



**HAL**  
open science

# Microstructures et transformations de phases d'aimants permanents Sm (CoFeCuZr)<sub>7.6</sub> dans les domaines des hautes températures

Xavier Demonet

► **To cite this version:**

Xavier Demonet. Microstructures et transformations de phases d'aimants permanents Sm (CoFeCuZr)<sub>7.6</sub> dans les domaines des hautes températures. Matériaux. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997. Français. NNT : . tel-01150932

**HAL Id: tel-01150932**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01150932>**

Submitted on 12 May 2015

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

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

9.9 DEM

NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
N° D'ORDRE: 159 TD

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

**THESE**

présentée par

**Xavier DEMONET**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX**

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**Microstructures et transformations de phases  
d'aimants permanents  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7,6}$   
dans le domaine des hautes températures**

soutenue à St-Etienne le 03 juin 1997

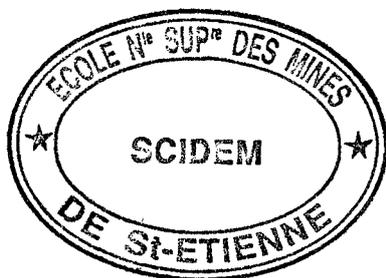
**Composition du Jury**

Président:	<b>Mr Claude ESNOUF</b>	Professeur, INSA de Lyon
Rapporteurs:	<b>Mr Claude ESNOUF</b> <b>Mr Daniel FRUCHART</b>	Professeur, INSA de Lyon DR1 CNRS de Grenoble
Examineurs:	<b>Mr Josef FIDLER</b> <b>Mme Colette ALLIBERT</b> <b>Mme Anna FRACZKIEWICZ</b> <b>Mr Michel BISCONDI</b>	Professeur, T.U. Wien (Autriche) Dir Rech CNRS, ENSEEG Chargée de recherche ENSMSE Professeur, ENSMSE
Invité:	<b>Mr Philippe TENAUD</b>	Doct, Ing. Rep. R&D de Ugimag SA



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
N° D'ORDRE: 159 TD

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE



**THESE**

présentée par

**Xavier DEMONET**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX**

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble et  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**Microstructures et transformations de phases  
d'aimants permanents Sm(CoFeCuZr)<sub>7,6</sub>  
dans le domaine des hautes températures**

soutenue à St-Etienne le 03 juin 1997



Composition du Jury

Président:	<b>Mr Claude ESNOUF</b>	Professeur, INSA de Lyon
Rapporteurs:	<b>Mr Claude ESNOUF</b> <b>Mr Daniel FRUCHART</b>	Professeur, INSA de Lyon DR1 CNRS de Grenoble
Examineurs:	<b>Mr Josef FIDLER</b> <b>Mme Colette ALLIBERT</b> <b>Mme Anna FRACZKIEWICZ</b> <b>Mr Michel BISCONDI</b>	Professeur, T.U. Wien (Autriche) Dir Rech CNRS, ENSEEG Chargée de recherche ENSMSE Professeur, ENSMSE
Invité:	<b>Mr Philippe TENAUD</b>	Doct, Ing. Rep. R&D de Ugimag SA



2000

1000

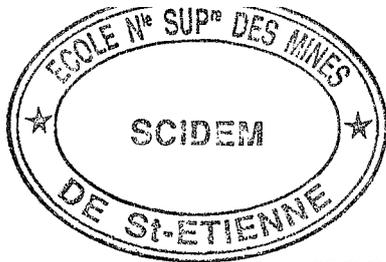
500

1000

1000

1000

1000



le 28 février 1997

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES  
DE SAINT-ETIENNE**

**PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE**

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	CAMPAGNE	Jean-Pierre	Productique
	COURNIL	Michel	Génie des procédés
	DAVOINE	Philippe	Environnement
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel
	LE COZE	Jean	Matériaux
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	RIEU	Jean	Matériaux
Mme	SAYETTAT	Claudette	Informatique
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

**DIRECTEURS DE RECHERCHE**

MM.	DRIVER	Julian	Matériaux
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	GRAILLOT	Didier	Environnement

**MAITRES DE RECHERCHE**

MM.	BOURGOIS	Jacques	Environnement
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
	GOEURIOT	Patrice	Matériaux
	GREDIAC	Michel	Matériaux
	GUY	Bernard	Géologie
	GUYONNET	René	Génie des Procédés
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	MONTHELLET	Frank	Matériaux
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés
	SURREL	Yves	Mécanique et Matériaux
	TRAN MINH	Cahn	Génie Bio-Procédés

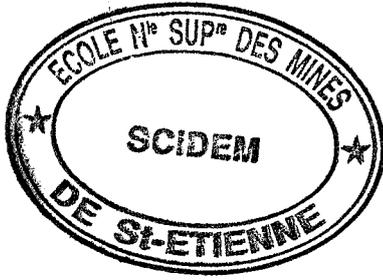
**PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT**

MM.	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Bio-Procédés
	BILAL	Assaïd	Géologie
	BRODHAG	Christian	Environnement
	DECHOMETS	Roland	Environnement
	FOREST	Bernard	Matériaux
	LONDICHE	Henry	Environnement
	MICHELUCCI	Dominique	Informatique
	SAKHO	Ibrahima	Informatique

1945  
1946  
1947

1948  
1949  
1950  
1951

1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960



## Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le département Mécanique Physique des Interfaces de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, sous la direction de Monsieur le Professeur Michel Biscondi, que je tiens tout particulièrement à remercier pour la confiance qu'il m'a témoignée.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs C. Esnouf et D. Fruchart qui ont accepté de corriger ce manuscrit ainsi qu'à Messieurs J. Fidler et P. Tenaud pour leur participation à la commission d'examen. Que tous les membres du jury soient remerciés pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les preuves de sympathie qu'ils m'ont données aux termes de la soutenance.

J'associe à ces remerciements Madame C. Allibert, sans qui je n'aurais pas pu mener à bien ce travail. Je n'oublie pas tout ce que j'ai pu apprendre à son contact, les difficultés surpassées grâce à son engagement et sa gentillesse. Je profite de cette page pour lui dire toute mon admiration devant la qualité de son équipe et du matériel qu'elle a mis à ma disposition.

Je tiens à remercier Madame Anna Fraczkiwicz, ma responsable de thèse qui, par ses précieux conseils et sa compétence a rendu ces trois années aussi enrichissantes tant du point de vue scientifique que personnel. Qu'elle sache que j'ai été particulièrement sensible à la confiance qu'elle m'a témoignée, ainsi qu'aux aides et encouragements qu'elle m'a prodigués.

J'ai été heureux d'avoir partagé mon temps de travail avec les personnes compétentes suivantes: Paul, Huguette, Florence, Martial, Pierrette, Christelle, Gilles et Dominique. J'ai aussi enrichi mes connaissances scientifiques aux contacts de mes collègues thésards suivants: Anne-Sophie, Eric, Chantal, Rémy, Nicolas, Agnès, Frédéric, Sébastien et Maria. Merci de m'avoir accordé votre amitié et votre aide quand j'en ait eu besoin.

Je termine par une tendre pensée pour ma femme, mes proches, mes parents et beaux-parents qui m'ont soutenu depuis si longtemps de leur affection inébranlable.

Merci enfin à tous ceux que j'aurai pu malencontreusement oublier. Qu'ils ne me tiennent pas rigueur de mon étourderie.



*A Nathalie et Pauline*



Les idées ressemblent à des vitres  
entassées dans un panier, obscures  
toutes ensemble, mais claires une  
à une.

*Jules RENARD (Journal)*



# SOMMAIRE



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I: BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>11</b>
<b>I.1 Les aimants permanents de type <math>\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7-8}</math>. Généralités</b>	<b>13</b>
<b>I.2 Les équilibres de phases</b>	<b>17</b>
I.2.1 Le système binaire Sm-Co	17
I.2.2 Les alliages ternaires Sm-Co-X avec X = Fe, Cu, Zr	25
I.2.3 Les alliages quinaires SmCoFeCuZr	27
<b>I.3 La microstructure cellulaire des aimants de type <math>\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7-8}</math></b>	<b>29</b>
I.3.1 Morphologie des phases composant la microstructure cellulaire	29
I.3.2 Mécanismes de formation de la microstructure cellulaire	31
<b>I.4 Conclusion</b>	<b>35</b>
<b>CHAPITRE II: MOYENS EXPERIMENTAUX</b>	<b>37</b>
<b>II.1 Les nuances étudiées</b>	<b>39</b>
<b>II.2 Les traitements thermiques réalisés</b>	<b>41</b>
<b>II.3 Les techniques de caractérisation utilisées</b>	<b>43</b>
II.3.1 La dilatométrie	43
II.3.2 La microsonde électronique	43
II.3.3 La diffraction de rayons X	45
II.3.4 La microscopie électronique en transmission	47
<b>CHAPITRE III: ESSAIS DILATOMETRIQUES</b>	<b>49</b>
<b>III.1 Etude des courbes dilatométriques pour la nuance Récoma</b>	<b>51</b>
<b>III.2 Interprétation des courbes dilatométriques</b>	<b>53</b>
<b>III.3 Rôle de la composition chimique sur les effets dilatométriques</b>	<b>57</b>



<b>CHAPITRE IV: EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE CELLULAIRE DANS LE DOMAINE HAUTE TEMPERATURES DE 840°C A 1040°C</b>	<b>61</b>
<b>IV.1 Les traitements thermiques</b>	<b>65</b>
<b>IV.2 Caractérisation de la microstructure cellulaire</b>	<b>65</b>
IV.2.1 Description de la microstructure cellulaire	65
IV.2.2 Structure des phases composant la microstructure cellulaire	67
IV.2.3 Morphologie des phases composant la microstructure cellulaire	75
<b>IV.3 Evolution de la microstructure cellulaire et évolution des proportions de phases dans le domaine de températures de 840°C à 1040°C</b>	<b>79</b>
IV.3.1 Evolution de la proportion de phase 1:3R en fonction de la température	79
IV.3.2 Evolution des proportions de phase 2:17R et 1:5H en fonction de la température	83
<b>IV.4 Conclusion partielle</b>	<b>95</b>
<b>CHAPITRE V: CARACTERISATION DE LA PHASE STABLE A HAUTE TEMPERATURE</b>	<b>99</b>
<b>V.1 Phases présentes</b>	<b>105</b>
V.2.1 Description de la microstructure de l'échantillon trempé à partir de 1040°C après 2 minutes de maintien isotherme	105
V.2.2 Détermination de la structure cristallographique de la phase micromaclée	109
<b>V.2 Evolution de la microstructure dans le domaine 1040°C - 1130°C</b>	<b>115</b>
V.2.1 Evolution de la microstructure au cours du maintien isotherme à 1040°C	115
V.2.2 Evolution de la microstructure au cours du chauffage de 1060°C à 1130°C	119
V.2.3 Hypothèses sur la structure de la phase stable à haute température	123
V.2.4 Effet de l'augmentation de la vitesse de trempé	125
V.2.5 Effet de la composition chimique: étude de la nuance Pr	129
<b>V.3 Origines du micromaclage polysynthétique. Rôle du zirconium</b>	<b>133</b>
V.3.1 Mise en ordre de la phase 1:7H et micromaclage régulier	133
V.3.2 Estimation des teneurs en zirconium aux plans de macle	137
V.3.3 Origine des taches de diffraction supplémentaires dans les diagrammes de diffraction des échantillons Récoma trempés à partir de 1130°C	143
V.3.4 Effet de l'hétérogénéité chimique locale sur le micromaclage	145
<b>CONCLUSION</b>	<b>149</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>155</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>163</b>



# INTRODUCTION



# INTRODUCTION

L'alliage industriel étudié, de composition chimique précise  $\text{Sm}_{11,1}\text{Co}_{58,6}\text{Fe}_{22,8}\text{Cu}_{5,5}\text{Zr}_2$ , appartient à la famille des aimants  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7-8}$  qui possèdent d'excellentes propriétés magnétiques. Leurs performances magnétiques sont directement liées à la microstructure obtenue au cours d'un traitement thermique effectué en deux étapes, aux températures de  $800^\circ\text{C}$  et de  $400^\circ\text{C}$ . Grâce à de nombreuses études consacrées à ces matériaux, cette microstructure est relativement bien connue. Ainsi, il a été démontré qu'elle est stabilisée par la cohérence des trois phases la composant.

Toutefois, de sérieux doutes subsistent quant aux mécanismes conduisant à sa genèse. En particulier, l'état cristallographique initial des alliages avant que soit effectué le traitement thermique, à savoir l'état homogénéisé à  $1150^\circ\text{C}$ , reste indéterminé. Cette connaissance partielle des comportements métallurgiques freine l'exploitation optimale de ces alliages. Ainsi, les propriétés magnétiques atteintes restent très inférieures aux propriétés calculées à partir des propriétés magnétiques des trois phases qui composent la microstructure de ces alliages. Dans un tel contexte, la détermination de la structure cristallographique stable à  $1150^\circ\text{C}$  doit permettre de comprendre les mécanismes d'obtention de la microstructure magnétique, ce qui devrait être un outil d'amélioration de ces aimants.

L'objectif de l'étude consiste à déterminer les transformations de phases se déroulant à haute température, dans le domaine compris entre  $1000^\circ\text{C}$  et la température de fusion (de l'ordre de  $1180^\circ\text{C}$ ). Nous caractériserons alors les différents états cristallographiques obtenus à la suite de maintiens isothermes effectués à différentes températures comprises dans cet intervalle de températures. Les aspects thermodynamiques et cinétiques des transformations de phases observées, seront alors abordés. Ce travail sera essentiellement réalisé à partir de l'étude de l'alliage industriel dont nous avons déjà signalé que la composition chimique était  $\text{Sm}_{11,1}\text{Co}_{58,6}\text{Fe}_{22,8}\text{Cu}_{5,5}\text{Zr}_2$ . Quelques observations complémentaires d'un alliage prototype de composition légèrement différente seront évoquées. Elles permettront de mettre en évidence le rôle important de la composition chimique sur les mécanismes d'obtention de la microstructure performante magnétiquement. L'interprétation des observations microstructurales réalisées sera largement basée sur des résultats récemment publiés dans la bibliographie, acquis à la suite



d'études d'alliages modèles, ternaires, pour lesquels les grandes lignes des mécanismes recherchés ont été approchés.

Du point de vue pratique, la caractérisation de la microstructure de l'alliage étudié se fera à plusieurs échelles. Tout d'abord, une étude dilatométrique nous permettra de définir le (les) domaine(s) de températures où les transformations de phases se produisent. Sur ces bases, nous choisirons des traitements thermiques permettant d'étudier le déroulement de ces transformations. En partant d'un état cristallographique de référence (homogénéisation à 1150°C suivie d'une trempe), les échantillons seront chauffés à vitesse constante jusqu'à une température choisie, maintenus à celle-ci pendant une durée définie, puis trempés afin de figer la microstructure. Celle-ci sera caractérisée par les techniques de rayons X et de microscopie électronique en transmission.

Le présent document comprend trois parties principales dans lesquelles sont synthétisés les résultats de cette démarche expérimentale. Tout d'abord, une première partie est consacrée à l'analyse bibliographique des connaissances actuelles. Nous nous sommes attaché à faire ressortir les points acquis qui serviront à notre réflexion. Ceux-ci concernent d'une part la structure cristallographique et la morphologie des phases présentes dans les alliages binaires et ternaires (alliages Sm-Co, Sm-Co-X avec X = Fe, Cu, Zr), proches de l'alliage étudié, et d'autre part, la structure cristallographique et la morphologie des phases constituant la microstructure performante magnétiquement d'alliages quinaires. Les rares informations concernant les microstructures obtenues à la suite de trempes effectuées à partir de températures proches de 1150°C, seront également citées.

Dans le chapitre IV, une importante discussion est consacrée à la caractérisation de l'évolution de la microstructure présente à différentes températures de maintien, comprises dans le domaine de températures correspondant au domaine d'existence de la microstructure proche de celle obtenue lors du traitement thermique de durcissement magnétique. En l'occurrence, il s'agit du domaine de températures allant de 840°C à 1040°C. A 1040°C, nous observons l'apparition d'une nouvelle microstructure. La détermination précise des phases alors présentes et la description de leur évolution au dessus de 1040°C constituent le chapitre V. Une discussion sur les mécanismes des transformations de phases dans le domaine haute température sera menée. Elle aboutira entre autres à la présentation de résultats originaux concernant le rôle spécifique du zirconium sur ces mécanismes.



**CHAPITRE I:**  
**BIBLIOGRAPHIE**

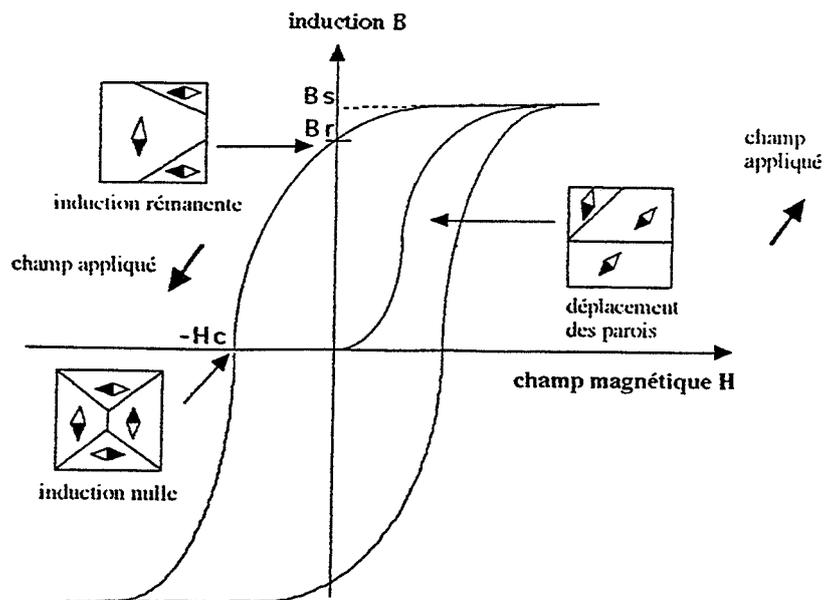


# BIBLIOGRAPHIE

## I.1 Les aimants permanents de type $\text{Sm}(\text{FeCoCuZr})_{7-8}$ . Généralités

Un aimant permanent est un matériau ferromagnétique qui, lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation qu'il conserve lorsque le champ extérieur est supprimé et même inversé jusqu'à une certaine valeur. Ainsi, cet aimant génère une induction magnétique dans le milieu extérieur, qui est caractérisée par le cycle d'hystérésis  $B(H)$  (fig:I.1). L'induction rémanente ( $B_r$ ) et la coercitivité ( $H_c$ ) sont les grandeurs caractéristiques des aimants; plus ces valeurs sont élevées, plus l'aimant est performant. Pour obtenir de tels résultats, l'aimant permanent doit satisfaire à plusieurs critères. Premièrement, il doit posséder une phase aux propriétés magnétiques intrinsèques élevées, comme une aimantation à saturation et une anisotropie magnétocristalline fortes, ainsi qu'une température de Curie élevée. Ensuite, il faut que sa microstructure contrôle la configuration métastable que prennent les domaines magnétiques sous l'effet du champ extérieur appliqué, en s'opposant au processus de désaimantation par nucléation et extension des domaines inverses. Ainsi, la présence d'une seconde phase, qui sépare, en domaines distincts, la phase aux propriétés magnétiques intrinsèques élevées, permet de limiter le déplacement des parois magnétiques, ce qui contribue au développement de la coercitivité.

Les alliages réalisés à partir de métaux de transition et de terres rares réunissent de telles conditions. Les métaux de transition, pour lesquels l'interaction de spin des électrons de la couche extérieure 3d est forte, sont responsables de la forte aimantation et de la température de Curie élevée. Les terres rares, dont les interactions des moments orbitaux des électrons de la couche interne 4f avec le réseau cristallin sont importantes, entraînent la forte anisotropie magnétocristalline. Les alliages samarium-cobalt, développés à partir des années 1970, sont une illustration de ce type d'aimants. En particulier, le composé  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  possède un axe de facile aimantation parallèle à l'axe c de sa maille cristallographique, ce qui lui procure une forte anisotropie magnétocristalline. De plus, grâce à sa teneur importante en cobalt, le composé  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  présente une aimantation à saturation et une température de Curie élevées. A partir de celui-ci, l'addition d'éléments d'alliage conduit à la famille d'aimants  $\text{Sm}(\text{FeCoCuZr})_{7-8}$ , aux propriétés magnétiques encore supérieures. Le fer accroît leur induction rémanente, en remplaçant le cobalt en partie, il permet une réduction importante du coût de l'aimant. Quant au



$B_r$  : induction rémanente = induction fournie pour un champ extérieur nul  
 $H_c$  : champ coercitif de l'induction pour lequel l'induction est annulée

figure I.1: Courbe d'hystérésis d'un aimant permanent

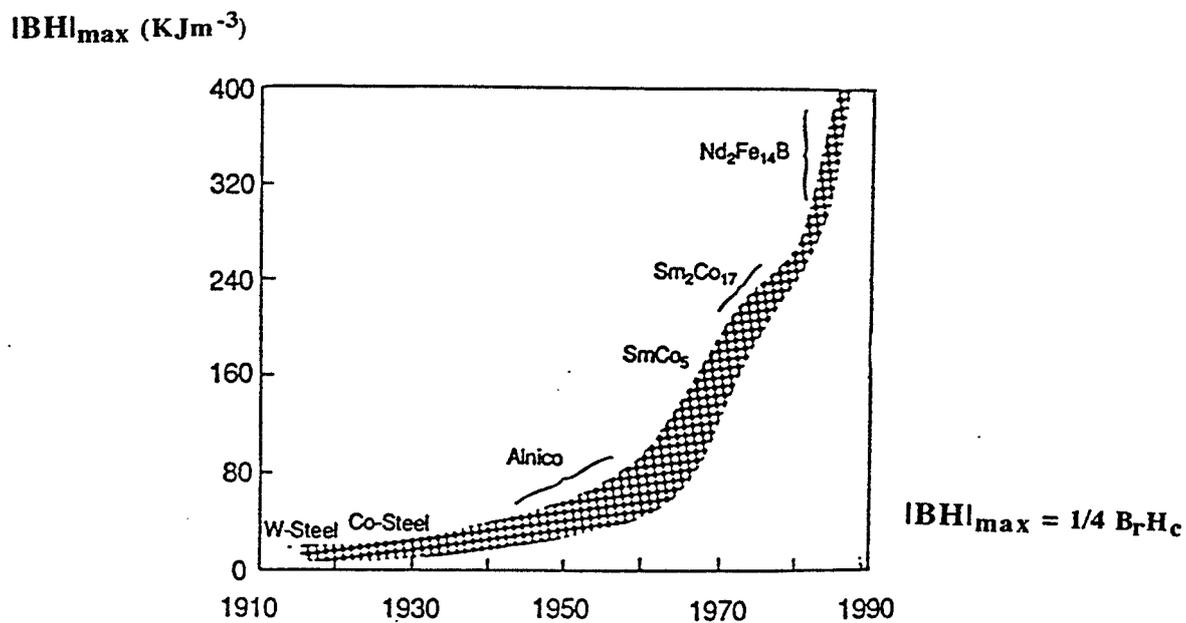


figure I.2: Evolution de l'énergie magnétique développée par les aimants permanents (Sta94)

cuivre et au zirconium, ils améliorent la coercitivité en modifiant la microstructure de l'aimant qui est alors constituée d'une matrice composée de cellules délimitées par une seconde phase, le tout découpé par des plaquettes (fig:I.14). Les excellentes performances magnétiques de cette microstructure cellulaire sont utilisées dans des applications électro et magnétomécaniques. Ainsi, les améliorations des propriétés magnétiques dues au développement successif de ces aimants ont permis pour des performances égales, une réduction importante de leurs volumes, permettant la conquête du marché de la miniaturisation. Actuellement, seuls les aimants Nd-Fe-B possèdent des propriétés magnétiques supérieures aux alliages à base Sm-Co (fig:I.2), mais leur faible température de Curie les exclut de nombreuses applications.

Pour la famille d'aimants  $\text{Sm}(\text{FeCoCuZr})_{7,8}$ , le traitement thermique nécessaire pour obtenir la microstructure cellulaire est complexe (fig:I.3); sa définition résulte principalement d'une démarche expérimentale. Comme les performances obtenues sont nettement inférieures aux performances calculées à partir des propriétés magnétiques des phases composant la microstructure cellulaire (Liv77, Lec95), des améliorations des propriétés magnétiques sont envisageables. Elles seraient rendues possibles grâce à une meilleure compréhension des mécanismes d'obtention de la microstructure cellulaire, plus généralement, des transformations des phases.

Dans cette optique, nous allons synthétiser les connaissances acquises, à partir des nombreux diagrammes d'équilibre. Nous commencerons par le diagramme du binaire Sm-Co, puis continuerons avec ceux des ternaires Sm-Co-X où  $X = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr}$ , pour finir avec ceux d'alliages quinaires. Cette présentation permet de débiter par des diagrammes d'équilibre relativement simples, pour ensuite progresser vers des diagrammes plus complexes. Elle se justifie par le fait que les connaissances acquises pour les alliages simples, pour lesquels les variables sont identifiées et maîtrisées, servent à la compréhension des mécanismes agissant sur la microstructure des alliages quinaires. Nous nous limiterons aux domaines de températures intéressants du point de vue industriel, c'est à dire que nous décrirons les équilibres de phases autour des températures de  $1100^\circ\text{C}$  et de  $800^\circ\text{C}$ . Le premier domaine de températures correspond au domaine de températures d'homogénéisation (fig:I.3) et d'existence de la structure stable à haute température mal définie dans la bibliographie. Le second domaine des températures proches de  $800^\circ\text{C}$ , correspond en revanche aux conditions expérimentales d'obtention de la microstructure performante magnétiquement.

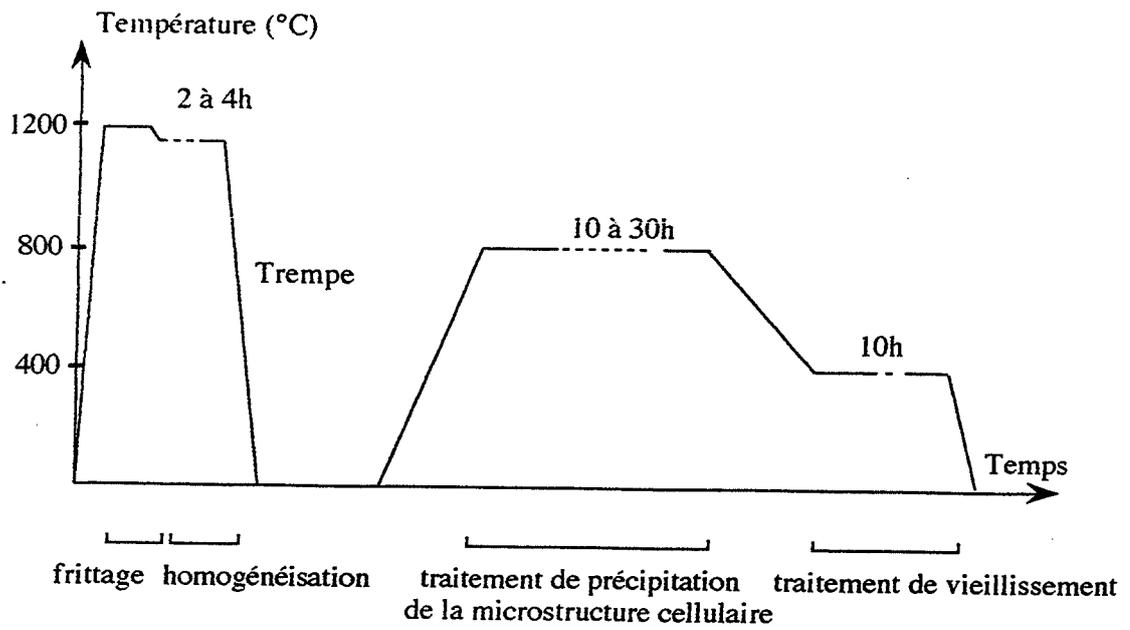


figure I.3: Cycle thermique d'élaboration d'un alliage industriel  $Sm(CoFeCuZr)_{7.5}$  [Société UGIMAG]

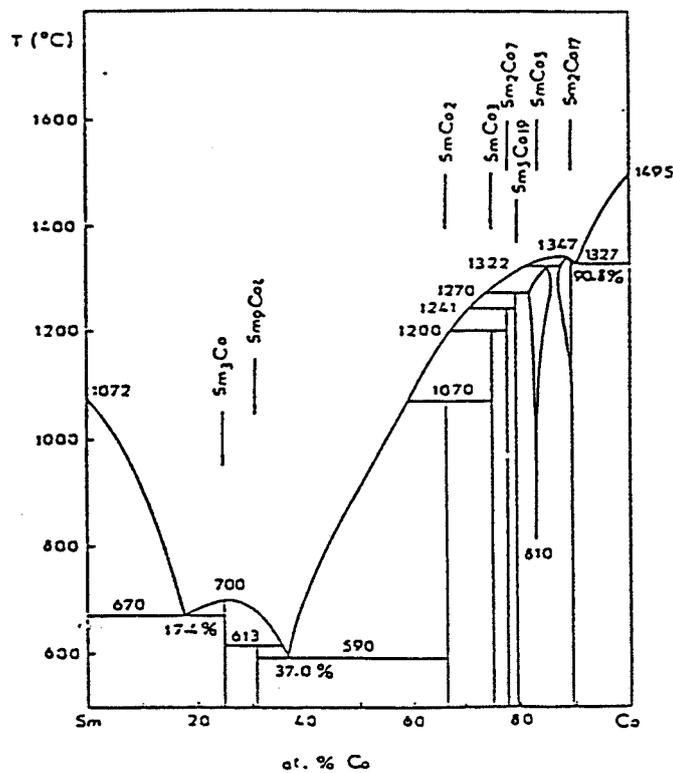


figure I.4: Diagramme d'équilibre de phases du binaire Sm-Co (Ge93)

## I.2 Les équilibres de phases

### I.2.1 Le système binaire Sm-Co

Pour des facilités d'écriture, les composés observés  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  hexagonal,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  rhomboédrique et  $\text{Sm}_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$  seront notés respectivement 1:5, 2:17H, 2:17R,  $n+1:5n-1$ . Dans le premier paragraphe I.2.1, cette notation fait référence à la fois à la structure cristallographique et à la composition chimique de la phase désignée. Par contre, dans les paragraphes suivants, la même notation ne s'applique plus qu'à la structure cristallographique, puisque les éléments d'alliage modifient de manière évidente la composition chimique des phases.

Le diagramme d'équilibre du binaire Sm-Co a été largement étudié (Bus73, Wil74, Wei93) (fig:I.4). Dans la partie riche en cobalt qui nous intéresse, nous trouvons de nombreux composés intermétalliques. Il s'agit de phases ayant des réseaux proches et dont la stoechiométrie est modifiée par des substitutions ordonnées samarium - cobalt. Ces substitutions se comprennent facilement lorsque l'on prend la phase 1:5H comme phase initiale.

La phase 1:5H possède une structure hexagonale, de groupe d'espace  $P6_3/mmm$ , isomorphe au composé  $\text{CaCu}_5$  (Bus68). Elle est formée par l'empilement de deux couches parallèles au plan de base (0001) (fig:I.5). La première couche "mixte" contient un atome de samarium et deux de cobalt, alors que la seconde contient uniquement trois atomes de cobalt.

A partir de 1:5H, on obtient des composés enrichis en cobalt en substituant le samarium par du cobalt. L'atome de samarium étant nettement plus gros que celui de cobalt, il est remplacé par deux atomes de cobalt (un doublet). La substitution ordonnée d'un atome de samarium sur trois par un doublet de cobalt, conduit à la formation du composé  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Pour obtenir cette stoechiométrie, trois mailles élémentaires 1:5H sont nécessaires:



Selon la position des doublets de cobalt, la symétrie finale de la structure 2:17 est soit hexagonale, soit rhomboédrique (fig:I.6). Si les empilements des plans (0001) suivent la séquence ABAB, alors la symétrie est hexagonale. S'ils suivent la séquence ABCABC, la symétrie est rhomboédrique. Ces types d'empilements sont clairement identifiables sur la projection de la structure sur le plan  $(11\bar{2}0)$  (fig:I.7), où l'on ne fait figurer habituellement que les couches mixtes.

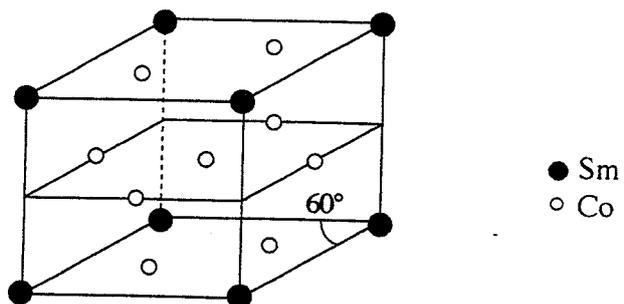


figure I.5: Maille élémentaire du composé  $\text{SmCo}_5 \text{ H}$

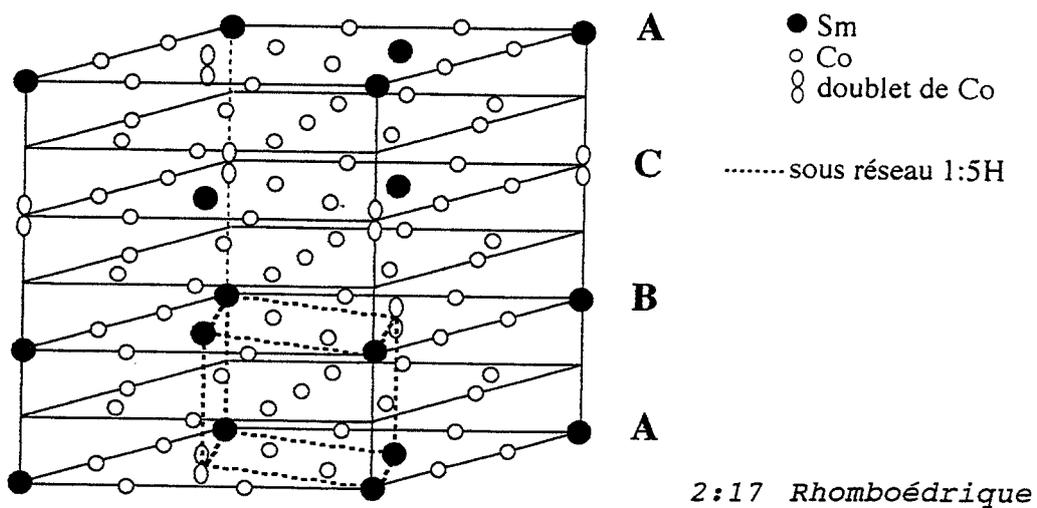
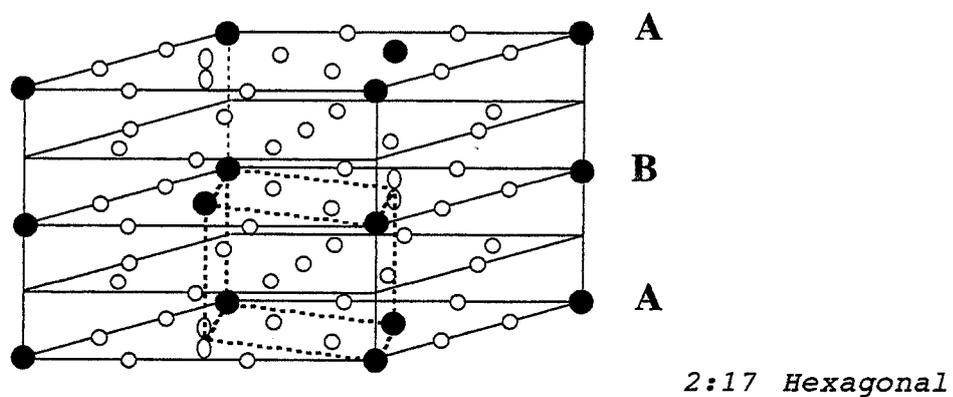


figure I.6: Mailles élémentaires des composés  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17} \text{ H}$  et  $\text{R}$

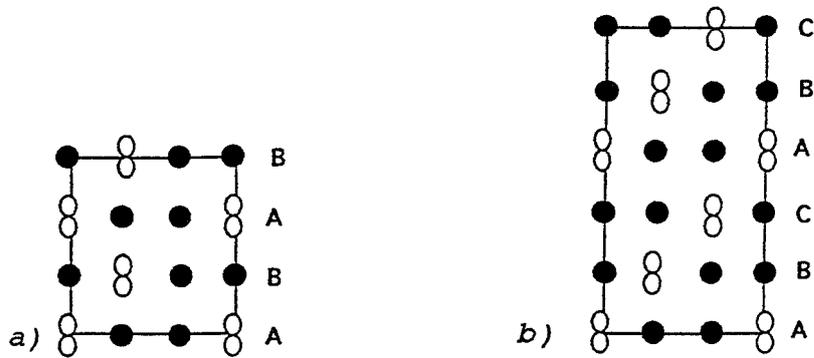


figure I.7: Schémas selon le plan  $(11\bar{2}0)_{2:17}$  des composés:  
 a)  $Sm_2Co_{17} H$       b)  $Sm_2Co_{17} R$

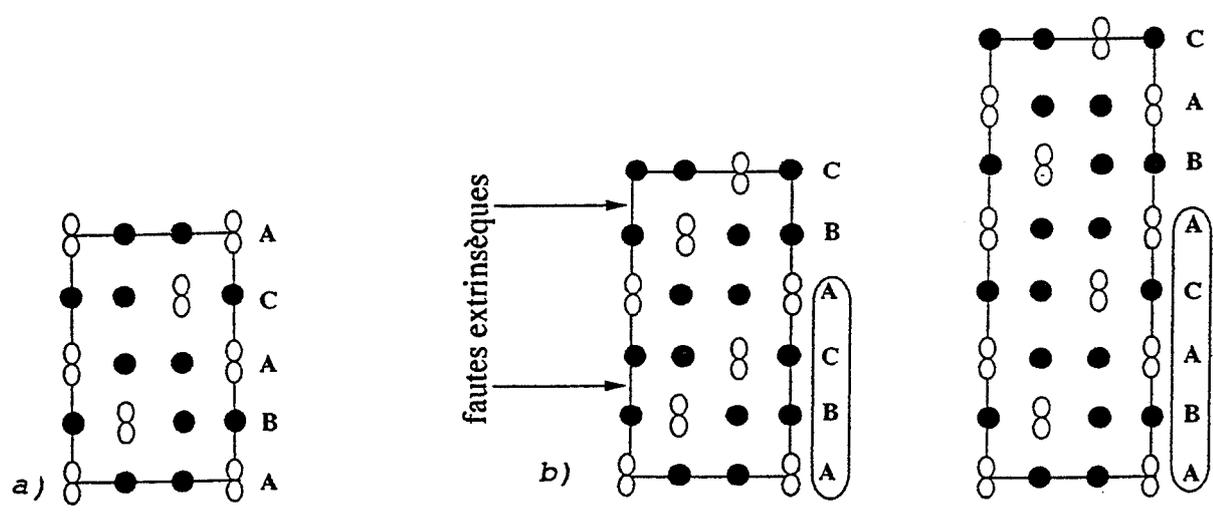


figure I.8: Schéma de la structure 4H selon le plan  $(11\bar{2}0)$   
 a) maille élémentaire du polytype 4H (A1174)  
 b) lien entre le composé 2:17R et le polytype 4H



Les groupes d'espace des deux variétés allotropiques de la phase 2:17 sont:

2:17H	groupe d'espace $P6_3/mmc$	isomorphe à $Th_2Ni_{17}$	n°194
2:17R	groupe d'espace $R\bar{3}_m$	isomorphe à $Th_2Zn_{17}$	n°166

Les surstructures 2:17 étant obtenues à partir de 1:5, il existe des relations liant les valeurs de leurs paramètres de maille:

$$a_{2:17H} \approx a_{2:17R} \approx \sqrt{3} a_{1:5}$$

$$c_{2:17H} \approx 2c_{1:5} \quad c_{2:17R} \approx 3c_{1:5}$$

La stricte égalité n'est pas obtenue à cause de la différence de volume entre l'atome de samarium et le doublet de cobalt le substituant dans les structures 2:17. Ainsi, la valeur de  $a_{2:17R}$  est légèrement inférieure à  $\sqrt{3} a_{1:5}$  et celle de  $c_{2:17R}$  est légèrement supérieure à  $3c_{1:5}$ , ce qui s'explique par le fait que la substitution de l'atome de samarium par le doublet de cobalt est anisotrope volumiquement: le doublet de cobalt est aligné selon la direction parallèle à l'axe  $c$ .

Les valeurs des paramètres de maille de ces phases sont rassemblées dans le tableau I.1.

Composés	groupe d'espace	paramètres de maille (nm)	références
SmCo <sub>5</sub>	$P6_3/mmm$	$a = 0,5002 \quad c = 0,3964$	Bus68
		$a = 0,4985 \quad c = 0,3986$	Bus73
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> R	$R\bar{3}_m$	$a = 0,8395 \quad c = 1,2216$	Bus68
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> H	$P6_3/mmc$	$a = 0,8384 \quad c = 0,8159$	Bou66

**Tableau I.1:** Données cristallographiques de certains composés du système binaire Sm-Co

Notons que pour les composés 2:17R, les séquences d'empilements atomiques peuvent être modifiées par l'apparition de fautes d'empilements. Si un plan atomique supplémentaire s'intercale dans la séquence d'empilement rhomboédrique, on obtient une faute d'empilement extrinsèque. Si au contraire, un plan est absent, une faute intrinsèque apparaît. Lorsque la (les) faute(s) se répète(nt) régulièrement, on obtient de nouvelles séquences d'empilements; on parle alors de polytypes. Les polytypes sont donc des surstructures de la phase 2:17 ordonnées dans la direction  $c$  sur plusieurs plans atomiques. Ainsi, la surstructure notée 4H (fig:I.8) se déduit de l'empilement rhomboédrique par la présence d'une faute extrinsèque tous les trois plans (0001).

La notation employée pour décrire ces surstructures est empruntée à celle créée pour décrire ce type de structures observées dans le composé SiC (Sch69). Elle tient compte du nombre de plans de la maille élémentaire de la surstructure, ainsi que de sa symétrie. La surstructure 4H correspond alors à la répétition dans l'espace de quatre plans, ordonnés de telle manière que la symétrie finale est hexagonale.



A partir du composé 1:5H, on évolue aussi vers des phases enrichies en samarium du binaire Sm-Co, grâce à la substitution d'un atome de cobalt par un atome de samarium. Cette substitution s'effectue dans le plan mixte et donne la maille  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$ . En associant cette maille avec un nombre croissant de mailles 1:5, on réalise la série des phases  $n+1:5n-1$ :



Le modèle de PARTHE-LEMAIRE (Par75) qui décrit ce mécanisme, est présenté en détail dans l'annexe I. Pour  $n = 2$ , on obtient la composition  $\text{SmCo}_3$ , pour  $n = 3$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  et pour  $n = 4$ ,  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ . Pour chaque composition, suivant les séquences d'empilement atomique, ces phases possèdent soit la symétrie hexagonale, soit la symétrie rhomboédrique (Annexe I). De plus, leurs liens cristallographiques avec la phase 1:5H induisent les relations suivantes:

$$\begin{aligned} a_{n+1:5n-1} &= a_{1:5} \\ c_{n+1:5n-1} \text{ H} &= 2nc_{1:5} & c_{n+1:5n-1} \text{ R} &= 3nc_{1:5} \end{aligned}$$

Les mesures des paramètres de maille de ces phases (tableau I.2) confirment le modèle de PARTHE-LEMAIRE .

Composés	groupe d'espace	paramètres de maille (nm)	références	paramètres théoriques
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ R	$R\bar{3}_m$	$a = 0,5035 \quad c = 4,84$	Der87	$a = 0,49 \quad c = 4,8$
$\text{Sm}_2\text{Co}_7$ R	$R\bar{3}_m$	$a = 0,5041 \quad c = 3,631$	Bus68	$a = 0,49 \quad c = 3,6$
$\text{Sm}_2\text{Co}_7$ H	$P6_3/mmc$	$a = 0,5041 \quad c = 2,4327$	Bus71	$a = 0,49 \quad c = 2,4$
$\text{SmCo}_3$ R	$R\bar{3}_m$	$a = 0,505 \quad c = 2,459$	Bus68	$a = 0,49 \quad c = 2,4$
$\text{SmCo}_2$ R	$Fd\bar{3}_m$	$a = 0,726$	Bus68	$a = 0,693$

**Tableau I.2:** Données cristallographiques des phases  $n+1:5n-1$  du système binaire Sm-Co

Evoquons à partir du diagramme d'équilibre du binaire Sm-Co, les domaines d'existence des phases décrites précédemment. Un mélange 1:5H + 2:17R de faible étendue est identifié pour des teneurs en samarium comprises entre 10 et 13 %at. La phase 1:5H est stable à haute température et disparaîtrait à partir de 810°C selon une réaction non identifiée (Wei93). La phase 2:17R est stable à basse température et se transformerait en phase 2:17H au delà de 1200°C (Wei93). De plus, un doute persiste sur la présence d'une phase 1:7H à haute température. En effet, celle-ci a été observée dans les composés similaires  $\text{RCu}_5$  ( $R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ) (Bus71), où elle s'obtient à partir de la phase 1:5H, dans laquelle sont substitués de façon désordonnée 78 % des atomes R par des doublets de cuivre. Cette phase  $\text{RCu}_7$  est de groupe d'espace  $P6_3/mmm$  et le

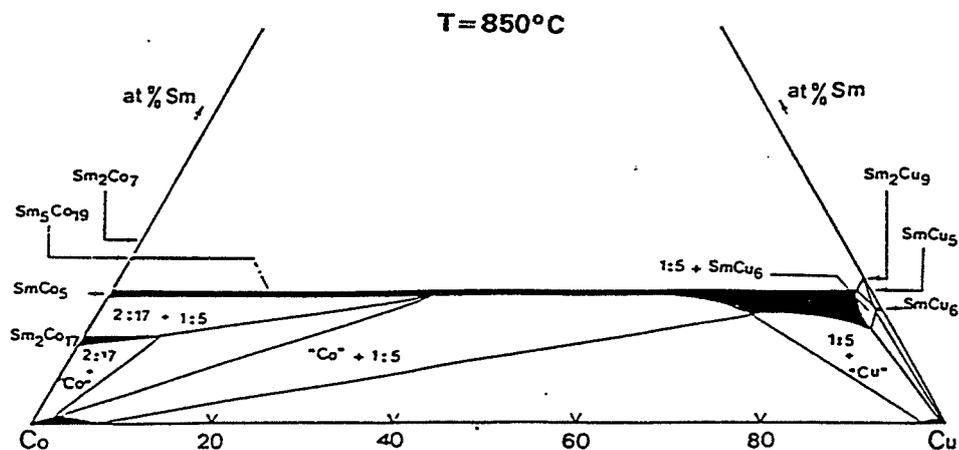


figure I.9: Section à 850°C du diagramme ternaire Sm-Co-Cu (Der89)

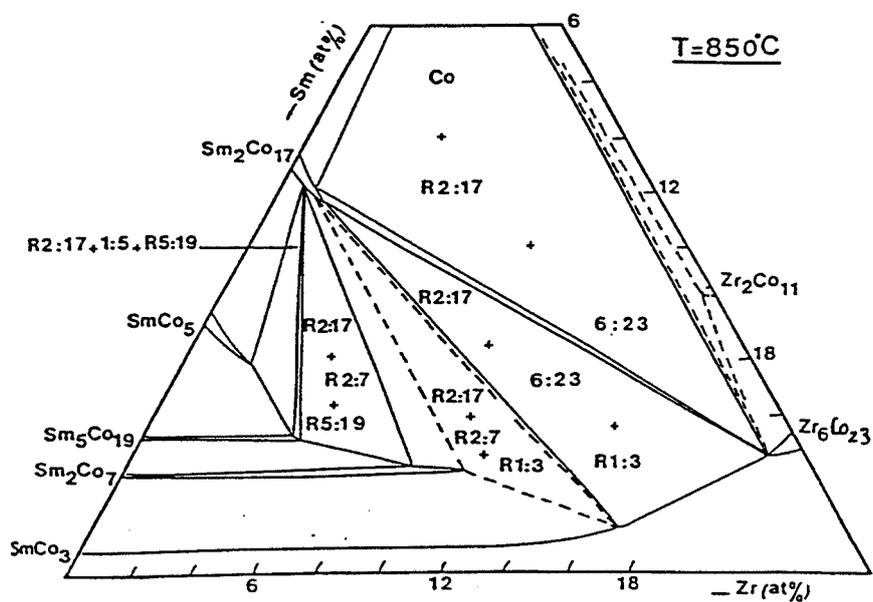


figure I.10: Section à 850°C du diagramme ternaire Sm-Co-Zr (Der962)

caractère aléatoire des substitutions n'introduit pas de surstructure. Dans le binaire Sm-Co, l'existence d'une telle phase est supposée. Elle est même admise par un grand nombre d'auteurs dans les ternaires SmCoX et quinaires SmCoFeCuZr, où elle serait alors la phase stable à haute température.

### I.2.2 Les alliages ternaires Sm-Co-X avec X= Fe, Cu, Zr

Les études de ces alliages permettent de connaître la solubilité des éléments d'alliage tels que le fer, cuivre et zirconium dans les phases binaires Sm-Co, pour les deux domaines de températures intéressant du point de vue pratique, proche de 850°C et proche de 1100°C.

Ainsi, la phase 2:17R admet une solubilité illimitée du fer (Sta88) et les atomes de fer se substituent à ceux de cobalt. A 850°C, d'après les mesures et calculs de SCHNEIDER (Sch85), les phases 2:17 et 1:3 sont présentes pour les teneurs en fer employées dans l'élaboration des aimants Sm(CoFeCuZr)<sub>7-8</sub>, c'est à dire, pour des teneurs comprises entre 15 %at et 25 %at.

Le cuivre se substitue également au cobalt, mais sa solubilité dans 2:17R se limite à 8 %at (Der89) (fig:I.9). Quant à la solubilité du zirconium dans la phase 2:17R, elle est inférieure à 2 %at (Fuj82). Un excès de zirconium entraîne alors la formation des phases Zr<sub>2</sub>Co<sub>11</sub> ou Zr<sub>6</sub>Co<sub>23</sub> (fig:I.10). Pour une teneur croissante en samarium, 2:17R est successivement en équilibre avec 1:5H et les phases 5:19, 2:7 et 1:3 de la série n+1:5n-1 (fig:I.10).

En ce qui concerne la phase 1:5H à 850°C, le fer est faiblement soluble dans ce composé (Sta88), alors que le cuivre l'est quasi-totalement (Der89).

Dans le domaine haute température, supérieure à 1000°C, SCHNEIDER (Sch85) trouve que la phase 2:17 est en équilibre avec le liquide, pour 15 %at < Fe < 25 %at. Le diagramme de phase étant établi à partir de résultats d'analyse thermique différentielle, seules des informations relatives aux compositions des phases sont données. Ainsi, la structure cristalline de 2:17 n'est pas précisée. Pour le cuivre, sa solubilité dans la phase 2:17 atteint 18 %at à 1200°C (Per77) et la nature cristallographique de cette phase n'est pas non plus évoquée.

En ce qui concerne l'état stable à haute température dans le cas d'alliages Sm-Co-Zr, NISHIO (Nis88) observe un domaine biphasé 2:17H - 1:7H, à 1200°C, pour 10 - 16 %at Sm et Zr < 5 %at. Cependant, les travaux récents de DERKAOUI (Der961) sur des alliages de compositions similaires (11 - 17 %at Sm et Zr > 2 %at) trempés à partir de 1150°C, accèdent plutôt l'existence d'un domaine monophasé 1:7H (fig:I.11). La phase 2:17H alors observée dans les échantillons trempés à partir de la zone riche en cobalt de ce domaine 1:7H, résulterait de la mise en ordre partielle de la phase 1:7H au cours de la trempe. Selon ces mêmes auteurs, un très faible domaine monophasé 2:17R (10,5 - 11 %at Sm et 0 - 1,3 %at Zr) est présent à 1150°C.

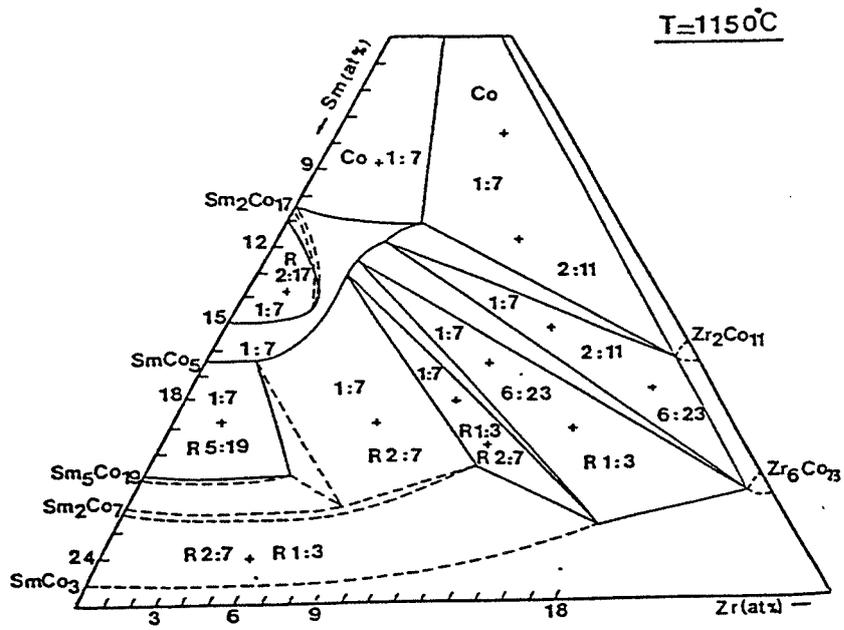


figure I.11: Section à 1150°C du diagramme ternaire Sm-Co-Zr (Der961)

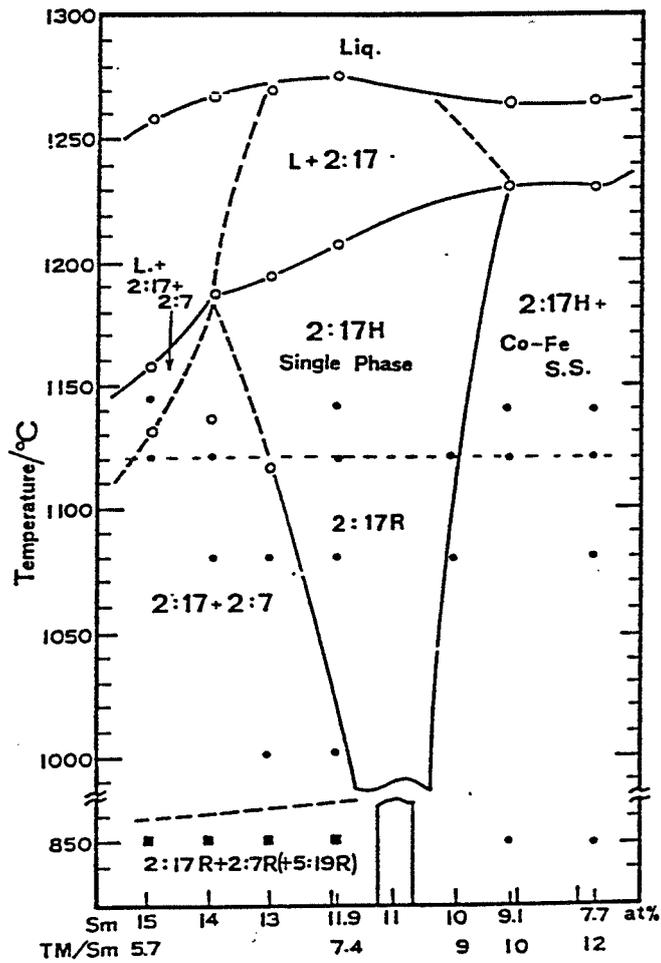


figure I.12: Pseudo-diagramme de phases Sm-(CoFeCuZr) (Chi89)

Une étude intéressante (Der961) concernant l'évolution des paramètres de maille des phases trempées à partir de 1150°C, a abouti à deux modèles différents d'insertion du zirconium selon la composition initiale de l'alliage. Ainsi, du côté riche en samarium du domaine 1:7H, l'addition du zirconium se traduit par la substitution des doublets de cobalt par les atomes de zirconium. Par contre, du côté riche en cobalt, la substitution s'effectue simultanément sur les doublets de cobalt et les atomes de samarium. Par ailleurs, la solubilité du zirconium dans les phases  $n+1:5n-1$  est décrite comme importante (All87); il se substitue au samarium pour former des phases du type  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x)_{n+1}\text{Co}_{5n-1}$  (Der95).

