

50376
1989
207

50376
1989
207

THESE

présentée à

L' UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour l'obtention d'un

DOCTORAT

Spécialité : Science des Matériaux

par

Catherine CORDIER-ROBERT

**INFLUENCE DES ELEMENTS SUBSTITUTIONNELS
SUR LES DISTRIBUTIONS D'INTERSTITIELS ET LA
PRECIPITATION DE NITRURES DANS LES
SOLUTIONS SOLIDES ET LES COMPOSES DU FER ET
DE L'AZOTE**



Soutenue le 13 Janvier 1989 devant la commission d'examen:

Président:	M. J. PHILIBERT	Professeur à l'Université de Paris XI
Directeur de thèse	M. J. FOCT	Professeur à l'U.S.T.L.F.A.
Rapporteurs:	M. A. HENDRY	Professeur, University of Strathclyde, Glasgow, UK
	M. P. ROCHEGUDE	Professeur à l'IDN, Lille
Examineurs:	M. G. LE CAER	Directeur de Recherches, CNRS, Ecole des Mines de Nancy
	M. R. LEVEQUE	Ingénieur, U.N.I.R.E.C, Firminy

A mes parents

A ma famille, à ma belle-famille

A tous mes amis

A Patrick, mon mari

REMERCIEMENTS

Le travail a été effectué au laboratoire de Métallurgie Physique de Lille I sous la direction de Monsieur le Professeur Jacques FOCT et de Monsieur le Professeur Patrice ROCHEGUDE.

Que Monsieur le Professeur PHILIBERT, de l'Université de Paris XI, trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse.

Je prie Monsieur A. HENDRY Professeur à l'Université de Strathclyde, Glasgow (U.K.), d'accepter ma reconnaissance pour l'aide qu'il m'a fournie en Microscopie Electronique en Transmission, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de se joindre au jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur ROCHEGUDE qui a codirigé mon travail de recherche, m'a fait bénéficier de son expérience et a accepté d'être rapporteur du travail.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur J. FOCT, Directeur du laboratoire pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de mes travaux, pour ses conseils et son aide et pour le soutien qu'il m'a toujours accordé.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur G. LE CAER, Directeur de recherche au C.N.R.S., qui a bien voulu être présent à ce jury de thèse.

Que Monsieur R. LEVEQUE, U.N.I.R.E.C., soit remercié de bien avoir voulu participer à l'exposé de ce travail.

Je remercie Monsieur R. TAILLARD et Madame N. DOUKHAN Maîtres de conférence à l'Université de LILLE I, qui n'ont pas été avares de leur temps et m'ont initiée à la Microscopie Electronique en Transmission.

J'ai trouvé une aide efficace auprès de Monsieur J.Y. DAUPHIN, Maître de conférence à l'Université de Lille I, qui a toujours donné des conseils judicieux pour tous les problèmes techniques.

Enfin rien dans cette étude n'est le fruit d'un travail solitaire. Devant les omissions que je commets, je prie ceux qui méritent ma reconnaissance sans les citer de m'excuser.

INTRODUCTION

L'azote qui constitue 80% de l'air a tendance à se dissoudre, en petite quantité, dans les aciers au cours de leur élaboration. Il y a alors formation de petits nitrures qui généralement nuisent aux propriétés mécaniques des aciers peu alliés. L'azote a donc plutôt mauvaise réputation auprès des métallurgistes. Dans des aciers fortement alliés, en revanche, l'azote en forte quantité améliore les alliages considérablement tant à froid qu'à chaud et augmente la résistance à la corrosion. Lorsque l'on sait que les aciers inoxydables sont le plus souvent à base de nickel, chrome ou molybdène, éléments rares et chers, on comprend l'intérêt de l'azote qui est susceptible de les remplacer en partie.

L'azote ne coûte rien, mais il n'est pas facile de l'introduire en grandes quantités dans les aciers, une nouvelle sidérurgie des aciers à l'azote doit donc se mettre en place.

Pour développer une métallurgie à l'azote visant à élaborer des produits ayant des propriétés mécaniques et de corrosion bien déterminées, une meilleure connaissance fondamentale de ces alliages, notamment de leur structure, est nécessaire. C'est à cette meilleure connaissance que ce mémoire cherche à contribuer en donnant des informations précises sur les arrangements des atomes substitutionnels et interstitiels dans les réarrangements et mises en ordre des atomes "azote" lors du vieillissement des phases métastables telles que la martensite et les phases hexagonales epsilon.

Dans le présent travail nous avons étudié la distribution des atomes d'azote dans les nitrures et les solutions solides les plus couramment rencontrés, γ , γ' , α' , α'' et ϵ , dans le cas le plus simple qui est le binaire Fe-N ou, en se rapprochant des alliages industriels, dans des ternaires Fe-X-N où X représente Ni, Co, Mn, Sn, Pt et Pd. Pour l'essentiel, les résultats s'appuient sur la spectrométrie Mössbauer et la diffraction des rayons X. Dans certains cas une confirmation ou un complément a pu être obtenu par Microscopie Electronique en Transmission.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Nous étudions les transformations de phase des composés définis du système Fer-Azote tels que γ , α' , α'' , γ' et ϵ . Nous allons donc faire quelques rappels sur la structure de ces phases et sur leurs transformations. Nous analyserons également leur parenté cristallographique.

I.1.) STRUCTURE DES NITRURES DE FER.

Le diagramme fer-azote est établi en présence d'une phase gazeuse $\text{NH}_3\text{-H}_2$. A l'air les alliages fer-azote sont métastables. Comme nous le montre la figure I.1 [1,2], le diagramme fer-azote a quelques caractéristiques qui le différencient du diagramme fer-carbone.

Le fer et l'azote forment trois types de nitrures: de structure tétragonale centrée, Fe_3N , de type cubique à face centrée, Fe_4N , et de type hexagonal, $\text{Fe}_3\text{N-Fe}_2\text{N}$.

$\text{Fe}_4\text{N}_\gamma$ est métastable sous vide à chaud ($T \geq 300^\circ\text{C}$) et donne du fer et de l'azote et $\text{Fe}_3\text{N}\alpha''$ se décompose en fer α et en $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$.

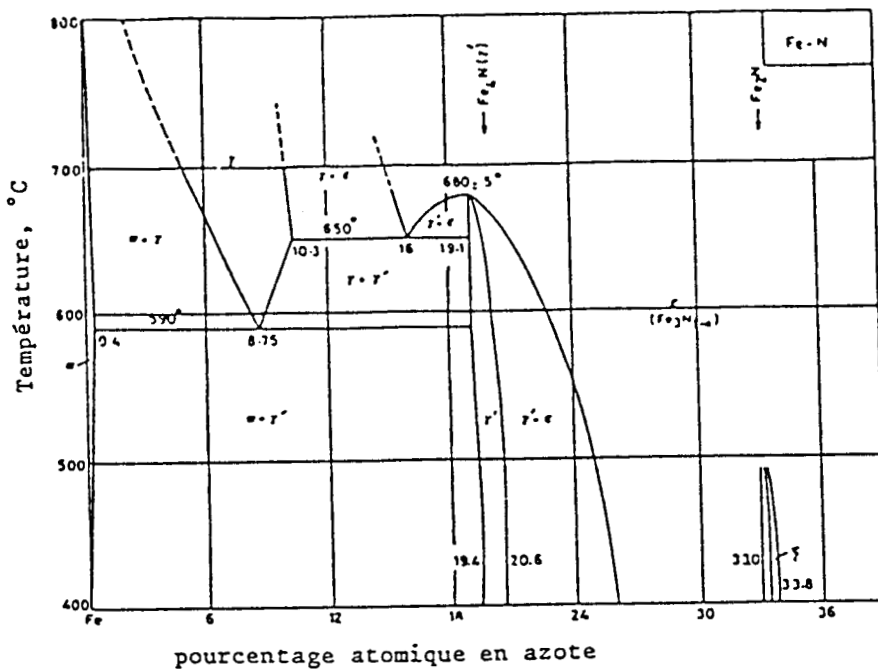
La solubilité de N dans le fer dépend de la nature de la phase considérée et le calcul des relations thermodynamiques a été effectué par Kubashevski et Catterall [3] et par Hiller et Jarl [4] plus récemment. L'équilibre entre N_2 gazeux et la ferrite cc entre 973 et 1173K (α_{fer}) et entre 1665 et 1809K (δ_{fer}) mesuré expérimentalement par [5 à 8] est en accord avec les modèles thermodynamiques. Pour la réaction $1/2\text{N}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{N}_{\alpha, \delta(\text{fer})}$ la solubilité est fournie par:

$$\log(\text{at\% N}) = -1700 \cdot T^{-1} - 0.30 \cdot (300 - 1.809\text{K}) \quad (1) \quad [9].$$

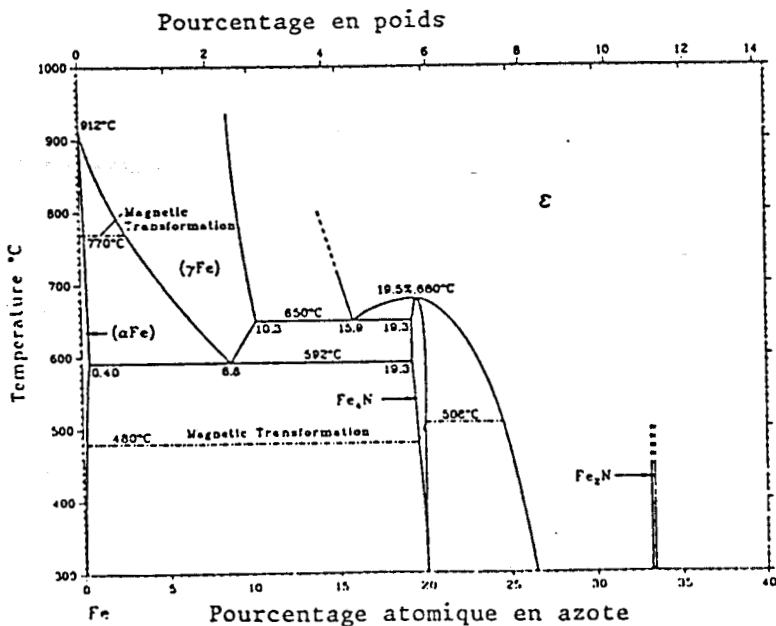
La solubilité de l'azote dans $\gamma(\text{fer})$ à l'équilibre avec N_2 sous 1 bar a été mesurée par de nombreux auteurs [6,7,8,10,11]. Il y a quelques différences entre les résultats obtenus suivant les auteurs. D'après [9] pour $1/2 (\text{N}_2) \rightarrow (\text{N})_\gamma$ on a:

$$\log(\text{at\% N}) = 155 \cdot T^{-1} - 1.1 \quad (2).$$

Bien que cette réaction semble satisfaisante entre 863 et 1323K, les solubilités de l'azote à l'équilibre, sous une pression de N_2 de 1 bar sont un peu plus grandes que celles observées à 1323 et 1665K [9].

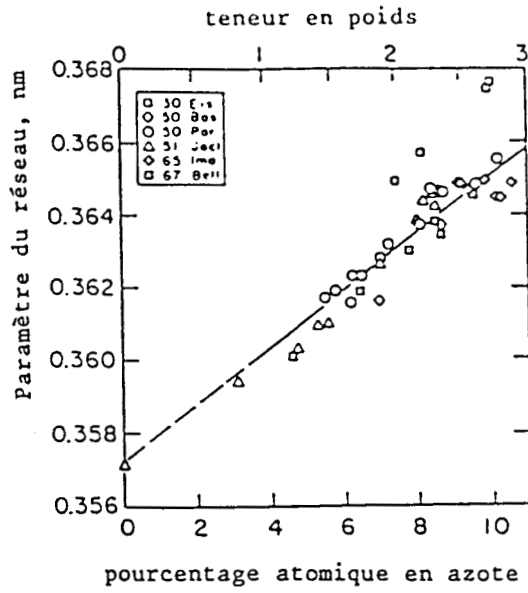


Source [Hansen], [2]



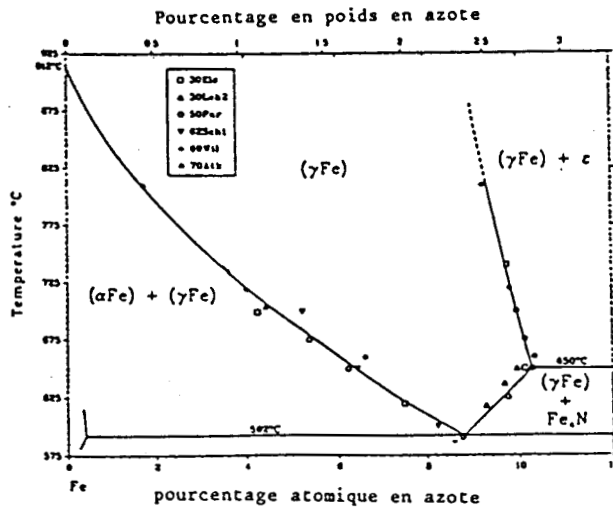
H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Natzger, 1987.

Figure I.1 Diagrammes de phase fer - azote.



At ambient temperature.
H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger, 1987.

Figure I.2 Paramètre du réseau de la phase austénitique γ (4 fers pour un azote).



H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger, 1987.

Figure I.3
Diagramme de phase Fe-N détaillé dans la zone γ .

La solubilité de l'azote dans le fer liquide à l'équilibre avec N_2 gaz (1 bar) a été calculée par Hansen [12], Ellich et al. Les résultats peuvent être représentés à l'équation par:

$$\log(\text{at\% N}) - 457 \cdot T^{-1} - 0.5 \quad (3).$$

La solubilité de l'azote dans le fer cc α à l'équilibre avec Fe_4N a été déterminée par [13,14]. Le maximum de solubilité est obtenu à 590°C et vaut de 0.4 at% d'azote.

I.1.a.) L'austénite γ .

La structure de l'austénite est cubique à faces centrées. Les atomes d'azote se trouvent dans les sites octaédriques de cette structure. La phase γ est isomorphe de l'austénite γ de Fe-C. La présence d'azote en interstitiel dans ce réseau cristallin entraîne des modifications du paramètre de maille. La figure I.2, [1] représente la modification du paramètre a_γ , mesurée par plusieurs auteurs, en fonction du pourcentage atomique d'azote dans cette phase. À partir des résultats de Paranjpe et al [15] et de Jack [16], Bell et Owen [17] relie le paramètre a_γ à la concentration en azote suivant:

$$a_\gamma = 3.564 + 0.0077 X_N \text{ (Å)} \quad (4) \quad \text{où } X_N$$

est le nombre d'azote pour 100 atomes de fer.

La valeur de a_γ est déterminée par diffraction des rayons X à partir des distances d_{111} et d_{200} dans γ . La teneur en azote dans cette phase peut aller de 0 à 10.3 at% de N, son symbole de Pearson est cF4, son groupe spacial Fm3m et la désignation de la structure A1 [1]. Comme le montre la figure I.3 [1] à 592°C on a une réaction eutectoïde où γ_{Fe} donne α_{Fe} et Fe_4N . Cette réaction est tout à fait comparable à la réaction perlitique de Fe_2C ; en revanche, on n'observe pas d'eutectique mais un autre eutectoïde à 650°C:



Sur le spectre Mössbauer de l'austénite à 9N/100fers, figure I.4, un doublet caractéristique d'une phase paramagnétique est mis en évidence. L'absence de levée de dégénérescence par le champ magnétique interne entraîne une absorption résonnante au voisinage de la vitesse zéro. La dissymétrie du doublet indique la présence d'au

moins deux environnements différents pour les atomes de fer.

L'examen des spectres de l'austénite révèle la présence de ces deux environnements 0^γ et 1^γ correspondant aux atomes de fer qui ont respectivement zéro et un seul premier voisin interstitiel azote. La dégénérescence est partiellement levée par le gradient de champ électrique créé par l'interstitiel.

D'après Foct [18] il y a deux distributions extrêmes des interstitiels dans les sites octaédriques du réseau de l'austénite FeN_x :

- La distribution aléatoire pour laquelle les densités d'environnements E_i^γ , où i est le nombre d'interstitiels premiers voisins, sont:

$$P_i^\gamma = C_i^\gamma x^i (1-x)^{6-i} \quad (6),$$

- Une distribution "ordonnée" qui exclut les environnements E_i^γ , avec $i > 1$, pour laquelle les densités d'environnements sont:

$$P_0^\gamma = 1-6x \quad P_1^\gamma = 6x \quad (7).$$

L'écart entre les abondances calculées et mesurées laisse envisager l'existence d'un autre environnement [18]. Les fortes valeurs de l'effet quadrupolaire obtenues montrent bien l'influence des interstitiels premiers voisins qui détruisent la symétrie des sites du fer et les déplacements isomériques sont cohérents avec un transfert d'électrons vers la couche 3d.

I.1.b.) La martensite vierge α' .

Lors de la trempe à l'azote liquide, l'énergie libre de la solution solide austénitique γ est brutalement diminuée par formation de martensite. Cette martensite est une phase métastable susceptible d'évoluer, si, par diffusion, des réarrangements atomiques peuvent s'effectuer. Cette diffusion a lieu même à température ambiante puisqu'il s'agit de la diffusion d'hétérointerstitiels.

I.1.b.1.) Transformation $\gamma \rightarrow$ martensite [9].

Les transformations d'une phase en une ou plusieurs autres peuvent s'effectuer par diverses voies décrites en particulier dans [20]: précipitation, transformation allotropique,

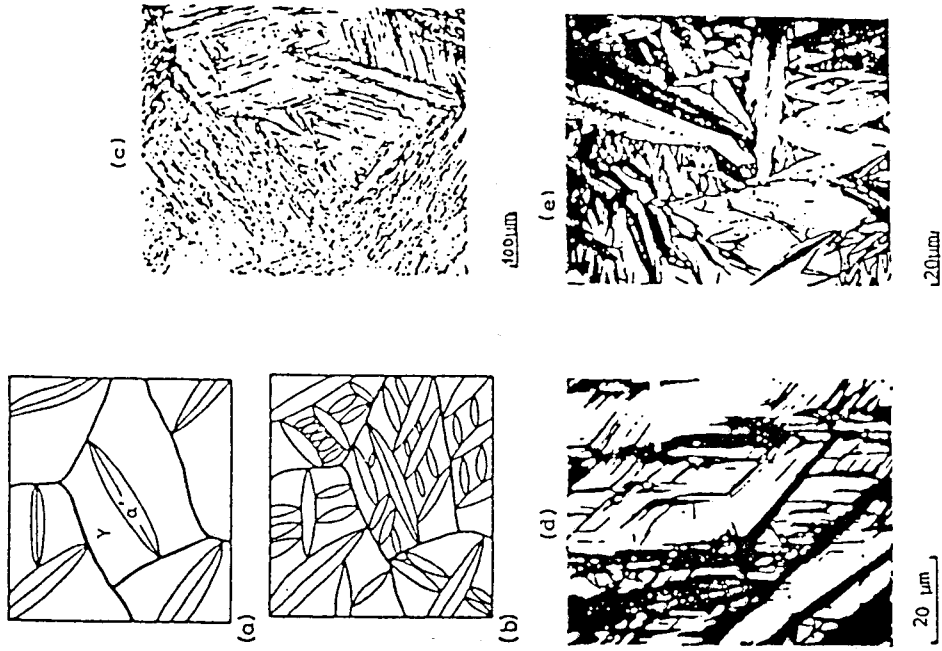


Figure I.5 Croissance de la martensite en dessous de M_s (a), (b).
Différentes morphologies de la martensite dans les
alliages de fer pour : de faibles teneurs en C (c),
des teneurs en C moyennes (d) et dans Fe-Ni (e).

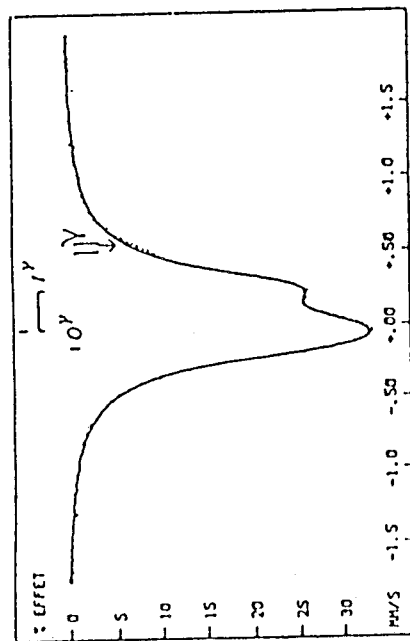


Figure I.4
Spectre Mössbauer effectué sur l'austénite γ FeNi_{0.1}
à température ambiante.

transformation eutectoïde.

Un autre type de modification qui s'effectue sans diffusion peut être rencontré lors de la trempe de l'austénite. C'est la transformation martensitique. Elle est quasi instantanée à l'intérieur de certains éléments de volume et suivant certaines directions privilégiées de la phase initiale. Sous le terme "sans diffusion" on entend qu'au début de la transformation les mouvements atomiques individuels sont inférieurs à un espace interatomique. Le taux de transformation R est fonction de la température et est fourni par la relation [20]:

$$R(T) = 1 - \exp(-b(M_s - T)) \quad (8),$$

où M_s est la température en dessous de laquelle se forme la martensite.

La martensite est une solution solide sursaturée en carbone ou azote dans le fer α .

I.1.b.1.1.) Caractéristique de la transformation sans diffusion.

Les schémas figure I.5 a et b [19] représentent l'aspect de la martensite α' dans la matrice γ pour deux températures inférieures à M_s . L'aiguille α' a initialement une longueur inférieure à celle du grain austénitique. La densité d'aiguilles est indépendante de la taille de grain. Les premiers platelets se forment à la température M_s . La croissance de la martensite n'est pas activée thermiquement. La transformation s'arrête en dessous de la température M_f . L'austénite retenue dans ce cas peut être due aux contraintes élastiques, importantes entre les lamelles de martensite, qui tendent à supprimer toute croissance ultérieure.

L'énergie conduisant à la nucléation de la martensite à M_s est:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} = \Delta H^{\gamma \rightarrow \alpha'} (T_0 - M_s) / T_0 \quad (9),$$

T_0 étant la température où G de α' et G de γ sont égaux, figure I.6 [19].

I.1.b.1.2.) Nucléation et croissance de la martensite.

Les conditions de nucléation influencent la forme finale des plaquettes, donc

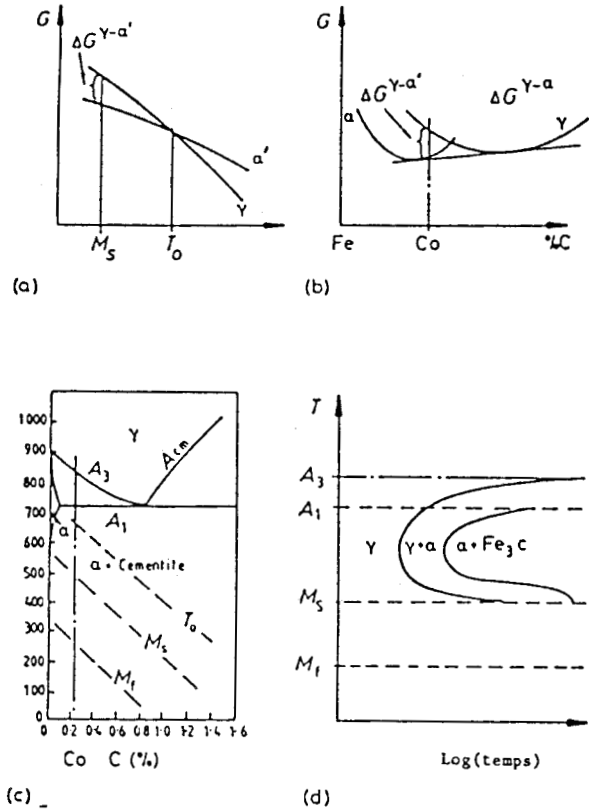


Figure I.6 Différentes façons de montrer la transformation martensitique. (a)

diagramme énergie libre - température pour l'austénite et la martensite ayant une concentration en carbone donnée (c_0 dans (b)). Courbes énergie libre - composition pour l'austénite et la martensite à la température M_S (b). Diagramme de phase fer-carbone (avec T_0 comme défini (a)), M_S et M_F (c). Diagramme TTT pour l'alliage à C_0 (dans (c)) (d).

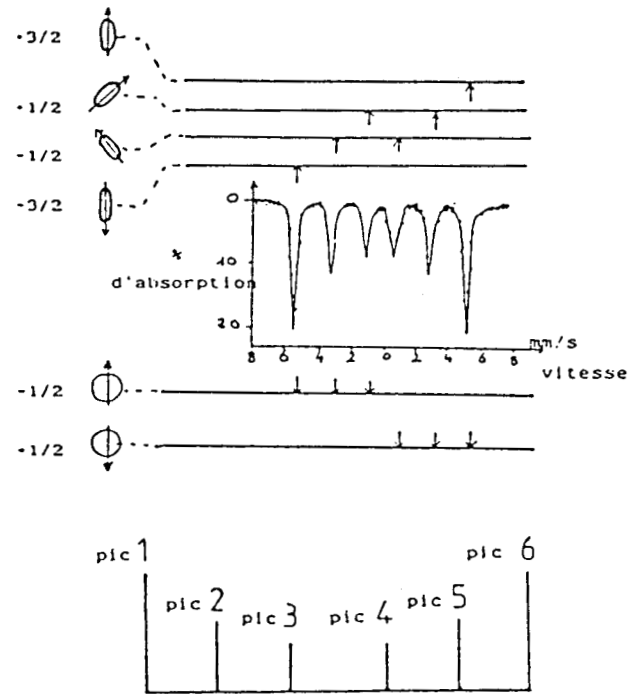


Figure I.7

Levée de dégénérescence par le champ magnétique interne.

aussi la solidité et la dureté des aciers martensitiques. En effet, pour une taille donnée du grain d'austénite, si le nombre de germes est grand, la taille finale des plaquettes sera faible et donc l'acier plus résistant. Le germe martensitique de départ est cohérent avec la phase mère γ .

L'énergie libre de Gibbs associée à la formation d'une inclusion complètement cohérente de martensite dans une matrice γ peut s'écrire [19]:

$$\Delta G = A \Omega + V \Delta G_s - V \Delta G_v - \Delta G_D \quad (10),$$

où Ω est l'énergie libre d'interface, ΔG_s l'énergie de déformation, ΔG_v la variation de l'énergie libre de volume, V le volume du germe, A sa surface et ΔG_D l'énergie d'interaction de dislocations qui réduit la barrière d'énergie de nucléation, si les dislocations interviennent dans la transformation. Pour que le nucléus se forme il faut que $\Delta G > \Delta G_{\text{critique}}$. Dès que la barrière de nucléation a été vaincue, le terme d'énergie libre volumique chimique devient si grand que les platelets de α' grossissent rapidement jusqu'à se heurter à un obstacle tel qu'une autre lamelle ou une frontière de grain γ . Compte tenu des très grandes vitesses de croissance on suppose que l'interface entre γ et α' doit être une région semicohérente glissile constituée d'un ensemble de dislocations ou macles de vecteur de Burgers commun aux deux phases, c'est à dire des dislocations de transformations [19].

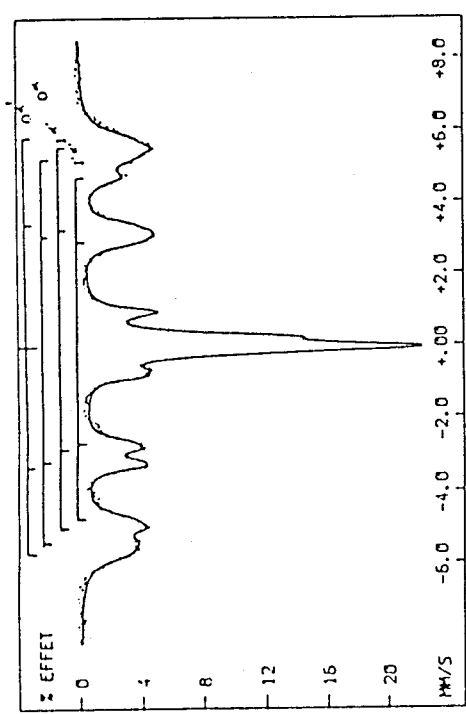
On peut supposer lors de la trempe de l'austénite que la distribution des atomes d'azote reste quasiment aléatoire malgré la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ et que seule la structure change.

I.1.b.2.) Cristallographie de la martensite.

Les paramètres a et c mesurés par diffraction X_n varient avec la composition X_n (nombre d'atomes d'azote pour 100 fers)

$$\begin{aligned} a &= 2.865 - 0.019X_n \\ c &= 2.868 + 0.024X_n \end{aligned} \quad (11).$$

Avec n K_α du cobalt les pics de diffraction $(110)_\alpha$, $(200)_\alpha$ et $(112)_\alpha$ sont dédoublés pour α' en raison de la tétragonalité de la maille. La raie $(112)_\alpha$ correspond à $2\theta = 94^\circ$ alors que $(211)_\alpha$ correspond à 99° . Ce dédoublement est tout à fait comparable à celui observé par Jack [21].

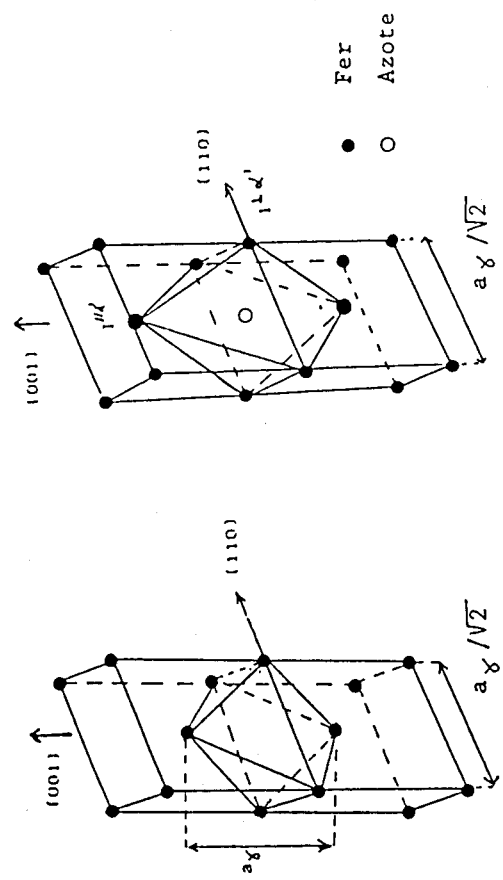


SITE No	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L H/S *	A Z *
0 ¹	360,5	-0,0056	0,0728	0,5581	30,7
0 ²	333,5	-0,014	-0,0363	0,4821	24,1
1 ¹	327,94	0,0344	0,2552	0,3872	23,2
1 ²	296,94	-0,0634	0,077	0,4555	21,9

* valeurs mesurées sur les pics de site 1

Figure I.8

Spectre Mössbauer effectué, sur une martensite brute de trempe à 9.85 N/100 fer, à température ambiante.



Site octaédrique occupé par un atome d'azote

Figure I.9

Déformation des mailles de la martensite occasionnée par l'introduction d'un atome d'azote.

I.1.b.3.) Rappels rapides des résultats en spectrométrie Mössbauer.

Les atomes d'azote, en sites interstitiels octaédriques, dilatent l'octaèdre, c est ainsi plus grand que a. Un azote a six voisins fer donc dans une distribution "ordonnée" le nombre d'atomes fer ayant un premier voisin azote est $6X_n$, où X_n est le nombre d'atome interstitiels, azote, pour cent atomes de fer. Le rapport théorique des intensités des pics est bien conforme à une distribution au hasard des grains (figure I.7). Les spectres Mössbauer de la martensite brute α' sont constitués de quatre environnements de six pics (figure I.8). L'un correspond au fer pur α pour les trois paramètres hyperfins qui sont le champ, le déplacement isomérique et l'effet quadrupolaire. Un autre représente les fers de la structure α' sans premier voisin azote et les deux autres des fers ayant un premier voisin azote. La différence entre ces deux derniers sites vient du caractère non régulier de l'octaèdre (figure 9).

I.1.c.) Rappel sur le vieillissement des martensites fer-azote.

Comme cela a été démontré par spectrométrie Mössbauer, diffraction des rayons X et microscopie électronique [18,22], après trempe à 77K d'une austénite fortement chargée en azote, nous obtenons de la martensite désordonnée α' et de la ferrite α .

Le vieillissement de α' à 140°C s'accompagne d'une mise en ordre qui aboutit à une martensite ordonnée nommée α'' après 4 heures de maintien à cette température. Les dislocations semblent être les sites préférentiels de la précipitation de α'' $Fe_{14}N_2$ lorsque la teneur en azote est faible alors que quand elle est forte la précipitation a aussi bien lieu dans la matrice que sur les dislocations.

Jusqu'à 22 heures de vieillissement il n'y a que α et α'' , la phase α'' s'ordonnant de mieux en mieux, ce qui se traduit, en spectrométrie Mössbauer, par une augmentation du champ de $0\alpha''$. La teneur en azote de la martensite α' étant plus faible que celle de α'' lors de la mise en ordre on a augmentation du pourcentage en α dans l'échantillon. Quand la mise en ordre est totale, on a autant de fer $0\alpha''$ que de fer $1\alpha''$ et deux fois plus de fer $1\alpha''$ que de fer $0\alpha''$.

Après 60 heures à 140°C une troisième phase apparaît, c'est γ' . La phase γ' est d'abord visible

en spectrométrie Mössbauer puis par diffraction X. Nous pensons que l'on a d'abord des petits platelets de γ' en raison de l'absence de certains environnements caractéristiques de γ' massif au début de la transformation. Les travaux de Jack et Foct [18,21] permettent d'envisager une précipitation in situ de γ' dans α'' pour laquelle des excès locaux de stoechiométrie constituent les germes privilégiés de formation du nitrure γ' .

A partir de ce stade, la phase α'' disparaît avec le vieillissement pour ne plus laisser que du α et du γ' (figure I.10). Jack [21] explique cette dernière transformation à l'aide d'une maille cubique déformée dont les sommets et le centre des faces sont occupés par les atomes de fer, l'atome d'azote étant au centre du cube (figure I.11). La croissance suppose une diffusion de l'azote. Il apparaît que la structure γ' ainsi formée est, comme on pourrait le prévoir, sous stoechiométrique.

En résumé, le retour à l'équilibre d'une ferrite sursaturée en azote se fait selon le mécanisme suivant:

Ferrite sursaturée
en azote

L	→ Formation	->Précipités	->Platelets	->Phase
	des zones	intermédiaires	Fe_4N	équilibre
	de G.P.	$Fe_{1,6}N_2 \alpha''$		Fe_4N

[23]

(12).

I.1.d.) Le nitrure α'' .

La phase α'' a été mise en évidence au cours des revenus effectués sur la martensite α' sursaturée en azote à des températures comprises entre 50 et 200°C. La nature tétragonale centrée fut établie par Jack [16,21,24]. La maille, avec seize atomes de fer dans huit sous-cellules centrées et deux atomes d'azote en positions octaédriques interstitielles ordonnées, a les paramètres suivantes: $a=0.572$ nm et $c=0.629$ nm. Bien que Jack [16] ait observé un petit changement systématique dans les paramètres du réseau ($a=0.5707$ à 0.5720 nm, $c=0.6294$ à 0.6292 nm) des précipités de $Fe_{1,6}N_2$ avec des concentrations différentes en azote, les dimensions sont considérées comme indépendantes de la teneur en azote de la phase α' initiale (figure I.12) [16]. Ce nitrure contient environ 11.1 at % d'azote et son groupe spacial est $I4/mmm$ [19].

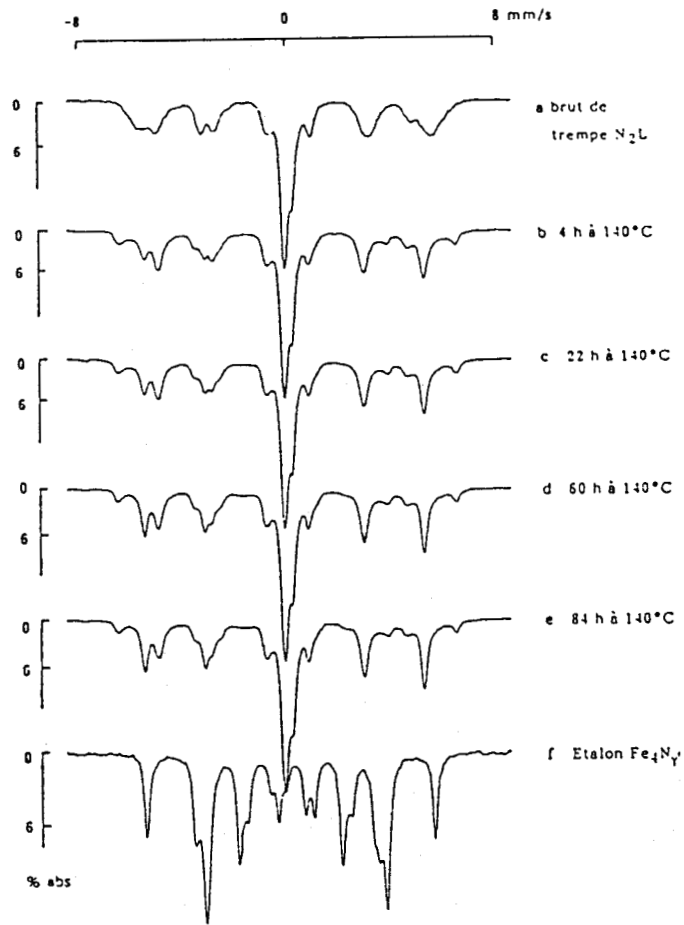


Figure I.10

Vieillissement à 140°C de la martensite α' FeN_{0.095}.
Spectres Mössbauer à 20°C.

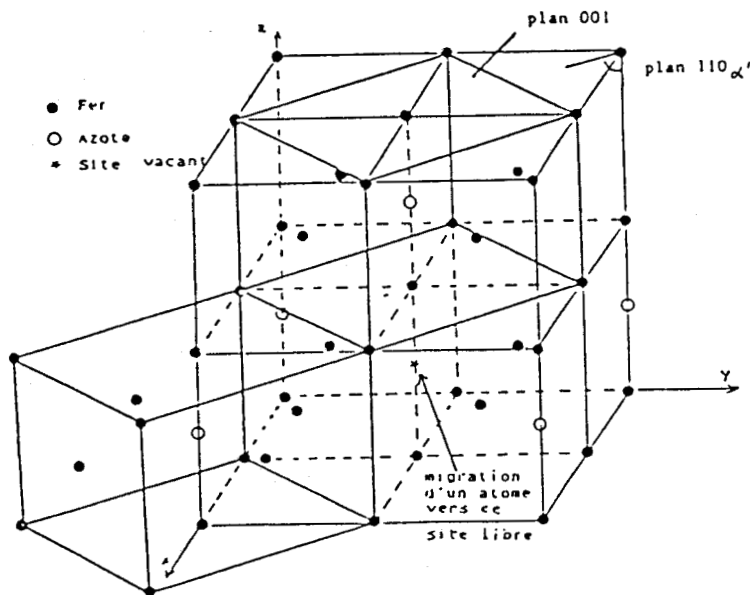


Figure I.11
Transformation $\alpha'' - \gamma'$.

Voici un arrangement possible pour les atomes, proposé par Jack [16,21]:

-seize atomes de fer placés en :

0	0	15/16	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	3/4
1/2	1/2	1/16	3/4	1/4	3/4	3/4	1/4	1/4
1/2	0	0	1/2	1/2	7/16	1/4	1/4	3/4
1/2	0	1/2	0	0	9/16	1/4	3/4	3/4
1/4	1/4	1/4	0	1/2	0			
1/4	3/4	1/4	0	1/2	1/2			

-deux atomes d'azote placés en:

0	0	1/4	1/2	1/2	3/4.
---	---	-----	-----	-----	------

Usikov et Khachaturyan [25] considèrent que la formation du nitrure se fait à partir du réseau cubique à faces centrées de l'austénite par une mise en ordre préalable des interstitiels conduisant à une structure notée γ'' , de paramètre cristallin $a_{\gamma''}=2 a_{\gamma}$. D'après Jack [21] et Foct [18] c'est plutôt une mise en ordre de la phase α' brute de trempe.

Les spectres Mössbauer de la phase α'' sont constitués de trois sites: $0^{\alpha''}$, $I^{\alpha''}$ et $I^{\alpha''}_L$ à 20°C. La figure I.13 représente un spectre de martensite α' vieillie 24 heures à 100°C qui est constitué de α'' et de α . Les pics se sont affinés par rapport à ceux de α' , ce qui est caractéristique d'une mise en ordre. L'environnement $0^{\alpha''}$ de champ hyperfin élevé, égal à 391 Koe, est attribué aux atomes de fer n'ayant pas de premier voisin azote mais quatre seconds voisins N. D'après K.H. Jack, l'octaèdre fer entourant un atome d'azote figure I.12 [22] devient régulier. Ceci est en accord avec le fait que l'on ait deux environnements $I^{\alpha''}$ en spectrométrie Mössbauer, en raison des interactions quadrupolaires-magnétiques. Nous avons, comme le montre la figure I.12, représentant l'octaèdre, deux atomes $I_L^{\alpha''}$ pour un atome $I_{||}^{\alpha''}$. A partir des aires des pics Mössbauer nous pouvons retrouver la concentration initiale, en azote, de l'échantillon puisque le bilan d'azote peut s'écrire :

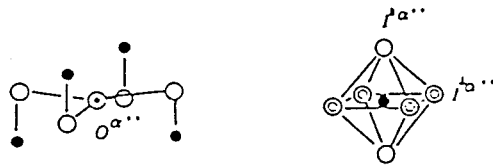
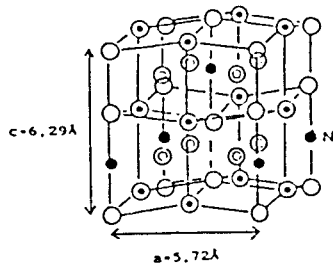
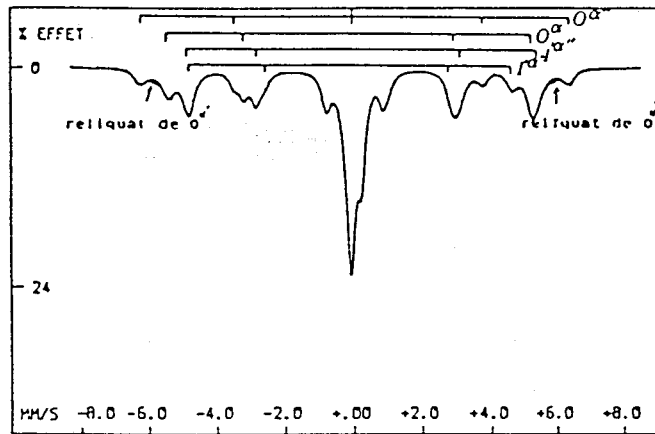


Figure I.12

Structure de $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ordonnée d'après K.H. Jack.



SITE	H	EQ	IS	L	R
No	KOe	MM/S	MM/S	MM/S	I
				*	*
$O^{\alpha''}$	391,09	-0,046	0,1441	0,41	16,33
O^{α}	331,9	0,0057	-0,0818	0,4165	28,5
$T^{\alpha''}$	318,7	0,00554	0,2346	0,507	39,27
T^{α}	293,33	-0,1142	0,0581	0,328	15,9

* valeurs mesurées sur les pics de site 1

Figure I.13

Spectre Mössbauer à 77K de la martensite $\text{FeN}_{0.0955}$

vieillie 18 heures à 373K.

$$(\%at \alpha) * ON + (\%at \alpha'') * 12.5N \approx \text{nombre d'azote pour } 100 \text{ fers} \quad (13).$$

I.1.e.) Le nitrure γ' .

Le nitrure $Fe_4N \gamma'$ n'est un simple composé stoechiométrique avec une structure ordonnée cfc que dans un domaine de composition étroit. D'après les mesures de Grabke, la composition se situe entre 19.6 et 19.95 % atomique d'azote à 500°C par exemple soit de 19.6 à 20.3 at% [17,26]. La désignation de cette structure est L'1.

Dans la structure parfaite, les atomes d'azote sont en sites octaédriques. Il y a donc quatre atomes de fer, en (0 0 0), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2) et (0 1/2 1/2), et un atome d'azote, en (1/2 1/2 1/2), par maille élémentaire (figure I.14). Soit 5.9% en poids ou 20% atomique en azote. Le paramètre cristallin est compris entre 3.788 et 3.803 Å. Le diamètre de l'atome de fer dans cette structure est la distance $AB=2.68$ Å et l'espace libre dans le site octaédrique a pour valeur 1.11 Å.

Ce réseau donne en diffraction X les pics caractéristiques suivants, avec la raie K_{α} du cobalt, (Tableau I.1):

indices	$\theta(CoK_{\alpha})$
(111)	24°13
(200)	28°17
(220)	41°88

Tableau I.1

Angles de diffraction, avec la raie K_{α} du cobalt, correspondant aux plans caractéristiques du réseau γ' CFC.

Le spectre Mössbauer de cette phase présente trois ou quatre environnements suivant

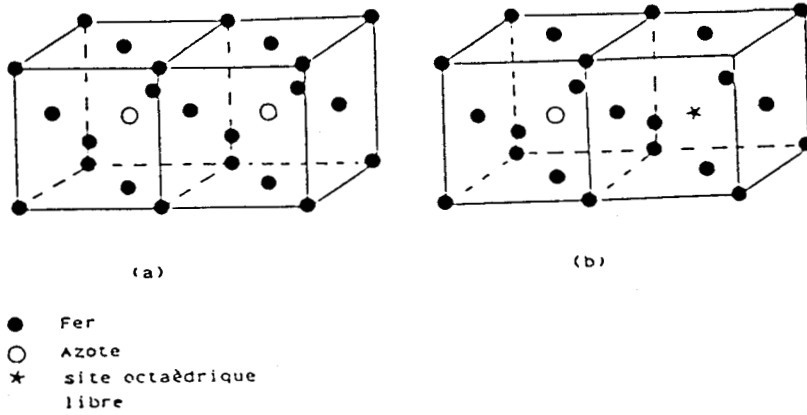


Figure I.14 Structure γ' stoéchiométrique (a) et sous-stoéchiométrique (b).

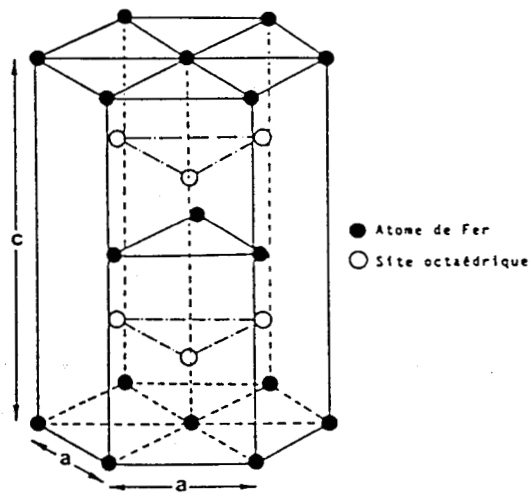


Figure I.15 Position dans la maille hexagonale compacte formée par les atomes de fer des sites octaédriques susceptibles d'être occupés par des atomes de carbone ou d'azote.

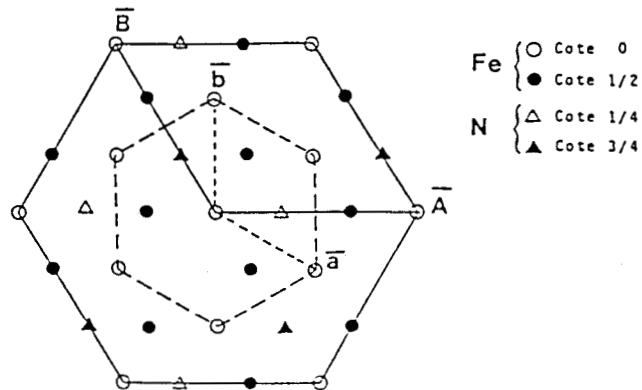


Figure I.16 Projection dans le cas de Fe_3N des atomes de fer et interstitiels sur le plan de base de la nouvelle maille c' .

qu'il est stoechiométrique ou non. Les sites sont baptisés $O\gamma'$, $II\gamma'_{\parallel}$, $II\gamma'_{\perp}$ et $I\gamma'$; ce dernier n'existant qu'en sous stoechiométrie (figure I.14). Le couplage est du type ferromagnétique: en effet les moments magnétiques déterminés par diffraction de neutrons sont de $3\mu_B$ au sommet et $2\mu_B$ au centre de face alors que l'aimantation à saturation μ_s est voisine de $9\mu_B$ [22]. J. Foct a montré [18] que le site $II\gamma'$ est dédoublé en deux environnements $II\gamma'_{\parallel}$ et $II\gamma'_{\perp}$ dont les champs H et les déplacements isomériques sont pratiquement identiques. En revanche les effets quadrupolaires sont dans le rapport -2.

I.1.f.) Le nitrure ϵ .

L'existence de cette phase a été déterminée par Hägg [27] et Osawa et al [28]. Son domaine de solubilité s'étend de 15 à 33 at% de N (figure I.1). Aux concentrations les plus faibles en azote la phase est en équilibre avec γ . Cette coexistence se produit à des températures supérieures à la température eutectoïde, 650°C . A haute teneur en azote ϵ se transforme en Fe_2N par mise en ordre.

Le groupe spatial de cette structure est $F\bar{6}_3/mmc$, la désignation de la structure est L'3 et le symbole de Pearson hP3.

Les études [27] à [29] montrent que les atomes de fer dans ϵ forment un réseau hexagonal compact déformé par les interstitiels azote (figures I.15 et I.16). D'après [30] les paramètres a et c de la cellule élémentaire varient linéairement avec la concentration en azote [31]. Cette variation linéaire de c n'est pas conforme aux résultats des travaux [15,32,33]. Les valeurs de a et c sont représentées en fonction de la teneur en atomes interstitiels figure I.17 [1].

Ce réseau contient six sites octaédriques par maille hexagonale dans lesquels peuvent se placer les atomes d'azote [18,26,33]; un site sur trois situés à la cote 1/4 est occupé de même qu'un sur trois en cote 3/4. Il est impossible d'après Jack [33] que deux sites octaédriques contigus suivant l'axe c soient occupés par des atomes N.

Les principaux pics de diffraction des rayons X sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Tableau I.2

Evaluation de la distance entre plans en fonction des paramètres cristallins a et c de la phase ϵ pour différents plans considérés.

indices	$(d \text{ (Å)})^{-2}$
(100)	$4/3 a^{-2}$
(002)	$4 c^{-2}$
(101)	$4/3 a^{-2} + c^{-2}$
(102)	$4/3 a^{-2} + 4 c^{-2}$

En spectrométrie Mössbauer, suivant la teneur en azote, le spectre est caractérisé par deux ou trois environnements. On observe presque toujours les sites I^e et II^e mais O^e n'existe que pour des faibles teneurs.

I.1.g.) Rappels sur le vieillissement de la phase epsilon fer-azote.

Deux cas sont à envisager; en effet la phase epsilon ne vieillit pas de la même façon en dessous de 200°C suivant qu'elle est très chargée ou pauvre en interstitiels.

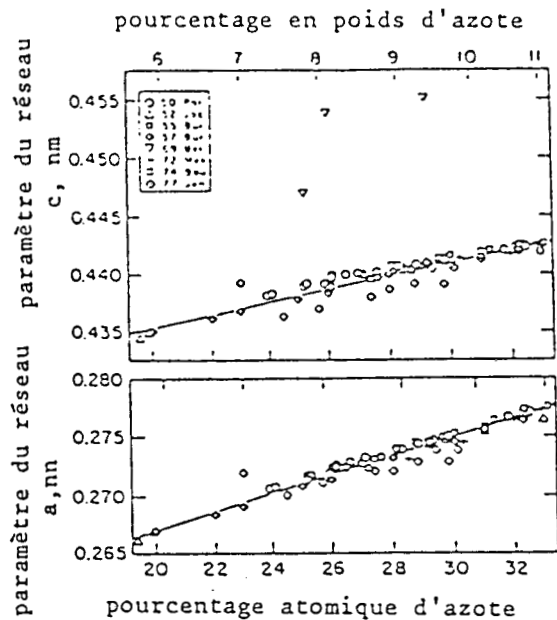
I.1.g.1.) Phase pauvre en azote ($\approx \text{Fe}_3\text{N}$).

Après trempe la mise en ordre des atomes azote interstitiels est limitée, les réflexions des rayons X du super réseau ne sont pas présentes [34 à 36]. Quoiqu'il en soit l'interaction répulsive N-N est révélée par les spectres Mössbauer qui permettent d'évaluer l'abondance des différents environnements O^e, I^e et II^e [34,35]. Au cours du vieillissement apparaissent un composé riche ϵ_r et un autre pauvre en interstitiels ϵ_p .

Le composé riche ϵ_r semble se mettre en ordre, comme l'indiquent les réflexions du super-réseau;

Figure I.17

Influence de l'azote sur les paramètres de la phase ϵ (6 atomes de fer pour un atome d'azote).



H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger, 1987.

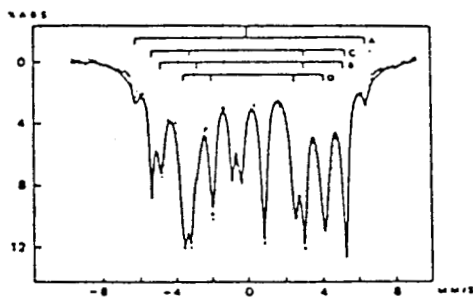


Figure I.18

Arrangement de l'azote, avec le maximum de séparation dans les plans (001) ϵ_p .

- a: couches de fer impaires
- b: couches de fer paires
- c - d - e: sites interstitiels octaédriques
- c: sites inoccupés
- d: sites occupés seulement dans les couches $4n-1$
- e: sites occupés seulement dans les couches $4n-3$

cela s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'environnement 11° . Si l'on applique un principe de séparation maximale des atomes d'azote dans la phase hexagonale on obtient une distribution ordonnée des atomes N comme le montre la figure I.18 [34].

Dans la projection sur le plan $(001)_{\epsilon_p}$, un arrangement d'atomes N sur des couches impaires $4n-1$ et $4n-3$ et même sur les couches $2n$ s'effectue donnant la séparation maximale entre les atomes interstitiels. Alors chaque atome N a six voisins à une distance de $2a$ dans son propre plan et quatre atomes dans chaque plan en dessus et en dessous à une distance $(a^2+c^2)^{0.5}$, ce qui donnent à nouveau pour les distances N-N, 0.534 et 0.51 nm, pour une teneur de 0.19 % at de N. Cette distribution correspond aussi à un arrangement dans $\alpha'' \text{Fe}_{16}\text{N}_2$ de N projeté sur les plans compacts. La transformation observée par spectrométrie Mössbauer et rayons X [18,22] $\epsilon_p \rightarrow \alpha''$ pourrait se produire par translation du réseau des couches de fer $(001)_{\epsilon_p}$ suivant la direction $(111)_{\alpha''}$ de telle façon que les plans $\epsilon_p(001)$ deviennent $(011)_{\alpha''}$ comme cela a déjà été observé dans les carbonitrides [18]. La distorsion du réseau se produit quand ϵ_p est plus faible que lors de la transformation de la martensite Fe-N ($\gamma \rightarrow \alpha''$) [22].

Par la suite, comme cela a été montré par différents auteurs [18,22,35] la phase ϵ_r se transforme en γ' . α'' , comme dans le vieillissement de la martensite, se transforme en γ' et en α . Ces transformations conduisent, finalement, à l'équilibre, aux phases α et γ' .

I.1.g.2.) La phase epsilon riche.

Le vieillissement de cette phase a été suivi par spectrométrie Mössbauer et diffraction X. Ces méthodes ont mis en évidence la transformation directe de ϵ en γ' après mise en ordre locale dans la solution hexagonale, sans apparition de α'' , pour une concentration 29.5 N pour 100 fers. Pour des teneurs supérieures telles que 33.4 à plus, l'apparition de γ' n'a même pas été observée après vieillissement, conformément au diagramme (figure I.1), seule une mise en ordre de la phase hexagonale epsilon a été notée.

I.1.h.) Autres nitrides.

I.1.h.1.) Nitride Fe_2N .

L'existence de cette phase a été

déterminée par Hägg [27]. Son domaine de solubilité est très restreint, 33.2 à 33.7 % atomiques de N suivant les auteurs [1] et une température inférieure à 500°C.

Le groupe spatial de cette structure est Pbcn et le symbole de Pearson est oP12. Les atomes de fer forment un réseau orthorhombique centré contenant quatre atomes de fer par maille élémentaire [1]. Les atomes d'azote sont en sites octaédriques.

I.1.h.2.) Le nitrure FeN.

Ce nitrure est obtenu par pulvérisation cathodique sous plasma azote par Bauer-Grosse [48]. Il est de maille cubique à faces centrées, de paramètre cristallin $a=4.50\text{\AA}$. Ce composé est paramagnétique. Sa composition est proche de $\text{Fe}_{50}\text{N}_{50}$.

La valeur élevée du paramètre cristallin ne permet pas d'envisager le passage continu de l'austénite γ à FeN par intercession d'atomes d'azote dans les sites octaédriques interstitiels d'un réseau cubique à faces centrées en conservant des liaisons fer-azote à caractère métallique. Des liaisons de type ionique sont beaucoup plus en accord avec la valeur du paramètre cristallin.

I.2.) RELATIONS D'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE ENTRE LES PRINCIPALES PHASES SE FORMANT PENDANT CES VIEILLISSEMENTS.

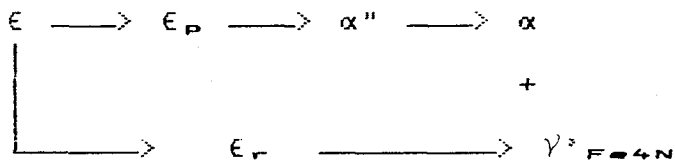
Il est intéressant de connaître les relations cristallographiques existant entre les différentes phases apparaissant au cours du retour à l'équilibre soit des ferrites α' et α'' sursaturées en interstitiels soit des nitrures de fer epsilon.

Nous nous intéressons donc aux relations entre α , α' , α'' , γ et γ' dans un premier cas. Puis nous regarderons ce qui se passe entre les ϵ selon la concentration, α'' , α et γ' . Le tableau I.3 résume ces relations.

I.3.) CONCLUSIONS

Après trempe d'austénite cfc à 77K, il y a coexistence d'austénite résiduelle et de martensite α' tétragonale métastable. Le retour vers la stabilité, s'effectue par l'intermédiaire d'une autre phase métastable mais elle aussi ordonnée α'' . La phase finale stable cfc est le nitrure γ' . Les relations cristallographiques sont données tableau I.3.

D'autre part la transformation d'epsilon fer-azote hexagonale compacte faiblement chargée (moins de 25N /100 fers) s'effectue suivant le processus suivant:



Pour 29N /100 fers il n'y a que l'apparition de γ' .

Tableau I.3

Relation entre les orientations
cristallographiques:

SYSTEME	RELATIONS D'ORIENTATION	REFERENCES	REMARQUES
$\gamma - \alpha'$	$(111)_{\gamma} \parallel (011)_{\alpha'}$ $[112]_{\gamma} \parallel [011]_{\alpha'}$ $[110]_{\gamma} \parallel [100]_{\alpha'}$ $[112]_{\gamma} \parallel [011]_{\alpha'}$	[37] et [19]	le passage de γ à α' se fait par trempe à 77K.
$\alpha - \alpha''$	$(100)_{\alpha''} \parallel (100)_{\alpha}$ $[001]_{\alpha''} \parallel [001]_{\alpha}$	[16,38] [39,40]	α'' métastable et de structure proche de celle de α
$\alpha' - \alpha''$	$(001)_{\alpha'} \parallel (001)_{\alpha''}$ $[100]_{\alpha'} \parallel [100]_{\alpha''}$	[37]	α'' : martensite α' mise en ordre
$\alpha - \gamma'$	$(102)_{\alpha} \parallel (112)_{\gamma'}$ $[010]_{\alpha} \parallel [110]_{\gamma'}$ $(001)_{\alpha} \parallel (001)_{\gamma'}$ $[110]_{\alpha} \parallel [100]_{\gamma'}$	[39 à 42] [38,43]	Dans le cas de la relation de BAIN [38,43], si on considère que les directions $[110]_{\alpha}$ et $[100]_{\gamma'}$ sont strictement \parallel , elle entraîne un angle de $\approx 10^{\circ}$ entre $(112)_{\gamma'}$ et $(102)_{\alpha}$ et, $[110]_{\gamma'}$ strictement \parallel à $[010]_{\alpha}$. La 3 ^{ème} (famille est proche des K.O.C. trouvées dans la martensite (45)
$\alpha - \gamma''$	$(101)_{\alpha}$ à 5° de $(111)_{\gamma''}$ $[111]_{\alpha} \parallel [110]_{\gamma''}$	[38]	

suite du tableau I.3

SYSTEME	RELATIONS D'ORIENTATION	REFERENCES	REMARQUES
ε - α	$(001)_\epsilon \parallel (111)_\alpha$ $[100]_\epsilon \parallel [211]_\alpha$	[44]	La première diffère de 19,47° autour de $\langle 101 \rangle_\alpha$ par rapport à la seconde. La technique d'étude est très différente par rapport aux 2 autres. La 3 ^{ème}
	$(001)_\epsilon \parallel (111)_\gamma$ $\parallel (101)_\alpha$	[38,45]	
ε-γ-α	$[210]_\epsilon \parallel [110]_\gamma$ $\parallel [111]_\alpha$ $(001)_\epsilon \parallel (111)_\gamma$ $\parallel (101)_\alpha$ $[\bar{2}10]_\epsilon \parallel [1\bar{1}0]_\gamma$ $\parallel [010]_\alpha$	[38,46,47]	présente une désorientation de 5° autour de la seconde. Les deux dernières familles sont semblables.

I.4. BIBLIOGRAPHIE.

- [1] H.A. WRIEDT, N.A. GOKCEN, R.H. NAFZIGER
Bulletin of alloy phase Diagrams, Vol
8, n°4, 355 (1987).
- [2] V. RAGHAVAN
"Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys"
Indian Institute of Technology Delhi
(1987).
- [3] O. KUBASCHEWSKI, J.A. CATTERALL
"Thermochemical Data of alloys."
London New York: Pergamon (1956).
- [4] M. HILLERT, M. JARL
Metall. Trans., 6A, 553 (1975).
- [5] J.D. FAST, M.B. VERRIJP
J. Iron Steel Inst., 180, 337 (1955).
- [6] N.S. CORNEY, E.T. TURKDOGAN
J. Iron Steel Inst., 180, 344 (1955).
- [7] A. SIEVERTS, G. ZAPF, H. MORITZ
Z. Phys. Chem. (A), 183, 19 (1938).
- [8] H. ZITTER, L. HABEL
Arch. Eisenhüttenwes, 44, 181 (1973).
- [9] O. KUBASCHEVIEWSKI
"Iron Binary Phase Diagrams"
Springer-Verlag Berlin Heidelberg
New York Verlag Stahleisen m.b.H
Düsseldorf (1982).
- [10] D. ATKINSON, C. BODSWORTH
J. Iron Steel Inst., 208, 587 (1970).
- [11] H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, F. REINDERS
Stahl Eisen., 83, 93 (1963).
- [12] M. HANSEN
Constitution of binary alloys, (1967).
- [13] L.J. DIJSTRA
Trans. Aime, 185, 252 (1949).
- [14] M. SAKAMOTO, T. MASUMOTO, Y. IMAI
J. Jpn. Inst. Met., 37, 343 (1973).
- [15] V.G. PARANJPE, M. COHEN, M.B. BEVER,
C.F. FLOE
Trans Aime, 188, 261 (1950).

- [16] K.H. JACK
Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 208, 200,
216 (1951).
- [17] T. BELL, W.S. OWEN
J.I.S.I., 205, 428 (1967).
- [18] J. FOCT
Thèse de docteur ès-Sciences Physiques,
Nancy (1973).
- [19] D.A. POSTER, K.E. EASTERLING
"Phase transformation in metals and
alloys". chez Van Hosband Reinhold
(U.K), 382.
- [20] J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT,
J. TALBOT
"Métallurgie générale". 2^e édition,
Masson, Paris New york Barcelone Milan
Mexico Sao Paulo (1984).
- [21] K.H. JACK
Acta Crystallogr., 3, 392 (1950).
- [22] P. ROCHEGUDE
Thèse de docteur ès-Sciences Physiques
Lille (1986).
- [23] J. FOCT, C. CORDIER-ROBERT,
P. ROCHEGUDE, A. HENDRY
HNS 88 (1988).
- [24] K.H. JACK
Aust. Inst. Met. Trans., 3, 53 (1950).
- [25] M.P. USINOV, A.G. KHACHATURYAN
Fiz. Metal. Metallowed, 30, 614 (1970).
- [26] J.B. HENDRICKS, P.S. KOSTING
Z. Kryst., 74, 511 (1930).
- [27] G. HÄGG
Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, 4,
7(1), 6 (1928).
- [28] H. OSAWA, S. IWAIZUMI
Z. Kristallogr., 69, 26 (1928).
- [29] G. HÄGG
Nature, 121, 3056, 826 (1928).
- [30] O. EISENHUT, E. KAUPP
Z. electrochem., 36(6), 392 (1930).
- [31] A. BURDESE
La metallurgia Italiana, (3) 195 (1957).

- [32] S. BRUNAUER, M.E. JEFFERSON,
P.H. EMMETT, S.B. HENDRICKS
J. Am. Chem. Soc., 53, 1778 (1931).
- [33] K.H. JACK
Acta Crystallogr., 5, 404 (1952).
- [34] P. ROCHEGUDE, J. FOCT
Phys. Stat. Sol. (a), 98, 51 (1986).
- [35] J. FOCT, J.M. DUBOIS, G. LE CAER
Journal de physique colloque C6, suppl.
12, tome 35, 493 (1974).
- [36] P. ROCHEGUDE, B. BILLON
Scripta Metallurgica, Vol 20, 1095
(1986).
- [37] A. VANT GENT, F.C. VAN DOORN,
E.J. MITTERMEIJER
Metallurgical transactions A, Vol 16A,
1371 (1985).
- [38] D. GERARDIN
Thèse Nancy (1978).
- [39] J.R. BOOKER, J.NORBURY, A.L. SUTTON
J.I.S.I., 187, 205 (1970).
- [40] W. PITSCH
Arch. Eisenhüttenw, 32 (7), 493, 573
(1961).
- [41] Y. INOKUTI, N. NISHIDA, N. OHASHI
Met. trans. A., 6, 773 (1975).
- [42] R.F. MEHL, C.S. BAUET, H.S. TERABEK
Trans Aime 113, 211 (1934).
- [43] G. ANTHAUER, M. GEBHART, A. NEUHAUS
Kristal. U. Technik, 7, 141 (1972).
- [44] Y. INOKUTI, N. NISHIDA, N. OHASHI
Met. Trans. A, 6, 773 (1975).
- [45] G. KURDJUMOV, G. SACHS
Z. Physik, 64, 325 (1930).
- [46] Z. NISHIYAMA
Sc. Rep. Tokohu University, 23, 638
(1934).
- [47] G. WASSERMANN
Arch. Eisenhüttenw, 16, 647, (1933).

[48]

E. BAUER-GROSSE

Thèse de docteur es-sciences physiques.
Institut National Polytechnique de
Lorraine, Nancy (1985).

CHAPITRE II

PHASES HEXAGONALES EPSILON

Fe-METAL-N BRUTES ET VIEILLIES

II.1.) INTRODUCTION

La phase hexagonale formée, uniquement, dans le fer pur à haute pression est stabilisée par des éléments d'alliage substitutionnels tels que l'azote, le carbone et l'hydrogène. La phase hexagonale compacte epsilon du diagramme binaire fer-azote, ϵFeN_x , présente ainsi un large domaine d'existence qui peut s'étendre de $x=0.20$ à $x=0.5$ [1,2] suivant la température.

Les atomes d'azote occupent exclusivement les sites octaédriques dont le rayon est nettement plus grand que celui des sites tétraédriques, formant un réseau hexagonal simple de paramètres $a'=a$ et $c'=c/2$ où a et c sont ceux du réseau métallique (figure II.1).

Jack [3] a démontré que les composés de type Fe_3N et Fe_2N ont un degré d'ordre élevé caractérisé par l'apparition de raies supplémentaires indexables dans la maille $2a\sqrt{3}$, c . Les atomes d'azote se disposent de telle sorte qu'ils soient éloignés le plus possible les uns des autres: la séparation est d'au moins $a\sqrt{3}$ pour un même plan de base et c pour les atomes les uns au-dessus des autres.

Lors d'études précédentes la vérification de l'occupation unique des sites octaédriques a été effectuée. L'étude du vieillissement à faible température (inférieure à 200°C), pour des phases epsilon de composition voisine de la limite inférieure (20 à 24N/100 fers), par spectrométrie Mössbauer, a révélé l'apparition de la phase α'' Fe_{16}N_2 puis la disparition de celle-ci simultanément avec la formation de la phase stable γ' Fe_4N [4].

Ici nous allons étudier l'influence de la teneur en atomes d'azote et en atomes métalliques dans les alliages ternaires Fe-Métal-N où Ni, Mn et Co sont substitués au fer.

II.2.) PRESENTATION DES ECHANTILLONS Fe-Métal-N ($\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y\text{N}_x$) ϵ .

