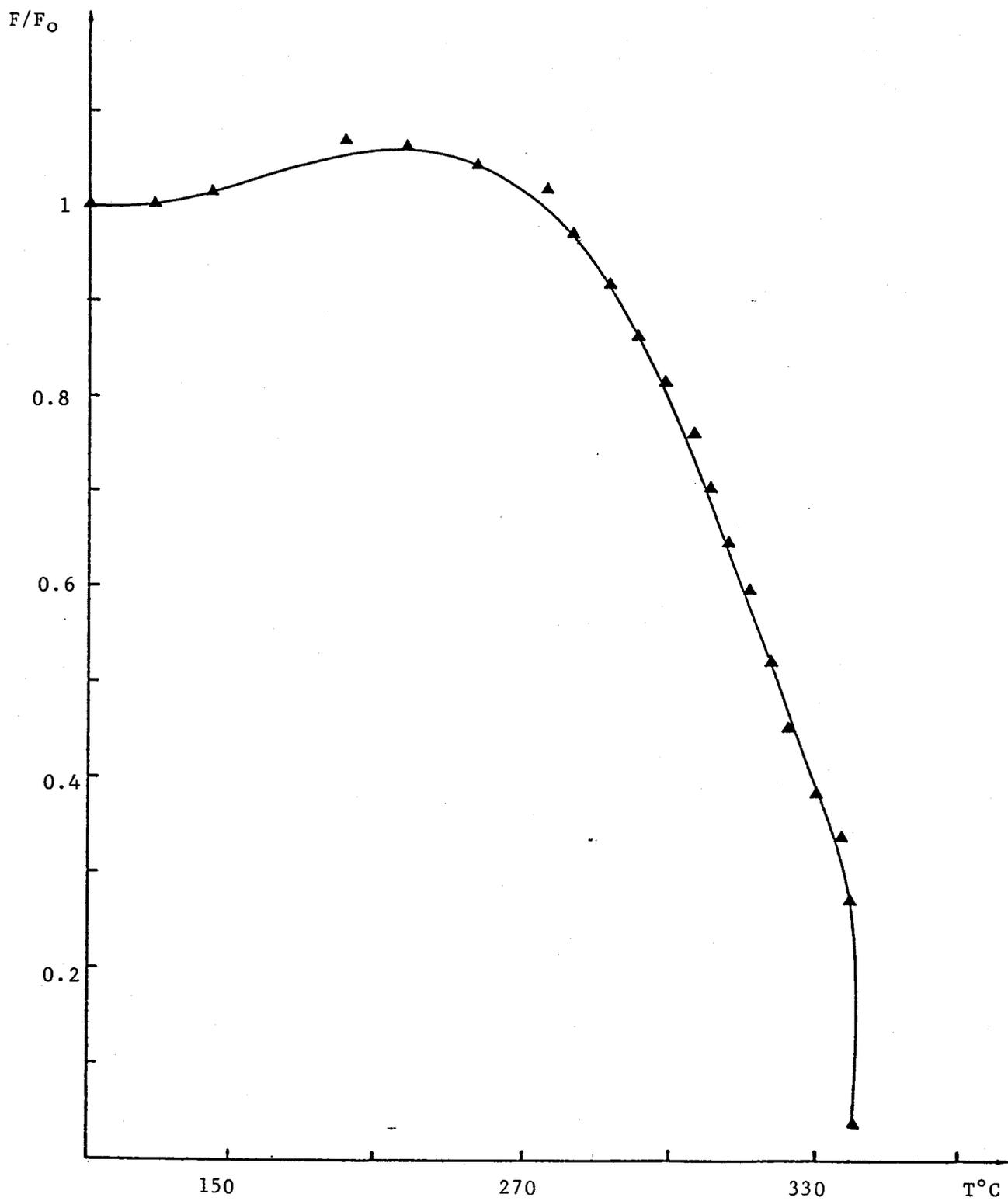


Figure 61

Courbe thermomagnétique : F est la mesure effectuée  
à la température T et F<sub>0</sub> à 20°C



### III.6.2. - CINETIQUE DU RECUIT DES ALLIAGES ( $\varphi+\alpha$ ) A 300°C

#### III.6.2.1. Etude du recuit par diffraction des rayons X

Les recuits ont été effectués à des temps croissants de 1 à 600 heures. Les premières transformations ne commencent qu'après 4 heures de traitement. Celles-ci se traduisent d'une part par le déplacement des pics initiaux et d'autre part par l'apparition de nouveaux pics (fig. 62,63).

\* La phase  $\varphi$  se transforme en perdant du zinc puisque le paramètre qui était initialement à 18.076 Å décroît après 4 h de recuit à 17.96 Å. Il continue à décroître légèrement et se stabilise après 70 h, comme le montre la figure 64. Les nouveaux pics ont été identifiés comme étant ceux de la phase  $\Gamma_1$ , au bout de 240 h la plupart des pics de cette phase sont visibles et il n'y a plus de variation après 400 h et 650 h.

Les transformations s'accompagnent également d'une diminution de la largeur de raie, qui atteint 0,4° (pic 660) à 240 h et ne varie plus, ce qui prouve que le mélange a atteint sa composition finale.

\* La phase  $\alpha$ . Durant les premières heures de recuit, jusqu'à 6 h, les positions et les largeurs des pics de la ferrite ne varient pas. Comme le montre la courbe (fig. 64) le paramètre de la phase  $\alpha$  décroît après 6 h et atteint sa valeur d'équilibre au bout de 240 h. Cette phase disparaît complètement après 400 h de recuit.

\* Finalement, il est intéressant de remarquer que pendant les premiers stades du recuit, la phase  $\alpha$  ne se transforme pas contrairement à la phase  $\varphi$  qui perd du zinc et fait apparaître des pics de la phase  $\Gamma_1$ . Le zinc en excès n'apparaît pas sur le diffractogramme. Après cette période les deux phases évoluent en perdant du zinc.

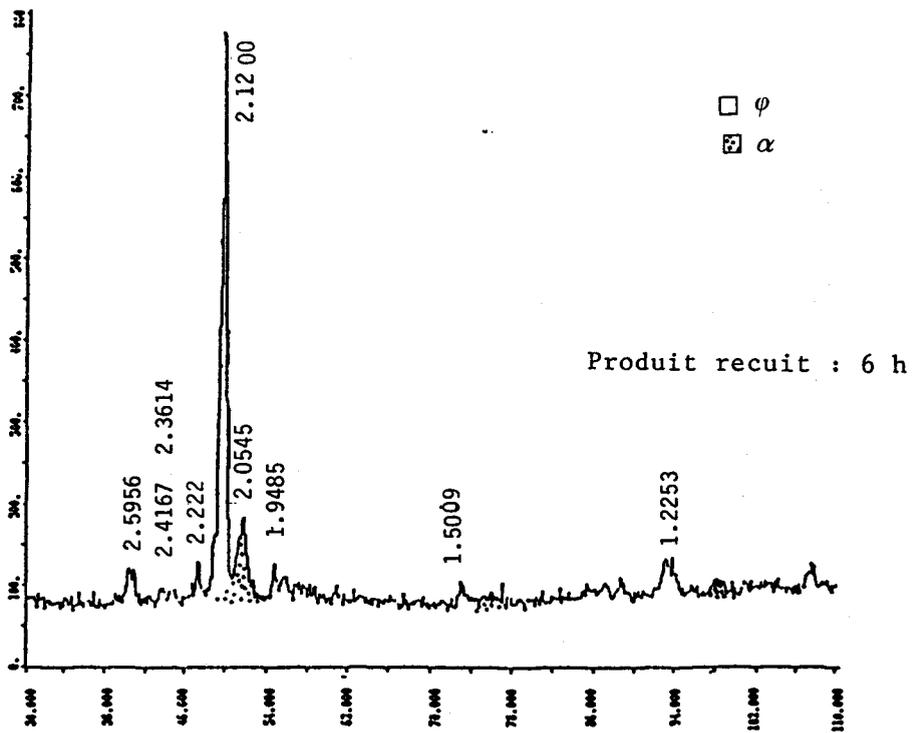
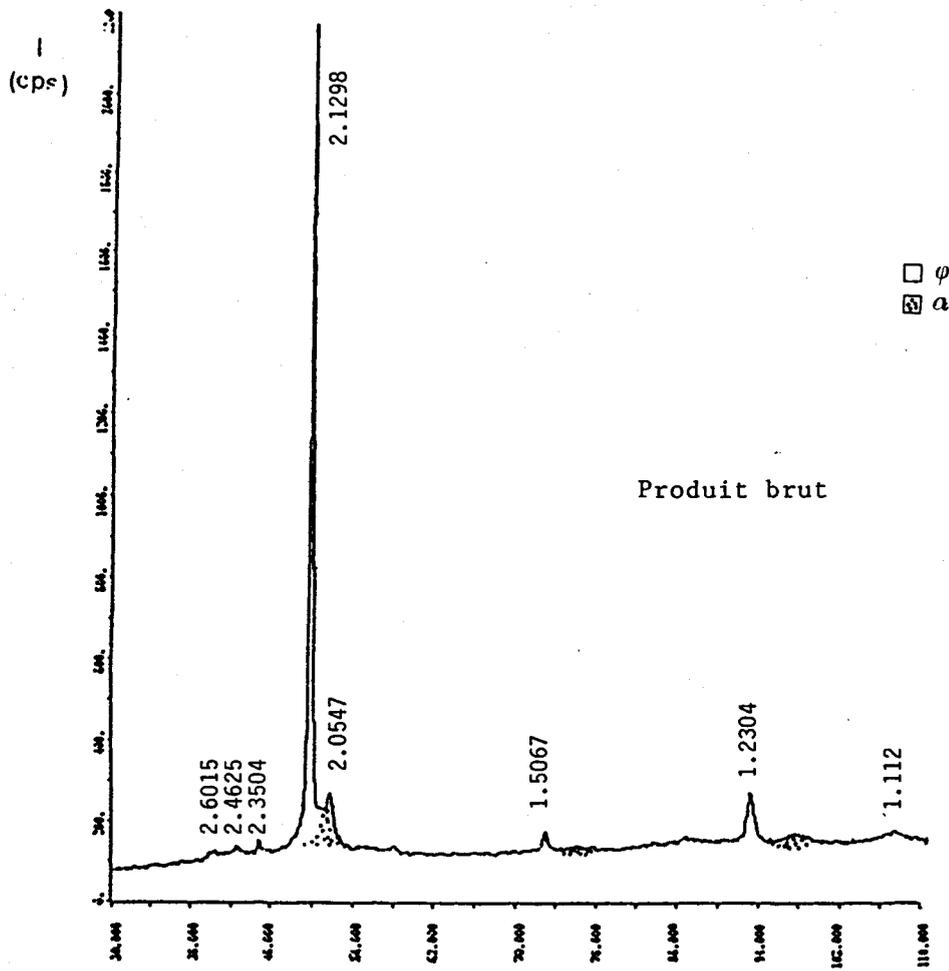


Figure 62

Evolution des diffractogrammes au cours du recuit à 300°C



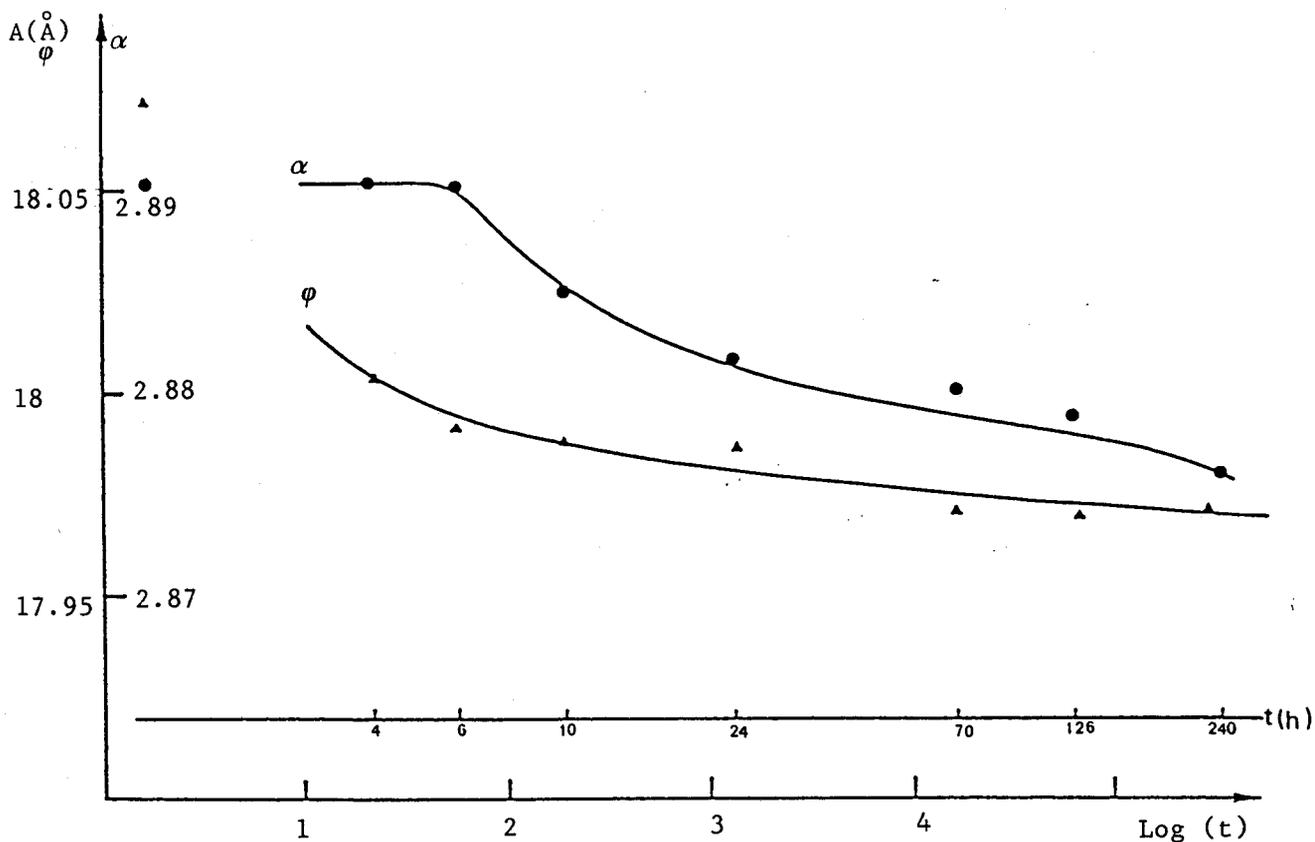


Figure 64

Variation du paramètre de maille en fonction du temps de recuit à

### III.6.2.2. Etude du recuit par Spectrométrie Mössbauer

On distingue sur le spectre initial une partie centrale constituée de 3 pics ainsi que le sextuplet distribué correspondant à la ferrite. La figure 65 représente l'évolution de ce spectre en fonction du temps de recuit.

- La distribution des pics de la ferrite diminue avec le recuit et les pics deviennent symétriques et peu larges après 240 h de traitement. Cette phase subsiste jusqu'à 400 h comme on l'a déjà observé en diffraction des rayons X.