### I.2.3 Les alliages quinaires SmCoFeCuZr

La donnée principale recherchée dans les études des alliages quinaires, correspondant dans la plupart des cas aux alliages industriels, est la caractérisation de la(les) phase(s) présente(s) à haute température.

Ainsi, nous utilisons comme référence une importante étude de CHIN (Chi89) concernant des alliages dont les compositions sont proches de la composition  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7,5}$ , couramment employée dans la réalisation des aimants permanents (fig.I.12). Pour la teneur en cuivre fixée à 8,5 %at, celle du zirconium à 1,9 %at et celle du samarium proche de 11 %at, l'alliage est monphasé et sa structure cristallographique est 2:17R, ceci pour des températures inférieures à une température de l'ordre de 1100°C, non précisément définie. Par contre, pour des températures supérieures, la phase 2:17H serait présente. Lorsque les teneurs en samarium dépassent 12 %at, la phase 2:7R apparaît et l'on observe les domaines 2:17R + 2:7R + 5:19R à 850°C et 2:17R + 2:7R aux températures supérieures à 1000°C. Cette étude montre aussi qu'un accroissement de la teneur en cuivre ( $\text{Cu} > 8,5\% \text{at}$ ) entraîne l'apparition de la phase 1:5 et qu'une augmentation de la teneur en zirconium ( $\text{Zr} > 2\% \text{at}$ ) favorise la précipitation de la phase 2:7.

Une étude semblable avec les alliages  $\text{Sm}_{6-16}\text{Co}_{55-75}\text{Fe}_{22}\text{Cu}_7$  (Mor871), montre que la phase 2:17R est observée à toutes les températures (fig:I.13a) et qu'elle est en équilibre avec la phase 1:5 pour des teneurs en samarium supérieures à 11,5 %at. Un ajout de 2 %at de zirconium stabilise alors la phase 2:7 à la place de 1:5, ainsi que les phases 2:17H et 1:7H à la place de 2:17R, ceci pour des températures supérieures à 1000°C et Sm proche de 10 %at (fig:I.13b).

Dans l'alliage  $\text{Sm}_{11,5}\text{Co}_{58,4}\text{Fe}_{22,5}\text{Cu}_{5,3}\text{Zr}_{2,4}$ , trempé à partir de 1150°C, un mélange 2:17H + 2:17R a été observé (Mau93). Lorsque la vitesse de trempe est diminuée, seule la phase 2:17R est obtenue. L'auteur explique la présence de ces phases 2:17 par des transformations lors des trempes de la phase stable haute température supposée alors 1:7H. En revanche, la

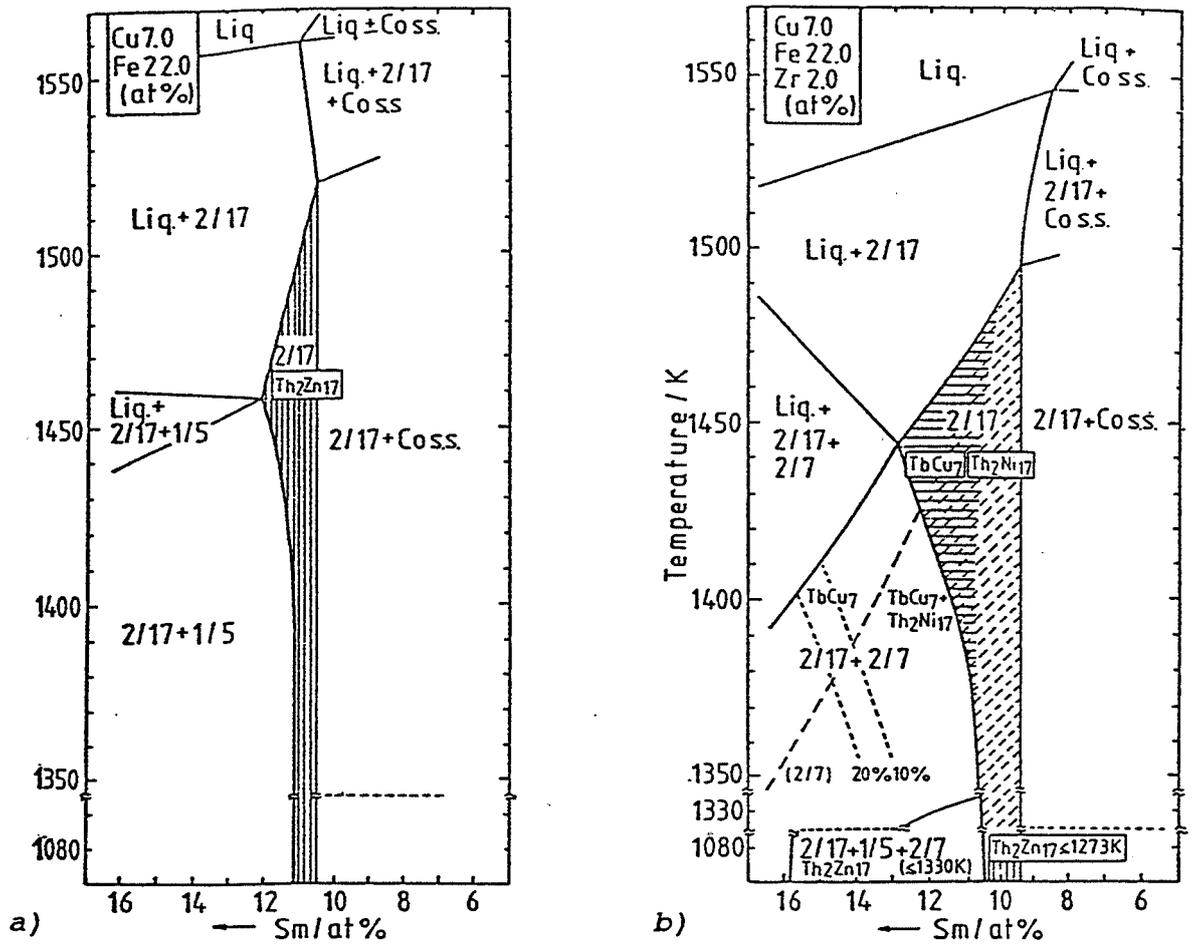


figure I.13: Pseudo-diagrammes de phases Sm-(CoFeCuZr) (Mor871)  
 a) Sm-Co, Fe<sub>22</sub>at%, Cu<sub>7</sub>at%      b) Sm-Co, Fe<sub>22</sub>at%, Cu<sub>7</sub>at%, Zr<sub>2</sub>at%

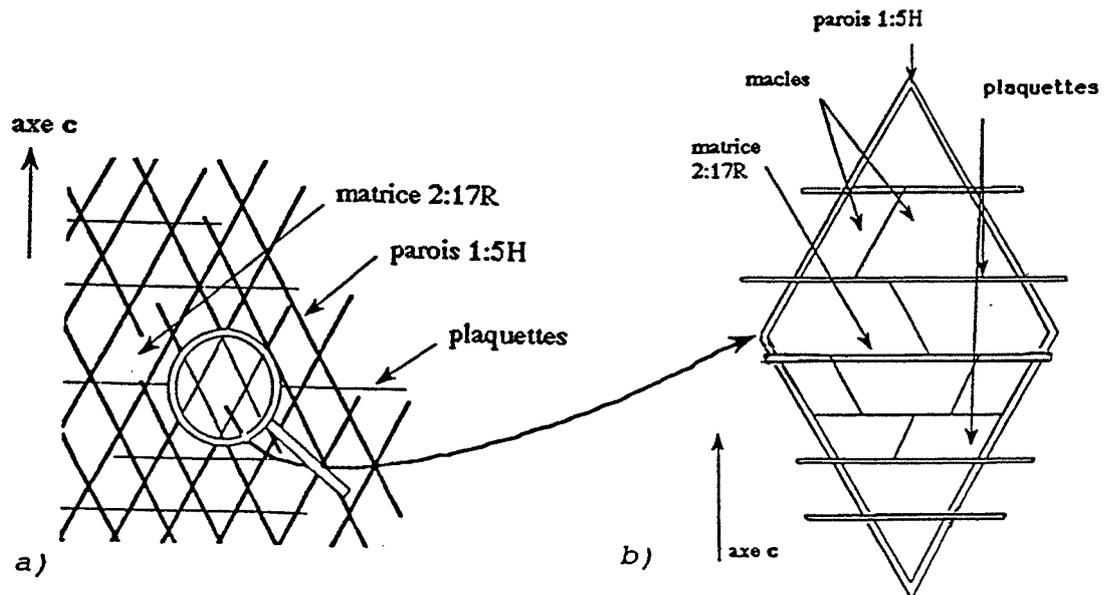


figure I.14: Schéma de la microstructure cellulaire  
 a) schéma d'ensemble      b) détail d'une cellule

microstructure présente à 850°C est composée des phases 2:17R, 1:5H et 1:3. Si la durée du maintien isotherme à 850°C est multipliée par trois pour atteindre 48 heures (Mor87), alors ce sont les phases 2:17R et 2:7R qui sont observées.

Dans le cas d'un alliage enrichi en cobalt et fer ( $\text{Sm}_{10}\text{Co}_6\text{Fe}_{22}\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ ), FIDLER (Fid90) observe après frittage à haute température, les phases 2:17R et 2:17H, ainsi qu'une structure de type 2:17 dont la séquence d'empilement selon *c* est: ACBCABCBA. Cette structure est métastable et disparaît après un traitement d'homogénéisation de 4 heures à 1160°C.

### I.3 La microstructure cellulaire des aimants du type $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7.8}$

#### I.3.1 Morphologie des phases composant la microstructure cellulaire

Du fait de la finesse des microstructures observées, la morphologie des phases a été déterminée en microscopie électronique à transmission.

Les excellentes propriétés magnétiques des aimants permanents industriels  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7.8}$  découlent de leur microstructure particulière dite cellulaire, comme nous l'avons déjà indiqué au début de ce chapitre. Cette microstructure largement décrite dans la littérature (Liv77, Mel77, Mis78, Fid82a), est constituée de parois 1:5H entourant une matrice 2:17R, formant ainsi des cellules (fig:I.14). L'épaisseur des parois est de l'ordre de 5 nm, alors que les dimensions des cellules sont de 50 à 200 nm, selon les traitements thermiques effectués. L'interface 1:5H - 2:17R est cohérente (Hir86). Elle est orientée suivant des plans précis, appelés plans pyramidaux (fig:I.15). A partir des diagrammes de diffraction de la microstructure cellulaire, les relations cristallographiques indiquant le parallélisme des directions  $[0001]_{1:5} // [0001]_{2:17R}$  et  $[10\bar{1}0]_{1:5} // [11\bar{2}0]_{2:17R}$  ont été établies (Mel76). Pour LIVINGSTON (Liv77), la minimisation de l'énergie élastique due aux écarts entre les paramètres de maille 1:5H et 2:17R est responsable de cette géométrie précise. Les plans pyramidaux sont alors des plans d'habitat. Les écarts entre les paramètres de maille de l'ordre de 1% (Mau93), expliquent la présence de contraintes élastiques à l'interface 1:5H / 2:17R, qui favorisent la perception du contraste des parois 1:5H (fig:I.16).

Dans les alliages contenant du zirconium, une troisième phase est présente. Elle précipite sous forme de plaquettes, coupant les cellules selon les plans de base (0001). Plus précisément, les plaquettes sont dans leur très grande majorité, localisées au niveau des plans de macles de la matrice 2:17R. L'épaisseur des plaquettes étant inférieure à 3 nm, l'identification de leur structure cristallographique est difficile. L'hypothèse d'une phase 2:17H composant les plaquettes a été formulée (Fid83a, Fid83b, Ray87), mais des études récentes indiquent plutôt une phase 1:3 (Rab82a, Fuk87, Mo87, Mau92).

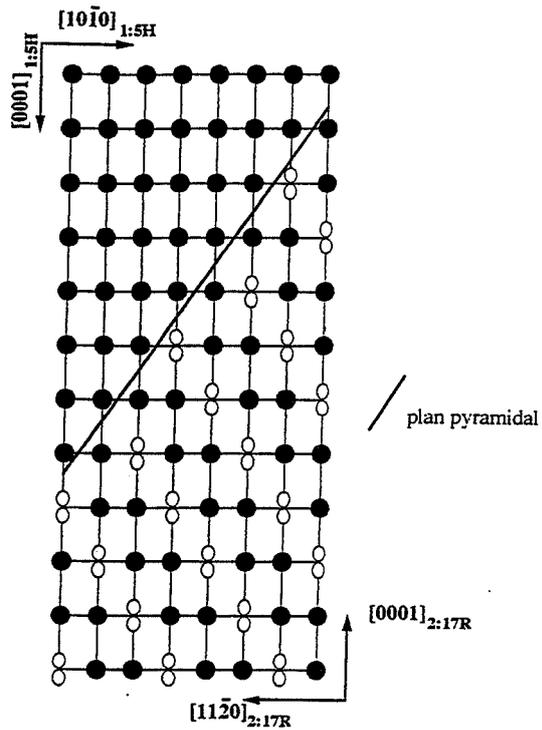


figure I.15: Schéma de l'interface cohérente 2:17R - 1:5H  
[coupe selon  $(11\bar{2}0)_{2:17}$ ] (Hir86)



figure I.16: Microstructure cellulaire d'un aimant permanent de type  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7-9}$  observée en M.E.T. (Klo93)

La finesse de la microstructure rend difficile l'analyse chimique des phases présentes. Il est alors nécessaire d'effectuer une microanalyse de lames minces en employant la technique du STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Ainsi, après un traitement thermique de 72h à 800°C, ZHAO (Zha88) observe un partage des éléments d'alliage, conformément aux solubilités données dans le paragraphe précédent: le fer se concentre dans la matrice 2:17R, le cuivre dans les parois 1:5H et le zirconium dans les plaquettes (tab:I.3).

at %	Sm	Co	Fe	Cu	Zr
composition nominale de l'alliage	10,7	59,8	20,5	7,1	18
composition analysée de la matrice	10,5	61,7	22,4	4,8	0,5
composition analysée des parois	17	33,6	4,8	43	1 - 2
composition analysée des plaquettes	5 - 8	60	13 - 15	5	14 - 17

**Tableau I.3:** Compositions chimiques des phases de la microstructure cellulaire mesurées au S.T.E.M. (Zha88)

RABENBERG (Rab82a) souligne que le traitement de vieillissement favorise ce partage des éléments et suppose que les plaquettes jouent le rôle de chemin de diffusion. Pour FUKUI (Fuk87), l'enrichissement de la phase 1:5H en cuivre expliquerait l'abaissement observé de la température de Curie d'un échantillon vieilli. Cette même étude montre aussi que la coercitivité augmente au cours du traitement de vieillissement, alors que l'on n'observe pas de modifications structurales de la microstructure cellulaire. Ce gain de coercitivité proviendrait donc uniquement de la forte ségrégation des éléments d'alliage entre la matrice et les parois. Celle-ci accentue la différence des propriétés magnétiques des phases 1:5H et 2:17R, ce qui favoriserait l'ancrage des parois des domaines magnétiques sur les parois cellulaires 1:5H (Fid82b, Dur88). Les résultats d'une étude récente (Kat96) laissent supposer que les intersections plaquettes - parois seraient les sites les plus favorables à cet ancrage.

### I.3.2 Mécanismes de formation de la microstructure cellulaire

Dans la littérature, une large discussion est consacrée aux mécanismes des transformations conduisant à la formation de la microstructure cellulaire, dans le sens cinétique et dans le sens thermodynamique. Selon de nombreux auteurs, la microstructure cellulaire est formée au cours de traitements thermiques proches de 800°C. Habituellement, ces traitements thermiques



consistent à homogénéiser les échantillons à des températures proches de 1150°C, puis à effectuer une trempe jusqu'à température ambiante et enfin à chauffer les échantillons jusqu'à des températures proches de 800°C. Cette procédure est d'ailleurs reprise par le traitement thermique industriel (fig:I.3), où, pour des raisons d'optimisation des performances magnétiques des alliages, un maintien isotherme de quelques heures est effectué. Une étude menée sur l'alliage  $\text{Sm}_{11,5}\text{Co}_{58,4}\text{Fe}_{22,4}\text{Cu}_{5,3}\text{Zr}_{2,4}$  (Mau93), montre toutefois que la microstructure cellulaire 2:17R + 1:5H + plaquettes, apparue autour de 820°C, peut aussi s'obtenir à la suite du refroidissement de l'état stable à haute température. La réversibilité de la transformation semble donc indiquer que la microstructure cellulaire est un état d'équilibre. Une étude complémentaire du même alliage (Del87) à 850°C, mais après un traitement thermique de 800 heures, aboutit à l'observation des phases incohérentes cristallographiquement 2:17R + 2:7R + 5:19R. Il apparaît ainsi, que la microstructure cellulaire est un état cohérent, métastable et que la cinétique d'évolution vers l'état incohérent, thermodynamiquement stable 2:17R + 2:7R + 5:19R, est extrêmement lente. La cohérence cristallographique des phases 2:17R - 1:5H stabilise donc la microstructure cellulaire.

En ce qui concerne la cinétique de la formation de la microstructure cellulaire, les auteurs s'accordent généralement sur le fait que la transformation débute lors de la trempe terminant le traitement d'homogénéisation. Cette première étape ne concerne que l'apparition des phases 2:17 et 1:5. La précipitation des plaquettes survient lorsque les échantillons homogénéisés-trempés sont chauffés jusqu'à des températures proches de 800°C (Rab82a, Mau93, Pan88). Les auteurs n'étant pas d'accord sur la nature de la(les) phase(s) présente(s) à haute température, ils ont proposé différents mécanismes expliquant les premiers stades de la transformation conduisant à la microstructure cellulaire.

Ainsi, pour RABENBERG (Rab82b), la phase stable à haute température est la phase 2:17H. L'état biphasé 2:17H + 2:17R observé à température ambiante résulterait alors de la transformation allotropique 2:17H --> 2:17R lors de la trempe de l'état stable à haute température. Du fait de la faible durée de la trempe, cette transformation ne serait pas complète; elle laisserait localement des défauts qui serviraient de sites de germination pour la phase 1:5H. Selon l'auteur, la phase 1:5H croît ensuite dans la matrice 2:17R au cours du chauffage des échantillons trempés.

Pour LIVINGSTON (Liv77), la phase 1:5H est continue dans la microstructure biphasée obtenue après trempe. Il en déduit alors que les domaines 2:17R ont précipité dans la matrice 1:5H. Ce mécanisme révélerait que l'état stable à haute température est monophasé et de nature cristallographique proche de 1:5H. Par la suite, lorsque la microstructure biphasée obtenue après trempe, est chauffée, les domaines 2:17R croissent pour occuper une grande partie du volume, reléguant la phase 1:5H à l'aspect de précipité.



MAURY (Mau93) a repris l'hypothèse de LIVINGSTON, mais en précisant que la phase stable à haute température serait la phase 1:7H. Cette phase n'est pas conservée au cours de la trempe puisqu'un mélange 2:17H + 2:17R est observé à température ambiante. La transformation de la phase 1:7H en phases 2:17 lors du refroidissement résulterait de la mise en ordre des doublets de cobalt, initialement répartis de façon aléatoire sur les sites samarium dans la phase 1:7H. Ensuite, MAURY suppose qu'au cours du chauffage des échantillons trempés, la coalescence des parois 1:5H s'effectuerait à partir de défauts de 2:17R.

Une étude réalisée in situ (Pan88) en microscopie électronique à transmission confirme qu'au cours du chauffage d'un échantillon trempé à partir de 1180°C, des embryons de parois 1:5H sont présents dans une matrice 2:17R, à 460°C. Ces ébauches de parois cellulaires, orientées selon les plans pyramidaux et dispersées dans la matrice, croissent ensuite pour devenir sécantes, permettant de distinguer les cellules. Les dimensions des cellules augmentent lorsque la température croît jusqu'à 780°C, température à laquelle précipitent les plaquettes. Soulignons seulement que les températures citées le sont de façon indicative, car les transformations de phases dans les lames minces ne se déroulent généralement pas aux mêmes températures que dans les échantillons massifs.

En revanche, une séquence différente d'apparition des phases a été observée dans un alliage  $\text{Sm}(\text{Co},\text{Fe},\text{Cu},\text{Zr})_9$  enrichi en cobalt et fer (Ray87a,87b). Après trempe, la phase 2:17R et quelques plaquettes sont alors présentes. Ensuite, le chauffage de l'échantillon entraîne la précipitation des parois 1:5H. Ainsi, pour cette composition, les plaquettes précèdent l'apparition des cellules.

#### **I.4 Conclusion**

Les mécanismes de formation de la microstructure cellulaire ont été approchés par les différents auteurs. Nous savons que lors du chauffage des échantillons trempés à partir du domaine haute température, la matrice évolue vers une structure 2:17R, ce qui s'accompagne de la différenciation nette des parois 1:5H et de la précipitation des plaquettes. La séquence d'apparition de ces phases dépend de la composition chimique de l'alliage. Toutefois, les schémas décrivant les premiers stades des transformations au cours de la trempe, restent sommaires. Nous savons seulement qu'une phase de type 2:17 plus ou moins ordonnée est obtenue au cours de la trempe à la suite de la mise en ordre de(s) la phase(s) stable(s) haute température. L'imprécision de la description des mécanismes mis en jeu découle de la méconnaissance relative de l'état cristallographique stable à haute température. En le décrivant précisément dans notre étude, nous espérons contribuer à améliorer la compréhension des mécanismes de formation de la microstructure cellulaire.



**CHAPITRE II:**  
**MOYENS EXPERIMENTAUX**



# MOYENS EXPERIMENTAUX

## II.1 Les nuances étudiées

Deux nuances ont été élaborées par métallurgie des poudres au Centre de Recherche de Péchiney à Voreppe (C.R.V.). La nuance Récoma est une nuance industrielle, alors que la nuance Pr est une nuance prototype. Cette dernière possède une teneur en fer supérieure à la nuance Récoma, tout en gardant une teneur cumulée en fer plus cobalt égale à celle de la nuance Récoma. L'étude de la nuance Récoma constitue la majorité de notre travail; celle de la nuance prototype Pr sert à compléter les résultats.

Pour chaque nuance, deux compositions chimiques sont définies: une, obtenue par voie chimique et dosage ICP, l'autre, par analyse à l'aide d'une microsonde électronique de la matrice. Cette dernière technique permet de réaliser une analyse de la matrice en prenant soin de ne pas comptabiliser les différents précipités présents (oxydes de samarium et carbonitrures de zirconium).

		Sm (%at)	Co (%at)	Fe (%at)	Cu (%at)	Zr (%at)	(Co,Fe,Cu,Zr) / (Sm)	(Co,Fe,Cu) / (Sm,Zr)
Récoma	Analyse globale	11,60	58,10	22,50	5,50	2,30	7,62	6,19
	Analyse matrice	11,12	58,58	22,85	5,44	2,01	7,99	6,62
Pr	Analyse globale	11,80	54,00	27,20	5,40	1,60	7,47	6,77
Pr 20	Analyse matrice	11,42	54,44	27,23	5,34	1,57	7,76	6,70
Pr 10	Analyse matrice	11,20	54,39	27,78	5,16	1,47	7,93	6,89

Analyse globale = données Péchiney  
Analyse matrice = données L.T.P.C.M.

**Tableau II.1:** Compositions chimiques des nuances étudiées

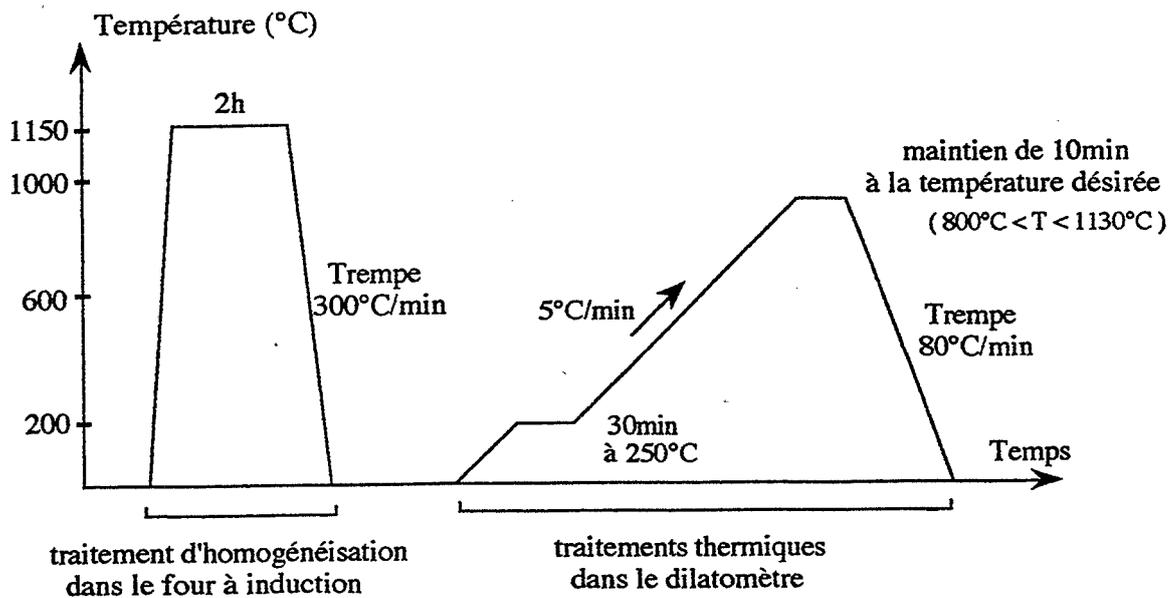


figure II.1: Les traitements thermiques appliqués aux échantillons

Le rapport (Co,Fe,Cu,Zr) / (Sm) présenté dans le tableau II.1, permet de situer les nuances étudiées par rapport aux nuances citées dans la bibliographie, où cette notation est largement employée. Nous complétons cette donnée par l'ajout du rapport (Co,Fe,Cu) / (Sm,Zr) qui est un critère plus adapté à l'interprétation des processus métallurgiques. Ce dernier rapport étant différent entre les deux séries d'échantillons Pr, nous avons alors distingué les deux sous-nuances en les nommant Pr<sub>20</sub> et Pr<sub>10</sub> respectivement.

La comparaison des analyses globales avec celles de la matrice montre qu'un pourcentage important de samarium est fixé dans les oxydes. Une analyse quantitative de ce phénomène, pour la nuance Récoma, a été effectuée par MAURY (Mau92).

Comme l'évolution de la microstructure de ces alliages est très sensible à la teneur en samarium, nous raisonnerons donc uniquement à partir de la composition chimique de la matrice.

## II.2 Les traitements thermiques réalisés

Tous les échantillons sont homogénéisés à 1150°C pendant deux heures puis trempés rapidement (fig:II.1). Ce traitement thermique permet d'obtenir des échantillons qui possèdent une *même* microstructure initiale à température ambiante. Il est réalisé dans un four à induction sous atmosphère d'hélium, à l'I.N.P. de Grenoble (L.T.P.C.M.). Le choix de la température de 1150°C est lié à la nécessité de maintenir les échantillons à une température nettement supérieure à la température supposée d'apparition du probable domaine monophasé haute température, tout en restant à une température inférieure à la température du solidus, connue pour être proche de 1180°C. La durée de deux heures du maintien isotherme permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique et de réaliser une homogénéisation efficace. La trempe de 300°C / min entre 1100°C et 800°C, puis qui décroît à 200°C / min entre 800°C et 400°C, a pour but de figer le plus efficacement possible la microstructure stable à haute température.

Après homogénéisation, les échantillons subissent des traitements thermiques dans un dilatomètre (§:II.3.1). Le choix de cet appareil pour réaliser ces traitements découle de la nécessité de s'assurer que les températures atteintes correspondent bien aux températures déterminées et choisies lors des études préliminaires des transformations de phases, effectuées dans ce même dilatomètre. Les traitements thermiques réalisés sont schématisés sur la figure II.1: ils se composent d'un chauffage lent de 5°C / min et d'un maintien isotherme à la température désirée (fig:II.1). Le choix des températures du maintien isotherme est conditionné par les résultats dilatométriques et leur durée est généralement de 10 minutes. Certains échantillons destinés à l'étude de la cinétique isotherme des transformations ont subi des maintiens de 2 à 90 minutes. Tous les traitements thermiques se terminent par une trempe de 80°C / min qui a pour

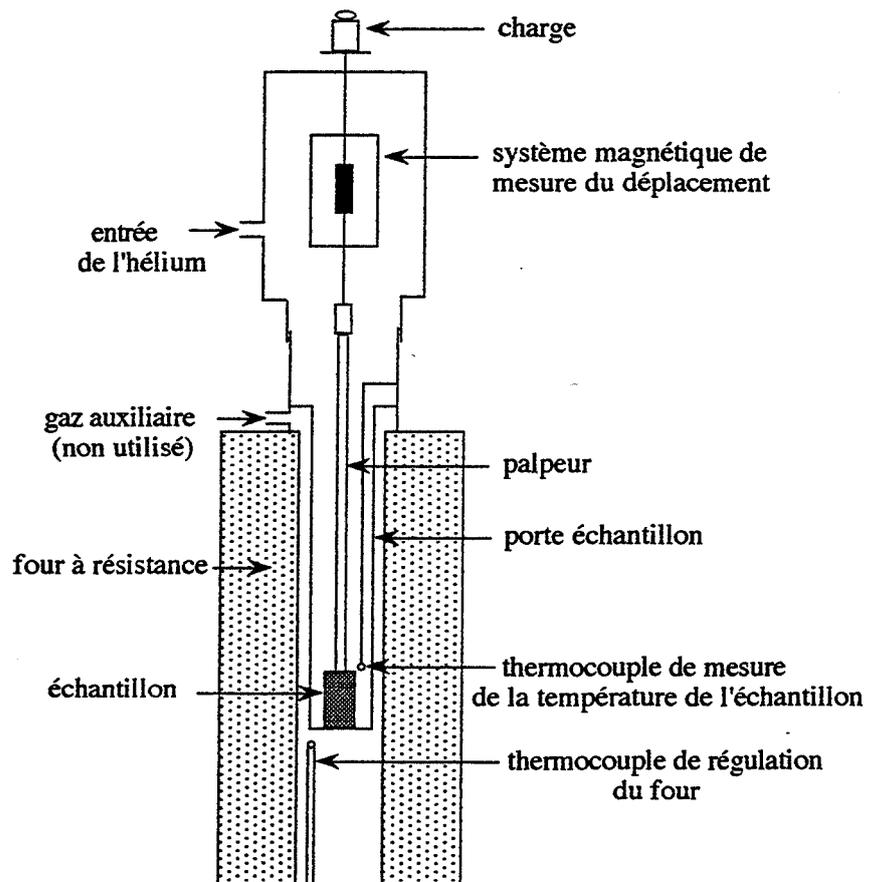


figure II.2: Schéma du dilatomètre utilisé

but de figer les microstructures destinées à être étudiées par la suite en microscopie électronique à transmission. Au cours de l'étude, la vitesse de trempe offerte par le dilatomètre s'est révélée partiellement insuffisante pour remplir cet objectif. Nous avons réalisé un certain nombre de trempes plus rapides (300°C / min) dans le four à induction décrit précédemment.

## II.3 Les techniques de caractérisation utilisées

### II.3.1 La dilatométrie

Les mesures dilatométriques ont été effectuées avec un dilatomètre TMA 92-18 de la société SETARAM, au L.T.P.C.M.. Les échantillons étant texturés au cours de la compaction, par l'application d'un champ magnétique qui aligne les poudres selon l'axe cristallographique *c* de facile aimantation, les mesures dilatométriques ont pu être réalisées parallèlement et perpendiculairement à l'axe *c*. Pour atteindre la sensibilité de 0,01 micron d'allongement caractéristique de cet appareil, les échantillons possèdent des faces opposées rigoureusement planes et parallèles.

Le schéma d'ensemble du dilatomètre est présenté sur la figure II.2. Le chauffage est réalisé par l'intermédiaire d'un four à résistance. L'échantillon est placé dans une chambre sous atmosphère circulante d'hélium, gaz utilisé pour sa bonne conductibilité thermique et son inertie chimique. La montée en température est identique pour tous les échantillons: un palier de 30 minutes à 250°C et une vitesse de chauffage de 5°C / min aboutissent à l'instauration de l'équilibre thermique. Ensuite, un maintien isotherme à la température désirée, suivie d'une trempe par arrêt du chauffage et balayage à l'hélium, sont réalisés. La vitesse maximale de la trempe est limitée à 80°C / min, du fait de la sensibilité des capteurs en alumine aux chocs thermiques.

Les données enregistrées sont le déplacement en fonction de la température ( $\partial l = f(T)$ ) et sa dérivée au cours du temps ( $d(\partial l) / dt = f(T)$ ). Une correction de la dilatation des pièces impliquées dans la mesure (palpeur et porte-échantillon) est réalisée, ainsi qu'un filtrage des courbes. Leur interprétation permet de définir les domaines de températures des transformations de phases, avec une précision qui ne peut être inférieure à 5°C, du fait de la faible amplitude des variations de la dilatation de nos échantillons.

### II.3.2 La microsonde électronique

Les microanalyses ont été effectuées au L.T.P.C.M., avec une microsonde électronique de type Cameca SX50, équipée de spectromètres à dispersion de longueur d'onde et d'une diode

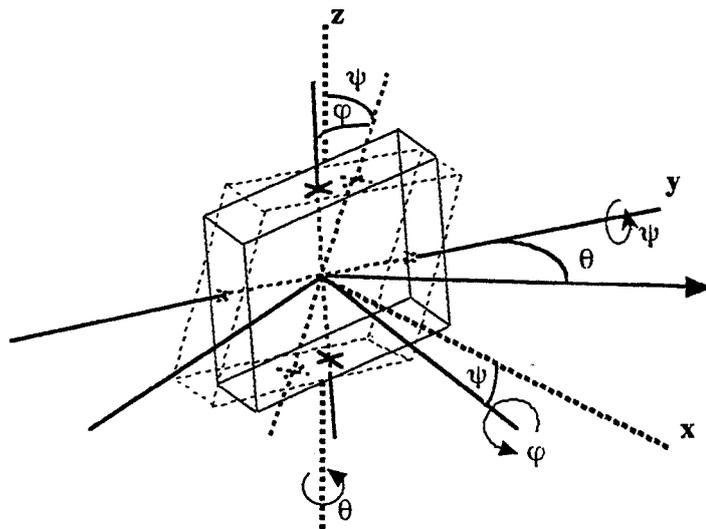


figure II.3: Schéma des rotations dans l'espace du diffractomètre Dosophatex

pour les analyses qualitatives. Les cristaux utilisés sont le pentaérythritol ( $C_5H_{12}O_4$ ) pour  $SmL_\alpha$  et  $ZrL_\alpha$ , ainsi que LiF pour  $CoL_\alpha$ ,  $FeL_\alpha$  et  $CuL_\alpha$ . Les étalons sont de trois natures différentes: un alliage SmCoCu pour Sm, Co et Cu, un alliage  $Zr_2Ni_7$  pour Zr, et du fer pur pour Fe. La précision de l'analyse chimique est meilleure qu'un pourcent atomique et la résolution spatiale de la méthode atteint le  $\mu m^3$ .

### II.3.3 La diffraction de rayons X

Nous avons choisi d'effectuer les mesures de diffractions R.X sur les échantillons massifs et non sous forme de poudres, afin d'éviter une oxydation possible liée à cette méthode de préparation des échantillons, mais surtout afin de pouvoir prélever, après la caractérisation R.X, les lames minces destinées aux observations en microscopie électronique à transmission.

Les échantillons massifs étant texturés, nous avons utilisé le diffractomètre Dosophatex ® développé à l'Ecole des Mines de St-Etienne (Fil88) qui permet de s'affranchir de la texture. En effet, en tournant l'échantillon dans l'espace, successivement autour de l'axe z avec la rotation en  $\theta$  (fig:II.3), autour de l'axe y avec la rotation en  $\psi$  et autour de l'axe x avec la rotation en  $\varphi$ , la diffraction sur tous les plans cristallographiques est observée. La durée d'une mesure est alors de 14 heures, au cours de laquelle  $\theta$  varie de  $17^\circ$  à  $30^\circ$  par pas de  $0,015^\circ$ ,  $\psi$  de  $0^\circ$  à  $82,8^\circ$  et  $\varphi$  de  $0^\circ$  à  $360^\circ$  par pas de  $3,6^\circ$ .

Notons que nous avons utilisé le rayonnement  $K_\alpha$  du cobalt ( $\lambda=1,789\text{\AA}$ ), afin d'éviter la fluorescence des échantillons dont la teneur en cobalt et fer est importante. Le dépouillement des spectres est réalisé à l'aide du logiciel Diffracat de Siemens.

La diffraction des échantillons massifs et texturés s'effectue à partir d'une face comprenant l'axe cristallographique c. La couche d'oxydes est ôtée par un polissage mécanique avec des poudres de 6 microns, ce qui permet d'empêcher un écrouissage superficiel. Une poudre de tungstène, dont les paramètres de maille sont connus et vérifiés, est déposée sur la surface des échantillons et son pic de diffraction à  $d = 2,24 \text{\AA}$  sert de référence pour les corrections des positions des pics de diffraction de l'échantillon. Après indexation, les paramètres de maille des phases diffractantes sont déterminés par la méthode des moindres carrés.

Notons que malgré les rotations effectuées dans l'espace, afin que les mesures ne soient pas affectées par l'effet de la texturation des échantillons, nous ne pouvons réaliser des dosages quantitatifs de phases, du fait de la cohérence des phases étudiées.

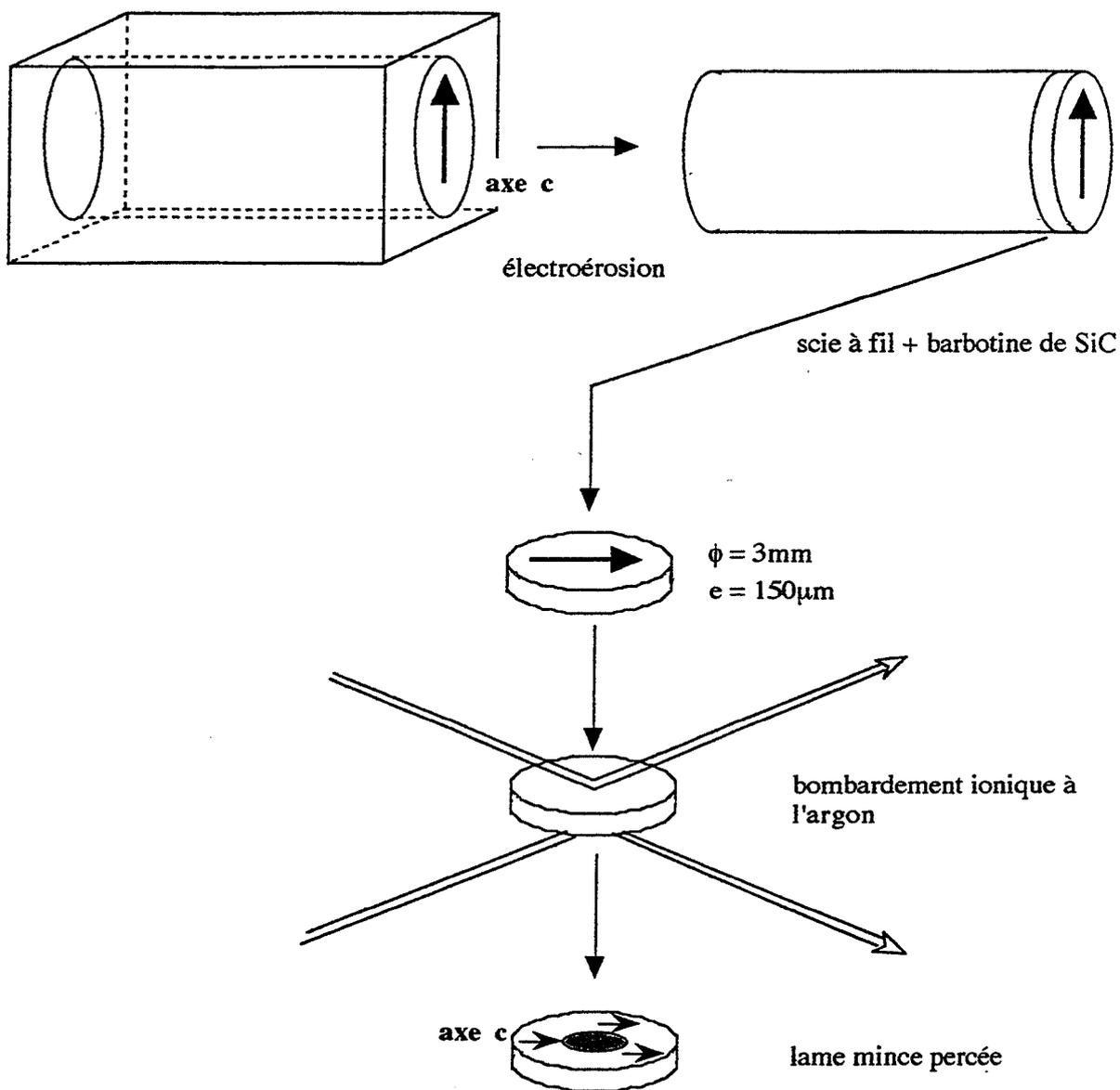


figure II.4: Mode préparatoire des lames minces utilisées en M.E.T.

### II.3.4 La microscopie électronique à transmission

Les observations en microscopie électronique conventionnelle ont été réalisées avec un microscope Hitachi 800, de tension d'accélération 200 kV, muni d'un porte échantillon tilt - rotation. La source électronique est un filament de tungstène. Les observations en haute résolution ont été menées avec un microscope Philips CM200 Super Twin, 200 kV, utilisant un cristal LaB<sub>6</sub> comme source lumineuse et muni d'un porte échantillon double tilt. La résolution "point par point" de cet appareil est de 2,4 Å.

Plusieurs étapes sont nécessaires à l'obtention des lames minces (fig:II.4). Des cylindres de 3 mm de diamètre sont prélevés par électroérosion dans les échantillons massifs. Grâce à la texturation des échantillons, les prélèvements peuvent être effectués de telle manière que l'axe *c* soit contenu dans le plan de base du cylindre. Des lames de 100 à 160 microns d'épaisseur sont découpées avec une scie utilisant une technique de découpe basée sur des mouvements alternés de "va et vient" d'un fil de tungstène enduit de poudres abrasives en SiC et de glycérine, jouant le rôle de lubrifiant. Ce procédé permet une découpe des lames sans écrouissage. Le perçage des lames est réalisé par amincissement ionique, du fait de l'oxydabilité du samarium et des microstructures composées de plusieurs phases. Nous avons utilisé l'amincisseur IonTech 791 à deux faisceaux d'argon, travaillant sous une tension d'accélération de 6 kV. L'angle d'incidence des faisceaux est fixé à 30° afin d'obtenir l'efficacité d'amincissement maximale. De 12 à 20 heures sont nécessaires pour que la lame mince soit percée. Ensuite, un court amincissement avec une incidence de 15° est effectué, afin d'élargir les zones observables. Durant l'amincissement, l'échantillon est refroidi à l'azote liquide pour éviter d'éventuelles transformations de phases induites par l'effet thermique dû au bombardement ionique. Celui peut entraîner un échauffement des lames minces dont la température peut atteindre une température de l'ordre de 120°C.



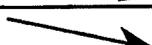
**CHAPITRE III:**  
**ESSAIS DILATOMETRIQUES**



# ESSAIS DILATOMETRIQUES

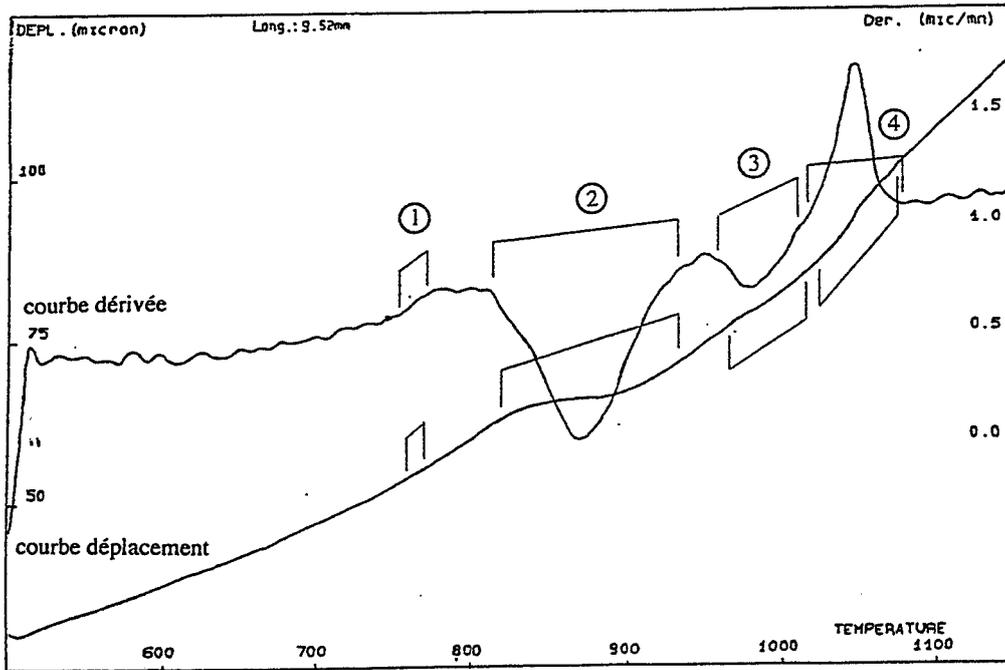
## III.1 Etude des courbes dilatométriques pour la nuance Récoma

Grâce à la texturation de l'échantillon Récoma, nous effectuons des mesures dilatométriques selon des directions cristallographiques particulières. Ainsi, la figure III.1 présente les courbes dilatométriques obtenues pour des mesures réalisées parallèlement à l'axe cristallographique *c*. Les variations de dilatation sont plus marquées sur la courbe de la dérivée de l'allongement par rapport au temps, ce qui facilite son interprétation. Nous observons alors quatre domaines où la dilatation varie. Les domaines de température de ces variations et leur nature sont rassemblés dans le tableau III.1.

Températures en °C (± 5°C)	Variations de la dilatation
760 - 775	
820 - 940	
970 - 1020	
1030 - 1070	

**Tableau III.1:** Domaines de températures et variations de la dilatation pour l'échantillon Récoma (mesure selon *c*)

Ces résultats sont complétés par les mesures dilatométriques réalisées perpendiculairement à l'axe cristallographique *c*. Les amplitudes des variations de la dilatation selon cette direction sont plus faibles (fig:III.2) et l'interprétation des courbes devient alors délicate. Néanmoins, nous déterminons que les températures de début et de fin des deux premières transformations sont proches de celles déterminées à partir des mesures parallèles à *c* (tableau III.2). Nous attribuons les écarts entre ces valeurs à la difficulté de déterminer ces températures à partir des courbes dilatométriques effectuées perpendiculairement à *c*. Dans le domaine 970°C - 1070°C, nous n'observons qu'une seule transformation, là où nous avons observé deux transformations pour la mesure réalisée parallèlement à *c*. Cette absence de distinction entre les deux transformations s'explique par le fait que les deux variations successives de la dilatation sont de même nature, c'est à dire deux accélérations et que la température de fin de la première transformation doit être très proche de celle de début de la seconde transformation.



courbe déplacement:  $\partial l = f(T)$

courbe dérivée:  $(d(\partial l) / dt) = f(T)$

figure III.1: Courbes dilatométriques de la nuance Récoma réalisées parallèlement à l'axe cristallographique c

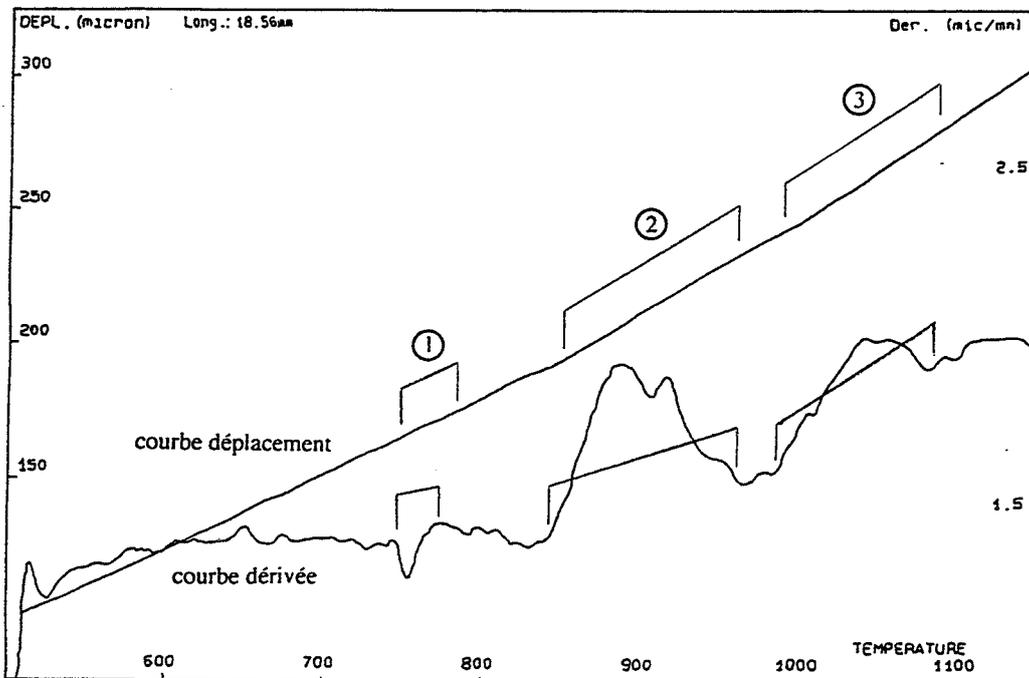


figure III.2: Courbes dilatométriques de la nuance Récoma réalisées perpendiculairement à l'axe cristallographique c

Variations de la dilatation parallèlement à <i>c</i>		Variations de la dilatation perpendiculairement à <i>c</i>	
760 - 775		750 - 780	
820 - 940		840 - 955	
970 - 1020		985 - 1080	
1030 - 1070			

**Tableau III.2:** Comparaison des variations de la dilatation parallèlement et perpendiculairement à *c*

Nous constatons que les variations de la dilatation sont opposées selon les directions cristallographiques des mesures, excepté pour la dernière transformation dans le domaine 1030°C - 1070°C. Cette anisotropie cristallographique des transformations a déjà été observée lors de la substitution d'atomes de samarium par des doublets de cobalt, qui ont des volumes respectifs différents (Bus71, Der96b). Les doublets de cobalt étant allongés parallèlement à l'axe *c*, cette substitution entraîne une augmentation du paramètre de maille *c* et une diminution du paramètre *a*. Toutefois, nous ne pouvons pas déduire qu'à toute accélération de la dilatation parallèlement à *c* observée sur les courbes dilatométriques, correspond une telle substitution. En effet, l'évolution des fractions volumiques des phases constituant la microstructure des échantillons dilatés peut conduire au même résultat. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'échantillon est texturé et que les phases, du fait de leur cohérence, sont réparties anisotropiquement selon certaines directions cristallographiques précises. L'interprétation de l'anisotropie dilatométrique, dans l'optique de déterminer la nature des transformations de phases, doit donc être réalisée avec prudence. Elle doit surtout s'appuyer sur la connaissance des différentes microstructures présentes au cours du chauffage.

### III.2 Interprétation des courbes dilatométriques

A partir des connaissances microstructurales acquises pour ce type d'alliage, nous pouvons tenter d'expliquer la nature des transformations de phases mises en évidence par les mesures dilatométriques. Ce travail est plus aisé dans le domaine "basse température", autour de 840°C, où la présence de la microstructure performante magnétiquement a entraîné de nombreuses études (Liv77, Mel77, Mis78, Fid82a, Mau93, Pan88). Par contre, pour le domaine "haute température", nous devons utiliser en partie certains résultats de notre étude.

Aucune variation de la dilatation n'est observée pour les températures inférieures à 700°C. Toutefois, selon PAN (Pan88), la microstructure cellulaire est présente sous forme embryonnaire



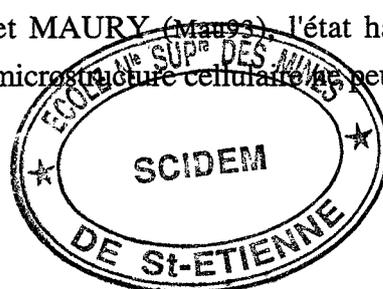
à 400°C et croît jusqu'à 700°C. Si nous ne détectons pas l'effet de cette transformation sur les courbes dilatométriques, c'est que sa cinétique à basse température est lente et qu'elle ne doit entraîner que de faibles modifications des paramètres de maille des phases concernées. Ainsi, c'est à partir des résultats de PAN et non à partir de nos mesures que nous supposons que la microstructure de l'alliage Récoma à 700°C est constituée des phases 2:17R et 1:5H. Cette donnée sert de point de départ à notre interprétation des courbes dilatométriques.

Nous attribuons le premier effet dilatométrique entre 760°C et 775°C au passage de la température de Curie de la phase ferromagnétique 2:17R, qui est proche de 800°C (Dur88), ainsi qu'à la mise en ordre des doublets de cobalt présents dans la phase 2:17R, qui est alors favorisée par la disparition des interactions magnétiques entre les atomes des éléments de transition. L'allongement parallèlement à l'axe *c* et la contraction perpendiculairement à *c* observés (tab:III.2), s'expliquent alors par l'anisotropie volumique de la mise en ordre des doublets de cobalt.

Nous attribuons le second effet dilatométrique, dans le domaine 820°C - 940°C, à la germination des plaquettes, en accord avec les observations microstructurales réalisées par HADJIPANAYIS (Had84) sur des échantillons trempés à partir de 820°C et par MAURY (Mau93) sur des échantillons trempés à partir de 840°C. De plus, les traitements thermiques industriels qui aboutissent à l'obtention de la microstructure cellulaire 2:17R + 1:5H + plaquettes, sont effectués dans ce domaine de températures. Nous notons que cette précipitation des plaquettes induit une contraction parallèlement à *c* et un allongement perpendiculairement à *c*, sans pouvoir proposer une explication reposant sur la substitution d'atomes de tailles différentes.