Pour des teneurs supérieures à $x=0.33$ la phase epsilon hexagonale est stable à température ambiante; il n'en est pas de même pour des x faibles de l'ordre de 0.2 à 0.25 atomes. Après

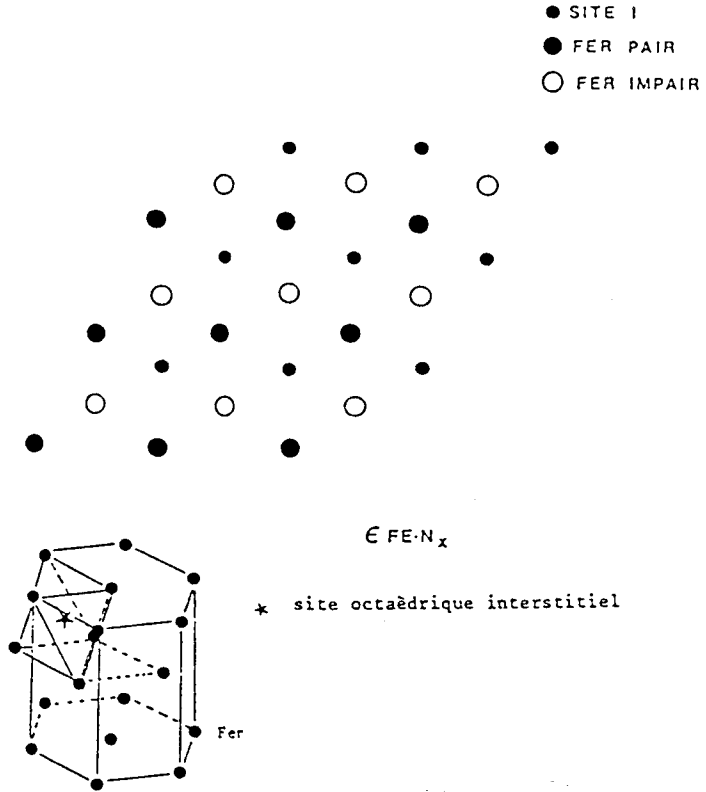


Figure II.1

Réseau métallique et interstitiel dans la solution hexagonale ϵFeN_x

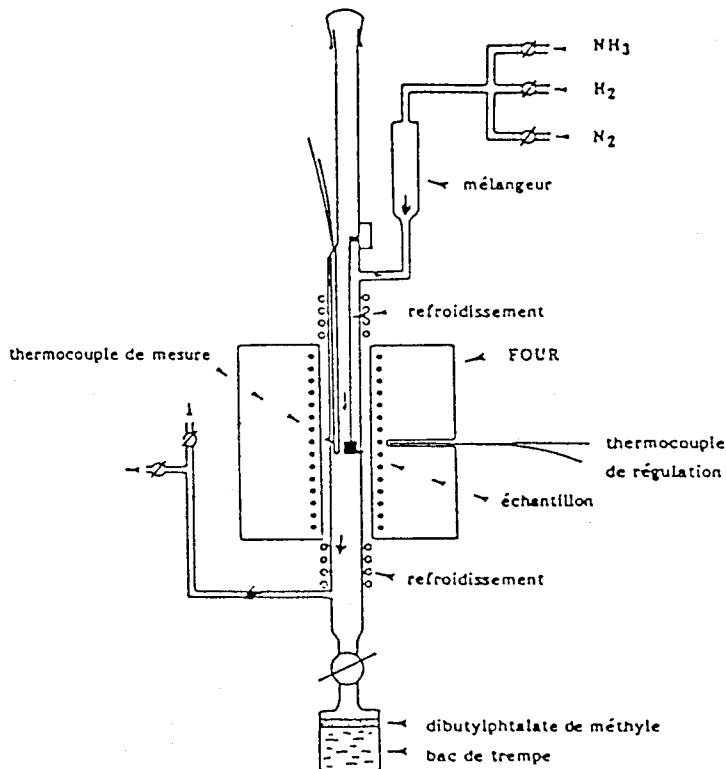


Figure II.2

Installation verticale de nitruration

Produit à Niturer	Teneur (at) de départ en substitutionnel	Rapport volumique H ₂ /NH ₃	Température en °C	Temps de nitruration	en W/100Fe a en Å	c en Å*	Produit final
Fe(20 m)	Rien	4.36	690	1Heure30min	23.8	2.6526 4.3388	Faible
Fe(20 m*)	Rien	0	670	2Heures	33	2.70 4.374	Riche
Fe-Co(15 m)	6 à 8	3.22	695	2Heures30min	21.67	2.647 4.32	Faible
Fe-Co(15 m)	6 à 8	0	740	1Heure	30.75	2.691 4.3536	Riche
Fe-Ni(15 m)	4	2.92	690	2Heures30min	19	2.633 4.317	Faible
Fe-Ni(15 m)	4	0	690	2Heures30min	31.4	2.69 4.3638	Riche
Fe-Mn(15 m)	4.15	5.1	690	2Heures	22	2.6466 4.3264	Faible
Fe-Mn(15 m)	4.15	0	690	3Heures	31.4	2.6914 4.3584	Riche

Tableau II.1

Conditions de nitruration des alliages Fe-X (X=Co, Ni, Mn)

et paramètres des alliages ε ainsi obtenus.

maintien des plaques Fe-Métal-N de 10 à 20 microns d'épaisseur dans un four à 695°C de 1 à 3 heures dans un mélange hydrogène-ammoniac, dont les proportions dépendent de la composition de l'alliage (tableau II.1), une trempe à 20°C conserve la structure à haute température.

L'installation de nitruration permettant ce traitement est constituée comme suit (figure II.2):

Deux bouteilles, l'une d'ammoniac et l'autre d'hydrogène à l'extrémité desquelles se trouvent deux débitmètres nécessaires pour régler et connaître les pressions partielles des gaz. Le mélange gazeux pénètre dans le haut d'un tube en silice, situé dans le four vertical, fermé à ses deux extrémités, en bas duquel un bac de trempe contenant une solution de dibutylphtalate de métyl permet une trempe sans sortie de l'atmosphère H_2/NH_3 de nitruration. Un système d'aimant permet de maintenir l'échantillon à 695°C et de le tremper par la suite.

Dans le mélange gazeux NH_3/H_2 le potentiel chimique de l'azote est suffisant pour équilibrer la valeur élevée qu'il a dans la phase solide. Le potentiel nitrurant est défini par $r = (P_{NH_3}) / (P_{H_2})^{3/2}$. La nature et la composition de la phase solide dépendent de la température et de r.



Il faut donc contrôler les pressions de NH_3 et H_2 pour obtenir le composé désiré (figure II.3). La détermination du pourcentage en azote pour fer-azote dans le système hexagonal epsilon nécessite une étude en diffraction X donnant les paramètres a et c de la phase. A partir de la courbe donnée par Jack [3], figure II.4, l'obtention du nombre d'azote pour 100 fers est alors possible. La présence du métal modifiant les paramètres du réseau, une correction doit être apportée pour déterminer la concentration en interstitiels.

Les alliages à nitrurer Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mn ont les caractéristiques suivantes: (figure II.5).

Le diagramme binaire Fe-Co est présenté figure II.5.a. Les nitrures de cobalt susceptibles de gêner l'étude de Fe-Co-N epsilon sont Co_3N , de

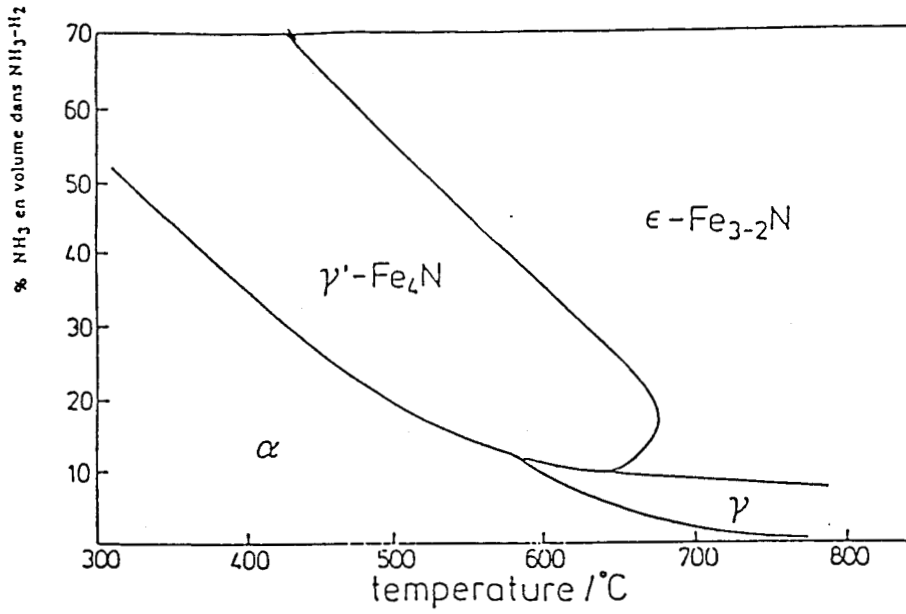


Figure II.3 Diagramme de Lehrer

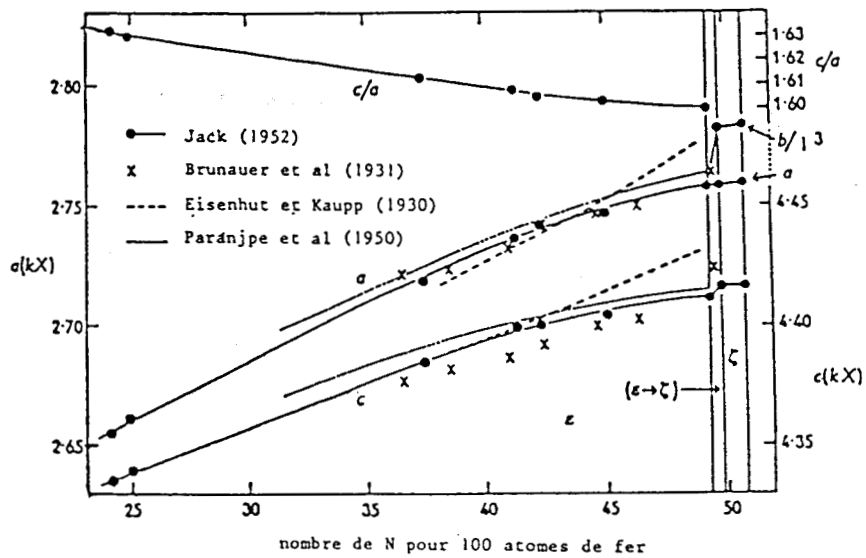
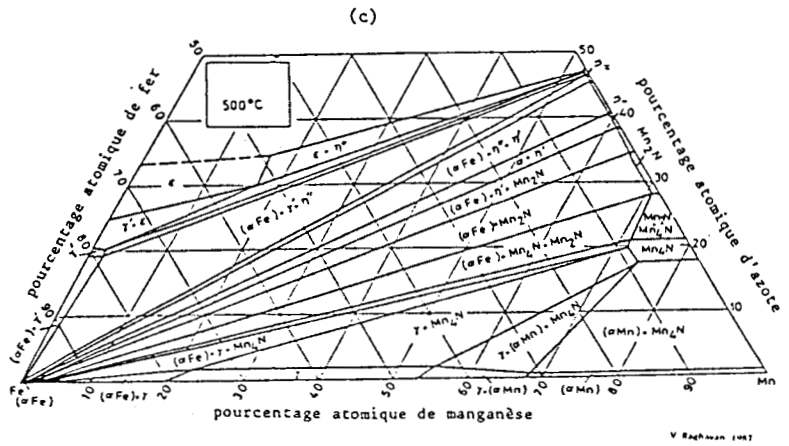
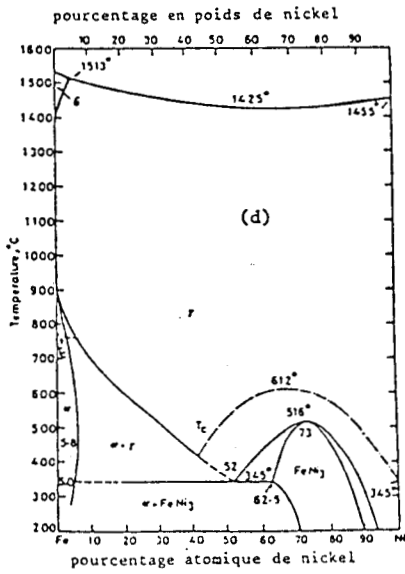
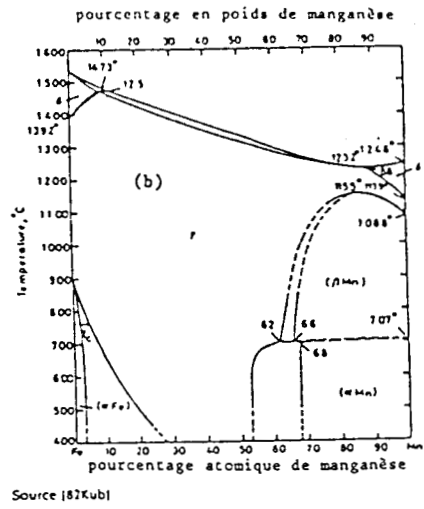
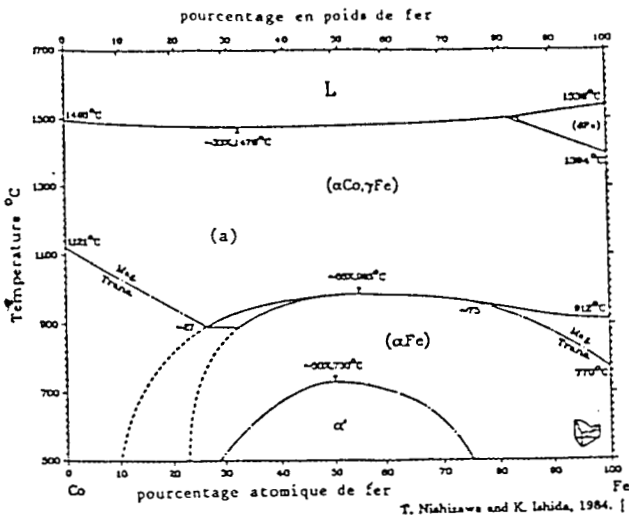


Figure II.4

Dimension de la maille des phases ϵ et ζ FeN_x [3].



Source [82Kubi]

Figure II.5

Diagrammes binaires de Fe-Co (a), Fe-Mn (b), Fe-Ni (d) et
diagramme ternaire Fe-Mn-N à 500°C (c)

structure hexagonale, Co_2N , orthorhombique isomorphe de Co_2C et Co_4N cubique à faces centrées [5].

Le diagramme binaire Fe-Mn donné dans le Kubachewski [5] est représenté figure II.5.b. Les nitrures de manganèse MnN , Mn_2N , Mn_3N_2 et Mn_4N sont observés dans le diagramme binaire Mn-N [5]. Un diagramme ternaire à 500°C (figure II.5.c) est donné [6] dans lequel apparaissent les phases ϵ , Mn_4N , γ , α_{Mn} , α_{Fe} , γ' , η'' , η' , Mn_2N . La présence de manganèse stabilise la phase epsilon du système ternaire.

Le nickel stabilise la phase gamma (figure II.5.d) [5]. Deux phases ordonnées FeNi et Fe_3Ni sont reportées [6] (leur mode de fabrication n'est pas connu) ainsi qu'un composé défini FeNi_3 . L'addition de nickel a pour effet d'augmenter le paramètre du fer. La solubilité de N dans la solution solide de nickel est très faible et seul le nitrure Ni_3N de structure hexagonale [6] a été mis en évidence.

Nous avons remarqué (tableau II.1) que pour un élément alphasgène ou gammagène tel que le cobalt et le nickel respectivement, le rapport des pressions $P_{\text{H}_2}/P_{\text{NH}_3}$ nécessaire à l'obtention de la phase epsilon est du même ordre de grandeur et est inférieur à celui du fer pur. Au contraire ce rapport devient supérieur à celui du fer pur lors de l'addition d'un élément epsilon-gène tel que le manganèse.

Avant d'introduire des atomes substitutionnels dans le réseau du fer étudions le vieillissement de la phase binaire $\text{FeN}_x\epsilon$.

II.3.) EPSILON FER-AZOTE

II.3.a.) Vieillissement à basse température ($T^\circ\text{C} < 200^\circ\text{C}$).

L'étude par spectrométrie Mössbauer du vieillissement de la solution epsilon Fe-N_x au voisinage de $\epsilon\text{Fe}_2\text{N}$ a permis de mettre en évidence les différents stades avant l'obtention de $\gamma'+\alpha$ pur [4,7].

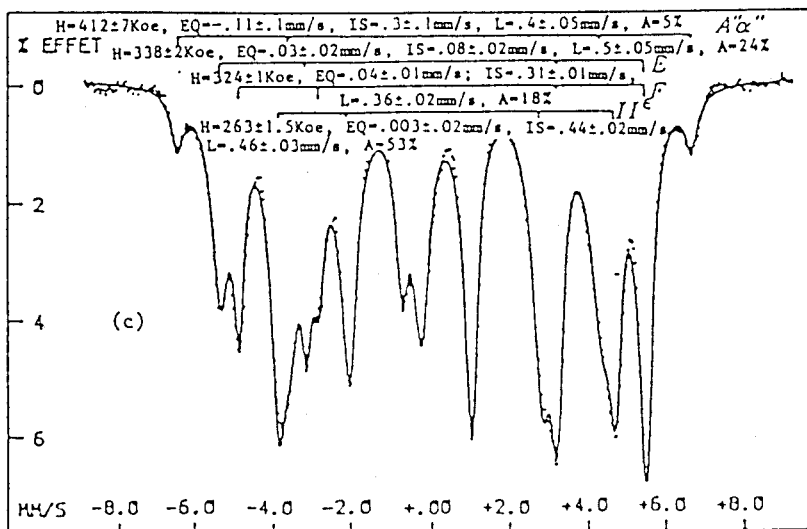
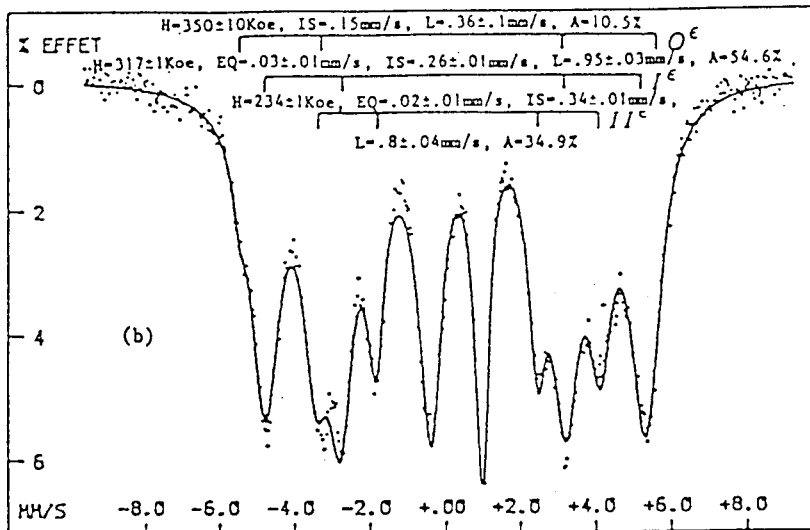
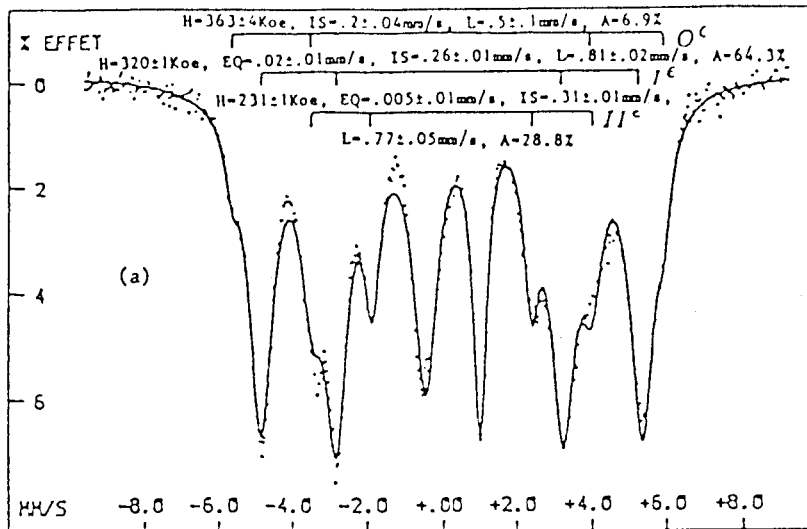


Figure 11.6

Spectres Mössbauer à 77K de l'échantillon $FeN_{0.20}^C$ brut de trempé (700°C) (a), vieilli 3 h à 165°C (b) et vieilli 12 h à 165°C (c).

II.3.a.1.) Vieillissement d'échantillons FeN_x avec $x < 0.25$.

Les spectres Mössbauer à 77K d'épsilon $FeN_{0.203}$ brute de trempe ainsi que vieillie 3 heures puis 12 heures à 165°C sont donnés figure II.6.a, b et c ainsi que les paramètres hyperfins correspondants.

La présence de 0^e , I^e et II^e pour l'échantillon brut de trempe exclut l'existence d'ordre parfait [8]. Ce résultat est à l'origine de la largeur importante des pics qui résulte des variations dans les distributions des seconds, troisièmes, ..., xièmes voisins interstitiels. Pour les environnements 0^e , I^e , II^e et III^e les abondances relatives calculées sont respectivement 0.256, 0.396, 0.249, 0.082. En dépit d'une erreur sur les valeurs expérimentales la relation $A_I + 2A_{II} + 3A_{III} = 6X$ est satisfaite pour $x = 0.203$ et 0.207. Après 3 heures à 165°C l'abondance de II^e augmente ce qui montre une croissance du nombre de fers de type II^e . L'augmentation de la largeur des pics n'est pas en accord avec la mise en ordre classique. Pour $x = 0.25$ ces observations sont interprétées comme révélant une transformation de type spinodale [4] donnant deux phases ϵ_p et ϵ_r . La concentration en interstitiels de ϵ_r est de 0.3. Cet enrichissement d'azote est aussi responsable de l'augmentation du champ hyperfin du site II^e qui est confirmée après 12 heures de vieillissement. Une autre raison de cette croissance est l'influence du rapport T/T_c où T_c est la température de Curie maximum pour $x = 0.33$ [1,9,10]. Une dispersion des valeurs des champs hyperfins au cours des vieillissements peut résulter de distributions interstitielles différentes suivant la température de fabrication des échantillons.

Après 12 heures de vieillissement le spectre est déconvolué à l'aide de quatre environnements dont deux peuvent être assignés à $0^{\alpha''}$ et II^e . L'environnement $0^{\alpha''}$ [1,10] caractéristique de $Fe_{1-x}N_x$ est surtout visible à 77K. La structure α'' consiste en un arrangement ordonné des atomes N dans une matrice de fer cc donnant trois sites différents pour les atomes de fer [11,12]. Les atomes de fer aux sommets du cube sont dépourvus de premier voisin N d'où leur appellation $0^{\alpha''}$. Le champ hyperfin de $0^{\alpha''}$ observé lors d'un vieillissement de martensite α' est d'au moins 410 Koe à 77K. Cette forte valeur est causée par l'oscillation de H avec la distance fer-azote [13,14]. L'apparition de α'' dans Fe-N est confirmée par la réflexion $(202)_{\alpha''}$, observée en diffraction X, qui ne peut se confondre avec les raies de α , comme le montre la figure II.7 [4] et

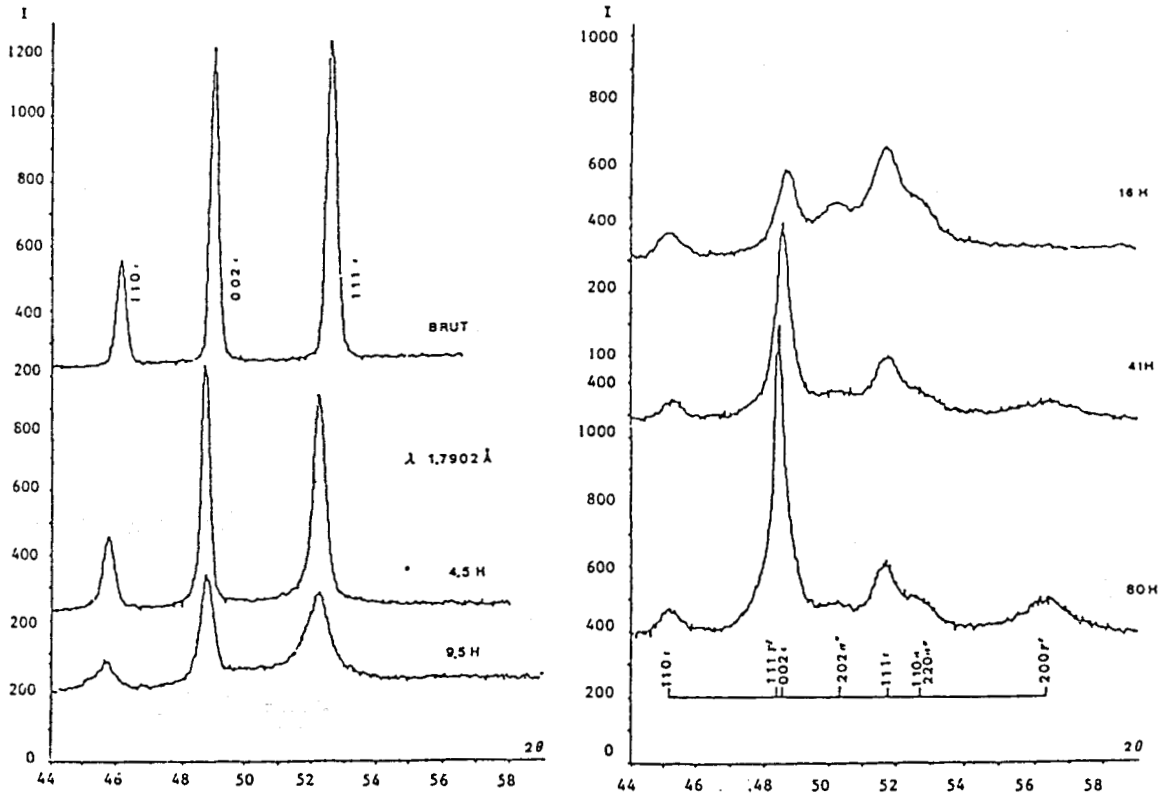


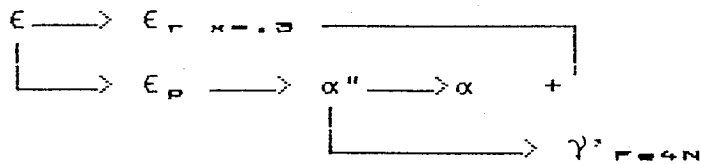
Figure II.7

Diffractogrammes d'un échantillon hexagonal Fe-N de teneur initiale $x=0.203$ au cours du vieillissement à 165°C (tube de cobalt)

par des tâches de super-réseau en diffraction électronique (MET) [4]. On a montré que l'environnement F (figure II.6.c) de paramètres $H=324$ Koe, $IS=0.31$ mm/s correspond aux fers ayant un premier voisin azote dans α'' : $I^{\alpha''}$. Le renforcement de F, après 12 heures de vieillissement à 165°C , montre que l'abondance de α'' a augmenté ce qui correspond à une augmentation de x dans ϵFeN_x restant. Cette augmentation peut aussi être visible en RX car elle s'accompagne d'une croissance des paramètres a et c de la phase hexagonale. Cette variation entraîne une dissymétrie des pics après vieillissement. Après 3 heures de maintien à 165°C la plus grande partie des pics correspond à epsilon à 30 %at en azote ($a_c=2.7$ Å et $c_c=4.35$ Å). Une étude par microscopie électronique en transmission a montré qu'à ce stade de vieillissement l'échantillon est constitué de fins précipités α'' dans une matrice d'epsilon [4]. L'environnement E n'est donc pas lié au fer 0^{α} comme le laisserait supposer son champ hyperfin et son déplacement isomérique, il ne correspond pas non plus à $0^{\gamma'}$, qui lui a pour paramètre $H=370$ Koe, à 77K . C'est donc à 0^{ϵ} qu'il faut identifier E. La diminution de H et IS au fur et à mesure du vieillissement est lié à l'effet de matrice provoqué par la décroissance du pourcentage en N de epsilon pauvre ou (et) à la contribution des seconds voisins.

En poursuivant le vieillissement jusqu'à 80 heures à 165°C la diffraction des rayons X révèle la présence de γ' par l'apparition et la stabilisation des pics de diffraction $(111)_{\gamma'}$ et $(200)_{\gamma'}$. Puis pour des périodes plus importantes α'' disparaît ainsi que epsilon riche (ϵ_r) et pauvre (ϵ_p) et il ne reste plus finalement que α et γ' Fe_4N [4].

En conclusion pour $x < 0.25$ on a la décomposition suivante:



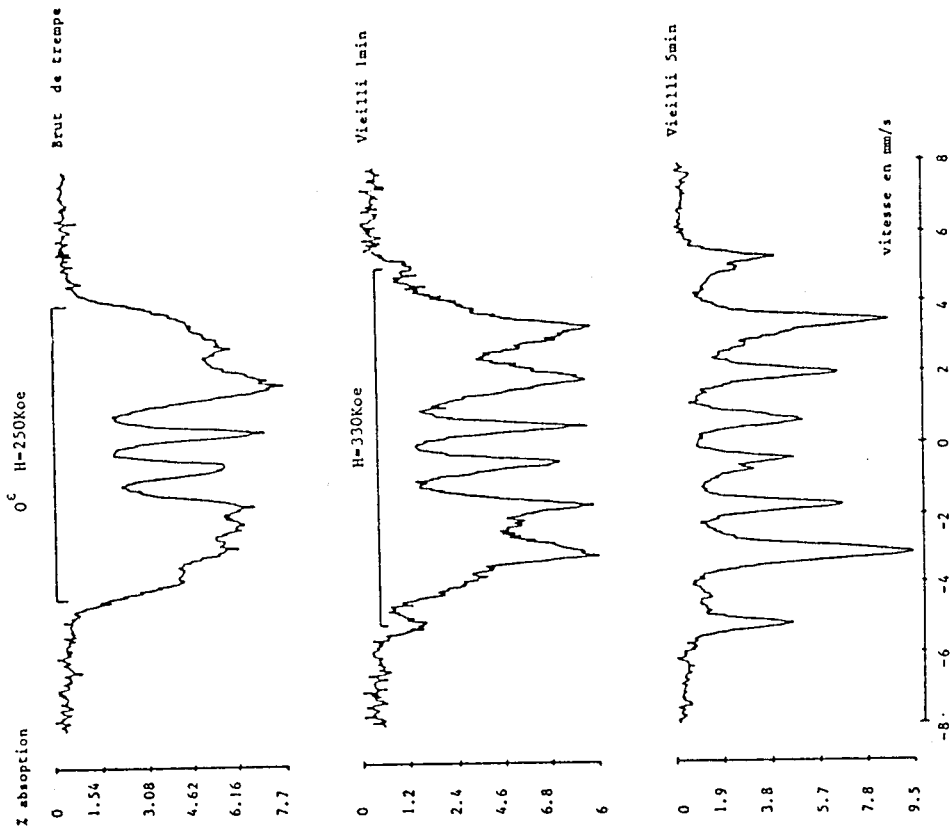
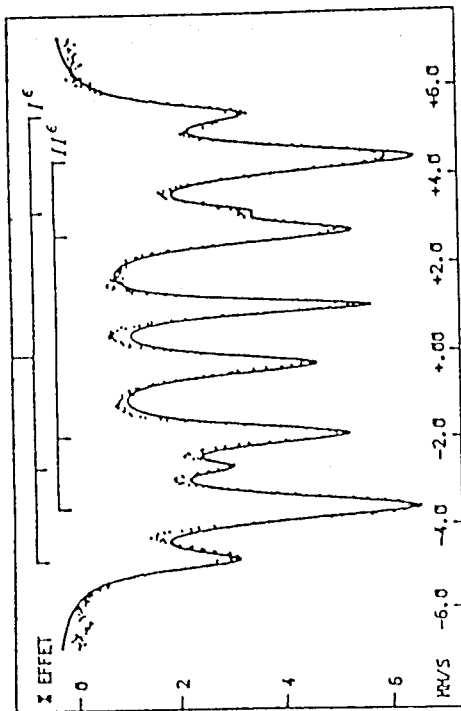


Figure II.9

Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C lors du vieillissement à 200°C d'un échantillon épilon à 24.1N/100Fe.



SITE	H Koe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	R %
I ^c	319 ±.3	.003 ±.005	.342 ±.005	.59 ±.02	26.4
I ^{1c}	249	.015 ±.001	.431 ±.001	.74 ±.01	73.6

Figure II.8 [4]

échantillon c Fe100N29.5 brut de trempe
 $a = 2.69 \text{ \AA}$ $c = 4.35 \text{ \AA}$. Spectre 77 K et paramètres hyperfins

II.3.a.2.) Vieillissement d'échantillons FeN_x avec $x > 0.25$.

Lors du vieillissement d'un epsilon riche ces transformations ne sont pas observées. Il n'y a plus d'apparition de α'' . On voit en revanche un accroissement des champs hyperfins ainsi qu'une modification des rapports d'environnements. Pour $\epsilon_{\text{FeNo.270}}$ (figure II.8 [4]) le champ de II^e est bien supérieur à celui dans $\epsilon_{\text{FeNo.200}}$ ce qui correspond à l'accroissement de la température de Curie avec x lorsque $x < 0.33$. 0^e n'est plus observé.

Lors d'un maintien de 1 heure à 165°C $H_{\text{I}\epsilon}$ et $H_{\text{II}\epsilon}$ passent respectivement de 319 à 324 Koe et de 249 à 256 Koe. Cela ne correspond pas à l'apparition de γ' dont les champs devraient être $H_{0\gamma'}=370$ Koe et $H_{\text{II}\gamma'}=235$ Koe. Une mise en ordre locale dans la solution hexagonale en est responsable [4] et elle précède l'apparition de la phase γ' .

Pour $x=0.42$ seul les environnements II^e et III^e apparaissent en spectrométrie Mössbauer et les abondances sont cohérentes avec la structure proposée par Jack [3].

II.3.b.) Vieillissement à haute température ($T^\circ > 200^\circ\text{C}$).

Nous pouvons nous demander si le vieillissement à haute température ($T > 200^\circ\text{C}$) de la phase epsilon faiblement chargée se manifeste aussi par la formation de la phase α'' .

L'étude a été menée sur des produits epsilon faiblement chargés de l'ordre de 23 à 24 N/100 fer. Les traitements auxquels ils ont été soumis consistent en un maintien de quelques secondes à 300, 350 et 400°C suivant l'échantillon. L'état d'avancement du vieillissement est contrôlé par spectrométrie Mössbauer. Les figures II.9 à II.11 représentent les spectres observés pour ces trois températures. En les comparant aux spectres obtenus par traitement à plus basse température figure II.12 [4] on remarque que la transformation $\epsilon_{\text{Fe}_4\text{N}} \longrightarrow \gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ s'effectue également mais avec des vitesses beaucoup plus rapides. Il faut noter que la phase α'' n'a pas été mise en évidence. Ceci peut être attribué à la cinétique très rapide mais on peut aussi penser que la stabilité de α'' au-dessus de 200°C est fortement réduite [15] ce qui entraînerait un mécanisme de transformation $\epsilon \longrightarrow \gamma'$

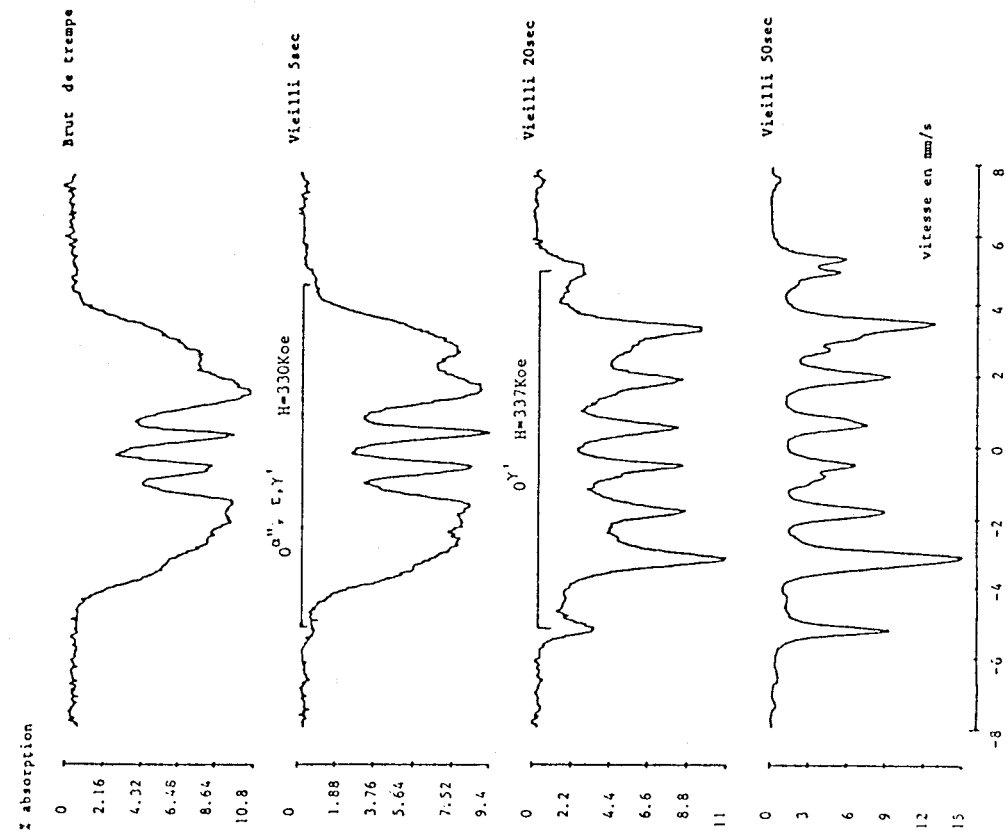


Figure II.10

Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C lors du vieillissement d'une Phase epsilon à 24N/100Fe à 350°C.

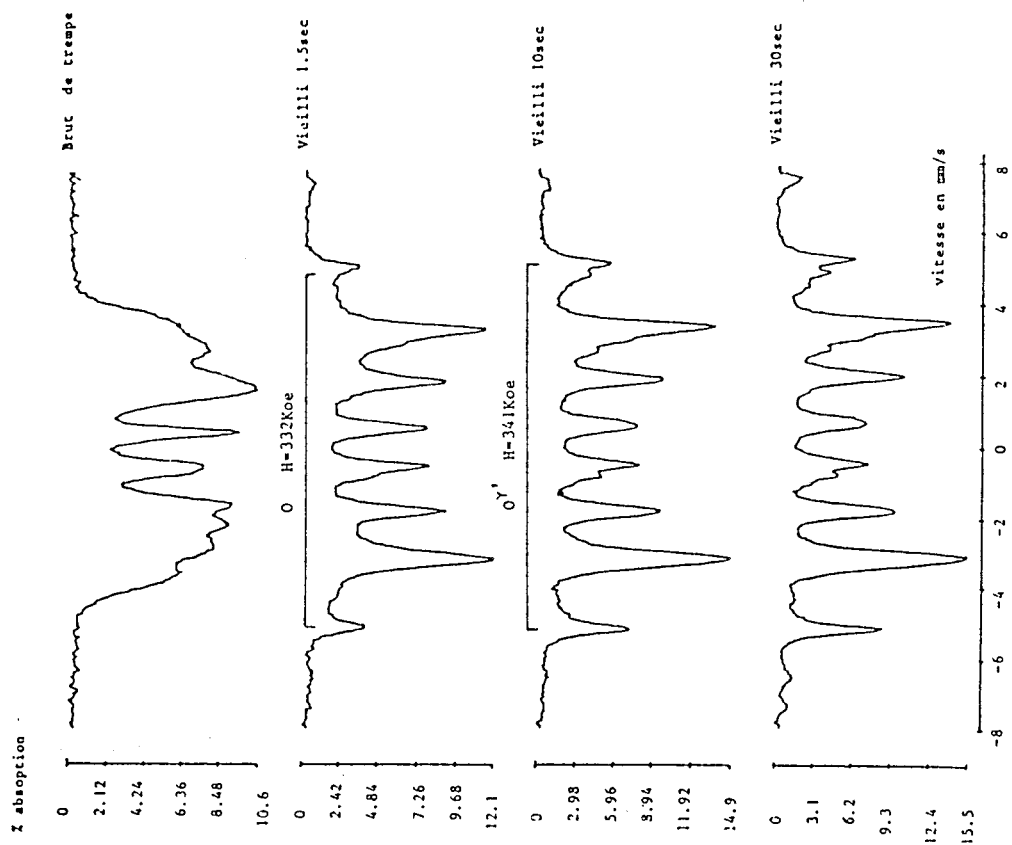


Figure II.11

Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C lors du vieillissement à 400°C de la phase epsilon à 24N/100Fe.

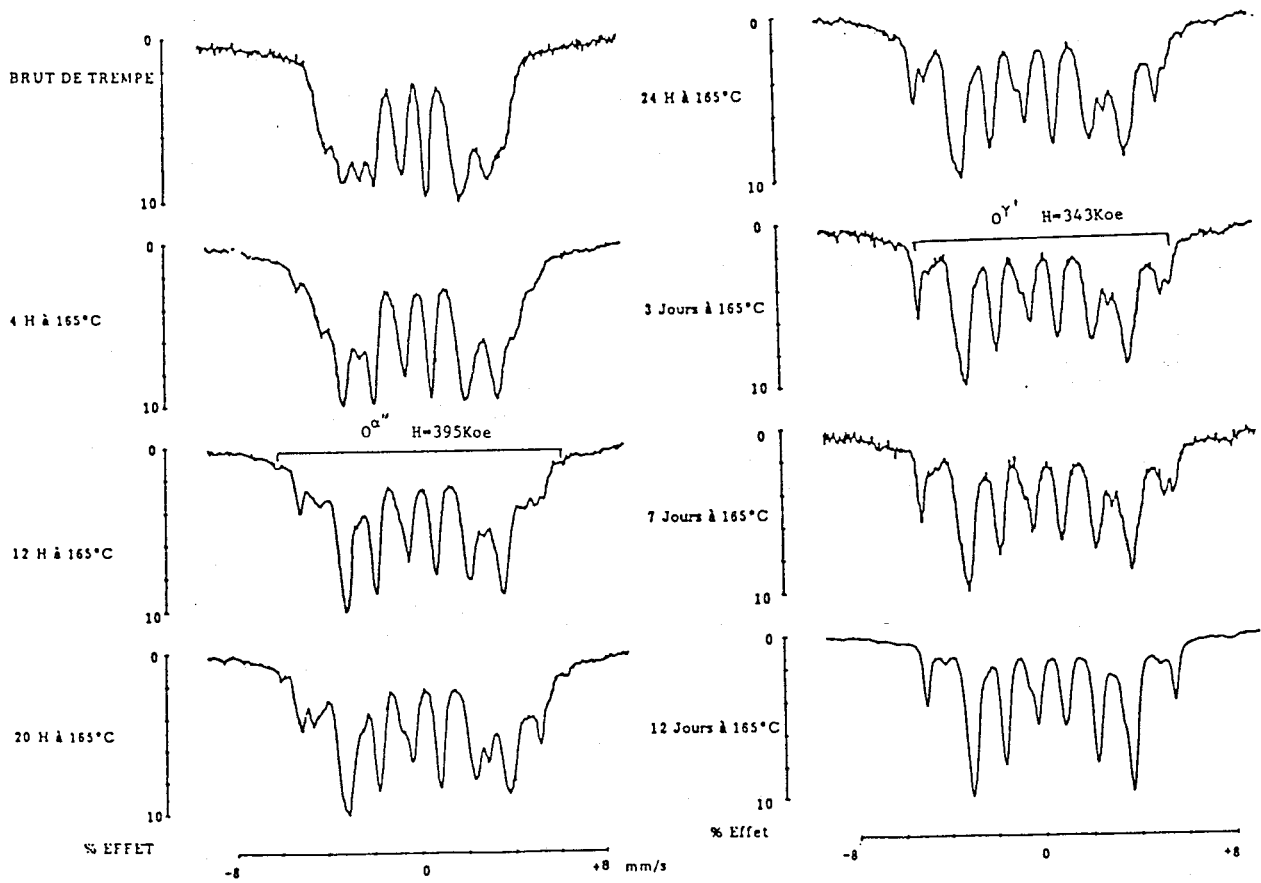
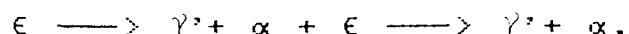


Figure II.12

Evolution du spectre Mössbauer à 20°C d'un échantillon hexagonal FeN_x de teneur initiale $x=0.245$ lors du vieillissement à 165°C.

à haute température sensiblement différent de celui qui a été observé vers 100°C.

On a directement:



Pour les spectres à 20°C correspondant aux échantillons les plus longuement vieillis, on a bien quatre environnements de γ' , un site $0\gamma'$ de champs 337.4 Koe et IS à 0.18mm/s, un environnement $I\gamma'$ à 291.4Koe et 0.26mm/s pour IS et deux sites $II\gamma'$ dont H vaut 215 et 214 Koe et IS est de l'ordre de 0.3mm/s. C'est ce qui a été observé déjà à plus basse température en fin du vieillissement [4,7]. Nous remarquons aussi une augmentation du champ de $II\epsilon$ et de $I\epsilon$ ce qui correspond à une mise en ordre. La diminution de largeur des pics est aussi caractéristique de ce phénomène. La croissance de H peut aussi provenir d'un enrichissement de epsilon mais cela n'a pas été démontré expérimentalement de façon concluante.

La suite de cette étude sur les vieillissements de ϵ sera réalisée à basse température pour mieux distinguer les différentes étapes des transformations de epsilon.

II.4.) PHASE EPSILON FER-COBALT-AZOTE

Nous avons vu précédemment que le cobalt stabilise la phase ϵ , compte tenu du caractère moins nitrurigène du cobalt que du fer il a fallu utiliser un rapport gazeux H_2/NH_3 inférieur à celui du fer pour l'obtention de Fe-Co-N epsilon (tableau II.1). Le métal nitruré contenait à l'origine 7%at de cobalt. La teneur mesurée en azote dans epsilon Fe-Co-N est de l'ordre de 21.7N/100 atomes métalliques en utilisant directement la variation $a(x)$ fournie par la figure II.4 de Fe-N [3]. Le dosage précis de l'azote par spectrométrie Mössbauer de la plaquette dans l'état brut de trempe ne sera pas possible pour des raisons de différence de facteur de structure f pour $I\epsilon$ et $II\epsilon$. Cette différence a été mise en évidence par comparaison de nos spectres à 77K et à 20°C. Avec 7%at de cobalt dans un alliage de départ $Fe_{1-y}Co_y$ la probabilité pour qu'un atome d'azote n'affecte aucun atome de fer est très faible $C_{\delta\epsilon} \gamma^{\epsilon} (1-\gamma^{\epsilon})^0 = 10^{-4}$ (avec $\gamma=0.07$ dans le cas de répartition aléatoire des

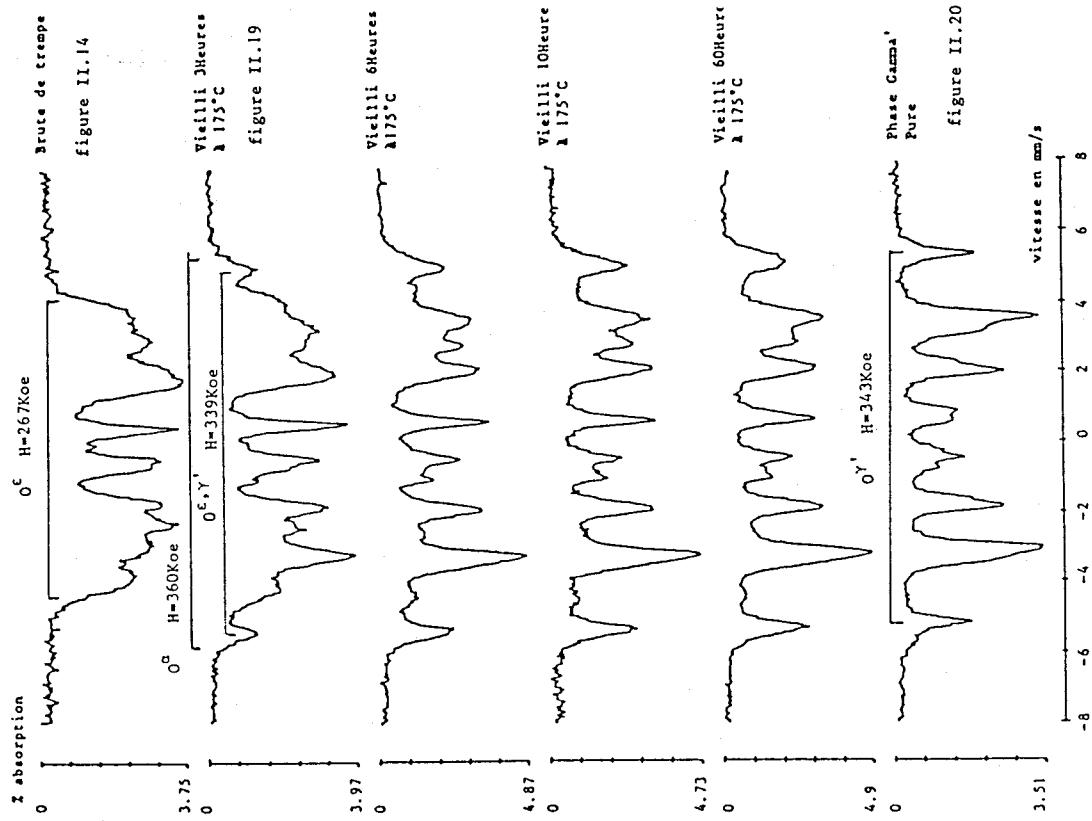
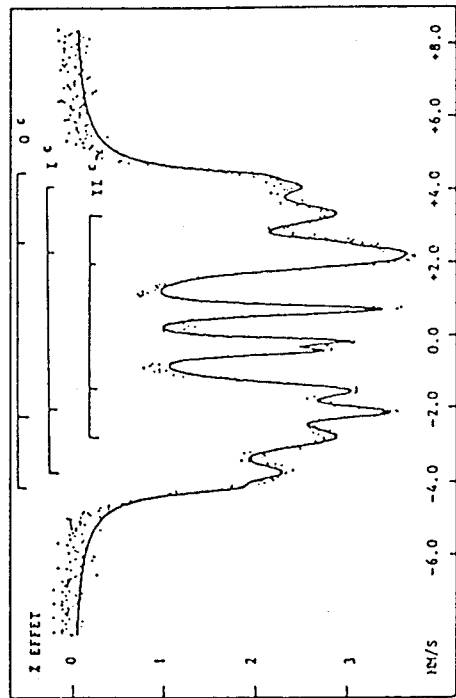


Figure II.13

Vieillissement d'un échantillon epsilon Fe-Co-N à 7% at de Co et 21.7 N/100 atomes métalliques observé par spectrométrie Mössbauer à 20°C en gamme 8mm/s.



— U U —

SITE No	H Koe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 ^c	267.6	-0.0244	0.202	0.36	7
I ^c	245.3	0.0244	0.858	0.72	31
III ^c	191.6	0	0.919	0.93	62

Figure II.14

Spectre Mössbauer d'un échantillon $Fe_{0.93}Co_{0.07}N_{0.217}$ brut de trempage, à 20°C, en gamme 8mm/s

atomes métalliques) ce qui autorise une évaluation approchée de la teneur en azote par spectrométrie Mössbauer.

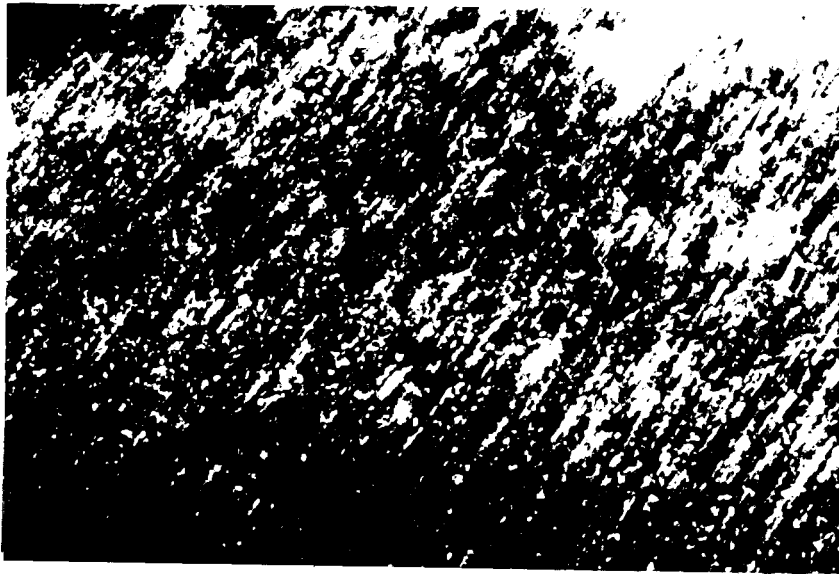
L'échantillon utilisé a été vieilli à 175°C et ensuite à 200°C. La figure II.13 nous montre les transformations du spectre Mössbauer de l'échantillon brut de trempe au fur et à mesure du vieillissement. Cette séquence nous permet juste de voir que la phase epsilon la plus pauvre en azote en fin de vieillissement est totalement transformée en $\alpha + \gamma'$ comme le montre la comparaison avec le spectre de γ'_{Fe-Co} obtenu avec un échantillon à 7at% en cobalt (figure II.13).

Pour étudier en détail la transformation nous avons disposé non seulement de la spectrométrie Mössbauer mais aussi de la diffraction des rayons X et des électrons et de la Microscopie Electronique en Transmission.

La déconvolution des spectres Mössbauer effectuée à l'aide de lorentziennes nous permet de mettre en évidence la présence de trois environnements pour l'état brut de trempe (figure II.14). Sachant que le champ diminue avec le nombre de premier voisin, par comparaison avec les spectres de fer-azote, nous avons attribué ces environnements à 0^e, I^e, II^e dont les champs sont respectivement ici 268 , 245 et 192 Koe.

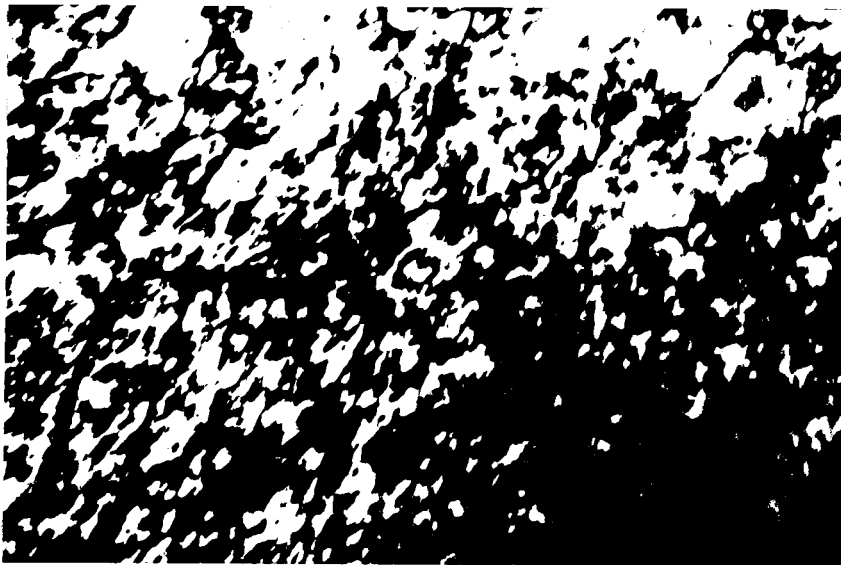
Les clichés de diffraction électronique relatifs à cet échantillon brut de trempe (figure II.15) ne révèlent la présence que de la matrice epsilon et de quelques particules ou précipités de phase gamma. L'obtention d'un échantillon biphasé $\epsilon + \gamma$ peut résulter de la nitruration elle-même puisque l'introduction de cobalt augmente d'une unité la variance du système. γ peut aussi résulter de transformation à l'état solide au cours de la trempe ou du vieillissement de l'échantillon après trempe. Nous pouvons éliminer ces deux dernières hypothèses. Cette réflexion est renforcée par le fait que des échantillons monophasés ϵ Fe-Co-N sont obtenus pour des concentrations en azote plus importantes [16]. Les images en microscopie électronique de l'état brut de trempe montrent une certaine hétérogénéité de structure de la lame mince: en effet nous avons rencontré des zones epsilon dépourvues de dislocation comme le prouve la figure II.16.a et d'autres contenant une forte densité de dislocations sur lesquelles se sont accrochés des précipités de

(a)



0.1 μ m

(b)



0.1 μ m

Figure II.16

Echantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{N}_{0.217}$ brut de trempe observé en
Microscopie Electronique en Transmission:

- (a) matrice ϵ ne contenant pas de dislocation (champ sombre)
- (b) matrice ϵ contenant des dislocations sur lesquelles sont épinglées des précipités de γ .

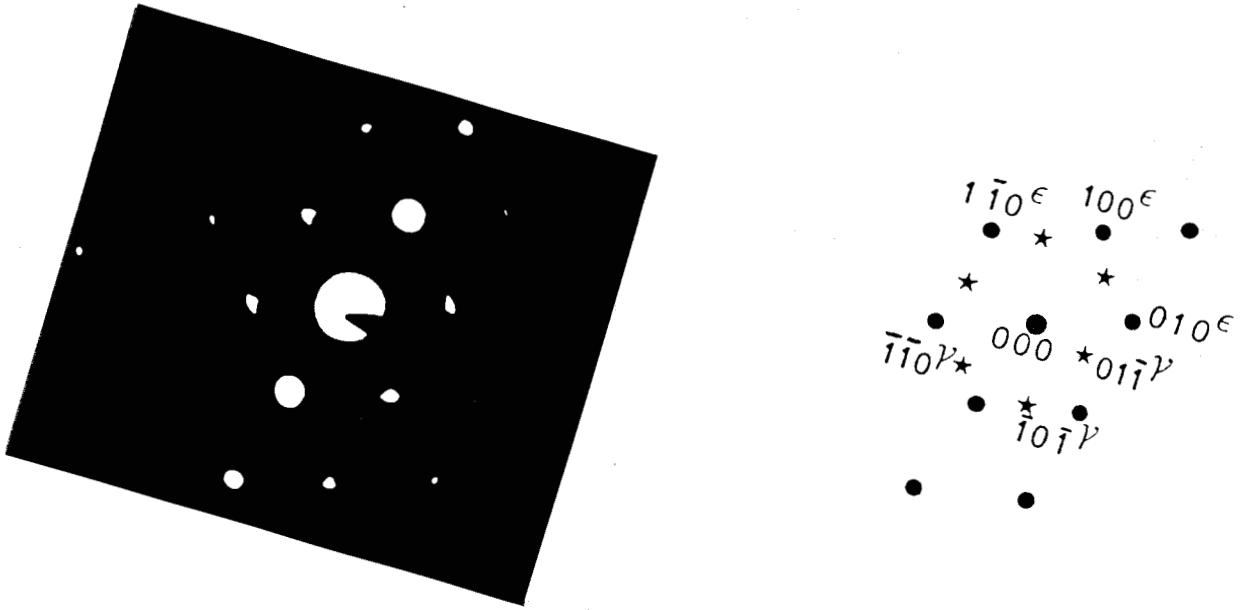


Figure II.15

Cliché de diffraction électronique obtenu en Microscopie Electronique en Transmission montrant la présence de γ dans la matrice ϵ .
Projection suivant les plans de base $(001)\epsilon$ et $(111)\gamma$.



0.1 μ m

Figure II.17

Echantillon epsilon pauvre en azote $Fe_{0.93}Co_{0.07}N_{0.217}$ observé en Microscopie Electronique en Transmission montrant une décomposition apparemment bainitique $\epsilon \rightarrow \epsilon_r + \epsilon_p$.

gamma (fig II.16.b). Une apparence de transformation bainitique a été aussi observée (figure II.17). Une image en champ clair (figure II.18.a), une autre en champ noir (figure II.18.b) et le cliché de diffraction électronique figure II.18.c correspondant laissent penser que lors de cette transformation apparemment bainitique la phase epsilon se décompose en deux phases epsilon, l'une riche et l'autre pauvre en atomes d'azote interstitiels. Cette modification de la phase epsilon obtenue uniquement par microscopie a été attribuée à un vieillissement de l'échantillon sous le bombardement électronique du microscope et lors de l'amincissement ionique. La grande hétérogénéité du matériau n'est pas caractéristique de la présence de cobalt puisqu'elle a déjà été rencontrée dans Fe-N. Elle est sans doute liée aux conditions expérimentales d'élaboration de l'alliage nitruré mais cependant n'est pas rédibitoire pour notre étude. La présence de gamma ne gêne pas l'étude du vieillissement par spectrométrie Mössbauer puisque cette phase est la seule paramagnétique. Cependant l'observation par Microscopie Electronique en Transmission de structures résultant d'un vieillissement en cours d'amincissement ou sous le faisceau d'électrons du microscope n'est évidemment pas caractéristique de l'état brut de trempe.

Après 3 heures à 175°C de grandes modifications sont observées; les pics relatifs à O^{ϵ} sont plus nets. Cette observation est cohérente avec le mécanisme $\epsilon \rightarrow \epsilon_p + \epsilon_r$. On peut détecter également des pics supplémentaires à chaque extrémité du spectre Mössbauer (figure II.19) correspondant à des environnements de champs supérieurs à celui de O^{ϵ} , sans doute du O^{α} . Le spectre de $(Fe_{0.93}Co_{0.07})_4N\gamma'$ (figure II.20) est constitué des trois environnements habituels: $O\gamma'$, $II\gamma''$ et $II\gamma''_L$ de champs 343.3, 220 et 217.2 Koe. La présence de cobalt modifie le champ de la ferrite en l'augmentant jusqu'à une valeur de 348.3 Koe. Les champs observés présentement sont intermédiaires entre ceux de γ' et ceux de ϵ pour D, C et B. Il est vraisemblable que D représente les fers II de ϵ et de γ' , C les fers I de ϵ et γ' et B ceux de O de α , ϵ et γ' . L'environnement A de champ 360 Koe et de faible quantité pourrait être un peu de fer O^{α} . Pour le vérifier nous avons confronté les résultats de diffraction des rayons X (figure II.21) avec ceux observés pour la structure ϵ FeN_x (figure II.7) [4].

Les pics $(110)_{\epsilon}$, $(002)_{\epsilon}$ et $(111)_{\epsilon}$ sont nettement identifiés. Une évolution nette est observée après 3 heures. Les pics perdent de l'intensité et

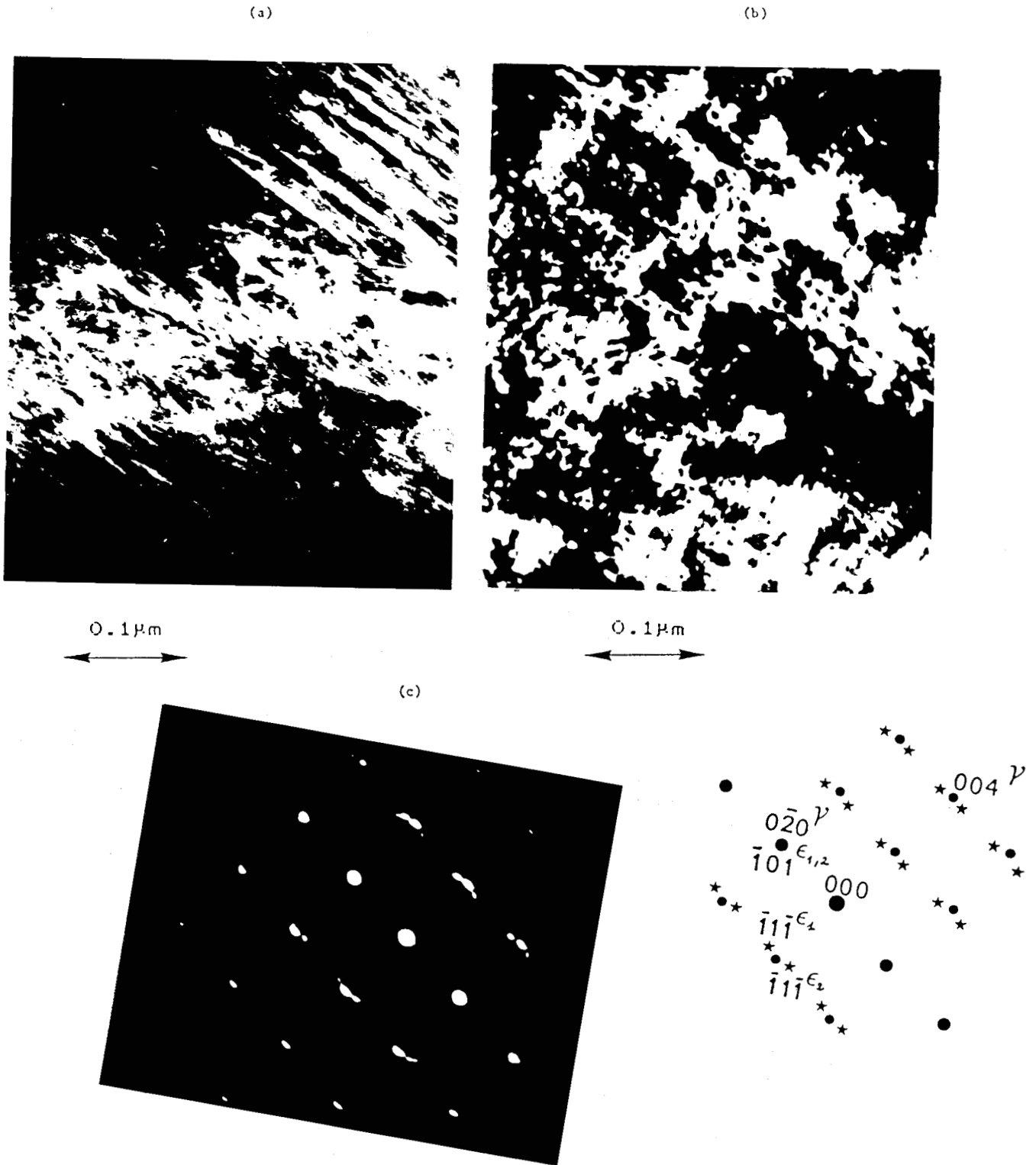
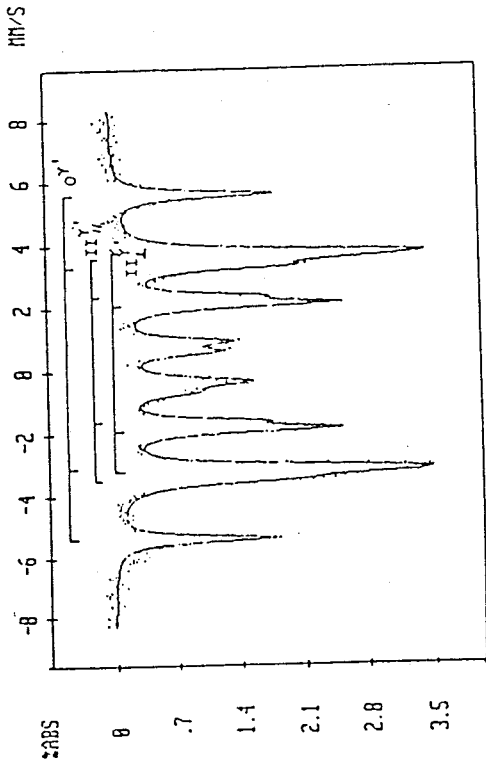


Figure II.18

(a) champ clair, (b) champ sombre et (c) cliché de diffraction électronique correspondant obtenus en Microscopie Electronique en Transmission en Transmission sur un échantillon $\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{Ni}_{0.217}$ brut de trempe.

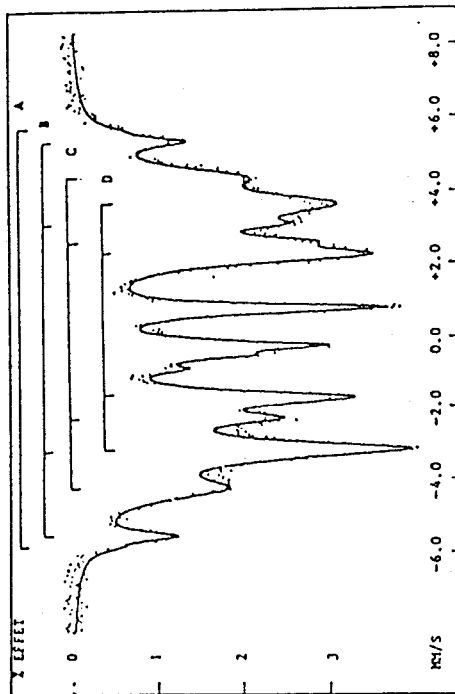
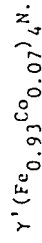
plans de base (100) γ et (121) ϵ



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
Y' 0	343	0	0.23	0.26	14
Y' II	221	-0.17	0.32	0.32	24
Y' II'	217	0.07	0.30	0.32	49

Figure II.20

Spectre Mössbauer à 20°C en gamme 8mm/s de



SITE No	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
A	363			0.33	2
B	339.5	-0.0163	0.0151	0.33	9
C	269.5	-0.0405	0.1652	0.70	23
D	212.7	-0.0244	0.2995	0.31	61

Figure II.19

Spectre Mössbauer à 20°C de $\epsilon Fe_{0.93}Co_{0.07x}$ ($x=0.217$)

vieillie 3 heures à 175°C.