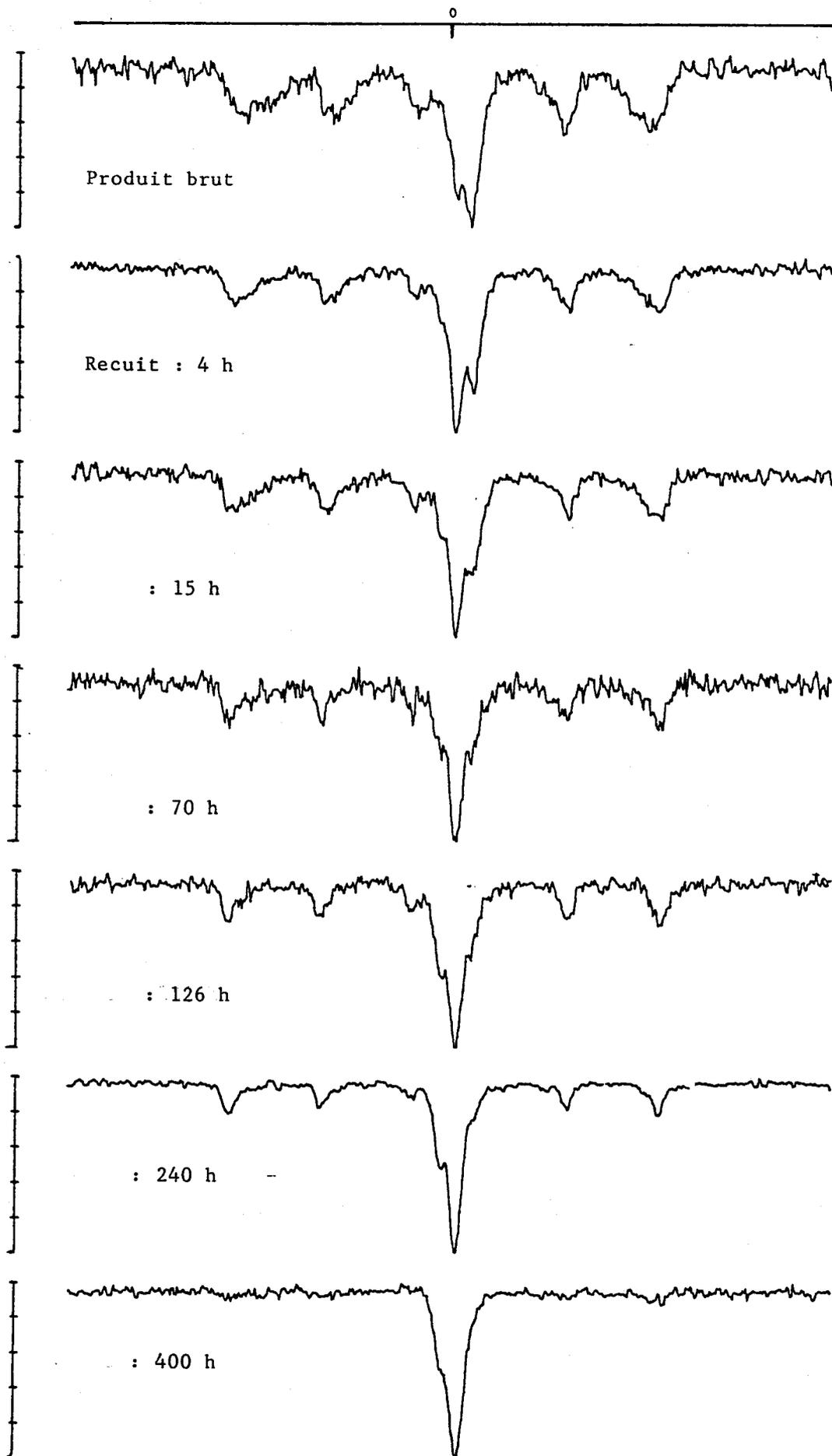
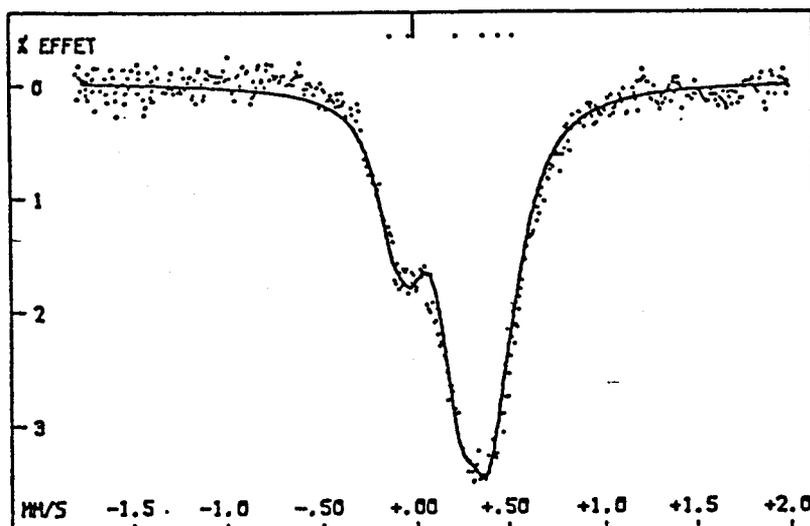


Figure 65

Evolution des spectres Mössbauer avec le temps de recuit à 300°C d'un composé  $\varphi + \alpha$



SITE No	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	R %
1	0.105	-0.076	0.23	14.91
2	0.164	0.31	0.25	68.35
3	0.0748	0.504	0.319	16.74



Figure 66

Spectre Mössbauer de l'échantillon recuit pendant 400 heures à 300°C

- La phase  $\varphi$  commence effectivement à subir des modifications après 4 heures de recuit, alors que l'abondance de la phase  $\alpha$ , plus facile à estimer ici qu'en radiocristallographie a baissé de 20 %. On constate que le pic N°3 de la phase  $\varphi$  devient minoritaire au profit du pic N°2. Il y a également une diminution des déplacements isomériques des pics 1 et 3. Les spectres n'évoluent plus après 240 (400 et 640) heures de traitement. Le pic N°3 conserve néanmoins un déplacement isomérique important dans le produit final (fig. 66). Finalement, on peut dire que la transformation de la phase  $\varphi$  se traduit en Spectrométrie Mössbauer par :

- la décroissance de l'abondance de l'environnement 3 qui était majoritaire dans le produit brut
- la diminution des largeurs des environnements 1 et 2
- une diminution des effets quadrupolaires
- une diminution des déplacements isomériques des environnements 1 et 3

La diminution des déplacements isomériques est à rapprocher de la diminution de la concentration en zinc dans cette phase.

Le zinc perdu par la phase  $\varphi$  pendant les premières heures de traitement observé par diffraction des rayons X s'est vraisemblablement combiné avec les 20 % de la phase  $\alpha$  disparus que l'on a observés en Spectrométrie Mössbauer.

### III.6.3. - CINÉTIQUE DU RECUIT A 300°C DES ALLIAGES DE FORTE TENEUR EN ZINC ( $\varphi$ +Zn)

#### III.6.3.1. Diffraction des rayons X

Contrairement aux alliages ( $\varphi$ + $\alpha$ ) la transformation de ce type d'alliages se produit subitement après 5 heures de recuit. Un grand nombre de pics très rapprochés apparaissent tandis que les pics du zinc ne sont plus visibles, comme le montre la figure 67. La nouvelle phase a été identifiée à la phase  $\delta$  d'équilibre, celle-ci ne se transforme plus après des temps plus longs.

#### III.6.3.2. Spectrométrie Mössbauer

L'étude Mössbauer de ce type d'alliage pose des problèmes : le facteur  $f$  est si faible que le spectre présente une absorption d'à peine 1 %.

De plus, une anomalie existe sur la ligne de base dans la plupart des spectres comme le montre la figure 68.



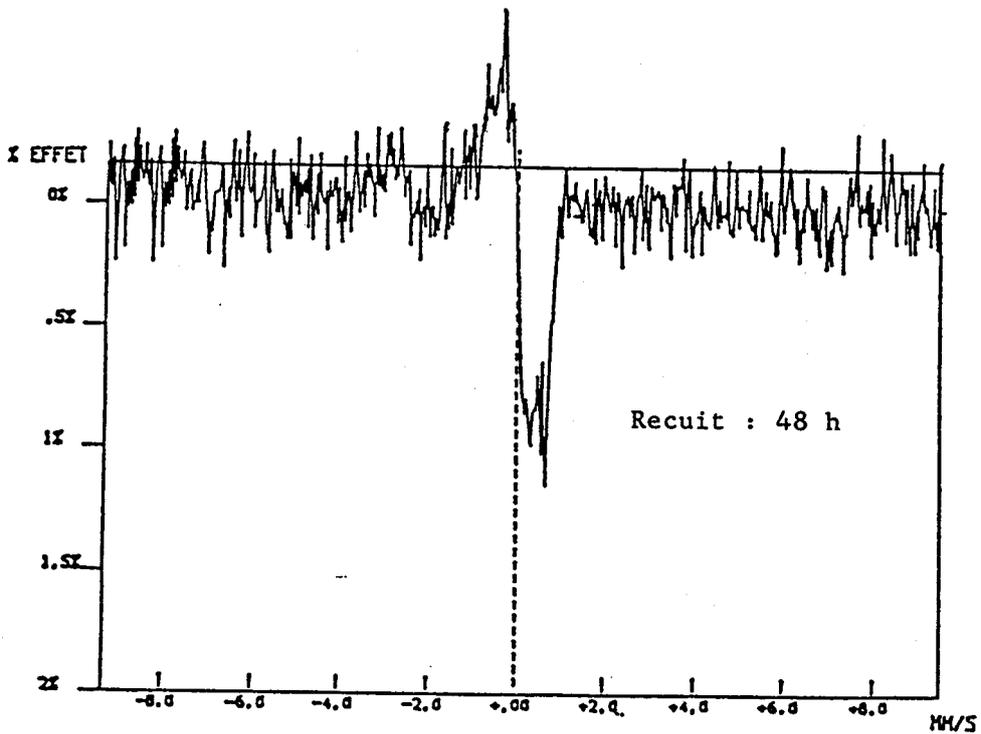
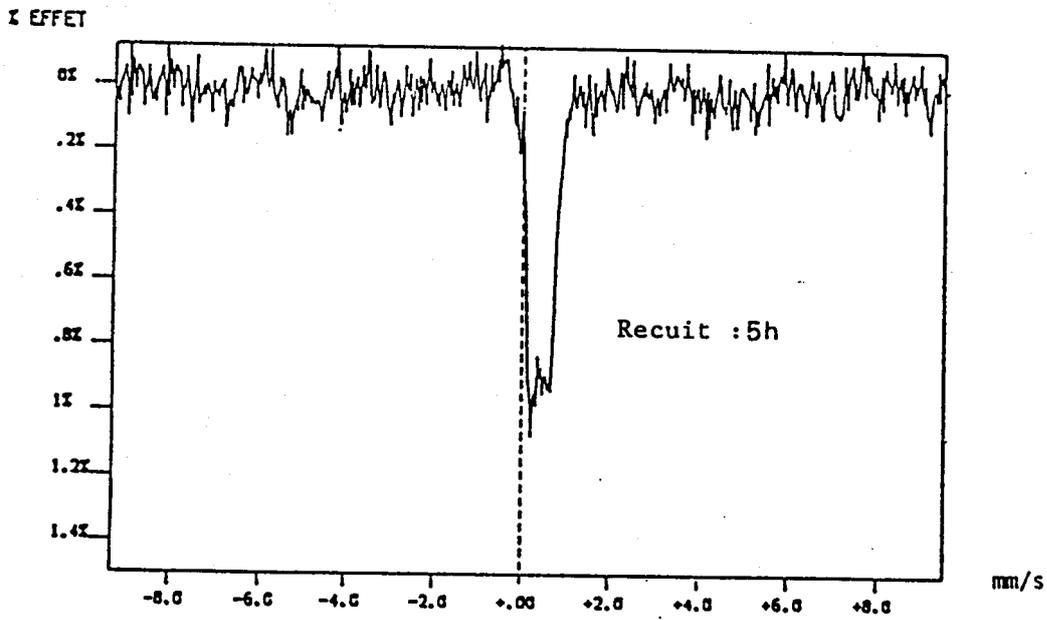


Figure 68

Evolution des spectres Mössbauer d'un composé  $\phi$ +Zn recuit à 300°C

L'hypothèse de l'isolement de l'atome de fer dans une matrice très riche en zinc pourrait justifier le faible pourcentage d'absorption observé.

L'observation micrographique d'un échantillon recuit à 300°C pendant 48 h montre qu'il existe deux zones différentes : l'une assez compacte et l'autre très poreuse moins riche en zinc d'environ 6 %, ceci ne justifie pas le faible pourcentage d'effet.

Finalement il est difficile d'attribuer ce spectre à une phase connue, et certainement pas à  $\delta$ . On note cependant bien la disparition de  $\varphi$  au bout de 5 h de recuit.

III.7. - SPECTRES MOSSBAUER A BASSE TEMPERATURE

ET TEMPERATURE DE DEBYE

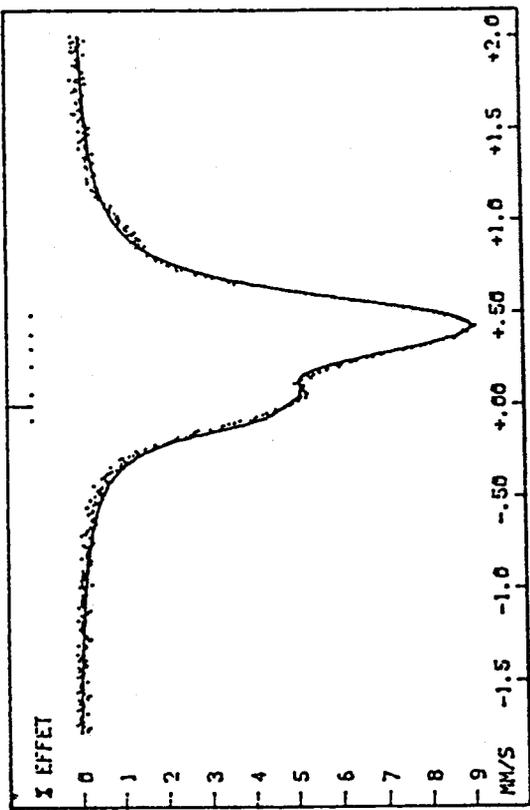
Les essais à 77 K ont été réalisés sur les phases électrodéposées et recuites. Nous remarquons que seul le spectre correspondant à la phase  $\Gamma$  ( $(\varphi+\alpha)$  recuits à 500°C) se déforme (fig. 69). Les meilleurs ajustements ont été obtenus avec le même nombre de sites qu'à température ambiante. Ceci prouve qu'il n'y a pas de transformations appréciables à basse température.