A partir de 940°C, la microstructure présente est donc la microstructure cellulaire triphasée. Les transformations de phases qui se déroulent à des températures supérieures, c'est à dire dans le domaine de 970°C - 1020°C, puis dans celui de 1030°C - 1070°C, modifieront cette microstructure afin que l'état stable haute température soit atteint. Cette évolution est l'évolution inverse de celle que nous venons d'étudier dans le domaine des températures inférieures à 940°C qui consiste en la germination-croissance de la microstructure cellulaire à partir de l'état obtenu après la trempe terminant le traitement d'homogénéisation à 1050°C. Ainsi, l'effet dilatométrique entre 970°C - 1020°C, caractérisé par une contraction parallèlement à *c* et un allongement perpendiculairement à *c*, doit être l'effet inverse de celui observé entre 760°C et 775°C. Cette transformation consisterait donc à la perte de l'ordre des positions occupées par les doublets de cobalt dans la phase 2:17R.

L'effet dilatométrique entre 1030°C et 1070°C est le dernier effet observé, aucune transformation n'étant constatée dans le domaine 1070°C - 1130°C. Selon LIVINGSTON (Liv77), RABENBERG (Rab82b) et MAURY (Mau93), l'état haute température est un état monophasé, ce qui implique que la microstructure cellulaire ne peut pas être conservée au cours



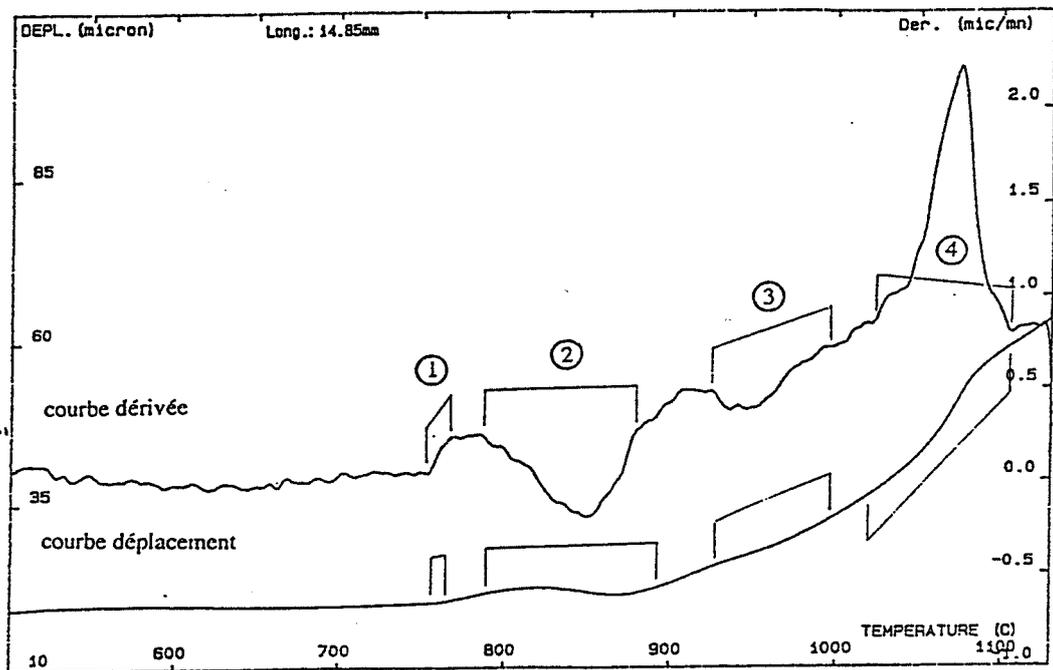


figure III.3: Courbes dilatométriques d'un échantillon  $Pr_{20}$  réalisées parallèlement à l'axe  $c$

du chauffage. Nous supposons donc que la transformation détectée dans le domaine des températures de 1030°C - 1070°C correspond à la transformation de la microstructure cellulaire. Cette hypothèse est en parfait accord avec les résultats que nous présentons dans les chapitres IV et V. Afin de préserver l'intérêt de leur lecture, nous dirons ici uniquement que les observations microstructurales réalisées dans le domaine 1030°C - 1070°C par diffraction R.X et électronique confirment effectivement que la microstructure cellulaire et les plaquettes sont en cours de destruction dans ce domaine de températures.

La dissolution des plaquettes est le phénomène inverse de celui observé dans le domaine 820°C - 940°C; il doit donc entraîner un allongement parallèlement à **c** et une contraction perpendiculairement à **c**. L'allongement parallèlement à **c** est effectivement observé, mais pas la contraction perpendiculairement à **c**. Cet effet est donc masqué par un fort allongement perpendiculairement à **c**, produit par un autre phénomène. Le coefficient de dilatation moyen de la microstructure présente dans le domaine haute température est supérieur au coefficient de dilatation moyen de la microstructure cellulaire (tab:III.3).

coefficients de dilatation (C <sup>-1</sup> )	550°C - 750°C	1050°C - 1130°C
parallèlement à <b>c</b>	10 x 10 <sup>-6</sup>	22 x 10 <sup>-6</sup>
perpendiculairement à <b>c</b>	7,8 x 10 <sup>-6</sup>	20 x 10 <sup>-6</sup>

**Tableau III.3:** Coefficients de dilatation moyens d'échantillons Récoma

Ainsi, l'augmentation de la fraction volumique de la phase haute température, au cours de la transformation entre 1030°C et 1070°C, explique l'accélération de la dilatation observée perpendiculairement à **c**, mais aussi parallèlement à **c**. En réalisant un maintien isotherme d'une heure à 1040°C, nous mesurons la dilatation des échantillons en l'absence d'allongements thermiques. Nous avons alors accès à la connaissance des allongements liés uniquement aux modifications des paramètres de maille. Dans ce cas, un très faible retrait perpendiculairement à **c** est noté, en accord avec l'effet dilatométrique de la dissolution des plaquettes. Ainsi, sur les courbes dilatométriques réalisées au cours du chauffage, cet effet est masqué par l'effet de l'augmentation de la fraction volumique de la phase haute température.

### III.3 Rôle de la composition chimique sur les effets dilatométriques

A partir des nuances Récoma, Pr<sub>20</sub> et Pr<sub>10</sub> dont nous disposons, nous pouvons mettre en évidence le rôle de la composition chimique sur les effets dilatométriques. Ainsi, la nuance Récoma et la nuance Pr<sub>20</sub> se caractérisent par des rapports (Co+Fe+Cu) / (Sm+Zr) proches et seule la teneur en fer est nettement différente entre ces deux nuances. En comparant leurs courbes

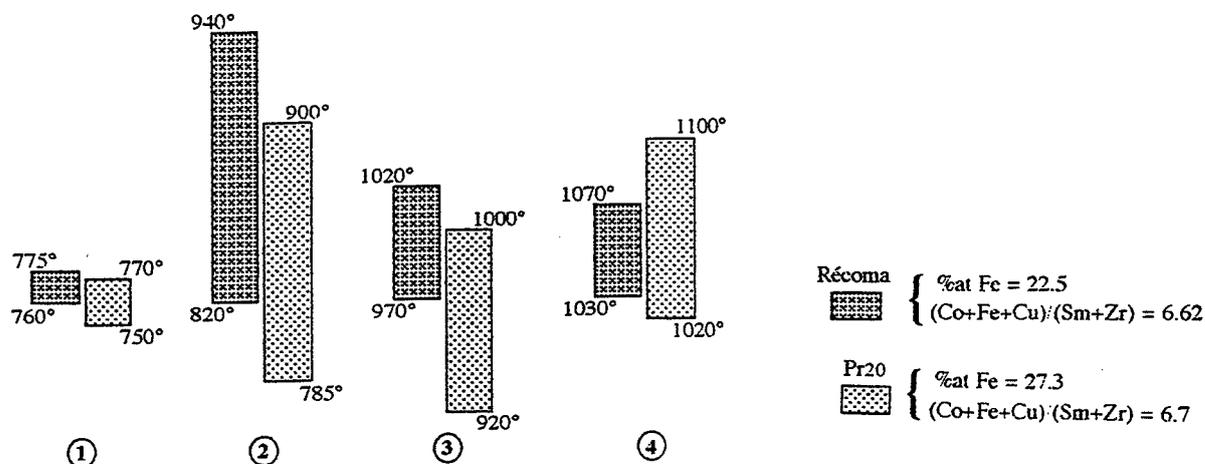


figure III.4: Rôle de la teneur en fer sur les températures de début et de fin des transformations et sur les intervalles de celles-ci

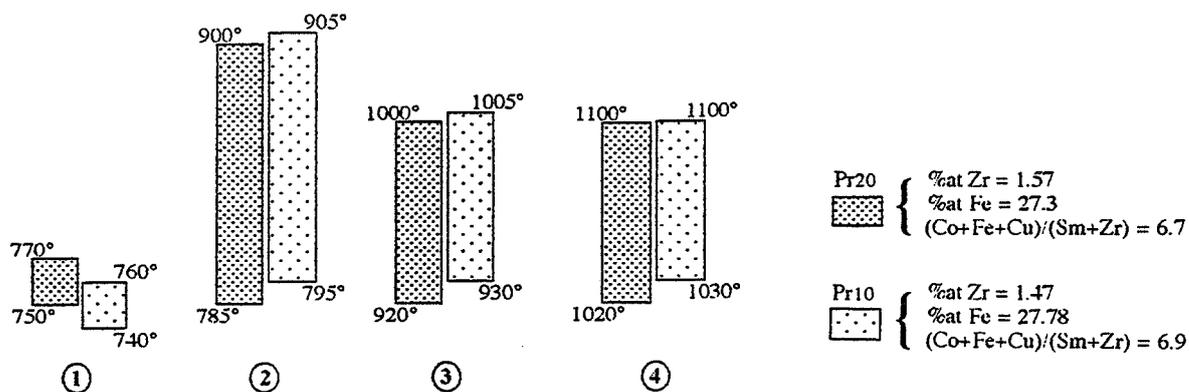


figure III.5: Rôle de la teneur en zirconium et des rapports  $(Co+Fe+Cu)/(Sm+Zr)$  sur les températures de début et de fin des transformations et sur les intervalles de celles-ci

dilatométriques, nous mettons donc en évidence l'effet du fer sur les transformations de phases. Nous constatons que les variations de la dilatation sont identiques pour ces deux nuances (fig:III.3). Par contre, les intervalles entre la température de début et la température de fin de chaque transformation sont allongés lorsque la teneur en fer augmente (fig:III.4). Un début à une température plus basse est noté pour les trois premières transformations, mais pas pour la dernière. Il est possible que le fer ralentisse la cinétique des transformations, ce qui expliquerait l'augmentation des intervalles des températures de début et de fin de celles-ci.

Les nuances Pr<sub>20</sub> et Pr<sub>10</sub> possèdent des teneurs en fer très proches, alors que leurs teneurs en zirconium et donc les valeurs des rapports  $(Co+Fe+Cu) / (Sm+Zr)$  sont différentes. En comparant leurs courbes dilatométriques, nous mettons donc en évidence l'effet du zirconium et/ou du rapport  $(Co+Fe+Cu) / (Sm+Zr)$  sur les transformations. Nous constatons ainsi que les variations de la dilatation sont identiques pour ces deux nuances et que les durées des transformations sont faiblement modifiées (fig:III.5). Notons que la diminution de la teneur en zirconium et/ou l'augmentation du rapport  $(Co+Fe+Cu) / (Sm+Zr)$ , induisent un léger retard du début des trois dernières transformations.

Suite à ces mesures dilatométriques, nous connaissons les températures de début et de fin de chaque transformation en fonction de la nuance étudiée, ceci pour les conditions du chauffage appliqué. Ainsi, nous choisissons les températures de maintien isotherme, représentatives des transformations que nous voulons étudier (fig:III.6). En particulier, pour la nuance Récoma, nous effectuons des trempes à partir de 840°C et 910°C, afin de caractériser l'évolution de la microstructure au cours de la précipitation des plaquettes. Nous effectuons une trempe à partir de 1000°C, afin de caractériser la microstructure initiale avant la transformation haute température. Les échantillons trempés à partir de 1060°C, 1080°C et 1130°C permettent de déterminer la nature et l'évolution de la microstructure finale, présente après la transformation haute température. Une étude cinétique effectuée à 1040°C, c'est à dire dans le domaine de température de la transformation haute température, complète ce travail.

Pour la nuance Pr, les températures initiales de trempe sont choisies avec le même objectif. Les échantillons trempés à partir de 815°C, 920°C et 1020°C permettent de caractériser l'évolution de la microstructure avant la transformation haute température, ceux trempés à partir de 1100°C et 1130°C, l'évolution de la microstructure après la transformation haute température.

nuance Récoma	Températures (en °C)	Maintien isotherme (en min)	Vitesse de trempe (en °C/min)
étude des transformations en fonction de la température	840	10	80
	910	10	80
	1000	10	80
	1060	10	80
	1080	10	80
	1130	10	80 et 300
étude cinétique des transformations	1040	2	80
	1040	60	80

nuance Pr	Températures (en °C)	Maintien isotherme (en min)	Vitesse de trempe (en °C/min)
étude des transformations en fonction de la température	815	10	80
	920	10	80
	1020	10	80
	1060	10	80
	1100	10	80
	1130	10	80 et 300

Echantillons préalablement homogénéisés 2 heures à 1150°C

*figure III.6: Traitements thermiques préalables aux caractérisations microstructurales*

## CHAPITRE IV:

# EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE CELLULAIRE DANS LE DOMAINE DE TEMPERATURE DE 840°C A 1040°C



# EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE CELLULAIRE DANS LE DOMAINE DE TEMPERATURES DE 840°C A 1040°C

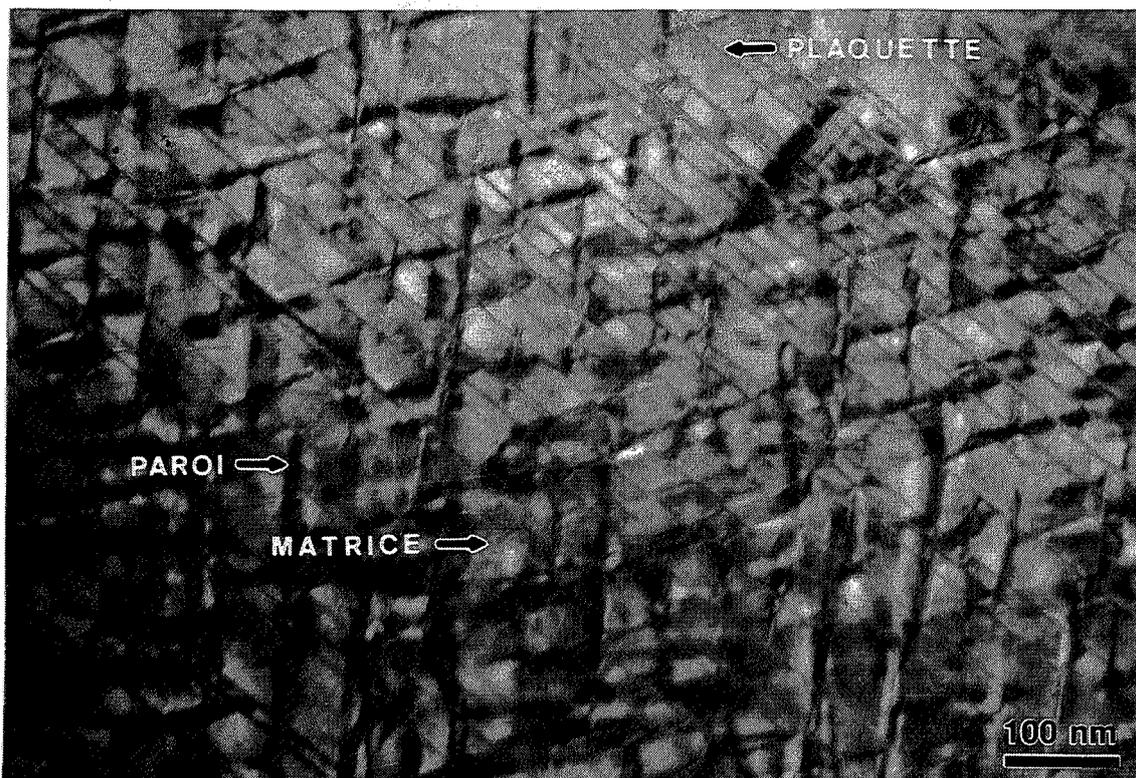


figure IV.1: Microstructure cellulaire de l'échantillon trempé à partir de 910°C. Image en champ clair; axe de zone  $[11\bar{2}0]$ .

D'après la littérature (Fid82a, Rab82a, Mau93), la microstructure présente à 840°C est la microstructure cellulaire triphasée. Cette microstructure est constituée par des cellules de matrice 2:17R, limitées par des parois 1:5H et découpées par des plaquettes dont la nature cristallographique n'est pas précisément connue. L'image que nous avons réalisée pour l'échantillon trempé à partir 910°C, est une parfaite illustration de la microstructure cellulaire (fig:IV.1). Une étude effectuée au cours d'un maintien isotherme à 850°C pendant 16 heures (Mau93), montre que la taille des cellules augmente au cours du traitement et que la cinétique de croissance est limitée par la diffusion. La nature des phases n'est pas modifiée lors de ce maintien isotherme.

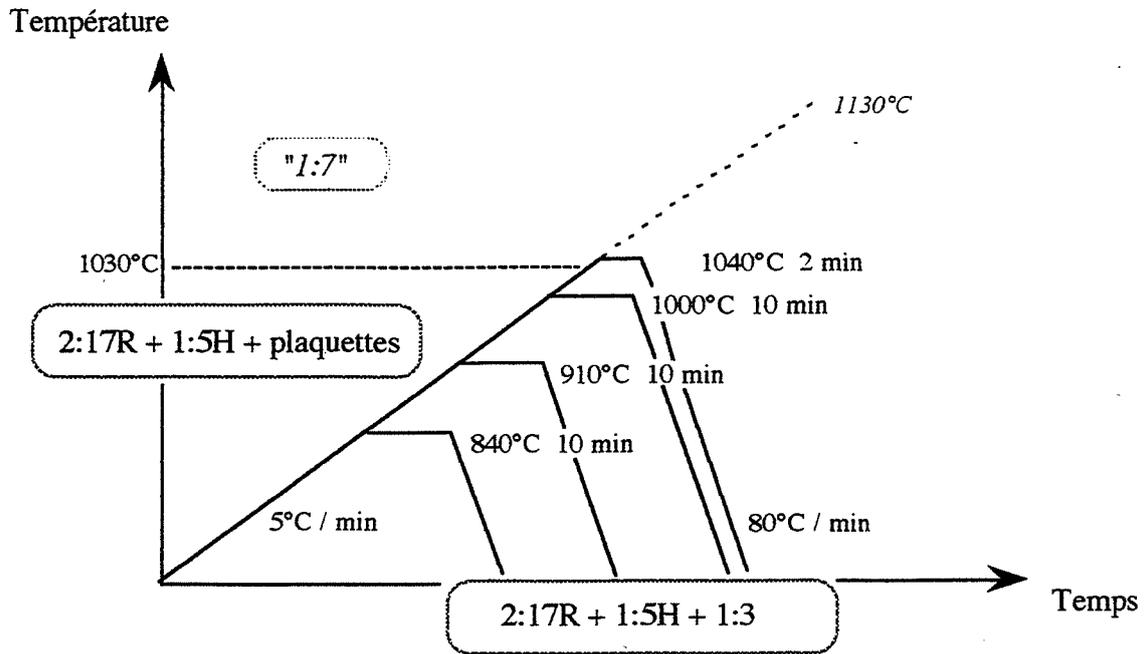


figure IV.2: Traitements thermiques des échantillons étudiés. Nuance Récoma.

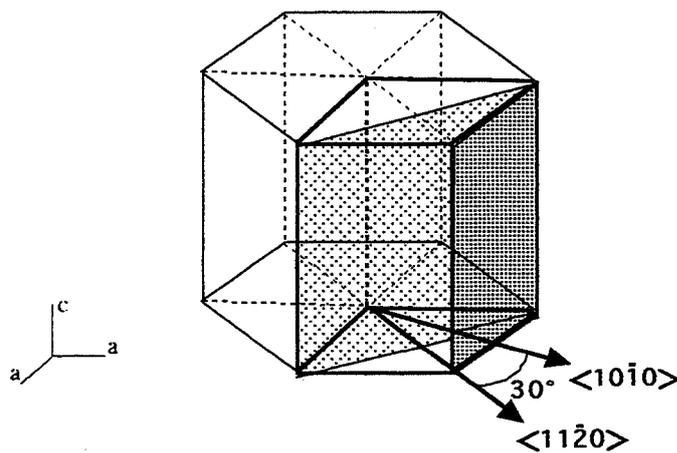


figure IV.3: Représentation dans la maille élémentaire hexagonale des axes de zones utilisés lors des observations microstructurales

L'étude de l'évolution de la microstructure cellulaire au cours du chauffage dans le domaine de températures compris entre 840°C et 1040°C nous permet de compléter ce résultat bibliographique obtenu en condition isotherme. En particulier, nous décrirons l'évolution éventuelle de la structure cristallographique des phases composant la microstructure cellulaire, ainsi que l'évolution de leur morphologie.

#### IV.1 Les traitements thermiques

Les traitements thermiques des échantillons étudiés sont présentés dans le tableau IV.1 et schématisés dans la figure IV.2. Dans la partie gauche de cette figure, nous avons rappelé les données microstructurales issues de la bibliographie. La partie droite de la figure présente les traitements thermiques effectués et la microstructure que nous observons après les trempes.

Vitesse de chauffage (°C/min)	Température atteinte (°C)	Durée du maintien (min)	Vitesse de trempé (°C/min)
5	840	10	80
5	910	10	80
5	1000	10	80
5	1040	2	80

Echantillons préalablement homogénéisés 2 heures à 1150°C

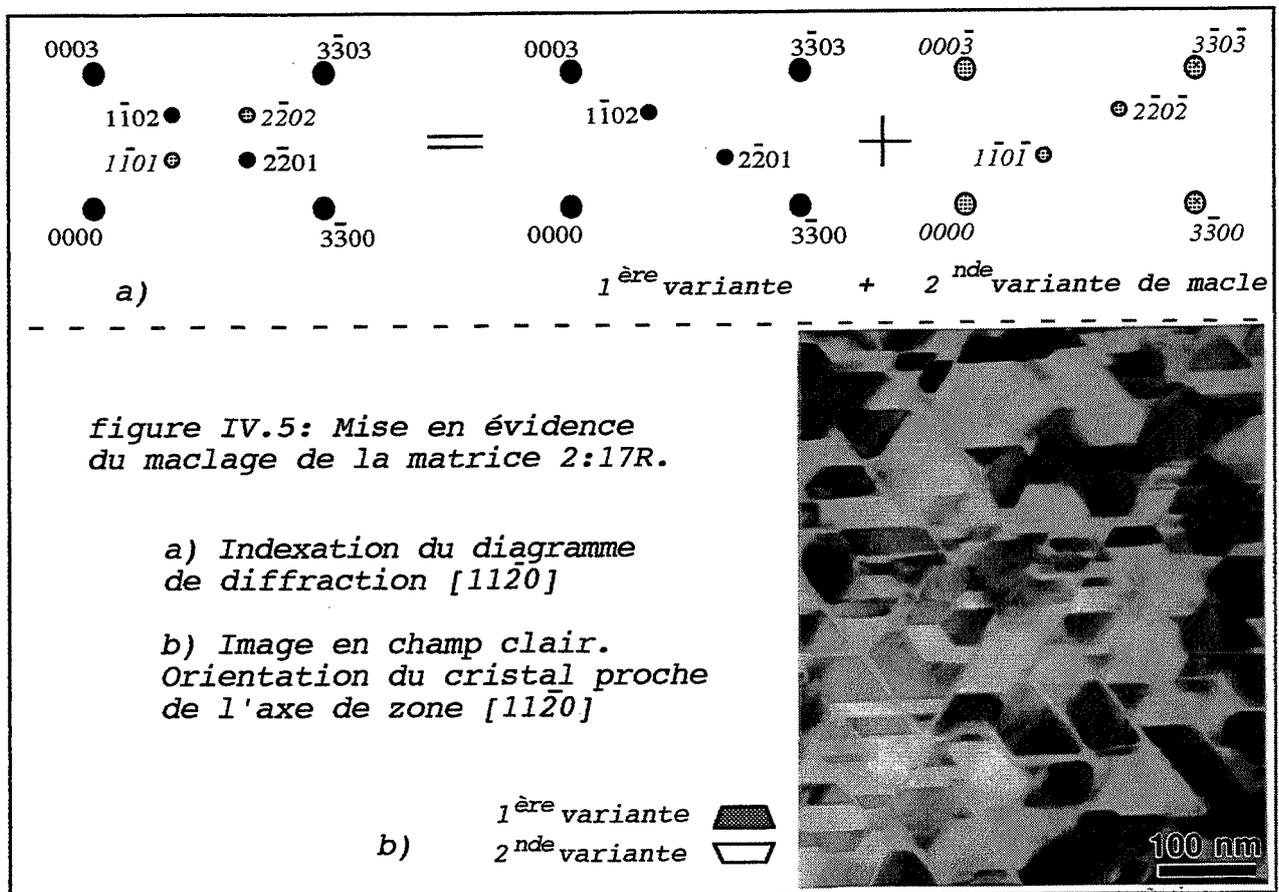
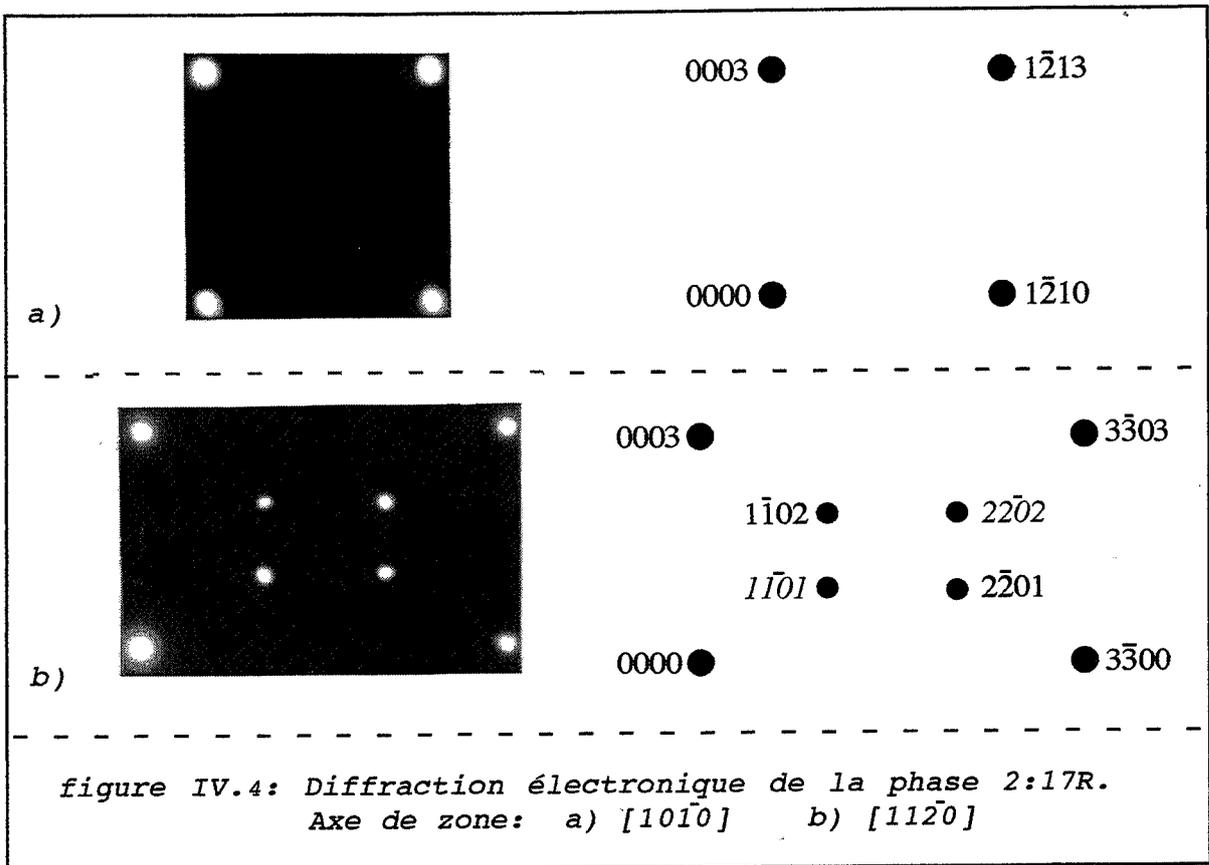
**Tableau IV.1:** Traitements thermiques des échantillons étudiés

Tous les échantillons sont chauffés à la même vitesse de 5°C / min. La durée des maintiens isothermes est fixée à 10 min, sauf pour l'échantillon trempé à partir de 1040°C, dont la durée du maintien isotherme de deux minutes est motivée par les besoins d'une étude cinétique isotherme de la transformation de la microstructure cellulaire (§:V.1). Les trempes finales sont effectuées à la même vitesse de 80°C / min.

#### IV.2 Caractérisation de la microstructure cellulaire

##### IV.2.1 Description de la microstructure cellulaire

Du fait de la finesse de la microstructure cellulaire, son observation nécessite la résolution de la microscopie électronique à transmission. Nous avons orienté les lames minces de manière à ce que le faisceau électronique incident soit parallèle à l'une des deux directions cristallographiques de la phase matrice 2:17R:  $[11\bar{2}0]$  ou  $[10\bar{1}0]$  (fig:IV.3). Pour ces deux directions, l'axe



cristallographique  $c$  est contenu dans le plan des lames minces. Ce choix est en fait conforme à la majorité des études citées dans la bibliographie. Remarquons aussi qu'en raison de la symétrie des structures cristallographiques des phases observées (rhomboédrique ou hexagonale), ces deux axes d'observation fournissent l'information complète permettant de reconstituer en trois dimensions la géométrie de la microstructure cellulaire, grâce à des rotations de  $60^\circ$  autour de l'axe  $c$ .

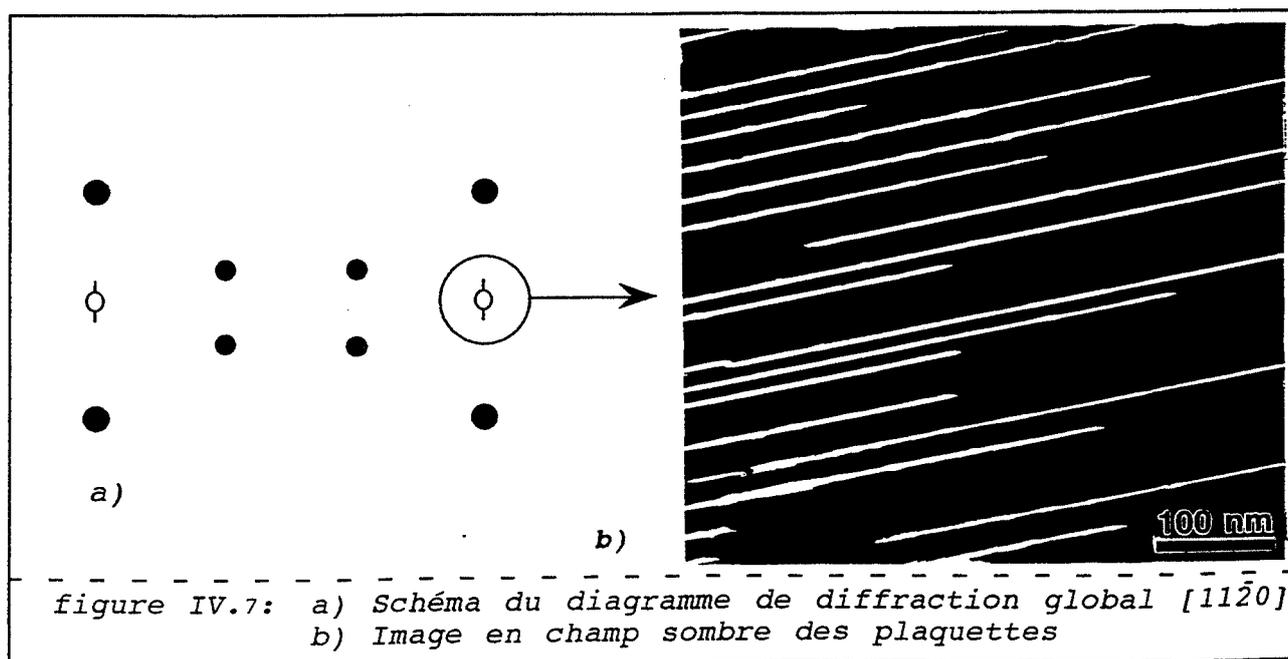
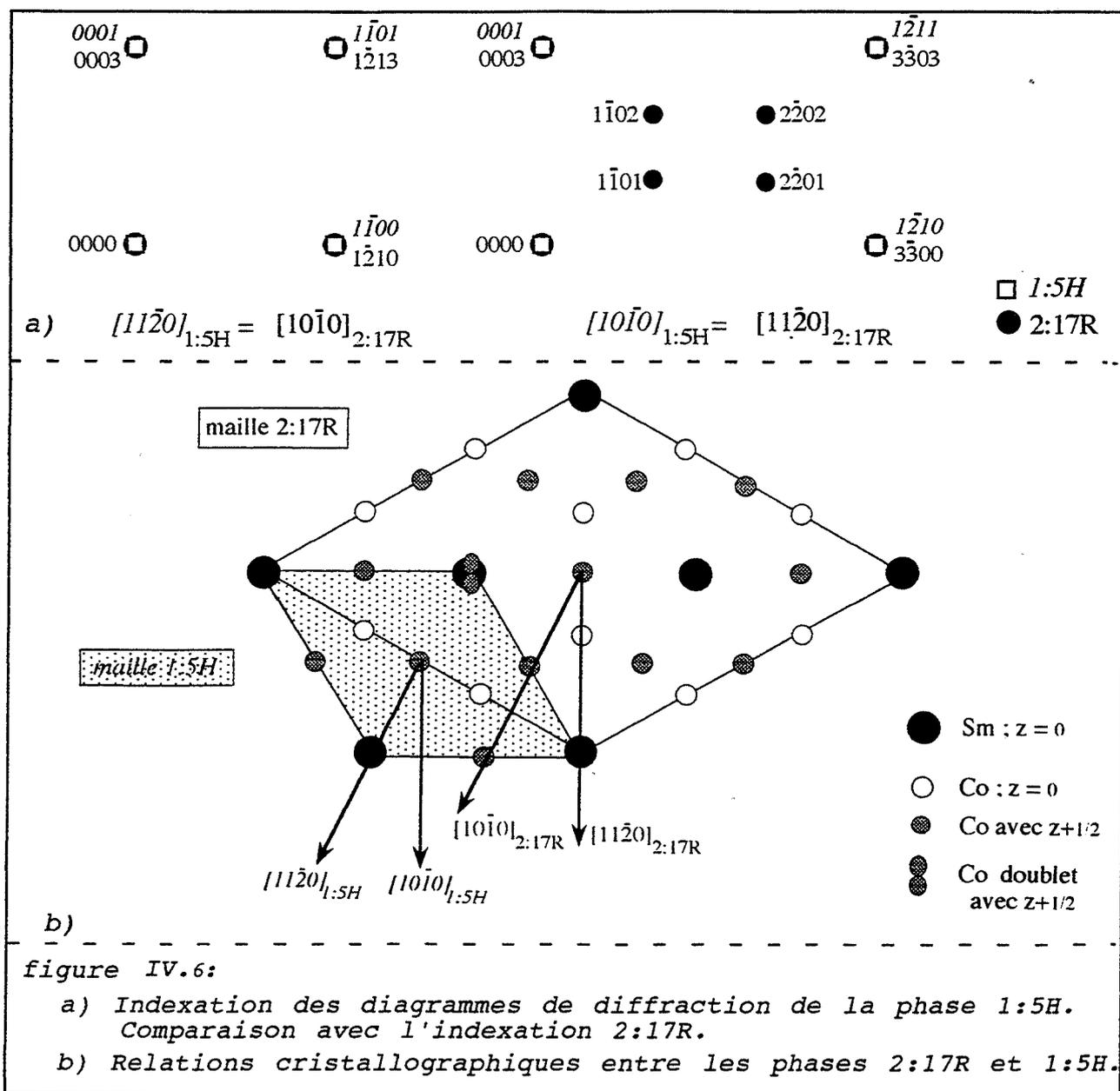
Nos observations microstructurales des échantillons trempés à partir de températures comprises entre  $840^\circ\text{C}$  et  $1040^\circ\text{C}$  montrent que la microstructure cellulaire est présente dans tout ce domaine de températures. De même, aucune modification des clichés de diffraction n'indique une éventuelle transformation cristallographique dans ce domaine. Ainsi, à titre d'exemple, la figure IV.1 montre la morphologie des phases présentes dans un échantillon trempé à partir de  $1000^\circ\text{C}$ . La matrice est découpée par de nombreuses parois, qui forment des cellules, de taille moyenne proche de 150 nm. Les cellules sont traversées par de fines plaquettes perpendiculaires à l'axe  $c$  et d'épaisseur de l'ordre de 3 nm. Les parois délimitant les cellules, ont une épaisseur difficile à déterminer, ce qui nous conduit à proposer une fourchette de valeurs de 5 à 11 nm, conformément aux données bibliographiques (Mau92, Mau93).

#### IV.2.2 Structure cristallographique des phases composant la microstructure cellulaire

La microstructure étant fine, les clichés de diffraction réalisés en faisceau parallèle contiennent les signaux provenant de toutes les phases présentes; celles-ci étant cohérentes entre elles, certaines taches de diffraction sont confondues, ce qui rend le dépouillement des clichés de diffraction délicat. Dans la suite de ce paragraphe, nous dépouillerons donc un diagramme de diffraction global (fig:IV.4), en présentant les contributions séparées de chaque phase.

La contribution principale provient de la diffraction de la phase matrice, identifiée, conformément à la bibliographie, comme étant la phase  $2:17\text{R}$ . Son indexation en axe de zone  $[11\bar{2}0]$  et  $[10\bar{1}0]$  a été proposée par LIVINGSTON (fig:IV.4) et confirmée par différents auteurs (Fid82a, Fid83a, Rab82a, Mau93). Notons que, dans l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , la présence des taches  $g_{2:17\text{R}} = 10\bar{1}2$  et  $20\bar{2}1$ , interdites par les règles d'extinction  $-h+k+l = 3n \pm 1$  des phases rhomboédriques, s'explique par le maclage de la matrice selon les plans basaux  $\{0001\}$ . Une légère rotation hors de l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$  permet de voir ce maclage en mode image (fig:IV.5). Pour de telles conditions optiques, une seule variante de macle diffracte fortement et apparaît en sombre, tandis que l'autre variante diffracte peu et apparaît en clair.

Les parois cellulaires contribuent aussi à la diffraction, mais leur présence ne se manifeste pas par l'apparition de taches supplémentaires par rapport aux taches diffractées par la phase  $2:17\text{R}$ .



Ceci s'explique par le fait que les taches diffractées par les parois sont confondues avec les taches de la matrice 2:17R. La structure cristallographique 1:5H des parois est à l'origine de ce résultat, car les paramètres de maille des phases 1:5H et 2:17R sont liés par les relations suivantes:

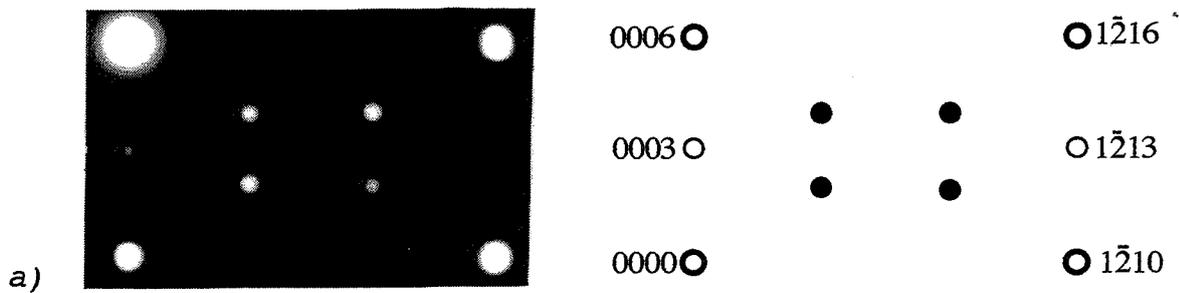
$$a_{1:5H} = \frac{a_{2:17R}}{\sqrt{3}} \quad c_{1:5H} = \frac{c_{2:17R}}{3}$$

L'indexation des diagrammes de diffraction pour la phase 1:5H (fig:IV.6) et sa comparaison avec l'indexation des mêmes diagrammes de diffraction selon la phase 2:17R, permet de confirmer les relations de cohérence des phases, citées dans la littérature (Mel76, Liv77, Hir86). Ainsi, les plans  $\{0001\}_{1:5H}$  sont parallèles aux plans  $\{0001\}_{2:17R}$ . De même, la direction  $[11\bar{2}0]_{1:5H}$  est parallèle à la direction  $[10\bar{1}0]_{2:17R}$ , ce qui impose que la direction  $[10\bar{1}0]_{1:5H}$  soit parallèle à la direction  $[11\bar{2}0]_{2:17R}$ . Sur la figure IV.6b, nous avons schématisé ces relations cristallographiques entre les deux mailles élémentaires des phases 1:5H et 2:17R.

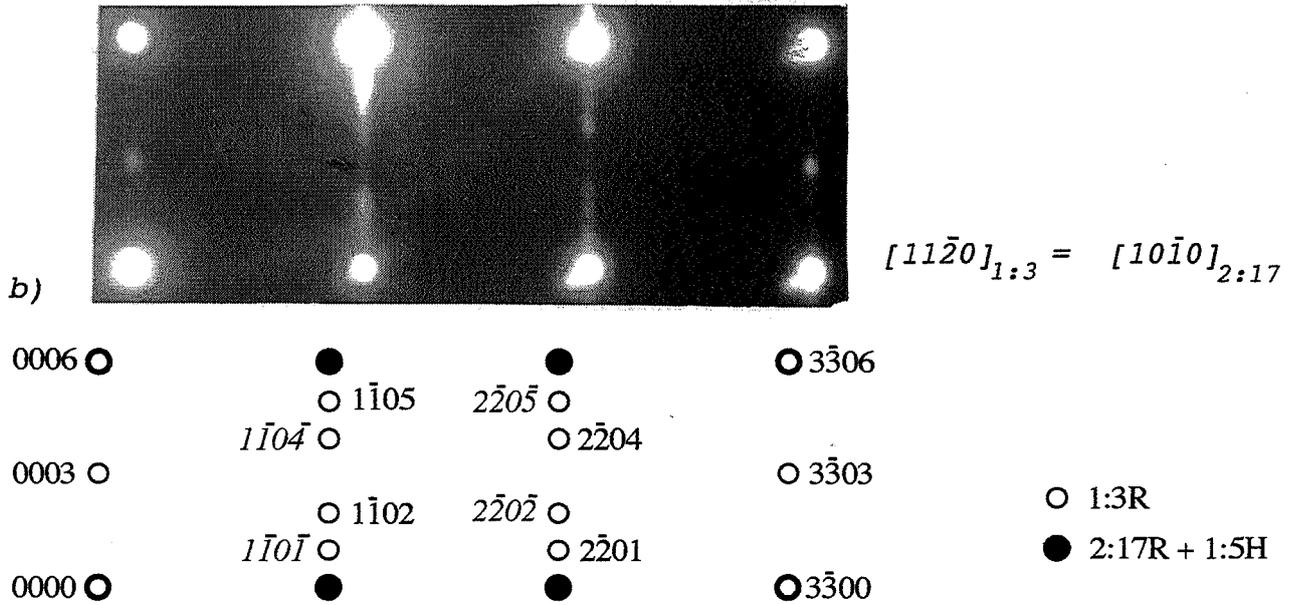
Si les résultats concernant la nature cristallographique et les relations de cohérence des phases 1:5H et 2:17R font l'unanimité dans la bibliographie, il n'en est pas de même pour la détermination de la nature de la phase précipitant sous forme de plaquettes. Certains auteurs considèrent que la structure cristallographique de cette phase est 2:17H (Fid83a, Fid83b, Ray87), d'autres y voient une phase de type 1:3 (Rab82a, Fuk87, Mau92). C'est pourquoi nous allons détailler précisément les observations qui nous ont permis de déterminer la nature de cette phase.

Dans les diagrammes de diffraction, la présence de la troisième phase précipitant en plaquettes se manifeste par l'apparition de taches supplémentaires par rapport à la diffraction des phases 2:17R et 1:5H. La figure IV.7a présente le schéma d'un tel diagramme de diffraction global. Sur la figure IV.7b, nous présentons les plaquettes imagées en champ sombre: l'image est formée avec la tache appartenant à la phase constituant les plaquettes. En axe de zone  $[11\bar{2}0]_{2:17R}$ , la position de cette tache supplémentaire correspond à la fois à une indexation 1:3 hexagonale et à une indexation 1:3 rhomboédrique (fig:IV.8). Ce n'est qu'en dépouillant le diagramme de diffraction en axe de zone  $[10\bar{1}0]_{2:17R}$  (fig:IV.9), qu'une distinction entre les deux structures est possible; en effet, seule l'indexation en 1:3R reproduit le diagramme expérimental.

Ce résultat a pu être confirmé grâce aux observations microstructurales en mode haute résolution. Une image réalisée en illumination axiale selon  $c$  montre que la distance entre deux plans de contraste identique est égale à 8 Å (fig:IV.10), en accord avec la structure 1:3, puisque cette distance résulte de l'interférence entre le faisceau transmis et l'onde  $g_{1:3R} = 0003$ , soit  $c_{1:3R} / 3 = 8$  Å. La nature cristallographique 2:17H, évoquée par certains auteurs (Fid83a, Fid83b, Ray87), s'accompagnerait quant à elle, d'une distance de 4 Å (interférence entre le faisceau transmis et l'onde  $g_{2:17H} = 0002$ , soit  $c_{2:17H} / 2 = 4$  Å). L'analyse du contraste d'image haute résolution en axe de zone  $[11\bar{2}0]_{2:17R}$ , permet de déterminer la maille élémentaire de la phase des



$$[10\bar{1}0]_{1:3} = [11\bar{2}0]_{2:17}$$



$$[11\bar{2}0]_{1:3} = [10\bar{1}0]_{2:17}$$

figure IV.8:

- a) Diffraction de la phase 1:3R ou 1:3H en axe de zone  $[10\bar{1}0]_{1:3}$   
 b) Diffraction de la phase 1:3R en axe de zone  $[11\bar{2}0]_{1:3R}$

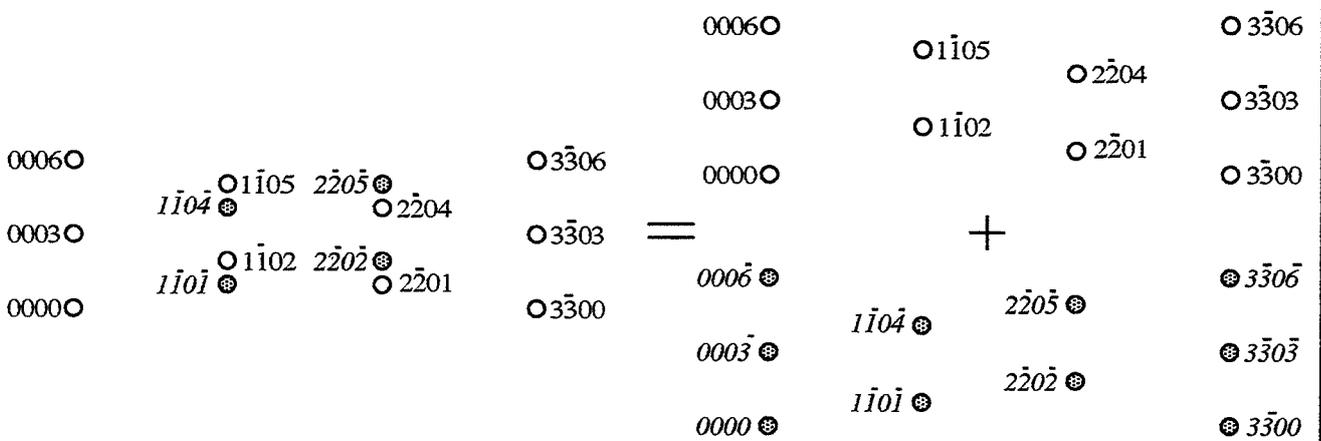


figure IV.9: Indexation du diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]_{1:3R}$  montrant la présence des deux variantes de la phase 1:3R

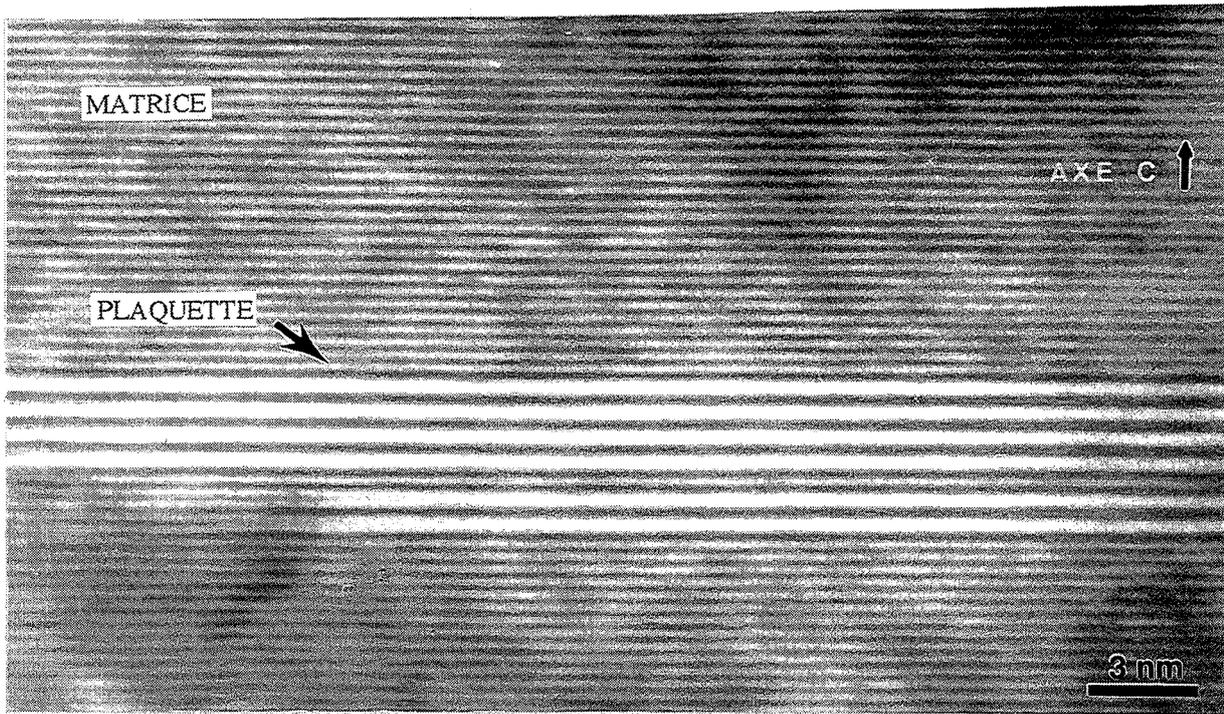
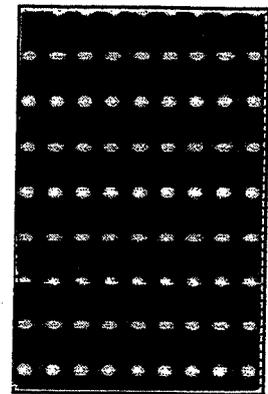
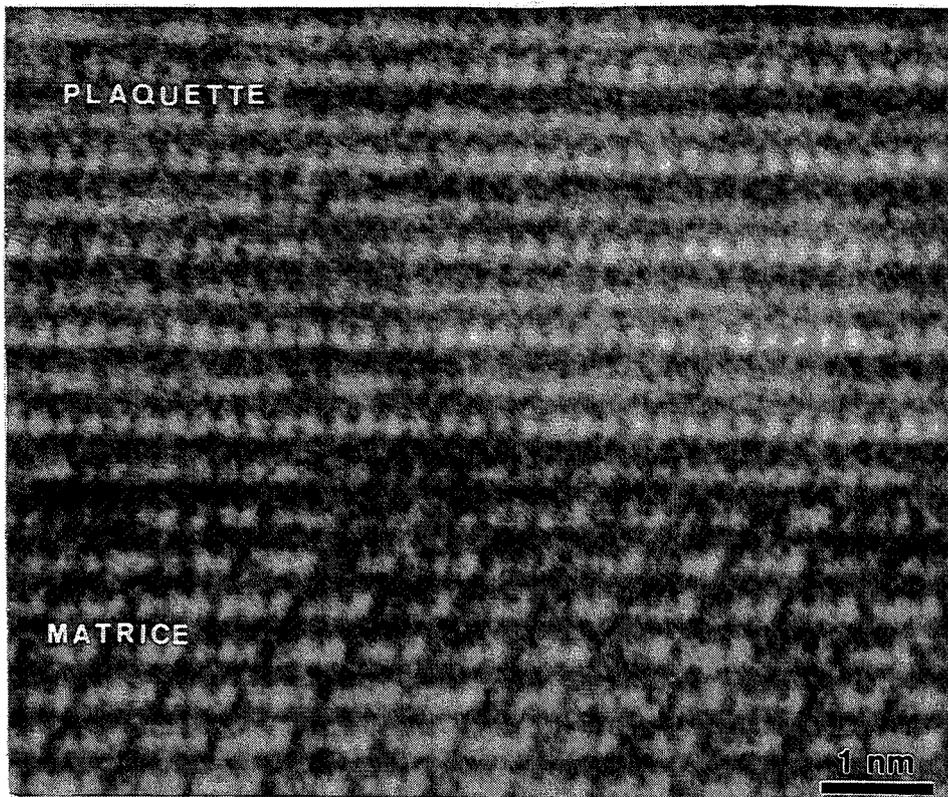


figure IV.10: Image haute résolution pour l'illumination de la rangée  $\{0001\}$



épaisseur: 150 Å  
 défocalisation: 120 nm

défocalisation: 100 nm

figure IV.11: Image selon  $[11\bar{2}0]_{2:17R}$  et simulation du contraste de la structure  $1:3R$  selon  $[10\bar{1}0]_{1:3R} = [11\bar{2}0]_{2:17R}$

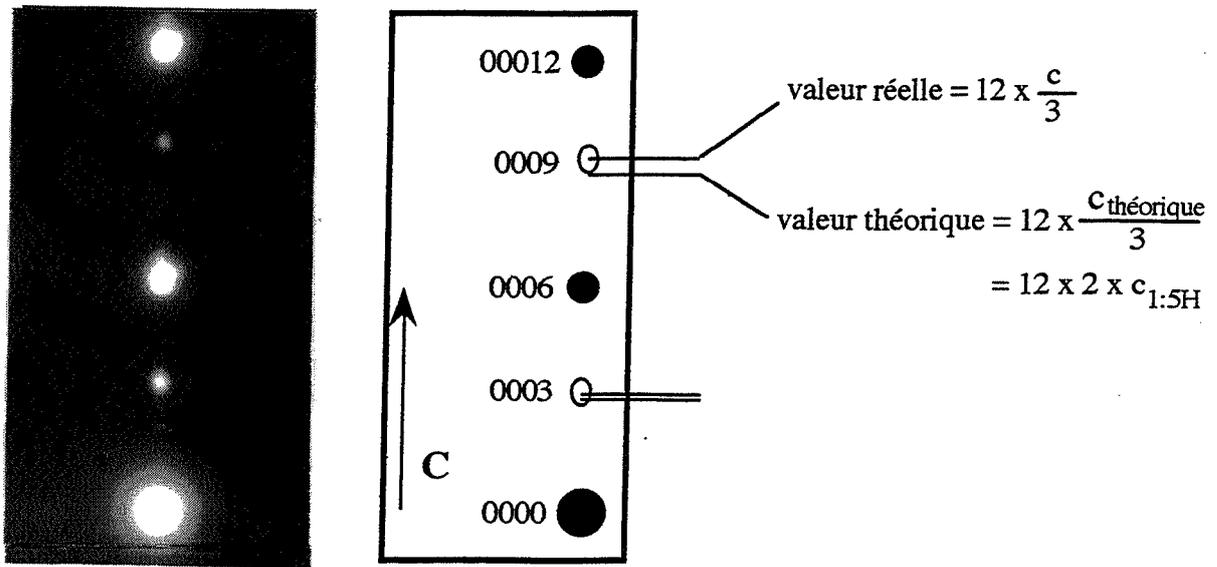


figure IV.12: Ecart du paramètre de maille  $c$  de la phase 1:3R entre sa valeur réelle et sa valeur théorique

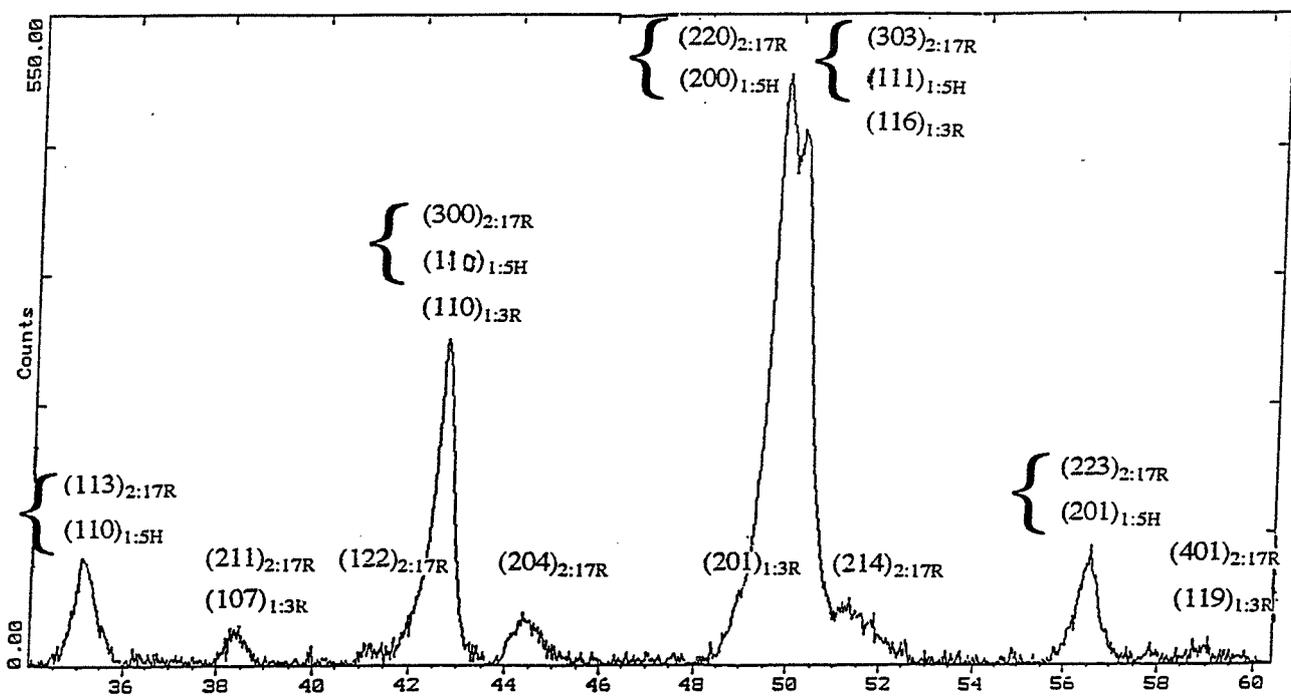


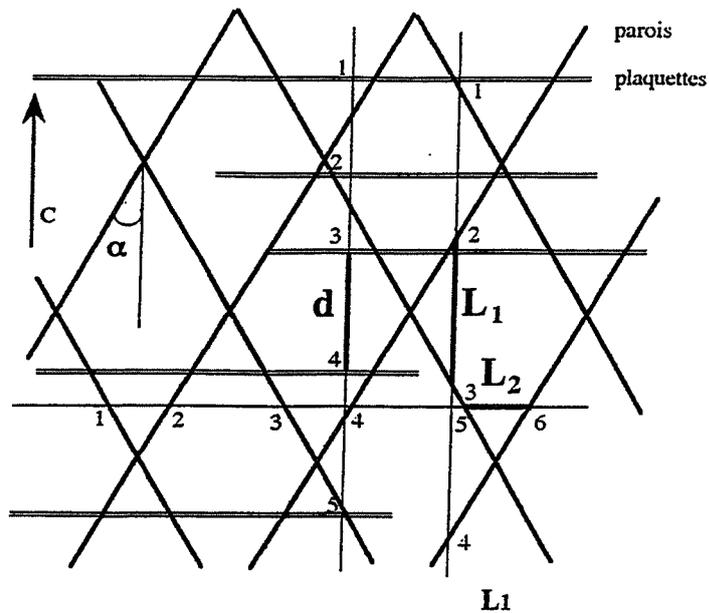
figure IV.13: Spectre de diffraction de rayons X de l'échantillon trempé à partir de 1000°C. Indexation en 2:17R et 1:5H

plaquettes (fig:IV.11). La comparaison du contraste expérimental de cette maille avec le contraste d'image simulé selon cette direction à partir de la maille 1:3R, montre une parfaite correspondance, confirmant que les plaquettes sont constituées par la phase 1:3R.