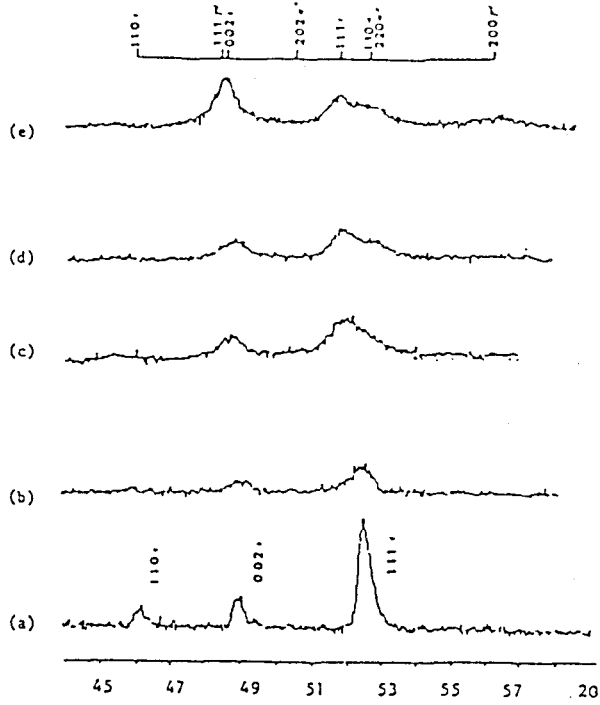


Figure II.21

Vieillissement de $cFe_{0.93}Co_{0.07}N_{0.217}$ observé en diffraction X:
 (a) échantillon brut de trempe, (b) vieilli 3heures à 175°C, (c)
 6 heures à 175°C, (d) 10 heures à 175°C et (e) 10 heures à 175°C
 puis 47 heures à 200°C.

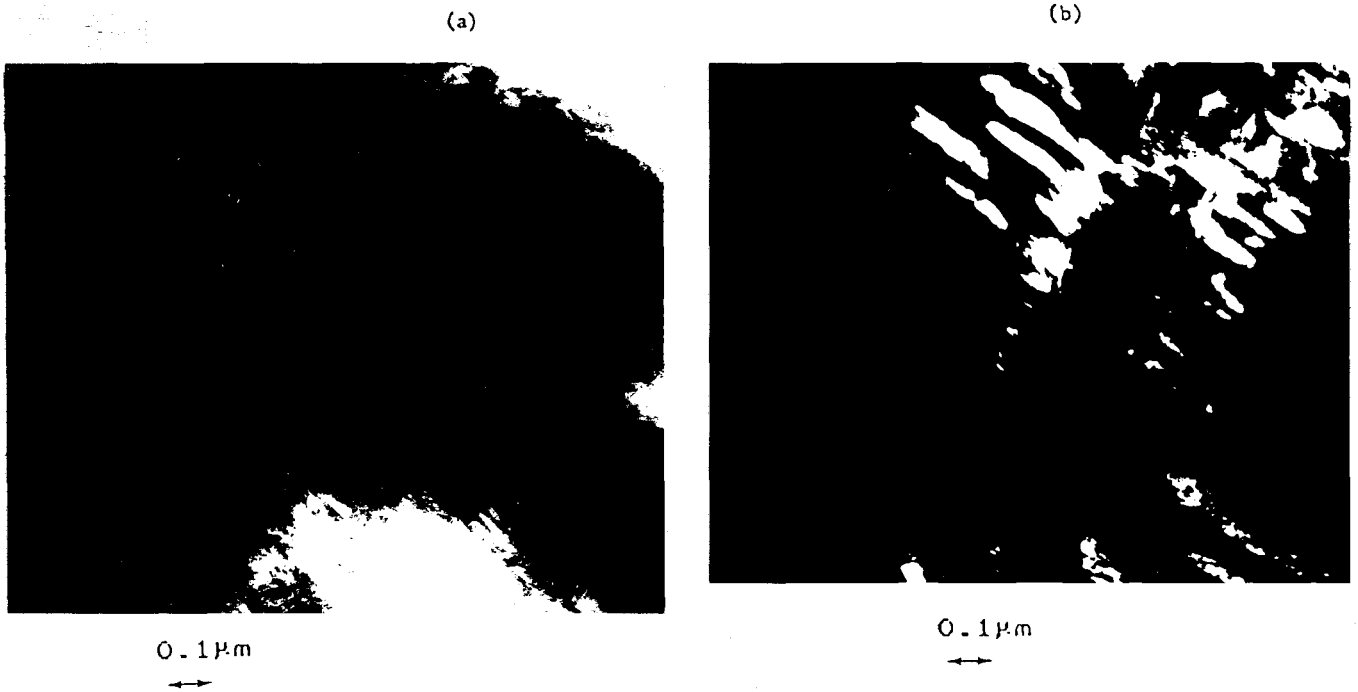
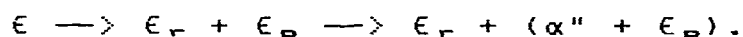


Figure II.22

Chevrons relatifs à un échantillon $cFe_{0.93}Co_{0.07}N_{0.217}$
 vieilli 3heures à 175°C montrant la dissociation de ϵ
 en ϵ_r et ϵ_p .

s'élargissent. Ce phénomène est caractéristique d'un étalement des concentrations de epsilon correspondant à la transformation en epsilon riche et epsilon pauvre. Cependant les pics relatifs à ϵ_p semblent disparaître avec le temps ce qui indique une décomposition de cette phase. L'apparition des pics $(111)_{\gamma}$ et $(200)_{\gamma}$ n'est pas encore visible entre 2θ égal 48° et 56° , par contre en 52.5 et 50.5 des pics ne correspondant pas à ϵ semblent apparaître. Ces emplacements correspondraient à $(220)_{\alpha''}$ et $(202)_{\alpha''}$ respectivement mais au vu des diffractogrammes on ne peut pas conclure de façon définitive.

La microscopie électronique a apporté quelques précisions. Nous avons observé beaucoup de zones avec des chevrons (figure II.22.a et II.22.b). C'est une morphologie suggérant une transformation bainitique. Le cliché de diffraction, figure II.23, confirment la présence des deux phases ϵ_r et ϵ_p . Ce cliché met aussi en évidence l'existence de la phase tétragonale centrée α'' et peut être de γ' . On a donc bien:



L'observation d'un vieillissement de 6 heures à 175°C en rayon X met en évidence de façon plus nuancée l'existence du pic de réflexion $(202)_{\alpha''}$ alors que le pic correspondant à toutes les réflexions qui ont lieu pour 2θ égal à 52 s'étale de plus en plus.

En spectrométrie Mössbauer le spectre correspondant est toujours constitué de quatre environnements. La mise en ordre se poursuit, II_{\perp} et $II_{\parallel}^{\epsilon+\gamma'}$ ont pour champs hyperfins 223.8 et 210 Koe, celui de $I^{\gamma'+\epsilon}$ vaut 285.6 Koe et 341.3 Koe pour $0^{\alpha''+\gamma'+\epsilon}$. Le champ à 360 Koe a disparu donc la phase α'' s'est transformée.

Après 10 heures de maintien à 175°C le spectre Mössbauer n'a guère changé dans son ensemble et les champs, déplacements isomériques et effets quadrupolaires sont stables. Le seul phénomène visible est l'affinement des pics Mössbauer correspondant à une mise en ordre vers l'état d'équilibre γ' .

Après 16 heures de vieillissement à 175°C nous avons regardé des lames minces par

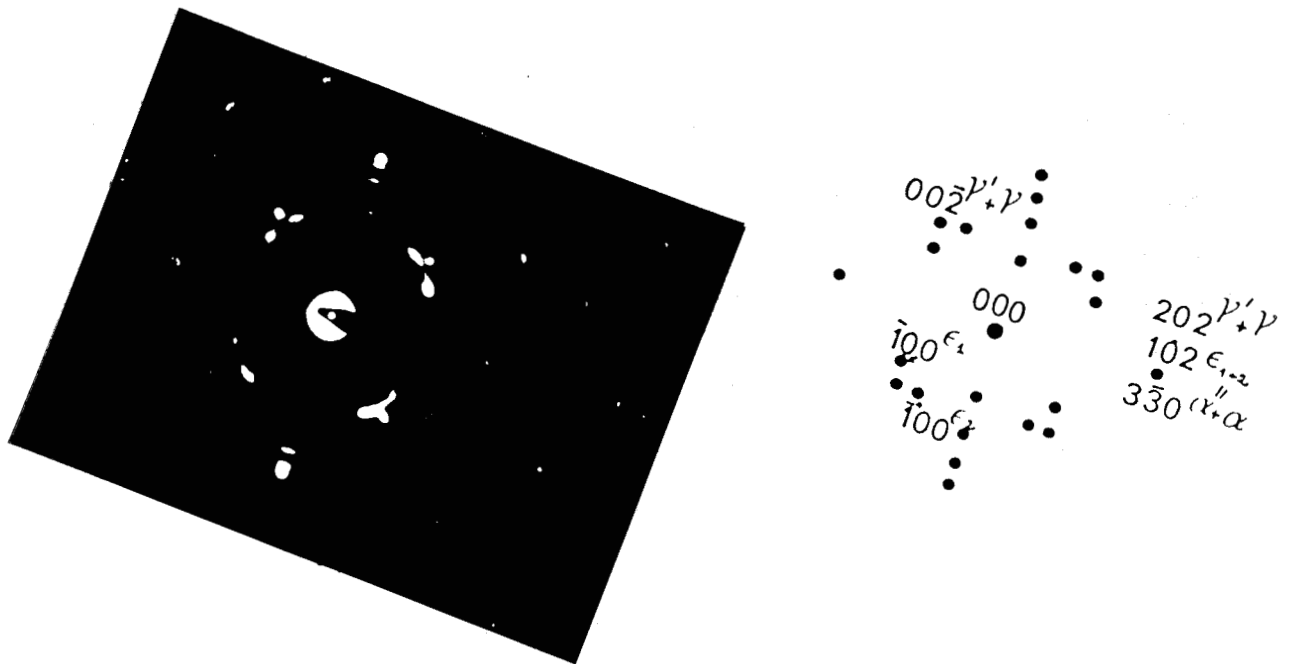


Figure II.23

Cliché de diffraction électronique obtenu en Microscopie

Electronique en Transmission sur l'échantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{N}_{0.217}$

vieilli 3heures à 175°C. Projection suivant les plans de base

$(010)_{\epsilon_r}$, $(010)_{\epsilon_p}$, $(010)_{\gamma}$.

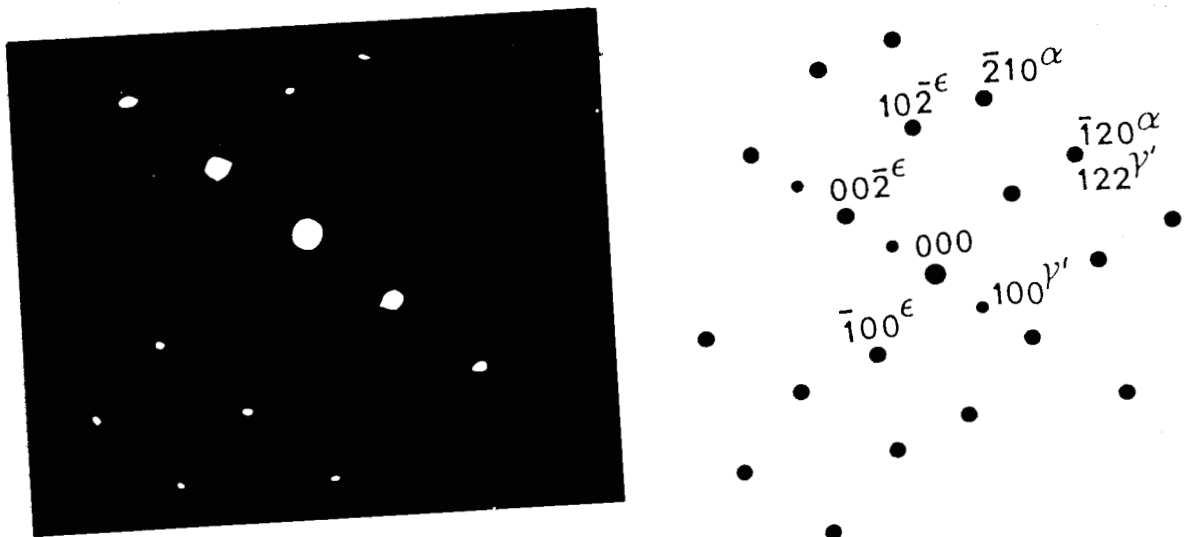


Figure II.24

Cliché de diffraction électronique obtenu en Microscopie

Electronique en Transmission sur l'échantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{N}_{0.217}$

vieilli 16heures à 175°C.

Plans de base $(001)_{\alpha'}$, $(010)_{\epsilon}$, $(0\bar{1}1)_{\gamma'}$, $(100)_{\alpha''}$.

Microscopie Electronique en Transmission. Les clichés de diffraction électronique ont montré la disparition de α'' et l'apparition de nouvelles phases telles que α et γ' . Les tâches du cliché figure II.24 révèlent trois phases: ϵ_r , α et γ' . Sur d'autres clichés nous avons pu mettre en évidence la présence de γ' , de ϵ_r et ϵ_p . La photo, figure II.25, montre bien des stries caractéristiques des phases ϵ et des précipités noirs de γ' . Donc globalement l'échantillon est constitué de gamma', d'epsilon riche et pauvre et d'alpha.

Après un vieillissement supplémentaire de 46 heures à 200°C la diffraction des rayons X montre essentiellement la phase γ' (pics $(111)_{\gamma'}$ et $(200)_{\gamma'}$) ainsi que des quantités résiduelles de ϵ (pics $(002)_{\epsilon}$ et $(111)_{\epsilon}$) et de α (pic $(110)_{\alpha}$). La figure II.21 met en évidence les faibles évolutions des paramètres entre un vieillissement de 10 heures à 175°C et un maintien supplémentaire de 47 heures à 200°C, ceci révèle un ralentissement des transformations.

Regardons maintenant les paramètres hyperfins EQ, IS et H par rapport à ceux du fer [4]. Quelque soit le temps de vieillissement, 0 ou 3 heures à 175°C, les effets quadrupolaires sont faibles mais non négligeables et de même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le Fe-N. Les déplacements isomériques mesurés dans les phases binaires Fe-N sont pratiquement retrouvés dans les alliages Fe-Co-N (0.202, 0.1058 et 0.2914 mm/s respectivement pour 0^{ϵ} , I^{ϵ} et II^{ϵ}). La diminution de IS_{ϵ_0} lors du vieillissement (de 0.202 à 0.02 mm/s) n'est pas tout à fait significative compte tenu de la faible amplitude des pics, cependant il est vraisemblable que cet environnement soit également représentatif de 0^{α} qui vient de la décomposition rapide de ϵ_p en α'' et de α'' en $\alpha + \gamma'$. Cette interprétation est suggérée également par la valeur du champ H. L'addition de 7 at% de cobalt n'a pas modifié les déplacements isomériques des sites fer à un et deux premiers voisins azote. IS passe de 0.28 à 0.29 mm/s pour $II^{\gamma'+\epsilon}$ et de 0.17 à 0.18 pour $I^{\gamma'+\epsilon+\alpha''}$. Quant aux fers zéro, leur déplacement isomérique est toujours très minime; par contre on note une diminution de l'effet quadrupolaire.

Nous avons estimé la concentration en azote dans le fer-cobalt-azote après 3 heures de vieillissement par spectrométrie Mössbauer, à partir de la relation $A_I + 2A_{II} + 3A_{III} = 6x(1-y)$, où x est le nombre d'azote pour 100 atomes de métal et y la teneur en cobalt.

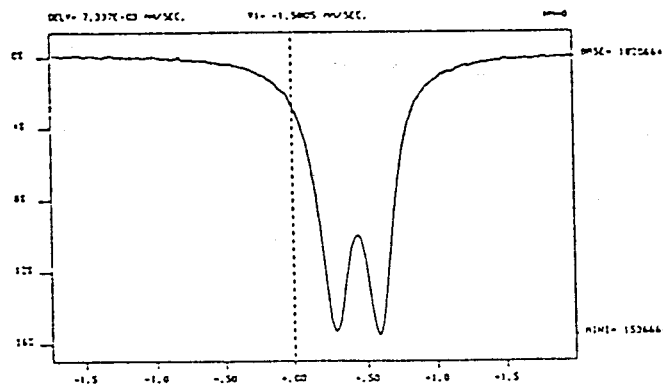
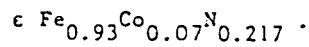


0.1 μm



Figure II.25

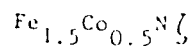
Stries caractéristiques de ϵ_r et ϵ_p et précipités de γ' observés après vieillissement de 16 heures à 175°C pour un échantillon



site	20°C		ordre 1 - 2 - 2' - 1'		FeCoN
	EQ mm/s	IS mm/s	IS mm/s	%	
1	$0,264 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$0,359 \pm 2 \cdot 10^{-3}$		39,7	0,25
2	$0,151 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,398 \pm 1,5 \cdot 10^{-3}$		60,3	0,256
(largeur de l'étalon fer : 0,239 mm/s)					
			ordre 1 - 2 - 1' - 2'		
1	$0,216 \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \pm 2 \cdot 10^{-3}$		48	0,27
2	$0,178 \pm 1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,43 \pm 1,4 \cdot 10^{-3}$		52	0,243

Figure II.26

Spectre Mössbauer à 20°C en gamme 1.8mm/s



La concentration x trouvée est ainsi de 26 N/100 métal.

En conclusion nous pouvons dire que beaucoup de similitudes existent entre Fe-N et Fe-Co₇₋₁₀-N epsilon peu chargées lors du vieillissement. L'échantillon brut de trempe est constitué de deux sextuplets assez larges associés aux environnements I^c et II^c plus un troisième minoritaire O^c. On a aussi la relation: $2I^c \longrightarrow O^c + II^c$, caractéristique de la redistribution des atomes interstitiels dans la solution solide ϵFeN_x . Donc dans les deux cas epsilon se transforme en epsilon riche et epsilon pauvre. Epsilon riche réagira avec α pour donner du γ' par la suite. La transformation de epsilon pauvre en α'' , visible dans ϵFeN_x , n'est pas aussi nette en présence de cobalt. Des spectres à 77K avec des échantillons encore moins chargés seraient donc à effectuer. Il est cependant difficile de diminuer la concentration en azote de la phase de départ puisque nous nous sommes ici déjà placés à la limite du domaine biphasé $\gamma + \epsilon$. Il serait aussi intéressant de vieillir un échantillon plus chargé en cobalt et de regarder comment se passe la transformation: $\epsilon \longrightarrow \gamma'$.

Un échantillon plus chargé en cobalt type Fe₃Co de 10 microns d'épaisseur a été nitruré dans NH₃ pur à 400°C jusqu'à obtention de la phase epsilon hexagonale. La nitruration a duré deux heures avec un débit d'ammoniac de 16 cm³/mn. La teneur en azote dans l'échantillon est de 11.6 at% ce qui correspond à $\epsilon(\text{Fe}_3\text{Co})\text{N}_2$. Le spectre Mössbauer en transmission à 20°C de cette dernière phase représenté figure II.26 est constitué d'un doublet associé à un environnement d'atome de fer avec trois premiers voisins azote. L'allure du spectre est très différente par rapport à celui d'un alliage Fe-Co-N peu chargé en cobalt puisque l'échantillon n'est plus ferromagnétique mais paramagnétique. La température de Curie pour 25 % at de cobalt est donc inférieure à 20°C. Les paramètres hyperfins sont les suivants [16]:

$$EQ = e^2 * q * Q' / 2 = (v_2 - v_1) = 0.16 \pm 0.02 \text{ mm/s}$$

$$\text{où } Q' = Q(1 + n^2/3) = 5$$

$$IS = (v_1 + v_2) / 2 = 0.44 \pm 0.02 \text{ mm/s}$$

La largeur des pics est similaire à celle du fer dans la même gamme de vitesse puisqu'elle vaut 0.239 mm/s au lieu 0.235 mm/s.

Il faut indiquer que nous avons démontré qu'aucun

nitrures de cobalt ne se forme aux températures de fabrication des phases nitrurées dans tout ce paragraphe. En effet après dénitruration nous avons retrouvé en diffraction des rayons X uniquement les produits de départ c'est à dire $Fe_{0.75}Co_{0.25}$ ou Fe-Co à 7 % at en cobalt.

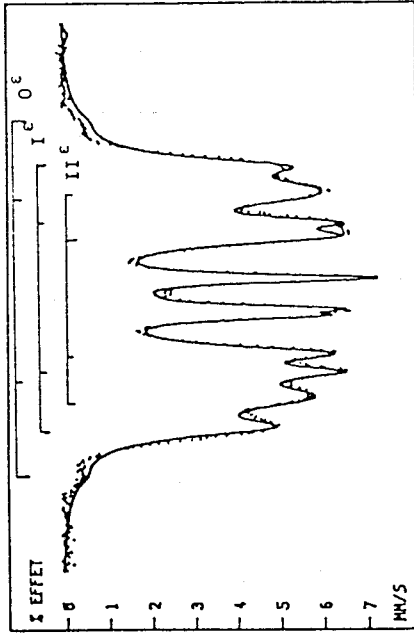
II.5.) PHASE EPSILON Fe-Ni-N FAIBLEMENT CHARGÉE EN AZOTE

Des échantillons à 4 at% en nickel ont été nitrurés, à 690°C, 2 heures 30, sous un mélange gazeux hydrogène-ammoniac tel que le rapport des pressions partielles P_{H_2}/P_{NH_3} soit égal à 288/87, puis trempés jusqu'à 20°C et enfin vieillis à 175°C.

L'étude avec le nickel comme élément substitutionnel du fer a été effectuée par spectrométrie Mössbauer, diffraction des rayons X et microscopie électronique. En prenant comme référence la courbe [3] donnant les pourcentages d'azote en fonction des paramètres du fer ϵ , on a trouvé un % atomique de l'ordre de 20N/100(fer plus métal).

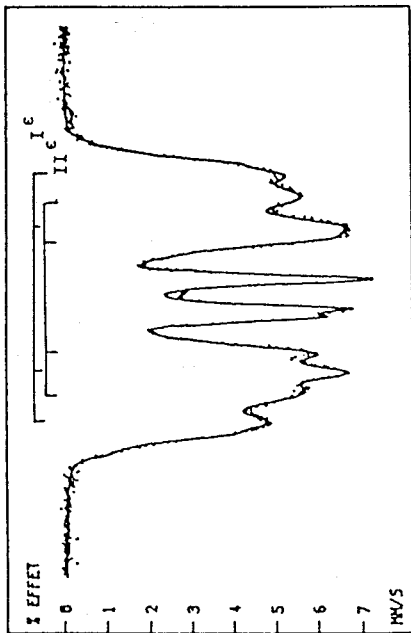
Le spectre de l'échantillon faiblement chargé ϵ brut de trempe, obtenu à température ambiante, a été déconvolué à l'aide de gaussiennes. Les Lorentziennes sont trop larges à la base pour être utilisées. Nous avons mis en évidence la présence de deux sextuplets de champs $H_I=245.6$ Koe et $H_{II}=185.3$ Koe correspondant respectivement à des atomes de fer ayant un et deux premiers voisins azote. On observe une légère augmentation du déplacement isomérique de $IS_{\epsilon I} \approx 0.22$ à $IS_{\epsilon II} \approx 0.26$ mm/s compatible avec le caractère donneur d'électrons attribué à l'azote interstitiel dans les solutions solides de fer (figure II.27). Le déplacement isomérique est très faible pour les deux environnements. Les aires relatives aux pics de I^e et II^e sont comparables ce qui suggère $x \approx 0.25$. Cette valeur supérieure à celle qui est obtenue par rayons X peut avoir différentes causes:

- sous estimation des incertitudes des dépouillements numériques,
- existence de sites métalliques sans interstitiel premier voisin I^e occupés par Ni (ce cas ne peut correspondre qu'à 4% des sites),



SITE No	H KO _a	E ₀ MV/S	I _S MV/S	L MV/S	A %
0 ^E	326.1	-0.098	0.243	0.91	4
I ^E	253.2	0.01	0.211	0.76	43
II ^E	193.4	0.004	0.256	1.15	53

Figure II.28
Spectre Mössbauer d'un échantillon cFe_{0.96}Ni_{0.04} N^o.2
vicilli 3heures à 175°C
à 20°C en gamme 8mm/s



SITE No	H KO _a	E ₀ MV/S	I _S MV/S	L MV/S	A %
I ^E	246 ± 2	0.01 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.8 ± 0.1	49 ± 2
II ^E	185 ± 2	0 ± 0.01	0.26 ± 0.02	1.15 ± 0.2	51 ± 2

Figure II.27
Spectre Mössbauer d'un échantillon cFe_{0.96}Ni_{0.04} N^o.2
brut de trempé, à 20°C en gamme 8mm/s.

- incertitudes des courbes de variation $a(x)$ et $c(x)$ en présence de Ni.

Après maintien 3 heures à 175°C nous pouvons observer sur les extrémités du spectre Mössbauer deux nouveaux pics (figure II.28). Ce phénomène est lié à l'apparition de fer 0 de champ bien supérieur à celui des sites I et II. Les $H_{0\epsilon}$, $H_{I\epsilon}$ et $H_{II\epsilon}$ mesurés pour ce stade de vieillissement valent 326.1, 253.5 et 193.4 Koe. Cette augmentation des champs des fers I ϵ et II ϵ accompagne l'apparition d'un nouvel environnement 0 ϵ sans que des environnements 0 de α , α'' et γ' ne soient absolument exclus. Cette augmentation révèle une mise en ordre dans l'échantillon. Les effets quadrupolaires restent faibles et les déplacements isomériques de l'ordre de 0.21 à 0.25 mm/s. La proportion de fer 0 ϵ est faible puisqu'elle n'est que de 4 \pm 2 %.

Après 5 heures à 175°C ce n'est plus trois sites mais cinq qui sont observés et les pics correspondants sont ajustés par des profils gaussiens. Nous retrouvons encore le site ϵ à deux premiers voisins azote, de champ $H_{I\epsilon}=185.5$ Koe et le site ϵ à un premier voisin azote pour lequel $H_{I\epsilon}=250.1$ Koe. Les trois autres environnements seraient caractéristiques d'atomes de fer sans premier voisin azote. Nous retrouvons parmi eux le site 0 α de champ $H=335.2$ Koe qui avait déjà été observé dans l'alliage ferritique Fe-Ni non nitruré. Les deux autres sites dont les champs sont $H=349.4$ et 302.8 Koe peuvent être comparés à ceux obtenus pour un échantillon de même teneur en nickel mais de structure γ' ou α' vieillie. Les paramètres de γ' [17] suivant le nombre de premiers voisins azote sont:

$$H_{0\gamma'}=349\text{Koe} \quad IS_{0\gamma'}=0.212\text{mm/s} \quad EQ_{0\gamma'}=0 \text{ mm/s}$$

$$H_{I\text{IA}\gamma'}=232\text{Koe} \quad IS_{I\text{IA}\gamma'}=0.374\text{mm/s} \quad EQ_{I\text{IA}\gamma'}=-0.114\text{mm/s}$$

$$H_{I\text{IB}\gamma'}=213\text{Koe} \quad IS_{I\text{IB}\gamma'}=0.261\text{mm/s} \quad EQ_{I\text{IB}\gamma'}=-0.114\text{mm/s}$$

L'identification des environnements caractérisés par des champs de 232 et 213Koe à $I\text{IA}\gamma'$ et $I\text{IB}\gamma'$ n'est pas possible compte tenu des différences de paramètres hyperfins H et IS et de la valeur identique de EQ. Il semble cependant qu'il s'agisse bien d'environnements caractérisés par la présence de deux interstitiels voisins.

Nous avons voulu comparer les champs mesurés après 5 heures à 175°C (figure II.29) avec ceux de la phase α' vieillie mais ceci n'a pas été possible en raison de la très grande stabilité de l'échantillon γ obtenu (stabilité encore accrue par la présence de nickel).

Le calcul du pourcentage d'azote dans l'échantillon a été à nouveau effectué sur les bases suivantes:

- Après 5 heures à 175°C nous avons des fers 0^e , 1^e et II^e .

- Le nombre de liaisons Fer-Azote vaut:
 $A_{1e} + 2A_{IIe}$.

- La probabilité qu'un azote soit près d'un fer vaut δx où x est le nombre d'azote pour 100 atomes fer si le pourcentage en nickel est nul. Or on a $(1-y)$ chance d'avoir un fer et non un nickel (y représente le pourcentage atomique de nickel dans l'hypothèse où il n'y a pas de liaison Ni-N).

Donc pour trouver le nombre de liaisons fer-azote nous devons appliquer la relation:
 $A_{1e} + 2A_{IIe} = \delta x \cdot (1-y)$ ce qui donne pour 4% at en nickel après 5 heures à 175°C, x égal à 25 N/100 (fer + nickel). Cette valeur est supérieure à la prévision obtenue à l'aide des courbes de Jack [3]. Le pourcentage en azote voisin de 25 N/100 (Fe, Ni) est compatible avec l'obtention de α'' comme dans le cas de l'alliage $\epsilon\text{FeNi}_{0.25}$.

La poursuite du vieillissement jusqu'à 10 heures à 175°C (figure II.29) s'accompagne d'une relative stabilité de la densité de fer de type $II^e + \gamma''$. L'environnement caractérisé par un champ de 302.8 Koe a disparu, les déplacements isomériques des quatre autres sites restant stables entre 0.17 et 0.25 mm/s.

Après 25 heures à 175°C le spectre Mössbauer à 20°C a complètement changé d'allure. Il devient semblable au spectre de γ' avec comme seule différence l'existence d'un site supplémentaire indiquant la présence de la phase α . A ce stade quatre environnements sont observés: l'un de champ 335.3 Koe correspond à la ferrite Fe-Ni et les trois autres avec H égal à 348.5, 287.7 et 228.9 Koe aux sites de la structure γ' . La comparaison avec le spectre après 10 heures et les paramètres hyperfins qui lui sont attribués, montre qu'au début de la

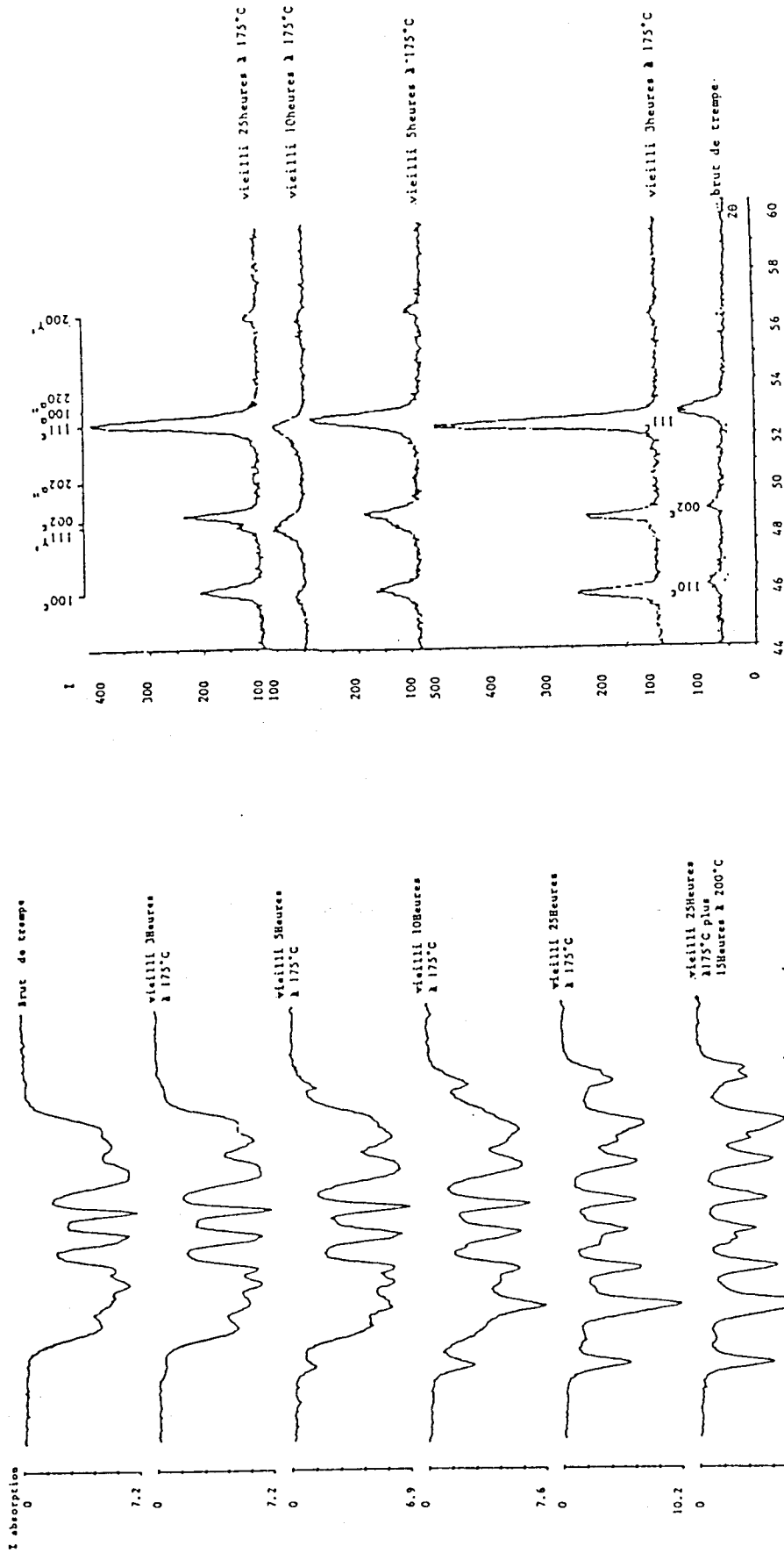


Figure II.30

Vieillissement de c Fe_{0.96}Ni_{0.04}N_{0.2} observé en diffraction X.

Figure II.29

Vieillissement d'une Phase epsilon faible Fe_{0.96}Ni_{0.04}N_{0.20}

observé en spectrométrie Mössbauer à 20°C en garné 8mm/s

formation de la phase γ' les fers O sont déjà identifiés par les paramètres qu'ils présentent dans le nitrure $(Fe_{0.96}Ni_{0.04})_4N$ γ' de synthèse. La stabilisation des valeurs relatives aux sites II s'effectue de manière plus progressive.

Cette cinétique de vieillissement est mesurée par la disparition des fers II et I dans ϵ et l'organisation de la maille cubique.

Avec 15 heures à $200^\circ C$ de vieillissement supplémentaires ces phénomènes s'accroissent. La structure γ' est de plus en plus visible comme le montre l'évolution des spectres Mössbauer présentés figure II.29.

Par spectrométrie Mössbauer n'a pas été mise en évidence de façon sûre la formation de α'' bien que cette phase apparaisse pour 25N/100fer dans l'alliage ϵFeN_x . Nous avons alors étudié les diffractogrammes correspondant aux différents stades du maintien à $175^\circ C$ c'est à dire 1 heure 30, 3, 5 et 10 heures à cette température (figure II.30). Les pics de la phase epsilon sont toujours présents après 1 heure 30 de vieillissement mais les angles auxquels ils apparaissent sont légèrement plus faibles. Cela traduit une augmentation des paramètres a et c d'epsilon qui passent respectivement de 2.629 et 4.305 Å à 2.645 et 4.3286 Å. La phase epsilon s'est donc enrichie. Un petit pic apparaît en 2θ égal 56° , il correspond à une réflexion sur les plans (111) de γ' . Il y a de même une réflexion sur le plan (002) γ' . Le petit pic en 2θ à 50.5° confirmerait l'existence de la phase α'' . L'homologue de ce pic, $(220)_{\alpha''}$ (en $2\theta=52.5$) ne peut être mis en évidence car les diffractions $(110)_{\alpha}$ et $(101)_{\epsilon}$ le cachent. Après 3 heures les pics de γ' (111) et (200) deviennent plus intenses et ceux de ϵ (100), (002) et (101) diminuent alors que la concentration en azote de la phase epsilon reste constante. Avec deux heures de vieillissement supplémentaire on n'observe plus aucune trace de α'' en revanche les phases γ' , α et ϵ sont toujours présentes avec des quantités cohérentes avec la concentration moyenne de l'échantillon.

La présence de α'' n'étant détectée qu'avec une certitude limitée par spectrométrie Mössbauer et diffraction des rayons X, nous avons cherché à observer cette phase par Microscopie Electronique en Transmission (MET).

En MET, sur l'échantillon brut de trempe une faible hétérogénéité de structure est à nouveau détectée. Comme le laisse apparaître le cliché de diffraction figure II.31, où nous pouvons observer des tâches caractéristiques de γ , ϵ_r et ϵ_p , et les photos, figures II.32.a et II.32.b. L'apparition de ces phases est attribuée au vieillissement sous le faisceau.

Après 3 heures de vieillissement à 175°C la phase α'' est présente (figure II.33.a) et la décomposition de ϵ en ϵ_r et ϵ_p est plus marquée. En effet les paramètres de ϵ_r deviennent de plus en plus grands et donc cette phase s'enrichit au fur et à mesure du vieillissement. En accord avec le résultat de la diffraction des rayons X la formation de γ' est également visible sur le cliché de diffraction des électrons figure II.33.b.

Après 6 heures de vieillissement à 175°C des modifications sensibles ont été observées. Suivant la localisation dans l'échantillon on a soit des défauts plans (figure II.34.a), le plus courant, soit des dislocations enchevêtrées (figure II.34.b). Les défauts plans sont observés plus précisément où nous avons mis en évidence les phases γ' et ϵ_r (figure II.34.c) alors que les dislocations accompagnent souvent la présence de γ résiduelle (figure II.34.d). L'existence de α a été démontrée (figure II.35.a) ainsi qu'un résidu de α'' (figure II.35.b).

Enfin de vieillissement seules les phases ϵ_r , γ' et α persistent.

En conclusion le vieillissement de la phase ϵ $\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{Ni}_{0.2}$ présente des stades et une cinétique de transformation très semblables à ceux de ϵ FeN_x :

ϵ -- ϵ_{pauvre} (α'') $\alpha + \gamma'$

|

ϵ_{riche} γ'

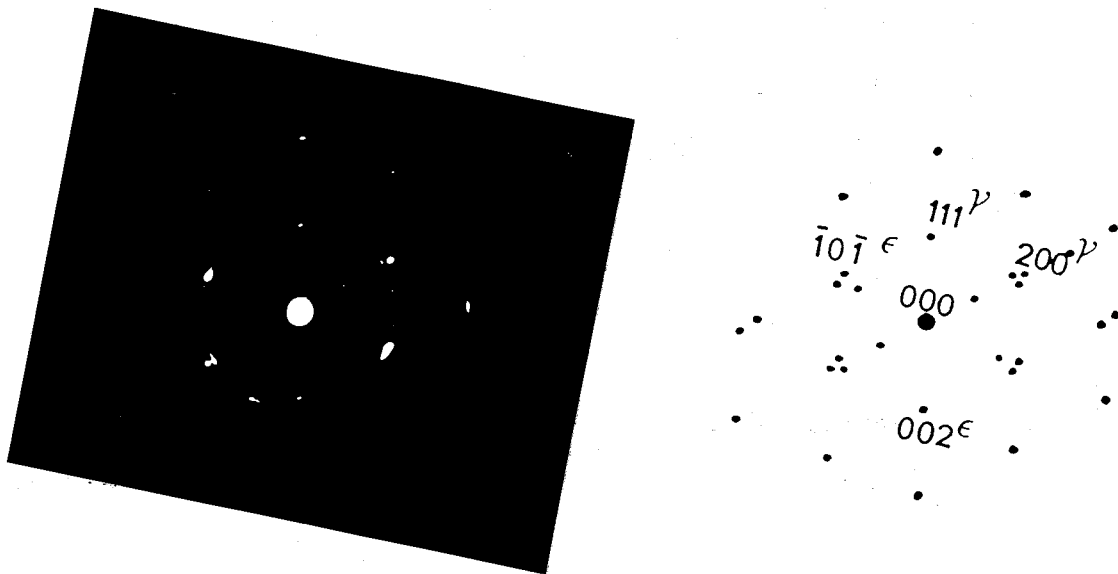
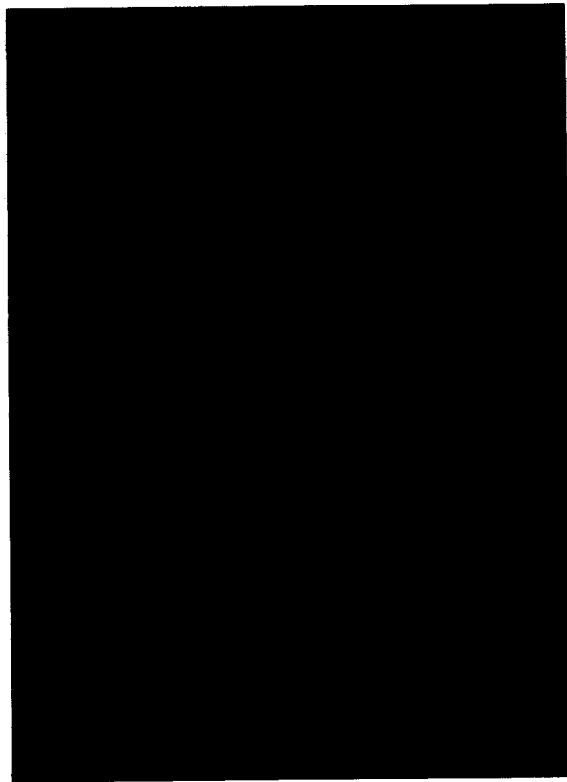


Figure II.31

Cliché de diffraction électronique obtenu en MET sur un alliage $\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{N}_{0.2}\epsilon$ brut de trempe mettant en évidence la présence des phases ϵ et γ . Projection sur les plans $(01\bar{1})\gamma$ et $(010)\epsilon$.

(a)

0.1 μ m



(b)

0.1 μ m



Figure II.32

Images obtenues en MET pour un échantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{N}_{0.2}$

brut de trempe montrant des hétérogénéités de structure de l'alliage:

(a) champ sombre

(b) champ clair

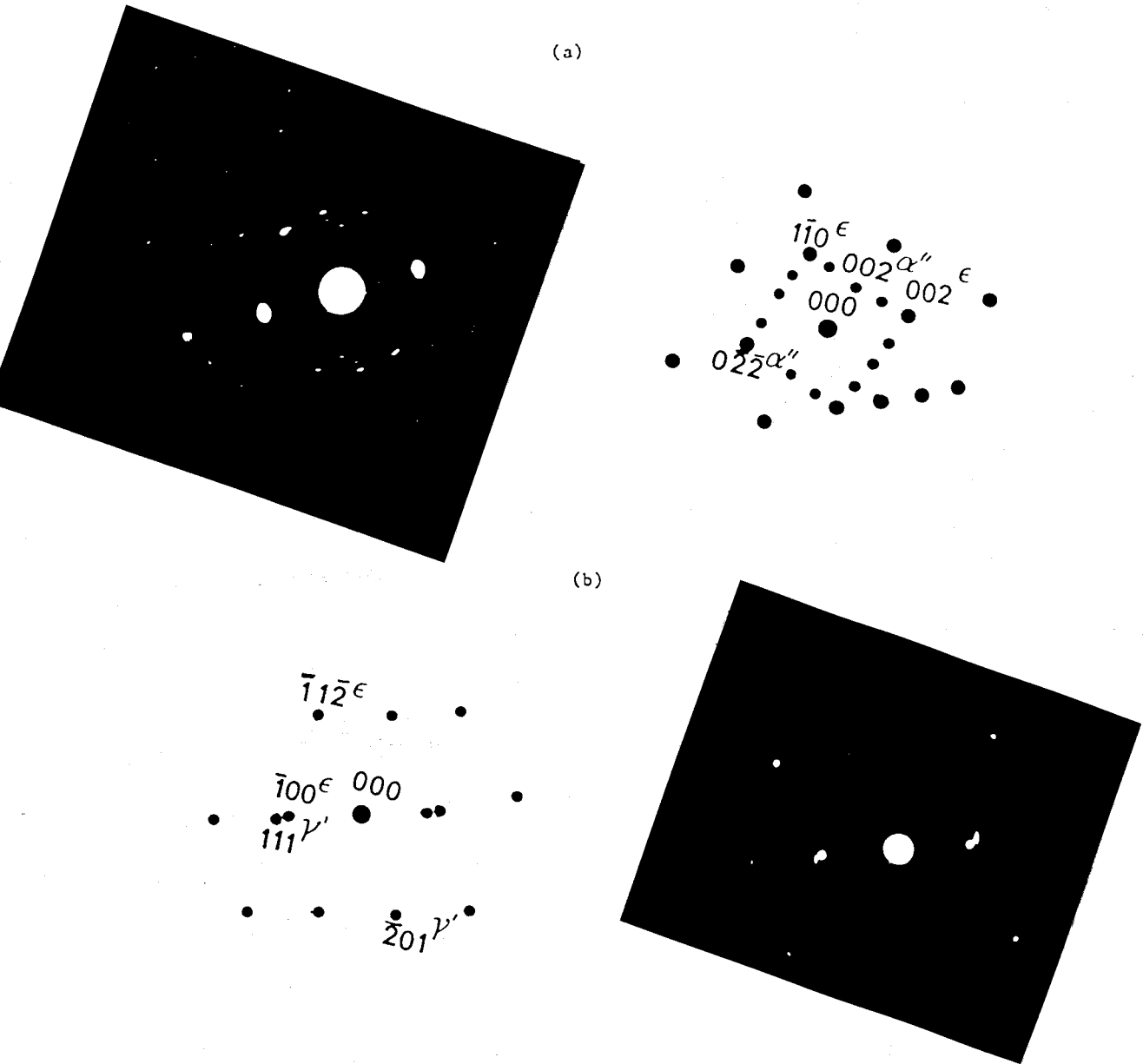


Figure II.33

Clichés de diffraction électronique effectués sur un échantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{N}_{0.2}$ vieilli 3 heures à 175°C . Les taches sont caractéristiques des structures α'' et ϵ (a), ϵ et γ' (b).

(a) : Projection/ $(110)\epsilon$ et $(100)\alpha''$

(b) : Projection/ $(\bar{1}\bar{3}2)\gamma'$ et $(021)\epsilon$

Figure II.34

Microscopie Electronique en Transmission effectuée sur

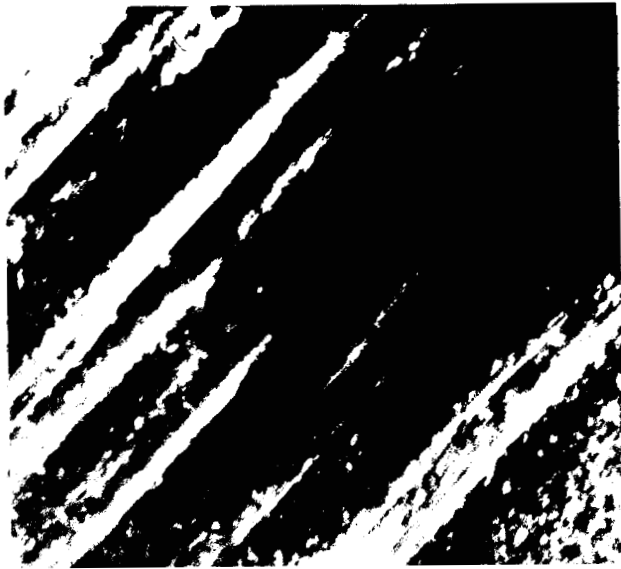
un échantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{N}_{0.2}$ vieilli 6 heures à 175°C .

(a) Défauts plans (champ sombre de (c)).

(b) Dislocations enchevêtrées (champ clair de (d)).

(c) Diffraction - Présence de γ' et ϵ - Projections / $(010)\epsilon$
et $(011)\gamma'$

(d) Diffraction - Présence de γ et ϵ - Projection / $(100)\gamma$ et $(021)\epsilon$.



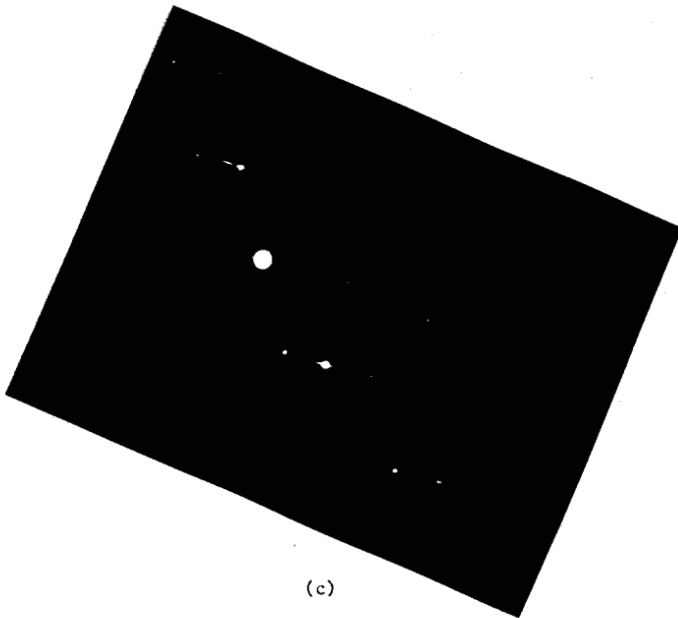
0.1 μm

(a)

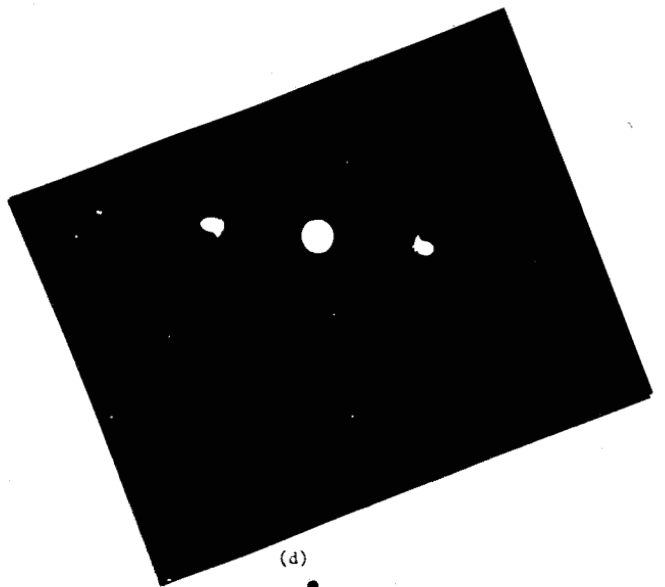


(b)

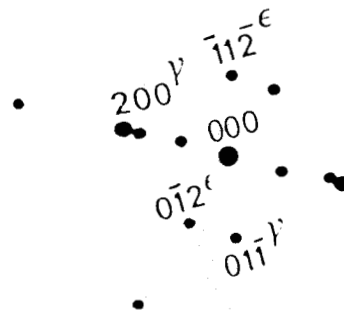
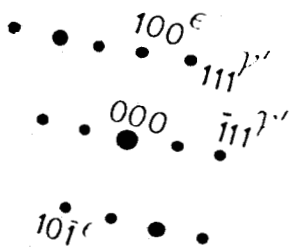
0.05 μm



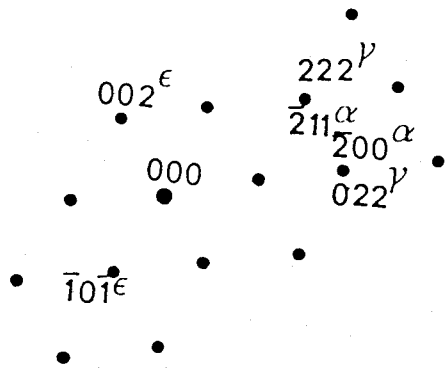
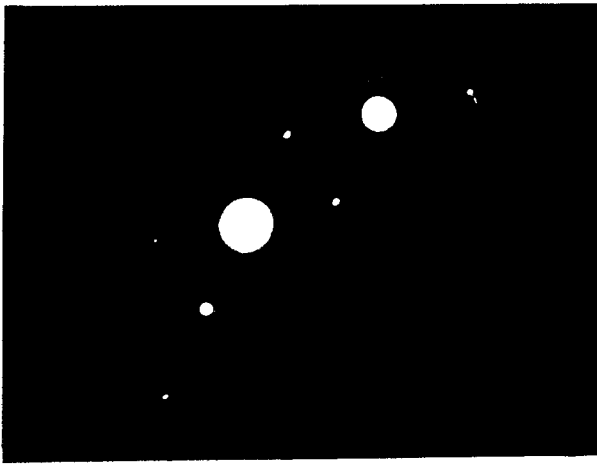
(c)



(d)



(a)



(b)

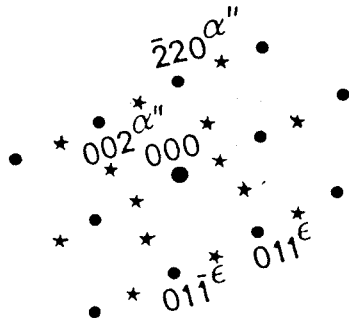
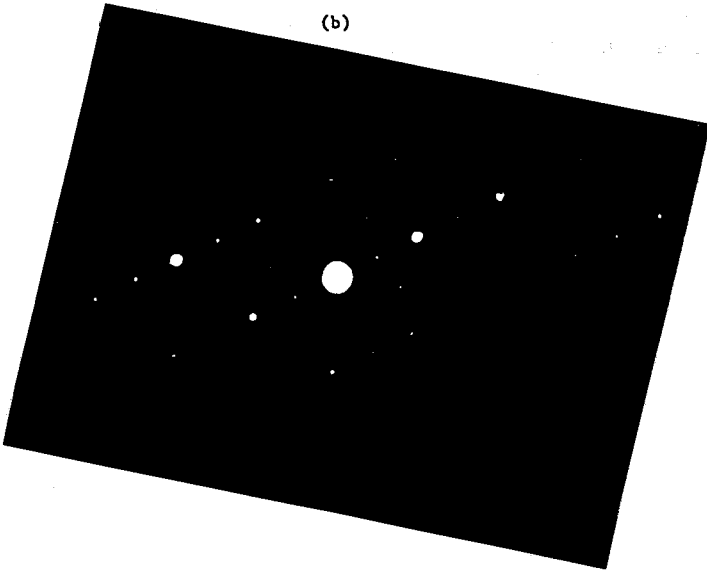


Figure II.35

Clichés de diffraction électronique de l'échantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{N}_{0.2}$

vieilli 6 heures à 175°C. Présence de la phase α (a) sans que α'' se soit résorbée totalement (b).

(a) Projection / $(01\bar{1})\gamma'$, $(010)\epsilon$ et $(011)\alpha$

(b) Projection / $(110)\alpha''$ et $(100)\epsilon$

II.6.) PHASE EPSILON Fe-Mn-N CONTENANT PEU D'AZOTE.

Les échantillons à 4.15 % atomique de manganèse maintenus sous une atmosphère d'ammoniac et d'hydrogène, telle que P_{H_2}/P_{NH_3} égal 0.483, à 695°C puis trempés jusqu'à l'ambiante sont de structure epsilon pure. Ils ont été vieillis ici comme précédemment à 175°C. Avant vieillissement le pourcentage en atomes interstitiels azote que nous avons déterminé à l'aide des courbes de Jack [3] est de 21N/100 atomes métalliques. Ce pourcentage est également obtenu de manière approchée à partir des spectres Mössbauer de l'échantillon vieilli en utilisant la relation $A_I + 2A_{II} = 6x(1-y)$ avec $y=0.0415$ où x est le nombre d'atomes azote pour 100 atomes métalliques, il est de 21.83 N/100 atomes métalliques. Le calcul du pourcentage en azote tout comme dans le cas de Fe-Ni-N epsilon et de Fe-Co-N epsilon ne pouvait se faire dans l'échantillon brut de trempe du fait du désordre important de ces spécimens ce qui entraîne des largeurs de pics importantes. Ces valeurs sont bien inférieures à 25 N/100 métal.

La figure II.36 donne l'allure globale des modifications des spectres Mössbauer lors du vieillissement. Les paramètres hyperfins obtenus après déconvolution du spectre à 20°C, brut de trempe, à l'aide de gaussiennes en deux environnements de six pics chacun montrent qu'il s'agit de I^e et II^e. Les champs sont inférieurs à ceux des phases epsilon dont l'élément de substitution est Co ou Ni. Les déplacements isomériques sont presque semblables 0.18 à 0.22 mm/s et les effets quadrupolaires sont faibles. Le rapport des aires fers II/fers I vaut encore 2.

Après maintien de 3 heures à 175°C apparaît un troisième site dont le champ est supérieur à celui des deux autres (H=333 Koe) et le déplacement isomérique est de 0.3 mm/s. L'apparition de ce nouvel environnement est sans ambiguïté à partir de l'observation des deux pics 1 et 6 aux extrémités du spectre. Le champ du fer 0^e dans la ferrite Fe-Mn_{4.15at%} est 332.8 Koe. Le champ à 333 Koe peut aussi bien appartenir à 0^e, 0^e" qu'à 0^e car ils ont à peu près le même champ.

Après 5 heures nous avons cinq sextuplets dont l'un est attribué à I^e+γ^e avec H = 230.9 Koe. Les champs de 293.7 Koe et 329 Koe correspondent respectivement aux fers I^e" ou I^eγ^e et aux fers 0^e.

Le spectre de γ' Fe_{0.94}Mn_{0.04}Ni_{0.02} est constitué de quatre environnements dont voici ci-dessous les paramètres hyperfins à température ambiante:

$H_{0\gamma} = 333 \text{Koe}$	$IS_{0\gamma} = 0.236 \text{mm/s}$	$EQ_{0\gamma} = -0.122 \text{mm/s}$
$H_{I\gamma} = 301 \text{Koe}$	$IS_{I\gamma} = 0.171 \text{mm/s}$	$EQ_{I\gamma} = 0.024 \text{mm/s}$
$H_{II\gamma \cdot A} = 221 \text{Koe}$	$IS_{II\gamma \cdot A} = 0.391 \text{mm/s}$	$EQ_{II\gamma \cdot A} = -0.081 \text{mm/s}$
$H_{II\gamma \cdot B} = 205 \text{Koe}$	$IS_{II\gamma \cdot B} = 0.228 \text{mm/s}$	$EQ_{II\gamma \cdot B} = -0.016 \text{mm/s}$

L'identification des environnements caractérisés par des champs de 221 et 205Koe à $II\gamma'_{\perp}$ et $II\gamma'_{\parallel}$ n'est pas possible compte tenu des différences de paramètres hyperfins H et IS et du signe identique des EQ.

L'environnement dont le champ est $H=191.4$ Koe (figure II.36) correspond aux fers de type II pour $\gamma'+\epsilon$ puisqu'il est compris entre les deux valeurs $H_{II\epsilon}=150$ Koe et $H_{II\gamma'}=220.84$ Koe. Ceci peut correspondre au fait que la transformation $\epsilon \rightarrow \gamma'$ soit incomplète; ce qui entraîne une valeur moyenne de H dans ces phases ϵ et γ' . Le champ de 329 Koe représente des fers 0 de α , γ' ou ϵ . Le cinquième sextuplet a un champ supérieur à tous les autres, 350 Koe, et particulièrement aux fers 0 $^{\alpha}$ pour 4.15 %at de manganèse. Donc il révèle des atomes de fer n'ayant aucun premier voisin azote et dans une structure qui n'est ni α ni γ' et ni ϵ . Par comparaison avec les cas déjà étudiés ce site est identifié à 0 $^{\alpha}$. Avec 4.15 %at de manganèse l'austénite obtenue par nitruration est tellement stable que par trempe à 77K aucune trace de α' n'a été observée ce qui nous interdit d'étudier α' obtenue par vieillissement de α' .

Après vieillissement de 10 heures à 175°C le site à 350 Koe disparaît, celui des fers II diminue au profit des fers I et 0. Ce n'est qu'après un maintien de 25 heures à cette même température que la phase ϵ disparaît. Cela s'accompagne d'une augmentation des champs des fers I et II et il en résulte la seule présence des phases α et γ' . Les paramètres hyperfins pour tous les temps de vieillissement sont donnés dans le tableau II.2; pour 25 heures $H_1=338\text{Koe}$, $H_2=330\text{Koe}$, $H_3=297\text{Koe}$ et $H_4=221\text{Koe}$. La comparaison des champs par rapport à ceux des structures déjà connues nous permet d'affirmer que le premier environnement est un mélange de fers 0 $^{\alpha}$ et 0 $^{\gamma'}$, le deuxième site représente du fer 0 $^{\alpha}$, le troisième correspond à du

temps	Fe . ₉₆ Mn . ₀₄ N . ₂₁	Fe . ₉₆ Ni . ₀₄ N . ₂	Fe . ₉₃ Co . ₀₇ N . ₂₂
T°C de revenu	175°C	175°C	175°C
0h	H ₁ =216Koe A ₁ =35% H ₂ =150Koe A ₂ =65%	H ₁ =246Koe A ₁ =34% H ₂ =185Koe A ₂ =66%	H ₁ =246Koe A ₁ =33% H ₂ =192Koe A ₂ =67%
3h	H ₁ =333Koe A ₁ =4% H ₂ =230Koe A ₂ =33% H ₃ =169Koe A ₃ =63% % fers0=4	H ₁ =326Koe A ₁ =4% H ₂ =253Koe A ₂ =32% H ₃ =193Koe A ₃ =67% % fers0=4	H ₁ =360Koe A ₁ =2% H ₂ =340Koe A ₂ =9% H ₃ =213Koe A ₃ =28% H ₄ =213Koe A ₄ =61% % fers0=11
5h	H ₁ =350Koe A ₁ =3% H ₂ =329Koe A ₂ =7% H ₃ =294Koe A ₃ =9% H ₄ =231Koe A ₄ =36% H ₅ =191Koe A ₅ =45% % fers0=10	H ₁ =349Koe A ₁ =2% H ₂ =335Koe A ₂ =3% H ₃ =302Koe A ₃ =4% H ₄ =250Koe A ₄ =38% H ₅ =185Koe A ₅ =53% % fers0=9	H ₁ =341Koe A ₁ =28% H ₂ =285Koe A ₂ =13% H ₃ =224Koe A ₃ =45% H ₄ =210Koe A ₄ =14% % fers0=28
10h	H ₁ =330Koe A ₁ =18% H ₂ =288Koe A ₂ =10% H ₃ =213Koe A ₃ =27% H ₄ =210Koe A ₄ =46% % fers0=18	H ₁ =340Koe A ₁ =2% H ₂ =335Koe A ₂ =11% H ₃ =252Koe A ₃ =42% H ₄ =196Koe A ₄ =45% % fers0=13	H ₁ =340Koe A ₁ =30% H ₂ =290Koe A ₂ =11% H ₃ =225Koe A ₃ =63% % fers0= 30

temps	Fe. ₉₆ Mn. ₀₄ N. ₂₁	Fe. ₉₆ Ni. ₀₄ N. ₂₁	Fe. ₉₃ Co. ₀₇ N. ₂₂
T°C de revenu	175°C	175°C	175°C
25h	$H_1=338\text{Koe}$ $A_1=16\%$ $H_2=330\text{Koe}$ $A_2=25\%$ $H_3=297\text{Koe}$ $A_3=30\%$ $H_4=221\text{Koe}$ $A_4=29\%$ % fers0=41	$H_1=348\text{Koe}$ $A_1=21\%$ $H_2=335\text{Koe}$ $A_2=36\%$ $H_3=288\text{Koe}$ $A_3=18\%$ $H_4=229\text{Koe}$ $A_4=25\%$ % fers0=57	$H_1=340\text{Koe}$ $A_1=22\%$ $H_2=345\text{Koe}$ $A_2=17\%$ $H_3=293\text{Koe}$ $A_3=3\%$ $H_4=224\text{Koe}$ $A_4=57\%$ % fers0=40

Tableau II.2

Récapitulatif des paramètres champs et aires mesurés à 20°C sur les spectres Mössbauer lors du vieillissement de $\epsilon \text{ Fe}_{1-x}\text{X}_x\text{N}_x$ à 175°C.

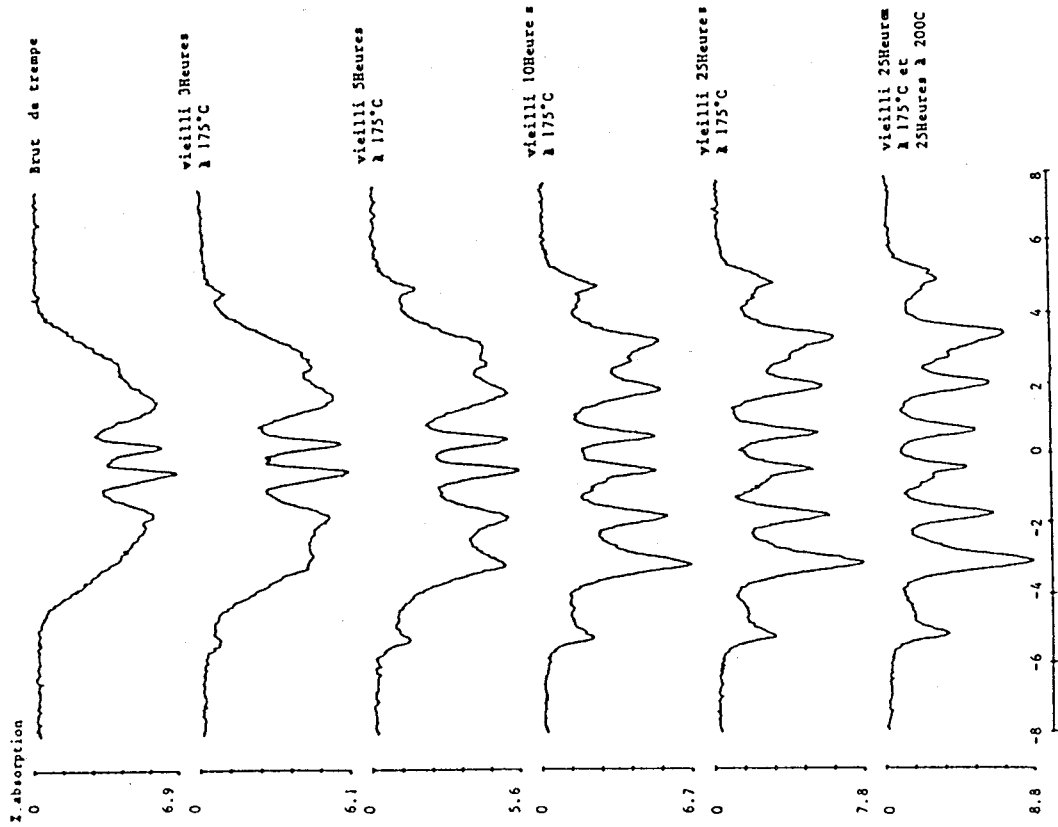
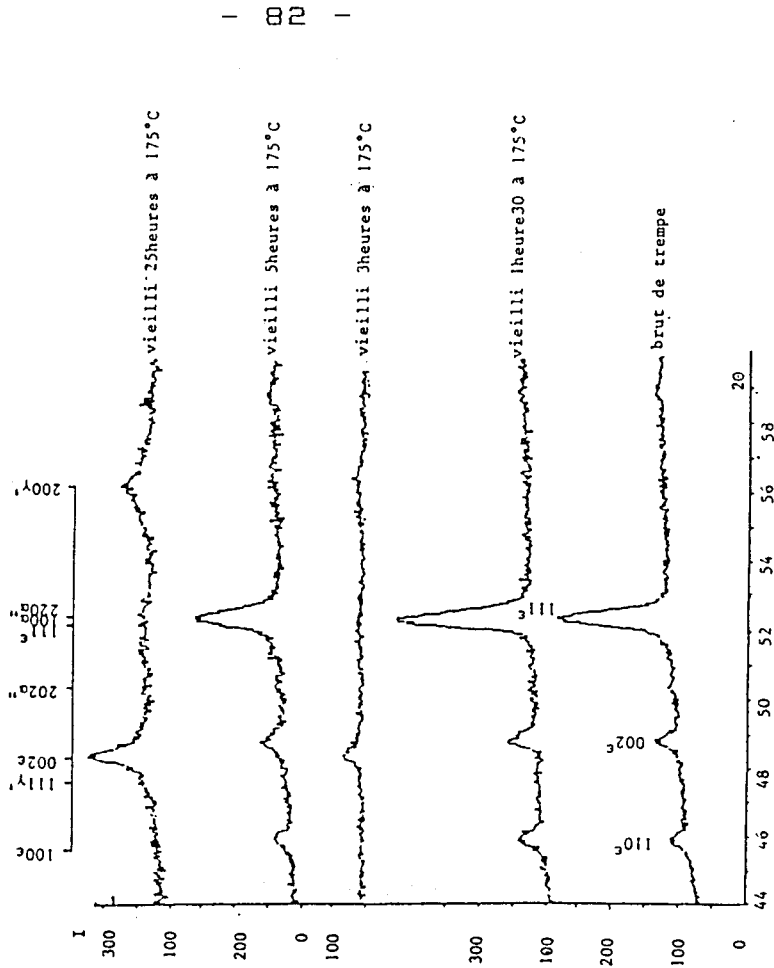


Figure II.36
Evolution des spectres Mössbauer de epsilon $\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}_{0.21}$
à 20°C en gamme 8mm/s.

Figure II.37

Vieillissement de $\epsilon\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}_{0.21}$ observé en diffraction X.



fer $I^{\alpha''+\epsilon+\gamma}$ et le quatrième du fer $II^{\gamma'+\epsilon}$.