Dans les 3 phases, les sites se déplacent vers les vitesses positives, comme l'indiquent les valeurs du tableau 11. Les températures de Debye estimées à partir des courbes  $\Delta(\delta)$  en fonction de T (fig. 70) sont les suivantes :

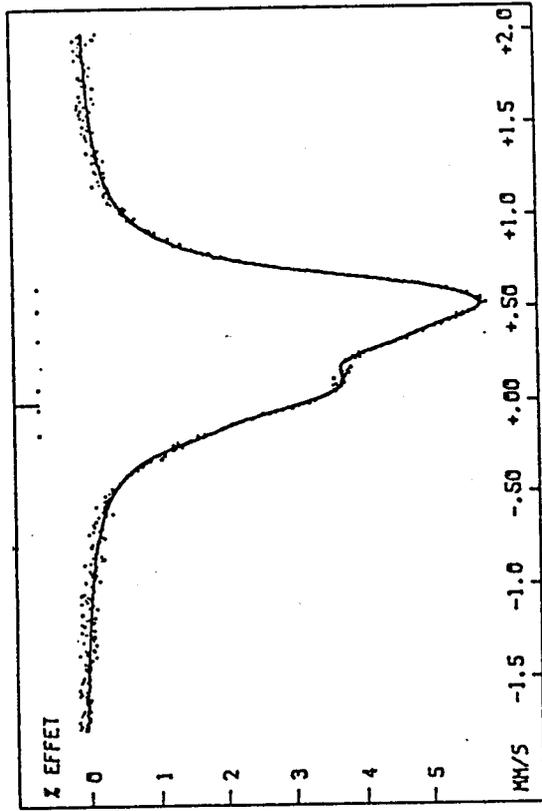
	phase	$\theta_D$		
		site 1	site 2	site 3
$(\varphi+\alpha) \xrightarrow{R500}$	$\Gamma$	400 K	720 K	720 K
$(\varphi+\alpha+Zn) \xrightarrow{R500}$	$\Gamma_1$			550 K
$(\varphi+Zn) \xrightarrow{R500}$	$\delta$	500 K	550 K	
	$\varphi$	800-900 K	550 K	

Relativement aux phases d'équilibre, les phases électrodéposées  $\Gamma$  et  $\Gamma_1$  possèdent des températures de Debye supérieures.

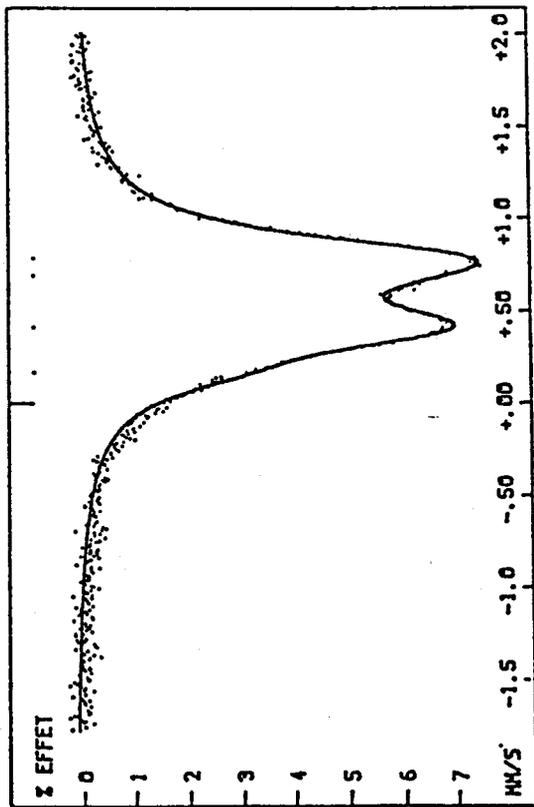
Le site N°2 de la phase  $\varphi$  possède la même température de Debye que les sites N°2 de  $\delta$  et N°3 de  $\Gamma_1$ . Le site N°1 par contre est différent et possède un  $\theta_D$  très élevé. Il y a donc bien un lien entre  $\varphi$ ,  $\Gamma_1$  et  $\delta$ . Ce fait peut être rapproché des transformations de la phase  $\varphi$  après recuit à 300°C. Rappelons que les mélanges  $(\varphi+\alpha) \xrightarrow{300^\circ C} \Gamma_1$  et  $(\varphi+Zn) \xrightarrow{300^\circ C} \delta$ .



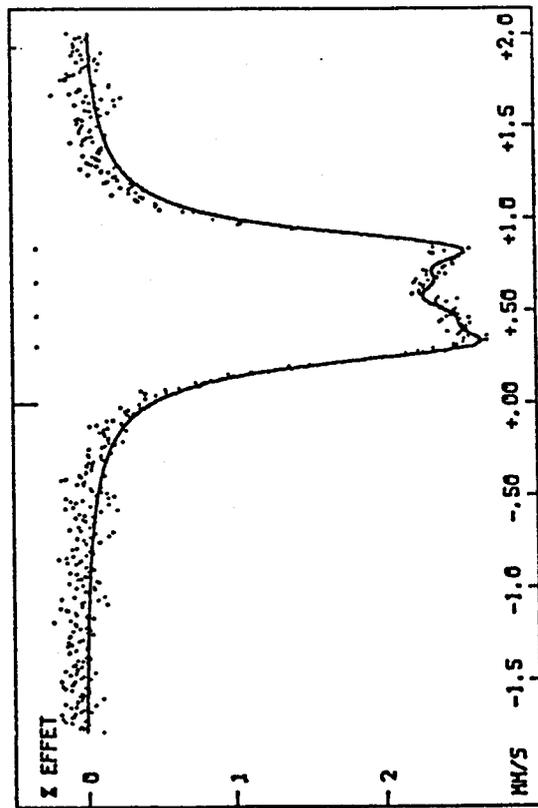
phase  $\Gamma$  [( $\phi$ + $\alpha$ ) recuit à 500°C]



phase  $\Gamma_1$  [( $\phi$ + $\alpha$ +Zn) recuit à 500°C]



phase  $\phi$



phase  $\delta$  [( $\phi$ +Zn) recuit à 500°C]

Figure 69

phase  $\Gamma_1$  [( $\phi$ + $\alpha$ +Zn) recuit à 500°C]

Spectres Mössbauer à 77 K



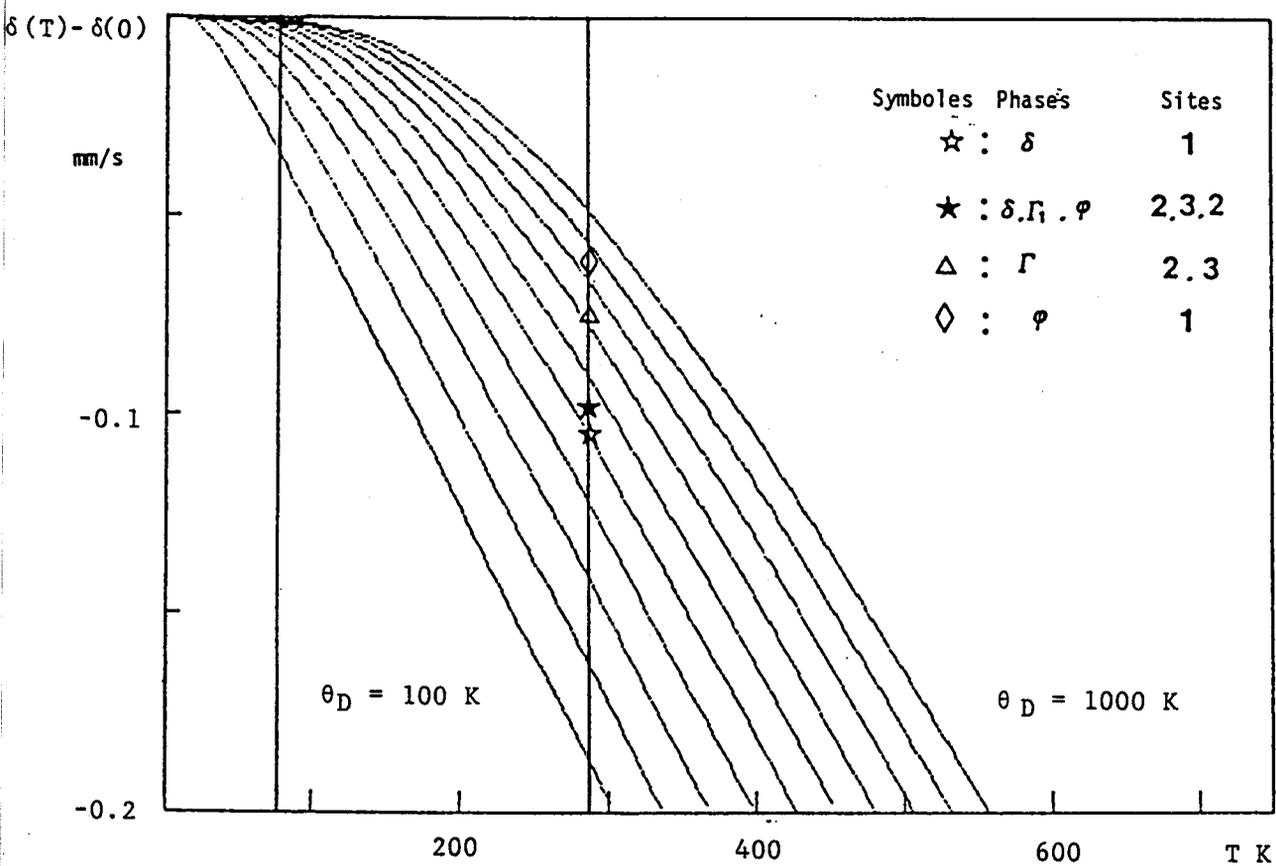


Figure 70

Variations du déplacement isomérique  $\delta(T) - \delta(0)$  en fonction de la température pour différentes températures de Debye



Phase	$\epsilon$ (mm/s)			$\delta$ (mm/s)			L (mm/s)			Abondance (%)			$\Delta(\epsilon) = \epsilon_{77K} - \epsilon_{293K}$			$\Delta(\delta) = \delta_{77K} - \delta_{293K}$		
	st.1	st.2	st.3	st.1	st.2	st.3	st.1	st.2	st.3	st.1	st.2	st.3	st.1	st.2	st.3	st.1	st.2	st.3
$\Gamma - 77 K$	0.148	0.092	0.104	-0.0029	0.26	0.44	0.249	0.23	0.32	25.88	6.83	67.29	0.05	0.056	-0.02	0.117	0.076	0.074
$\Gamma - 293 K$	0.098	0.036	0.124	-0.12	0.184	0.366	0.23	0.25	0.28	21.38	12.5	66.12						
$\Gamma_1 - 77 K$	0.14	0.256	0.116	-0.096	0.214	0.561	0.24	0.341	0.275	7.68	47.47	44.84	0.0107	0.11	0.034	0.003	0.1	0.093
$\Gamma_1 - 293 K$	0.033	0.146	0.082	-0.093	0.314	0.468	0.448	0.395	0.23	26.37	54.72	18.9						
$\delta - 77 K$	0.533	0.18		0.576	0.567		0.25	0.271		60.73	39.27		0.031	0.01		0.102	0.095	
$\delta - 293 K$	0.502	0.171		0.474	0.472		0.235	0.274		56.5	43.48							
$\varphi - 77 K$	0.526	0.372		0.434	0.602		0.301	0.324		15.69	84.3		0.074	0.024		0.059	0.095	
$\varphi - 293 K$	0.452	0.348		0.375	0.506		0.313	0.293		32.79	67.27							

Tableau 11

Paramètres Mössbauer à 77 K et 293 K et leur différence



### III.8 - CONCLUSION

L'ensemble des résultats des rayons X et de spectrométrie Mössbauer ont montré que la phase  $\varphi$  ne peut s'identifier à aucune des phases d'équilibre. La diffraction des rayons X permet d'affirmer qu'elle est de structure cubique complexe.

A quelques différences près dans les paramètres hyperfins, l'un des sites est voisin du site N°3 de la phase  $\Gamma_1$  et l'autre du site N°2 de la phase  $\delta$ . Ces différences sont des effets quadrupolaires et des déplacements isomériques plus importants que dans les phases d'équilibre. Ceci peut s'expliquer par des environnements présentant d'une part une plus grande distorsion et d'autre part un environnement en zinc plus important. De plus, les spectres effectués à basse température ont montré que la phase  $\varphi$  est stable et qu'elle possède un site (N°2) dont la température de Debye est identique aux deux sites N°3 de  $\Gamma_1$  et N°2 de la phase  $\delta$ .

Le lien entre  $\varphi$ ,  $\Gamma_1$  et  $\delta$  a été également observé à partir des traitements thermiques à 300°C au cours du recuit. La teneur en zinc de la phase diminue s'accompagnant de l'apparition des raies de diffraction de la phase  $\Gamma_1$  pour les mélanges ( $\varphi+\alpha$ ) ou de la phase  $\delta$  pour les mélanges ( $\varphi+\text{Zn}$ ).

Il est donc probable que dans cette phase complexe certains environnements locaux du fer présentant une similitude importante avec ceux des phases d'équilibre.

La sensibilité de la spectrométrie Mössbauer permet enfin de mettre en évidence le caractère hétérogène de  $\varphi$  dans les mélanges ( $\varphi+\alpha$ ) par les spectres distribués qu'on observe. Ce détail n'est cependant pas observable en diffraction des rayons X.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- |1| H.M. DALLAL, M. TECH et D.S. GILL  
Journal of the institute of metals, 1964-65, vol. 93.
- |2| C. MONTREUIL et B.J. EVANS  
Journal appl. phys., 49 (3), Mars 1978.
- |3| A.I. ZHIKHAREV, I.G. ZHIKHAREVA, M.S. ZAKHAROV  
Tyumen. Ind. Ist. Tyumen, Elektrokimiya, (1978), p.1973-5,  
vol.14, n°7.
- |4| TSUTOMU WATANABE, MASARAU OHMURA, AKIRA TONOUCHI  
Kinzoku Hyomen Gijutsu, (1982), p.531-6, vol.3, n°10.
- |5| SHIMA YOSHINOBU; TERASAKA SHOJI; NAKAOKA KAZUHIDE; HONMA TOSHIYUKI  
Tetsu to Hagane, (1985)P, vol.71, n°2, p.113-6.
- |6| K. RADZIUNIENE, J. MATULIS  
Institute of Chemistry and Chemical technology of the Academy  
of Sciences of the Lithuanian SSR (1973).
- |7| A. BRENNER  
Electrodeposition of alloys 1, 2. Academic Press, New York and  
London (1963).

**ANNEXE I**

**SPECTROMETRIE MOSSBAUER**

Dans cette annexe, nous nous sommes inspirés de plusieurs ouvrages et publications : Foct et Le Caer [1], Janot [2], L. May [3], T.C. Gibbs [4].

Une onde électromagnétique  $\gamma$  émise par une source radioactive ne peut être absorbée de façon résonante par un système identique se trouvant initialement dans un état fondamental : le recul des noyaux à l'émission ou à l'absorption est responsable de ce phénomène. En effet, à l'émission, l'énergie  $E$  emportée par un photon qui quitte le noyau est :

$$E = E_0 - E_R$$

où :

$E_0$  est l'énergie du photon

$$E_R = \frac{E_0^2}{2MC^2} \quad \text{est l'énergie de recul}$$

$M$ , la masse du noyau

$C$ , la célérité de la lumière

A la réception, lorsque le photon incident rencontre le noyau au repos, l'absorption se ferait avec une énergie  $E'$  telle que :

$$E' = E_0 + E_R$$

Si on représente l'intensité des photons en fonction de leur énergie, on obtient une raie d'absorption centrée sur  $E_0 + E_R$  alors que la raie d'émission est centrée sur  $E_0 - E_R$ , donc déplacée du côté des faibles énergies (Fig.1).