Notons enfin que dans le diagramme de diffraction  $[10\bar{1}0]_{2:17R}$ , l'indexation de toutes les taches de diffraction semble indiquer un maclage de la phase 1:3R. Remarquons aussi que les taches de diffraction de la phase 1:3R sont allongées selon l'axe *c*; phénomène dû au facteur de forme lié à la faible épaisseur des plaquettes selon cette direction. Un calcul simple, basé sur le fait que l'allongement des taches est inversement proportionnel à l'épaisseur de la phase diffractante, donne une estimation de l'épaisseur des plaquettes égale à environ 2,6 nm. Cette valeur est en accord avec l'épaisseur moyenne de l'ordre de 3 nm, mesurée à partir des images des plaquettes. La valeur théorique du paramètre de maille *c* de la phase 1:3R étant de 2,4 nm (annexe I), les plaquettes possèdent une épaisseur correspondant à environ une maille élémentaire. Ainsi, la phase 1:3R des plaquettes ne peut pas être maclée dans le sens conventionnel du terme; deux mailles au minimum seraient alors nécessaires. L'effet simulant le maclage dans le diagramme de diffraction doit donc résulter de la précipitation des plaquettes selon les deux directions cristallines opposées *c* et  $-\mathbf{c}$ , suivant les orientations des empilements de la phase matrice 2:17R, elle-même maclée. La densité des plaquettes étant importante, l'aire de l'échantillon sélectionnée pour la diffraction électronique contient nécessairement des plaquettes d'orientations cristallines opposées, ce qui conduit à leur diffraction simultanée.

Par ailleurs, nous observons un décalage selon l'axe *c* entre les positions réelles des taches de la phase 1:3R et leurs positions théoriques (fig:IV.12). Ce décalage indique que le paramètre de maille de la phase 1:3R présente dans l'alliage étudié est légèrement inférieur au paramètre de maille théorique, défini pour la phase binaire  $\text{SmCo}_3\text{R}$  (Annexe I). Un tel résultat a déjà été observé (Der95) et s'explique par la substitution des atomes de samarium par des atomes de zirconium plus petits.

Conformément à nos attentes, la technique de diffraction de rayons X n'apporte aucune information supplémentaire sur la nature des phases présentes. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure IV.13 le spectre de diffraction R.X obtenu pour l'échantillon trempé à partir de 1000°C. La phase majoritaire est la phase 2:17R; tous les pics présents peuvent être indexés comme provenant de cette phase. Nous n'obtenons aucun renseignement sur la phase 1:5H, dont tous les pics de diffraction sont communs avec ceux de 2:17R. De plus, la texturation des échantillons nous empêche de déconvoluer ces pics communs, rendant inaccessible la détermination des fractions volumiques des phases 2:17R et 1:5H. La phase 1:3R n'est pas non plus observée, ses pics de forte intensité étant communs à certains pics de 2:17R. A cela, il faut ajouter que la faible épaisseur des plaquettes 1:3 induit (selon la loi de Scherrer) un étalement des pics, qui deviennent alors indiscernables du bruit de fond.



$$L_1 = \frac{\sum_i L_{1i}}{i-1}$$

$$L_2 = \frac{\sum_i L_{2i}}{i-1}$$

$$d = \frac{\sum_i d_i}{i-1}$$

figure IV.14: Mesure des grandeurs caractéristiques des cellules par la méthode des intercepts

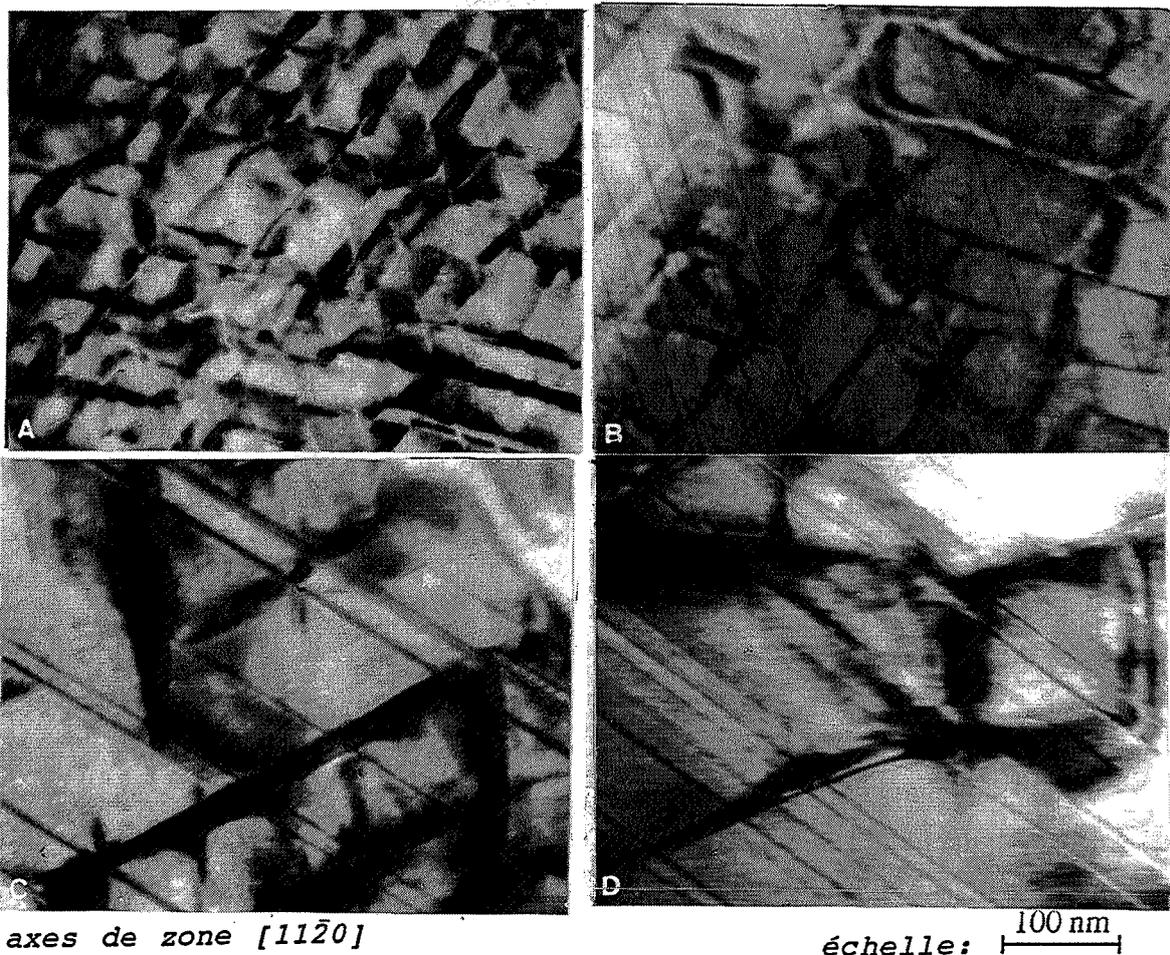


figure IV.15: Evolution de la microstructure cellulaire en fonction de la température. Echantillons trempés à partir de:

### IV.2.3 Morphologie des phases composant la microstructure cellulaire

Afin de caractériser la morphologie des phases présentes dans la microstructure cellulaire, nous avons choisi un ensemble de paramètres, présentés sur la figure IV.14.

La taille des cellules est déterminée par la méthode des intercepts dans les directions parallèles et perpendiculaires à *c*. Les deux valeurs obtenues ( $L_1$  parallèlement à *c* et  $L_2$  perpendiculairement à *c*) permettent de caractériser pleinement la microstructure cellulaire. Cependant, pour des facilités d'écriture, nous nous sommes servis dans la suite de notre raisonnement, du seul paramètre *L*, qui en est la moyenne arithmétique  $L = \frac{L_1 + L_2}{2}$ . Nous avons aussi calculé la valeur de l'angle  $\alpha = \text{Arcsin}\left[\frac{L_2}{L_1}\right]$ , formé dans la même cellule par l'intersection de deux parois (fig:IV.14).

La densité de plaquettes est caractérisée par la mesure de la distance entre deux plaquettes, selon la direction parallèle à l'axe *c*. Ce paramètre correspond à la densité volumique de la phase 1:3, à condition que la distribution des plaquettes soit homogène, que les dimensions des plaquettes dans la direction du plan de base (0001) soient supérieures à l'épaisseur de la lame mince et que l'épaisseur des plaquettes soit constante. Nos observations montrent que ces conditions sont satisfaites pour tous les échantillons, sauf pour celui trempé à partir de 840°C, dans lequel la précipitation des plaquettes est hétérogène, car elle ne fait que commencer.

Quant aux parois cellulaires, la mesure de leur épaisseur est extrêmement délicate à cause de sa faible valeur et de la présence de contraintes élastiques qui sont responsables d'un fort contraste en mode image. Conformément à la littérature (Mau93), cette épaisseur a pu être estimée comme étant de l'ordre de quelques nanomètres.

L'évolution de la microstructure cellulaire avec la température dans le domaine 840°C - 1040°C, est montrée sur la figure IV.15. Le tableau IV.2 rassemble les valeurs des paramètres caractérisant la morphologie des phases.

Températures (°C)	Maintien (min)	L (nm)	d (nm)
840	10	48,5 [12*]	29 [4,7*]
910	10	64,3 [12]	27 [4,9]
1000	10	151 [27]	
1040	2	200 [36]	43 [5]

\* écart type

**Tableau IV.2:** Evolution de la taille des cellules et de la distance entre plaquettes en fonction de la température



La taille des cellules augmente donc significativement avec la température, surtout à partir de 1000°C. Ce résultat est à rapprocher d'une étude cinétique réalisée avec le même alliage pour différents maintiens isothermes à 850°C (Mau93). En effet, pour cette étude, la taille des cellules croît avec l'allongement de la durée du maintien isotherme. Comme l'augmentation de la taille L des cellules est pratiquement linéaire en fonction de la racine carrée de la durée du maintien isotherme à 850°C, l'auteur suggère que leur croissance est limitée par la diffusion. Pour notre étude anisotherme, une telle relation est plus difficile à établir. Toutefois, l'influence de l'élévation de la température se traduit par une augmentation de la diffusion, qui doit expliquer la croissance des cellules, conformément à l'étude citée précédemment.

Dans le tableau IV.3, nous avons comparé la taille moyenne des cellules mesurée pour l'échantillon trempé à partir de 840°C avec celles mesurées lors de deux autres études (Mau93, K1o93) réalisées avec le même alliage, à des températures proches de 840°C.

Vitesse de chauffage (°C/min)	Température atteinte (°C)	Durée du maintien (min)	Vitesse de trempe (°C/min)	L (nm)	référence
5	840	10	80	48,5	présente étude
10	850	10	5	110	(Mau93)
10	860	10	120	56	(K1o93)

**Tableau IV.3:** Comparaison de la taille des cellules pour différents traitements thermiques du même alliage Récoma

La valeur mesurée par Klodas à 860°C est très proche de celle que nous avons mesurée à 840°C. La croissance plus faible des cellules s'explique très bien par la température du maintien isotherme plus faible pour notre étude. Les conditions différentes de chauffage et de trempe, à savoir des vitesses de chauffage et de trempe moins rapides pour notre étude, ont dû limiter l'effet de la différence de température du maintien isotherme, conduisant globalement à des tailles de cellules proches. Par contre, la valeur mesurée par Maury à 850°C, est très supérieure à celle mesurée dans le cadre de notre étude. Ce résultat s'explique en partie par la température du maintien isotherme supérieure, mais surtout par la vitesse de trempe très faible, qui a permis une diffusion supérieure et donc une augmentation de la taille des cellules.

Les valeurs de la distance moyenne entre plaquettes rassemblées dans le tableau IV.2 permettent de suivre l'évolution de la phase 1:3R dans le domaine de températures de 840°C à 1040°C. Ainsi, nous constatons que la distance entre plaquettes mesurée dans l'échantillon trempé à partir de 840°C est pratiquement égale à celle mesurée dans l'échantillon trempé à partir de 910°C. Signalons toutefois que la première valeur ne doit pas être représentative de l'ensemble

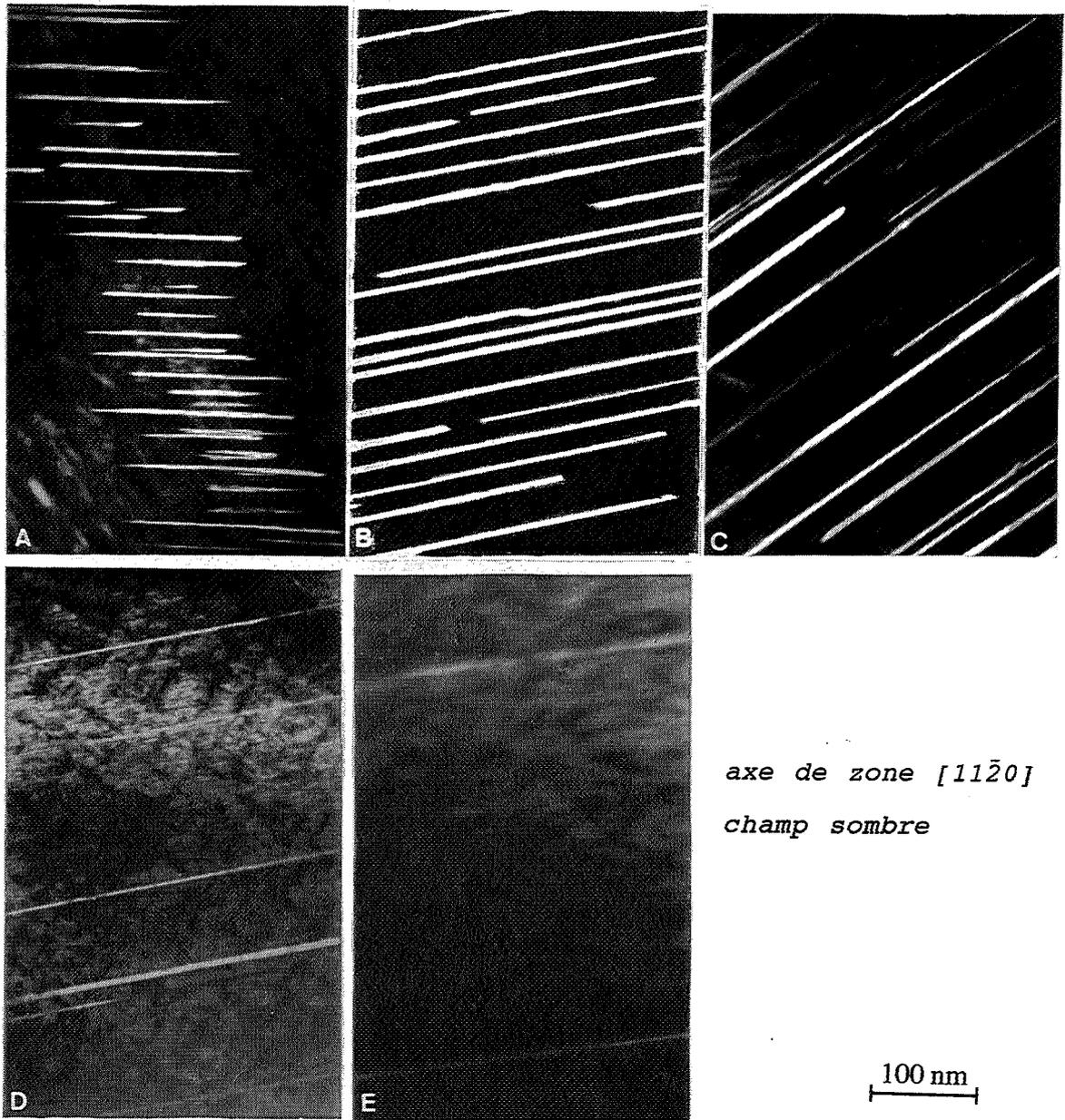


figure IV.16: Précipitation des plaquettes 1:3R en fonction de la température. Echantillons trempés à partir de:

- |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| a) 840°C  | b) 910°C  | c) 1040°C |
| d) 1080°C | e) 1130°C |           |

de la microstructure, la précipitation des plaquettes étant hétérogène à 840°C. En effet, nous avons observé de nombreuses zones qui ne contenaient pas de plaquettes. Ce n'est qu'à partir de 910°C que nous avons observé une précipitation homogène des plaquettes. A 1040°C, nous remarquons que la distance entre plaquettes devient environ 1,5 fois supérieure à celle mesurée à 910°C, ce qui traduit le début d'une faible dissolution des plaquettes au cours du chauffage. Une erreur de manipulation lors du traitement thermique nous empêche malheureusement de donner une valeur fiable de la distance interplaquettes à 1000°C. En effet, cet échantillon n'a pas été correctement homogénéisé à haute température, ce qui a modifié les conditions initiales de précipitation des plaquettes. Il nous est alors difficile de nous prononcer de manière plus précise sur le début de la dissolution des plaquettes, qui reste, de toute façon, faible en dessous de 1040°C.

### **IV.3 Evolution de la microstructure cellulaire et évolution des proportions de phases dans le domaine de températures de 840°C à 1040°C**

Rappelons que dans tout le domaine de températures étudié, la microstructure de l'alliage Récoma correspond à la microstructure cellulaire composée des phases 1:5H et 2:17R, accompagnée de la précipitation des plaquettes 1:3R. Il nous semble intéressant de connaître l'évolution des proportions de phases présentes en fonction de la température. Plus particulièrement, la connaissance de l'évolution des proportions de phases 2:17R et 1:5H peut apporter des informations précieuses sur l'état du matériau après la trempe à partir de la température d'homogénéisation.

Seulement, la connaissance de l'évolution des proportions de phases est une question complexe. En effet, aucune information directe n'a pu être obtenue, car la diffraction R.X, méthode classique pour déterminer les proportions de phases, ne donne pas l'information recherchée, à cause de la proximité cristallographique des phases et donc à cause de la présence de pics communs difficiles à déconvoluer.

Pour déterminer les proportions de phases présentes, nous avons alors employé une méthode "indirecte" qui consiste à analyser les images de la microstructure cellulaire observée en microscopie électronique en transmission.

#### **IV.3.1 Evolution de la proportion de phase 1:3R en fonction de la température**

La précipitation des plaquettes 1:3R, observée en microscopie électronique en transmission par la technique du champ sombre, est présentée sur la figure IV.16. L'évolution de la distance entre les plaquettes en fonction de la température est montrée sur la figure IV.17. Pour la clarté de notre propos, nous présentons ici l'évolution de la phase 1:3R dans le domaine 840°C - 1130°C,

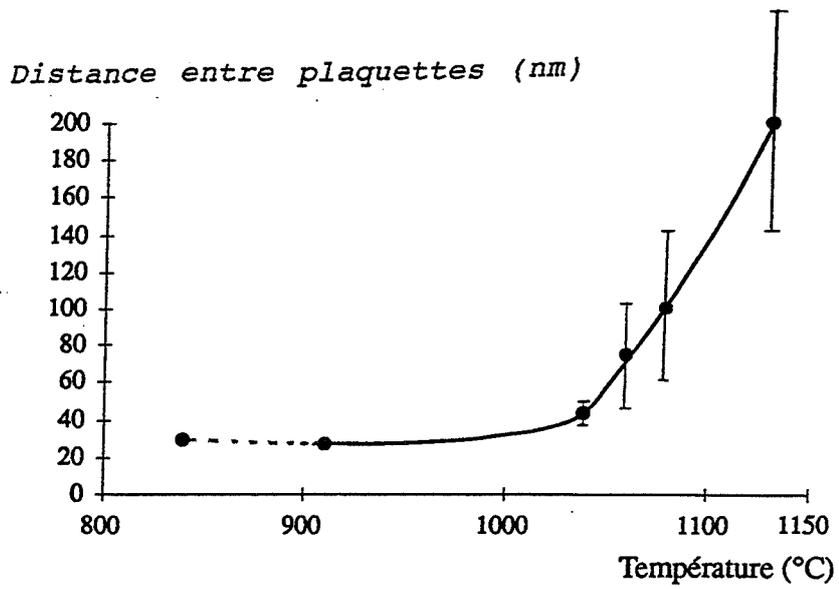


figure IV.17: Distance entre plaquettes en fonction de la température (nuance Récoma). Temps de maintien de 10 min, sauf pour la température de 1040°C (2 min)

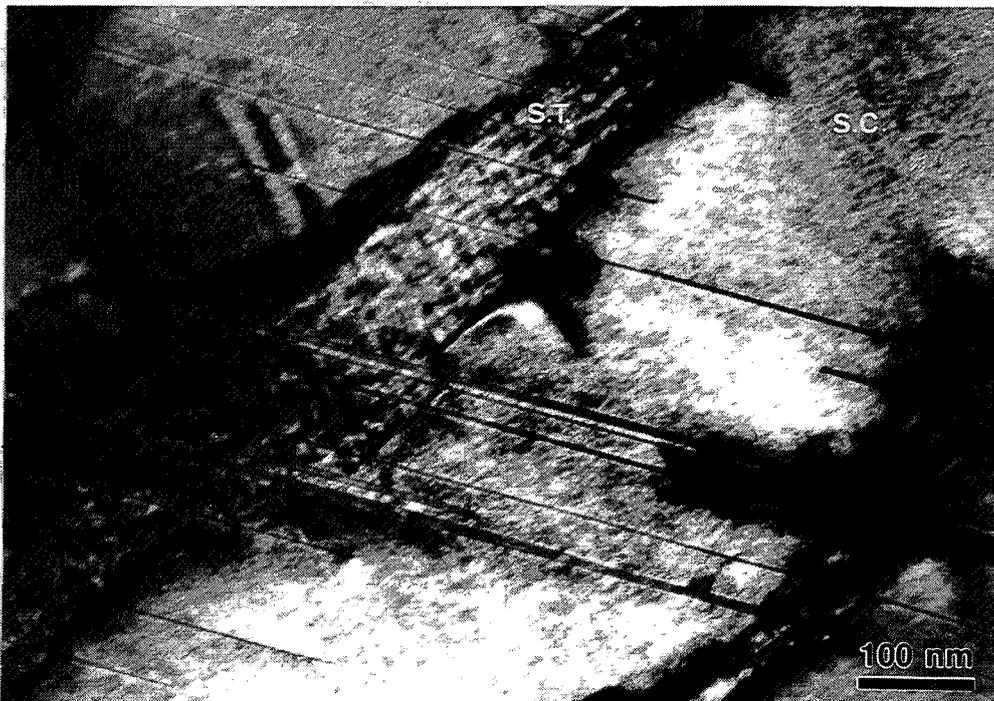


figure IV.18: Plaquettes continues de la structure cellulaire (SC) à la structure transformée (ST). Axe de zone  $[11\bar{2}0]$

s'étendant au delà du domaine d'existence de la structure cellulaire qui nous intéresse dans ce chapitre. Ce choix est motivé par la constatation que les plaquettes ne semblent pas jouer un rôle actif dans la transformation des phases intervenant à 1040°C. Les plaquettes traversent la microstructure cellulaire et la microstructure transformée sans être modifiées (fig:IV.18). De plus, l'utilisation des résultats obtenus au delà de la température de 1040°C est justifiée par l'apport qu'elle procure pour l'analyse de l'évolution de la proportion de phase 1:3R dans le domaine de températures 840°C - 1040°C.

A 840°C, des plaquettes de faible longueur sont présentes dans quelques rares zones de l'échantillon. La précipitation des plaquettes est alors hétérogène. Dans ces conditions, la distance entre plaquettes n'est pas représentative de la fraction volumique de la phase 1:3R. L'emploi de la microscopie électronique en transmission ne permettant pas d'évaluer les surfaces couvertes, nous ne pouvons donc pas estimer une distance moyenne entre plaquettes fiable à cette température. En revanche, à partir de 910°C, les plaquettes occupent de façon homogène tout l'échantillon et possèdent de grandes dimensions selon les plans de base {0001}. Ces observations confirment donc les résultats dilatométriques qui nous avaient permis de déterminer le domaine de températures de précipitation des plaquettes compris entre 820°C et 940°C.

L'augmentation de la distance entre plaquettes pour les températures supérieures à 940°C s'explique par leur dissolution. Cependant la cinétique de la dissolution reste très lente jusqu'à 1040°C. De plus, à cette température (correspondant à la transformation des phases de la structure cellulaire), nous n'observons pas de variation brusque de leur densité. Un maintien isotherme d'une heure à 1040°C ne conduit qu'à une légère évolution de la distance moyenne entre plaquettes, qui augmente de 45 nm à 50 nm (fig:IV.19).

Dans le domaine de températures supérieures à 1040°C, la dissolution des plaquettes devient nettement plus importante. Elle est probablement facilitée par le changement de structure cristallographique des phases présentes et notamment par la disparition progressive de l'ordre chimique. La diffusion chimique est ainsi favorisée, ce qui explique une cinétique plus rapide de la dissolution de la phase 1:3R, dans les conditions où probablement leur précipitation n'est plus stable du point de vue thermodynamique. Les distances moyennes entre plaquettes augmentent (fig:IV.17), ainsi que les écarts entre les valeurs maximales et minimales mesurées, ce que nous expliquons par une hétérogénéité de la répartition des plaquettes restantes. Après le chauffage jusqu'à 1130°C, de très rares plaquettes sont encore observées.

L'épaisseur des plaquettes dans la direction de l'axe c n'évolue pas significativement dans le domaine de températures étudié. L'existence d'un misfit important selon cette direction, à l'interface plaquette 1:3R / matrice 2:17R (Mau93), explique probablement ce comportement. La croissance de la phase 1:3R est alors difficile dans la direction c, tandis que sa germination est

Distance entre plaquettes (nm)

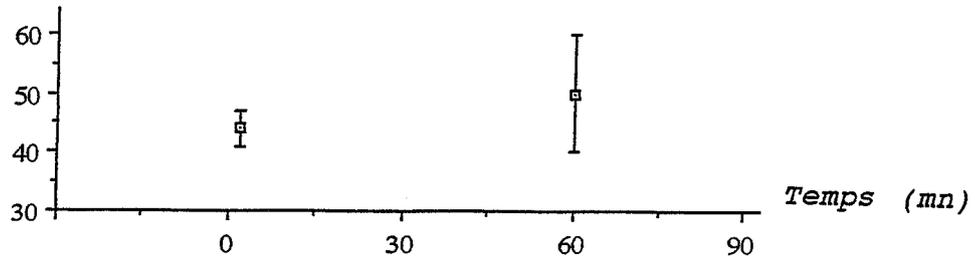


figure IV.19: Evolution de la distance entre plaquettes au cours du maintien isotherme à 1040°C

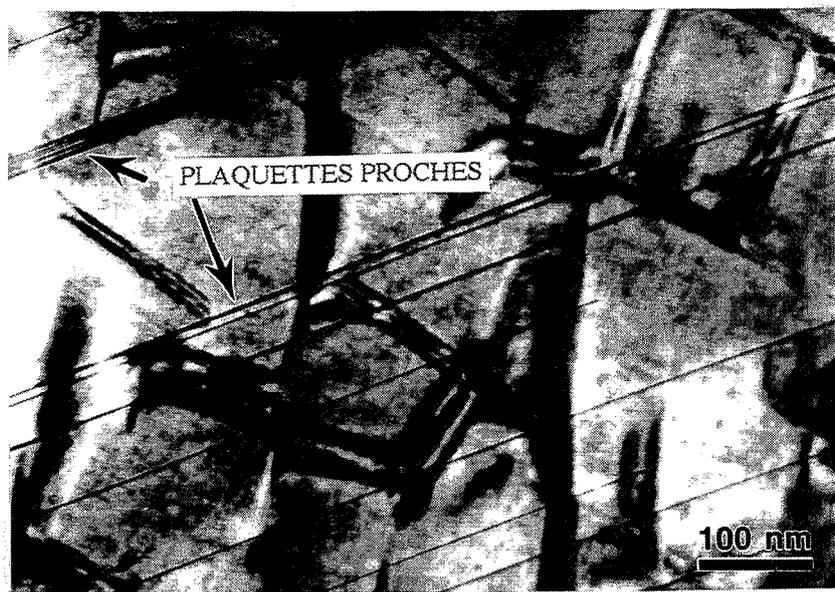


figure IV.20: Précipitation des plaquettes dans une structure initialement mal homogénéisée (Nuance Récoma, trempe à partir de 1000°C)

facile dans la direction des plans de base {0001} de 2:17R, où le misfit est moindre. Cet ensemble de facteurs conduit de manière évidente à la précipitation de la phase 1:3R sous forme de plaquettes. La limitation de la croissance de l'épaisseur des plaquettes trouve une illustration dans le cas d'un échantillon accidentellement mal homogénéisé. Dans ce cas, après une trempe à partir de 1000°C, les hétérogénéités locales de composition chimique induisent la précipitation de plaquettes très proches les unes des autres (fig:IV.20). Probablement de "nouvelles" plaquettes ont été formées au cours du chauffage à côté des "anciennes", dont la dissolution lors du traitement d'homogénéisation n'a pas eu lieu. Simultanément, il ne semble pas que l'épaisseur des plaquettes "anciennes" ait augmenté. Il est alors net que le misfit dans la direction de l'axe c favorise la germination de nouvelles plaquettes, malgré la dépense énergétique de la création d'une nouvelle interface.

Nous considérons que l'épaisseur des plaquettes est constante dans le domaine de températures 910°C - 1040°C et qu'elle est de l'ordre de 3 nm (§:IV.2.2). Nous considérons également que la distance entre plaquettes est constante dans ce domaine de températures: la valeur  $d = 30$  nm semble être alors une estimation fiable de la distance entre plaquettes dans le domaine de températures 910°C - 1040°C. Ces deux valeurs nous permettent d'estimer la proportion de phase 1:3R entre 910°C et 1040°C comme étant constante et proche de  $\frac{3 \text{ nm}}{30 \text{ nm}} = 10 \%$ .

#### IV.3.2 Evolution des proportions de phases 2:17R et 1:5H en fonction de la température

L'estimation de l'évolution des proportions de phases 2:17R et 1:5H à partir de l'analyse des images réalisées en microscopie électronique en transmission est plus complexe que pour la phase 1:3R. En effet, deux difficultés principales doivent être surmontées. D'abord à partir des images en deux dimensions, il faut reconstituer la géométrie des parois 1:5H en trois dimensions, afin de réaliser un modèle volumique de la microstructure cellulaire. Ensuite, il faut déterminer l'épaisseur des parois, afin de calculer la proportion de phase 1:5H. Or comme nous l'avons déjà signalé, cette mesure est très difficile à réaliser à cause du fort contraste élastique présent à l'interface 1:5H / 2:17R. L'incertitude concernant la valeur de l'épaisseur des parois 1:5H sera la principale source d'erreur des estimations des proportions de phases 2:17R et 1:5H réalisées à partir du modèle développé ci-après.

##### IV.3.2a Modèle en trois dimensions de la microstructure cellulaire

Le détail de l'élaboration de ce modèle est présenté dans l'annexe II; nous soulignons ici seulement les points fondamentaux sur lesquels il repose.



Les parois cellulaires 1:5H sont orientées selon les plans dits pyramidaux de la matrice. Dans une structure rhomboédrique, ces plans peuvent appartenir à deux familles: soit la famille des plans  $\{11\bar{2}1\}$ , soit la famille des plans  $\{10\bar{1}1\}$  (fig:IV.21). Les angles formés par ces plans avec l'axe c sont respectivement de  $19^\circ$  et de  $30,7^\circ$ . La mesure expérimentale de cet angle indique une valeur proche de  $30^\circ$ , conformément à une observation déjà rapportée (Klo93). Les parois 1:5H semblent donc être orientées selon les plans  $\{10\bar{1}1\}$ .

Les six plans de type  $\{10\bar{1}1\}$  existant dans la structure rhomboédrique 2:17R doivent être occupés par la phase 1:5H de manière isotrope. La morphologie cellulaire telle que nous l'observons en microscopie électronique en transmission résulte de leurs intersections. En trois dimensions, cette disposition de la phase 1:5H conduit à la formation de deux motifs structuraux différents, à base hexagonale et triangulaire, schématisés dans les figures IV.22b et 22c. Les plans  $\{10\bar{1}1\}_{2:17R}$  sont évidemment continus entre ces deux structures et leurs coupes selon une direction parallèle à l'axe c, permettent de retrouver les formes géométriques (losanges) des cellules observées en microscopie électronique en transmission. Ce modèle présume toutefois que les plans  $\{10\bar{1}1\}_{2:17R}$  sont entièrement occupés par la phase 1:5H. Cette hypothèse est probablement non réalisée: en particulier, le modèle ne tient pas compte du fait qu'à proximité des sommets des cellules, le remplissage doit être incomplet à cause des contraintes élastiques induites par la présence de la phase 1:5H.

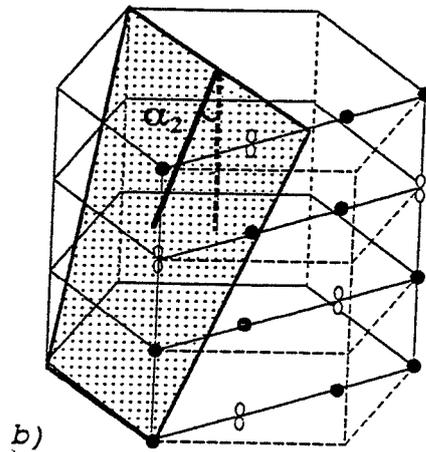
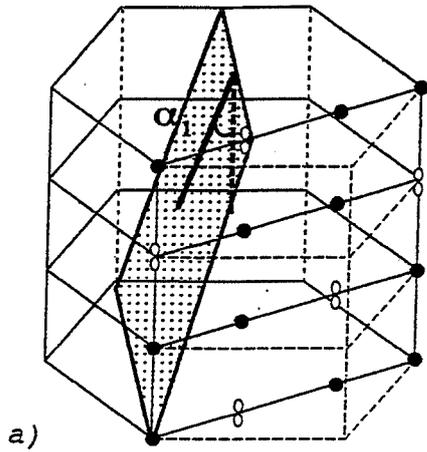
A partir de ce modèle, en comparant les volumes des phases 1:5H et 2:17R, nous pouvons évaluer la proportion de phase 2:17R, pour une épaisseur des parois e connue, comme:

$$X_{2:17R} = \frac{3 \left[ L_2 - \frac{e}{2} \right] \left[ \frac{4}{3} L_2 - e \right]}{4 L_2^2}$$

$L_2$  est un des paramètres caractéristiques de la structure cellulaire défini dans la figure IV.14. La démarche et les calculs aboutissant à cette formule sont détaillés dans l'annexe II. Nous avons fixé la valeur de l'angle  $\alpha$  égale à  $30^\circ$ , en accord avec les résultats expérimentaux, ce qui conduit à l'absence de l'autre valeur caractéristique  $L_1$  dans la formule donnée ci-dessus.

#### IV.3.2b Evolution des proportions de phases 2:17R et 1:5H

La variable  $L_2$  de la formule est connue. Ce n'est pas le cas de l'épaisseur e des parois, dont nous avons déjà évoqué les difficultés liées à sa mesure. C'est pourquoi nous présentons la proportion de phase 2:17R en fonction de la température (tableau IV.4), sous forme de fourchettes, où l'épaisseur e des parois cellulaires varie de 5 à 11 nm, conformément à nos observations microstructurales.

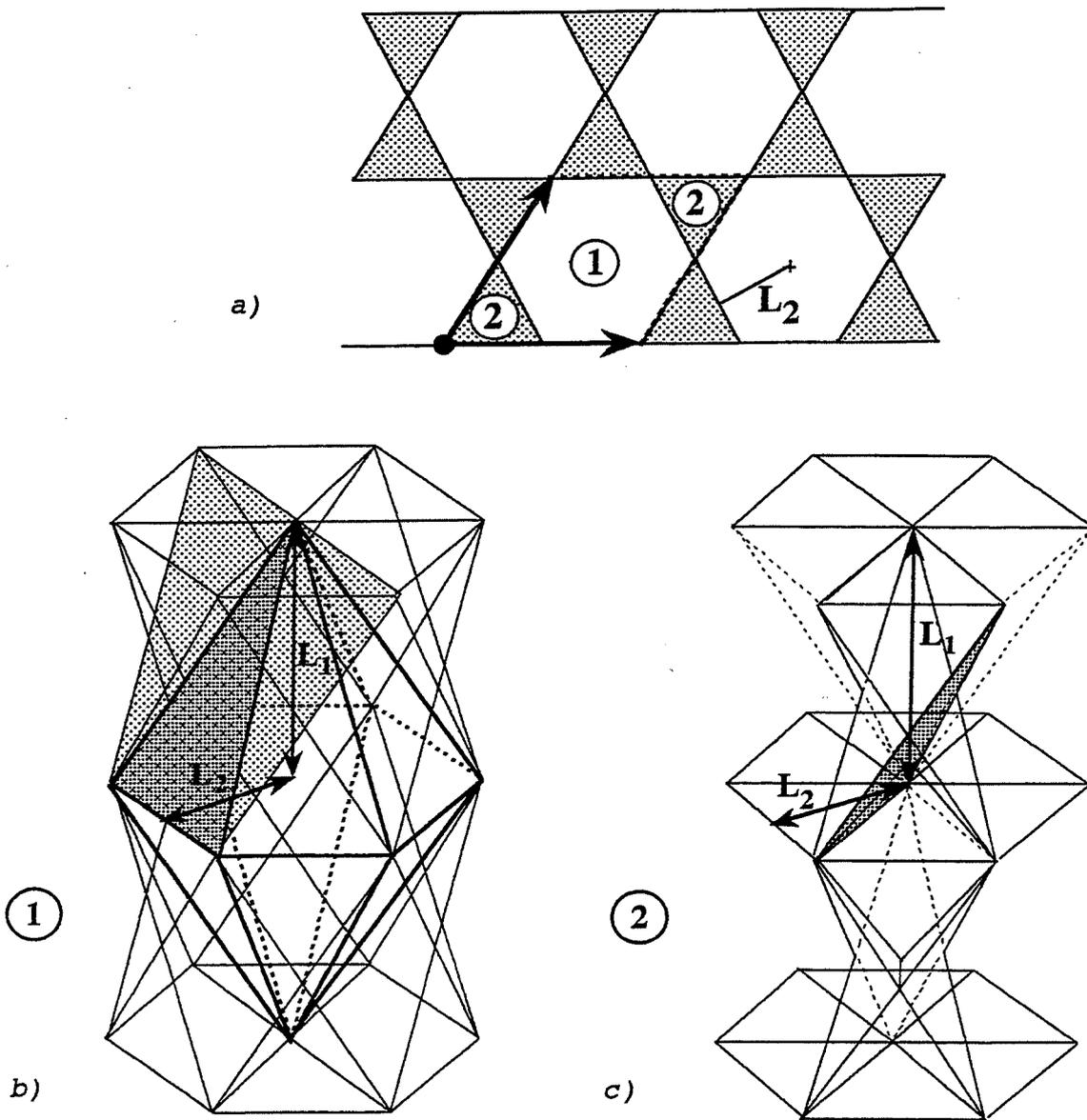


$$\alpha_1 = \text{Arctan} \left( \frac{a_{2:17R}}{2 c_{2:17R}} \right) = 18,96^\circ$$

$$\alpha_2 = \text{Arctan} \left( \frac{\sqrt{3} a_{2:17R}}{2 c_{2:17R}} \right) = 30,73^\circ$$

(cf Annexe II)

figure IV.21: Parois 1:5 selon les plans pyramidaux de la matrice 2:17R, deux possibilités: a)  $\{11\bar{2}1\}$  b)  $\{10\bar{1}1\}$



.figure IV.22: Représentations du modèle géométrique de la structure cellulaire

a) coupe selon le plan de base (0001)

b) représentation volumique de la structure à base hexagonale

c) représentation volumique de la structure à base triangulaire



Epaisseur des parois	840°C		910°C		1000°C		1040°C	
	2:17R	1:5H	2:17R	1:5H	2:17R	1:5H	2:17R	1:5H
e = 11 nm	70	30	76	24	90	10	92	8
e = 9 nm	75	25	80	20	92	8	93	7
e = 7 nm	80	20	84	16	93	7	94	6
e = 5 nm	86	14	88	12	95	5	96	4

**Tableau IV.4:** Evolution des proportions volumiques de phase 2:17R et 1:5H en fonction de la température, pour l'hypothèse d'une structure cellulaire biphasée 2:17R + 1:5H

Les valeurs des proportions volumiques de phase données dans le tableau IV.4 sont obtenues en considérant que la structure cellulaire est composée uniquement des phases 2:17R + 1:5H. En fait, il est nécessaire de corriger ces valeurs en prenant en compte la présence de la troisième phase 1:3R. Nous avons estimé que dans le domaine de températures 910°C - 1040°C, sa présence correspondait à une occupation constante d'environ 10% du volume des échantillons (§:IV.3.1). En plus, par rapport à notre modèle géométrique, la précipitation de la phase 1:3R intervient de manière équivalente sur les proportions des phases 2:17R et 1:5H. La correction à effectuer consiste donc à diminuer de 10% le pourcentage des phases 2:17R et 1:5H calculés précédemment. Le tableau IV.5 contient les valeurs des proportions de ces trois phases à la suite de la correction décrite.

Epaisseur des parois	910°C			1000°C			1040°C		
	2:17R	1:5H	1:3R	2:17R	1:5H	1:3R	2:17R	1:5H	1:3R
e = 11 nm	68,4	21,6	10	81	9	10	82,8	7,2	10
e = 9 nm	72	18	10	82,8	7,2	10	83,7	6,3	10
e = 7 nm	75,6	14,4	10	83,7	6,3	10	84,6	5,4	10
e = 5 nm	79,2	10,8	10	85,5	4,5	10	86,4	3,6	10

**Tableau IV.5:** Evolution des proportions de phases 2:17R, 1:5H et 1:3R en fonction de la température

Dans la figure IV.23, nous présentons les courbes de l'évolution des proportions de phases de phase 2:17R en fonction de la température. Nous avons choisi de représenter différemment les résultats obtenus à 910°C et 1000°C (traits pleins) des résultats obtenus à 1040°C (traits en pointillés), afin de mettre clairement en évidence qu'à cette dernière température, le début en température de la "décomposition" de la microstructure cellulaire se produit localement. Les proportions de phase 2:17R calculées ne sont donc pas représentatives de l'échantillon; elles ne

Proportion de phase 2:17R

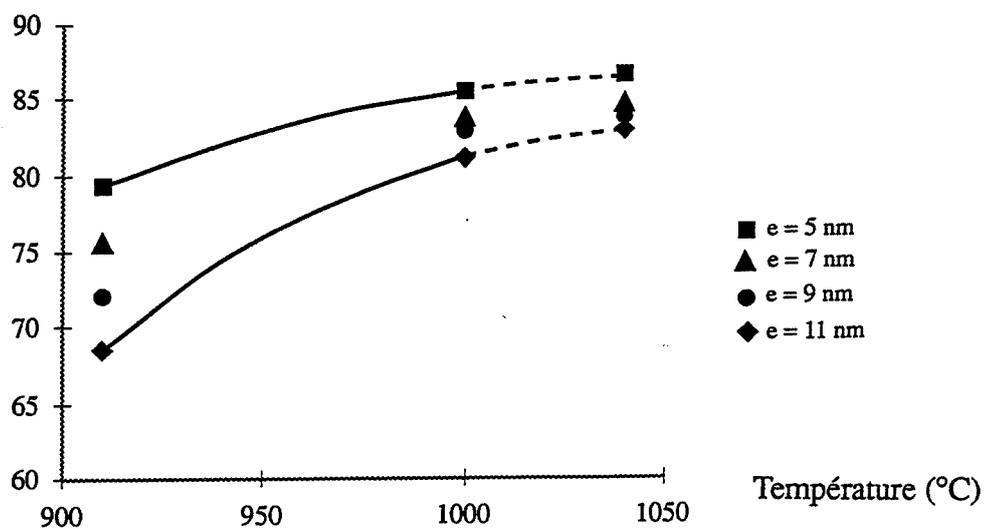


figure IV.23: Proportion de phase 2:17R dans la structure cellulaire en fonction de la température. Estimations en fonction de l'épaisseur des parois 1:5H

renseignent en fait que sur les zones où la structure cellulaire est encore présente et peuvent être considérées comme les bornes supérieures de la proportion de phase 2:17R avant la décomposition de la microstructure cellulaire.

Malgré les incertitudes des estimations, une nette évolution des valeurs des proportions de phases 2:17R et 1:5H peut être distinguée sur l'intervalle de températures étudié. Ainsi, à 910°C, la microstructure est caractérisée par la présence d'environ 74 % de la phase 2:17R et de 16 % environ de la phase 1:5H. Soulignons que ces valeurs sont en accord avec la caractérisation de la microstructure cellulaire réalisée à 850°C par MAURY (Mau92) qui proposait alors 75 % de phase 2:17R et 15,5 % de phase 1:5H, pour une épaisseur de paroi de 5 nm. En revanche, dans le domaine des températures supérieures à 1000°C, la microstructure est caractérisée par une proportion de phase 2:17R nettement plus élevée, proche de 84 %. Notons aussi qu'elle reste pratiquement constant dans l'intervalle de températures 1000°C -1040°C. Parallèlement, la proportion de phase 1:5H est nettement abaissée: elle est de l'ordre de 6 %.

Cette différence de proportion de phase avec l'augmentation de la température ne peut en aucun cas s'expliquer par l'incertitude de mesure de l'épaisseur des parois cellulaires. En effet, pour conserver une proportion de phase 2:17R de 74 % (respectivement de 16 % pour 1:5H) à 1040°C, il faudrait que l'épaisseur des parois soit d'environ 25 nm, ce qui représente une valeur d'environ le triple de la valeur de l'épaisseur des parois que nous avons estimé à cette température. Or une différence d'épaisseur si importante serait facilement détectée sur les images de la microstructure cellulaire réalisées en microscopie électronique. Ainsi, l'augmentation de la proportion de phase 2:17R (respectivement la diminution de celle de 1:5H) est bien effective au cours du chauffage entre 910°C et 1040°C.

Elle peut à priori s'expliquer par l'évolution thermodynamique de l'état du système. En effet, les échantillons ayant subi une trempe rapide à partir de la température d'homogénéisation de 1150°C, leur microstructure initiale ne correspond pas à l'état d'équilibre thermodynamique. Au cours du chauffage qui succède le traitement d'homogénéisation, pour les températures basses (inférieures à 1000°C), la diffusion semble être trop lente pour que l'équilibre soit atteint dans les conditions de chauffage relativement rapide (vitesse de chauffage de 5°C/min). Il faut alors atteindre des températures proches de 1000°C pour que la diffusion soit suffisamment efficace et que l'équilibre thermodynamique soit approché.

L'évolution du système vers l'état d'équilibre entraîne alors une nette augmentation de la proportion de phase 2:17R (respectivement une nette diminution de la proportion de 1:5H) (fig:IV.24). Cette croissance de la phase 2:17R s'accompagne de la disparition de certaines parois 1:5H, ce qui aboutit morphologiquement à l'augmentation significative de la taille des cellules.

