AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

136036341 9 03 INPL033N
(TH) 2003 BONHOMME G.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie
UMR-CNRS 7584

THÈSE

DISCIPLINE : SCIENCE ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX

PRÉSENTÉE PAR

Gaëtan BONHOMME

Soutenue publiquement le 25 septembre 2003

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

OXYDATION DES QUASICRISTAUX POUR APPLICATIONS INDUSTRIELLES

DIRECTEUR DE THÈSE :
Jean-Marie DUBOIS

JURY

M. J. ETOURNEAU	Président
Mme C. BERGMAN	Rapporteur
M. E. GAFFET	Rapporteur
M. D. URFFER	Examinateur
M. J.M. DUBOIS	Examinateur

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été effectuée principalement au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE, n. 99601) entre l'Association Nationale de la Recherche Technique (ANRT) et la société CREE (Centre de Recherches et d'Etudes Européen, groupe Saint-Gobain).

Jean-Marie Dubois, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé cette thèse. Présent aux moments importants pour orienter de façon décisive les grandes lignes de ma thèse tout en me laissant ébaucher mes propres théories et m'apportant le savoir nécessaire à leur complet développement ainsi qu'à leur validation expérimentale. Il m'a surtout offert la possibilité de travailler dans des institutions internationales de haut niveau scientifique. J'ai ainsi effectué un séjour au Ames Laboratory, laboratoire américain reconnu pour son investissement dans la recherche sur les quasicristaux, sous la tutelle de Patricia Thiel et Alan Goldman. J'ai eu la grande chance de pouvoir expérimenter à l'école polytechnique de Zurich, en la compagnie de Conradin Beeli. Enfin, j'ai pu collaborer avec de nombreux scientifiques de renommée internationale, parmi lesquels A. P. Tsai et Hans Niessen. Pour l'ensemble de son tutorat, je lui exprime mes remerciements les plus vifs.

Je remercie Monsieur le professeur Jean Etourneau, de l'ICMCB, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce manuscrit et de présider le jury de ma thèse.

Je remercie Madame Claire Bergmann, Directeur de Recherche au CNRS au L2MP et Monsieur Eric Gaffet, Chargé de Recherche au CNRS à l'UTBM, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie M. Daniel Urffer, directeur scientifique à Saint-Gobain, de m'avoir sélectionné pour réaliser ces travaux, puis encouragé et conseillé lors du déroulement de ceux-ci. Je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir transféré ce projet dans un environnement industriel lors de la dernière année réalisée au CREE, comme je le souhaitais. Je le remercie également de m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse.

Les nombreuses personnes avec qui j'ai pu collaborer scientifiquement sont citées plus longuement à la fin de chacun des chapitres, je ne rappellerais ici que brièvement leurs noms. Je les remercie tous très chaleureusement.

Conradin Beeli, professeur associé à l'ETH de Zurich, mon mentor en microscopie et quasicrystallographie.
Patricia Thiel, professeur à l'Iowa State University et chercheur au Ames Laboratoy, Iowa, USA, pour son accueil et son encadrement scientifique lors de mon séjour dans son laboratoire.
Alan Goldman, professeur a l'ISU et chercheur au Ames Laboratoy, pour son accueil et ses conseils lors de mon séjour dans son laboratoire.
Jim Anderegg (Ames Laboratory) pour les expériences d'XPS.
Andrew Thom (Ames Laboratory) pour la mise en place de l'équipement d'oxydation.
Matt Besser et Dan Sordelet (Ames Laboratory) pour leur aide et la mise ma disposition de leurs équipements.
Vladimir Tsukruk (ISU) pour son encadrement, l'ellipsométrie et l'AFM.
Melbs Lemieux (ISU) pour les expériences d'AFM.
Patrick Weisbecker, mon mentor en Diffraction des Rayons X, pour sa compétence et sa très importante implication dans mes travaux.

Peter Graat (MPI), Gildas Guillemot (LSG2M) et Alex Sidorenko (ISU) pour l'ellipsométrie.
Geneviève Villermaux et Xavier Devaux (LPM) pour la préparation des échantillons de MET par ultramicrotomie.
Valérie Brien, Chargée de Recherche au CNRS, m'a aidé lors mon arrivée au laboratoire et a entamé ma formation en microscopie électronique en transmission. Je l'en remercie.
Francis Machizaud (LSG2M) pour son encadrement scientifique.
Delphine Veys et Vincent Fournée (LSG2M) pour les nombreux échanges scientifiques.
Marie-Cécile de Weerd (LSG2M), pour son aide très précieuse lors de l'élaboration.
Gregory Bott pour les expériences d'oxydation au LSG2M
Stéphane Raffy (CREE) pour son support et l'accueil au CREE.
Thomas Lambert (CREE) pour son aide technique.
David Bonina (LSG2M) pour son expertise dans le domaine souvent mal reconnu du polissage.
Robert Vernet (LSG2M) pour les découpes ultrasoniques.
Pierre Brunet (LSG2M) pour son aide technique, plus particulièrement lors de la mise sur pied malheureusement partielle d'un four sous vide secondaire.
Le personnel de l'atelier mécanique pour sa bonne humeur et l'aide précieuse apportée tout au long de mon séjour au LSG2M.
Jurgen Van Stebut (LSGS) pour l'AFM.
Sylvain Weber (LPM) pour l'analyse SIMS.
Jean Bernard Ledeuil (LSG2M) pour la microsonde de Castaing.
Mmes Martine Petit, Josette Ome, Liliane Machepy, Anne-Marie Airault, Melles Geraldine Georges et Laurence Strohmeier pour le travail administratif et l'ambiance au LSG2M.
L'ensemble des personnels des laboratoires dans lesquels j'ai travaillé: le LSG2M, le LSGS, le LPM, l'ETH, le CREE, l'Iowa State University et l'Ames Laboratory.

Pierre François Gobin, sans les conseils, les encouragements et l'aide duquel cette thèse n'aurait certainement pas vu le jour.
Guy Bonhomme et Sylvie Jouandon pour leur support inconditionnel et les corrections avignonaises.
Valérie Demange pour son soutien et les corrections nancéennes, ainsi bien sur que les très longues nuits á corriger, préparer, terminer la thèse.

Sommaire

Introduction générale 8
Chapitre I. Généralités sur les quasicristaux 10
Introduction 10
1 Ordre et structure quasicristallins 13
1.1 Ordre dans la matière condensée 13
1.1.a Les cristaux périodiques 13
1.1.b Les solides amorphes 13
1.1.c Les structures modulées 13
1.1.d Les quasicristaux 15
1.2 Structures quasicristallines 17
1.2.a Le nombre d'or 17
1.2.b Suite et séquence de Fibonacci 19
1.2.c Les pavages (tilings) 20
1.2.d Arrangements atomiques 22
1.2.e Les phases icosaédriques 22
1.2.f Les phases décagonales 25
1.2.g Autres phases quasicristallines 25
2 Particularités structurales des quasicristaux 27
2.1 Structure électronique : alliages de Hume-Rothery et pseudogap au niveau de Fermi 27
2.2 Les phasons 29
2.3 Les phases approximantes 32
3 Elaboration, propriétés et applications des quasicristaux 34
3.1 Elaboration des quasicristaux 34
3.2 Propriétés de transport 35
3.3 Propriétés mécaniques 35
3.4 Propriétés de surface 37
3.5. Applications 38
Références bibliographiques 39

Chapitre II. Etudes des surfaces et de l'oxydation des quasicristaux et alliages d'aluminium
Introduction 43
1 De la surface atomique à la surface réelle 43
1.1 Surface atomique ou surface idéale 43
1.2 Surface réelle et surface d'usage 45
2 Généralités sur l'oxydation des métaux 45
2.1 Considérations thermodynamiques 47
2.2 Considérations cinétiques 47
2.2.a Cas des films minces (d < 1000Å) formés à basse température (T <200-400°C) 49
2.2.b Cas des pellicules épaisses (d > 10^4Å) formées à haute température 51
2.3 Oxydation des alliages 51
2.4 Hydroxylation de surface 51
3 Généralités sur l'oxydation des alliages d'aluminium 53
3.1 Les premiers stades de l'oxydation 53
3.2 Nature et croissance de l'oxyde sur l'aluminium pur 53
3.2.a Influence de la température 54
3.2.b Influence de la pression 55
3.2.c Influence de l'eau, sous forme liquide ou gazeuse 56

3.3 L'oxydation des alliages d'aluminium 57
4 L'oxydation des quasicristaux à base d'aluminium 59
4.1 Les premiers stades de l'oxydation 59
4.2 L'oxydation de poudres 61
4.3 L'oxydation à haute température (>700°C) 62
Références bibliographiques 63

Chapitre III. Préparation d'échantillons massifs monophasés de phase icosaédrique AlCuFe
Introduction 66
1 Le système Al-Cu-Fe 66
1.1 Les premières études 66
1.2 Les connaissances actuelles 69
1.2.a Etudes du diagramme de phase stable 69
1.2.b Etudes de solidification ou de décomposition 71
1.2.c Etudes structurales 71
2 Présentation du cycle d'élaboration 74
2.1 Sole froide 76
2.2 Frittage en phase solide 80
3 Détails expérimentaux 80
4 Résultats 82
4.1 Détermination de la composition optimale 82
4.1.a Composition $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ (% at.) 82
4.1.b Composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.) 82
4.1.c Composition $Al_{61}Cu_{28}Fe_{11}$ (% at.) 83
4.2 Pions frittés monophasés 86
4.3 Microscopie électronique à transmission 86
5 Discussion 89
5.1 Elaboration d'alliages massifs de phase icosaédrique de grande qualité structurale 89
5.2 Pureté des échantillons obtenus par la méthode d'élaboration 89
Conclusion 91
Références bibliographiques 91

Chapitre IV. Importance de la préparation des surfaces lors de l'oxydation des surfaces réelles
Introduction 95
1 Détails expérimentaux 95
1.1 Elaboration des échantillons 95
1.2 Préparation des surfaces 95
1.3 Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) 97
1.3.a Principe 97
1.3.b Conditions expérimentales 98
1.4 Techniques complémentaires 100
2 Résultats 100
2.1 Dépouillement typique des spectrogrammes 100
2.1.a Spectre Al 2p 100
2.1.b Spectres Fe 2p et Cr2p 102
2.1.c Spectres C 1s et O 1s 102
2.1.d Spectre Cu 2p 102
2.2 Résultats pour l'alliage AlCuFe 104

2.3 Résultats pour l'alliage AlCuFeCr 104
3 Discussion 106
Conclusion 107
Références bibliographiques 107

Chapitre V. Cinétiques d'oxydation de l'approximant orthorhombique O_1-AlCuFeCr
Introduction 109
1 Le système AlCuFeCr 109
1.1 Diagramme de phase 109
1.2 Notion de cristallographie de la phase O_1 115
1.3 Etudes de l'oxydation dans le système Al-Cu-Fe-Cr 117
2 Détails expérimentaux 117
2.1 Préparation et oxydation des échantillons 117
2.1.a Elaboration et caractérisation avant oxydation 119
2.1.b Dispositifs d'oxydation 119
2.2 Ellipsométrie LASER 123
2.2.a Description de la technique 123
2.2.b Simulation des données ellipsométriques 127
2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM) 128
2.3.a Paramètres rugosimétriques 128
2.4 Réflectivité des rayons X 129
2.5 Autres techniques utilisées 132
3. Résultats 135
3.1 Mesures ellipsométriques 135
3.1.a Tendances pour l'ensemble des données 135
3.1.b Evaluation des incertitudes 135
3.1.c Effet des conditions d'oxydation 136
3.1.d Effet de la rugosité 139
3.1.e Irrégularités 141
3.2 Résultats de Spectroscopie de Photoélectrons X 141
3.3 Résultats de Microscopie à Force Atomique 144
3.4 Réflectométrie X 148
3.5 Résultats des autres techniques de caractérisation 150
4 Discussion 150
Conclusion 152
Références bibliographiques 153

Chapitre VI. Etude de l'oxydation de poudres de phase icosaédrique AlCuFe
Introduction 155
1 Détails expérimentaux 155
1.1 Préparation et oxydation des échantillons 155
1.2 Caractérisation par Diffraction des rayons X 159
1.2.a Diffractomètres 159
1.2.b Exploitation des données 159
1.3 Autres techniques de caractérisation 165
2 Résultats 165
2.1 Evolution de a_{6d} 165
2.1.a Effet de la composition 165
2.1.b Effet de la granulométrie 168
2.1.c Effet de l'histoire thermique avant oxydation 168
2.2 Evolution de la largeur totale à mi-hauteur et de l'asymétrie 171

2.3 Analyse sur la phase β 171
2.4 Oxydation à 265 °C 171
2.5 Commentaires sur la dispersion des résultats 171
2.6 Constitution de la couche d'oxyde 173
3 Discussion 173
3.1 Problème d'observation des grains 173
3.2 L'effet réservoir 175
3.3 Type de transformation de la phase β : équation d'Avrami 177
3.4 Existence d'un champs de phason 179
3.5 Comparaison avec l'oxydation de la phase O_1-AlCuFeCr 180
Conclusion 180
Références bibliographiques 181

Chapitre VII. Etude par Microscopie Electronique en Transmission d'échantillons de phase icosaédrique $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ oxydés
Introduction 182
1 Détails expérimentaux 182
1.1 Préparation et oxydation des échantillons 182
1.2 Préparation des lames minces 182
1.2.a Broyage (Crushing) 184
1.2.b La voie électrolytique 184
1.2.c L'ultramicrotomie 184
1.2.d Amincissement mécanique par tripode 184
1.2.e L'amincissement ionique 185
1.2.f Description de la méthode utilisée 185
1.3 Caractérisation des lames minces 185
2 Résultats 187
2.1 Observation de la couche d'oxyde 187
2.2 Structure de la couche d'oxyde 187
2.3 Structure de la phase icosaédrique 187
2.4 Résultats de Spectroscopie de perte d'énergie (EELS) 187
3 Discussion 192
4 Conclusion 192
Références bibliographiques 193

Chapitre VIII. Influence de l'oxydation sur les propriétés de mouillage des composés quasicristallins
Introduction 194
1 Détails expérimentaux 194
1.1 Préparation et caractérisation des échantillons 194
1.2 Mesure des propriétés de mouillage 196
1.2.a Mouillage et angle de contact 196
1.2.b Appareillage et précautions prises pour les mesures 197
2 Résultats 200
2.1 Effet de la préparation de surface 200
2.2 Oxydation à 500°C sous air 200
3 Discussion 205
Conclusion 207
Références bibliographiques 208
Conclusion générale 209

Introduction générale

La légende veut que Dan Shechtman ait découvert les quasicristaux par hasard en 1982. Bien heureusement, la progression des idées en physique est à la fois plus complexe et bien moins hasardeuse. Il a fallu l'excellence des compétences en microscopie électronique en transmission de cet expérimentateur pour remarquer ce qui *a priori* apparaissait comme un artefact, un cliché de diffraction électronique d'une phase (quasicristalline) qui possédait une symétrie d'ordre 5 interdite par les lois classiques de la cristallographie. Puis, tout un environnement scientifique préexistant, en mathématiques aussi bien qu'en physique et chimie du solide, pour permettre après deux années de débats et de recherches complémentaires la publication de cette découverte dans une revue scientifique.

De la même façon, si les quasicristaux ont entamé depuis plus de dix années leur migration des laboratoires vers nos environnements industriels et domestiques, ce n'est pas sans se heurter à des barrières. La compétition avec des matériaux devenus classiques, le scepticisme face à la nouveauté de ces structures particulières ou les exigences techniques d'utilisateurs toujours à la recherche du meilleur compromis coût/performance en sont quelques unes.

D'autres sont propres à la progression des investigations sur ces matériaux.

Un premier obstacle à leur développement en tant qu'alliages industriels est leur étroit domaine d'existence en composition et en température. De ce fait, les alliages les plus étudiés en milieu académique pour leur perfection structurale ne sont pas ceux qui présentent le plus d'opportunités pour un industriel. Ce sont les phases approximantes, intermétalliques cristallins à grande maille, dont la structure et les propriétés sont proches de celles des quasicristaux, qui constituent les meilleurs candidats.

Un autre frein majeur à leur adoption est l'absence de connaissances solides sur l'évolution de leurs propriétés à l'usage. Et plus particulièrement, leur comportement à l'oxydation.

En effet, souvent lors de leur élaboration, de leur stockage, de leur mise en forme puis de leur utilisation, les alliages sont au contact de l'oxygène de l'atmosphère.

Tout comme les alliages métalliques amorphes, il a été supposé que leur structure particulière serait à l'origine d'une résistance accrue à l'oxydation. Cependant, au commencement de ce travail de thèse, peu d'études rendaient compte du comportement des alliages quasicristallins lors de l'oxydation, et aucune de l'évolution subséquente de leurs propriétés.

A plus d'un égard, ce travail de thèse se situe aux frontières et tâche de faire des liens : frontière entre académie et industrie ; frontière entre science des quasicristaux, science de l'oxydation des alliages intermétalliques et science des surfaces ; frontière entre recherches nationale et internationale de par les collaborations entretenues entre mon laboratoire d'accueil et Ames Laboratory aux USA. A ce titre, elle marque le succès des plans de financement CIFRE qui encouragent les transferts technologiques.

Les deux partenaires de cette thèse sont très impliqués dans la recherche académique et industrielle ainsi que dans la communauté internationale regroupée autour de l'étude des quasicristaux. Depuis la découverte des quasicristaux, le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) est un des laboratoires de renommée internationale en science des quasicristaux les plus actifs dans les transferts technologiques. La Compagnie de

Saint-Gobain fait partie quant à elle des quelques industriels les plus impliqués dans la recherche industrielle sur les alliages quasicristallins et les composés associés.

Afin de concilier différentes exigences, ce travail de thèse a été mené selon des voies parallèles.

Deux alliages ont ainsi été sélectionnés. D'une part, une phase de référence parmi les plus étudiées et les mieux caractérisées, la phase icosaédrique du système Al-Cu-Fe. D'autre part un alliage industriel du système Al-Cu-Fe-Cr.

De même, la problématique est double. Elle traite de questions de nature plus fondamentale : origine du comportement à l'oxydation des quasicristaux, investigation d'éventuels phénomènes de diffusion des espèces selon des mécanismes propres à la structure des quasicristaux (sauts de phasons), solubilité de l'oxygène dans la structure et possibilité de déstabilisation des phases quasicristallines par suite de sa pénétration, origine des propriétés de non-adhérence. Elle cherche à répondre à des interrogations pratiques : oxyde(s) formé(s) lors de la préparation des surfaces d'usage, caractère passivant ou non dans l'éventail des conditions d'usage, évolution des propriétés de mouillage lors de l'oxydation.

Les deux premiers chapitres introduisent l'étude bibliographique dans laquelle s'inscrit cette thèse. Les généralités sur les quasicristaux et approximants sont exposées dans le premier, celles sur l'oxydation des alliages métalliques dans le second. Le troisième chapitre est consacré aux conditions d'élaboration de la phase icosaédrique Al-Cu-Fe pure. Le quatrième chapitre est centré sur l'état initial d'oxydation des surfaces immédiatement après leur préparation dans des conditions d'usage. Les résultats du comportement à l'oxydation dans des conditions d'usage de l'alliage industriel Al-Cu-Fe-Cr sont exposés dans le cinquième chapitre. Les sixième et septième chapitres rapportent les résultats de la caractérisation de la phase icosaédrique Al-Cu-Fe après oxydation respectivement par Diffraction des Rayons X (DRX) sur des poudres et par Microscopie Electronique à Transmission (MET) sur des plaques fines. Enfin le huitième et dernier chapitre présente une l'étude de l'influence de l'oxydation de différents alliages quasicristallins et approximants sur les propriétés de mouillage de ces composés intermétalliques.

Chapitre I.
Généralités sur les quasicristaux

Introduction

Le commencement de la science des quasicristaux date de 1984 avec la publication de D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn. [Shechtman-1984].

Ces auteurs rapportèrent l'existence, dans un alliage AlMn solidifié rapidement, d'une phase dont les diagrammes de diffraction électronique étaient constitués de fins pics de Bragg (taches discrètes de diffraction, pics de Dirac théoriquement) organisés selon la symétrie spatiale du groupe de l'icosaèdre $m\bar{3}\bar{5}$ (fig. I.1 et fig. I.2). Ce diagramme était extrêmement surprenant parce qu'un icosaèdre possède six axes d'ordre 5, et que de tels axes de symétrie n'avaient jamais été observés dans un solide ordonné à longue distance. En effet, les lois classiques de la cristallographie démontrent qu'un ordre cristallin n'est compatible qu'avec des symétries de rotation d'ordre 2, 3, 4 et 6 (fig. I.3) [Kittel-1998] [Cahn-2001a].

Pourtant toute une série d'exceptions aux lois de la cristallographie classique peuvent être recensées avant cette observation, que tout un environnement mathématique et expérimental permettait d'expliquer [Janot-1994].

En effet, dès le début du XX^{ème} siècle, des mathématiciens avaient développé le concept de fonction quasi périodique ou presque périodique, et démontré que sa transformée de Fourier -fonction qui est la traduction mathématique de ce qui se produit expérimentalement lorsque l'on fait diffracter une structure cristalline- était un ensemble discret de pics de Dirac [Esclandon-1902] [Bohr-1925] [Bohr-1926].

Les structures modulées ont été décrites dès 1927 par Delhinger et les phases modulées incommensurables ont été découvertes en 1936 dans le système AuCu [Dehlinger-1927] [Johansson-1936] [Janner-1982]. La description de ces phases, qui ne peut pas être faite avec la cristallographie classique, à l'aide de groupes d'espace de dimensions supérieures à 3, était déjà formalisée avant 1980 par Janner et Janssen [Janner-1980a] [Janner-1980b].

La cristallographie haute dimension était déjà utilisée pour décrire des structures non strictement cristallines dont les diagrammes de diffraction étaient pourtant constitués de fines taches qui témoignaient de l'ordre à longue distance [DeWolff-1974] [Janner-1977].

L'étude de la structure atomique de phases cristallines complexes constituées d'unités polytétraédriques -comme dans les phases de Frank et Kasper ou dans les phases de Laves- indiquaient déjà un ordre icosaédrique, au moins local, compatible avec un ordre à longue distance [Frank-1958] [Frank-1959].

Des expériences menées sur l'empilement de billes de plomb en 1939 par Marvin permirent d'observer des dodécaèdres réguliers [Marvin-1939]. Des expériences similaires auraient été menées sur des pois dès 1727 [Janssen-1986].

L'étude de l'ordre dans les liquides, juste avant la cristallisation, indiquait la possibilité d'un ordre icosaédrique et des axes de symétrie d'ordre 5 avaient été trouvés lors de la modélisation par informatique de liquides ou de verres métalliques [Steinhardt-1983].

Enfin, les pavages de Penrose offraient un bel exemple de couverture possible d'un plan sans interstices ni recouvrements à l'aide d'au moins deux formes géométriques, tout en respectant à la fois une symétrie d'ordre 5 -ou 10- et un ordre à longue distance [Penrose-1974] [Penrose-1979] [De Brujin-1981].

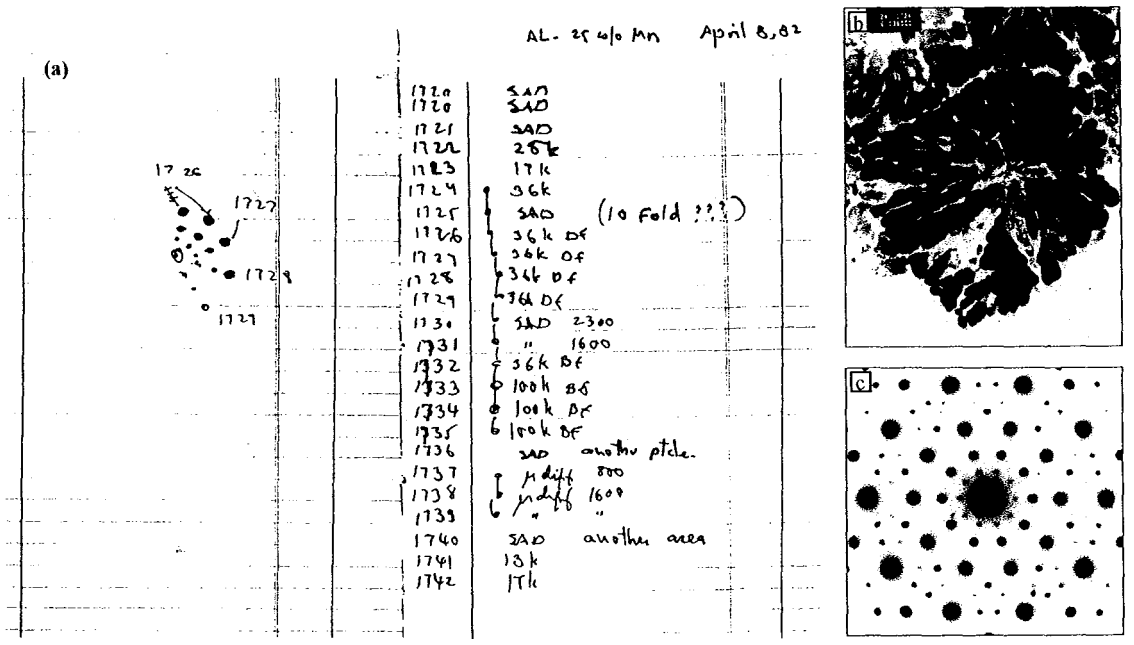


Figure I.1 : La découverte de Shechtman, sur un alliage AlMn hypertrempé. Extrait du cahier de laboratoire (a), négatif du cliché d'une particule icosaédrique (b) et négatif du diagramme de diffraction correspondant (c) (d'après [Shechtman-1997]

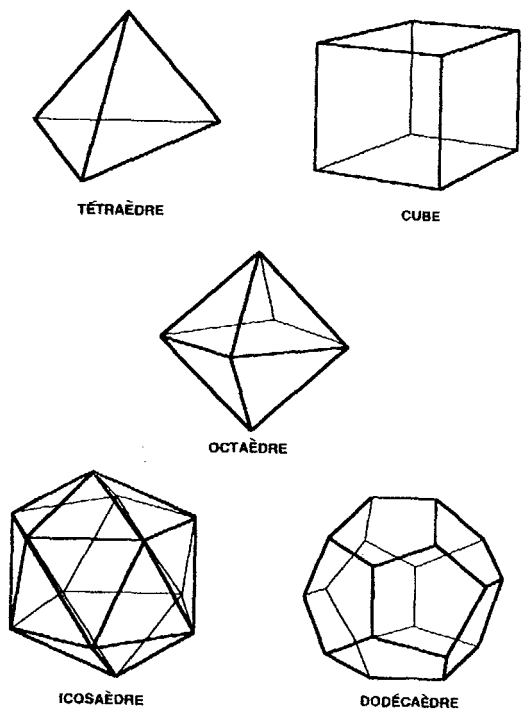


Figure I.2 : Les cinq polyèdres réguliers de Platon, dont l'icosaèdre, qui possède 15 axes de rotation d'ordre 2 , 10 axes de rotation d'ordre 3 et 6 axes de rotation d'ordre 5.

Leurs homologues tridimensionnels constitués de rhomboèdres oblates et prolates avaient déjà été décrits et étudiés par Mackay, Kramer et Neri ; le premier avait démontré que leur transformée de Fourier était une distribution de pics de Dirac organisés selon une symétrie de rotation d'ordre 5 [Mackay-1981] [Mackay-1982] [Kramer-1984].

Malgré cela, la description quasipériodique de la structure observée dans l'alliage AlMn rencontra alors de vives oppositions, dont celle du prix Nobel de chimie Linus Pauling [Pauling-1985]. Plusieurs alternatives furent proposées pour expliquer l'existence d'un diagramme de diffraction avec une symétrie d'ordre 5, dont principalement des maclages multiples de grains cristallins ou des cristaux à très grandes mailles -plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes- [Anantharaman-1998].

Ces alternatives n'étaient pas sans fondement : les macles multiples sont observées fréquemment dans des alliages trempés, et des cristaux à grande maille, appelés approximants, existent en relation structurale avec les quasicristaux. Mais dans le cas de la phase AlMn, des preuves expérimentales solides montrèrent qu'il s'agissait bien d'une nouvelle forme d'organisation à longue distance [Cahn-1986a] [Shechtman-1986] [Gratias-1986] [Bancel-1986] [Mackay-1986].

Peu après la publication de la découverte de cette phase icosaédrique, deux nouvelles phases présentant des axes de symétrie interdite par la cristallographie classique sont observées dans les systèmes AlMn -phase décagonale, axe d'ordre 10- et NiCr -phase dodécaédrique, axe d'ordre 12- [Bendersky-1985] [Ishimasa-1985]. Parallèlement, Levine et Steinhardt montrent, à partir des pavages de Penrose et de leur généralisation à trois dimensions, que la phase icosaédrique découverte par Shechtman peut-être décrite comme un cristal doté d'un ordre translationnel quasi-périodique, du nom de la fonction qui est utilisée pour créer la modulation. Ils nomment ces structures "quasicristaux" [Levine-1984].

La cristallographie classique doit alors être modifiée pour intégrer ces nouvelles structures ordonnées. Mais encore, cette découverte soulève de nombreuses questions, à la fois sur la nature de la structure (quasi-)cristalline de ces phases, sur l'origine de leur stabilité, sur les alliages susceptibles de former des quasicristaux et sur les propriétés qui résultent de telles structures.

Un cristal est aujourd'hui défini comme "tout solide qui possède un diagramme de diffraction essentiellement discret" [IUC-1992]. Cette définition inclut donc les cristaux périodiques, apériodiques et quasipériodiques, mais elle est loin de satisfaire totalement la communauté scientifique [Lifshitz-2002] [Janssen-2002] [Janner-2002].

La science des quasicristaux est encore aujourd'hui un domaine de recherche riche et productif, comme en atteste le nombre de publications écrites chaque année par la soixantaine d'équipes qui travaillent à travers le monde dans ce domaine (tab. I.1).

Date de parution	Nombre de publications	Systèmes étudiés	Nombre de publications
1984	2	AlCuFe ("Al* Cu* Fe*)	578
entre 1985 et 1989	1245	AlPdMn ("Al* Pd* Mn*)	474
entre 1990 et 1992	1175	AlNiCo ("Al* Ni* Co*")	311
1993-1994	899	Base –Ti ("Ti*")	195
1995	302	Phases étudiés	
1996	381	Icosaédriques ("*icosahedral**")	2805
1997	396	Décagonales ("*decagonal**")	966
1998	305	Octogonales ("*octagonal**")	112
1999	342	Dodécagonales ("*dodecagonal**")	89
2000	446		
2001	679		

Tableau I.1 : Nombre de publications selon différents champs, d'après une recherche effectuée le 12 janvier 2002 sur la base de données INSPEC. Pour le nombre de parutions par année, le mot-clé de la recherche est "*quasicrystal**", et pour les autres recherches ce précédent mot-clé est associé à ceux indiqués entre guillemets dans le tableau. Le symbole * indique une troncature : n'importe quel mot qui possède le même suffixe est validé. Cette recherche n'est ni exhaustive ni exacte, elle prétend juste donner quelques ordres de grandeurs.

Les quasicristaux sont un formidable outil de compréhension et d'étude de l'organisation de la matière condensée et, à ce titre, il est surprenant qu'ils ne soient pas encore intégrés aux programmes d'enseignement. Ce chapitre présente les généralités nécessaires à la compréhension de ces travaux de recherche sur les quasicristaux et leurs propriétés.

1 Ordre et structure quasicristallins

1.1 Ordre dans la matière condensée

1.1.a Les cristaux périodiques

Un cristal périodique parfait est un arrangement régulier de motifs atomiques -d'un seul à plusieurs dizaines d'atomes- sur un réseau infini généré par la translation périodique d'une maille élémentaire ou base [Kittel-1998]. Un cristal périodique possède un ordre à longue distance positionnel (les mailles sont espacées régulièrement le long de chaque direction de symétrie) associé à un ordre à longue distance orientationnel (les mailles ont la même orientation en tout endroit de la structure). Il y a 14 mailles élémentaires, les réseaux de Bravais, qui permettent de construire un arrangement périodique en trois dimensions (fig. I.4). L'ordre à distance orientationnel, qui découle de la géométrie de chacun des réseaux de Bravais, est caractérisé par des symétries de rotation qui laissent l'orientation des mailles élémentaires strictement inchangée. Selon l'organisation des motifs atomiques dans la maille élémentaire (l'organisation la plus simple étant la présence d'un atome unique à chaque nœud du réseau), d'autres éléments de symétrie sont introduits qui permettent de décrire la position de tous les atomes. La combinaison des différentes opérations de symétrie en fonction des 14 réseaux de Bravais forme les 230 groupes d'espace.

Les seules symétries de rotation compatibles avec l'ordre translationnel sont les symétries d'ordre 2, 3, 4 et 6, qui correspondent à une rotation de la structure de $2\pi/n$ (en rad), où n est l'ordre de l'axe symétrie. Ceci est plus aisé à comprendre en deux dimensions, mais la démonstration mathématique est totalement valable en trois dimensions.

La signature de l'ordre cristallin périodique est obtenue par les expériences de diffraction (de rayons X, d'électrons ou de neutrons). Les diagrammes de diffraction sont discrets, composés d'un arrangement périodique de pics de Bragg (ou pics de Dirac ou fonctions δ) qui reproduit dans un espace, l'espace réciproque, lié mathématiquement à l'espace réel par une transformation de Fourrier, le réseau de Bravais et les symétries du cristal réel.

1.1.b Les solides amorphes

Dans les solides amorphes -ou vitreux- il n'y a aucun ordre à longue distance, ni translationnel, ni orientationnel. Par contre il existe un ordre à courte distance, caractéristique de l'arrangement des atomes entre proches voisins -couche de coordination-. En partant d'une structure cristalline périodique, on peut introduire différents types de désordre -hors défauts-, comme le désordre chimique ou le désordre topologique (fig. I.5) [Janot-1994]. Il en résulte plusieurs méthodes de description de l'état amorphe. Souvent, les solides à l'état amorphe sont métastables et peuvent cristalliser lors d'apport d'énergie -thermique en général-. Cet état de la matière solide est rencontré dans de nombreuses classes de matériaux : alliages métalliques (ZrTiNiAl), verres minéraux (SiO_2), polymères, etc.

Le spectrogramme de diffraction d'un matériau amorphe n'est pas discret et aucun pic de Bragg n'apparaît, ce qui traduit l'absence totale d'ordre à longue distance.

1.1.c Les structures modulées

Un cristal modulé est un cristal parfaitement ordonné, mais pour lequel un paramètre d'ordre est modulé périodiquement dans une ou plusieurs directions de l'espace, avec une période de modulation différente de celle du réseau.

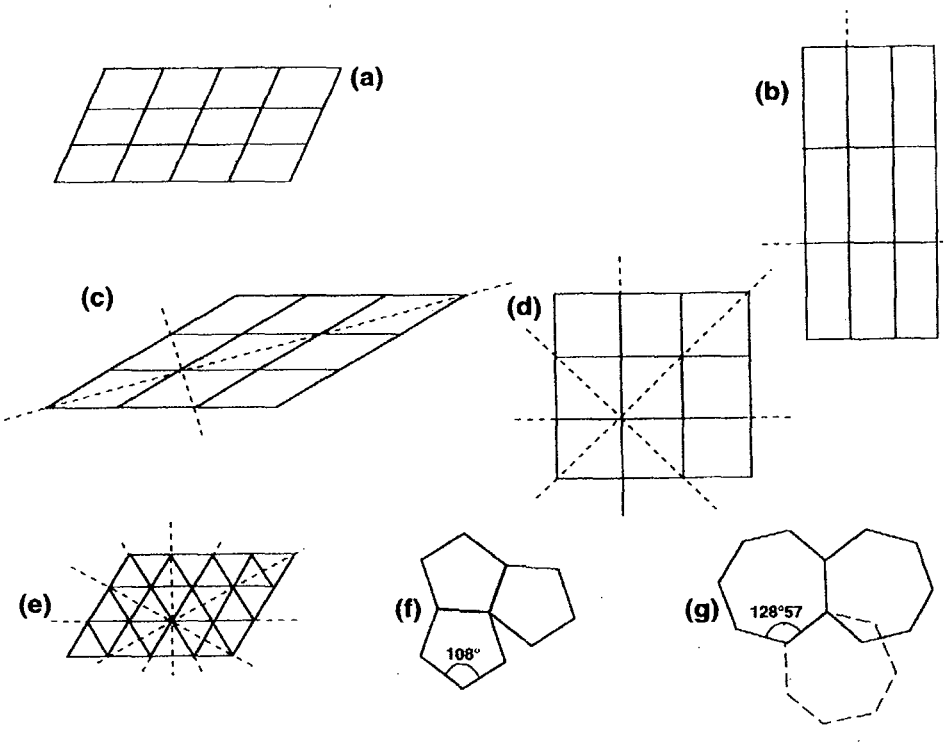


Figure I.3 : Possibilités et impossibilités de pavage d'un plan avec un seul polygone sans interstices ni recouvrements. Les cellules élémentaires sont des parallélogrammes (a), des rectangles (b), des losanges (c), des carrés (d), des triangles -ou hexagones- (e). On constate l'impossibilité de paver le plan dans le cas du pentagone (f) et de l'heptagone (g).

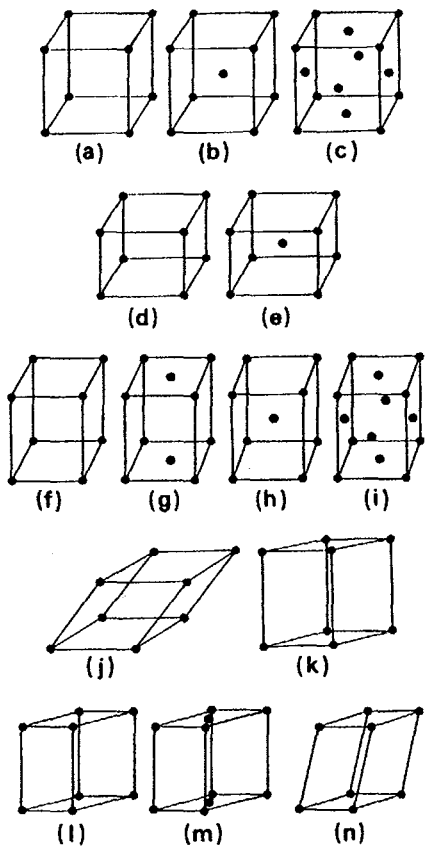


Figure I.4 : Les 14 réseaux de Bravais, définit selon la géométrie (donc les axes de symétrie) de la maille élémentaire. Chaque point représente un nœud du réseau, qui est décoré par un motif atomique.

Cette modulation est de plusieurs types : modulation displacive des sites du réseau, modulation d'occupation des sites, structure composite –intercroissance de deux phases de périodes de réseaux différentes-, modulation de densité de charge électronique ou de densité de spin (l'état de base d'un gaz d'électrons ne consiste pas forcément en une distribution uniforme des densité de charge et de spin) [Janner-1980] [Janner-1982] [Tolédano-1998] [Tolédano-2001].

Si les deux périodes, celle du cristal et celle de la modulation, sont commensurables (c'est-à-dire que leur quotient est un nombre rationnel), la structure modulée est une surstructure, qui est décrite par la cristallographie classique à partir de la structure originelle non modulée.

Dans le cas où les deux périodes sont incommensurables (leur quotient est un nombre irrationnel), même si la structure reste parfaitement ordonnée, elle ne peut plus être décrite par un des 230 groupes d'espace de la cristallographie classique. On parle alors de phase incommensurable (fig. I.6). L'incommensurabilité a d'abord été mise en évidence dans des systèmes à modulation de densité de spin [Janner-1980]. Depuis, de nombreuses autres structures incommensurables ont été découvertes (tab. I.2).

Pour décrire la structure des phases incommensurables, De Wolff puis Janner et Janssen ont développé le concept d'une structure périodique dans un espace dont la dimension est supérieure à celle du système originel, tri-dimensionnel en général, choisi convenablement pour que la structure modulée dans l'espace physique apparaisse comme une section -une coupe, généralement tridimensionnelle- de la structure périodique [DeWolff-1974] [Janner-1977].

Type	Exemples
Cristaux ioniques	Na_2CO_3, K_2SeO_4, $ThBr_4$
Métaux	CuAu, MgSi
Semiconducteurs	TaS_2, $NbSe_2$
Organique	TTF-TCNQ, Biphényle
Organo-métallique	KCP
Minéraux	Plagioclase, Quartz
Magnétique	Cr, Er, Tm
Ferroélectrique	$NaNO_2$

Tableau I. 2 : Différents types de structures incommensurables, d'après [Janner-1982].

L'espace de haute dimension est appelé superespace et la structure périodique correspondante supercristal. Les dimensions additionnelles forment l'espace interne ou complémentaire. Le groupe d'espace du supercristal est, lui, un groupe de superespace qui, comme les groupes d'espace qui définissent la structure d'un cristal, définit la structure du supercristal, voire de certaines de ses propriétés.

Sur le diagramme de diffraction de la structure originelle formé d'un réseau de pics de Bragg, des pics supplémentaires apparaissent, à des distances commensurables ou non, des pics originels selon le type de modulation.

1.1.d Les quasicristaux

Un quasicristal peut être défini comme un solide possédant un ordre à longue distance positionnel quasipériodique, en référence aux fonctions mathématiques quasi-périodiques, et un ordre à longue distance orientationnel avec des symétries cristallographiques interdites non limitées à la symétrie d'ordre 5 [Levine-1984].

La définition mathématique des fonctions quasipériodiques a été introduite en 1926 par H. Bohr comme un cas particulier des fonctions presque périodiques [Bohr-1925] [Bohr-1926]. Une fonction de d variables dans un espace Ec à d dimensions est dite "quasipériodique" si elle est la restriction à Ec d'une fonction périodique de n variables définie dans un espace de dimensonnalité supérieure n ($n>d$). Selon la méthode de restriction (dite de "coupe") pour passer de l'espace de dimension n à l'espace de dimension d, la fonction dite "quasipériodique" peut être périodique ou non-périodique (fig. I.7).

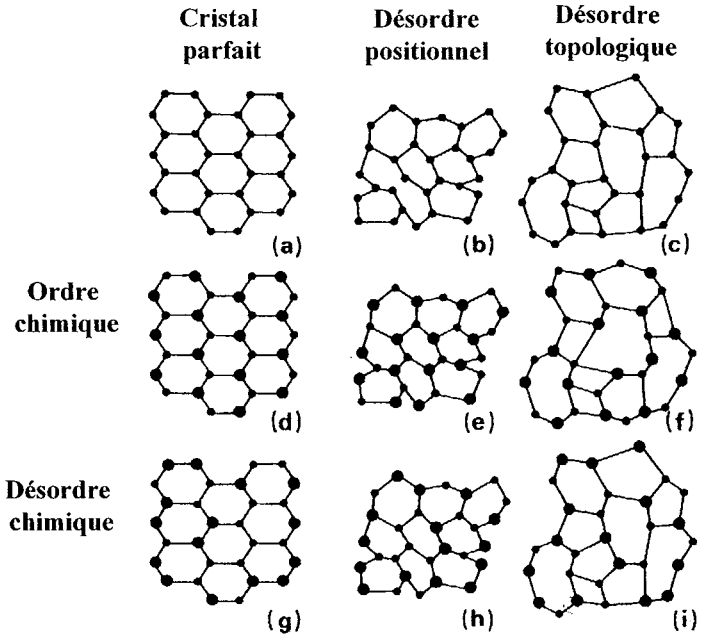


Figure I.5 : Exemples de classification du désordre à partir d'une structure cristalline parfaite.

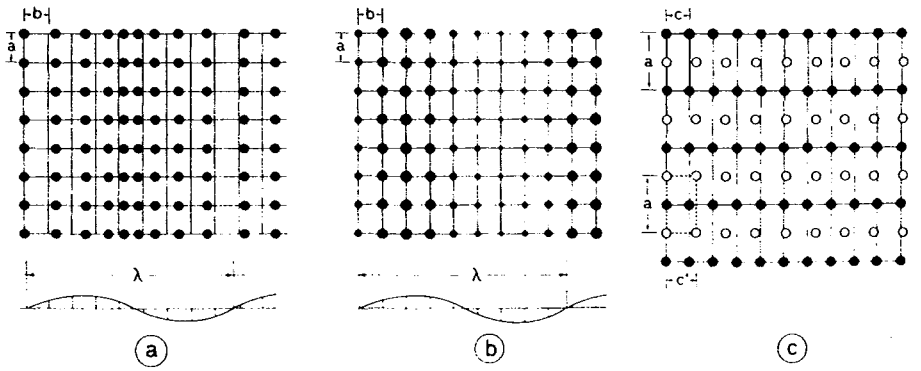


Figure I.6 : Trois exemples de structures incommensurables : (a) modulation displacive, (b) modulation occupationnelle et (c) structure composite.

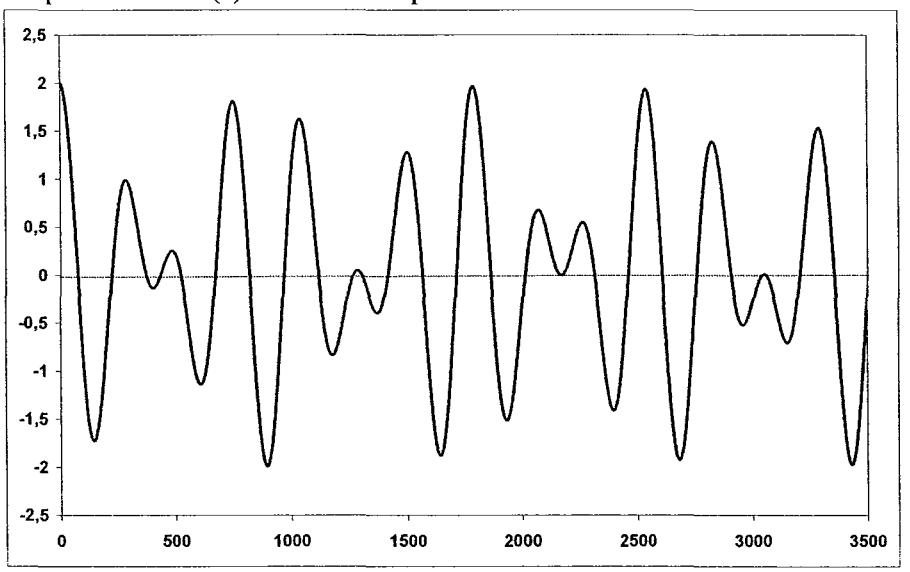


Figure I.7 : Exemple de fonction quasipériodique. La fonction cos(y) + cos ($\sqrt{2}$.x) est périodique, mais sa restriction dans le plan tel que x=y, soit la fonction cos(x) + cos ($\sqrt{2}$.x) ne l'est plus. Cette dernière fonction est illustrée par le graphique.

Dans ce sens, les quasicristaux sont proches des phases incommensurables puisque leur structure peut aussi être décrite dans des espaces de dimension supérieure à l'espace physique [Bak-1985] [Levitov-1988a] [Janssen-1986]. Cependant, contrairement à ce qui avait été observé pour les phases incommensurables, la symétrie dans le cas des quasicristaux est augmentée au lieu d'être abaissée.

La signature des quasicristaux est particulièrement claire dans les diagrammes de diffraction électronique si le cristal est orienté selon un axe de zone de symétrie interdite. En plus de la symétrie interdite, la seconde caractéristique, la quasipériodicité, se traduit par l'impossibilité d'indexer le diagramme avec deux vecteurs unitaires sur la figure de diffraction.

Enfin, même si elles n'ont pas encore été découvertes expérimentalement, des structures non périodiques mais toujours parfaitement ordonnées peuvent être modélisées mathématiquement, par exemple à partir des fonctions presque périodiques évoquées plus haut, de la chaîne de Thue-Morse ou encore des fractales régulières [Janssen-1991]. La transformée de Fourier de leur structure présente toujours des pics de Bragg, mais arrangés selon des figures exotiques.

1.2. Structures quasicristallines

1.2.a Le nombre d'or

Un coup d'œil au diagramme de diffraction de la phase icosaédrique découverte dans les alliages AlMn permet de remarquer la présence dans le plan de pentagones, polyèdres réguliers de symétrie quinaire. Or le pentagone régulier, de par sa définition géométrique, introduit le nombre d'or τ, qui est le rapport d'une de ses diagonales par un de ses côtés (fig. I.8).

La plus ancienne définition de ce nombre irrationnel, appelé nombre d'or, ou section d'or, représenté par les symboles τ ou Φ, a été donnée par Euclide au III^{éme} siècle avant J.C., dans ses éléments (livre VI, 3ème définition), dont une traduction peut être : "Une droite est dite être coupée en extrême et moyenne raison quand, comme elle est toute entière relativement au plus grand segment, ainsi est le plus grand relativement au plus petit" [Neveux-1995].

Cette proportion, nommée divine proportion, a été l'objet de traités esthétiques multiples, tant en peinture, en architecture qu'en musique, et l'on n'a cessé de lui découvrir de nouvelles propriétés, réelles ou factices. Son utilisation, particulièrement en architecture, est d'autant plus curieuse que le nombre d'or τ est irrationnel, c'est-à-dire qu'il est physiquement impossible de construire un bâtiment qui respecte la définition mathématique dictée par ses plans. De même sur un diagramme de diffraction, la mesure des distances ne pourra être qu'une approximation, et il faudra utiliser les relations mathématiques non mesurables physiquement pour modéliser la structure naturelle du matériau.

Le nombre d'or τ est défini par la relation mathématique suivante :

$$\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1+\cos\left(\frac{2\pi}{5}\right) = 2\cos\left(\frac{2\pi}{10}\right) = 1{,}618033... \qquad \text{(I.1)}$$

Il est la solution positive de l'équation :

$$x^2\text{-}x\text{-}1=0 \qquad \text{(I.2)}$$

Ce qui conduit à la relation de récurrence :

$$\tau^n = \tau^{n-1} + \tau^{n-2} \qquad \forall n \in \mathrm{N} \qquad \text{(I.3)}$$

Les propriétés mathématiques et géométriques de ce nombre irrationnel se retrouvent dans les quasicristaux, comme la propriété d' auto-similarité constatée géométriquement sur les diagrammes de diffraction des quasicristaux et dans les pavages de Penrose.

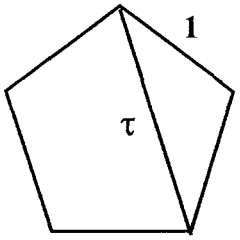


Figure I.8 : Propriété géométrique du pentagone régulier, la diagonale est τ fois plus grande que le côté.

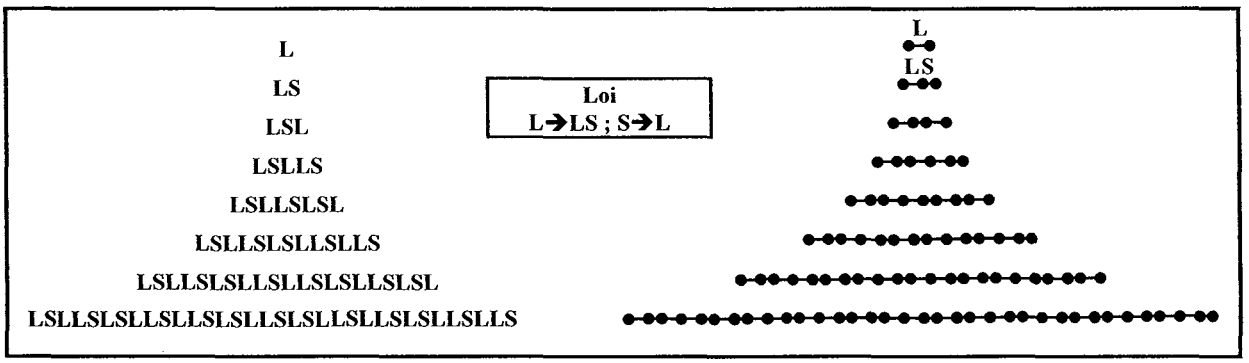
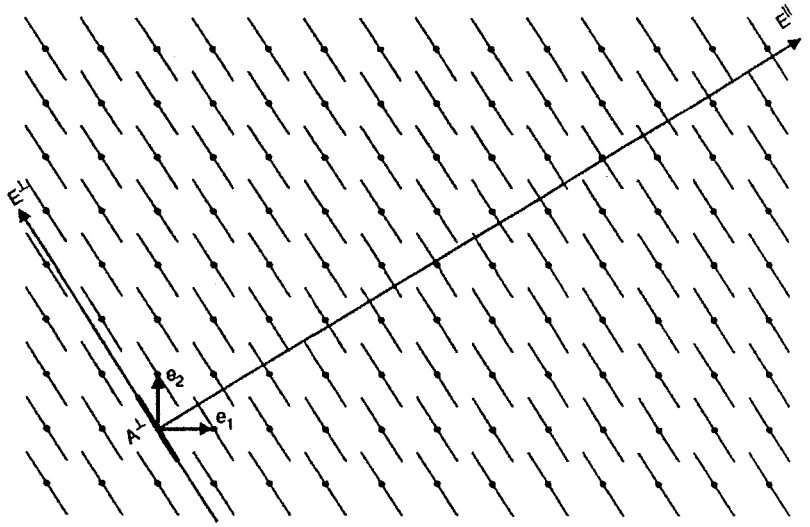


Figure I.9 : Séquence ou chaîne de Fibonacci, représentée soit avec des lettres (à gauche), soit à l'aide de segments, a droite.



LSLSLLSLLSLSLLSLSL

Figure I.10 : Construction de la séquence de Fibonacci par projection à partir d'un espace de dimension supérieure (2). Un atome est projeté chaque fois qu'une surface atomique intercepte la droite $E_{//}$ qui représente l'espace physique. La tangente de l'angle (e_1, $E_{//}$) vaut $1/\tau$.

1.2.b Suite et séquence de Fibonacci.

La suite et la séquence de Fibonacci, reliées au nombre d'or τ, sont souvent utilisées pour illustrer certaines propriétés des quasicristaux. La suite de Fibonacci est issue de la définition par récurrence :

$$U_{n+1}=U_n+U_{n-1} \tag{I.4}$$

Cette suite, avec pour deux premiers termes $U_0=1$ et $U_1=1$, a été nommée "suite de Fibonacci" par E. Lucas en 1877 en conclusion de ses travaux de recherche sur Léonard de Pise, dit Fibonacci, célèbre mathématicien italien du XIII^{ème} siècle [Neveux-1995] [Beaujouan-1975]. Dans son livre, *Liber Abbaci* (1202,1228), Leonardo Fibonacci calcule la progéniture d'un couple de lapins, sachant qu'il faut un mois à un couple pour procréer un nouveau couple et que celui-ci ne pourra procréer de nouveaux couples qu'un mois après sa naissance [Fibonacci-1867]. La progression du nombre de couples au fil des mois suit la série 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21... qui se trouve précisément suivre la loi définie en (I.4). Malheureusement, Fibonacci n'avait ni donné la définition de cette suite, ni fait alors le lien entre cette série et le nombre d'or τ [Beaujouan-1975], vers lequel tend le rapport de deux nombres successifs de la série, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8,... soit :

$$\lim_{n\to+\infty}\left(\frac{U_{n+1}}{U_n}\right)=\tau \tag{I.5}$$

Toutes les séries engendrées par la suite définie en (I.4) possèdent cette même propriété, comme la suite de Lucas, 1, 3, 4, 7, 11, 18....[Neveux-1995]. Dans le domaine des quasicristaux, seule la série de Fibonacci est utilisée, reliée directement à la séquence de Fibonacci, prise comme exemple d'un quasicristal unidimensionnel.