Pour le fer 57 la radiation  $\gamma$  à 14,4 keV de longueur d'onde est caractérisée par une largeur de  $1.82 \cdot 10^{-8}$  eV. L'énergie de recul  $E_R = 4.28 \cdot 10^{-3}$  eV est beaucoup plus grande que la largeur naturelle de la raie. Ceci est l'origine fondamentale de l'absence de la résonance. Elle sera effectivement possible s'il y a recouvrement des pics d'émission et d'absorption.

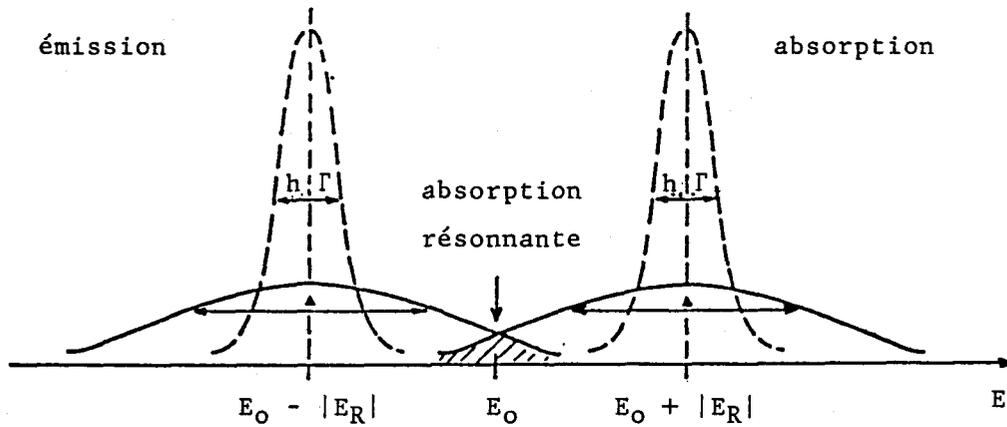


Figure 1

Raies d'émission et d'absorption [2]

- absence de résonance
- recouvrement des spectres d'émission et d'absorption par élargissement thermique (résonance).

L'agitation thermique des atomes de l'émetteur et de l'absorbant par chauffage permet l'élargissement des raies et leur recouvrement (Fig. 1), (dans les gaz ou les liquides), et donne lieu à une résonance avec une faible sélectivité. Ceci est possible uniquement pour des énergies  $E_0$  inférieures à 10 kev. Au-delà, il n'est plus possible de réaliser l'expérience car l'effet de recul l'emporte sur l'élargissement thermique.

L'effet Doppler, en modulant l'énergie des photons permet aussi d'observer ce phénomène, par exemple [2] pour une énergie de 100 Kev la vitesse Doppler qui donne la résonance vaut  $v_D = 300$  m/s, pratiquement la vitesse du son, ce qui est très difficile à réaliser.

C'est en étudiant l'absorption résonnante nucléaire de  $^{191}\text{Ir}$  que Mössbauer découvrit l'effet qui porte son nom et que nous allons expliquer.

## 1 - EFFET MOSSBAUER

Sous certaines conditions, l'émission ou l'absorption des rayons  $\gamma$  par des noyaux liés à un solide peuvent se réaliser effectivement sans recul des noyaux. L'énergie  $E_R$  devient assez faible pour que les raies d'absorption et d'émission se recouvrent du seul fait de leur largeur fondamentale.

L'idée de base est que dans un solide, le noyau émetteur ou absorbant n'est pas libre mais lié au réseau cristallin. L'énergie de recul qui intervient lors de l'émission ou de l'absorption est répartie sur l'ensemble du cristal. Si celle-ci est plus faible que l'énergie nécessaire pour faire gagner un phonon à l'ensemble du cristal, une fraction  $f$  des atomes effectue alors la transition nucléaire sans modifier leur état vibratoire alors que la fraction  $(1-f)$  se partage l'énergie de recul.

Le facteur de Lamb-Mössbauer  $f$  est relié au déplacement quadratique moyen  $\langle x^2 \rangle$  des atomes dans la direction du vecteur d'onde  $k$  par l'expression :

$$f = \exp -k^2 \langle x^2 \rangle \quad (1)$$

### 1.1. Influence du facteur $f$ sur l'effet Mössbauer

L'effet Mössbauer n'apparaît que si le facteur  $f$  possède une valeur assez élevée. Cela nécessite entre autre chose que le déplacement des atomes dans la direction du rayonnement soit faible devant la longueur d'onde du rayon  $\gamma$  émis ou absorbé pendant la transition.

L'influence de la température sur  $f$  est très importante. En effet, à basse température le réseau cristallin est plus rigide et  $\langle x^2 \rangle$  devient très faible d'où une augmentation de  $f$ . Cela explique pourquoi cet effet a été découvert lors d'observations effectuées à la température de l'azote liquide.

Dans le modèle de Debye,  $\langle x^2 \rangle$  est relié à la température par l'expression :

$$k^2 \langle x^2 \rangle = \frac{2E_R}{3\hbar N} \sum_j \frac{1}{\Omega_j} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\Omega_j}{k_B T}\right) - 1} \right\}$$

où  $\Omega_j$  est la fréquence de vibration de l'oscillateur  $j$  dans un solide contenant  $3N$  oscillateurs harmoniques. L'énergie de vibration des atomes est la somme de la contribution de chaque oscillateur.

En reportant cette valeur de  $\langle x^2 \rangle$  dans l'expression de  $f$  et en remplaçant la somme par une intégrale, compte tenu de la distribution continue des  $\Omega_j$ , on montre que :

$$f = \exp \left\{ - \frac{3E_R}{2k_B \theta_D} \left[ 1 + 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y dy}{e^y - 1} \right] \right\} \quad \text{avec } y = \frac{\hbar \Omega}{k_B T}$$

avec  $\theta_D$  = température de Debye définie par la relation :

$$\hbar \Omega_D = k_B \theta_D$$

A basse température ( $T \ll \theta_D$ ), l'intégrale prend la valeur  $\pi^2/6$ , soit :

$$\text{si } \frac{T}{\theta_D} \rightarrow 0 \quad \text{alors } f_{B,T} \rightarrow \exp \left\{ - \frac{3E_R}{2k_B \theta_D} \left[ 1 + \frac{2\pi^2}{3} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right] \right\}$$

A 0 K, la valeur de  $f_{B,T}$  est maximale = 0,91 pour le  $^{57}\text{Fe}$  et la transition à 14.4 Kev. Alors que pour la transition à 129 Kev,  $f_{B,T} = 0.06$  ce qui rend très difficile la réalisation de l'absorption résonnante. En général, les radiations d'énergie supérieure à 100 Kev provoquent des énergies de recul tellement importantes que le facteur  $f$  devient négligeable; aussi ces radiations ne sont pas utilisées.

De même, la résonance est difficile à obtenir avec des solides peu rigides pour lesquels les liaisons atomiques sont faibles et qui correspondent à de faibles températures de Debye. Les noyaux légers sont également à exclure pour les mêmes raisons.

Le tableau 1 donne les isotopes pour lesquels l'effet Mössbauer a été observé, l'énergie du rayonnement  $\gamma$ , la durée de vie de la source, la largeur de la raie, l'abondance de l'isotope et la valeur de  $\frac{\delta R}{R}$ .

Pour les raisons précédentes, les isotopes les plus utilisés sont ceux qui présentent une transition nucléaire de faible énergie et un grand facteur  $f$ .  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  peuvent produire la résonance à température ambiante alors que pour les autres isotopes, elle n'est

Isotope	énergie (Kev)	Durée de vie	Demi-largeur (mm/s)	abondance naturelle (%)	$10^4 \frac{\Delta R}{R}$
57Fe	14.4	270 j	0.19	2.19	-18.4
61Ni	67.4	1.7 h	0.78	1.19	
67Zn	93.3	60 h	3.13 $10^{-4}$	4.11	
73Ge	67.0	76 j	2.19	7.76	
83Kr	9.3	83 j	0.20	11.55	+4.2
99Ru	90	16.1 j	0.15	12.72	
107Ag	93.1	6.6 h	6.68 $10^{-11}$	51.35	
119Sn	23.9	245 j	0.62	8.58	+3.3 1
121Sb	37.2	76 A	2.10	57.25	-8.5 3
125Te	35.5	58 j	4.94	6.99	+1
129I	27.8	33 j	0.63	0	+3
129Xe	39.6	1.6 $10^7$ A	6.84	26.44	0.3
133Cs	81.0	7.2 A	0.54	100	
177Hf	113.0	6.7 j, 56 h	4.66	18.50	
181Ta	6.25	140 j	6.48 $10^{-3}$	99.99	
182W	100.1	115 j	2.00	26.41	+1.3
187Re	134.2	23.8 h	203.8	62.93	
186Os	137.2	90 h	2.37	1.64	
193Ir	73.1	32 h	0.59	62.7	+0.6
195Pt	98.7	183 j	17-30	33.8	
197Au	77.3	65 h	1.85	100	3

Tableau 1

Isotopes Mössbauer



importante en général qu'aux très basses températures. De plus, les durées de vie de leurs parents radioactifs  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  sont importantes ce qui est capital du point de vue expérimental. Ce sont les deux principaux "isotopes Mössbauer". Notre étude concerne l'utilisation d'une source de  $^{57}\text{Co}$  qui, par capture électronique se transforme en  $^{57}\text{Fe}$  dans un état excité. Ce dernier, en retournant à son état fondamental émet des rayons  $\gamma$ .

## 1.2. Application de l'effet Mössbauer

L'effet Mössbauer permet d'étudier des premiers niveaux d'énergie nucléaire d'un atome par l'intermédiaire des transitions induites entre eux. Il est sensible à l'environnement de l'atome résonant. Cette caractéristique en fait une technique très utile dans différents domaines :

- C'est une bonne méthode de dosage des phases dans des mélanges complexes

- Elle permet de déterminer les degrés d'oxydation du fer dans des composés

- Elle peut apporter des contributions intéressantes dans l'étude de l'ordre localisé

- Elle permet de détecter les premières manifestations de changement de phases et de les caractériser

- Elle apporte des contributions importantes dans l'étude du magnétisme et la détermination des températures de Curie

Ces différents renseignements sont obtenus par l'intermédiaire des paramètres hyperfins que l'on définira plus loin. Nous allons tout d'abord décrire l'expérience Mössbauer.

## 2 - PRINCIPE DE L'EXPERIENCE MOSSBAUER

L'expérience Mössbauer est réalisée en utilisant une source émettant des photons  $\gamma$ , d'énergie  $eE_\gamma$ , animée d'une vitesse  $v$ . Elle irradie une cible constituée par l'échantillon absorbeur de photons placé en face de la source. Un dispositif électronique effectue l'acquisition des comptages.

Le déplacement de la source par rapport à l'absorbeur permet de moduler l'énergie d'émission de la source par effet Doppler. L'énergie du photon incident sera donc modifiée de la quantité :

$$\Delta E = eE_{\gamma} \frac{v}{c}$$

$v$  : vitesse de la source par rapport à l'absorbant

$c$  : célérité de la lumière

$eE_{\gamma}$  : énergie des photons  $\gamma$  émis

Pour une vitesse  $v$  donnée, chaque fois que l'énergie  $eE_{\gamma} + \Delta E$  est égale à une énergie de transition nucléaire dans la cible, il y aura absorption résonante c'est-à-dire quand la relation (1) est vérifiée

$$eE_{\gamma} + \Delta E = aE_{\gamma} \quad (1)$$

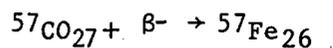
où :

$aE_{\gamma}$  : énergie de transition dans l'absorbant

Il est donc possible de mesurer une énergie relative à une transition en unité de vitesse (1 mm/s correspond à  $4.8 \cdot 10^{-8}$  ev). Les paramètres Mössbauer que l'on définira dans les paragraphes suivants seront exprimés en mm/seconde.

## 2.1. Source utilisée

Le système à étudier est irradié par des photons  $\gamma$  d'énergie  $eE_{\gamma} = 14.4$  Kev, émis par une source de  $^{57}\text{Co}$  dispersée dans une matrice de Rh(C.C). Par capture électronique le  $^{57}\text{Co}$  se transforme en  $^{57}\text{Fe}$  dans un état excité



Celui-ci, en retournant à l'état fondamental émet des rayonnements  $\gamma$ . Le schéma de la désintégration est le suivant (Fig.2).

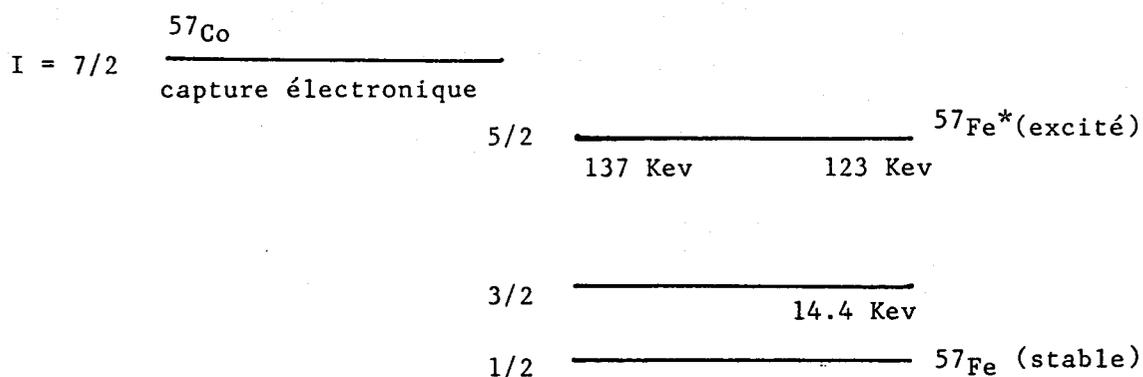


Figure 2

Schéma de la désintégration du  $^{57}\text{Co}$  en  $^{57}\text{Fe}$  [2]

La radiation qui est utilisée dans l'effet Mössbauer est celle qui correspond à  $E = 14.4$  Kev les autres étant supérieures à 100 Kev ne donnent pas de résonance.

### 3 - PARAMETRES MOSSBAUER

Le noyau de fer résonant se trouvant dans un site cristallographique est influencé par son environnement. Faisons l'hypothèse que dans un état énergétique donné, le noyau est une région de dimension finie porteuse de charge et de moment magnétique.

Les niveaux d'énergie nucléaire sont perturbés par les interactions noyau - environnement. Ces interactions se produisent entre la distribution de charge nucléaire et les champs électriques et magnétiques régnant au noyau, créés par les électrons de l'atome lui-même et des atomes environnants.

#### 3.1. Interaction du type électrique

En considérant que le noyau est une sphère de rayon  $R$  et de centre  $O$ , l'énergie d'interaction électrostatique  $E_e$  entre la distribution de charge nucléaire et les électrons, en un point situé à la distance  $r$  du centre tel que  $r < R$ , s'écrit :

$$E_e = \int_N \rho_N(r) V(r) d\tau$$

avec :

$\rho_N(r)$  : densité de charge nucléaire au point situé à la distance  $r$  du noyau

$V(r)$  : potentiel extérieur créé au noyau par l'environnement électronique

$\tau$  : volume du noyau

L'intégrale s'étend sur tout le domaine  $N$  du noyau

En considérant que celui-ci est petit, on peut effectuer un développement limité de  $V(r)$  au voisinage de  $r = 0$ . Celui-ci est relié à la distribution de charges extérieures par la relation de Poisson :

$$\nabla^2 V(r) + \frac{\rho_e(r)}{\epsilon_0} = 0$$

où :  $\rho_e(r)$  est la distribution de charge extérieure

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

L'énergie d'interaction s'écrit alors :

$$E_e = \underbrace{V(0) \int_N \rho_N(r) d\tau}_1 + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial x_\alpha} \right)_0 \int_N \rho_N(r) x_\alpha d\tau}_2$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 \int_N \rho_N(r) x_\alpha x_\beta d\tau}_3$$

où  $x_1, x_2, x_3$  sont les coordonnées du point considéré dans le noyau.