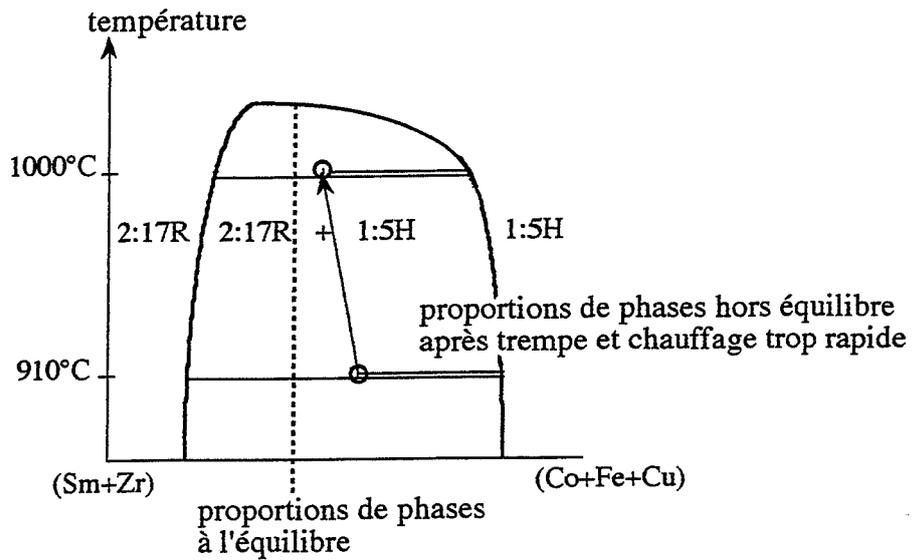


figure IV.24: Evolution de la balance des phases 2:17R et 1:5H en fonction de la température pour des solubilités constantes; réduction de l'écart à l'équilibre

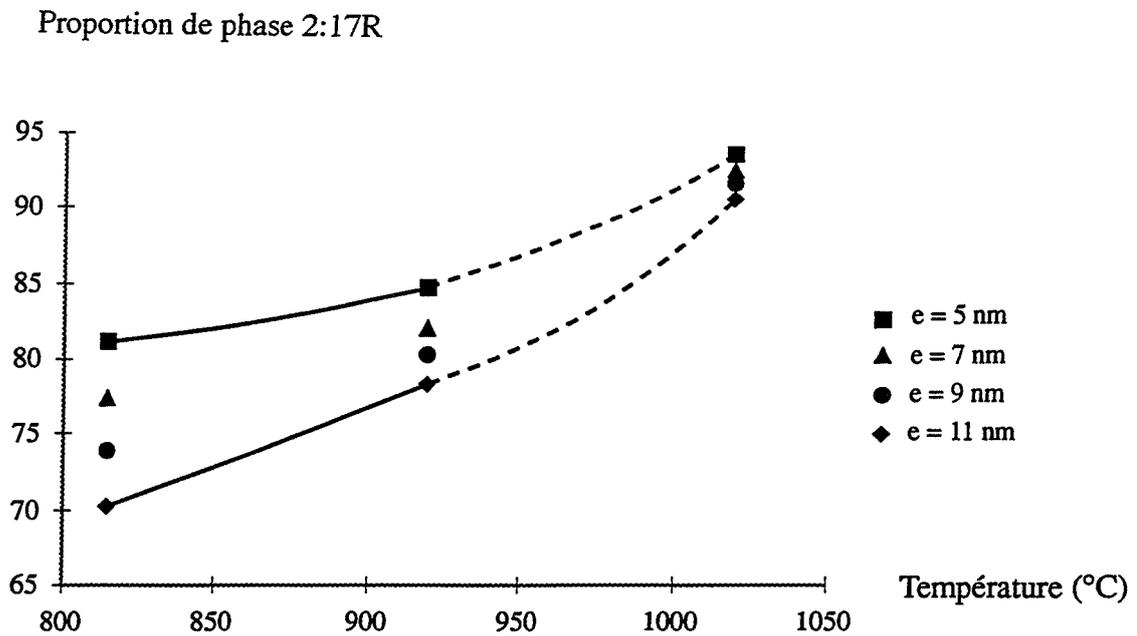


figure IV.25: Proportion de phase 2:17R dans la structure cellulaire en fonction de la température (Nuance Pr). Estimations en fonction de l'épaisseur des parois 1:5H

Notons cependant que d'après les connaissances partielles des diagrammes d'équilibre des systèmes quinaires Sm-Co-Fe-Cu-Zr (Mau93), nous devrions observer une légère augmentation de la proportion de phase 1:5H dans le domaine de températures 1000°C - 1030°C, précédant la "décomposition" de la microstructure cellulaire. Les mesures réalisées à 1040°C ne mettent pas en évidence un tel phénomène. Effectuées après la température de "décomposition" de la microstructure cellulaire (environ 1030°C), ces mesures ne concernent que les zones où la microstructure cellulaire est encore présente. Elles ne permettent donc pas une analyse globale de l'évolution de la proportion de phase 1:5H. Il est alors possible que les zones "décomposées" soient des zones où la proportion de phase 1:5H ait légèrement augmenté, ce qui aurait favorisé localement la décomposition de la microstructure cellulaire entre 1030°C et 1040°C.

Une augmentation de la proportion de phase 2:17R au cours du chauffage a aussi été observée lors de l'étude de la nuance Pr (tab:IV.6, fig:IV.25).

Epaisseur des parois	815°C			920°C			1020°C		
	2:17R	1:5H	1:3R	2:17R	1:5H	1:3R	2:17R	1:5H	1:3R
e = 11 nm	70,2	19,8	10	87	11,7	10	90,5	5,75	3,75
e = 9 nm	73,8	16,2	10	89	9,9	10	91,4	4,85	3,75
e = 7 nm	77,4	12,6	10	91	8,1	10	92,4	3,85	3,75
e = 5 nm	81	9	10	94	5,4	10	93,4	2,85	3,75

**Tableau IV.6:** Evolution des proportions de phases 2:17R, 1:5H et 1:3R en fonction de la température. Nuance Pr

Dans le domaine 815°C - 920°C, la précipitation des plaquettes est homogène et la distance moyenne entre plaquettes est de l'ordre de 30 nm ( $d = 31$  nm à 815°C et  $d = 30$  nm à 920°C). L'épaisseur des plaquettes étant toujours de l'ordre de 3 nm, nous évaluons à 10% le pourcentage de phase 1:3R. En revanche, pour cette nuance, la décomposition de la microstructure cellulaire débute à 1020°C et s'accompagne d'une précipitation très dense de plaquettes ( $d = 10$  nm) au niveau des zones "décomposées". Ce phénomène est analysé en détail dans le paragraphe V.2.5 consacré à l'étude de la décomposition de la microstructure cellulaire. Cependant nous pouvons déjà dire à partir des résultats de nos observations dilatométriques et microstructurales des nuances Récoma et Pr qui ont montré que la précipitation des plaquettes se produisait dans un domaine de températures de 800°C à 900°C, que cette précipitation dense doit se dérouler au cours de la trempe lorsque l'échantillon traverse ce domaine de températures. En conséquence, cette précipitation n'est pas représentative de la microstructure présente à 1020°C, nous ne la prenons donc pas en compte dans le calcul de la proportion de phase 1:3R à cette température. La mesure de la distance entre plaquettes dans les zones non décomposées donne



alors une valeur de l'ordre de 80 nm, ce qui avec une épaisseur de plaquette de l'ordre de 3 nm, conduit à une proportion de phase 1:3R d'environ 3,75 %. Cette valeur est nettement inférieure à celle de 10 % calculée aux températures de 815°C et 920°C, ce qui indique une dissolution importante de la phase 1:3R à 1020°C. Nous pouvons donc supposer que cette forte dissolution est responsable de la précipitation des plaquettes observée dans l'échantillon trempé à partir de cette température.

Comme pour la nuance Récoma, ces estimations des proportions de phase 1:3R servent à corriger les proportions de phases 2:17R + 1:5H calculés à partir du modèle de la microstructure cellulaire composée des phases 2:17R + 1:5H. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées dans le tableau IV.6 et la figure IV.25. Nous constatons alors une augmentation nette de la proportion de phase 2:17R (respectivement une diminution de la proportion de 1:5H) au cours du chauffage. Ce comportement est proche du comportement des échantillons Récoma. Précisons que pour la nuance Pr, les proportions de phase 2:17R semblent toujours être supérieures à celles de la nuance Récoma. En l'absence de données précises sur les équilibres de phases pour la nuance Pr, nous ne pouvons conclure si ce résultat provient d'une modification des équilibres de phases à la suite de la différence de composition chimique entre les deux nuances ou si ce résultat provient d'une cinétique de croissance plus rapide de la phase 2:17R dans le cas de la nuance Pr par rapport à la nuance Récoma.

#### **IV.4 Conclusion partielle**

Les observations microstructurales nous ont permis de confirmer les indications obtenues par l'étude dilatométrique, concernant le domaine d'existence de la microstructure cellulaire et la température du début de sa transformation. Les résultats dilatométriques indiquaient son domaine d'existence pour les températures allant de 820°C à 1030°C. Nous avons observé la microstructure cellulaire dans le domaine de températures de 840°C - 1040°C. L'étude de l'échantillon trempé à partir de 1040°C a mis effectivement en évidence le début de la décomposition de la microstructure cellulaire.

L'analyse de nombreuses observations microstructurales a permis de caractériser l'évolution de la microstructure cellulaire au cours du chauffage consécutif au traitement d'homogénéisation. La croissance de la taille des cellules observée dans tout le domaine de températures étudié s'accompagne des modifications des proportions des phases présentes. Si la proportion de phase 1:3R reste constante (environ 10 %), la proportion de phase 2:17R augmente de 74 % à 910°C à 84 % au-dessus de 1000°C, celle de 1:5H diminue de 16 % à 6 %.



Ces évolutions s'expliquent par une diffusion chimique devenue efficace pour ces hautes températures. Ce phénomène correspond au retour du système à l'équilibre, perturbé par la trempe précédant le traitement thermique. L'état trempé est alors caractérisé par un excès de la phase 1:5H.

Soulignons enfin que si la proportion de phase 1:5H est excédentaire après la trempe, c'est parce que la (les) phase(s) présente(s) à hautes températures (1150°C), doit(vent) être proche(s) cristallographiquement de cette phase. Cette observation constitue une information précieuse pour la suite de notre étude.

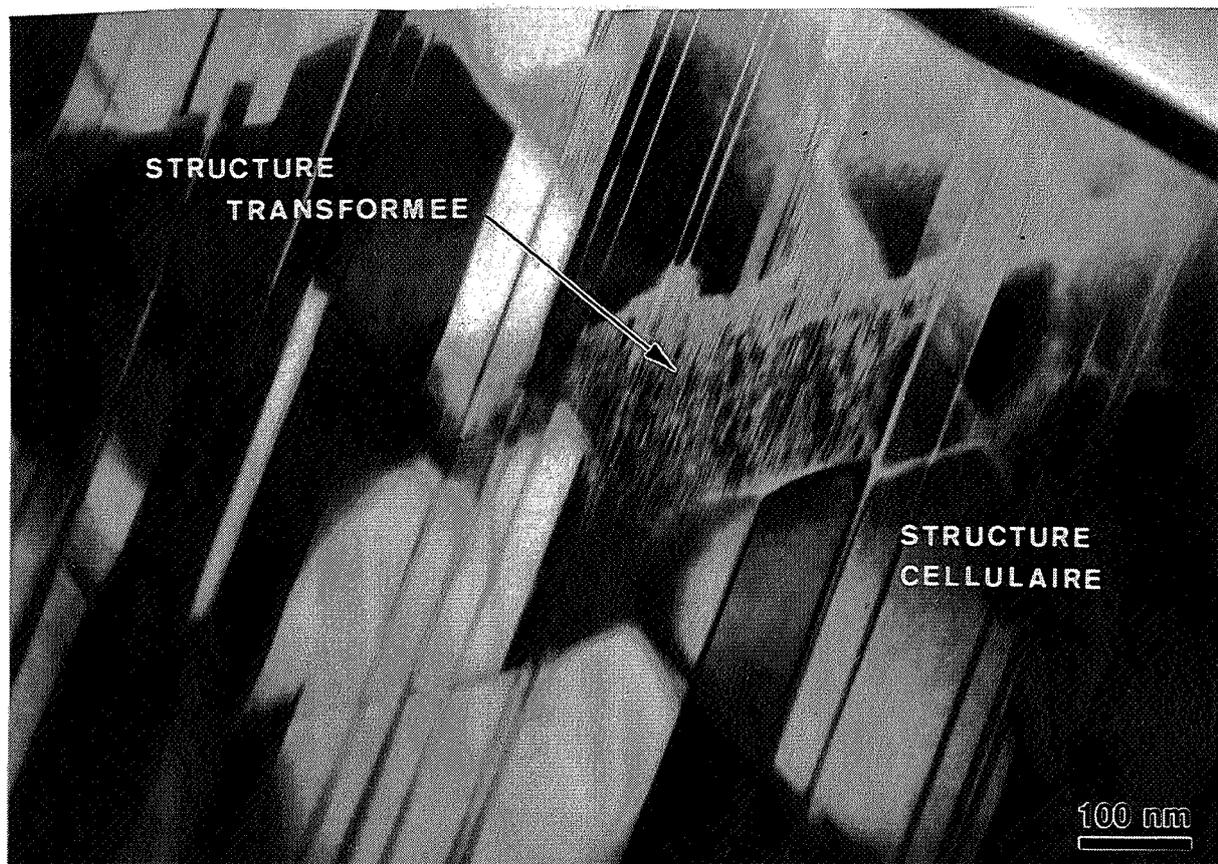


## **CHAPITRE V:**

### **CARACTERISATION DE LA PHASE STABLE A HAUTE TEMPERATURE**



## CARACTERISATION DE LA PHASE STABLE A HAUTE TEMPERATURE



*figure V.1: Transformation de la microstructure cellulaire.  
Trempe à partir de 1040°C. Observation en conditions  
proches de l'axe de zone  $[11\bar{2}0]$*

L'image ci-dessus met clairement en évidence la décomposition de la microstructure cellulaire en une nouvelle microstructure à 1040°C. La détermination de la structure cristallographique de(s) la phase(s) constituant cette nouvelle microstructure, ainsi que l'analyse de son évolution dans le domaine de températures de 1040°C - 1130°C constituent les sujets de ce chapitre.

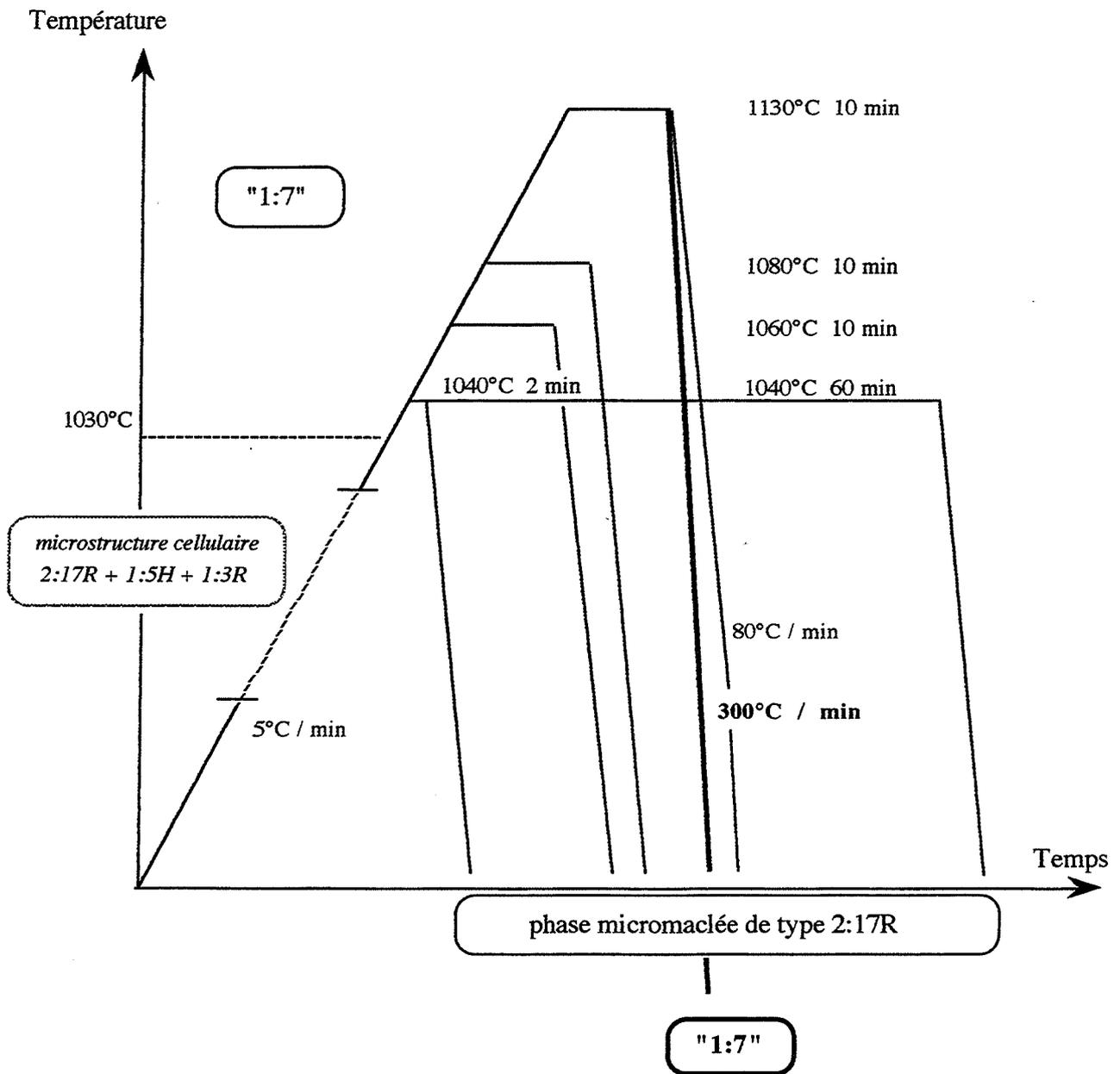


figure V.2: Traitements thermiques des échantillons étudiés.  
Nuance Récoma

Les traitements thermiques des échantillons étudiés sont présentés dans le tableau V.1 et schématisés dans la figure V.2.

Vitesse de chauffage (°C/min)	Température atteinte (°C)	Durée du maintien (min)	Vitesse de trempe (°C/min)
5	1040	2	80
5	1040	60	80
5	1060	10	80
5	1080	10	80
5	1130	10	80
5	1130	10	300

Echantillons préalablement homogénéisés 2 heures à 1150°C

**Tableau V.1:** Traitements thermiques des échantillons étudiés

L'étude des microstructures obtenues après trempe dans le domaine de températures de 1040°C - 1130°C étant complexe, nous avons décidé de commencer ce chapitre par un bref résumé des résultats essentiels concernant la nature des phases observées dans ce domaine de températures. Leur connaissance facilitera la compréhension des questions importantes discutées lorsque nous présenterons dans la suite de ce chapitre, l'ensemble des résultats obtenus.

La figure V.2 résume les traitements thermiques effectués et indique les microstructures formées à haute température et observées après refroidissement. Ainsi, la phase 1:7 encadrée dans la partie gauche de la figure correspond aux résultats publiés récemment sur la nature de la phase stable à haute température (Mau93). La présence de guillemets est due au fait que si les auteurs s'accordent pour dire que la microstructure stable à haute température est monophasée, leurs opinions diffèrent quant à la structure cristallographique de cette phase. Selon RABENBERG (Rab82b), la phase stable à haute température serait de type 2:17H, alors que pour Maury (Mau93) elle serait plutôt de type 1:7H. Ce dernier résultat n'est pas validé par une observation directe de la phase 1:7, mais est fondé sur l'exigence du respect de la composition chimique des alliages et sur l'interprétation des modifications se déroulant au cours de la trempe. Une étude récente (Der96) d'alliages ternaires SmCoZr a d'ailleurs conclu à l'existence de la phase 1:7H à haute température.

La figure V.2 montre aussi que les échantillons trempés à partir des températures comprises entre 1040°C et 1130°C, présentent des microstructures morphologiquement inchangées. Celles-ci se composent d'une phase micromaclée de type 2:17R qui contient des zones d'aspect en "chevrons" dont le contraste différent s'explique par une légère fluctuation de composition chimique de la phase micromaclée. L'augmentation de la vitesse de trempe effectuée à partir de



1130°C, conduit en revanche à l'obtention d'une structure différente, plus proche de la phase 1:7. Nous considérons alors que le micromaclage résulte de phénomènes dus à une transformation au cours de la trempe.

Les observations et discussions conduisant à ces résultats seront abordées précisément dans les paragraphes suivants. Dans un premier temps, nous étudierons la microstructure de deux échantillons trempés à partir de 1040°C, après deux durées différentes de maintien isotherme à cette température (2 et 60 minutes), avec pour objectif d'approcher la cinétique isotherme de la décomposition de la microstructure cellulaire. Ensuite, nous étudierons la microstructure d'échantillons trempés à partir de températures comprises entre 1040°C et 1130°C, mais pour lesquels la durée du maintien isotherme sera identique et fixée à 10 minutes. Ces observations permettront de détecter un éventuel effet de la température de trempe sur la microstructure obtenue. Pour chaque échantillon, la morphologie et la structure cristallographique de(s) la phase(s) présente(s) seront déterminées. Les connaissances ainsi acquises permettront d'établir les mécanismes des transformations de la phase 1:7H stable à haute température qui se déroulent au cours de la trempe.

## **V.1 Phases présentes**

### **IV.1.1 Description de la microstructure de l'échantillon trempé à partir de 1040°C après 2 minutes de maintien isotherme**

La microstructure de cet échantillon est constituée majoritairement par la microstructure cellulaire 2:17R + 1:5H + 1:3R décrite dans le chapitre précédent. Localement, certaines zones présentent un faciès cristallographique différent de celui de la structure cellulaire. En particulier, nous constatons que ces zones sont micromaclées (fig:V.1). Nous emploierons donc le terme de phase micromaclée pour nommer ces zones.

D'après nos observations, la phase micromaclée est répartie de façon homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Elle occupe alors des zones possédant des dimensions équivalentes à celles des cellules, ce qui nous conduit à penser que la transformation se déroule au niveau de chaque cellule par la décomposition des phases 1:5H et 2:17R. Rappelons que les plaquettes ne semblent pas jouer de rôle actif dans cette transformation, car elles traversent la microstructure cellulaire et la phase micromaclée sans être modifiées (fig:IV.18).

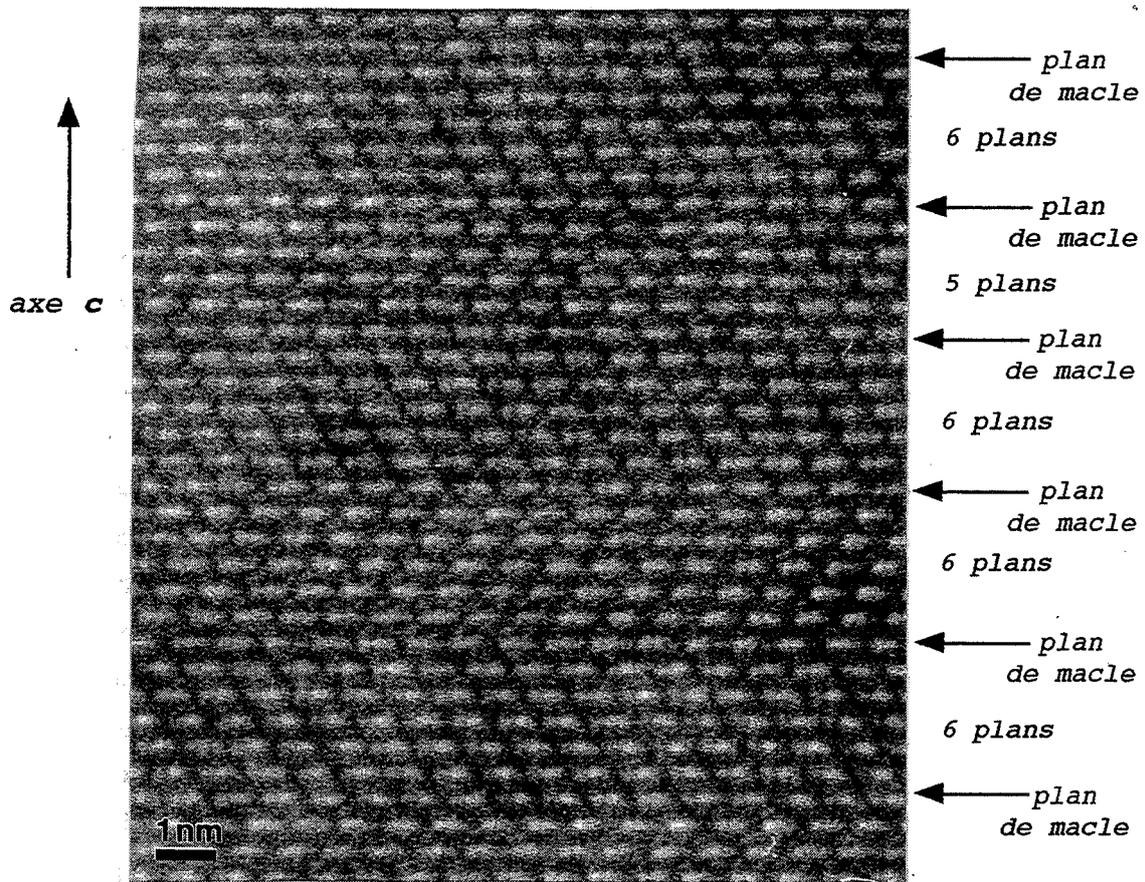


figure V.3: Phase micromaclée. Image haute résolution, en axe de zone  $[11\bar{2}0]$



figure V.4: Contraste des chevrons en axe de zone  $[11\bar{2}0]$

Dans les conditions d'observation où l'axe de zone est légèrement désorienté par rapport à l'axe  $[11\bar{2}0]$  (fig:V.1), le contraste de la nouvelle microstructure est uniforme, ce qui laisse supposer que nous sommes en présence d'une phase unique. Cette structure est maclée de façon extrêmement fine et ce micromaclage est continu sur l'ensemble de la surface observée, ce qui tend à confirmer que la structure est cristallographiquement unique. L'épaisseur des macles selon la direction de l'axe  $c$  apparaît constante en microscopie conventionnelle. Grâce à la résolution atomique atteinte en utilisant la technique de microscopie de haute résolution, nous confirmons que le micromaclage est très régulier et que les plans de macle sont très majoritairement séparés selon l'axe  $c$ , par 6 plans atomiques (fig:V.3). L'épaisseur moyenne des macles selon la direction de l'axe  $c$  est ainsi mesurée proche de 2,5 nm.

Dans les conditions d'observation en axes de zones  $[11\bar{2}0]$  et  $[10\bar{1}0]$ , la microstructure micromaclée contient des zones de contraste différent, plus sombre (fig:V.4). Ces zones sont orientées selon les directions des anciennes parois cellulaires 1:5H de la microstructure cellulaire et forment des "chevrons" de longueur d'environ 30 nm. L'origine d'un tel contraste ne peut provenir d'une différence de structure cristallographique, puisque nous venons de voir que la continuité des micromacles impliquait une continuité cristallographique de la phase étudiée. Ce contraste semble s'expliquer par des fluctuations locales de composition chimique de la phase micromaclée. De telles fluctuations de composition chimique sans modifications perceptibles du réseau cristallographique sont caractéristiques d'une démixtion. Toutefois, nous n'avons pas d'arguments fiables pour préciser le domaine d'existence de la lacune de miscibilité, responsable de cette démixtion. En particulier, nous ne pouvons préciser si sa limite supérieure en température se situe à une température de l'ordre de 1060°C ou à une température inférieure à celle de la décomposition de la microstructure cellulaire, c'est à dire plutôt vers 1030°C. En conséquence, deux scénari sont envisagés pour expliquer la présence des chevrons dans l'échantillon trempé à partir de 1040°C. Le premier suppose l'existence de la lacune de miscibilité entre 1060°C - 1030°C. Les fluctuations de compositions chimiques se produiraient donc au cours du maintien isotherme à 1040°C et se poursuivraient au cours de la trempe, car une extension métastable de cette lacune à des températures inférieures à 1030°C est très probable. Le second scénario suppose que la lacune de miscibilité n'est présente que pour des températures inférieures à 1030°C. Ainsi, les fluctuations de composition chimique apparaissent seulement au cours de la trempe, lorsque l'échantillon traverse ce domaine de températures. Dans les deux cas, la séparation partielle des éléments d'alliage doit conduire à des structures de compositions proches des compositions 2:17 et 1:5. Les chevrons seraient alors des zones où la composition chimique tend vers une composition 1:5 et la phase micromaclée vers une composition 2:17.

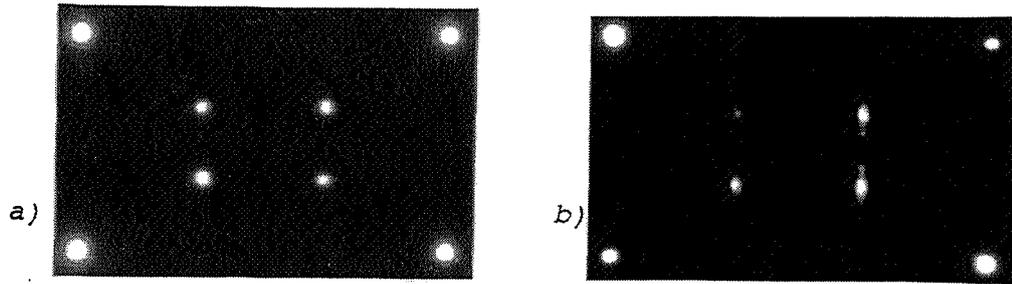


figure V.5: Diagrammes de diffraction électronique en axe de zone  $[11\bar{2}0]$ . Trempe à partir de  $1040^{\circ}\text{C}$   
 a) structure cellulaire      b) phase micromaclée

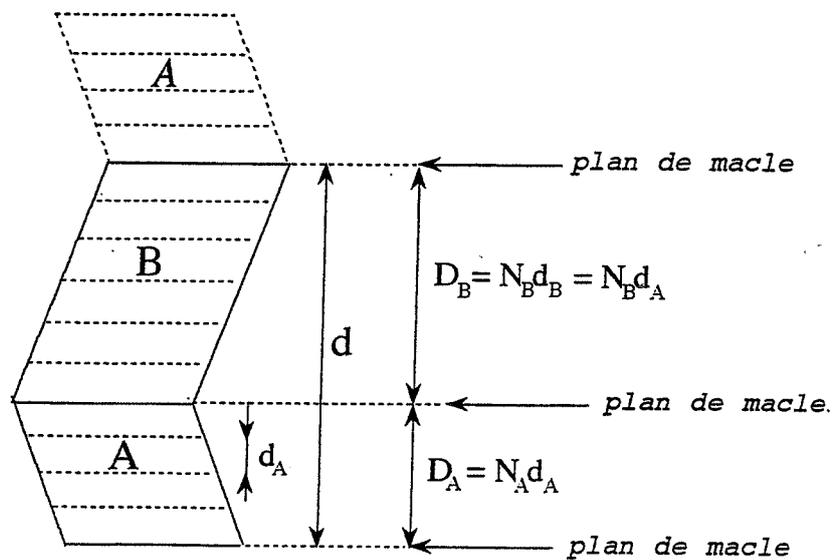


figure V.6: Schéma d'une structure maclée polysynthétiquement

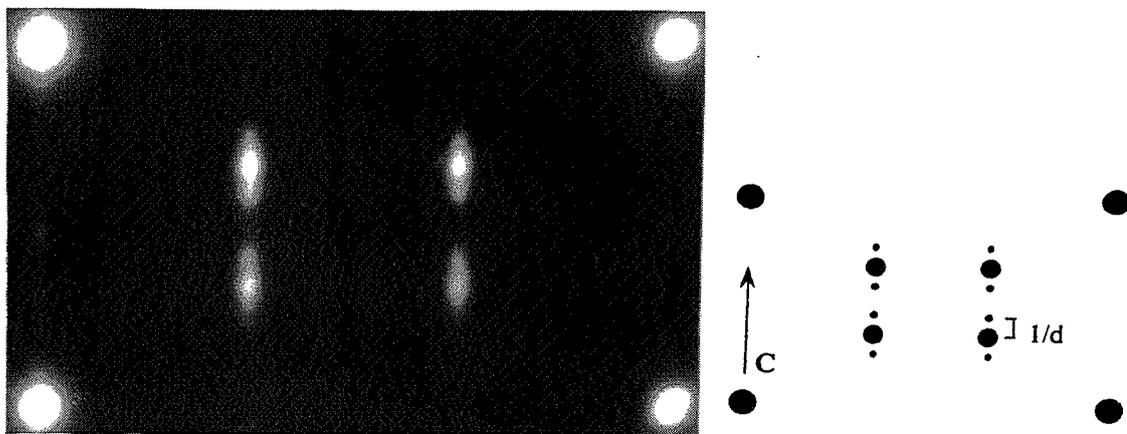


figure V.7: Propriétés géométriques du diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$  de la phase micromaclée

### V.1.2 Détermination de la structure cristallographique de la phase micromaclée

Les clichés de diffraction électronique de la phase micromaclée sont très semblables aux clichés de diffraction de la microstructure cellulaire (fig:V.5), ce qui indique que les phases présentes dans ces deux structures sont proches cristallographiquement. Dans les clichés de diffraction  $[11\bar{2}0]$ , nous observons des taches supplémentaires de part et d'autre des taches centrales, correspondant pour la phase 2:17R, aux plans  $10\bar{1}1$ ,  $10\bar{1}2$ ,  $20\bar{2}1$ ,  $20\bar{2}2$ . Ces taches satellites sont alignées dans la direction de l'axe c et séparées d'une distance constante, que nous évaluons à environ 1/12 du module du vecteur  $[0003]$  de la phase 2:17R.

De telles caractéristiques, ainsi que la similitude de ce diagramme de diffraction avec celui de la phase 2:17R, peuvent s'expliquer par la diffraction de structures 2:17R maclées polysynthétiquement. Ce type de structures a été étudié par VAN TENDELOO et VAN DYCK (Ten87, Dyc81). Sur la base de leurs travaux, nous démontrons dans l'annexe III les propriétés géométriques des diagrammes de diffraction de telles structures.

Rappelons seulement ici qu'une structure maclée polysynthétiquement se caractérise par la répétition pseudo-périodique de plans de macle parallèles (fig:V.6). Il en résulte la création d'une surstructure dans la direction perpendiculaire aux plans de macle; celle-ci, en modifiant les conditions de diffraction, fait apparaître des réflexions supplémentaires. Ces réflexions sont alignées selon la direction perpendiculaire aux plans de macle et sont espacées d'une distance constante  $1/d$ ,  $d$  étant la distance entre deux macles identiques. A partir de la théorie cinématique de la diffraction électronique, VAN DYCK (Dyc81) a démontré que les intensités des réflexions de la structure maclée polysynthétiquement diminuent lorsque la distance entre les taches de diffraction de la structure maclée et les taches de diffraction de la structure non maclée augmente. Des extinctions sont possibles si les séquences des plans atomiques situés de part et d'autre du plan de macle sont liées par des symétries (rotations, inversions, etc.).

Les caractéristiques géométriques des diagrammes de diffraction de la phase micromaclée, observée en axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , correspondent parfaitement à une telle description (fig:V.7). Des taches satellites encadrent les taches de la phase 2:17R, ce qui indique que la structure entre deux plans de macle est cristallographiquement analogue à la phase 2:17R. Ces taches satellites sont alignées parallèlement à c: les plans de macle doivent alors être parallèles aux plans de base, ce qui est conforme aux observations en mode image. De plus, la distance constante entre les taches de diffraction (environ 1/12 de  $g_{2:17R} = (0003)$ ) indique une épaisseur de macle selon c, de 12 fois le paramètre de maille  $\frac{c_{2:17R}}{3}$ , soit 12 plans atomiques successifs. Les observations en microscopie électronique en transmission de haute résolution ont montré que les macles sont majoritairement composées de 6 plans atomiques selon c (fig:V.3): nous en déduisons que la

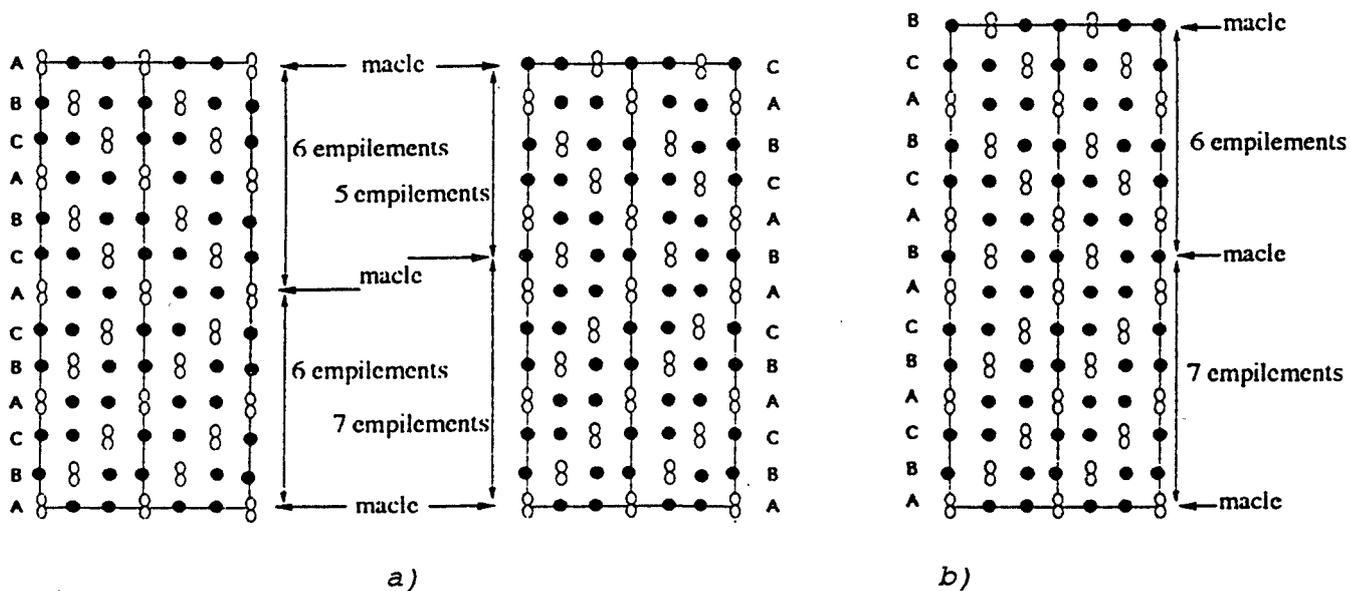


figure V.8: Structures maclées polysynthétiquement envisagées  
 a) pour  $d = 12$       b) pour  $d = 13$

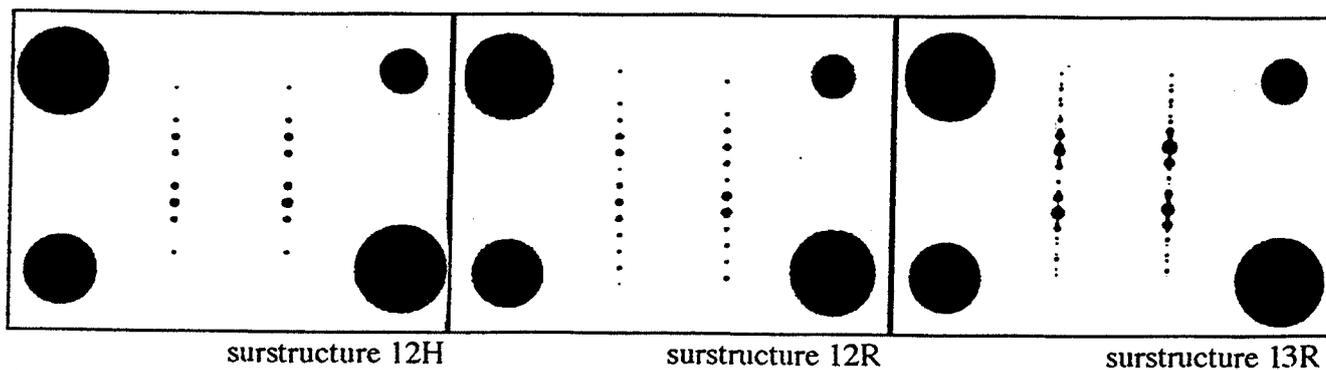


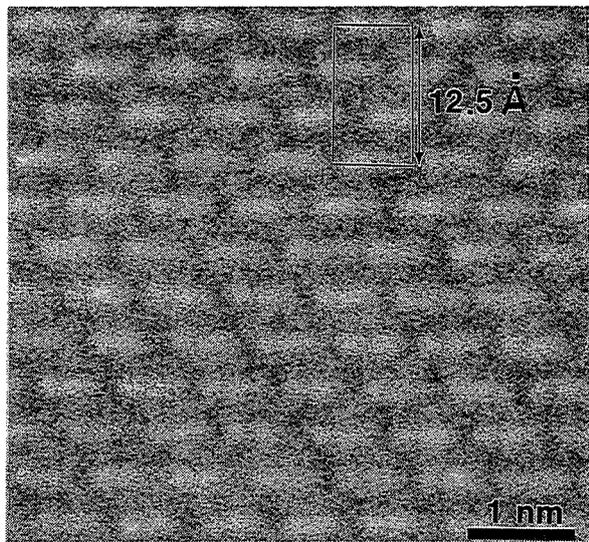
figure V.9: Simulations des diagrammes de diffraction  $[11\bar{2}0]$  des structures 12H, 12R et 13R

phase micromaclée est formée majoritairement par une surstructure de 12 plans atomiques répartis en deux macles symétriques, comportant 6 plans atomiques chacune (fig:V.8).

Dans la suite de notre analyse, nous noterons une telle structure 6 + 6, en référence au nombre de plans atomiques intervenant. Nous prendrons aussi en compte deux autres structures, proches de la précédente: 7 + 5 et 7 + 6, dont l'existence (locale) est probable. Soulignons que d'après VAN TENDELOO (Ten87), les structures maclées polysynthétiquement possèdent une symétrie hexagonale lorsque la différence entre le nombre de plans de chaque macle est un multiple de 3. Dans le cas contraire, elles se caractérisent par une symétrie rhomboédrique. Ainsi, la structure 6 + 6 est hexagonale, de groupe d'espace  $P_{63}/mmc$ , alors que les structures 7 + 5 et 7 + 6 sont trigonales, de groupe d'espace  $P_3$ . L'appartenance à ce dernier groupe d'espace implique que les mailles élémentaires des structures 7 + 5 et 7 + 6 comportent respectivement  $3 \times (7 + 5)$  et  $3 \times (7 + 6)$  plans atomiques. Pour faciliter l'écriture, nous noterons alors les structures 6 + 6 et 7 + 5, 12H et 12R, respectivement. 12 représente le nombre total de plans atomiques composant la structure, R et H représentent la symétrie rhomboédrique ou hexagonale. De façon analogue, la structure 7 + 6 est notée 13R.

Afin de compléter l'interprétation du diagramme de diffraction expérimental obtenu en axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , nous avons simulé les diagrammes de diffraction des structures 12H, 12R, 13R selon la même direction (fig:V.9) à l'aide du logiciel E.M.S. (Sta92). Les diagrammes de diffraction de la phase micromaclée, pour lesquels les taches de surstructure apparaissent mal définies et allongées parallèlement à  $c$ , s'expliquent alors par la superposition des trois diagrammes de diffraction des structures 12H, 12R, 13R. La diffraction commune des trois structures résulte de la large plage diffractante.

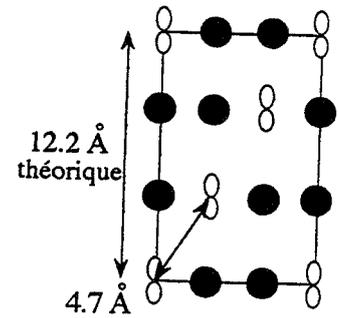
Ajoutons qu'une confirmation supplémentaire de la structure de la phase micromaclée a pu être apportée par l'analyse des images réalisées en microscopie électronique en transmission de haute résolution. En effet, indépendamment du fait que cette technique met en évidence que les plans de macle sont régulièrement séparés par 6 plans atomiques et, de façon minoritaire, par 5 ou 7 plans atomiques, l'analyse du contraste des images démontre que la structure cristallographique de la phase micromaclée est de type 2:17R (fig:V.10). La simulation du contraste d'image selon la direction  $[11\bar{2}0]$ , en prenant la maille 2:17R comme maille élémentaire, permet en effet de retrouver le contraste expérimental. La comparaison de la structure géométrique élémentaire des images expérimentales et simulées avec la maille élémentaire de la phase 2:17R, permet de préciser que les colonnes d'atomes de samarium sont en blanc pour les conditions d'obtention des images.



a)



b)



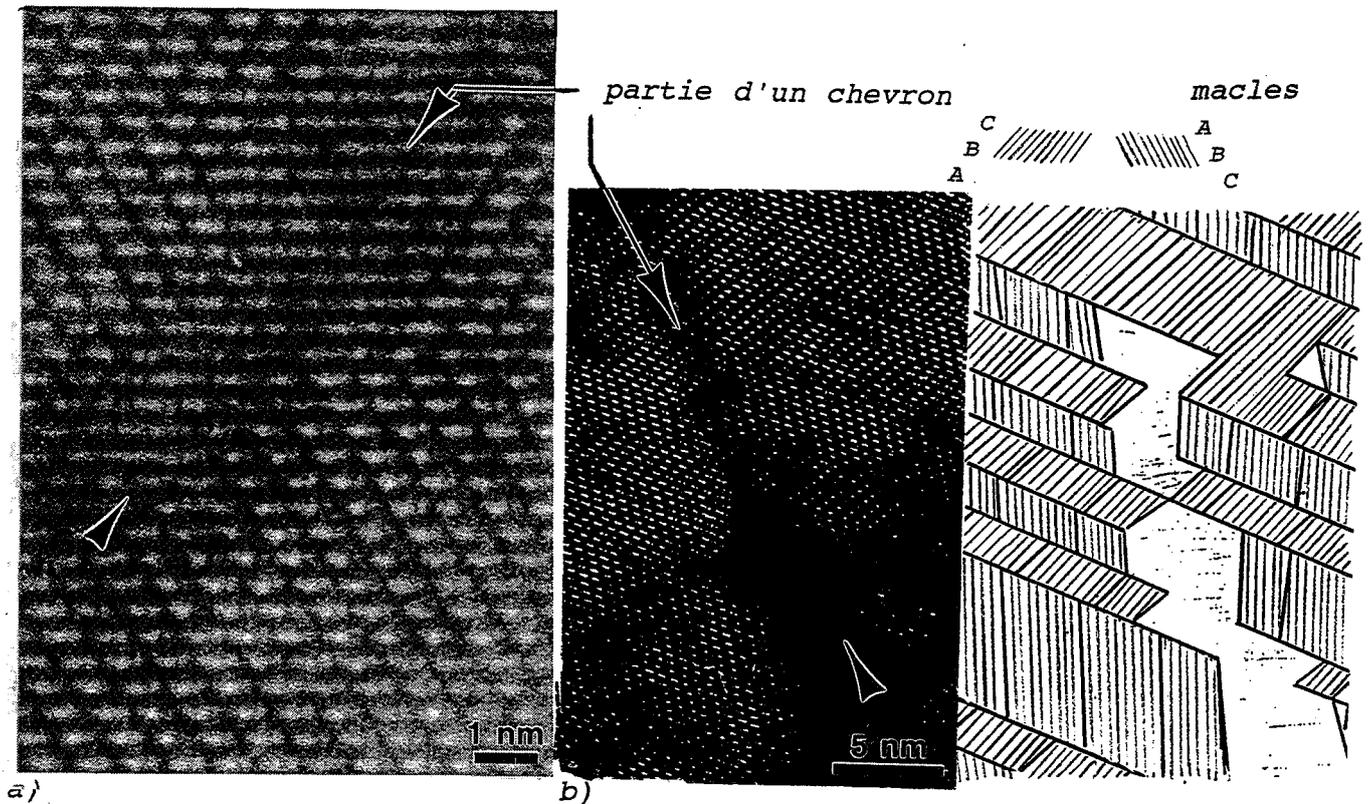
c)

figure V.10: Analyse du contraste d'image de la phase micromaculée. Axe de zone  $[11\bar{2}0]$

a) contraste expérimental (défocalisation de 65nm)

b) contraste simulé (défocalisation de 50nm, épaisseur de 100Å)

c) positions atomiques dans la maille 2:17R selon la direction  $[11\bar{2}0]$



a)

b)

figure V.11: Image des chevrons. Axe de zone  $[11\bar{2}0]$

a) continuité des plans de part et d'autre des chevrons

b) inversion des orientations de macle de part et d'autre des chevrons

Dans le paragraphe précédent, nous avons souligné que la phase micromaclée contenait des zones présentant un contraste différent pour lequel on distingue des chevrons. La diffraction électronique de ces structures, du fait de leurs faibles dimensions, ne peut être séparée de la diffraction de la phase micromaclée. Cependant aucune tache supplémentaire par rapport à la diffraction des structures 12H, 12R et 13R n'a pu être trouvée dans les diagrammes de diffraction. Les taches résultant de la diffraction des zones correspondant aux chevrons doivent donc être confondues avec les taches résultant de la diffraction des structures 12H, 12R et 13R (comme l'étaient les taches de diffraction des parois 1:5H avec les taches de diffraction de la matrice 2:17R dans les diagrammes de diffraction de la microstructure cellulaire). De plus, les chevrons sont orientés selon les mêmes directions que les parois 1:5H de la microstructure cellulaire, ce qui laisse supposer que leur structure cristallographique est proche de la structure cristallographique de la phase 1:5H.

Des informations supplémentaires sont obtenues à partir des images réalisées en microscopie électronique en transmission de haute résolution. Nous remarquons alors que les plans cristallographiques parallèles aux plans de base sont continus de la phase micromaclée aux chevrons (fig:V.11a). Nous constatons aussi que le contraste des chevrons est différent du contraste de la phase micromaclée. Il ne s'accorde pas avec la localisation ordonnée des doublets de cobalt réalisée dans la structure cristallographique 2:17R. La maille élémentaire de la structure cristallographique présente au niveau des chevrons n'est donc pas la maille 2:17R, mais serait plutôt la maille du sous-réseau, c'est à dire la maille élémentaire 1:5H. Dans ce cas, les changements fréquents d'orientation cristallographique des micromacles de part et d'autre des chevrons (fig:V.11b) s'expliquent aisément. L'"interface" chevron / phase micromaclée est alors analogue à l'interface paroi 1:5H / matrice 2:17R dans la microstructure cellulaire, c'est à dire cohérente pour les deux orientations cristallographiques des macles.

Précisons que l'absence de mise en ordre des doublets de cobalt au niveau des chevrons, doit s'expliquer par une composition chimique de ces zones non propice à cette apparition de l'ordre, en particulier, le rapport samarium / cobalt ne doit pas approcher le rapport 2 / 17. Plus précisément, la composition des chevrons doit être équivalente à celle du mélange (1:5 + 2:17) qui coexiste dans les cellules voisines, c'est à dire proche de 1:7. Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec les résultats précédents de la diffraction électronique et de l'analyse du contraste des images de haute résolution, puisque les structures cristallographiques 1:5H et 1:7H sont indifférenciables lors de la caractérisation des chevrons par ces techniques. En effet, seules les valeurs des paramètres de maille de ces phases sont légèrement différentes.

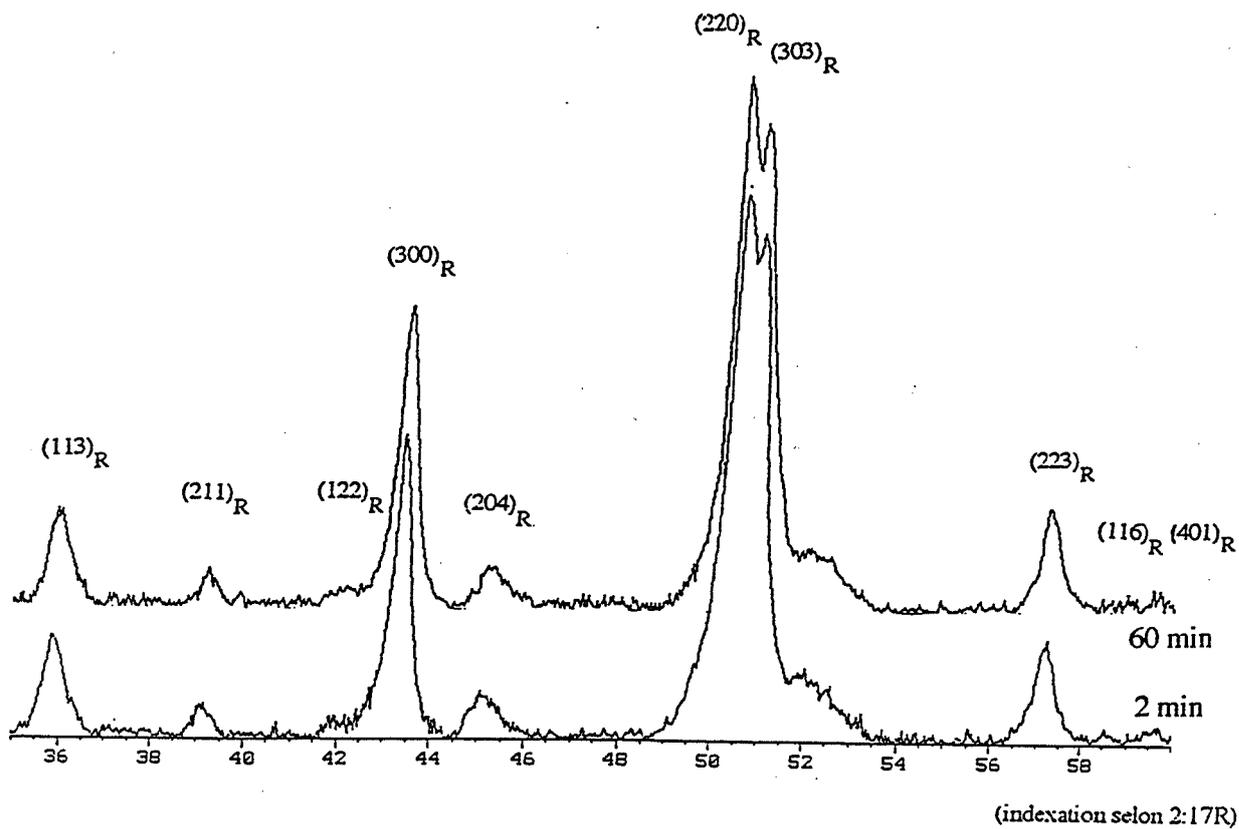


figure V.12: Spectres de diffraction R.X lors du maintien isotherme à 1040°C

## V.2 Evolution de la microstructure dans le domaine 1040°C - 1130°C

### V.2.1 Evolution de la microstructure au cours du maintien isotherme à 1040°C

La caractérisation de l'évolution de la microstructure au cours du maintien isotherme à 1040°C est effectuée à partir de l'étude d'un échantillon trempé après 2 minutes de maintien et d'un échantillon trempé après 60 minutes de maintien.

Pour l'échantillon maintenu 2 minutes à 1040°C, nous constatons que la microstructure cellulaire 2:17R + 1:5H + 1:3R est abondamment présente, alors que la phase micromaclée est observée seulement dans quelques zones. La technique de microscopie électronique en transmission utilisée ne permet qu'une estimation du volume occupé par la phase micromaclée, qui est alors évalué à 30 % du volume total de l'échantillon. A la suite du maintien isotherme de 60 minutes, la situation est inversée et la phase micromaclée occupe déjà environ 80 % du volume de l'échantillon.

Aucune modification structurale de la phase micromaclée n'est détectée à la suite du maintien, tant sur les images, que sur les diagrammes de diffraction. Nous constatons seulement une faible augmentation de la distance interplaquettes (de 43 nm à 50 nm), traduisant une légère dissolution de la phase 1:3R. Ce phénomène ne doit pas être directement lié à l'augmentation de la proportion de la phase micromaclée, puisque les plaquettes ne semblent pas être concernées par la décomposition de la microstructure cellulaire (fig:IV.18).

L'étude par diffraction de rayons X complète le suivi de l'évolution de la microstructure au cours du maintien isotherme. Le caractère global de cette technique, intégrant l'information provenant d'une très large plage, ne permet pas d'obtenir des renseignements concernant uniquement la phase micromaclée. La diffraction de celle-ci ne peut être en effet séparée de la diffraction de la microstructure cellulaire. Toutefois, nous évitons cet obstacle en considérant que la diffraction de l'échantillon maintenu 60 minutes à 1040°C, dont le volume est occupé à peu près à 80% par la phase micromaclée, est représentative de la diffraction de cette phase et que la diffraction de l'échantillon maintenu 2 minutes à 1040°C, avec 70% du volume occupé par la microstructure cellulaire, est alors représentative de la diffraction de la microstructure cellulaire. Les spectres R.X de ces deux échantillons, présentés dans la figure V.12, ne montrent pas de modification des intensités relatives des pics de diffraction, confirmant que la phase micromaclée est de type 2:17R.