La séquence (ou chaîne) de Fibonacci est définie à partir de deux unités, ou segments, dans sa représentation géométrique, S et L (*short* et *long*), et des deux lois de substitutions suivantes qui permettent d'engendrer par itérations successives la séquence à partir d'un seul segment L : L→LS et S→L (fig. I.9). Le nombre des segments S et L d'une itération suivent la suite de Fibonacci, et pour une itération donnée, le nombre de segments L et de segments S sont deux nombres successifs de la suite. Si les itérations sont reproduites à l'infini, la limite du rapport du nombre de segments courts par le nombre de segments longs tend vers τ. D'autre part, géométriquement, il est impossible de définir une maille élémentaire qui, par translation, permettent de reconstruire la séquence, ce, bien que la séquence soit parfaitement définie par les deux lois de substitution. Une transformée de Fourrier de la séquence présente des pics de Bragg, témoins de cet ordre à longue distance. Deux autres propriétés des quasicristaux se retrouvent dans la séquence : l'autosimilarité et l'isomorphisme local.

Si l'on remplace le segment SL par un segment S' et le segment SSL par un segment L', on retrouvera, pour la séquence S'L' ainsi définie, exactement les mêmes propriétés et arrangements, mais à une échelle plus grande, inflatée. La même opération est possible en divisant les segments au lieu de les regrouper. C'est la propriété d'auto-similarité.

L'isomorphisme local, résultat du théorème de Conway, se traduit par la répétition de tout environnement local de taille T à une distance inférieure ou égale à 2T, ce un nombre infini de fois (fig. I.9).

La séquence de Fibonacci peut être considérée comme un quasicristal unidimensionnel, bien qu'elle ne possède pas d'axe de symétrie interdite. Elle peut être enveloppée dans un espace de dimension supérieure, dans lequel sera définie une structure périodique dont elle sera la projection sur une droite. Plusieurs méthodes permettent de décrire cette projection [Duneau-1985] [Elser-1985] [Elser-1986] [Kalugin-1985].

La méthode présentée ici est directement dérivée des méthodes proposées par de Wolff, Janner et Janssen pour étudier les structures incommensurables. On considère un réseau carré de points défini par deux vecteurs de base orthogonaux $(\vec{e}_1,\vec{e}_2)$ (fig. I.10). Ce réseau constitue le superespace de

dimension 2. On peut alors définir deux sous-espaces de coupe, soient deux axes perpendiculaires, un axe dit parallèle $E_{//}$, qui définit l'espace physique qui contiendra la structure quasipériodique, et un axe dit perpendiculaire $E_{\perp}$ qui définit l'espace complémentaire (ou interne) qui contient les surfaces atomiques, dans ce cas des segments de longueur $S_{\perp}$ qui décorent chaque point du réseau carré. Le point d'intersection de ces deux axes, qui est un point du réseau, définit l'origine de la structure quasipériodique. Les positions atomiques dans l'espace physique, donc sur la droite $E_{//}$, sont définies par l'intersection de cette droite avec les segments de surface atomique (plus les segments seront longs, plus la densité atomique sera grande). La direction de coupe, donc de projection, est définie par la droite $E_{\perp}$, elle est donc toujours parallèle aux surfaces atomiques. Si la pente entre l'espace physique et une base du superespace, c'est-à-dire la tangente de l'angle entre $\vec{e}_2$ et $E_{\perp}$, est irrationnelle, alors la structure projetée dans cet espace sera quasipériodique. Si la pente vaut $1/\tau$, cette construction produit la séquence de Fibonacci.

Même si elles échappent à la description conventionnelle acceptée pour les quasicristaux, des structures quasicristallines unidimensionnelles ont été caractérisées dans des systèmes intermétalliques comme AlNiSi [He-1988b] ou AlPd [Chattopadhyay-1987].

1.2.c Les pavages (tilings)

Les pavages de Penrose, du nom du mathématicien qui les a conçu pour paver des plans de symétrie d'ordre 5 (fig. I.11) [Penrose-1974] et leur généralisation à d'autres symétries dans le plan et dans l'espace, sont évoqués couramment pour décrire les structures quasicristallines. La théorie des pavages est un champ très large des mathématiques et de la physique théorique dédié au problème de remplissage de l'espace [Grünbaum-1987].

Un pavage est une partition de l'espace par des tuiles connectées dont la forme est isométrique à un set de formes appelées prototuiles. Les pavages les plus simples sont donc les pavages qui reproduisent la structure d'un cristal périodique, avec une seule tuile élémentaire.

Un pavage de Penrose est un plan pavé par au moins deux motifs –ou tuiles- élémentaires sans que n'existent d'interstices ou de recouvrements dans l'arrangement de ces motifs. Pour préserver l'ordre orientationnel et induire une quasipériodicité, l'arrangement des tuiles élémentaires est dicté par des règles, dites "règles d'accolement" (*matching rules*) [Levitov-1988b].

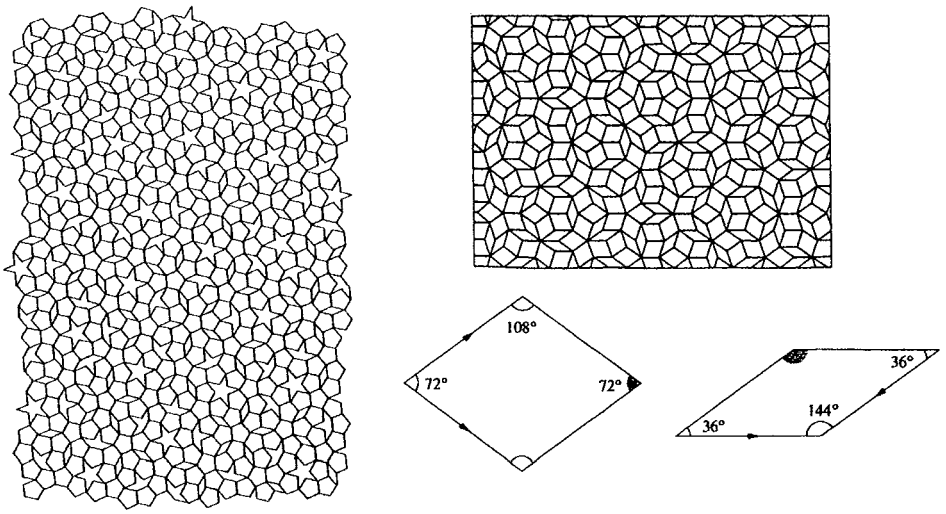
Les pavages quasipériodiques les plus simples n'utilisent que deux motifs élémentaires, deux losanges, l'un dit "oblate", l'autre "prolate" (fig. I.12). Dans ces conditions, seuls les plans de symétrie d'ordre n pour lesquelles l'angle $2\pi/n$ est rationnel peuvent être pavés avec deux losanges dont les angles n et m sont définis par $2\pi/n$ et $m=2n$. Par exemple, les symétries d'ordre n=7, 11, 13, ne forment pas des angles rationnels, et ne peuvent pas être représentées par de tels pavages.

Les pavages de Penrose à trois dimensions sont construits selon les mêmes règles que les pavages en deux dimensions, les deux tuiles élémentaires étant souvent deux rhomboèdres d'Ammann (fig. I.13).

Comme pour la séquence de Fibonacci, les pavages respectent les règles d'isomorphisme et d'autosimilarité (fig. I.14).

Des modèles de pavage ont également été construits à partir d'une seule prototuile, tout en respectant la symétrie d'ordre 5 (ou 10, pour la phase décagonale), mais avec des règles différentes : le recouvrement est non seulement autorisé, mais ces règles définissent de nouvelles particularités à la structure [Jeong-1997].

Les grilles d'Ammann sont des variantes des pavages qui permettent de construire une figure quasipériodique dans le plan [DeBrujin-1986].



Figures I.11 et I.12 : Pavages de Penrose. A gauche, le pavage original, à droite le pavage réalisé à partir de deux unités structurales présentées en dessous, les deux rhombi d'Ammann, oblate et prolate.

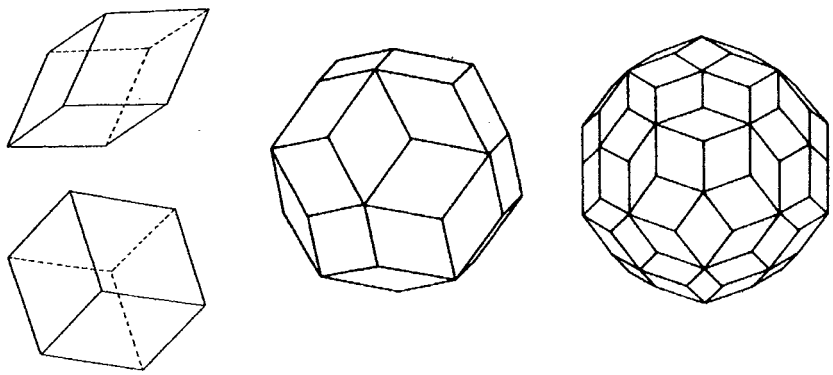


Figure I.13 : A gauche les deux rhomboèdres d'Ammann qui permettent de construire dans l'espace à trois dimensions des pavages de Penrose, et deux polyèdres réguliers pourvus d'axes 5 constitués de tels rhomboèdres : le triacontaèdre au centre, et l'énneacontaèdre à droite.

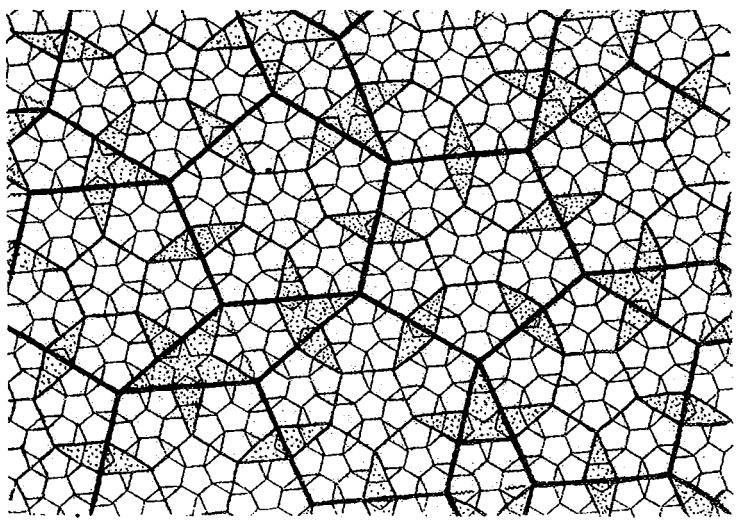


Figure I.14 : Illustration de l'auto-similarité dans les pavages de Penrose.

Les quasicristaux ne sont pas de simples pavages de l'espace avec les atomes situés au sommet des tuiles. La description de la structure quasicritalline ne peut pas être limitée à la seule construction des pavages. La détermination des différentes positions atomiques est un travail complexe.

1.2.d Arrangements atomiques

Une autre différence essentielle entre les quasicristaux et les cristaux périodiques concerne l'environnement atomique. Dans les cristaux périodiques, les atomes se distribuent en un nombre fini de sites cristallographiques équivalents, appelés les positions de Wyckoff. Les atomes qui occupent la même position de Wyckoff ont le même environnement atomique, local et surtout à l'infini, qui résulte de la définition même d'un cristal. Dans le cas des quasicristaux il est impossible de définir un nombre fini de telles positions. Par contre, en vertu du théorème de répétitivité de Conway, n'importe quelle configuration locale, quelle que soit sa taille, se trouvera répétée dans la structure un nombre infini de fois. De la même façon, la structure atomique n'est pas exactement recouvrée si l'on applique les opérations de symétrie, elle est juste équivalente [Lifshitz-2002]. Pour se rapprocher de la structure des cristaux périodiques, il faut définir le moins possible d'environnement locaux, ce qui revient à décrire les quasicristaux comme des agrégats d'amas atomiques définis (*cluster*). C'est aussi de cette manière que sont décrites les phases de Frank et Kasper ou les phases de Laves, périodiques avec des réseaux d'amas atomiques interconnectés. Les deux amas atomiques les plus utilisés pour décrire la structure des quasicristaux sont les *clusters* de Mackay et de Bergman (fig. I.16).

Si les positions atomiques de ces amas correspondent à la restriction d'un espace de dimension supérieure, la structure dans ce superespace périodique peut être déterminée en plaçant des surfaces atomiques aux nœuds du réseau. La description du quasicristal se résumera à celle de sa super maille périodique dans le superespace, avec dans ce cas des positions de Wyckoff. Cependant aucune expérimentation ne permet à ce jour d'accéder à la structure complète dans le superespace. La détermination des surfaces atomiques procède de confrontations successives entre la modélisation et l' expérimentation (diffraction de neutrons par exemple). Le modèle devra vérifier une fois la projection dans l'espace physique réalisée que la structure obtenue respecte les données expérimentales (densité, composition chimique, symétries, spectre de diffraction) cela sans créer d'impossibilité physique, particulièrement de trop courtes distances interatomiques.

Des modèles de plus en plus évolués permettent de définir avec précision des surfaces atomiques très complexes, qui projetées dans l'espace physique, forment différents types d'amas atomiques, plus ou moins dérivés des très célèbres amas de Mackay ou de Bergman [Gratias-2000].

1.2.e Les phases icosaédriques

La phase icosaédrique est la première phase quasicristalline découverte expérimentalement. Depuis, de nombreux quasicristaux icosaédriques ont été répertoriés. La majorité des phases quasicristallines sont icosaédriques. Ces structures peuvent être stables thermodynamiquement et être alors placée dans un diagramme de phase. Il s'agit des seules phases quasipériodiques dans les trois directions de l'espace. Ces phases peuvent être classées selon quatre critères : l'élément principal de l'alliage, le type de quasiréseau (réseau de Bravais en 6-dimensions), la configuration atomique locale et la concentration d'électrons en valence par atome *e/a* [Kaneko-2001].

Les principaux systèmes dans lesquels des alliages icosaédriques stables ont été découverts sont à base d'aluminium, de zinc et de cadmium (tab I.8).

Il existe deux groupes ponctuels de symétrie icosaédrique : le groupe 532 (Y) et le groupe $\bar{5}\bar{3}m$ (Y_I) qui possède, en plus des opérations de symétrie du groupe Y, un centre d'inversion. Pour décrire la structure quasipériodique des phases icosaédriques, le superespace doit être à 6 dimensions. En effet, c'est le nombre de vecteurs indépendants nécessaires pour indexer les diagrammes de diffraction, c'est-à-dire les représentations du superréseau réciproque.

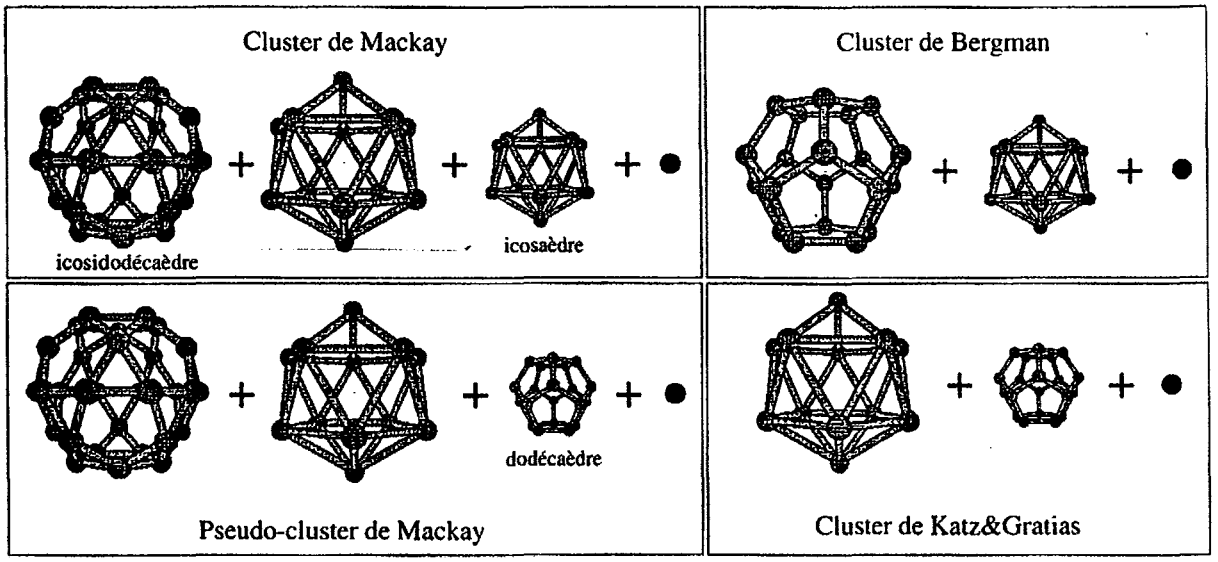


Figure I.16 : Quelques amas atomiques (*clusters*) couramment utilisés pour modéliser la structure des quasicristaux.

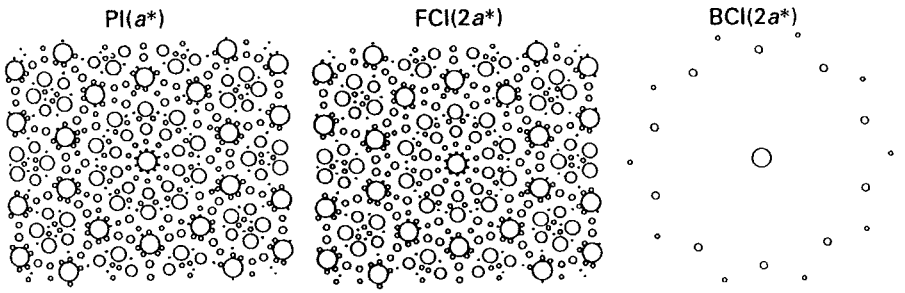


Figure I.17 : Extinctions susceptibles de se produire en fonction du réseau de Bravais selon les axes de zone de symétrie d'ordre 5 d'une phase icosaédrique. De gauche à droite : cubique simple, faces centrées, centré.

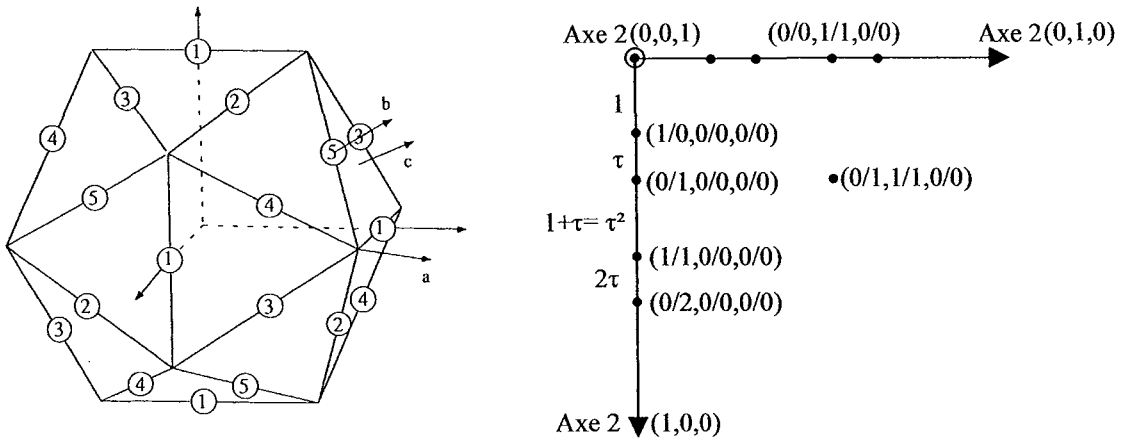


Figure I.18 : Repère et schéma d'indexation selon [Cahn-1986b].

Les diagrammes de diffraction seront totalement décrits par des combinaisons linéaires à coefficients entiers des 6 vecteurs, qui sont choisis différemment selon les méthodes d'indexation proposées. Si l'on applique les opérations de symétrie du groupe ponctuel, on obtient, quel que soit le groupe ponctuel, trois réseaux de Bravais 6-D, tous les trois cubiques : simple, centré et à faces centrées [Levitov-1988a] [Janssen-1986].

Expérimentalement, seuls deux types de réseaux ont été découverts, le réseau simple et le réseau cubique à faces centrées. Comme pour les réseaux à trois dimensions, les extinctions de certaines réflexions sur les diffractogrammes permettent de différencier le type de réseau (fig. I.17) (tab. I.3). Le réseau cubique à faces centrées peut être considéré comme une surstructure du réseau simple, liée à l'organisation chimique des atomes. Cette organisation a déjà été observée *in situ* en microscopie électronique en transmission (MET). Dans certains systèmes, comme AlPdMn, des variantes de ces réseaux ont été observées, qui présentent des taches de diffraction supplémentaires [Ishimasa-1992] [Hirai-2000].

Enfin, très récemment, un nouveau type de quasicristal stable a été découvert, dans le système binaire CdYb, dont la structure serait différente, avec une rupture de symétrie systématique.

Du point de vue de la configuration atomique locale, les alliages icosaédriques étaient en général classés en deux groupes, ceux décrits à partir des *clusters* de Mackay, et ceux construits à partir des *clusters* de Bergman. Les phases icosaédriques à base Al seraient de type Mackay et les phases à base Zn seraient de type Bergman. Cependant, des études récentes ont prouvé que cette classification est incorrecte ou trop simple [Gratias-2000]. D'autres part, le système binaire CdYb serait constitué d'amas atomiques différents.

La configuration des électrons de valence est d'une importance toute particulière dans la stabilisation des alliages quasicristallins. Ce point sera traité plus loin. Les phases de type Mackay auraient une concentration d'électrons de valence par atome *e/a* voisine de 1,75, tandis que *e/a* vaudrait environ 2,1 pour les phases de type Bergman.

Un point important est l'indexation des phases icosaédriques, qu'il s'agisse des diagrammes bi-dimensionnels de diffraction électronique ou des diagrammes de diffraction des rayons X.

L'indexation nécessite 6 indices. La position de chaque tache de diffraction est décrite par la combinaison linéaire entière –ou demi-entière dans le cas de [Bancel-1985]- de 6 vecteurs d'onde de base, $\vec{q}_{1//}, \vec{q}_{2//}, \vec{q}_{3//}, \vec{q}_{4//}, \vec{q}_{5//}, \vec{q}_{6//}$. Plusieurs schémas d'indexation ont été proposés dans la bibliographie. Ils diffèrent par la disposition relative des vecteurs de base dans l'espace et par la norme de ces vecteurs. Les trois indexations les plus couramment utilisées sont celles de Bancel, Elser et Cahn [Bancel-1985] [Elser-1985] [Cahn-1986b] (tab I.4). Le schéma d'indexation de Cahn se rapporte de façon pratique à une base cubique. Les vecteurs $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ de la base cubique pointent vers 3 axes d'ordre 2, orthogonaux, d'un icosaèdre (fig. I.18). Les 6 indices sont obtenus par décomposition des 3 indices cubiques (H,K,L) en combinaisons linéaires entières de 1 et de τ. Ainsi, le vecteur d'onde $\vec{q}$ qui correspond à une tache de diffraction aura pour indices (fig. I.18):

$$\vec{q}\,(H,K,L) = \vec{q}\,(h+\tau.h',\ k+\tau.k',\ l+\tau.l') \qquad (nm^{-1}) \qquad (I.6)$$

où h,h',k,k',l,l' sont les six indices liés au superréseau.

Les spectrogrammes sur poudre par diffraction des rayons X étant des représentations à une seule dimension de l'espace réciproque, tous les vecteurs d'onde de même module $|\vec{q}|$ se confondent. Il est alors plus pratique d'utiliser une notation en indices réduits, avec deux indices N et M seulement, définis par les relations :

$$N = h^2+h'^2+l^2+l'^2+k^2+k'^2 \qquad (I.7)$$

$$M = h'^2+k'^2+l'^2+2(hh'+kk'+ll') \qquad (I.8)$$

Avec :

$$|q| = \frac{2\pi\sqrt{N+\tau.M}}{a_{6d}\sqrt{2+2.\tau}} \quad (I.9)$$

où a_{6d} est le paramètre de maille du réseau à 6 dimensions, en nm.

Un exemple de diagrammes de diffraction électronique indexés, ainsi que le tableau donnant la correspondance entre les indices des différents systèmes d'indexation, extraits de [Tamura-1993], sont présentés (tab. I.4) et (fig. I.19).

Réseau de Bravais direct (paramètre)	**Réseau réciproque (paramètre)**	**Conditions d'extinction h,h',k,k',l,l'**	**Facteur d'inflation**
P (a)	P (a*)	h+k', k+l', l+h' pairs	τ^3
F (2a)	I (a*)	Tous entiers	τ
I (a)	F (2a*)	h+k', k+l', l+h' pairs	τ

Tableau I.3: Les trois réseaux de Bravais 6-D, les conditions d'extinction et le facteur d'inflation qui apparaît sur les clichés de diffraction électronique pour la phase icosaédrique.

1.2.f Les phases décagonales

En 1978, Sastry *et al.* rapportèrent l'existence d'une phase cristalline complexe inconnue dans un alliage AlMnSi [Sastry-1978]. Chattopadhyay *et al.*, et Bendersky, indépendamment, étudiant une phase AlMn similaire, rapportèrent en 1985 que cette phase était un quasicristal bi-dimensionnel, quasipériodique dans deux directions de l'espace et périodique dans la troisième [Bendersky-1985] [Chattopadhyay-1985]. Cette phase fut nommée décagonale, en référence à son unique axe d'ordre 10. De même que pour les phases icosaédriques, il existe un certain nombre de phases décagonales stables (tab. I.8). Ce sont les phases quasicristallines les plus rencontrées après les phases icosaédriques. Il existe plusieurs groupes spatiaux pour les phases décagonales, par exemple $P\overline{10}_5$mmc et $P10_5$mc [Ranganathan-1991] [Yamamoto-1988]. Par contre, la phase décagonale n'a qu'un seul type de quasiréseau, décagonal primitif [Rokhsar-1987]. De nombreuses variantes structurales existent, y compris dans un même système –AlNiCo-, avec des extinctions de taches de diffraction ou au contraire l'apparition de spots de diffraction supplémentaires [Beeli-2000].

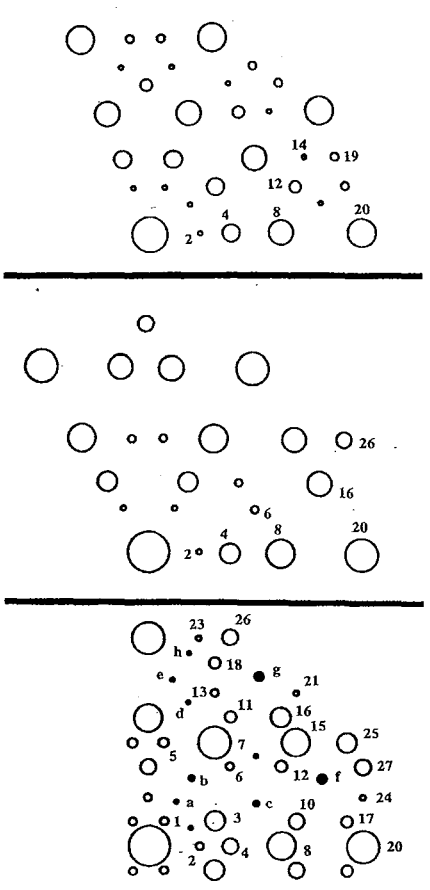
Les plans quasipériodiques sont empilés perpendiculairement à l'axe d'ordre 10, unique axe de symétrie interdite de la structure (fig. I.20). Dans le plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 10 existent deux types non-équivalents d'axes d'ordre 2, appelés communément 2D et 2P, séparés de 18° et alternés (fig. I.21) [Fung-1986]. La périodicité suivant l'axe d'ordre 10 varie d'un système intermétallique à un autre et peut aussi dépendre de l'histoire thermique, ce qui entraîne un polytypisme très riche [Kang-1992].

Les couches atomiques perpendiculaires à l'axe 10 sont soit plates (F pour *flat*), soit plissées (P pour *puckered*), selon que les atomes qui les constituent sont situés strictement sur un plan ou légèrement décalés [Steurer-1991] [Steurer-1993].

L'indexation d'un diagramme de diffraction de phase décagonale peut être effectuée avec un vecteur parallèle à l'axe périodique et avec 4 ou 5 vecteurs dans le plan quasipériodique, bien que seuls 4 vecteurs soient indépendants. Ceci conduit à deux types d'indexations et de descriptions, dans un espace de dimension 4+1 [Janssen-1986] [Ishihara-1988] [Yamamoto-1988], ou 5+1[Jaric-1986] [Ho-1986].La maille est caractérisée par deux paramètres, *a* dans le plan quasipériodique et *c* la période le long de l'axe d'ordre 10. Le paramètre *a* ne peut être déterminé qu'à un facteur d'échelle τ près (le nombre d'or) du fait des propriétés d'inflation-déflation de la structure quasipériodique.

1.2.g Autres phases quasicristallines

D'autres types de phases quasicristallines, bi-dimensionnelles comme la phase décagonale, ont été observées expérimentalement. Il s'agit des phases octogonales de symétrie d'ordre 8, des phases dodécagonales de symétrie d'ordre 12 et des phases pentagonales de symétrie d'ordre 5.



n	N,M	Cahn (3D)	Cahn (6D)	Bancel	Elser	$q_{//}$	$q_{\perp}$	m
1	2,1	0/1 0/0 1/0	0,1,0,0,0,0	2,1,−1,−1,−1,1	1,0,0,0,0,0	1.000	1.000	12
a	6,8	1/1 0/0 0/1	$\frac{1}{2}(1,1,1,\bar{1},1,1)$	$\frac{1}{2}(3,1,\bar{1},\bar{1},\bar{1},1)$	$\frac{1}{2}(1,1,1,1,1,1)$	1.618	0.618	12
2	4,4	0/2 0/0 0/0	0,1,0,0,1,0	2,2,0,0,−1,1	1,1,0,0,0,0	1.701	1.051	30
3	6,9	1/2 0/1 0/0	1,1,0,0,1,0	1,1,0,0,0,1	1,1,1,0,0,0	2.384	0.563	20
b	14,22	1/2 0/0 1/1	$\frac{1}{2}(1,3,1,\bar{1},1,1)$	$\frac{1}{2}(1,1,\bar{1},\bar{1},\bar{1},1)$	$\frac{1}{2}(3,1,1,1,1,1)$	2.618	0.382	12
4	8,12	2/2 0/0 0/0	1,1,0,−1,1,0	1,1,1,0,−1,0	1,1,1,0,0,1	2.753	0.650	30
5	14,21	2/3 0/0 1/0	1,2,0,−1,1,0	−1,−2,0,0,1,−1	2,1,1,0,0,1	3.642	0.860	60p
c	30,48	2/3 1/1 0/0	$\frac{1}{2}(3,3,1,\bar{1},3,\bar{1})$	$\frac{1}{2}(1,1,1,\bar{1},1,\bar{1})$	$\frac{1}{2}(3,3,3,1,\bar{1},1)$	3.857	0.348	20
6	16,24	2/3 1/0 1/1	1,2,1,−1,1,0	0,1,−1,1,1,2	2,1,1,1,0,1	3.893	0.919	60h
7	18,29	2/3 0/0 1/2	1,2,1,−1,1,1	1,0,0,0,0,0	2,1,1,1,1,1	4.236	0.236	12
8	20,32	2/4 0/0 0/0	1,2,0,−1,2,0	1,1,0,0,0,0	2,2,1,0,0,1	4.454	0.402	30
9	22,33	2/4 1/0 0/1	1,2,1,−1,2,0	2,1,−1,−1,0,−2	2,2,1,1,0,1	4.565	1.078	120
10	26,41	3/4 0/1 0/0	2,2,0,−1,2,0	1,−1,−1,0,1,1	2,2,2,0,0,1	5.052	0.691	60t
d	54,86	3/4 0/0 1/1	$\frac{1}{2}(3,5,1,\bar{3},3,1)$	$\frac{1}{2}(1,\bar{3},\bar{1},\bar{1},1,\bar{1})$	$\frac{1}{2}(5,3,3,1,1,3)$	5.167	0.554	60p
11	28,44	2/4 0/0 2/2	1,3,1,−1,1,1	1,1,−1,−1,−1,1	3,1,1,1,1,1	5.236	0.764	12
12	28,44	3/4 1/1 0/1	2,2,1,−1,2,0	2,0,0,−1,−1,0	2,2,2,1,0,1	5.236	0.764	60h
13	34,53	2/5 0/0 1/2	1,3,1,−1,2,1	2,2,0,0,0,1	3,2,1,1,1,1	5.753	0.949	60p
e	70,112	3/5 0/0 0/1	$\frac{1}{2}(3,5,1,\bar{3},5,1)$	$\frac{1}{2}(3,1,1,1,\bar{1},1)$	$\frac{1}{2}(5,5,3,1,1,3)$	5.892	0.531	60p
14	36,56	3/5 0/1 1/0	2,3,0,−1,2,0	−1,−2,0,1,2,0	3,2,2,0,0,1	5.916	1.003	120
15	38,61	3/5 1/1 1/1	2,3,1,−1,2,0	1,1,1,0,0,0	3,2,2,1,0,1	6.147	0.466	60h
f	78,126	3/5 1/2 0/0	$\frac{1}{2}(5,5,1,\bar{5},\bar{5},1)$	$\frac{1}{2}(1,1,1,1,1,\bar{1})$	$\frac{1}{2}(5,5,5,1,\bar{1},1)$	6.241	0.215	20
16	40,64	3/5 0/1 1/2	2,3,1,−1,2,1	1,1,1,1,0,0	3,2,2,1,1,1	6.299	0.568	60h
17	46,73	3/6 0/1 0/0	2,3,0,−1,3,0	2,1,1,0,0,1	3,3,2,0,0,1	6.735	0.800	60t
18	46,73	4/5 0/0 1/2	2,3,1,−2,2,1	2,−1,−1,−1,0,0	3,2,2,1,1,2	6.735	0.800	60p
g	94,152	3/5 0/0 2/3	$\frac{1}{2}(3,7,3,\bar{3},3,3)$	$\frac{1}{2}(\bar{1},1,\bar{1},\bar{1},\bar{1},1)$	$\frac{1}{2}(7,3,3,3,3,3)$	6.854	0.146	12
19	48,76	3/6 1/1 0/1	2,3,1,−1,3,0	2,1,−1,0,1,1	3,3,2,1,0,1	6.874	0.863	120
20	52,84	4/6 0/0 0/0	2,3,0,−2,3,0	1,0,1,0,0,0	3,3,2,0,0,2	7.207	0.248	30
21	54,85	3/6 0/1 2/2	2,4,1,−1,2,1	2,2,0,−1,−1,1	4,2,2,1,1,1	7.276	1.030	60h
22	54,85	4/6 1/0 0/1	2,3,1,−2,3,0	2,0,1,−1,−2,−1	3,3,2,1,0,2	7.276	1.030	120
23	56,88	4/6 0/0 0/2	2,3,1,−2,3,1	3,1,0,0,−1,1	3,3,2,1,1,2	7.405	1.080	60p
24	56,88	4/6 0/2 0/0	3,3,0,−1,3,0	2,2,1,−1,−1,1	3,3,3,0,0,1	7.405	1.080	60t
25	58,93	4/6 1/2 0/1	3,3,1,−1,3,0	2,0,0,0,0,1	3,3,3,1,0,1	7.591	0.615	60h
h	118,190	4/6 1/1 1/2	$\frac{1}{2}(5,7,3,\bar{3},5,1)$	$\frac{1}{2}(3,\bar{1},1,\bar{1},\bar{1},\bar{1})$	$\frac{1}{2}(7,5,5,3,1,3)$	7.668	0.455	60p
26	60,96	4/6 0/0 2/2	2,4,1,−2,2,1	2,0,0,−1,1,0	4,2,2,1,1,2	7.715	0.696	60p
27	60,96	4/6 2/2 0/0	3,3,1,−1,3,−1	1,1,1,−1,1,−1	3,3,3,1,−1,1	7.715	0.696	20

Figure I.19 : Indexation des diagrammes de diffraction selon les axes de symétrie d'ordre 5 (en haut), 3 (au milieu) et 2 (en bas) et tableau (I.4) de correspondance entre les trois principaux systèmes d'indexation (d'après [Tamura-1993]).

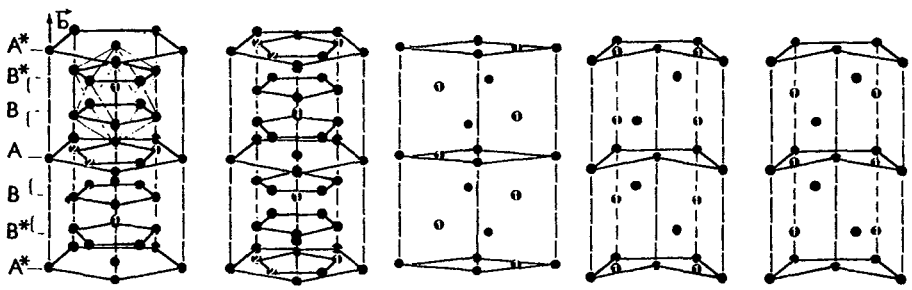


Figure I.20 : Phase décagonale, schéma de différents empilements des plans périodiques le long de l'unique axe de symétrie d'ordre 10.

Les premières ont été découvertes dans le système CrNiSi [Wang-1988] et les secondes dans le système NiCr [Ishimasa-1985]. Ces dernières sont observées dans très peu de systèmes et sont de plus métastables (à une exception près). Par conséquent ce sont principalement les pavages de Penrose octogonaux qui sont étudiés. Comme les phases de symétrie d'ordre 5 et 10 sont reliées au nombre irrationnel τ, les phases octogonales et dodécagonales sont reliées respectivement aux nombres irrationnels $\sqrt{2}$ et $\sqrt{3}$. Un dernier type de phase bi-dimensionnelle a été observée, il s'agit des phases pentagonales [Ritsch-1999]. Sur des critères énergétiques, Levitov a montré que seuls les nombres irrationnels quadratiques sont autorisés dans les quasicristaux, ce qui réduirait les symétries non-cristallographiques aux ordre 5 (icosaédrique, pentagonal), 8 (octogonal), 10 (décagonal) et 12 (dodécagonal). Toutes ces phases ont été observées, et aucun contre-exemple n'invalide cette prédiction à l'heure actuelle, si l'on fait exception des phases unidimensionnelles qui ne possèdent pas d'axe de symétrie interdite, seulement une modulation quasipériodique dans une direction [Ranganathan-1991].

2 Particularités structurales des quasicristaux

2.1 Structure électronique : alliages de Hume-Rothery et pseudogap au niveau de Fermi

Tandis que la majorité des compositions quasicristallines se révèle être métastable, un grand nombre de quasicristaux stables ont cependant été découverts. L'origine de leur stabilité a été l'objet de nombreuses hypothèses. Ainsi les alliages quasicristallins peuvent être décrits comme des alliages de Hume-Rothery.

De façon générale, une structure cristallographique stable correspond à un minimum de son énergie libre F = U-TS (T est la température, S est l'entropie, U est l'énergie interne, F s'exprime en $J.mol^{-1}$). Dans le cas des cristaux périodiques, cette condition se limite généralement à une minimisation de l'énergie interne U. Les facteurs qui déterminent cette énergie sont essentiellement la différence d'électronégativité des constituants, le rapport de leurs rayons atomiques et la structure électronique de l'alliage.

Hume-Rothery fit la découverte empirique des règles qui portent son nom et qui énoncent que pour de nombreux alliages métalliques des structures cristallines précises se forment pour une valeur particulière du nombre d'électrons de valence par atome *e/a* [Hume-1926]. Tout d'abord appliqué aux alliages ne contenant que des métaux simples, ce critère a été généralisé aux alliages contenant des métaux de transition [Hume-1954]. Toutefois, dans ce cas, il est délicat de déterminer la valence exacte des atomes ayant des électrons des bandes *d* et *f*, donc le nombre exact des électrons *sp* de la structure. Le calcul de *e/a* tient alors compte de la valence négative des métaux de transition introduite par Pauling. Idéalement, la valence des éléments de transition devrait être calculée en fonction de leur environnement atomique local (ce qui est difficile à déterminer dans le cas des quasicristaux, comme cela a déjà été exposé).

La stabilisation de telles structures cristallines s'explique par le fait que la surface de Fermi (définie dans l'espace des énergies comme l'énergie maximale des électrons presque libres) de ces alliages est très proche des zones de Brillouin pour les structures stabilisées [Hume-1963]. Le diamètre de la surface de Fermi, $k_f = \sqrt[3]{3\pi^2 n_{e^-}}$ (k_f correspond à un nombre d'onde en $Å^{-1}$, n_{e^-} est la densité électronique, en $e^-.cm^{-3}$) satisfait dans ce cas la condition de diffraction de Bragg, $K \cong 2.k_f$ ($K=1/\lambda$ est le vecteur d'onde associé aux plans qui diffractent, λ étant la longueur d'onde en nm du rayonnement qui peut lui être associé) des plans qui constituent la zone de Brillouin. Comme les électrons ne peuvent pas prendre ces énergies, il s'ensuit une forte diminution de la densité d'état -nombre d'électrons qui possèdent une énergie E donnée en eV- au niveau de Fermi (typiquement $E_f = 5eV$ pour les métaux), soit une ouverture de gaps dans un grand nombre de directions de l'espace réciproque [Kittel-1998]. Ce processus a pour effet de stabiliser cette structure cristalline, puisque les électrons occupent alors des états moins énergétiques.

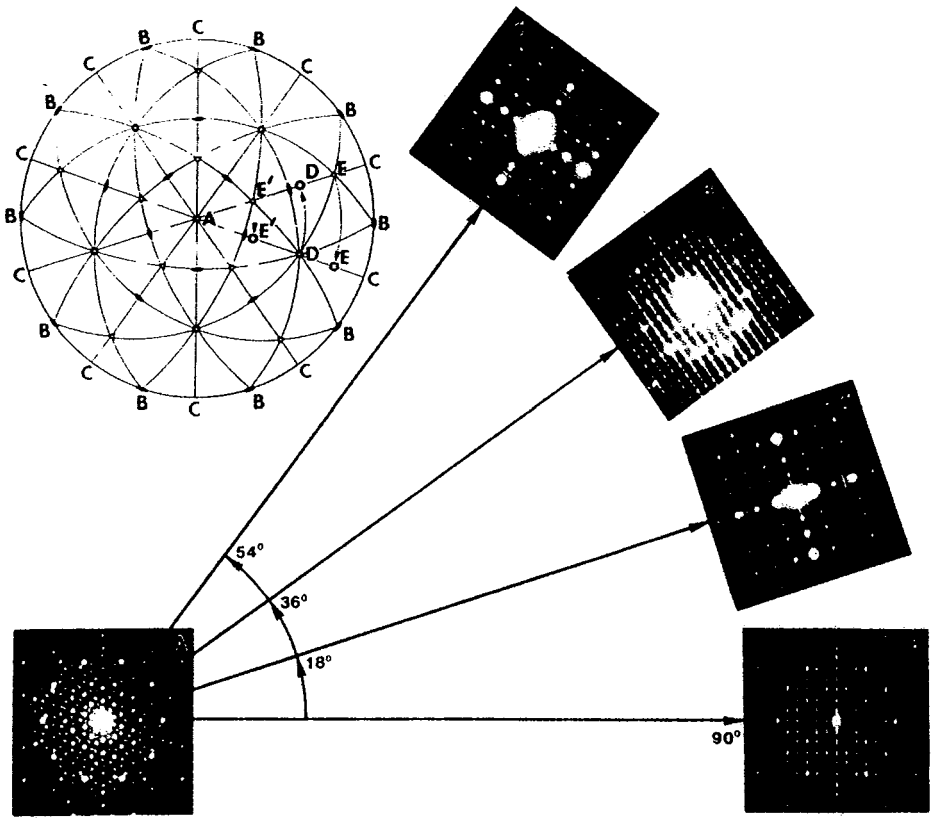


Figure I.21 : Projection stéréographique selon l'axe de zone d'ordre 10 et succession des deux types d'axe de symétrie d'ordre 2, 2P et 2D.

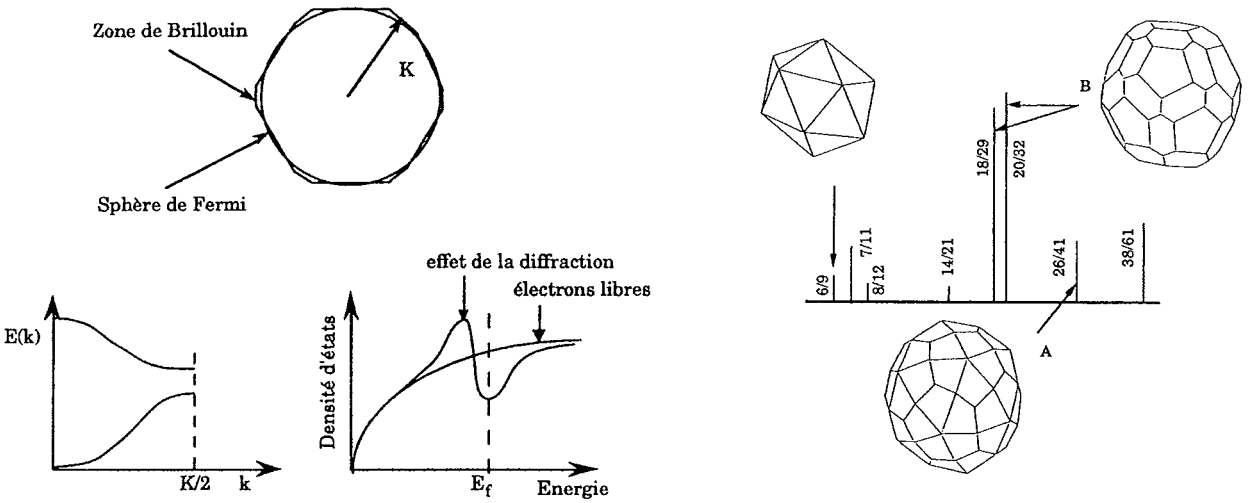


Figure I.22 : Réduction de la densité d'état au niveau de Fermi liée à l'interaction entre la zone de Brillouin et la sphère de Fermi. A droite, pseudo-zones de Brillouin pour la phase icosaédrique.

La généralisation des critères de Hume-Rothery aux quasicristaux fut réalisée par Friedel et Dénoyer dans l'étude de la phase icosaédrique AlLiCu [Friedel-1987] [Friedel-1988]. Les diagrammes de diffraction de poudres des quasicristaux présentent des raies de diffraction intenses de haut degré de symétrie qui permettent, même si l'environnement n'est pas celui d'un réseau périodique, de construire des pseudo-zones de Brillouin presque sphériques. Des calculs de la surface de Fermi ont montré que celle-ci est effectivement très voisine des pseudo-zones de Brillouin formées par les pics les plus intenses. Ceci se traduit par l'ouverture de très nombreux gaps donc une réduction particulièrement importante de la densité d'état des électrons au niveau de Fermi, appelée pseudogap par opposition au gap qui existe dans les semi-conducteurs ou les isolants entre la bande de valence et la bande de conduction (fig. I.22).

L'existence d'un pseudogap au niveau de Fermi a été l'objet de nombreuses vérifications aussi bien expérimentales que théoriques (non pas à partir de la structure quasicristalline dans laquelle le théorème de Bloch est inapplicable faute de périodicité, mais avec des approximants à grande maille), particulièrement pour les phases icosaédriques [Berger-1993a] [Fournée-1998] [Thiel-2000] [Belin-2000].

Cette structure électronique particulière serait en partie à l'origine de la stabilité des quasicristaux, qui sont souvent classés en fonction du rapport *e/a*. L'introduction d'oxygène ou d'impuretés dans le réseau modifierait ce rapport *e/a*, ce qui aurait pour conséquence la déstabilisation de la structure quasicristalline.

Elle serait aussi à l'origine des propriétés électriques remarquables des quasicristaux.

L'attribution de ce pseudo-gap à un mécanisme de Hume-Rothery n'est pas totalement admise, de même que la largeur de ce pseudo-gap ne serait pas suffisante pour expliquer toutes les étrangetés des propriétés de transport des quasicristaux.

2.2 Les phasons

La majorité des propriétés des cristaux périodiques, électriques, magnétiques, thermiques, mécaniques, est liée à l'existence de défauts dont on ne peut s'affranchir dans les matériaux réels, comme les lacunes, ou les dislocations. Ces défauts existent également dans les quasicristaux si bien qu'un formalisme très proche de celui utilisé pour les cristaux périodiques peut-être utilisé pour décrire leur influence sur les propriétés des quasicristaux [Wang-1993] [Socolar-1986] [Donnadieu-1993].

En plus des défauts rencontrés habituellement dans les cristaux périodiques, les quasicristaux possèdent un autre type de défaut appelé "phason".

Le terme "phason" est cependant utilisé dans de nombreuses circonstances pour traduire divers phénomènes liés à l'incommensurabilité. Il est en effet utilisé à la fois pour désigner des phénomènes dynamiques ou statiques, que ce soit dans les phases modulées ou dans les quasicristaux (tab.I.5).

Parmi toutes ces définitions, seules trois, qui sont d'importance, concernent les quasicristaux.

Le phason peut être vu comme un défaut ponctuel particulier (fig. I.24). Il s'agit d'un saut atomique discret qui résulte de deux positions très proches et qui laisse la structure globale équivalente.

Si l'on considère l'exemple de la coupe et qu'au lieu de changer l'angle de coupe on translate cette fois la droite qui représente l'espace physique le long de la droite qui constitue l'espace perpendiculaire, on arrive régulièrement à des positions ambiguës si la surface atomique n'est pas rigoureusement définie. L'ensemble de la structure va rester la même, mais deux segments, un court et un long, vont être interchangés (fig. I.23). Ceci peut très bien se visualiser dans les structures à 1, 2 ou

3 dimensions (fig. I.24). Comme un seul atome a changé de position, ce phénomène équivaut à un saut atomique.

Structure	Type	Description
Phase modulée	Harmonique, souvent suramorti	Oscillation de la phase d'une fonction de modulation
Composite incommensurable	Harmonique, suramorti	Oscillation des sous-systèmes telle que ceux-ci bougent mutuellement
Quasicristal	Harmonique, diffusif	Mode collectif de saut de phasons (phason flips) entre sites atomiques presque équivalents
Quasicristal	Anharmonique, diffusif	Saut local entre sites presque équivalents
Quasicristal	Statique	Cisaillement dans l'espace de dimension supérieure, qui change la quasipériodicité.
Phase modulée	Non-linéaire (anharmonique)	Oscillation de la phase d'une fonction de modulation à grande amplitude telle que le mouvement est non-linéaire.
Composite incommensurable	Non-linéaire	Glissement d'un sous-système par rapport à un autre avec un déplacement non-linéaire
Deux cristaux en contact	Mouvement non-linéaire	Situation comparable à celle d'un composite incommensurable

Tableau I.5 : Huit définitions différentes utilisées sous le terme phason, d'après [Janssen-2002].

Dans la mesure où ces réarrangements peuvent être coordonnés par une force motrice, la diffusion assistée par saut de phasons sera possible. Les deux positions atomiques très proches correspondent à une barrière énergétique très faible, comparée à celle nécessaire à la diffusion lacunaire. Ce saut atomique peut être caractérisé par 5 paramètres : l'espèce chimique impliquée, le temps de relaxation, l'énergie d'activation, la distance de saut et l'orientation du saut [Lyonnard-1996]. Ces cinq paramètres n'ont jamais été déterminés conjointement car plusieurs expériences indépendantes sont nécessaires. Des énergies d'activation très faibles et des temps de relaxation (temps entre deux sauts consécutifs) très rapides ont été observés (tab. I.6).

Espèce chimique	Temps de relaxation (ps)	Energie d'activation (meV)	Distance de saut (Å)
Cu	24	750	3,9
Cu	24	390	< 1,9
Fe	500	-	-
Al	1	-	-

Tableau I.6 : Ordres de grandeur des caractéristiques de quelques sauts de phasons dans la phase icosaédrique AlCuFe, d'après [Lyonnard-1996].

La possibilité de l'intervention de la diffusion assistée par saut de phasons dans les quasicristaux est d'une importance cruciale pour l'explication et la prévision de nombreuses propriétés, principalement les propriétés de transport. Théorie et expérience apportent deux réponses différentes à cette question déterminante.

La diffusion atomique à longue distance est caractérisée par un coefficient de diffusion D proportionnel à la concentration de défauts –lacunes et/ou phasons-. Ce coefficient suit une loi générale d'Arrhénius du type :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_p.T}\right) \qquad (\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) \text{ [Kittel-1998]} \quad \text{(I.10)}$$

où D_0 est le coefficient pré-exponentiel (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), T est la température, E_a est l'énergie d'activation (en eV), et k_p est la constante de Planck.

L'énergie d'activation peut être séparée en deux termes, une énergie de formation et une énergie de migration de lacune. E_a vaut typiquement 1,5 à 3 eV dans les métaux et alliages.

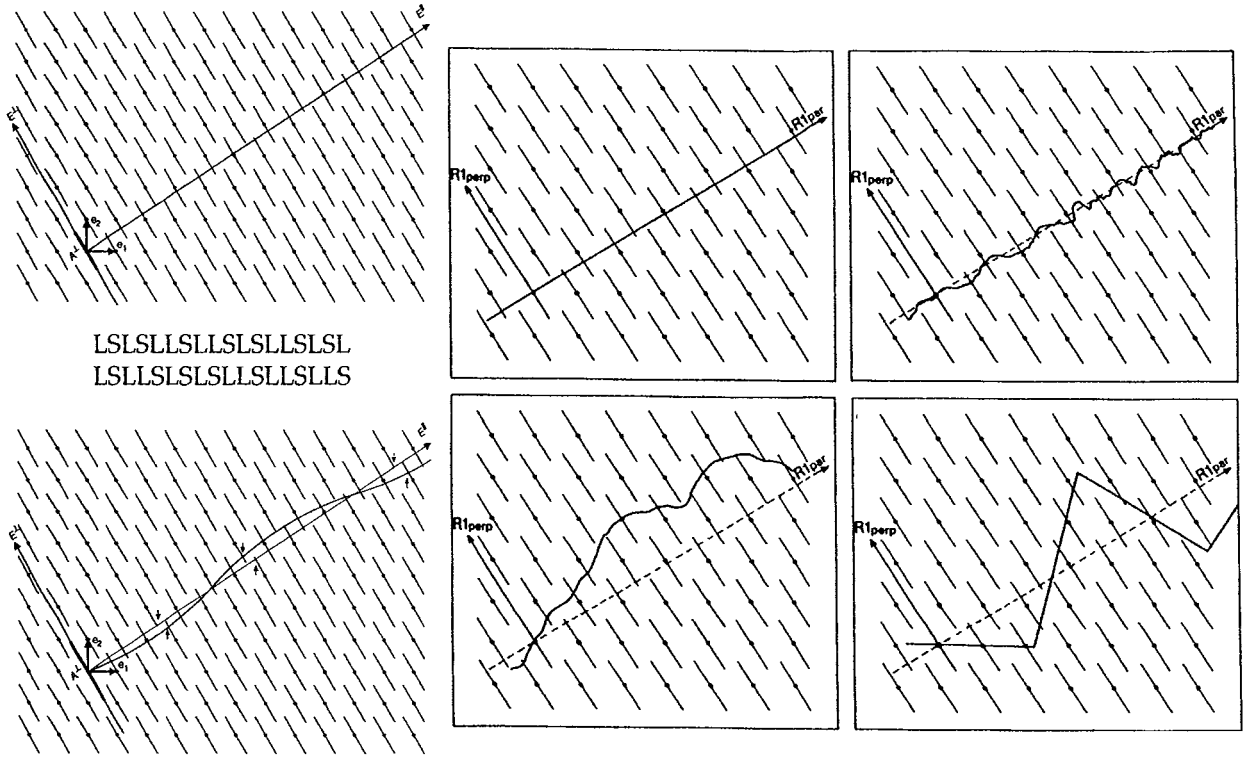


Figure I.23 : Exemple de modulations de phasons qui conduisent à modifier les conditions d'intersection entre l'espace physique et les surfaces atomiques, induisant des défauts dans la position des atomes et l'ordre de la structure.