- Le premier terme est égal à  $E_p = ZeV(0)$  et représente l'interaction d'une charge ponctuelle  $Ze$  soumise à un potentiel  $V(0)$ . Ce terme ne dépend pas de l'état du noyau et reste constant au cours des transitions nucléaires. Son effet est simplement de déplacer tous les niveaux énergétiques d'une même quantité.

- Le second terme s'annule car la distribution de charge nucléaire est une fonction paire des coordonnées.

- Le troisième terme peut être séparé en deux : l'un  $E_{IS}$  et dépendra de la taille du noyau et l'autre  $E_{EQ}$  et dépendra de la forme du noyau. Il reflétera la symétrie du gradient de champ électrique régnant au noyau. Ces deux effets perturbent les niveaux nucléaires par des quantités qui sont :

- $E_{IS}$  ou déplacement isomérique
- $E_{EQ}$  ou effet quadrupolaire.

Nous allons définir chacun de ces paramètres :

### 3.1.1. L'effet de taille - déplacement isomérique

Cet effet ne fait intervenir que la taille du noyau par l'intermédiaire du rayon quadratique moyen  $R^2$  du noyau et la densité de charge électronique à l'origine  $\rho_e(0)$ . Celle-ci s'écrit :  $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$  avec  $\psi(0)$  fonction d'onde des  $\bar{e}$  au noyau. La probabilité de présence des électrons des couches p et d est nulle au noyau, alors que les électrons des couches s ont une probabilité finie d'où  $\rho_e(0) = -e|\psi_s(0)|^2$ .

On montre que la différence d'énergie introduite en considérant que les charges nucléaires ne sont pas ponctuelles mais réparties sur une sphère de rayon R s'écrit :

$$E = E_p - E_{IS} = K|\psi_s(0)|^2 R^2$$

avec : K : constante nucléaire.

De même, sachant que le rayon nucléaire varie légèrement entre l'état fondamental  $E_f$  et l'état excité  $E_e$ , la différence d'énergie entre ces deux niveaux est augmentée de la quantité :

$$E_e - E_f = K|\psi_s(0)|^2 (R_e^2 - R_f^2) = \Delta E$$

où  $R_e$  et  $R_f$  sont les rayons correspondant à l'état excité et fondamental respectivement.

Dans la source et dans l'absorbant, cette quantité est différente puisqu'elle dépend de l'environnement de l'atome et de la nature de la liaison. En Spectrométrie Mössbauer, cette différence d'énergie est mesurable par l'intermédiaire du déplacement isomérique  $\delta$  entre l'absorbant et la source :

$$\delta = 2K(R_e^2 - R_f^2) \left| |\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2 \right|$$

où a correspond à l'absorbeur et s à la source.

La densité d'électrons s dans le noyau de la source est une constante caractéristique de la source :  $C = |\psi_s(0)|_s^2$

La différence  $(R_e^2 - R_f^2)$  peut s'écrire, compte tenu de la faible variation du rayon :  $R^2 \frac{\delta R}{R}$  :

$$\delta = 2KR^2 \frac{\delta R}{R} (|\psi_s(0)|_a^2 - C)$$

Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ ,  $\frac{\delta R}{R}$  est négatif (tableau 1). Ainsi, une diminution de  $|\psi_s(0)|^2$  entraîne une augmentation de  $\delta$ .

La figure 3 montre le déplacement des niveaux nucléaires et le déplacement du spectre d'une quantité :

$$\delta = a_{E_\gamma} - e_{E_\gamma}$$

et qui est égal à la vitesse Doppler qui provoque la résonance dans l'absorbeur. Une application importante de cet effet est la détermination des degrés d'oxydation des ions de fer dans différents composés. Le déplacement isomérique est d'autant plus grand que la densité des électrons s est faible. Celle-ci est fortement influencée par effet d'écran dû aux électrons de la couche 3d.

$\text{Fe}^{3+}$  a la configuration  $3d^5$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  :  $3d^6$  alors que le fer pur correspond à  $3d^7 4s$  la perte d'électrons sur la couche 3d entraîne une augmentation des électrons au noyau,  $\delta$  sera plus faible pour  $\text{Fe}^{3+}$ .

$$\delta_{\text{Fe}^{2+}} = 1.2 \text{ mm/s dans un composé divalent}$$

$$\delta_{\text{Fe}^{3+}} = 0.5 \text{ mm/s dans un composé trivalent}$$

A côté du déplacement isomérique lié à la taille des noyaux il existe un autre facteur qui déplace le pic d'absorption Mössbauer. C'est l'effet Doppler du second ordre qui est dû aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre dans un site donné. En effet, ceux-ci sont animés d'une vitesse v au cours d'une transition nucléaire. Le déplacement isomérique sera translaté d'une quantité supplémentaire :

$$\delta_D = - \frac{\langle v^2 \rangle}{2C}$$

En pratique, le pic d'absorption se déplacera d'une quantité liée à la température de l'essai. Plus la température de l'absorbant est basse (source à température ambiante) plus le déplacement isomérique total augmente.

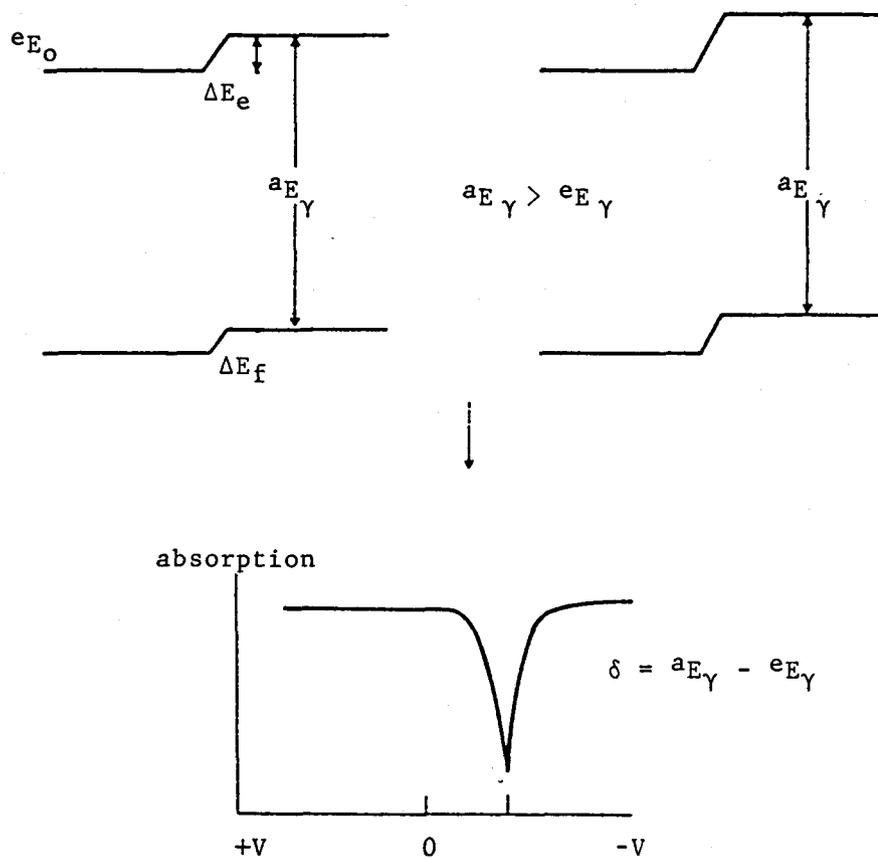


Figure 3  
Déplacement isomérique

### 3.1.2. L'effet de forme ou effet quadruplaire

Dans le cas du déplacement isomérique, on considère que le noyau est sphérique et que la densité de charge est uniforme. Dans le cas d'une symétrie non cubique, l'interaction du champ électrique et de la charge nucléaire donne naissance à une levée de dégénérescence partielle des niveaux nucléaires.

L'amplitude de l'effet quadrupolaire est proportionnelle aux composantes non diagonales du tenseur de gradient de champ électrique. Les niveaux seront séparés d'une énergie :

$$\epsilon = \frac{1}{4} e^2 qQ \left( \frac{3 m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \right) \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

où :

I est le spin nucléaire

$m_I$  le nombre quantique magnétique

$e q = V_{zz}$  la composante suivant l'axe z du tenseur gradient de champ électrique

e : charge du proton

$\eta$  : paramètre d'assymétrie =  $(V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$

Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , le niveau fondamental possède un spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$ , il est constitué de deux sous-niveaux confondus caractérisés par le nombre quantique magnétique nucléaire  $m_I = \pm \frac{1}{2}$ . Le premier niveau excité est caractérisé par un spin nucléaire  $I = \frac{3}{2}$  constitué de 4 sous-niveaux confondus caractérisés par  $m_I = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ ; l'effet quadrupolaire est donc l'énergie qui va lever la dégénérescence du niveau  $I = \frac{3}{2}$  en deux sous-niveaux :  $\pm \frac{3}{2}$  et  $\pm \frac{1}{2}$  (Fig. 4). Deux transitions seulement sont permises. Ceci se traduit par l'apparition de deux pics sur le spectre d'absorption. La différence de vitesse Doppler séparant les deux pics n'est autre que l'effet quadrupolaire  $\epsilon$  alors que le barycentre des deux pics représente le déplacement isomérique  $\delta$ .

L'effet quadrupolaire est influencé par tout ce qui modifie la symétrie locale du site où l'atome se trouve engagé.

Le gradient de champ électrique est constitué d'une part par les électrons du réseau, d'autre part par les électrons de valence. Il peut apporter d'utiles renseignements sur le remplissage des orbitales 3d et 4p, et non sur les orbitales s qui ont une symétrie sphérique.

La valeur de l'effet quadrupolaire, son signe, sa variation avec la température permettent de reconnaître la nature d'un site (tétra ou octa), de déceler des déformations de distorsions, de donner des renseignements sur les effets des défauts ou des impuretés, les effets d'anisotropie, les effets de texture...

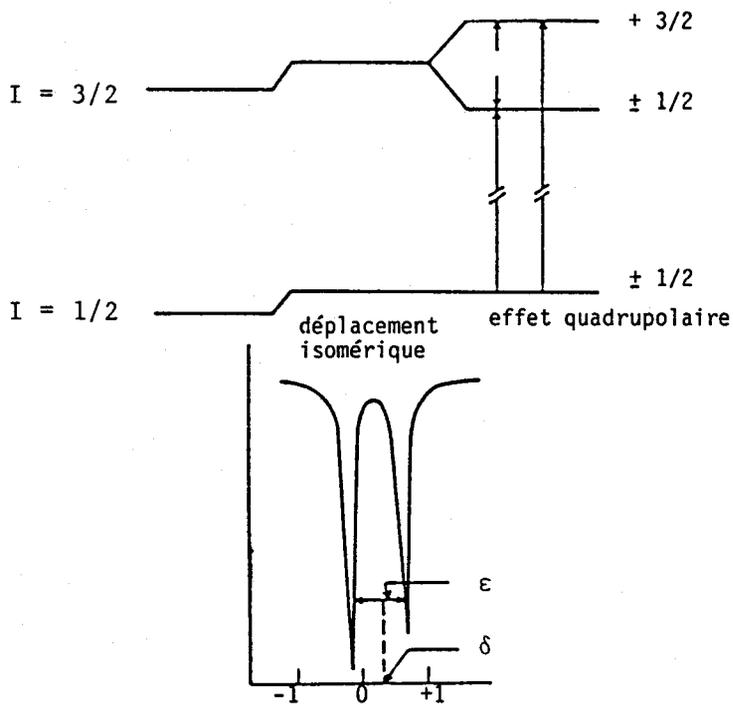


Figure 4

Effet quadrupolaire

### 3.2. Etude des interactions du type magnétique

Le noyau se trouvant dans un état de spin nucléaire  $I$  possède un moment magnétique  $\mu$  tel que :

$$\mu = g\beta_N I$$

avec  $I$  : spin nucléaire

$$\beta_N \text{ est le magnéton nucléaire } = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

$m_p$  masse du proton

$g$  le rapport gyromagnétique

Placé dans un champ magnétique  $H$ , ce moment entraîne une énergie d'interaction magnétique :

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\beta_N H I_z = -g\beta_N H m_I$$

où  $I_z$  est la composante de  $I$  sur l'axe  $Z$ .

L'influence de cette interaction sur les niveaux nucléaires est la levée complète de la dégénérescence des niveaux, et scinde chaque état de spin  $I$  en  $2I+1$  niveaux différents équidistants, séparés par une énergie égale à :

$$\Delta E_m = g \frac{e\hbar}{2mp} \cdot H$$

pour le  $^{57}\text{Fe}$ . Cette interaction entraîne la séparation des niveaux  $I = \frac{3}{2}$  en 4 sous-niveaux  $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$  et  $I = 1/2$  en 2 sous-niveaux  $-1/2, 1/2$ . La règle de sélection implique l'apparition de six transitions donc six pics. Le spectre Mössbauer d'un composé ferromagnétique sera composé d'un sextuplet symétrique (Fig.5). Il s'agit ici de l'effet du champ magnétique interne.

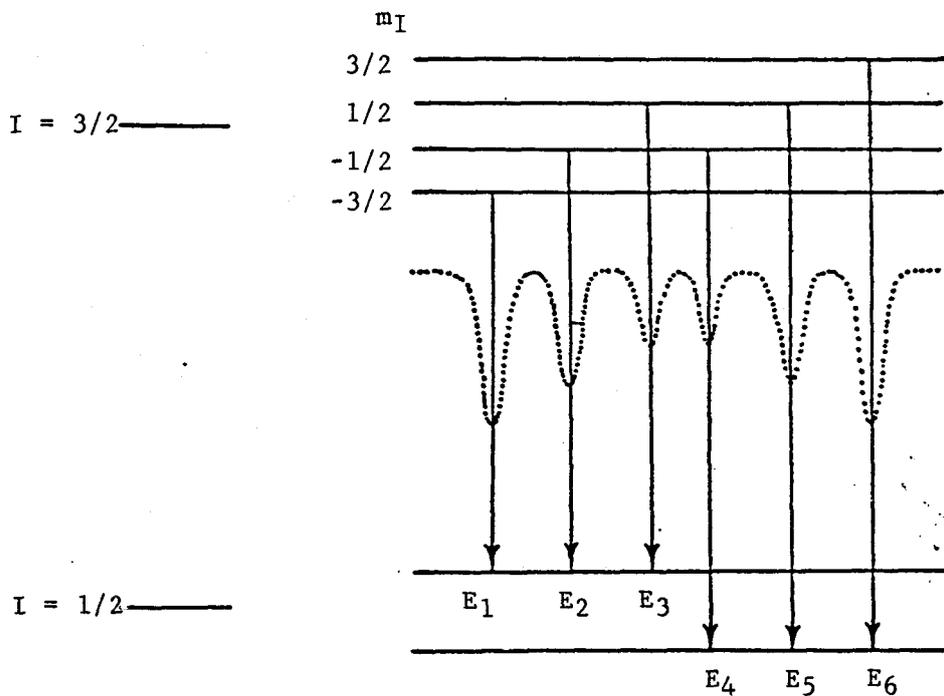


Figure 5

Levée de dégénérescence par le champ magnétique interne

En exprimant  $E_m$  dans l'état fondamental et le premier niveau excité on obtient les six énergies de transition possibles du fer rassemblées dans le tableau

$E_i$	Valeur
$E_1$	$E_0 + \delta + \frac{\beta_n H}{2} (3g_e - g_f) + \epsilon$
$E_2$	$E_0 + \delta + \frac{\beta_n H}{2} (g_e - g_f) - \epsilon$
$E_3$	$E_0 + \delta - \frac{\beta_n H}{2} (g_e + g_f) - \epsilon$
$E_4$	$E_0 + \delta + \frac{\beta_n H}{2} (g_e + g_f) - \epsilon$
$E_5$	$E_0 + \delta - \frac{\beta_n H}{2} (g_e - g_f) - \epsilon$
$E_6$	$E_0 + \delta - \frac{\beta_n H}{2} (3g_e - g_f) + \epsilon$

Pour un échantillon polycristallin, sans effet de texture les intensités des pics sont proportionnels à 3, 2, 1, 1, 2, 3. La variation d'amplitude est en relation avec l'existence d'une texture.