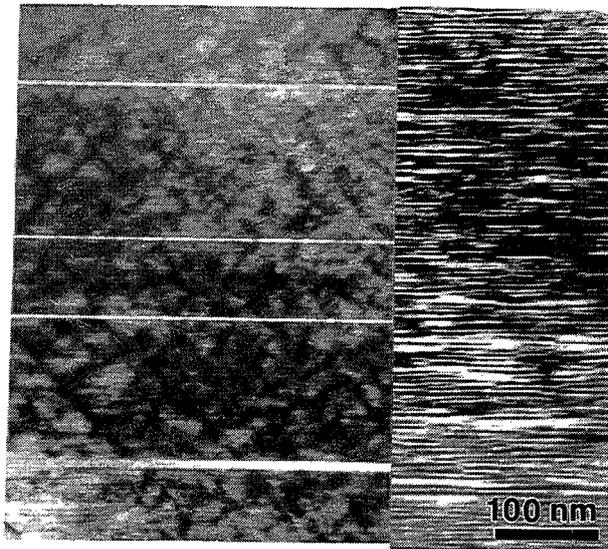
En revanche, nous observons un léger déplacement des positions des pics résultant de la modification des paramètres de maille au cours du maintien isotherme, c'est à dire au cours de la décomposition de la microstructure cellulaire. L'écart moyen des déplacements des positions des pics est de l'ordre de  $0,042^\circ$ , ce qui est une valeur significative puisqu'elle représente environ trois fois le pas de déplacement en  $\theta$ , employé pour réaliser ces mesures. Les valeurs des paramètres de maille, calculées à partir des spectres R.X présentés, se trouvent dans le tableau V.2. Une diminution des paramètres  $c$  et  $a$ , laissant cependant le rapport  $c/a$  inchangé, est mise en évidence.

Température (°C)	Maintien (min)	$c$	$a$	$c/a$
1040	2	4,025	4,946	0,814
1040	60	4,021	4,942	0,814

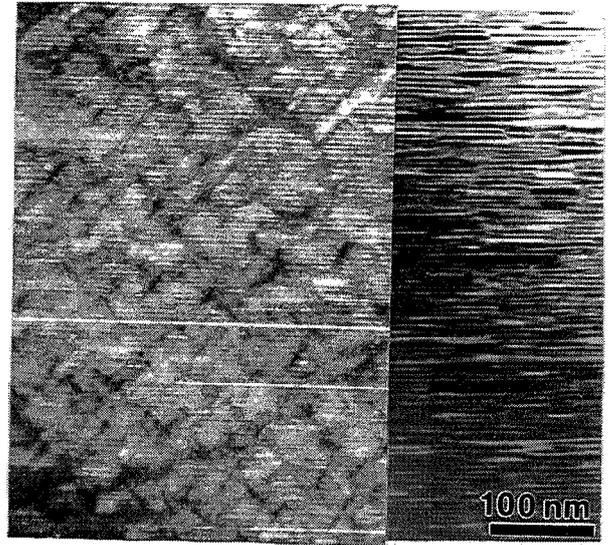
**Tableau V.2:** Evolution des paramètres de maille lors du maintien isotherme

Le maillage polysynthétique de la phase micromaillée se caractérise par une modification des séquences d'empilement selon la direction cristallographique  $c$ , par rapport à la phase 2:17R. Le passage de la séquence ABC de la phase 2:17R à une séquence d'empilement plus complexe mais toujours basée sur les mêmes plans cristallographiques A, B, C, ne modifie pas les distances inter-réticulaires. Ainsi, les évolutions des paramètres de maille observées au cours du maintien isotherme ne peuvent découler de ce phénomène. Leur explication doit plutôt résider dans la différence de composition chimique entre la phase micromaillée et la matrice 2:17R de la microstructure cellulaire.

Le mélange de la phase 1:5H et de la phase 2:17R lors de la décomposition de la structure cellulaire, ainsi que la légère dissolution des plaquettes au cours du maintien isotherme, sont à l'origine d'une telle différence de composition chimique entre la phase micromaillée et la matrice 2:17R de la microstructure cellulaire. En effet, la décomposition de la microstructure cellulaire 1:5H + 2:17R à haute température conduit à la formation d'une structure monophasée de composition chimique proche de 1:7. Au cours de la trempe, cette structure n'est pas conservée et se transforme en phase micromaillée. Seulement, à la différence de la microstructure cellulaire, où le traitement thermique a permis une répartition nette des éléments chimiques dans les phases 1:5H et 2:17R, en accord avec leurs solubilités respectives dans celles-ci, la trempe rapide de la structure 1:7 n'autorise que des distances de diffusion faibles qui sont certes compatibles avec la mise en ordre rapide des doublets de cobalt, mais restent incompatibles avec un partage net des éléments chimiques dans la phase micromaillée obtenue après trempe. Ce partage des éléments chimiques entre des zones évoluant vers la composition 1:5 et d'autres vers la composition 2:17 est alors partiel dans la phase micromaillée. Les chevrons sont des zones de fluctuation de la



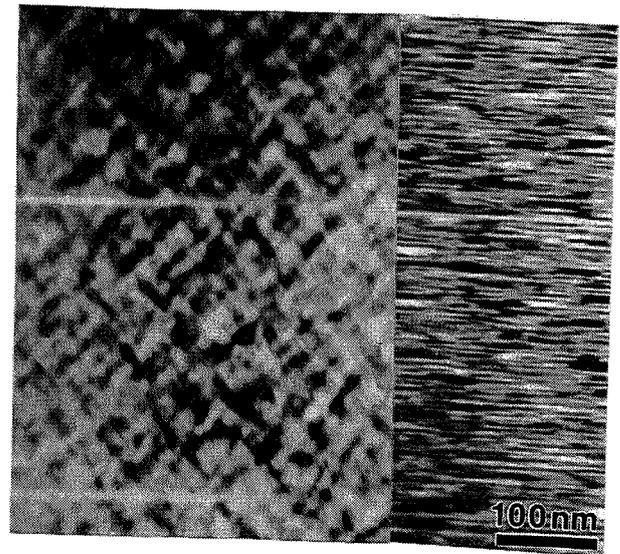
a)



b)

*figure V.13: Aspects de la phase micromaclée, en fonction de la température (axe de zone  $[11\bar{2}0]$  et légèrement hors axe de zone  $[11\bar{2}0]$ )*

a) 1060°C    b) 1080°C    c) 1130°C



c)

composition chimique de la phase micromaclée, mais leur composition chimique doit rester proche de la composition 1:7. Pour la même raison, la phase micromaclée doit posséder une composition chimique proche de la composition 1:7, mais celle-ci a toutefois évolué vers la composition 2:17, condition indispensable à la mise en ordre des doublets de cobalt que nous avons observé. La phase micromaclée possède donc une surstoéchiométrie en samarium par rapport à la composition 2:17. Or, des résultats récents (Der95) ont montré que le samarium se substitue préférentiellement aux doublets de cobalt. Comme l'atome de samarium, par rapport à un doublet de cobalt, est plus gros dans la direction cristallographique *a* et plus petit dans la direction *c*, cette substitution est volumiquement anisotrope et expliquerait la diminution du paramètre *c* et l'augmentation du paramètre *a* observées entre la matrice 2:17R de la microstructure cellulaire et la phase 2:17R micromaclée.

Quant à l'effet de la dissolution des plaquettes, il est déduit des essais dilatométriques effectués et présentés dans le paragraphe III.2. Nous avons alors observé une augmentation du paramètre *c* et une diminution du paramètre *a*, accompagnant cette transformation. Signalons que, dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce comportement.

La décomposition de la structure cellulaire et la dissolution des plaquettes ont donc des effets antagonistes sur l'évolution des paramètres de maille. Celui qui a l'effet le plus important impose donc l'évolution finale du paramètre de maille étudié. Ainsi, la diminution du paramètre *c* observée au cours du maintien isotherme à 1040°C résulte du mélange des phases 1:5H et 2:17R, alors que la diminution du paramètre *a* est associée à la légère dissolution des plaquettes au cours du maintien isotherme.

#### V.2.2 Evolution de la microstructure au cours du chauffage entre 1060°C et 1130°C

L'étude dilatométrique a montré que la transformation de la microstructure cellulaire débute à une température proche de 1030°C, ce que nous avons confirmé par les observations microstructurales de la phase micromaclée présente à 1040°C. Les essais dilatométriques ne détectent pas de nouvelles transformations aux températures supérieures. Ainsi, dans le domaine de températures étudié, nous ne devrions, à priori, observer aucune modification de la microstructure.

A partir des images en microscopie électronique en transmission (fig:V.13), nous constatons qu'à 1060°C, la microstructure est composée uniquement de la phase micromaclée et de plaquettes 1:3R; la microstructure cellulaire est alors entièrement décomposée. De 1060°C à 1130°C, nous n'observons effectivement pas de modification de la microstructure, autre que la diminution de la densité de plaquettes.

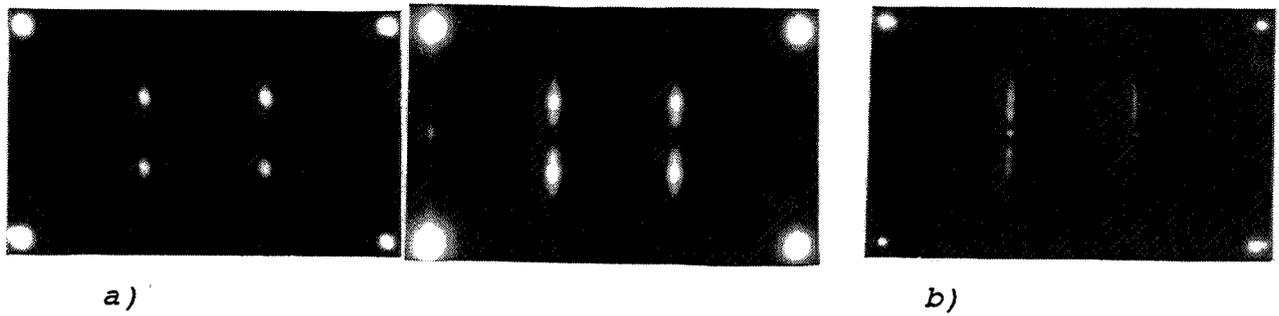


figure V.14: Diagrammes de diffraction [1120] de la phase micromaclée en fonction de la température

a) 1060°C et 1080°C      b) 1130°C

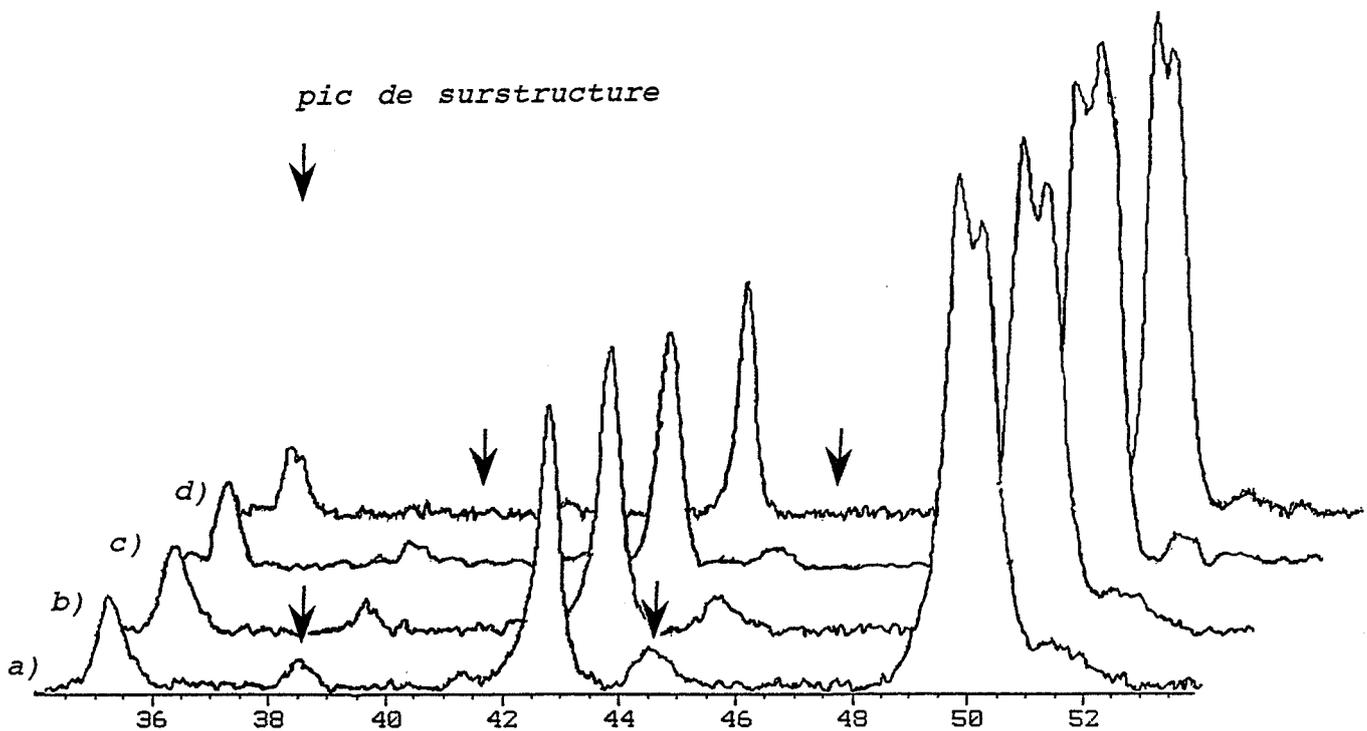


figure V.15: Evolution des spectres R.X en fonction de la température

a) 1040°C    b) 1060°C    c) 1080°C    d) 1130°C

Les diagrammes de diffraction électronique des échantillons trempés à partir de 1060°C et 1080°C (fig:V.14a) restent inchangés et s'expliquent par la diffraction des structures 12H, 12R et 13R composant la phase micromaclée. En revanche, pour l'échantillon trempé à partir de 1130°C, des taches supplémentaires apparaissent dans le diagramme de diffraction [11 $\bar{2}$ 0] (fig:V.14b), indiquant une modification de la phase micromaclée qui n'avait pas été détectée en mode image.

L'étude complémentaire par diffraction R.X (fig:V.15) montre que les spectres sont également inchangés pour les échantillons trempés à partir de 1060°C et 1080°C (seuls les paramètres de maille sont modifiés) et que le spectre de l'échantillon trempé à partir de 1130°C est bien modifié; les pics de surstructure ayant disparu. Ainsi, les techniques de caractérisation par diffraction électronique et diffraction R.X mettent toutes les deux en évidence que la microstructure est modifiée lorsque la trempe est effectuée à partir de 1130°C. Par contre, elles divergent quant à la nature des changements, puisque pour la diffraction électronique, l'apparition des taches de diffraction supplémentaires indique l'apparition d'un nouvel état ordonné, alors que pour la diffraction R.X, la disparition des pics de surstructure 2:17R indique une mise en désordre des doublets de cobalt. La divergence de ces résultats doit s'expliquer par la spécificité de chaque technique. Ainsi, la microstructure caractérisée par diffraction électronique ne doit pas être représentative de l'ensemble de l'échantillon. Nous avons dû observer uniquement des zones où la mise en ordre des doublets de cobalt avait eu lieu et non les zones où elle était absente. Cette situation ne se produit pas lors de la caractérisation globale de l'échantillon par diffraction R.X. Ainsi, l'absence de pics de surstructure dans le spectre obtenu semble indiquer que les zones où les doublets de cobalt se sont ordonnés représentent une faible fraction volumique de l'échantillon. Leur diffraction est alors insuffisante pour permettre leur détection dans les conditions de la mesure R.X.

Les conditions de trempe étant identiques pour les échantillons trempés à partir de 1060°C ou 1080°C et pour l'échantillon trempé à partir de 1130°C (même vitesse de trempe et températures initiales de trempe comprises dans le domaine d'existence de la phase stable à haute température): seule une variation de composition chimique de la phase stable à haute température peut être à l'origine des modifications de la microstructure observées. L'analyse de l'évolution des paramètres de maille déterminés par diffraction R.X est adaptée à la détection de cette variation de composition chimique. Les déplacements des pics sont nets, ce qui nous permet de mettre en évidence une évolution significative des paramètres de maille, donnée dans la figure V.16.

Pour l'échantillon trempé à partir de 1060°C, le rapport  $c/a$  mesuré est proche de celui déterminé pour l'échantillon trempé à partir de 1040°C. En particulier, il reste inférieur au rapport  $c/a$  déterminé lors de la caractérisation de la microstructure cellulaire (valeur à 910°C dans la figure V.16). Ce résultat a déjà été expliqué précédemment et provient du fait que la phase micromaclée, obtenue après la trempe de structure monophasée 1:7, possède une

Echantillons	c	a	c / a
1040°C (2min)	4.025	4.946	0.814
1060°C (10min)	4.017	4.938	0.812
1080°C (10min)	4.107	4.908	0.837
1130°C (10min)	4.133	4.885	0.846

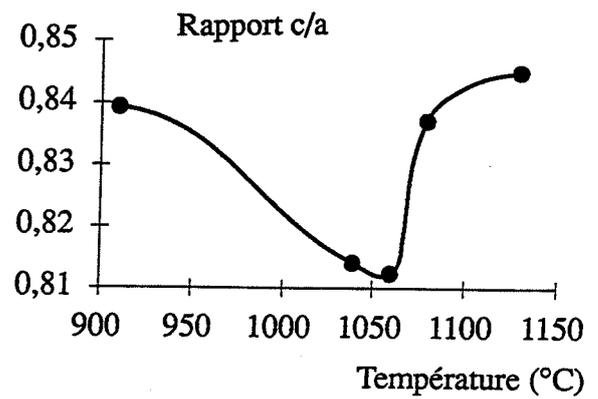


figure V.16: Evolution des paramètres de maille et du rapport c/a en fonction de la température

surstoéchiométrie en samarium par rapport à la composition 2:17, ce qui entraîne la substitution, volumiquement anisotrope, des doublets de cobalt par le samarium, à l'origine de la baisse du rapport  $c/a$ .

Nous savons, à partir des images réalisées par microscopie électronique en transmission, que la décomposition de la microstructure cellulaire est définitivement terminée à 1060°C et que seule une dissolution importante des plaquettes 1:3R se produit pour les températures supérieures à 1060°C. Dans ce domaine de températures, la modification de la composition chimique de la phase stable à haute température est nécessairement liée à cette dissolution. L'augmentation du paramètre  $c$  et la diminution du paramètre  $a$ , déterminées entre 1060°C et 1130°C, sont effectivement en accord avec les effets de la dissolution des plaquettes déjà observés au cours du maintien isotherme à 1040°C (§:V.1.2), ainsi que lors des essais dilatométriques (§:III.2). Précisons cependant que l'interprétation de ces évolutions, qui feraient intervenir des substitutions volumiquement anisotropes entre atomes d'espèces chimiques différentes, n'est encore trouvée.

Le spectre R.X de l'échantillon trempé à partir de 1130°C ne présente plus de pics de surstructure 2:17R, ce qui signifie que, pour cette température, l'apport des éléments chimiques provenant de la dissolution des plaquettes ne modifie pas seulement les paramètres de maille de la phase micromaclée, mais influence aussi la nature cristallographique de cette phase. Nous pensons que le zirconium, élément d'alliage se situant principalement dans les plaquettes, est à l'origine de ce phénomène. En effet, DERKAOUI (Der95) a récemment observé, dans le ternaire Sm-Co-Zr, que le zirconium, en se substituant aux atomes de samarium, diminue le nombre d'atomes de samarium entourant les doublets de cobalt, ce qui donne un environnement peu propice à la germination de l'ordre 2:17R dans la phase stable à haute température, au cours de la trempe.

Dans les zones où les doublets de cobalt se sont toutefois ordonnés, cette teneur accrue en zirconium pourrait être à l'origine de l'apparition des taches centrales dans le diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$  (figV.14b). Cette hypothèse sera discutée au paragraphe V.4.3, après que nous ayons complété notre argumentation par d'autres résultats.

### V.2.3 Hypothèses sur la nature de la phase stable à haute température

Les modifications intervenant lors de la trempe à partir du domaine de température 1040°C - 1130°C ne permettent donc pas de connaître directement la nature de la phase stable à haute température. Grâce à l'augmentation de la teneur en zirconium dans la phase stable à haute température qui limite sa mise en ordre au cours de la trempe à partir de 1130°C, nous avons pu

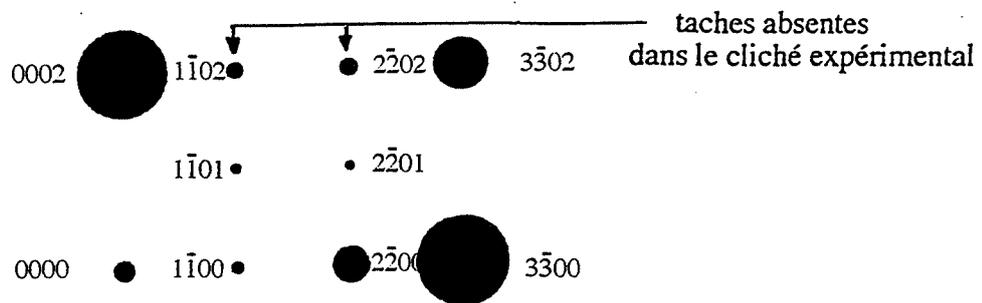


figure V.17: Simulation du diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$  de la phase 2:17H

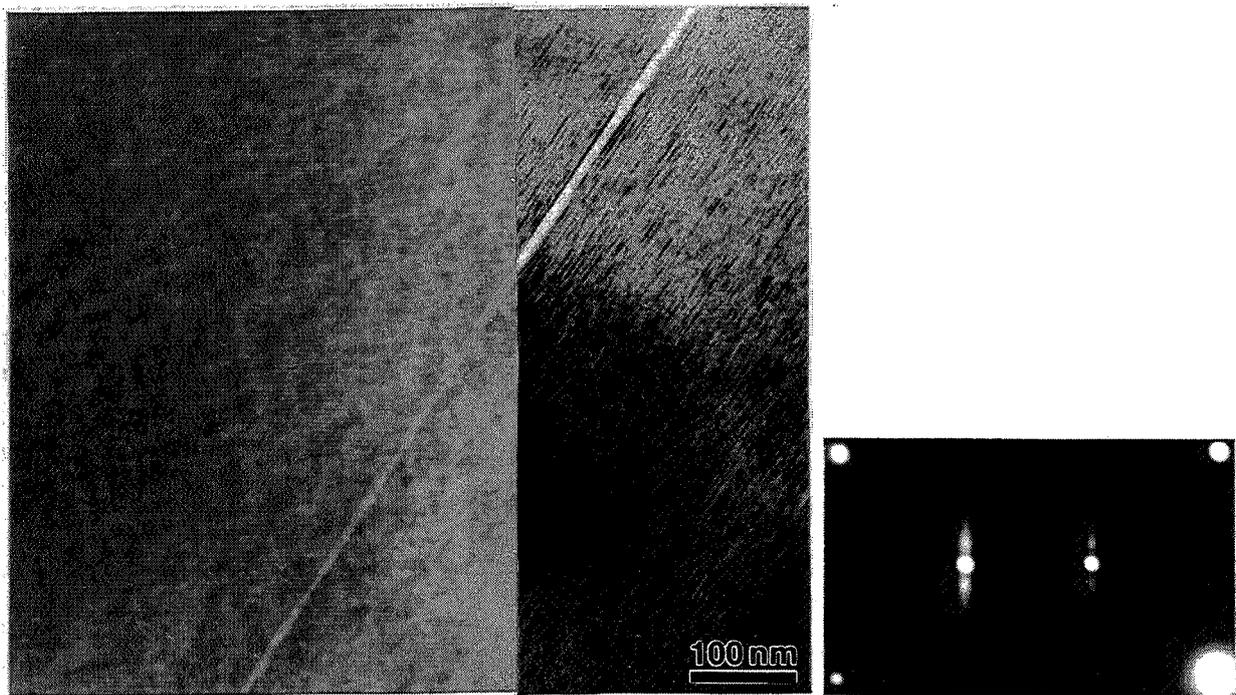


figure V.18: Microstructure trempée rapidement à partir de 1130°C. Axe de zone  $[11\bar{2}0]$  et légèrement hors axe de zone

obtenir des informations indirectes qui permettent d'envisager la nature de celle-ci. Ainsi, la présence de nouvelles taches de symétrie hexagonale dans le diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$  pourrait indiquer que la phase 2:17H soit la phase stable à haute température. Seulement, les taches de diffraction de cette phase ne sont pas toutes présentes dans le diagramme de diffraction (fig:V.17). De plus, la composition chimique de l'alliage ne permet pas l'existence d'une structure monophasée de composition 2:17.

Par contre, une structure cristallographique 1:7H de la phase stable à haute température s'accorde avec la composition chimique de l'alliage. Cette phase est la forme désordonnée de la phase 2:17R, puisqu'à la différence de celle-ci, les doublets de cobalt sont aléatoirement répartis sur les sites samarium des plans mixtes (Bus71) (fig:V.25). Le spectre R.X sans pics de surstructures s'explique alors par la diffraction de cette phase. Comme la mise en ordre des doublets de cobalt conduisant à l'obtention de la structure 2:17R ne nécessite pas de diffusion importante, il est fortement probable que ce mécanisme se déroule au cours de la trempe. Notons que les taches de diffraction de la phase 1:7H sont confondues avec les taches de diffraction des surstructures de 2:17R (12H,12R et 13R), ce qui ne permet pas de distinguer la phase 1:7H en diffraction électronique. En particulier, les taches supplémentaires de symétrie hexagonale dans le diagramme de diffraction à 1130°C (fig:V.14b) doivent alors s'expliquer par un autre phénomène que la diffraction de la phase stable à haute température.

Ainsi, il est possible que le zirconium favorise la formation d'une phase autre que la phase 1:7H. Vu qu'aucune variation nette du contraste cristallin de la matrice n'est observée en mode image, cette éventuelle phase doit être proche cristallographiquement de la phase 1:5H. Nous avons donc simulé la diffraction électronique d'un certain nombre de phases mentionnées dans la littérature et dont la maille est liée au sous-réseau 1:5H (annexe IV); malheureusement aucune n'explique la présence des taches supplémentaires observées. Une autre voie de recherche consiste à expliquer les taches supplémentaires du diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$  par un effet indirect du zirconium. Une telle démarche sera effectuée dans le paragraphe V.4.3, après que des résultats complémentaires aient été obtenus.

#### V.2.4 Effet de l'augmentation de la vitesse de trempe

Comme la phase stable à haute température n'est pas entièrement conservée au cours de la trempe, nous avons augmenté la vitesse de trempe de 80°C / min à 300°C / min, afin de limiter la diffusion. De plus, en trempant l'échantillon à partir de 1130°C, nous bénéficions aussi de l'effet stabilisateur du zirconium mis en solution lors de la dissolution importante des plaquettes, ce qui limitera la mise en ordre de la phase stable à haute température.

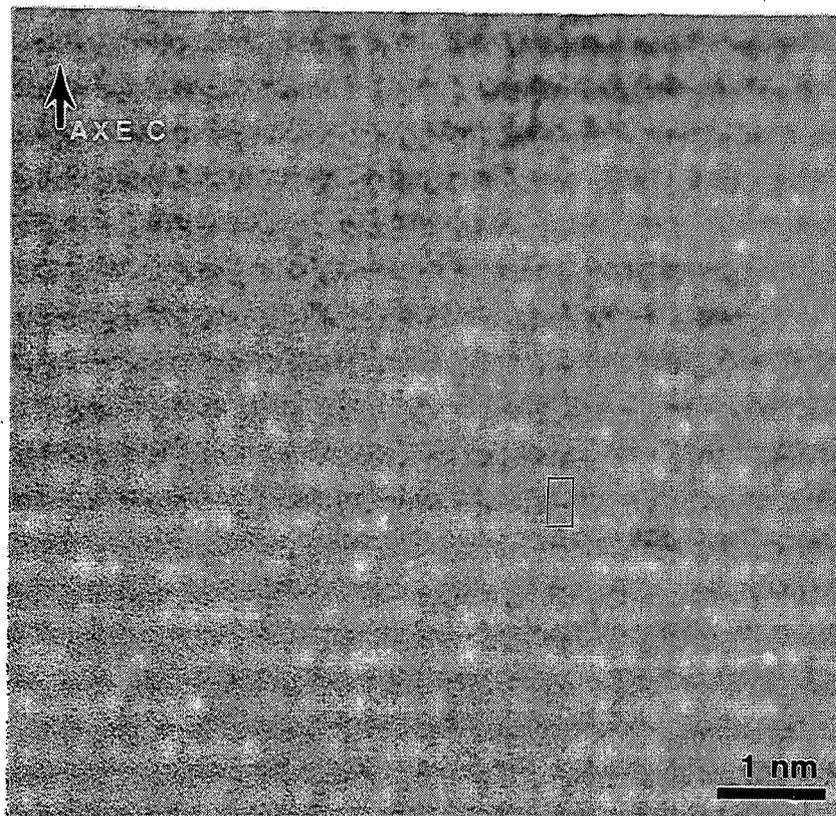


figure V.19: Zone non ordonnée dans l'échantillon trempé rapidement à partir de 1130°C.  
Axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , défocalisation=180nm

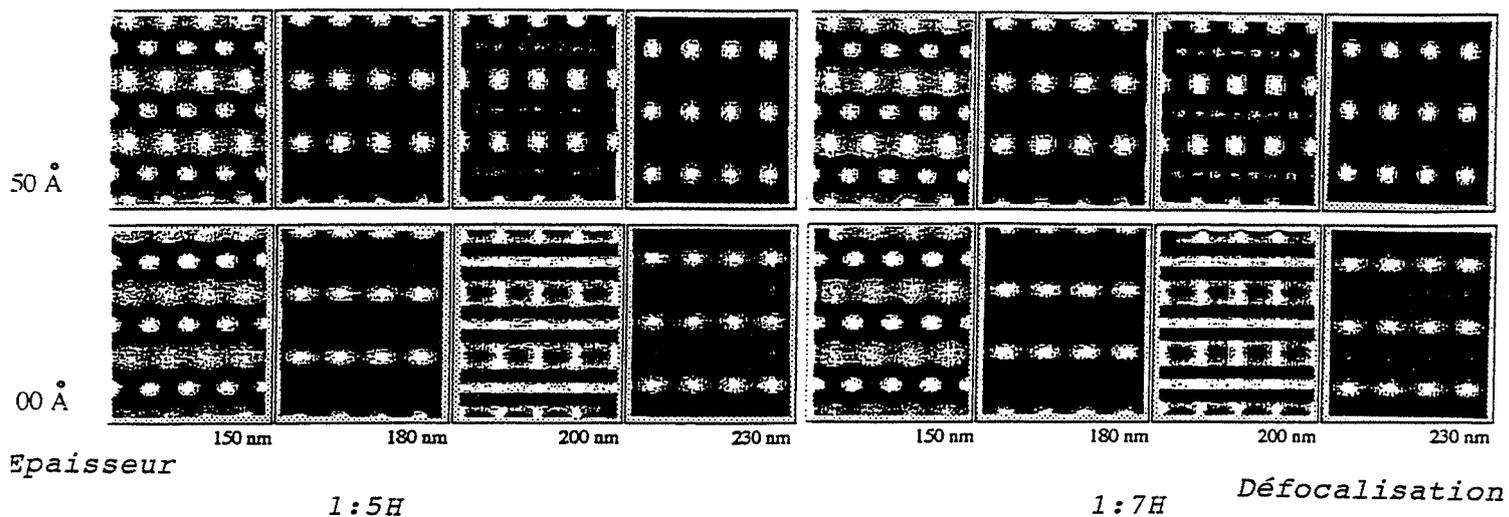


figure V.20: Comparaison des simulations du contraste des phases 1:5H et 1:7H. Axe de zone  $[11\bar{2}0]$

En microscopie électronique en transmission conventionnelle, l'échantillon apparaît monophasé; le contraste sombre des chevrons est de plus absent (fig:V.18). En condition légèrement hors axe de zone  $[11\bar{2}0]$ , la présence du micromaclage est confirmée. La diffraction des structures maclées polysynthétiquement explique en partie le diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$ , car les taches de symétrie hexagonale déjà observées sont présentes.

A partir des images obtenues en microscopie électronique en transmission de haute résolution, nous précisons que les zones micromaclées, ordonnées en structures polysynthétiques de 2:17R, coexistent avec des zones présentant un contraste différent, associé à une structure cristallographique différente (fig:V.19). Ce contraste est en accord avec une structure hexagonale 1:5H ou 1:7H, puisque les simulations d'images de ces deux phases montrent qu'elles apparaissent identiques (fig:V.20), la variation de composition chimique ne modifiant pas le contraste. Le respect de la composition chimique initiale de l'échantillon incline à penser que la composition soit 1:7. Ce résultat apporte un réel argument en faveur de la phase 1:7H comme phase stable à haute température.

La présence locale de structures maclées de type 2:17R montre que la vitesse de trempe est encore insuffisante pour empêcher un début de transformation de la phase stable à haute température au cours de la trempe. En effet, si elle limite efficacement la diffusion, puisque nous n'observons plus de chevrons liés à la fluctuation de composition chimique, elle n'empêche que partiellement l'apparition de l'ordre 2:17R. La différence de distance de diffusion nécessaire pour réaliser ces deux phénomènes explique ce résultat.

Le spectre R.X de l'échantillon trempé rapidement à partir de 1130°C ne possède pas de pics de surstructure, ce qui s'explique toujours par une fraction volumique majoritaire de la phase 1:7H. Les positions des pics sont déplacées par rapport aux positions des pics du spectre réalisé avec l'échantillon trempé plus lentement. Une diminution du paramètre  $c$  (tab V.3) et une augmentation du paramètre  $a$ , conduisant à une diminution du rapport  $c/a$ , sont mises en évidence.

Température (°C)	vitesse de trempe (°C / min)	$c$	$a$	$c/a$
1130	80	4,133	4,885	0,846
1130	300	4,127	4,889	0,844

**Tableau V.3 :** Paramètres de maille pour les deux vitesses de trempe

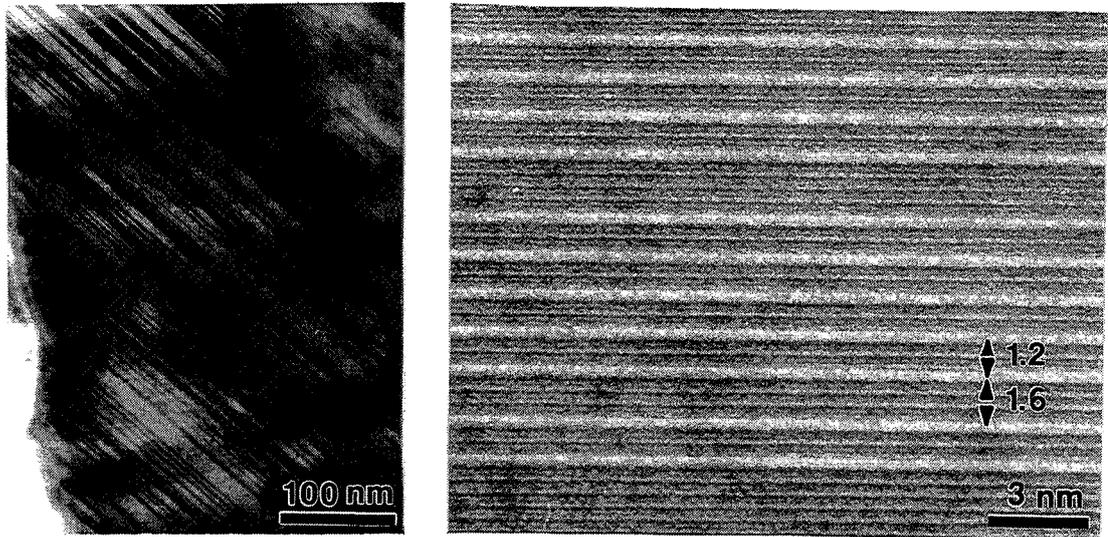
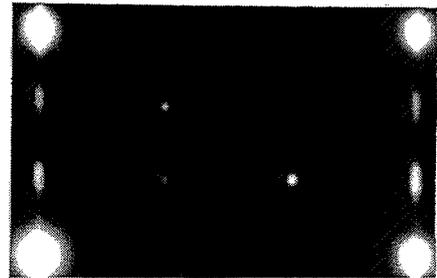


figure V.21: Observations de la phase 2:7R. Axe de zone  $[11\bar{2}0]$



Cette évolution des paramètres de maille s'explique aisément par la trempe violente qui a limité la diffusion des atomes, ce qui a empêché l'appauvrissement efficace de la phase micromaclée en atomes de samarium, par formation des chevrons. Les atomes de samarium se substituent alors aux doublets de cobalt, entraînant la diminution du rapport  $c/a$ .

Une observation supplémentaire a pu être réalisée en microscopie électronique en transmission de haute résolution. Elle a permis de détecter la présence de la phase 2:7R (fig:V.21). Cette phase se caractérise par des plans de fort contraste espacés parallèlement à l'axe  $c$ , d'une distance de 1,2 nm. Certains plans localement espacés de 1,6 nm indiquent la présence ponctuelle de la structure 5:19. D'après les diagrammes d'équilibres publiés, la phase 2:7R est stable à 1130°C. Dans notre cas, elle a toujours été observée aux joints de grains, ce qui nous incline à penser que la germination de cette phase nécessite l'énergie des joints de grains et/ou la sursaturation permise par diffusion aux joints de grains. La faible fraction volumique de la phase 2:7R explique son indétection par la technique de diffraction R.X.

#### V.2.5 Effet de la composition chimique: étude de la nuance Pr

L'étude de la nuance Pr dans le domaine haute température (tab:V.4), permet de déterminer si la différence de composition chimique avec la nuance Récoma modifie les effets cinétiques au cours de la trempe et si la phase stable à haute température reste la phase 1:7H.

Vitesse de chauffage (°C/min)	Température atteinte (°C)	Durée du maintien (min)	Vitesse de trempe (°C/min)
5	1020	10	80
5	1060	10	80
5	1100	10	80
5	1130	10	80
5	1130	10	300

Echantillons préalablement homogénéisés 2 heures à 1150°C

Tableau V.4: Traitements thermiques des échantillons Pr étudiés

L'étude de l'échantillon trempé à partir de 1020°C permet de mettre en évidence les premiers stades de la décomposition de la microstructure cellulaire. Ensuite, l'étude des échantillons trempés à partir de 1060°C, 1100°C, 1130°C permet de caractériser l'évolution de la microstructure en fonction de la température de trempe. L'augmentation de la vitesse de trempe réalisée sur l'échantillon trempé à partir de 1130°C doit conduire à l'obtention d'une microstructure faiblement modifiée par les transformations se déroulant au cours de la trempe.

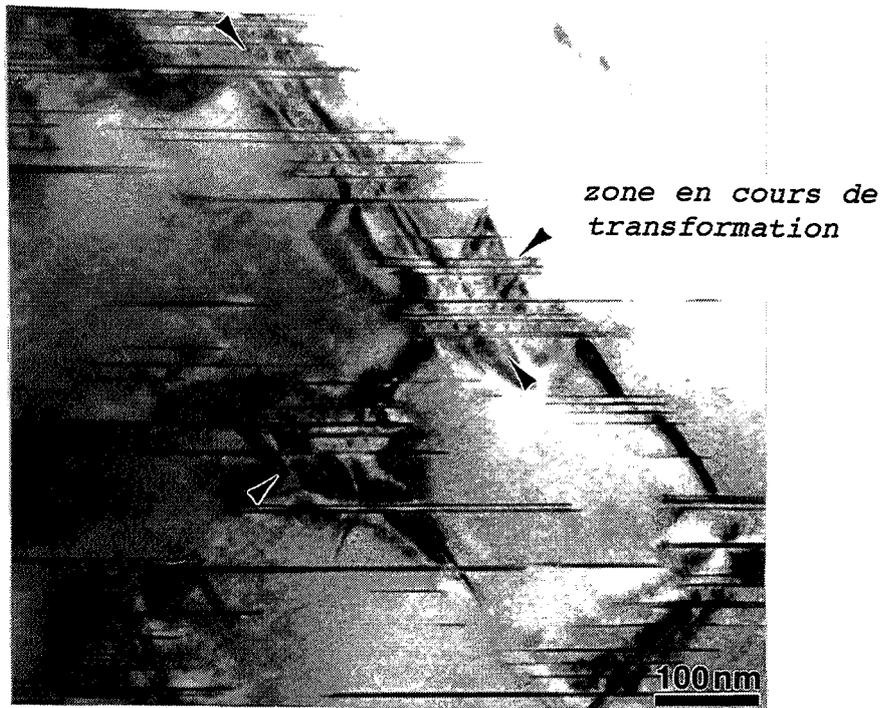


figure V.22: Début de la transformation à l'interface 1:5H / 2:17R.  
Nuance Pr, axe de zone  $[10\bar{1}0]$

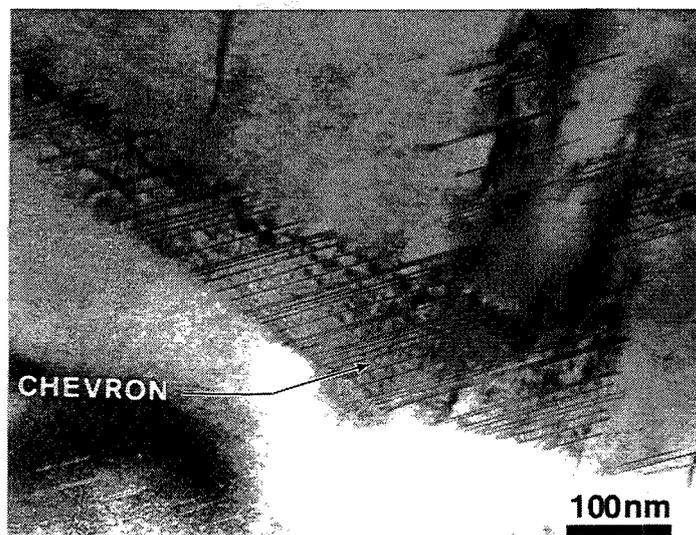


figure V.23: Surprécipitation des plaquettes. Nuance Pr, axe de zone  $[10\bar{1}0]$

Ainsi, grâce aux observations microstructurales de ces échantillons, nous déterminons que la température du début de la décomposition de la microstructure cellulaire est très sensible à la composition chimique de l'alliage. En effet, dans le cas de la nuance Récoma, nous avons montré que la transformation n'est pas commencée à 1000°C, alors qu'elle est en cours à 1040°C. Dans le cas de la nuance Pr<sub>20</sub>, plus riche en fer que la précédente, le tout début de la transformation apparaît à 1020°C. Le même degré d'avancement de la transformation n'est observée qu'à partir de 1060°C pour la sous nuance Pr<sub>10</sub>, alliage appauvri en zirconium et samarium par rapport à la nuance Pr<sub>20</sub>.

De plus, les observations microstructurales de l'échantillon Pr<sub>20</sub> trempé à partir de 1020°C mettent en évidence que la transformation débute à l'interface 1:5H / 2:17R (fig:V.22). Probablement, pour la nuance Récoma, la germination de la phase transformée se produisait également aux niveau des parois cellulaires, mais nous ne l'avons pas détecté à cause de l'avancement trop important de la transformation dans les conditions d'observation (trempe à partir de 1040°C). La décomposition de la microstructure cellulaire conduit à une phase présentant, en mode image, le même contraste que la phase décrite dans le cas de la nuance Récoma. Il s'agit de la phase micromaclée contenant des chevrons liés à la fluctuation de composition chimique (fig:V.22). Une précipitation très dense des plaquettes dans cette phase micromaclée est toutefois observée (fig:V.23). Celle-ci confirme l'importance des effets cinétiques au cours de la trempe sur la microstructure obtenue. En effet, notre caractérisation de l'évolution de la microstructure cellulaire a montré que la précipitation des plaquettes se produisait entre 800°C et 900°C; la précipitation très dense ne peut donc avoir lieu qu'au cours de la trempe, lorsque l'échantillon traverse ce domaine de température. Du fait de la composition chimique des plaquettes (tab:I.3), une sursaturation en zirconium est attendue pour expliquer la précipitation de celles-ci. Or, la nuance Pr présente une teneur inférieure en zirconium par rapport à la nuance Récoma, pour laquelle une telle surprécipitation de plaquettes n'a pourtant pas lieu. Ce résultat a deux explications plausibles, liées à la différence de composition chimique entre ces deux nuances: soit la cinétique de la transformation de la phase stable à haute température au cours de la trempe est plus avancée pour la nuance Pr que pour la nuance Récoma, soit l'équilibre des phases est modifié et favorise la germination de la phase 1:3R.

Les échantillons trempés à partir de 1100°C et 1130°C sont composés exclusivement de la phase micromaclée contenant les chevrons (fig:V.24). L'analyse des images, des diagrammes de diffraction et des spectres R.X montre que la nature cristallographique de cette phase est la même pour les deux températures initiales de trempe. En particulier, dans l'échantillon trempé à partir de 1130°C, nous n'observons pas d'apparition de taches supplémentaires de symétrie hexagonale dans le diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$ , ni de disparition des pics de surstructure 2:17R dans le spectre R.X. La plupart des micromacles possèdent alors des épaisseurs cinq fois supérieures à

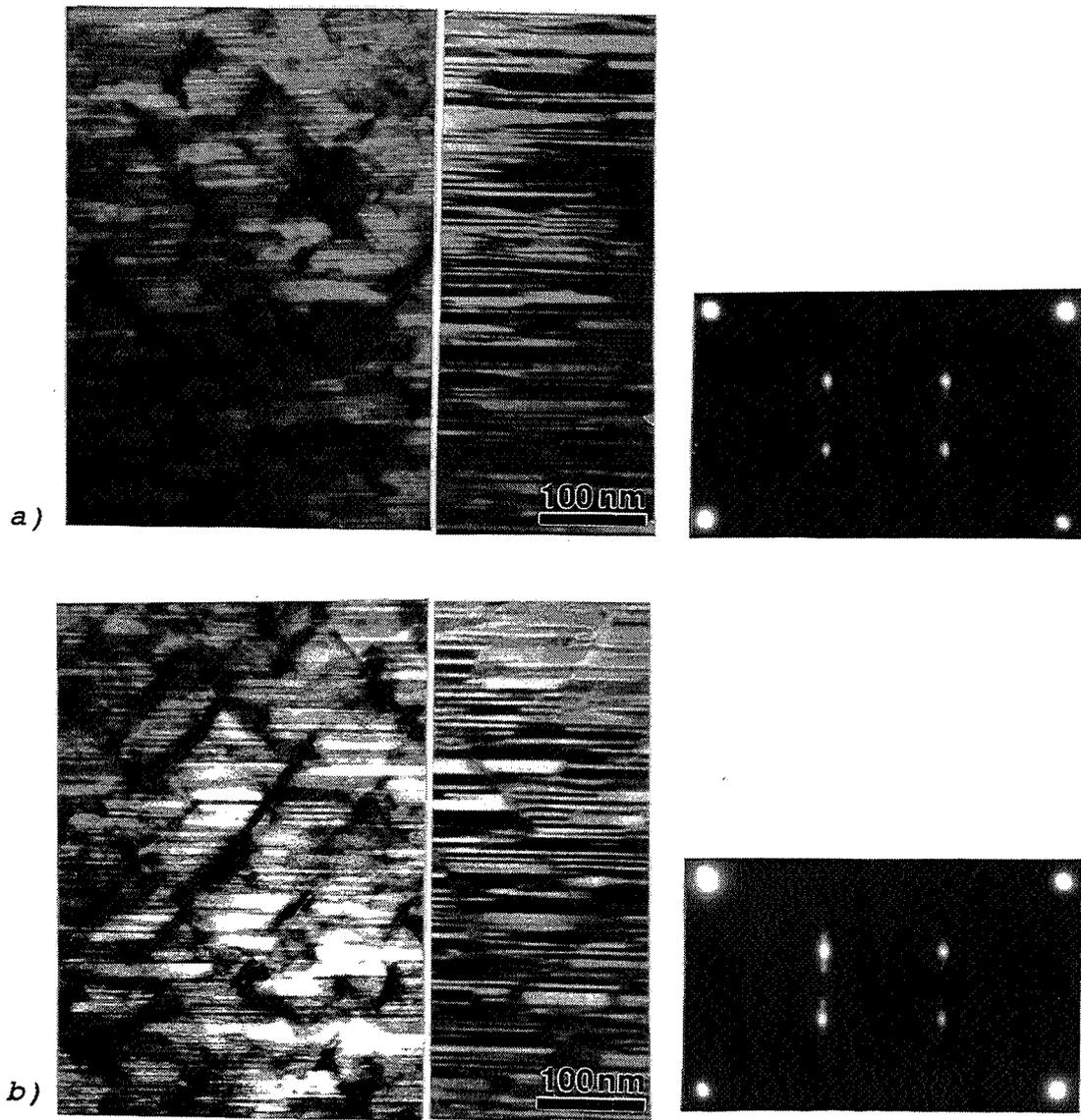


figure V.24: Phase micromaclée en fonction de la température.  
 Nuance Pr, axe de zone  $[11\bar{2}0]$   
 a)  $1100^{\circ}\text{C}$       b)  $1130^{\circ}\text{C}$

celles observées avec la nuance Récoma et les chevrons ont des dimensions de l'ordre du double des dimensions des chevrons de l'échantillon Récoma. La transformation inverse de la phase stable à haute température après trempe est donc plus avancée pour la nuance Pr que pour la nuance Récoma: la faible teneur en zirconium de cette nuance ne doit plus stabiliser la phase stable à haute température.

L'augmentation de la vitesse de trempe de 80°C / min à 300°C / min permet de limiter la diffusion et la mise en ordre au cours de la trempe, et donc d'espérer la conservation partielle de la phase stable à haute température. La trempe rapide à partir de 1130°C conduit toujours à l'apparition de la phase micromaclée. Les chevrons sont encore présents et possèdent des dimensions inférieures aux chevrons observés dans l'échantillon trempé plus lentement à partir de la même température: la diminution de la diffusion a bien limité les fluctuations de composition chimique de la phase micromaclée. Le diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$  s'indexe parfaitement à partir de la diffraction des structures maclées polysynthétiquement.

Pour cette nuance, nous ne pouvons donc pas directement déterminer la nature cristallographique de la phase stable à haute température, comme c'est le cas avec la phase 1:7H pour la nuance Récoma. Cependant, le fait d'obtenir après trempe la phase micromaclée permet, par analogie avec les résultats obtenus avec la nuance Récoma, d'envisager que la phase 1:7H est aussi la phase stable à haute température dans le cas de la nuance Pr. Les effets cinétiques modifiant, au cours de la trempe, la phase 1:7H sont d'une forte ampleur pour la nuance Pr, parce que la faible teneur en zirconium ne stabilise plus cette phase. Ces effets cinétiques liant la phase 1:7H à la phase micromaclée ont souvent été évoqués, sans que nous ayons abordé leur mécanismes. C'est le sujet du paragraphe suivant.

### **V.3 Origines du micromaclage polysynthétique. Rôle du zirconium**

#### **V.3.1 Mise en ordre de la phase 1:7H et micromaclage régulier**

La transformation de la phase stable à haute température 1:7H au cours de la trempe se caractérise par deux phénomènes: les fluctuations de composition chimique aboutissant à la formation des chevrons et la mise en ordre 2:17R aboutissant à la formation des structures 2:17R maclées polysynthétiquement. La partage des éléments d'alliage permet des évolutions locales de la composition chimique vers la composition 2:17, ce qui favorise alors la mise en ordre 2:17R. Cette dernière transformation s'effectue nécessairement lors du passage de l'échantillon dans le domaine biphasé 1:5H + 2:17R, au cours de la trempe ( $T < 1030^\circ\text{C}$ ). La phase 1:7H se décompose alors partiellement en ces deux phases; les structures maclées polysynthétiquement sont les ébauches de la phase 2:17R et les chevrons, les ébauches des parois 1:5H.

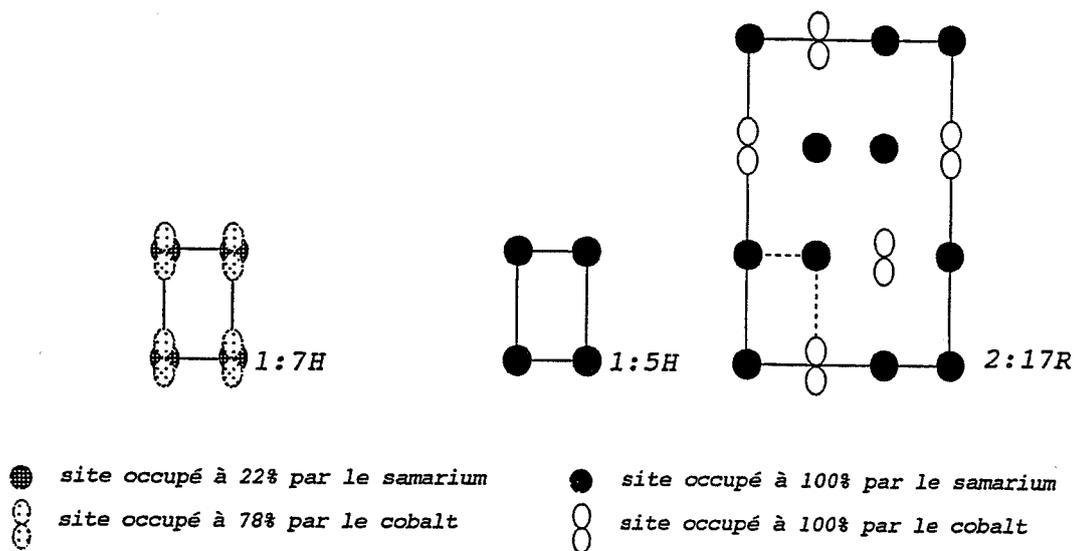


figure V.25: Répartition des doublets de cobalt dans les phases 1:7H, 1:5H et 2:17R

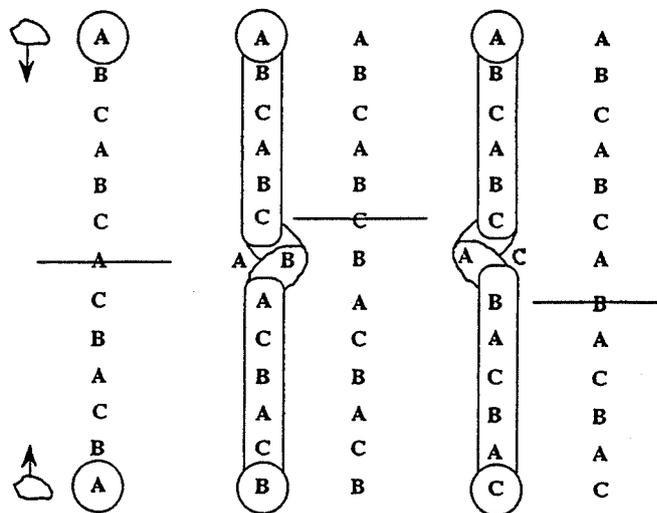
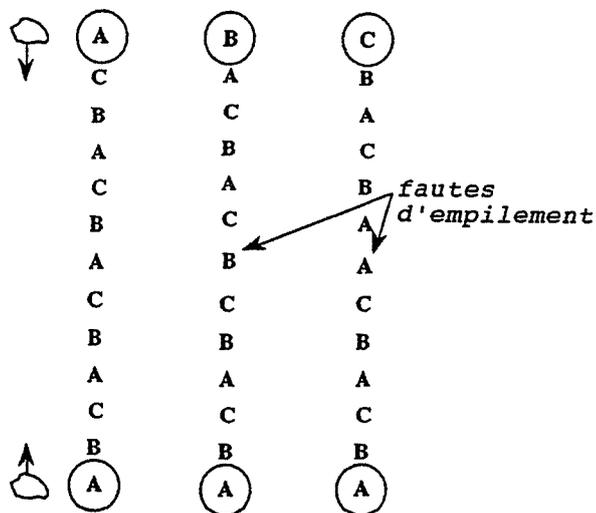


figure V.26: Rencontres de deux zones ordonnées selon des séquences d'empilement identiques

figure V.27: Maclage à partir des rencontres de deux zones ordonnées selon des séquences d'empilement opposées

L'augmentation de la vitesse de trempe a pour effet de diminuer les fluctuations de composition chimique, mais elle n'empêche pas un début de mise en ordre 2:17R (§:V.2.4). Une estimation des distances de diffusion  $\lambda = \sqrt{\bar{D}t}$  permises pour les deux vitesses de trempe (tab V.5), montre que les distances de diffusion sont de l'ordre de quelques nanomètres.

distances de diffusion	vitesse de trempe de 80°C/min	vitesse de trempe de 300°C/min
entre 1030°C et 800°C	4,1 nm	2,2 nm
entre 800°C et 400°C	1,8 nm	0,9 nm
distances totales	5,9 nm	3,1 nm

avec  $\bar{D} = 3,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à 1000°C et  $\bar{D} = 10^{-16} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à 800°C (Mau92)

**Tableau V.5:** Distances de diffusion pour les deux vitesses de trempe employées

De telles valeurs sont suffisantes à la mise en ordre de la phase 1:7H, qui nécessite des distances nanométriques, de l'ordre des paramètres de maille des phases concernées. En effet, dans la phase 1:7H, les doublets de cobalt sont aléatoirement répartis sur les sites samarium du sous-réseau 1:5H, avec un taux d'occupation de 78% (figV.25). Dans la phase 2:17R, ils sont répartis de façon ordonnée sur un quart des sites samarium du sous-réseau, avec un taux d'occupation de 100%. La mise en ordre de la phase 1:7H consiste donc en la mise en ordre des doublets de cobalt. Ce phénomène est très rapide. Ensuite, pour évoluer vers la phase 2:17R, un appauvrissement en samarium est nécessaire afin d'atteindre la composition 2:17. Ce phénomène doit se réaliser par ségrégation des atomes de samarium au niveau des chevrons.