Pour atteindre le stade ultime de la transformation un vieillissement supplémentaire de 23 heures à 200°C 5 a été réalisé. Cinq environnements sont visibles sur le spectre: $0^{\gamma'+\alpha''}$, 0^{α} , $II^{\gamma'}$, $II^{\gamma'+\epsilon}$ et $II^{\gamma''}$ de champs respectifs 339.4 Koe, 330.2, 218.8 et 204.6 Koe.

L'étude par diffraction des rayons X a fourni les diffractogrammes de la figure II.37. Avant vieillissement les trois pics caractéristiques des réflexions sur les plans $(100)_{\epsilon}$, $(002)_{\epsilon}$ et $(101)_{\epsilon}$ sont seulement visibles et fournissent les valeurs de a et c: $a_{\epsilon}=2.638\text{\AA}$ et $c_{\epsilon}=4.316\text{\AA}$. Un petit pic en 50.5° révèle la présence d'une faible quantité de γ .

Après 1 heure 30 à 175°C de revenu les trois pics de ϵ se sont déplacés vers les angles les plus faibles donc il y a enrichissement de la phase epsilon. L'élargissement des pics est associé à un étalement des concentrations de la phase correspondante. Nous avons donc deux phases epsilon: une pauvre ϵ_p et une riche ϵ_r pour laquelle $a=2.6513\text{\AA}$ et $c=4.338\text{\AA}$.

Pour trois heures de vieillissement à 175°C on observe que les paramètres des phases epsilon ne varient plus et l'apparition de α'' en 50.5° $(220)_{\alpha''}$.

Après 5 heures les pics de ϵ sont encore plus larges et les deux pics de α'' sont visibles en 50.5° pour $(220)_{\alpha''}$ et 51.5° pour $(202)_{\alpha''}$.

Par diffraction électronique et grâce aux images obtenues par microscopie électronique sur l'échantillon vieilli à 175°C les observations précédentes sont confirmées.

Avant vieillissement à 175°C de l'échantillon ϵ $Fe_{0.96}Mn_{0.04}Ni_{0.21}$ les clichés de diffraction montrent (figure II.38) la dissociation en deux phases epsilon de concentration peu différentes qui se caractérise par des tâches dédoublées. Cette décomposition prématurée, avant vieillissement à 175°C, peut être l'effet de l'irradiation de l'échantillon lors de l'amincissement ou de la transformation de ϵ à 20°C.

Après un maintien de 3 heures, comme le montre le cliché figure II.39, la phase α'' coexiste avec deux phases epsilon dont les concentrations diffèrent de

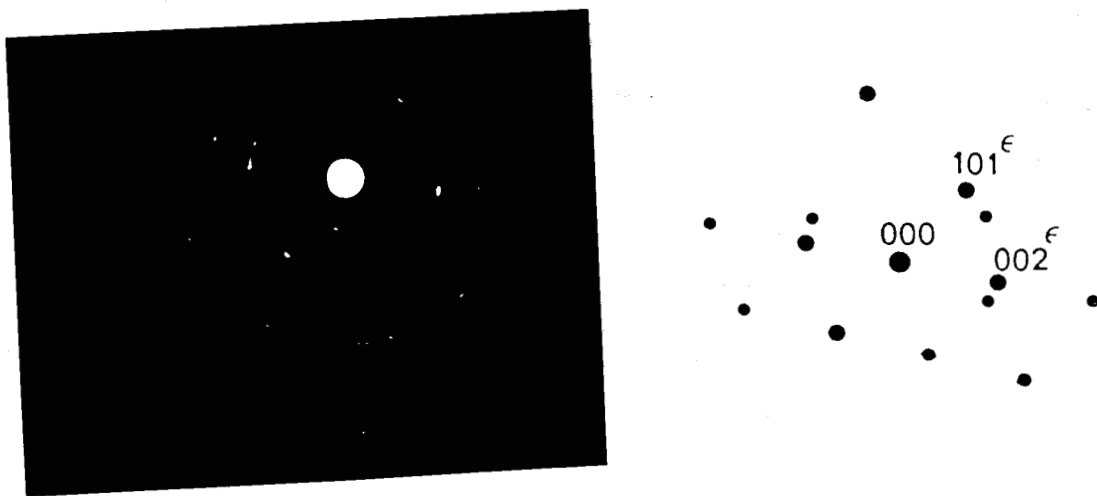


Figure II.38

Echantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}_{0.2}$ brut de trempe observé en MET

Cliché de diffraction dans le plan $(010)\epsilon$.

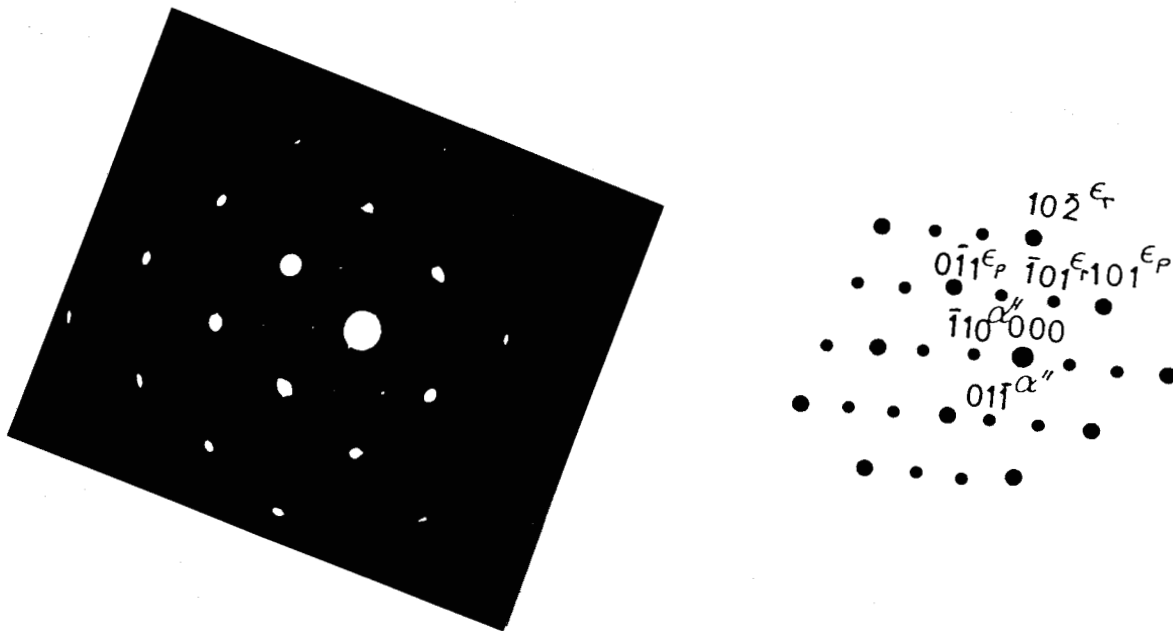


Figure II.39

Echantillon $\epsilon\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}_{0.21}$ vieilli 3 heures à 175°C.

Cliché de diffraction électronique obtenu en MET. Projection sur

les plans $(111)\alpha''$, $(010)\epsilon_r$ et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\epsilon_p$.

plus en plus pour donner une phase riche et une autre pauvre. Tout comme en présence de nickel ou de cobalt de nombreux défauts plans répartis de manière hétérogène sont observés: ce sont peut être des macles (figure II.41) et des chevrons correspondant à une juxtaposition de phases epsilon riche et pauvre (figure II.40).

En portant le temps de vieillissement à 6 heures à 175°C, une nouvelle phase apparaît (figure II.42): c'est α . La martensite ordonnée α'' a disparu.

II.7.) DISCUSSION ET CONCLUSION

Bien que l'objet de cette étude ne porte pas spécialement sur l'influence des éléments d'alliage substitutionnels (Mn, Co, Ni) et interstitiel (N) sur les paramètres hyperfins mais sur les changements de phase nous discuterons brièvement des paramètres Mössbauer mesurés.

II.7.a.) Discussion des paramètres hyperfins dans $Fe_{1-x}X_xN_x$.

D'une façon générale nous observons que le déplacement isomérique est surtout sensible au nombre i d'interstitiels premiers voisins. Le déplacement isomérique croît avec i ce qui est compatible avec le caractère donneur d'électrons souvent attribué à l'azote [18]. Cette variation monotone avec i est aussi observée pour H [18].

II.7.a.1.) Influence des éléments substitutionnels

Il est très difficile de discuter l'influence des éléments substitutionnels sans connaître les champs à 4K. En effet la présence de ces éléments d'alliage ne va pas modifier uniquement les champs, mais aussi la valeur de la température de Curie.

Janot [18] a toutefois donné la variation de H avec le type et la teneur des éléments substitutionnels tels que le chrome, le manganèse, le cobalt et le nickel. Pour des concentrations électroniques inférieures à celles du fer, on observe une réduction du champ interne ce qui est cohérent avec nos observations dans les alliages $(Fe_{1-y}Mn_yN_x)$. Pour les concentrations électroniques



Figure II.40

Juxtaposition de deux phases epsilon de teneur différentes observée dans un échantillon $c\text{Fe}_{0.96}^{\text{Mn}}\text{N}_{0.04}^{\text{N}}\text{O}_{0.21}$ vieilli 3 heures à 175°C par microscopie électronique en transmission. $c \rightarrow c_r + c_p$.



Figure II.41

Défauts plans observés dans l'échantillon $c\text{Fe}_{0.96}^{\text{Mn}}\text{N}_{0.04}^{\text{N}}\text{O}_{0.21}$ vieilli 3 heures à 175°C par microscopie électronique en transmission.

Image correspondant au cliché de diffraction figure II.39.

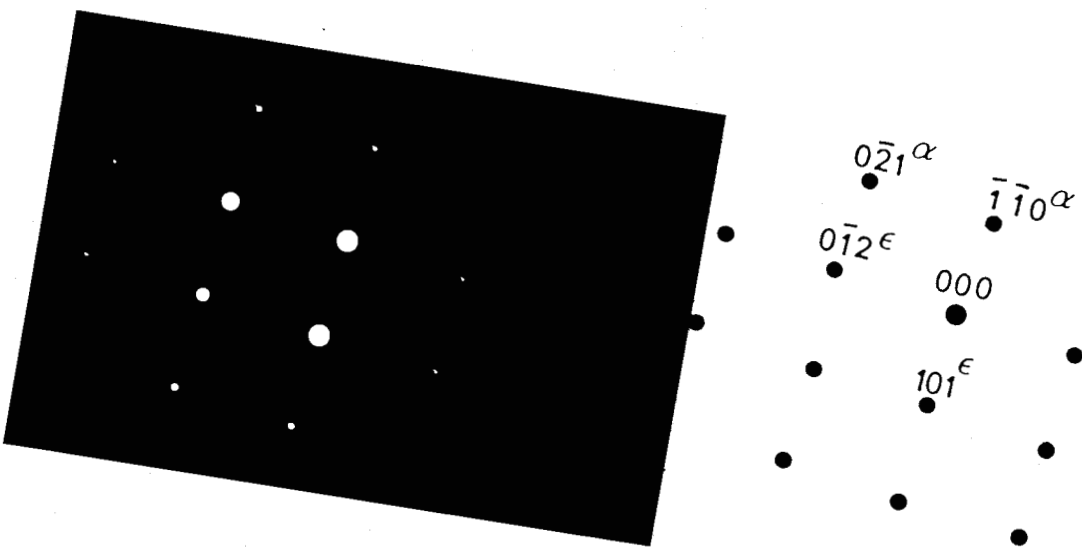


Figure II.42

Chiché de diffraction obtenu avec un échantillon $c\text{Fe}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{N}_{0.21}$ vieilli 6 heures à 175°C . Apparition de taches caractéristiques de α .

Projection sur les plans $(\bar{1}21)^\epsilon$ et $(\bar{1}\bar{1}2)^\alpha$.

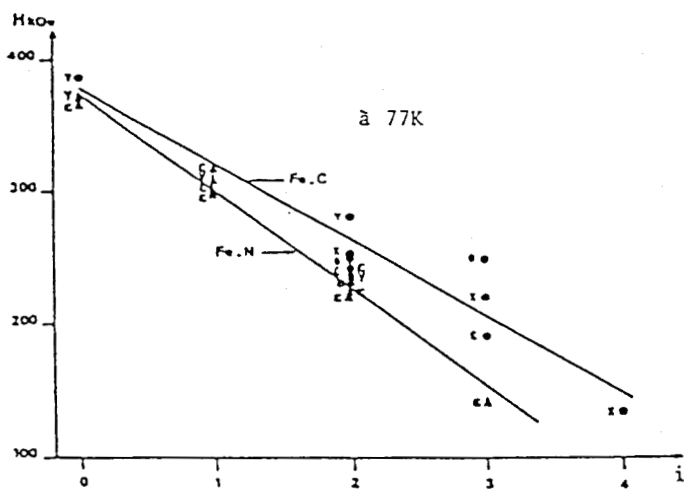


Figure II.43

Champs hyperfins dans des nitrures de fer (▲) et des carbures (●) en fonction du nombre i d'interstitiels premiers voisins.

supérieures et en particulier pour le cobalt, on observe une augmentation de H_i , ce qui est cohérent avec l'accroissement que nous observons pour le champ de O^c et de O^y en présence de cobalt. En fait l'influence la plus notable des éléments d'alliage est d'engendrer une distribution d'environnements et donc une distribution de champs responsable d'un élargissement des pics Mössbauer.

II.7.a.2.) Variation du champ hyperfin dans les nitrures de fer.

L'effet des atomes métalloïdes sur les atomes de fer peut être important et les variations des champs peuvent être reliées au nombre i d'interstitiels premiers voisins et à la distance r entre ce fer et l'azote.

$$H = H_{r=r_0} - K(r)i \quad (1) \quad ; \text{ avec } k(r) = \alpha/r^3 + \beta,$$

K est différent pour le bore, le carbone et l'azote [17,18,19].

Nous ne considérons que K_i , la partie indépendante de r_j , alors si i_{eff} est le nombre effectif de $i^{ème}$ voisins, la relation est la suivante:

$$H^i = H_0 - K_i i_{eff} \quad (2); \quad I \text{ désigne l'interstitiel carbone ou azote [17,18,19].}$$

Dans la structure hexagonale ϵ les atomes d'azote sont situés au centre d'octaèdres. Chaque atome de fer est entouré par douze fers voisins avec une distance $r_{fer-fer}$ de 2.66 à 2.73A suivant le nombre i d'interstitiels alors que les distances $r_{fer-azote}$ sont de 1.9A. Les résultats expérimentaux [17] rappelés figure II.43 montrent que le champ du fer en fonction du nombre i est donné par:

$$H^i(i) = 374 - 73i \text{ Koe à } 77K$$

H_0 est plus grand que $H_{r=r_0}$ comme le montre l'équation (1) et peut être attribué aux champs des fers dans la structure hexagonale compacte ferromagnétique hypothétique. Les valeurs de H_0 sont similaires pour le carbone et l'azote mais différent des valeurs données par Ino et al [19] alors que les valeurs de K peuvent être comparées. La relation linéaire $H^i(i)$ est bien suivie par les nitrures et assez bien dans les carbures. Ce comportement peut être relié à la nature des atomes métalloïdes et à une distance Fe-Fe plus grande quand la structure

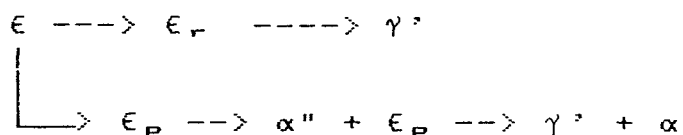
qui est simple dans les nitrures devient de plus en plus complexe avec les carbures. Quoiqu'il en soit une partie importante du champ hyperfin total est déterminée par variation linéaire de $H^2(i)$ (où $I=N$ ou C). La comparaison des spectres Mössbauer des carbures et nitrures ϵ montre néanmoins que l'effet de l'azote sur H s'exerce essentiellement au premier niveau de coordinance alors que le carbone agit sur les voisins à plus longue distance. Finalement K_1 augmente de C à N à peu près en d^{-3} si d est la distance $Fe-I$. Cela veut dire que pour un I donné K_1 varie comme r^{-3} mais peut être relié aux propriétés de liaisons qui dans la plupart des cas reflètent l'influence de la taille de l'interstitiel.

Dans les nitrures IS croît avec i alors que IS reste à peu près constant ou décroît dans les carbures. Dans le cas simple où les métalloïdes donnent des électrons au niveau $3d$ du fer sans altérer celui-ci, H décroît et IS augmente avec i comme observé dans les nitrures mais pas dans les carbures. Les contributions directes et indirectes des électrons $3d$ et s sur H et IS ne peuvent pas décrire complètement les liaisons. Finalement une polarisation de la bande de conduction très positive est supposée contribuer à H ; les électrons de la liaison sont probablement de plus en plus délocalisés de N vers B . Dans les nitrures une charge négative pour l'azote est déterminée par des mesures des intensités de réflexion de surstructure et la position de la charge dans l'état lié peut être dépendant des sites de N .

A partir de la variation rapide de $1/r^3$ où r est la distance e^- -noyau, les électrons participant dans la liaison forte $Fe-I$ sont supposés responsables de la plus grande partie de EQ .

II.7.b.) Conclusion

L'addition de cobalt, nickel ou manganèse ne modifie pas de façon sensible la transformation de la phase $\epsilon Fe_{1-x}X_yN_x$ pour $x < 0.25$ et y compris entre 0 et 0.10.



Quelques différences cependant sont à noter par rapport au vieillissement de ϵ FeN_x ($x < 0.25$). Il semble que le cobalt favorise l'observation de ce qui se passe pour ϵ ($\epsilon \rightarrow \epsilon_p + \epsilon_r$), que le nickel rend plus net l'apparition de γ' et que c'est en présence de manganèse que la formation de la phase intermédiaire α'' est la mieux observée.

II.8.) BIBLIOGRAPHIE.

- [1] J. FOCT
Thèse de docteur ès-Sciences Physiques,
Nancy, 1973.
- [2] H.A. WRIEDT, N.A. GOKCEN, R.H. NAFZIGER
Bulletin of Alloys Phase Diagrams
Vol 8, 4, 335 (1987).
- [3] K.H. JACK
Acta Cryst., 5, 404 (1952).
- [4] P. ROCHEGUDE
Thèse de docteur ès-Sciences Physiques,
Lille, 1986.
- [5] O. KUBACHEWSKI
"Iron Binary Diagrams"
Springer-Verlag Berlin Heiselberg
New York Verlag Stahleisen m.b.H
Düsseldorf (1982).
- [6] V. RAGHAVAN
"Phases Diagrams of Ternary Iron Alloys"
Indian Institute of Technologie Delhi
(1987).
- [7] P. ROCHEGUDE, J. FOCT
Phys. stat. Sol. (a) 88, 137 (1985).
- [8] J. FOCT, P. ROCHEGUDE
C.R. Acad. Sc. Paris, t 304, Serie II,
n°20, 1217 (1987)
- [9] R. BRIDELLE
Ann. Chim., 10, 824 (1955).
- [10] M. DE CRISTOFARO, R. KAPLOW
Metallurg. Trans. A8, 35 (1977).
- [11] K.H. JACK
Proc. Roy. Soc., A208, 216 (1951).
- [12] P. ROCHEGUDE, J. FOCT
Phys. Stat. Sol. (a) 198, 51 (1986).
- [13] J. FOCT
J. Physique, Colloque 35, C6, 487 (1974).
- [14] M. EL HAJJAJI, M. FOOS, H. MICHEL,
M. GANTOIS
Scripta Metall, 17, 879 (1983).

- [15] J. FOCT, P. ROCHEGUDE
Acta Met, Vol 36, 3, 501 (1988).
- [16] J. FOCT, P. ROCHEGUDE, C. CORDIER-ROBERT
Ann. Chim. Fr., 13, 189 (1988).
- [17] J. FOCT, J.P. SENATEUR, J.M. DUBOIS,
G. LE CAER
Journal de Physique, C2, tome 40, 647
(1979).
- [18] C. JANOT
L'effet Mössbauer et ses applications à
la physique du solide et à la
métallurgie physique.
Editions Masson & Cic (1972)
- [19] H. INO, T. MORIYA, F. FUJITA, Y. MAEDA,
Y. ONO, Y. INOKUTI
J. Phys. Soc. Japan 25, 88 (1968).

CHAPITRE III

REVENU

DES MARTENSITES METASTABLES

Le revenu d'une phase α' métastable obtenue par trempe à 77K d'austénite et la cinétique de transformation sont étudiés pour l'alliage binaire Fe-N et les alliages ternaires Fe-N-Co avec 7% at de Co dans Fe-Co et Fe-N-Pt avec 5% at de Pt dans Fe-Pt. Nous avons mis en évidence la formation des phases γ' et α'' à partir de résultats expérimentaux obtenus par:

- la spectrométrie Mössbauer,
- la diffraction des rayons X,
- la Microscopie Electronique en Transmission.

Nous allons premièrement nous intéresser à la martensite brute de trempe et regarder quelles sont les différences et les similitudes des paramètres hyperfins suivant la composition des échantillons. La mise en ordre de cette martensite puis l'apparition de la phase stable γ' seront étudiées ensuite.

Pour un même échantillon des vieillissements à différentes températures ont été réalisés également afin de regarder l'influence de la température T sur le mécanisme de vieillissement.

III.1.) LA MARTENSITE BRUTE DE TREMPE.

Les échantillons martensitiques sont obtenus par trempe à 77K d'austénites préparées par nitruration gazeuse, tout comme les phases epsilon du chapitre précédant, NH_3/H_2 , à 690°C dans un four vertical puis trempées jusqu'à température ambiante. Comme le montre Bell [1] sur la courbe (figure III.1), la température M_s décroît avec la teneur en azote de l'austénite d'origine. Suivant cette teneur on aura plus ou moins d'austénite retenue après trempe; plus M_s est faible et moins la trempe à 77K forme de martensite. Sur cette courbe on peut aussi voir que pour une même teneur en interstitiels la température M_s est plus faible pour le carbone. Nous avons essayé d'obtenir de la martensite dans les systèmes ternaires Fe-N-Ni et Fe-N-Mn avec la même teneur, 4% atomique, en Mn qu'en Ni. Il a été impossible d'obtenir de la martensite après trempe des austénites, dans ces deux cas la température M_s est inférieure à 77K. La température M_s dépend non seulement de la teneur en atomes interstitiels N mais aussi des éléments substitutionnels, en particulier Mn et Ni.

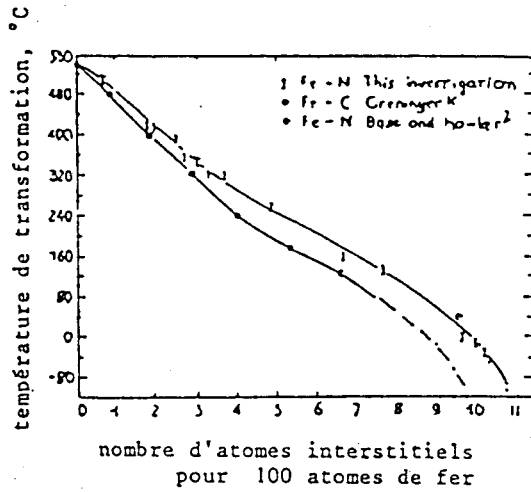
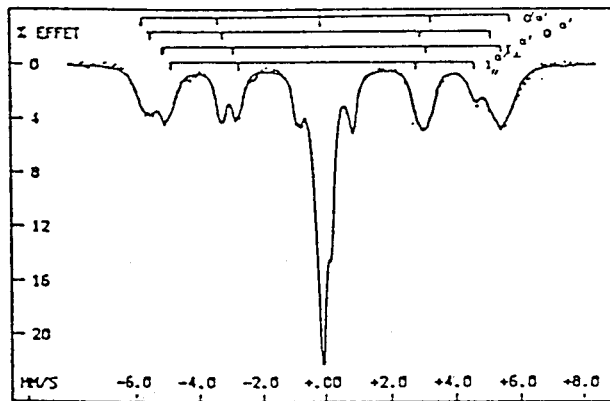


Figure III.1

Variation de la température M_s avec la concentration en interstitiels dans les alliages Fe-N et Fe-C. [1].



SITE No	H SD _m	EQ M/V/S	IS M/V/S	L M/V/S *	R I *
0 ^α	360,5	-0,0056	0,0728	0,5581	3,07
0 ^{α'}	333,5	-0,014	-0,0363	0,4821	24,1
I ₁ ^α	327,94	0,0344	0,2552	0,3872	23,2
I ₂ ^{α'}	296,94	-0,0634	0,077	0,4555	21,9

* Valeurs mesurées sur les pics de type I

Figure III.2

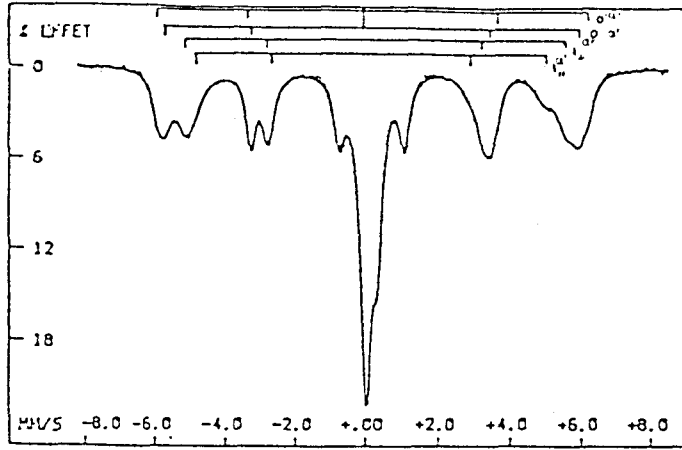
Spectre Mössbauer effectué à 20°C sur une martensite vierge contenant 9.85N/100 Fe.

III.1.a.) La martensite dans le système binaire Fe-N.

La teneur en azote des austénites binaires fer-azote à 20°C peut varier de 0 à environ 11.5 N/100 fers.

De nombreux articles ont été écrits sur la martensite α' mais quelques désaccords persistent [2 à 4]. Dans le cas de martensite α' riche, le spectre Mössbauer est compliqué par l'influence des seconds voisins qui augmente le champ de $0^{\alpha'}$. La déconvolution numérique des pics $0^{\alpha'}$ impose de distinguer deux sites $0^{\alpha'}$ et $0'^{\alpha'}$. Cette différence est reliée à l'influence des voisins azote sur les paramètres hyperfins.

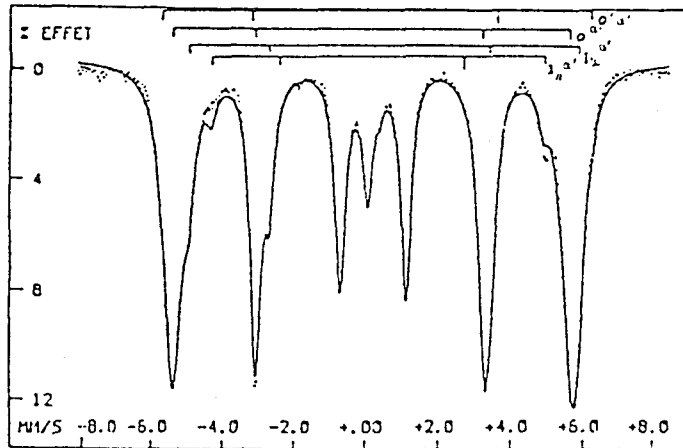
Les atomes d'azote en sites interstitiels octaédriques sont à l'origine d'une dilatation du site ce qui entraîne par effet d'ordre que c est plus grand que a . Les spectres Mössbauer obtenus sont constitués de quatre environnements de six pics dont l'un $0^{\alpha'}$ est isomorphe du fer pur 0^{α} . Pour les trois autres environnements $0'^{\alpha'}$, $I^{\alpha' \perp}$, $I^{\alpha' \parallel}$ (figure III.2 pour le spectre à 20°C et figures III.3 et III.4 à 77K) les appellations 0 et I indiquent le nombre d'interstitiels premiers voisins. Le champ important de $0'^{\alpha'}$ s'interprète en absence de premier voisin interstitiel par l'influence des atomes en position de seconds voisins [5]. Cette augmentation du champ interne sera plus nettement constatée encore dans la phase α'' avec l'environnement $0^{\alpha''}$. Cette interprétation est cohérente avec l'effet quadrupolaire qui est pratiquement nul et la petite augmentation du déplacement isomérique par rapport à $0^{\alpha'}$. L'occupation d'un site octaédrique OZ par l'azote se traduit par des interactions très fortes entre les atomes de fer et l'interstitiel suivant la direction OZ comparée à celles qui s'exercent dans le plan perpendiculaire à OZ passant par le site occupé (figure III.5). Il n'est donc pas surprenant de distinguer deux types d'environnement pour le fer ayant un atome interstitiel proche voisin: $I^{\alpha' \perp}$ et $I^{\alpha' \parallel}$ (figure III.6). Le rapport des abondances des sites $I^{\alpha' \perp}$ et $I^{\alpha' \parallel}$ est théoriquement égal à deux. Ce rapport d'abondance est bien vérifié pour les faibles concentrations en azote [6] moins bien dans le cas présent ce que nous attribuons d'une part aux incertitudes du dépouillement numérique, d'autre part aux effets de seconds voisins qui élargissent les pics Mössbauer. La distribution du champ interne avec le nombre d'interstitiels premiers voisins est cohérente avec l'interprétation déjà avancée dans les phases γ' et ϵ . Remarquons toutefois qu'elle est



Site	H_{koe}	IS mm/s	EQ mm/s	L mm/s	A %
0^a	379.2 ± 0.4	0.215 ± 0.005	0.014 ± 0.005	0.33 ± 0.04	10.79
1^a	363.7 ± 0.3	0.174 ± 0.004	0.004 ± 0.003	0.50 ± 0.04	32.50
1^b	333 ± 2	0.29 ± 0.02	0.01 ± 0.02	0.61 ± 0.03	35.34
0^b	308 ± 3	0.14 ± 0.04	-0.01 ± 0.05	0.68 ± 0.04	20.87

Figure III.3

Spectre Mössbauer à 77K d'une martensite brute de trempe $FeN_{0.0965}$.



Site	H_{koe}	IS mm/s	EQ mm/s	L mm/s	A %
0^a	374 ± 4	0.26 ± 0.07	0.01 ± 0.07	0.3 ± 0.1	2.97
1^a	346.8 ± 0.3	0.105 ± 0.003	0.018 ± 0.003	0.61 ± 0.01	80.01
1^b	339 ± 2	0.44 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.37 ± 0.04	13.09
0^b	290 ± 6	0.2 ± 0.4	0.1 ± 0.4	0.30 ± 0.05	3.93

Figure III.4

Spectre Mössbauer à 77K d'une martensite vierge $FeN_{0.056}$.

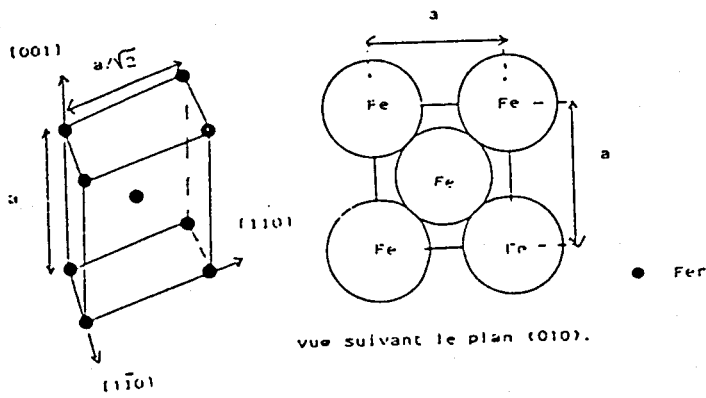


Figure III.5
Maille de la martensite vierge.

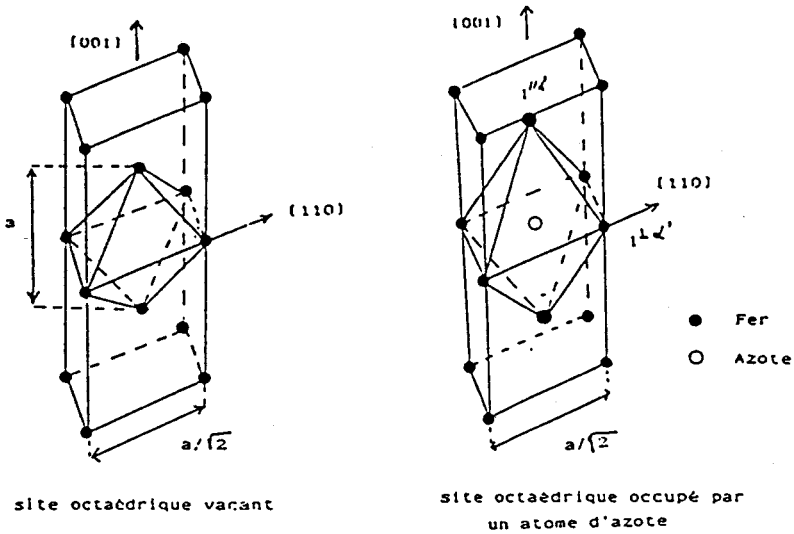


Figure III.6
Déformation des mailles de la martensite occasionnée par l'introduction d'un atome d'azote.

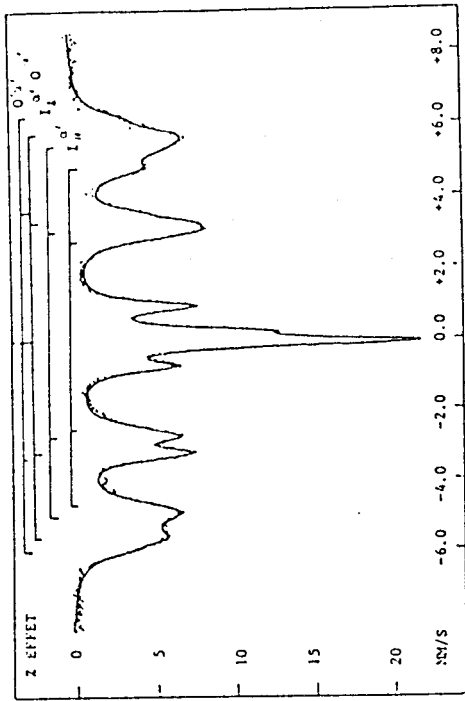
encore plus accusée avec $I^{\alpha'_{II}}$ qu'avec $I^{\alpha'_{I}}$ en accord avec la distorsion de l'octaèdre. La réduction du déplacement isomérique $IS_{1-\alpha'}=0\text{mm/s}$ par rapport à $IS_{1-\alpha'}=0.3\text{mm/s}$ s'explique par la mise en compression de l'atome en $I^{\alpha'_{II}}$ par l'atome d'azote. Un élément décisif de notre interprétation de $I^{\alpha'_{I}}$ et $I^{\alpha'_{II}}$ est constitué par les valeurs des effets quadrupolaires qui sont pratiquement dans le rapport -2 ce qui s'interprète de la même façon que dans le cas de Fe_4NY' (chapitre V).

Plus de précision sera obtenue dans la déconvolution des spectres d'échantillons vieillis. Nous verrons en effet d'une part une phase α'' ordonnée et d'autre part une martensite de plus en plus appauvrie.

III.1.b.) La martensite vierge du système Fe-Pt-N.

Bien que le platine soit loin de constituer un élément d'alliage industriel des aciers nous avons étudié les ternaires Fe-Pd-N et Fe-Pt-N en raison des structures électroniques des éléments Pd et Pt voisines de celle du nickel.

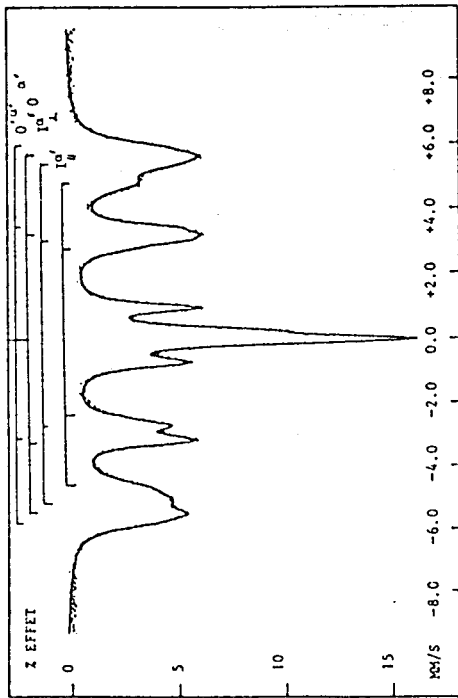
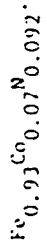
L'alliage Fe-Pt de départ a 5 atomes de platine pour 100 atomes de fer et de platine. L'austénite obtenue et trempée à l'eau est riche en azote ($\approx 9,3N/100$ atomes métalliques). Le spectre Mössbauer de la martensite correspondante, brute de trempe, est représenté figure III.7. Ce spectre a une allure très proche de celle de l'échantillon binaire étudié précédemment: il est constitué d'une phase ferromagnétique α' et d'une autre ne répondant pas à l'aimant; C'est de l'austénite retenue γ . La déconvolution de ce spectre révèle aussi la présence de quatre environnements dont l'un $O^{\alpha'}$ est isomorphe de celui de l'alliage ferritique Fe-Pt_{5x4c}. Le site $O^{\alpha'}$ est caractérisé comme précédemment par un accroissement sensible du champ interne par rapport à $O^{\alpha'}$. L'influence du platine se manifeste sur les champs de $I^{\alpha'_{I}}$ et $I^{\alpha'_{II}}$ qui sont augmentés par rapport aux valeurs correspondantes dans la martensite binaire. Ce phénomène est tout à fait comparable à l'accroissement du champ observé dans les alliages Fe-Pt. L'élargissement des pics en présence de platine nous interdirait des conclusions définitives sans les résultats déjà acquis avec les martensites binaires Fe-N. Notons cependant que les rapports -2 et 2 sont vérifiés pour les effets quadrupolaires et les abondances.



SITE No	H KOe	E0 MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 ^{α'}	371 ± 4	-0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.05	0.56 ± 0.05	19 ± 1
0 ^{α'}	349 ± 1	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.59 ± 0.04	31 ± 1
I _L ^{α'}	322 ± 4	0.02 ± 0.04	0.17 ± 0.05	0.66 ± 0.07	32 ± 1
I _H ^{α'}	299 ± 4	0.09 ± 0.07	0.09 ± 0.07	0.49 ± 0.05	19 ± 1

Figure III.8

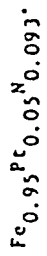
Spectre Mössbauer effectué à 20°C sur une martensite vierge



SITE No	H KOe	E0 MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 ^{α'}	360 ± 7	-0.05 ± 0.09	0.14 ± 0.09	0.51 ± 0.06	19 ± 1
0 ^{α'}	349 ± 1	0.05 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.49 ± 0.02	27 ± 1
I _L ^{α'}	320 ± 5	0.02 ± 0.06	0.18 ± 0.06	0.64 ± 0.06	31 ± 1
I _H ^{α'}	293 ± 5	-0.05 ± 0.11	0.11 ± 0.11	0.65 ± 0.02	23 ± 1

Figure III.7

Spectre Mössbauer effectué à 20°C sur une martensite vierge



II.1.c.) La martensite vierge Fe-Co-N à 7%at de Co.

L'échantillon Fe-Co obtenu au four à induction, contrôlé par microsonde électronique contient 7% atomiques de Co. Après obtention de l'austénite Fe-Co-N par nitruration gazeuse et trempe à 77K l'échantillon est biphasé, α' et γ , comme le montre le spectre Mössbauer figure III.8. De nouveau quatre sites sont observés: $0^{\alpha'}$, $0'^{\alpha'}$, $I^{\alpha'}$ et $I^{\alpha'}$. Les valeurs des paramètres hyperfins sont données dans le tableau de la figure III.8. Les deux sites correspondant aux fers ayant un premier voisin azote: $I^{\alpha'}$ et $I^{\alpha'}$ présentent des champs respectifs 321 et 298 Koe, des effets quadrupolaires, EQ, de 0.03 et -0.07mm/s et des déplacements isomériques, IS, de 0.17 et 0.08mm/s. On a toujours le rapport de -2 entre les effets quadrupolaires. Le rapport de 2 des aires de $I^{\alpha'}$ et $I^{\alpha'}$ est à peu près respecté.

III.1.d.) Comparaison des résultats obtenus avec ou sans éléments d'alliages substitutionnels.

Comme le montre les résultats précédemment obtenus et discutés, les paramètres hyperfins sont en présence de platine ou de cobalt modifiés par les voisinages interstitiels d'une manière semblable à ce qui est observé dans les martensites vierges Fe-N. Les effets spécifiques des atomes substitutionnels, Pt ou Co, se traduisent essentiellement par une augmentation du champ interne que l'atome fer soit voisin ou non des atomes d'azote.

Le fait que jamais nous n'ayons détecté d'autres environnements que $0^{\alpha'}$, $0'^{\alpha'}$, $I^{\alpha'}$ et $I^{\alpha'}$ indique que les interstitiels ont tendance à se repousser pour éviter des environnements de type II dont nous ne pouvons cependant exclure la présence. En effet et en particulier sur les spectres des martensites binaires on observe des écarts entre les valeurs expérimentales des intensités des rayons γ et les valeurs calculées. Ces écarts peuvent correspondre à la présence d'une faible densité d'environnements de type II.

III.2.) MISE EN ORDRE $\alpha' \longrightarrow \alpha''$.

III.2.a.) Formation de la martensite ordonnée $Fe_{1-x}N_x$.

Par diffraction X, K.H. Jack a montré que le premier stade de vieillissement de la martensite fer-azote α'_{Fe-N} passe par le nitrure $\alpha''_{Fe_{1-x}N_x}$ (figure III.9). Dans α'' le caractère ordonné de la distribution des interstitiels est important malgré une valeur basse de x ($x=0.125$). Trois sites différents sont présents dans α'' (figure III.9 [6]). $O\alpha''$ avec zéro premier voisin azote mais quatre atomes N à 0.326nm construisant un tétraèdre. Quoique la distance entre les autres sites des fers et l'atome premier voisin azote soit la même on a les deux sites $I\alpha''_{\perp}$ et $I\alpha''_{\parallel}$.

L'étude par spectrométrie Mössbauer du vieillissement à 150°C d'une martensite brute de trempe conduit aux résultats suivants:

- Après 1 minute 30 à 150°C un environnement de champ supérieur à $O\alpha'$ est mis en évidence grâce à deux pics extrêmes vers -7 et +7 mm/s. Les champs des environnements $I\alpha'_{\parallel}$ et $I\alpha'_{\perp}$ ne sont pas modifiés: les pics s'affinent et l'intensité de $O\alpha'$ a augmenté.

- Après 3 minutes 30 le champ $O\alpha''$ s'est encore accru alors que les champs de I^{\perp} et I^{\parallel} eux ont tendance à baisser.

- La variation des champs se poursuit jusqu'à ce qu'ils restent constants entre 22 minutes et 3 heures de revenu à 150°C (figure III.10). On a alors des largeurs de pics très faibles et l'on a toujours quatre environnements dont $O\alpha''$ qui est lui inchangé. Le rapport des aires de I^{\perp} sur I^{\parallel} vaut 2 et $EQ_{I^{\parallel}}/EQ_{I^{\perp}}$ est égal à -2. La diminution des largeurs des pics observée lors de ce revenu est caractéristique d'une mise en ordre des atomes d'azote. Le site à 397 Koe correspond à des fers sans premier voisin azote, nous l'avons attribué à α'' puisque l'on a les rapports des aires caractéristiques de la structure proposée par Jack [3]. Pour $O\alpha''$, $I\alpha''_{\perp}$ et $I\alpha''_{\parallel}$ ces rapports d'aires sont de 1, 2 et 1. En négligeant les effets d'épaisseur et les variations de facteur f d'un site à l'autre un calcul rapide de x à partir des aires des pics conduit à $x \approx 0.09$ comparable à la valeur obtenue par mesure du paramètre cristallin de l'austénite FeN_x par rayon X. L'apparition de $Fe_{1-x}N_x$

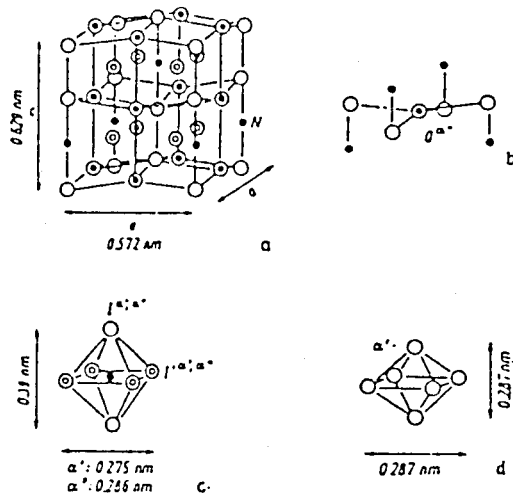
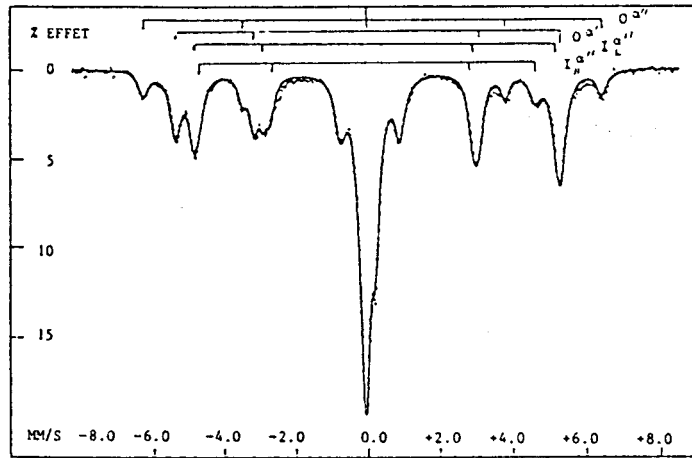


Figure III.9

Environnements des phases tétraogonales et cubiques centrées:

- a) Structure de Jack $a''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (\bullet : N; \circ $I^{a''}$; \ominus $I^{a''}$; \oplus $II^{a''}$)
- b) Site tétraédrique O^{IV} occupé par un N
- c) site octaédrique occupé par N dans a' et a'' identiques
- d) Site octaédrique inoccupé commun à a' et a'' .



SITE No	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Σ
$O^{a''}$	397 + 1	-0.051 +0.002	+0.178 +0.002	0.33 +0.04	15 + 1
$O^{a'}$	334 + 1	0.000 +0.001	0.051 +0.001	0.36 +0.04	39 + 1
$I^{a''}$	315 + 1	0.072 +0.001	0.187 +0.002	0.36 +0.04	27 + 1
$II^{a''}$	296 + 1	-0.072 +0.003	0.077 +0.003	0.36 +0.04	19 + 1

Figure III.10

Spectre Mössbauer effectué à 20°C sur une martensite $\text{FeN}_{0.09}$ vieillie 3 heures à 150°C

plus chargée en azote que α' s'accompagne donc bien de formation de ferrite α et cela dès 1 minute 30 de vieillissement à 150°C. La figure III.10 représente le spectre Mössbauer du mélange $\alpha''\text{Fe}_{14}\text{N}_2$ et de la ferrite α .

Une étude en rayons X a été effectuée et nos résultats ont été comparés à ceux de K.H. Jack [7]. Sur des martensites vieilles à 120 et 160°C Jack [7] a mis en évidence des modifications des positions et du nombre de raies. Les raies (112) et (002) se dédoublent et les raies (112), (211) et (200), (002) se séparent; ce que nous obtenons et qui correspond à l'apparition de α'' . Après vieillissement de α' , 30mn à 180°C, nous observons, figure III.11, α'' . Jack a observé l'apparition de raies caractéristiques de α'' en $2\theta=50^\circ$, les pics en 76° , représentant (002) et (200), s'écartent de même que les pics (112) et (211).

Donc que ce soit par spectrométrie Mössbauer ou par Rayons X il est démontré que lors du premier stade de vieillissement de la martensite α' la distribution des atomes d'azote de α' s'ordonne pour conduire à α'' et α . Examinons maintenant comment le cobalt et le platine peuvent modifier ce mécanisme.

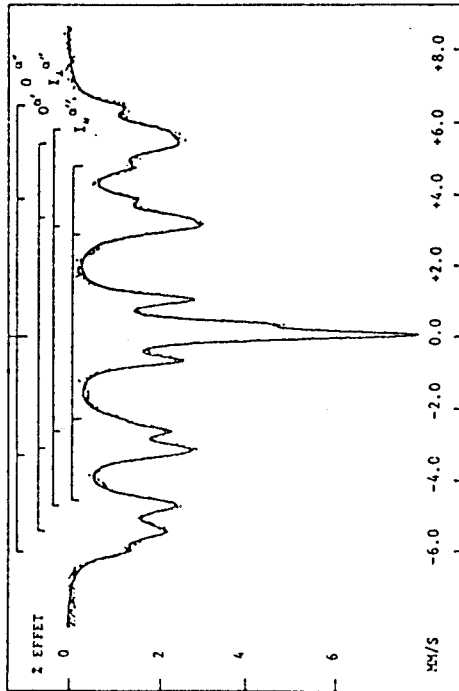
III.2.b.) Influence du cobalt sur la formation de martensite ordonnée de type Fe_{14}N_2 .

Le vieillissement de la martensite fer-azote substituée au cobalt à 7% at a été effectué à 60 et 120°C.

Après 3 heures à 60°C nous observons tout comme pour l'alliage binaire fer-azote une augmentation du champ de $0^{\alpha''}$ alors que les champs correspondant aux fers $1^{\alpha''}$ avec un premier voisin azote baissent légèrement. Après poursuite de ce revenu à 120°C pendant 2 heures 30 minutes (figure III.12) les champs se stabilisent. Quatre sites sont toujours visibles mais un seul, $0^{\alpha''}$, a gardé ses paramètres de départ alors que l'intensité a augmenté; il s'agit de ferrite au cobalt. Les autres environnements $0^{\alpha''}$, $1^{\alpha''}$ et $1^{\alpha''}$ n'ont pas exactement les paramètres hyperfins de la martensite ordonnée α'' observés pour l'alliage binaire mais les rapports sont identiques. Ils correspondent à $(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{N}$. Nous avons un élargissement supplémentaire dû à la présence de cobalt dans la solution solide. Le site le plus externe de champ 387 Koe, comparé à $0^{\alpha''}$, Fe-N, est légèrement plus faible, les deux autres de champs un peu plus grands que ceux obtenus pour α'' dans Fe-N

Figure III.12

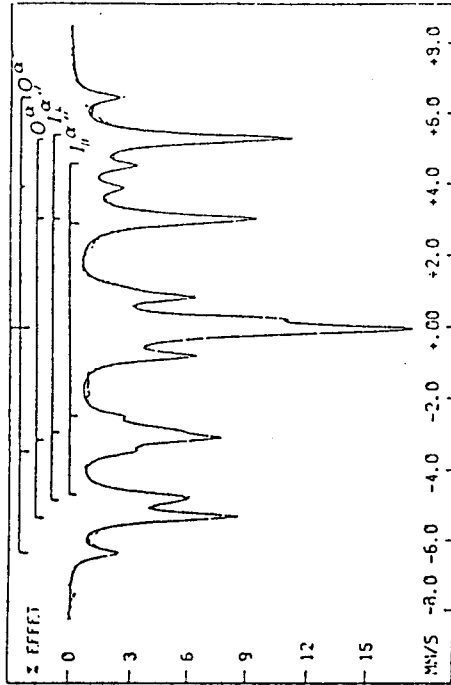
Spectre Mössbauer à 20°C d'une martensite $Fe_{0.99}^{57}Co_{0.07}Ni_{0.092}$ vieillesse 3 heures à 60°C puis 2 heures 30 à 120°C.



SITE No	H K0e	E0 MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 ^{α''}	386.8 ± 0.8	-0.04 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.39 ± 0.04	15 ± 1
0 ^{α'}	341 ± 2	-0.07 ± 0.03	-0.04 ± 0.03	0.66 ± 0.05	34 ± 1
1 ^{β''}	321 ± 5	0.17 ± 0.06	0.28 ± 0.06	0.39 ± 0.04	34 ± 1
1 ^{β''}	291 ± 4	-0.11 ± 0.08	0.08 ± 0.08	0.39 ± 0.04	17 ± 1

Figure III.11

Spectre Mössbauer à 20°C d'une martensite $Fe_{0.9985}^{57}Ni_{0.0015}$ vieillesse 30 minutes à 180°C



SITE No	H K0e	E0 MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 ^{α''}	398.6	-0.0882	0.1551	0.2884	12.45
0 ^{α'}	330.32	0.0053	-0.0099	0.2035	44.58
1 ^{β''}	317.64	0.0065	0.168	0.1054	27.71
1 ^{β''}	289.1	-0.1691	0.0807	0.2968	15.26

* Valeurs mesurées sur les pics de type I et 6.

sont caractéristiques de $I^{\alpha''\perp}$ et $I^{\alpha''\parallel}$.

Donc les résultats obtenus ci-dessus suggèrent une mise en ordre de type α'' où certains atomes de fer sont substitués par des atomes de cobalt. On retrouve bien les abondances caractéristiques de 0, I^+ , I'' de rapports 1, 1 et 2.

III.2.c.) Influence du platine sur le vieillissement de la martensite.

En présence de platine, dans $Fe_{0.95}Pt_{0.05}-N$ α' le revenu à 120°C présente des phénomènes analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Entre 1 à 20 minutes de vieillissement se manifeste une augmentation du champ de $0^{\alpha'}$ et une diminution de ceux de $I^{\alpha'\perp}$ et $I^{\alpha'\parallel}$ alors que les paramètres de la ferrite restent constants. La teneur en ferrite dans l'échantillon a augmenté. Ensuite, jusqu'à 1 heure de maintien, tous les paramètres hyperfins sont invariants. La phase ordonnée α'' n'évolue plus. Le champ de $0^{\alpha''}$ qui est ici de 377 Koe est encore inférieur à celui obtenu en présence de 7% atomique de cobalt: le platine altère encore plus les valeurs hyperfines de la martensite que le cobalt.

III.2.d.) Discussion et conclusion sur le premier stade de vieillissement.

En présence d'atomes substitutionnels les mêmes phénomènes, plus ou moins marqués, apparaissent lors du revenu de α' . La tendance générale de la décroissance de H avec le nombre de premiers voisins azote est vérifiée, le champ de $0^{\alpha''}$ est supérieur à ceux de $I^{\alpha''\perp}$ et $I^{\alpha''\parallel}$. La différence entre les champs de $I^{\alpha''\perp}$ et $I^{\alpha''\parallel}$ est reliée au fait que le site octaédrique qui devient régulier dans α'' est en fait déformé par la présence de l'atome d'azote. Le champ très intense de $0^{\alpha''}$ a été considéré comme une caractéristique du nitrure α'' et cela résulte de la contribution différente de H sur les premiers voisins avec ΔH_1 et $\Delta H_1'$ et sur les seconds voisins avec ΔH_2 . La différence entre les ΔH_1 est liée aux deux sites de type I. A 4K il est possible de déterminer ΔH_1 à -30 Koe, $\Delta H_1'$ à -10 Koe et ΔH_2 à 20 Koe [6]. Ce résultat est très similaire aux premiers résultats concernant α'' et peut être relié qualitativement aux changements dans la bande 3d et aux distances Fe-Fe modifiées par le déplacement de l'ensemble des atomes de fer par les interstiels.

La perte de la symétrie cubique de la structure tétragonale de α'' est sans doute à l'origine de champs électriques. La distribution des effets quadrupolaires obtenue avec $I^{\alpha''\perp}$, $I^{\alpha''\parallel}$; $I^{\alpha''\perp}$, $I^{\alpha''\parallel}$; $II^{\gamma'\perp}$, $II^{\gamma'\parallel}$ supposent que le paramètre d'asymétrie η est nul. Ceci est le cas dans la phase γ' Fe₄N cubique et sans doute aussi dans les phases α' et α'' tétragonales puisque l'essentiel de la contribution vient de l'interstitiel plus proche voisin. L'effet quadrupolaire Δ corrigé des interactions magnétiques serait pour $I^{\alpha'}$ voisin de -0.3mm/s ce qui comparé à -0.5mm/s pour $II^{\gamma'}$ montre que les effets des interstitiels sur le gradient de champ électrique ne sont pas tout à fait additifs. La valeur négative obtenue correspond à une localisation préférentielle des électrons sur l'axe Fe-N.

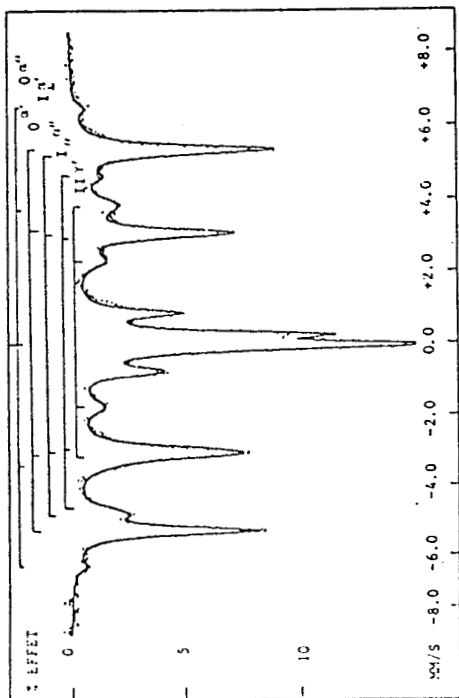
IS décroît pour ^{57}Fe avec la densité d'électrons 4s et augmente en raison d'effet d'écran avec la densité 3d. L'effet de matrice peut être pris en compte par la variation de IS avec le volume relatif par atome de fer dV/V . Pour le fer α $dIS=1.38dV/V$ mm/s. Une estimation de l'effet de matrice à partir des paramètres de α'' et α , $dV/V \approx 0.1$ conduit à une variation de IS de ≈ 0.14 mm/s pour fer-azote similaire à la différence expérimentale entre IS de 0^{α} et $0^{\alpha''}$ [6]. Le même argument s'applique aux IS de $I^{\alpha''\parallel}$ et $I^{\alpha''\perp}$ car la compression due aux atomes N sur $I^{\alpha''\parallel}$ est plus forte que sur $I^{\alpha''\perp}$. Une augmentation de IS normale dans la solution solide Fe-N avec le nombre de voisins N est réduite pour $I^{\alpha''\parallel}$ par l'effet de matrice.

III.3.) TRANSFORMATION DE α'' EN γ' STABLE.

Pour les alliages Fe-N, Fe-Co-N et Fe-Pt-N avec les concentrations considérées, pour une teneur en azote inférieure à 25% atomiques, les phases stables sont γ' et α . Il est donc normal de trouver à la fin du vieillissement de la martensite uniquement ces deux phases.

III.3.a.) Transformation finale de Fe₁₆N₂ α'' en Fe₄N.

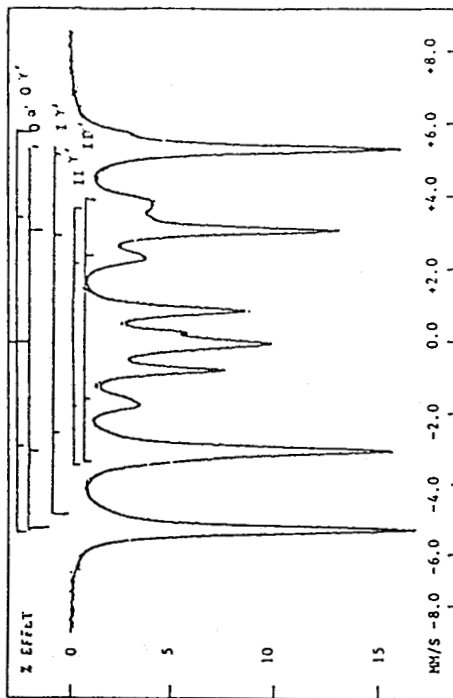
La poursuite du revenu de Fe₁₆N₂ α'' à 150°C montre l'apparition d'un nouvel environnement de champ inférieur à celui de $I^{\alpha''\parallel}$ ou $I^{\alpha''\perp}$, comme l'indique la figure III.13 obtenue après 73 heures à cette température. Ce champ correspond à



SITE No	H KOe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
0 ^{a''}	397 ± 1	-0.025 +0.005	0.14 +0.02	0.30 +0.03	4 ± 1
0 ^{a'}	314 ± 1	0.017 +0.005	0.049 +0.005	0.30 +0.03	60 ± 1
1 ^{a''}	318.5 ± 0.5	0.091 +0.005	0.156 +0.005	0.30 +0.03	10 ± 1
1 ^{a'}	297 ± 2	-0.041 +0.005	0.041 +0.01	0.36 +0.03	8 ± 1
1:1 ^{a'}	217 ± 5	0.074 +0.02	0.39 +0.08	0.50 +0.05	18 ± 1

Figure III.13

Spectre Mössbauer à 20°C d'une martensite FeN_{0.098} vieillie 73 heures à 150°C



SITE No	H KOe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
0 ^{a'}	345.8 ± 0.1	-0.017 +0.002	0.237 +0.002	0.35 +0.01	8 ± 1
0 ^{a''}	330.5 ± 0.1	-0.0001 +0.0005	0.004 +0.001	0.26 +0.01	56 ± 1
1 ^{a''}	310.7 ± 0.5	-0.013 +0.007	0.202 +0.007	0.32 +0.01	10 ± 1
1 ^{a'}	218.9 ± 0.2	0.039 +0.002	0.190 +0.001	0.30 +0.01	5 ± 1
1:1 ^{a'}	219.5 ± 0.2	0.036 +0.002	0.390 +0.002	0.49 +0.01	21 ± 1

Figure III.14

Spectres Mössbauer à 20°C de la martensite FeN_{0.098} vieillie 253 heures à 150°C

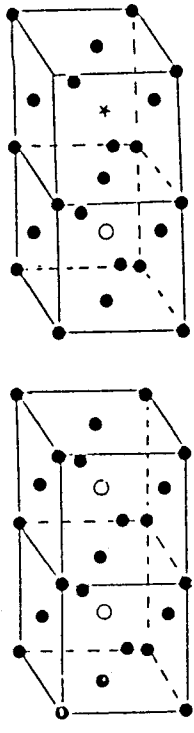
des atomes avec deux premiers voisins azote dans la structure γ' , $II\gamma'$. A ce stade aucune présence de γ' n'a été mise en évidence par diffraction X. Nous pensons donc que ce n'est pas encore du γ' massif qui s'est formé par mise en ordre, mais des préprécipités de type platelets qui apparaissent au sein de la phase α'' . La quantité de ferrite augmente encore passant de 40%, après 3 heures de vieillissement, à près de 60% pour 73 heures à 150°C. La poursuite du vieillissement jusqu'à 253 heures (figure III.14) voit la disparition complète de la martensite ordonnée α'' et l'apparition de nouveaux sites dont les paramètres hyperfins révèlent que nous avons le nitrure Fe_4N . Le dédoublement du site $II\gamma'$ discuté au chapitre V est sans ambiguïté. Le spectre Mössbauer n'est pas constitué uniquement des environnements 0 et II de γ' , le site supplémentaire $I\gamma'$ révèle la présence d'une sous-stoechiométrie de la phase γ' . Cette sous-stoechiométrie s'explique, comme le montre la figure III.15, par la présence de sites octaédriques vides dans γ' résultant de la migration des atomes d'azote.

III.3.b.) Influence d'addition de platine sur les processus de vieillissement

La poursuite du revenu à 120°C voit l'apparition un environnement supplémentaire de champ faible, de l'ordre de 252 Koe, après 31 heures figure III.16, la diffraction X correspondante ne révèle pas encore l'apparition de γ' (figure III.17). Ce nouveau site a été attribué à des platelets de γ' dont les fers ont deux premiers voisins azote. En effet le champ observé est très proche de celui de γ' pour le même nombre de premier voisin. Il faut attendre plus de 500 heures pour que la phase α'' ait disparu et qu'il ne reste plus que de la ferrite et la phase γ' stable. Les paramètres Mössbauer (figure III.18) et la diffraction des Rayons X ont permis de conclure à la présence de γ' et de α .

III.4.) CINÉTIQUES DE VIEILLISSEMENT.

les cinétiques de vieillissement ont été étudiées sur des martensites binaires Fe-N et ternaires Fe-Pt-N entre 50 et 200°C tous les 25°C. L'évolution des paramètres hyperfins et des abondances des sites a été mesurée jusqu'à des durées de 200 jours.



(a) (b)

- Fer
- Azote
- ★ site octaédrique libre

Figure III.15

Structure γ' stoechiométrique (a) et sous-stoechiométrique (b)

Figure III.17

Martensite $\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{N}_{0.093}$ α' vieillie 31 heures à 120°C observée en diffraction des rayons X.

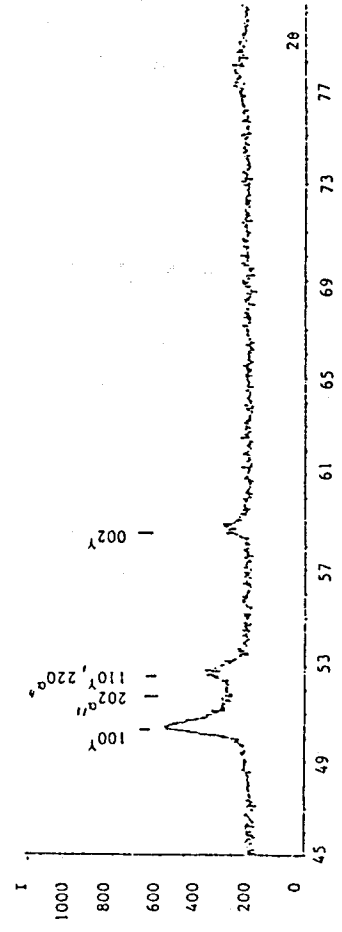
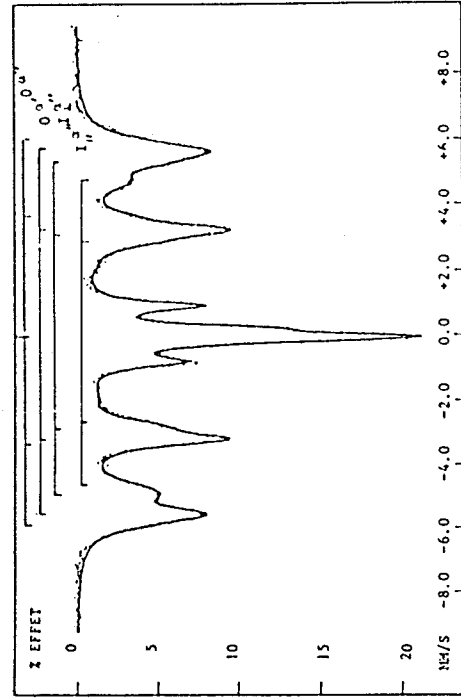


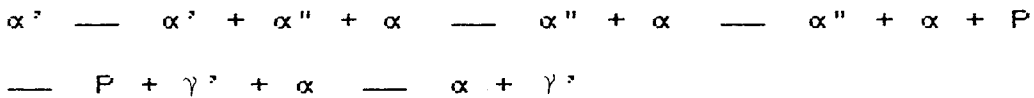
Figure III.16

Spectre Mössbauer à 20°C de la martensite $\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{N}_{0.093}$ α' vieillie 31 heures à 120°C.



SITE No	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
$0^{a''}$	372.6 ± 0.4	-0.064 ± 0.005	0.159 ± 0.003	0.51 ± 0.02	10 ± 1
0^a	348.24 ± 0.07	0.003 ± 0.001	0.072 ± 0.009	0.61 ± 0.02	58 ± 1
1^a	319.4 ± 0.3	0.024 ± 0.003	0.173 ± 0.003	0.50 ± 0.02	16 ± 1
1^a	294.2 ± 0.6	-0.005 ± 0.008	0.081 ± 0.008	0.57 ± 0.01	16 ± 1

Pour les températures les plus basses, 50°C, aucune évolution de l'austénite n'a été détectée, aux températures intermédiaires la transformation "bainitique" n'est apparue qu'en fin de cinétique et n'a pas fait ainsi l'objet d'une analyse particulière ce sujet ayant déjà été abordé au laboratoire [8]. En dehors de la phase γ , nous aurons à prendre en compte les environnements relatifs aux phases ou aux mélanges suivants:



où P désigne les préprécipités de γ' .

Trois évolutions des spectres de Fe-N α' sont présentées (figures III.19.a, b et c) pour 50, 125 et 200°C. Examinons les transformations observées à 50°C, 125°C et 200°C.

III.4.a.) Vieillissement de la martensite à l'azote FeN_x.

Avant que la diffraction des Rayons X ne révèle un début de mise en ordre des atomes interstitiels conduisant à la phase ordonnée $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ de K.H. Jack, on discerne des modifications des spectres Mössbauer des échantillons martensitiques soumis à des vieillissements.

En étudiant la variation des paramètres hyperfins relatifs aux différents sites et l'évolution des abondances relatives nous cherchons à décrire les différentes étapes du processus qui conduira de la martensite α' brute de trempe à l'état d'équilibre $\alpha + \gamma'$. Les vieillissements effectués aux températures les plus basses ici 50°C sont susceptibles d'éclairer les premières étapes de la transformation, les stades ultimes seront atteints à 200°C.

III.4.a.1.) Revenu à 50°C.