Les interactions magnétiques possèdent un large domaine d'application. Citons la séparation des phases magnétiques différentes, la détermination des températures de transformation magnétique, la mesure des champs internes, effet d'ordre, transformation ordre-désordre.. et texture.

L'emploi de champs externes sur des composés non magnétiques peut conduire à des modifications très intéressantes des spectres d'absorption.

### 3.3. Paramètres mesurés en Spectrométrie Mössbauer

L'atome de fer résonant est influencé par son environnement caractérisé par : sa géométrie, le nombre de proches voisins, la nature des voisins, le type des liaisons, l'existence d'un champ magnétique, la symétrie locale, la taille et la forme du noyau. Sur un spectre Mössbauer, les quantités mesurées sont :

- Le champ magnétique interne H qui est la distance en mm/s séparant les deux pics extrêmes. Il a pour expression :

$$H = 31.13(V_6 - V_1)$$

H est exprimé en Kiloærsteds et les vitesses de mm/s.

- L'effet de taille ou déplacement isomérique  $\delta$  qui est exprimé en mm/s par la formule :

$$\delta = \frac{(V_1 + V_2) + (V_6 + V_5)}{4}$$

- L'effet de forme ou effet quadrupolaire :

$$\varepsilon = \frac{1}{4} |(V_6 - V_5) - (V_2 - V_1)|$$

Les vitesses  $V_i$  sont liées aux énergies  $E_i$  par la relation :

$$E_i - eE_\gamma = \frac{V_i E_0}{c}$$

où :  $E_i$  est l'énergie correspondant à la vitesse  $V_i$

Pour le fer pur, les écarts entre les pics extrêmes, moyens et centraux sont :

10.627, 6.156 et 1.679 mm/s respectivement.

Un quatrième paramètre de grande importance est l'amplitude de l'absorption. Celle-ci dépend du facteur f. Dans beaucoup d'applications métallurgiques tels les mélanges de phases, les abondances des sites sont proportionnelles à la quantité de phases présentes.

La largeur est un paramètre utile lors du dépouillement d'un spectre complexe. En effet, la détermination d'un site n'est physiquement justifiable que si la largeur des pics est voisine de celle du fer.

#### 4 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 6, son fonctionnement est le suivant :

La source est solidaire d'un chariot qui lui transmet un mouvement vibratoire à accélération constante. Les vitesses utilisées sont entre 2 et 12 mm/s. Le chariot est commandé par un générateur de fonction qui impose une fonction  $v(t)$  de forme triangulaire, amplifiée dans l'unité de commande de puissance.

L'analyseur multicanaux fonctionne en mode multiéchelle. Le signal d'incrément d'adresse est fourni par le générateur de fonction. Le signal de comptage est obtenu par une chaîne classique spectrométrique.

Les photons sont détectés par un compteur à scintillation NAI à fenêtre mince en Beryllium. Après amplification, un analyseur monocanal sélectionne les impulsions correspondant au pic d'émission "Mössbauer" 14.4Kev et fournit les signaux de comptage. Les temps d'accumulation nécessaires pour obtenir une définition statistique satisfaisante du spectre sont souvent longs : de quelques heures à plusieurs jours.

Chaque spectre brut est obtenu en 1024 canaux de comptage et représente un enregistrement symétrique dans lequel la variation triangulaire de vitesse est  $-v$ ,  $+v$ ,  $-v$ . Un premier traitement numérique "replie" le spectre pour conserver une échelle de vitesse  $-v$ ,  $+v$ . Le spectre final comporte donc 512 points.

Les spectres sont effectués soit à température ambiante, soit à basse température : dans ce cas l'échantillon est monté dans un cryostat équipé de fenêtres transparentes aux rayonnements  $\gamma$ . Il s'agit d'un cryostat du type SMS, à double enveloppe fonctionnant à gaz perdu. Il permet d'effectuer des mesures à l'azote ou à l'hélium liquide jusqu'à une température minimale de 1.6 K.

Un étalonnage des vitesses est nécessaire avant toute mesure. Celui-ci s'effectue par référence sur une feuille mince (16  $\mu\text{m}$ ) de fer pur.

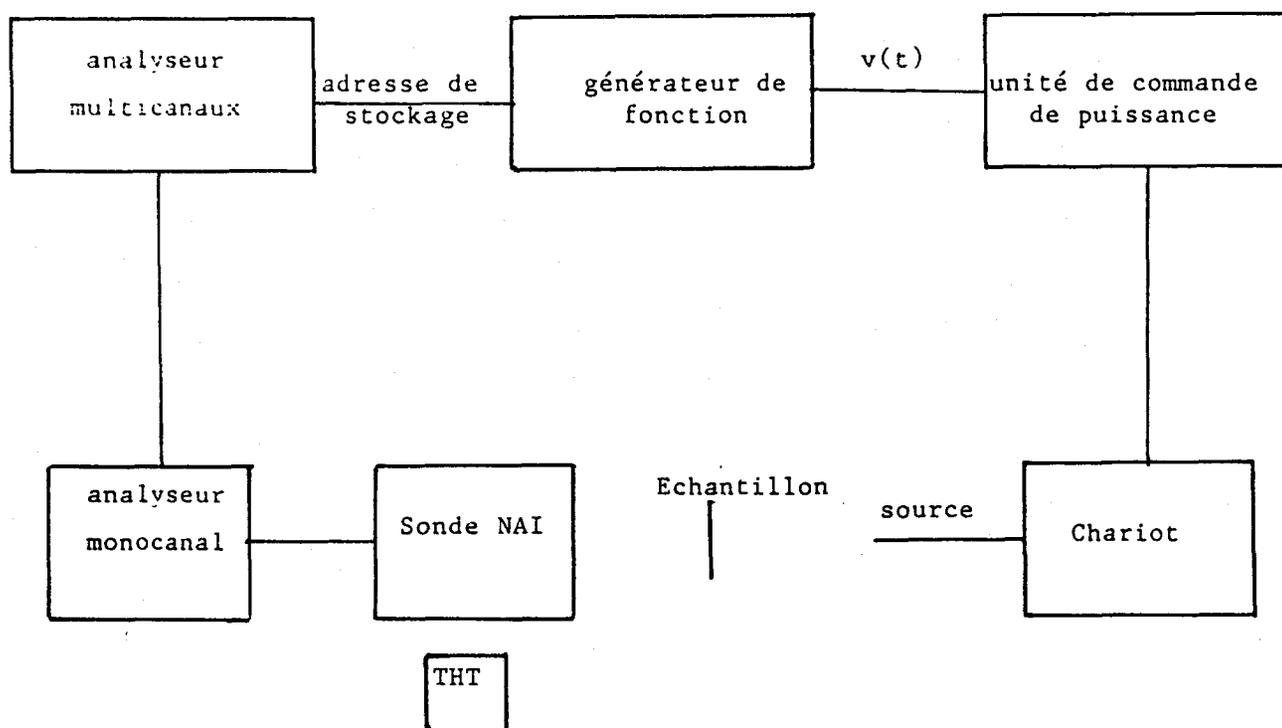


Figure 6  
Schéma de l'installation Mössbauer

#### 4.1. Traitement numérique des spectres

Chaque enregistrement étant entièrement numérique, ce type de mesure se prête particulièrement à une information poussée. Le système utilisé est schématisé sur la figure 7.

Les pré-traitements concernent :

- Le calcul du centre exact et le repli du spectre brut
- L'étalonnage en vitesse
- La déconvolution de spectres simples : le profil d'une raie élémentaire est lorentzien :

$$I(v) = \frac{I_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(v-v_c)^2}$$

avec  $I_0$  : intensité;  $v_i$  position et  $\Gamma$  largeur expérimentale de la raie  $i$ .

- Les programmes de simulations divers et de tracé.

Les traitements proprement dits effectuent une déconvolution des spectres expérimentaux en groupe de courbes de Lorentz. Ce calcul est effectué par une méthode de moindres carrés non linéaires utilisant un système de contrainte des paramètres (programme de Le Caer [5]).

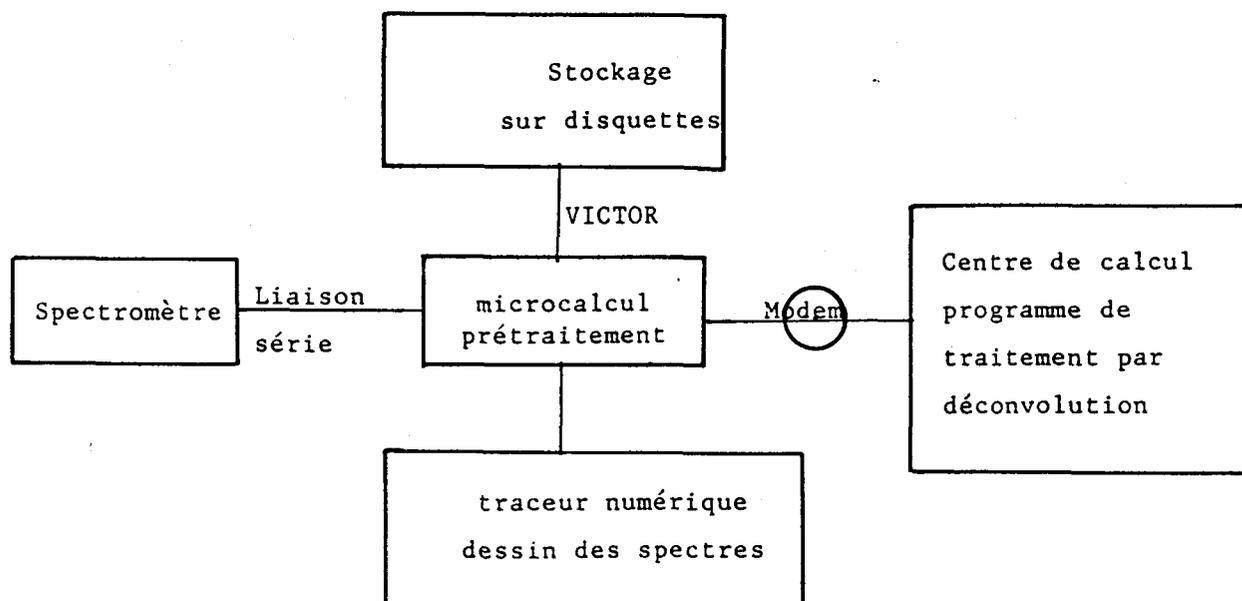


Figure 7  
Système de traitement numérique

#### 4.2. Préparation des échantillons destinés à la spectrométrie Mössbauer

Les échantillons sont réduits en poudre et répartis sur une surface plane (1 à 4 cm<sup>2</sup>), d'épaisseur voisine de 50 µm. En effet, pour obtenir un spectre de résolution suffisante, une masse voisine de 16 mg/cm<sup>2</sup> de fer est nécessaire dans chaque échantillon, ce qui correspond à la masse d'une feuille de fer pur de 1 cm<sup>2</sup> de surface et 20 µm d'épaisseur. Une petite quantité de nitrure de bore (une quinzaine de mg) est mélangée au produit. Il permet d'étaler la poudre uniformément sur toute la surface; étant transparent aux rayons Gamma, il n'intervient pas dans le spectre.

Il est important d'obtenir une répartition homogène de l'épaisseur sur toute la surface de l'échantillon. L'existence de vides entre les grains de poudre entraînerait une augmentation du bruit de fond, ce qui diminue la résolution du spectre : le nombre d'impulsions arrivant à l'électronique de comptage pendant le temps mort de l'appareil devient trop grand.

Dans le cas des composés intermétalliques fer-zinc étudiés les temps de comptage sont en général longs (de l'ordre de 24 h) car la quantité de fer contenue dans les échantillons est faible.

## 5 - EFFET MOSSBAUER A BASSE TEMPERATURE

Il est intéressant d'étudier les spectres Mössbauer à basse température puisque le facteur  $f$  est plus important. De nombreuses informations peuvent être obtenues en étudiant la variation des paramètres hyperfins : déplacement isomérique, effet quadrupolaire, largeur des raies et facteur  $f$ . Le facteur  $f$  étant relié au déplacement quadratique moyen des atomes, sa détermination fournit des renseignements sur les propriétés dynamiques du réseau et permet d'estimer la température de Debye. La détermination expérimentale de  $f$  est toutefois délicate. Des renseignements comparables peuvent être obtenus en étudiant la modification des spectres en fonction de la température, due à la variation de l'effet Doppler du second ordre.

Dans le cas des composés fer-zinc, les propriétés dynamiques sont susceptibles d'être affectées par l'anisotropie du déplacement quadratique et sont caractérisées par la "faiblesse" de la liaison fer-zinc.

### Effet Doppler du second ordre

Au cours d'une transition nucléaire, un atome oscille dans le réseau avec une vitesse  $v$  autour du site cristallographique. L'énergie de transition sera modifiée d'une quantité égale à  $-\frac{1}{2} \langle \frac{v^2}{c} \rangle$ , induite par l'effet Doppler du second ordre où  $\langle v^2 \rangle$  est le déplacement quadratique moyen et  $c$  la célérité de la lumière. Ceci se traduira par un déplacement en vitesses du spectre Mössbauer; le déplacement isomérique s'écrira alors :

$$\delta(T) = \delta_0 + \frac{1}{2} \left\langle \frac{v_{st}^2(T)}{c} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \frac{v_0^2(T)}{c} \right\rangle \quad (1)$$

où  $\delta_0$  est le déplacement isomérique de l'absorbant étudié par rapport à un standard (fer pur).

$v_{st}$  et  $v_0$  sont les vitesses des atomes résonants dans le standard et l'absorbant

La formule (1) montre qu'une mesure expérimentale ne donne pas exactement la valeur du déplacement isomérique. Il y a un terme supplémentaire qui est dû à l'effet Doppler du second ordre qui n'est pas nul même à 0 K.