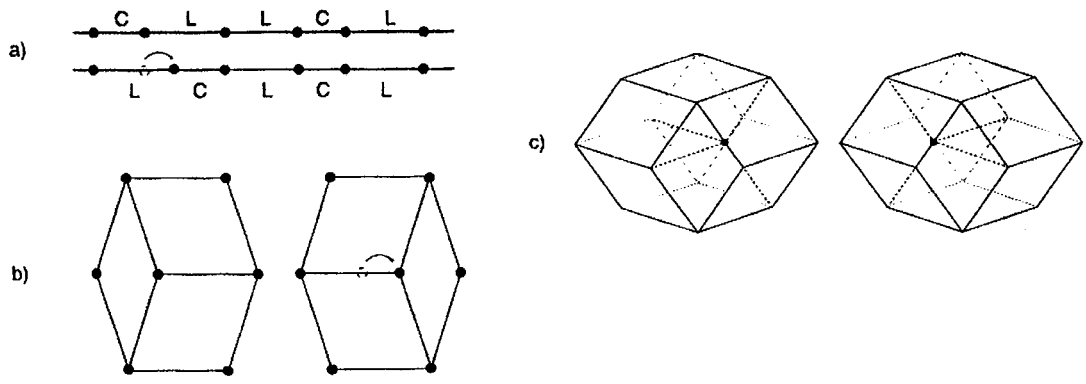


Figure I.24 : Représentation schématique d'un saut de phasons à une (a), deux (b) ou trois dimensions (c). L'environnement atomique est le même, et les deux positions occupées par l'atome avant et après le saut sont très proches.

L'existence d'un processus de diffusion propre aux quasicristaux qui implique les phasons a été évoquée théoriquement dans le cas des pavages octaédriques et icosaédriques [Kalugin-1993] [Rüdinger-1994]. Le coefficient de diffusion s'écarterait alors d'un comportement de type Arrhénius.

Jusqu'à maintenant, si des sauts de phasons ont été observés [Edagawa-2000] [Lyonnard-1996] [Coddens-1999] [Dolinsek-2002], à une seule exception [Blüher-1998], par contre aucune diffusion par saut de phasons à longue distance n'a pu être observée et les valeurs des coefficients de diffusion des différentes espèces dans les alliages quasicristallins ne semblent pas particulièrement différentes de celles mesurées dans des phases cristallines [Zumkley-2000] [Sprengel-1996] [Lyonnard-1997] [Joulaud-1997] [Mehrer-2002]. L'aluminium est l'élément qui diffuse le plus rapidement dans les alliages à base de cet élément [Lyonnard-1996]. La diffusion par les court-circuits de diffusion est toujours le mode de transport le plus rapide (tab. I.7).

Température (°C)	D en volume ($cm^2.s^{-1}$)	D aux joints de grain ($cm^2.s^{-1}$)
475	$2{,}61.10^{-15}$	$1{,}7.10^{-10}$
514	$1{,}86.10^{-14}$	$1{,}5.10^{-9}$
612	$1{,}21.10^{-12}$	$1{,}8.10^{-7}$

Tableau I.7 : Coefficients de diffusion en volume ou aux joints de grains du fer dans la phase icosaédrique AlCuFe, d'après [Joulaud-1997].
$D_0 = 450^{+300}_{-200}$ $cm^2.s^{-1}$ et $E_a = 2{,}55 \pm 0{,}05$ eV.

La troisième notion de "phason" permet de faire le lien entre les phases quasicristallines et approximantes. Il s'agit d'un mécanisme statique qui consiste en un cisaillement de l'espace de dimension supérieur qui change la quasipériodicité [Elser-1985]. Si l'on revient à la définition du quasicristal unidimensionnel, on peut maintenant considérer que la coupe n'est plus effectuée selon une droite, mais selon une droite modulée. L'amplitude et la fréquence de la modulation se mesurent donc dans l'espace perpendiculaire, et peuvent être définies comme l'intensité du cisaillement lié au champ de phason, duquel résulte une structure plus ou moins proche de la structure originelle (fig. I.23).

Certaines matrices de cisaillement conduisent à un abaissement caractéristique des degrés de symétrie, et à la formation dans l'espace physique de phases cristallines, dites "approximantes". Le décalage dans la direction de coupe qui définit le passage du quasicristal à l'approximant peut être décrit par l'existence d'un champ de phason. Si l'intensité de ce champ de phason n'est pas suffisante pour conduire à la formation d'un approximant, la structure reste quasicristalline mais très fautée. Elle est dite modulée et les signes de cette modulation apparaissent sur les diagrammes de diffraction électronique et de rayons X sous la forme d'un déplacement des pics de leurs positions idéales et de leur élargissement [Audier-1991].

2.3 Les phases approximantes

Un approximant est une phase cristalline périodique dont la structure atomique locale est proche de celle du quasicristal correspondant. Il existe donc des approximants pour chaque type de structure quasicristalline. Les principaux amas atomiques détectés dans les quasicristaux se retrouvent dans les phases approximantes. Il s'agit de composés à grandes mailles qui possèdent souvent des relations d'orientation cristallographiques avec les quasicristaux [Demange-2001]. Elles sont trouvées dans des domaines de composition voisins de ceux des quasicristaux, mais souvent ce domaine de stabilité est plus large, il est ainsi plus facile de les élaborer. Les structures quasicristallines métastables se transforment généralement en phases approximantes lors d'un recuit approprié.

La relation entre les deux types de structures peut être décrite grâce à la méthode de coupe et projection vue précédemment (fig. I.25). Si la tangente de l'angle de coupe est un nombre rationnel, la droite qui matérialise l'espace physique passe par un autre nœud du réseau de point carré, définissant ainsi la maille du cristal à une dimension.

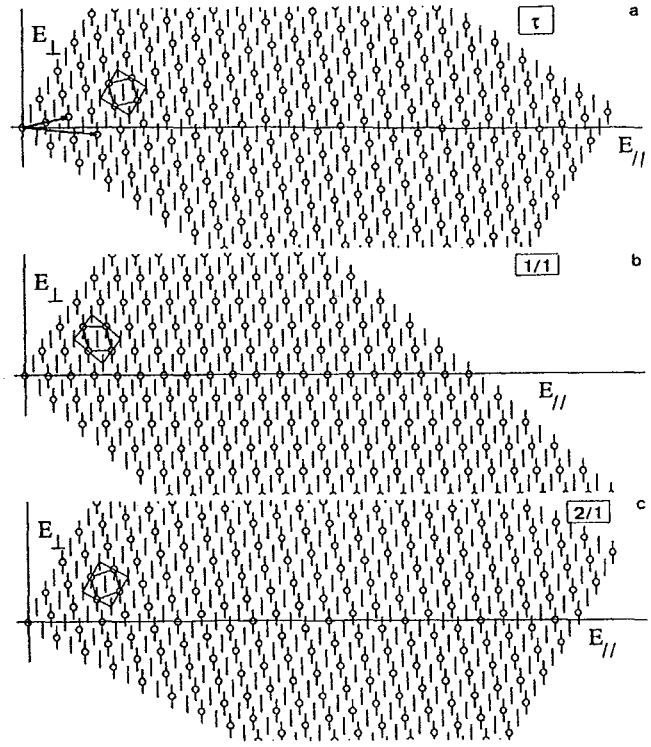


Figure I.25 : Passage d'une structure quasipériodique (la chaîne de Fibonacci, (a)) à deux structures périodiques selon l'angle de projection.

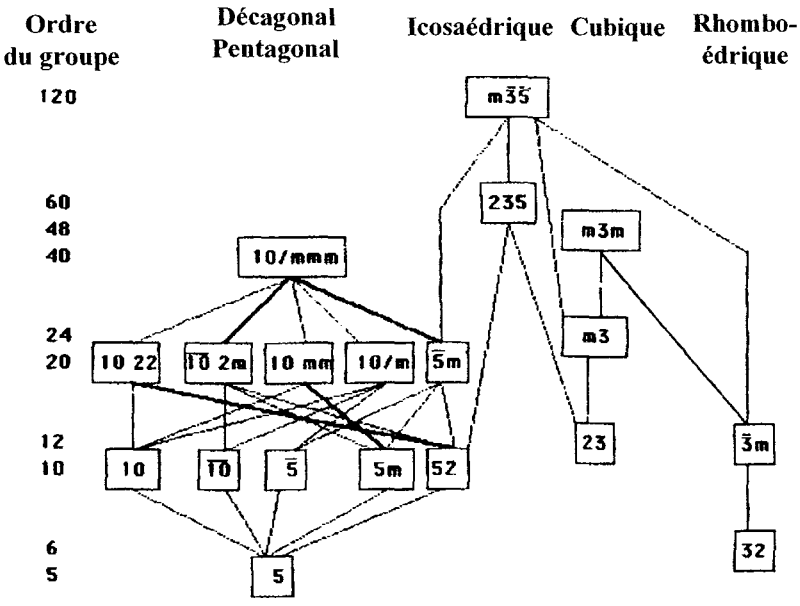


Figure I.26 : Ruptures de symétrie conduisant des phases quasicristallines de haut niveau de symétrie à des phases cristallines de niveaux de symétrie inférieurs.

On peut définir l'ordre de l'approximant à partir du réseau carré. Il existe des similitudes entre la succession des segments longs et courts, qui traduisent la proximité structurale à courte distance. Plus la tangente sera proche de celle qui définit le quasicristal plus la maille sera grande et plus les deux structures seront proches.

Dans l'espace à 3 dimensions, on peut de même définir un approximant comme une coupe rationnelle du réseau à 5 ou 6 dimensions qui permet de définir le quasicristal, respectivement décagonal ou icosaédrique [Elser-1985]. Il existe donc une filiation entre les phases quasicristallines et leurs approximants, qui peut être décrite par des ruptures des symétries successives des quasicristaux (fig. I.26).

Alliages et compositions typiques (% at.)	Références
Phases icosaédriques	
$Al_{57}Cu_{10,8}Li_{32,2}$	[Sainfort-1985]
$Al_{43}Mg_{43}Pd_{14}$	[Koshikawa-1993]
$Mg_{43}Zn_{37}Ga_{20}$	[Ohashi-1987]
$Ti_{41,5}Zr_{41,5}Ni_{17}$	[Kelton-1997]
$Zn_{50}Mg_{42}RE_8$ (1)	[Luo-1993] et [Niikura-1994]
$Al_{62}Cu_{25}TM_{13}$ (2)	[Tsai-1987a] [Tsai-1987b] [Tsai-1988]
$Al_{70}Pd_{21}Mn_9$	[Tsai-1990]
$Al_{70}Pd_{21}Re_9$	[Tsai-1990]
$Cu_{48}Ga_{34}Sc_{15}Mg_3$	[Kaneko-2002]
$Ag_{42}In_{42}Ca_{16}$	[Guo-2002b]
$Cd_{66}Mg_{21}Dy_{13}$	[Guo-2001]
$Zn_{81}Mg_4Sc_{15}$	[Kaneko-2001]
$Zn_{80}Mg_5Ti_{15}$	[Ishimasa-2002]
$Cd_{84}Yb_{16}$† et $Cd_{85}Ca_{15}$	[Guo-2000b]
$Cd_{25-85}Mg_{0-60}Yb_{10-20}$ $Cd_{33-85}Mg_{0-52}Ca_{10-20}$	[Guo-2002a]
$Cd_{65}Mg_{20}RE_{15}$ (1)	[Guo-2000a]
Phases décagonales	
$Al_{64}Co_{16}Cu_{20}$	[He-1988a] [Tsai-1989]
$Al_{71,5}Ni_{14,5}Co_{14}$	[Tsai-1989] [Gödecke-1997]
$Al_{71}Ni_{24}Fe_5$	[Grushko-1993]
$Zn_{70}Mg_{20}SE_{10}$ (3)	[Sato-1997] [Shimizu-1998]
$Al_{69,8}Pd_{18,1}Mn_{12,1}$	[Beeli-1991]
$Al_{40}Ge_{20}Mn_{25}Fe_{15}$	[Yokoyama-1997]
$Al_{70}Pd_{17}TM_{13}$ (2)	[Tsai-1991]
$Al_{74}Ni_{15}TM_{11}$ (2)	[Sun-2000]
$Al_{72}Cr_{16}Cu_{12}$	[Okabe-1992]
Phase dodécagonale	
$Ta_{1,6}Te$	[Conrad-1998]

Tableau I.8 : Systèmes quasicristallins stables.

(1) RE= terres rares, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb... (2) TM=métaux de transition parmi Fe, Ru, Os. (3) SE= Dy, Ho.† Il s'agit des premières phases binaires stables, et d'un nouveau type de quasicristal, avec des ruptures de symétrie par rapport au groupe de l'icosaèdre.

3 Elaboration, propriétés et applications des quasicristaux

3.1 Elaboration des quasicristaux

Aucun alliage quasicristallin n'a été découvert à l'état naturel. Ce sont tous des composés de synthèse même si des analyses récentes des spectres de diffraction X, pour détecter de nouveaux quasicristaux, suggèrent des candidats minéraux [Lu-2001]. Depuis le premier alliage stable thermodynamiquement [Sainfort-1985], de nombreux autres systèmes ont été découverts et continuent de l'être. Très récemment des quasicristaux stables ont pu être obtenus dans des systèmes binaires (tab. I.8). Cependant, la grande majorité des phases quasicristallines sont icosaédriques et métastables.

Dans la grande majorité des cas, ces composés se forment par réaction péritectique, c'est-à-dire par une réaction entre la phase liquide et une ou plusieurs phases solides. Ce qui signifie que les quasicristaux sont difficiles à obtenir monophasés par les techniques métallurgiques classiques, plus difficilement sous forme monocristalline. Ceci a été un frein à l'étude de leurs propriétés massives, comme à leurs applications potentielles. Cependant quelques techniques permettent aujourd'hui d'élaborer les alliages sous forme massive et/ou monocristalline, comme la métallurgie des poudres, la

croissance sous flux (*flux growth*) ou l'affinement des techniques Czochralski et Bridgman (fig. I.27)[Fisher-2000].

Il existe aujourd'hui beaucoup de systèmes quasicristallins (plusieurs centaines d'alliages), et chacun possède des propriétés intrinsèques. De plus, la mesure de certaines propriétés est délicate et les résultats peuvent dépendre de nombreux paramètres qui ne sauraient être détaillés. Les paragraphes qui suivent se limitent à l'exposé des propriétés les plus remarquables des quasicristaux sauf précision sur les alliages à base d'aluminium.

3.2 Propriétés de transport

La propriété la plus originale mesurée sur les premiers alliages quasicristallins fut le transport électronique. Bien que constitués d'éléments métalliques, les alliages quasicristallins possèdent une très faible conductivité (très forte résistivité) électrique (fig. I.28) [Janot-1994] [Janot-1998]. Pour la phase icosaédrique AlPdRe, la valeur de la résistivité est même supérieure à la transition métal-isolant de Mott [Klein-1991] [Berger-1993b] [Poon-1999]. Pour les autres alliages, la valeur de la résistivité dépend fortement de la composition et de la qualité structurale.

Un autre comportement atypique commun à tous les alliages quasicristallins est la diminution de la résistivité avec la température et la densité de défauts, soit l'inverse de la loi de Matthiesen pour les métaux, donc un comportement identique à celui des semi-conducteurs [Kittel-1998] [Janot-1998].

Les propriétés thermiques des quasicristaux sont elles aussi particulières, plus proches de très bons isolants que des métaux. Leur conductivité thermique est très faible, de l'ordre de 0,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 20 K pour les phases icosaédriques des systèmes AlCuFe, AlPdMn et AlPdRe [Janot-1998]. Son évolution en fonction de la température est différente encore une fois de celle qui se produit dans le cas des bons métaux, comme le cuivre.

Ceci conduit à une propriété intéressante, appelée effusivité thermique, e [Archambault-1999] [Chevrier-1972]. L'effusivité est définie par la relation :

$$e = \sqrt{\lambda.\rho.C_p} \qquad (kW.s^{1/2}.m^{-2}K^{-1}) \qquad (I.11)$$

où λ est la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$), ρ est la masse volumique ($g.cm^{-3}$), et C_p est la chaleur spécifique ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

L'effusivité exprime la vitesse de propagation de la chaleur dans le matériau, en d'autres termes son aptitude à garder la même température lorsqu'il est soumis à une température extérieure différente.

Matériau	λ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	C_p ($J.g^{-1}.K^{-1}$)	α ($m^2.s^{-1}$)	Effusivité ($kW.s^{1/2}.m^{-2}K^{-1}$)
Al	202	0,9	90.10^6	22
Fe	62	0,43	20.10^6	14
Ni	58	0,58	15.10^6	17
ZrO_2	1,8	0,5	$0,6.10^6$	2,5
i-AlCuFe	1,8	0,6	$0,8.10^6$	2

Tableau I.9 : Propriétés thermiques dans les Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP,1 atm, 25°C) de différents matériaux dont la phase icosaédrique AlCuFe, d'après [Archambault-1999].

Les propriétés optiques des quasicristaux ont aussi attiré l'attention des chercheurs, notamment le fait que, contrairement aux métaux, aux basses fréquences, on n'observe pas de pic de Drude pour la conductivité optique [Burkov-1993] [Demange 2001] [Demange-2002].

3.3 Propriétés mécaniques

Différentes études sur les propriétés mécaniques des quasicristaux ont été menées depuis que l'on peut obtenir des échantillons massifs de bonne qualité structurale et des monocristaux de taille centimétrique. Ces études traitent des propriétés élastiques, de la dureté ou encore du comportement plastique à haute température de ces matériaux [Giacometti-1999]. D'une manière générale, la dureté des quasicristaux est assez élevée, proche de celle d'un cristal covalent tel que le silicium.

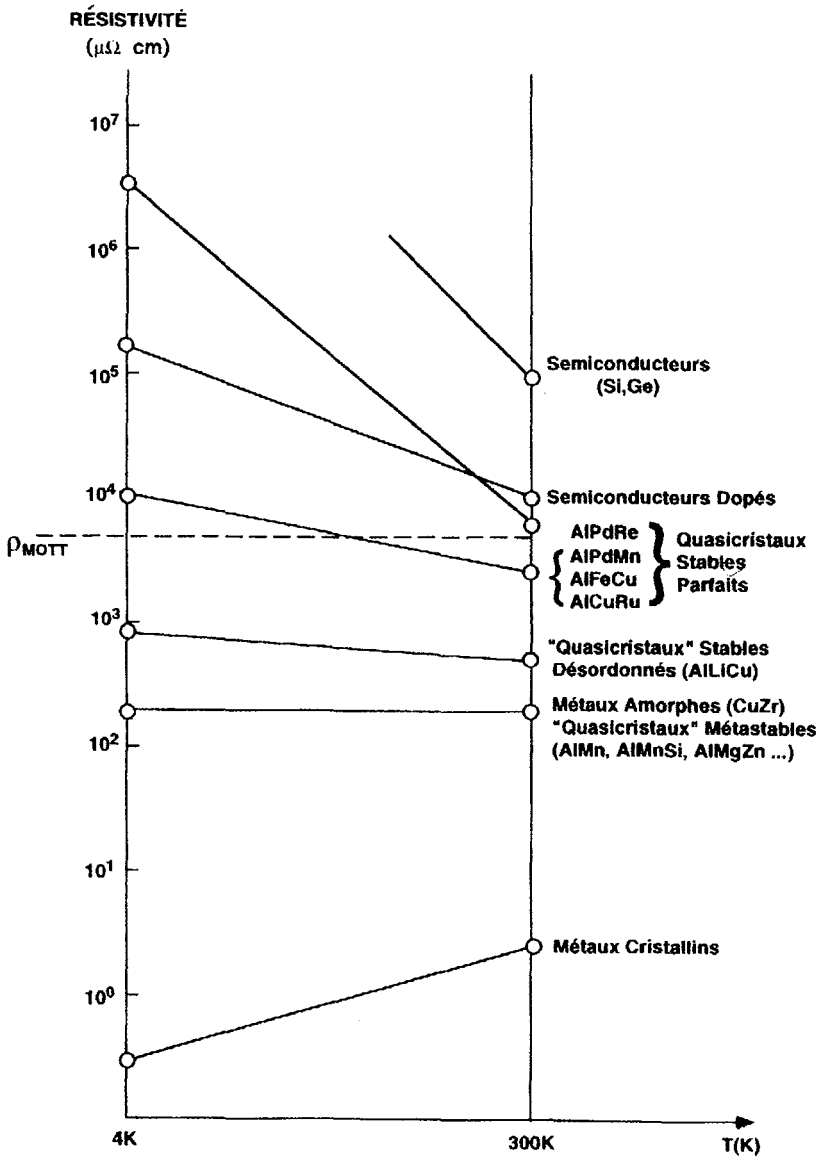


Figure I.28 : Résistivité électrique de différentes classes de matériaux.([Berger-1994])

Ils présentent de plus une très faible ténacité, laquelle, accompagnée d'une valeur élevée de la dureté, indique clairement que les quasicristaux sont fragiles aux basses températures (tab. I.10).

Alliage (% at.)	E (GPa)	H (GPa)	σ (MPa)	ε (%)	K_{IC} (MPa.m^{½})	Référence
i-Al_6Li_3Cu	212	3,82	-	-	1	[Giacometti-1999]
	108	4,1			1	[Giacometti-1999]
i-$Al_{73}Pd_{20}Mn_7$	133	6,65	-	-	1	[Giacometti-1999]
i-$Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$	200	7,6			0,3	[Giacometti-1999]
i-$Al_{64}Cu_{22}Fe_{14}$	112	9,95			1,64	[Giacometti-1999]
i-$Al_{63,5}Cu_{24,5}Fe_{12}$	71,5	7,15	250-690‡	0,35-1,10‡	-	[Giacometti-1999] [Dubois-1993]
i-$Al_{61,3}Cu_{23,6}Fe_{11,6}B_{3,5}$	120	8,5	1010	0,85	-	[Dubois-1993]
$Al_{67}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}Si_3$	90	6,7	600	0,65	-	[Dubois-1993]
i-$Mg_{36}Zn_{56}Y_8$	62	4,3	-	-	-	[Giacometti-1999]
d-$Al_{63}Si_2Cu_{20}Co_{15}$	181	7,8	-	-	1,4	[Mukhopadhyay-2001]
$Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{12,5}Ag_5$†	85	4,6	-	-	-	[Inoue-2001b]
Al_2O_3 polycristalline	305	19,5	3000	-	4,7	[Giacometti-1999]
Acier maraging	200	5	-	-	100	[Giacometti-1999]
Si monocristallin	167	10	-	-	0,7	[Giacometti-1999]
Aluminium	75	2	400	-	40	[Janot-1998]

Figure I.10: Ordres de grandeur de quelques propriétés mécaniques aux CNTP d'alliages quasicristallins et de matériaux de référence : module de Young E, dureté H, contrainte à la rupture en compression σ, allongement à la rupture en compression ε et ténacité K_{IC}. Le préfixe i- désigne les phases icosaédriques, d- les phases décagonales.† alliage métallique amorphe renforcé par une phase icosaédrique.‡ la première valeur désigne l'alliage après élaboration, la deuxième après recuit.

A des températures voisines de 0,7-0,8 T_m, T_m étant la température de fusion ou de réaction péritectique, les quasicristaux présentent cependant une certaine ductilité [Feuerbacher-1997]. Comme cela intervient dans un domaine de température précis, on parle parfois de température de transition fragile-ductile [Giacometti-2000]. Cette température dépend de la vitesse de déformation imposée et peut être aussi faible que 0,65 T_m. Cette plasticité peut être assez importante pour qu'on parle de superplasticité, sans que ce terme fasse référence aux propriétés superplastiques usuelles des alliages métalliques (les déformations plastiques sont alors de l'ordre de plusieurs centaines de pourcents). Pour les quasicristaux, les taux de déformation atteignent plusieurs dizaines de pourcents. La plasticité s'accompagne assez rapidement d'un processus d'adoucissement, la contrainte à imposer pour obtenir une déformation étant alors de plus en plus faible. Il est clair aujourd'hui que ce phénomène de ductilité est lié au mouvement thermiquement activé de dislocations [Feuerbacher-1997] [Giacometti-1999]. Les phases intermétalliques voisines ou approximantes présentent elles aussi souvent des propriétés mécaniques similaires : dureté et fragilité à basse température, ductilité à haute température.

3.4 Propriétés de surface

La grande fragilité des quasicristaux et la difficulté à obtenir des alliages sous forme massive par des procédés métallurgiques traditionnels les destinent à l'utilisation comme revêtement de surface.

Une propriété de surface remarquable des alliages quasicristallins est leur faible mouillabilité, particulièrement vis-à-vis des liquides polaires, comme l'eau. Une goutte d'eau posée à la surface d'un alliage quasicristallin, bien que recouverte d'une couche d'oxyde native, ne la mouille pas, et a tendance à former une demi-sphère. Ceci traduit une faible énergie de surface apparente, qui a été mesurée plus proche de celles des polymères comme le PTFE (PolyTetraFluoroEthylène, ou Teflon©), connu pour ses propriétés d'anti-adhérence, que de celles des métaux classiques [Dubois-1994] [Dubois-1998].

Les quasicristaux possèdent aussi un faible coefficient de frottement soit sous vide, soit dans le cas du frottement lubrifié [Brunet-2000]. En dire plus serait hasardeux, parce que la tribologie est un domaine très vaste, et les propriétés dépendent de très nombreux facteurs, comme la vitesse de frottement ou sa fréquence, la pression, ou encore la géométrie des pièces en contact.

Les propriétés de surface, principalement les propriétés mécaniques, ont été et sont l'objet de nombreuses études sur des revêtements quasicristallins ou approximants [Dubois-1991] [Lang-2000].

3.5 Applications

De nombreuses idées d'application ont été envisagées et continuent de l'être concernant les alliages quasicristallins. Malheureusement, seules quelques unes d'entre elles ont à l'heure actuelle fait l'objet d'un transfert technologique des laboratoires vers les milieux industriels [Dubois-2000] [Inoue-2001a] [Quasi-2000]. Comme les quasicristaux sont extrêmement fragiles à température ambiante, leur utilité en temps que matériaux massifs est très réduite. Ils peuvent donc être utilisés comme revêtements de surface, mais aussi comme charges ou précipités durcissants dans les alliages et les polymères (tab. I.11).

Application	Candidat type	Références	Notes
Composite polymère/quasicristal	AlCuFe	[Bloom-2000]	Renforcement
Alliages Al renforcé par des particules quasicristallines	Al-(Mn,Cr)-(Ce, Fe, Pd) AlFeCrTi, AlMn(Cu,Ce)Co	[Schurack-2001] [Inoue-2000]	Précipitation
Acier maraging renforcé Acier Sandvik 1RK91 (lames de rasoir, têtes de seringues chirurgicales, tenons dentaires)	$\cong Fe_{72}Cr_{12}Ni_9Mo_4Cu_2Ti_1C$ (%m.)	[Ping-1995] [Liu-1994]	Précipitation Commercialisé par AB Sandvik Steel, Sandvik Group, Suède
Articles de sport (club de golf)	Base Zr, type ZrAlNiCu	[Inoue-2001b]	Précipitation
Cellule solaire d'absorption sélective	AlCuFe(Cr)	[Eisenhammer-1995]	Films minces ($\cong$ 500 nm)
Barrières thermiques	AlCoFeCr	[Dubois-1993b] [Sánchez-1999]	Revêtements épais ($\cong$ 200 µm)
Catalyse	AlCuFe, AlPdMn	[Tsai-2001]	Poudres
Surface de cuisson Poêle à frire Cybernox, revêtement Cristome	AlCuFeCr	[Dubois-1994]	Revêtements épais ($\cong$ 200µm) commercialisées par Sitram, France, jusqu'en 2000
Matériaux thermoélectriques	AlPdMn	[Pope-2001]	
Stockage de l'hydrogène	ZrCuNiAl TiZrNi	[Viano-1995] [Zender-2001] [Takasaki-2002]	Poudres ou films minces

Tableau I.11 : Quelques exemples d'applications envisagées pour les alliages quasicristallins.

Il est important de constater que nombre de propriétés des quasicristaux, y compris le fait que leur structure atomique locale est très complexe, sont partagées par de nombreux alliages intermétalliques. Les alliages les plus proches des quasicristaux sont les phases approximantes. Leurs propriétés sont très voisines et elles présentent souvent l'avantage d'être plus faciles à élaborer : plus large domaine de composition et solidification directe à partir du liquide. Pour ces deux raisons, les approximants pourraient être préférés aux quasicristaux.

D'autres alliages, binaires, ternaires ou plus, possèdent des structures cristallines périodiques avec des paramètres de maille très grands, qui contiennent des centaines, voire des milliers d'atomes [Cahn-2001b]. Les atomes de la maille sont arrangés selon des amas de coordination polyédriques qui ressemblent parfois beaucoup à ceux rencontrés dans les quasicristaux. Bien que connues du point de vue cristallographique depuis de nombreuses années, les propriétés de ces alliages intermétalliques sont encore peu explorées en détail et l'origine de la stabilité de leurs structures est encore très mal connue. Leur étude était limitée par l'absence de méthodes permettant d'obtenir des alliages massifs ou des monocristaux. Les recherches effectuées sur l'élaboration des quasicristaux, mais aussi sur la compréhension de leurs structures et de leurs propriétés ouvrent de nouvelles possibilités de travaux de recherche sur ces alliages intermétalliques complexes (SCAPS : *Structurally Complex Alloy Phases*).

S'ils ne sont pas quasicristallins, ces intermétalliques possèdent sûrement eux-aussi des propriétés surprenantes et utiles, qui feront bientôt parler d'eux.

Références bibliographiques.

[Anantharaman-1998] T.R. Anantharaman, *Bull. Mater. Sci.*, **21**, 1, 71-75, (1998).
[Archambault-1999] P. Archambault, *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, Mai 1999, 609-614, (1999).
[Audier-1991] M. Audier, Y. Bréchet, M. de Boissieu, P. Guyot, C. Janot et J.M. Dubois, *Phil. Mag. B*, **63**, 6, 1375-1393, (1991).
[Bak-1985] P. Bak, *Phys. Rev. B*, **32**, 9, 5764-5772, (1985).
[Bancel-1985] P.A. Bancel, P.A. Heney, P.W. Stephens, A.I. Goldman et P.M. Horn, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2422-2425, (1985).
[Bancel-1986] P.A. Bancel, P.A. Heney, P.W. Stephens et A.I. Goldman, *Nature*, **319**, 104, (1986).
[Beaujouan-1975] G. Beaujouan, *Réflexions sur les rapports entre théorie et pratique au moyen âge*, ed. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, (1975).
[Beeli-1991] C. Beeli, H.U. Nissen et J. Robadey, *Phil. Mag. Lett.*, **63**, 2, 87-95, (1991).
[Beeli-2000] C. Beeli, *Z. Kristallogr.*, **215**, 606-617, (2000).
[Belin-2000] E. Belin-Ferré, V. Fournée et J.M. Dubois, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 8159-8177, (2000).
[Bendersky-1985] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 14, 1461-1463, (1985).
[Berger-1993a] C. Berger, E. Belin et D. Mayou, *Ann. Chim. Fr.*, **18**, 485-499, (1993).
[Berger-1993b] C. Berger, T. Grenet, P. Lindqvist, P. Lanco, J.C. Grieco, G. Fourcaudot et F. Cyrot-Lackmann, *Solid State Com.*, *87*, 11, 977-979, (1993).
[Berger-1994] C. Berger, dans "Lectures on Quasicrystals", Ed. F Hippert et D Gratias, Les Editions de Physique, Les Ulis, (1994).
[Bloom-2000] P.D. Bloom, K.G. Baikerikar, J.U. Otaigbe et V.V. Sheares, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 156-159, (2000).
[Blüher-1998] R. Blüher, P. Scharwaechter, W. Frank et H. Kronmüller, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5, 1014-1017, (1998).
[Bohr-1925] H. Bohr, *Acta Math.*, **45**, 29-127, (1925).
[Bohr-1926] H. Bohr, *Acta Math.*, **47**, 237-281, (1926).
[Brunet-2000] P. Brunet, L.M. Zhang, D.J. Sordelet, M. Besser et J.M. Dubois, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 74-78, (2000).
[Burkov-1993] S.E. Burkov, T. Timusk et N.W. Ashcroft, *J. Non-Cryst. Sol.*, **153-154**, 380-385, (1993).
[Cahn-1986a] J.W. Cahn, *MRS Bulletin*, mars-avril, 9-14, (1986).
[Cahn-1986b] J.W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, *J. Mat. Res.*, **1**, 1, 13-26, (1986).
[Cahn-2001a] J.W. Cahn, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **106**, 975-982, (2001).
[Cahn-2001b] R.J. Cahn, *Contemp. Phys.*, **42**, 6, 365-375, (2001).
[Chattopadhyay-1985] K. Chattopadhyay, S. Ranganathan, G.N. Subbanna et N. Thangaraj, *Scr. Metall.*, **19**, 767-770, (1985).
[Chattopadhyay-1987] K. Chattopadhyay, S. Lele, N. Thangaraj et S. Ranganathan, *Acta Metal.*, **35**, 3, 727-733, (1987).
[Chevrier-1972] J.C. Chevrier, F. Moreaux et G. Beck, *Intern. J. of Heat and Mass Transfer*, **5**, 1631-1645, (1972).
[Conrad-1998] M. Conrad, B. Harbrecht, H.U. Nissen et F. Krumeich, *Phil. Mag. Lett.*, **78**, 5, 357-367, (1998).
[DeBrujin-1981] N.G. de Brujin, *Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. A*, **43**, 39-66, (1981).
[DeBrujin-1986] N.G. de Brujin, *J. Phys. France*, **47**, C3, 9-18, (1986).
[Dehlinger-1927] U. Dehlinger, *Z. Krist.*, **65**, 615-631, (1927).
[Demange-2001] V. Demange, Thèse *"Sélection, élaboration et caractérisation d'alliages et de couches minces approximants AlCrFe"*, INPL, Nancy, (2001).
[Demange-2002] V. Demange, A. Milandri, M.C. de Weerd, F. Machizaud, G. Jeandel et J.M. Dubois, *Phys. Rev. B*, **65**, 144205-144215, (2002).
[DeWolff-1974] P.M. de Wolff, *Acta Cryst. A*, **30**, 777-785, (1974).
[Dolinsek-2002] J. Dolinsek, T. Apih, P. Jeglic, M. Feuerbacher, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg et J.M. Dubois, *Phys. Rev. B*, **65**, 21, 212203-212203-4, (2002).
[Donnadieu-1993] P. Donnadieu, *Ann. Chim. Fr.*, **18**, 457-474, (1993).
[Dubois-1991] J.M. Dubois, S.S. Kang et J. von Stebut, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 537-541, (1991).
[Dubois-1993a] J.M. Dubois, *Phys. Scripta*, **T49A**, 17-23, (1993).
[Dubois-1993b] J.M. Dubois, S.S. Kang, P. Archambault et B. Colleret, *J. Mater. Res.*, **8**, 1, 38-43, (1993).
[Dubois-1994] J.M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille, P. Cathonnet, C. Dong, V. Richard, A. Pianelli, Y. Massiani, S. Ait-Yaazza et E. Belin-Ferré, *Ann. Chim. Fr.*, **19**, 3-25, (1994).
[Dubois-1998] J.M. Dubois, E. Belin-Ferré, N. Tamura et D.J. Sordelet, dans Quasicrystals, éd. par S. Takeuchi et T. Fujiwara, World Scientific, Singapour, 733-741, (1998).

[Dubois-2000] J.M. Dubois, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 4-9, (2000).
[Duneau-1985] M. Duneau et A. Katz, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2688-2691, (1985).
[Edagawa-2000] K. Edagawa, K. Suzuki et S. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 8, 1674-1677, (2000).
[Eisenhammer-1995] T. Eisenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, T. Reichelt et W. Assmann, *Proc. 5th International Conf. on Quasicrystals*, Eds. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 758-765 (1995).
[Elser-1985] V. Elser, *Phys. Rev. B*, **32**, 4892-4898, (1985).
[Elser-1986] V. Elser, *Acta Cryst. A*, **42**, 36-43, (1986).
[Esclandon-1902] C. Esclandon, *C.-R. Acad. Sci. Paris*, **135**, 891-893, (1902).
[Feuerbacher-1997] M. Feuerbacher, C. Metzmacher, M. Wollgarten, K. Urban, B. Baufeld, M. Bartsch et U. Messerschmidt, *Mat. Sci. Eng. A*, **226-228**, 943-949, (1997).
[Fibonacci-1867] dans *Scritti di Leonardo Pisano*, vol. 1, ed. de B. Boncompagni, Rome, 283-284, (1867).
[Fisher-2001] I.R. Fisher, M.J. Kramer et A.I. Goldman, *Micron*, **31**, 469-473, (2001).
[Fournée-1998] V. Fournée, E. Belin-Ferré et J.M. Dubois, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 4231-4244, (1998).
[Frank-1958] F.C. Frank et J. Kasper, *Acta Cryst.*, **11**, 184, (1958).
[Frank-1959] F.C. Frank et J. Kasper, *Acta Cryst.*, **12**, 483, (1959).
[Friedel-1987] J. Friedel et F. Dénoyer, *Compte-Rendus Ac. Sci.*, **305**, 3, 171-174, (1987).
[Friedel-1988] J. Friedel, *Helvetica. Phys. Acta*, **61**, 538-556, (1988).
[Fung-1986] K.K. Fung, C.Y. Yang, Y.Q. Zhou, J.G. Zhao, W.S. Zhan et B.G. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2060-2063, (1986).
[Giacometti-1999] E. Giacometti, thèse : *"Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage quasicristallin icosaédrique"*, n°.2088, EPFL, Lausanne, (1999).
[Giacometti-2000] E. Giacometti, N. Baluc et J. Bonneville, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 777-780, (2000).
[Gödecke-1997] T. Gödecke, M. Scheffer, R. Lück, S. Ritsch et C. Beeli, *Z. Metallkd.*, **88**, 687-697, (1997).
[Gratias-1986] D. Gratias, J.W. Cahn et D. Shechtman, *Nature*, **319**, 102-103, (1986).
[Gratias-2000] D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quiquandon et A. Katz, *Phys. Rev. B*, **63**, 024202 1-16, (2000).
[Grünbaum-1987] B. Grünbaum et G.C. Shephard, *Tilings and Patterns*, W.H. Freeman, San Fransicso, (1987).
[Grushko-1993] B. Grushko, R. Wittmann et K. Urban, *Phil. Mag. Lett.*, **67**, 1, 25-33, (1993).
[Guo-2000a] J.Q. Guo, E. Abe, A.P. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 8A, L770-771, (2000).
[Guo-2000b] J.Q. Guo, E. Abe, A.P. Tsai, *Phys. Rev. B*, **62**, 22, R14605-R14608, (2000).
[Guo-2001] J.Q. Guo, E. Abe, A.P. Tsai, *Phil. Mag. Lett.*, **81**, 1, 17-21, (2001).
[Guo-2002a] J.Q. Guo, E. Abe, A.P. Tsai, *Phil. Mag. Lett.*, **82**, 1, 27-35, (2002).
[Guo-2002b] J.Q. Guo, E. Abe, A.P. Tsai, *J. Alloys Compounds*, sous presse.
[He-1988a] L.X. He, Z. Zhang, Y.K. Wu et K.H. Kuo, *Proc. EUREM 88*, Inst. Phys. Conf. Ser., **93**, 501, (1988).
[He-1988b] L.X. He, Z. Zhang et K.H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 9, 116-1118, (1988).
[Hirai-2000] I. Hirai, T. Ishimasa, A. Létoublon, M. Boudard et M. de Boissieu, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 33-36, (2000).
[Ho-1986] T.L. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 468-471, (1986). *Errata* dans **56**, 1427, (1986).
[Hume-1926] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.*, **35**, 295-361, (1926).
[Hume-1954] W. Hume-Rothery et G.V. Raynor, *The structure of metals and alloys*, The Institute of Metals, London, (1954).
[Hume-1963] W. Hume-Rothery, *Electrons, Atoms, Metals, and Alloys*, 3rd Edition revised, Dover Books, New York, (1963).
[Inoue-2000] A. Inoue et H. Kimura, *Mat. Sci. Eng. A*, **286**, 1-10, (2000).
[Inoue-2001a] A. Inoue, *Mat. Sci. Eng. A*, **304-306**, 1-10, (2001).
[Inoue-2001b] A. Inoue, S. Zhang, S. Ishihara, J. Saida et M. Matsushita, *Scripta Mater.*, **44**, 1615-1619, (2001).
[Ishihara-1988] K.N. Ishihara et A. Yamamoto, *Acta Cryst. A*, **44**, 508-516, (1988).
[Ishimasa-1985] T. Ishimasa, H.U. Nissen et Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 5, 511-513, (1985).
[Ishimasa-1992] T. Ishimasa et M. Mori, *Phil. Mag. B*, **66**, 4, 513-532, (1992).
[Ishimasa-2002] T. Ishimasa, Y. Kaneko et H. Kaneko, *J. Alloys Compounds*, sous presse.
[IUC-1992] International Union of Crystallography, *Acta Cryst. A*, **48**, 922 (1992).
[Janner-1977] A. Janner et T. Janssen, *Phys. Rev. B*, **15**, 643-658, (1977).
[Janner-1980a] A. Janner et T. Janssen, *Acta. Cryst. A*, **36**, 399-408, (1980).
[Janner-1980b] A. Janner et T. Janssen, *Acta. Cryst. A*, **36**, 408-415, (1980).
[Janner-1982] A. Janner, T. Janssen et P.M. de Wolff, *Europhys. News*, **13**, 12, 1-5, (1982).
[Janner-2002] A. Janner, *Z. Krist.*, **217**, 7-8, 325, (2002).
[Janot-1994] C. Janot, *Quasicrystals, A Primer*, 2nde ed., Oxford University Press Inc., New York, (1994).
[Janot-1998] C. Janot et J.M. Dubois, *Les quasicristaux matière à paradoxes*, EDP Sciences, Les Ulis, (1998).
[Janssen-1986] T. Janssen, *Acta. Cryst. A*, **42**, 261-271, (1986).
[Janssen-2002] T. Janssen, *J. Non-Cryst. Solids*, à paraître.
[Janssen-2002] T. Janssen, *Z. Krist.*, **217**, 7-8, 327, (2002).

[Jaric-1986] M.V. Jaric, *Phys. Rev. B*, **34**, 4685-4698, (1986).
[Jeong-1997] H.C. Jeong et P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. B*, **55**, 6, 3520-3532, (1997).
[Johansson-1936] C.H. Johansson et J.O. Linde, *Ann. Phys. Lpz.*, **25**, 1-48, (1936).
[Joulaud-1997] J.L. Joulaud, J. Bernardini, P. Gas, C. Bergman, J.M. Dubois, Y. Calvayrac et D. Gratias, *Phil. Mag. A*, **75**, 5, 1287-1297, (1997).
[Kalugin-1985] P.A. Kalugin, A.Y. Kitaev et L.S. Levitov, *J. Phys. Paris Lett.*, **46**, L601-L607, (1985).
[Kalugin-1993] P.A. Kalugin et A. Katz, *Europhys. Lett.*, **21**, 9, 921-926, (1993).
[Kaneko-2001] Y. Kaneko, Y. Arichika et T. Ishimasa, *Phil. Mag. Lett.*, **81**, 777-787, (2001).
[Kaneko-2002] Y. Kaneko, R. Maezawa, H. Kaneko et T. Ishimasa, *Phil. Mag. Lett.*, **82**, 9, 483-493, (2002).
[Kang-1992] S.S. Kang et J.M. Dubois, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 10169-10198, (1992).
[Kelton-1997] K.F. Kelton, W.J. Kim et R.M. Stroud, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3230-3232, (1997).
[Kittel-1998] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, trad. N. Bardou et E. Kolb, 7ème éd., Dunod, Paris, (1998).
[Klein-1991] T. Klein, C. Berger, D. Mayou et F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 22, 2907-2910, (1991).
[Koshikawa-1993] N. Koshikawa, K. Edagawa, Y. Honda et S. Takeuchi, *Phil. Mag. Lett.*, **68**, 3, 123-129, (1993).
[Kramer-1984] P. Kramer et R. Neri, *Acta. Cryst. A*, **40**, 580-587, (1984).
[Lang-2000] C.I. Lang, D.J. Sordelet, M.F. Besser, D. Shechtman, F.S. Biancello et E.J. Gonzalez, *J. Mat. Res.*, **15**, 9, 1894-1904, (2000).
[Levine-1984] D. Levine et P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 26-32, (1984).
[Levitov-1988a] L.S. Levitov et J. Rhyner, *J. Phys. France*, **49**, 1835-1849, (1988).
[Levitov-1988b] L.S. Levitov, *Europhys. Lett.*, **6**, 517-522, (1988).
[Lifshitz-2002] R. Lifshitz, *Z. Krist.*, **217**, 7-8, 342-343, (2002).
[Liu-1994] P. Liu, A. Hultin-Stigenberg et J.O. Nilsson, *Scripta Met. et Mat.*, **31**, 3, 249-254, (1994).
[Lu-2001] P.J. Lu, K. Deffeyes, P.J. Steinhardt et N. Yao, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 27, (2001).
[Luo-1993] Z. Luo, S. Zhang, Y. Tang et D. Zhao, *Scr. Met. Mater.*, **28**, 12,1513-1518 (1993).
[Lyonnard-1996] S. Lyonnard, G. Coddens, B. Sepiol, R. Bellissent et Y. Calvayrac, *J. Phys.*, **6**, 2, C2, 71-76, (1996).
[Lyonnard-1997] S. Lyonnard, thèse : *"Etude des sauts atomiques dans les quasicristaux"*, Université Paris-Sud, Orsay, (1997).
[Mackay-1981] A.L. Mackay, *Sov. Phys.Crystallogr.*, **26**, 5, 517-522, (1981).
[Mackay-1982] A.L. Mackay, *Physica A*, **114**, 1-3, 609-613, (1982).
[Mackay -1986] A.L. Mackay, *Nature*, **319**, 103-104, (1986).
[Marvin-1939] J.W. Marvin, *Am. J. Bot.*, **26**, 208-288, (1939).
[Mehrer-2002] H. Mehrer et R. Galler, *J. All. and Comp.*, **342**, 1-2, 296-301, (2002).
[Mukhopadhyay-2001] N.K. Mukhopadhyay, G.C. Weatherly et J.D. Embury, *Mat. Sci. Eng. A*, **315**, 202-210, (2001).
[Neveux-1995] M. Neveux et H.E. Huntley, Le nombre d'or, Editions du Seuil, Paris, (1995).
[Niikura-1994] A. Niikura, A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.*, **69**, 6, 351-355, (1994).
[Ohashi-1987] W. Ohashi et F. Spaepen, *Nature*, **320**, 555-556, (1987).
[Okabe-1992] T. Okabe, J.I. Furihata, K. Morishita et H. Fujimori, *Phil. Mag. Lett.*, **66**, 5, 259-264, (1992).
[Pauling-1985] L. C. Pauling, *Nature*, **317**, 512-514, (1985).
[Penrose-1974] R. Penrose, *Bull Inst. : Maths Its Appl.*, **10**, 7-8, 266-271 (1974).
[Penrose-1979] R. Penrose, *Math. Intell.*, **2**, 32-37, (1979).
[Ping-1995] L. Ping, A.H. Stigenberg et J.O. Nilson, *Acta Metall. Mater.*, **43**, 7, 2881-2889, (1995).
[Poon-1999] S.J. Poon, F. Zavaliche et C. Beeli, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **553**, 365-371 (1999).
[Pope-2001] A.L. Pope, B.M. Zawilski, R. Gagnon, T.M. Tritt, J. Strom-Olsen, R. Scheidmiller et J. Kolis, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **K14.4**, 1-6, (2001).
[Quasi-2000] *Quasicrystals*, Technical insights, John Wiley & Sons, New York, (2000).
[Ranganathan-1991] S. Ranganathan et K. Chattopadhyay, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 437-462, (1991).
[Ritsch-1998] S. Ritsch, C. Beeli, H.U. Nissen, T. Gödecke, M. Scheffer et R. Lück, *Phil. Mag. Lett.*, **78**, 2, 67-75, (1998).
[Ritsch-1999] S. Ritsch, C. Beeli, R. Lück et K. Hiraga, *Phil. Mag. Lett.*, **79**, 5, 225-232, (1999).
[Rokhsar-1987] D.S. Rokhsar, N.D. Mermin et D.C. Wright, *Phys. Rev. B*, **35**, 5487-5495, (1987).
[Rüdinger-1994] A. Rüdinger et H.R. Trebin, *J. Phys. A Math. Gen.*, **27**, 7981-7992, (1994).
[Sainfort-1985] P. Sainfort, B. Dubost et A. Dubus, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **301**, 10, 689-692, (1985).
[Sánchez-1999] A. Sánchez, F.J. García, J.M. Algaba, J. Alvarez, P. Vallés, M.C. García-Poggio et A. Agüero, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **553**, 447-458, (1999).
[Sastry-1978] G.V.S Sastry, C. Suryanarayana, M. van Sande et G. van Tandeloo, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1064-1070, (1978).
[Sato-1997] T.J. Sato, E. Abe et A.P. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 8A, L1038-L1039, (1997).

[Schurack-2001] F. Schurack, J. Eckert et L. Schultz, *Acta Mater.*, **49**, 1351-1361, (2001).
[Shechtman-1984] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 20, 1951-1953, (1984).
[Shechtman-1986] D. Shechtman, *J. Phys. France*, **47**, C3, 1-6, (1986).
[Shechtman-1997] D. Shechtman et C.I. Lang, *MRS bulletin*, **22**, 11, 40-42, (1997).
[Shimizu-1998] T. Shimizu et T. Ishimasa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 10, 5691-5696, (1998).
[Socolar-1986] J.E. Socolar, T.C. Lubensky et P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. B*, **34**, 5, 3345-3360, (1986).
[Sprengel-1996] W. Sprengel, T.A. Lograsso et H. Nakajima, *Phys. Rev. Lett*, **77**, 26, 5233-5236, (1996).
[Steinhardt-1983] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson et M. Ronchetti, *Phys. Rev. B*, **28**, 784-805, (1983).
[Steurer-1991] W. Steurer, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **3**, 20, 3397-3410, (1991).
[Steurer-1993] W. Steurer, *J. Non-Cryst. Sol.*, **153-154**, 92-97, (1993).
[Sun-2000] W. Sun et K. Hiraga, *Phil. Mag. Lett.*, **80**, 3, 157-164, (2000).
[Takasaki-2002] A. Takasaki, C.H. Han, Y. Furuya et K.F. Kelton, *Phil. Mag. Lett.*, **86**, 6, 353-361, (2002).
[Tamura-1993] N. Tamura, Thèse : *"Ordre local icosaédrique dans les cristaux approximants et structure des phases quasicristallines"*, INPG, Grenoble, (1993).
[Thiel-2000] P.A. Thiel et J.M. Dubois, *Nature*, **406**, 570-573, (2000).
[Tolédano-1998] J.C. Tolédano, A.M. Glazer, T. Hahn, E. Parthé, R.S. Roth, R.S. Berry, R. Metselaar et S.C. Abrahams, *Acta Cryst. A*, **54**, 1028-1033, (1998).
[Tolédano-2001] J.C. Tolédano, R.S. Berry, J.P. Brown, A.M. Glazer, R. Metselaar, D. Pandey, J.M. Perez-Mato, R.S. Roth, , et S.C. Abrahams, *Acta Cryst. A*, **57**, 614-626, (2001).
[Tsai-1987a] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 9, L1505-L1507, (1987).
[Tsai-1987b] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1403-1405, (1987).
[Tsai-1988] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 322-326, (1988).
[Tsai-1989] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, **30**, 2, 150-154, (1989).
[Tsai-1990] A.P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama et T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.*, **61**, 1, 9-14, (1990).
[Tsai-1991] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.*, **64**, 3, 163-168, (1991).
[Tsai-2001] A.P. Tsai et M. Yoshimura, *Appl. Catal. A*, **214**, 237-241, (2001).
[Viano-1995] A.M. Viano, R.M. Stroud, P.C. Gibbons, A.F. McDowell, M.S. Conradi et K.F. Kelton, *Phys. Rev. B*, **51**, 17, 12026-12029, (1995)
[Wang-1988] N. Wang, K.K. Fung et K.H. Kuo, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2120-2121, (1988).
[Wang-1993] K. Wang et P. Garoche, *Ann. Chim. Fr.*, **18**, 475-484, (1993).
[Yamamoto-1988] A. Yamamoto et K.N. Ishihara, *Acta Cryst. A*, **44**, 707-714, (1988).
[Yokoyama-1997] Y. Yokoyama, Y. Yamada, K. Fukaura, H. Sunada, A. Inoue et R. Note, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 10, 6470-6474, (1997).
[Zender-2001] D. Zender, U. Koster et V. Khare, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **K2.2**, 1-6, (2001).
[Zumkley-2000] T. Zumkley, J.Q. Guo, A.P. Tsai et H. Nakajima, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 702-705, (2000).

Chapitre II.
Etudes des surfaces et de l'oxydation des quasicristaux et alliages d'aluminium

Introduction

L'oxydation est avant tout un phénomène de surface, où sont impliqués des mécanismes à l'échelle atomique qui produisent des effets jusqu'à l'échelle macroscopique, millimétrique, et même centimétrique. L'investigation des surfaces oxydées à toutes ces échelles est complémentaire pour la compréhension de l'oxydation. Les surfaces métalliques préparées sous ultra-vide diffèrent des surfaces d'usage, préparées par des procédés métallurgiques conventionnels. Dans une première partie, les différentes notions de surface utiles à la compréhension de l'oxydation seront donc définies. Dans une deuxième partie, les généralités sur l'oxydation des métaux seront présentées. Comme lors de l'oxydation des quasicristaux à base d'aluminium, il est observé une oxydation préférentielle de cet élément, les connaissances acquises sur l'oxydation de l'aluminium et de ses alliages seront rappelées dans une troisième partie. Enfin, dans une quatrième et dernière partie, les progrès dans la connaissance de l'oxydation des quasicristaux à base d'aluminium seront exposés.

1 De la surface atomique à la surface réelle

Selon les dictionnaires, le mot de surface désigne communément "la partie extérieure d'un solide, le dehors d'un corps et spécialement sa partie apparente et visible". Si en géométrie le mot se rapporte à l'idée générale et abstraite d'étendue ou de figure à deux dimensions, en physique le terme désigne plus spécialement une limite entre deux milieux différents. Le matériau étant toujours placé dans un environnement –liquide, gaz ou même vide-, la surface est essentiellement une interface. En physique, la surface est ainsi le lieu de rencontre de deux phases homogènes, tridimensionnelles et de propriétés physiques ou chimiques différentes. C'est une discontinuité dans l'arrangement des atomes à l'intérieur des solides. Selon les domaines de spécialité qui la considèrent, la surface d'un solide peut être décrite de différentes façons basées essentiellement sur l'échelle d'observation dont voici les plus extrêmes.

1.1 Surface atomique ou surface idéale

Cette approche de la surface est développée principalement à partir des solides cristallins. La surface cristalline est considérée à l'échelle atomique comme une coupe nette à travers le réseau d'un monocristal sans défauts (fig II.1). En conséquence, les atomes de la surface ont une coordinence - nombre d'atomes premiers voisins- moindre dont il résulte des propriétés spécifiques, parmi lesquelles la relaxation de cette surface, sa reconstruction, ou sa réactivité vis à vis des atomes du milieu (fig. II.2) [Weber-1988] [Cornet-1993]. Cette dernière est en partie responsable du tout premier stade de l'oxydation, l'adsorption d'atomes d'oxygène en surface –par chimisorption ou physisorption selon l'énergie qui lie l'atome adsorbé à la surface-.

Les surfaces idéales peuvent être à la fois obtenues et étudiées depuis maintenant une trentaine d'années grâce au développement des techniques dites "d'extrême surface" [Duke-1984] [Duke-1994] [Romand-2000]. En particulier l'utilisation de l'ultra-vide a permis de procéder à une investigation dans les quelques premières couches atomiques (ordre de grandeur du nanomètre) sur des surfaces totalement propres à l'échelle de l'expérience. Les mécanismes qui se produisent sur de telles surfaces doivent être étudiés comme étant bidimensionnels, avec les grandeurs thermodynamiques qui leur sont associées [Bénard-1962] [Delamare-2000].