Bien que pour une concentration en azote élevée les pics Mössbauer de α' soient trop larges pour permettre une évaluation sûre des aires, on constate nettement dès 30 minutes de maintien une évolution du site $0'\alpha'$ dont le champ passe de 368 à 382Koe. L'interprétation du spectre déjà fournie (figure III.10) permet d'attribuer ce phénomène à une modification de la distribution des troisièmes voisins interstitiels de l'atome résonnant. Il

Figure III.19.c

Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C
lors du vieillissement d'une martensite
d' α -FeN_{0.1} à 200°C

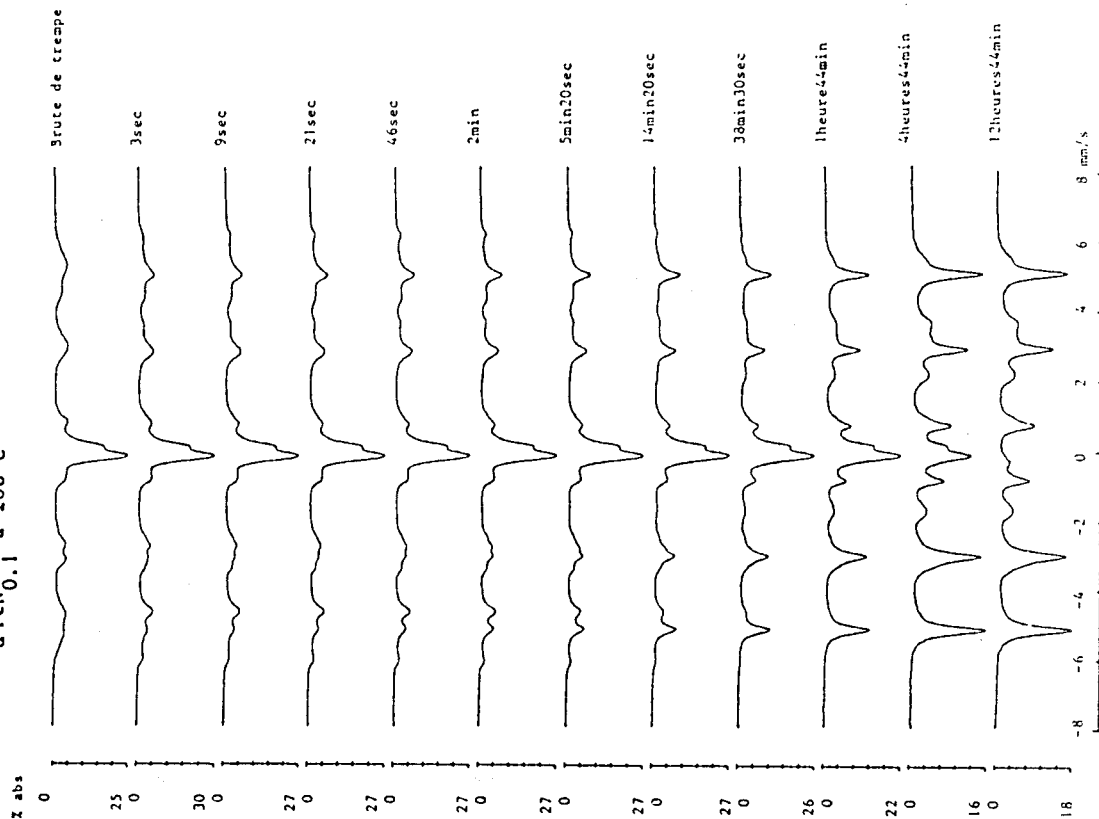
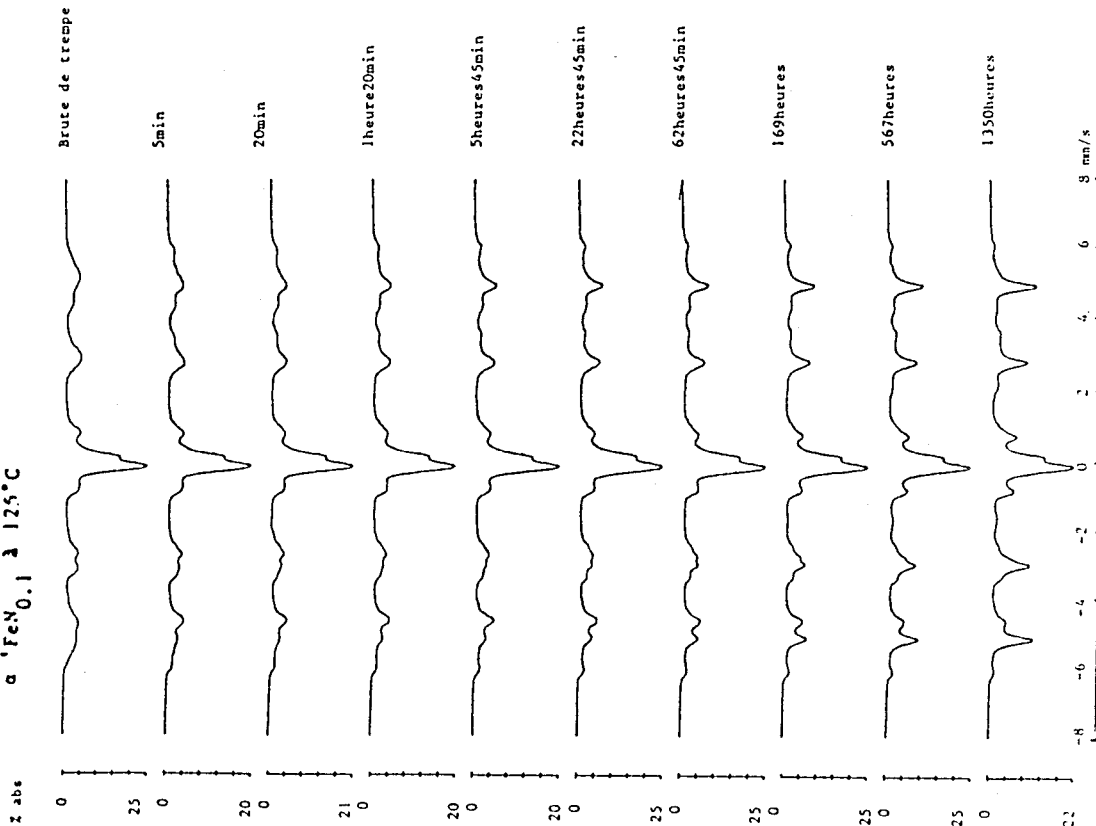


Figure III.19.b

Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C
lors du vieillissement d'une martensite
 α -FeN_{0.1} à 125°C



s'agit donc d'une mise en ordre à courte distance. Ce processus s'accompagne de l'émergence du site caractéristique $O^{\alpha''}$ de la phase α'' qui est à l'origine de la transformation $O^{\alpha'} \rightarrow O^{\alpha''}$.

Jusqu'à un temps ζ_0 voisin de 12 jours cette mise en ordre à courte distance s'accompagne d'une augmentation continue de $H_{O^{\alpha''}}$ et des décroissances monotones de $H_{I\perp\alpha''}$ et $H_{II\perp\alpha''}$ (figure III.20). Dans la phase α' on observe un site très voisin de celui du fer pur, $O^{\alpha'}$, caractéristique des atomes de fer qui ne subissent pas l'influence des plus proches voisins interstitiels. Ce champ, $H_{O^{\alpha'}+\alpha}$ reste constant pendant toute la phase de mise en ordre à courte distance. Seule l'évolution de l'aire des pics $O^{\alpha''}$ est nette (une croissance monotone jusqu'à une valeur voisine de 15%).

Aux incertitudes expérimentales près les variations enregistrées sont du type $K=(T) \text{Log}t$ où e désigne la grandeur considérée, T la température et t le temps.

Après ζ_0 on constate que toutes les grandeurs étudiées sauf le champ $H_{O^{\alpha'}+\alpha}$ ne varient plus, ou, plus précisément, que les constantes de vitesse $K=(T)$ sont si fortement réduites que plus aucune évolution n'est détectée: le processus de vieillissement a donc changé de nature. La diminution de $H_{O^{\alpha'}+\alpha}$ suggère que la mise en ordre à longue distance se poursuit au dépend de la phase α' appauvrie qui se transforme en ferrite.

III.4.a.2.) Revenu à 125°C.

La durée du stade de mise en ordre à courte distance est très fortement réduite (de l'ordre de quelques minutes). Compte tenu de l'accélération de la cinétique (accroissement avec T de certaines constantes de vitesse) l'évolution des paramètres peut être précisée au delà de ζ_0 (figure III.21): $H_{O^{\alpha''}}$ croît linéairement avec $\text{Log}t$ alors que $H_{O^{\alpha'}+\alpha}$ décroît et que $H_{I\perp\alpha'}$ et $H_{II\perp\alpha'}$ sont remarquablement stables. Cette évolution se poursuit jusqu'à ζ_1 , accompagnée de la croissance des aires des pics de $O^{\alpha''}$ et de la décroissance de $O^{\alpha'}+\alpha$. L'évolution de ζ_0 et ζ_1 est donc bien cohérente avec la phase de mise en ordre à longue distance de α'' et de transformation de la martensite appauvrie en ferrite.

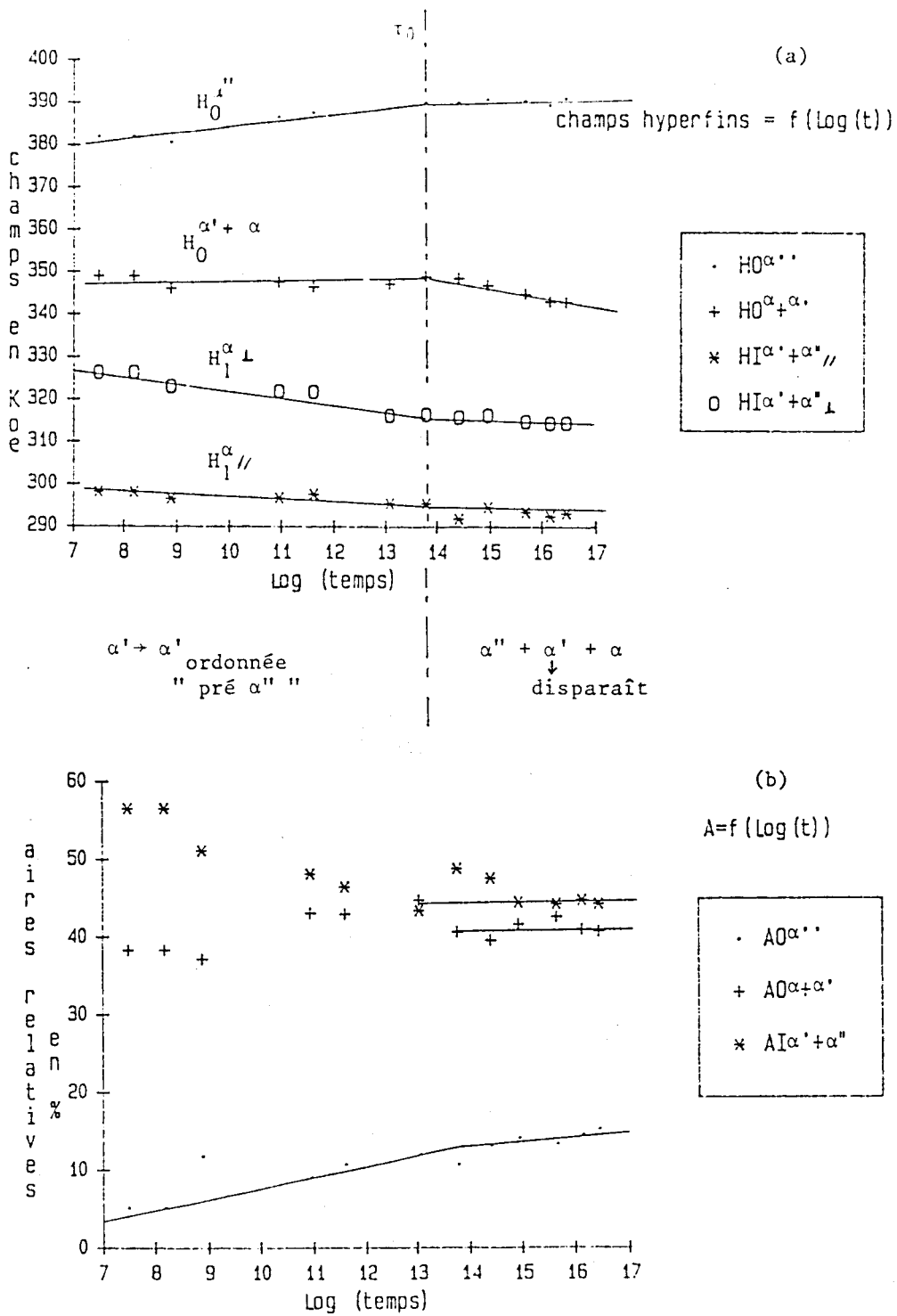


Figure III.20

Vieillissement de $FeN_{0.1}$ α' à $50^{\circ}C$: (a) variation des champs hyperfins avec le $\log(\text{temps en sec})$, (b) évolution des aires des différents sites.

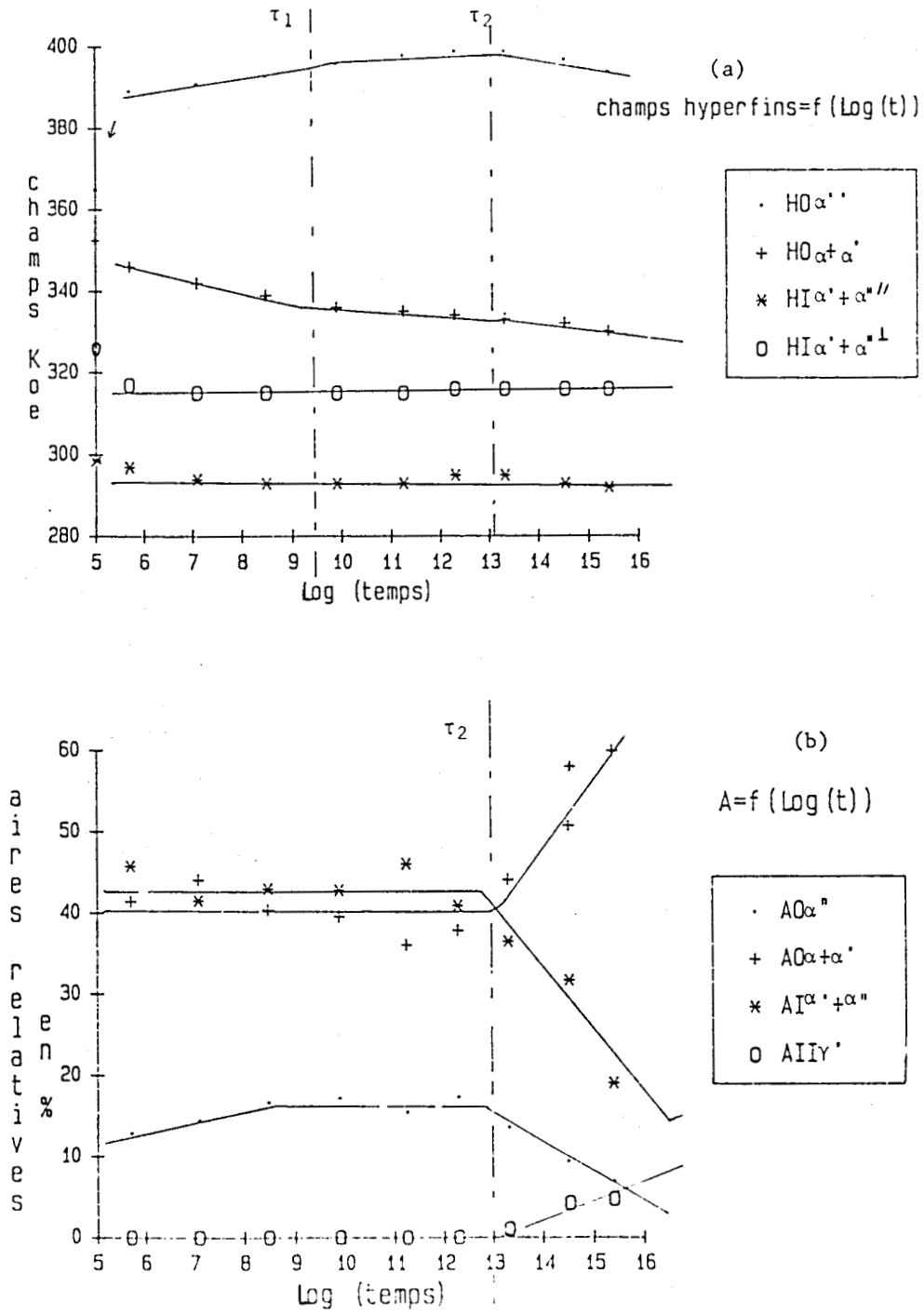


Figure II.21

Vieillissement de FeN_{0.1} α' à 125°C: (a) variation des champs hyperfins avec le Log(temps en sec), (b) évolution des aires des différents sites Mössbauer.

De ζ_0 à ζ_1 la transformation est:

α' (ordonnée à courte distance)

L α'' (ordonnée à longue distance) + α

Au delà du temps ζ_1 et jusqu'à ζ_2 le système n'évolue apparemment plus. Cependant l'examen attentif des spectres montre de petites modifications correspondant à l'émergence de pics trop faibles pour être pris en compte dans un dépouillement numérique convergent. Le champ correspondant à ces pics est très nettement plus faible que H_0 et H_1 , on peut penser qu'ils s'agissent d'environnements de type II.

A partir du temps ζ_2 une nouvelle étape est nettement visible. Les sites $I^{\alpha''+\alpha'}$ disparaissent ainsi que $O^{\alpha''}$ alors que l'aire de O^{α} augmente fortement ainsi que celle du site II du nitrure $Fe_4N\gamma'$. Cette disparition de la phase α'' ne s'accompagne pas d'évolution très explicite des valeurs des champs hyperfins excepté une diminution du champ $H_{O^{\alpha''}}$ révélatrice sans doute de la mise en solution de α'' .

On peut ainsi résumer les deux derniers stades observés:

- de ζ_1 à ζ_2 germination de γ' ,
- au delà de ζ_2 croissance de γ' et transformation $\alpha'' \rightarrow \gamma' + \alpha$.

III.4.a.3.) Revenu à 200°C.

Les étapes observées à 50°C et 125°C sont rencontrées de façon plus éphémères (figure III.22) [9]. Les temps ζ_1 et ζ_2 sont maintenant de l'ordre de 3 et 300 secondes respectivement. La transformation $\alpha' \rightarrow \alpha + \gamma'$ est achevée après une cinquantaine d'heures de vieillissement.

III.4.b.) Influence d'un élément d'alliage substitutionnel.

L'évolution des spectres Mössbauer à 50, 125 et 200°C est donnée figure III.23.

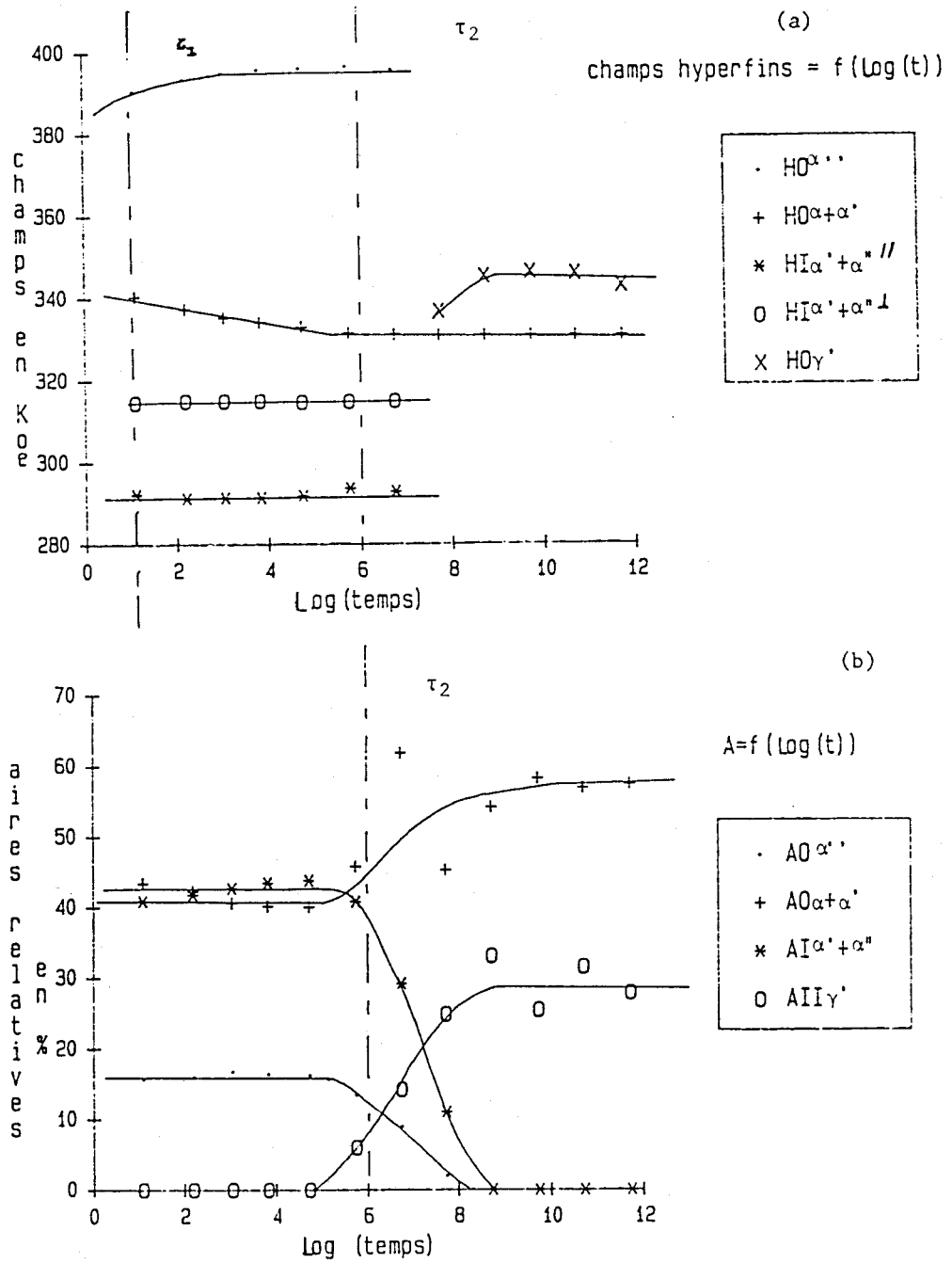


Figure III.22

Vieillissement de $FeN_{0.1} \alpha'$ à $200^{\circ}C$: (a) variation des champs hyperfins avec $\text{Log}(\text{temps en sec})$, (b) évolution des aires des différents sites Mössbauer

Figure III.23.b

Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C
lors du vieillissement d'une martensite
 α' FeN_{0.1}Pt à 120°C.

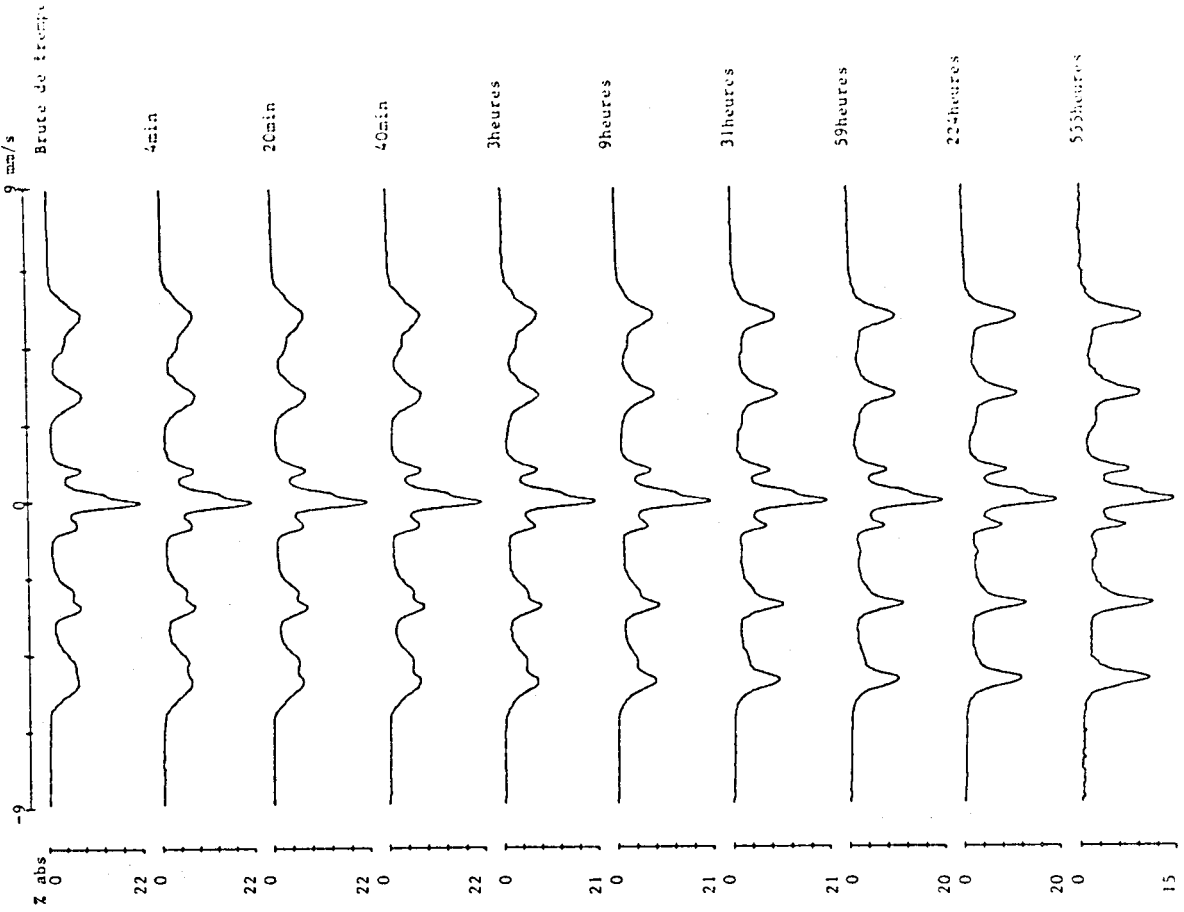


Figure III.23.a

Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C
lors du vieillissement d'une martensite
 α' FeN_{0.1}Pt à 50°C.

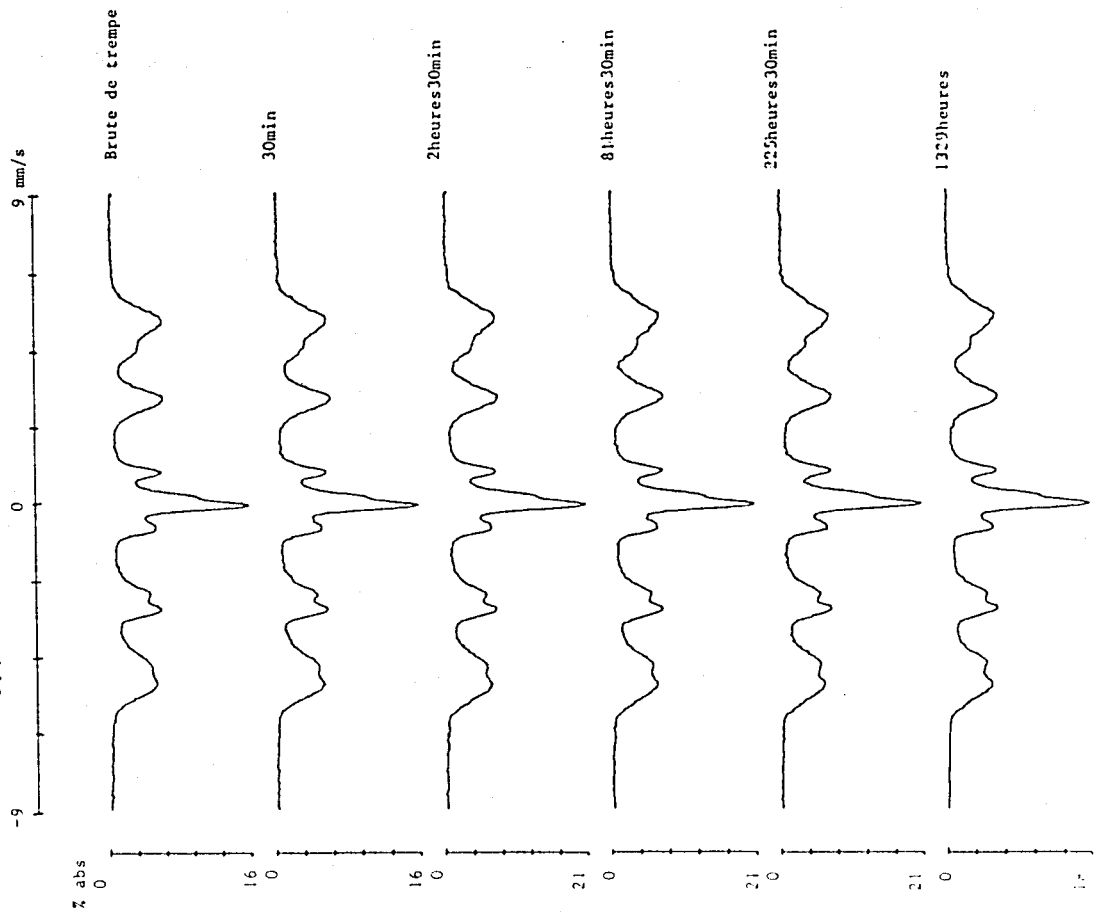
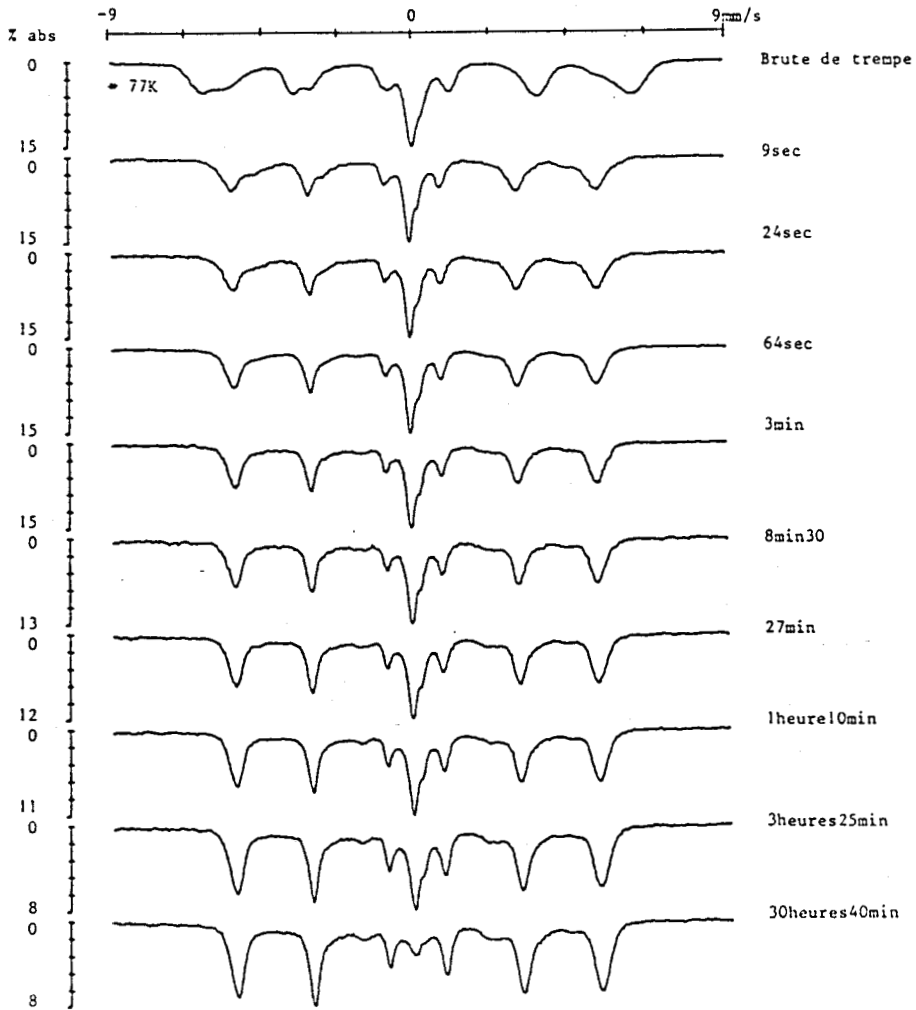


Figure III.23.c
Evolution des Spectres Mössbauer à 20°C
lors du Vieillissement d'une martensite
 α 'FeN_{0.1}Pt à 200°C.



A 50°C l'influence du platine sur la transformation de la martensite semble qualitativement semblable à ce qui est observé dans la martensite Fe-N α' . L'augmentation due au platine du champ hyperfin de type 0 rend même l'apparition du 0 α'' moins nette (figure III.24).

A 125°C la phase de croissance de γ' qui commence à partir de ζ_2 est considérablement plus précoce: ζ_2 est réduit de 60 heures à moins d'une heure. Il semblerait par conséquent que le platine favorise déjà dans la solution brute de trempe la formation des futurs germes de γ' (figure III.25).

A 200°C les étapes caractérisées par les temps ζ_0 , ζ_1 ne sont plus détectés, dès 24 secondes de vieillissement la croissance de γ' s'effectue (figure III.26).

III.5.) CONCLUSION

Dans la martensite brute de trempe α' et dans la phase ordonnée α'' les environnements de type 0 et I sont nettement distingués. L'évolution des spectres Mössbauer permet de proposer le mécanisme de vieillissement suivant entre 50 et 200°C:

- jusqu'à ζ_0 : mise en ordre à courte distance,
- entre ζ_0 et ζ_1 : mise en ordre à longue distance conduisant à la formation de α'' observée par diffraction des Rayons X et à une phase appauvrie voisine de α ,
- de ζ_1 à ζ_2 : germination de γ' ,
- au delà de ζ_2 : croissance de γ' .

La présence d'un élément substitutionnel, ici le platine, a masqué des étapes intermédiaires en favorisant des arrangements d'atomes proches des germes de γ' .

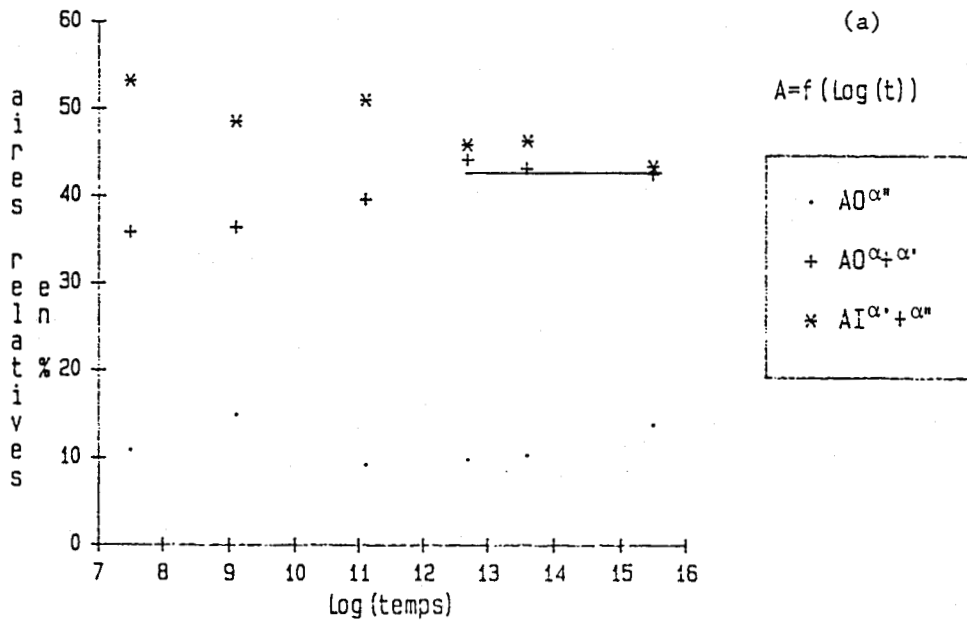
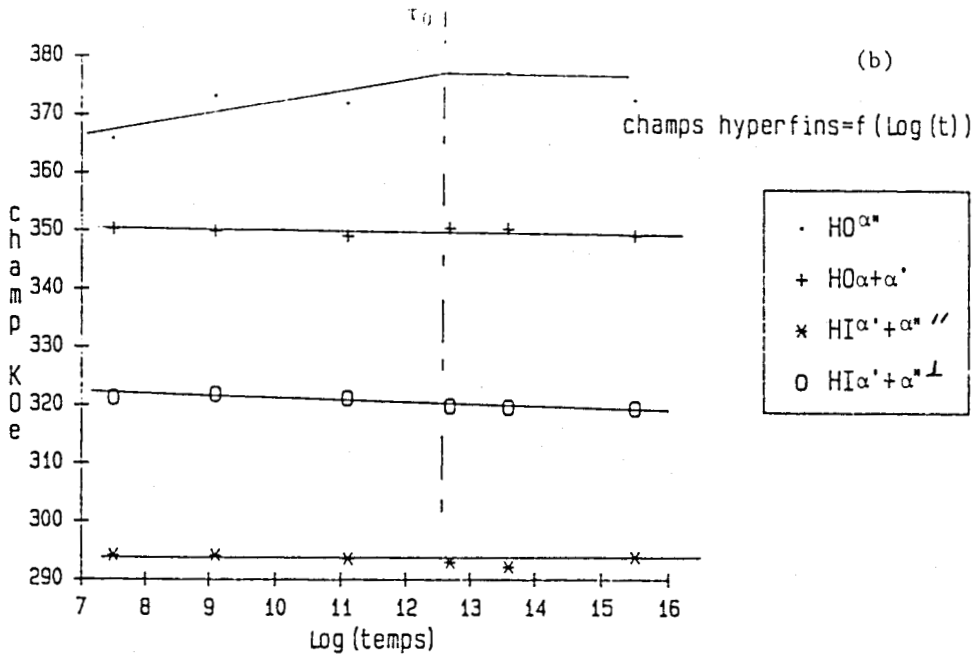


Figure III.24

Vieillissement de $Fe_{0.95}Pt_{0.05}N_{0.1}$ α' à $50^{\circ}C$: (a) variation des champs hyperfins avec $\text{Log}(\text{temps en sec})$, (b) évolution des aires des différents sites Mössbauer.

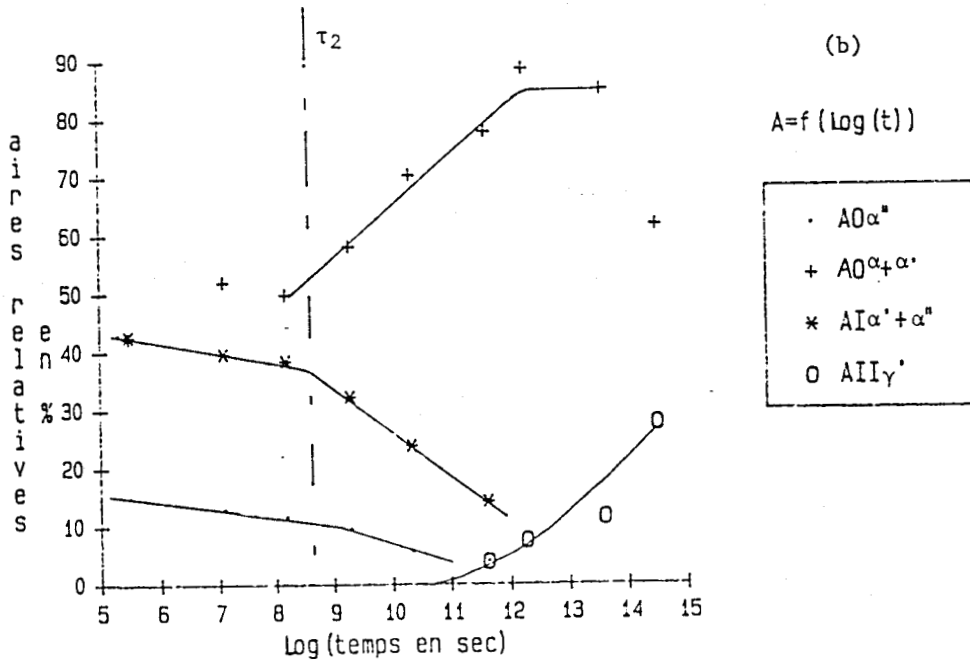
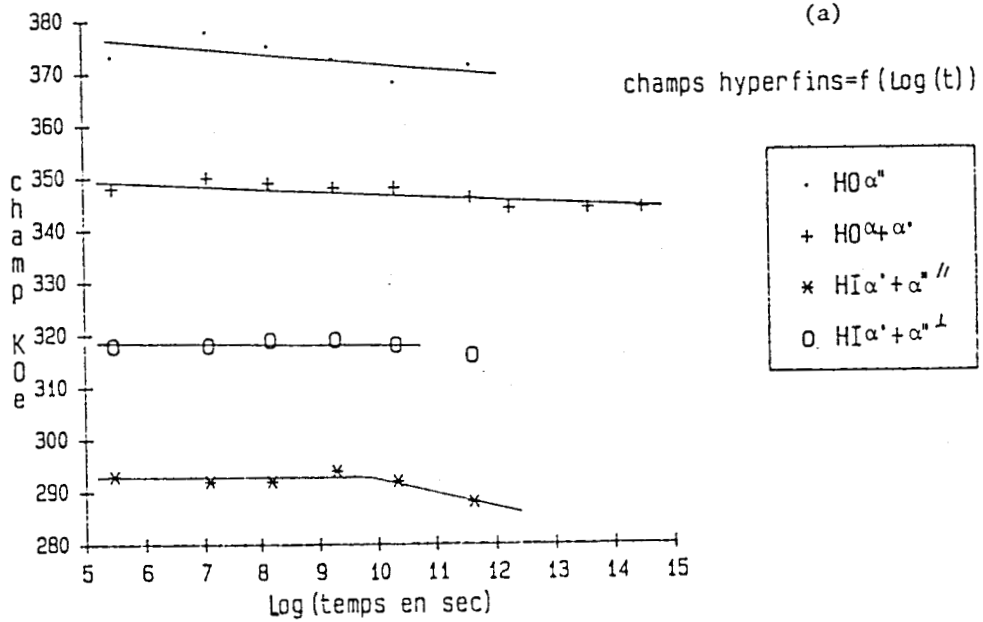


Figure III.25

Vieillissement de $\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{N}_{0.1} \alpha'$ à 125°C : (a) variation des champs hyperfins avec le $\text{Log}(\text{temps en sec})$, (b) évolution des aires des différents sites Mössbauer.

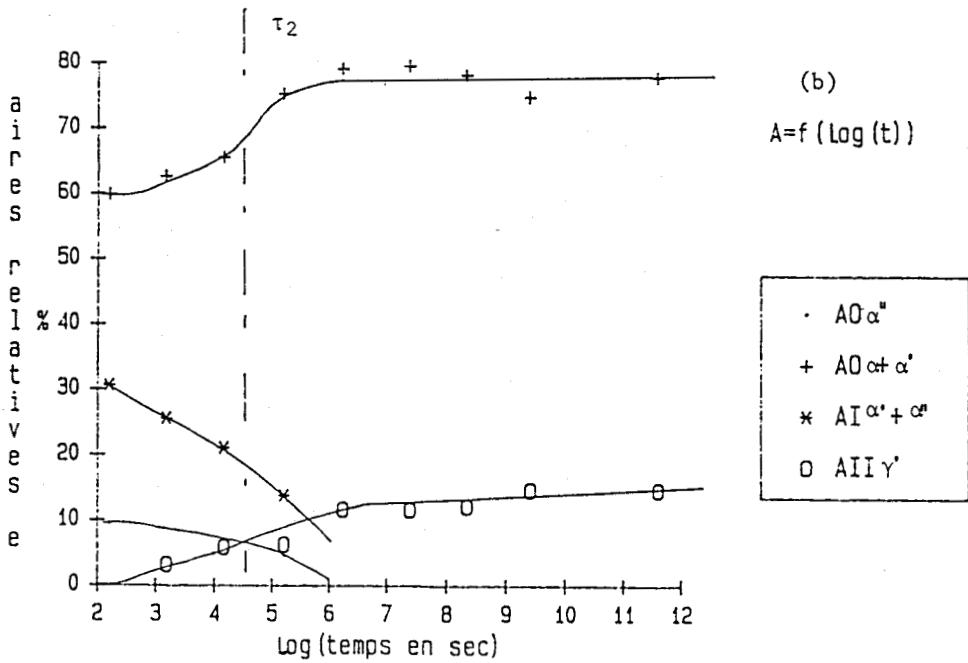
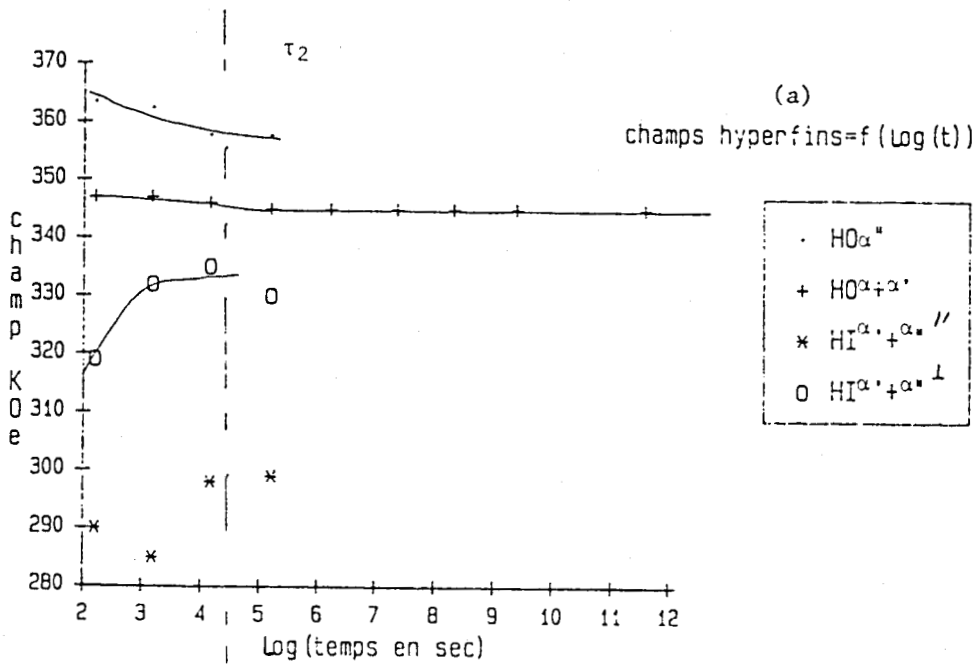


Figure III.26

Vieillissement de $Fe_{0.95}Pt_{0.05}Ni_{0.1} \alpha'$ à $200^{\circ}C$: (a) variation des champs hyperfins avec $\text{Log}(\text{temps en sec})$, (b) évolution des aires des différents sites Mössbauer

III.6.) BIBLIOGRAPHIE.

- [1] T. BELL
Journal of the iron steel institute,
october 1968 p1017-1021.
- [2] P.L. GIELEN, R. KAPLOW
Acta Metall. 15, 49 (1967).
- [3] J.M. GENIN, J. FOCT
Phys. Stat. Sol. (a) 17, 395 (1973).
- [4] R. KAPLOW, M. RON, N. DE CRISTOFARO
Metallurg. Trans. 14A, 1135 (1983).
- [5] J. FOCT
Journal de physique, Colloque C6, Supp.
12, 35, 487 (1974).
- [6] P. ROCHEGUDE, J. FOCT
Phys. Stat. Sol.(a) 98, p51, (1986).
- [7] K.H. JACK
Proc. Roy. Soc. A 208 p216 (1951).
- [8] J. FOCT, P. ROCHEGUDE, A. HENDRY
Acta Metall. 36, 3, 501 (1988).
- [9] J. FOCT, C. CORDIER-ROBERT, P. ROCHEGUDE,
A. HENDRY
HNS88, The Institute of Metals (London),
(1988) (sous presse).

CHAPITRE IV

MODELES THERMODYNAMIQUES

APPLICATION A LA PHASE

GAMMA DANS UN ALLIAGE

BINAIRE Fe-N ET UN

TERNAIRE Fe-Ni-N

IV.1.) INTRODUCTION

Lors de l'étude statistique nous nous intéresserons aux propriétés à caractères chimiques telles que G^M et H^E plutôt qu'à celles dynamiques (diffusion et viscosité).

Le développement d'un modèle pour une solution solide nécessite l'introduction de la fonction de partition Q de cette solution.

$$Q = \sum_i \exp(-E_i/kT) \quad (1)$$

où E_i est l'énergie du système dans l'état i , k la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

Si la sommation est étendue à tous les niveaux d'énergie:

$$Q = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT) \quad (2)$$

où g_i correspond au facteur de dégénérescence du niveau i ; g_i est le nombre d'états correspondant à la même énergie E_i .

A partir de cette fonction de partition on peut définir les propriétés thermodynamiques; par exemple le lien entre cette fonction et l'énergie libre de Helmholtz est donnée dans l'expression suivante:

$$A = -kT \ln Q \quad (3).$$

Nous pouvons approximer l'énergie libre de Gibbs peu différente de celle de Helmholtz pour les systèmes binaires et ternaires condensés puisque alors PV , où P est la pression et V le volume, est négligeable [1,2].

Ainsi:

$$G \approx -kT \ln Q \quad (4).$$

Cette dernière équation permet de relier les grandeurs statistiques aux grandeurs macroscopiques. Par différentiation on peut aussi remonter à l'enthalpie, l'entropie et au volume.

Dans le développement d'un modèle plusieurs hypothèses sont faites. Un juste compromis dans le nombre de ces dernières est à effectuer pour que le modèle soit le plus réaliste possible tout en étant mathématiquement calculable.

Quel que soit le modèle nous supposerons que la répartition des atomes dans l'alliage, à l'équilibre est obtenue en minimisant l'équation (4) par application du principe du terme maximum et en appliquant la technique des multiplicateurs de Lagrange. Le calcul de Q_{maximum} simplifie considérablement le problème puisqu'on remplace une somme de termes par un seul qui est en l'occurrence le plus grand. De plus il peut être estimé qu'il y a additivité des contributions configurationnelles, vibratoires, électroniques et magnétiques pour le calcul de l'enthalpie libre, on écrit alors:

$$Q = Q_{\text{conf}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{elect}} Q_{\text{magn}} \quad (5)$$

$$E = E_{\text{conf}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elect}} + E_{\text{magn}} \quad (6)$$

Les fonctions partielles Q_{conf} et Q_{vib} sont associées respectivement à la disposition des atomes dans l'alliage et aux vibrations thermiques. La contribution électrique est estimée à partir de la mesure de la chaleur spécifique au voisinage de la température [3] et la contribution magnétique par la mesure de l'anomalie de cette chaleur spécifique au voisinage de la température de Curie dans le cas d'une transition ferromagnétique-paramagnétique. L'évolution du terme vibratoire s'effectue grâce aux modèles d'Einstein et de Debye.

La variation, à température donnée, de G avec la concentration en soluté permet de prévoir des phénomènes tels que la décomposition à basse température d'une solution solide sursaturée ou aussi le passage de l'ordre à courte distance à l'ordre à longue distance par une température critique T_c .

Dans ce chapitre nous montrerons comment on peut transposer aux solutions interstitielles-substitutionnelles les modèles statistiques. Nous nous intéresserons aux modèles de la solution idéale, solution régulière, quasi-chimique et au modèle de l'atome entouré et nous regarderons la signification physique de ces modèles en les appliquant au binaire Fe-N et ternaire Fe-Ni-N.

Quelques études thermodynamiques sur les alliages ternaires Fe-Ni-N ont déjà été effectuées. Des mesures de solubilité de l'azote à l'équilibre avec le gaz N_2 , à une pression de $1.05 \cdot 10^{-3}$ Pa, montrent une décroissance de la teneur en azote quand la concentration en nickel croît. Les

résultats expérimentaux et le modèle de cellule appliqué aux solutions ternaires par R.B. McLellan [4] ont permis de discuter les propriétés thermodynamiques [5] jusqu'à 15% at Ni dans Fe-Ni à 1273K. Dans un mélange NH_3-H_2 des solutions plus concentrées furent obtenues [6]. A 933K la solubilité en azote passe de 2.65 à 1.75 % poids de N quand celle en nickel augmente de 0 à 15. Les paramètres du modèle géométrique et du modèle d'exclusion ont été utilisés pour obtenir l'activité de l'azote, a_N . L'influence de la composition sur celle-ci est représentée par le terme $\log_{10}(X_N/(1-5X_N))$, où X_N est la fraction molaire d'azote. Il a été montré dans [7] que les valeurs de [6] sont cohérentes, dans le cas de 0% en Ni avec le modèle du 1^{er} ordre pour les solutions solides interstitielles, conduisant à une énergie de lien de paire N-N, $\delta\phi_N^{1N}$, de -950 cal/mole dans γ Fe-N.

Dans ce travail, des mesures de solubilité de l'azote dans des alliages γ Fe-Ni, contenant jusqu'à 50% at de Ni et nitrurés sous NH_3-H_2 , ont été obtenues. On a interprété tous ces résultats, avec plus spécifiquement, le modèle de l'atome central pour les solutions ternaires données dans [8].

IV.2.) SOLUTION IDEALE.

Soient A et B les atomes substitutionnels, où A correspond au fer, et C l'interstitiel, V les lacunes interstitielles. Dans le modèle l'hypothèse essentielle est qu'il n'y a pas de changement d'énergie associé avec un réarrangement d'atomes A, B et que l'énergie de l'interstitiel n'est pas affectée par la position de ce dernier dans le réseau interstitiel. Il s'en suit que si E_A , E_B et E_C représentent les énergies d'une mole de A pur, de B pur et de C pur respectivement, l'énergie totale du système A-B-C est :

$$E = N_A E_A + N_B E_B + N_C E_C \quad (7)$$

Les N_J représentent le nombre d'atomes J dans le mélange. Le nombre de sites interstitiels N_i est égal à $N_C + N_V$, le nombre de substitutionnels est $N_A + N_B$.

La source d'enthalpie de configuration est le nombre de possibilités de distribuer les C dans les sites interstitiels et le nombre de façon de mettre les substitutionnels B.

Donc:

$$g = \left(\frac{N_I'}{N_C' + N_V'} \right) \left(\frac{N_B'}{N_A' + N_B'} \right) \quad (8).$$

La fonction de partition du système est :

$$Q = \sum g q_A^{N_A} q_B^{N_B} q_C^{N_C} e^{-E/kT} \quad (9)$$

où q_A , q_B et q_C sont les fonctions de partition des atomes A, B et C respectivement et E l'énergie totale du système.

Donc:

$$Q = \frac{N_I'}{N_C' + N_V'} \frac{N_B'}{N_A' + N_B'} q_A^{N_A} q_B^{N_B} q_C^{N_C} e^{-\langle N_A E_A + N_B E_B + N_C E_C \rangle / kT} \quad (10).$$

L'énergie de Gibbs étant donnée par $G = -kT \ln Q$, l'approximation du modèle de la solution idéale se traduit par l'expression de G suivante:

$$\begin{aligned} G = & N_A(E_A - kT \ln q_A) + N_B(E_B - kT \ln q_B) + N_C(E_C - kT \ln q_C) \\ & + kT(N_A \ln(N_A/N_B) + N_B \ln(N_B/N_B) + N_C \ln(N_C/N_I) \\ & + N_V \ln(N_V/N_I)) \end{aligned} \quad (11).$$

Si nous avons une solution binaire contenant un interstitiel C et un substitutionnel A alors:

$$\begin{aligned} G = & N_A(E_A - kT \ln q_A) + N_C(E_C - kT \ln q_C) + kT(N_C \ln(N_C/N_I) \\ & + N_V \ln(N_V/N_I)) \end{aligned} \quad (12).$$

Pour le calcul de l'énergie d'Helmholtz ou de Gibbs de mélange les contributions des composés purs doivent être soustraites.

Ainsi pour le ternaire A-B-C :

$$\begin{aligned} G^M = & kT(N_A \ln(N_A/N_B) + N_B \ln(N_B/N_B) + N_C \ln(N_C/N_I) \\ & + N_V \ln(N_V/N_I)) \\ = & (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B + n_C \ln X_C + n_V \ln X_V) RT \end{aligned} \quad (13).$$

Problèmes:

Pour la solution solide, la signification physique du modèle pourrait être appuyée sur le fait qu'il y a une bonne approximation quand les atomes A, B et C ont à peu près les mêmes interactions avec leurs voisins qu'ils soient dans un environnement mixte ou pur. Si les atomes A et B sont très dissemblables, les déviations par rapport au modèle peuvent être considérables alors que dans le cas contraire on suit bien le modèle. Alors qu'il nous faut un modèle réaliste celui-ci est plutôt irréaliste puisque l'une des hypothèses consiste à supposer que l'enthalpie d'excès est nulle.

IV.3.) L'APPROXIMATION D'ORDRE ZERO OU MODELE DE LA SOLUTION REGULIERE.

Ce modèle fut introduit pour la première fois par Hildebrand [10]. Il est simple et donne une description qualitative de plusieurs phénomènes et une connaissance valable des propriétés thermodynamiques des solutions.

Il suppose que les atomes sont distribués au hasard dans des sites du réseau à trois dimensions, sans qu'il y ait de lacune substitutionnelle et l'énergie du système peut être calculée comme une somme d'interactions de paires. L'enthalpie d'excès ici n'est pas nulle à condition toutefois que l'on prenne en compte dans le cas des interstitiels I, les interactions I-I et le nombre de liaisons métal-I constant quand la nature des sites interstitiels ne change pas.

Soit un réseau métallique constitué de deux types d'atomes substitutionnels, un soluté B et un solvant A, ainsi que d'un type d'atomes interstitiels C; où N_A , N_B , N_C et N_V sont les nombres d'atomes A, B, C et de lacunes, dans ce réseau, respectivement. On pose $N_S = N_A + N_B$ et $N_I = N_C + N_V$. La fonction de partition du système est alors:

$$Q = (N_S! N_I! / (N_A! N_B! N_C! N_V!)) \cdot \exp(- (N_A E_A + N_B E_B + N_C E_C + N_V E_V))$$

$$\cdot \exp(Z w_{AB} N_A N_B / N_S + Z' w_{CV} N_C N_V / N_I + z w_{AC} N_C N_A / (N_C + N_A))$$

$$+ z w_{CB} N_C N_B / (N_C + N_B) + z w_{VA} N_V N_A / (N_V + N_A)$$

$$+ z w_{BV} N_V N_B / (N_B + N_V)) \quad (14)$$

avec Z , Z' et z les coordinances entre deux substitutionnels, deux interstitiels et un substitutionnel avec un interstitiel respectivement, et $w_{\alpha\beta} = U_{\alpha\beta} - 1/2.(U_{\alpha\alpha} + U_{\beta\beta})$ où α et β représentent soit A, B, C ou V et où les $U_{\alpha\beta}$ sont les énergies d'interactions α - β .

Pour les austénites $Z=Z'=12$ et $z=6$ et il y a autant de sites substitutionnels que de sites interstitiels, donc $N_B=N_I=N$. De plus on pose $Y_A=N_A/N_B$ et $Y_C=N_C/N_I$.

L'enthalpie libre d'excès G s'écrit alors:

$$G = G_I + G_B + zN \{ w_{AC} Y_A Y_C / (Y_A + Y_C) + w_{AV} Y_A (1 - Y_C) / (1 - Y_C + Y_A) + w_{BC} Y_C (1 - Y_A) / (1 - Y_A + Y_C) + w_{CV} (1 - Y_A) (1 - Y_C) / (2 - Y_A - Y_C) \} \quad (15)$$

avec:

$$G_B = N_B kT \{ Y_\alpha \ln Y_\alpha + (1 - Y_\alpha) \ln (1 - Y_\alpha) \} + N_B Z \{ Y_\alpha U_{\alpha\alpha} + (1 - Y_\alpha) U_{\beta\beta} + Y_\alpha (1 - Y_\alpha) 2w_{\alpha\beta} \} / 2,$$

si pour Φ correspondant à I $\alpha=C$ et $\beta=V$ ou à S $\alpha=A$ et $\beta=B$.

Pour les binaires A-B ou B-C les extrema de G par rapport à Y_α , où α représente soit A soit C, sont donnés par les équations suivantes:

$$Z \{ 2w_{CV} (1 - 2Y_C) + (U_{CC} - U_{VV}) \} / 2 + kT \ln (Y_C / (1 - Y_C)) = 0 \quad (16)$$

$$\text{ou } Z \{ 2w_{AB} (1 - 2Y_A) + (U_{AA} - U_{BB}) \} / 2 + kT \ln (Y_A / (1 - Y_A)) = 0 \quad (17).$$

Les courbes spinodales correspondent à la condition:

$$\delta^2 G / \delta Y_C^2 = 0 \text{ ou } \delta^2 G / \delta Y_A^2 = 0,$$

ce qui se traduit par:

$$2Zw_{CV} / kT = 1 / Y_C (1 - Y_C) \text{ ou } 2Zw_{AB} / kT = 1 / Y_A (1 - Y_A).$$

Lorsque les w sont positives, ces courbes présentent deux points d'inflexion et la condition d'une éventuelle démixtion est alors $U_{\alpha\beta} > 1/2.(U_{\alpha\alpha} + U_{\beta\beta})$. Les divers termes de G sont représentés sur la figure IV.1, en fonction de la concentration, dans le cas $w_{CV} > 0$ avec $G' = G / N_I Z kT$.

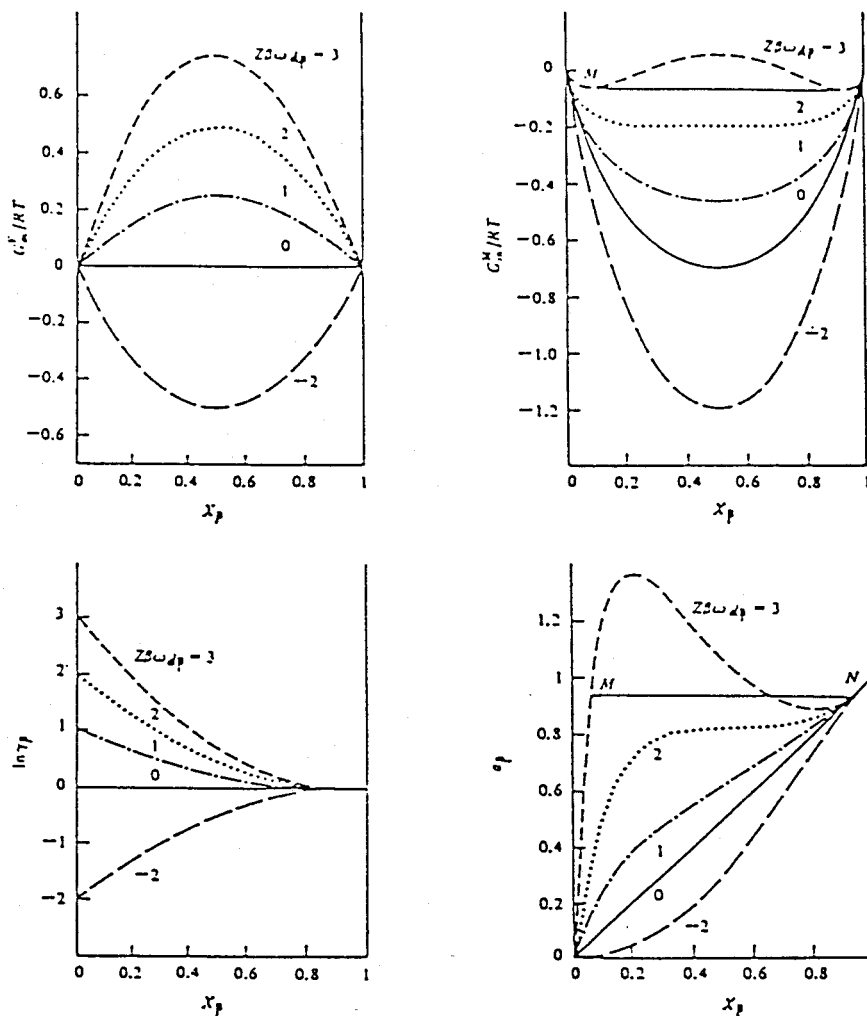


Figure IV.1

Influence de la composition sur les fonctions thermodynamiques dans le cas d'une solution régulière pour différentes valeurs de $Z\beta\omega_{1p}$. On note que pour $Z\beta\omega_{1p}=3$ la solution est instable entre les points M et N [31].

G_m^E : Enthalpie libre d'excès; G_m^M : Enthalpie libre de mélange;
 a_p : Activité; γ_p : Coefficient d'activité.

Les potentiels chimiques sont $\mu_C = \delta(G_I/N_I)/\delta Y_C$, dans le binaire A-C, et $\mu_A = \delta(G_B/N_B)/\delta Y_A$, dans le binaire A-B. Ils se réduisent à ZU_{CV} ou ZU_{AB} si la solution est très diluée en C ou B.

$w_{\alpha\beta}$ représente la différence entre l'énergie de lien des atomes différents et le comportement arithmétique des énergies de lien entre atomes identiques. Si α et β ont une grande affinité entre eux, alors $w_{\alpha\beta}$ est négatif et les équations montrent que les fonctions d'excès sont négatives. L'inverse se produit quand des atomes identiques ont une plus grande affinité entre eux, alors $w_{\alpha\beta}$ est positif et les déviations par rapport à l'idéalité sont aussi positives. Quand $w_{\alpha\beta} = 0$ on a une solution idéale.

La figure IV.1 montre la dépendance de la composition par rapport aux propriétés thermodynamiques diverses en accord avec la valeur du paramètre $Zw_{\alpha\beta}$. On note que pour une valeur de $Zw_{\alpha\beta}$ suffisamment grande et positive, il y a une région où la solution est instable et se ségrège en deux phases, une riche en α et une riche en β . Cela se passe à une température critique $T_c = Zw_{\alpha\beta}/2k$.

Alors que, en réalité, l'entropie d'excès n'est pas toujours nulle, dans ce modèle nous l'avons fixée égale à zéro. Nous allons donc essayer de trouver un modèle un peu plus réaliste.

IV.4.) APPROXIMATION D'ORDRE 1 OU MODELE QUASI-CHIMIQUE.

Ce modèle a été introduit en premier lieu par Guggenheim [9], il ressemble au modèle précédent si ce n'est qu'il donne une estimation plus réaliste du facteur de dégénérescence g . Il a été fut appliqué en premier lieu par Iwase et Kachi [11] en supposant que l'entropie configurationnelle est aléatoire, puis pour une solution ternaire substitutionnelle par Stringfellow et Greene.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes:

- Le mouvement des atomes se réduit à des oscillations autour des positions d'équilibre.
- Dans le calcul de l'énergie seule la contribution chimique est prise en compte. Donc la

seule source d'entropie d'excès est de nature configurationnelle, elle provient des arrangements atomiques qui sont différents par rapport à la solution complètement aléatoire. On peut noter que la différence impliquée ainsi par rapport à l'alliage complètement aléatoire et désordonné au maximum impose à l'entropie d'excès un signe négatif. Ceci est en désaccord avec l'expérience.

- Seule l'influence des premiers voisins est prise en compte et on suppose qu'il n'y a que des interactions de paires.

- Les atomes A et B substitutionnels ont une taille similaire.

Dans le cas d'une solution ternaire A-B-C les résultats obtenus par ce modèle sont limités aux faibles concentrations en B et C.

On considère une solution contenant N_B atomes substitutionnels et N_C atomes interstitiels. Le nombre total de sites interstitiels est $(N_A + N_B)\beta = M$ et Z_1 est le nombre de sites interstitiels premiers voisins d'un site interstitiel donné. Le nombre de sites du réseau A-B premiers voisins d'un site interstitiel est Z_2 .

En considérant les propriétés thermodynamiques des atomes C, on doit considérer uniquement les interactions entre les atomes C et leurs premiers voisins A ou B ainsi que celles entre atomes C en première approximation. Soit $N = N_A + N_B$, le nombre de paires α - β est donné dans le tableau suivant:

Type de paires	nombre de paires	
C-C	$Z_1 (N_C - n_1) / 2$] au total $Z_1 M / 2$
C-V	$Z_1 n_1$	
V-C		
V-V	$Z_1 (M - N_C - n_1) / 2$	
C-B	$Z_2 n_2$] au total $Z_2 N$
C-A	$Z_2 (N_C - n_2)$	
V-B	$Z_2 (N_A - n_2)$	
V-A	$Z_2 (N_B - N_C + n_2)$	

tableau IV.1
Type et nombre de liaisons
dans A-B-C un cubique à faces centrées.

Les contraintes géométriques liées au modèle sont les suivantes :

$$\left[\begin{array}{l} 2N_{CC} + N_{CV} = Z_1 N_C \\ N_{CC} + N_{CV} + N_{VV} = Z_1 N_I / 2 \\ N_{CA} + N_{VA} = Z_2 N_A \\ N_{CB} + N_{VB} = Z_2 N_B \\ N_{CB} + N_{CA} = Z_2 N_C \end{array} \right.$$

La fonction configurationnelle de partition pour le réseau interstitiel peut être écrit :

$$G = \sum_{n_1, n_2} g(N_A, N_B, N_C, n_1, n_2) e^{-E_c / kT}$$

$$\text{où } E_c = (Z_1 / 2) (N_C - n_1) \epsilon_{CC} + Z_2 n_2 \epsilon_{CB} + Z_2 (N_C - n_2) \epsilon_{CA},$$

si l'énergie correspondant aux interactions avec les lacunes est nulle, avec $\epsilon_{\alpha\beta}$ comme énergie d'interaction entre les atomes de type α et β , et n_1 et n_2 comme nombres de configurations possibles du sous réseau interstitiel.