### Modèle de Debye

Dans le modèle de Debye  $\langle v^2(T) \rangle$  s'écrit :

$$\langle v^2(T) \rangle = \frac{9k_B\theta_D}{8M} + \frac{9k_B\theta_D}{M} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x)-1} \quad (2)$$

$\theta_0$  est la température de Debye

$k_B$  la constante de Boltzman

$M$  la masse de l'atome

On peut écrire  $\delta(T)$  sous la forme suivante:

$$\delta(T) = \delta(0) - \frac{9k_B\theta_D}{16MC} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x)-1}$$

$$\text{avec } \delta(0) = \delta_0 - \frac{9k_B\theta_D}{18MC}$$

### Modèle d'Einstein

Dans ce modèle :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k\theta_E}{m} \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T}} \right|$$

$$\text{d'où : } \delta(T) = \delta(0) - \frac{3k_B\theta_E}{2mc(e^{\theta_E/T}-1)}$$

$$\text{avec : } \delta(0) = \delta_0 - \frac{3k\theta_E}{4mc}$$

Courbes  $|\delta(T) - \delta(0)|$  en fonction de T

L'effet Doppler du second ordre peut être utilisé pour déterminer les températures de Debye  $\theta_D$  ou d'Einstein  $\theta_E$ , en effectuant des mesures des déplacements isomériques à différentes températures.

Dans notre cas, nous avons utilisé le modèle de Debye pour étudier les propriétés vibratoires des atomes de fer dans différents sites. La figure 8 montre la variation  $\delta(T) - \delta(0)$  en fonction de la température pour  $\theta_D$  allant de 100 à 1000 K. Un programme de tracé a été réalisé utilisant la méthode des rectangles pour le calcul de l'intégrale.

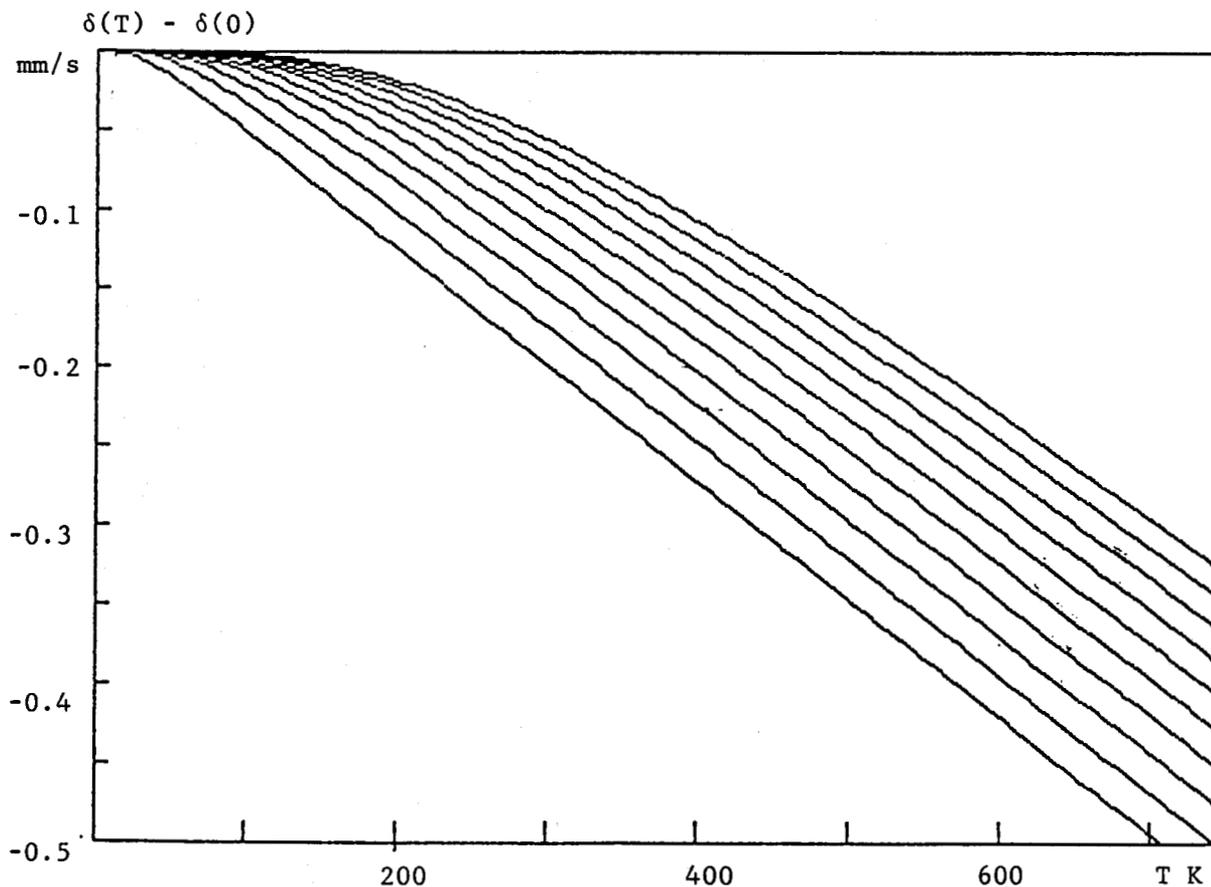


Figure 8  
Variations de  $\delta(T) - \delta(0)$  en fonction de la température  
pour  $\theta_D$  allant de 100 à 1000 K

BIBLIOGRAPHIE ANNEXE I

- |1| J. FOCT et G. LE CAER.  
Application de la Spectrométrie Mössbauer à la métallurgie (1976).
- |2| C. JANOT  
L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et  
la métallurgie physique. Editions Masson (1972).
- |3| L. MAY  
An introduction to Mössbauer Spectroscopy. Adam Hilger, London. (1971).
- |4| T.C. GIBBS  
Principles of Mössbauer Spectroscopy (1975).
- |5| G. LE CAER  
Thèse d'Etat Nancy (1974).

ANNEXE II

DIFFRACTION DES RAYONS X

Les ouvrages consultés dans cette partie sont essentiellement A. Guinier [1] et B.D. Cullity [2].

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS comportant un goniomètre et une chambre Debye Scherrer de diamètre 11.4 cm.

Le rayonnement utilisé est celui du cobalt, travaillant sous 40 KV et de longueur d'onde  $\lambda_{K_{\alpha M}} = 1.790206 \text{ \AA}$ , la raie  $K_{\beta}$  étant éliminée par un filtre de fer.

Le rayonnement diffracté est mesuré à l'aide d'un compteur à scintillations (NAI). Un logiciel "DACO-MP" connecté à un terminal graphique effectue le comptage et gère la commande angulaire du goniomètre.

Les enregistrements sont effectués en balayage continu de l'angle  $2\theta$ , ils fournissent directement :

- La valeur des distances interatomiques  $d$  en  $\text{Å}$  calculée à partir de  $\lambda_{K_{\alpha M}}$  et de la position  $2\theta$  de la raie de diffraction. L'algorithme de recherche des pics utilise des paramètres fixés par l'opérateur et dépendant surtout de la largeur moyenne des pics et de leur intensité

- Le taux de comptage mesuré au maximum d'une raie

- le rapport  $I/I_0$  intensité normalisée établie à la fin de l'enregistrement

Les phases à structures complexes présentent un très grand nombre de pics. Pour tenir compte de la totalité de ces pics dans le calcul du paramètre, l'introduction d'une formule de correction est nécessaire.

## 1 - CALCUL DE PARAMETRES ET CORRECTIONS

La loi de Bragg montre que la détermination de  $d$  est d'autant plus précise que  $\theta$  est proche de  $90^\circ$  puisque :

$$\frac{dd}{d} = \frac{da}{a} = -\cotg\theta d\theta$$

dans le cas d'un cubique.

Le principe de correction consiste à tracer les différentes valeurs de  $a$  obtenues avec chaque raie de diffraction, donc plusieurs valeurs de  $\theta$ , en fonction d'une variable reliée à  $a$  de façon linéaire où  $\frac{\Delta a}{a}$  est minimum.

Cas du goniomètre

La fonction utilisée est  $F_G = \cos^2 \theta / \sin \theta$ , la courbe  $a = f(\cos^2 \theta / \sin \theta)$  est linéaire, l'interpolation de la droite obtenue à  $\theta = 90^\circ$  donne la valeur du paramètre ajusté.

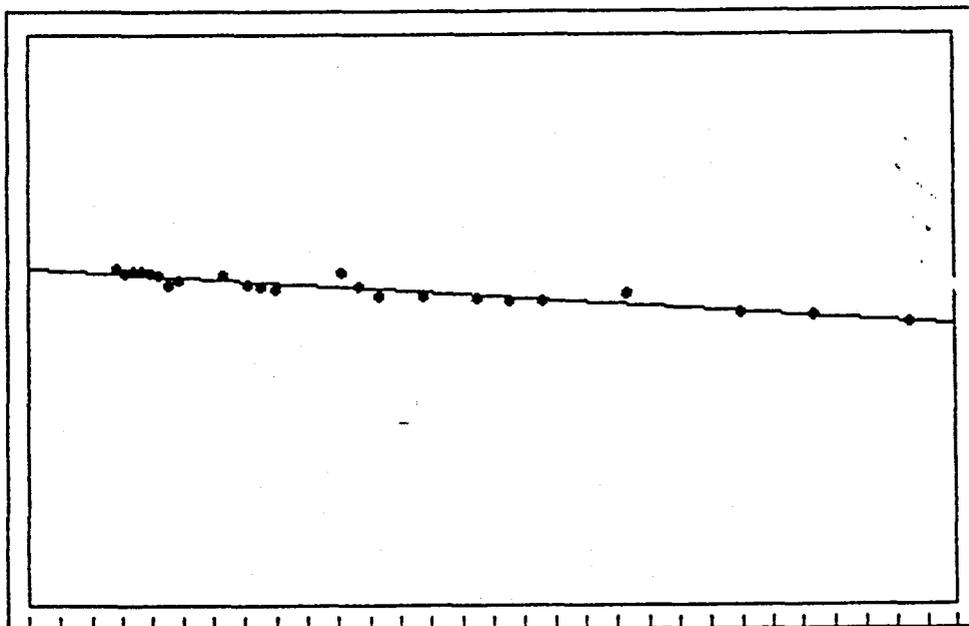
Le terme  $\cos^2 \theta$  introduit l'erreur instrumentale (surtout le décalage du plan de l'échantillon) et le terme  $1/\sin \theta$  est directement lié à la relation de Bragg.

Cas de la chambre Debye-Scherrer

La fonction d'extrapolation est  $F_D = \cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta$  (fonction de NELSON RILEY), le deuxième terme traduit la déviation de l'échantillon de son axe de rotation.

Un programme permettant d'effectuer les ajustements  $a$  a été systématiquement utilisé.

La courbe (fig.1) montre un exemple du calcul, effectué sur un alliage Fer-Zinc de structure Gamma contenant 68.5 % at. Zn.



LE PARAMETRE AJUSTE = 8.977732

Figure 1  
Variation de  $a$  en fonction de  $F_G$

## 2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

a) Dans le cas de l'étude d'échantillons massifs par la méthode du goniomètre, il existe plusieurs sources d'erreurs qu'il faut éviter en opérant comme suit :

- L'ensemble de la surface active de l'échantillon devrait se trouver sur le cercle de focalisation (comprenant le canon à électrons, l'échantillon et le compteur) pour que le rayonnement soit entièrement focalisé sur le détecteur. La limitation de la surface irradiée de l'échantillon minimise l'erreur commise en utilisant des échantillons plans.

- L'épaisseur de l'échantillon doit être la plus faible possible afin de minimiser l'absorption du rayonnement incident et l'erreur de planéité par rapport au plan de référence du goniomètre.

Toutefois, l'utilisation d'échantillons fins déposés sur un substrat de nature différente, fait apparaître sur le diffractogramme des raies supplémentaires appartenant au substrat. En effet, le calcul de la pénétration des rayons X dans la matière, par la formule de Lambert :  $I = I_0 \exp(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \bar{\rho} \cdot x)$ , en considérant que le rayonnement est atténué 10 fois :  $I/I_0 = 0,1$ , pour un alliage Fer-Zinc contenant 70 % de Zinc, a donné une valeur de la profondeur de pénétration =  $19.7 \pm 3 \mu\text{m}$ . Les coefficients d'absorption massique pour le fer et le zinc sont peu différents :

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{\text{Zn}}}{\rho_{\text{Zn}}} &= 88.71 \text{ cm}^2/\text{mg} & \frac{\mu_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}}} &= 56.25 \text{ cm}^2/\text{mg} & |3| \\ \rho_{\text{Zn}} &= 7.13 \text{ mg/cm}^3 & \rho_{\text{Fe}} &= 7.87 \text{ mg/cm}^3 \end{aligned}$$

b) Afin d'éviter les difficultés citées en a) nous avons souvent utilisé des échantillons réduits en poudre très fine. Ceci permet également d'éviter les phénomènes de textures liés à l'emploi d'échantillons bruts massifs.

Dans le cas de l'utilisation de la chambre Debye Scherrer, nous avons travaillé avec des échantillons en poudre contenus dans des tubes de Lindemann de  $\phi=0.5 \text{ mm}$ .

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE II

|1| A. GUINIER

Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, 2ème édition, (1986).

|2| B.D. CULLITY

Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, Addison Wesley (1978).

|3| J. SMITHELLS

Metal reference book, 5ème édition, Butterworths, London (1976).

ANNEXE III

MICROSONDE ELECTRONIQUE

Les ouvrages que nous avons consultés dans cette annexe sont : J. Ruste [1], F. Maurice [2], M. Bretez [3].

La microanalyse quantitative d'un élément A dans un composé AB est basée sur l'émission de rayons X résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière caractéristique de l'élément A. La comparaison de l'intensité de ce rayonnement avec celle mesurée sur un témoin de A pur donne en première approximation le titre massique en élément A.

Différents calculs de correction doivent être exécutés pour tenir compte des effets secondaires et obtenir le titre massique réel.

Le faible diamètre du faisceau électronique ( $< 1 \mu\text{m}$ ) permet d'effectuer une analyse dans un microvolume de quelques microns-cube.

## 1 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

La figure 1 montre un schéma simplifié du dispositif expérimental d'une microsonde équipée d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde. Un faisceau électronique, de tension d'accélération de quelques dizaines de KV issu d'un canon à électrons de type triode est focalisé sur l'échantillon sur un diamètre  $< 1 \mu\text{m}$  par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Ces électrons vont interagir avec les atomes de la cible et engendrer plusieurs rayonnements : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, photons X. Ces derniers sont composés de nombreuses raies résultant des transitions électroniques sur les différentes sous-couches de l'atome. Les R.X. sont réfléchis sur un cristal analyseur, réglé sur une position angulaire donnée qui permet de sélectionner une seule raie par réflexion sélective selon la loi de Bragg.

Un détecteur à flux proportionnel permet d'effectuer un comptage des photons caractéristiques.