Dans le cas des quasicristaux, les questions les plus intéressantes étaient, la possibilité ou non de l'existence d'un ordre quasicristallin qui persisterait jusqu'à l'extrême surface et les modes d'organisation adoptés par des adsorbats en surface. Il est maintenant démontré que la structure de ces surfaces présente un ordre quasicristallin [Shen-1999] [Cai-2001] [Cai-2002]. De même, il existe de très belles manifestations expérimentales de l'organisation d'adsorbats en respect de l'ordre quasicristallin [Ledieu-2001] [McGrath-2002].

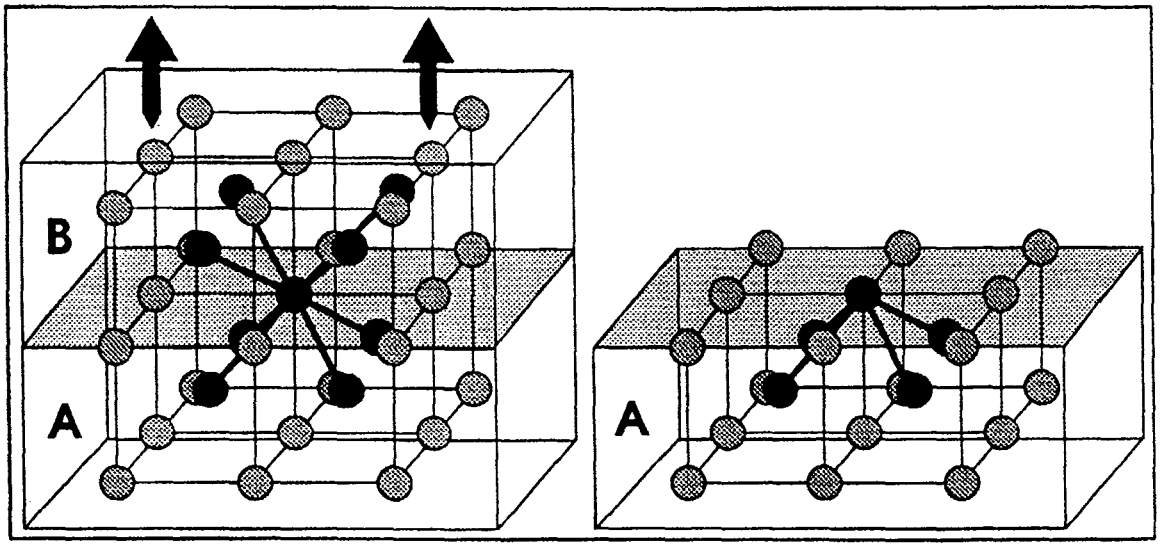


Figure II.1 : Illustration de la définition d'une surface atomique idéale. L'atome central noir a une coordinence diminuée de moitié. Ce schéma correspond au cas d'une structure cristalline périodique cubique centrée (schéma tiré de [Cornet-1993]).

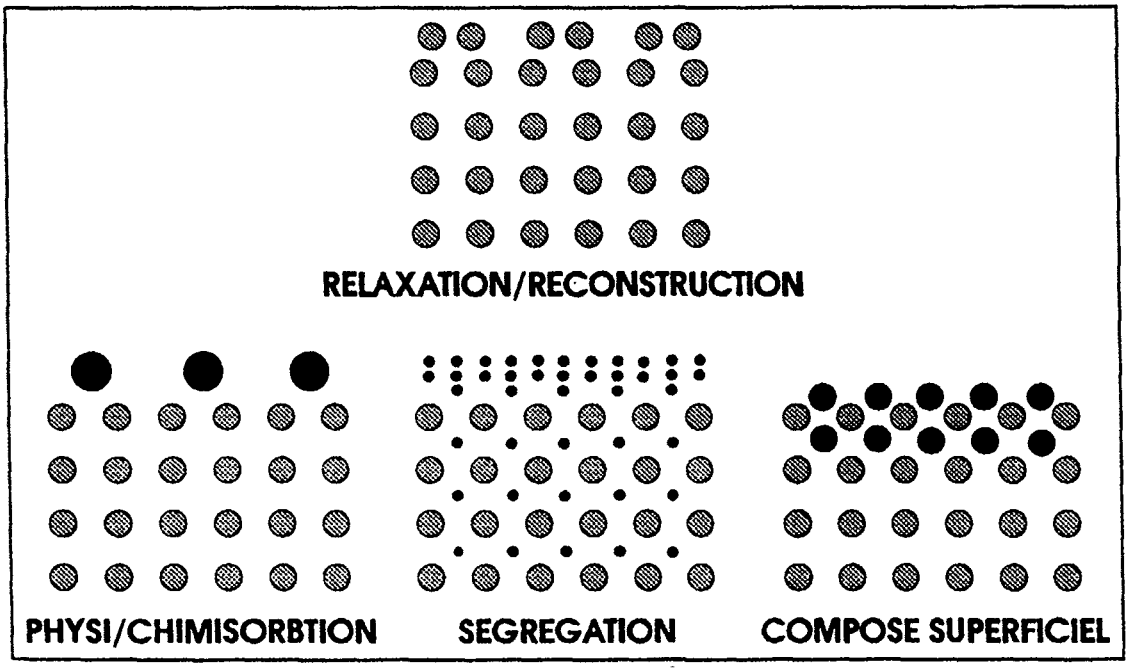


Figure II.2 : Exemples de réarrangements en surface. Ces réarrangements ne sont aisément observables que quand la surface est la plus idéale possible (schéma tiré de [Cornet-1993]).

1.2 Surface réelle et surface d'usage

Lorsque la température est supérieure à 0 K (-273 °C), des défauts cristallins existent obligatoirement à la surface, par exemple des dislocations émergentes ou des lacunes. La surface, même à l'échelle atomique, n'apparaît donc plus comme un massif semi-infini parfaitement plat. En pratique, dans le cas des monocristaux, toujours à l'échelle atomique, la coupe réalisée, même relativement parfaite, laisse apparaître un certain nombre de singularités qu'il convient de caractériser, et qui modifient le comportement de la surface (fig. II.3) [Cornet-1993].

Dans ce travail de thèse, l'investigation a été pratiquée sur des surfaces polycristallines, préparées en général par polissage à l'eau, puis manipulées à l'air ambiant avant d'être soumises aux traitements d'oxydation. C'est pourquoi il est illusoire d'étudier ces surfaces comme des surfaces idéales, en ne se référant qu'à des modèles d'interaction à l'échelle atomique. Il est indispensable de les caractériser en tenant compte de tous les défauts physiques jusqu'à l'échelle micrométrique, voire millimétrique : rugosité de surface, couches de pollution de molécules organiques, couche d'oxyde natif, zone sous-jacente perturbée par le polissage, densité de dislocations, joints de grains (fig. II.4).

Cette surface correspond à la surface d'usage, qui est rarement étudiée en tenant compte de toute sa complexité. Les mécanismes responsables des différents phénomènes de surface sont dès lors tridimensionnels.

La déformation plastique des quasicristaux, solides très durs et fragiles, à température ambiante (ou température de polissage, qui dans l'eau n'excède en aucun cas le seuil de plasticité de ces matériaux égal à $0{,}8.T_f$ avec $T_f > 800°C$) est très faible. Les phénomènes de surface liés à l'écrouissage, importants et cruciaux dans le cas des alliages d'aluminium, pourront donc être ignorés en première approximation.

L'ordre quasicristallin est évidemment perdu puisque la topographie de la surface réelle est déterminée par l'étape de finition du polissage.

2 Généralités sur l'oxydation des métaux

L'oxydation (ou corrosion sèche) est le résultat de l'attaque qu'exerce un gaz G sur un solide S (généralement métal ou alliage), et qui suit une réaction de type $S + G \rightarrow C$, C étant le composé formé. L'action de l'oxygène sur les métaux a été la plus étudiée. Cependant les gaz oxydants, au sens le plus large, peuvent être par exemple le soufre, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, les halogènes. Comme ils peuvent être présents, en plus de l'oxygène, dans l'atmosphère oxydante, il faut toujours en tenir compte.

Les études fondamentales de l'oxydation des métaux datent des travaux, devenus classiques, de Tammann (1920) en Allemagne, de Pilling et Bedworth (1926) au Royaume-Uni, suivis par ceux de Wagner (1933), qui a établi la théorie de l'oxydation parabolique qui correspond à la cinétique suivie très souvent lors de la croissance de film d'oxyde épais [Wagner-1933] [Lawless-1974] [Wallwork-1976].

Un grand nombre d'expérimentations ont permis de mesurer la cinétique de réaction d'un métal ou d'un alliage dans différents environnements gazeux. Les principales lois cinétiques furent trouvées expérimentalement, mais la complexité des réactions à l'état solide ne permit pas le développement de modèles simples. A partir des années 60, le développement de la science des surfaces permit enfin de comprendre, au niveau atomique, les mécanismes qui gouvernent l'oxydation et d'établir leurs liens avec les manifestations macroscopiques. Les ouvrages qui fondent la compréhension actuelle de l'oxydation des métaux et alliages datent de cette époque ([Cabrera-1948] [Kubaschewski-1962] [Bénard-1962] [Hauffe-1965] [Kofstad-1966]) et les connaissances acquises alors ont été complétées un peu plus tard [Fehlner-1970] [Lawless-1974] [Wallwork-1976] [Fromhold-1976].

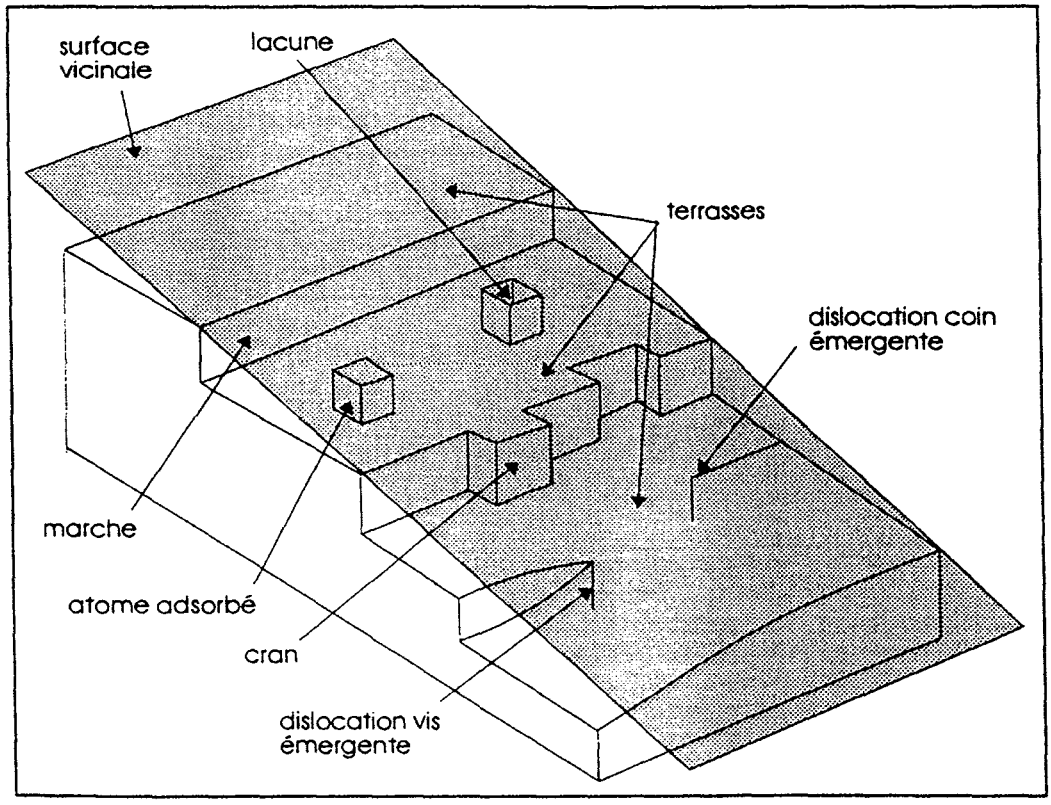


Figure II.3 : Structure d'une surface atomique réelle. Un certain nombre de singularités sont présentes, qui modifient les propriétés de la surface (schéma tiré de [Cornet-1993]).

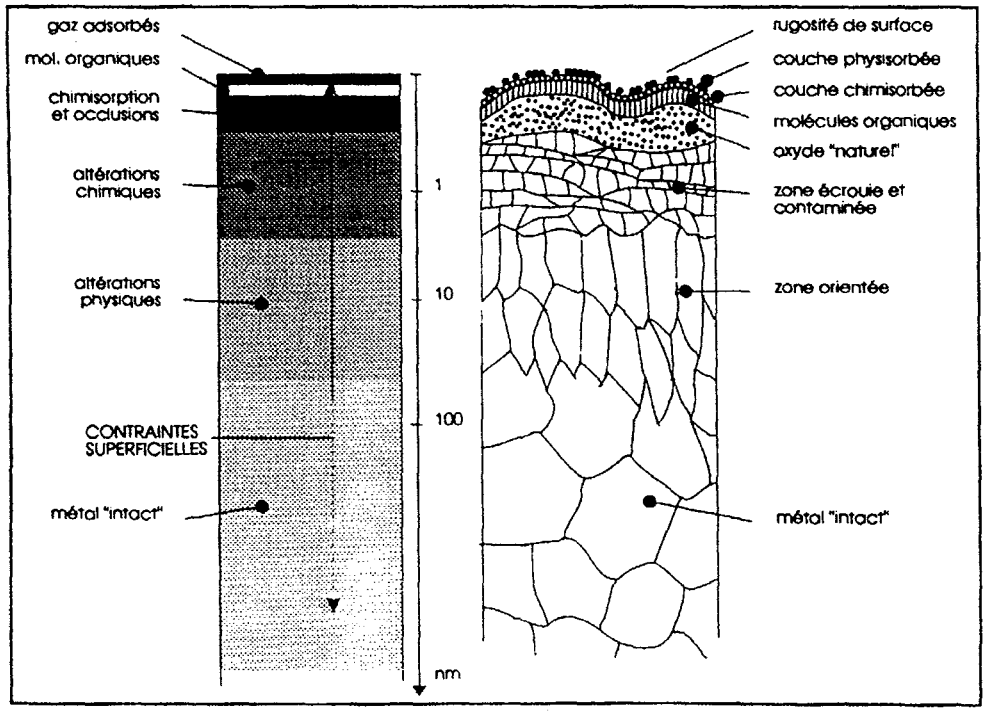


Figure II.4 : Structure microscopique d'une surface réelle, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) (schéma tiré de [Cornet-1993]).

2.1 Considérations thermodynamiques

Dans des atmosphères oxydantes, la plupart des alliages et des métaux sont instables thermodynamiquement. C'est d'ailleurs pour cette raison que dans la nature la majorité des métaux existent sous des formes oxydées. Si l'on considère la réaction d'oxydation suivante :

$$x.M + y/2\ O_2 \rightarrow M_xO_y \qquad (II.1)$$

M étant un métal de valence y.
Cette réaction se produit si l'enthalpie libre de réaction ΔG_R qui lui est associée est négative. L'enthalpie libre de réaction est liée à l'enthalpie de réaction ΔH_R et à l'entropie de réaction ΔS_R par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T.\Delta S_R \qquad (J.mole^{-1}) \qquad (II.2)$$

où T est la température en degrés Kelvin.

L'enthalpie libre de réaction est principalement fonction de la température –qui apparaît clairement dans l'équation-, de la pression partielle d'oxygène p_{O2}, mais aussi des concentrations des différentes espèces présentes. Les diagrammes d'Ellingham –ou Ellingham-Richardson- ont été construits pour pouvoir déterminer simplement l'enthalpie libre de réaction en fonction de la température de celle-ci ou de la pression partielle en oxygène (fig. II.5) [Ellingham-1944] [Olette-1963]. Sur de tels diagrammes, on constate que dans les conditions standards de pression et de température (P = 101325 Pa et T = 25°C ou 298 K), la majorité des métaux purs s'oxydent. Si plusieurs oxydes existent pour un même métal, ces diagrammes permettent de prédire lequel devrait thermodynamiquement se former. De même, si plusieurs espèces métalliques sont présentes dans un alliage, c'est l'oxyde pour lequel l'enthalpie de réaction est la plus négative qui se formera. Dans le cas des composés quasicristallins étudiés dans cette thèse, c'est évidemment l'aluminium qui est l'élément le plus apte à s'oxyder thermodynamiquement (fig. II.5).

Cette approche thermochimique des réactions d'oxydation présente cependant de sérieuses limitations. En effet, l'affinité chimique n'intervient que dans les tous premiers stades de l'oxydation, en fixant la nature du composé qui va se former. Cependant, la phase qui devrait apparaître conformément à la thermochimie peut rester absente dans la pellicule comme dans tout processus de diffusion polyphasé, et cela pour des raisons d'ordre cinétique. De plus, sous certaines conditions, des oxydes thermodynamiquement instables peuvent se former sur la surface métallique.

Compte-tenu de ces réserves, l'exploitation des données thermochimiques ne pourra que fournir des indications sur la nature des composés susceptibles de se former dans les conditions expérimentales.

2.2 Considérations cinétiques

Les principales cinétiques d'oxydation rencontrées sont les suivantes : parabolique, linéaire logarithmique, inverse logarithmique, puissance ou accélérée. Elles ont toutes été établies empiriquement et réduites à des courbes idéales simples (Fig. II.6). En fait, des écarts à ces lois sont souvent observés. Une courbe cinétique réelle, depuis l'étape initiale jusqu'aux longues durées, est généralement constituée d'une succession des lois précédentes (loi paralinéaire avec une première étape linéaire puis parabolique).

La méthode la plus utilisée pour mesurer les cinétiques d'oxydation est la thermogravimétrie, technique qui permet de mesurer de façon continue la variation de la masse de l'échantillon pendant l'oxydation. Certaines précautions doivent être prises afin de pouvoir relier l'augmentation de masse par unité de surface à l'épaisseur de la couche d'oxyde qui croît.

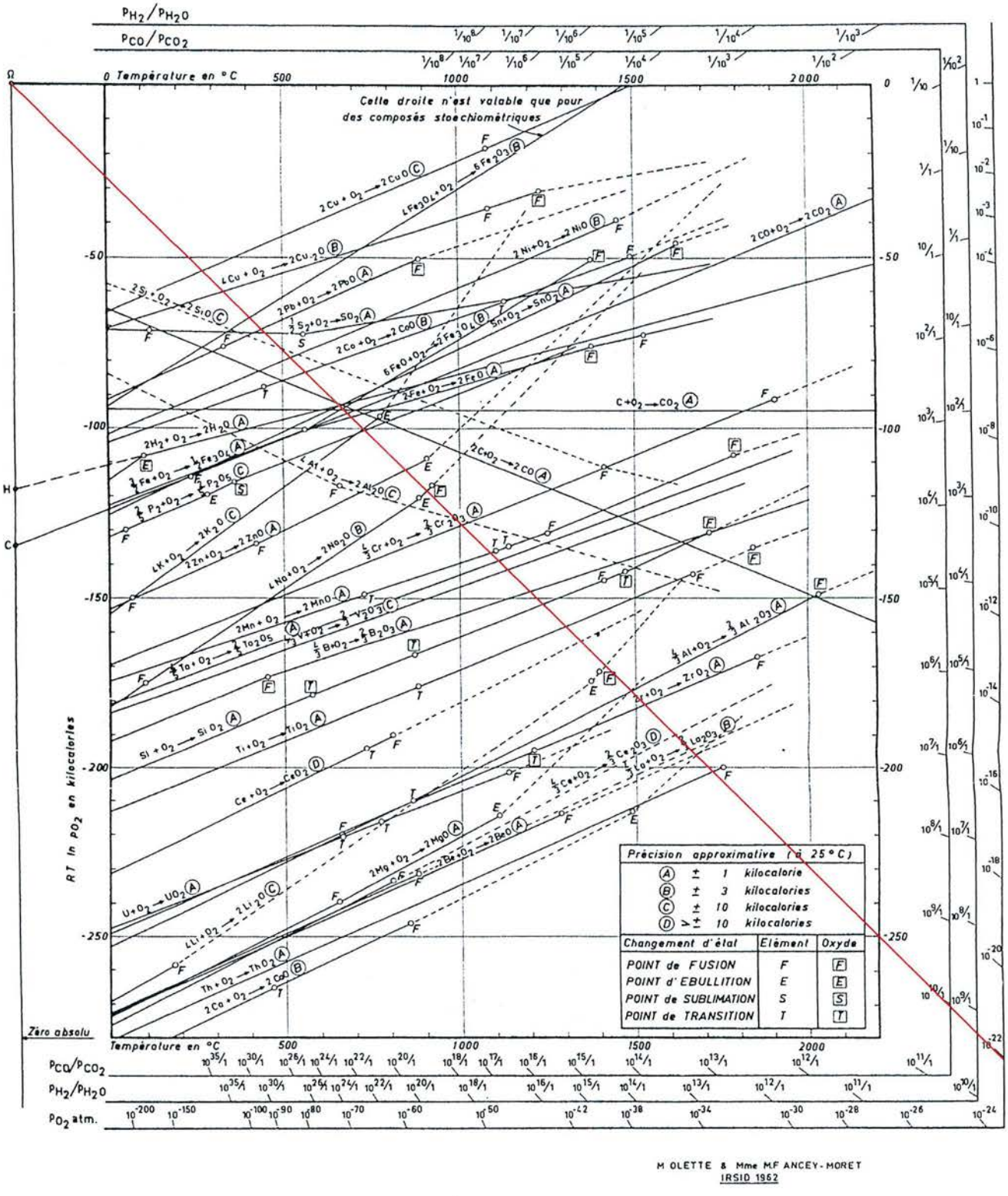


Figure II.5 : Diagramme d'Ellingham-Richardson tiré de [Olette-1963]. Ce diagramme permet de lire en ordonnées l'enthalpie libre de formation de certains oxydes en fonction de la température en abscisses. L'échelle P_{O2} permet de connaître la pression de dissociation des oxydes, en faisant passer une droite par le point Ω et le point formé par l'intersection de la température de la réaction et la droite de formation de l'oxyde considéré. Ainsi, il faut que la pression partielle d'oxygène soit inférieure à 1.10^{-22} atm. pour réduire l'oxyde de chrome Cr_2O_3 à 1000°C. Le même raisonnement s'applique avec les quotients des pressions partielles CO/CO_2 et H_2/H_2O, en utilisant respectivement les points C et H.

Les équations qui suivent décrivent les différentes lois cinétiques comme l'évolution de l'épaisseur d de la couche d'oxyde considérée uniforme sur toute la surface en fonction du temps d'oxydation, mais il existe des relations similaires qui lient l'augmentation la masse par unité de surface au temps d'oxydation (fig. II.6).

loi parabolique	$d^2=k_r.t$		(II.3)
loi linéaire	$d=k_r'.t$		(II.4)
loi logarithmique	$d=k_r''.\log(t)$		(II.5)
loi logarithmique inverse	$1/d= -k_r'''.\log(t)$		(II.6)
loi puissance	$d^m=k_r''''.t$	loi cubique si m=3	(II.7)

k_r, k_r', k_r'', k_r''', k_r'''' sont des constantes de vitesse exprimées dans leurs unités respectives ($cm^2.s^{-1}$, $cm.s^{-1}$...).

La cinétique dite accélérée (par rapport à la loi linéaire) est une loi empirique qui ne se traduit pas par une relation mathématique entre d et t (fig. II.6).
Quelques soient les lois, les constantes de vitesse k_r suivent en fonction de la température d'oxydation une loi d'Arrhénius :

$$k_r = k_0.e^{\frac{-E}{k_b t}} \qquad \text{(II.8)}$$

où E est une énergie d'activation, k_b est la constante de Boltzmann et k_0 une constante.

De nombreux auteurs se sont penchés sur les mécanismes susceptibles de conduire à de telles cinétiques d'oxydation. D'une façon générale, une fois la couche d'oxyde formée, si mince soit-elle, il faut que des cations métalliques et des anions d'oxygène se rencontrent pour qu'elle continue à croître. Les deux processus extrêmes sont, soit la diffusion unique des anions et la croissance de l'oxyde à l'interface métal/oxyde, soit la diffusion unique des cations et la croissance de l'oxyde à l'interface oxyde/atmosphère (fig. II.7). Dans un cas comme dans l'autre, ces mécanismes supposent l'existence de défauts qui permettent la diffusion des espèces, défauts dont la nature varie selon le métal qui s'oxyde et l'oxyde qui se forme. On distingue essentiellement les lacunes -défauts de Schottky-, présentes soit dans le réseau des anions, soit dans le réseau des cations, et les atomes en position interstitielle -défauts de Frenkel-, qui peuvent être soit des anions, soit des cations. Selon le type de défauts, on peut obtenir dans l'oxyde un excès d'électrons –analogie avec les semi-conducteurs de type n- ou de trous –semi-conducteurs de type p-. Il ne faut pas oublier cependant tous les court-circuits classiques des systèmes diffusifs, particulièrement les joints de grains et dislocations. Selon les concentrations de ces défauts, les coefficients de diffusion qui leur sont associés et l'épaisseur de la couche d'oxyde, plusieurs théories peuvent expliquer ces lois.

La cinétique est gouvernée par l'étape la plus lente parmi les différents mécanismes que sont : l'adsorption et la dissociation des molécules d'oxygène en atomes à l'interface oxyde/atmosphère, l'ionisation du métal en cations et électrons à l'interface métal/oxyde, l'ionisation de l'oxygène, la diffusion des cations et des électrons ou de l'oxygène ionisé ou non, et la formation du produit de corrosion à la rencontre des deux types d'ions. Lorsque les réactions interfaciales sont les plus lentes -adsorption, ionisation-, une cinétique linéaire se manifeste. Lorsque la cinétique est gouvernée par la diffusion, ce qui se produit en général dès que la couche d'oxyde a atteint une certaine épaisseur, les autres lois interviennent.

2.2.a Cas des films minces (d < 1000 Å) formés à basse température (T < 200-400°C)

Dans ces conditions, lors d'une oxydation initiale très rapide –généralement linéaire-, un film continu se constitue sur le métal puis croît avec une vitesse qui diminue rapidement. C'est à cette dernière étape que s'appliquent la plupart des théories sur la croissance des films minces. D'après le mécanisme proposé par Mott et Cabrera, les électrons traversent le film d'oxyde par effet tunnel vers l'oxygène chimisorbé, jusqu'à ce qu'il s'établisse un équilibre [Cabrera-1948]. Ce processus crée un champ électrique qui est la principale force motrice des ions à travers le film d'oxyde.

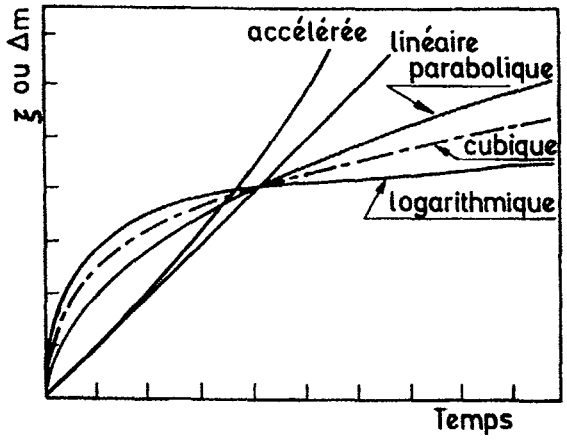


Figure II.6 : Représentation des différentes lois cinétiques d'oxydation des métaux. ξ est l'épaisseur de la couche d'oxyde et Δm le gain de masse de l'échantillon ($g.cm^{-2}$).

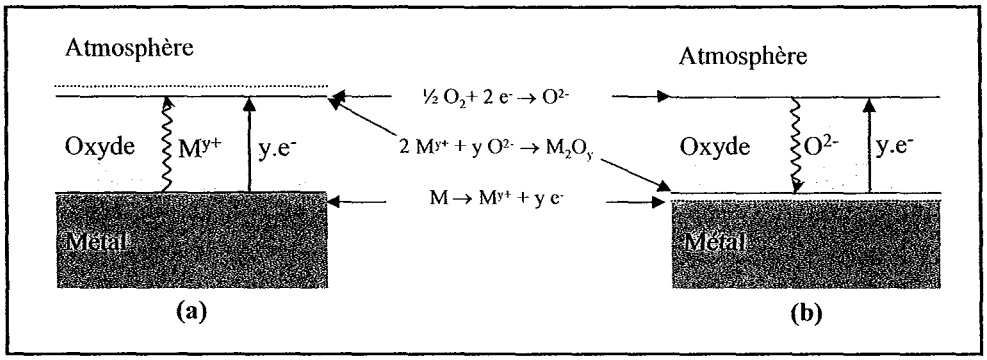


Figure II.7 : Modèles de réaction des métaux avec l'oxygène impliquant : (a) la diffusion vers l'extérieur des cations, (b) la diffusion vers l'intérieur des anions.

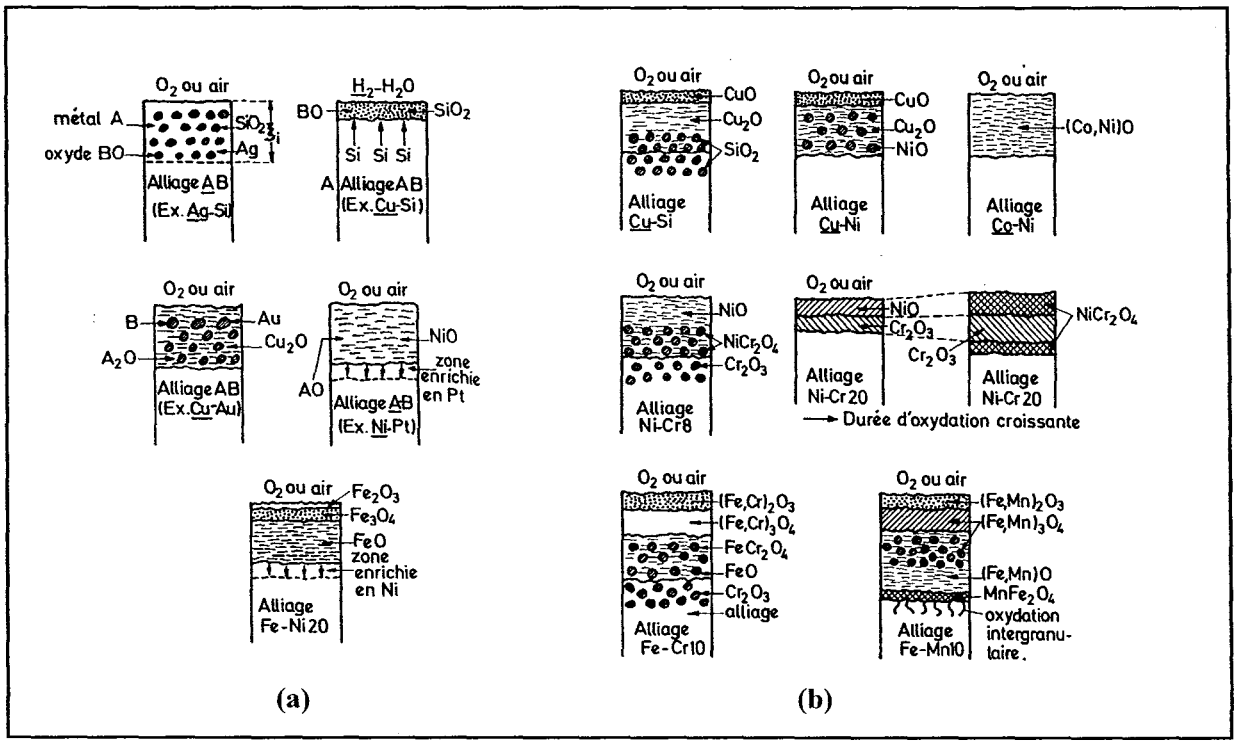


Figure II.8 : Exemples schématiques d'oxydation d'alliages binaires (l'élément souligné étant nettement majoritaire). (a) Oxydation d'un seul élément d'alliage, (b) oxydation des deux éléments d'alliage.

Il y a lieu de considérer deux cas, selon que la température d'oxydation est inférieure ou supérieure à une température critique T_c qui dépend du couple métal/oxyde considéré. Si $T < T_c$, la croissance du film est régie par une cinétique logarithmique ou logarithmique inverse –ces deux lois sont souvent difficiles à distinguer-. Si $T > T_c$, la croissance du film se fait par électromigration des cations, et suit une cinétique différente selon le type d'oxyde formé : loi cubique pour un oxyde où les défauts conduisent à la production d'électrons, loi cubique quand les défauts conduisent à la formation de trous).

2.2.b Cas des pellicules épaisses ($d > 10^4$ Å) formées à haute température

Si ces pellicules sont compactes, leur croissance suit une loi parabolique explicitée par la théorie de Wagner, qui est gouvernée par la diffusion en volume des ions et le transport des électrons, avec pour énergie motrice non pas le champ électrique décrit précédemment, mais les gradients de potentiels chimiques [Wagner-1933].

Dans le cas où la réaction se produirait à l'interface métal/oxyde par diffusion de l'oxygène, il ne faut pas oublier la diffusion éventuelle de celui-ci dans le réseau métallique.

Comme pour les considérations thermodynamiques, les considérations cinétiques guident la compréhension des observations expérimentales et permettent une classification des mécanismes observés, mais ne permettent pas une prédiction des processus d'oxydation, qui sont extrêmement sensibles à l'état de surface -cristallographie, impuretés chimiques, défauts physiques-, à l'atmosphère -gaz présents, surtout vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène, leurs pressions partielles- et bien sûr à la température d'oxydation.

2.3 Oxydation des alliages

En dépit du grand nombre de recherches consacrées à ce sujet, particulièrement dans les applications hautes températures, les mécanismes d'oxydation des alliages sont encore mal connus. Cela tient surtout au fait que l'oxydation des alliages est en général beaucoup plus complexe que celle des métaux purs. En effet, les constituants des alliages ont des affinités différentes pour l'oxygène. De plus, les atomes ne diffusent pas avec la même vitesse dans l'alliage et dans l'oxyde –ou les oxydes- qui se forment.

Les morphologies des oxydes sont diverses -inclusions, couches uniformes de solutions solides, aiguilles-, et chacune possède sa cinétique de croissance propre, ce qui fait que la pellicule d'oxyde prise dans sa totalité se modifie en fonction du temps d'oxydation. Dans ces conditions, chaque composition et chaque condition d'oxydation amène un comportement particulier. Le cas des alliages binaires est le seul considéré dans les publications. Il donne cependant une idée de la complexité des réactions et des produits de corrosion qui résultent de l'oxydation (fig. II.8) [Wallwork-1976]. La multiplicité des types de couches d'oxydes susceptibles de se former explique la difficulté d'établir une théorie de l'oxydation des alliages, et il est à l'heure actuelle plus important de comprendre les mécanismes impliqués dans chacun des cas pour formuler des compositions d'alliages plus résistants à l'oxydation.

Les mécanismes impliqués dans la formation des couches d'oxydes sur des métaux purs se retrouvent dans l'oxydation des alliages, à condition de tenir compte de la compétitivité entre les différents oxydes qui croissent ainsi que de leurs miscibilités possibles.

2.4 Hydroxylation de surface

Depuis le début des années 1980, on sait que la surface d'un oxyde est couverte par une couche de groupes hydroxyles – désignés M-OH, M étant un cation métallique- [McCafferty-1998]. La nature et la concentration de ces groupes hydroxyles sont d'une grande importance dans la détermination des propriétés physico-chimiques de la surface, comme la résistance à la corrosion, l'adhésion des polymères, l'interaction avec des molécules organiques polaires, où les propriétés de catalyse et l'adsorption. Les groupes hydroxyles de surface jouent un rôle important dans l'interaction de la surface avec la vapeur d'eau. Celle-ci s'adsorbe à la surface en formant un réseau de liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles.

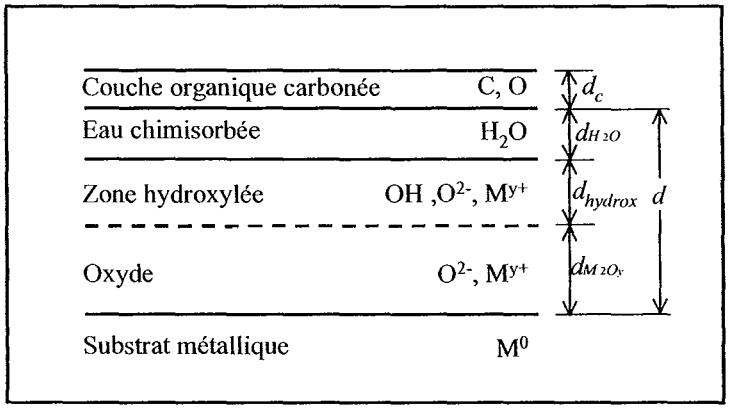


Figure II.9 : Schéma représentant la surface d'un métal exposé à l'air à atmosphère ambiante, extrait de [McCafferty-1998].

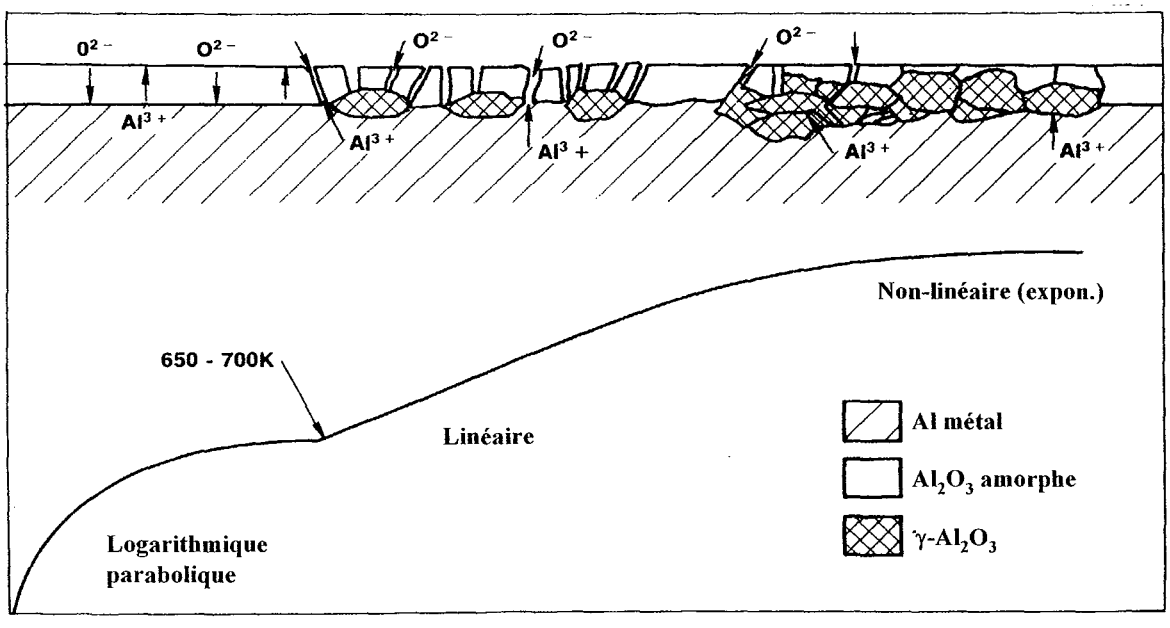


Figure II.10 : Représentation schématique de la croissance de la couche d'oxyde sur l'aluminium métal en fonction de la température. Correspondance entre les cinétiques et les mécanismes de croissance.

Autre propriété de surface importante, le caractère acido-basique lié aux groupes hydroxyles et à l'oxyde sous-jacent détermine la charge de surface en présence d'eau liquide [McCafferty-1997]. Les groupes hydroxyles vont rester indissociés si le pH de la solution aqueuse est identique au point isoélectrique de l'oxyde. Si le pH est plus élevé que le point isoélectrique, la surface aura une charge de surface négative due à la dissociation du groupe hydroxyle selon la réaction :

$$M\text{-}OH + OH^- \rightarrow M\text{-}O^- + H_2O$$

Si le pH est plus bas que le point isoélectrique, la charge de surface, due à l'attraction d'un proton, sera positive :

$$M\text{-}OH + H^+ \rightarrow M\text{-}OH_2^+$$

Les travaux sur les groupes hydroxyles à la surface des couches d'oxyde des métaux massifs – feuilles ou pièces massives- sont encore rares. Les résultats obtenus dépendent très sensiblement de la modélisation de la surface réelle afin d'en extraire des informations sur la nature des groupes et leur concentration (fig. II.9). Plus particulièrement, l'épaisseur occupée par cette couche de liaisons hydroxyles est l'objet de débats [McCafferty-1998]. Lors de l'étude de l'oxydation des surfaces réelles ces groupes ne devront pas être ignorés même s'ils sont difficilement identifiables.

3 Généralités sur l'oxydation des alliages d'aluminium

3.1 Les premiers stades de l'oxydation

Sur l'aluminium monocristallin comme sur l'aluminium polycristallin, la chimisorption de l'oxygène a été abondamment étudiée, en fonction de la pureté, de l'orientation cristallographique, de la pression, et de la température [Gavatz-2001]. Les auteurs semblent en accord sur le premier stade qui consiste en l'adsorption dissociative de l'oxygène à la surface de l'aluminium [Batra-1984]. Puis l'oxyde lui-même commence à se former quand un nombre critique d'atomes d'oxygène se regroupent en îlots. Dans le cas des surfaces réelles néanmoins, après la préparation de surface, une couche d'oxyde bien formée est présente à la surface des échantillons, et ce ne sont plus les premiers stades qui peuvent être étudiés.

3.2 Nature et croissance de l'oxyde sur l'aluminium pur

Dans les conditions standards de pression et de température, l'aluminium est thermodynamiquement instable vis-à-vis de ses oxydes et hydroxydes (tab. II.1). Même sous vide, il faudrait atteindre des pressions d'oxygène de 10^{-145} atm. pour éviter que la réaction ne soit thermodynamiquement possible [Ellingham-1944] [Kowalski-1992]. Il a été généralement observé que le film d'oxyde qui se forme à la surface de l'aluminium sous air ou sous oxygène, atteint une épaisseur limite de l'ordre de 2-4 nm après quelques secondes, puis est passivant et très stable chimiquement, se reconstituant quand il est endommagé [Mathieu-1984]. Cette première étape d'oxydation est très rapide. Comme le volume molaire de cet oxyde est près de 1,5 fois plus grand que celui du métal, la surface est sous compression. Non seulement l'oxyde couvre totalement la surface, mais il ne s'endommage pas lors de sollicitations mécaniques [Wefers-1981].

A la fois la nature et la croissance de cette couche d'oxyde ont été intensément étudiées, en fonction de la température, de la pression –pression totale et pression partielle d'oxygène-, et des impuretés présentes.

Nom	Désignation	Structure	Groupe d'espace	Paramètres (nm)
Corindon	α-Al_2O_3	Hexagonale (Rhomboèdrique)	D_{3d}^6 $R\bar{3}c$	a=0,4759 c=1,2292
Alumine Gamma	γ-Al_2O_3	Quadratique (spinelle)	-	a=0,562 b=0,780
Alumine Delta	δ-Al_2O_3	Orthorhombique Quadratique	- -	a=0,425 b=1,275 c=1,021 a=0,79 c=2,34
Alumine Eta	η-Al_2O_3	Cubique (spinelle)	O_h^7	a=0,790
Alumine Theta	θ-Al_2O_3	Monoclinique	C_{2h}^3	a=1,124 b=0,572 c=1,174 α=1,174
Alumine Chi	χ-Al_2O_3	Cubique Hexagonale	- P6/mm ou $P6_3$/mcm	a=0,795 a=0,556 c=1,344 ou c=0,864
Alumine Kappa	κ-Al_2O_3	Hexagonale	-	a=0,97 ou a=1,678 c=0,1786
Alumine Iota	ι-Al_2O_3	Orthorhombique	$D_{2h}^9 ou C_{2v}^8$	a=0,759 b=0,767 c=0,287
Alumine Rho	ρ-Al_2O_3	Amorphe	-	-
Suboxyde	Al_2O	Cubique	-	a=0,498 à 1373 K, gaz ou phase haute-température
Suboxyde	AlO	Cubique	-	a=0,567 à 1973 K, gaz ou phase haute température
Gibbsite (Hydrargilite)	γ-$Al(OH)_3$	Monoclinique Triclinique	C_{2h}^5 -	a=0,8684 b=0,5078 c=0,9136 α=94°34' a=1,733 b=1,008 c=0,973 α=94°10' β=92°08' γ=90°
Bayerite	α-$Al(OH)_3$	Monoclinique	C_{2h}^5	a=0,5062 b=0,8671 c=0,4173 α=90°27'
Nordstrandite	$Al(OH)_3$	Triclinique	C_i^1	a=0,5114 b=0,5082 c=0,5127 α=70°16' β=74° γ=58°28'
Boehmite	γ-AlOOH	Orthorhombique	D_{2h}^{17}	a=0,2868 b=0,1223 c=0,3692
Diaspore	α-AlOOH	Orthorhombique	D_{2h}^{16}	a=0,4396 b=0,9426 c=0,2844
Tohdite	$5.Al_2O_3.H_2O$	Hexagonale	C_{6v}^4	a=0,5575 c=0,8768

Tableau II.1 : Structure cristalline des différents oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium. Extrait de [Wefers-1987].

3.2.a Influence de la température.

Les cinétiques varient considérablement avec la température (fig. II.10). De la température ambiante jusqu'à environ 300-350°C, la cinétique suit une loi logarithmique inverse ou logarithmique directe [Beck-1966] [Wefers-1987] [Fehlner-1970] [Godard-1967]. De 350°C à 450°C la couche d'oxyde croît de façon parabolique. Pour ces deux gammes de température, l'oxyde qui croît est uniforme et amorphe. Il a été observé cependant des structures non stœchiométriques, défectueuses, plus riche en métal à l'interface oxyde/métal [Pryor-1971] [Wefers-1987], ou avec une concentration importante de lacunes d'oxygène près de la surface [Ocal-1985]. En dessous de 400°C, les cinétiques restent très lentes, et la couche d'oxyde ne dépasse pas 200 Å d'épaisseur lors de l'oxydation à 300°C, même pour des temps très longs [Beck-1966]. A de plus hautes températures, les cinétiques sont plus complexes, puisque dans le métal sous la couche d'oxyde jusque là complètement amorphe croissent des cristallites d'alumine γ-Al_2O_3 (tab. II.1). Cette phase est une alumine dite de transition, puisque la seule alumine stable thermodynamiquement est le corindon, α-Al_2O_3 [Wefers-1987] [Levin-1998]. Apparemment, c'est le désaccord paramétrique très faible entre le métal et la phase γ qui dicterait la formation de cette phase, en croissance quasi-épitaxique avec le métal sous-jacent [Wefers-1981] [Wefers-1987].

La phase γ-Al_2O_3 croît à l'interface métal/oxyde, sous forme de cristallites cylindriques dont l'épaisseur augmente très vite puis varie peu en fonction du temps et de la température, qui croissent essentiellement dans la largeur en augmentant leurs diamètres jusqu'à se toucher (fig. II.11). Que ces cristallites croissent à partir du métal uniquement [Beck-1966] ou par un mécanisme de recristallisation de l'oxyde amorphe [Wefers-1981] est encore sujet à discussions [Wefers-1987]. Cependant, la croissance de ces cristallites est impossible aux températures considérées si l'on enlève le substrat (par attaque chimique) ou si l'on supprime l'oxygène de l'atmosphère oxydante, ce qui écarte l'hypothèse d'une recristallisation de l'oxyde amorphe due uniquement à la température [Beck-1966].

Les deux cinétiques, de croissance du film amorphe, et de croissance –essentiellement latérale- des cristallites de γ-Al_2O_3 se superposent donc, et il en résulte une cinétique complexe, car ces deux processus seraient indépendants [Beck-1966]. L'oxyde amorphe croît par diffusion des cations d'aluminium à travers la couche d'oxyde, alors que la croissance des cristallites nécessite la diffusion de l'oxygène à travers la couche amorphe.

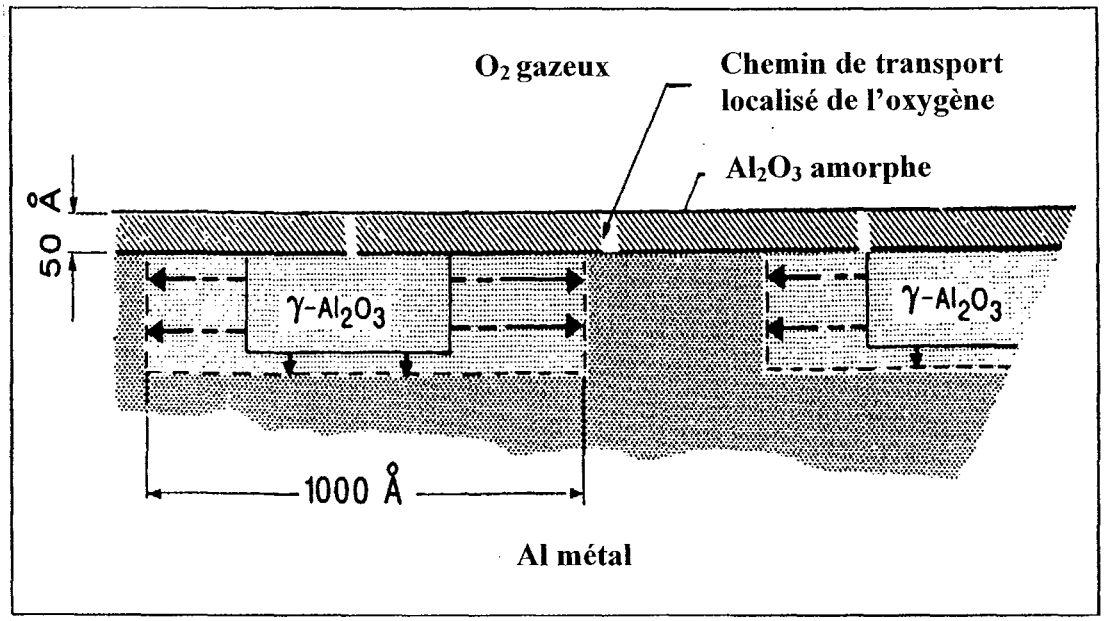


Figure II.11 : Représentation schématique des mécanismes de croissance des cristallites d'alumine γ sous la couche d'alumine amorphe. L'oxygène traverse la couche amorphe par des chemins localisés, puis il diffuse à la périphérie des cristallites de façon à les faire croître, mais sans diffuser à l'intérieur de ceux-ci. La croissance est donc préférentiellement latérale.

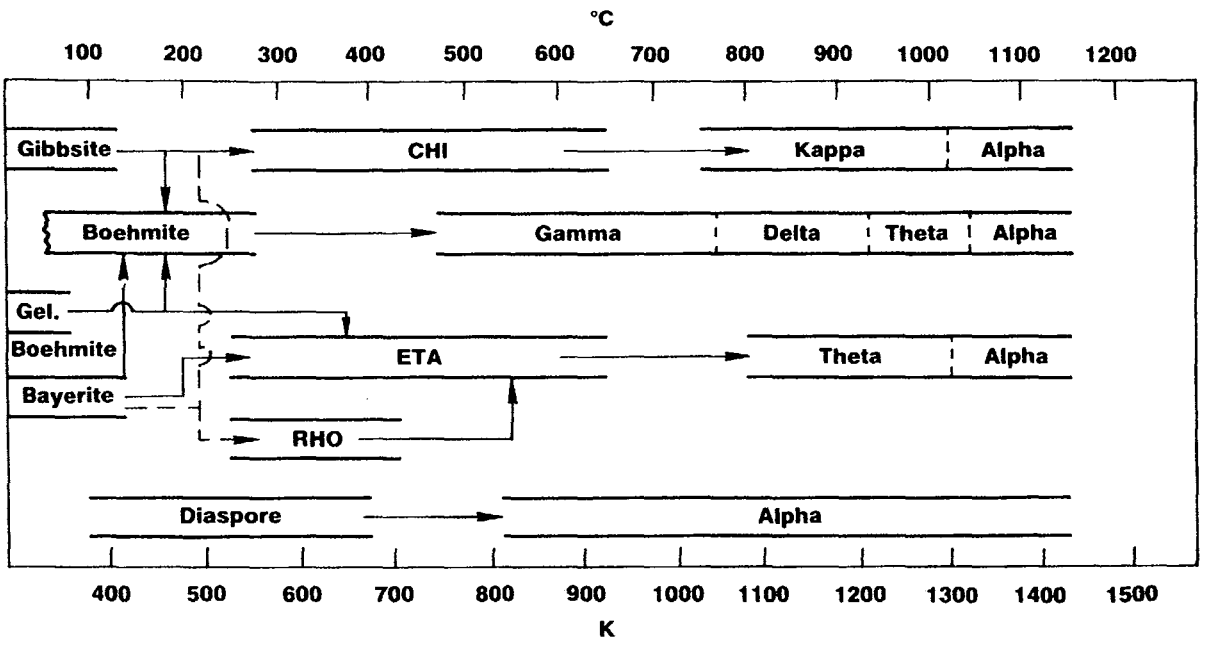


Figure II.12 : Séquences de transformation des différentes alumines de transition lors du chauffage sous pression atmosphérique avant l'apparition de la phase stable α-Al_2O_3. Les phases à basse température sont des tri-hydroxydes $Al(OH)_3$ (d'après [Wefers-1987]).

La cinétique de croissance de la couche d'oxyde serait contrôlée par la diffusion en volume des espèces, et elle serait parabolique, alors que la croissance des cristallites serait régie par une réaction d'interface, et présenterait une cinétique linéaire [Wefers-1987]. Le fait que coexistent ces deux formes d'oxydes implique un certain nombre de mécanismes, comme la perméabilité plus grande des cristallites aux cations d'aluminium et la perméabilité plus grande de la couche amorphe aux anions d'oxygène.

La caractérisation des défauts particuliers à la fois dans le métal, dans la couche amorphe et dans les cristallites, est cruciale pour expliquer les processus en fonction de la température. Ces défauts sont essentiellement : les dislocations et les joints de grains qui sont des courts-circuits de diffusion, et les défauts ponctuels qui permettent soit la diffusion des cations, soit celle des anions [Beck-1966] [Pryor-1971]. L'existence et les densités de ces défauts dépendent grandement de la préparation de surface et des impuretés présentes dans l'aluminium [Beck-1966] [Csanàdy-1984] [Wernick-1987] [Moffitt-2001]. De plus, elles évoluent en fonction du temps et des conditions d'oxydation [Pryor-1971]. Leur caractérisation, particulièrement *in situ*, reste trop complexe pour qu'aucune théorie globale ne permette d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus en terme de mécanismes au niveau atomique.

3.2.b Influence de la pression

L'effet de la pression partielle d'oxygène n'est pas très sensible. Les processus d'oxydation restent les mêmes, et les cinétiques ne semblent être ralenties que pour des pressions très faibles [Beck-1966] [Hayden-1981]. Plus la pression partielle d'oxygène sera faible, plus les réactions seront ralenties. Peu d'auteurs ont cependant intégré dans la compréhension des mécanismes d'oxydation l'influence des intervalles de pression partielle d'oxygène, comme c'est le cas pour la température, où une discussion systématique a lieu pour déterminer les températures de transition entre les différentes cinétiques, plus particulièrement celle à partir de laquelle cristallise l'alumine γ.