Dans les zones de la phase 1:7H, où la composition chimique tend vers la composition 2:17 à la suite de la démixtion, la germination de l'ordre doit être aléatoire et homogène. Sa croissance s'effectue dans les directions parallèle et perpendiculaire à *c*. La rencontre de zones ordonnées croissant selon les plans de base crée des parois d'antiphase, dont la géométrie dépend des positions atomiques respectives des zones ordonnées (Bus90). Pour la croissance dans la direction *c*, deux situations se présentent en fonction des séquences d'empilement des zones ordonnées. Si le sens de la séquence d'empilement est le même dans les deux parties du cristal, leur rencontre conduit à la formation d'une macle dans un tiers des cas, alors que dans les autres cas, elle conduit à la formation de fautes d'empilement (fig:V.26). Si le sens de la séquence d'empilement est opposé dans les deux parties du cristal, leur rencontre crée une macle, dans tous les cas (fig:V.27).

Le mécanisme de la mise en ordre de la phase 1:7H décrit précédemment explique la présence de macles, mais n'explique pas de manière satisfaisante la régularité de leur épaisseur, à l'échelle des plans atomiques. Il faut prendre alors en compte un facteur négligé jusqu'à présent, à savoir, la teneur en zirconium, supérieure à la solubilité du zirconium dans la phase 2:17R. En effet, la

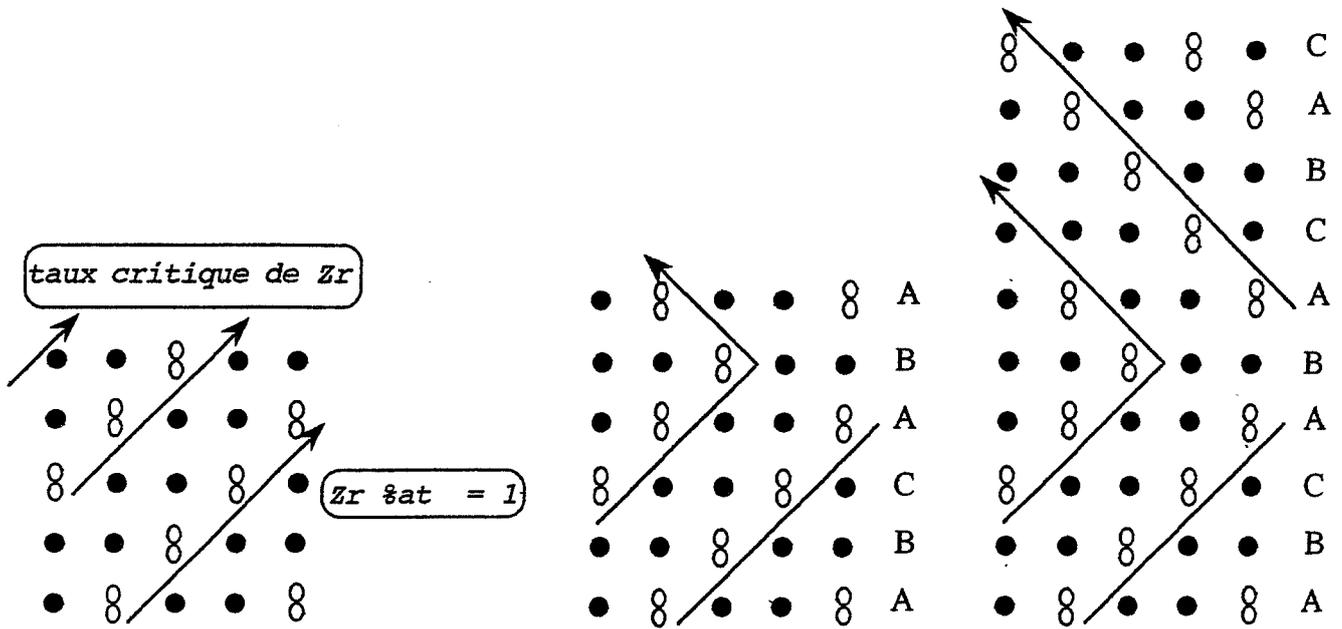


figure V.28: Schéma du processus de maclage, accomodant la teneur en zirconium

transformation de la phase 1:7H conduit à la formation des ébauches des phases 2:17R et 1:5H, mais non à la précipitation des plaquettes 1:3R. Cette absence de précipitation des plaquettes maintient une teneur en zirconium proche de 2%at, dans la phase ordonnée et micromaclée. Cette valeur excède la solubilité maximale du zirconium dans la phase 2:17R, qui est de l'ordre de 1%at (Der96b). Il est alors aisé de penser que le zirconium ait une nette tendance à ségréger dans la phase ordonnée, de la même manière qu'il précipite sous forme de plaquettes 1:3R dans les conditions du traitement thermique "standard"; c'est à dire selon les plans de base et toujours sur un plan de macle (§:I.3.1). De plus, au niveau du plan de macle, la séquence d'empilement est localement hexagonale (de type ABA). Or la solubilité du zirconium dans la phase 2:17H est reconnue supérieure à la solubilité dans la phase 2:17R (Nis88, Chi89), ce qui permettrait la ségrégation du zirconium aux plans de macle de structure locale hexagonale. Le mécanisme supposé de la mise en ordre de la phase 1:7H s'accompagnerait donc d'une désaturation du zirconium, dont la concentration augmente à l'interface 2:17R / 1:7H. Lorsqu'un taux critique en zirconium est atteint, la stabilité des phases 2:17R / 2:17H doit être modifiée, entraînant localement la formation d'une séquence d'empilement hexagonale (fig:V.28). Le zirconium se concentre alors dans cette structure locale 2:17H du fait de sa solubilité supérieure dans cette phase par rapport à la phase 2:17R. La phase 2:17R s'appauvrit alors en zirconium et sa mise en ordre se poursuit à nouveau, mais cette fois selon la direction de la nouvelle variante de macle. Le maclage recommence dès que le taux critique de zirconium est à nouveau atteint. La densité du maclage suit ainsi la teneur en zirconium, ce qui peut expliquer sa régularité. La rencontre avec une seconde zone en cours de mise en ordre interrompt le processus selon les conditions décrites aux figures V.26 et V.27. Une macle est alors formée, mais la distance avec les plans de macle environnants n'est pas imposée par la désaturation en zirconium, ce qui peut expliquer les quelques épaisseurs de macles différentes de l'épaisseur majoritaire.

### V.3.2 Estimation des teneurs en zirconium aux plans de macle

L'hypothèse de la présence du zirconium aux plans de macle vient d'être abordée de façon qualitative; dans ce paragraphe, nous proposons une approche quantitative du phénomène.

Cette approche se fera en trois étapes. D'abord, nous proposerons un mode de substitution des atomes de samarium et de cobalt par le zirconium, ce qui permet de calculer les répartitions des éléments chimiques sur les différents sites atomiques des structures maclées polysynthétiquement. Ensuite les calculs sont réalisés en considérant que la composition chimique des structures maclées est la composition initiale de l'alliage étudié. Cette approximation est inévitable, car nous sommes dans l'incapacité d'évaluer quantitativement l'effet de la ségrégation partielle de certains éléments au cours de la trempe (formation des

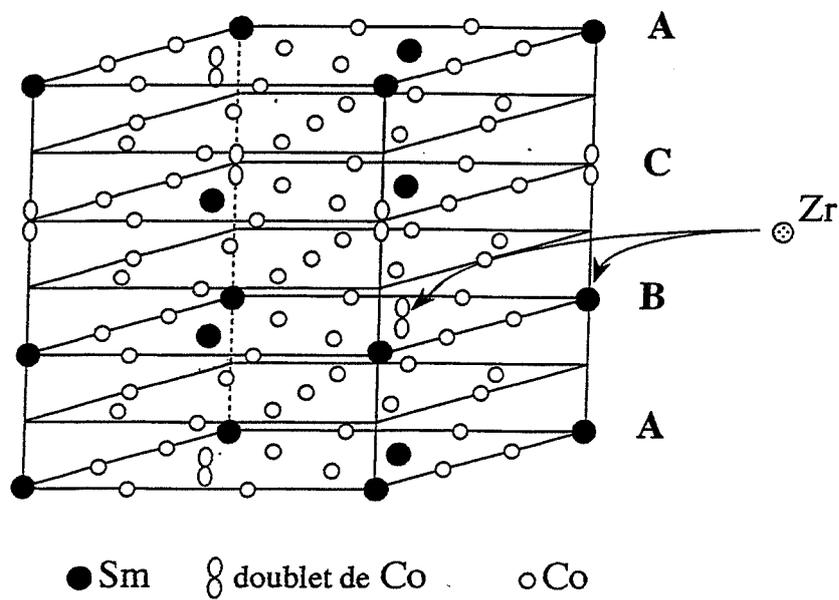


figure V.29: Rappel des positions atomiques dans la maille 2:17R

chevrons) sur la composition chimique des zones s'ordonnant en structures maclées polysynthétiquement. Malgré cela, nous démontrons dans un troisième temps que cette méthode de calcul permet toutefois d'atteindre des estimations de la teneur en zirconium aux plans de macle compatibles avec certains résultats bibliographiques.

Signalons que, pour faciliter notre démarche, nous avons considéré que les atomes de fer et de cuivre pouvaient être associés aux atomes de cobalt, puisque les tailles de ces différents atomes sont proches. Ceci nous permet de raisonner à partir d'un alliage "ternaire" Sm-(Co+Fe+Cu)-Zr et non plus à partir de l'alliage quinaire étudié.

Les structures ordonnées 2:17R et micromaclées sont constituées d'atomes de samarium, d'atomes de cobalt et de doublets de cobalt, qui peuvent en principe tous être substitués par les atomes de zirconium. Seulement, les rapports des volumes atomiques  $V_{Sm} / V_{Zr}$  et  $V_{Co} / V_{Zr}$  sont respectivement de 1,5 et 0,5 (Vil85). Ce résultat met en évidence que la substitution des atomes de cobalt par des atomes de zirconium est très peu probable. Les sites de substitution du zirconium sont donc les sites occupés par le samarium, mais aussi les sites occupés par les doublets de cobalt (fig:V.29).

Le mode d'insertion du zirconium sur ces sites est déduit des résultats obtenus dans le ternaire Sm-Co-Zr (Der961). Pour la composition chimique initiale de l'alliage étudié, le mode d'insertion est fondé sur des substitutions intervenant sur la maille 1:5H. Comme dans notre cas, nous cherchons à obtenir des résultats concernant les structures micromaclées, nous adaptons les dimensions de cette maille 1:5H aux dimensions de la structure 2nH. Ainsi, de la composition  $SmCo_5$ , nous passons à la composition  $Sm_3Co_{15}$  correspondant à l'empilement selon c d'un plan mixte et d'un plan cobalt de la dimension de 2:17. Pour les 2n empilements de la structure 2nH, nous obtenons alors la composition  $Sm_{6n}Co_{30n}$ . Ensuite, les différentes substitutions s'effectuent selon deux étapes. Dans un premier temps, une fraction s d'atomes de samarium est remplacée par des doublets cobalt, afin que la teneur correspondant à la composition chimique de l'alliage en samarium soit atteinte. Ensuite, p doublets de cobalt sont substitués par des atomes de Zr. La répartition des différents éléments chimiques est alors la suivante:



De manière évidente, les teneurs des différents éléments sont décrites par les relations:

$$\% Sm = \frac{6n - s}{36n + s - p} \quad \% Co = \frac{30n + 2s - 2p}{36n + s - p} \quad \% Zr = \frac{p}{36n + s - p}$$

Nous avons alors deux relations indépendantes qui permettent de déterminer les deux inconnues s et p en fonction de la composition chimique et du paramètre n:

$$s = \frac{6n - 36n(\%Sm) + 6n(\%Zr)}{1 + (\%Sm) + (\%Zr)} \quad p = \frac{42n(\%Zr)}{1 + (\%Sm) + (\%Zr)}$$



Ensuite, le modèle de substitution étant valable pour les ternaires Sm-Co-Zr, nous ramenons la composition chimique de l'alliage Récoma à trois espèces chimiques, en associant le cobalt au fer et au cuivre. Soit: Sm = 11,1%at, Co = 86,9%at, Zr = 2%at; ainsi  $s = 1,878n$ ,  $p = 0,743n$ . De cette manière, nous calculons la répartition des éléments chimiques sur les différents sites en fonction de n. Compte tenu que la répartition du zirconium dans la structure 2nH est hétérogène, nous partageons la structure 2nH en deux parties: la matrice ordonnée 2:17R possède la composition nominale, sauf pour la teneur en zirconium qui est fixée à 1% (solubilité maximale) et les plans de macle possèdent la composition chimique due à la présence de tous les atomes en excès dans la matrice (tab:V.6).

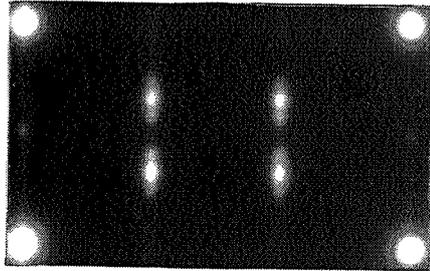
n	répartitions des différents éléments chimiques			Zr %at aux
	globale	dans la matrice	aux plans de macle	plans de macle
2	Sm <sub>8,24</sub> *Co <sub>64,5</sub> *Zr <sub>1,48</sub> *	Sm <sub>4,16</sub> *Co <sub>33,3</sub> *Zr <sub>0,37</sub> *	Sm <sub>4,08</sub> *Co <sub>31,23</sub> *Zr <sub>1,11</sub>	3,05
3	Sm <sub>12,37</sub> Co <sub>96,81</sub> Zr <sub>2,23</sub>	Sm <sub>8,32</sub> Co <sub>65,87</sub> Zr <sub>0,75</sub>	Sm <sub>4,05</sub> Co <sub>30,94</sub> Zr <sub>1,48</sub>	4,06
4	Sm <sub>16,51</sub> Co <sub>129,03</sub> Zr <sub>2,97</sub>	Sm <sub>12,48</sub> Co <sub>98,8</sub> Zr <sub>1,12</sub>	Sm <sub>4,03</sub> Co <sub>30,23</sub> Zr <sub>1,85</sub>	5,12
5	Sm <sub>20,61</sub> Co <sub>161,35</sub> Zr <sub>3,71</sub>	Sm <sub>16,63</sub> Co <sub>131,7</sub> Zr <sub>1,5</sub>	Sm <sub>3,98</sub> Co <sub>29,62</sub> Zr <sub>2,21</sub>	6,17
6	Sm <sub>24,77</sub> Co <sub>193,55</sub> Zr <sub>4,45</sub>	Sm <sub>20,79</sub> Co <sub>164,6</sub> Zr <sub>1,87</sub>	Sm <sub>3,98</sub> Co <sub>28,95</sub> Zr <sub>2,58</sub>	7,28
6.5	Sm <sub>26,79</sub> Co <sub>209,76</sub> Zr <sub>4,83</sub>	Sm <sub>22,87</sub> Co <sub>181,1</sub> Zr <sub>2,06</sub>	Sm <sub>3,92</sub> Co <sub>28,63</sub> Zr <sub>2,77</sub>	7,84
7	Sm <sub>28,85</sub> Co <sub>225,89</sub> Zr <sub>5,2</sub>	Sm <sub>24,95</sub> Co <sub>197,6</sub> Zr <sub>2,25</sub>	Sm <sub>3,90</sub> Co <sub>28,29</sub> Zr <sub>2,95</sub>	8,39

\* nombre d'atomes de l'élément chimique considéré

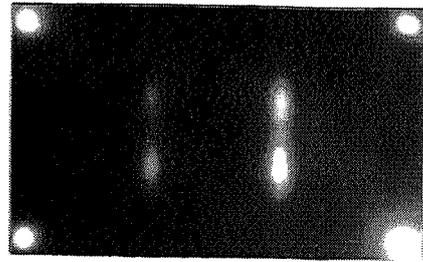
**Tableau V.6:** Répartitions des éléments chimiques à partir du mode d'insertion choisi

De manière évidente, la teneur en zirconium aux plans de macle croît lorsque l'épaisseur des macles augmente. Pour les structures maclées polysynthétiquement 12H, 12R, 13R, la teneur en zirconium aux plans de macle peut être considérée de l'ordre de 7 %at et 8 %at, respectivement.

Rappelons que les répartitions des éléments chimiques ainsi calculées ne peuvent être précises. En effet, en prenant la composition chimique nominale de l'alliage comme composition de la matrice ordonnée 2:17R (excepté pour le zirconium que nous maintenons à 1%), nous ne tenons pas compte de la ségrégation partielle de certains éléments chimiques (formation des chevrons) et nous raisonnons donc sur une matrice enrichie en samarium par rapport à la réalité. Cependant, comme nous sommes dans l'incapacité de déterminer ni la fraction volumique qu'occupent ces chevrons, ni leur composition chimique précise, nous ne pouvons corriger les valeurs présentées dans le tableau V.6. Notons qu'une autre source d'imprécision réside dans le fait que le modèle utilisé est adapté aux alliages ternaires Sm-Co-Zr, alors que l'alliage étudié contient aussi du fer et du cuivre.



a)



b)

*figure V.30: Diagrammes de diffraction en axe de zone  $[11\bar{2}0]$  de la phase micromaclée*

a) 1060°C

b) 1130°C

Pourtant, une remarquable vérification de cette méthode d'évaluation de la teneur en zirconium au plans de macle s'obtient en estimant une telle teneur pour la phase maclée 2:17R de la microstructure cellulaire à 840°C. En effet, à cette température les plaquettes précipitent et leur teneur en zirconium a été estimée par d'autres auteurs à 15% (Mau93) et 17% (Der96). Ainsi à 840°C, l'épaisseur moyenne des macles 2:17R est d'environ 30 nm, ce qui correspond à  $n \approx 75$  dans nos formules. Nous avons alors  $s = 140,8$ ,  $p = 55,7$  et la répartition des espèces chimiques suivante  $\text{Sm}_{309} \text{Co}_{2420} \text{Zr}_{56}$ . L'épaisseur moyenne des plaquettes étant de l'ordre du paramètre de maille  $c$  de la phase 1:3R, soit six plans atomiques selon  $c$ , nous calculons alors la répartition des espèces chimiques pour la phase ordonnée 2:17R, dont la teneur en zirconium est fixée à 1%at, avec  $n = 75 - 6 = 69$ . Nous obtenons  $s = 127$ ,  $p = 25,9$  et  $\text{Sm}_{287} \text{Co}_{2272} \text{Zr}_{26}$ , ce qui permet de connaître la répartition des espèces chimiques pour les six plans restants, soit  $\text{Sm}_{22} \text{Co}_{148} \text{Zr}_{30}$ . La teneur en zirconium sur ces six plans est donc de 15%at, en accord avec la teneur en zirconium admise pour les plaquettes 1:3R. Ce résultat valide donc bien notre méthode d'évaluation de la teneur en zirconium au plans de macle. De plus, nous en déduisons que la précipitation des plaquettes s'effectue en deux étapes. D'abord, les plans de macle sont des sites favorables à leur précipitation, du fait de la ségrégation du zirconium vers ceux-ci. Ensuite, au cours du chauffage, l'augmentation de l'épaisseur des macles accroît la teneur en zirconium aux plans de macle. L'appauvrissement de la phase ordonnée 2:17R en zirconium par la ségrégation du zirconium aux plans de macle est alors relayée par la précipitation des plaquettes, qui permet de maintenir à 1%at la teneur en zirconium dans la phase 2:17R.

### V.3.3 Origine des taches de diffraction supplémentaires dans les diagrammes de diffraction des échantillons Récoma trempés à partir de 1130°C

La détermination qualitative et quantitative de la présence du zirconium aux plans de macle permet maintenant d'interpréter les clichés de diffraction  $[11\bar{2}0]$  des échantillons trempés à partir de 1130°C. Ainsi, deux hypothèses tenant compte de cette ségrégation du zirconium peuvent être avancées pour expliquer la présence de taches supplémentaires par rapport aux taches de diffraction des structures maclées polysynthétiquement (fig:V.30).

La première hypothèse consiste à supposer que l'augmentation de la dissolution des plaquettes constatée à 1130°C, par rapport aux températures inférieures, entraîne une augmentation de la teneur en zirconium dans la phase stable à haute température qui se répercute à son tour par une élévation de la teneur en zirconium aux plans de macle des structures maclées polysynthétiquement obtenues après trempé. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons simulé les diagrammes de diffraction  $[11\bar{2}0]$  de la structure maclée 12H (fig:V.31), dont les plans de macle ne contiennent pas de zirconium ou contiennent du zirconium selon le taux de substitution

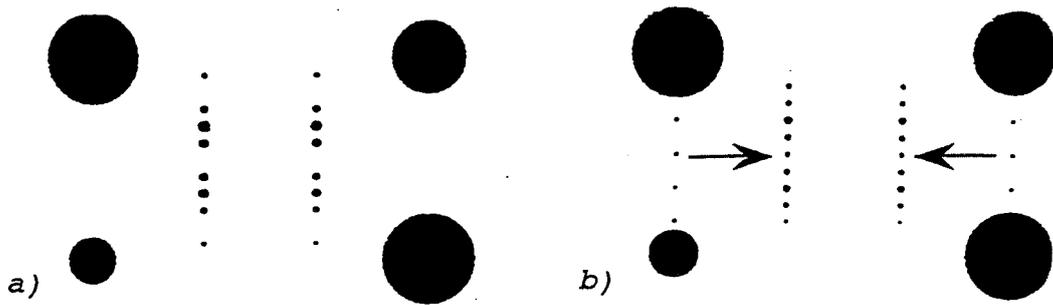


figure V.31: Simulations des diagrammes de diffraction  $[11\bar{2}0]$  de la structure 12H

a) sans zirconium aux plans de macle

b) avec zirconium aux plans de macle taches centrales →

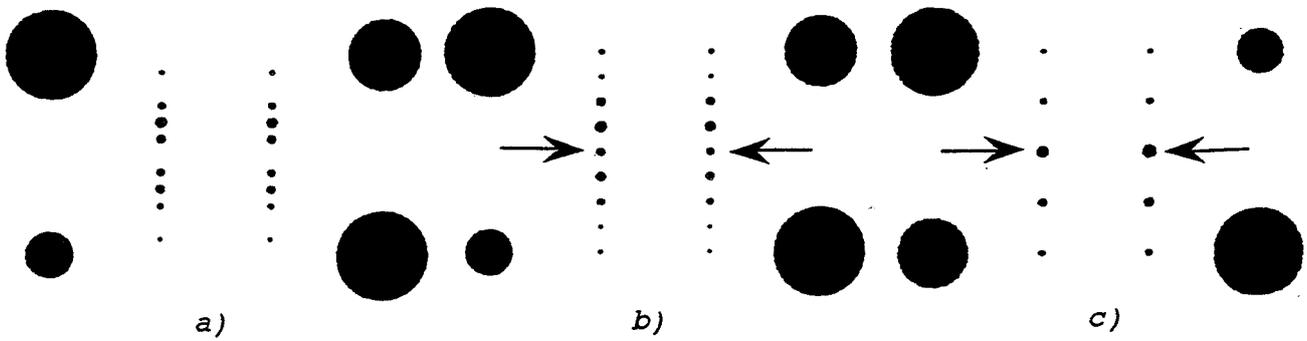


figure V.32: Simulations des diagrammes de diffraction  $[11\bar{2}0]$  des structures:

a) 12H

b) 8H

c) 4H

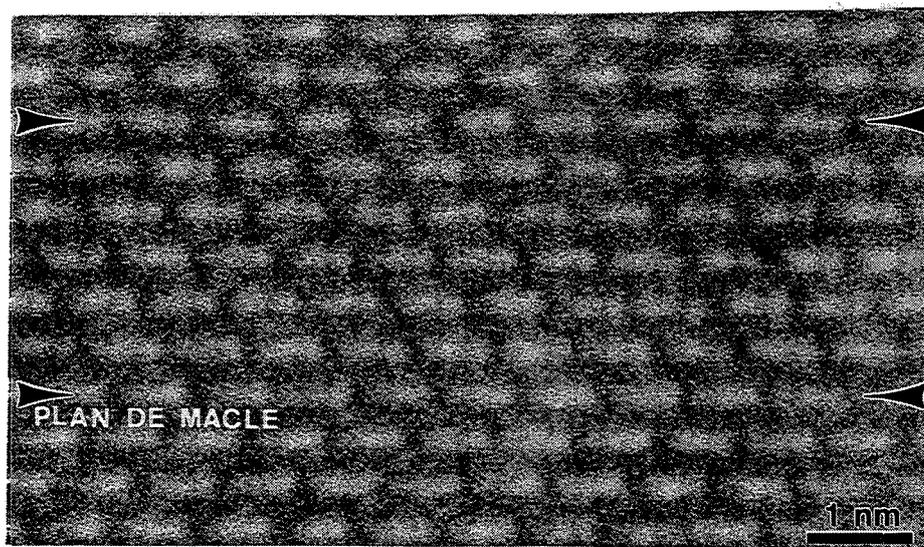


figure V.33: Contraste expérimental des plans de macle. Axe de zone  $[11\bar{2}0]$ . Défocalisation 70 nm

estimé dans le paragraphe précédent. Leur comparaison confirme que l'intensité des taches centrales augmente effectivement lorsque le zirconium est présent aux plans de macle et ceci en relation avec la modification du facteur de structure.

La seconde hypothèse consiste à supposer que l'augmentation de la teneur en zirconium dans la phase stable à haute température entraîne cette fois une diminution de l'épaisseur des macles. En effet, il est possible qu'à 1130°C, l'appauvrissement des structures maclées polysynthétiquement en zirconium ne puissent plus se faire uniquement par ségrégation du zirconium aux plans de macle, si la teneur en zirconium de ces plans a atteint la limite de solubilité de celui-ci dans la phase 2:17H (structure cristallographique locale des plans de macle). L'alternative à cette situation serait donc la formation de plans de macle supplémentaires, ce qui conduirait à une diminution de l'épaisseur des macles. Les simulations réalisées pour des structures maclées polysynthétiquement, dont l'épaisseur de macles diminue, sont présentées dans la figure V.32. Les taches centrales augmentent effectivement d'intensité lorsque l'épaisseur des macles diminue, car le rapport  $\frac{\text{séquences d'empilements hexagonaux}}{\text{séquences d'empilements rhomboédriques}}$  augmente et le facteur de structure est modifié en conséquence.

#### V.3.4 Effet de l'hétérogénéité chimique locale sur le micromaclage

L'étude en microscopie électronique en transmission de haute résolution de l'échantillon trempé, après un maintien isotherme de deux minutes à 1040°C, a permis de mettre en évidence l'effet de l'hétérogénéité chimique locale sur le micromaclage. En effet, pour cet échantillon, nous savons que la dissolution des plaquettes est en cours (§:IV.3.1). Or, la faible durée du maintien isotherme doit être insuffisante pour qu'une homogénéisation efficace de la microstructure soit réalisée; en particulier les zones de dissolution des plaquettes doivent conserver une teneur en zirconium supérieure aux zones proches des plaquettes non encore dissoutes.

Nous avons donc observé en microscopie de haute résolution différentes plages de cet échantillon, correspondant à différentes zones micromaclées. Les images obtenues ne montrent toutefois aucune modification du contraste au niveau des plans de macle (fig:V.33). Ce type d'observations n'apporte donc pas une confirmation expérimentale de la présence du zirconium aux plans de macle.

En accord avec les observations précédentes, les simulations du contraste de l'image de la structure 12H avec et sans zirconium aux plans de macle sont identiques (fig:V.34) pour les conditions d'obtention des images. La teneur en zirconium aux plans de macle déterminée dans le paragraphe précédent et utilisée pour la simulation présentée dans la figure V.34, implique que le taux de substitution des doublets de cobalt des plans de macle par le zirconium est de 100%.

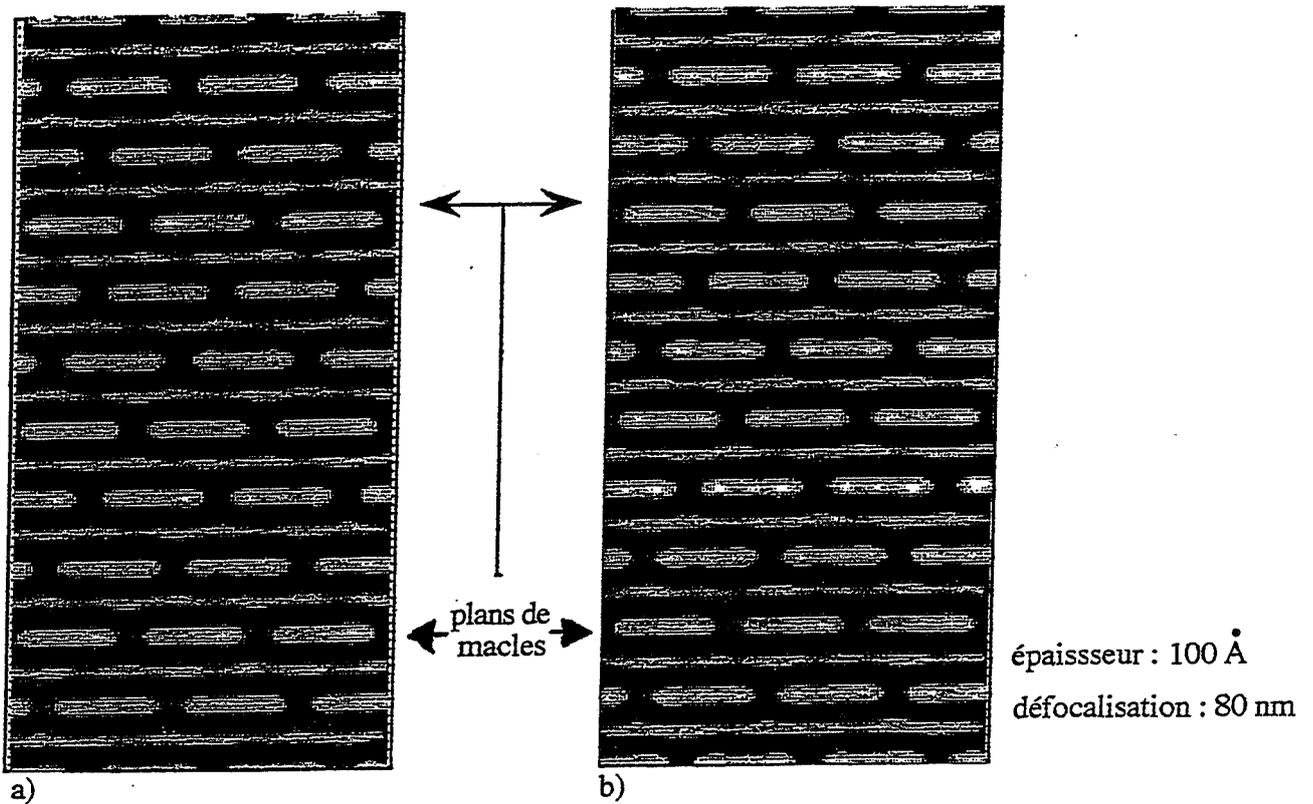


figure V.34: Simulations du contraste en axe de zone  $[11\bar{2}0]$

- a) sans zirconium aux plans de macles
- b) avec zirconium aux plans de macles

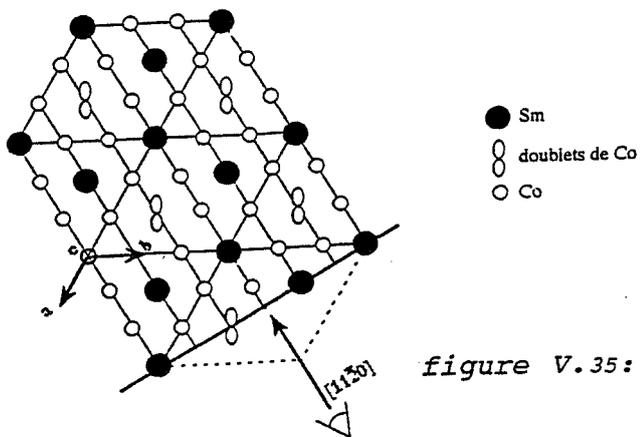
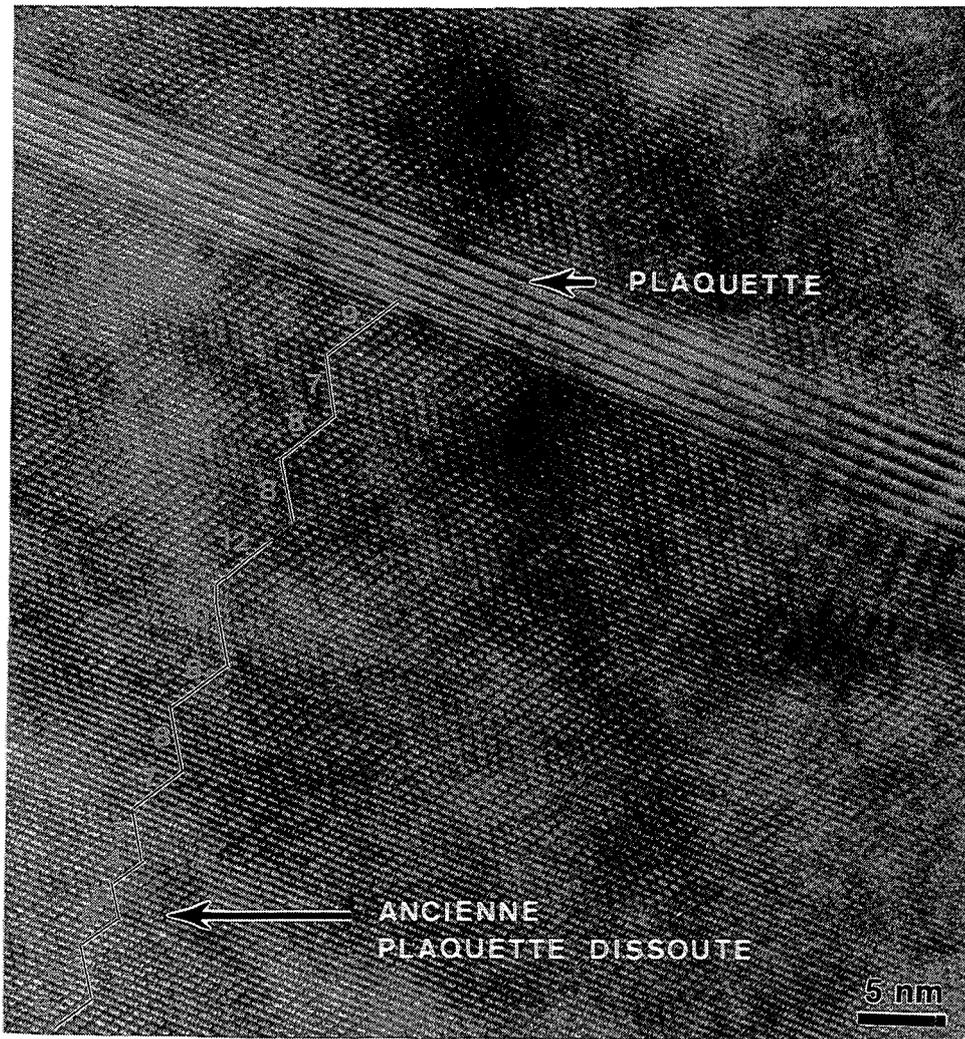


figure V.35: Compositions des rangées atomiques selon  $[11\bar{2}0]$

Ainsi, dans la colonne atomique concernée, les doublets de cobalt représentent un tiers des atomes (fig:V.35) et leur substitution par le zirconium modifie donc d'un tiers la composition de la colonne. Probablement ce taux doit être trop faible pour modifier le contraste de l'image. Nous pensons donc que les volumes atomiques du zirconium et des doublets de cobalt étant proches, les modifications de la structure et du contraste doivent être très faiblement perceptibles en microscopie électronique en transmission de haute résolution.

Toutefois, grâce à cette technique, nous confirmons de façon indirecte la présence du zirconium aux plans de macle. En effet, une diminution de l'épaisseur des macles est observée lorsque les zones étudiées sont distantes des plaquettes présentes (fig:V.36). Dans le cas de l'image présentée dans la figure V.36, cette distance éloignée d'environ 40 nm de la plaquette est de l'ordre de la distance moyenne interplaquette ( $d=30$  nm) mesurée dans le domaine de température de  $910^{\circ}\text{C}$  -  $1040^{\circ}\text{C}$ . Comme les plaquettes sont en cours de dissolution, cette zone devait être précédemment occupée par une plaquette. Celle-ci étant dissoute, la teneur en zirconium de la matrice est alors supérieure à la teneur en zirconium de la matrice proche de la plaquette encore existante. La diminution de cette teneur supérieure en zirconium s'effectue par augmentation du nombre de plans de macle, en accord avec l'hypothèse de la ségrégation du zirconium aux plans de macle.



*figure V.36: Hétérogénéité de la densité du maillage*

## CONCLUSION



## CONCLUSION

Pour l'alliage étudié, de composition  $\text{Sm}_{11.1}\text{Co}_{58.6}\text{Fe}_{22.8}\text{Cu}_{5.5}\text{Zr}_2$ , une transformation de phases, conduisant à la destruction de la microstructure cellulaire, se produit à une température proche de  $1030^\circ\text{C}$ . Les deux techniques expérimentales employées pour déterminer sa valeur ont données des résultats tout à fait cohérents. Les mesures dilatométriques indiquent un début de la transformation à partir de  $1030^\circ\text{C}$  et les observations en microscopie électronique en transmission confirment qu'elle est en cours à  $1040^\circ\text{C}$ .

La phase stable à haute température, présente au-delà de la température de transformation précédente, est la phase 1:7H. Toutefois de nombreux arguments laissent supposer la présence d'une lacune de miscibilité qui pourrait augmenter la température inférieure du domaine d'existence de cette phase. En conséquence, le domaine de température du traitement thermique d'homogénéisation de cet alliage, conduisant à une matrice homogène en composition, est donc étroit.

La phase 1:7H est difficile à observer expérimentalement, à cause d'une mise en ordre très rapide au cours de sa trempe. Ce n'est qu'en condition de trempe violente ( $300^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et lorsque la teneur en zirconium de la phase 1:7H est effectivement de l'ordre de 2 %at, à la suite de la dissolution totale des plaquettes à  $1130^\circ\text{C}$ , que nous avons réussi à conserver la phase 1:7H lors de la trempe jusqu'à la température ambiante. Lorsque ces conditions n'étaient pas satisfaites, nous avons alors observé une phase micromaclée proche de 2:17R. L'appauvrissement en zirconium de cette phase micromaclée s'effectue par la ségrégation de celui-ci aux plans de macle et ce facteur chimique est à l'origine de la grande régularité de l'épaisseur des macles.

La diffraction électronique de la phase micromaclée présente des signaux de symétrie hexagonale. Des observations analogues par d'autres auteurs ont été probablement à l'origine de l'hypothèse selon laquelle la phase stable à haute température serait la phase 2:17H. Cependant, nous avons clairement montré que le maclage régulier et fin de la phase 2:17R, accompagné de la ségrégation du zirconium aux plans de macle, explique ces observations.

Notre objectif portait essentiellement sur l'étude de la phase stable à haute température. Cependant, l'analyse de l'évolution de la microstructure cellulaire dans le domaine de  $840^\circ\text{C}$  -  $1040^\circ\text{C}$  a démontré que la fraction volumique de la phase 2:17R augmentait pour atteindre sa



valeur d'équilibre, la microstructure initiale étant caractérisée par un excès de phase 1:5H par rapport à l'état d'équilibre.

L'ensemble de ces résultats conduit à proposer une représentation de l'évolution des phases lors du traitement thermique industriel d'élaboration de la microstructure cellulaire performante magnétiquement. Les transformations de phases produisant cette microstructure mettent en jeu mise en ordre et désaturation. Elles sont associées à une germination rapide qui se déroule au cours de la trempe et à une croissance lente qui nécessite une activation thermique, compatible avec un mécanisme contrôlé par diffusion. Cette croissance s'effectue au cours du chauffage, de la température ambiante jusqu'à la température de 800°C. Elle se caractérise par une augmentation de la proportion de la phase 2:17R qui entraîne une augmentation de la taille des cellules. Proche de la température de 800°C, les plaquettes 1:3R précipitent le long des plans de macle, en accord avec la teneur en zirconium que nous avons estimée présente à leur niveau.

Les données acquises sur le comportement métallurgique de l'alliage industriel étudié peuvent être utilisées pour des alliages de composition voisine. Toutefois, nous avons démontré que la composition chimique de l'alliage joue un rôle primordial sur les conditions des transformations de phases à haute température et sur les mécanismes impliqués dans la genèse de la microstructure cellulaire. En particulier, le remplacement partiel du cobalt par le fer, ainsi qu'une teneur plus faible en zirconium, facilite le partage des éléments chimiques et la mise en ordre de la phase 2:17R.

Les propriétés magnétiques des aimant permanents de type  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7-8}$  découlent de leur microstructure. Pour l'ensemble des auteurs, les performances magnétiques de ces alliages sont d'autant plus élevées que la microstructure cellulaire est fine. Le contrôle de la germination de l'ordre dans la phase 1:7H au cours de la trempe, après le traitement d'homogénéisation, permet d'obtenir une microstructure fine, dès les premiers stades du traitement thermique conduisant à la formation de la microstructure cellulaire. Nos résultats ont l'intérêt pratique de mettre en évidence les facteurs importants qui permettent de remplir cet objectif. Ils sont, rappelons-le: une température d'homogénéisation proche de 1130°C, une vitesse de trempe, après le traitement d'homogénéisation, au minimum supérieure à 300°C/min et une teneur en zirconium, au minimum, supérieure à 2%at. Rappelons aussi, que le remplacement partiel du cobalt par le fer facilite la mise en ordre de la phase 2:17R, ce qui va à l'encontre de l'objectif recherché.



**REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- All74** : Allen C., Kuruzar D. Miller A., IEEE Trans. Mag., vol. 10, 716, 1974
- All87** : Allibert C., Derkaoui S., Delannay F., Laforest J., 9th Int. Workshop on RE-Magnets, 1987
- Bus68** : Buschow K., Vander Goot A., J. Less Com. Metals, 14, 323, 1968
- Bus71** : Buschow K., Vander Goot A., Acta Cryst., B27, 1085, 1971
- Bus73** : Buschow K., Den Broeder F., J. Less Com. Metals, 33, 191, 1973
- Bus90** : Buschow K., Jacobs T., Coene W., IEEE Trans. Mag., 26, 1365, 1990
- Cad94** : Cadogan J., Margarian A., Dunlop J., J. Appl. Phys., 76, 6138, 1994
- Chi89** : Chin T., Chang W., Chang R., Hung M., Lee H., IEEE Trans. Mag., vol. 25, n°5, 3782, 1989
- Coe91** : Coenne W., Hakkens F., Jacobs T., J. of Sol. State Chem., 92, 191, 1991
- Del87** : Delannay F., Derkaoui S., Allibert C., Laforest J., J. Less Common Metals, 136, 75, 1987
- Der87** : Derkaoui S., thèse I.N.P.G. à Grenoble, 1987
- Der89** : Derkaoui S., Allibert C.H., J. Less Com. Metals, 154, 309, 1989
- Der96a** : Derkaoui S., N. Vallignat, Allibert C.H., J. of Alloys & Comp., n°232, 296, 1996
- Der96b** : Derkaoui S., N. Vallignat, Allibert C.H., J. of Alloys & Comp., n°235, 112, 1996
- Der95** : Derkaoui S., thèse de l'Université Ibnou Zohr d'Agadir, 1995
- Dyc81** : Dyck D., Colaitis D., Amelinckx S., Phys. Stat. Sol. (a), vol 68, 385, 1981
- Dur88** : Durst K., Kronmüller H., Ervens W., Phys. Stat. Sol. A, vol. 108, 403, 1988
- Fid82a** : Fidler J., Skalicky P., J.M.M.M., vol. 27, 127, 1982
- Fid82b** : Fidler J., J.M.M.M., vol. 30, 58, 1982
- Fid83a** : Fidler J., Skalicky P., Rothwarf F., I.E.E.E. Trans. Mag., vol. 19, 2041, 1983
- Fid83b** : Fidler J., Phil. Mag. A, vol. 47, L19, 1983



**Fid90** : Fidler J., Bernardi J., Ohashi K., Tawara Y., IEEE Trans. Mag., vol. 26, n°5, 1385, 1990

**Fil88** : Fillit R., Perache, spectra 2000, n°128, vol 16, 1988

**Fuj82** : Fuji H., Satyanarayana M., Wallace W., Sol. Stat. Comm., vol.41, n°6, 445, 1982

**Fuk87** : Fukui Y., Nishio T., Iwana Y., I.E.E.E. Trans. Mag., vol. 23, 2705, 1987

**Had84**: Hadjipanayis G., J. Appl. Phys., vol 55, 2091, 1984

**Hir86** : Hiraga K., Hirabayashi M., Ishigaki N., J. of Microscopy, vol. 142, 201, 1986

**Kat96**: Katter M., Weber J., Assmus W., Schrey P., Rodewald W., IEEE Trans. Mag., 1996

**Klo93**: Klodas J., Fraczkiwicz A., communication privée, 1993

**Liv77** : Livingston J., Martin D., J. Appl. Phys., vol. 48, 1350, 1977

**Lec94** : Lectard E., Allibert C.H., Ballou R., J. Appl. Phys., vol. 75, 6277, 1994

**Lec95** : Lectard E., Maury C., Allibert C.H., communication privée, 1995

**Mau90** : Maury C., Allibert C., communication privée, 1990

**Mau92** : Maury C., thèse de l'institut polytechnique de Grenoble, L.T.P.C.M., 1992

**Mau93** : Maury C., Rabenberg L., Allibert C., Phys. Stat. Sol. A, vol. 140, 57, 1993

**Mel76** : Melton K., Perkins R., J. Appl. Phys., vol. 47, 1976

**Mel77** : Melton K., Nagel H., J. Appl. Phys., vol. 48, 2608, 1977

**Mis78** : Mishra R., Thomas G., J. Appl. Phys., vol. 49, 2067, 1978

**Mor87** : Morita Y., Umeda T., Kimura Y., IEEE Trans. Mag., vol. 23, 2702 , 1987

**Mo87** : Morito K., Watanabe M., Takeshita T., I.E.E.E. Trans. Mag., vol. 23, 2708, 1987

**Nis88** : Nishio T., Fukui Y., Iwama Y., J. Japan Inst. Metals, vol.52, n°5, 502, 1988

**Pan88** : Pan S., Zhao Z., J.M.M.M., vol. 75, 154, 1988

**Per72** : Pearson W., The Crystal Chemistry and Physics of Metals & Alloys, publiee by Wiley Interscience, p 654, 1972

**Per77**: Percy A., J. Less. Com. Metals, 51, 154, 1977

**Ray71** : Ray A., Harmer R.S., Proc. 9th R.Earth Res. Conf., 368, 1971

**Ray87** : Ray A., Soffa W., Blachere J., Zhang B., I.E.E.E. Trans. Mag., vol. 20, 1614, 1987

**Rab82a** : Rabenberg L., Mishra R., Thomas G., J. Appl. Phys., vol.53, 2389, 1982



- Rab82b** : Rabenberg L., Mishra R., Thomas G., Workshop on RE-Co Magnets and their applications, Baden/Vienna, August 31 September 3, 1982
- Sch69** : Schaffer P.T., Acta Cryst., B 25, 477, 1969
- Sch85** : Schneider G., Henig E., Lucas H., Petzow G., J. Less Com. Metals, vol.110, 159, 1985
- Sta84** : Stadelmaier H., Z. Metallk., 75, 227, 1984
- Sta88** : Stadelmaier H., Henig E. T., Schneider G., Z. Metallk., 79, 313, 1988
- Sta92** : Stadelmann P., E.M.S. software, I<sup>2</sup>M-E.P.F.L. CH-1015 Lausanne, Suisse
- Sta94** : Stadelmaier H., Reinsch B., Intermetallic Compounds: vol2, Practice, edited by Westbrook J.H., Fleicher R., at John Wiley & Sons, 1994
- Ten87** : Tendeloo G., Dyck D., Kuypers S., phys. stat. sol. (a), vol 101, 339, 1987
- Vil85** : Villars P., Calvert L., Pearson Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, 1985
- Wei93** : Wei Q., Chang H., Yu C., Z. Metallkde, 84, 3, 165, 1993
- Wil74** : Williams K., Barlett R., Jorgensen P., J. Less Com. Metals, vol.37, 174, 1974
- Zha88** : Zhang B., Blachere J., Soffa W., Ray A., J. Appl. Phys., vol. 64, 5729, 1988



# ANNEXES

**Annexe I:** Modèle de PARTHE-LEMAIRE décrivant la série des phases  $n+1 : 5n-1$

**Annexe II:** Modèle géométrique de la microstructure cellulaire

**Annexe III:** Propriétés géométriques des diagrammes de diffraction électronique de structures maclées polysynthétiquement

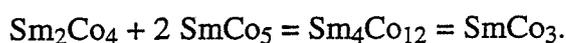
**Annexe IV:** Simulation des clichés de diffraction de phases ayant un lien cristallographique avec la phase  $\text{SmCo}_5\text{H}$



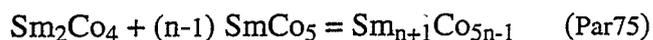
## Annexe I: Modèle de PARTHE - LEMAIRE

décrivant la série des phases  $n+1 : 5n-1$

PARTHE et LEMAIRE ont élaboré un modèle (Par75) qui met en évidence le lien entre les phases  $\text{SmCo}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  et  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ . Ce modèle propose une représentation de la structure cristallographique de ces phases à partir d'empilements successifs des mailles élémentaires  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$  séparées par un nombre croissant de mailles  $\text{SmCo}_5$ . A titre d'exemple, la structure  $\text{SmCo}_3$  s'obtient par l'association d'une maille  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$  avec 2 mailles  $\text{SmCo}_5$ , selon la formule suivante:



De la même façon, l'association d'une maille  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$  avec 3 mailles  $\text{SmCo}_5$  conduit à l'obtention de la phase  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$ , alors que pour 4 mailles  $\text{SmCo}_5$ , la phase  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  est obtenue. La formule générale qui récapitule ce modèle est la suivante:



Pour un nombre  $n$  croissant de mailles  $\text{SmCo}_5$ , les composés  $\text{SmCo}_3$  ( $n=2$ ),  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  ( $n=3$ ) et  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$  ( $n=4$ ) réalisent la série des phases  $n+1 : 5n-1$ .

La maille  $\text{SmCo}_5$  est composée d'une couche mixte contenant un atome de samarium et deux de cobalt, ainsi que d'une couche contenant trois atomes de cobalt. La maille  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$  s'obtient à partir de la maille  $\text{SmCo}_5$  en remplaçant un des deux atomes de cobalt de la couche mixte (site 2c), par un atome de samarium (fig:I.1). L'augmentation de volume liée à cette substitution est accommodée par un déplacement parallèle à  $c$  des atomes de samarium proches voisins, ainsi que par une translation  $T = 1/3 \mathbf{a} + 1/3 \mathbf{b}$  des atomes cobalt de la couche supérieure.

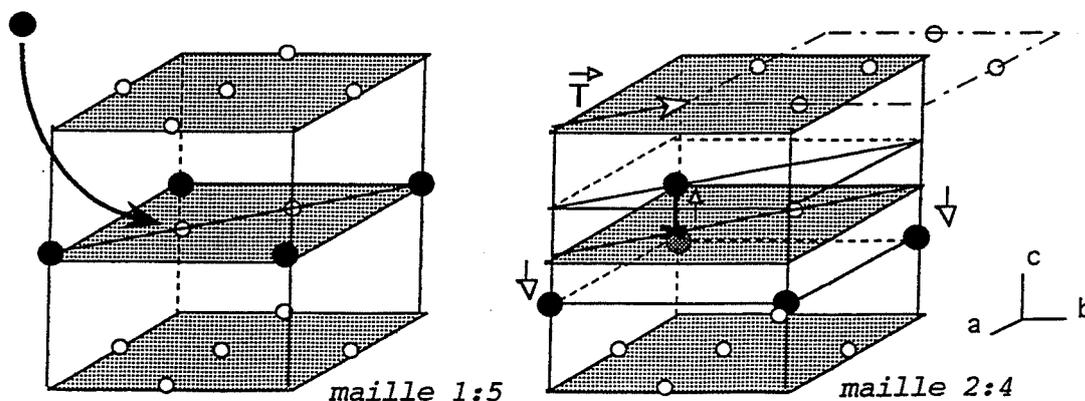


figure I.1: Substitution d'un atome cobalt du plan mixte de la maille élémentaire 1:5H par un atome samarium, conduisant à la formation de la maille 2:4

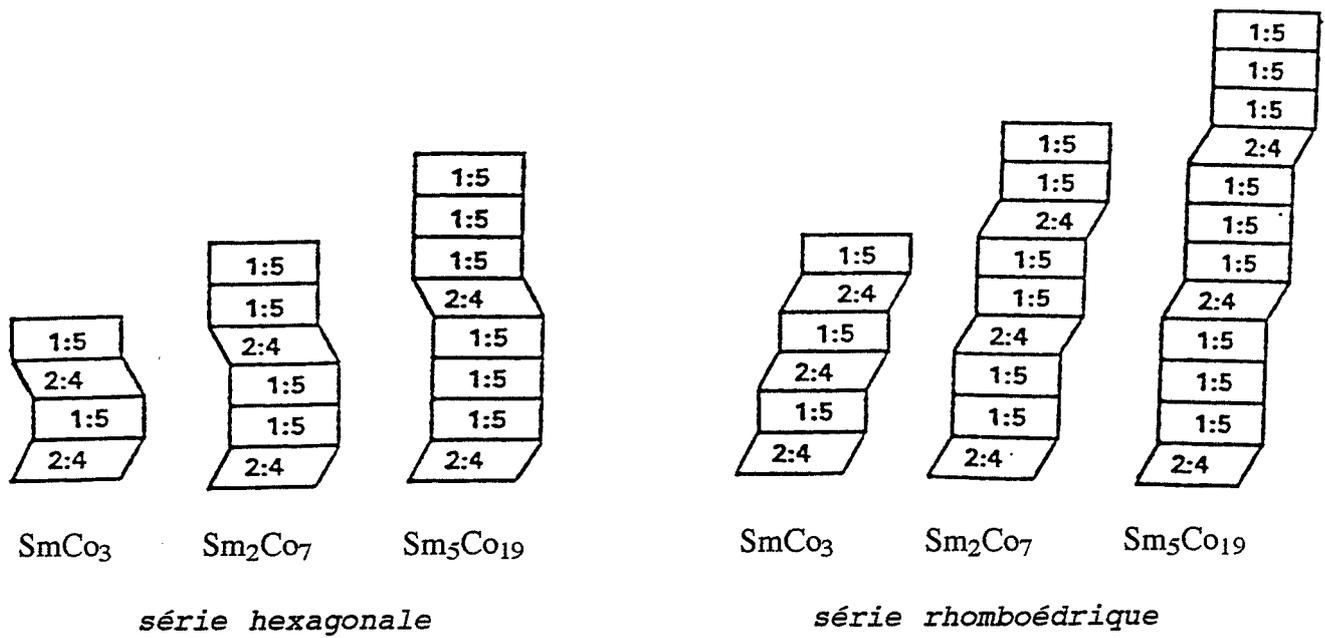


figure I.2: Représentation des empilements successifs des mailles  $Sm_2Co_4$  et  $SmCo_5$  en fonction de la composition chimique et de la symétrie des phases  $n+1 : 5n-1$ .