Il fut démontré [12] que:

$$G = \frac{N_I! N_{CC}^* [(N_{CV}^*/2)!]^{2N_{VV}^*} N_{CA}^* N_{CB}^* N_{VA}^* N_{VB}^*}{N_C! (N_I - N_C)! N_{CC}! [(N_{CV}/2)!]^{2N_{VV}} N_{CA}! N_{CB}! N_{VA}! N_{VB}!} \exp\{-((Z_I/2)(N_C - n_1^0)\epsilon_{CC} + Z_2 n_2^0 \Delta\epsilon + Z_2 N_C \epsilon_{CB})\} / kT \quad (20),$$

où $\Delta\epsilon = \epsilon_{CB} - \epsilon_{CA}$

et $n_1^0 = (N_I/2\sigma) \{1 - [(1 - 4\sigma(\theta_C/\beta)(1 - \theta_C/\beta))^{0.5}]\}$,

$\sigma = 1 - e^{-\epsilon_{CC}/kT}$, et $\theta_\alpha = N_\alpha / (N_A + N_B)$ avec α qui représente A, B, C ou V et

$\delta = \exp(-\Delta\epsilon/kT) = n_2^0 (N_A - N_C + n_2^0) / (N_B - n_2^0)(N - n_2^0)$.

De plus quand $\epsilon_{CC} \rightarrow 0$ $n_1^0 = n_1^* = (N_C - N_C^2) / N_I$

et quand $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ $n_2^0 = n_2^* = N_C N_B / N$.

Le nombre de liaisons A-C dépend du signe de $\Delta\epsilon$.

Si $\Delta\epsilon > 0$:

$$N_{AC} = n_2^0 = (N/2(1-\delta)) \{ [(1 - (\theta_C + \theta_B)(1-\delta))^2 + 4\theta_B\theta_C\delta(1-\delta)]^{0.5} - [1 - (\theta_C + \theta_B)(1-\delta)] \} \quad (21)$$

et si $\Delta\epsilon < 0$:

$$N_{AC} = n_2^0 = (N/2(1-\delta)) \{ 1 + (\theta_C + \theta_B)(\delta - 1) - [(1 + (\theta_B + \theta_C)(\delta - 1))^2 - 4\theta_B\theta_C\delta(\delta - 1)]^{0.5} \} \quad (22).$$

Soit le potentiel chimique configurationnel μ_C^c . Ce dernier est obtenu à partir de la fonction de partition en appliquant la relation suivante:

$$\mu_C^c = -kT \delta (\ln G_C^c)_{N_A, N_B} / \delta N_C \quad (23)$$

d'où une énergie libre de Gibbs:

$$\begin{aligned}
 \mu_c &= \mu_c^0 - TS_c \\
 &= Z_2 \epsilon_{cA} - TS_c + kT \ln \left\{ \left[\frac{(\theta_c/\beta)}{(1-(\theta_c/\beta))} \right] - Z_1 (kT/2) \right\} \\
 &\quad \cdot \ln \left\{ \left[\frac{(\theta_c/\beta)}{(1-(\theta_c/\beta))} \right]^2 \left[\frac{(1-\theta_c/\beta-\phi_1)}{(\theta_c/\beta-\phi_1)} \right] \right. \\
 &\quad \cdot e^{-\epsilon_{cc}/kT} \left. \right\} - Z_2 kT \ln \left\{ \left[\frac{\theta_c}{(1-\theta_c)} \right] \right. \\
 &\quad \cdot \left. \left[\frac{(1-\theta_A-\theta_c+\phi_2)}{(\theta_c-\phi_2)} \right] \right\} \quad (24)
 \end{aligned}$$

avec $\phi_1 = n_1^0/N_I$ et $\phi_2 = n_2^0/N$.

μ_c peut aussi s'écrire sous la forme:

$$\mu_c = E_{c0} - TS_{c0} + kT \ln \alpha_c \quad (25)$$

Ce modèle a quelques inconvénients:

- L'interaction métal-interstitiel n'est pas explicitée.

- La limitation de la contribution énergétique aux paires entraîne une additivité de ces interactions et une variation linéaire de l'énergie avec le nombre de paires.

Les entropies d'excès expérimentales sont en désaccord avec les prédictions du modèle.

- Toutes les contributions vibrationnelles pour les propriétés d'excès furent négligées.

- L'énergie de liaison entre deux atomes est supposée indépendante de leur entourage.

Le modèle que nous allons développer dans le paragraphe suivant ne nécessite pas ces hypothèses. On peut donc espérer obtenir alors des résultats calculés plus proches de ceux expérimentaux.

IV.5.) LE MODELE DE L'ATOME ENTOURE OU CENTRAL.

Ce modèle a été introduit premièrement par Eyring [13] en 1936 puis par Eyring et Hirschfelder [14] en 1937. Sa version récente a été donnée en 1965 par Lupis et Elliot [15,16] et simultanément par Mathieu et Al [17]. Il a été étudié pour des solutions métalliques

substitutionnelles [16,18,19] et interstitielles binaires [20-22].

Foo et Lupis [8] l'ont généralisé aux solutions interstitielles à multiples composants. Ces derniers calculent les probabilités de différentes configurations dans la couche des premiers voisins d'un atome et en déduisent les propriétés thermodynamiques du mélange. A l'aide d'un paramètre simple décrivant la liaison entre les deux sortes d'atomes, ils analysent l'influence, à température donnée, d'un élément de l'alliage sur le soluté en insertion considéré, ce qui permet d'obtenir les expressions des coefficients d'interaction du premier et deuxième ordre sur l'énergie libre.

Le concept de base est de décrire la fonction de partition en terme de probabilités associées avec les différentes compositions de premiers voisins et en terme d'influence de ces configurations sur le champ agissant sur les atomes substitutionnels et interstitiels centraux considérés. Le comportement le plus significatif de ce modèle est le remplacement de la totalité des paires atomiques par le cluster d'un atome entouré de ses premiers voisins.

On suppose que, pour toutes les considérations d'énergie, la configuration d'un premier voisin est caractérisée par sa composition (le nombre d'atomes A et B) plutôt que par l'arrangement réel des atomes sur les sites du réseau. La différence dans les énergies associées à deux atomes B dans des sites adjacents et dans des sites non adjacents en premiers voisins d'un atome A, est indirectement prise en compte quand les atomes B sont considérés, à leur tour, comme atome central.

IV.5.a.) Définition des paramètres liés au réseau.

Soient m composants dans la solution, t solutés substitutionnels et $m-t$ interstitiels. Dans une solution binaire à un substitutionnel et un interstitiel $m=2$ et $t=m-t=1$, le solvant est A et l'interstitiel est noté C, alors que dans une solution ternaire $m=3$ et $t=2$, le solvant est toujours A et l'interstitiel C mais en plus nous avons un soluté substitutionnel noté B. On introduira un $m+1$ soluté interstitiel correspondant aux sites interstitiels non occupés par les atomes C, nous l'appellerons V. Z et z désigneront

respectivement les nombres de premiers voisins substitutionnels et interstitiels par rapport à un site substitutionnel alors que Z' et z' représenteront respectivement les nombres de premiers voisins substitutionnels et interstitiels d'un site interstitiel. Le rapport du réseau r est défini comme étant le rapport du nombre total de sites interstitiels N_I sur le nombre total de sites substitutionnels N_S .

Donc $r = N_I / N_S = z / Z'$ (26)

avec $N_I = N_C + N_V$ et $N_S = N_A + N_B$ pour une solution ternaire (où $N_B = 0$ dans la solution binaire).

Nous pouvons rappeler que $Z = Z_{AA} = 12$, $z' = Z_{II} = 12$, $Z' = Z_{IA} = 6$, $z = Z_{AI} = 6$ et $r = 1$ dans un réseau cubique à faces centrées. La fraction molaire de l'élément k est X_k avec $X_k = N_k / (N_A + N_B + N_C)$. Nous introduisons aussi des variables de concentration telles que Y_k qui représentent le nombre d'atomes k sur le nombre de sites du réseau ainsi que y_k désignant le rapport du nombre d'atomes k sur le nombre d'atomes solvants: $Y_k = N_k / N_S$ et $y_k = N_k / N_A$ si k est un substitutionnel et $Y_k = N_k / N_I$ et $y_k = N_k / N_V$ si k est un interstitiel.

IV.5.b.) La fonction de partition.

On pose
 $p^{(J)}_{i_2, i_3, \dots, i_k, \dots, j_1, \dots, j_m}$ ou plus
 spécifiquement $p^{(J)}_{1, \dots}$ la probabilité de trouver un
 atome central J entouré par i_k atomes
 substitutionnels des solutés k et j_1 interstitiels
 des solutés l . Dans cette configuration, l'atome
 central J est associé avec une énergie $U^{(J)}_{1, \dots}$, un
 volume $V^{(J)}_{1, \dots}$ et une fonction de partition atomique
 $q^{(J)}_{1, \dots}$.

A une pression, une température et un nombre de moles constants, la fonction de partition considérée est:

$Q = \sum g q \exp(-(E + PV)/kt) = \sum b$ (27),

où b représente le terme qui varie dans la somme et les autres symboles sont définis comme suit.

Pour chaque distribution particulière des atomes, définie par les probabilités $p^{(J)}_{1, \dots}$, l'enthalpie totale $E + PV$ est égale à :

$$E + PV = 1/2 \sum_{J=1}^m \sum_{i,j} N_J p^{(J)}_{i,j} (U^{(J)}_{i,j} + PV^{(J)}_{i,j}) \quad (28)$$

où la somme $\sum_{i,j}$ est prise pour toutes les combinaisons possibles des i_k et j_l . La contribution totale à partir de tous les degrés de liberté interne est mesurée par q pour toutes les distributions d'atomes données:

$$q = \prod_{j=1}^m \prod_{i,j} (q^{(J)}_{i,j})^{N_J P^{(J)}_{i,j}} \quad (29),$$

g est la dégénérescence du niveau $E+PV$, c'est à dire le nombre de distributions de tous les atomes correspondant à la même valeur d'enthalpie.

Dans le cas d'une solution à m types d'atome g s'exprime comme suit d'après Lupis et Foo [8]:

$$g = \frac{N_a! N_x!}{\prod_{J=1}^{m+1} (N_J!)} \cdot \prod_{J=1}^{m+1} \prod_{i,j} \frac{C^{(J)}_{i,j}}{(N_J \alpha^{*(J)}_{i,j})!} \quad (30)$$

où $\alpha^{(J)}_{i,j}$ est la probabilité de la configuration (i,j) autour de l'atome central J quand les arrangements différents des divers premiers voisins de J sont distribués. $\alpha^{*(J)}_{i,j}$ correspond à la même probabilité mais calculée dans le cas de distribution au hasard des atomes C .

Lupis [23] nous donne l'expression de $\alpha^{*(J)}_{i,j}$ pour ces m types atomes.

Pour une distribution non aléatoire $\alpha^{(J)}_{i,j}$ est différent de $\alpha^{*(J)}_{i,j}$ et un facteur de correction $f^{(J)}_{i,j}$ peut être introduit:

$$\alpha^{(J)}_{i,j} = \alpha^{*(J)}_{i,j} \cdot f^{(J)}_{i,j} \quad (31).$$

On suppose que tous les arrangements des atomes en premiers voisins correspondant à la même composition de cette couche de premiers voisins ont même probabilité.

Alors:

$$P^{(J)}_{i,j} = C^{(J)}_{i,j} \cdot \alpha^{(J)}_{i,j} \quad (32).$$

IV.5.b.1.) Solution binaire A-C.

A est le solvant et C l'interstitiel. Dans le cas d'une solution au hasard les probabilités sont les suivantes:

$$P^{*A}_{1C} = C^1_z \cdot \alpha^{*A}_{1C} = C^1_z \cdot Y^{z-1}_V Y^1_C \quad (31)$$

$$P^{*C}_{1C} = C^1_z \cdot \alpha^{*C}_{1C} = C^1_z \cdot Y^1_C Y^{z-1}_V \quad (32).$$

On pose $C_1 = C^1_z$ et $C'_1 = C^1_z \cdot \dots$

En appliquant l'équation de Lupis [8] donnant g pour m=2 et t=1, on obtient:

$$g = \frac{N_A!}{N_C! N_V!} \cdot \prod_i \left\{ \frac{(N_A Y^1_C Y^{z-1}_V)!}{(N_A P_A)_{1C} / C_1!} \right\}^{C_1} \cdot \prod_i \left\{ \frac{(N_C Y^1_C Y^{z-1}_V)!}{(N_C P_C)_{1C} / C'_1!} \right\}^{C'_1} \cdot \prod_i \left\{ \frac{(N_V Y^1_C Y^{z-1}_V)!}{(N_V P_V)_{1C} / C'_1!} \right\}^{C'_1} \quad (33).$$

La fonction de partition Q suit la relation suivante:

$$Q = g q^{N_{AA}} q^{N_{CC}} \exp(-E/kT) \quad (34)$$

avec:

$$E = 1/2 \sum_{i=0}^z N_A P^A_{1C} U^A_{1C} + 1/2 \sum_{i=0}^z N_C P^C_{1C} U^C_{1C} \quad (35)$$

ce qui nous donne :

$$-\delta \ln Q / \delta P^A_{1C} = N_A \ln(N_A P^A_{1C} / C_1) + N_A \phi^A_{1C} \quad (36)$$

avec $\phi^A_{1C} = U^A_{1C} / 2kT - \ln q^A_{1C}$

Les probabilités de la solution solide non aléatoire sont P^A_{1C} et P^C_{1C} :

$$P^A_{1C} = \frac{C_1 Y^{z-1}_V Y^1_C \exp(i n_1 - \phi^A_{1C})}{\sum_{i=0}^z C_1 Y^{z-1}_V Y^1_C \exp(i n_1 - \phi^A_{1C})} \quad (37),$$

$$P_{1c}^c = \frac{C_{1c}^c Y^{z-1} \sqrt{Y^1_c} \exp(i n_e - \phi_{1c}^c)}{\sum_{i=0}^{z'} C_{1c}^c Y^{z'-1} \sqrt{Y^1_c} \exp(i n_e - \phi_{1c}^c)} \quad (38).$$

Si la distribution est quelconque, en utilisant le principe du terme maximum, on peut déterminer les probabilités P_{1c}^c et P_{1c}^c par la recherche de l'extremum de la fonction de partition. On a :

$$\delta \ln g / \delta P_{1c}^a = -N_a \ln((N_a P_{1c}^a) / C_{1c}^a) \quad (39a),$$

$$\delta \ln g / \delta P_{1c}^c = -N_c \ln((N_c P_{1c}^c) / C_{1c}^c) \quad (39b),$$

$$\delta \ln g / \delta P_{1c}^v = -N_v \ln((N_v P_{1c}^v) / C_{1c}^v) \quad (39c).$$

IV.5.b.2.) Solution ternaire A-B-C.

Nous avons un solvant A, un substitutionnel B et un interstitiel C. $m=3$ et $J = A, B, C$ ou V .

$$C_{1,j}^A = C_{1,j}^B = Z! z! / (i! j! (Z-i)! (z-j)!) = C_{1,j} \quad (40),$$

$$C_{1,j}^C = C_{1,j}^V = Z'! z'! / (i! j! (Z'-i)! (z'-j)!) = C'_{1,j} \quad (41).$$

L'expression générale donnée par Lupis [8] pour $\alpha^{*(J)}_{1,j}$ nous permet de déterminer les divers α^* pour une solution ternaire à deux substitutionnels.

Ainsi:

$$\alpha^{*(A)}_{1,j} = Y^{z-1} Y^1_B Y^{z-j} \sqrt{Y^j_C} = \alpha^{*(B)}_{1,j} \quad (42a),$$

$$\alpha^{*(C)}_{1,j} = Y^{z'-1} Y^1_B Y^j_C Y^{z'-1} \sqrt{Y^j_C} = \alpha^{*(V)}_{1,j} \quad (42b).$$

Donc en remplaçant les α dans g on a :

$$g = \frac{N_I!}{N_C! N_V!} \frac{N_B!}{N_A! N_B!} \left\{ \prod_{i,j} \left[\frac{(N_A Y^{z-1} Y^1_B Y^j_C Y^{z-1} V)!}{((N_A P_A)_{1B,jC}/C_{1,j})!} \right]^{C_{1,j}} \right.$$

$$\cdot \prod_{i,j} \left[\frac{(N_B Y^1_B Y^{z-1} Y^j_C Y^{z-1} V)!}{((N_B P_B)_{1A,jC}/C_{1,j})!} \right]^{C_{1,j}}$$

$$\cdot \prod_{i,j} \left[\frac{(N_C Y^j_C Y^{z-1} V Y^{z-1} Y^1_B)!}{((N_C P_C)_{1A,jC}/C'_{1,j})!} \right]^{C'_{1,j}}$$

$$\cdot \prod_{i,j} \left[\frac{(N_V Y^j_C Y^{z-1} V Y^{z-1} Y^1_B)!}{((N_V P_V)_{1A,jC}/C'_{1,j})!} \right]^{C'_{1,j}} \quad (43).$$

Nous utilisons la valeur maximale de Q pour déterminer G . Comme G est une fonction linéaire à température constante de $\ln Q$, donc aussi de $\ln g$, nous avons cherché à dériver $\ln g$ par rapport à P_A , P_B , P_C et P_V .

Nous avons trouvé que :

$$\delta \ln g / \delta P^{(A)}_{1B,jC} = -N_A \ln(N_A P^{(A)}_{1B,jC} / C_{1,j}) \quad (44),$$

$$\delta \ln g / \delta P^{(B)}_{1A,jC} = -N_B \ln(N_B P^{(B)}_{1A,jC} / C_{1,j}) \quad (45),$$

$$\delta \ln g / \delta P^{(C)}_{1A,jC} = -N_C \ln(N_C P^{(C)}_{1A,jC} / C_{1,j}) \quad (46),$$

$$\delta \ln g / \delta P^{(V)}_{1A,jC} = -N_V \ln(N_V P^{(V)}_{1A,jC} / C_{1,j}) \quad (47).$$

IV.5.c.) Contraintes liées au réseau et distributions les plus probables.

Pour simplifier la résolution mathématique du modèle nous remplaçons la somme définissant la fonction de partition Q (34) par son terme maximum b_{max} . Ce terme peut être obtenu par maximisation de b , ou de $\ln b$, par rapport aux variables $p^{(j)}_{1,j}$, avec $2(m-1)$ contraintes obtenues par les équations d'équilibre des masses sur les réseaux substitutionnels et interstitiels.

Ces contraintes sont les suivantes:

$$T_k = \sum_{J=1}^t N_J \sum_{i,j} i_k \cdot p^{(J)}_{i,j} - Z \cdot N_k = 0 \quad (k=2 \text{ à } t) \quad (48a),$$

$$T_1 = \sum_{J=1}^t N_J \sum_{i,j} j_1 \cdot p^{(J)}_{i,j} - Z' \cdot N_1 = 0 \quad (1=t+1 \text{ à } m) \quad (48b),$$

$$T_k' = \sum_{J=t+1}^{m+1} N_J \sum_{i,j} i_k \cdot p^{(J)}_{i,j} - z \cdot N_k = 0 \quad (k=2 \text{ à } t) \quad (48c),$$

$$T_1' = \sum_{J=t+1}^{m+1} N_J \sum_{i,j} j_1 \cdot p^{(J)}_{i,j} - z' \cdot N_1 = 0 \quad (1=t+1 \text{ à } m) \quad (48d).$$

La maximisation peut être obtenue par les multiplicateurs de Lagrange Π_k et Π_k' :

$$\delta \{ \ln b + \sum_{k=2}^m \Pi_k T_k + \sum_{k=2}^m \Pi_k' T_k' \} / \delta^2 p_{i,j} = 0 \quad (49).$$

La résolution de l'équation (52) entraîne la valeur de $p^{(J)}_{i,j}$ suivante pour g_{max} :

$$p^{(J)}_{i,j} = \frac{S^{(J)}_{i,j}}{P_J} \quad (50a)$$

où P_J est le facteur de normalisation: $P_J = \sum_{i,j} P_{J,i,j}$

$$S_{i,j}^{(J)} = \begin{matrix} (J) & (J) & Z_J - \sum_{k=2}^t z_i i_k & Z_J - \sum_{l=t+1}^m z_l j_l & t & i_k & m & j_l \\ C & Y & Y & Y & (\pi y_k) & (\pi y_l) \\ i,j & i,j & 1 & m+1 & k=2 & l=t+1 \end{matrix}$$

$$\exp \left(\sum_{k=1}^t i_k \Pi^{(J)}_k + \sum_{l=t+1}^m j_l \Pi^{(J)}_l - \phi^{(J)}_{i,j} \right) \quad (50b)$$

où $\Pi^{(J)}_k = \Pi_k$ et $\Pi^{(J)}_l = \Pi_l$ quand $J \leq t$ (50c)

et $\Pi^{(J)}_k = \Pi_k'$ et $\Pi^{(J)}_l = \Pi_l'$ quand $J \geq t$ (50d)

$$\phi^{(J)}_{i,j} = (1/2kT) (U^{(J)}_{i,j} + P V^{(J)}_{i,j}) - \ln q^{(J)}_{i,j} \quad (50e).$$

Le calcul de la fonction de partition Q donne alors:

$$\ln Q = N_B \ln N_B + N_1 \ln N_1 - \sum_{J=1}^{m+1} N_J \ln N_J + \sum_{J=1}^{m+1} N_J \ln P_J - \sum_{J=2}^m N_J (Z_J \Omega_J + z_J \Omega_J') \quad (51).$$

Les multiplicateurs de Lagrange peuvent être calculés en remplaçant les expressions des probabilités $p^{(j)}_{i,j}$, dans les équations (50) et (48). L'énergie libre de Gibbs de la solution est reliée à la fonction de partition comme suit:

$$G = -kT \ln Q \quad (52).$$

IV.5.c.1.) Solution binaire.

Les contraintes du réseau sont les suivantes:

$$N_A \ln(N_A P^A_{1C}/C_1) + N_A (U^A_{1C}/2kT - \ln q^A_{1C}) - n_{1i} N_A = 0 \quad (53a),$$

$$N_C \ln(N_C P^C_{1C}/C'_1) + N_C (U^C_{1C}/2kT - \ln q^C_{1C}) - n_{2i} N_C = 0 \quad (53b),$$

$$N_V \ln(N_V P^V_{1C}/C''_1) - n_{2i} N_V = 0 \quad (53c).$$

On pose $U^{\alpha}_{1C}/2kT - \ln q^{\alpha}_{1C} = \phi^{\alpha}_{1C}$ où α représente A ou C.

IV.5.c.2.) Solution ternaire.

Les contraintes ici sont un peu plus complexes et surtout plus nombreuses.

$$T_2 \Rightarrow N_A \sum_{i,j} i \cdot P^A_{1,j} + N_B \sum_{i,j} i \cdot P^B_{1,j} = z N_B \rightarrow \Omega_2 \quad (54a),$$

$$T_3 \Rightarrow N_A \sum_{i,j} j \cdot P^A_{1,j} + N_B \sum_{i,j} j \cdot P^B_{1,j} = z' N_C \rightarrow \Omega_3 \quad (54b),$$

$$T'_2 \Rightarrow N_C \sum_{i,j} i \cdot P^C_{1,j} + N_V \sum_{i,j} i \cdot P^V_{1,j} = z N_B \rightarrow \Omega'_2 \quad (54c),$$

$$T'_e \Rightarrow N_C \sum_{1,j} j \cdot P^C_{1,j} + N_V \sum_{1,j} j \cdot P^V_{1,j} = z' N_C \rightarrow \Pi'_e \quad (54d).$$

La valeur maximum de G est trouvée quand:

$$\delta(\ln b + \Pi_e \cdot T_e + \Pi_e' \cdot T'_e + \Pi_e \cdot T_e + \Pi_e' \cdot T'_e) / \delta^2 P_{1,j} = 0$$

$$(55).$$

Donc:

$$-\delta \ln Q / \delta P^J_{1,j} = N_J \ln(N_J P^J_{1,j} / C^J_{1,j}) + N_J \phi^J_{1,j}$$

où $\phi^J_{1,j} = U^J_{1,j} + P^V_{1,j} - \ln q^J_{1,j}$. Pour J correspondant à A et B, $C^J_{1,j} = C_{1,j}$ sinon pour C et V:

$$C^J_{1,j} = C'_{1,j}.$$

Les probabilités ainsi obtenues sont :

$$P^A_{1,j} = (C_{1,j} Y^z_A Y^z_V Y^z_B Y^z_C / P_A) \cdot \exp(i \Pi_e + j \Pi_e - \phi^A_{1,j}) \quad (56a),$$

$$P^B_{1,j} = (C_{1,j} Y^z_A Y^z_V Y^z_B Y^z_C / P_B) \cdot \exp(i \Pi_e + j \Pi_e - \phi^B_{1,j}) \quad (56b),$$

$$P^C_{1,j} = (C'_{1,j} Y^z_A Y^z_V Y^z_B Y^z_C / P_C) \cdot \exp(i \Pi'_e + j \Pi'_e - \phi^C_{1,j}) \quad (56c),$$

$$P^V_{1,j} = (C'_{1,j} Y^z_A Y^z_V Y^z_B Y^z_C / P_V) \cdot \exp(i \Pi'_e + j \Pi'_e - \phi^V_{1,j}) \quad (56d).$$

IV.5.d.) Modèle linéaire.

$$\delta \phi^{(J)}_{1,j} = \phi^{(J)}_{1,j} + \phi^{(J)}_{0,0} \quad (57)$$

$$\text{et } \delta \phi^{(J)}_{1,j} = \sum_{k=2}^t i_k \phi^{(J)}_{1k} + \sum_{l=t+1}^m j_l \phi^{(J)}_{1l} \quad (58).$$

Les $\delta \phi^{(J)}_{1,j}$ caractérisent la différence dans les états de l'atome central C quand il est entouré par i_k atomes des k composants substitutionnels et j_l atomes des l composants interstitiels en premiers voisins.

IV.5.d.1.) Solution binaire.

On trouve alors:

$$n_1 = \delta\phi^A_{1c}$$

$$n_2 = -\ln\left(\frac{(1-Y_C/Y_V)^2 + 4(Y_C/Y_V)\exp(-\delta\phi^C_{1c})}{2(1+Y_C/Y_V)}\right)$$

On peut calculer le nombre N_{cc} de paires interstitiel-interstitiel :

$$N_{cc} = N_C Z_{II} / (2[1 + (N_V/N_C)\exp(\delta\phi^C_{1c} - n_2)]) \text{ avec } Z_{II} = z' \quad (59).$$

IV.5.d.2.) Solution ternaire.

On pose donc

$$\delta\phi^{(j)}_{1,j} = i \delta\phi^{(j)}_{0c,1B} + j \delta\phi^{(j)}_{0B,1c}$$

Pour simplifier le formalisme des équations nous posons:

$$w^{(j)}_k = \begin{cases} w_k = \exp(\Omega_k - \delta\phi^{(A)}_{1k}) & \text{pour } J \leq t \\ w'_k = \exp(\Omega'_k) & \text{pour } J \geq t \end{cases} \quad (60)$$

et

$$r_{J-k} = \begin{cases} 1 - \exp(-\delta\phi^{(j)}_{1k} + \delta\phi^{(A)}_{1k}) & \text{pour } J \leq t \\ 1 - \exp(-\delta\phi^{(j)}_{1k}) & \text{pour } J \geq t \end{cases} \quad (61).$$

Ainsi:

$$w^A_B = w_2 = \exp(\Omega_2 - \delta\phi^{(A)}_{1B}),$$

$$w^C_B = w^V_B = \exp(\Omega'_2) = w'_2$$

$$\text{et } w^B_B = \exp(\Omega_2 - \delta\phi^{(B)}_{1B}).$$

$$\left[\begin{array}{l} p_{A-B} = 1 - \exp(-\delta\phi^{(A)}_{1B} + \delta\phi^{(A)}_{1B}) = 0 = p_{A-E} = p_{A-C} \\ p_{C-B} = 1 - \exp(-\delta\phi^{(C)}_{1B}) = p_{C-E} \\ p_{B-B} = 1 - \exp(-\delta\phi^{(B)}_{1B} + \delta\phi^{(A)}_{1B}) \\ p_{V-B} = 1 - \exp(-\delta\phi^{(V)}_{1B}) \end{array} \right. \quad (62).$$

Les probabilités de distribution suivent alors les lois suivantes:

$$P^{(A)}_{1..j} = \frac{C_{1..j} (y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(A)}_{1B}))^j (y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(A)}_{1C}))^j}{(1 + y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(A)}_{1B}))^z (1 + y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(A)}_{1C}))^z} \quad (63),$$

$$P^{(B)}_{1..j} = \frac{C_{1..j} (y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(B)}_{1B}))^j (y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(B)}_{1C}))^j}{(1 + y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(B)}_{1B}))^z (1 + y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(B)}_{1C}))^z} \quad (64).$$

Pour les contraintes liées au réseau, T_2 , T_3 , T'_2 et T'_3 , on trouve les expressions suivantes :

$$\frac{n_A z y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(A)}_{1B}) + n_B z y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(B)}_{1B})}{1 + y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(A)}_{1B}) + 1 + y_B \exp(\Pi_2 - \delta\phi^{(B)}_{1B})} = n_B z \rightarrow T_2 / N_0 \quad (65),$$

$$\frac{n_A z y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(A)}_{1C}) + n_B z y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(B)}_{1C})}{1 + y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(A)}_{1C}) + 1 + y_C \exp(\Pi_3 - \delta\phi^{(B)}_{1C})} = n_C z \rightarrow T_3 / N_0 \quad (66),$$

$$\frac{n_C z' y_B w'_2 (1 - p_{B-C})}{1 + y_B w'_2 (1 - p_{B-C})} + \frac{n_V z' y_B w'_2}{1 + y_B w'_2} = z n_B \rightarrow T'_2 / N_0 \quad (67),$$

$$\frac{n_C z' y_C w'_3 (1 - p_{C-C})}{1 + y_C w'_3 (1 - p_{C-C})} + \frac{n_V z' y_C w'_3}{1 + y_C w'_3} = z' n_C \rightarrow T'_3 / N_0 \quad (68).$$

IV.5.e.) Résolution des équations (65) et (66) dans le cas d'une solution ternaire.

On a démontré précédemment que $y_E = y_B = n_E / n_1 = N_B / N_A$ et on pose $f = y_E \exp(\Pi_2)$.
l'équation (65) devient:

$$\frac{f}{\exp(\delta\phi^{B_{1B}})} + \frac{N_A}{N_B} \frac{f}{\exp(\delta\phi^{A_{1B}}) + f} - 1 = 0$$

avec $f = (N_B/N_A) \exp(\Omega_B)$.

On pose aussi $g = y_B \cdot e^{\Omega_B} = (N_C/N_V) \cdot e^{\Omega_B}$
L'équation (66) devient:

$$\frac{N_A g}{\exp(\delta\phi^{A_{1C}}) + g} + \frac{N_B g}{\exp(\delta\phi^{B_{1C}}) + g} + Z' N_C / z = 0$$

avec $g = (N_C/N_V) \exp(\Omega_B)$.

Il suffit d'entrer dans le calcul numérique: N_C, N_V, N_A, N_B et Z', z, z', Z et $\delta\phi^{A_{1B}}, \delta\phi^{A_{1C}}, \delta\phi^{B_{1B}}, \delta\phi^{B_{1C}}$ pour accéder aux valeurs $\exp(\Omega_B)$ et $\exp(\Omega_C)$. Ces deux dernières valeurs seront alors introduites dans la probabilité de distribution $P^{A_{1B}, jC}$, qui représente la possibilité d'avoir un atome central A entouré par i atomes B et j atomes A.

Comme nous le verrons dans la suite c'est la probabilité à laquelle nous pouvons accéder en spectrométrie Mössbauer, avec une source au Co^{57} , si le solvant A est du fer.

Toujours pour simplifier la résolution des équations (65) et (66) nous ne pouvons nous contenter des paramètres f et g. Nous allons alors définir quatre autres paramètres, dont deux sont dépendant de f et g, que nous noterons f' et g', et deux autres notés X_1 et X_2 .

$$f' = f \exp(\delta\phi^{A_{1B}}) \quad \text{et} \quad g' = g \exp(\delta\phi^{A_{1C}})$$

$$X_1 = \exp(\delta\phi^{B_{1B}} - \delta\phi^{A_{1B}}) \quad \text{et} \quad X_2 = \exp(\delta\phi^{B_{1C}} - \delta\phi^{A_{1C}})$$

Les équations (65) et (66) deviennent alors:

$$\frac{f'}{X_1 + f'} + \frac{N_A}{N_B} \frac{f'}{1 + f'} - 1 = 0 \quad (69),$$

$$\frac{N_A g'}{1 + g'} + \frac{N_B g'}{X_2 + g'} + \frac{Z'}{z} N_C = 0 \quad (70),$$

La loi donnant $P^{A_{1B}, jC}$ est alors la suivante:

$$P^{A_{1B}, jC} = C^Z, C^z, f' g' / \{ (1+f')^Z (1+g')^z \} \quad (71).$$

Ces deux dernières équations peuvent encore se transformer en:

$$f'^2 + X_1(1 - Y_B/Y_A) f' - X_1 Y_B/Y_A = 0 \quad (70')$$

et

$$g'^2 + [X_2(Y_A - Y_C)/Y_V + (1 - Y_A/Y_V)]g' - X_2 Y_C/Y_V \quad (71')$$

avec $Y_B = 1 - Y_A$ et $Y_C = 1 - Y_V$.

Comme X_1 est toujours positif il y a deux solutions pour f' qui sont:

$$f' = \{-X_1(1 - Y_B/Y_A) \pm \sqrt{p}\}/2$$

$$\text{où } p = \{[X_1(1 - Y_B/Y_A)]^2 + 4X_1 \cdot Y_B/Y_A\}$$

de même:

$$g' = -X_2(Y_A - Y_C)/Y_V + (1 - Y_A/Y_V) \pm \sqrt{p'}$$

$$\text{où } p' = \{[X_2(Y_A - Y_C)/Y_V + (1 - Y_A/Y_V)]^2 + 4X_2 \cdot Y_C/Y_V\}.$$

Dans le cas aléatoire $\delta\phi^{A_{1B}} = \delta\phi^{B_{1B}}$ donc $X_1 = 1$ ce qui implique que $f' = Y_B/Y_A$ et $\delta\phi^{A_{1C}} = \delta\phi^{B_{1C}}$ donc:

$$X_2 = 1 \text{ et } g' = Y_C/Y_V.$$

IV.5.f.) Application numérique.

A représente le fer, B le nickel et C l'azote.

On a besoin de X_1 , X_2 , Y_A et Y_C pour accéder à $P^{A_{1B}, 1C}$.

Rappelons que:

$$P^{A_{1B}, 1C} = [C^z_1 f'^z / (1+f')^z] [C^z_2 g'^z / (1+g')^z],$$

$$X_1 = \exp(\delta\phi^{B_{1B}} - \delta\phi^{A_{1B}}) = \exp(-w_{AB}/kT) \text{ et enfin}$$

$$X_2 = \exp(\delta\phi^{B_{1C}} - \delta\phi^{A_{1C}}) = \exp(-w_{ABC}/kT).$$

Comme en spectrométrie Mössbauer la forme du spectre est donnée principalement par

l'azote, on fait l'hypothèse suivante:

$$P^{A_{>},c} = \sum_{i=0}^{\infty} P^{A_{i},c} .$$

Donc $P^{A_{>},c}$ est la somme des probabilités d'avoir des fers avec aucun premier voisin azote, $P^{A_{0},c}$, un premier voisin azote, $P^{A_{1},c}$, et deux premiers voisins azote, $P^{A_{2},c}$.

IV.6.) ETUDES THERMODYNAMIQUES SUR LES AUSTENITES TERNAIRES Fe-Ni-N - MODELE DE L'ATOME CENTRAL.

IV.6.a.) Spectres Mössbauer γ Fe-Ni-N de 0 à 50%at en Ni.

Les austénites Fe-Ni-N sont obtenues par nitruration gazeuse dans un four horizontal, sous mélange NH_3-H_2 de débit $30cm^3/mm$, à $700^\circ C$ de feuilles Fe-Ni de 8 microns d'épaisseur. L'équilibre des gaz avec l'azote dans l'alliage est le suivant: $NH_3 \rightleftharpoons N_{Fe-Ni} + 3/2 H_2$. La présence de nickel ne rend plus nécessaire la trempe, effectuée pour les fer-azote gamma, puisqu'il stabilise cette dernière jusqu'à $20^\circ C$.

La quantité d'azote a été mesurée grâce à un analyseur LECO TN 15, travaillant par comparaison avec des standards. Le potentiel de l'azote est augmenté, en pratique pour chaque teneur en nickel (25, 30, 35, 40 et 50% at Ni), jusqu'à atteindre la limite d'équilibre entre γ et γ' ou γ et ϵ pour les plus faibles teneurs en azote.

Le paramètre cristallin "a" est obtenu à partir du paramètre "d" mesuré en diffraction des rayons X. Le tableau IV.2, ci-après, résume l'évolution de d_γ et $d_{\gamma'}$ pour, respectivement, les échantillons γ Fe-Ni avant et après nitruration, ainsi que la teneur maximum d'élément interstitiel introduit dans les échantillons.

Figure IV.2

Evolution des spectres Mössbauer à 20°C d'alliages $\gamma\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{-N}$ saturés en azote, avec la teneur en nickel.

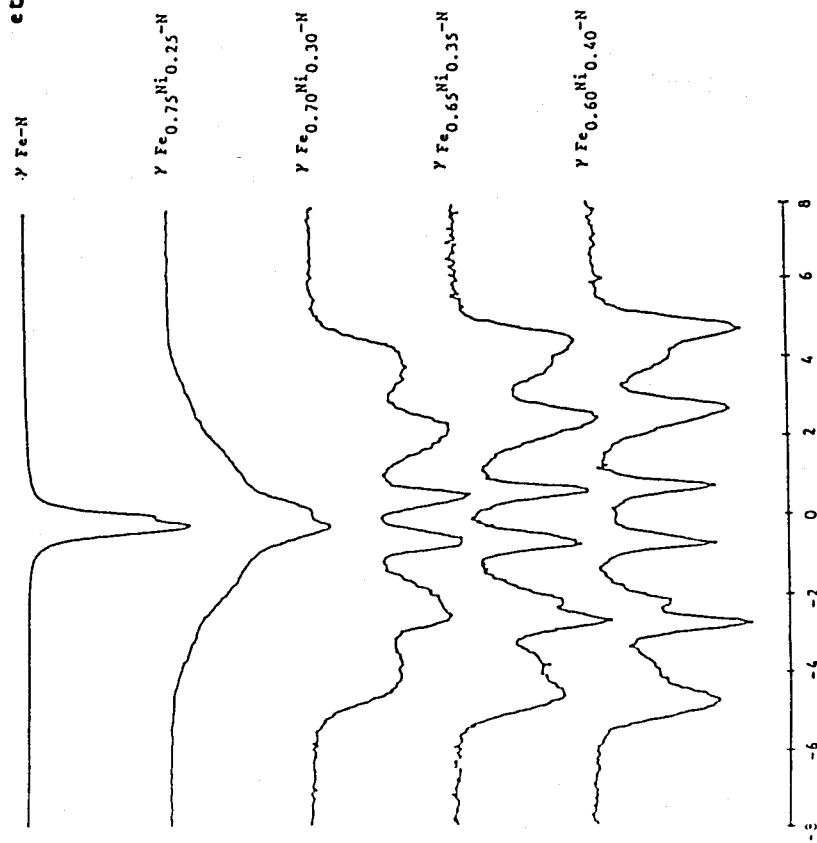
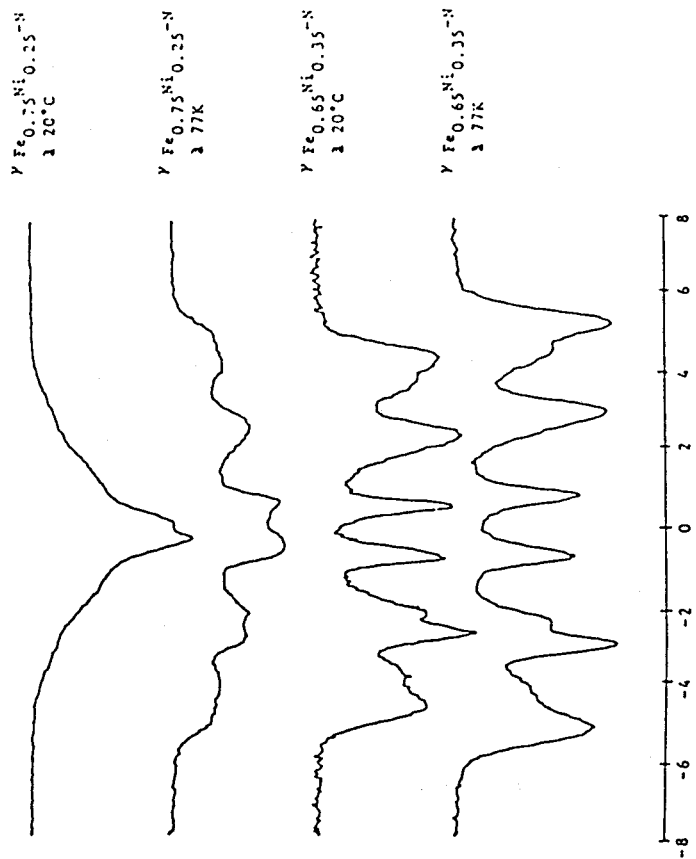


Figure IV.3.a

Evolution des spectres Mössbauer à 20°C et 77K d'alliages $\gamma\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{-N}$ et $\gamma\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{-N}$ saturés en azote.



% at Ni	nombre de N/100(Fe+Ni)	d_{γ} en nm	d'_{γ} en nm
12	8.3	-----*	0.3645
25	6.7	0.3576	0.3625
30	4.9	0.3590	0.3623
35	4.7	0.3589	0.3621
40	3.0	-----	-----
50	1.2	0.3580	0.3586

Tableau IV.2
Solubilité de l'azote dans γ Fe-Ni à 700°C
en équilibre avec $\text{NH}_3\text{-H}_2$ (* austénite retenue
en faible quantité avant nitruration).

Les spectres Mössbauer en transmission, avec une source de Co^{57} dans une matrice de Rhodium et un mode accélération constante sont reportés à 20°C, figure IV.2, et à 77K, figure IV.3, pour 0, 25, 30, 35 et 40% at Ni.

Le spectre de l'austénite Fe-Ni non alliée (figure IV.2) peut être analysé en un singulet associé à 0^{γ} , un doublet associé à 1^{γ} et un autre doublet, d'abondance faible, représentant quelques fers II^{γ} dont la présence est liée à la forte teneur en azote (10.5N/100fers).

Pour une teneur de 25% at de Ni, le spectre à 20°C est intermédiaire entre ceux d'échantillons ferromagnétiques et paramagnétiques. La température de Curie est donc proche de 20°C. Nous avons observé deux sites dont l'un, 0^{γ} , est décomposé en un sextuplet et l'autre en un doublet.

Pour une teneur de 35% at en Ni, on distingue clairement sur le spectre ferromagnétique à l'ambiante les environnements 0^{γ} et 1^{γ} . Néanmoins, le fort effet de distribution de champ des invars rend difficile la séparation des composantes distribuées de type 0^{γ} et 1^{γ} . On peut cependant remarquer l'effet de matrice dû à l'insertion des atomes interstitiels qui déplacent le champ de 0^{γ} vers des valeurs élevées. La composante 1^{γ} se trouve, elle, décalée vers les vitesses positives par effet de l'azote sur le déplacement isomérique [30]. Au delà de 35% at Ni l'effet de distribution de champ des invars s'atténue.

Une augmentation de la teneur en nickel se traduit par une diminution rapide de la solubilité

dans les alliages γ Fe-Ni-N pour ne donner que $1N/100(Fe+Ni)$ pour 50% at Ni.

Dans ces conditions, le choix de l'alliage à 40% at Ni représente alors un bon compromis pour la détermination des températures de Debye θ_D dans les alliages γ Fe-Ni-N effectuée dans le paragraphe IV.6.

IV.6.b.) Approche thermodynamique par le modèle central.

IV.6.b.1.) Activité, paramètre d'interaction et différence entre les énergies de lien Fe-N et Ni-N.

De nombreuses études thermodynamiques ont déjà été effectuées sur des alliages Fe-Ni-N. Lors de l'une d'entre elles D. Atkinson a ajusté ses points expérimentaux [6] à l'aide des relations suivantes:

$$\log_{10} a_N = \log_{10} (X_N / (1 - 5X_N)) - (747/T) + 1.453 + 2.422x_{N1}$$

(72),

$$(a_N / X_N) / (a_N / X_N)_\infty = 10^{2.422x_{N1}} (1 + Y_N) / (1 - 4Y_N)$$

(73),

si $(a_N / X_N)_\infty$ est la valeur de (a_N / X_N) à dilution infinie.

x_{N1} est la fraction atomique en nickel dans l'alliage non nitruré, X_N la fraction molaire d'azote, T la température en Kelvin et a_N l'activité de l'azote mesurée pour un modèle d'exclusion géométrique avec comme état standard le nitrure ϵ .

Le deuxième membre de l'équation 73 est indépendant de l'état standard. Y_N est le rapport du nombre d'atomes azote sur le nombre de sites interstitiels. Le maximum de la solubilité de l'azote à 700K, X_{N1} est alors obtenu pour $\log_{10} a_N = 0$, donc pour:

$$X_{N1} = 1 / (5 + 10^{0.485 + 2.422x_{N1}}) \quad (74).$$

L'utilisation du modèle de l'atome central [7], avec une variation linéaire de

l'énergie potentielle, nous permet de déterminer a_N par la relation suivante:

$$(a_N/X_N)/(a_N/X_N)_- = (1/(1+2y_N)) A_{NN} A_{N_1N}$$

où $y_i = Y_i/(1-Y_i)$, avec $i = N$ ou N_i , $Y_{N_1} = X_{N_1}$ et

$$A_{i,j} = 2(1+y_i) / [|(1+y_i)(1-y_i) + r_{i,j}(y_j - y_i)| + (|(1+y_i)(1-y_i) + r_{i,j}(y_j - y_i)|^2 + 4(1-r_{i,j}y_j(1+y_i))^2)^{1/2}]$$

(75) (équation 45 de [8]).

Nous rappelons que dans ce modèle

$$r_{N_1N} = 1 - \exp(\delta\phi_{1N}^F - \delta\phi_{1N}^{N_1})$$

$$r_{NN} = 1 - \exp(\delta\phi_{1N}^N)$$

$$\text{et } \phi_{iB}^A = 1/2 (U_{iB}^A/kT) - \ln q_{iB}^A = \phi_{0B}^A + i \delta\phi_{iB}^A \quad (76)$$

avec un modèle linéaire; U_{iB}^A est l'énergie de A et q_{iB}^A la fonction partielle individuelle de A, entouré par i atomes B.

Rappelons aussi que pour la solution binaire $\gamma\text{Fe-N}$, les valeurs positives de $\delta\phi_{1N}^N$ dues à la répulsion entre les atomes d'azote voisins sont 0.416, 0.399, 0.39 à 660, 720 et 810°C. Si $\Delta\epsilon = -\epsilon_{11} = \epsilon_{NN}$, le paramètre d'interaction $\Delta\epsilon$ du modèle quasi-chimique trouvé [6,7 et 12] est de -900, -950 et -1010 cal/moles à ces mêmes températures. Dans le modèle de l'atome central $\Delta\epsilon = -2RT\delta\phi_{1N}^N$. Dans les réseaux CFC, $\gamma\text{Fe-N}$, l'effet répulsif est ainsi plus grand pour le modèle quasi-chimique, ce qui est moins net entre des atomes de carbone [24].

Pour les alliages $\gamma\text{Fe-Ni-N}$, l'effet du nickel est donné par le terme A_{N_1N} de l'équation (75). Il dépend de y_N , y_{N_1} et de $\delta\phi_{1N}^F - \delta\phi_{1N}^{N_1}$. Ce dernier terme ainsi que $\delta\phi_{1N}^N$ sont déterminés à 660, 720 et 810°C [6] en utilisant un programme basé sur les moindres carrés et en cherchant les valeurs pour lesquelles les ajustements de (73) et (75) sont les meilleurs. L'application aux austénites Fe-Ni-C à 1000°C conduit à $r_{N_1C} = -0.41$ [8] pour 35% at de Ni. L'évaluation du paramètre $\delta\phi_{1N}^F - \delta\phi_{1N}^{N_1}$, nécessaire et suffisante pour décrire l'accroissement de l'activité de l'azote dans le nickel, est effectuée par interpolation des valeurs de la référence [6] et l'utilisation des valeurs expérimentales de solubilité à 700°C donnée dans le tableau IV.2.

A cette température l'énergie de lien, $\delta\phi_{1N}^N$, des paires N-N est de -950cal/mole dans $\gamma\text{Fe-N}$, valeur que l'on peut utiliser ici. Le modèle linéaire ne peut être applicable qu'à des teneurs inférieures à 25%at en Ni puisque pour des concentrations supérieures $\delta\phi_{1N}^F = -\delta\phi_{1N}^N$ n'est plus uniformément égal à -0.51 comme pour l'échantillon à 25%.

Des problèmes similaires ont été discutés dans la description thermodynamique des $\gamma\text{Fe-Ni-C}$ [8,12,25] où $\delta\phi_{1C}^F = -\delta\phi_{1C}^N$ n'est égal à -0.41 que jusqu'à 30at% Ni. $\delta\phi_{1N}^F = -\delta\phi_{1N}^N$ étant négatif l'azote préfère se lier avec le fer plutôt qu'avec le nickel.

Dans le modèle quasi-chimique Bugayev [26] avait donné une valeur de $W_{\text{FeNiC}} = (V_{\text{NiC}} - V_{\text{Ni}}) - (V_{\text{FeC}} - V_{\text{Fe}})$ de 0.12eV.

IV.6.b.2.) Probabilités.

Le modèle de l'atome central par rapport aux autres modèles discutés ici a l'avantage de donner une description simple des environnements atomiques locaux. Ces derniers sont déterminés par une méthode localisée qui est la spectrométrie Mössbauer.

Pour ce modèle la probabilité $P_{F=1}$, qu'un atome de fer soit entouré par i atomes de nickel et j atomes d'azote est donnée par:

$$P_{F=1} = C_{12}^1 C_{16}^j \frac{((y_{Ni} A_{NiNi})^i / (1 + y_{Ni} A_{NiNi})^{i+2})}{((y_{Ni} A_{NiN})^j / (1 + y_{Ni} A_{NiN})^6)} \quad (77).$$

Pour calculer de façon théorique cette expression la connaissance de $\delta\phi_{1N}^F = -\delta\phi_{1N}^N$ et celle de $\delta\phi_{1Ni}^F = -\delta\phi_{1Ni}^N$, dans le modèle quasi-chimique classique des alliages binaires Fe-Ni, sont impératives.

Néanmoins nous pouvons atteindre la valeur de $P_{F=1}$, grâce à la spectrométrie Mössbauer à partir des aires des pics mesurées A_0 , A_1 et A_{11} relatifs aux environnements contenant 0, 1 et 2 premiers voisins azote par rapport à l'atome résonnant fer, dans $\gamma\text{Fe-Ni-N}$.

Nous avons ainsi:

$$P_{1N}^{Fe}/P_{0N}^{Fe} = \delta y_N A_{N1N}$$

$$P_{2N}^{Fe}/P_{0N}^{Fe} = 15(y_N A_{N1N})^2 \quad (78)$$

où P_{1N}^{Fe} est la probabilité pour qu'un fer ait i premiers voisins N. y_N est égal à $Y_N/(1-Y_N)$ avec Y_N représentant le nombre d'atomes d'azote pour 100 atomes métalliques fer ou nickel.

La fonction de partition Q suit la relation:

$$Q = (1+y_{N1})(1-y_{N1}) + d_{N1N}(y_{N1}-y_N)$$

et ϕ_{1N}^{Fe} est obtenu par application de la loi équation 76 où B est l'azote et A le fer.

L'équation précédente peut s'écrire encore:

$$Q + (Q^2 + 4(1-d_{N1N} y_N (1+y_{N1}))^2)^{1/2} = 2(1+y_{N1})/A_{N1N} \quad (79)$$

- Dans le cas particulier d'une distribution aléatoire, on a $\delta\phi_{1N}^{Fe} = \delta\phi_{1NN1}$, $A_{N1N} = 1$ et le rapport $P_{0N}^{Fe}/P_{1N}^{Fe} = n_{0V}/n_{1V}$ est égal à 2.8 si l'on prend un échantillon à 40at% en nickel avec Y_N connu et égal à 0.03.

- La quantité d_{N1N} peut alors être obtenue à partir de l'équation (79), on détermine ainsi une valeur de $\delta\phi_{1N}^{Fe} - \delta\phi_{1NN1} = -1.4$ puis $P_{0N}^{Fe}/P_{1N}^{Fe} = 5.4$ au lieu du 2.8 observé.

P' , la probabilité associée à l'environnement métal d'un atome N est donnée par l'équation de balance:

$\delta(100 Y_N) P' = (\text{nombre de fer dans 100 atomes de mélange fer plus nickel}) * (\text{probabilité qu'un fer soit de type I})$.

Cette équation peut s'écrire

$$\delta(100 N) P' = 60 n_{IV} / (n_{0V} + n_{1V})$$

donc $P' = 0.88$. Dans le cas d'une répartition aléatoire des atomes de fer et de nickel sur le réseau métallique, on aurait un P' égal à 0.6. Cette différence montre qu'il y a dans l'austénite

γ Fe-Ni-N des environnements plus riches en fer où se loge préférentiellement l'azote. Cette observation est à rapprocher de l'ordre dans les solutions γ 'Fe-Ni-N déjà observé en diffraction des rayons X et en spectrométrie Mössbauer [30].

IV.7.) TEMPERATURES DE DEBYE.

Pour les raisons avancées dans le paragraphe précédent, nous avons utilisé l'alliage γ Fe_{0.6}Ni_{0.4}-N lors de la détermination des températures de Debye des environnements O γ et I γ , associés aux atomes de fer ayant 0 ou 1 premier voisin interstitiel, mis en évidence en spectrométrie Mössbauer en transmission avec le fer comme atome résonnant. Les spectres à froid sont effectués en cryostat entre 150 et 293K. Les températures de Debye sont accessibles alors par la mesure du facteur f de Lamb Mössbauer ou par mesure du déplacement isomérique IS en fonction de la température (effet Döppler du second ordre).

- Effet Döppler du second ordre.

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

$$IS(T) = IS_0 + 1/2 \langle v_{\text{a}}^2(T) \rangle / c - 1/2 \langle v_0^2(T) \rangle / c \quad (80)$$

où IS_0 est le déplacement isomérique de l'absorbant étudié par rapport à un standard (fer pur). v_{a} et v_0 sont les vitesses des atomes résonnants du standard et de l'absorbant. On a pu se rendre compte avec l'équation (80) que même à 0 Kelvin le déplacement isomérique n'est pas nul. Le terme supplémentaire est dû à l'effet Döppler du second ordre.

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

$$\langle v^2(T) \rangle = \frac{9k_B \theta_D}{8M} + \frac{9k_B \theta_D}{M} (T/\theta_D)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp x - 1} dx \quad (81)$$

avec θ_D : température de Debye, k_B : constante de Debye et M : la masse de l'atome.

On peut donc écrire $IS(T)$ sous la forme:

$$IS(T) = IS(0) - \frac{9k_B\theta_D}{2Mc} (T/\theta_D)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{\exp x - 1} dx \quad (82)$$

où $IS(0) = IS_0 - 9k_B\theta_D/(16Mc)$.

La valeur de $IS(0)$ est obtenue à l'hélium (4K), température très proche du zéro absolu.

Cette méthode de détermination de θ_D donne toujours des valeurs inférieures à la température de Debye réelle. Elle n'est donc pas sûre et nous lui préférons l'obtention de θ_D à l'aide des facteurs Lamb Mössbauer f .

- Facteur f .

La relation reliant f à la température de Debye est la suivante:

$$f = \exp\left\{ \frac{3E_R}{2k_B\theta_D} (1 + 4(T/\theta_D)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y}{\exp y - 1} dy) \right\} \quad (83)$$

où l'énergie de recul du noyau fer E_R vaut $1.96 \cdot 10^{-9}$ et de telle sorte que $3E_R/(2k_B)$ est égal à 34.09. Alors que la mesure absolue de f est délicate, les mesures relatives sont plus aisées quand dans un alliage on peut distinguer clairement les deux sites analysables en profils de Lorentz ou de Gauss, dans les conditions de l'absorbteur mince (épaisseur inférieure à $8\mu\text{m}$). On peut écrire $A_a/A_b = (n_a/n_b) \cdot (f_a/f_b)$, n_a et n_b représentent le nombre d'atomes de fer des deux environnements et A_a et A_b les abondances Mössbauer. Si n_a et n_b sont connus, par exemple $n_a/n_b = 1/3 = n_{O\gamma}/n_{I\gamma}$, on peut déduire f_a/f_b puis comparer les températures de Debye des deux environnements avec l'expression de f ci-dessus.

Le spectre Mössbauer de l'alliage $\gamma\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{-N}$ est constitué de deux sites $O\gamma$ et $I\gamma$, comme vu précédemment, ayant la particularité d'avoir leurs pics de type 2 assez bien dissociés. Une mesure de l'aire absolue de ces deux sites peut donc être extraite des spectres, de 20°C jusqu'à 143K , sans trop d'erreur de mesure ou de calcul. Les seules erreurs de calcul sont liées au fait que le site I a une aire très supérieure à celle du site O

Figure IV.3.b

Evolution des spectres Mössbauer à 77K d'alliages $\gamma\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}^{-\text{N}}$
et $\gamma\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}^{-\text{N}}$ avec la teneur en azote.

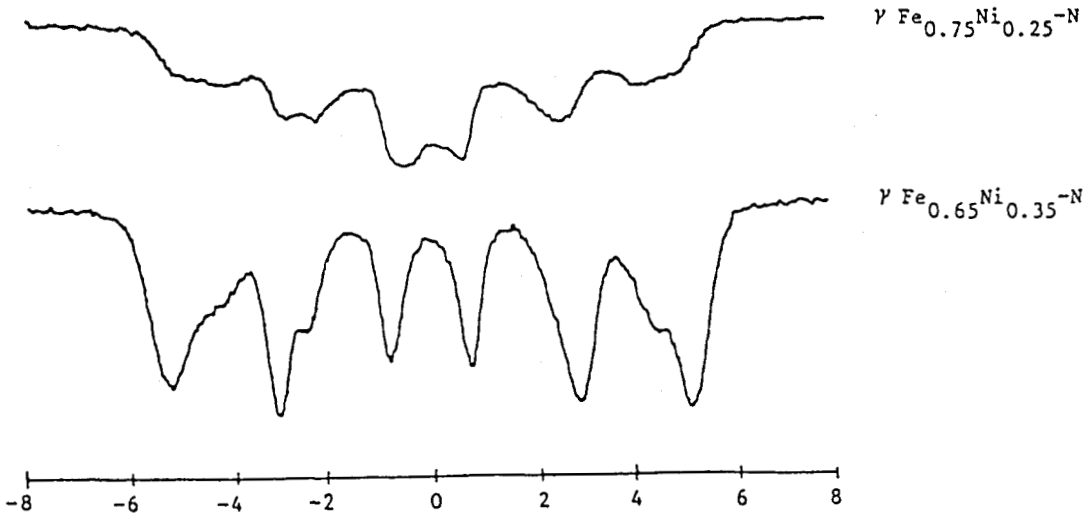
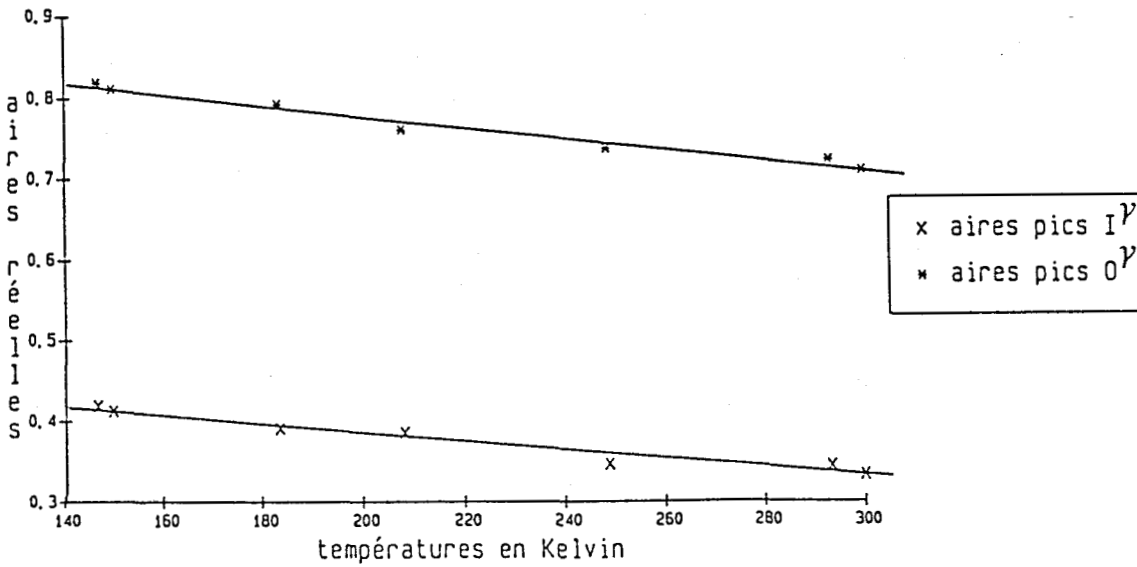


Figure IV.4

Variation des aires des pics Mössbauer de
type 2 pour les sites 0 et I en fonction de la
température, dans un alliage $\gamma\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}^{-\text{N}}$.



et donc une déconvolution effectuée avec des lozentziennes implique des erreurs sur l'aire du site le plus faible. Une bonne déconvolution implique des largeurs de ces deux sites égales; on s'intéressera donc aux amplitudes des pics 2, sachant que l'aire correspondante est obtenue en multipliant cette amplitude par la largeur.

La variation $\Delta A_{300-150K}/A_{300K}$ est égale à la variation $\Delta f_{300-150K}/f_{300K}$. Les deux courbes, figure IV.4, nous permettent d'accéder à cette dernière expression $\Delta f/f$ pour les deux sites de façon expérimentale puisque l'expression théorique correspondante est difficile à résoudre. Nous avons fait un programme donnant f ou plutôt $\Delta f_{T_1-T_2}/f_{T_1}$ pour les deux températures $T_1=300K$ et $T_2=150K$ pour plusieurs valeurs de θ_D . Par comparaison avec les valeurs ainsi tabulées de $\Delta f/f$ en fonction de θ_D nous sommes remontés jusqu'aux températures de Debye et nous avons trouvé $\theta_{D0\gamma}=400\pm 50K$. Le facteur de Lamb Mössbauer correspondant, à 20°C, calculé, est alors $f_{0\gamma}=0.69$.

Le rapport des densités d'environnements est évalué à partir de $n_{0\gamma}/n_{1\gamma} = (A_{0\gamma}/A_{1\gamma})/(f_{0\gamma}/f_{1\gamma})$. Le traitement numérique de déconvolution du spectre relatif à un échantillon de $8\mu m$ d'épaisseur conduit à $A_{0\gamma}/A_{1\gamma}=2.3\pm 0.1$, soit un rapport $n_{0\gamma}/n_{1\gamma}$ de 2.8.

Nous pouvons comparer nos valeurs de θ_D avec celles obtenues par Bugayev [26] sur des échantillons $\gamma Fe-Ni-C$ paramagnétiques, contenant 0.49% en poids de carbone, pour lesquels les erreurs sur les aires, les amplitudes et les emplacements des pics sont très grandes. Les auteurs ont déterminé une température $\theta_{D0\gamma}$ de 450K identique à celle du fer pur et un $\theta_{D1\gamma}$ de $545\pm 20K$. Ces valeurs nous laissent perplexes car elles indiqueraient une influence nulle des atomes de nickel sur la vibration de l'atome fer et sur le réseau. Lors de l'approche des θ_{D0} dans ϵ et γ' Fe-N P. Rochegude [3] a trouvé des valeurs proches de notre $\theta_{D0\gamma}$, 300K et 350K respectivement.

IV.8.) DISTRIBUTIONS EFFECTUEES SUR $\gamma Fe-Ni$ ET $\gamma Fe-Ni-N$.

Nous avons mesuré l'effet Mössbauer du ^{57}Fe dans les alliages $Fe_{1-x}Ni_x$ de type invar ainsi que dans ceux $\gamma Fe_{1-x}Ni_x-N$ où $x=0.25$ et 0.35 à

20°C et 77K. Ces spectres sont reportés figures IV.2 et IV.3.

L'effet Mössbauer de ^{57}Fe permet de savoir comment le moment atomique est affecté par l'environnement local, puisqu'on peut obtenir des informations sur le moment atomique de chaque atome de fer en utilisant une relation empirique entre le moment atomique et le champ magnétique interne [27]. La magnétisation spontanée dans les invars décroît rapidement quand le pourcentage en fer croît et le moment atomique est supposé sensible à l'environnement local.

Le spectre Mössbauer est considéré dépendant de l'ordre à longue distance mais surtout de l'ordre à faible distance. L'élargissement des spectres observé dans les alliages est principalement dû à une grande distribution du champ magnétique interne. Pour obtenir la fonction de distribution $P(H)$ du champ magnétique interne H , on a utilisé la méthode de Le Caer [28], avec les moyens de calcul CITI.

L'expression $\int p(H) F(H, \nu) dH$ est

approximée par $\sum_{k=1}^{NCO} p(H_k) \Delta H F(H_k, \nu)$. Pour obtenir $p(H_k)$ on minimise :

$$S = \sum_{i=1}^{NCP} \left((C(i) - C_{\text{fond}} - \sum_{k=1}^{NCO} P_k F(H_k, i_c) - \sum_{i=1}^{NCR} P_{c1} F(H_1, i)) \right)^2 + n \sum_{m=2}^{NCO-1} (\sum_{k=1}^{NCO} \alpha_{km} P_k)^2$$

Le programme permet d'ajuster A_z de telle sorte que $G_k = A_z P_k$ avec :

$$A_z(n) = \frac{\sum_{k=1}^{NCO} w_k^n P_k G_k}{\sum_{k=1}^{NCO} w_k^n P_k} \quad \text{et} \quad w_k^n = \frac{P_k^n}{\sum_{k=1}^{NCO} P_k^n}$$

On obtient alors S d'où $P(H_k)$.

Les dépouillements sont supposés corrects quand le coefficient de corrélation pour $G_k = f(P_k)$ est supérieur à 0.98 et lorsque on a recouvrement des courbes $p(H) = f(H)$ mesurées et calculées. Pour effectuer ces dépouillements il faut imposer au déplacement isomérique ou à l'effet quadrupolaire d'être constant. En accord avec les

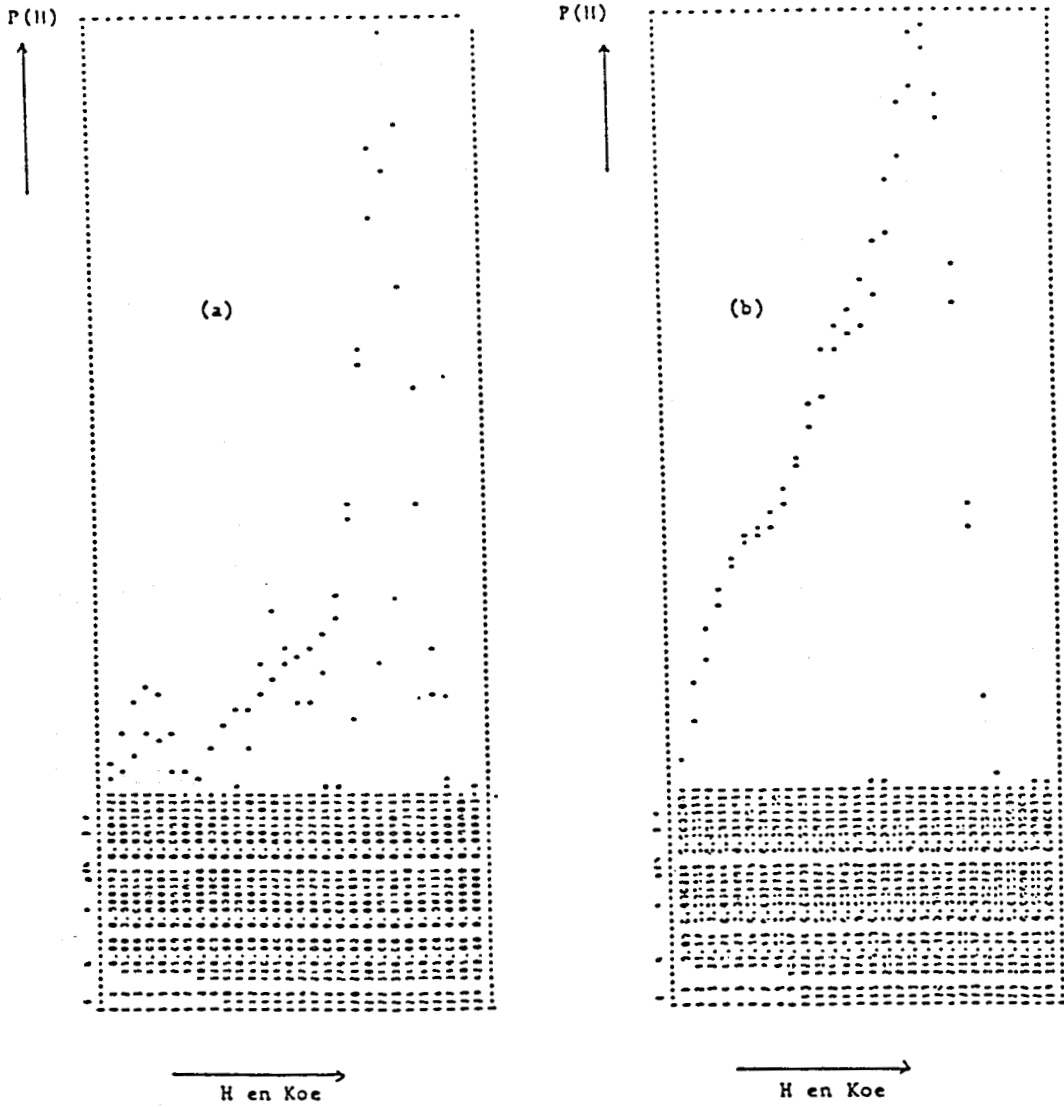


Figure IV.5 Fonction de distribution $P(H)$ du champ magnétique interne obtenu à partir des spectres Mössbauer, à 77K (a) et 20°C (b), d'un alliage $\gamma\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{-N}$.