3.2.c Influence de l'eau, sous forme liquide ou gazeuse

L'aluminium réduit l'eau aisément, et les films en surface, à partir du métal ou de l'oxyde, peuvent se former à partir de différentes réactions qui impliquent l'eau, sous forme gazeuse principalement [Wefers-1987] :

$$2\,Al + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2 \qquad Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2\,AlOOH$$
$$Al + 2\,H_2O \rightarrow AlOOH + 3/2\,H_2 \qquad Al_2O_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_3$$
$$Al + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2\,H_2 \qquad AlOOH + H_2O \rightarrow Al(OH)_3$$

Dans la gamme des températures intermédiaires –entre 25°C et 500°C-, les types d'oxydes et d'hydroxydes formés lors de ces réactions dépendent autant des conditions de préparation que des conditions d'oxydation. Là encore, la préparation de surface jouera un rôle déterminant, comme les conditions de stockage [Alexander-2000]. Les réactions de surface qui peuvent se produire en présence d'eau sont très différentes si la pression de vapeur d'eau est faible (pH_2O <100 mbar), ou si l'on se place en condition de pression de vapeur saturante ou dans l'eau liquide.

Etant donné la complexité de l'analyse et le type d'instrument utilisé pour déterminer l'existence, la nature, l'épaisseur et/ou la concentration, la majorité des études de l'hydratation/hydroxylation d'alliages d'aluminium a été faite à température ambiante.

La surface de l'oxyde, amorphe de type γ-Al_2O_3, qui se forme à l'air serait couverte d'une couche d'hydroxydes terminée par des groupes hydroxyles [Thomas-1992] [Rotole-1999] [McCafferty-1998] [Alexander-2000] (fig. II.9). La région des groupes hydroxyles aurait une épaisseur de l'ordre de 7 Å [McCafferty-1998] et l'épaisseur totale de la couche d'oxyde/hydroxyde/hydroxyle serait d'environ 30 Å [Rotole-2001]. La nature de l'hydroxyde qui se forme n'est pas sans ambiguïté, même à température ambiante [Alexander-2000]. En effet, comme ces différentes couches –oxyde, hydroxyde, liaison hydroxyles- sont très peu épaisses et souvent assez désordonnées, il est difficile d'en donner la nature par rapport aux oxydes et hydroxydes connus et caractérisés par ailleurs sous leur forme massive et mieux cristallisée –minéralogie par exemple- (tab. II.1).

Même à température ambiante, la présence de vapeur d'eau favorise la croissance du film d'oxyde qui se poursuit pendant des mois voire des années, même si la cinétique est extrêmement lente (pour un taux d'humidité compris entre 52% et 100%) [Godard-1967].

En fonction de la température, il existe une grande variété de transformations possibles entre les oxydes et hydroxydes d'aluminium, qui conduit aux très hautes températures –non réalisables si l'aluminium métal est présent- à la formation systématique de corindon α-Al_2O_3 (fig. II.12) [Wefers-1987] [Levin-1998]. Ces réactions qui impliquent les oxydes et hydroxydes de transition sont considérablement différentes de celles prévisibles par l'étude du système bien connu aluminium-eau à l'équilibre (fig. II.13) [Alwitt-1974]. Plus la température est élevée, moins les couches qui se forment sont hydratées. Le nombre des réactions qui conduisent à la déshydratation et/ou à la déshydroxylation complète de l'oxyde et les températures auxquelles elles se produisent dépendent de nombreux paramètres, comme la taille de grains de l'hydroxyde, la vitesse de chauffage ou la pression partielle d'eau [Wefers-1987].

L'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'aluminium a cependant été peu étudié en fonction de la température d'oxydation lorsque la pression de vapeur est assez faible (< 100 mbar). Pour des températures supérieures à 400°C, les cinétiques et les mécanismes d'oxydation apparaissent très similaires pour des atmosphères sèches ou humides –(pH_2O < 100 mbar), et la formation d'hydroxydes n'a jamais été signalée [Wefers-1987]. En dessous de cette température, la présence d'hydroxydes est clairement démontrée, mais peu d'études discutent de leur nature et de leur évolution en fonction de la température et du temps d'oxydation [Rotole-2001] [Alexander-2000] [Wefers-1987].

La réaction de l'aluminium avec l'eau liquide ou sous pression de vapeur saturante a été beaucoup plus étudiée, pour des raisons d'application industrielle. Même si l'aluminium dépassivé réagit vigoureusement avec l'eau –ou la vapeur d'eau-, la couche d'oxyde qui se forme à l'air est réputée stable même dans l'eau bouillante. Dans certaines conditions, la réaction avec des solutions ou des vapeurs, en dessous de 150°C, renforce les propriétés protectrices de l'oxyde. Dans ces conditions –eau liquide ou pression de vapeur saturante-, les produits de la réaction sont toujours des hydroxydes, mais ni la composition ni la morphologie des films n'est uniforme. Ils consistent souvent en plusieurs couches, dont la nature et la morphologie varient en fonction du pH, de la température et du temps d'oxydation [Wafers-1987].

Enfin, il existe une bibliographie extrêmement riche sur l'utilisation combinée des différents environnements liquides et d'une polarisation de la surface pour faire croître des oxydes ou hydroxydes aux propriétés passivantes et très protectrices. L'utilisation de ces réactions, appelée polarisation anodique, est mise en jeu dans de nombreuses applications industrielles [Wernick-1987].

3.3 L'oxydation des alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal d'une importance industrielle considérable. Pour améliorer ses propriétés, particulièrement de résistance mécanique, il est souvent allié avec d'autres éléments, comme Mn, Mg, Si, Zn, Cu, Fe, Ti, Ni, Zr. Ces éléments d'addition sont introduits à des pourcentages très faibles –0,1 à 6 %-, bien inférieurs à ceux pratiqués lors de l'élaboration des phases quasicristallines à base Al. Ces éléments ne sont pas introduits pour augmenter la résistance à l'oxydation de l'alliage (des additions de Cr et Mn sont favorables à la résistance à la corrosion) [Barralis-1988], pour cela on a recourt le plus souvent à la polarisation anodique [Henley-1982]. Le comportement à l'oxydation de tels alliages varie énormément d'une nuance à l'autre. Les éléments d'addition peuvent favoriser la croissance d'oxydes autres que l'alumine. Comme dans le cas général de l'oxydation des alliages, il peut se produire toute la gamme des types d'oxydation depuis une oxydation sélective d'un seul élément jusqu'à l'oxydation simultanée des éléments, avec tous les types de morphologies qui en découlent (fig. II.8). Il est donc difficile de s'en inspirer pour comprendre l'oxydation des alliages quasicristallins. Le seul constat qui apparaît intéressant est la ségrégation quasi-automatique de l'aluminium à la surface du métal et son oxydation préférentielle, selon des cinétiques similaires à celles observées pour l'aluminium pur [Moffitt-2001] [Davis-1994].

Des éléments de compréhension peuvent être apportés par l'étude de la solubilité des cations ou des oxydes dans l'alumine [Wefers-1987]. Comme les structures de Al_2O_3, Cr_2O_3 et Fe_2O_3 sont proches -sous leurs formes stables-, des solutions solides de ces trois oxydes peuvent exister dans un large domaine de composition. Cependant, les études ont été réalisées à haute température (1200-1500 °C) et peut se poser la question de la validité de cette hypothèse lors de l'oxydation à basse température (0 à 500°C), où l'alumine croît sous forme amorphe ou métastable -γ-Al_2O_3 au lieu de α-Al_2O_3-. Par contre, les cations de fer et de chrome peuvent remplacer l'aluminium dans le réseau de l'oxyde sans conduire à une distorsion importante de celui-ci. C'est d'ailleurs l'insertion de ces cations à hauteur de quelques pourcents qui produit la couleur du rubis (Cr) et du saphir (Fe ou Ti).

L'aluminium est aussi utilisé lui-même comme élément d'alliage dans le but d'augmenter la résistance à l'oxydation à haute température (>700°C) d'alliage ou de superalliages -nombreux éléments d'addition et teneur dans l'espèce la plus présente de l'ordre de 50-70%)- à base Ni, Fe, Co. A ces températures, l'aluminium est ségrégé et oxydé préférentiellement, donnant naissance à une couche d'alumine cristalline de transition ou α qui protège l'alliage d'une oxydation catastrophique –par délaminage de la couche d'oxyde- [Wood-1987] [Hindam-1982]. Les cinétiques sont alors généralement paraboliques.

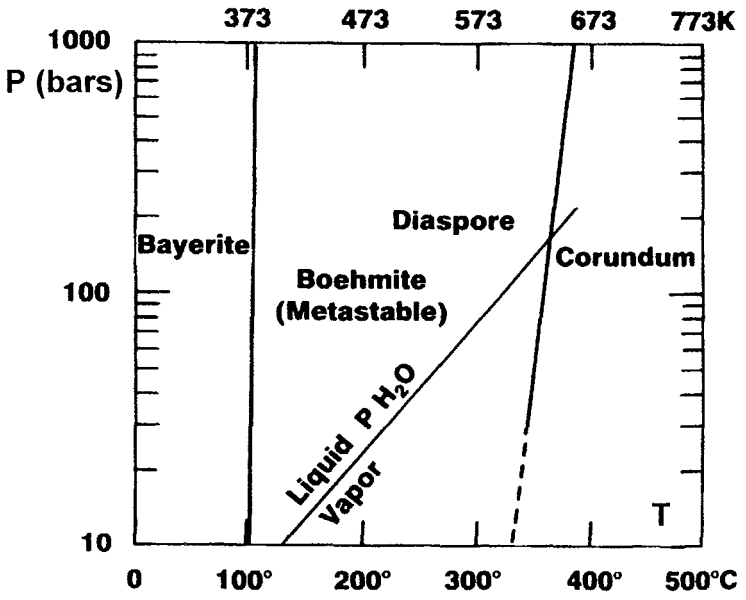


Figure II.13 Diagramme de phase H_2O-Al_2O_3 dans le plan Pression-Température (d'après [Wefers-1987])

4 L'oxydation des quasicristaux à base d'aluminium

L'oxydation des quasicristaux -et des phases cristallines voisines- était un sujet encore inexploré en 1996. Depuis, des travaux de recherche ont été menés essentiellement dans trois domaines : les premiers stades de l'oxydation, l'oxydation de poudres et l'oxydation à haute température (> 700°C). Quelques travaux qui ne rentrent pas dans cette classification ont également été publiés.

4.1 Les premiers stades de l'oxydation

L'étude des premiers stades de l'oxydation des quasicristaux se heurte à la difficulté de restaurer une surface libre quasicristalline. A l'issue de la préparation des alliages, les échantillons sont introduits dans une enceinte à ultra-vide. Leur surface est alors fortement contaminée, en particulier par le carbone et l'oxygène. Il faut donc utiliser une procédure particulière qui permette d'enlever ces impuretés. Souvent, ce nettoyage induit une perturbation de la cristallographie de surface. Une autre méthode consiste à créer la surface *in situ* par clivage. Dans les deux cas, de nombreuses précautions doivent être prises pour garantir l'intégrité d'une surface propre et non perturbée -cristallographie, rugosité- [Fournée-2000] [Gavatz-2001].

L'étude des premiers stades de l'oxydation se divise en deux étapes : l'adsorption de l'oxygène sur la surface, et l'évolution de la couche d'oxyde une fois qu'elle est formée.

Chang *et al.* ont été les premiers à étudier l'adsorption à la surface d'un quasicristal, en l'occurence la phase icosaédrique i-AlPdMn [Chang-1995]. Selon eux, l'adsorption de l'oxygène ne suit pas la séquence usuelle observée sur les métaux de transition. Un seul plateau apparaît sur les courbes de prise d'oxygène, alors que pour les métaux de transition deux plateaux sont observés. Le premier signale la saturation de la couche chimisorbée, et le deuxième la saturation de la formation de la couche d'oxyde passivante très fine. L'oxygène aurait une tendance à amorphiser l'extrême surface de l'alliage au lieu de s'adsorber en suivant le réseau du quasicristal. Gavatz *et al.* sont arrivés eux-aussi à détecter la phase de l'adsorption de l'oxygène sur la surface quasicristalline [Gil-Gavatz-2000] [Gavatz-2001]. Les études de Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) et de Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS) indiquent que la surface s'enrichit en aluminium et qu'il y a oxydation préférentielle de cet élément. C'est l'aluminium qui s'oxyde le premier, et sous ultra-vide, il est seul oxydé, quelle que soit la composition étudiée, AlPdMn ou AlCuFe- [Popović-2001] [Chang-1996] [Rouxel-1997] [Gavatz-1998]. La réaction d'oxydation se produirait à l'interface oxyde/atmosphère, après la migration des cations d'aluminium à travers la couche d'oxyde. Cette couche d'oxyde, dont l'épaisseur ne dépasse pas 1-2 nm, se révèle être rapidement passivante [Chang-1995] [Rouxel-1997] [Gavatz-2001].

Différents auteurs se sont ensuite intéressés à l'influence des paramètres usuels sur l'évolution de la couche d'oxyde, passée l'étape d'adsorption. Gavatz *et al.* ont étudié l'influence de la pression et de la température sur l'oxydation de la phase icosaédrique AlCuFe *in situ* sous ultra-vide [Gil-Gavatz-2000] [Gavatz-2001]. A 5.10^{-7} mbar, deux domaines d'oxydation sont décrits : le premier entre la température ambiante et 400°C et le second pour des températures supérieures à 400°C. Pour des températures inférieures à 400°C, l'oxydation s'arrête dès la fin de l'étape d'adsorption parce qu'une fine couche d'alumine amorphe, dont l'épaisseur ne dépasse pas 1 à 2 nm, protège l'alliage de l'oxydation –aux échelles d'exposition ou de temps des expériences effectuées-. A la surface de l'alliage, la composition varie très peu de celle du quasicristal initial, avec seulement un léger enrichissement en aluminium. A partir de 400°C, la couche d'oxyde n'est plus passivante, trois processus concomitants ont lieu. Tout à la fois : la couche d'oxyde croît, toujours composée d'alumine exclusivement, et la cinétique est de plus en plus rapide –qui pourrait être logarithmique inverse- ; la surface de l'alliage s'enrichit de plus en plus en aluminium au profit du cuivre et du fer dont les signaux finissent par disparaître ; le profil de concentration de l'oxygène en fonction de l'épaisseur est de plus en plus continu, ce qui traduit la disparition d'une interface métal/oxyde nette (fig. II.9).

Alliage	Epaisseur de la couche d'oxyde selon les conditions en Å
	Flux d'O_2 sous vide secondaire
i-AlPdMn	8,5
AlCrFe	6 ± 0,5
β-AlCuFe	5,1 ± 1,5
λ-AlCuFe	4,3 ± 0,4
i-AlCuFe	4,7 ± 1
Al	4
	Exposés à l'air
i-AlPdMn	26
AlCrFe	29
β-AlCuFe	26 ± 0,3
λ-AlCuFe	24 ± 2,3
ω-AlCuFe	21
i-AlCuFe	21 ± 0,5
i-AlCuFeB	18,1
O_1-AlCuFeCr	25
Al	20,8
	Placés dans l'eau
i-AlPdMn	79-100 ± 10
AlCrFe	78 ± 6
β-AlCuFe	27 ± 2,8
λ-AlCuFe	58 ± 3,6
i-AlCuFe	86 ± 4,3
O_1-AlCuFeCr	70 ± 3,6
Al	70,1

Tableau II.2 : Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction des conditions d'oxydation mesurée par XPS (d'après [Demange-2001a]).

Ces phénomènes commencent à apparaître entre 500°C et 530°C. Ils s'expliqueraient par la germination de cristallites de phase γ-Al_2O_3 à l'interface métal/oxyde, comme dans le cas de l'aluminium, avec toutefois un retard à la cristallisation, puisque cette croissance sur le métal pur se produit à partir de 400°C (fig. II.9).

A 600°C, la cinétique d'oxydation de la phase icosaédrique est plus lente que celle de l'aluminium pur et de la phase ω-Al_7Cu_2Fe. La cinétique serait plus rapide dans le cas de l'aluminium et des phases cristallines parce qu'il y aurait un meilleur accord paramétrique entre ces phases et l'alumine γ.

Lorsque la pression partielle d'oxygène est très basse (vide meilleur que 2.10^{-8} mbar), une différence avec les plus hautes pressions n'apparaît que pour des températures supérieures à 500°C [Gil-Gavatz-2000] [Gavatz-2001]. La couche d'oxyde est alors incomplète, ce qui traduit la compétition entre la formation de la couche d'oxyde et un autre processus, qui serait la dégradation de l'alumine par évaporation de l'aluminium ou l'incorporation de l'oxygène dans le réseau quasicristallin.

Très récemment des auteurs ont étudié l'oxydation de la phase icosaédrique i-AlPdMn et montré eux aussi qu'à haute température –570°C-, on observe un signal de l'oxygène dans l'alliage [Plachke-2002].

Gavatz *et al.* ont calculé les coefficients de diffusion des espèces en fonction de la température. Ils concluent au respect de la loi d'Arrhénius, suivant deux régimes avec des énergies d'activation différentes, de 0,6 eV en dessous et de 2,2 eV au-dessus de 500°C. La première énergie traduirait la possibilité d'une diffusion par saut de phasons, alors que la deuxième correspondrait à la diffusion par formation et migration de lacunes.

D'autres auteurs ont étudié systématiquement par XPS, l'influence d'atmosphères d'agressivité croissante sur l'oxydation de diverses phases : la phase icosaédrique AlPdMn [Pinhero-1997], les phases icosaédrique, β et λ du système AlCuFe [Pinhero-1999a], la phase orthorhombique O_1-AlCuFeCr [Pinhero-1999c], et plusieurs phases du système AlCrFe [Demange-2001a] [Demange-2002].

Pour chaque système, les alliages se comportent de la même façon [Jenks-1999]. L'aluminium s'oxyde préférentiellement dans toutes les atmosphères, alors que le cuivre et le palladium sont toujours protégés. Le fer et le manganèse ne s'oxydent que dans l'eau, sauf si l'alliage contient du chrome. L'orientation cristallographique et les joints de grains n'exercent aucune influence sur l'oxydation. L'oxydation provoque un enrichissement de la surface métallique en aluminium et une déplétion en métaux de transition, ce d'autant plus que l'atmosphère est agressive. La couche d'oxyde qui se forme est d'autant plus épaisse que l'atmosphère est plus agressive (tab. II.2).

4.2 L'oxydation de poudres

L'usage de poudres présente l'avantage d'accélérer les processus dus à l'oxydation, principalement ceux qui résultent, à cause de la ségrégation préférentielle d'un élément en surface, d'un changement en volume. L'observation de la morphologie des oxydes est par contre rendue problématique. De plus, les processus observés dépendent souvent de la topographie de départ de l'alliage. D'un lot de poudre à l'autre des précautions doivent être prises lors de l'interprétation des résultats selon la granulométrie et le mode d'élaboration. Ainsi, par exemple, une poudre atomisée est moins rugueuse et plus sphérique qu'une poudre broyée.

Kang et Dubois ont étudié l'influence de l'atmosphère d'oxydation sur la formation et l'oxydation de la phase icosaédrique AlCuFe [Kang-1995]. Ils ont oxydé des grains de poudre broyés de taille inférieure à 1 µm à 770°C dans l'air ou sous vide –5.10^{-6} mbar-. Sous air, jusqu'à 3% at. d'oxygène rentreraient dans le réseau quasicristallin, qui s'en trouverait très fauté : présence de fautes de phasons et élargissement des raies en diffraction des rayons X. Ceci conduirait aussi à la transformation de la phase icosaédrique en phase β qui aurait une composition différente de celle obtenue lors des processus de solidification à partir de l'état liquide. Après 18 h d'oxydation à 770°C dans l'air, l'épaisseur de la couche d'oxyde, mesurée par Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS), est de l'ordre de 30 Å. Aucun oxyde cristallin n'a été détecté lors de leurs expérimentations.

Sordelet *et al.* ont également étudié la phase i-AlCuFe, mais en observant l'influence de la température et de la taille des grains de poudre atomisée [Sordelet-1997]. Les poudres avant oxydation ne sont pas monophasées : elles contiennent de la phase icosaédrique ainsi que de la phase β. Entre 300 et 800°C, sous un flux d'oxygène pur, les cinétiques d'oxydation sont paraboliques, la constante de vitesse étant d'autant plus élevée que la température l'est. La phase quasicristalline s'oxyde moins vite que ses voisines cristallines β et λ (chap. III). Cependant les lots de poudre deux des phases cristallines n'ont pas été obtenues par atomisation mais par broyage, or les poudres atomisées s'oxydent plus lentement que les poudres broyées.

Les poudres de granulométrie plus importante (45-75 µm) s'oxydent moins vite que les poudres de granulométrie plus fine (10-25 µm). En terme de changement de phase, trois domaines de température sont décrits. Jusqu'à 300°C, aucun changement de phase n'intervient, et la cinétique d'oxydation est très ralentie. Entre 500°C et 650°C, la phase β disparaît peu à peu – pour des temps supérieurs à 3 h- et seule la phase icosaédrique persiste. Au-dessus de 675°C, dans un premier temps, la phase β disparaît rapidement ($t < 30$ min), puis la phase icosaédrique se transforme lentement en une phase β' de paramètre de maille plus élevé que celui de la phase β initialement présente –pics décalés vers des valeurs plus faibles de 2θ en DRX- et en une autre phase – probablement la phase λ- non détectée en DRX mais visible au MEB. Aucun oxyde cristallin n'est détecté en DRX, mais la couche d'oxyde qui se forme à 800°C est visible au MEB et son épaisseur est de l'ordre du micromètre après 230 h à 800°C. La composition de l'oxyde est très proche de celle de l'alumine. Il est suggéré que la transformation de la phase icosaédrique en phase β', qui est observée pour des températures supérieures à 675°C, résulterait de l'appauvrissement de l'alliage en aluminium.

L'étude de l'oxydation de poudres atomisées –granulométrie 25 à 45 µm- de phase icosaédrique sous air ou sous vide (vide primaire d'environ 1.10^{-3} mbar) à 500°C précède directement ce travail de thèse [Weisbecker-2001]. Avant l'oxydation, les grains de poudre sont biphasés et contiennent la phase icosaédrique et la phase cubique. L'observation de l'évolution du paramètre de maille des phases en fonction de la durée et de l'atmosphère d'oxydation permit de proposer les mécanismes suivants

d'oxydation. Dans un premier temps la phase β se transforme en phase icosaédrique sous l'effet de la température et non de l'oxydation pour presque disparaître après 2 h de traitement sous air ou sous vide. Puis, à cause de l'oxydation, une phase β_2, de paramètre de maille plus petit que la phase qui vient de se transformer, commence à croître au dépend de la phase icosaédrique, dont le paramètre de maille augmenterait par suite de la diffusion de l'oxygène dans le réseau. Là encore, aucun oxyde cristallin n'a été détecté.

Zhou *et al.* ont eu également recourt à l'oxydation de poudres broyées (leur granulométrie n'est pas précisée) pour accélérer les réactions lors de leur étude de l'oxydation de la phase icosaédrique AlCuFe [Zhou-2002]. A 800°C, après 250 h d'oxydation, la phase icosaédrique pure à l'origine s'est totalement transformée en phase β, et deux oxydes cristallisés sont observés, l'alumine α et la phase spinelle $CuAl_2O_4$. A 700°C comme à 800°C, les cinétiques sont paraboliques.

Yamasaki et Tsai ont étudié l'influence de l'addition de zinc ou de cérium à la phase icosaédrique AlCuFe sur l'oxydation sous air à 500°C et à 800°C de poudres broyées de diamètre inférieur à 5 µm [Yamasaki-2002]. L'addition de 2 % at. de zinc ne déstabilise pas la phase icosaédrique, alors que l'ajout de 1 % de cérium conduit à la cristallisation d'une phase cubique $Al_{6,5}CeCu_{6,5}$. Les cinétiques d'oxydation sont paraboliques pour les deux températures, et dans les deux cas la phase icosaédrique se transforme en phase β lors de l'oxydation. Après 24 h d'oxydation, un oxyde cristallin est observé par DRX, il s'agit de la hercynite $FeAl_2O_4$, une phase spinelle. Les cinétiques sont d'autant plus rapides qu'on ajoute de cérium, par contre l'ajout de zinc améliore la résistance à l'oxydation à 500°C et la détériore à 800°C.

4.3 L'oxydation à haute température (> 700°C)

Wehner *et al.* ont étudié systématiquement les mécanismes d'oxydation à haute température de la phase icosaédrique AlCuFe, de la phase β avec différentes compositions et de la phase icosaédrique AlPdMn [Wehner-1997] [Wehner-1999a] [Wehner-1999b] [Wehner-2000a] [Wehner-2000b].

Les cinétiques d'oxydation sont paraboliques quelle que soit la température étudiée, entre 750°C et 840°C pour les phases i-AlCuFe et i-AlPdMn, et jusqu'à 1000°C pour les phases β. Ces cinétiques sont beaucoup plus rapides dans une atmosphère ambiante que sous air pur synthétique. Au cours du temps, deux cinétiques paraboliques avec des constantes de vitesse différentes se succèdent, la constante de vitesse pour les temps les plus longs étant plus faible que celle pour les temps les plus courts.

Dans le cas du système AlCuFe, la succession de ces deux lois cinétiques peut être expliquée conjointement avec l'analyse de la morphologie de l'oxyde qui croît.

Dans un premier temps, l'oxyde γ, sous sa forme cristalline de type spinelle très fautée, croît en relation épitaxique avec la phase icosaédrique, sous la forme de fins grains extrêmement fautés. Il est important de noter que, contrairement aux autres oxydes, la phase γ n'a jamais été détectée par DRX ou DRX en incidence rasante (GIXRD). Puis rapidement la phase θ croît sous forme d'aiguilles. La structure cristalline de ces aiguilles indique de très nombreux défauts. La taille et la morphologie de ces grains dépendent de la température d'oxydation et de la phase métallique sous-jacente (β ou i-AlCuFe). Enfin, la phase α se développe ensuite sous forme de nodules, qui croissent à l'interface entre l'alliage et l'oxyde. La croissance de la phase α dépend directement de l'atmosphère d'oxydation. Sous atmosphère sèche, elle ne commence qu'après 20 h d'oxydation à 800°C, alors qu'elle ne commence qu'après seulement 4h sous air ambiant. La microstructure des nodules de la phase α indique une structure bien moins fautée. Cette phase n'est habituellement pas observée dans cette gamme de température (fig. II.12). Sa formation, à partir de la phase θ, à une température plus basse que celle observée habituellement, s'expliquerait par l'action du cuivre. Une phase spinelle $CuAl_2O_4$ se formerait à partir de la structure très fautée de la phase γ, puis, comme cette phase spinelle $CuAl_2O_4$ est très instable à cette température, il y aurait croissance de la phase α selon la réaction $CuAl_2O_4 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 + CuO$.

Le changement de constante de vitesse dans la cinétique d'oxydation parabolique correspond au début de la croissance la phase α.

Pour des temps d'oxydation plus longs encore, une troisième loi cinétique apparaît, dont le type linéaire indique qu'elle n'est plus gouvernée par des phénomènes de diffusion mais par des phénomènes d'interface. Il y a donc ouverture de court-circuits de diffusion, par exemple des fissures. Leur apparition pourrait provenir de la croissance de la phase α à travers la couche de phase θ.

Cette dernière cinétique, qui serait liée à la présence dans l'alliage de cuivre qui faciliterait la nucléation de nodules de phase α à l'interface entre le métal et l'oxyde, traduit l'absence d'une barrière de protection contre l'oxydation. En conséquence, les propriétés de résistance à l'oxydation à haute température des alliages AlCuFe sont faibles comparées à celles des aluminides de type FeAl ou NiAl [Wehner-2000a].

A cause de l'évaporation du manganèse, les propriétés de résistance à l'oxydation à haute température des alliages AlPdMn, elles aussi, sont faibles [Wehner-1997].

Demange *et al.* ont étudié l'oxydation d'alliages approximants AlCrFe à 1040°C et 1080°C [Demange-2001a] [Demange-2001b]. La couche d'oxyde qui se forme sur ces alliages semble très peu épaisse, puisque après 119 h à 1040°C, elle a été mesurée à seulement 6,5 nm.

Deux publications échappent à ces trois domaines d'études.

La première traite de l'oxydation de films minces –160 à 200 nm- de phase icosaédrique AlCuFe pure ou accompagnée de phases cristallines à 400°C sous air [Haugeneder-1997]. L'oxydation conduit rapidement (4 h) à la formation d'un film d'oxyde d'aluminium rugueux dont l'épaisseur est d'autant plus grande que le substrat est rugueux. La rugosité est induite par l'oxyde sous la forme d'îlots d'environ 25 nm de hauteur. Ce film semble passivant puisque aucune modification des propriétés optiques de réflectance du système ne se produit après la formation dans les premières heures du film d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur. L'un des films, dont la microstructure avant l'oxydation est polyphasée, présente une bien meilleure résistance à l'oxydation. Un contrôle adéquat de la microstructure et de la rugosité des échantillons permettrait donc d'obtenir une très bonne résistance à l'oxydation, au moins à 400°C.

La deuxième publication traite de l'oxydation à 500°C et 700°C de films d'épaisseur millimétrique obtenus par projection plasma de différentes poudres du système AlCuFe [Sordelet-1995]. Les films ont été détachés de leur substrat pour l'oxydation. Les cinétiques d'oxydation sont paraboliques. A 700°C, la phase icosaédrique se décomposerait en phases λ et β.

Références bibliographiques

[Alexander-2000] M.R. Alexander, G.E. Thompson et G. Beamson, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 468-477, (2000).
[Alwitt-1974] R.Q. Alwitt, Oxides and Oxides Films, Vol. 4, Marcel Dekker, New York, 169-254, (1974).
[Barralis-1988] J. Barralis et G. Maeder, *Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-propriétés et normalisation*, AFNOR-NATHAN, (1988).
[Batra-1984] I.P. Batra et L. Kleinman, *J. Electr. Spectr.*, **33**, 175-241, (1984).
[Beck-1966] A.F. Beck, M.A. Heine, E.J. Caule et M.J. Pryor, *Corr. Sci.*, 7, 1-22, (1966).
[Bénard-1962] J. Bénard, *Oxydation des Métaux*, ed. Gauthier-Villars et Cie, Paris, (1962).
[Cabrera-1948] C.W. Cabrera et N.F. Mott, *Rept. Prog. Phys.*, **12**, 163, (1948-1949).
[Cai-2001] T. Cai, F. Shi, Z. Shen, M. Gierer, A.I. Goldman, M.J. Kramer, C.J. Jenks, T.A. Lograsso, D.W. Delaney, P.A. Thiel et M.A. Van Hove, *Surf. Sci.*, **495**, 19-34, (2001).
[Cai-2002] T. Cai, V. Fournée, T. Lograsso, A. Ross et P.A. Thiel, *Phys. Rev. B*, **65**, 14, 140202/1-4, (2002).
[Chang-1995] S.L. Chang, W.B. Chin, C.M. Zhang, C.J. Jenks et P.A. Thiel, *Surf. Sci.*, **337**, 135-146, (1995).
[Chang-1996] S.L. Chang, J.W. Anderegg et P.A. Thiel, *J. Non-Cryst. Sol.*, **195**, 95-101, (1996).
[Cornet-1993] A. Cornet, *Ingénierie des Surfaces*, ed. ENSAIS, Strasbourg, (1993).

[Csanàdy-1984] A. Csanàdy, T. Turmezey, I. Imre-Baàn, A. Griger, D. Marton, L. Fodor et L. Vitàlis, *Corr. Sci.*, **24**, 3, 237-248, (1984).
[Davis-1994] J.R. Davis, *ASM Specialty Handbook : Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, USA, (1994).
[Delamare-2000] F. Delamare, *Matériaux & Techniques*, **3-4**, 68-74, (2000).
[Demange-2001a] V. Demange, J.W. Anderegg, J. Ghanbaja, F. Machizaud, D.J. Sordelet, M. Besser, P.A. Thiel et J.M. Dubois, *Appl. Surf. Sci.*, **173**, 327-338, (2001).
[Demange-2001b] V. Demange, *Thèse : "Sélection, élaboration et caractérisation d'alliages et de couches minces approximants Al-Cr-Fe"*, INPL, Nancy, (2001).
[Demange-2002] V. Demange, F. Machizaud, J.M. Dubois, J.W. Anderegg, P.A. Thiel et D.J. Sordelet, *J. All. Comp.*, **342**, 24-29, (2002).
[Duke-1984] C.B. Duke, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2**, 2, 139-143, (1984).
[Duke-1994] C.B. Duke, *Surf. Sci.*, **299-300**, 24-33, (1994). Voir aussi C.B. Duke, "Surface Science : the first thirty years", *Surf. Sci.*, **299-300**, vii-viii, (1994).
[Ellingham-1944] H.J.T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind.*, **63**, 125-133, (1944).
[Fehlner-1970] F.P. Fehlner et N.F. Mott, *Oxidation of Metals*, **2**, 1, 59-99, (1970).
[Fournée-2000] V. Fournée, P.J. Pinhero, J.W. Anderegg, T.A. Lograsso, A.R. Ross, P.C. Canfield, I.R. Fisher et P.A. Thiel, *Phys. Rev. B*, **62**, 21, 14049-14060, (2000).
[Fromhold-1976] A.T. Fromhold, *Theory of Metal Oxidation*, t. 1, North Holland, Amsterdam, (1976).
[Gavatz-1998] M. Gavatz, D. Rouxel, D. Claudel, P. Pigeat, B. Weber et J.M. Dubois, *Proc. 6th Conf. Quasicrystals*, ed. S. Takeuchi et T. Fujiwara, World Scientific, Singapour, 765-770, (1998).
[Gavatz-2001] M. Gavatz-Gil, Thèse *: "Etude des premiers stades de l'oxydation du quasicristal i-AlCuFe"*, INPL, Nancy, France, (2001).
[Gil-Gavatz-2000] M. Gil-Gavatz, D. Rouxel, P. Pigeat et B. Weber, *Phil. Mag. A*, **80**, 9, 2083-2097, (2000).
[Godard-1967] H.P. Godard, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 354-356, (1967).
[Hauffe-1965] K. Hauffe, *Oxidation of metals*, Plenum Press, New York, (1965).
[Hayden-1981] B.E. Hayden, W. Wyrobisch, W. Opperman, S. Hachicha, P. Hofmann et A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **109**, 1, 207-220, (1981).
[Henley-1982] V.F. Henley, *Anodic Oxidation of Aluminum and Its Alloys*, Pergamon Press, New York, (1982).
[Hindam-1982] H. Hindam et D.P. Whittle, *Oxidation of Metals*, **18**, 5-6, 245-284, (1982).
[Jenks-1999] C.J. Jenks, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **553**, 219-230, (1999).
[Kang-1995] S.S. Kang et J.M. Dubois, *J. Mat. Res.*, **10**, 5, 1071-1074, (1995).
[Kofstad-1966] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, J. Wiley and Sons, New York, (1966).
[Kowalski-1992] L. Kowalski, B.M. Korevaar et J. Duszczyk, *J. Mat. Sci.*, **27**, 2770-2780, (1992).
[Kubaschewski-1962] O. Kubaschewski et B.E. Hopkins, *Oxidation of metals and alloys*, Butterworks, Londres, (1962).
[Lawless-1974] K.R. Lawless, *Rep. Prog. Phys.*, **37**, 2, 231-316, (1974).
[Ledieu-2001] J. Ledieu, C.A. Muryn, G. Thornton, R.D. Diehl, T.A. Lograsso, D.W. Delaney et N. McGrath, *Surf. Sci.*, **472**, 1-2, 89-96, (2001).
[Levin-1998] I. Levin et D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 5, 1995-2012, (1998).
[Mathieu-1984] H.J. Mathieu, M. Datta et D. Landolt, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 2, (1984).
[McCafferty-1997] E. McCafferty et J.P. Wightman, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 344-355, (1997).
[McCafferty-1998] E. McCafferty et J.P. Wightman, *Surf. Interface Ana.*, **26**, 549-564, (1998).
[McGrath-2002] N. McGrath, J. Ledieu, E.J. Cox et R.D. Diehl, *J. Phys. : Condens. Matter*, **14**, 4, R119-R144, (2002).
[Moffitt-2001] C.E. Moffitt, D.M. Wieliczka et H.K. Yasuda, *Surf. Coatings Technol.*, **137**, 188-196, (2001).
[Ocal-1985] C. Ocal, B. Basurco et S. Ferrer, *Surf. Sci.*, **157**, 233-243, (1985).
[Olette-1963] M. Olette et M.F. Ancey-Moret, *Revue de Métallurgie*, **60**, 569-581, (1963).
[Pinhero-1997] P.J. Pinhero, S.L. Chang, J.W. Anderegg et P. Thiel, *Phil. Mag. B*, **75**, 2, 271-281, (1997).
[Pinhero-1999a] P.J. Pinhero, D.J. Sordelet, J.W. Anderegg, M.F. Besser et P.A. Thiel, *Phil. Mag. B*, **79**, 1, 91-110, (1999).
[Pinhero-1999b] P.J. Pinhero, D.J. Sordelet, J.W. Anderegg, P. Brunet, J.M. Dubois et P. Thiel, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **553**, 263-268, (1999).
[Pinhero-1999c] P.J. Pinhero, J.W. Anderegg, D.J. Sordelet, T. Lograsso, D.W. Delaney et P. Thiel, *J. Mat. Res.*, **14**, 8, 3185-3188, (1999).
[Plachke-2002] D. Plachke, A. Khellef et H.D. Carstanjen, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **190**, 646-651, (2002).
[Popović-2001] D. Popović, D. Naumović, M. Bovet, C. Koitzsch, L. Schlapbach et P. Aebi, *Surf. Sci.*, **492**, 294-304, (2001).
[Pryor-1971] M.J. Pryor, *Oxidation of Metals*, **3**, 6, 523-527, (1971).
[Romand-2000] M. Romand et M. Charbonnier, *Matériaux & Techniques*, **3-4**, 3-15, (2000).

[Rotole-1999] J.A. Rotole et P.M.A. Sherwood, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 4, 1091-1096, (1999).
[Rotole-2001] J.A. Rotole et P.M.A. Sherwood, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369**, 3-4, 342-350, (2001).
[Rouxel-1997] D. Rouxel, M. Gavatz, P. Pigeat, B. Weber et P. Plaindoux, *New Horizons in Quasicrystals : Research and Applications*, ed. A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel et J.M. Dubois, World Scientific, Singapour, 173-177, (1997).
[Shen-1999] Z. Shen, C.R. Stoldt, C.J. Jenks, T.A. Lograsso et P.A. Thiel, *Phys. Rev. B*, **60**, 21, 14688-14694, (1999).
[Sordelet-1995] D.J. Sordelet, M.J. Kramer, I.E. Anderson et M.F. Besser, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, ed. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, Singapour, 778-785, (1995).
[Sordelet-1997] D.J. Sordelet, L.A. Gunderman et M.F. Besser, *New Horizons in Quasicrystals : Research and Applications*, ed. A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel et J.M. Dubois, World Scientific, Singapour, 296-303, (1997).
[Thomas-1992] S. Thomas et P.M.A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **64**, 2488-2495, (1992).
[Wagner-1933] C. Wagner, *Phys. Chem.*, **21B**, 25-53, (1933).
[Wallwork-1976] G.R. Wallwork, *Rep. Prog. Phys.*, **39**, 401-485, (1976).
[Weber-1988] B. Weber, J.J. Ehrhardt et A. Thomy, *Techniques de l'Ingénieur*, A245, 1-22, (1988).
[Wefers-1981] K. Wefers, *Aluminium*, **57**, 722-726, (1981).
[Wefers-1987] K. Wefers et C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Techical paper N°. 19, Alcoa Laboratories, (1987).
[Wehner-1997] B.I. Wehner, J. Meinhardt, U. Köster, H. Alves, N. Eliasz et D. Eliezer, *Mat. Sci. Eng. A*, **226-228**, 1008-10011, (1997).
[Wehner-1999a] B.I. Wehner et U. Köster, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **553**, 269-273, (1999).
[Wehner-1999b] B.I. Wehner, Thèse : "*Oxidation von Quasikristallen und kristallen Phasen im System Al-Cu-Fe*", Fortschritts-Berichte VDI, Reihe5 : Grund-und Werkstoffe, n°. 542, University Dortmund, VDI-Verlag Düsseldorf, (1999).
[Wehner-2000a] B.I. Wehner et U. Köster, *Oxidation of Metals*, **54**, 5-6, 445-456, (2000).
[Wehner-2000b] B.I. Wehner, U. Köster, A. Rüdiger, C. Pieper et D.J. Sordelet, *Mat Sci. Eng. A*, **294-296**, 830-833, (2000).
[Weisbecker-2001] P. Weisbecker, G. Bonhomme, A. Cael, L. Zhang et J.M. Dubois, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **K9**, 2, 1-5, (2001).
[Wernick-1987] S. Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby, *Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, 5ème ed., Finishing Publication, England, (1987).
[Wood-1987] G.C. Wood et F.H. Stott, *Mat. Sci. Technol.*, **3**, 51-530, (1987).
[Yamasaki-2002] M. Yamasaki et A.P. Tsai, *J. All. Comp.*, **342**, 473-476, (2002).
[Zhou-2002] C. Zhou, H. Xu, S. Gong et G. Kang, *J. Mater. Sci. Technol.*, **18**, 3, 251-253, (2002).

Chapitre III
Préparation d'échantillons massifs monophasés de phase icosaédrique Al-Cu-Fe

Introduction

L'étude de l'oxydation de la phase icosaédrique AlCuFe a nécessité l'élaboration d'échantillons massifs totalement monophasés. Dans ce but, il a fallu utiliser une méthode de synthèse relativement complexe qui imposait un minutieux travail d'ajustement des compositions. Dans ce chapitre, les très abondantes connaissances obtenues sur le système AlCuFe, indispensables à cette étude, sont comparées, synthétisées et résumées, puis les difficultés inhérentes à l'obtention de la phase icosaédrique pure sont soulignées. Ce rappel précède la présentation de la méthode de synthèse utilisée, la description des procédures expérimentales et les principaux résultats. Dans la dernière partie, une discussion est donnée de la pureté des phases obtenues par le procédé choisi.

1 Le système AlCuFe

Le système AlCuFe, dans lequel cristallise une phase icosaédrique thermodynamiquement stable dont la structure à six dimensions est hypercubique à faces centrées ([Ishimasa-1988] [Ebalard-1989]), est un des systèmes les plus étudiés de la science des quasicristaux, depuis la publication de la découverte de cette phase en 1987 ([Tsai-1987a] [Tsai-1987b] [Tsai-1988]). Une recherche datant du 22 juillet 2002 sur la base de données INSPEC permet d'énumérer 550 publications sur ce système dans des revues et *proceedings*. Ce chiffre est bien entendu à comparer à la bibliographie dans le domaine des quasicristaux qui rassemble à la même date un peu plus de 7000 articles.

L'ensemble des données disponibles sur l'étude du diagramme de phases à l'équilibre se limite à une vingtaine de publications. Ces travaux longs et fastidieux sur les diagrammes de phases sont primordiaux puisqu'ils permettent de comprendre autant la thermodynamique que la stabilité des quasicristaux et des phases qui les entourent, d'élaborer ces composés stables ou métastables et de faire croître des monocristaux [Lück-1999].

1.1 Les premières études

Historiquement, bien que d'autres études au voisinage de cette phase aient été menées ([Gwyer-1928] [Yamaguchi-1932] [Legendre-1991]), ce sont Bradley *et al.* qui pour la première fois identifient en 1939 la phase quasicristalline [Bradley-1939a] [Bradley-1939b]. Ils étudiaient alors le système quaternaire AlNiCuFe en recuisant des échantillons de différentes compositions à des températures comprises entre 550 et 1000°C, puis en les refroidissant lentement (10°C/h.). La caractérisation des phases en présence est faite par DRX. Ils identifient dans 16 alliages la présence d'une phase notée ψ-Al_6Cu_2Fe de structure inconnue en équilibre avec d'autres phases et dans un seul alliage à l'état pur pour la composition $Al_{65}Cu_{22,5}Fe_{12,5}$ (% at.). Leurs résultats sur la phase ψ sont résumés dans les faits qui suivent. Très difficile à obtenir à l'état pur, elle se forme certainement par réaction péritectique - réaction non congruente entre un liquide et plusieurs phases solides pour former une autre phase solide- entre le liquide et la phase β. Cette réaction se produit bien trop lentement pour être activée en dessous de 600°C. Son domaine de composition est très restreint. Dans la majorité des cas, y compris lorsqu'elle est obtenue pure, ses raies de diffraction sont très larges (*blurred lines* dans le texte original), sauf lorsqu'elle est obtenue avec la phase β (champ binaire) ou lors de recuits à haute température (900°C-970°C). On trouve la phase ψ dans 9 champs, ψ seule, les quatre champs binaires et quatre champs ternaires suivants :

champs binaires	*champs ternaires*
ψ + β	ψ + β + ϕ
ψ + ϕ	ψ + ω + ϕ
ψ + ω	ψ + ω + λ
ψ + λ	ψ + λ + β

Phases d'après [Bradley-1939b]	Désignations ultérieures	Composition chimique	Système cristallin	Symbole de Pearson	Groupe d'espace	Type de structure[1]	Paramètres de maille
ψ	i [8]	ligne e/a=1.86	Icosaédrique	-	F m $\bar{3}$ $\bar{5}$	-	a≅6,315 Å[2]
β_2	β [5]	Al_{50} $(Cu,Fe)_{50}$	Cubique	cP2	Pm $\bar{3}$ m	B2 (CsCl)	a=2,909 Å (pour AlFe)
$\lambda_{1,2}$	λ [5]	$(Al,Cu)_{13}Fe_4$	Monoclinique	mC102	C2/m	-	a=15,489 Å b=8,0831 Å c=12,476 Å β=107,72° (pour$Al_{13}Fe_4$)
μ	-	Al_5Fe_2 [5]	Orthorhombique	oC56 [5]	Cmcm	-	a=7,675 Å b=6,403 Å c=4,203 Å
θ	-	Al_2Cu [5]	Quadratique	tI12 [5]	I4/mcm	C16	a=6,063 Å c=4,872 Å
ω	ω [7] [12]	Al_7Cu_2Fe	Quadratique	tP40	P4/mnc	$E9_a$	a=6,336 Å b=14,870 Å
κ	-	Al [6]	Cubique	cF4	Fm3m	A1	a=4,0488 Å
η	η_1 (560-624°C) [5]	AlCu	Orthorhombique	oP16	Pban	-	a=4,015 Å b=12,02 Å c=8,652 Å
	η_2 (< 560°C) [5]	AlCu	Monoclinique	mC20	C2/m	-	a=12,066 Å b=4,105Å c= 6,913 Å β=55,04°
γ_2	ε [3]	Al_2Cu_3	Rhomboédrique	hP4	$P6_3/mmc$	$B8_t$	a=8,6899 Å α=89,78°
ν	ζ [6]	Al_2Fe	Triclinique	aP18	-	-	a=4,878 Å b=6,461 Å c=8,800 Å α=91,75° β=73,27° γ=96,89°
ϕ	-	$Al_{10}Cu_{10}Fe$ [11]	Hexagonal	hP5	P3m1 [6]	$D5_{13}$ λ-Al_3Ni_2	a=4,106 Å c=5,094 Å
χ †		$Al_{18}Cu_{10}Fe$	relié à ϕ	-	-	-	-
-	R	voir [8]‡	Rhomboédrique [13]	-	R $\bar{3}$ m [8]	-	a=32,16Å α=36°
-	P1	voir [8] ‡	Pentagonal 2nd ordre [14]	-	Groupe ponctuel $\bar{5}$ m [8]	-	c=52,31Å
-	P2	voir [8] ‡	Pentagonal 3ème ordre [14]	-	Groupe ponctuel $\bar{5}$ m [8]	-	c=84,49Å
	O	voir [8] ‡	Orthorhombique	-	Immm	-	a=32,16Å b=11,634Å c=19,85Å
-	α [4] [11]	$Al_{23}CuFe_4$	Orthorhombique	oC28 [4]	$Cmc2_1$ [11]	Al_6Fe [11] ou Al_6Mn [4]	a=7,464 [11] b=6,441 [11] c=8,786 [11]

Tableau III.1 : Phases du système AlCuFe au voisinage du domaine d'existence de la phase icosaédrique.
[1] Type de structure cristalline, dans la classification des structures intermétalliques en suivant l'ordre des symboles d'Ewald et Hermann ([Oswald-1962] et références de cet article).
[2] d'après [Cahn-1986] ; [3] d'après [Holland-Moritz-1995] ; [4] d'après [Legendre-1991] ; [5] d'après [Massalski-1992] ; [6] d'après [Legendre-1991] ; [7] d'après [Bown-1956] : [8] d'après [Quiquandon-1996] : [9] d'après [Gayle-1992a] ; [10] d'après [Gayle-1992b] ; [11] d'après [Dubois-1998] ; [12] d'après [Black-1955] ; [13] d'après [Denoyer-1990] ; [14] d'après [Menguy-1993a].
† L'existence de cette phase n'a jamais été confirmée. ‡ Les domaines d'existence de ces phases sont représentés sur la figure III.4.

Un certain nombre de phases ne sont pas répertoriées ici, soit parce qu'elles sont manifestement métastables, et donc non apparentes sur les diagrammes, soient parce qu'elles ont été très peu observées et ne présentent qu'un intérêt marginal dans le cadre de cette étude.
On citera : [Legendre-1991] : phases [β' AlFe, Pearson cI2 (type W), a=2,908Å] , [β_1 $AlFe_3$, cF16 (type BiF_3) a=5,7923Å] [$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, cI62 ($Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$), a=14,07Å] ; [Cheng-1991] [$Al_{80}Cu_5Fe_{15}$, quadratique, groupe I4/mmm, a=9,07Å, c=21,9Å].

On se doit aussi de citer enfin le cas des phases dites τ_n (souvent abrégé en τ). L'étude de ces surstructures n'est pas contemporaine à l'étude des quasicristaux [VanSande-1978] [Lu-1957]. Ces phases ont été très bien caractérisées dans le sytème AlCuNi [VanSande-1978] [Lu-1957], mais aussi AlNiSi [He-1988a], AlCuMn [He-1988a], AlCuCo [Zhang-1989] [He-1988b], AlCuCr [Liu-1992]. Elles ont été trouvées en coexistence avec des phases quasicristallines (principalement la phase décagonale [Liu-1991b]).

Les phases τ_n sont des phases lacunaires ordonnées, le plus souvent métastables. Elles peuvent être considérées comme l'arrangement de plans contenant des lacunes le long d'une direction cristallographique selon une séquence particulière, qui peut être la séquence de Fibonacci (le plus souvent selon un empilement de plans denses [111] mais Qi *et al.* notent une exception [Qi-1999]). Physiquement, sur un cliché de diffraction électronique, des tâches supplémentaires (représentatives de la surstructure) apparaissent entre deux spots de la structure cristalline originelle dans la direction d'empilement des plans lacunaires. C'est le nombre de segments entre ces deux spots qui détermine l'indice n de la phase τ_n. Ces segments peuvent être égaux ou de distances incommensurables. Dans ce dernier cas, Chattopadhyay *et al.* montrent qu'il peut s'agir d'approximants de quasicristaux à une dimension, et Qi *et al.* émettent la supposition que ces phases métastables sont des transitions lors de la transformation de phases quasicristallines en phases cristallines [Chattopadhyay-1987] [Qi-1999]. La lecture de [Lele-1992], [Dong-1995], [VanSande-1978], [Chattopadhyay-1987] et [Qi-1999] permet d'avoir un très bon aperçu de ces phases et de leurs relations avec les quasicristaux.

Enfin, d'autres phases en relation avec les quasicristaux sont aussi appelées τ parce qu'elles sont liées à une phase cristalline originelle par une inflation de la maille élémentaire d'un facteur τ^n [Ma-1995].

Dans le système AlCuFe, les phases τ ont été observées uniquement dans un état métastable, et majoritairement lors de solidifications rapides [Liu-1991b] [Zhang-1990] [Gayle-1992b] [Bradley-1939b] [Grushko-1996] [Gui-2001].

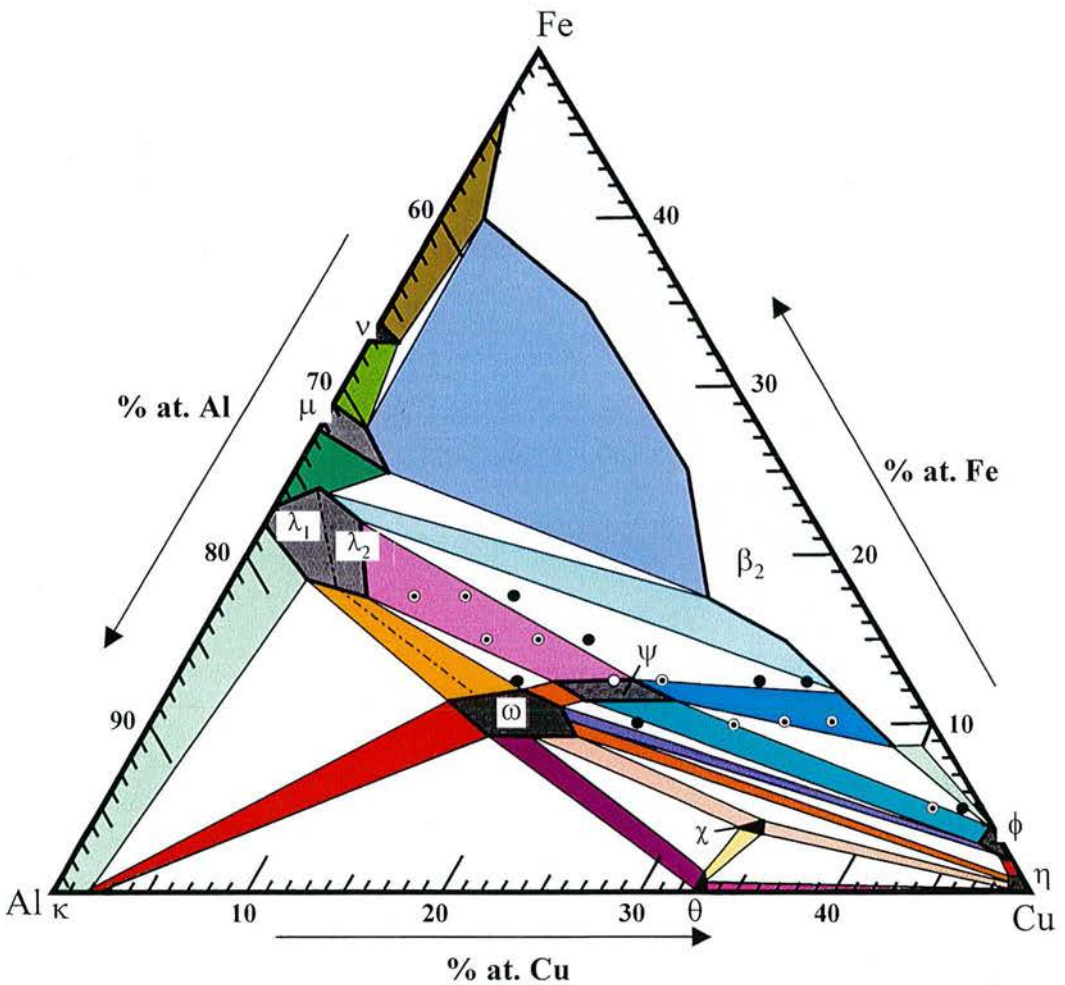


Figure III.1 : Coupe à température ambiante de la partie riche en aluminium du diagramme AlCuFe [Bradley-1939b].
Les domaines monophasés sont ornés de motifs et du nom de la phase, les domaines binaires qui relient deux domaines monophasés, apparaissent en couleur, et les domaines ternaires, triangles entre trois phases, sont laissés en blanc. Les 17 alliages pour lesquels la phase ψ a été détectée sont repérés comme suit : ● champs ternaires, ◉ champs binaires, et ○ phase seule.

Le tableau III.1 présente les différentes phases, leurs compositions ainsi que des données plus récentes les concernant. La section isotherme à température ambiante de la partie riche en aluminium du diagramme de phases de AlCuFe [Bradley-1939b] et un détail de celle-ci pour le voisinage de la phase ψ sont présentés, respectivement, par les figures III.1 et III.2.