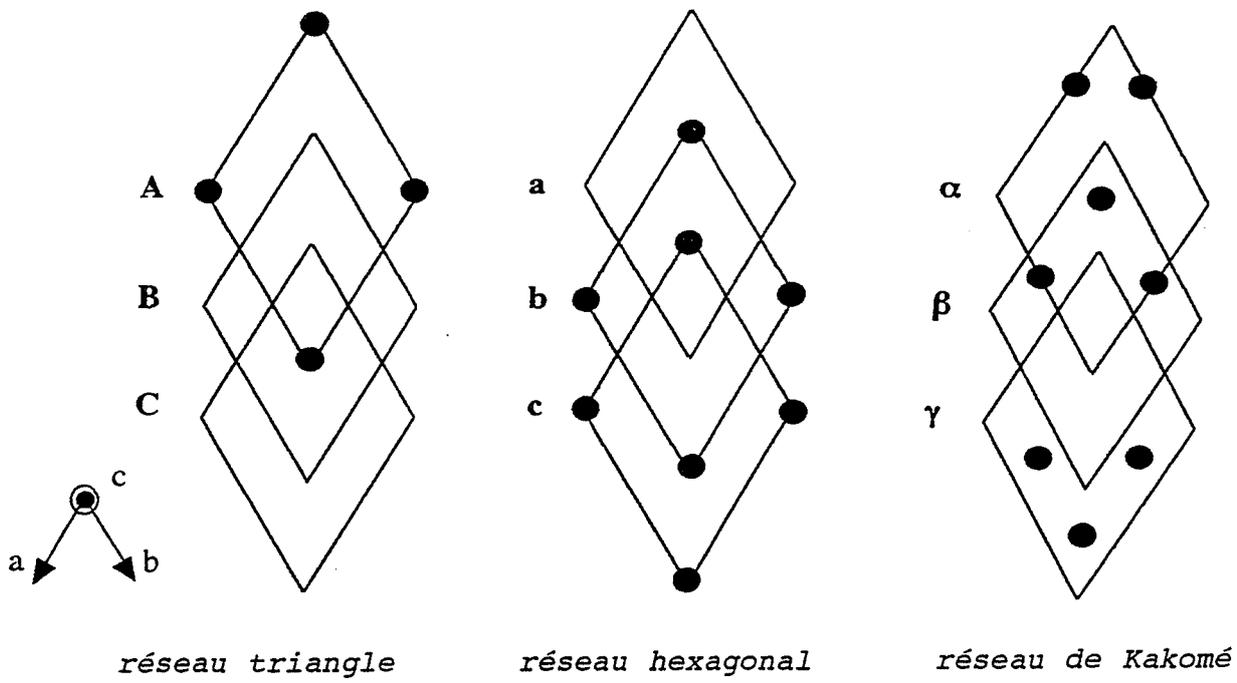


figure I.3: Schéma dans le plan de base (0001) des réseaux triangle, hexagonal et de Kakomé.

Cette substitution d'un atome de cobalt de la maille  $\text{SmCo}_5$  par un atome de samarium n'entraîne pas de modification des paramètres de maille. On a donc  $a_{2:4} = a_{1:5}$  et  $c_{2:4} = c_{1:5}$ . De manière évidente, les phases  $n+1 : 5n-1$  obtenues à partir des mailles  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$  et  $\text{SmCo}_5$ , possèdent des paramètres de maille liés à ceux de la phase  $\text{SmCo}_5$ . Ainsi, le paramètre  $a_{n+1:5n-1}$  est égal au paramètre  $a_{1:5}$ , alors que le paramètre  $c_{n+1:5n-1}$  dépend de la séquence d'empilement des mailles  $\text{SmCo}_5$  et  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$ . Cette séquence d'empilement diffère selon la composition chimique ( $n = 2$  ou  $3$  ou  $4$ ) et selon la symétrie de la phase  $n+1 : 5n-1$  considérée (fig:I.2). En effet, de part la symétrie de la maille  $\text{Sm}_2\text{Co}_4$ , deux types d'empilements sont possibles, ce qui conduit pour chaque composition à des structures soit de symétrie hexagonale  $P6_3/mmc$ , soit de symétrie rhomboédrique  $R\bar{3}m$  (fig:I.2).

Les relations liant les paramètres de maille des phases  $n+1 : 5n-1$  aux paramètres de la phase  $\text{SmCo}_5$  sont finalement:

$$a_{n+1:5n-1} = a_{1:5} \qquad c_{n+1:5n-1} \text{ H} = 2nc_{1:5} \quad (\text{structure hexagonale})$$

$$c_{n+1:5n-1} \text{ R} = 3nc_{1:5} \quad (\text{structure rhomboédrique})$$

Les mesures des paramètres de maille de ces phases réalisées avec la technique de diffraction R.X, sont reportées dans le tableau I.1. Leur accord avec les valeurs prédites par le modèle de PARTHE-LEMAIRE, valide ce dernier .

Composés	groupe d'espace	paramètres de maille (nm)	références	paramètres théoriques
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ R	$R\bar{3}m$	$a = 0.5035 \quad c = 4.84$	Der87	$a = 0.49 \quad c = 4.8$
$\text{Sm}_2\text{Co}_7$ R	$R\bar{3}m$	$a = 0.5041 \quad c = 3.631$	Bus68	$a = 0.49 \quad c = 3.6$
$\text{Sm}_2\text{Co}_7$ H	$P6_3/mmc$	$a = 0.5041 \quad c = 2.4327$	Bus71	$a = 0.49 \quad c = 2.4$
$\text{SmCo}_3$ R	$R\bar{3}m$	$a = 0.505 \quad c = 2.459$	Bus68	$a = 0.49 \quad c = 2.4$

**Tableau I.1:** Données cristallographiques des phases  $n+1:5n-1$  du binaire Sm-Co

Les représentations volumiques des structures hexagonales et rhomboédriques  $\text{SmCo}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  et  $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ , sont réalisées dans les pages suivantes. Soulignons, qu'une notation utilisant le formalisme des réseaux triangle, hexagonal et de Kakomé (fig:I.3) permet de reproduire un équivalent littéral de ces représentations volumiques. Les positions atomiques sont alors décrites simplement. Par exemple, le composé 1:3H s'écrit selon ce formalisme:  $\gamma(\mathbf{CAB})\beta[\mathbf{Bb}]\beta(\mathbf{BAC})\gamma[\mathbf{Cc}]$ . Les lettres en caractère traditionnel indiquent que les sites sont occupés par des atomes de cobalt. Les lettres en caractère gras indiquent que les sites sont occupés par des atomes de samarium. Les crochets précisent que ces atomes sont dans le plan et les parenthèses que ces atomes sont translétés selon l'axe  $c$ .

## PHASE 1:3 Hexagonale

SmCo<sub>3</sub> H:

P6<sub>3</sub>/mmc n°194

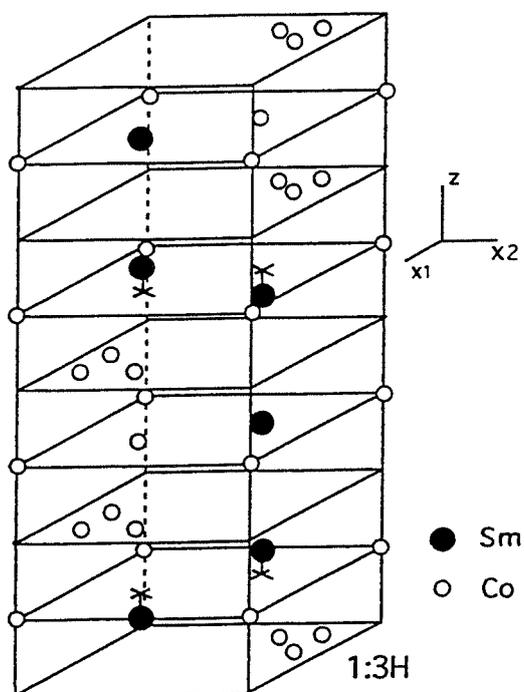
isomorphe à CeNi<sub>3</sub> (hP24)

n = 2

$\gamma$ (CAB) $\beta$ [Bb] $\beta$ (BAC) $\gamma$ [Cc]

1:3H	sites	a = 0.49 nm    c = 1.6 nm	
Sm	2 d	(2/3, 1/3, 1/4)	(1/3, 2/3, 3/4)
Sm	4 f	(2/3, 1/3, 1/32)	(1/3, 2/3, 31/32)
		(2/3, 1/3, 15/32)	(1/3, 2/3, 17/32)
Co	2 a	(0, 0, 0)	(0, 0, 1/2)
Co	2 b	(0, 0, 1/4)	(0, 0, 3/4)
Co	2 c	(1/3, 2/3, 1/4)	(2/3, 1/3, 3/4)
Co	12 k	(1/6, 1/3, 1/8)	(2/3, 5/6, 1/8)
		(1/6, 5/6, 1/8)	(1/6, 1/3, 3/8)
		(2/3, 5/6, 3/8)	(1/6, 5/6, 3/8)
		(5/6, 2/3, 5/8)	(1/3, 1/6, 5/8)
		(5/6, 1/6, 5/8)	(5/6, 2/3, 7/8)
		(1/3, 1/6, 7/8)	(5/6, 1/6, 7/8)

positions atomiques



maille élémentaire SmCo<sub>3</sub> H

## PHASE 1:3 Rhomboédrique

SmCo<sub>3</sub> R:

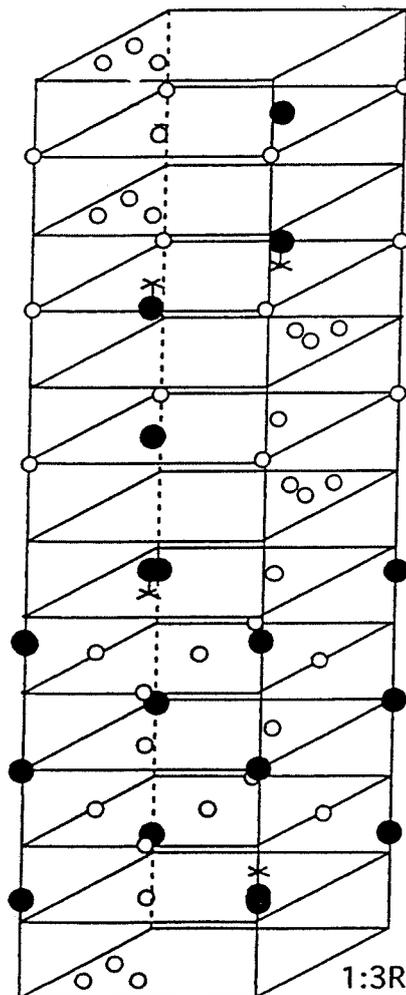
R $\bar{3}$ m n°166 isomorphe à NbBe<sub>3</sub> (hR12)

n = 2

$\gamma(\text{CAB})\beta[\text{Bb}]\beta(\text{BAC})\alpha[\text{Aa}]\alpha(\text{ABC})\gamma[\text{Cc}]$

1:3R	sites	a = 0.49 nm c = 2.4 nm
Sm	3 a	(0,0,0)
Sm	6 c	(0,0,7/48) (0,0,41/48)
Co	3 b	(0,0,1/2)
Co	6 c	(0,0,1/3) (0,0,2/3)
Co	18 h	(1/6,5/6,1/4) (1/6,1/3,1/4) (2/3,5/6,1/4) (5/6,1/6,3/4) (5/6,2/3,3/4) (1/3,1/6,3/4)

*positions atomiques*



*maille élémentaire SmCo<sub>3</sub> R*

## PHASE 2:7 Hexagonale

Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> H:

P6<sub>3</sub>/mmc n°194

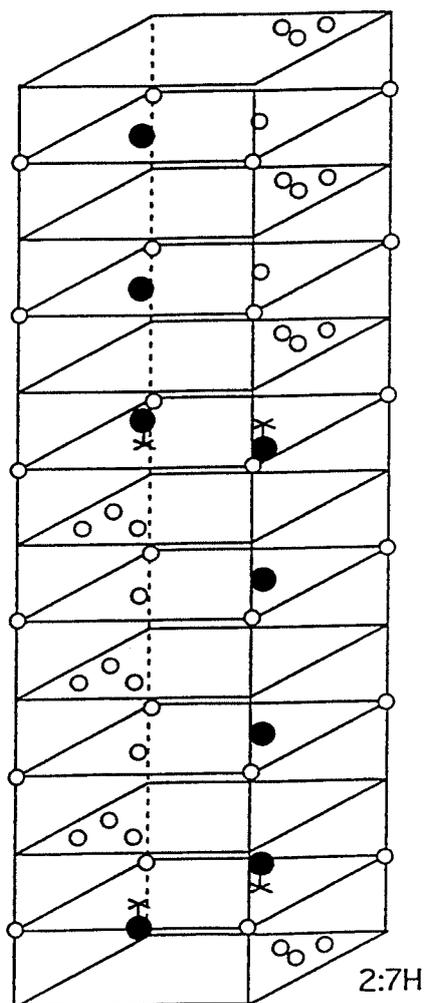
isomorphe à Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> (hP36)

n = 3

γ(CAB)β[Bb]β[Bb]β(BAC)γ[Cc]γ[Cc]

2:7H	sites	a = 0.49 nm    c = 2.4 nm
Sm	4 f	(1/3, 2/3, 1/6) (2/3, 1/3, 5/6) (1/3, 2/3, 1/3) (2/3, 1/3, 2/3)
Sm	4 f	(1/3, 2/3, 1/48) (2/3, 1/3, 47/48) (1/3, 2/3, 23/48) (2/3, 1/3, 25/48)
Co	2 a	(0,0,0) (0,0,1/2)
Co	4 e	(0,0,1/3) (0,0,2/3) (0,0,1/6) (0,0,5/6)
Co	4 f	(2/3, 1/3, 1/3) (1/3, 2/3, 2/3) (2/3, 1/3, 1/6) (1/3, 2/3, 5/6)
Co	6 h	(5/6, 2/3, 1/4) (1/3, 1/6, 1/4) (5/6, 1/6, 1/4) (1/6, 1/3, 3/4) (2/3, 5/6, 3/4) (1/6, 5/6, 3/4)
Co	12 k	(5/6, 2/3, 1/12) (1/3, 1/6, 1/12) (5/6, 1/6, 1/12) (5/6, 2/3, 5/12) (1/3, 1/6, 5/12) (5/6, 1/6, 5/12) (1/6, 1/3, 7/12) (2/3, 5/6, 7/12) (1/6, 5/6, 7/12) (1/6, 1/3, 11/12) (2/3, 5/6, 11/12) (1/6, 5/6, 11/12)

*positions atomiques*



*maille élémentaire Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> H*

## PHASE 2:7 Rhomboédrique

Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> R:

R $\bar{3}$ m      n°166      isomorphe à Er<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> (hR18)

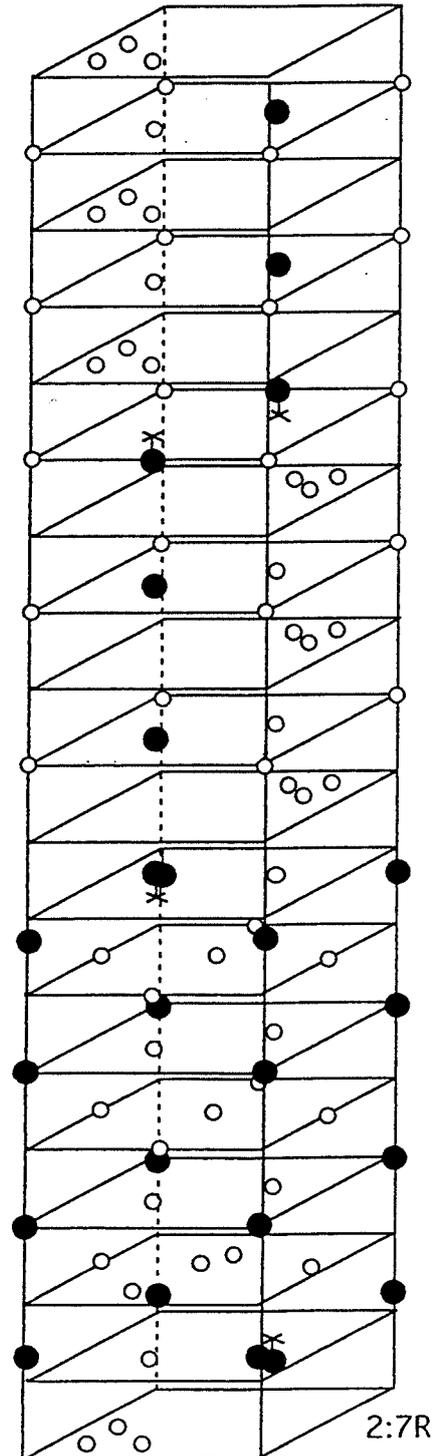
n = 3

$\gamma$ (CAB) $\beta$ [Bb] $\beta$ [Bb] $\beta$ (BCA) $\alpha$ [Aa] $\alpha$ [Aa] $\alpha$ (ABC) $\gamma$ [Cc] $\gamma$ [Cc]

2:7R	sites	a = 0.49 nm    c = 3.6 nm
Sm	6 c	(0,0,1/18) (0,0,17/18)
Sm	6 c	(0,0,35/72) (0,0,61/72)
Co	3 b	(0,0,1/2)
Co	6 c	(0,0,5/18) (0,0,13/18)
Co	6c	(0,0,7/18) (0,0,11/18)
Co	9 c	(1/2,0,0) (0,1/2,0) (1/2,1/2,0)
Co	18 h	(1/6,1/3,2/9) (2/3,5/6,2/9) (1/6,5/6,2/9) (5/6,2/3,7/9) (1/3,1/6,7/9) (5/6,1/6,7/9)

*positions atomiques*

*maille élémentaire Sm<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> R*



## PHASE 5:19 Hexagonale

Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> H:

P6<sub>3</sub>/mmc n°194

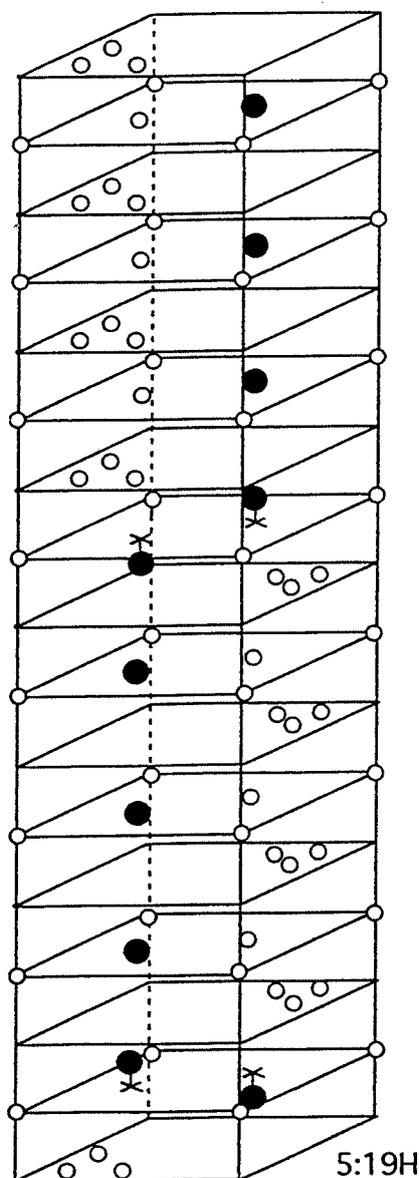
n = 4

γ(CAB)β[Bb]β[Bb]β[Bb]β(BAC)γ[Cc]γ[Cc]γ[Cc]

5:19H	sites	a = 0.49 nm c = 3.2 nm
Sm	2 c	(1/3,2/3,1/4) (2/3,1/3,3/4)
Sm	4 f	(1/3,2/3,1/8) (2/3,1/3,7/8) (1/3,2/3,3/8) (2/3,1/3,5/8)
Sm	4 f	(1/3,2/3,1/64) (2/3,1/3,63/64) (1/3,2/3,31/64) (2/3,1/3,33/64)
Co	2 a	(0,0,0) (0,0,1/2)
Co	2 b	(0,0,1/4) (0,0,3/4)
Co	2 d	(2/3,1/3,1/4) (1/3,2/3,3/4)
Co	4 e	(0,0,1/8) (0,0,3/8) (0,0,5/8) (0,0,7/8)
Co	4 f	(2/3,1/3,1/8) (1/3,2/3,7/8) (2/3,1/3,3/8) (1/3,2/3,5/8)
Co	12 k	(5/6,2/3,3/16) (1/3,1/6,3/16) (5/6,1/6,3/16) (5/6,2/3,5/16) (1/3,1/6,5/16) (5/6,1/6,5/16) (1/6,1/3,11/16) (2/3,5/6,11/16) (1/6,5/6,11/16) (1/6,1/3,13/16) (2/3,5/6,13/16) (1/6,5/6,13/16)
Co	12 k	(5/6,2/3,1/16) (1/3,1/6,1/16) (5/6,1/6,1/16) (5/6,2/3,7/16) (1/3,1/6,7/16) (5/6,1/6,7/16) (1/6,1/3,9/16) (2/3,5/6,9/16) (1/6,5/6,9/16) (1/6,1/3,15/16) (2/3,5/6,15/16) (1/6,5/6,15/16)

*positions atomiques*

*maille élémentaire Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> H*



## PHASE 5:19 Rhomboédrique

Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> R:

R $\bar{3}$ m

n°166

n = 4

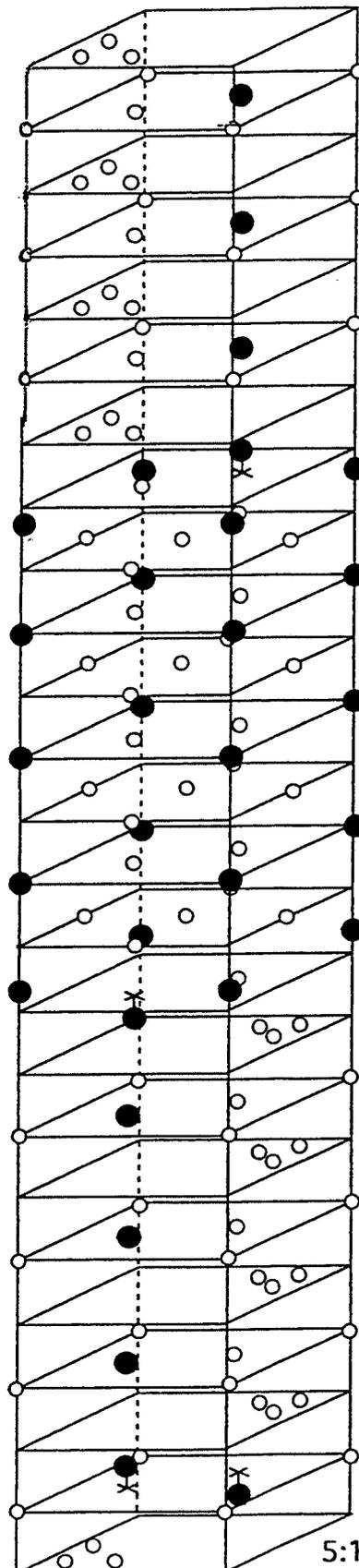
$\gamma$ (CAB) $\beta$ [Bb] $\beta$ [Bb] $\beta$ [Bb] $\beta$ (BCA) $\alpha$ [Aa] $\alpha$ [Aa]

$\alpha$ [Aa] $\alpha$ (ABC) $\gamma$ [Cc] $\gamma$ [Cc] $\gamma$ [Cc]

5:19R	sites	a = 0.49 nm c = 4.8 nm
Sm	3 a	(0,0,0)
Sm	6 c	(0,0,1/12) (0,0,11/12)
Sm	6 c	(0,0,15/96) (0,0,81/96)
Co	3 b	(0,0,1/2)
Co	6 c	(0,0,1/4) (0,0,3/4)
Co	6 c	(0,0,1/3) (0,0,2/3)
Co	6 c	(0,0,5/12) (0,0,7/12)
Co	18 h	(1/6,1/3,1/24) (2/3,5/6,1/24) (1/6,5/6,1/24) (5/6,2/3,23/24) (1/3,1/6,23/24) (5/6,1/6,23/24)
Co	18 h	(1/6,1/3,1/8) (2/3,5/6,1/8) (1/6,5/6,1/8) (5/6,2/3,7/8) (1/3,1/6,7/8) (5/6,1/6,7/8)

*positions atomiques*

*maille élémentaire Sm<sub>5</sub>Co<sub>19</sub> R*



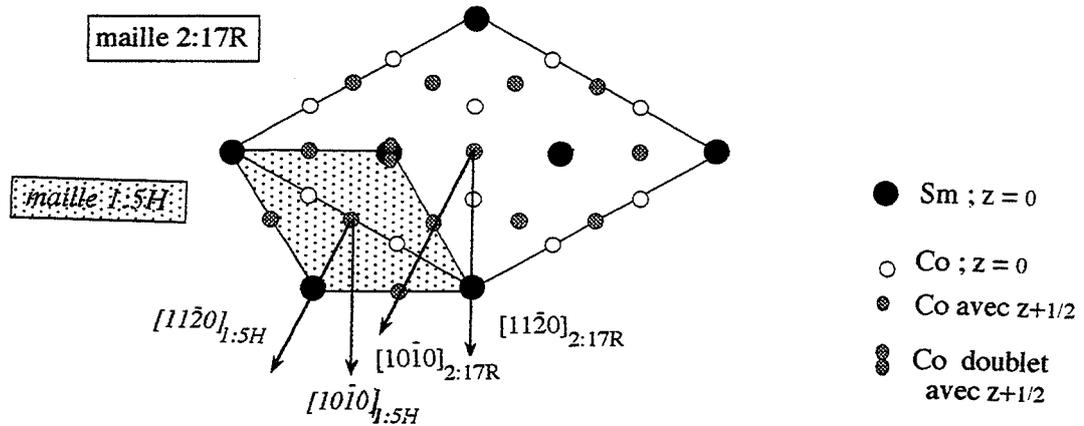
5:19R



## Annexe II: Modèle géométrique de la microstructure cellulaire

La microstructure cellulaire est composée de cellules dont la matrice est de structure cristallographique 2:17R et les parois de structure 1:5H. Tous les auteurs s'accordent pour dire que le phénomène physique à l'origine de l'orientation spécifique des parois cellulaires, est la minimisation des contraintes élastiques à l'interface des réseaux 1:5H et 2:17R. Les plans cristallographiques selon lesquels sont orientées les parois 1:5H sont alors des plans d'habitat. La phase 1:5H est ainsi localisée selon des directions cristallographiques précises. Cette géométrie régulière des cellules permet sa modélisation.

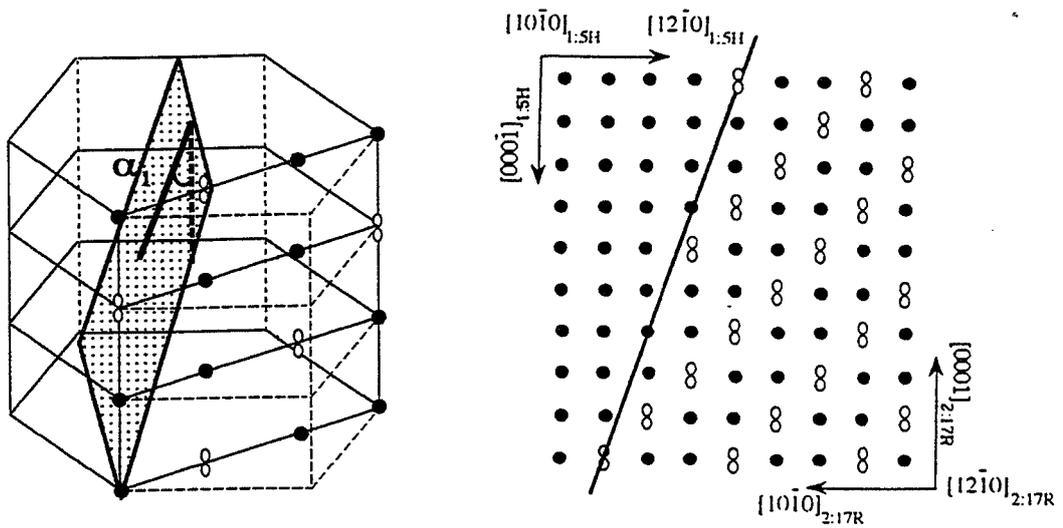
Pour cela, il faut commencer par déterminer l'orientation des plans cristallographiques selon lesquels est localisée la phase 1:5H. L'indexation des diagrammes de diffraction de la microstructure cellulaire (fig:II.1), en établissant les relations cristallographiques qui lient les phases 2:17R et 1:5H, donne une partie de l'information.



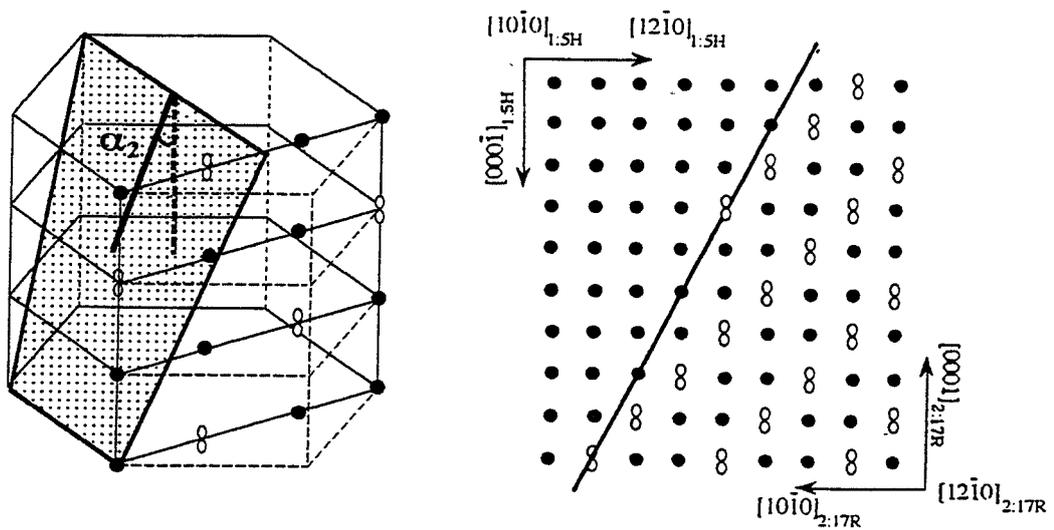
$$[11\bar{2}0]_{1:5H} = [10\bar{1}0]_{2:17R} \quad [10\bar{1}0]_{1:5H} = [11\bar{2}0]_{2:17R} \quad [0001]_{1:5H} = [0001]_{2:17R}$$

figure II.1: Représentation des liens cristallographiques entre les phases 1:5H et 2:17R déterminées à partir de l'indexation des diagrammes de diffraction de la microstructure cellulaire

En effet, d'après les relations cristallographiques présentées à la figure II.1, les plans selon lesquels est orientée la phase 1:5H, ne peuvent plus qu'être soit les plans  $\{10\bar{1}1\}_{2:17R}$ , soit les plans  $\{11\bar{2}1\}_{2:17R}$  (fig:II.2).



a)  $\alpha_1 = \text{Arctan} \left( \frac{a_{2:17R}}{2 c_{2:17R}} \right) = 18,96^\circ$



b)  $\alpha_2 = \text{Arctan} \left( \frac{\sqrt{3} a_{2:17R}}{2 c_{2:17R}} \right) = 30,73^\circ$

figure II.2: Représentations en trois dimensions et selon le plan de coupe  $(11\bar{2}0)_{2:17R}$  des plans:

a)  $\{11\bar{2}1\}_{2:17R}$     b)  $\{10\bar{1}1\}_{2:17R}$

Les observations microstructurales des cellules qui montrent que les parois 1:5H forment un angle  $\alpha$  de  $30^\circ$  avec l'axe  $c$  permettent de poursuivre le raisonnement, car le calcul de cet angle  $\alpha$ , dans le cas des plans  $\{10\bar{1}1\}_{2:17R}$ , donne une valeur de  $30,73^\circ$  contre une valeur de  $18,96^\circ$ , dans le cas des plans  $\{11\bar{2}1\}_{2:17R}$ . Ainsi, seule l'orientation des parois cellulaires selon les plans  $\{10\bar{1}1\}_{2:17R}$  est alors valable.

A partir de ce résultat, nous réalisons le modèle géométrique de la structure cellulaire présenté à la figure II.3. Du fait de la cristallographie des phases concernées, nous raisonnons dans une structure dont la base est hexagonale. Les observations microstructurales indiquent que la structure cellulaire est isotrope autour de l'axe cristallographique  $c$ , ainsi l'ensemble des plans  $\{10\bar{1}1\}$  est occupé par la phase 1:5H. Dans cette structure à base hexagonale, il y a douze plans  $\{10\bar{1}1\}$ : six se trouvent dans la partie supérieure et s'obtiennent par des rotations de  $30^\circ$  autour de l'axe  $c$  et six se trouvent dans la partie inférieure et s'obtiennent par un effet miroir par rapport au plan de base. Pour des raisons pratiques, un seul plan  $\{10\bar{1}1\}$  est "grisé" dans la figure II.3. Les intersections des douze plans  $\{10\bar{1}1\}$  entre eux sont surlignées en gras. Le volume délimité par ces plans est en accord avec les observations microstructurales. En effet, son intersection avec un plan orienté parallèlement à l'axe  $c$  conduit bien à la forme losangique d'une cellule.

Le modèle géométrique de la structure cellulaire doit aussi respecter une condition supplémentaire qui est le remplissage complet de l'espace. Pour cela, il faut nécessairement envisager une seconde structure, à base triangulaire cette fois (fig:II.4). Le motif élémentaire du modèle géométrique est alors composée d'une structure à base hexagonale, déjà définie, et de deux structures à base triangulaire. La géométrie de la structure à base triangulaire est imposée par la continuité des plans  $\{10\bar{1}1\}$  avec la structure à base hexagonale. Sa représentation en trois dimensions est délicate (fig:II.5). Cette structure est composée de six plans  $\{10\bar{1}1\}$  (trois dans la partie supérieure et trois dans la partie inférieure) et les volumes définis par ces plans, ainsi qu'avec les plans appartenant au motif à base hexagonale, sont compatibles avec l'observation des cellules, lorsqu'on les coupe par des plans orientés parallèlement à l'axe  $c$ .

A partir de ce modèle géométrique de la structure cellulaire, nous pouvons calculer les fractions volumiques des phases 1:5H et 2:17R. Le calcul du volume de la phase 1:5H est complexe, en particulier à cause des intersections des plans  $\{10\bar{1}1\}$  entre eux, qui conduisent à des volumes que l'on doit comptabiliser qu'une fois. Il est alors plus avantageux d'estimer les fractions volumiques 1:5H et 2:17R, à partir des surfaces de ces deux phases dans le plan de base (0001) (fig:I.6). On obtient alors la formule suivante:

$$X_{2:17R} = \frac{3 \left[ L_2 - \frac{e}{2} \right] \left[ \frac{4}{3} L_2 - e \right]}{4 L_2^2}$$

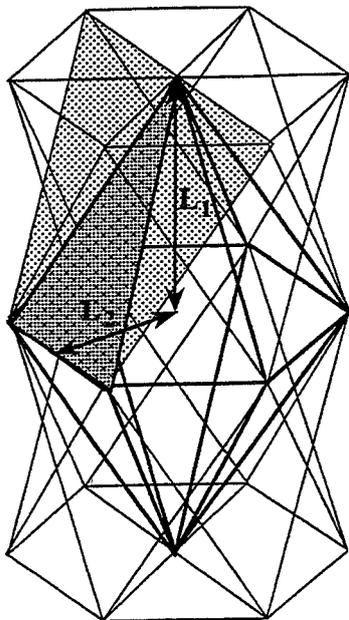


figure II.3: Représentation volumique de la structure à base hexagonale

figure II.4: Coupe du modèle selon le plan de base (0001)

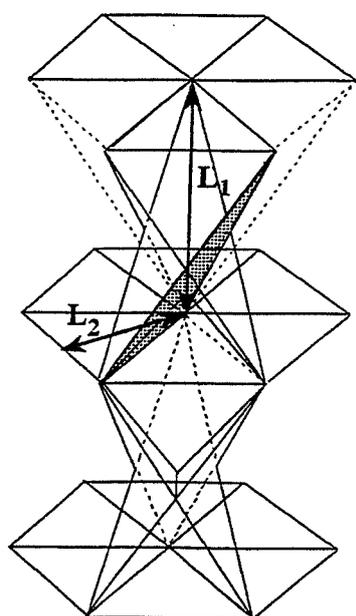
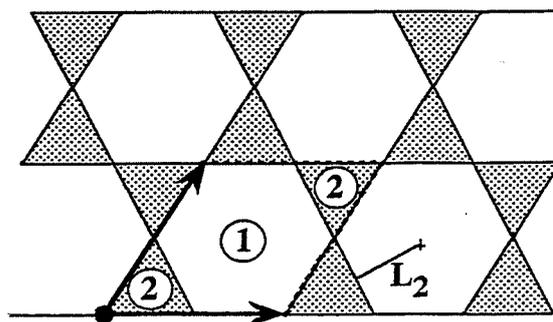
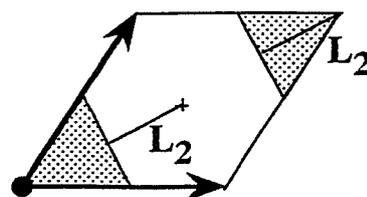


figure II.5: Représentation volumique de la structure à base triangulaire

figure II.6: Dimensions dans le plan (0001) des structures à base hexagonale et triangulaire



**Annexe III: Propriétés géométriques des diagrammes de diffraction électronique  
de structures maclées polysynthétiquement**

Une structure maclée polysynthétiquement peut être considérée comme une structure composée de deux structures non maclées, notées respectivement A et B dans la figure III.1.

Soient  $a_1, a_2, a_3$ , les vecteurs de base du réseau de la structure A.  $a_1$  et  $a_2$  sont choisis de manière à appartenir au plan de macle. Soient  $b_1, b_2, b_3$ , les vecteurs de base du réseau réciproque correspondants à  $a_1, a_2, a_3$ . Les vecteurs  $a_i$  et  $b_j$  satisfont alors les relations  $a_i \bullet b_j = \delta_{ij}$ .

Soient  $A_1, A_2, A_3$ , les vecteurs de base de la structure maclée, choisis de manière à ce que  $A_1 = a_1, A_2 = a_2$  et que  $A_3$  soit le vecteur de translation connectant deux sites atomiques équivalents dans les deux structures successives (fig:III.1). Il en résulte que  $A_3 = N_A a_{3A} - N_B a_{3B}$  (équ.1). Soient  $B_1, B_2, B_3$ , les vecteurs correspondants à  $A_1, A_2, A_3$  dans le réseau réciproque. Les vecteurs  $A_i$  et  $B_j$  satisfont alors les relations  $A_i \bullet B_j = \delta_{ij}$ .

Dans le réseau réciproque, les vecteurs de base de la structure maclée peuvent s'écrire:

$$\begin{aligned} B_1 &= b_{1A} - \frac{N_B}{N_A + N_B} (b_{1A} \bullet a_{3B}) b_{3A} & (\text{Ten87}) \\ B_2 &= b_{2A} - \frac{N_B}{N_A + N_B} (b_{2A} \bullet a_{3B}) b_{3A} \\ B_3 &= b_{3A} + \frac{N_B}{N_A + N_B} (b_{3A} \bullet a_{3B}) b_{3A} + \frac{1 - N_A}{N_A + N_B} b_{3A} \end{aligned}$$

Ainsi, les réflexions  $H_{hkl}$  de la structure maclée s'écrivent:

$$\begin{aligned} H_{hkl} &= h B_1 + k B_2 + l B_3 = (h b_{1A} + k b_{2A} + l b_{3A}) + \\ &\quad \frac{N_B}{N_A + N_B} [(h b_{1A} + k b_{2A} + l b_{3A}) \bullet a_{3B}] b_{3A} + \frac{l(1 - N_A)}{N_A + N_B} b_{3A} \end{aligned} \quad (\text{équ.2})$$

Nous définissons le vecteur normé  $e_n$  du réseau réciproque par la relation suivante:

$$\frac{e_n}{d} = \frac{b_{3A}}{N_A + N_B} \quad (\text{équ.3})$$

L'équation 1 s'écrit alors:

$$H_{hkl} = h_A + [N_B (h_A \bullet a_{3B}) + l(1 - N_A)] \frac{e_n}{d} \quad (\text{équ.4})$$

avec  $h_A = h b_{1A} + k b_{2A} + l b_{3A}$ , réflexion de la structure non maclée A

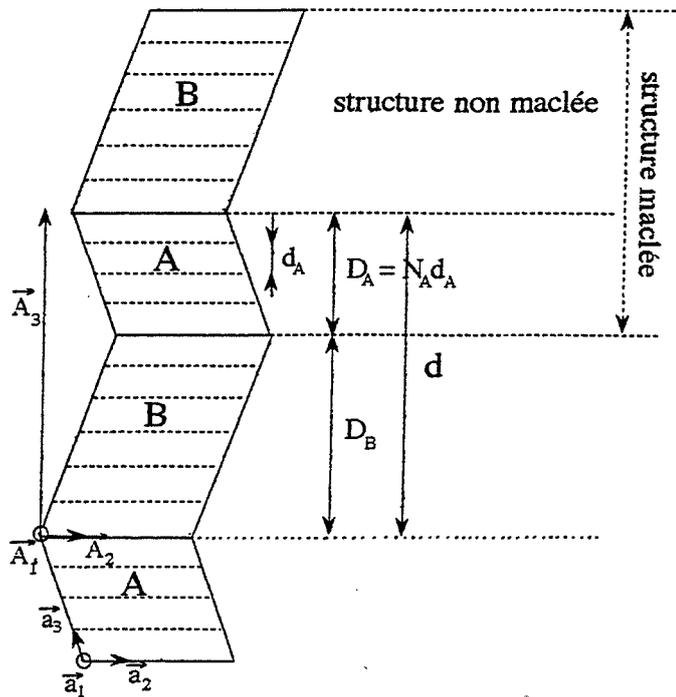
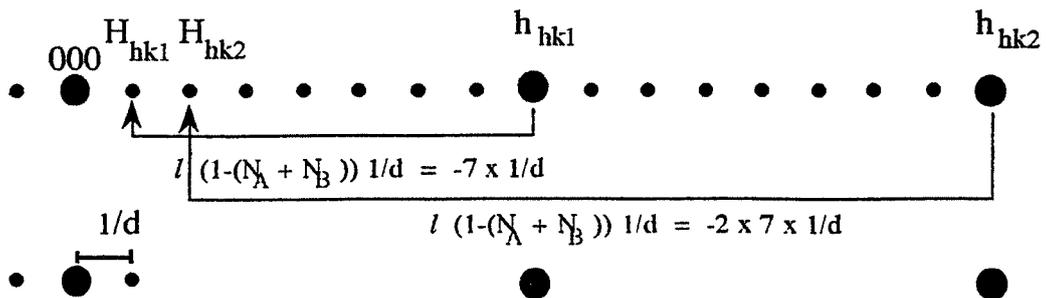


figure III.1: Représentation d'une structure maclée polysynthétiquement.



$$N_A = 4 \quad N_B = 4$$

H diffraction de la structure maclée  
 h diffraction de la structure non maclée

figure III.2: Propriétés géométriques d'un diagramme de diffraction d'une structure maclée polysynthétiquement.

De façon similaire, les réflexions de la structure maclée sont liées aux réflexions de la structure non maclée B, par la relation suivante:

$$H_{hkl} = h_B + [N_A(h_B \cdot a_{3A}) + l(1 - N_B)] \frac{e_n}{d}$$

Du fait des propriétés géométriques des vecteurs de base du réseau direct et du réseau réciproque, nous pouvons écrire les relations suivantes:

$$\begin{aligned} N_B (h_A \cdot a_{3B}) &= h_A \cdot N_B a_{3B} \\ \text{avec (équ.1)} \quad &= h_A \cdot (N_A a_{3A} - A_3) \\ &= N_A (h_A \cdot a_{3A}) - h_A \cdot A_3 \\ &= N_A (h b_{1A} + k b_{2A} + l b_{3A}) \cdot a_{3A} - h_A \cdot A_3 \\ &= N_A l - h_A \cdot A_3 \quad (\text{équ.5}) \end{aligned}$$

A partir de (équ.4) et (équ.5), nous déduisons que:

$$\begin{aligned} H_{hkl} &= h_A + [N_B (h_A \cdot a_{3B}) + l(1 - N_A)] \frac{e_n}{d} \\ &= h_A + [N_A l - h_A \cdot A_3 + l(1 - N_A)] \frac{e_n}{d} \\ &= h_A + [l - h_A \cdot A_3] \frac{e_n}{d} \quad (\text{équ.6}) \end{aligned}$$

$$\text{de même } H_{hkl} = h_B + [l - h_B \cdot A_3] \frac{e_n}{d}$$

Nous avons donc:

$$H_{hkl} = h_{hkl} + [l - h_{hkl} \cdot A_3] \frac{e_n}{d} \quad (\text{équ.7})$$

A partir de l'équation 1, nous pouvons écrire l'équation 7 sous une autre forme:

$$\begin{aligned} H_{hkl} &= h_{hkl} + [l - (h b_{1A} + k b_{2A} + l b_{3A}) \cdot (N_A a_{3A} - N_B a_{3B})] \frac{e_n}{d} \\ H_{hkl} &= h_{hkl} + [l - l(N_A + N_B)] \frac{e_n}{d} \\ &= h_{hkl} + l[1 - (N_A + N_B)] \frac{e_n}{d} \quad (\text{équ.8}) \end{aligned}$$



Cette égalité permet de démontrer une première propriété de la diffraction des structures maclées polysynthétiquement; les réflexions H de la structure maclée se déduisent des réflexions h des structures non maclées, par le déplacement  $l [1 - (N_A + N_B)] \frac{e_n}{d}$ .

A partir de (équ.8), nous écrivons la réflexion  $H_{hkl+m}$  :

$$\begin{aligned} H_{hkl+m} &= h_{hkl+m} + (l+m) [1 - (N_A + N_B)] \frac{e_n}{d} \\ &= H_{hkl} + m b_3 + m [1 - (N_A + N_B)] \frac{e_n}{d} \\ &= H_{hkl} + m \frac{e_n}{d} (N_A + N_B) + m [1 - (N_A + N_B)] \frac{e_n}{d} \end{aligned}$$

avec (équ.3), nous obtenons alors:

$$H_{hkl+m} = H_{hkl} + m \frac{e_n}{d} \quad (\text{équ.9})$$

Cette dernière relation est très importante car elle montre que dans le réseau réciproque, les réflexions H de la structure maclée polysynthétiquement sont alignées selon une direction parallèle à e. De plus, si l'on considère deux réflexions consécutives, c'est à dire pour lesquelles  $m = 1$ , les deux réflexions sont alors espacées d'une distance constante  $1/d$ , d étant la distance entre deux macles identiques de la structure maclée (fig: III.2).



**Annexe IV: Simulation des clichés de diffraction de phases ayant un lien cristallographique avec la phase  $\text{SmCo}_5\text{H}$**

Les composés suivants possèdent une maille élémentaire liée à la maille 1:5H. Leurs paramètres de maille sont donc liés aux paramètres de maille de 1:5H et leurs clichés de diffraction sont proches de ceux de la phase 1:5H.

**Phase  $\text{SmCo}_2\text{C}$ :**

$\text{Fd}3\text{m}$  n°227

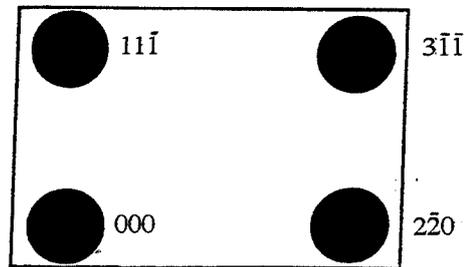
$a = 0.693$

référence: Pearson 72

composé isomorphe à  $\text{MgCu}_2$

Sm	8a	(0,0,0)
Co	16d	(5/8,5/8,5/8)

axe de zone  $[112]$



**Phase  $\text{SmCo}_2\text{H}$ :**

$\text{P}63/\text{mmc}$  n°194

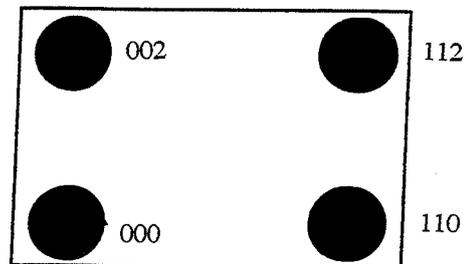
$a = 0.49$   $c = 0.8$

référence: Pearson 72

composé isomorphe à  $\text{MgZn}_2$

Sm	4f	(1/3,2/3,1/16)
Co	2a	(0,0,0)
Co	6h	(1/3,1/6,1/4)

axe de zone  $[010]$



**Phase  $\text{SmCo}_{12}\text{I}$ :**

$\text{I}4/\text{mmm}$  n°139

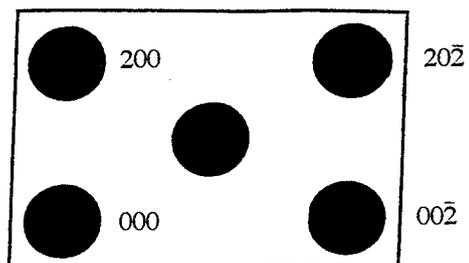
$a = 0.8$   $c = 0.49$

référence: Coene 91

composé isomorphe à  $\text{ThMn}_{12}$

Sm	2a	(0,0,0)
Co	8i	(17/48,0,0)
Co	8j	(7/24,0,0)
Co	8f	(1/4,1/4,1/4)

axe de zone  $[010]$



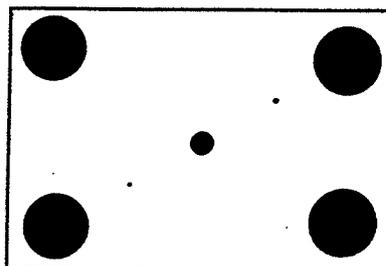
**Phase Sm<sub>3</sub>Co<sub>29</sub> M:**

Pc21 n°14

a = 0.84 b = 1.058 c = 0.938 β = 96.9°

référence: Cadogan 94

Sm	2a	(0,0,0)			
Sm	4e	(0,3/5,5/27)			
Co	2d	(1/2,1/2,0)			
Co	4e	(1/2,8/7,3/14)			
Co	4e	(1/2,9/35,1/70)			
			axe de zone [010]		
Co	4e	(4/5,4/5,1/10)	Co	4e	(3/4,4/5,7/20)
Co	4e	(3/14,4/5,1/10)	Co	4e	(1/2,5/7,7/17)
Co	4e	(7/11,5/8,5/27)	Co	4e	(4/11,5/8,5/27)
Co	4e	(8/7,0,1/2)	Co	4e	(3/4,3/5,4/9)
Co	4e	(0,8/9,2/7)	Co	4e	(3/4,0,1/4)
Co	4e	(1/4,4/5,7/20)	Co	4e	(3/4,7/17,9/125)





Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
Institut National Polytechnique de Grenoble  
N° d'ordre: 159 TD

Nom : Xavier DEMONET

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Titre : **Microstructures et transformations de phases d'aimants permanents  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7,6}$  dans le domaine des hautes températures**

Mots-Clés : Aimants permanents -  $\text{SmCoFeCuZr}$  - Microstructure - Phase stable à hautes températures - M.E.T. conventionnelle et à haute résolution - Structures cristallographiques - Maclage polysynthétique - Ségrégation - Transformations de phases.

Résumé : Les propriétés magnétiques des aimants permanents  $\text{Sm}(\text{CoFeCuZr})_{7,6}$  découlent de leur microstructure cellulaire. Celle-ci est obtenue à la suite d'un traitement thermique dont la définition est principalement d'ordre expérimentale. Ainsi, les états initiaux présents à hautes températures et après trempe ne sont pas connus. L'objectif essentiel de cette étude consiste en leur détermination afin de préciser les mécanismes de la genèse de la microstructure cellulaire.

L'évolution de la microstructure du matériau dans le domaine  $800^{\circ}\text{C}$ - $1130^{\circ}\text{C}$  a été caractérisée à différentes échelles. Le développement de la morphologie cellulaire pour des températures comprises entre  $840^{\circ}\text{C}$  et  $1040^{\circ}\text{C}$  a été étudié et la structure cristallographique de la phase des plaquettes trouvée.

A  $1040^{\circ}\text{C}$ , une transformation de phases conduisant à la destruction de la microstructure cellulaire a été observée. La microstructure obtenue est déterminée comme étant une structure 2:17R micromaclée polysynthétiquement, contenant des fluctuations locales de composition chimique. Cependant, les aspects thermodynamiques et cinétiques des études réalisées dans le domaine  $1040^{\circ}\text{C}$ - $1130^{\circ}\text{C}$  démontrent que cette microstructure apparaît au cours de la trempe de l'état stable à haute température: celui-ci a été identifié pour la première fois par M.E.T. haute résolution comme étant la phase 1:7H. Nos résultats expérimentaux mettent en évidence l'influence de la vitesse de trempe et de la composition chimique sur les mécanismes de ces transformations de phases. Une réflexion argumentée est alors engagée à propos du rôle spécifique du zirconium sur le micromaclage polysynthétique. Elle aboutit à la conclusion que la ségrégation du zirconium aux plans de macle explique la régularité du micromaclage.