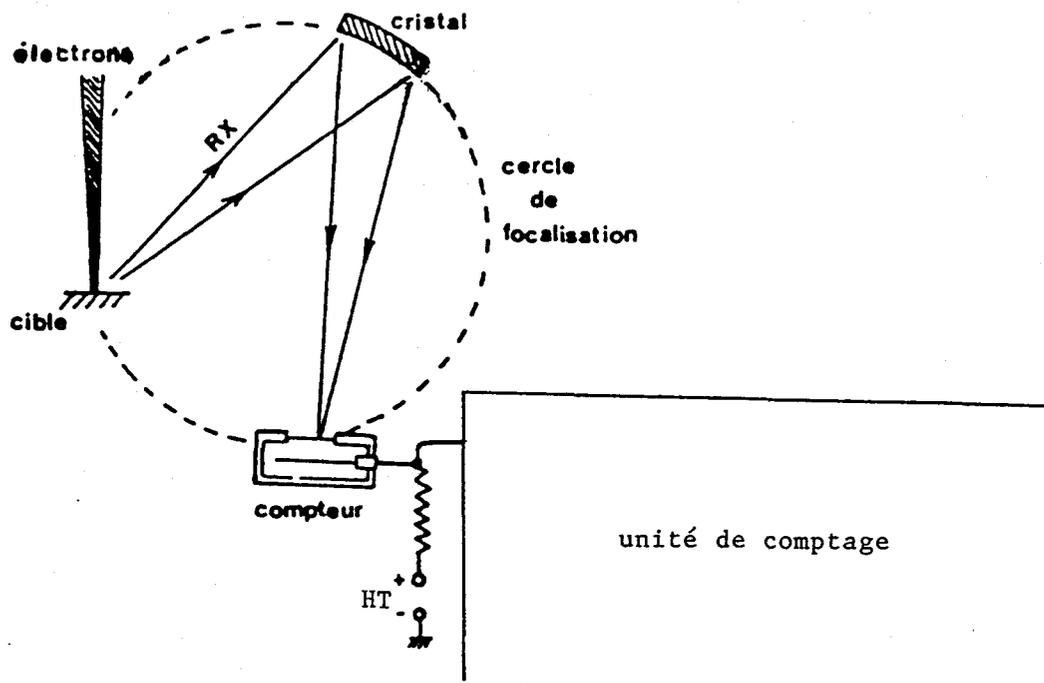


Figure 1

## 2 - CONDITIONS D'ANALYSE

### - type de cristal

Différents cristaux analyseur existent, chacun adapté à un certain nombre d'éléments. Il est préférable d'utiliser des cristaux dont le spectre est assez simple pour éviter la superposition de réflexions gênantes. Les raies doivent être intenses et bien séparées.

Dans le cas de l'analyse du fer et du zinc, on utilise un cristal de LiF. En effet la raie  $K_{\alpha}$  du Zn est intense et bien séparée comme le montre la courbe (fig.2) qui représente l'intensité des raies émises par un échantillon d'alliage fer-zinc de phase ( $\delta$ ) en fonction de la position du spectromètre.



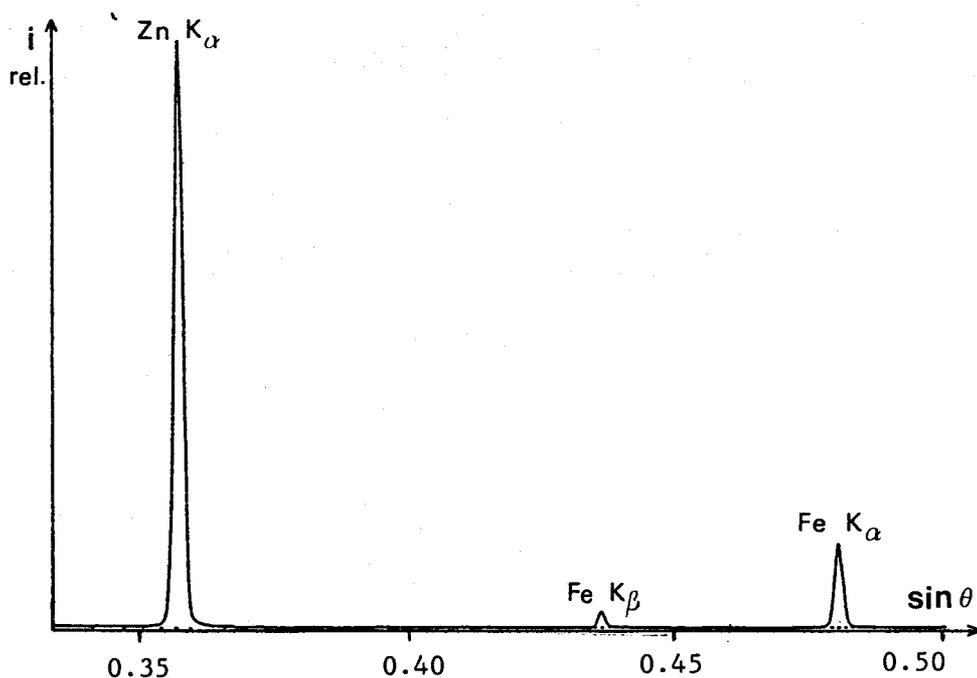


Figure 2  
Spectre de LiF

### 3 - CORRECTIONS

Le rapport des intensités des rayons X émis par l'élément et le témoin donne une analyse qualitative uniquement. L'analyse quantitative est obtenue en effectuant un certain nombre de corrections qui tiennent compte de différents phénomènes physiques.

La méthode employée consiste à séparer ces divers phénomènes et à les traiter séparément. Cette méthode est appelée ZAF :

Z : Correction de numéro atomique : diffusion électronique

A : Correction d'absorption : absorption de rayons X

F : Correction de fluorescence.

La formule générale est :

$$\frac{I_x \text{ ech} - B F_{\text{ech}}}{I_x \text{ tem} - B F_{\text{tem}}} = \frac{C_N^{\text{ech}}}{C_N^{\text{tem}}} \cdot \frac{|Z|_{\text{ech}}}{|Z|_{\text{tem}}} \cdot \frac{(1+F)_{\text{ech}}}{(1+F)_{\text{tem}}} \cdot \frac{A_{\text{ech}}}{A_{\text{tem}}}$$

intensité-bruit de fond	concent. massique	numéro atomique	terme de fluorescence	terme d'absorption
----------------------------	----------------------	--------------------	--------------------------	-----------------------



Les termes du numéro atomique dépendent des compositions propres du témoin et de l'échantillon. Il est important pour les éléments lourds.

Nous allons détailler les termes d'absorption et de fluorescence.

### 3.1. Phénomène de fluorescence

Si l'énergie du photon X émis est suffisante, il pourra ioniser les atomes de la matière traversée. Ceci entraîne une émission de rayons X secondaires qui se superposera à l'émission des R.X primaire créée par les électrons. Ce phénomène est d'autant plus important que les atomes constituant la matière sont légers.

Dans le cas du fer et du zinc ce phénomène est faible et l'erreur est négligeable.

### 3.2. Le phénomène d'absorption

Les rayons X émis peuvent être à leur tour absorbés par les atomes de la matière qu'ils traversent. L'intensité du rayon émergent à la surface varie suivant :

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \text{ (Loi de Lambert)}$$

$I_0$  : intensité du faisceau incident

$x$  : épaisseur traversée

$\mu$  : coefficient d'absorption linéaire de la matière

On utilise en général le coefficient d'absorption massique  $\mu/\rho$  où  $\rho$  est la masse volumique du matériau qui dépend du nombre atomique  $Z$ . La figure 3 montre la variation de  $\mu/\rho$  pour la raie  $K\alpha_1$  du fer en fonction de  $Z$ . La courbe montre que les coefficients d'absorption du fer et du zinc ne sont pas très différents, ce qui signifie que ce phénomène n'intervient pas beaucoup lorsque on analyse un alliage fer-zinc avec la raie  $K\alpha_1$  du fer.

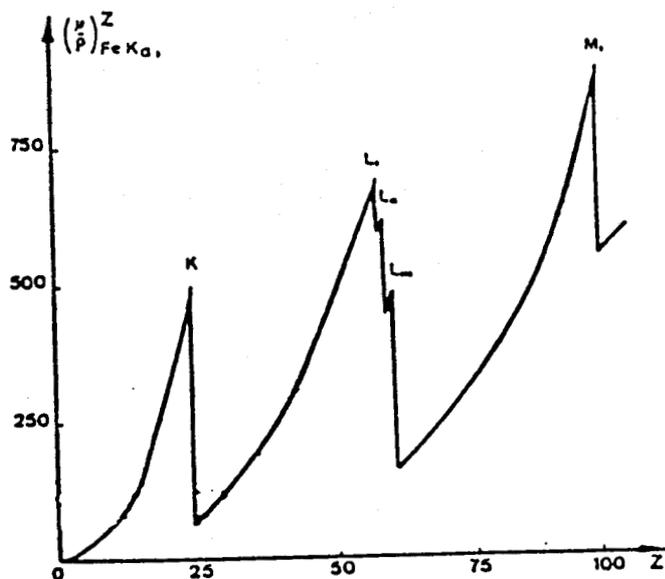


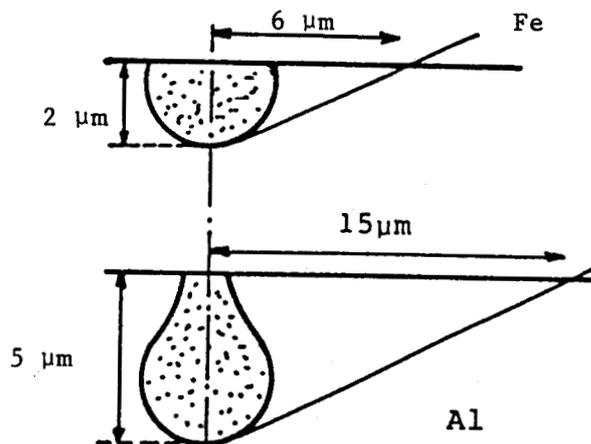
Figure 3

Variation du coefficient d'absorption de la raie  $K_{\alpha 1}$  du fer ( $cm^2/g$ ) avec le nombre atomique de l'absorbant

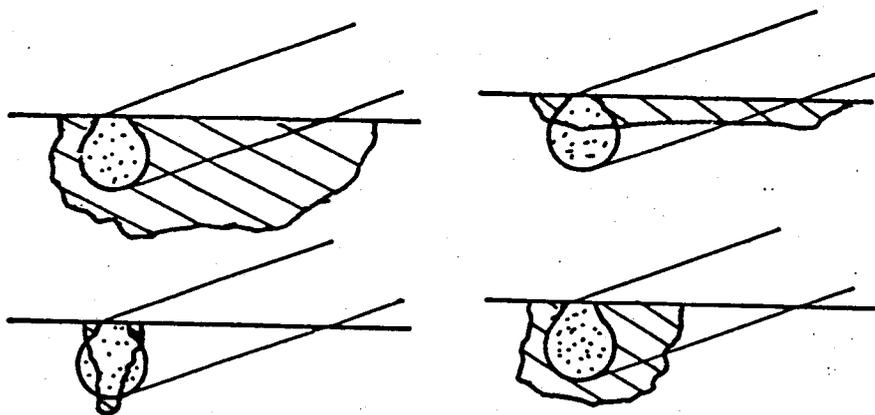
#### 4 - DIFFICULTIES

Des difficultés peuvent survenir lors de l'analyse, citons :

- diffusion des électrons dans la matière : celle-ci entraîne un élargissement du diamètre du volume excité qui peut atteindre  $3 \mu$  et plus pour les éléments légers ce qui diminue la précision de la mesure.



- angle d'émergence des rayons X : plus l'angle est petit et plus la partie à analyser doit être homogène, dans le cas contraire, c'est-à-dire en présence de précipités, l'analyse sera d'autant plus précise que l'angle d'émergence est grand.



erreur engendrée par la présence de précipités

- l'existence d'hétérogénéités ou de porosités sont des sources d'erreurs supplémentaires. Le volume intégré ne comportant pas une masse homogène, le nombre d'ionisation calculé sera plus faible qu'il ne l'est réellement.

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE III

|1| J. RUSTE

L'analyseur à sonde électronique de Castaing, Ecole des Mines de Nancy, 1972.

|2| F. MAURICE, L. MENY et R. TIXIER

Microanalyse et microscopie électronique à balayage. Editions de Physique 1978.

|3| M. BRETEZ

Thèse Université de Lille, 1986.



**C O N C L U S I O N**

Le diagramme métastable observé par électrodéposition diffère sensiblement du diagramme d'équilibre :

D'une part, la phase  $\alpha$  est beaucoup plus étendue puisque nous avons pu obtenir des alliages Fe-Zn homogènes contenant jusqu'à 17 % Zn. Ce résultat pose toutefois un problème. En effet, le calcul du diagramme Fe-Zn stable effectué dans l'hypothèse de la non existence des composés intermétalliques fait apparaître naturellement un domaine  $\alpha$  plus étendu, mais la phase  $\alpha$  subit, à basse température une démixtion. Or les compositions observées se situent toujours à l'intérieur de la courbe spinodale.

D'autre part, le diagramme métastable ne fait apparaître qu'une phase intermétallique :  $\varphi$  dont la teneur en zinc est comprise entre 85 et 92 at. %. Bien que ce domaine de composition corresponde à celui de  $\delta$ , le spectre de diffraction des rayons X est différent. La phase  $\varphi$  mal cristallisée s'indexe dans un système cubique et non dans un système hexagonal comme  $\delta$ .

La spectrométrie Mössbauer montre que la phase  $\varphi$  présente deux environnements pour le fer; l'un d'eux se retrouve également dans  $\Gamma_1$  et dans  $\delta$ . Ce résultat est confirmé par le fait que la température de Debye correspondant à cet environnement (550 K) est identique pour les 3 phases.

Les traitements de recuit ont permis de suivre les différentes étapes du retour à l'équilibre de la phase  $\varphi$ .

Notre travail a été essentiellement consacré à la comparaison des propriétés structurales des phases électrodéposées du diagramme métastable Fe-Zn avec celles des phases stables du diagramme d'équilibre.

Si la structure des composés intermétalliques  $\Gamma$  et  $\zeta$  est bien connue, celle des phases  $\Gamma_1$  et  $\delta$  l'est, en revanche beaucoup moins, en raison de la complexité des mailles et de la difficulté d'en obtenir des monocristaux. La spectrométrie Mössbauer nous a permis d'obtenir des renseignements supplémentaires.

Bien que toutes les raies de diffraction des rayons X de  $\Gamma$  se retrouvent dans  $\Gamma_1$  et que cette dernière phase puisse s'indexer dans une maille de paramètre double, nous avons montré que la structure de  $\Gamma_1$  ne peut pas être considérée comme une structure ordonnée de  $\Gamma$ .

Nous avons caractérisé, au moyen de critères cristallographiques et Mössbauer les trois environnements possibles du fer dans la phase  $\Gamma$ . La phase  $\Gamma_1$  présente également trois environnements différents, dont l'un se retrouve dans  $\Gamma$ , il n'a cependant pas été possible de les caractériser plus précisément en l'absence de données cristallographiques.

La structure cristallographique de la phase  $\delta$ , hexagonale avec 555 atomes par maille n'est pas connue avec précision. Nous avons seulement pu mettre en évidence deux environnements différents pour le fer dans cette phase.

La phase  $\zeta$  (=  $\text{FeZn}_{13}$ ) est monoclinique, le motif principal étant constitué d'icosaèdres. Nous avons précisé la position de l'atome de fer qui occupe le centre de l'icosaèdre, la spectrométrie Mössbauer montrant sans ambiguïté l'existence d'un seul environnement pour le fer dans  $\zeta$ .