La structure de la phase ψ restera non déterminée jusqu'à sa re-découverte par Tsai et ses collaborateurs, bien plus tard et dans un contexte différent. Ceux-ci étaient alors à la recherche de phases quasicristallines stables, dont ils ont publié la découverte en 1987, la composition $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ % at dans le système AlCuFe à. [Tsai-1987a] [Tsai-1987b] [Tsai-1988]. Comme il s'agissait des toutes premières phases quasicristallines stables (avec AlLiCu [Sainfort-1985]) de grande perfection structurale (voir par exemple [Hiraga-1988]), de nombreuses études furent effectuées précisément pour cette composition dans les années suivantes, avant que des études plus larges sur le diagramme de phases ne fussent publiées. Calvayrac *et al.* firent alors le lien entre la phase quasicristalline découverte par Tsai *et al.* et la phase ψ non déterminée détectée par Bradley *et al.* [Calvayrac-1990]. Les toutes premières études sur cette phase traitèrent de sa stabilité thermodynamique et des conditions de sa formation à partir de l'état liquide. En effet, Tsai *et al.* avaient déclaré, à partir de mesures d'analyse thermique différentielle (ATD), que la fusion de la phase ψ était congruente et conduisait directement de l'état solide quasicristallin à l'état liquide [Tsai-1987a]. D'autres auteurs montrèrent ensuite rapidement que cette phase se décompose en différentes réactions non congruentes, péritectoïdes ou péritectiques selon la composition initiale de l'alliage et les conditions de chauffage ou de refroidissement [Dong-1989] [VanBuuren-1991] [Liu-1991a]. Sa stabilité thermodynamique fut l'objet d'un débat de plusieurs années. Certains auteurs pensaient cette phase stable jusqu'à la température ambiante -[Calvayrac-1990] [Liu-1991c] [Faudot-1991]- alors que d'autres la considéraient comme stable uniquement à haute température et se décomposant en ses approximants à basse température [Dong-1989] [Audier-1990] [Ebalard-1990]. Les études des diagrammes de phases, stables et métastables, permirent assez vite d'expliquer que ces divergences reposaient uniquement sur des domaines de compositions différents.

1.2 Les connaissances actuelles

Les multiples données apportées depuis lors sur ce système ont confirmé en grande partie les travaux de Bradley *et al.* On peut classer les contributions à la connaissance de ce système en trois catégories d'études, dont la numérotation se retrouvera dans la bibliographie.

1.2.a Etudes du diagramme de phases stable

Plus longues et systématiques, ces études portent sur un grand nombre de compositions élaborées de façon à évaluer les phases à l'équilibre à une température donnée (souvent recuit à une température comprise entre 550 et 900°C puis trempe ou solidification lente). En dessous de 550°C, l'équilibre est extrêmement difficile à atteindre, comme le montre une étude de [Gayle-1992b]. Comme indiqué par [Faudot-1993], conformément à la règle des phases, à pression constante, la représentation d'un diagramme de phases ternaire est tri-dimensionnelle. Cependant, dans le cas du système AlCuFe, la complexité liée au nombre de phases dont la fusion est non-congruente est telle qu'il n'existe pas de représentation spatiale de ce diagramme.

Les autres méthodes de représentation graphique utilisées sont les suivantes :

Les coupes isothermes :
- à température ambiante [Bradley-1939a] (fig. III.1 et III.2), [Legendre-1991], [Faudot-1991],
- à 550°C [Gayle-1992b],
- à 600°C [Prevarsky-1971],
- à 680°C [Gayle-1992a], [Faudot-1992], [Gratias-1993],
- à 695°C [Faudot-1992],
- à 700°C [Gayle-1992a], [Faudot-1992], [Faudot-1993], [Quiquandon-1996](fig. III.4),
- à 720°C [Gayle-1992a],
- à 725°C [Faudot-1992],

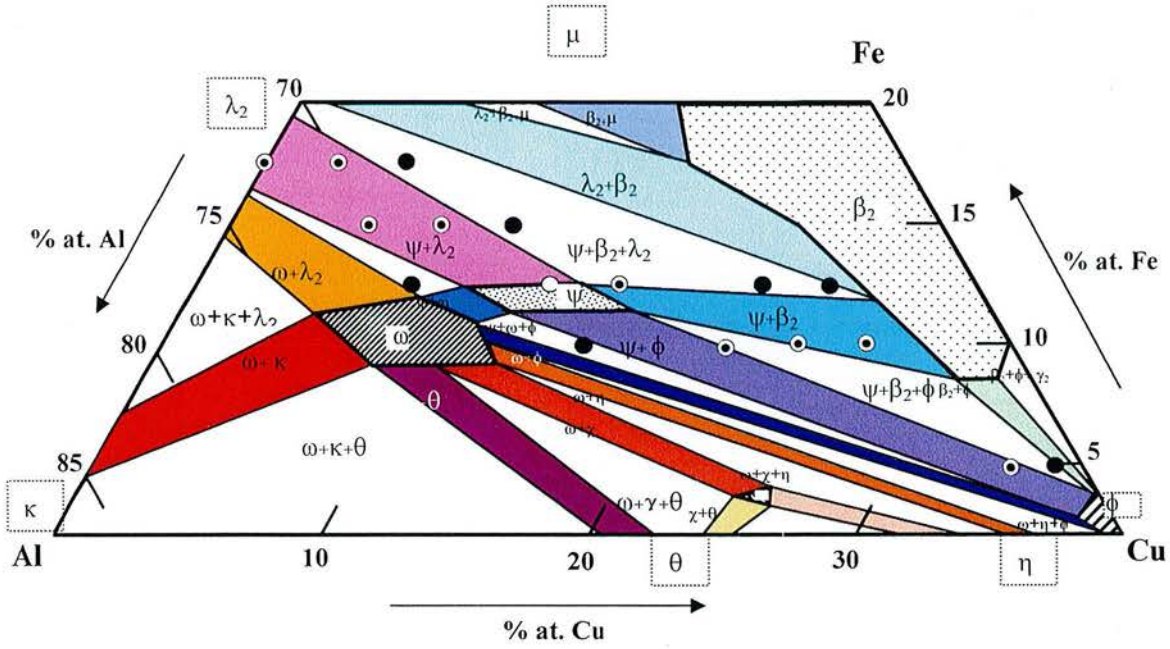


Figure III.2 : Détail du diagramme présenté fig. III.1. Le détail des champs de phase est indiqué.

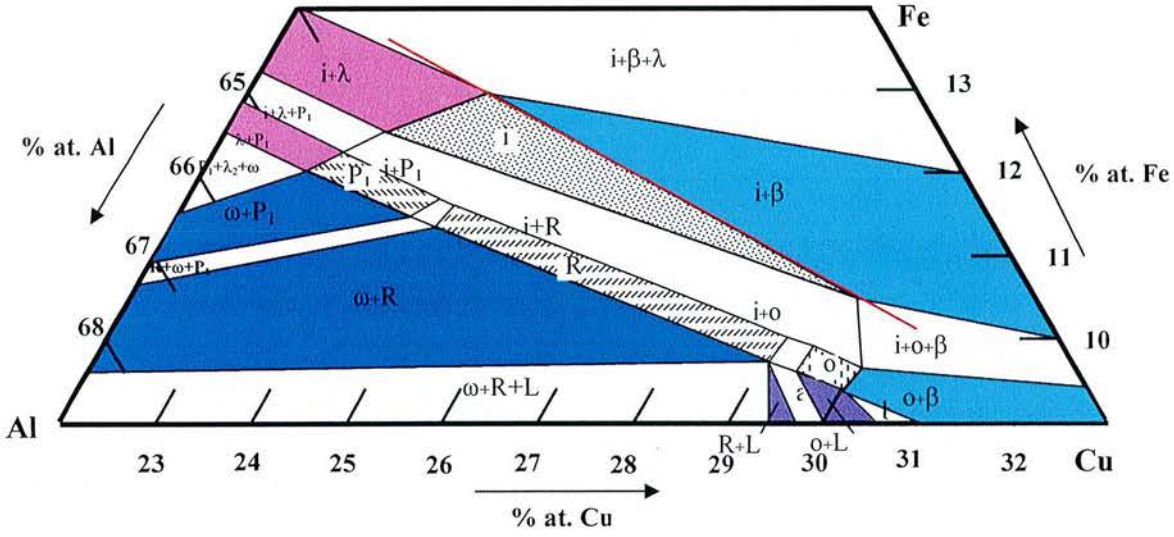


Figure III.4 : Coupe isotherme à 700°C du diagramme AlCuFe au voisinage de la phase i [Quiquandon-1996]. Les mêmes codes que pour les figures III.1 et III.2 sont appliqués, et les champs binaires qui se correspondent portent les mêmes couleurs. Deux domaines ternaires ne sont pas précisés dans le diagramme original, ils correspondent certainement à a = o+L+R et b=o+L+β. La ligne des compositions pour lesquelles e/a est égal à 1,86 est dessinée en rouge.

- à 800°C [Gayle-1992a], [Faudot-1992],
- à 850°C [Rosas-2001a],
- à 860°C [Faudot-1992].

Les coupes verticales ou isopleths :
- [Legendre-1991] (de Fe_{25}-Cu_0 à Fe_0-$Cu_{33,3}$) % at., (de Fe_7-Cu_{31} à Fe_0-$Cu_{33,3}$)% at.,
- [Faudot-1991] (de Fe_{25}-Cu_0 à Fe_0-$Cu_{33,3}$) % at., (de Fe_{10}-Cu_{20} à Fe_{14}-Cu_{28}) % at.,
- [Faudot-1992] ligne à 12% at. Fe et 18-36% at. Cu,
- [Faudot-1993] (de Fe_{25}-Cu_0 à Fe_0-$Cu_{33,3}$) % at., ligne à 12% at. Fe et 18-36% at. Cu (fig. III.3.a) , ligne (Cu/Fe=2) et Al 0-36% at.,
- [Dong-1989] ligne passant par i-λ-η,
- [Quiquandon-1999] ligne à 12% at. Fe et 18-36% at. Cu (fig. III.3.b).

Les schémas réactionnels : [Legendre-1991], [Gayle-1992a], [Faudot-1992].

Les projections polythermiques : [Legendre-1991], [Faudot-1993].

Les surfaces de liquidus : [Legendre-1991], [Phillips-1953], [Zhang-2002].

1.2.b Etudes de solidification ou de décomposition

Il s'agit d'études plus ponctuelles (une à quelques compositions) dont l'objectif est de comprendre les séquences de solidification ou de décomposition de la phase quasicristalline et de ses voisines en fonction de la vitesse de chauffage ou de refroidissement, de la surfusion ou du sous-refroidissement. Certaines de ces études ont été réalisées sur des domaines de composition plus vastes, ce qui permet d'esquisser les différences entre les diagrammes de phases stable et métastable, qui restent néanmoins mal connues encore aujourd'hui [Votlz-1998]. Les phases hors-équilibre sont répertoriées à la fin du tableau III.1.

1.2.c Etudes structurales

Ces travaux, généralement couplés entre la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission (MET, chap. VII et annexes), souvent centrés sur une composition unique, permettent de déterminer les relations et les caractéristiques structurales de la phase icosaédrique et de ses voisines cristallines de moindre symétrie (approximants, λ, β).

Les connaissances actuelles qui proviennent de ces recherches précisent les faits suivants qui, sauf indication contraire, se rapportent au diagramme de phases à l'équilibre thermodynamique.

La phase icosaédrique se forme par réaction péritectique autour de 870°C entre le liquide et les phases λ et β, comme illustré par les figures III.3a et b. Cette réaction non-congruente induit des difficultés lors de l'élaboration des échantillons monophasés ou monocristallins. Cependant, la vitesse lente de croissance des cristaux icosaédriques conduit souvent à des réactions de solidification ou de décomposition hors équilibre. Ainsi, selon les conditions de sous-refroidissement, de surfusion ou de trempe, des réactions différentes se produisent ([Zhang-1996] [Grushko-1996] [Lee-2001]). Elles dépendent de la composition [Dong-1990] [Gayle-1992a] [Faudot-1993] [Gui-2001]. Elles peuvent permettre notamment la solidification de la phase icosaédrique directement à partir du liquide [Holland-Moritz-1997]. Elles conduisent surtout à la formation de phases hors-équilibre [Voltz-1998] [Ebalard-1990] [Ebalard-1991] [Liu-1991c] [Gui-2001].

La phase icosaédrique peut être obtenue pure, d'excellente qualité structurale et stable jusqu'à la température ambiante, mais uniquement dans un domaine de composition très restreint. Selon certains auteurs, ce domaine peut être réduit à une ligne de composition définie en respectant la règle du nombre d'électrons de valence par atome e/a=1,86 electrons par atome (el./at.), avec e/a(Al) = +3 el./at., e/a(Cu) = +2 el./at. et e/a(Fe) = -2 el./at. [Quiquandon-1996].

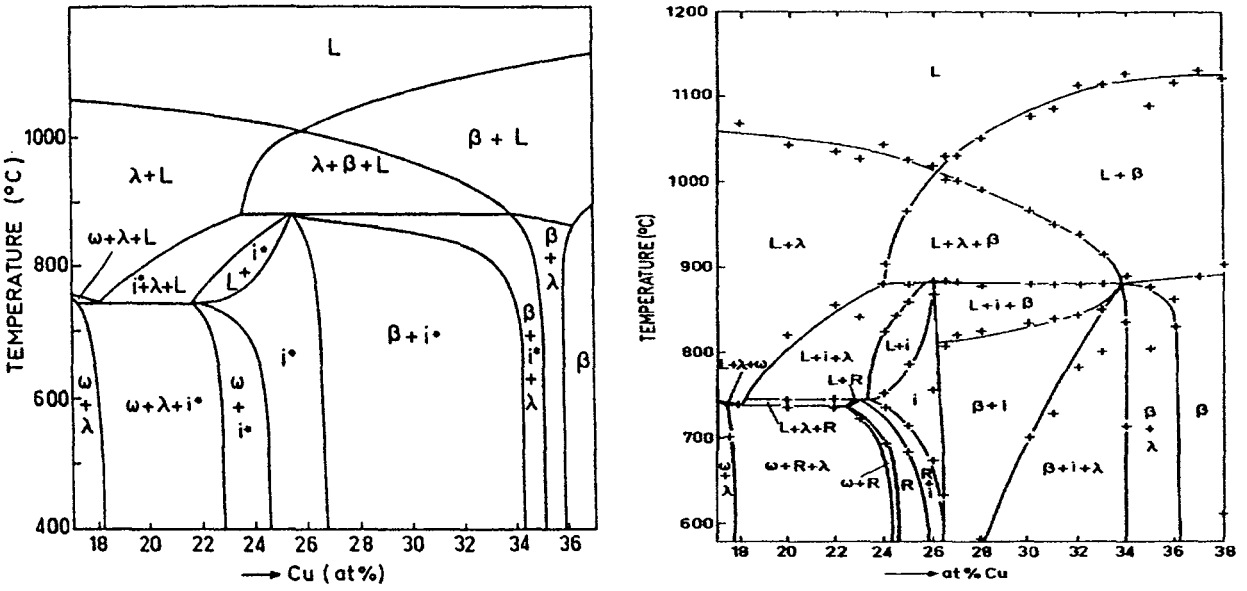


Figure III.3 : Coupes verticales ou isopleths du diagramme AlCuFe à 12% at. Fe au voisinage de la phase i. (a) est tiré de [Faudot-1993] et (b) de [Quiquandon-1999]. Dans (a), i* désigne la phase i et ses approximants r, o, p, sans distinction. On notera la réaction péritectique L+β+λ → i, et le rétrécissement du domaine d'existence de i, particulièrement dans (b) si l'on représente les domaines des approximants.

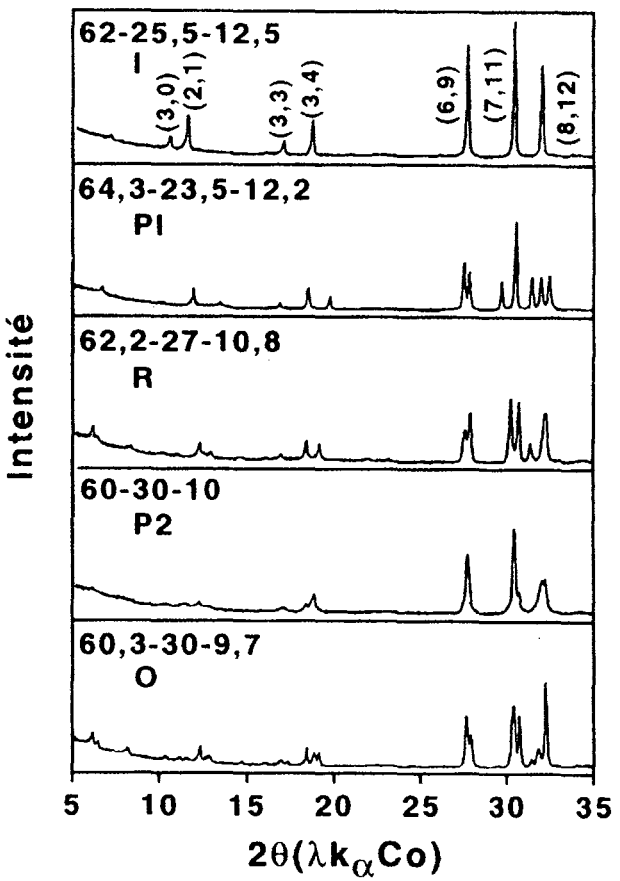
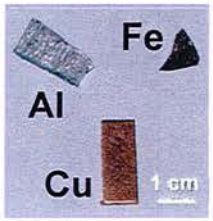
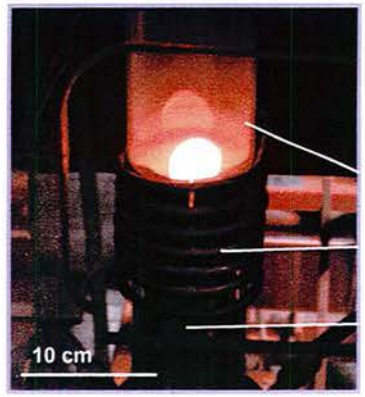


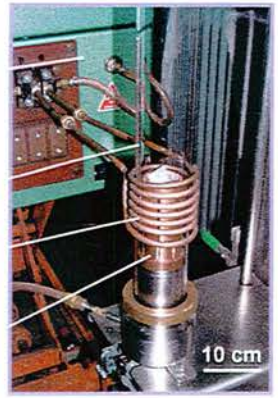
Figure III.5 : Partie aux bas angles des diffractogrammes en rayons X (à la longueur d'onde K_α du cobalt) de la phase icosaédrique et de ses approximants dans AlCuFe (tiré de [Quiquandon-1996]). Le type d'approximant et la composition pour laquelle il est observé sont indiqués au-dessus de chaque diffractogramme. On notera la division des trois pics de la phase icosaédrique selon l'approximant, signe des ruptures de symétries.



Éléments Alfa Aesar
Al 99,999 % at.
Fe 99,97 % at.
Cu 99,99 % at.



Générateur
Tube quartz
Inducteur
Creuset



Fusion en sole froide sous pression partielle d'He (750 mbar)

Lingot souche

Jarre acier
Billes acier

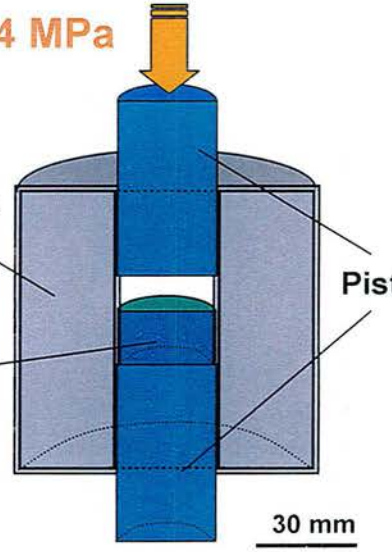
Broyage en cycles courts et tamisage
Poudre granulo. 25-53µm

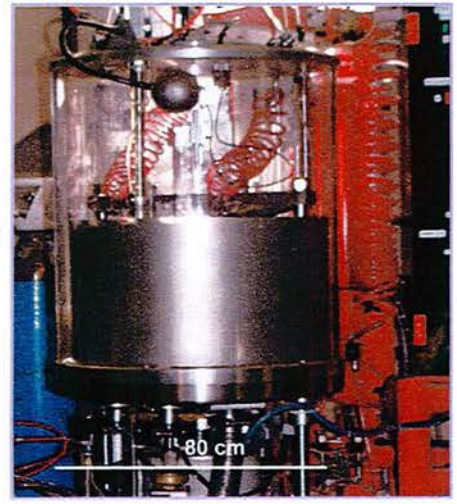
Figure III.6 : Méthode de synthèse de pions frittés

Eventuellement
Recuit
Trempe

Polissage

Pion fritté





Frittage sous pression uniaxiale (14MPa) sous He (730mbar)

En dehors de cette aire (ou ligne), le domaine icosaédrique se partage en plusieurs zones où, en fonction de la composition, de la température et du temps de recuit à cette température, la phase icosaédrique se transforme partiellement, ou en totalité, en ses approximants de symétrie plus basse, pentagonaux [Bancel-1991] [Menguy-1993], rhomboédriques [Audier-1993] et orthorhombiques [Quiquandon-1996], comme le montre la coupe isotherme à 700°C tirée de [Quiquandon-1996] et présentée en figure III.4. Les mécanismes de transformation sont rappelés et discutés par [Quiquandon-1996].

Au-delà de 715-740°C, tous les approximants se décomposent en phase icosaédrique de structure imparfaite -dite modulée [Audier-1991]- et en dessous de 680°C ils se transforment en phase rhomboédrique. Ces transformations sont thermodynamiquement réversibles mais les cinétiques peuvent être extrêmement lentes. La figure III.5 montre la partie aux bas angles des diffractogrammes de ces différentes phases, qui prouvent qu'elles peuvent être distinguées, lorsqu'elles sont obtenues pures, en DRX. Les pics uniques de la phase icosaédrique se séparent en plusieurs pics, preuve de la rupture de symétrie. Le domaine pour lequel on peut obtenir une phase icosaédrique jusqu'à la température ambiante s'amenuise donc à mesure qu'on abaisse la température ([Quiquandon-1999] et figure III.3.b). Dans beaucoup de publications -y compris celle de [Bradley-1939b]- la phase icosaédrique pure, sa variante modulée -pics bien plus larges en DRX, *blurred lines* de Bradley *et al.*- et ses approximants ne sont pas distingués. Ce qui conduit bien à l'existence de 9 champs de phase, et ce qui explique pourquoi Bradley *et al.* n'ont obtenu la phase icosaédrique à pics fins qu'en équilibre avec la phase β : la ligne e/a=1,86 reportée sur la figure III.4 est située à proximité du champ binaire i+β, c'est donc la phase i de grande qualité structurale qui se forme dans ce champ.

Même si ces résultats se recoupent largement dans les publications, il existe cependant quelques différences. Quatre principales sources de divergence peuvent être relevées :

-Les méthodes d'élaboration à partir des métaux purs diffèrent et l'on sait la sensibilité en composition du système pour former telle ou telle phase.

-Les méthodes de solidification diffèrent, ce qui a déjà été discuté plus haut.

-Les méthodes de dosage des éléments diffèrent, et là encore comme le domaine de composition (particulièrement en aluminium) est très restreint, les principes et incertitudes de dosage par analyse chimique, microsonde de Castaing ou spectroscopies diverses (photoélectron (XPS, chap. IV), Auger (ICP-AES, voir annexes), dispersive (EDSX, voir annexes)) sont des sources d'écarts.

-Les méthodes de caractérisation structurale diffèrent. Alors qu'il est facile de différencier la phase icosaédrique de ses approximants en MET, cela l'est moins en DRX s'ils ne sont pas obtenus purs, et cela n'est pas possible en Microscopie Electronique à Balayage (MEB), microscopie optique ou analyse thermique.

Ainsi, même si ces données se complètent, il est difficile de les additionner pour bâtir un diagramme plus complet à cause de la particularité de la phase icosaédrique (domaine réduit, solidification complexe).

Les quelques travaux sur la détermination des constantes thermodynamiques et cinétiques des différentes phases sont encore peu utilisés avec les bases de données (CALPHAD et Thermocalc par exemple) qui permettent le calcul des diagrammes de phase à l'équilibre [Holland-Moritz-1995] [Holland-Moritz-1999] [Saâdi-1993] [Saâdi-1995].

2 Présentation du cycle d'élaboration

L'élaboration des quasicristaux, et en particulier l'élaboration d'échantillons quasicristallins monophasés, présente des problèmes bien spécifiques [Ochin-1997]. Outre le fait que la composition chimique ne doit pas se décaler, la méthode de solidification joue un rôle crucial. D'abord, la phase icosaédrique AlCuFe (comme la majorité des phases icosaédriques) ne se solidifie pas directement à

partir du liquide mais via une réaction péritectique qui implique des phases solides. Lors d'un processus de solidification lente, ce type de réaction conduit à une ségrégation chimique macroscopique dans le matériau qui est ensuite très difficile à éliminer, même avec des recuits très longs à haute température. En effet, atteindre l'équilibre nécessite alors qu'une phase solide (ou un mélange de phases solides comme les phases β et λ) se transforme en une autre phase solide de composition très différente. Les processus de solidification rapide piègent l'échantillon dans un état métastable où coexistent donc la phase icosaédrique et d'autres phases hors-équilibre. Cependant, la ségrégation chimique est moindre et un recuit à une température proche du palier péritectique suffit pour dissoudre les phases indésirables et atteindre l'état icosaédrique stable thermodynamiquement. L'élaboration d'échantillons quasicristallins monophasés nécessite donc la mise en œuvre d'une technique de solidification rapide suivie d'un traitement thermique approprié. Le nombre des techniques utilisables devient encore plus limité lorsqu'il faut élaborer des pièces de dimensions centimétriques. Actuellement, seules quelques équipes de recherche disposent de moyens de production de pièces massives de grande qualité structurale. La technique la plus répandue reste la métallurgie des poudres où les échantillons solidifiés rapidement sont réduits en poudre puis les pièces sont frittées à chaud sous pression isostatique HIP (*Hight Isostatic Pressure*), sous pression uniaxiale, ou sont formées à froid et frittées sans pression.

La méthode d'élaboration d'échantillons massifs mise au point au laboratoire et dont les différentes étapes vont maintenant être expliquées en détail est résumée par la figure III.6.

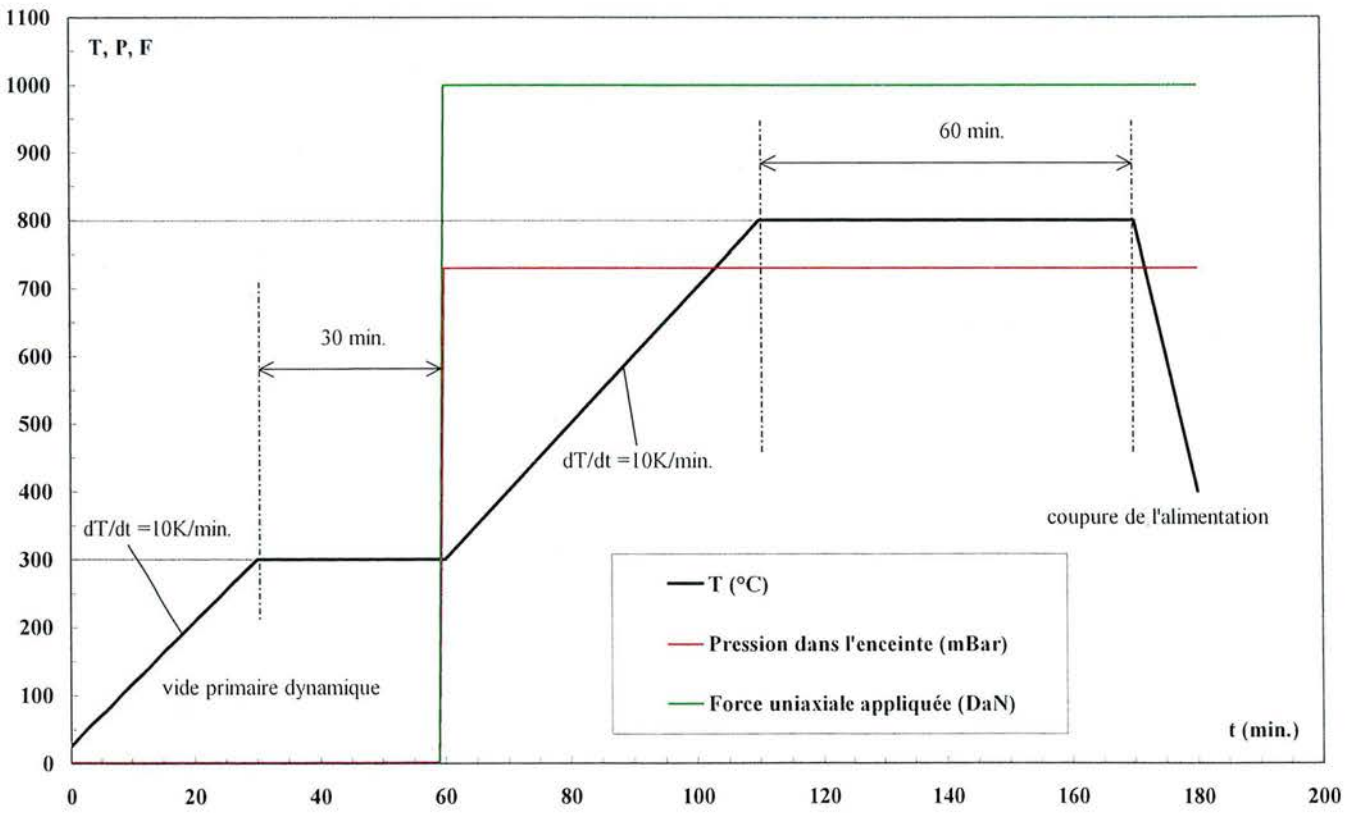


Figure III.7 : Cycle de frittage utilisé pour élaborer les alliages du système AlCuFe.

2.1 Sole froide

Les éléments purs, commandés chez Alfa Aesar (Johnson Matthey Company), Al 5N (99,999 % at.), Fe 3N (99,97 % at.), Cu 4N (99,99 % at. et spécifié sans oxygène), et Cr 3N (99,98 % at.) sont découpés, nettoyés (limés, brossés) pour éviter le plus possible la contamination puis pesés (précision ±0,001 g) afin d'atteindre une masse d'une trentaine de grammes de la composition nominale choisie. Ils sont ensuite fondus ensemble pour former un lingot souche par le procédé dit "de sole froide" [Warburton-Brown-1959] [Tudbury-1960] [Gagnoud-1988]. Un creuset en cuivre refroidi à l'eau et de forme conique accueille les métaux purs. Il est placé à l'intérieur d'un tube en quartz vertical relié à par une de ses extrémités à un groupe de pompage primaire (pompe à palettes) et par l'autre à une arrivée d'hélium 5N (99,999 % at.). Autour du tube, au niveau du creuset, est placé un inducteur hélicoïdal en cuivre lui-aussi refroidi à l'eau. Un générateur hautes-fréquences (environ 110 kHz) alimente l'inducteur. Avant de fondre les métaux, deux ou trois cycles de mise sous vide (5.10^{-3} mbar) puis de rinçage à l'hélium sont effectués. Enfin l'enceinte est placée sous hélium en légère dépression (750mbar). Le générateur est ensuite allumé et les métaux s'échauffent dans le creuset sous l'effet des courants induits, fondent et forment une bulle de métal liquide qui lévite.

Après le temps nécessaire à l'homogénéisation de l'alliage liquide, le lingot est refroidi (baisse progressive du potentiel du générateur) ou trempé (coupure nette du courant dans l'inducteur). Quoiqu'il en soit, la vitesse de refroidissement en fin d'élaboration à la sole froide est trop rapide pour que les conditions thermodynamiques d'équilibre, nécessaires à la formation de la phase quasicristalline stable, soient réalisées. Le lingot souche est donc composé de phases issues de la réaction péritectique non achevée (souvent β, λ, ω) et quelques fois de phases hors-équilibre issues du système binaire Al-Cu (θ ou η).

Cette technique présente l'avantage d'éviter la contamination de l'alliage liquide et d'assurer une bonne homogénéisation en raison des forts courants de convection dans le liquide. Elle requiert cependant une bonne expérience pour contrôler les différents paramètres, par exemple : l'installation des métaux en fonction de leur masse et point de fusion, la maîtrise de la distribution de la puissance injectée pendant le chauffage, le temps d'homogénéisation, la méthode de refroidissement (lente ou trempe).

Pour le système AlCuFe, ainsi que déjà précisé dans l'introduction de ce chapitre, les échantillons ont été trempés le plus rapidement possible, afin d'éviter une forte ségrégation chimique.

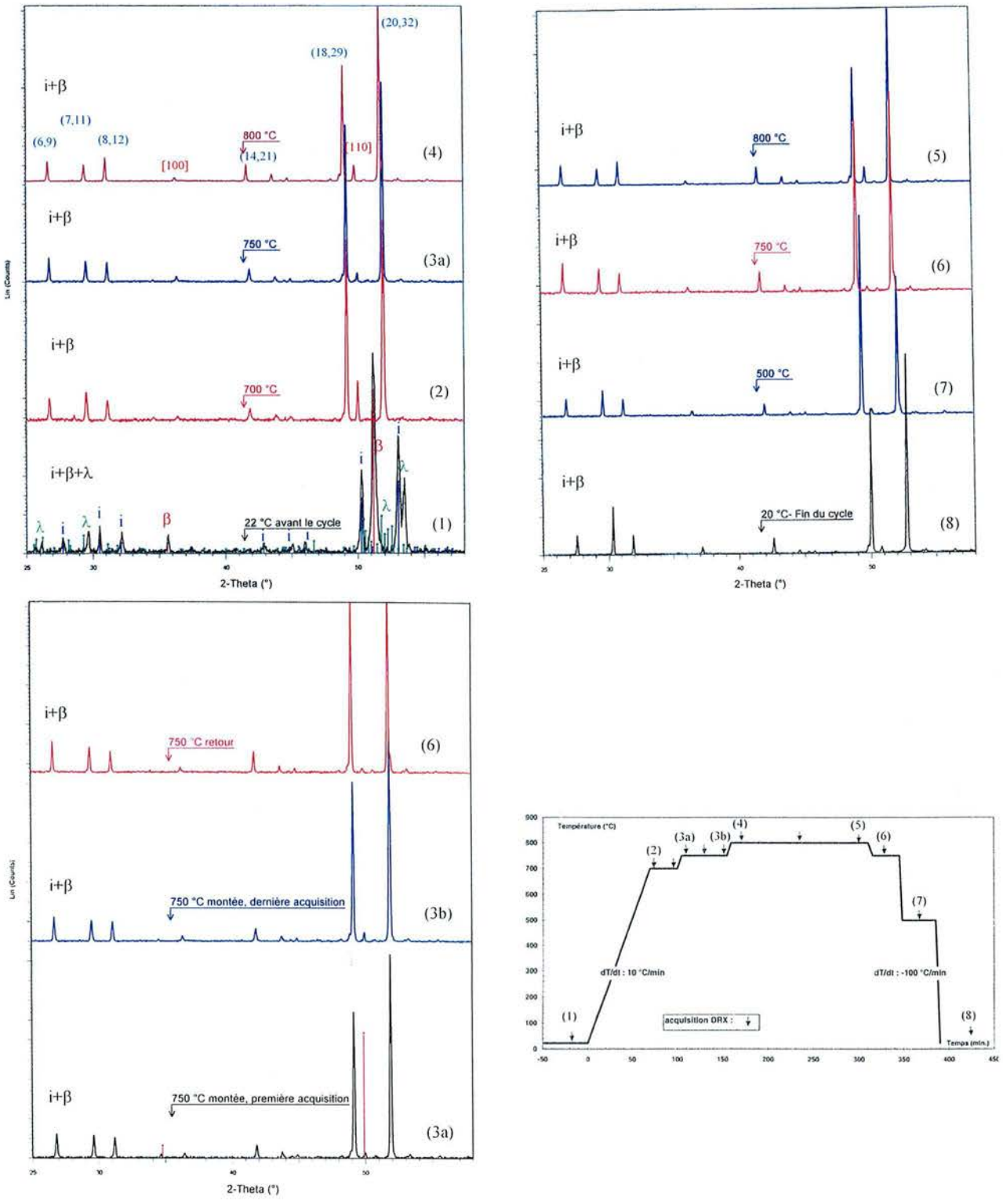


Figure III.8 : Cycle thermique effectué *in situ* sur l'alliage $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ % at. et diffractogrammes correspondants aux différentes acquisitions en diffraction des rayons X (DRX). L'indexation des principales réflexions de la phase icosaédrique selon [Cahn-1986] et de la phase β est présentée sur le diffractogramme 4. Sur le diffractogramme 1, les phases indiquées par des bâtonnets sont : en vert λ, en rouge β, en bleu i. Les phases detectées sont indiquées au-dessus de chaque diffractogramme

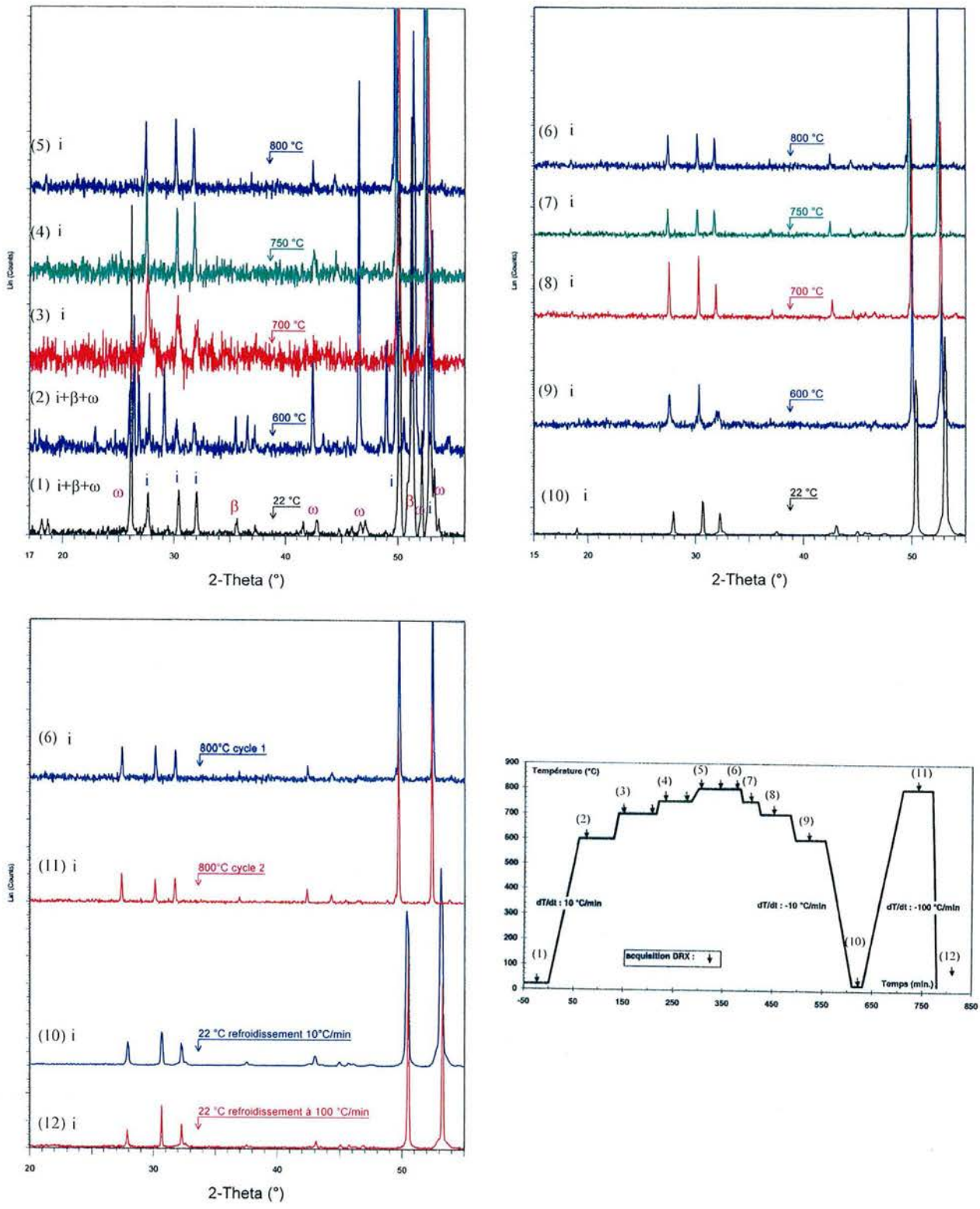


Figure III.9 : Cycle thermique effectué *in situ* sur l'alliage $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ % at. et diffractogrammes correspondants.

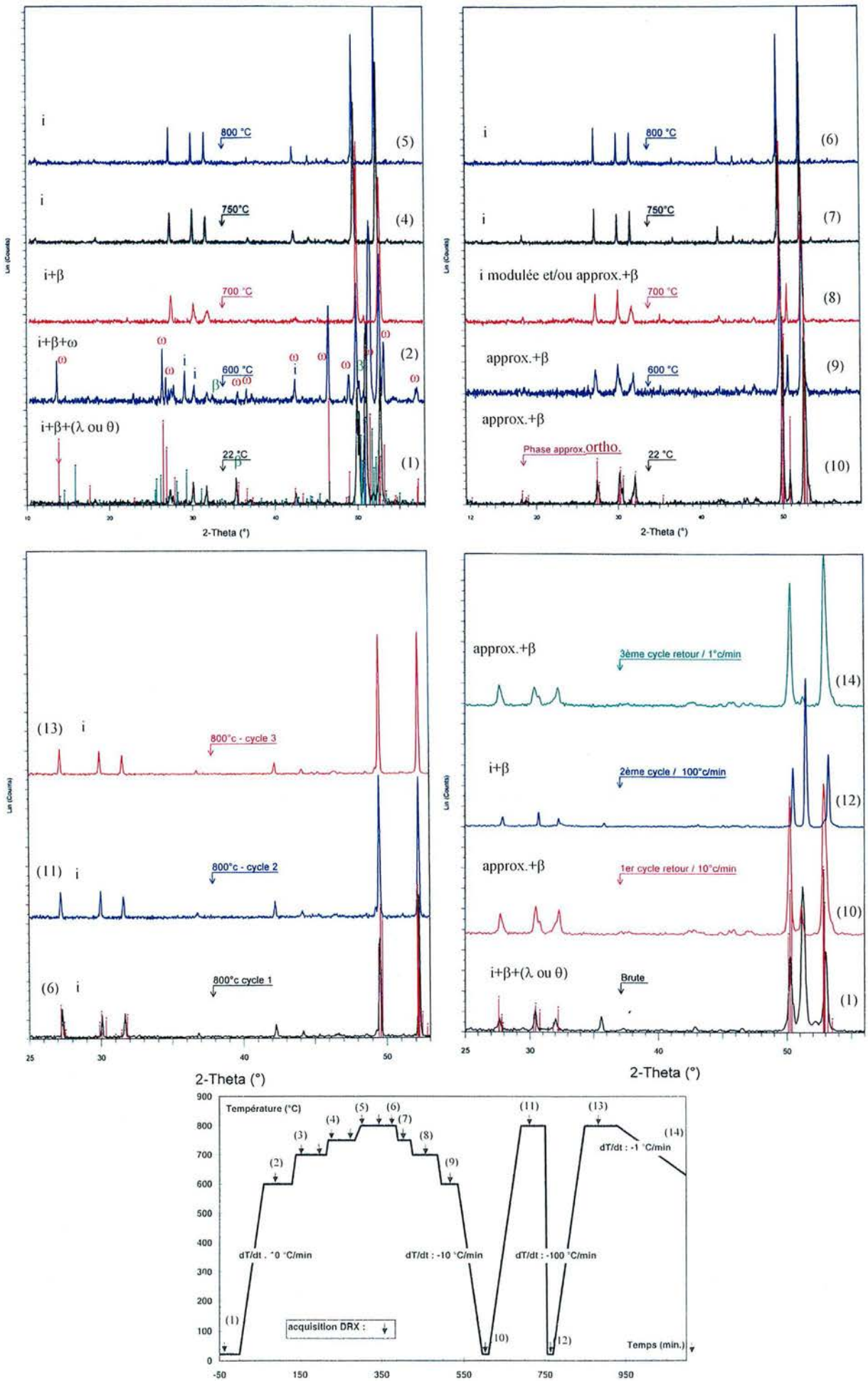


Figure III.10 : Cycle thermique *in situ* de l'alliage $Al_{61}Cu_{28}Fe_{11}$ % at. et diffractogrammes correspondants.

2.2 Frittage en phase solide

Le lingot souche est ensuite concassé au pilon en fins morceaux, puis broyé mécaniquement dans un broyeur planétaire. Les morceaux concassés sont placés avec des billes en acier dans des jarres elles-aussi en acier qui tournent sur elles-mêmes dans le sens inverse du plateau qui les porte. Pour éviter la pollution par le fer des billes et des jarres, liée aux chocs et à l'échauffement du système, les cycles de broyage sont limités à 2 mn. Entre chaque cycle, la portion de poudre située dans la tranche granulométrique 25 à 53 µm est sélectionnée par tamisage et est prélevée. 15 à 25 grammes de cette poudre sont ensuite frittés sous pression uniaxiale. La machine utilisée a été conçue et réalisée au laboratoire. La poudre est placée au sein d'une matrice cylindrique en carbone de 30 mm de diamètre (des variantes 10 et 20 mm existent également), fermée par deux pistons également en carbone. Des feuilles de graphite permettent de sceller la poudre pour éviter qu'elle ne se loge entre les pistons et la matrice. Un inducteur en cuivre refroidi à l'eau est placé autour de la matrice pour effectuer le frittage en température. Le générateur opère ici également à haute fréquence (environ 110 kHz).

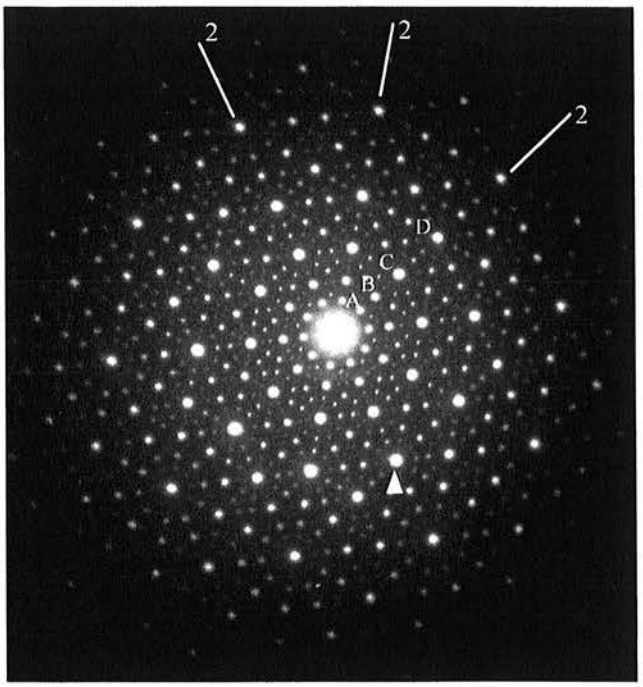
La maîtrise des cycles de frittage est un des points clés de cette méthode de synthèse. Un frittage en phase solide effectué juste en dessous de la température péritectique évite de recourir à un recuit. La température de frittage est choisie selon plusieurs critères. Elle doit être assez inférieure à la température de réaction péritectique pour éviter la formation d'une phase liquide. Elle doit également être comprise dans une gamme de température pour laquelle le domaine de composition de la phase que l'on veut former est assez étendu. Finalement, elle doit être la plus élevée possible pour favoriser la diffusion des espèces.

Un exemple de cycle utilisé pour le frittage d'alliages AlCuFe est présenté figure III.7. Pour éviter l'oxydation des alliages, un cycle de dégazage est effectué en chauffant la poudre à 300°C sous vide dynamique (5.10^{-3} mbar). Puis la force de compactage (1000 daN soit 14,15 MPa) est appliquée simultanément sur les deux pistons et un balayage d'hélium à 730 mbar est régulé pendant le reste du frittage. Une baguette en verre coulissante, reliée à un capteur de déplacement en contact avec le piston supérieur, permet de suivre l'état d'avancement du frittage. Un palier d'une heure, déterminé expérimentalement, à la température de frittage est suffisant pour obtenir un taux de porosité inférieur à 5% et une densité très proche de la densité théorique (> 98 %). Le refroidissement jusqu'à la température ambiante est effectué en coupant l'alimentation du générateur. Les pions frittés sont ensuite polis pour ôter toute trace de graphite à leur surface. Ils peuvent alors être recuits puis éventuellement trempés, puis usinés avec toutes les précautions nécessaires en raison de l'extrême fragilité des alliages quasicristallins.

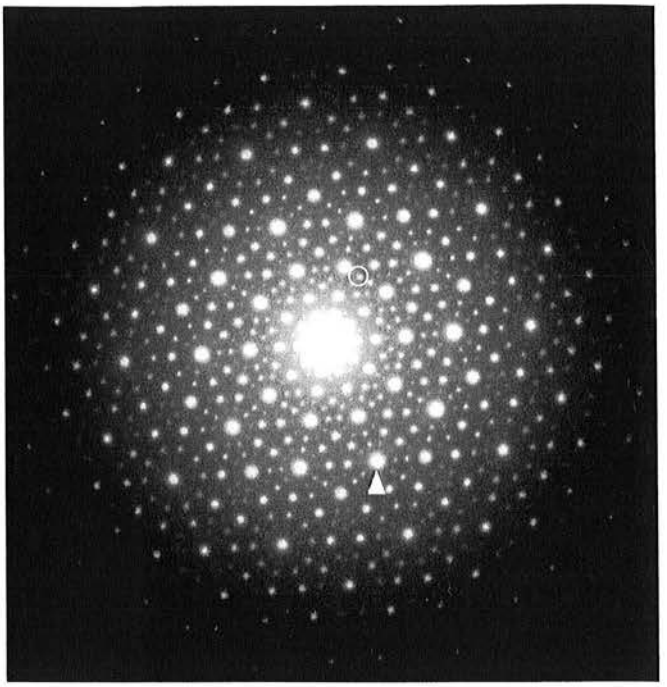
3 Détails expérimentaux

Pour estimer la possibilité d'obtenir un pion fritté de phase icosaédrique pure, les alliages ont d'abord été élaborés par sole froide. Toutes les compositions indiquées, sauf précision contraire, sont celles déterminées après pesage des métaux purs. Certains lingots ont été directement broyés en poudre et analysés par DRX. Pour les homogénéiser, certains lingots ont été scellés sous vide (< 10^{-4} mbar) dans des ampoules en quartz puis recuits dans un four conventionnel à 800°C pendant quelques heures. D'autres encore ont été recuits dans un four sous vide secondaire, dont la conception et la fabrication au laboratoire fait partie intégrale du travail de thèse (voir les plans en annexe). Ils ont ensuite été caractérisés par DRX.

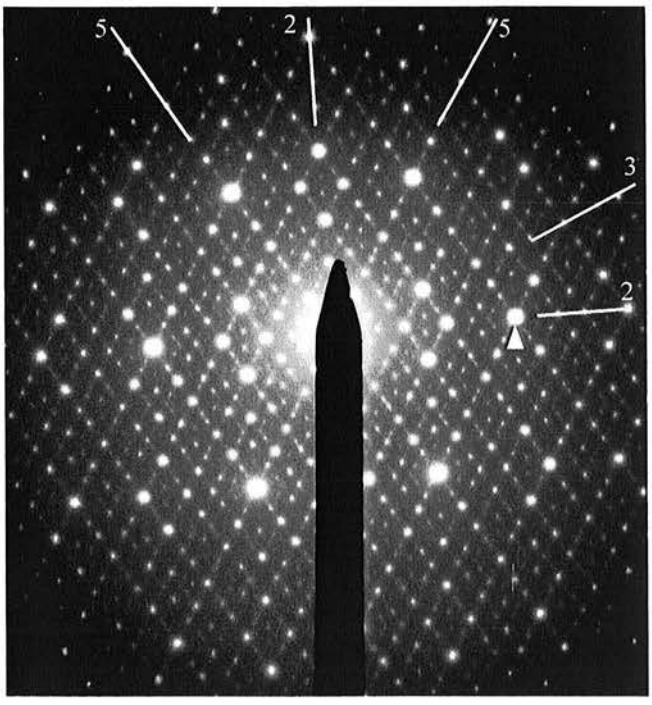
Afin de comprendre l'origine de certaines phases et leur décomposition lors des recuits, certains lots de poudre ont été caractérisés par diffraction des rayons X *in situ*. L'appareillage utilisé est un four Inel muni d'une fenêtre en Kapton pour permettre le passage des rayons X dans l'enceinte maintenue sous pression partielle d'argon ou sous vide (5.10^{-4} mbar). Il permet des traitements thermiques de la température ambiante à 1200°C. Les cycles thermiques présentent des paliers aux températures les plus fréquemment citées dans les publications, pour permettre l'acquisition des diffractogrammes dans des conditions isothermes et observer les transformations susceptibles de se produire à l'équilibre à ces températures. Le diffractomètre est constitué d'une anode en cobalt (λ=0,178897 nm) muni d'un monochromateur plan avant en Germanium et d'un détecteur courbe Inel CPS120.



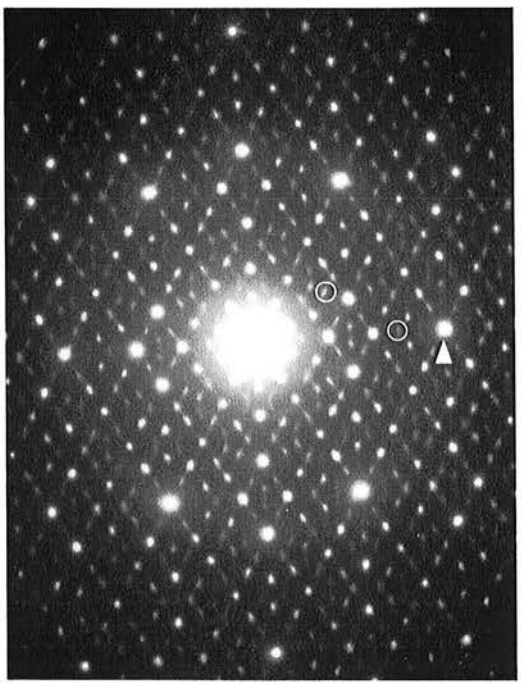
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.11 : Clichés de diffraction à sélection d'aire selon des axes de zone d'ordre 5 (a et b) et 2 (c et d) des alliages $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ % at.(b et d) et $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ % at. (a et c). Les principaux axes de symétrie présents sont indiqués ainsi qu'une flèche correspondant à la réflexion indexée 20/32 selon [Cahn-1986], soit une distance de 2 Å.

Les diffractogrammes ne sont présentés que dans le domaine angulaire utile à leur exploitation (2θ = 20-55°), mais les mesures sont réalisées entre 14° et 128°.

Seules les poudres de la composition pour laquelle une phase icosaédrique est obtenue pure après l'étape de la sole froide ont été frittées. Les pions obtenus ont été caractérisés de nouveau en DRX et en microscopie électronique en transmission. Des morceaux de pions frittés ont été broyés dans un mortier en agate et des éclats transparents aux électrons recueillis sur des grilles munies de filets de carbone (voir les détails de cette préparation au chapitre VII dédié à la caractérisation par MET). Plusieurs microscopes ont été utilisés, un Tecnai F30 (FEG à effet Schottky, 300 kV, lentille objectif Super-Twin, résolution 2,1 Å), un Philips CM30 (cathode LaB6 conventionnele, 300 kV, lentille Super-Twin, résolution 2,1 Å) et un Philips CM200 (cathode LaB6, 200 kV, pas de haute résolution). Les deux premiers microscopes se trouvent au laboratoire de Physique de l'Etat Solide à l'Institut Fédéral Suisse de Technologie de Zurich (ETH-Zurich).