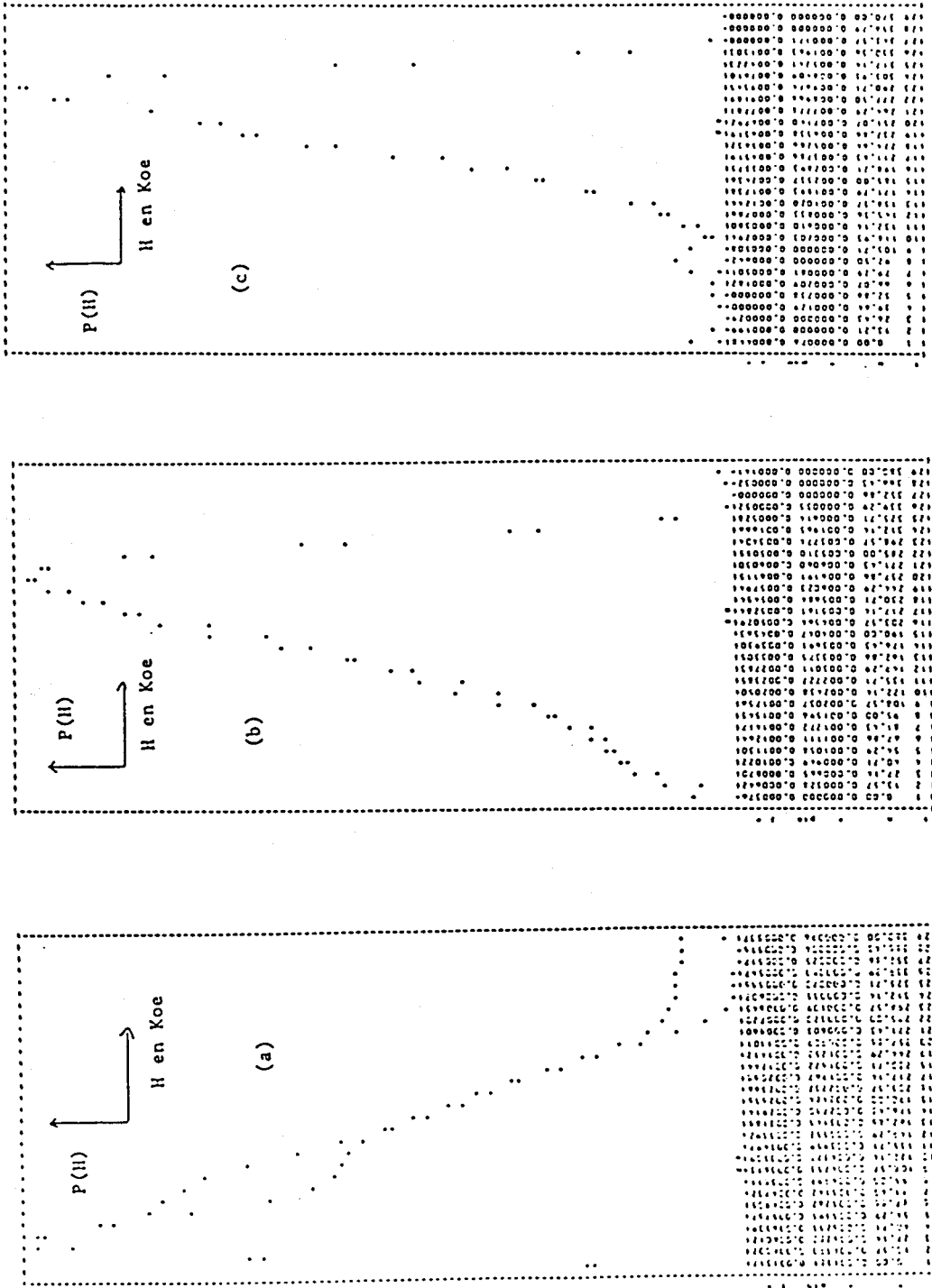


Figure IV.6 Fonction de distribution $P(H)$ du champ magnétique interne obtenu à partir des spectres Mössbauer à 20°C, d'alliages γ Fe-Ni-N avec 25 (a), 30 (b), 35 (c) % atomiques de Ni avant nitruration.

propriétés physiques nous avons donc imposé EQ fixe pour les alliages non nitrurés et IS fixe pour les autres.

Les fonctions de distribution de champ magnétique $P(H)$ à 20°C et 77K sur un échantillon non nitruré à 35% at Ni sont données figure IV.5. A 20°C on voit la présence de deux sites de champs voisins de 271 Koe pour les fers 0 et de 200 Koe pour les fers I. Le même résultat avait été observé par T. Takeda et al [29]. Pour obtenir ces deux champs nous avons imposé un effet quadrupolaire égal à 0.05mm/s et une variation du déplacement isomérique en fonction du champ telle que $IS=0.00019*H(Koe)-0.0185$ (en mm/s). Ceci est cohérent avec le calcul du spectre Mössbauer. A 77K on voit une modification des distributions $p(H)$, le site O^γ voit son champ passer de 271 à 330 Koe alors que celui de I^γ décroît pour se stabiliser vers 220 à 250Koe. L'effet quadrupolaire, EQ, est passé de 0.05 à 0.16mm/s et la loi de variation de IS est: $IS=-0.00019*H(\text{en Koe})+0.0985$ (en mm/s).

L'étude des distributions sur les échantillons nitrurés contenant 25, 30 et 35 %at Ni, dont les spectres à 20°C sont représentés figure IV.6, effectués en imposant au déplacement isomérique d'être fixe, montre une décroissance des champs avec celle de la teneur en nickel. La dissymétrie du pic principal de $p(H)$ indique la présence de deux environnements de champs différents O^γ et I^γ alors que la faible valeur du champ (au maximum 150Koe pour 25%at Ni) confirment qu'à cette teneur l'alliage, à 20°C, n'est pas loin de la transition ferromagnétique \longleftrightarrow paramagnétique.

Pour cette concentration les paramètres hyperfins sont les suivants:
 $IS=0.132\text{mm/s}$ et $EQ=-0.0001*H$ (en Koe) $+0.1842$ mm/s à 20°C alors qu'ils sont tels que $IS=0.02\text{mm/s}$ et $EQ=-0.00024*H$ (en Koe) $+0.1407\text{mm/s}$ avec 30at% Ni et $IS=0\text{mm/s}$ avec $EQ =-0.0008*H$ (en Koe) $+0.3036$ mm/s, pour 35% at Ni, toujours à la même température. Donc une augmentation de la teneur en nickel se traduit par une diminution du déplacement isomérique, une diminution de l'effet quadrupolaire ainsi qu'une augmentation de champ. Pour une valeur donnée de H l'effet quadrupolaire croît avec la concentration de nickel.

IV.9.) BIBLIOGRAPHIE.

- [1] C.H.P. LUPIS
Acta Met. 25, 751 (1977).
- [2] C.H.P. LUPIS
Acta Met. 26, 211 (1978).
- [3] P. ROCHEGUDE
Thèse d'état, Lille (1986).
- [4] R.B. McLELLAN
Acta Met. 30, 317 (1982).
- [5] C. KO, R.B. McLELLAN
J. Phys. Chem. Solids, 44, 7, 685
(1983).
- [6] D. ATKINSON, C. BODSWORTH
J. Iron Steel Institute, 587 (1970).
- [7] R.B. McLELLAN, K. ALEX
Scripta Met., vol4, 967 (1973).
- [8] E. FOO, C.H.P. LUPIS
Acta Met. 21, 1409 (1973).
- [9] E.A. GUGGENHEIM
Mixtures. Oxford University Press,
Oxford (1952).
- [10] J.H. HILDEBRAND
R.L. Scott, The solubility of
Nonelectrolytes, 3rd ed., Van Nostrand
Reinhold, New York (1950).
- [11] K. IWASE, S. KACHI
J. Jap. Inst. Metals, 15, 189 (1951).
- [12] K. ALEX, R.B. McLELLAN
J. Phys. Chem. Solids., 32, 449 (1971).
- [13] H. EYRING
J. Chem. Phys., 4, 283 (1936).
- [14] H. EYRING, J. HIRSCHFELDER
J. Phys. Chem. 41,249 (1937).
- [15] C.H.P. LUPIS
Sc. D. Thesis, M.I.T. (1965).
- [16] C.H.P. LUPIS, J.F. ELLIOT
Acta Met., 15, 265 (1967).

- [17] J.C. MATHIEU, F. DURAND, E. BONNIER
J. Chim. Phys. 11-12, 1289 (1985).
- [18] P. HICTER, J.C. MATHIEU, F. DURAND,
E. BONNIER
Av. in Phys. 16, 523 (1967).
- [19] C.H.P. LUPIS, H. GAYE, G. BERNARD
Scripta Met. 4,497 (1970).
- [20] J.C. MATHIEU, C.H.P. LUPIS
Univ. Grenoble, 26, (1969).
- [21] E. HSIN FOO, C.H.P. LUPIS
Proceedings of the intern.
Conf. on the Si. and tech. of Iron and
Steel, Tokyo.
- [22] B. PASCAL, J.C. MATHIEU, P. HICTER,
P. DESIRE, E. BONNIER
J. Chim. Phys. 68, 774, (1971).
- [23] C.H.P. LUPIS, J.F. ELLIOT
Acta Met 14, 529 (1966).
- [24] R.B. McLELLAN, W.W. DUNN
J. Phys. Chem. Solids, vol 30, (1969).
- [25] K.H. JACK
Proc. Roy. Soc. A, Vol 208,p 200 (1951).
- [26] V.N. BUGAYEV, V.G. GAVRILYUK,
V.M. NADUTOV, V.A. TATARENKO
Acta Met 31, 3, 407, (1983).
- [27] C. JANOT
L'effet Mössbauer et ses applications à
la physique du solide et à la
métallurgie physique, Masson & Cie,
(1972).
- [28] G. LE CAER
J. Phys. E. Sci. Instrum. 12, 1083
(1979).
- [29] T. TAKEDA, S. KOMURA
Journal de Physique, colloque C2, 3,
40, p165 (1979).
- [30] P. ROCHEGUDE, J. FOCT
Ann. Chim. Fr., 8, 533 (1983).

[31]

C.H.P. LUPIS

"Chemical thermodynamics of materials"
North Holland - New York - Amsterdam -
Oxford (1983).

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA NATURE DES
ELEMENTS SUBSTITUTIONNELS ET
DE LA COMPOSITION SUR L'ORDRE
AUTOUR DES ATOMES DE FER
DANS $(\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y)_4\text{N}$ $\text{X}=(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Sn})$

La structure du nitrure γ' -Fe₄N est de type pérovskite (CaTiO₃ - Pm3m). L'azote occupe le centre du cube (\equiv Ti). Le fer se trouve au centre des faces, site II γ' , caractérisé par deux interstitiels premiers voisins (\equiv O), ainsi qu'aux sommets du cube (\equiv Ca), O γ' , sites dépourvus de premier voisin interstitiel. Des éléments moins nitrurigènes que le fer (Ni, Pt, Pd, Sn....) sont susceptibles de se substituer au fer en site O γ' . Le cas de (Fe_{1-x}Ni_x)₄N a déjà été étudié au laboratoire [1], dans ce chapitre nous examinons le cas de Pt, Pd, Sn.

V.1.) Fe-Pt-N GAMMA'.

Nous avons nitruré, dans un four horizontal sous mélange gazeux H₂-NH₃, des alliages fer-Platine contenant au départ 5, 10, 17 et 25 % atomiques de platine. Ces alliages sont réalisés par compactage de poudres, puis frittage dans un four horizontal sous atmosphère réductrice de H₂ entre 800°C à 1000°C. La pastille ainsi traitée est laminée à froid jusqu'à obtention d'une feuille de 10 à 20 μ m d'épaisseur. Le diagramme binaire Fe-Pt est rappelé figure V.1.

Tableau V.1
Fabrication des alliages fer-platine-azote de structure gamma'.

Teneur en Platine	Température en °C	rapport H ₂ /NH ₃	Paramètre du réseau a en Å avant(CC)après(CFC) nituration	
0	650	3.6±0.2	2.87	3.795
5	600	3.6±0.2	2.885	3.807
10	600	0	2.916	3.818
17	500	0		3.843
25	450	0	2.980	3.852

Les conditions de nituration sont données dans le tableau ci-dessus (tableau V.1). Nous

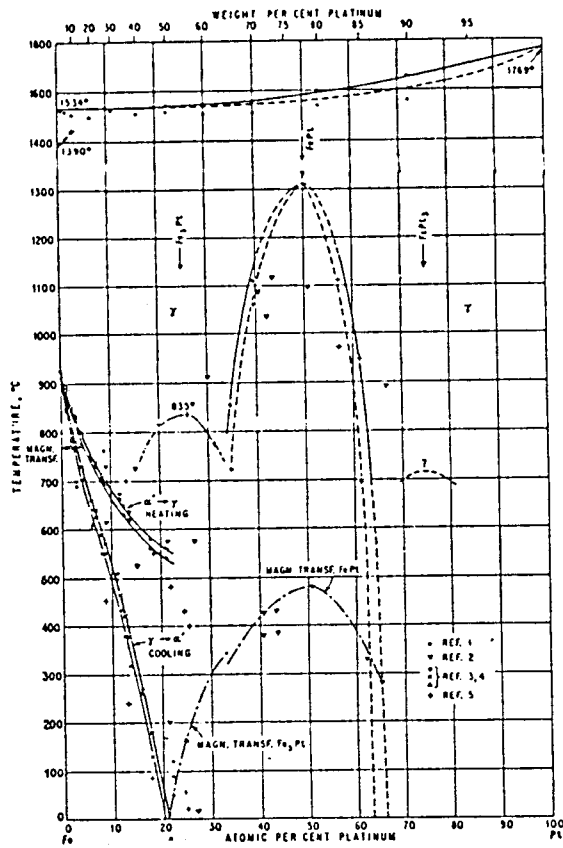
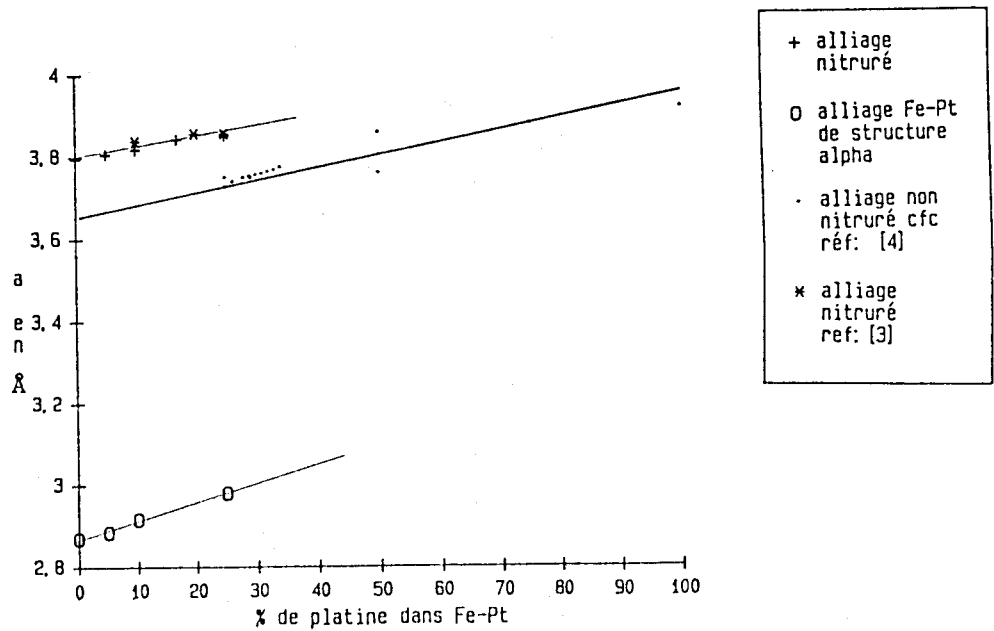


Figure V.1 Fe-Pt Iron-Platinum

Figure V.2

influence de la teneur en platine sur le paramètre de maille du réseau de Fe-Pt-N



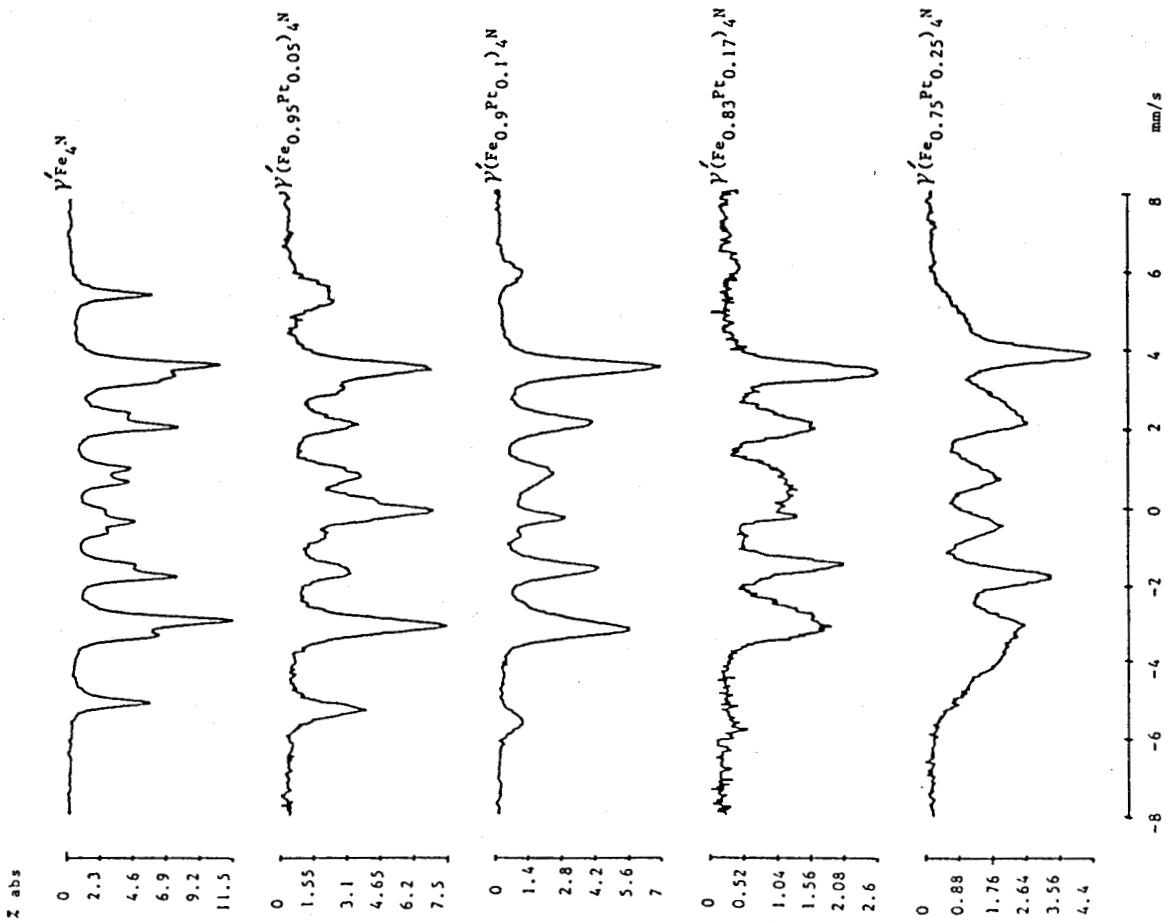
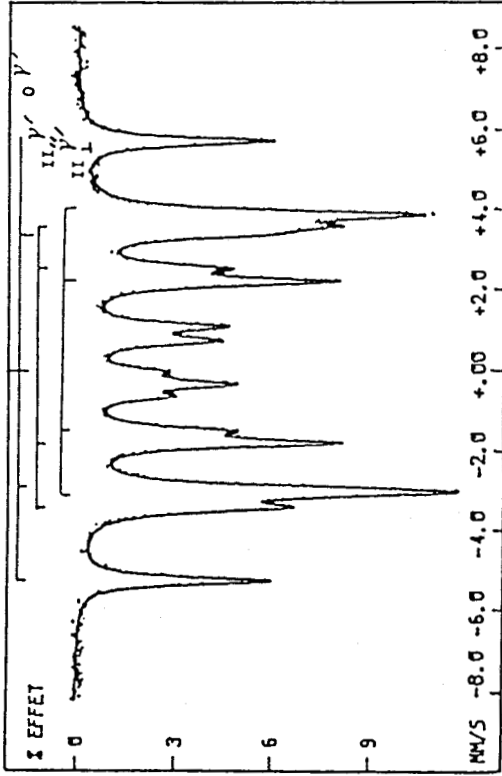


Figure V.3 Spectres Mössbauer de $\gamma(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_4\text{N}$ à 20°C.



SITE No	H KDe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
γ'	342.4 ± 0.1	0.002 ± 0.002	0.238 ± 0.002	0.24 ± 0.01	25.5 ± 0.1
II γ''	218.2 ± 0.1	-0.227 ± 0.001	0.308 ± 0.001	0.30 ± 0.01	27.9 ± 0.1
II γ'	216 ± 0.1	0.104 ± 0.001	0.312 ± 0.001	0.28 ± 0.01	46.6 ± 0.1

Figure V.4 Spectre Mössbauer à 20°C de $\gamma\text{Fe}_4\text{N}$

rappellerons que les paramètres de maille du fer α et du platine γ sont, respectivement, 2.87 et 3.926Å.

Nous avons comparé les paramètres "a" obtenus en diffraction des rayons X, pour chaque nuance, avec ceux calculés à partir des résultats de G. W. Wiener et Al [2] et de Stadelmaier [3], en considérant une variation linéaire du paramètre en fonction de la teneur en platine. La concordance est parfaite comme le montre la figure V.2.

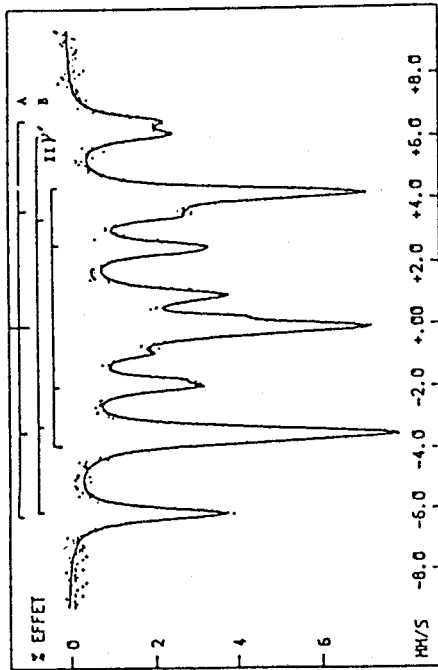
V.1.a.) Spectres Mössbauer.

L'évolution des spectres Mössbauer avec la teneur en platine est donnée figure V.3. Une dissymétrie du spectre, croissant avec le nombre d'impuretés substitutionnelles, est observée. Une anomalie magnétique, caractéristique des invars [4] s'amplifiant avec la teneur en platine en est la cause. Il est très difficile de trouver un dépouillement numérique pour les échantillons $(Fe_{1-x}Pt_x)_4N$, où $0.15 < x < 1$, puisque cette dissymétrie engendre des erreurs sur la valeur du champ hyperfin.

Les figures V.4 à V.6 représentent les spectres Mössbauer, à 20°C, en gamme 8mm/s, calculés ainsi que les paramètres hyperfins correspondants.

L'aspect global des spectres, figure V.3, nous laisse penser que la quantité d'atomes de fer de type $O^{\gamma'}$ et le pourcentage en platine varient en sens inverse jusqu'à 25 % et que pour des teneurs supérieures il n'y a plus de fers en site $O^{\gamma'}$. De plus on peut noter une variation appréciable du champ hyperfin de l'environnement $O^{\gamma'}$ qui croît avec la concentration en substitutionnels, comme le montre les figures V.4, V.5 et V.6. Les champs des deux sites caractéristiques de fers avec deux premiers voisins azote, $II^{\gamma'}$, restent stables et identiques à ceux de Fe_4N (218 à 216 Koe). On remarque de plus que les effets quadrupolaires des fers II , en présence de platine, deviennent négligeables alors que leurs déplacements isomériques ne varient pas et restent de l'ordre de 0.3 mm/s.

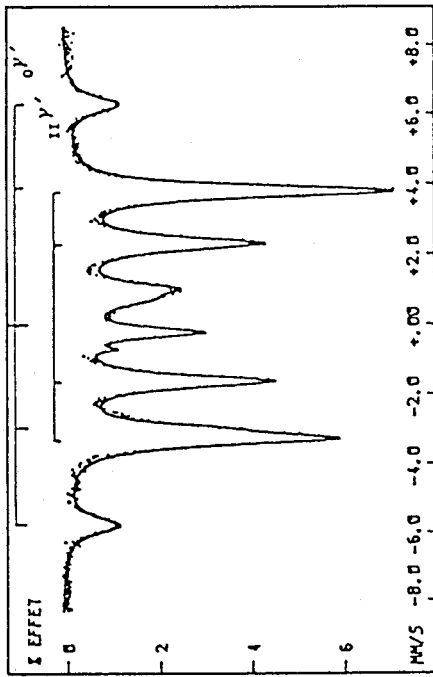
Le platine ayant un rayon atomique plus gros que celui du fer sa présence en sommets des cubes va entraîner une dilatation de la maille cubique, c'est ainsi que le paramètre cristallin "a" croît avec la teneur en platine (tableau V.1 et figure V.2). Les effets quadrupolaires des sites de type $II^{\gamma'}$ en présence de platine deviennent négligeables. Le



SITE No	H FO _h	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
A	342 ± 3	-0.02 ±0.05	0.05 ±0.05	0.38 ±0.02	18 ± 1
B	352 ± 7	0.02 ±0.13	0.25 ±0.12	0.41 ±0.01	17 ± 1
II γ'	220 ± 7	-0.01 ±0.07	0.29 ±0.07	0.50 ±0.05	65 ± 1

Figure V.5

Speetre Mössbauer à 20°C de $\gamma(\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05})_4\text{N}$



SITE No	H KO _h	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
I γ'	374 ± 2	-0.12 ±0.02	0.37 ±0.02	0.56 ±0.03	20 ± 1
II γ'	219 ± 2	-0.05 ±0.02	0.31 ±0.02	0.42 ±0.02	80 ± 1

Figure V.6

Speetre Mössbauer à 20°C de $\gamma(\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1})_4\text{N}$

nuage électronique autour de l'atome platine diffère de celui du fer, ainsi l'angle entre l'axe de magnétisation facile et l'axe $Fe_{11}-N$ est changé. Puisque l'effet quadrupolaire apparent E_Q varie comme $3\cos^2(\phi)-1$ (où ϕ est l'angle entre la liaison $Fe-N$ et l'axe de magnétisation facile), une modification de ϕ entraîne des variations importantes de E_Q .

V.1.b.) Facteur de structure F_{hkl} .

En diffraction des rayons X, on a observé des raies de surstructure, de types $(100)_\gamma$, $(110)_\gamma$ et $(210)_\gamma$. Nous vérifions ici, à partir des résultats obtenus en diffraction X, si les atomes de platine vont préférentiellement en sommet de cube.

On rappelle que les facteurs atomiques f_N , f_{Fe} et f_{Pt} correspondant aux plans $(110)_\gamma$ et $(210)_\gamma$ sont de l'ordre de 4.4, 19.5, 15.2 et 3.1, 15.9, 56.9 ($(\sin\theta)/d=0.185$ et 0.292) successivement pour ces trois facteurs atomiques et dans ces deux plans. θ est l'angle de diffraction des plans hkl par rapport à la surface de l'échantillon, f_A le facteur atomique de A et n : la longueur d'onde du cobalt.

Les pics observés sont les suivants (tableau V.2).

Tableau V.2
Valeurs de θ pour les plans $(hkl)_\gamma$.

hkl	110s	111cfc	200cfc	210s	220cfc
θ °	19.4	23.9	27.9	31.52	41.2

Pour la structure CFC γ' les atomes sont distribués comme indiqué figure V.7.

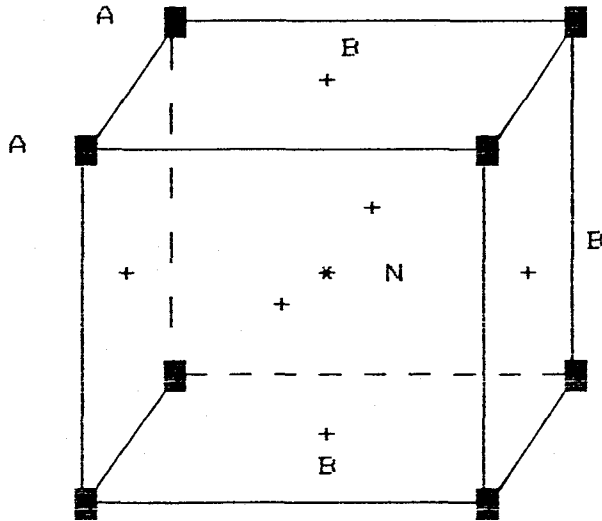


Figure V.7

Structure
pérovskite
CFC
gamma'

Le facteur de structure est donné par:

$$F_{hkl} = f_A + f_B (e^{j\pi(h+k)} + e^{j\pi(h+l)} + e^{j\pi(k+l)}) + f_N e^{j\pi(h+k+l)}$$

donc $F_{110} = f_{A110} - f_{B110} + f_{N110}$ et

$$F_{210} = f_{A210} - f_{B210} - f_{N210} \text{ pour } (A_3B)N.$$

Si la solution $(Fe_{1-x}Pt_x)_4N$ est complètement ordonnée et $x \leq 0.25$, aux sites notés B sur la figure V.7 se trouveront uniquement les atomes de fer alors qu'aux sites notés A les deux types d'atomes, fer ou platine, peuvent être rencontrés. Ainsi les F_{110} sont égaux à 22.7, 50.2 et les F_{210} sont de l'ordre de 13.3, 37.9, respectivement, pour x égal à 0.10 et 0.25. Le rapport $(F_{110}/F_{210})^2$ est donc de 2.94 et 1.75 pour les alliages gamma' à 10 et 25% atomiques en platine dans Fe-Pt.

Si elle est désordonnée ($f_A = f_B$) simultanément F_{110} et F_{210} sont égaux à $-f_{N110}$ et $-f_{N210}$ d'où $(F_{110}/F_{210})^2$ est égal à 2.06.

Le rapport des intensités I_{110}/I_{210} , identique au rapport A_{110}/A_{210} des aires Mössbauer, est obtenu en faisant une correction due au diffractomètre qui tient compte du nombre de premiers voisins et des facteurs de polarisation.

On trouve ainsi:

$$I_{110}/I_{210} = (F_{110}/F_{210})^2 * (m_{110}/m_{210}) * (FPL)_{110}/(FPL)_{210}$$

où m vaut 12 et 24, respectivement, pour les plans 110 et 210 et FPL est le facteur de polarisation. Les rapports des intensités calculés sont alors de

2.6 et 4.40 respectivement pour les solutions ordonnées à 10 et 25 % de Pt dans Fe-Pt et 3 et 3.08 quand elles sont aléatoires. Les rapports calculés dans le cas ordonné sont peu différents des valeurs mesurées, respectivement, 4.68 et 2.24.

Donc en diffraction des rayons X on a aussi démontré que les platines sont en sommet de cube pour $(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_4\text{N}\gamma'$. Les fers en sommet de la maille cfc sont les premiers à être substitués par des atomes de platine.

V.1.c.) Discussion.

Nanti des remarques précédentes nous allons supposer que les atomes de platine se placent en premier lieu, sur les sites situés aux sommets des cubes, donc en position "zéro premier voisin azote". Nous rappelons que la maille de la structure γ' est CFC et donc il y a un atome au sommet pour trois atomes au centre des faces. Cela veut dire que l'on a 75% des atomes de fer au centre des faces, (25-10)% ou (25-5)% des atomes de fer aux sommets du cube, respectivement, pour un échantillon dont la concentration en platine est 10 at% ou 5 at% avant nitruration. Le rapport des aires des sites de type 0 sur II serait donc de 0.20 ou 0.26; les aires mesurées donnent un rapport très proche de 0.25 ± 0.02 à 0.22 ± 0.02 . Les atomes de platine se mettent donc bien en position fer $0\gamma'$ et la structure n'est donc plus aléatoire.

Dans le cas de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ l'interprétation du spectre ne présente aucune ambiguïté, le site $\text{II}\gamma'$ donne lieu à deux familles de pics Mössbauer selon que $\phi = 0$ ou $\phi = \pi/2$. Pour $\phi = 0$, c'est à dire lorsque le champ H et l'axe de gradient de champ électrique (G.C.E.) sont parallèles, EQ est proportionnel à -2 (EQ = -0.227mm/s). Pour $\phi = \pi/2$ l'axe G.C.E. et le champ H sont orthogonaux et EQ est proportionnel à 1 (EQ = 0.104mm/s).

Lorsque la teneur en platine augmente le spectre devient beaucoup plus compliqué (figure V.5) et ce n'est que pour $(\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1})_4\text{N}$ qu'une interprétation simple apparaît. Dans ce cas on observe très nettement que la séparation des environnements $\text{II}\gamma'$ ne s'effectue plus et que l'effet quadrupolaire apparent est pratiquement nul. Cela suggère très clairement que $\cos\phi = 1/\sqrt{3}$, c'est à dire que les spins sont orientés suivant les directions $\langle 111 \rangle$. Cette rotation de l'axe

d'aimantation facile déjà observée dans les alliages binaires Fe-Pt de type invar est donc réalisée également dans les nitrures $(Fe_{1-x}Pt_x)_4N$.

Pour des concentrations en platine intermédiaires, entre Fe_4N et $(Fe_{1-x}Pt_x)_4N$ γ' , le spectre est très compliqué. Ce spectre est caractérisé par:

- a) deux environnements de type $O\gamma'$, baptisés A et B, avec des champs de 342 et 352 Koe respectivement,
- b) un environnement de type $II\gamma'$ de champ 220 Koe,
- c) un pic central voisin de la vitesse 0 (centre du spectre d'un absorbeur de fer α).

L'existence de deux environnements A et B peut s'interpréter sur plusieurs bases:

- i) Environnements de type $O\gamma'$ et $I\gamma'$, correspondant à ceux qui sont obtenus par Foct [5] dans γ' sous-stoechiométrique. Cette interprétation est fondée sur la valeur élevée du déplacement isomérique $IS_{I\gamma'} \approx 0.25\text{mm/s}$.
- ii) A partir de différences sur les sphères des voisins substitutionnels en considérant que ces deux environnements A et B sont tous deux de type $O\gamma'$ mais avec des nombres de premiers voisins Pt différents.

D'après Hess et al [4] on remarque que pour les faibles teneurs en platine le champ interne commence par augmenter pour décroître ensuite lorsque $x > 0.25$. Cette augmentation du champ H s'accompagne d'un accroissement de IS de l'ordre de 0.1mm/s à 4K lorsque l'on accroît d'une unité le nombre d'atomes de platine premiers voisins.

En définitive nous n'avons pas pu trancher entre ces deux interprétations, il nous semble cependant que sur les bases d'abondances relatives l'interprétation i) est la plus vraisemblable.

L'environnement de type $II\gamma'$ s'explique par des raisons tout à fait analogues à celles qui ont été indiquées dans l'interprétation de $(Fe_{0.9}Pt_{0.1})_4N\gamma'$, c'est à dire par l'existence d'un axe d'aimantation facile $\langle 111 \rangle$ unique.

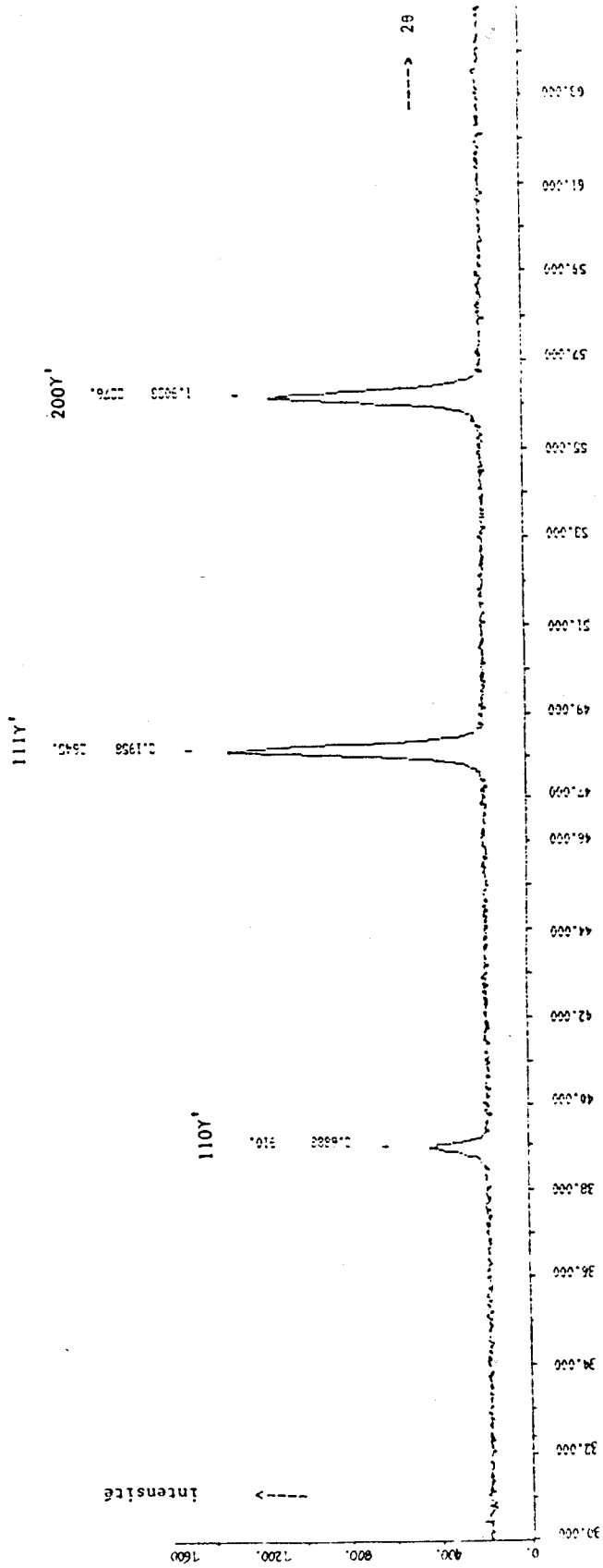


Figure V.8

Spectre Mössbauer en diffraction des rayons X d'un échantillon
 $(Fe_{0.95}Pt_{0.05})_4N \gamma'$.

L'interprétation de l'existence des pics centraux, d'allure similaire à celle des pics de l'austénite, correspondant sans doute à des environnements non magnétiques nécessite la connaissance, obtenue par diffraction des neutrons, de la structure magnétique de $(\text{Fe}_{0.95}\text{Pt}_{0.05})_4\text{N}\gamma'$ qui manifestement diffère de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ et de $(\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1})_4\text{N}\gamma'$. Il est important de signaler que les pics centraux ne semblent pas correspondre à une deuxième phase, la diffraction des rayons X révèle sans ambiguïté l'existence d'une phase unique (figure V.8).

Pour des teneurs en platine x supérieures à 0.10 les spectres présentent très nettement un élargissement des pics correspondant à une distribution des paramètres hyperfins. Cette distribution peut être attribuée à des fluctuations dans la composition des sphères des premiers et deuxièmes voisins. Cependant on s'explique mal pourquoi les pics seraient restés assez bien définis pour $x \leq 0.1$. L'autre interprétation de cet élargissement peut être fondée sur une structure magnétique complexe dans laquelle il existerait un grand nombre de valeurs possibles pour l'angle ϕ . Cette idée devra être confrontée à l'étude de la structure magnétique de $(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x)_4\text{N}\gamma'$.

En revanche on observe très clairement que lorsque x croît les pics relatifs aux sites de type $0\gamma'$ disparaissent ce qui correspond à une occupation privilégiée de ces sites par les atomes de platine.

V.2.) Fe-Pd-N GAMMA'.

Le travail a été effectué sur des poudres Fe-Pd contenant au maximum 50 % atomiques de palladium. Le diagramme d'équilibre est rappelé figure V.9 [5]. Les mélanges de poudre sont obtenus par corréduction des oxydes Fe_2O_3 et PdO .

Tableau V.3
Préparation et caractéristiques des alliages
(Fe_{4-x}Pd_x)N.

Alliage	Température en °C	rapport H ₂ /NH ₃	paramètre du réseau CFC: a en Å
Fe ₄ N	650	3.6 ± 0.2	3.795
Fe _{3.4} Pd _{0.6} N	600	0	3.839 ± 0.005
Fe ₃ PdN	600	0	3.847 ± 0.005
Fe _{2.6} Pd _{1.4} N	600	0	3.852 ± 0.005
Fe ₂ Pd ₂ N	impossible à nitrurer: s'agglomère		

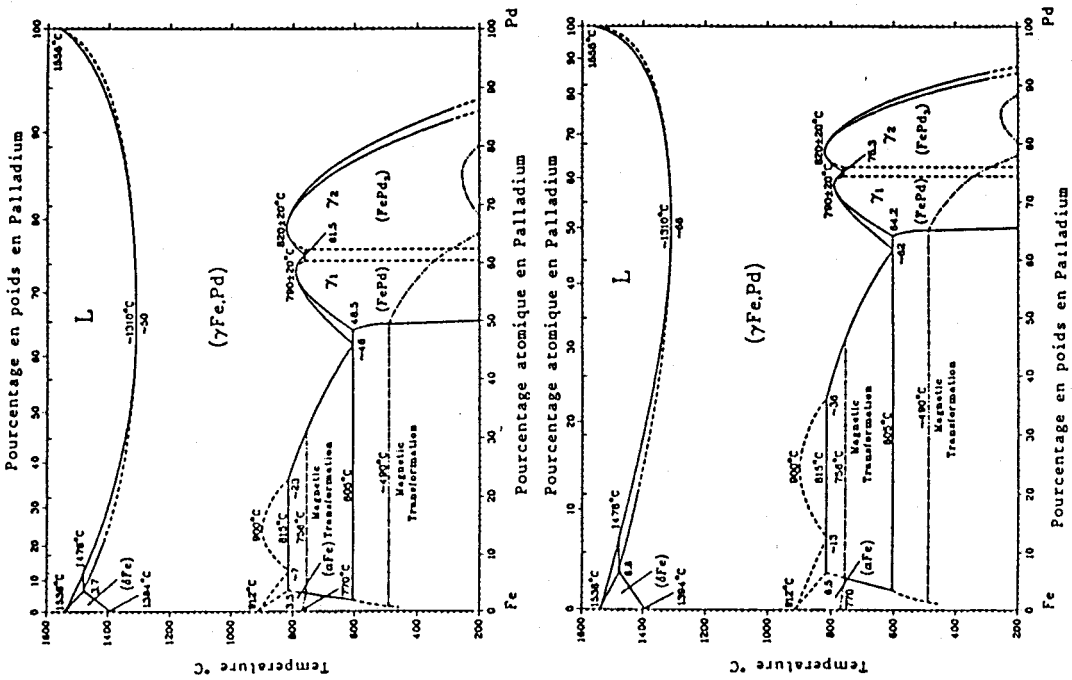
Après pesée nos deux constituants sont mélangés jusqu'à obtention d'une poudre homogène. La coréduction est alors effectuée à 1000°C sous H₂. Le produit de réduction est tamisé puis nitruré suivant les conditions ci-dessus (tableau V.3). Les paramètres sont comparés aux résultats de Stadelmaier [3].

V.2.a.) Spectres Mössbauer.

L'évolution des spectres en fonction de la teneur en palladium est donnée figure V.10 et les spectres calculés pour 0, 15, 25 et 35 % atomiques sont représentés figures V.11, V.12, V.13 et V.14, respectivement. Tout comme dans les Fe-Pt-N, il est observé, une dissymétrie croissante avec le nombre d'impuretés substitutionnelles. Ceci est sans doute lié au caractère invar des alliages nitrurés contenant de plus en plus de palladium. Le dépouillement numérique de ces spectres, en gamme 8mm/s, à 20°C, est donné figures V.11 à V.14.

Tant que le pourcentage en palladium est faible, inférieur à 15% atomiques dans Fe-Pd, on a trouvé des fers O^{γ'}, de champ supérieur à celui de O^{γ'} dans γ²Fe₄N, en quantité restreinte.

Nous pouvons nous demander si les atomes substitutionnels de palladium sont eux aussi préférentiellement logés en sommet de cube plutôt qu'au centre de faces. Pour répondre à nos questions



(Kubaschewski).

Figure V.9

Diagrammes binaires Fe - Pd.

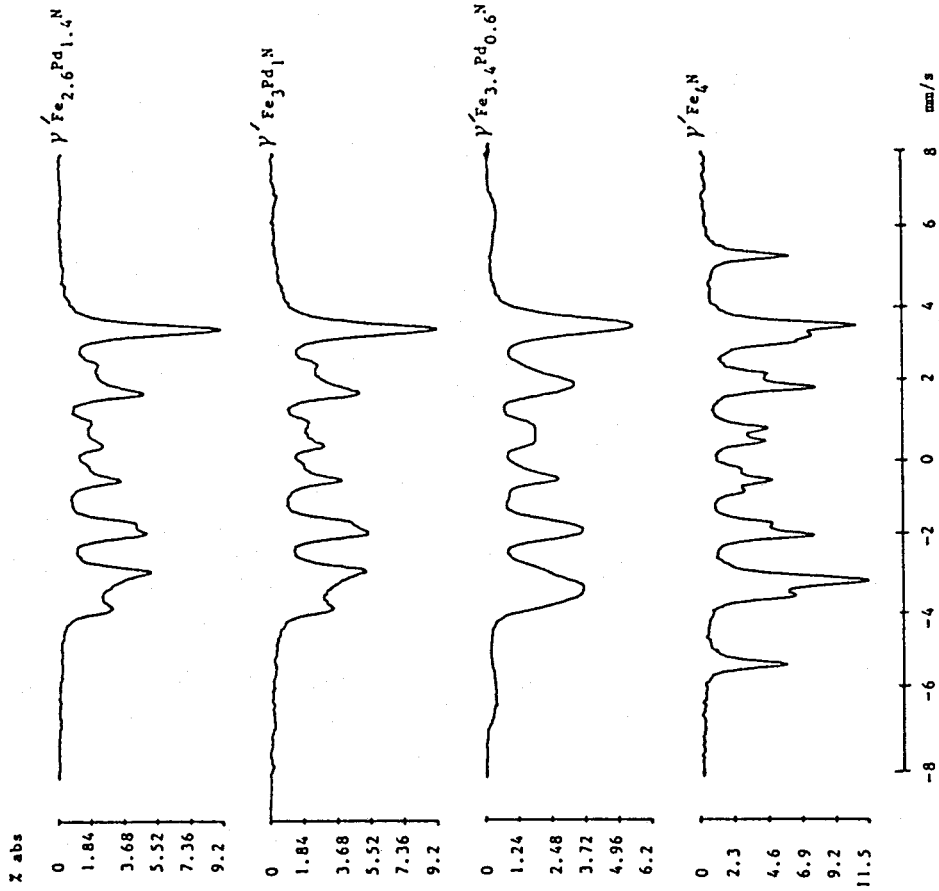
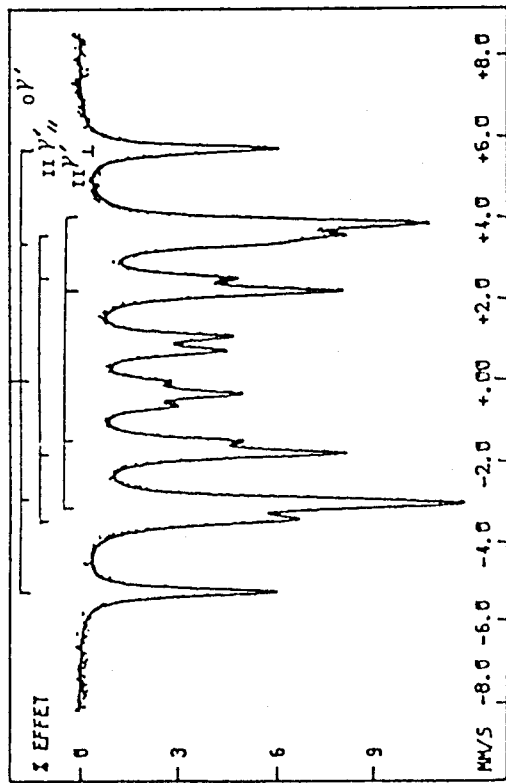


Figure V.10

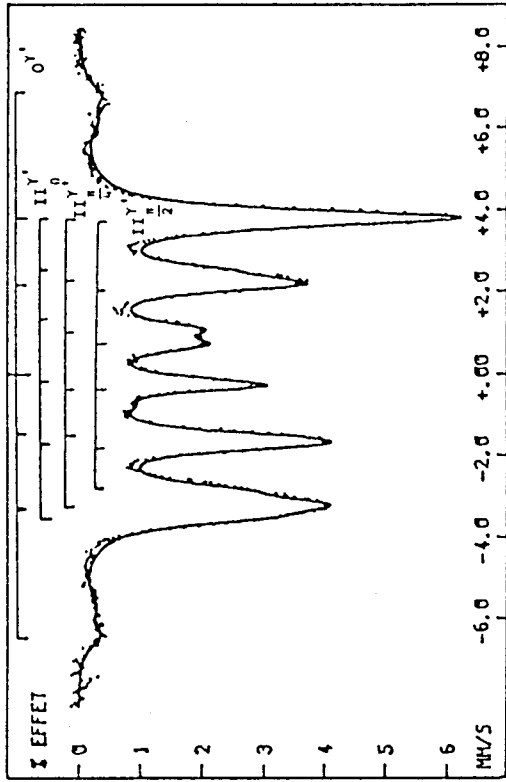
Spectres Mössbauer à 20°C de $\gamma(\text{Fe}_{4-x}\text{Pd}_x)\text{N}$



SITE No	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
γ' 0	342.4 ± 0.1	0.002 +0.002	0.238 +0.002	0.24 +0.01	25.5 ± 0.1
II γ' 1	218.2 ± 0.1	-0.227 +0.001	0.308 +0.001	0.30 +0.01	27.9 ± 0.1
II γ' 2	216 ± 0.1	0.104 +0.001	0.312 +0.001	0.28 +0.01	46.6 ± 0.1

Figure V.11

Spectre Mössbauer à 20°C de $\gamma'Fe_4$



SITE No	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
γ' 0	362. ± 7	0.17 ±0.04	0.43 ±0.06	0.65 ±0.05	10 ± 1
II γ' 0	226 ± 2	-0.19 ±0.02	0.34 ±0.04	0.45 ±0.05	32 ± 1
II γ' 1	220 ± 2	-0.06 ±0.02	0.39 ±0.04	0.45 ±0.05	18 ± 1
II γ' 2	209 ± 2	0.11 ±0.02	0.33 ±0.04	0.59 ±0.05	40 ± 1

Figure V.12

Spectre Mössbauer à 20°C de $\gamma'Fe_{3.4}Pd_{0.6}N$

nous avons étudié les spectres correspondant à des teneurs atomiques en palladium inférieures à 25%.

Pour le composé à 15% at de palladium, on aurait 75 fers en centre de faces pour (25-15) fers en sommet si les impuretés substitutionnelles allaient en site $O^{\gamma'}$. L'aire relative du site $O^{\gamma'}$ serait de 11% alors qu'expérimentalement on trouve 9%, et zéro pour 25% at en Pd. La spectrométrie Mössbauer met donc en évidence la substitution préférentielle des fers en sommet par les atomes de palladium. Dans le paragraphe suivant nous essayerons de confirmer ce point par diffraction des rayons X.

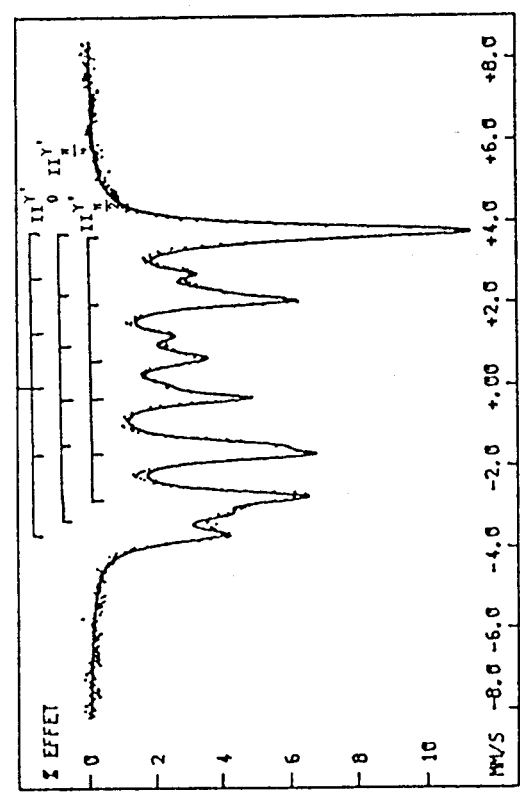
On a trois environnements pour Fe_3PdN (figure V.13) et pour $Fe_{2.6}Pd_{1.4}N$ (figure V.14) et quatre pour $Fe_{3.4}Pd_{.6}N$ (figure V.12) que l'on peut décomposer en trois sites de fers II et un site de fers O pour $Fe_{3.4}Pd_{.6}N$. L'identification des pics est effectuée à partir de l'interaction magnétique - quadrupolaire qui varie comme $(3\cos^2\theta - 1)$ où θ est l'angle formé par la direction du champ H avec l'axe de Gradient de Champ Electrique [7]. L'étude des effets quadrupolaires a permis de mettre en évidence la présence de trois directions différentes des spins, θ est égal à 0, $\pi/2$ et $\pi/4$, pour lesquelles l'effet quadrupolaire est respectivement proportionnel à 2, -1 et -1/2 (figures V.12 à V.14). On note alors les environnements $II^{\gamma'}$, où $II^{\gamma'}$ correspond au site $II^{\gamma'}$ et $II^{\gamma'}$ est à relier à $II^{\gamma'}$ de $Fe_4N^{\gamma'}$. Le rapport des aires coincide aussi avec cette hypothèse [7].

V.2.b.) Calcul du facteur de structure

F_{hkl} .

En diffraction X, on a observé des raies de surstructure, une en $(100)_{\gamma}$. ($d=3.792A$) et une $(110)_{\gamma}$. ($d=2.681A$) dont le rapport des aires $A_{100\gamma'}/A_{110\gamma'}$ est égal à 1.08 [6]. Pour $Fe_3PdN^{\gamma'}$ on a ces mêmes raies mais les d deviennent égaux à 3.8434A et 2.721A pour respectivement $(100)_{\gamma}$. et $(110)_{\gamma}$ et le rapport des aires $A_{100\gamma'}/A_{110\gamma'}$ est proche de 0.52.

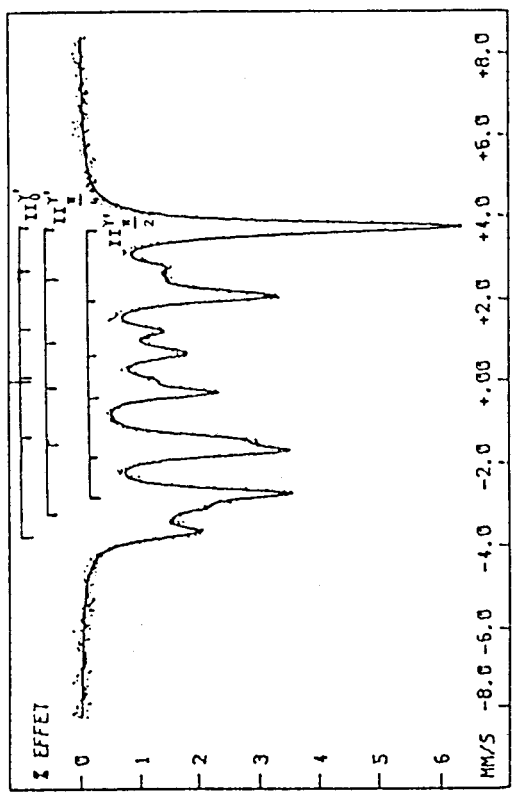
On rappelle que les facteurs atomiques f_N , f_{Fe} et f_{Pd} correspondant aux plans $(100)_{\gamma}$. et $(110)_{\gamma}$. sont égaux à 5.3, 21.84, 40.13, pour les plans $(100)_{\gamma}$. et 4.45, 19.6, 36.94 pour l'autre type de plan puisque $(\sin\theta)/\delta$ est égal à 0.13 et 0.184 successivement pour ces trois facteurs atomiques



SITE No	H KOe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
II' ₀	231 ± 2	-0.30 ± 0.02	0.36 ± 0.04	0.45 ± 0.05	31 ± 1
II' ₁ II' ₂ II' ₃ II' ₄	215 ± 2	-0.07 ± 0.02	0.39 ± 0.04	0.45 ± 0.05	21 ± 1
II' ₁ II' ₂	202 ± 2	0.17 ± 0.02	0.36 ± 0.04	0.42 ± 0.05	48 ± 1

Figure V.13

Spectre Mössbauer à 20°C de $\gamma\text{-Fe}_3\text{PdN}$.



SITE No	H KOe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
II' ₀	230 ± 2	-0.31 ± 0.02	0.40 ± 0.04	0.42 ± 0.05	31 ± 1
II' ₁ II' ₂ II' ₃ II' ₄	214 ± 2	-0.04 ± 0.02	0.39 ± 0.04	0.46 ± 0.05	23 ± 1
II' ₁ II' ₂	202 ± 2	0.15 ± 0.02	0.38 ± 0.04	0.36 ± 0.05	46 ± 1

Figure V.14

Spectre Mössbauer à 20°C de $\gamma\text{-Fe}_{2.6}\text{Pd}_{1.4}\text{N}$

dans ces deux plans. θ est l'angle de diffraction des plans hkl par rapport à la surface de l'échantillon, f_A le facteur atomique de A et δ la longueur d'onde du cobalt.

Les pics observés sont les suivants (tableau V.4).

La structure est CFC avec le site octaédrique central occupé par l'atome interstitiel azote comme le montre la figure V.15.

Tableau V.4
Valeurs de d pour les plans (hkl) γ .

d A	3.843	2.719	2.222	1.925	1.678	1.574	1.362
hkl	100s	110s	111cfc	200cfc	210s	211s	220cfc

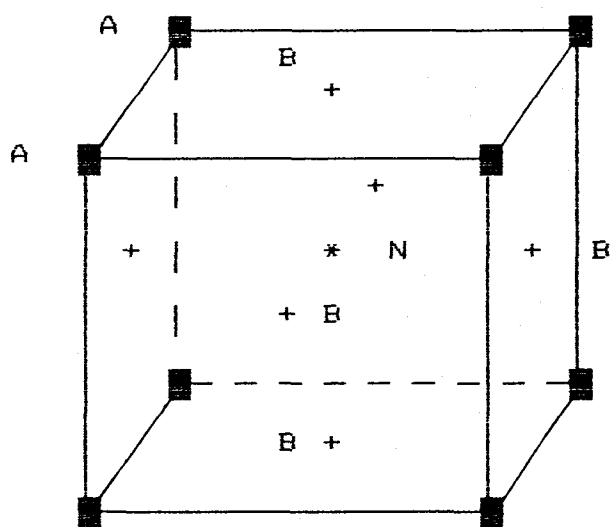


Figure V.15
Structure pérovskite CFC GAMMA'

Le facteur de structure est donné par:

$$F_{hkl} = f_A + f_B (e^{j\pi(h+k)} + e^{j\pi(h+1)} + e^{j\pi(k+1)}) + f_N e^{j\pi(h+k+1)}$$

donc $F_{100} = f_{A100} - f_{B100} - f_{N100}$ et

$$F_{110} = f_{A110} - f_{B110} + f_{N110}.$$

Si la solution Fe_3PdN est complètement ordonnée, en sites notés A sur la figure V.15 se trouvent les atomes de palladium et sur ceux notés B sont distribués les atomes de fer. D'où les valeurs des facteurs de structure suivant les plans $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sont respectivement 12.99 et 21.72 et le rapport $(F_{100}/F_{110})^2$ est égal à 0.355. Si la solution est désordonnée, $f_A=f_B$, simultanément F_{100} et F_{110} sont égaux à $-f_{N100}$ et $-f_{N110}$ d'où un $(F_{100}/F_{110})^2$ de 1.418.

Le rapport des intensités I_{100}/I_{110} , identique au rapport des aires Mössbauer A_{100}/A_{110} , est obtenu en diffraction des rayons X.

On trouve ainsi :

$$I_{100}/I_{110} = (F_{100}/F_{110})^2 * (m_{100}/m_{110}) * (FPL)_{100}/(FPL)_{110}$$

où m vaut 12 et 6, respectivement, pour les plans 110 et 100 et FPL est le facteur de polarisation. Le rapport des intensités calculé est alors de 0.384 pour la solution ordonnée et de 1.535 quand elle est aléatoire. Ce 0.384 est peu différent du rapport 0.52 mesuré. Donc en diffraction des rayons X on a aussi démontré que les palladiums sont en sommet de cube pour Fe_3PdNY' . Avec le spécimen $Fe_{3.4}Pd_{0.6}NY'$ le rapport des aires mesurées est alors de 0.554, soit une légère augmentation par rapport à Fe_3PdNY' , liée sûrement au fait qu'il y a plusieurs distributions possibles pour mettre les impuretés substitutionnelles sur 60% des sites aux sommets des cubes. Les fers en sommet de la maille cfc sont de toutes façons les premiers à être substitués par des atomes de palladium.

V.2.c.) Conclusion.

Nous avons démontré par spectrométrie Mössbauer et diffraction des rayons X que les fers en sites OY' sont les premiers à être remplacés par du palladium jusqu'à disparition de ce site pour des teneurs supérieures à 25% at dans $Fe-Pd$.

Pour Fe_4N deux sites de type II ont été observés précédemment [5], l'un où ϕ , angle entre H et l'axe de gradient de champ électrique, est nul $II^{\gamma''}$ et l'autre dont $\phi = \pi/2$, $II^{\gamma'}$. La présence de palladium entraînerait la rotation des spins de certains atomes de fer sous l'influence de leurs premiers et deuxièmes voisins substitutionnels, d'où la présence d'un troisième environnement de type II caractérisé par un angle ϕ égal à $\pi/4$. Il est

nécessaire pour confirmer cette dernière hypothèse de caractériser du point de vue magnétique, nos échantillons par diffraction des neutrons.

V.3. Fe-Sn-N GAMMA'.

V.3.a.) Préparation des échantillons Fe-Sn-N.

La préparation des échantillons $Fe_{1-x}Sn_x$ diffère des deux premières déjà énumérées, en effet nous les avons effectuées par fusion de fer et d'étain massifs, dans un four à induction, puis homogénéisation sous argon vers $1000^{\circ}C$. Par laminage, nous avons réalisé des feuillards de 10 à $20 \mu m$ d'épaisseur, à partir de lingots. Ils sont nitrurés dans un four horizontal sous une atmosphère NH_3-H_2 pour former les alliages Fe-Sn-N gamma'. Les conditions de nitruration sont présentées tableau V.5.

Tableau V.5
Préparation des phases gamma' Fe-Sn-N
pour différentes teneurs en étain.

% en Sn dans Fe-Sn	H_2/NH_3	Température en $^{\circ}C$	paramètre a en A
0	3.6 ± 0.2	650	3.795
4.45	3.6 ± 0.1	650	3.806
11	23 ± 2	810	3.813
11	12 ± 1	705	3.824
25	29 ± 2	866	3.844

V.3.b.) Spectres Mössbauer.