4 Résultats

Si l'on examine le diagramme de phases présenté figure III.4, la composition la plus sûre pour prévenir un changement de phase lié à un décalage en composition est située autour de $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ % at. Cependant, il ne s'agit que d'une coupe isotherme à 700°C et le domaine icosaédrique se contracte dans une ou des directions encore mal connues lorsque l'on abaisse la température. La composition $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ (% at.) est citée dans les publications pour produire des phases icosaédriques de grande perfection structurale [Calvayrac-1990] [Saâdi-1995]. C'est cette composition nominale qui a été sélectionnée dans un premier temps.

4.1 Détermination de la composition optimale pour l'obtention d'échantillons monophasés

4.1.a Composition $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ (% at.)

La figure III.8. présente le cycle thermique réalisé *in situ* lors de la caractérisation par DRX ainsi que les différents diffractogrammes obtenus. La phase icosaédrique a été indexée comme le proposent Cahn *et al.* [Cahn-1986] (voir aussi chapitre VI).

On observera la dilatation, due à la température, qui produit une augmentation des distances interréticulaires d, donc une diminution des angles de diffraction θ, conformément à la loi de Bragg, $\lambda=2d.\sin\theta$ (λ étant la longueur d'onde). Avant le cycle, la présence des phases β-AlFe et λ-$Al_{13}Fe_4$ témoigne de la possibilité d'une réaction péritectique non terminée durant le refroidissement en sole froide. La phase λ-$Al_{13}Fe_4$ est rapidement éliminée dès que la diffusion des espèces s'active thermiquement (lors du palier à 600°C cette phase n'est déjà plus observée). Par contre la phase β n'est jamais éliminée, même si sa proportion diminue fortement (concernant les intensités relatives du pic (110) de la phase β et des pics (18/29) et (20/32) de la phase i-AlCuFe, il paraît important de rappeler que lorsque ces pics sont d'intensités égales, il y aura dans l'alliage environ 10 % en volume de phase β). La proportion à l'équilibre est atteinte dès la première acquisition à 750°C, puisque dans la suite de l'expérience, l'intensité des pics de diffraction de cette phase ne varie plus. Il s'agit donc d'un champ binaire i+β qui existe de 500°C à 800°C au moins, très proche du domaine monophasé icosaédrique, comme le montrent les faibles intensités des pics de la phase β et en vertu de la règle des segments inverses.

Il y a donc manifestement un décalage dans le diagramme de phase vers une composition plus pauvre en aluminium, par rapport au diagramme présenté figure III.7. Ceci est confirmé par le fait que les pics de la phase icosaédrique restent fins, même à 500°C. On notera aussi les variations en intensité des différents pics de la phase icosaédrique avec la température, signe d'une modification dans l'arrangement des espèces chimiques qui constituent la structure ([Calvayrac-1990]) (par exemple l'inversion du maximum d'intensité entre les pics (18/29) et (20/32) à 500°C lors du refroidissement).

4.1.b Composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.)

Pour pallier cet appauvrissement en aluminium, la composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.) a été sélectionnée (si l'on voulait tenir compte uniquement de la perte en aluminium, la composition avec le

même rapport Cu/Fe que $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ aurait dû être élaborée, soit $Al_{63}Cu_{24,83}Fe_{12,17}$) (fig. III.9). Les diffractogrammes qui illustrent le chauffage sont bruités à cause des temps d'acquisition trop courts. Cette fois-ci, la situation avant le cycle est différente. La phase icosaédrique, la phase ω et la phase β sont présentes. Cette configuration est prévisible si l'on se trouve dans la zone plus riche en aluminium du domaine icosaédrique. Cependant, la phase icosaédrique parfaite ne peut pas coexister avec la phase ω. Or le fait que les pics (6/9), (7/11) et (8/12) ne soient pas divisés en plusieurs pics montre qu'il s'agit bien de la phase icosaédrique et non d'un de ses approximants. Au chauffage, la phase ω ne se décompose pas avant 700°C, tandis que l'intensité de la phase β décroît déjà à 600°C. A partir de 750°C, seule la phase icosaédrique demeure. Au refroidissement, les pics s'élargissent nettement à partir de 600°C, mais sans se diviser, ce qui est peut-être le signe de la transformation de la phase icosaédrique parfaite en phase modulée. Cet état de fait persiste, même si l'on augmente la vitesse de refroidissement, comme en témoigne le pied du pic (20/32) sur le diffractogramme 12, même s'il est bien moins large. La phase icosaédrique peut donc être obtenue pure, au prix d'un léger décalage en composition.

4.1.c Composition $Al_{61}Cu_{28}Fe_{11}$ (% at.)

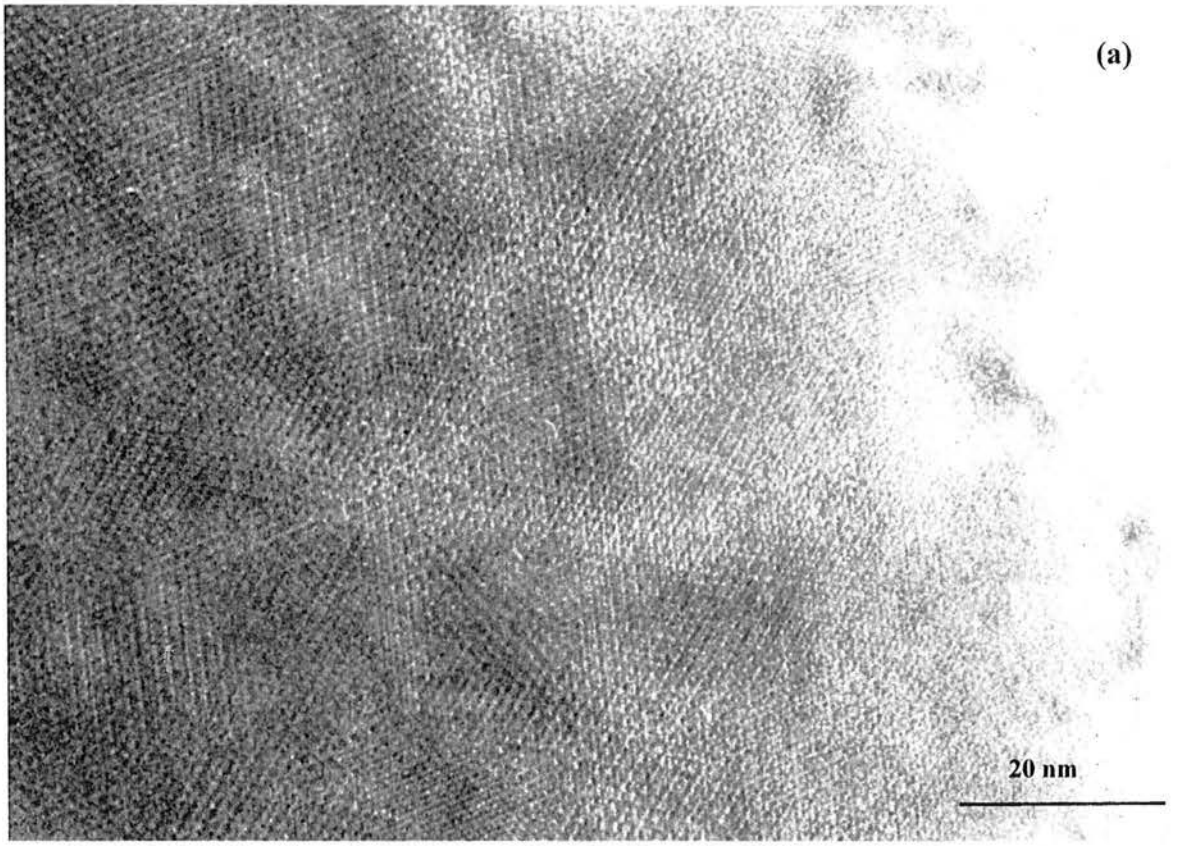
Sur la figure III.4, cette composition se situe à l'extrémité riche en cuivre du triangle de compositions pour lequel se forme la phase icosaédrique. Les résultats obtenus pour cette composition illustrent la complexité du domaine d'existence en composition et en température de la phase icosaédrique. Ils sont présentés sur la figure III.10. Avant le cycle, la phase icosaédrique et la phase β sont présentes, et certainement d'autres phases hors-équilibre difficilement identifiables. Leur présence se justifie par le fait que la phase ω cristallise à 600°C au chauffage, mais pas au refroidissement. Elle n'est donc pas à l'équilibre pour cette composition et sa formation résulte de la décomposition de phases hors-équilibre (certainement des phases issues du système binaire Al-Cu). D'autre part, même au chauffage et à 600°C, le champ ternaire ω+β+i n'a jamais été rapporté dans la bibliographie.

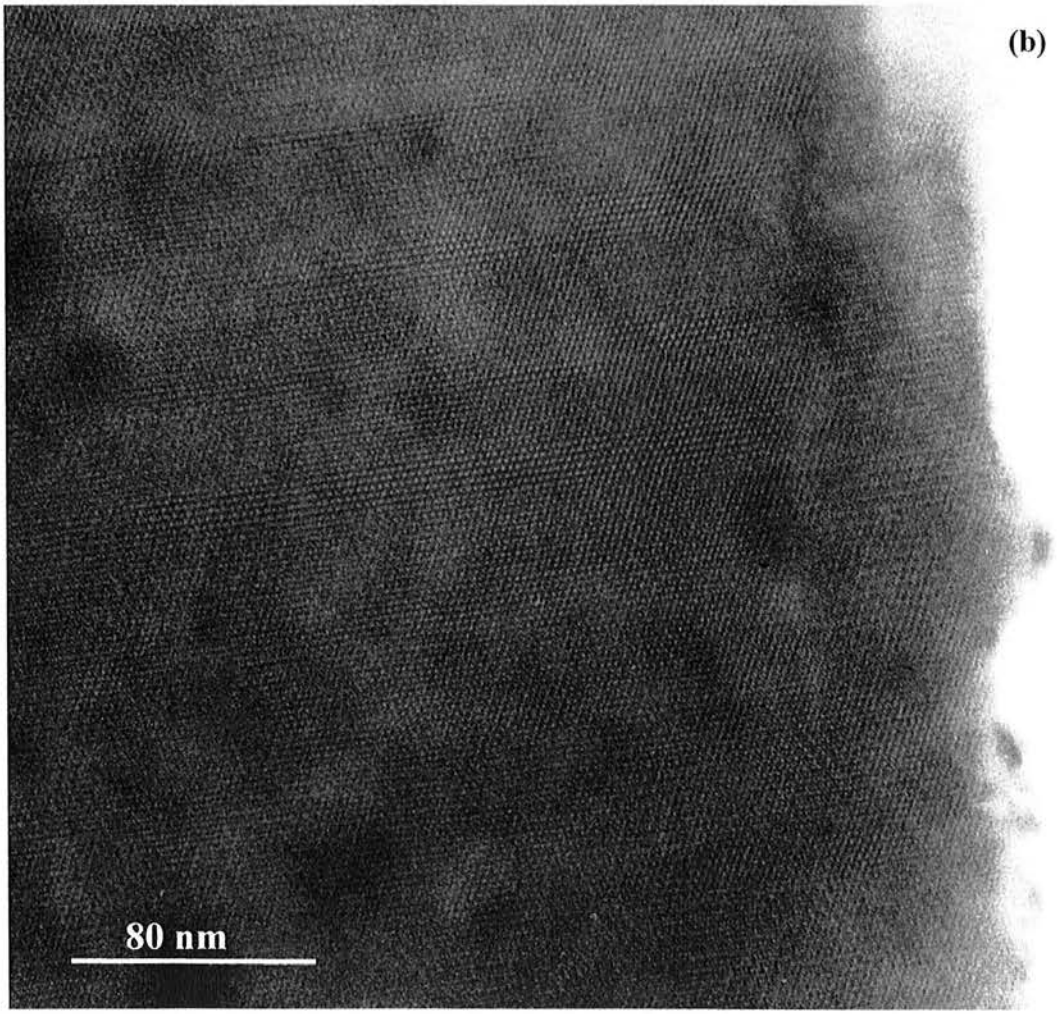
La phase ω a de toute façon disparu complètement à 700°C et la phase β à 750°C. C'est lors du refroidissement que s'illustrent les phénomènes les plus curieux. A 700°C, la phase β cristallise de nouveau puis son intensité reste constante, soit parce que la vitesse de refroidissement n'autorise pas la poursuite de la cristallisation, soit parce que les parois isopleths des phases i et β sont parallèles, rendant invariante la règle des segments inverses. La cristallisation de la phase β à partir de la phase icosaédrique pure illustre le fait que le domaine d'existence de la phase icosaédrique se rétrécit quand on abaisse la température.

D'autre part, on observe, cette fois nettement, la division des pics aux bas angles à plus basse température qui traduit la transformation de la phase icosaédrique en au moins un de ses approximants, vraisemblablement la phase orthorhombique si l'on compare l'agencement des pics avec ceux de la figure III.5. Cette transformation se produit entre 600 et 700°C, conformément aux données des publications. Elle peut être empêchée si l'alliage est refroidi suffisamment rapidement (entre 10 et 100°C/min, voir diffractogramme 12).

Les résultats sont plus curieux pour différentes vitesses de refroidissement. Les diagrammes 6, 11 et 13 confirment que l'état initial avant refroidissement est le même, exempt de phase β. S'il existe en dessous de 750°C un champ binaire i+β, il est attendu d'autant moins de phase β que la vitesse de refroidissement est élevée. C'est l'inverse qui est observé. Plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la quantité de phase β est importante, alors qu'elle est presque éliminée lors d'un refroidissement très lent de l'alliage.

Ceci conduit à supposer l'existence d'un "nez" binaire dans le champ monophasé icosaédrique entre 750° et 700°C. L'existence d'un tel "nez" n'apparaît à notre connaissance sur aucune coupe isopleth de la littérature.


(a)
20 nm


(b)
80 nm

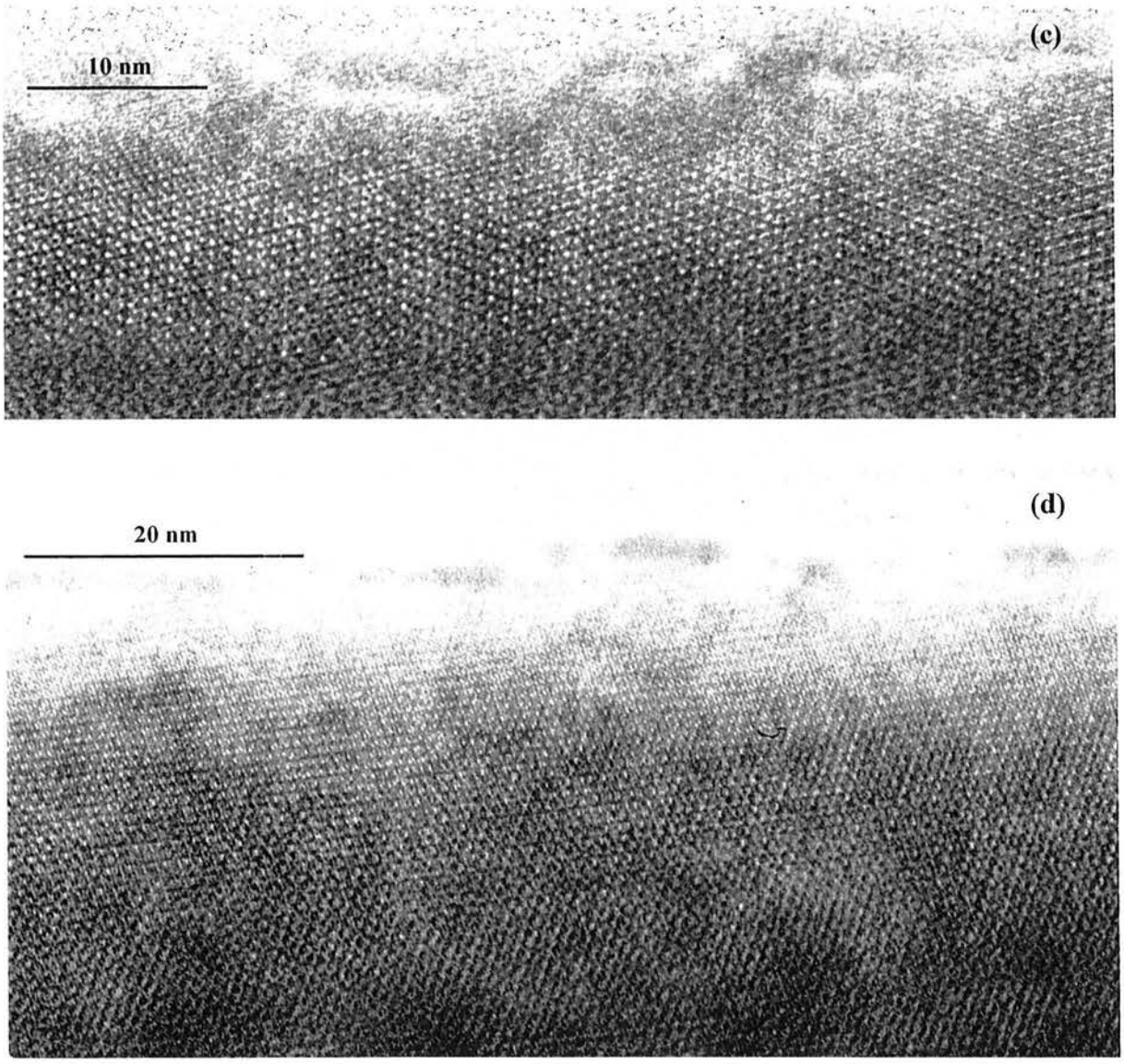


Figure III.12 : Clichés de haute résolution en champ clair. Les clichés (a) et (b) correspondent à un grain d'alliage de composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ % at. orienté selon un axe respectivement d'ordre 2 et 5. Les clichés (c) et (d) correspondent à la composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ % at., là aussi respectivement selon un axe d'ordre 5 puis 2.

4.2 Pions frittés monophasés

A l'issue de ces recherches, la seule composition pour laquelle la phase icosaédrique est obtenue pure était $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.). La poudre de cette composition a donc été frittée et caractérisée en DRX et MET. Cependant, en s'aidant du diagramme de phases (Fig. III.4) et des résultats précédents, entre la structure à pics relativement larges qui correspond à une phase très fautée ou approximante ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$) et la structure parfaite coexistant avec la phase β ($Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$), il existe certainement une composition pour laquelle on obtiendra une phase icosaédrique pure et de bonne qualité structurale. Un alliage de composition intermédiaire entre ces deux compositions, soit $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ (% at.) a donc été élaboré. Après frittage, les pions de ces deux alliages sont effectivement monophasés et le pion de composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ possède une structure de meilleure qualité, indiquée par des pics plus fins en DRX. Comme des alliages de ces deux compositions ont été étudiés plus en détail par DRX lors de leur oxydation sous forme de poudre, leurs structures après frittage sont décrites en détail au chapitre VI.

4.3 Microscopie électronique en transmission

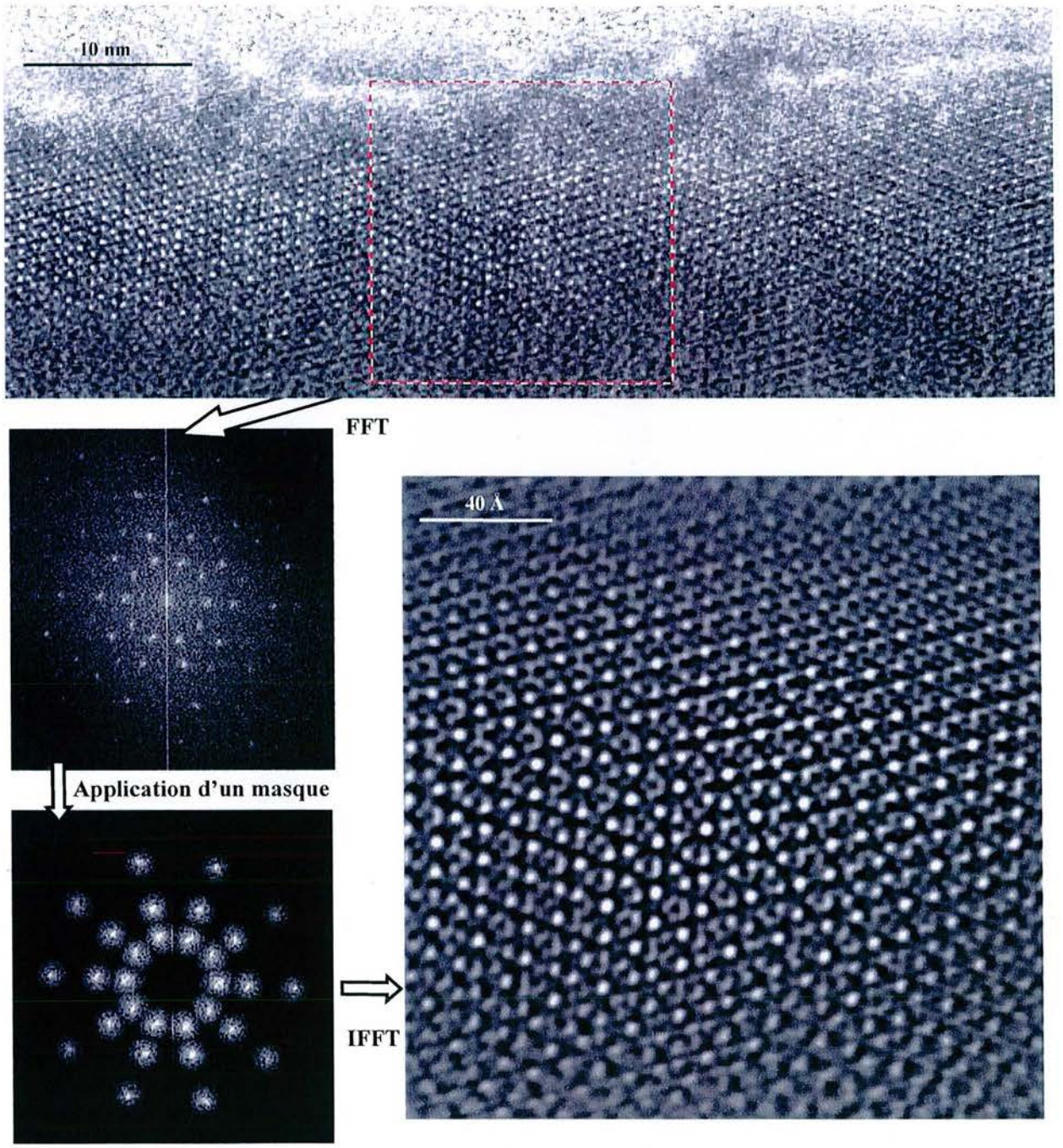
Pour vérifier la perfection de la structure icosaédrique, les deux alliages $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.) et $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ (% at.) ont été observés au microscope électronique en transmission.

La figure III.11 présente les clichés de diffraction électronique à sélection d'aire observés sur les alliages $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ (% at.) et $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.), et la figure III.12 les images haute résolution (HR) correspondant à ces différents axes de zone. Le long des axes d'ordre 2, 3 et 5, on observe bien l'arrangement des distances entre les réflexions de forte intensité selon une loi d'inflation en τ (τ est le nombre d'or) caractéristique d'une surstructure icosaédrique de type F [Ishimasa-1988] [Ebalard-1989]. On observe aussi les réflexions supplémentaires liées à cette surstructure [Hiraga-1989].

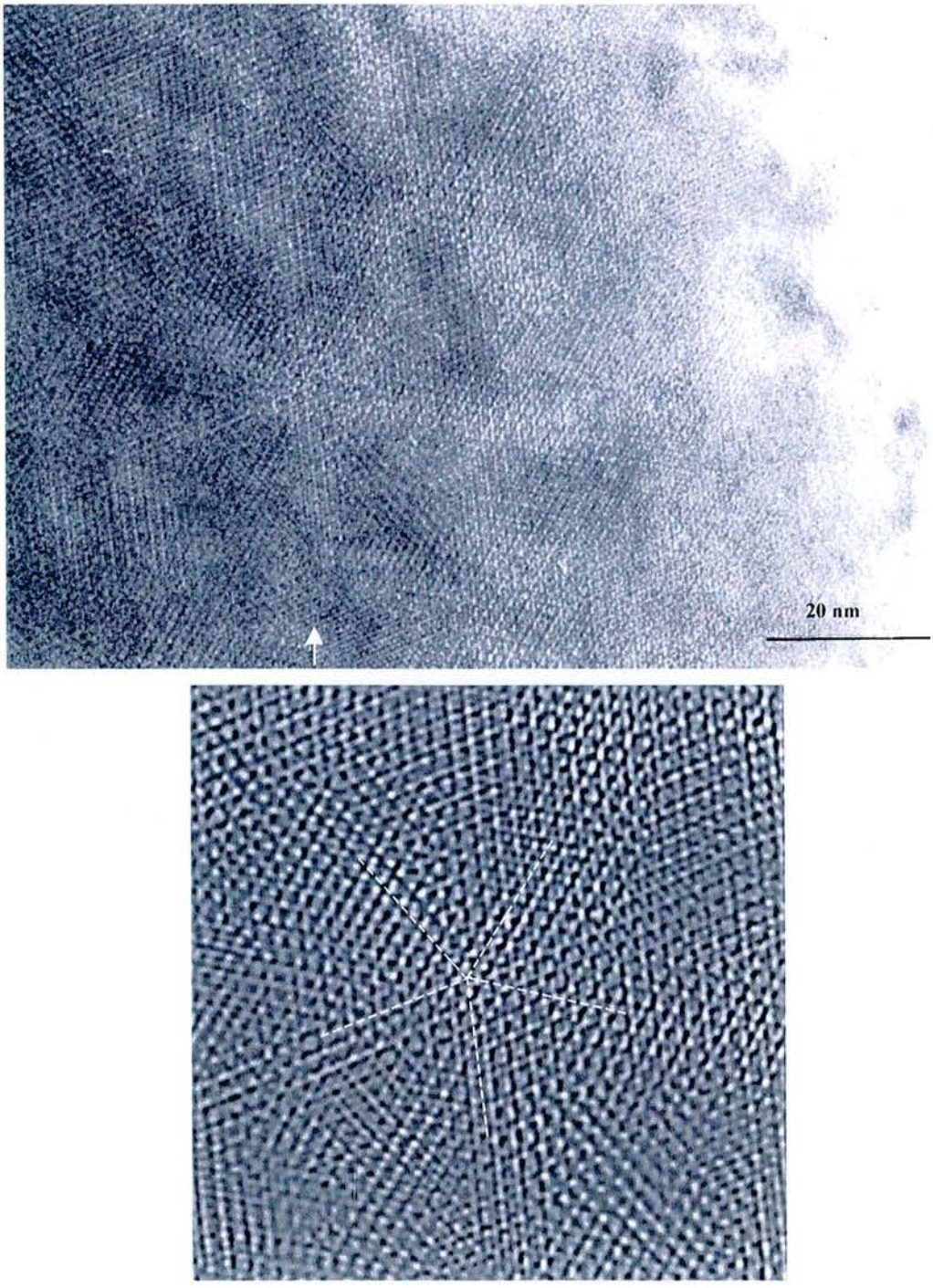
Sur les clichés selon les axes d'ordre 5, seule la forme triangulaire ou polygonale de certaines taches (entourées par des cercles), pour l'alliage $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ uniquement, permet de déduire que la structure de cette phase icosaédrique n'est pas parfaite [Socolar-1987]. Le décalage des réflexions de faible intensité de leur position idéale, qui témoigne de la présence d'un champ de phasons [Lubensky-1986], n'est observable pour aucune des deux phases.

Sur les clichés selon les axes d'ordre 2, plus intéressants parce qu'y figurent tous les types d'axe de la symétrie icosaédrique (2, 3 et 5), on voit par contre nettement les imperfections de ces deux alliages. La présence de raies d'intensité diffuse (*streaks*) très intenses, exclusivement le long des axes d'ordre 5, traduit la présence de défauts importants -*a priori* planaires- perpendiculairement à ces directions. Dans le cas de l'alliage le plus fauté ($Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$), cette intensité diffuse très prononcée est accompagnée de la déformation et du déplacement de certains spots, entourés par des cercles sur la figure III.11.d, ce qui indique une structure très perturbée, voire composée de domaines icosaédriques, icosaédriques modulés et approximants [Audier-1991].

L'examen des images en microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) confirme ces faits. La structure de l'alliage apparaît toujours plus perturbée pour l'alliage $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. De nombreuses fautes de phason (*phason jags*) peuvent être observées dans les deux alliages sur les images prises selon les axes 2 et 5, bien visibles en vue rasante [Lubensky-1986] [Socolar-1986]. Par ailleurs, d'une zone à l'autre de la même image, les motifs s'arrangent de différentes façons, suggérant parfois des amas quasipériodiques et parfois des amas périodiques, sans pour autant qu'il soit possible de définir des domaines précis. Le passage régulier d'une structure quasipériodique à une structure cristalline est illustré plus clairement si l'on supprime une partie des informations contenues dans les images, en filtrant celles-ci à l'aide d'un logiciel comme le démontre la figure III.13. Lors de l'observation d'autres grains, la structure de l'alliage $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ apparaît toujours très fautée, alors que pour l'alliage $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$, de grandes plages de structure très peu perturbée ont été observées.



(a)



(b)

Figure III.13 : Principe de filtrage de l'image. Une zone carrée est sélectionnée sur l'image originale, à laquelle on applique une transformée de Fourrier rapide (*Fast Fourrier Transfom*, FFT). Puis un masque est appliqué pour ne sélectionner que l'information contenue dans les principales taches de réflexion. On génère ensuite l'image filtrée en effectuant une transformée de Fourier inverse (IFFT). Ces opérations effectuées sur les clichés selon les axes d'ordre 5 pour les compositions $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ (a) et $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (b) donnent des résultats différents. Pour la première composition, la structure obtenue est presque parfaitement quasipériodique. Pour la seconde, des domaines quasipériodiques côtoient des domaines périodiques. Un maclage multiple déjà apparent sur l'image originale est renforcé, mais chacune des structures maclées n'est pas parfaitement périodique.

5 Discussion

5.1 Elaboration d'alliages massifs de phase icosaédrique de grande qualité structurale

Si pour deux compositions, il a été possible d'élaborer des échantillons massifs monophasés, la microscopie électronique à transmission, qui est la seule technique qui donne directement une information exacte sur la qualité structurale des échantillons, a permis de montrer que la structure de la phase icosaédrique est imparfaite. Cette imperfection est de deux ordres.

Premièrement, la structure varie d'un grain (domaine monocristallin) observé à l'autre. Particulièrement dans le cas de l'alliage $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ un grain peut être d'une grande qualité structurale et un autre composé d'une structure approximante.

Deuxièmement, elle varie selon les aires d'un même grain et présente des domaines différents, cristallins, modulés ou parfaitement icosaédriques, dont les limites ne peuvent pas être définies précisément à cause de la présence de transitions graduelles. Cette imprécision est accentuée par le fait que les images en haute résolution sont des projections en deux dimensions de structures tridimensionnelles susceptibles de varier dans l'épaisseur de la lame mince. Ces faits ont déjà été observés par des équipes de recherche qui étudiaient des échantillons massifs [Giacometti-1999]. Comme la MET n'est pas une technique statistique, il est difficile d'évaluer avec cette seule technique l'état de perfection moyen de la structure de l'échantillon fritté. A l'inverse, comme la taille d'un grain est de l'ordre 2 µm, la DRX sonde un volume de plusieurs mm^2 sur quelques dizaines de micromètres d'épaisseur composé de plusieurs dizaines de milliers de ces grains (ce qui permet d'ailleurs d'observer un diffractogramme identique à celui obtenu par la méthode des poudres). Dans ces conditions, une information est apportée sur la qualité structurale moyenne des grains, qui complète celle, plus précise mais non statistique, fournie par la caractérisation au MET.

Une remarque peut être faite sur les possibilités d'amélioration de la qualité structurale. Le cycle de frittage contient un palier en température qui se prolonge jusqu'à ce que le compactage soit complet, ce qui assure une porosité résiduelle très faible. Typiquement, ce palier dure environ deux heures. Or, l'élimination totale des défauts de phason dans un alliage hypertrempé nécessite, selon Bessière *et al.* un recuit de 2 h à 800°C ou de 6 jours à 700°C [Bessière-1991]. Il pourrait donc être nécessaire de prolonger la durée du palier de frittage afin de vérifier que les défauts qui subsistent sont liés uniquement à la position de l'alliage dans le diagramme de phases.

5.2 Pureté des échantillons obtenus par la méthode d'élaboration

Cette méthode d'élaboration est longue et implique plusieurs étapes au cours desquelles diverses contaminations peuvent entraîner un décalage en composition de l'alliage final.

A la sole froide, on voit nettement une coque d'oxydes (majoritairement de l'alumine Al_2O_3) se former autour de la bulle d'alliage liquide, ce qui signifie que dès cette étape, on introduit de l'oxygène dans le matériau et on perd une partie des espèces métalliques qui assurent la stœchiométrie de l'alliage sous forme d'oxyde (ou par évaporation). Rosas *et al.* ont ainsi montré que l'alliage liquide à 900°C est susceptible de perdre de l'aluminium en s'oxydant pour former de l'alumine α (α-Al_2O_3) [Rosas-2001b].

Lors du broyage, on ne peut pas éviter avec certitude une contamination par le fer des billes et des jarres. Lors du frittage, la contamination par le carbone peut être envisagée (voir les études très récentes de [Song-2001a]), mais c'est encore une fois l'oxydation que l'on redoute le plus.

Cependant, envisager une élaboration sans oxydation est illusoire. En effet, aux températures pratiquées, particulièrement à l'ambiante lors de la préparation des métaux purs et durant le stockage, la pression partielle d'oxygène qu'il faudrait atteindre pour éviter que la réaction $xM + y/2\ O_2 \rightarrow M_xO_y$ soit thermodynamiquement possible est telle (1.10^{-35} mbar à 900°C et 1.10^{-180} mbar à 25°C pour Al) qu'on ne pourra prévenir toute contamination tout au long du processus, même si ponctuellement on peut fixer le potentiel oxygène par effet getter.

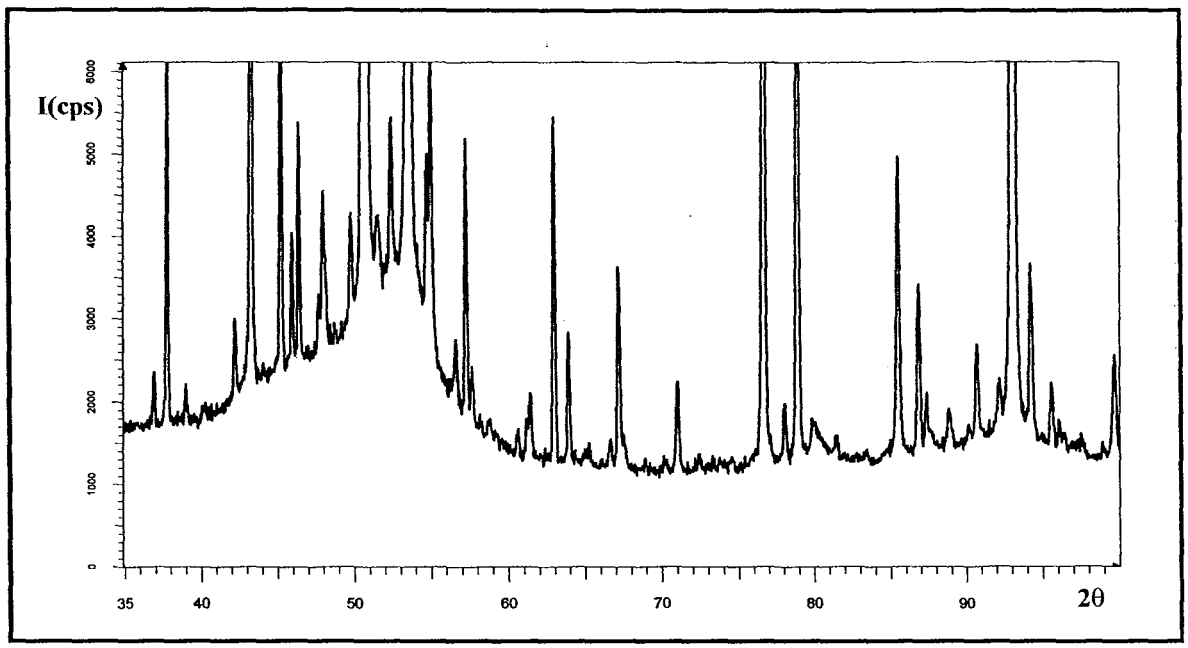


Figure III.14 : Diffractogramme de rayons X sur un échantillon fritté $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$. Une dilatation du fond diffus permet de constater la présence d'une bosse aux angles qui correspondent à la position des pics les plus intenses de la phase icosaédrique.

Ainsi, l'oxydation qui intervient tout au long du cycle ne devra pas être ignorée lors de l'analyse des résultats obtenus quand les alliages seront oxydés ultérieurement. A titre d'exemple, la figure III.14 présente un diffractogramme DRX réalisé sur un pion fritté, où apparaît, grâce à une distorsion d'échelle, une bosse au voisinage de $2\theta = 50°$. Cette bosse traduit un certain état de désordre, qui peut être liée à plusieurs mécanismes dont la présence d'oxydes amorphes, nécessairement présents à la surface de l'échantillon, mais aussi aux joints de grains.

Quelle que soit l'importance de ces pollutions, il est possible, comme cela vient d'être démontré, d'obtenir des échantillons massifs monophasés de phase icosaédrique en ajustant la composition en métaux purs. La DRX a cependant des limites de détection qu'il convient de citer. Ainsi, une phase parasite, présente dans l'échantillon à une teneur inférieure à 1% en masse ne sera pas détectée avec l'appareillage utilisé. Une observation au microscope métallographique puis au MEB des surfaces des pions frittés confirment les résultats obtenus en DRX et indiquent également que la porosité des échantillons est très faible (< 3%).

Conclusion

Des échantillons massifs centimétriques monophasés de phase icosaédrique peuvent être élaborés selon une méthode de synthèse précisément définie pour les compositions initiales en métaux purs : $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ % at. et $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ % at.

Dans ce cadre, l'utilisation de la diffraction des rayons X *in situ* se révèle particulièrement utile pour comprendre les transformations de phases et ajuster la composition afin d'obtenir des échantillons monophasés. La qualité structurale de ces échantillons doit être caractérisée à la fois en microscopie électronique en transmission et en diffraction des rayons X, car ces techniques sont très complémentaires. Les échantillons de composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ % at. sont d'une meilleure qualité structurale que ceux élaborés avec l'autre composition. Il est important de considérer que les échantillons ainsi obtenus, même s'ils sont monophasés et de qualité structurale satisfaisante, ne sont pas exempts de contamination et sont nécessairement oxydés. Cette considération ne sera pas rappelée au long de ce travail de thèse mais, lors de l'utilisation de méthodes de dosage de l'oxygène ou d'étude des oxydes, les incertitudes ou limites de précision dans les résultats pourront provenir de cet état initial imparfait.

Remerciements

Marie-Cécile de Weerd, arrivée peu avant moi au laboratoire et responsable de l'élaboration des phases quasicristallines, a suscité constamment un questionnement sur chacune des étapes du cycle de synthèse. Elle a permis en grande partie la définition d'un protocole précis, ce qui était crucial pour l'obtention d'échantillons monophasés, point de départ de cette thèse. Je lui en suis tout particulièrement reconnaissant.

Patrick Weisbecker a réalisé la caractérisation *in situ* des échantillons par DRX. Il est aussi mon formateur à cette technique indispensable au bon déroulement de cette thèse. Il s'est par ailleurs impliqué personnellement dans cette étude. J'espère que la joie de comprendre un peu mieux ces étranges matériaux et le plaisir de notre collaboration amicale seront la juste récompense de ses efforts.

Francis Machizaud m'a toujours offert son aide et ses précieuses connaissances pour interpréter les résultats, et c'est à lui que l'on doit la constatation qu'une bosse de type amorphe apparaît systématiquement dans le fond continu sur les diffractogrammes de pions frittés. Je le remercie chaleureusement.

Références bibliographiques

groupe 1) Etudes du diagramme AlCuFe
[Bradley-1939a] A.J. Bradley et H.J. Goldschmidt, *J. Inst. Metals*, **65**, 389-401, (1939).
[Bradley-1939b] A.J. Bradley et H.J. Goldschmidt, *J. Inst. Metals*, **65**, 403-418, (1939).

[Faudot-1991] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias et M. Harmelin, *Mater. Sci. Eng. A*, **133**, 383-387, (1991).
[Faudot-1992] F. Faudot et M. Harmelin, *Formation de la phase icosaédrique Al-Cu-Fe : la section verticale à 12% at. Fe.*, JEEP92, (1992).
[Faudot-1993] F. Faudot, *Ann. Chim. Fr.*, **18**, 445-456, (1993).
[Gayle-1992a] F.W. Gayle, A.J. Saphiro, F.S. Biancaniello et W.J. Boettinger, *Met. Trans. A*, **23**, 2409-2417, (1992).
[Gayle-1992b] F.W. Gayle, *J. Phase. Eq.*, **13**, 6, 619-622, (1992).
[Gratias-1993] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Hermelin, A. Quivy et P.A. Bancel, *J. Non-Cryst. Solids*, **153-154**, 482-488, (1993).
[Gui-2001] J. Gui, J.Wang, R. Wang, D. Wang, J. Liu et F. Chen, *J. Mater. Res.*, **16**, 4, 1037-1046, (2001).
[Gwyer-1928] A.G.C. Gwyer, H.W.L. Phillips et L. Mann, *J. Inst. Metals*, **40**, 297-358, (1928).
[Legendre-1991] B. Legendre et M. Harmelin, *Ternary alloys*, 4, Ed. par G. Petzow et G. Effenberg, VCH, Weinheim, 475-489, (1991).
[Phillips-1953] H.W.L. Phillips, *J. Inst. Met.*, **82**, 197-212, (1953).
[Prevarsky-1971] A.P. Prevarsky, *Russ. Metall.*, **4**, 154-156, (1971).
[Quiquandon-1996] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, D. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière et Y. Calvayrac, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **8**, 24887-25012, (1996).
[Quiquandon-1999] M. Quiquandon, Y. Calvayrac, A. Quivy, F. Faudot et D. Gratias, *Symp. Mater. Res. Soc.*, Warrendale, PA, USA, 95-106, (1999).
[Rosas-2001a] G. Rosas et R. Perez, *Mater. Sci. Eng. A*, **298**, 79-83, (2001).
[Rosas-2001b] G. Rosas et R. Perez, *Mater. Lett. A*, **47**, 225-230, (2001).
[Yamaguchi-1932] K. Yamaguchi et I. Nakamura, *Bull. Inst. Phys. Chem. Tokyo*, **11**, 815, (1932).
[Zhang-2002] L. Zhang et R. Lück, *J. All. Comp.*, **342**, 1-2, 53-56, (2002).

Groupe 2) Etudes de solidification ou décomposition
[Dong-1989] C. Dong, M. de Boissieu, J.M. Dubois, J.M. Pannetier et C. Janot, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 827-830, (1989).
[Dong-1990] C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boissieu et C. Janot, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2**, 6339-6360, (1990).
[Ebalard-1990] S. Ebalard et F. Spaepen, *J. Mater. Res.*, **5**, 1, 62-73, (1990).
[Ebalard-1991] S. Ebalard, F. Spaepen, R.R. Cochrane et A.L. Greer, *Mater. Sci. Eng. A*, **133**, 569-573, (1991).
[Grushko-1996] B. Grushko, R. Wittenberg et D. Holland-Moritz, *J. Mater. Res.*, **11**, 9, 2177-2185, (1996).
[Holland-Moritz-1997] D. Holland-Moritz, J. Schroers, B. Grushko, D.M. Herlach et K. Urban, *Mater. Sci. Eng. A*, **226-228**, 976-980, (1997).
[Holland-Moritz-1998] D. Holland-Moritz, J. Schroers, B. Grushko, D.M. Herlach et K. Urban, *Acta Mater.*, **46**, 5, 1601-1615, (1998).
[Lee-2001] S.M. Lee, H.J. Jeon, B.H. Kim, W.T. Kim et D.H. Kim, *Mater. Sci. Eng. A*, **304-306**, 871-878, (2001).
[Liu-1991a] W. Liu et U. Köster, *Mater. Sci. Eng. A*, **133**, 388-392, (1991).
[Liu-1991b] P. Liu, A.P. Tsai, A. Inoue et L. Arnberg, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4, 963-969, (1991).
[Rosas-1998] G. Rosas et R. Perez, *Mater. Lett.*, **36**, 229-234, (1998).
[VanBuuren-1991] R. van Buuren, J. Sietsma et A. van den Beukel, *Mater. Sci. Eng. A*, **134**, 951-954, (1991).
[Voltz-1998] C. Voltz, J. Blétry et M. Audier, *Phil. Mag. A*, **77**, 6, 1351-1366, (1998).
[Zhang-1996] F.X. Zhang et W.K. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, **205**, 214-220, (1996).

Groupe 3) Etudes structurales
[Audier-1990] M. Audier, P. Guyot et Y. Brechet, *Phil. Mag. Lett.*, **61**, 2, 55-62, (1990).
[Audier-1991] M. Audier, Y. Bréchet, M. de Boissieu, P. Guyot, C. Janot et J.M. Dubois, *Phil. Mag. B*, **63**, 6, 1375-1393, (1991).
[Audier-1993] M. Audier, P. Guyot, M. de Boissieu et N. Menguy, *J. Non-Cryst. Solids*, **153-154**, 591-594, (1993).
[Bancel-1993] P.A. Bancel, *Phil. Mag. Lett.*, **67**, 43-49, (1993).
[Bessière-1991] M. Bessière, A. Quivy, S. Lefebvre, J. Devaud-Rzepsky et Y. Calvayrac, *J. Phys. Fr*, **1**, 1823-1836, (1991).
[Calvayrac-1990] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessière, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon et D. Gratias, *J. Phys. Fr.*, **51**, 417-431, (1990).
[Cheng-1991] Y.F. Cheng, M.J. Hui et F.H. Li, *Phil. Mag. Lett.*, **63**, 1, 49-55, (1991).
[Denoyer-1990] F. Denoyer, G. Heger, M. Lambert, M. Audier et P. Guyot, *J. Phys. Fr.*, **51**, 7, 651-660, (1990).
[Dubois-1991] J.M. Dubois, C. Dong, C. Janot, M. de Boissieu et M. Audier, *Phase Trans.*, **32**, 3-28, (1991).

[Hiraga-1988] K. Hiraga, B.P. Zhang, M. Hirabayashi, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 6, L951-L953, (1988).
[Ishimasa-1988] T. Ishimasa, Y. Fukano et M. Tsuchimori, *Phil. Mag. Lett.*, **58**, 3, 157-165, (1988).
[Janot-1991] C. Janot, M. Audier, M. de Boissieu et J.M. Dubois, *Europhys. Lett.*, 14, 4, 355-360, (1991).
[Menguy-1992] N. Menguy, M. Audier et P. Guyot, *Phil. Mag. Lett.*, **65**, 7-14, (1992).
[Menguy-1993] N. Menguy, M. Audier, P. Guyot et M. Vacher, *Phil. Mag. B*, **68**, 5, 595-606, (1993).

Autres références citées.
[Black-1955] J.P. Black, *Acta Cryst.*, **8**, 43, (1955).
[Bown-1956] M.G. Bown et P.J. Brown, *Acta. Cryst.*, **9**, 911-914, (1956).
[Cahn-1986] J.W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, *J. Mater. Res.*, **1**, 13-26, (1986).
[Chattopadhyay-1987] K. Chattopadhyay, S. Lele, N. Thangaraj et S. Ranganathan, *Acta Metall.*, **35**, 3, 727-733, (1987).
[Dong-1995] C. Dong, *J. Phys. Fr.*, **5**, 1625-1634, (1995).
[Dubois-1998] J.M. Dubois et C. Janot, *Les quasicristaux, matière à paradoxes*, EDP Sciences, Les Ulis, France, 367 p., (1998).
[Ebalard-1989] S. Ebalard et F. Spaepen, *J. Mater. Res.*, **4**, 1, 39-43, (1989).
[Gagnoud-1988] A. Gagnoud et O. Sero Guillaume, EDF bulletin de la direction des études et recherches, série B, réseaux électriques matériels électriques, n°1, 41-51, (1988).
[Giacometti-1999] E. Giacometti, *Thèse : "Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage quasicristallin icosaédrique AlCuFe"*, thèse n°. 2088, EPFL, Lausanne, (1999).
[He-1988a] L.X. He, X.Z. Li, Z. Zhang et K.H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1116-1118, (1988).
[He-1988b] L.X. He, Y.K. Wu et K.H. Kuo, *J. Mat. Sci. Lett.*, **7**, 1284-1286, (1988).
[Hiraga-1989] K. Hiraga et D. Shindo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 12, 2556-2560, (1989).
[Holland-Moritz-1995] D. Holland-Moritz, thèse *"Untersuchungen zur Unterkühlbarkeit und zum Erstarrungsverhalten von Schmelzen der quasikristallbildenden Legierungssysteme Al-Cu-Fe und Al-Cu-Co"*, Institut für Festkörperforschung, Jülich, Allemagne, 177 p., (1995).
[Holland-Moritz-1999] D. Holland-Moritz, I.R. Lu, G. Wilde, J. Schroers et B. Grushko, *J. Non-Cryst Solids*, **250-252**, 829-832, (1999).
[Lele-1992] S. Lele et R.K. Mandal, *Phil. Mag. B*, **66**, 6, 819-941, (1992).
[Liu-1991b] W. Liu, M. Scmücker et U. Köster, *Phys. Stat. Sol. A*, **124**, 1, 75-80, (1991).
[Liu-1992] W. Liu, U. Köster, F. Müller et M. Rosenberg, *Phys. Stat. Sol. A*, **132**, 17-34, (1992).
[Lu-1957] S.S. Lu et T. Chang, *Acta Phys. Sinica*, **13**, 150, (1957).
[Lubensky-1986] T.C. Lubensky, J.E.C. Socoloar, P. Steinhardt, P.A. Bancel et P.A. Henley, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 12, 1440-1443, (1986).
[Lück-1999] R. Lück, M. Scheffer, T. Gödecke, S. Ritsch et C. Beeli, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **553**, 25-36, (1999).
[Ma-1995] X.L. Ma, X.Z. Li et K.H. Kuo, *Acta. Cryst. B*, **51**, 36-43, (1995).
[Massalski-1992] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Ohio, 2nd ed., (1992).
[Ochin-1997] P. Ochin, dans *New Horizons in Quasicrystals : research and applications*, ed. par A.I. Goldmann, D.J. Sordelet, P.A. Thiel et J.M. Dubois, World Scientific, Singapour, 53-61, (1997).
[Oswald-1962] M. Oswald, Nouveau traité de chimie minérale, Tome XX, 1er fascicule, Ed. Masson et Cie, Paris, 5-78, (1962).
[Phragmen-1950] G. Phragmen, *J. Inst. Met.*, **77**, 489, (1950).
[Qi-1999] Y.H. Qi, Z.P. Zhang, Z.K. Hei et C. Dong, *J. All. Comp.*, **285**, 221-228, (1999).
[Saâdi-1993] N. Saâdi, M. Harmelin, F. Faudot et B. Legendre, *J. Non-Cryst. Solids*, **153-154**, 500-503, (1993).
[Saâdi-1995] N. Saâdi, F. Faudot, D. Gratias et B. Legendre, Proceedings 5th International Conference on Quasicrystals, World Scientific, Singapour, 656-659, (1995).
[Sainfort-1985] P. Sainfort, B. Dubost et A. Dubus, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **301**, 10, 689-692, (1985).
[Socolar-1986] J.E.S. Socolar, T.C. Lubensky et P.J. Steinhardt, *Phys. Rev. B*, **34**, 5, 3345-3360, (1986).
[Socolar-1987] J.E.S Socolar et D. Wright, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2, 221-224, (1987).
[Song-2001a] G.S. Song, K.B. Kim, E. Fleury, W.T. Kim et D.H. Kim, *J. Mater. Sc. Lett.*, **20**, 4, 1293-1296, (2001).
[Tsai-1987a] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 9, L1505-L1507, (1987).
[Tsai-1987b] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1403-1405, (1987).
[Tsai-1988] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 322-326, (1988).
[Tudbury-1960] C.A. Tudbury, Basics of induction heating, vol. 2, J.F. Rider publisher, New York, 133 p., (1960).
[VanSande-1978] M. Van Sande, R. de Ridder, J. van Landuyt et S. Amelinck, *Phys. Stat. Sol. A*, **50**, 587-593, (1978).

[Warburton-Brown-1959] D. Warburton-Brown, trad. J. Blond, Pratique du chauffage par induction, ed. Eyrolles, Paris, 224 p., (1959).
[Zhang-1989] Z. Zhang et K. Urban, *Scripta Metall.*, **23**, 767, (1989).
[Zhang-1990] Z. Zhang et N.C. Li, *Scripta Met. Mater.*, **24**, 1329-1334, (1990).

Chapitre IV
Importance de la préparation des surfaces lors de l'oxydation des surfaces réelles

Introduction

Dans la partie bibliographique consacrée à l'étude des premiers stades de l'oxydation d'alliages quasicristallins (chap. II), les résultats obtenus par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X ont été soulignés. Les échantillons étudiés étaient préparés sous ultra vide par abrasion ionique et recuit. Cette étude a pour objet la caractérisation, par la même technique de surface, des mêmes matériaux (AlCuFe et AlCuFeCr) préparés selon des techniques de polissage métallographiques habituelles, mises en œuvre dans le cas d'applications industrielles. Elle permettra de comparer les états d'oxydation induits par une préparation de surface dans des conditions extrêmement propres à une préparation métallographique standard, plus agressive.

1 Détails expérimentaux

1.1 Elaboration des échantillons

Les échantillons de phase icosaédrique pure AlCuFe ont été élaborés selon la même méthode de synthèse décrite au chapitre III, c'est-à-dire la fusion des éléments purs à la sole froide, le broyage en poudre des lingots, puis le frittage sous pression uniaxiale dans une matrice de diamètre 20 mm. Dans le cas du système AlCuFeCr, les échantillons ont été frittés sous pression uniaxiale à partir de poudre atomisée (chap. V).

Une seule composition pour chacun des systèmes a été sélectionnée. Pour le système AlCuFe, il s'agit de la composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ % at. qui correspond à la phase icosaédrique de plus grande qualité structurale selon l'étude du chapitre III. Pour le système AlCuFeCr, la poudre atomisée initiale avait la composition suivante : $Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$ % at.

La découpe et la préparation des pions frittés pour caractériser les surfaces obtenues est détaillée dans le chapitre V. La diffraction des rayons X (DRX) a permis de vérifier qu'une seule phase est présente dans chacun des échantillons. Pour les échantillons AlCuFe, il s'agit de la phase icosaédrique, et pour les échantillons AlCuFeCr, de la phase orthorhombique O_1. Les observations en microscopie optique, MEB, et MET, confirment ces faits. Elles indiquent une porosité inférieure à 3 % dans les deux cas ainsi qu'une taille de grain comprise entre 1 et 5 µm. L'aire de la surface sondée en Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS) est de l'ordre de 5 mm^2. La surface analysée est donc constituée d'un grand nombre de grains (au moins 10^5) avec une orientation cristallographique aléatoire.

1.2 Préparation des surfaces

La préparation des surfaces réelles peut paraître une étape triviale, puisqu'en métallurgie les techniques de polissage suivent des procédés définis strictement. L'effet du polissage sur la structure, sur l'état de contrainte et sur l'attaque chimique en surface est cependant encore mal connu. Il est difficile de trouver une trace bibliographique de l'influence du polissage initial sur le comportement à l'oxydation d'alliages quasicristallins, et seul un savoir-faire de laboratoire préconise d'éviter le polissage fin à l'aide de suspensions non aqueuses, particulièrement l'OPS (silice colloïdale). Celles-ci attaquent les échantillons, ce qui n'est pas souhaitable dans notre cas. C'est ce que révèle une photographie prise au microscope électronique à balayage, d'une surface de phase icosaédrique pure AlCuFe, polie avec une pâte diamant, où apparaît un contraste dû à cette attaque (fig. IV.1).