La figure V.16 récapitulatrice des divers spectres obtenus à $20^{\circ}C$, en gamme 8mm/s, montre de façon évidente un état ferromagnétique-paramagnétique variant avec la teneur en étain. Pour des teneurs inférieures à 4.45 %at le spectre Mössbauer est déconvolué en sextuplets alors que

Figure V.16

Spectres Mössbauer à 20°C de $\gamma(\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x)_4\text{N}$ en gamme 8mm/s

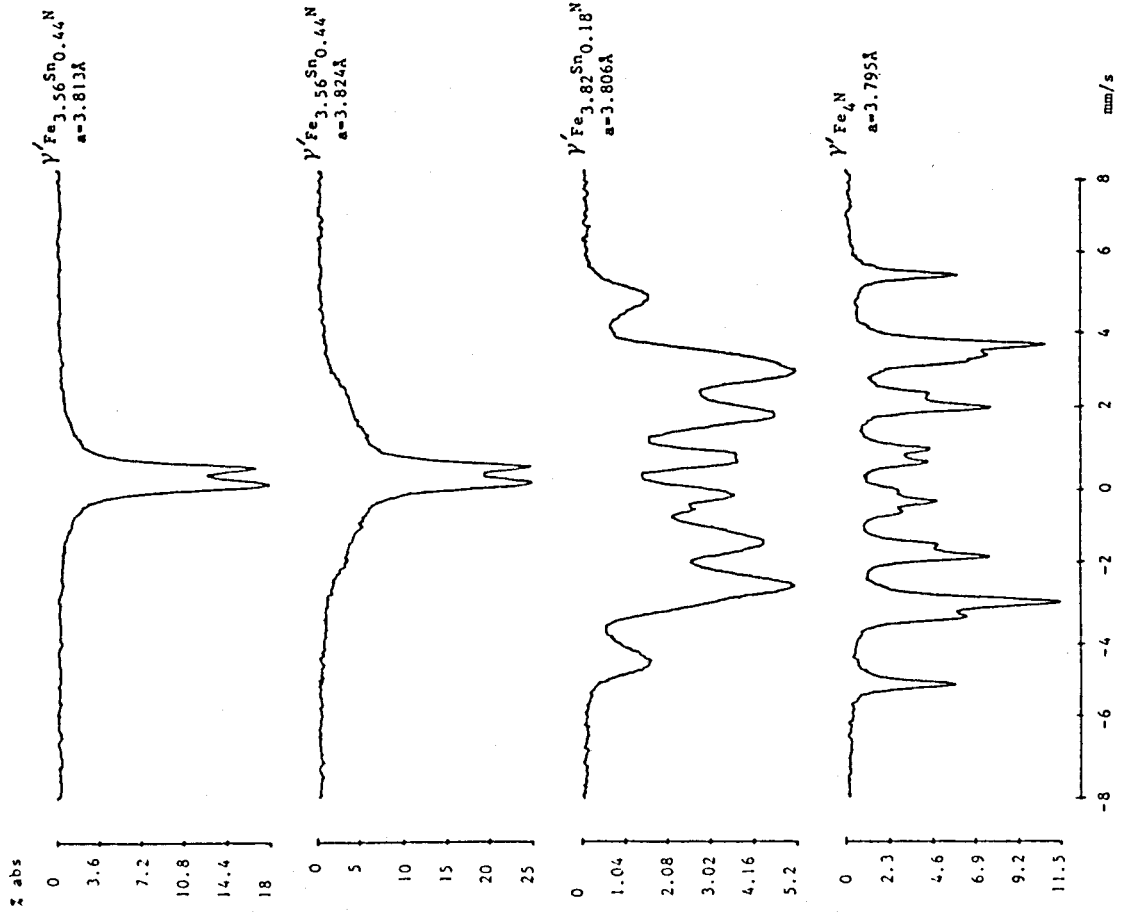
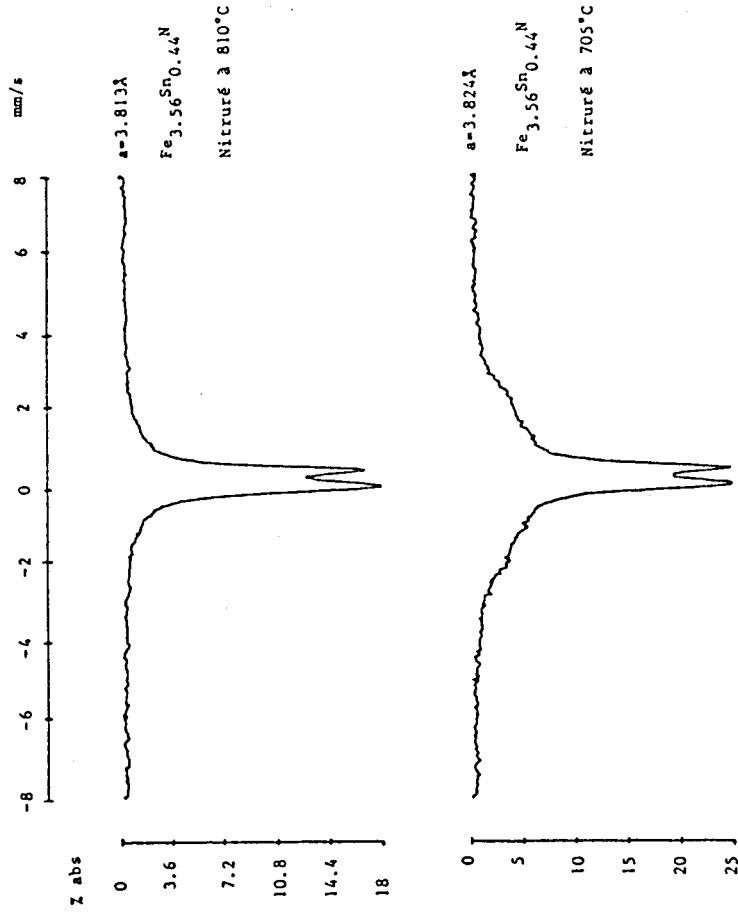


Figure V.17

Spectres Mössbauer à 20°C de $\text{Fe}_{3.56}\text{Sn}_{0.44}\text{N}$ en gamme 8mm/s



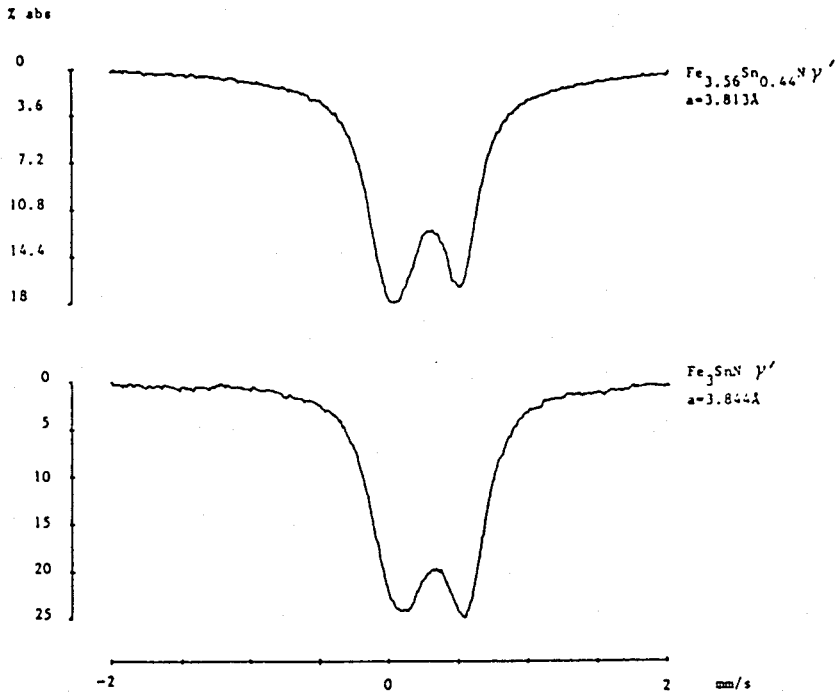
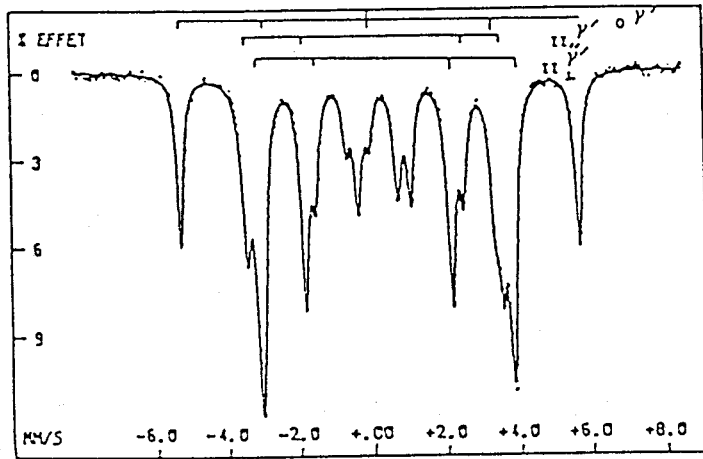


Figure V.18

Spectres Mössbauer à 20°C de $(Fe_{1-x}Sn_x)_4N$ en gamme 2mm/s



SITE No	M K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 γ'	342.4 ± 0.1	0.002 ± 0.002	0.238 ± 0.002	0.24 ± 0.01	25.5 ± 0.1
II γ''	218.2 ± 0.1	-0.227 ± 0.001	0.308 ± 0.001	0.30 ± 0.01	27.9 ± 0.1
II γ'	216 ± 0.1	0.104 ± 0.001	0.312 ± 0.001	0.28 ± 0.01	46.6 ± 0.1

Figure V.19

Spectre Mössbauer à 20°C de $\gamma'Fe_4N$

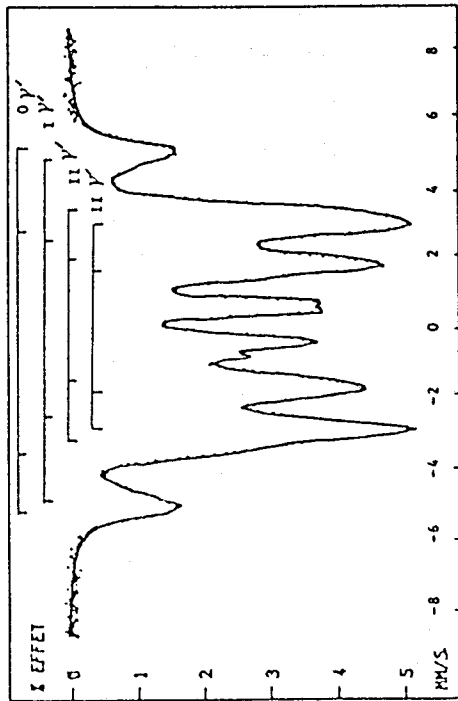
pour des teneurs supérieures à 11 % at nous n'utilisons que des singulets ou doublets pour le calculer. La figure V.17, correspondant à des échantillons de teneur 11% at en étain, nitrurés dans des conditions différentes, montre que l'échantillon devient paramagnétique s'il n'est pas saturé en azote. Les deux spectres de la figure V.18 ont été effectués à 20°C, en gamme 2mm/s.

L'étude plus approfondie des spectres de Fe_4N et $Fe_{3.02}Sn_{0.10}N$ (figures V.19 et V.20) révèle une diminution du champ hyperfin de $0\gamma'$, relatif à la présence d'étain, ainsi qu'une quantité décroissante de cet environnement. Nous avons aussi des fers $I\gamma'$ liés à une sous stoechiométrie. Les champs des fers de type II eux aussi sont plus faibles en présence d'étain. L'augmentation de la teneur en étain s'accompagne d'une diminution de tous les champs hyperfins et d'un abaissement de la température de Curie puisque à 20°C les spectres Mössbauer qui étaient ferromagnétiques deviennent paramagnétiques en présence d'étain. La faible teneur en fers 0 indique que les atomes d'étain se mettent préférentiellement en sommet de cube de la structure cfc.

La forme du spectre de γ' $Fe_{3.02}Sn_{0.10}N$ est nettement moins explicite que pour Fe_4N , $(Fe_{1-x}Pt_x)_4N$ et $Fe_3PdN\gamma'$, la largeur des pics est, en général, voisine de 0.5 mm/s. Une interprétation plus détaillée de la structure magnétique ne nous est pas apparue clairement et des spectres avec l'étain comme atome résonnant devront compléter cette étude.

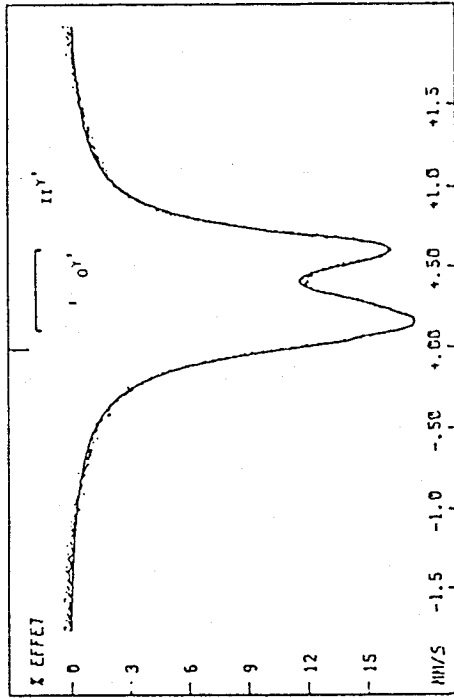
Le dépouillement du spectre paramagnétique, correspondant à l'échantillon obtenu à 810°C contenant 11% en étain, figure V.21, s'effectue à partir de deux sites. Le site 0 caractérisé par un effet quadrupolaire nul correspond à un environnement cubique des atomes résonnants. Il est logique de l'interpréter comme les sommets du cube de la maille de type pérovskite. Le deuxième site baptisé II, au contraire, donne naissance à deux pics correspondant à un effet quadrupolaire EQ_2 de 0.48mm/s. Cette valeur très proche de celle qui est observée pour l'environnement $II\gamma'$ de $Fe_4N\gamma'$ au dessus du point de Curie montre que l'environnement II correspond bien aux atomes de fer situés au centre des faces du cube.

La différence de déplacement isomérique IS_2-IS_0 , proche de 0.1mm/s, est tout à fait comparable à son



SITE No	H KOe	E0 MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 γ'	307 ± 1	0.179 ± 0.005	0.065 ± 0.005	0.45 ± 0.01	11 ± 1
I γ'	290 ± 1	-0.016 ± 0.005	0.243 ± 0.005	0.55 ± 0.01	12 ± 1
II γ'	196 ± 1	-0.077 ± 0.005	0.426 ± 0.005	0.45 ± 0.01	30 ± 1
III γ'	175 ± 1	0.069 ± 0.005	0.264 ± 0.005	0.52 ± 0.01	47 ± 1

Figure V.20
Spectre Mössbauer à 20°C de Fe_{0.82}Sn_{0.18}γ'



SITE No	H KOe	E0 MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
0 γ'			0.28 ± 0.02	0.25 ± 0.03	12 ± 2
II γ'		0.48 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.33 ± 0.03	88 ± 2

Figure V.21

Spectre Mössbauer à 20°C de Fe_{0.56}Sn_{0.44}N nitrué à 810°C, a=3.813Å, en gamme 8mm/s.

homologue dans $Fe_4N\gamma'$ et peut s'interpréter à partir d'un transfert d'électrons de l'azote vers la couche 3d du fer.

Dans une distribution ordonnée des atomes d'étain placés uniquement sur les sites 0, les densités d'environnement 0 et II seraient proportionnelles à 0.25-0.11 et 0.75, c'est à dire dans un rapport de 0.187. La valeur expérimentale, 0.12/0.88, est très proche, 0.137, et montre que c'est bien ce type de distribution qui est observée. On peut d'ailleurs penser que la valeur expérimentale trop faible n'est qu'un artéfact très classique dans les dépouillements de spectres: les pics les plus importants sont plus larges que les pics minoritaires. Si l'on se contente du rapport des amplitudes des pics on obtient, 5.2/48, 0.186.

V.4.) CONCLUSION.

Nous avons vu que pour les éléments platine et palladium, les fers $0\gamma'$ sont les premiers à être remplacés par les impuretés substitutionnelles, ce qui semble aussi le cas en présence d'étain.

La présence de platine dans l'alliage γ' entraîne une rotation des spins, pour une teneur x en supérieure à 0.1 dans $Fe_{1-x}Pt_x$. Pour ces échantillons nous n'avons trouvé qu'un environnement de type II dont l'effet quadrupolaire apparent est nul. Les spins des atomes de fer seraient donc tous parallèles aux axes $\langle 111 \rangle$. Il faut rappeler que pour Fe_4N il y a deux sites de type II, un caractéristique des fers dont les spins sont parallèles à l'axe c du réseau cubique, II", et l'autre correspondant aux fers de spins orthogonaux à c .

La structure magnétique de l'alliage γ' contenant du palladium n'est pas plus simple que celle observée en présence de platine puisqu'il semble il y ait trois sites de types II caractérisés par des angles égaux à 0, $\pi/2$ et $\pi/4$ entre le champ et le Gradient de Champ Electrique.

Une confirmation de ces hypothèses en présence de platine ou de palladium devra être obtenue par une étude en diffraction des neutrons.



V.5.) BIBLIOGRAPHIE.

- [1] P. ROCHEGUDE, J. FOCT
Annales de chimie, Fr., 8, pp 533-540
(1983).
- [2] G. W. WIENER et J.A. BERGER
Journal of metals, Fev 1955 Transaction
Aime.
- [3] H.H. STADELMAIER and A.C. FRAKER
Transaction of the Metallurgical Society of
Aime, vol 218, p571, (1960).
- [4] J. HESSE, G. NÖLLE, H. KÖRNER
Solid State Communications, Vol 46, n°9,
p721 (1983).
- [5] J. FOCT
Journal de Physique, Colloque C6, n°12,
Tome 35, (1974).
- [6] K.H. JACK
Proc. Roy. Soc., A, volume 195, p34 (1947).
- [7] J. FOCT, P. ROCHEGUDE et C. CORDIER-ROBERT
à paraître
- [8] O. KUBASCHEWSKI
"Iron Binary Phase Diagrams"
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf (1982).

CONCLUSION

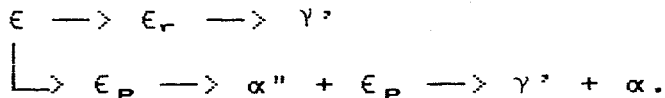
CONCLUSION

La distribution des interstitiels et substitutionnels dans les solutions solides interstitielles Fe-X-N trempées est métastable. Un traitement de revenu donne lieu à des redistributions des atomes d'azote précédant la formation de nouvelles phases.

Nous avons étudié ces évolutions par spectrométrie Mössbauer. Une confirmation des observations ainsi obtenues est effectuée par diffraction des Rayons X et Microscopie Electronique en Transmission.

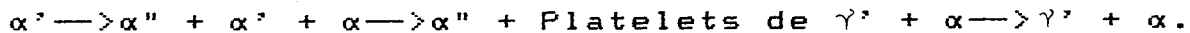
Il résulte de ce travail que:

- La transformation de la phase $\epsilon\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y\text{N}_x$ (pour $x < 0.25$, y compris entre 0 et 0.1, $(X=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})$) n'est pas modifiée de façon sensible par rapport à ϵFeN_x ($x < 0.25$). Cette transformation peut se résumer comme suit:



Néanmoins le cobalt favorise l'observation de $\epsilon \longrightarrow \epsilon_r + \epsilon_p$, le nickel rend plus net celle de $\epsilon_r \longrightarrow \gamma'$ et $\alpha'' + \epsilon_p \longrightarrow \gamma' + \alpha$ alors que c'est en présence de manganèse que le stade α'' est le mieux observé.

- Les martensites α' Fe-Co-N, Fe-Pt-N et Fe-N se transforment suivant la cinétique ci-dessous:



(Les deux derniers stades n'étant observés que pour des températures de revenu suffisantes ($\geq 120^\circ\text{C}$). La présence de platine accélère les cinétiques de vieillissement. L'évolution du champ hyperfin de α laisse supposer que les platelets de γ' se forment au sein de la matrice α' .

- Dans les phases $\gamma'(\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y)_4\text{N}$, ($X=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Sn}$), les X se placent préférentiellement aux sommets de cubes et l'azote en sites octaédriques. Alors que dans $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ l'angle entre l'axe d'aimantation facile et le gradient de champ électrique des atomes en centre de face est soit 0 soit $\pi/2$, une troisième possibilité, $\pi/4$, apparaît en présence de palladium. Le platine lui impose une direction unique, suivant $\langle 111 \rangle$, des spins de ces atomes.

- Le modèle thermodynamique de l'atome central a été appliqué aux alliages $\gamma\text{Fe}_{1-\gamma}\text{Ni}_\gamma\text{N}_x$ (γ compris entre 0 et 0.5) saturés en azote. Le nickel stabilise la phase γ et la solubilité de l'azote décroît avec la teneur en nickel. La température de Debye des fers 0 θ_{D0}^γ et celle des fers I θ_{D1}^γ sont respectivement de 450K et 345K.

Les hypothèses émises dans ce travail sur l'organisation magnétique des nitrures $\gamma'\text{Fe-X-N}$ où $X=\text{Pt},\text{Pd}$ doivent être confirmées par diffraction des neutrons.

Des martensites α' Fe-Ni-N et Fe-Mn-N avec 4% atomiques de substitutionnels peuvent être obtenues à partir de la trempe de la phase γ moins saturée en azote que dans ce travail. Il serait intéressant d'en étudier le vieillissement et de compléter les études de revenu de martensite par des observations de Microscopie Electronique en Transmission.

Grâce aux renseignements fondamentaux sur les solutions solides, Fe-X-N, et à leurs évolutions avec le temps et la température une meilleure compréhension des modifications des propriétés mécaniques et de corrosion des alliages industriels à l'azote est atteinte.

Néanmoins les aciers à l'azote contenant plus de trois constituants, il sera donc intéressant de poursuivre cette étude avec les aciers fabriqués en aciérie.

ANNEXE A

METHODES EXPERIMENTALES

A.1.) SPECTROMETRIE MÖSSBAUER.

Nous ne faisons ici que de brefs rappels sur cette technique; pour avoir des renseignements plus détaillés il suffit de lire les articles références [1 à 12].

Un rayon γ émis par une source radioactive de Co^{57} dans une matrice de Rhodium n'est absorbé de façon résonnante par un système identique à un état fondamental que s'il n'y a pas recul du noyau à l'absorption ou à l'émission.

L'énergie E d'un photon quittant le noyau est:
 $E = E_0 - E_R$ à l'émission et $E' = E_0 + E_R$ à l'absorption où E_0 est l'énergie du photon initial et E_R l'énergie de recul.

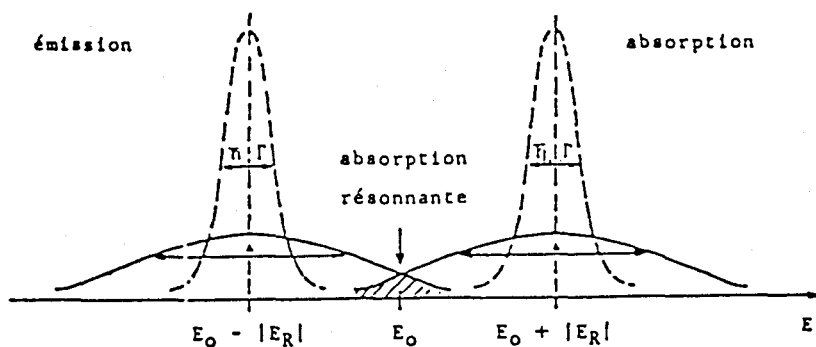


Figure A.1

Raies d'émission et d'absorption

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

La représentation de l'intensité des photons incidents en fonction de leur énergie est donnée figure A.1. L'absorption résonnante n'existe que s'il y a recouvrement des pics d'émission et d'absorption. Ceci est possible grâce à l'agitation thermique des atomes par chauffage d'une part et en modulant l'énergie des photons de $\Delta E = E_0 v/c$ (c'est l'effet Doppler), où v est la vitesse de déplacement de la source et c la célérité de la lumière, d'autre part.

A.1.a.) L'effet Mössbauer.

Dans le fer la transition entre le niveau excité de spin nucléaire $3/2$ au niveau fondamental $1/2$ s'accompagne pour une fraction f d'atomes de l'émission d'un photon γ , d'énergie $E_0=14.4$ KeV qui représente la différence d'énergie entre ces deux niveaux.

L'origine de ce phénomène est liée au fait que dans un solide, le noyau émetteur ou absorbant est lié au réseau cristallin, ce qui entraîne une répartition sur l'ensemble du cristal de l'énergie de recul E_R , la rendant suffisamment faible pour être compensée par effet Doppler. Le solide se comporte vis à vis du photon comme un mur qui reçoit une balle.

Si l'énergie de recul est plus faible que celle nécessitée pour faire gagner un photon 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 pour gagner un photon. Les pics d'absorption et d'émission seront donc superposés pour la fraction d'atomes f .

A.1.b.) Facteur Lamb Mössbauer et température de Debye.

A.1.b.1.) La fraction f .

f , nommé "facteur Lamb Mössbauer" représente la probabilité pour qu'un atome engagé dans un solide puisse subir une transition nucléaire sans qu'il y ait recul du noyau ou dissipation d'énergie en vibrations. Il est relié au déplacement quadratique moyen $\langle x^2 \rangle$, des atomes, au cours de leurs vibrations, dans la direction du vecteur d'onde k comme suit:

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

$\langle x^2 \rangle$ étant fonction de T/θ_D où θ_D est la température de Debye. Donc θ_D et T varient dans le même sens. L'étude de f peut donner de nombreux renseignements sur les propriétés dynamiques du réseau.

A.1.b.1.1.) Calcul de f pour un solide d'Einstein.

Une seule fréquence participe alors au mouvement des atomes. L'équipartition de l'énergie s'écrit [9]:

$$1/2 M \langle v^2 \rangle = 1/2 (n+1/2) h \Omega_e$$

où Ω_E est la fréquence angulaire d'Einstein du solide, v la vitesse de vibration et n la quantité d'énergie. On en déduit f :

$$f = \exp \left[-2(n+1) \frac{E_R}{h \Omega_D} \right] \approx 1 - \frac{E_R}{h \Omega_D} (2n+1).$$

A.1.b.1.2.) Calcul de f pour un solide de Debye.

Ce modèle est plus réaliste que le précédent. On considère un modèle où les N atomes sont équivalents à $3N$ oscillateurs. Si l'on exprime x^2 alors en fonction de Ω_D on obtient f :

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

Pour les basses températures $T \ll \theta_D$:

$$f_{BT} \rightarrow \exp \left\{ \frac{-3E_R}{2k_B \theta_D} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right] \right\}, \text{ donc } f \text{ vaut } 0.91$$

au zéro absolu pour la transition à 14.4Kev.

Pour les hautes températures: $f_{HT} \approx \exp \left(\frac{-6E_R}{k_B \theta_D} \frac{T}{\theta_D} \right).$

La figure A.2 donne la variation de $\text{Log } f$ en fonction de T .

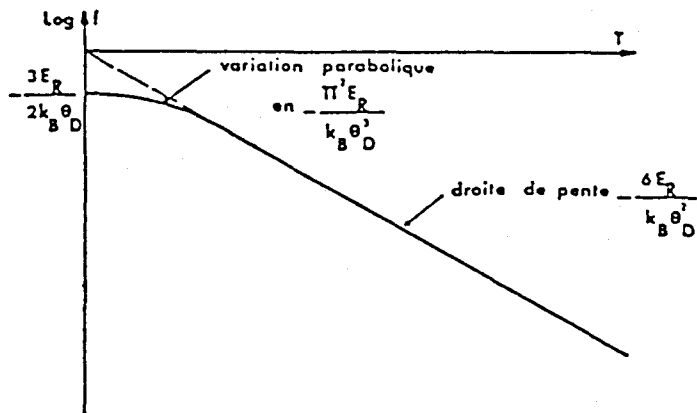


Figure A.2 - Variation du coefficient de Lamb-Mössbauer en fonction de la température pour un solide de Debye [9] .

A.1.b.1.3.) Détermination expérimentale de f.

C'est un problème difficile car il s'agit de mesurer une intensité de radiation avec beaucoup de précision.

L'aire du site Mössbauer peut être calculée:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(\omega) - I(\nu)}{I(\omega)} = \frac{\pi}{2} \frac{c}{2E_0} f_s f_a t \left[1 - \frac{t}{4} + \frac{3t^2}{48} - \frac{15t^3}{1152} + \dots \right]$$

où $t = dn\beta f_a \sigma_0$; f_s et f_a étant les facteurs de la source et de l'absorbant, I les intensités mesurées, n la densité numérique d'atomes absorbants, d l'épaisseur de l'échantillon et σ_0 la section efficace maximale.

Si la source et l'absorbant sont identiques ^{57}Fe et à même température $f_s = f_a = f$. Dans un matériau polyphasé $A_I = F(f_{aI}, n_I)$ et $A_{II} = F(f_{aII}, n_{II})$ si I et II sont deux phases différentes. On a alors $A_I(0)/A_{II}(0) = (n_I/n_{II}) \cdot (f_{aI}/f_{aII})$. A partir des aires on peut donc déterminer f_{aI}/f_{aII} si l'on connaît les densités numériques d'atomes.

A.1.b.2.) La température de Debye.

La détermination de cette température peut être obtenue soit à partir des facteurs Lamb Mössbauer, f , soit à partir des déplacements isomériques. En effet ces deux grandeurs sont liées à $\langle x^2 \rangle$ et s'expriment l'une en fonction de l'autre équation (1) (tableau A.1).

$$IS = IS(0) + 1/2 \langle v_{s.e.}^2 \rangle / c - 1/2 \langle v_a^2 \rangle / c$$

où $v_{s.e.}$ et v_a sont les vitesses de vibration des atomes résonnants respectivement dans le standard et l'échantillon. Le calcul de $\langle v^2 \rangle$ est lié aux propriétés dynamiques du solide et l'on obtient:

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

Soit $\Delta S_a(T) = IS(T) - (IS(0) + 1/2 \langle v_{s.e.}^2 \rangle / c) = IS(T) - A$ où $IS(T) = A - 1/2 \langle v^2 \rangle / c$ et la variation de $\Delta S_a(T)$ est donnée figure A.3.

$$f_i(T) = \exp \left[-\frac{3E_{ii}}{2k\theta_i} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_i} \right)^2 \int_0^{\frac{y}{\theta_i}} \frac{y' dy'}{e^{y'^2} - 1} \right) \right]$$

Tableau A.1

Facteurs Lamb-Hörsbauer à 77, 163 et 293 K pour différentes températures de Debye et les rapports $f_i(77K)/f_i(163K)$ et $f_i(77K)/f_i(293K)$ correspondants.

θ_i (K)	$f_i(77K)$	$f_i(163K)$	$f_i(293K)$	$\frac{f_i(77K)}{f_i(163K)}$	$\frac{f_i(77K)}{f_i(293K)}$
250	0.805	0.680	0.515	1.32	1.526
300	0.849	0.76	0.628	1.12	1.352
350	0.878	0.813	0.708	1.08	1.239
400	0.898	0.849	0.760	1.06	1.172
450	0.912	0.875	0.808	1.042	1.129
500	0.923	0.894	0.849	1.032	1.1
550	0.931	0.908	0.883	1.025	1.078
600	0.938	0.919	0.882	1.02	1.003
650	0.943	0.928	0.897	1.010	1.051

$$c_{i,vib}(T) = 9k \left(\frac{T}{\theta_i} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_i}{T}} \frac{-e^{-y} y^4}{(e^y - 1)^2} dy$$

$$g_{i,vib}(T) = \int_0^T C_{i,vib}(y) dy - T \int_0^{\frac{\theta_i}{T}} \frac{C_{i,vib}(y)}{y} dy$$

Tableau A.2

Contributions vibratoires locales des enthalpies libres à 450 et 1000K pour des températures de Debye θ_i allant de 200 à 600K.

θ_i (K)	$g_{i,vib}(450K) (kT)^{-1}$	$g_{i,vib}(1000K) (kT)^{-1}$
200	-4.02	-0.02
300	-3.02	-4.91
400	-2.37	-4.10
420*	-2.2	-4
500	-1.92	-3.0
600	-1.59	-2.10

* à 420K cela correspond à Fe.

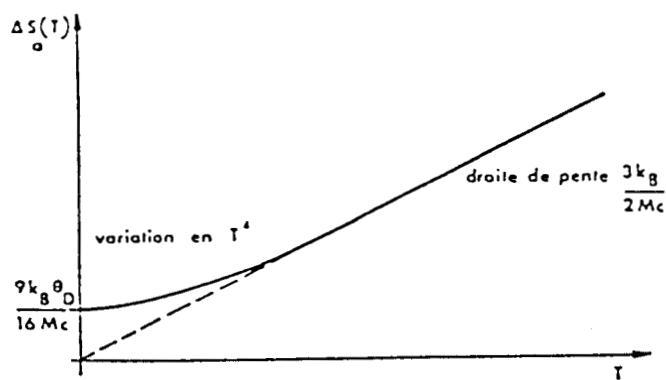


Figure A.3 - Evolution de l'effet Mössbauer du second ordre avec la température de Debye [9].

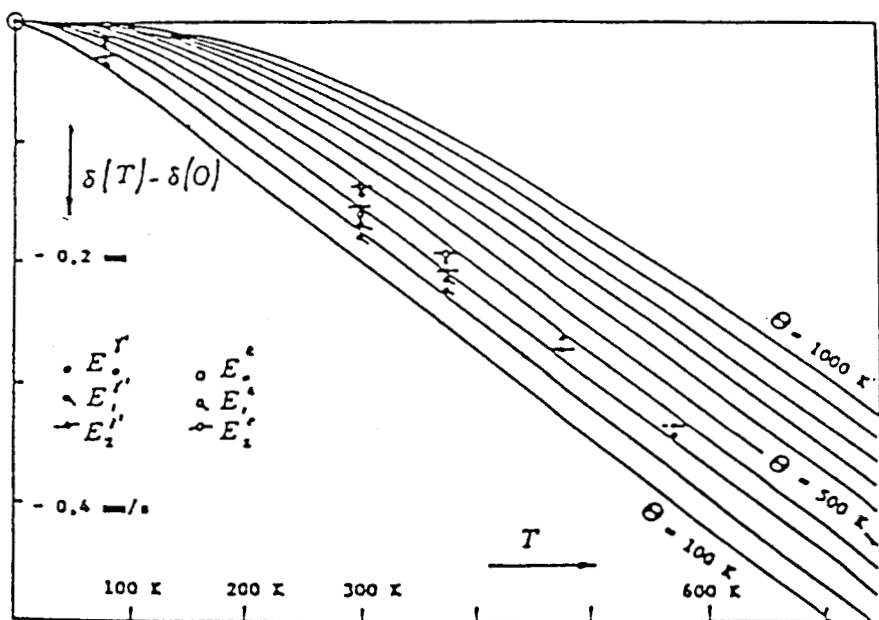


Figure A.4

$\delta(T) - \delta(0)$ calculé en fonction de la température T pour différentes températures de Debye (de 100 à 1000K). Valeurs expérimentales correspondant aux environnements E_0^r, E_1^r, E_2^r et E_0^t, E_1^t, E_2^t .

$$\text{Alors } IS(T) - IS(0) = \frac{9k_B \theta_D}{2mc} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u^3 du}{e^u - 1}$$

La figure A.4 montre la variation de $IS(T) - IS(0)$ en fonction de T pour différentes températures de Debye.

On peut aussi déterminer θ_D à partir de la contribution vibratoire locale de l'enthalpie libre à diverses températures en fonction de θ_D (tableau A.2).

A.1.c.) Les interactions noyau-environnement.

A.1.c.1.) Interaction de type électrique.

Les interactions électrostatiques se traduisent par le déplacement isomérique IS qui correspond à un effet de taille (le noyau n'est pas ponctuel) et un effet quadrupolaire EQ relié à la non sphéricité du nuage électronique qui l'entoure.

$$IS = 2\pi/5 Z e^2 (R_{ex}^2 - R_f^2) (|Y_{00}^e|^2 - |Y_{20}^e|^2)$$

(Z: numéro atomique; e:charge de l'électron; R_{ex} et R_f : respectivement les rayons du noyau dans les états excités et fondamentaux; $|Y_{00}^e|^2$ et $|Y_{20}^e|^2$ les densités d'électrons au noyau pour l'absorbteur et la source).

L'effet quadrupolaire EQ lève partiellement la dégénérescence des niveaux excités (figure A.5):

$$EQ = 2\epsilon = 1/2 e^2 q Q (1 + \eta/3)^{1/2}$$

(Q: moment quadrupolaire nucléaire; si V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} sont les valeurs propres du tenseur du gradient de champ électrique et si $|V_{xx}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$ on pose $q=V_{zz}/e$ et $\eta=(V_{xx}-V_{yy})/V_{zz}$ $0 \leq \eta \leq 1$).

La figure A.5 résume ces deux interactions électroniques.

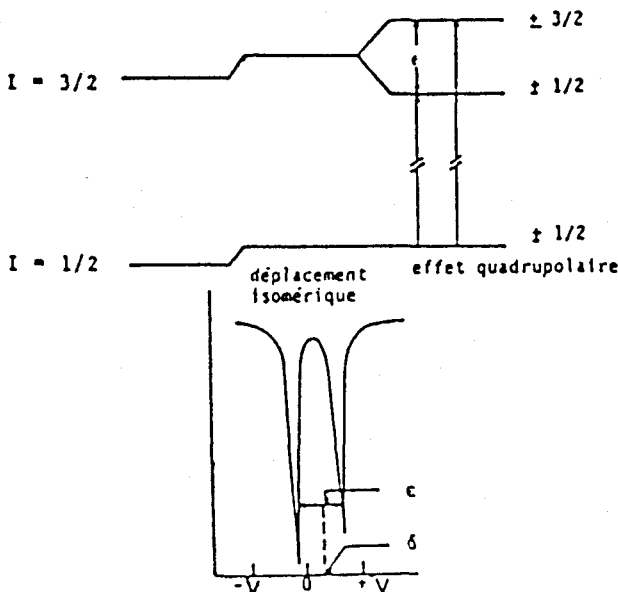


Figure A.5
Effet quadrupolaire

A.1.c.2.) Interactions magnétiques.

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

$$\mu = \beta_N g I$$

(I: spin nucléaire; β_N : magnéton nucléaire; m_p : masse du proton; g: rapport gyromagnétique). Ce moment magnétique placé dans un champ magnétique H entraîne une interaction magnétique qui lève la dégénérescence en scindant chaque état de spin I en $2I+1$ niveaux différents équidistants séparés par une énergie égale à $\Delta E_m = g \mu_N H$ pour le fer, les règles de sélection impliquent l'apparition de six transitions donc six pics observés en spectrométrie Mössbauer (figure A.6).

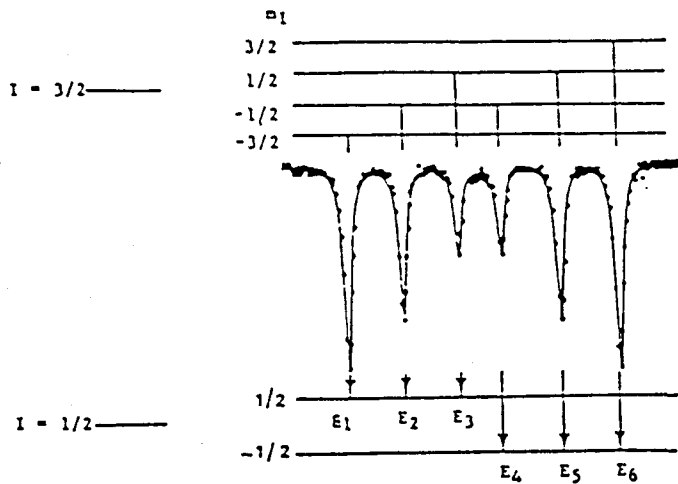


Figure A.6

Levée de dégénérescence par le champ magnétique interne

A.1.d.) Paramètres mesurés en Spectrométrie Mössbauer.

Les quantités mesurables par cette technique sont:

- Le champ hyperfin ou champ magnétique interne

H qui illustre l'écart des vitesses en mm/s séparant deux pics extrêmes du même environnement:

$$H = 31.13(v_6 - v_1).$$

- L'effet de taille ou déplacement isomérique IS exprimé en mm/s suivant la relation:

$$IS = (v_1 + v_2 + v_3 + v_6) / 4.$$

- L'effet de forme ou effet quadrupolaire:

$$EQ = 1/2(v_6 + v_1 - v_3 - v_2).$$

- Les aires relatives des pics 1 ou 6 de chaque environnement permettent de déterminer le pourcentage d'azote dans l'échantillon Fe-X-N.

- La largeur des pics d'absorption est reliée à la durée de vie nucléaire T par la relation d'Eisenberg $\Gamma = h/T$. De nombreux effets expérimentaux tels que l'épaisseur font varier cette largeur et ce n'est que quand elle est suffisamment proche de la largeur théorique, 0.27 mm/s, que la détermination du site est simple.

A.1.e.) Dispositif expérimental.

Il est schématisé figure A.7 et son fonctionnement est le suivant:

-Un chariot commandé par un générateur de fonction, qui impose une fonction $v(t)$ de forme triangulaire amplifiée dans l'unité de commande de puissance, impose à la source qui est solidaire un mouvement vibratoire à accélération constante.

-Les photons sont détectés par un compteur à scintillation NAI. Après amplification un analyseur monocanal sélectionne les impulsions correspondant au pic d'émission "Mössbauer", 14.4 KeV, et fournit les signaux de comptage. Ces impulsions sont envoyées sur un analyseur multicanaux sur lequel on pourra voir le spectre brut en 1024 canaux de comptage, de vitesse allant de $-v$ à $+v$ en passant par $+v$. Un cryostat type SMS à double enveloppe fonctionnant à gaz perdu, équipé de deux fenêtres transparentes aux rayons γ , permettra d'effectuer des spectres à des températures inférieures à l'ambiante.

-Le traitement numérique sera effectué par un minicalculateur "victor" pour le calcul du centre du

spectre et le repli et d'un micro-ordinateur "apple" pour l'étalonnage en vitesse. La simulation des spectres sera effectuée au centre de calcul (CITI) en utilisant un système de contrainte des paramètres (Le Caer [10]). La forme des pics sera la plupart du temps Lorentzienne mais il sera toutefois nécessaire d'utiliser parfois des gaussiennes pour certains spectres.

-Les échantillons utilisés en spectrométrie Mössbauer auront une épaisseur de 8 à 20 μm pour être suffisamment transparents au rayonnement γ .

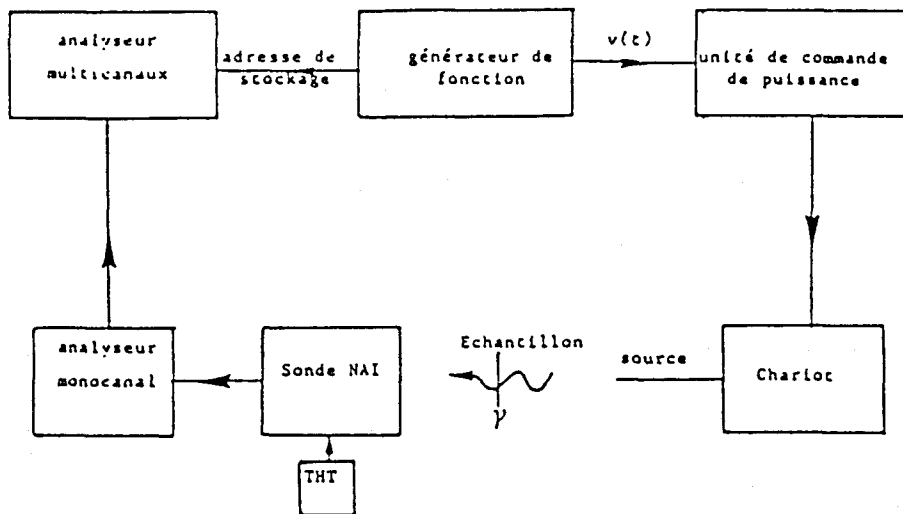


Figure A.7.

Schéma de l'installation Mössbauer

A.1.f.) Spectrométrie Mössbauer en réflexion.

En transmission on ne peut étudier que des échantillons minces.

Le principe de la spectrométrie Mössbauer en réflexion est simple : Le noyau qui absorbe sans recul un rayonnement γ passe dans un état excité puis retourne à son état fondamental en émettant un rayonnement γ qui peut être partiellement soumis à une conversion interne. Ce rayonnement diffusé peut être détecté, suivant le schéma représenté figure A.8.

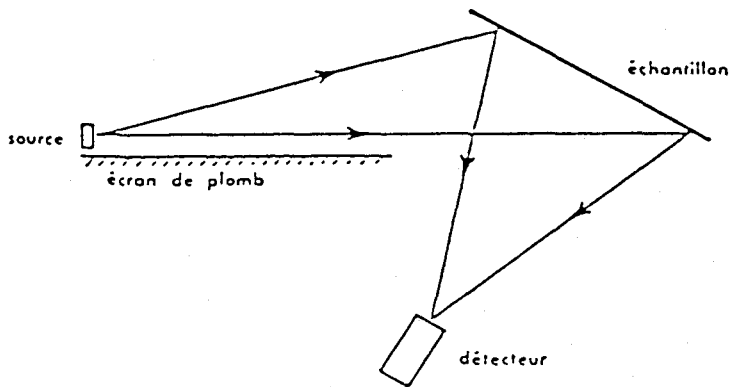


Figure A.8 - Effet Mössbauer par diffusion en retour [9] .

A.1.f.1.) Rayonnements détectés.

La méthode la plus directe pour obtenir l'effet Mössbauer en retour est de détecter les radiations à 14.4Kev réémises (γ). Cette méthode n'est efficace qu'à 10% à cause de la large conversion interne des radiations à 14.4Kev (figure A.9).

Les autres radiations peuvent aller jusqu'à un effet de résonance de 130%.

- Il est possible de détecter les rayons X convertis à 6.3Kev. La fluorescence X à partir de précurseurs à 122 Kev dans la source constitue la plus grande partie de ce qui est compté en retour. L'efficacité de la détection en réflexion, utilisant les rayons X convertis, est trois fois plus importante que celle des rayons γ à 14.4Kev, mais le bruit de fond est aussi plus important. Ces deux méthodes sont donc finalement à peu près comparables. Le filtrage et l'utilisation d'un compteur proportionnel, rempli d'argon, de 10 cm de diamètre permet cependant une efficacité de 65% et une bonne résolution pour les rayons X à 6.3Kev.

- On peut aussi utiliser les électrons de conversion. Cette méthode s'applique à des épaisseurs très faibles, entre 50 et 3000 Å, et nécessite que l'absorbeur soit juste devant le détecteur: en effet le taux de pénétration pour le retour utilisant les électrons est inférieur à 3000 Å et la limite de détection pour le fer est de 50 Å.

La première limite d'efficacité est le résultat de l'atténuation de la conversion des électrons internes (7.3 KeV) et Auger (5.6 KeV) l'accompagnant dans l'échantillon. Elle peut être augmentée en changeant la géométrie de 90° pour la radiation incidente pour obtenir une incidence parallèle à l'échantillon.

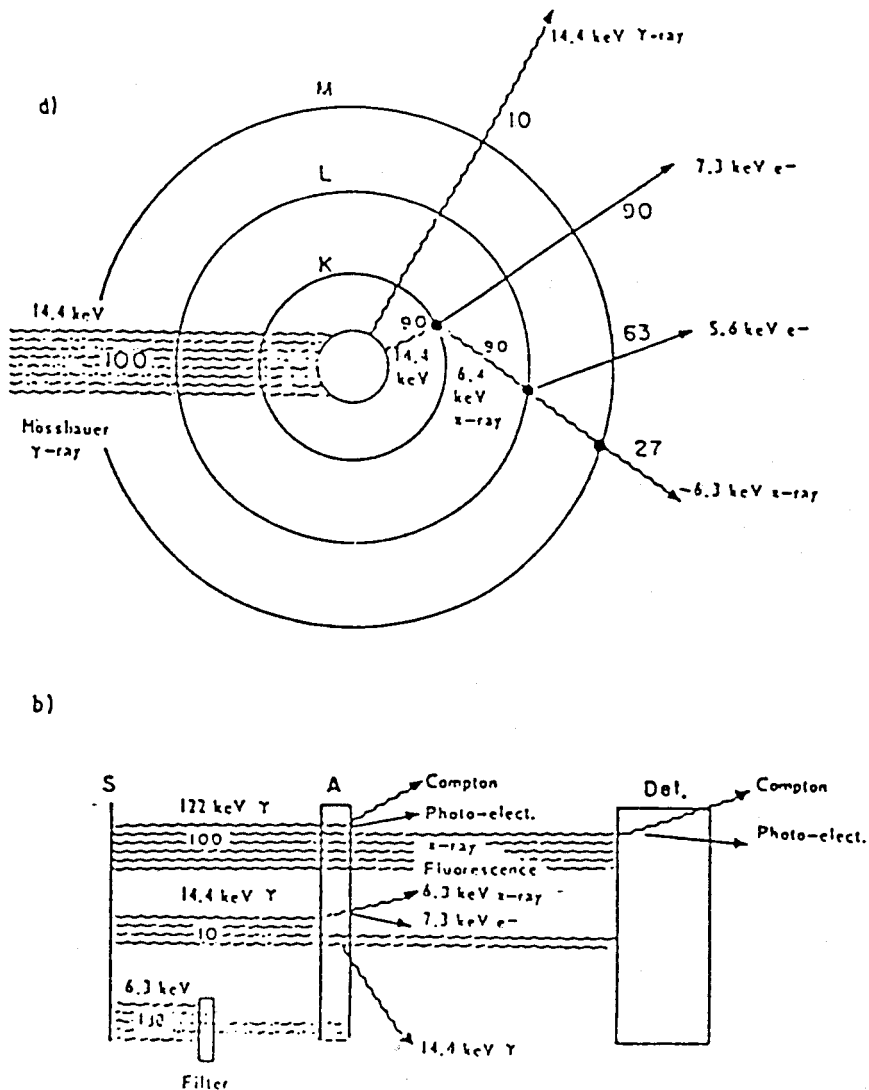


Figure A.9 - a) Schéma du processus de conversion interne pour la transition 14.4 KeV du ⁵⁷Co. b) Processus de transformation de l'énergie de la source, absorbeur et détecteur dans un système de détection Mössbauer conventionnel.

A.1.f.2.) Le détecteur.

Le compteur, figure A.10, est constitué d'une plaque de Lucite d'épaisseur 20 mm percée d'un trou de 50*50 mm² au centre. Sur toutes ses faces de l'aluminium est évaporé pour le rendre conducteur électriquement. Un coté du trou qui est face au compteur d'électrons est recouvert par un film de mylar recouvert lui-même d'aluminium évaporé (≈ 1 mg/cm²), assez fin pour négliger l'absorption des rayons X ou électrons émis par l'échantillon. L'autre coté, face à la source Mössbauer est recouvert avec une feuille d'aluminium d'épaisseur 20 μ m. L'espace comptant dans la structure en Lucite est divisé en trois pièces séparées par six fils de tungstène de 100 μ m connectés électriquement au bâti. Chaque pièce a une anode de fil de tungstène de 50 μ m de diamètre gardée tendue par un petit ressort en acier. Le compteur est parcouru par un flux gazeux de 3cm³/mn dont la composition est 90 %Argon/10 %CH₄ à 1 atmosphère.

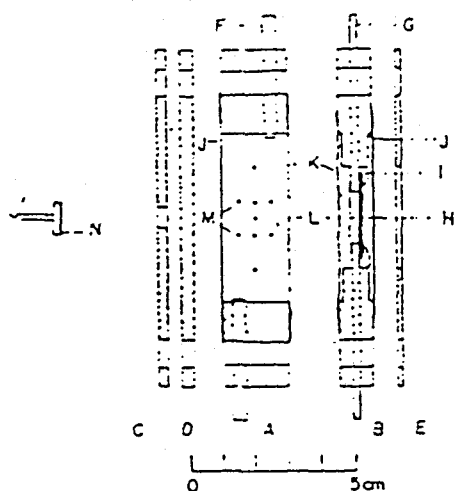


Figure A.10 - Détecteur pour les mesures en électrons réémis et rayon X: (A) le compteur en Lucite pour les RX, (B) le compteur en Lucite pour les électrons, (C) la plaque d'épaisseur 3mm en Lucite, (D) la plaque en Lucite d'épaisseur 4mm, (E) la plaque en aluminium de 2mm d'épaisseur, (F) entrée des gaz pour compter les RX (G) entrée des gaz pour compter les électrons, (H) l'échantillon, (I) joint d'étanchéité, (J) feuille en aluminium d'épaisseur 20 μ m, (K) films de Mylar recouvert d'aluminium, (L) fils de tungsten de diamètre 50 μ m, (M) fils de tungsten de diamètre 100 μ m, (N) source Mössbauer (25mCi ⁵⁷Co dans une matrice de Rh) [].

A.2.) DIFFRACTION DES RAYONS X.

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases formées à la surface des échantillons massifs jusqu'à une profondeur de 25 μ m.

Les mesures d'intensité des rayons X diffractés ou diffusés 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 correspond au doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ du cobalt de longueur d'onde moyenne $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$, la raie $K\beta$ étant éliminée par un filtre de fer.

Un compteur à scintillation (NAI) mesure l'intensité du rayonnement diffracté et ces informations ainsi que la commande angulaire du goniomètre sont gérés par un logiciel "DACO-MP" connecté à un terminal graphique.

A.3.) LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.

Le microscope électronique en transmission forme l'image agrandie d'objets transparents aux électrons. Nous avons utilisé un PHILIPS EM 300 dont la tension de travail de 100KV, impose une épaisseur d'échantillon comprise entre 2 et 3000 \AA .

Le pouvoir de séparation d'un tel microscope est bien meilleur que celui d'un microscope optique à immersion (1500 \AA) malgré les aberrations des lentilles qui empêchent d'atteindre mieux que 2 \AA . Cette amélioration tient à l'onde associée au faisceau corpusculaire homocinétique produit par les électrons accélérés dans un champ électrique de longueur d'onde $\lambda = h/mv$ (où h : constante de planck, m : la masse de l'électron et v sa vitesse) dont la longueur d'onde est bien inférieure à celle de la lumière.

Dans les paragraphes ci-dessous nous allons indiquer le mode de préparation des échantillons ainsi que le processus d'obtention des images.

A.3.a.) Préparation des échantillons.

Le matériau de base de 20 à 9 μm d'épaisseur est obtenu par laminage d'alliage Fe-X (où X est un élément substitutionnel tel que Co, Mn ou Ni) puis nitruration dans un mélange gazeux NH_3 - H_2 entre 500 et 800°C.

Il y a deux façons différentes de préparer des lames suffisamment minces :

- Par amincissement chimique, électrolytique ou mécanique (pulvérisation sous l'action de faisceaux d'ions) de matériaux massifs

- ou en élaborant des dépôts minces par

vaporisation sous vide.

Nous n'utiliserons ici que les processus tels que le polissage électrolytique et l'amincissement ionique.

Le polissage électrolytique est certainement la méthode la plus employée pour les métaux et matériaux conducteurs. Les lames minces sont préparées par dissolution anodique de l'échantillon dans un électrolyte convenablement choisi. Cette méthode ne fut utilisée que pour les phases peu fragiles telles que γ , α' et α'' . Les conditions d'amincissement sont les suivantes:

- un électrolyte contenant 16% d'acide perchlorique 1N, 16% de butanol, 68% d'acide acétique,
- une température comprise entre 0 et 20°C,
- un potentiel imposé de 18 à 20 V.

Pour les spécimens de ϵ qui eux sont très cassants et donc difficiles à manier, nous avons eu recours au bombardement ionique. C'est une méthode lente (0.1 $\mu\text{m}/\text{mn}$). Un gaz rare (Ar) sous faible pression est ionisé et ces ions ainsi créés sont accélérés pour aller bombarder une cible dont les atomes sont éjectés au cours de la collision. Nous avons incliné les échantillons de 20° par rapport au faisceau ionique, imposé une énergie maximum de 4 KV à ces ions, pour éviter l'amorphisation de l'échantillon, et un courant total de 3mA.

A.3.b.) Principe du microscope.

Le microscope électronique est constitué essentiellement d'un canon à électron, d'un ensemble de lentilles électroniques et d'un écran fluorescent. Le canon à électron comprend un filament de tungstène, chauffé par effet Joule, à partir duquel les électrons sont émis. Ces derniers sont alors accélérés par une tension électrique de 100 KV. L'ensemble des lentilles est constitué d'un système d'éclairage de l'objet (condenseurs L_1 et L_2) et d'un système de grandissement à quatre lentilles qui produisent une image finale (lentilles objectif, intermédiaire et projecteur). Le principe du microscope électronique est donc fondamentalement le même que celui d'un microscope optique.

Dans le cas de matériaux cristallins, les rayons électroniques arrivant du condenseur sont diffractés par les plans réticulaires et on obtient un grand nombre de rayons diffractés inclinés de 1 à 2° par rapport au faisceau incident. Ces faisceaux diffractés par l'objectif sont focalisés pour former un diagramme de diffraction dans son plan focal (figure A.11).

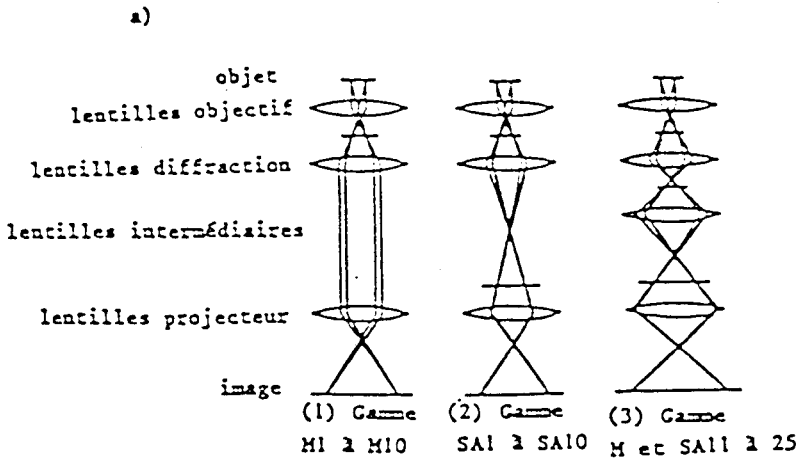
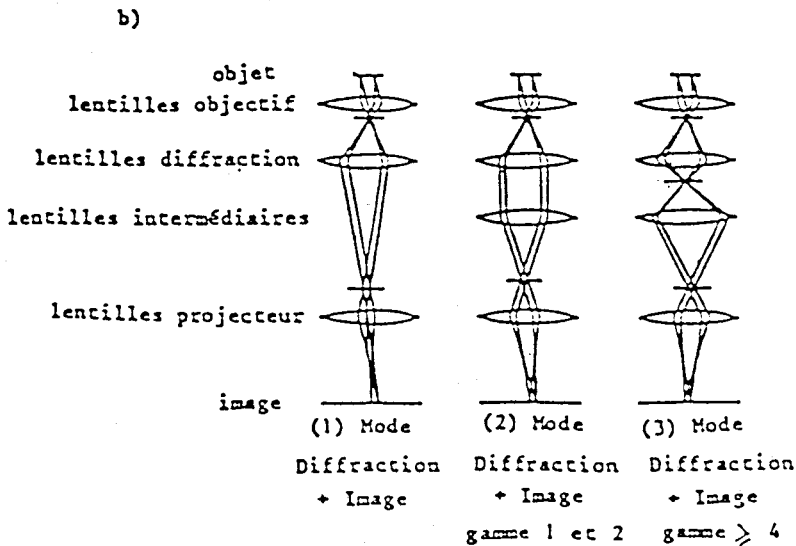


Figure A.11

Trajets des rayons électroniques dans le microscope EM 300:

a) en microscopie

b) en diffraction



Au niveau de l'objectif, on place un diaphragme qui dans les conditions d'utilisation, ne laisse passer que le rayon transmis directement (figure A.12). L'image obtenue est appelée champ clair. Le contraste est donc provoqué par les différences d'intensité entre électrons provenant de différentes régions du cristal. On peut former une image à

l'aide d'un des rayons diffractés soit en déplaçant le diaphragme pour laisser passer ce faisceau en éliminant les autres, soit en inclinant le faisceau incident de façon que le rayon diffracté passe par l'axe de l'objectif. L'image obtenue est appelée image en champ noir. Quand on travaille en diffraction, on observe un diagramme provenant de la partie de l'échantillon irradié par les électrons. Il est souvent intéressant de n'étudier qu'une petite région de l'échantillon d'où l'utilisation d'un diaphragme de sélection d'aire.

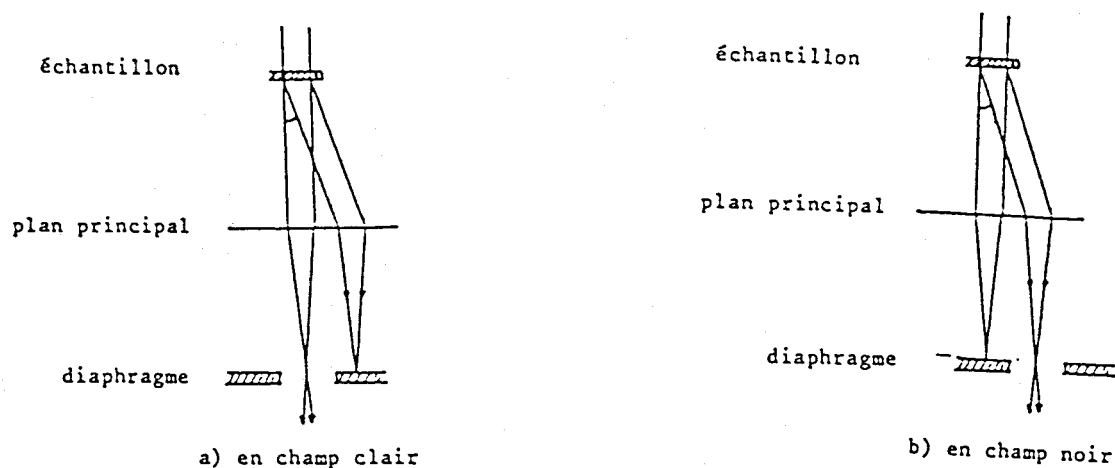


Figure A.12

Formation de l'image

Certains accessoires du microscope sont indispensables. L'un de ceux-ci est le dispositif anti contamination qui assure, par un refroidissement à la température de l'azote liquide des pièces voisines de l'échantillon, et un pompage cryogénique au voisinage de l'objet le piègeage des molécules de vapeurs résiduelles telles que les huiles de pompage et graisses à vide, et empêche donc leurs dépôts sur la surface de l'échantillon. La platine goniométrique à simple ou double axe d'inclinaison (tilt) permet d'amener successivement en position de Bragg diverses familles de plans réticulaires par inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons incidents. Un dispositif d'inclinaison du faisceau diffracté permet de placer le faisceau direct à la place du faisceau diffracté pour faire un champ noir.

D'autres accessoires tels que les porte-objets chauffants, refroidissants ou de traction peuvent être aussi utilisés.

A.4.) BIBLIOGRAPHIE.

- [1] H. FRAUENFELDER
The Mössbauer effect (Benjamin) (1962).
- [2] A. ABRAGAM
L'Effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes (Gordon et Breach) (1964).
- [3] G.K. WERTHEIM
Mössbauer effect: Principles and applications (Academic Press) (1964).
- [4] P.A. FLINN
Publié dans experimental Methods of Materials Research H. Herman (Interscience) (1967).
- [5] V.I. GOL'DANSKII et R.H. HERBER
Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy (Academic Press) (1968).
- [6] V. GONSER
Mat. Sci. Eng. 3, 1 (1968).
- [7] L. MAY
An introduction to Mössbauer Spectroscopy. Adam Hilger, London. (1971).
- [8] N.N. GREENWOOD et T.C. GIBB
Mössbauer Spectroscopy (1972), Chapman et Hall.
- [9] C. JANOT
L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et la métallurgie physique. Editions Masson (1972).
- [10] G. LE CAER
Thèse d'état Nancy (1974).
- [11] T.C. GIBBS
Principles of Mössbauer Spectroscopy (1975).
- [12] J. FOCT, G. LE CAER
Application de la Spectrométrie Mössbauer à la métallurgie (1976).
- [13] B.D. CULLITY
Elements of R-Ray Diffraction. second Edition, addison Wesley (1978).

- [14] A. GUINIER
Théorie et technique de la
radiocristallographie. Dunod, seconde
édition (1986).
- [15] C. WILLAIME (Ed)
"Initiation à la Microscopie
Electronique par Transmission", Société
Française de Minéralogie et de
Cristallographie (1987).

TABLE DES

MATIERES

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	3
I.1.) STRUCTURE DES NITRURES DE FER.	5
I.1.a.) <u>L'austénite γ.</u>	8
I.1.b.) <u>La martensite vierge α'.</u>	9
I.1.b.1.) Transformation $\gamma \rightarrow$ martensite.	9
I.1.b.1.1.) Caractéristique de la transformation sans diffusion.	11
I.1.b.1.2.) Nucléation et croissance de la martensite.	12
I.1.b.2.) Cristallographie de la martensite.	13
I.1.b.3.) Rappels rapides en spectrométrie Mössbauer.	15
I.1.c.) <u>Rappels sur le vieillissement des martensites fer - azote.</u>	15
I.1.d.) <u>Le nitrure α''.</u>	16
I.1.e.) <u>Le nitrure γ'.</u>	20
I.1.f.) <u>Le nitrure ϵ.</u>	22
I.1.g.) <u>Rappels sur le vieillissement de la phase epsilon fer-azote.</u>	23
I.1.g.1.) Phase pauvre en azote ($\approx \text{Fe}_3\text{N}$).	23
I.1.g.2.) La phase epsilon riche.	25
I.1.h.) <u>Les autres nitrures.</u>	25
I.1.h.1.) Nitrure Fe_3N .	25
I.1.h.2.) Nitrure FeN .	26
I.2.) RELATIONS D'ORIENTATION CRISTALLOGRAPHIQUE ENTRE LES PRINCIPALES PHASES SE FORMANT PENDANT CES VIEILLISSEMENTS.	26
I.3.) CONCLUSIONS.	27
I.4.) BIBLIOGRAPHIE.	30

CHAPITRE II: PHASES HEXAGONALES EPSILON
Fe-Métal-N BRUTES ET
VIEILLIES.

		35
II.1.)	INTRODUCTION.	37
II.2.)	PRESENTATION DES ECHANTILLONS Fe-METAL-N ($Fe_{1-x}X_yN_x$) ϵ .	37
II.3.)	EPSILON FER-AZOTE.	43
II.3.a.)	<u>Vieillissement à basse température</u> ($T^{\circ}C < 200^{\circ}C$).	43
II.3.a.1.)	Vieillissement d'échantillons FeN_x avec $x < 0.25$.	43
II.3.a.2.)	Vieillissement d'échantillons FeN_x avec $x > 0.25$.	49
II.3.b.)	<u>Vieillissement à haute température</u> ($T^{\circ}C > 200^{\circ}C$).	49
II.4.)	PHASE EPSILON FER-COBALT-AZOTE.	52
II.5.)	PHASE EPSILON Fe-Ni-N FAIBLEMENT CHARGEE EN AZOTE.	66
II.6.)	PHASE EPSILON Fe-Mn-N CONTENANT PEU D'AZOTE.	78
II.7.)	DISCUSSION ET CONCLUSION.	85
II.7.a.)	<u>Discussion des paramètres hyperfins</u> <u>dans $Fe_{1-x}X_yN_x$.</u>	85
II.7.a.1.)	Influence des éléments substitutionnels.	85
II.7.a.2.)	Variation du champ hyperfin dans les nitrides de fer.	88
II.7.b.)	<u>Conclusion.</u>	89
II.8.)	BIBLIOGRAPHIE.	91

CHAPITRE III: REVENU DES MARTENSITES METASTABLES.		93
III.1.)	LA MARTENSITE BRUTE DE TREMPE.	95
III.1.a.)	<u>La martensite dans le système binaire Fe-N.</u>	97
III.1.b.)	<u>La martensite vierge du système Fe-Pt-N.</u>	100
III.1.c.)	<u>La martensite vierge Fe-Co-N à 7%at de Co.</u>	102
III.1.d.)	<u>Comparaison des résultats obtenus avec ou sans éléments d'alliages substitutionnels.</u>	102
III.2.)	MISE EN ORDRE $\alpha' \rightarrow \alpha''$.	103
III.2.a.)	<u>Formation de la martensite ordonnée $Fe_{1-x}N_x$.</u>	103
III.2.b.)	<u>Influence du cobalt sur la formation de martensite ordonnée de type $Fe_{1-x}N_x$.</u>	105
III.2.c.)	<u>Influence du platine sur le vieillissement de la martensite.</u>	107
III.2.d.)	<u>Discussion et conclusion sur le premier stade de vieillissement.</u>	107
III.3.)	TRANSFORMATION DE α'' EN γ' STABLE.	108
III.3.a.)	<u>Transformation finale de $Fe_{1-x}N_x$ en Fe_4N.</u>	108
III.3.b.)	<u>Influence d'addition de platine sur les processus de vieillissement.</u>	110
III.4.)	CINETIQUES DE VIEILLISSEMENT.	110
III.4.a.)	<u>Vieillissement de la martensite à l'azote FeN_x.</u>	112
III.4.a.1.)	Revenu à 50°C.	112
III.4.a.2.)	Revenu à 125°C.	115
III.4.a.3.)	Revenu à 200°C.	118
III.4.b.)	<u>Influence d'un élément d'alliage substitutionnel.</u>	118
III.5.)	CONCLUSION.	122
III.6.)	BIBLIOGRAPHIE.	126

CHAPITRE IV: MODELES THERMODYNAMIQUES -
APPLICATION A LA PHASE GAMMA
DANS UN ALLIAGE BINAIRE Fe-N ET
UN TERNAIRE Fe-Ni-N. 127

IV.1.)	INTRODUCTION.	129
IV.2.)	SOLUTION IDEALE.	131
IV.3.)	L'APPROXIMATION D'ORDRE ZERO OU MODELE DE LA SOLUTION REGULIERE.	133
IV.4.)	APPROXIMATION D'ORDRE 1 OU MODELE QUASI- CHIMIQUE.	136
IV.5.)	LE MODELE DE L'ATOME ENTOURE OU CENTRAL.	140
IV.5.a.)	<u>Détermination des paramètres liés au réseau.</u>	141
IV.5.b.)	<u>La fonction de partition.</u>	142
IV.5.b.1.)	Solution binaire A-C.	144
IV.5.b.2.)	Solution ternaire A-B-C.	145
IV.5.c.)	<u>Contraintes liées au réseau et distributions les plus probables.</u>	146
IV.5.c.1.)	Solution binaire.	148
IV.5.c.2.)	Solution ternaire.	148
IV.5.d.)	<u>Modèle linéaire.</u>	149
IV.5.d.1.)	Solution binaire.	150
IV.5.d.2.)	Solution ternaire.	150
IV.5.e.)	<u>Résolution des équations (65) et (66) dans le cas d'une solution ternaire.</u>	151
IV.5.f.)	<u>Application numérique.</u>	153
IV.6.)	ETUDES THERMODYNAMIQUES SUR LES AUSTENITES TERNAIRES Fe-Ni-N - MODELE DE L'ATOME CENTRAL.	154
IV.6.a.)	<u>Spectres Mössbauer γFe-Ni-N de 0 à 50% at en Ni.</u>	154
IV.6.b.)	<u>Approche thermodynamique par le modèle central.</u>	157
IV.6.b.1.)	Activité, paramètre d'interaction et différence entre les énergie de lien Fe-N et Ni-N.	157
IV.6.b.2.)	Probabilités.	159

IV.7.)	TEMPERATURES DE DEBYE.	161
IV.8.)	DISTRIBUTIONS EFFECTUEES SUR γ Fe-Ni ET γ Fe-Ni-N.	164
IV.9.)	BIBLIOGRAPHIE.	169

CHAPITRE V: INFLUENCE DE LA NATURE DES
ELEMENTS SUBSTITUTIONNELS ET DE
LA COMPOSITION SUR L'ORDRE
AUTOUR DES ATOMES DE FER DANS
($\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y$)₄N X=(Pt,Pd,Sn). 173

V.1.)	Fe-Pt-N GAMMA'.	175
V.1.a.)	<u>Spectres Mössbauer.</u>	178
V.1.b.)	<u>Facteur de structure F_{hkl}.</u>	180
V.1.c.)	<u>Discussion.</u>	182
V.2.)	Fe-Pd-N GAMMA'.	185
V.2.a.)	<u>Spectres Mössbauer.</u>	186
V.2.b.)	<u>Calcul du facteur de structure F_{hkl}.</u>	189
V.2.c.)	<u>Conclusion.</u>	192
V.3.)	Fe-Sn-N GAMMA'.	193
V.3.a.)	<u>Préparation des échantillons Fe-Sn-N.</u>	193
V.3.b.)	<u>Spectres Mössbauer.</u>	193
V.4.)	CONCLUSION.	198
V.5.)	BIBLIOGRAPHIE.	199

CONCLUSION	201
------------	-----

	ANNEXE A: METHODES EXPERIMENTALES.	205
A.1.)	SPECTROMETRIE MÖSSBAUER.	207
A.1.a.)	<u>L'effet Mössbauer.</u>	208
A.1.b.)	<u>Facteur Lamb Mössbauer et température de Debye.</u>	208
A.1.b.1.)	La fraction f.	208
A.1.b.1.1.)	Calcul de f pour un solide d'Einstein.	208
A.1.b.1.2.)	Calcul de f pour un solide de Debye.	209
A.1.b.1.3.)	Détermination expérimentale de f.	210
A.1.b.2.)	La température de Debye.	210
A.1.c.)	<u>Les interactions noyau-environnement.</u>	213
A.1.c.1.)	Interactions de type électrique.	213
A.1.c.2.)	Interactions magnétiques.	214
A.1.d.)	<u>Paramètres mesurés en Spectrométrie Mössbauer.</u>	214
A.1.e.)	<u>Dispositif expérimental.</u>	215
A.1.f.)	<u>Spectrométrie Mössbauer en réflexion.</u>	216
A.1.f.1.)	Rayonnements détectés.	217
A.1.f.2.)	Le détecteur.	219
A.2.)	DIFFRACTION DES RAYONS X.	219
A.3.)	LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.	220
A.3.a.)	<u>Préparation des échantillons.</u>	220
A.3.b.)	<u>Principe du microscope.</u>	221
A.4.)	BIBLIOGRAPHIE.	225
	TABLE DES MATIERES	227