Il faut éliminer toute trace de film de solvant et éventuellement des particules abrasives pour étudier, dans de bonnes conditions, les propriétés de ces surfaces. Pour remédier à cette difficulté, un protocole expérimental type a été mis en place au laboratoire. Il permet de garantir l'obtention de résultats comparables, particulièrement lors de la mesure des énergies de surface par la méthode de la goutte posée (chap. VIII).

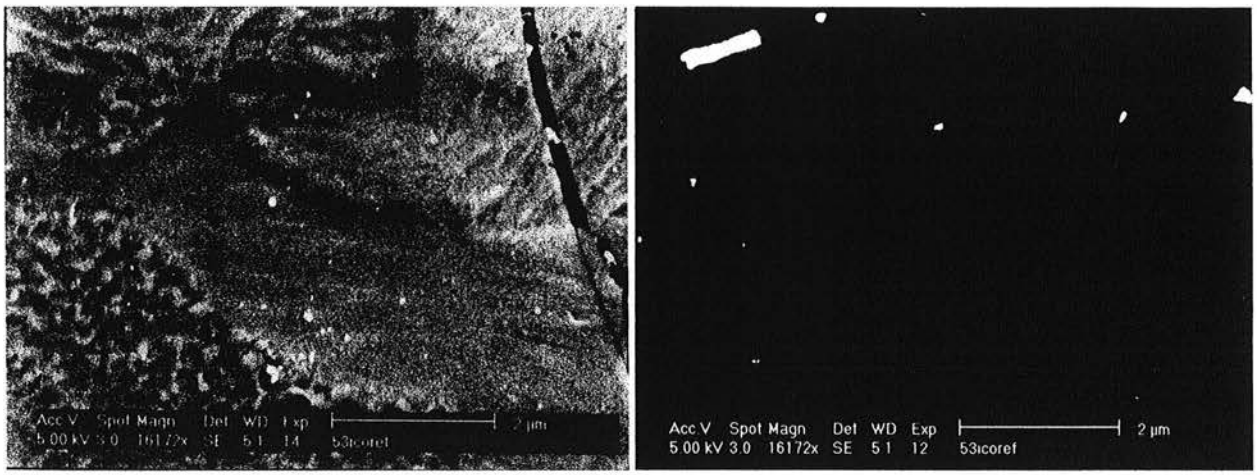


Figure IV.1 : Micrographies MEB de la surface d'un alliage $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ (% at.) poli avec un finissage à l'OPS. Le contraste observé est uniquement due à l'attaque chimique de la suspension.

Plusieurs finitions de polissage ont cependant été effectuées afin d'évaluer l'état d'oxydation des surfaces à l'issue de ces préparations, juste avant leur oxydation, et/ou leur usage éventuel.

Le protocole expérimental type est la première de ces préparations. Il consiste en un polissage, à l'eau exclusivement, au papier abrasif SiC, du grade le plus grossier (180 en unités européennes) par étapes dégressives jusqu'au grade le plus fin (4000, soit une taille des grains abrasifs de l'ordre de 5 µm de diamètre). La surface est ensuite nettoyée en bain à ultrasons, rincée au méthanol, et séchée à l'aide d'un séchoir électrique. Les échantillons polis selon cette méthode sont désignés par leur composition (AlCuFe ou AlCuFeCr) suivie de l'indication "P4000".

La deuxième méthode utilisée est identique à la première, à l'exception de la dernière étape de polissage, au papier SiC de grade 4000, où le méthanol est substitué à l'eau. La surface ainsi préparée n'aura pas eu de contact avec l'eau (sous sa forme liquide). Les échantillons sont appelés "P4000-méthanol".

Pour la dernière méthode, les échantillons sont d'abord polis selon la première méthode, puis avec une suspension aqueuse exclusivement à particules d'alumine de 0,25 µm de diamètre, ensuite nettoyés en bain à ultrasons, rincés au méthanol et enfin séchés au séchoir électrique. Ces échantillons sont appelés "P0,25µm". Le tableau IV.1 résume les méthodes de polissage et les désignations utilisées.

Désignation des échantillons	**Méthode de polissage**
P4000	à l'eau du grade 180 au grade 4000
P4000-méthanol	à l'eau du grade 180 au grade 2000 puis au méthanol
P0,25µm	à l'eau du grade 180 jusqu'à suspension 0,25µm

Tableau IV.1 : Méthodes de polissage utilisées et désignation des échantillons.

Sauf indication contraire, moins de cinq minutes s'écoulent entre le polissage et l'introduction dans l'atmosphère du spectromètre XPS, sous vide secondaire.

1.3 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

1.3.a Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste en l'analyse énergétique d'électrons émis par un matériau lors de l'interaction de celui-ci avec un rayonnement X incident, d'où leur appellation de photoélectrons X. L'énergie des électrons analysés dépend de celle de la source de photons X utilisée, habituellement inférieure à 1500 eV. Dans la majorité des matériaux, la profondeur d'analyse est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il s'agit donc d'une technique de surface, pratiquée sous vide. L'analyse apporte des informations sur la structure électronique des atomes et/ou molécules qui constituent le matériau étudié [Briggs1990] [Moulder-1992] [Surface-2002]. Particulièrement, il est possible d'identifier l'état chimique des espèces, typiquement si elles sont oxydées ou non, et si oui leur état d'oxydation. L'utilisation des rayons X permet d'interagir avec les électrons de cœur du matériau.

Un diagramme énergétique d'une telle interaction qui conduit à l'émission d'un photoélectron de cœur avec une certaine énergie cinétique E_c est présenté par la figure IV.2. La notation classique des orbitales électroniques est utilisée. Elle s'exprime sous la forme $n\ l\ j$, par exemple 1s½. Le nombre quantique principal est n, le moment angulaire est l et le moment angulaire total est j. Les lettres s, p, d etc. se substituent aux nombres 1, 2, 3 pour le moment angulaire l. Le moment angulaire total s'exprime sous la forme $j = l+s$, où $s = \pm 1/2$ est le spin quantique.

L'énergie de liaison E_b d'un électron de cœur dépend de son environnement chimique dans le matériau. Par l'intermédiaire d'un spectromètre de masse placé à un angle de collection θ par rapport à la surface, s'effectue la collecte et le décompte des photoélectrons. Ceux-ci sont filtrés en fonction de leur énergie cinétique, liée à l'énergie de liaison par l'équation suivante :

$$E_b = h\nu - E_c - \phi \qquad (IV.1)$$

hν est l'énergie des photons X incidents
h est la constante de Planck
ν la fréquence du rayonnement
ϕ est appelée fonction de travail.

Normalement, ϕ est la fonction de travail du matériau définie par la différence entre l'énergie au niveau de Fermi dans le matériau E_F et l'énergie au niveau du vide E_v, $\phi = E_v - E_F$. Cependant, comme l'échantillon et le spectromètre sont reliés électriquement, leurs énergies de Fermi respectives sont les mêmes, et la fonction de travail est donc fixée par la fonction de travail du spectromètre. L'ordre de grandeur de ϕ est de 3 eV.

Les spectrogrammes représentent le nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie de liaison, avec à l'origine l'énergie de Fermi. Les pics bien définis correspondent aux électrons émis sans perte énergétique. En effet, l'équation IV.1 correspond à une seule transition électronique. Cependant, dans la pratique, plusieurs transitions se produisent durant la même unité de temps, ce qui conduit à une distribution des états énergétiques, donc à un élargissement du signal mesuré, qui s'écarte de la forme d'un pic de Dirac simple suivant une fonction lorentzienne. Chaque élément chimique possède sa série unique d'énergies de liaison, qui le caractérise et permet donc de l'identifier sur les spectrogrammes. De plus, ces énergies sont légèrement modifiées selon l'environnement atomique local (décalage chimique ou *chemical shift*), ce qui permet d'identifier, en fonction de ce décalage, ce dernier, particulièrement les états d'oxydation.

Des pics Auger et des pics de plasmons, différents des pics de photoémission, sont également détectés. Les pics Auger ne seront pas utilisés dans cette étude, mais ils peuvent fournir des informations complémentaires, par exemple sur certains états d'oxydation. Les pics de plasmons sont liés à l'interaction des photoélectrons avec les oscillations du plasma du gaz d'électrons libres dans la bande de valence du matériau qui donne lieu à des pertes d'énergie discrètes. Ces pics de plasmons peuvent donc être reliés à des espèces chimiques particulières. On distingue les plasmons de surface des plasmons de volume, qui sont à l'origine de décalages différents en énergie. D'autres phénomènes comme l'apparition de pics satellites peuvent se produire. L'explication approfondie de ces phénomènes se trouve dans les références citées en début de paragraphe. Le dépouillement des spectres propres aux matériaux étudiés sera explicité lors de la présentation des résultats expérimentaux.

1.3.b Conditions expérimentales

L'instrument utilisé pour ces recherches est un Perkin Elmer Multitechnique Chamber, Physical Electronics Model 5500, couplé à un système Omni Focus III, et piloté par le logiciel PHI-ACCESS. La source de rayons X est une radiation monochromatique AlK_α, d'énergie $E_{h\nu}$=1486,6 eV. L'échelle des énergies de liaison a été calibrée sur les pics Au 4f7/2 (à 84,0 eV) et Cu 2p3/2 (à 932,6 eV). La largeur à mi-hauteur instrumentale des raies L_{GFWHF} (*Gaussian Full Width at Half Maximum*), qui suit un profil gaussien, et caractérise la résolution, est égale à 0,65 eV à 29,5 eV, mesurée d'après la raie Ag 3d5/2. La taille de sonde couvre une aire d'environ 1x5 mm^2. L'angle de collection θ (*take-off angle*) entre la surface et l'entrée du spectromètre de masse a été choisi entre 20° et 80° pour étudier qualitativement la répartition des espèces chimiques en épaisseur. En effet, plus l'angle de collection est élevé, plus les électrons collectés sont susceptibles de provenir d'une plus grande profondeur D_p, D_p étant proportionnelle à $\lambda_{mfp}.\sin\theta$. λ_{mfp} est le libre parcours moyen inélastique (*Inelastic Mean Free Path*) des photoélectrons dans le matériau, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par l'électron sans que l'énergie de celui-ci ne soit modifiée par un choc inélastique (l'électron contribue alors au bruit de fond). Selon ces paramètres expérimentaux et les espèces atomiques présentes, la profondeur d'analyse D_p est de l'ordre de 50-100 Å [Powell-1994] [Seah-1979]. Le vide dans l'enceinte est de l'ordre de 4.10^{-10} Torr ($5,3.10^{-8}$ Pa ou $5,3.10^{-8}$ mbar).

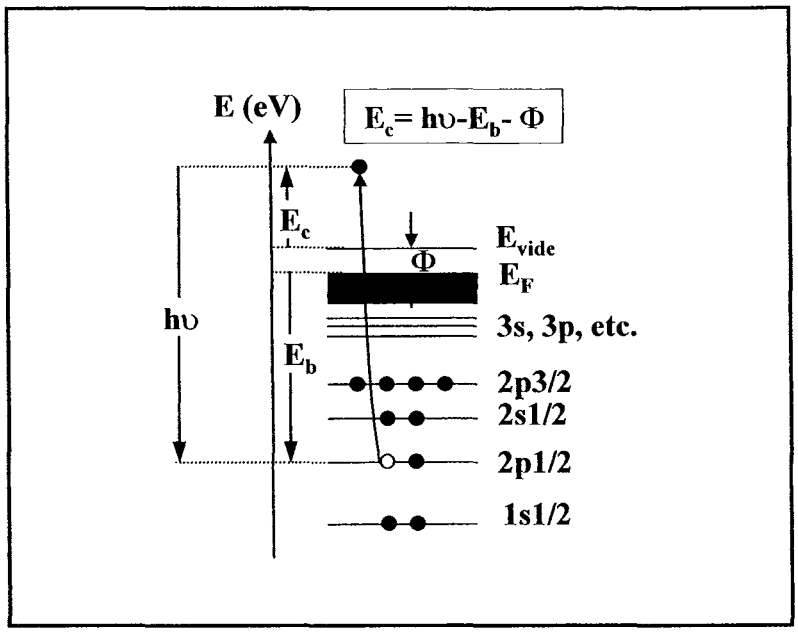


Figure IV.2 : Diagramme énergétique de l'interaction d'un photon X avec les électrons de cœur d'une espèce atomique, qui conduit à l'éjection d'un photoélectron 2p ½ dans cet exemple.

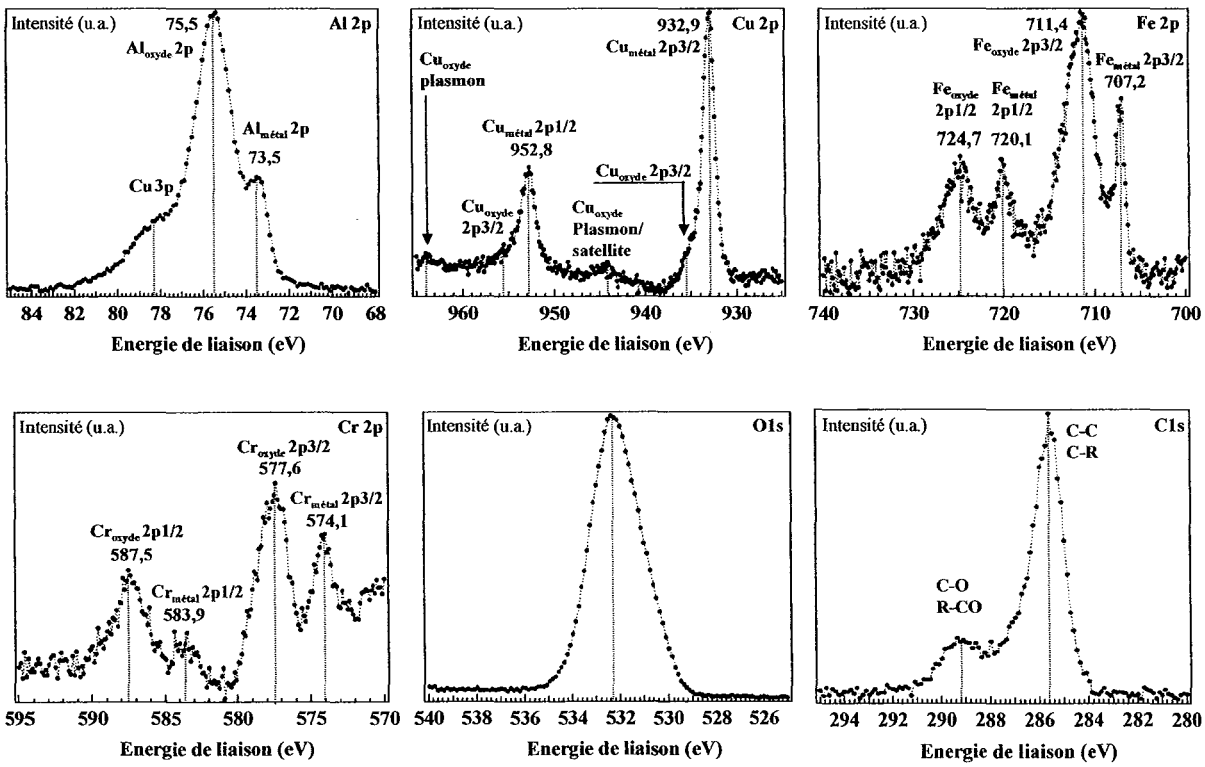


Figure IV.3 : Dépouillement des spectres d'XPS pour l'alliage O_1-AlCuFeCr-P4000, à un angle de collection de 70°. L'intensité portée en ordonnées est en unités arbitraires.

Les effets d'éventuels décalages en énergie, dus majoritairement au bruit de fond, ont été corrigés sur tous les spectrogrammes présentés au moyen d'un programme informatique. La modélisation du bruit de fond est basée sur le formalisme développé par Shirley [Shirley-1972] [Castle-2000].

1.4 Techniques complémentaires

En sus de l'XPS, les échantillons ont été étudiés par diffraction des rayons X sous incidence rasante, microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Un diffractomètre Inel à la longueur d'onde du Cobalt (λ=1,78897 Å) qui fonctionne en mode $\theta/2\theta$ a été utilisé pour la GIXRD. Il est équipé d'un monochromateur plan avant en Germanium, muni de fentes réglées pour fournir une ouverture de faisceau de 5 mm en largeur et 50 µm en hauteur et d'un détecteur courbe CPS 120.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil Philips XL30S-FEG.

2 Résultats

2.1. Dépouillement typique des spectrogrammes

Pour chaque échantillon, une acquisition sur l'ensemble de l'échelle des énergies de liaison (de 0 à 1286 eV) a permis de vérifier que les seules espèces détectées étaient les constituants des alliages, à savoir Al, Cu, Fe pour les échantillons AlCuFe, et Al, Cu, Fe et Cr pour les échantillons AlCuFeCr. Puis, à chaque angle de collection, des acquisitions plus longues ont été réalisées dans des fenêtres en énergie correspondant aux raies les plus utiles pour déterminer l'état des espèces. Ces intervalles correspondent aux raies suivantes : C 1s, O 1s, Al 2p, Al 2s, Cu 2p, Fe 2p et Cr 2p. La figure IV.3 présente, à titre d'exemple, ces fenêtres en énergie pour l'alliage AlCuFeCr-P4000, à un angle de collection de 70°. Pour l'ensemble de ces spectrogrammes, les états correspondant aux raies observées sont reportés sur le graphique. Le tableau IV.2 présente les énergies de liaison qui correspondent aux différents métaux et à leurs oxydes, d'après la base de données du NIST (*National Institute of Standard and Technology*). Ces valeurs recoupent celles données dans les ouvrages généraux qui traitent de l'XPS [Moulder-1992] [Briggs-1990] [Surface-2002]. On notera l'écart, assez important, des énergies de liaison des espèces métalliques lorsque le photoélectron correspondant est émis à partir d'une matrice du métal pur, comme Al ou Fe, ou d'un intermétallique, comme l'alliage $AlFe_3$. Ce décalage en énergie est différent selon la raie considérée. Ainsi, dans le cas de l'alliage AlCuFeCr, la raie la plus décalée est celle de l'aluminium, qui apparaît à 73,5 eV, soit un décalage de 0,8 eV par rapport à l'aluminium pur. Les autres raies sont très peu décalées. Lors de l'interprétation des résultats, chacune des raies présente ses propres particularités, qui seront analysées dans les paragraphes qui suivent.

2.1.a Spectre Al 2p

Dans les alliages qui contiennent du cuivre, il y a présence d'une raie parasite de cet élément dans les fenêtres en énergie de l'aluminium, qu'il s'agisse de la raie Al 2s (raie Cu 3s) ou de la raie Al 2p (raie Cu 3p). Certains auteurs préfèrent observer la raie Al 2s, moins intense que la raie Al 2p, mais sur le spectre de laquelle la séparation en énergie avec la raie Cu 3s est plus importante [Pinhero-1999a] [Pinhero-1999b].

Dans le cas de la raie Al 2p, l'écart en énergie entre les raies Al 2p1/2 et 2p3/2 est si faible qu'elles ne sont pas résolues avec cette configuration de l'appareil (la séparation entre les deux pics est de l'ordre de 0,36 eV [Sherwood-2000] alors que la résolution a été évaluée à 0,65 eV). D'autres auteurs, qui préfèrent une plus grande statistique de comptage, observent la raie Al 2p [Fournée-2000]. Les résultats étant comparés à ceux d'alliages d'aluminium sans cuivre, la raie utilisée ici est celle de Al 2p [Sherwood-2000] [Textor-1983] [Strohmeier-1990] [Ocal-1985]. Des résultats similaires sont observés avec la raie Al 2s.

Le choix s'avèrerait important seulement dans le cadre d'une modélisation précise des spectres. L'observation de la raie 2p permet de déterminer clairement si l'aluminium est oxydé, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic supplémentaire décalé vers les plus hautes énergies de 2 eV environ. La nature

de l'oxyde formé est autrement plus délicate à déterminer. Le tableau IV.3 présente des données propres à l'oxydation de l'aluminium qui complètent celles du tableau IV.2.

En comparant ces valeurs et celles du tableau IV.3, moins précises parce qu'elles ne tiennent pas compte de la forme cristalline exacte de l'oxyde ou de l'hydroxyde, deux constats s'imposent. D'abord, toutes les valeurs, pour une référence donnée, ont des écarts entre elles inférieurs à la résolution instrumentale, et les raies correspondantes seront donc non résolues. Ensuite, même si l'on voulait faire appel à la modélisation des raies pour déconvoluer les pics et en extraire les types d'oxyde et/ou d'hydroxydes formés [McCafferty-1998], les positions relatives de ces pics changent selon les sources. Par exemple, les énergies des raies de la Bayérite et de la Gibbsite se trouvent inversées en position selon que l'on consulte [Thomas-1992] ou [Sherwood-2000]. Pour être sûr du raisonnement, il faudrait être capable de faire croître séparément, sur un substrat donné (AlCuFe et AlCuFeCr), les différents oxydes et hydroxydes, afin de mesurer leurs énergies de liaison, en fonction des paramètres de l'instrument utilisé.

En l'absence de tels résultats, cette étude ne permet pas de déterminer quels oxydes et/ou hydroxydes se forment selon les conditions d'oxydation. Par ailleurs, Sherwood *et al.* confirment dans leurs études que l'utilisation des spectres de cœur ne permet pas de distinguer les différents oxydes et hydroxydes [Thomas-1992].

Matériau	Raie XPS	Nombre de références	Intervalle d'énergie (eV)	Energie moyenne (eV)
Aluminium métal	Al 2p	15	71,8 à 73	72,7
Cuivre métal	Cu 2p3/2	28	932,2 à 933,1	932,7
Fer métal	Fe 2p3/2	26	706,5 à 710,7	707,1
Chrome métal	Cr 2p3/2	15	573,8 à 574,6	574,2
$AlFe_3$	Al 2p	1	-	73,4
$AlFe_3$	Fe 2p3/2	1	-	707,6
Fe/Cu	Fe 2p3/2	5	706,8 à 707	706,9
$Fe_{76}Cr_{24}$	Fe 2p3/2	1	-	707,1
Al_2O_3	Al 2p	38	71,5 à 77,3	74,2
Al_xO oxyde passivant	Al 2p	1	-	75,5
AlO(OH)	Al 2p	4	74,2 à 76,6	75,2
$Al(OH)_3$	Al 2p	5	73,9 à 75,9	74,8
$Al_2O_33H_2O$	Al 2p	2	-	73,9
$CuAl_2O_4$	Cu 2p3/2	2	-	934,9
Cu_2O	Cu 2p3/2	17	932 à 932,8	932,4
CuO	Cu 2p3/2	18	932,7 à 934,1	933,5
$Cu(OH)_2$	Cu 2p3/2	2	-	934,4 et 935,1
$CuCr_2O_4$	Cu 2p3/2	2	-	934,6
$CuFe_2O_4$	Cu 2p3/2	2	-	933,7
$FeAl_2O_4$	Fe 2p3/2	1	-	710
Fe_2O_3	Fe 2p3/2	18	709,9 à 711,6	711,1
Fe_3O_4	Fe 2p3/2	7	708,2 à 710,8	709,5
FeO	Fe 2p3/2	7	709,4 à 710,7	710,1
Fe(OH)O	Fe 2p3/2	4	711 à 711,8	711,4
Fe/Al_2O_3	Fe 2p3/2	2	-	709,9 et 710,8
Cr_2O_3	Cr 2p3/2	21	575,9 à 577,1	576,6
CrO_3	Cr 2p3/2	5	578,3 à 580,1	579
CrO_x	Cr 2p3/2	2	-	576,5
$Cr(OH)_3$	Cr 2p3/2	3	-	577,2
$CrCuO_2$	Cr 2p3/2	1	-	576,4

Tableau IV.2 : Energies de liaison pour les différentes espèces chimiques selon leur état métallique ou oxydé et en fonction du matériau, d'après la base de donnée *NIST Standard Reference Database* [NIST-2002].

Composés	Energie de liaison de la raie Al 2p

	[Briggs-1990]	[Thomas-1992]	[Sherwood-2000]
α-Al_2O_3 Corindon	73,85	73,4	74,14
γ-Al_2O_3	73,72	74,2	74,30
$Al(OH)_3$ Nordstrandite	-	73,9	74,47
α-$Al(OH)_3$ Bayérite	-	73,8	74,31
γ-$Al(OH)_3$ Gibbsite	-	73,5	74,63
α-AlOOH Diaspore	-	-	74,20
γ-AlOOH Boéhmite	74,22	73,6	74,47

Tableau IV.3 : Energies de liaison de la raie Al 2p en fonction du composé dans lequel se trouve l'aluminium et selon différentes sources.

2.1.b Spectres Fe 2p et Cr2p

Pour ces deux métaux, il y a un décalage franc en énergie entre le pic 2p1/2 et le pic 2p3/2, approximativement de 13 eV pour le fer et de 10 eV pour le chrome. De même que pour l'aluminium, les pics significatifs des oxydes se détectent très bien à des énergies supérieures de 4 eV pour le fer et 3,5 eV pour le chrome. Comme aucune donnée sur les caractéristiques propres aux différents oxydes et hydroxydes qui croissent sur ces surfaces n'est disponible, il est impossible de déterminer ceux qui se forment. Un tel travail, qui mériterait d'être entrepris, pourrait s'appuyer sur les travaux de Graat *et al.*, Gui *et al.* pour le fer, et Halada *et al.*, McIntyre *et al.* pour le chrome [Gui-1994] [Halada-1994] [Graat-1998] [McIntyre-1999].

2.1.c Spectres C 1s et O 1s

Lors de l'étude de l'oxydation de métaux purs parmi Al, Cu, Fe et Cr, de nombreux auteurs ont utilisé la raie de l'oxygène 1s pour déterminer quels types d'oxydes/hydroxydes se formaient [McCafferty-1998] [Alexander-2000] [Paparazzo-1987] [Textor-1983]. Ces études ont été cependant effectuées, en général, sur des métaux purs et dans des conditions particulières, pour lesquelles une seule forme d'oxyde ou d'hydroxyde était présente. Tandis que, au cours des expérimentations présentées ici, illustrées par la figure IV.3, plusieurs espèces sont oxydées. S'il est difficile, dans les fenêtres en énergie propres à chacune de ces espèces, de déterminer les états d'oxydation, cela l'est d'autant plus lorsque tous ces états se retrouvent dans le spectre de l'oxygène. Dans ce contexte, cette raie n'apporte pas d'informations supplémentaires.

La raie du carbone indique la présence, à la surface de l'échantillon, de couches de pollution d'au moins deux natures différentes (carbonées et carboxydes). Cette pollution rendrait d'autant plus délicate la modélisation précise des données, si elle devait être envisagée. Comme les spectres de ces deux éléments n'apportent pas de données supplémentaires utiles à cette étude, ils ne seront pas envisagés.

2.1.d Spectre Cu 2p

Comme dans le cas du fer et du chrome, les raies 2p1/2 et 2p3/2 du cuivre sont résolues, et séparées d'environ 20 eV. Selon certains auteurs, pour déterminer la nature de l'oxyde qui se forme, il convient de coupler les techniques de Spectroscopie de Photoélectrons X et d'Electrons Auger (AES) [Pinhero-1999a] [Moulder-1992] [Castle-1994] [Wehner-2000]. Les pics supplémentaires liés à l'oxydation sous forme CuO ou $Cu(OH)_2$ sont décalés vers de plus hautes énergies de 1 à 2 eV. L'oxyde CuO se distingue de l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ parce qu'il provoque l'apparition d'un pic satellite à une énergie de 7 à 10 eV supérieure à celle du pic Cu 2p (1/2 ou 3/2).

L'autre forme d'oxyde qui est susceptible de se former, Cu_2O, n'induit pas de déplacement sensible des raies Cu 2p1/2 et Cu 2p3/2, mais possède une signature distincte si l'on observe la raie Auger Cu $L_{III}M_VM_V$. Dans cette étude, l'instrumentation limitée à la seule l'XPS ne permet pas de constater la formation de Cu_2O. D'autre part, lorsque l'on observe à la fois l'apparition d'un épaulement à la base des pics Cu 2p et un pic de plasmons, comme c'est le cas sur le spectre de la raie Cu 2p (fig. IV.3), il est impossible de dire si l'oxyde CuO se forme seul ou si CuO et $Cu(OH)_2$ coexistent. La présence de l'oxyde CuO est la seule certitude.

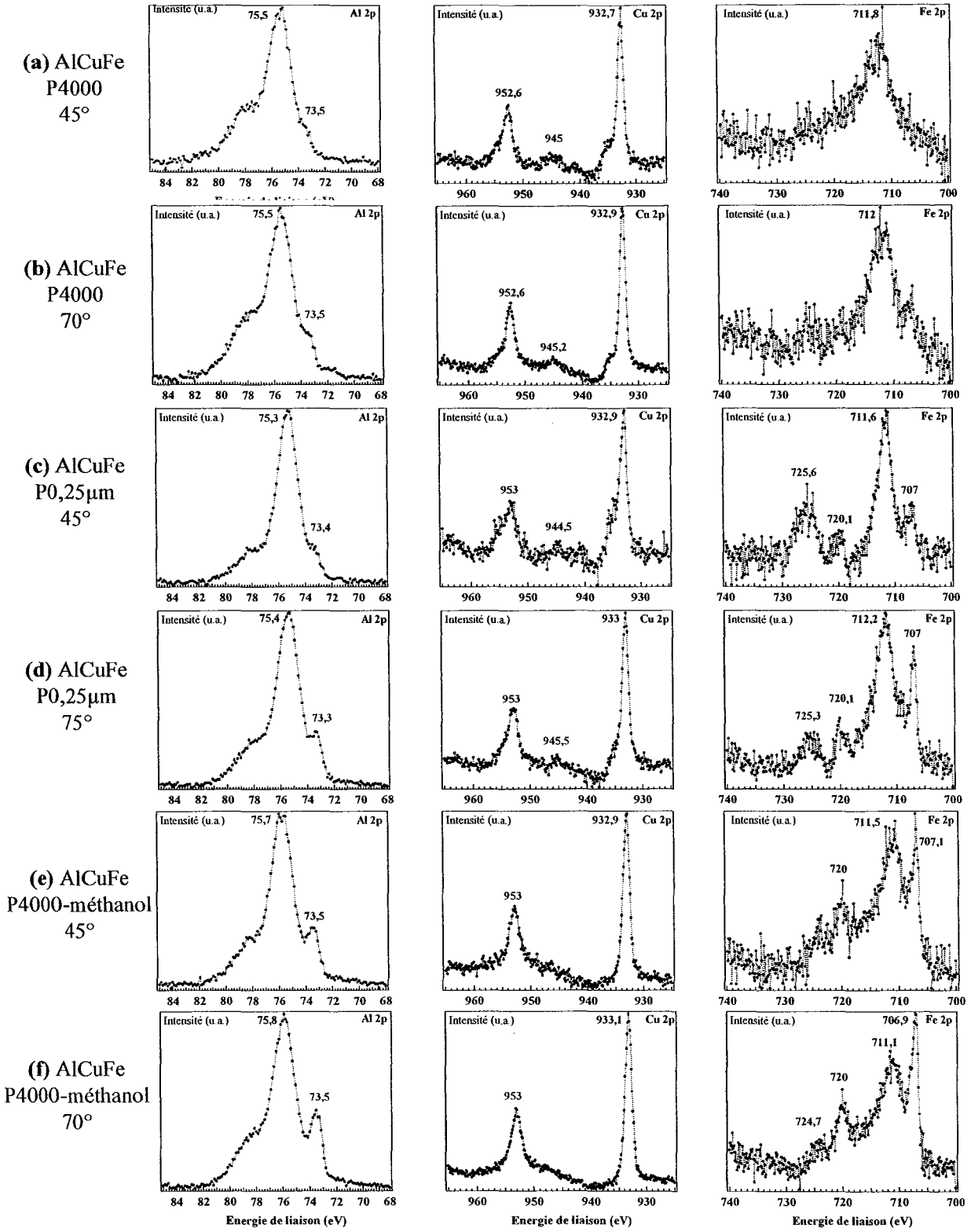


Figure IV.4 : Spectrogrammes XPS de l'alliage $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ en fonction de la méthode de polissage et de l'angle de collection des électrons.

2.2 Résultats pour l'alliage AlCuFe

La figure IV.4 présente les données mesurées sur l'alliage AlCuFe. Des similitudes existent quelle que soit la méthode de polissage employée. Dans tous les cas, l'aluminium et le fer sont oxydés. Les signaux métalliques de l'aluminium et du cuivre persistent, ce qui signifie que la couche d'oxyde a une épaisseur inférieure à une dizaine de nanomètres. Dans tous les cas, l'intensité des raies métalliques lorsqu'elles apparaissent augmente avec l'angle de collection -donc avec la profondeur d'analyse-. Ceci signifie que les espèces métalliques se situent majoritairement sous la couche d'oxyde. Par contre, des différences notables apparaissent selon la méthode de polissage. Ainsi, le signal du fer métallique et les intensités du fer, respectivement métallique et oxydé, varient sensiblement selon la méthode d'oxydation. Seule une des deux raies du fer oxydé, très large et de faible intensité, s'observe pour les échantillons P4000. Si le polissage est effectué au méthanol (P4000-méthanol), les raies du fer métallique sont présentes et plus intenses que les raies du fer oxydé. Pour les échantillons P0,25µm, la situation est intermédiaire : les deux types de raies sont présentes, mais les raies d'oxyde sont plus intenses que les raies métalliques. Dans le cas du cuivre, pour les échantillons P4000 et P0,25µm, on observe un épaulement, à plus haute énergie aux pieds des raies métalliques 2p3/2 et 2p1/2, ainsi qu'un pic de plasmons vers 945 eV, caractéristiques de la présence d'oxyde CuO et/ou d'hydroxyde $Cu(OH)_2$. Ces épaulements et pics de plasmons sont plus intenses pour les échantillons P4000. Les raies du cuivre apparaissent non oxydées dans le cas des échantillons polis au méthanol.

Les compositions de surface fournies par le logiciel PHI ACCESS, indiquent que l'oxyde majoritaire est toujours l'oxyde d'aluminium (plus de 80 % at.), puis celui du fer (de l'ordre de 10 %), et enfin celui du cuivre –quand cet élément est oxydé- (moins de 5 %).

L'agressivité des méthodes de polissage peut donc être évaluée selon deux critères : le nombre des espèces chimiques qui s'oxydent, et les intensités relatives des raies d'oxyde par rapport à leurs voisines métalliques. Selon ces deux critères, il apparaît clairement que la méthode la plus agressive est celle où l'on utilise de l'eau et une finition au papier SiC de grade 4000. Vient ensuite le polissage avec finition à l'eau avec des particules de 0,25 µm. Enfin, la méthode la moins agressive est celle qui utilise le méthanol, solvant pourtant assez aqueux, qui prévient à la fois l'oxydation du cuivre, et limite l'oxydation des autres métaux.

2.3 Résultats pour l'alliage AlCuFeCr

La figure IV.5 présente les résultats obtenus lors de l'étude du substrat AlCuFeCr selon le même principe que celui décrit par la figure IV.4. Là encore, des traits communs à toutes les préparations de la surface se dégagent. L'aluminium et le chrome sont toujours oxydés. On observe toujours, au moins, les raies métalliques de l'aluminium et du cuivre. Les raies des éléments métalliques apparaissent d'autant plus que l'angle de collection est important. L'oxyde le plus représenté dans la couche est à nouveau l'oxyde d'aluminium (plus de 70 %), puis c'est l'oxyde de chrome (environ 15 %) et enfin les oxydes de fer et de cuivre quand ces métaux sont oxydés (environ 15 % et 5 %, respectivement). Des singularités apparaissent en fonction de la méthode de polissage utilisée. Lorsque les échantillons sont polis selon la méthode P4000, le fer est oxydé et le pic du fer métallique est peu intense. Les intensités des raies du fer métallique et du fer oxydé sont inversées pour les échantillons polis selon la méthode P4000-méthanol. Dans le cas des échantillons polis selon la méthode P0,25 µm, le signal du fer est à peine visible, ce qui indique l'absence de fer oxydé et/ou de fer métallique dans l'épaisseur analysée (8 à 10 nm).

Comme dans le cas de l'alliage AlCuFe, la méthode P4000 est la plus agressive, puisque tous les éléments sont oxydés. L'agressivité du polissage P0,25µm est intermédiaire, l'oxydation du fer et du cuivre y sont inexistantes ou très limitées. Mais la présence d'une couche épaisse de 8 nm d'oxydes d'aluminium et de chrome masque le signal du fer. Enfin, la méthode la moins agressive est encore une fois le polissage au méthanol : les raies métalliques sont bien plus intenses que les raies des oxydes, le cuivre n'est pas oxydé et le fer quasiment pas.

Le chrome semble jouer son rôle protecteur contre l'oxydation des autres éléments. Dans les environnements les moins agressifs, il prévient l'oxydation du cuivre et du fer.

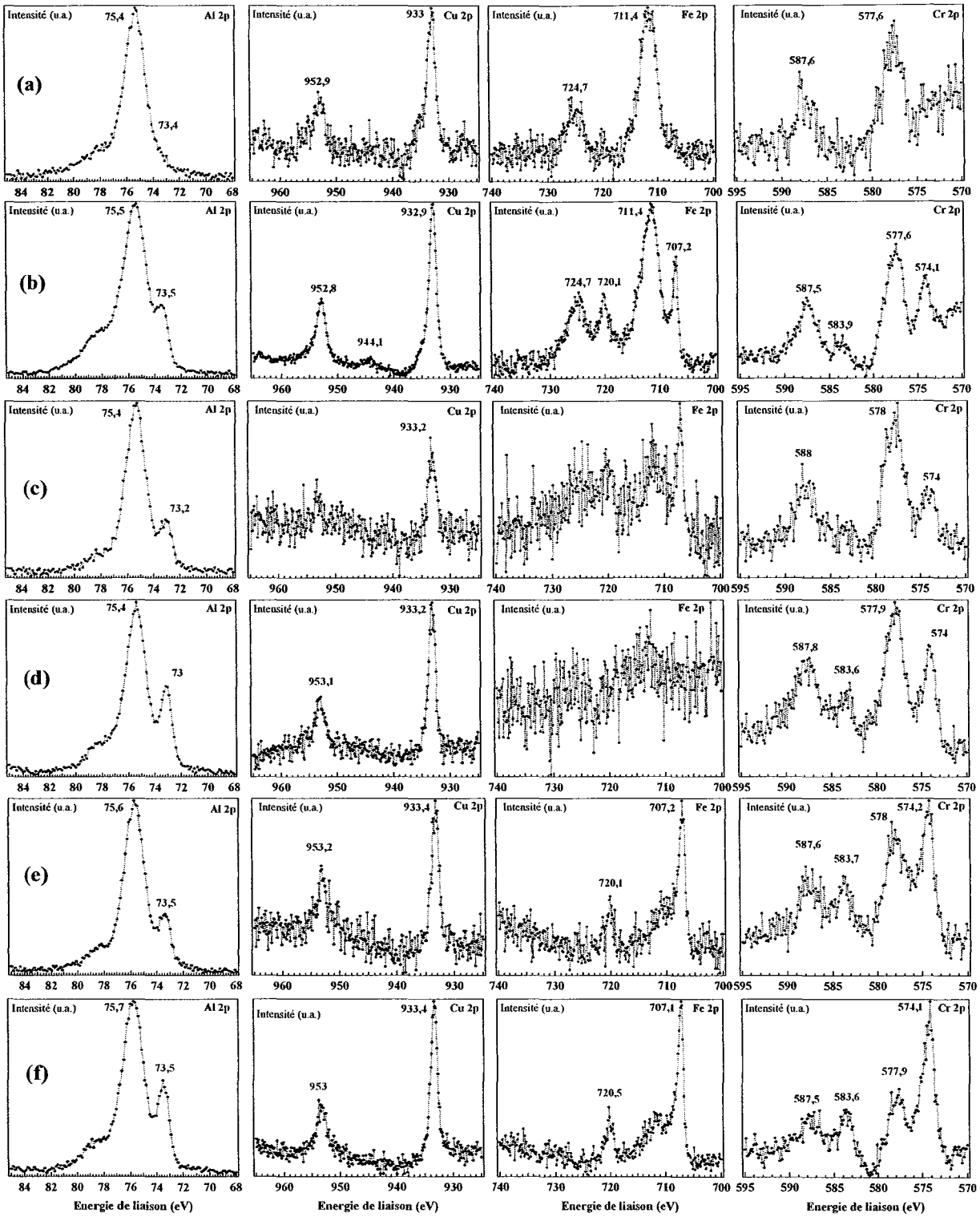


Figure IV.5 : Spectrogrammes XPS de l'alliage $Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$ en fonction de la méthode de polissage et de l'angle de collection : (a) P4000, 20°, (b) P4000, 70°, (c) P0,25µm, 45°, (d) P0,25µm, 70°, (e) P4000-méthanol, 45°, (f) P4000-méthanol, 70°.

3 Discussion

Cette étude a permis d'apporter des éléments nouveaux dans la compréhension de l'oxydation des alliages quasicristallins. En effet, contrairement aux échantillons préparés par abrasion ionique et recuit sous ultra vide, il apparaît ici que dans la plupart des cas toutes les espèces chimiques sont oxydées. Plus particulièrement, et ceci est une nouveauté dans l'étude des premiers stades de l'oxydation des alliages quasicristallins, le cuivre, métal le plus noble de ceux utilisés, s'oxyde dans les environnements les plus agressifs. Le polissage n'est pas une simple mise en contact de la surface du matériau avec un milieu (eau, air, méthanol). Il exerce une action mécanique importante qui modifie l'état de contrainte des grains, et qui provoque inévitablement un échauffement de la surface. Le polissage doit être considéré à la fois comme une agression chimique - oxydation, corrosion -, thermique et mécanique. En conséquence, les états de surface (couche(s) carbonée(s), couche(s) d'oxyde(s) complexe(s), structure de l'alliage sous contrainte) qui résultent du polissage ne sont pas comparables à ceux obtenus lors de la préparation sous vide.

Malgré ces différences, plus la méthode de préparation de surface est agressive, plus l'oxydation qui en résulte est importante : d'une couche d'oxyde très peu épaisse (de l'ordre de 0,5 nm [Demange-2001]), constituée d'une seule espèce chimique oxydée (l'aluminium), lors d'une oxydation sous ultra-vide, on progresse vers une couche d'oxyde bien plus épaisse (supérieure à 7 nm [Demange-2001]), constituée de toutes les espèces oxydées, lors d'un polissage à l'eau au papier SiC de grade 4000. Les conditions mécanico-physico-chimiques les plus oxydantes altèrent l'effet protecteur du chrome pourtant bien connu (usage dans les alliages intermétalliques et les aciers inoxydables). Elles vont jusqu'à provoquer l'oxydation du cuivre, métal le plus noble.

L'XPS a permis de déterminer les espèces chimiques qui s'oxydent mais elle n'apporte pas de réponse quant à la nature cristalline de la couche oxydée.

L'étude en DRX sous incidence rasante a été effectuée sur toutes les surfaces oxydées. Aucun oxyde cristallin n'a été détecté. Comme la couche d'oxyde est trop mince, la bosse caractéristique des structures amorphes, superposée aux raies de la phase icosaédrique AlCuFe ou orthorhombique O_1-AlCuFeCr, n'est pas identifiable sur les diffractogrammes.

Au microscope optique et au MEB, la couche d'oxyde, invisible en coupe transverse, apparaît uniforme en surface, sans qu'il soit possible de distinguer des nodules ou autres formes d'oxydes singulières. La couche semble uniforme en XPS, puisqu'un changement d'angle de collection correspond à une évolution uniforme des intensités respectives des pics des éléments oxydés et métalliques, c'est-à-dire une répartition uniforme des oxydes en profondeur.

Le calcul des compositions de surface par XPS révèle les mêmes tendances quelle que soit la méthode de polissage : enrichissement en aluminium, baisse proportionnelle en fer et en chrome, et baisse plus importante en cuivre. La quantité d'oxyde d'aluminium est toujours la plus grande (comme l'aluminium métal dans l'alliage, du reste), constituant au moins 70 % du volume.

Ces observations conduisent à formuler une hypothèse sur la nature de la couche d'oxyde.

Cette couche serait constituée essentiellement d'alumine amorphe, hydratée en surface [Wefers-1987], avec en insertion des cations des autres espèces oxydées uniformément répartis dans l'épaisseur, à des concentrations plus faibles et suivant cet ordre : chrome, fer et cuivre par ordre de concentrations décroissantes. L'implication d'une espèce de cation dépend de l'agressivité de l'oxydation.

Le dernier point de discussion concerne la modélisation des données pour évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde, ainsi que les états d'oxydation des différentes espèces impliquées. Dans les précédentes études par XPS de l'oxydation des alliages quasicristallins, l'aluminium seul s'oxydant, l'épaisseur de la couche d'oxyde a pu être estimée à partir de méthodes souvent utilisées et basées sur le traitement des intensités relatives des pics d'XPS ([Strohmeier-1990] [Cumpson-2000]). Dans cette

étude, contrairement aux études précédentes, au moins deux espèces sont toujours oxydées. D'autre part, pour tous les métaux excepté le cuivre, les largeurs à mi-hauteur des pics d'oxyde sont trop importantes pour qu'un état d'oxydation unique soit réalisé [Castle-2000] [Gui-1994] [McIntyre-1999] [Alexander-2000]. En outre, à chaque état d'oxydation (par exemple Fe^{2+}) correspondent plusieurs formes d'oxydes et/ou d'hydroxydes. Dans ces conditions, les résultats obtenus par modélisation ne permettent pas d'avoir accès à des informations suffisamment précises pour être par exemple comparées aux valeurs qui figurent dans les publications consultées.

En conséquence les informations les plus pertinentes proviennent des interprétations qualitatives liées à l'existence ou non des pics d'une espèce chimique, sous sa forme métallique ou oxydée, à la largeur de ces pics et à leurs intensités relatives.

Conclusion

Cette étude a permis de caractériser l'état d'oxydation initial des alliages, avant tout traitement d'oxydation, en fonction de la méthode de préparation de surface. Il apparaît que l'usage de l'eau lors du polissage est le paramètre le plus critique pour évaluer l'agressivité de la méthode de polissage. Un polissage plus fin permet de limiter l'oxydation. La simple utilisation de méthanol permet de réduire sensiblement le nombre des espèces oxydées et l'amplitude de l'oxydation. La méthode type apparaît donc comme étant la méthode la plus agressive en regard de l'oxydation.

Ces résultats complètent ceux obtenus dans les précédentes études de l'oxydation de ces alliages. Ils confirment que plus l'atmosphère d'oxydation est agressive, plus le nombre des espèces oxydées est important. Les espèces oxydées sont réparties uniformément en profondeur dans la couche d'oxyde. Si une espèce est oxydée, c'est très probablement sous tous ses états d'oxydation. Pour les milieux les plus agressifs, le cuivre est oxydé et l'effet protecteur du chrome disparaît. Aucune forme cristallisée d'oxyde n'a été détectée.

La couche d'oxyde qui se forme serait très vraisemblablement un film uniforme d'alumine amorphe avec des cations des autres espèces en insertion dans le réseau, sans gradient de concentration sensible entre la surface et l'interface oxyde/alliage.

La caractérisation de ces états d'oxydation est importante : de nombreuses propriétés de surface des quasicristaux sont mesurées après une préparation de surface selon une des méthodes testées. Un écart supposé minime lors de l'étape de polissage finale peut conduire à des états d'oxydation très distincts, donc à des propriétés de surface différentes. Enfin, selon l'état initial, le comportement face à une future oxydation est susceptible de changer, particulièrement si le rôle du chrome a été inhibé.

Remerciements

Cette étude a bénéficié du support financier du CNRS (PICS n°. 545). Elle a été menée intégralement au Ames Laboratory, Iowa State University, USA.

Je tiens à remercier Patricia Thiel pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire lors de cette étude. Ses compétences en génie des surfaces, reconnues internationalement, m'ont été très précieuses. C'est à Jim Anderegg que je dois l'idée d'utiliser un autre solvant que l'eau pour identifier les effets de ce milieu sur l'oxydation initiale des alliages. Je le remercie également pour sa disponibilité lors des mesures d'XPS.

Références bibliographiques

[Alexander-2000] M.R. Alexander, G.E. Thompson et G. Beamson, *Surf. Interface. Anal.*, **29**, 468-477, (2000).
[Briggs-1990] D. Briggs et M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, vol. 1 : Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nde edition, John Wiley and Sons ltd, (1990).
[Castle-1994] J.E. Castle, *Electrochem. Soc. Symp. Proc.*, **91**, 7, 1-21, (1994).
[Castle-2000] J.E. Castle, H. Chapman-Kpodo, A. Proctor et A.M. Salvi, *J. Elec. Spec. and Related Phenomena*, **106**, 65-80, (2000).
[Cumpson-2000] P.J. Cumpson, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 403-406, (2000).

[Demange-2001] V. Demange, J.W. Anderegg, J. Ghanbaja, F. Machizaud, D.J. Sordelet, M. Besser, P.A. Thiel et J.M. Dubois, *Appl. Surf. Sci.*, **173**, 327-338, (2001).
[Fournée-2000] V. Fournée, P.J. Pinhero, J.W. Anderegg, T.A. Lograsso, A.R. Ross, P.C. Canfield, I.R. Fisher et P.A. Thiel, *Phys. Rev. B*, **62**, 21, 14049-14060, (2000).
[Graat-1998] P. Graat et A.J. Somers, *Surf. Interface Anal.*, **26**, 773-782, (1998).
[Gui-1994] J. Gui, T.M. Devine, D.R. Bear et C.F. Windisch Jr., *Electrochem. Soc. Symp. Proc.*, **91**, 7, 182-199, (1994).
[Halada-1994] G.P. Halada et C.R. Clayton, *Electrochem. Soc. Symp. Proc.*, **91**, 7, 99-113, (1994).
[McCafferty-1998] E. McCafferty et J.P. Wightman, *Surf. Interface Anal.*, **26**, 549-564, (1998).
[McIntyre-1999] N.S. McIntyre, A.R. Pratt, H. Piao, D. Maybury et S.J. Splinter, *Appl. Surf. Sci.*, **144-145**, 156-160, (1999).
[Moulder-1992] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol et K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, (1992).
[NIST-2002] Données compilées et évaluées par C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Krau-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell et J.R. Rumble Jr., NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, version 3.2, http://srdata.nist.gov/xpc/, 2002.
[Ocal-1985] C. Ocal, B. Basurco, S. Ferrer, *Surf. Sci.*, **157**, 233-243, (1985).
[Paparazzo-1987] E. Paparazzo, *J. Elec. Spec. and Related Phenomena*, **43**, 97-112, (1987).
[Pinhero-1999a] P.J. Pinhero, J.W. Anderegg, D.J. Sordelet, M.F. Besser et P.A. Thiel, *Phil. Mag. B*, **79**, 1, 91-110, (1999).
[Pinhero-1999b] P.J. Pinhero, D.J. Sordelet, J.W. Anderegg, P. Brunet, J.M. Dubois et P.A. Thiel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **553**, 263-268, (1999).
[Powell-1994] C.J. Powell, *Surf. Sci.*, **299-300**, 34-38, (1994).
[Seah-1979] M.P. Seah et W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1**, 1, 2-11, (1979).
[Sherwood-2000] P.M.A. Sherwood, *Surf. Sci. Spectra*, **5**, 1, 1-3, (2000).
[Shirley-1972] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709-4719, (1972).
[Strohmeier-1990] B.R. Strohmeier, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 51-56, (1990).
[Surface-2002] site internet : www.lasurface.com
[Textor-1983] M. Textor et R. Grauer, *Corr. Sci.*, **23**, 1, 41-53, (1983).
[Thomas-1992] S. Thomas et P.M.A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **64**, 2488-2495, (1992).
[Wefers-1987] K. Wefers et C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminium, Alcoa Technical Paper n°19, Alcoa Laboratories, (1987).
[Wehner-2000] B.I. Wehner et U. Köster, *Oxidation of Metals*, **54**, 5-6, 445-456 (2000).

Chapitre V
Cinétiques d'oxydation de l'approximant orthorhombique O_1-AlCuFeCr

Introduction

L'un des seuls composés quasicristallins (quasicristaux et approximants) utilisé dans une application industrielle, en tant que revêtement comme surface de cuisson, est issu du système AlCuFeCr. Le revêtement est réalisé par projection plasma sous air de poudre atomisée. Les caractéristiques du revêtement sont complexes et dépendent des conditions de projection. Lors de l'usage, ce revêtement est soumis à des atmosphères oxydantes de différentes natures. L'oxydation d'un revêtement implique quantité de phénomènes qui sont d'une part liés à la structure du dépôt et d'autre part aux propriétés intrinsèques du matériau qui le constitue. Or le comportement à l'oxydation intrinsèque des phases du système AlCuFeCr a été très peu étudié. Ce travail de recherche a pour objet le comportement à l'oxydation du matériau lui-même, élaboré sous la forme d'échantillons massifs, dans des conditions proches de l'usage.

La première partie présente le système AlCuFeCr, marginal. La seconde partie du chapitre contient la description des méthodes d'oxydation et des techniques de caractérisation utilisées, suivie du compte-rendu des résultats obtenus. Dans la dernière partie, ces résultats sont analysés afin de proposer des mécanismes de l'oxydation des alliages massifs.

1 Le système AlCuFeCr

Dans un premier temps, les connaissances acquises sur le diagramme de phase quaternaire AlCuFeCr dans la partie riche en aluminium (> 55% at.) seront rappelées, avant de décrire plus en détail la cristallographie de la phase approximante orthorhombique O_1, seule phase présente dans les échantillons examinés.

1.1 Diagramme de phases

Peu de systèmes intermétalliques ont été étudiés complètement parce que l'investigation des diagrammes des phases quaternaires est longue et complexe. Aucune étude sur le système AlCuFeCr n'avait été publiée avant que Dubois *et al.* ne s'y intéressent dans le cadre de la recherche de nouveaux alliages quasicristallins et de leurs applications potentielles. Les premières publications sur ce système datent donc de 1991 [Dong-1991a] [Dong-1991b] [Dubois-1991]. C'est à partir de la découverte des quasicristaux stables dans les systèmes AlCuM (M = Cr, Fe, Mn) [Tsai-1987a] [Tsai-1987b] [Tsai-1988] que furent entreprises des études systématiques d'autres systèmes AlCu-TM (TM est alors un métal de transition, de configuration électronique externe 3d), qui conduisirent à considérer les systèmes quaternaires, dont le système AlCuFeCr. En outre, l'existence de quasicristaux stables, mais de structures différentes a été observée dans les deux systèmes AlCuFe et AlCuCr, le premier étant 6D à faces centrées et le deuxième de type 6D primitif. Cette observation conduisit divers auteurs à expérimenter le système quaternaire AlCuFeCr pour comprendre l'origine de la formation de ces deux structures [Liu-1992]. Dans cette logique, d'autres auteurs expérimentèrent ce système en combinant deux ou plusieurs phases quasicristallines (par exemple AlCr et AlCuFe [Zhenzhua-1992a] [Zhenzhua-1992b]). Parallèlement, furent lancés les premiers projets destinés à utiliser les quasicristaux dans des applications industrielles.

Le système AlCuFe avec du chrome en substitution parut attirant pour plusieurs raisons : la phase AlCuFe icosaédrique est stable et bien connue, l'ajout de chrome améliore la résistance à l'oxydation et à la corrosion comme dans les aciers inoxydables, enfin les éléments utilisés permettent d'envisager une mise en œuvre aisée (constituants de faible coût, peu toxiques, peu réactifs) [Kang-1993]. Par la suite, dans le but de renforcer les propriétés mécaniques de l'alliage, ce système quaternaire fut pris pour base de nouvelles additions chimiques (Si, B [Kang-1992b] [Lang-1999] [Lang-2000]).

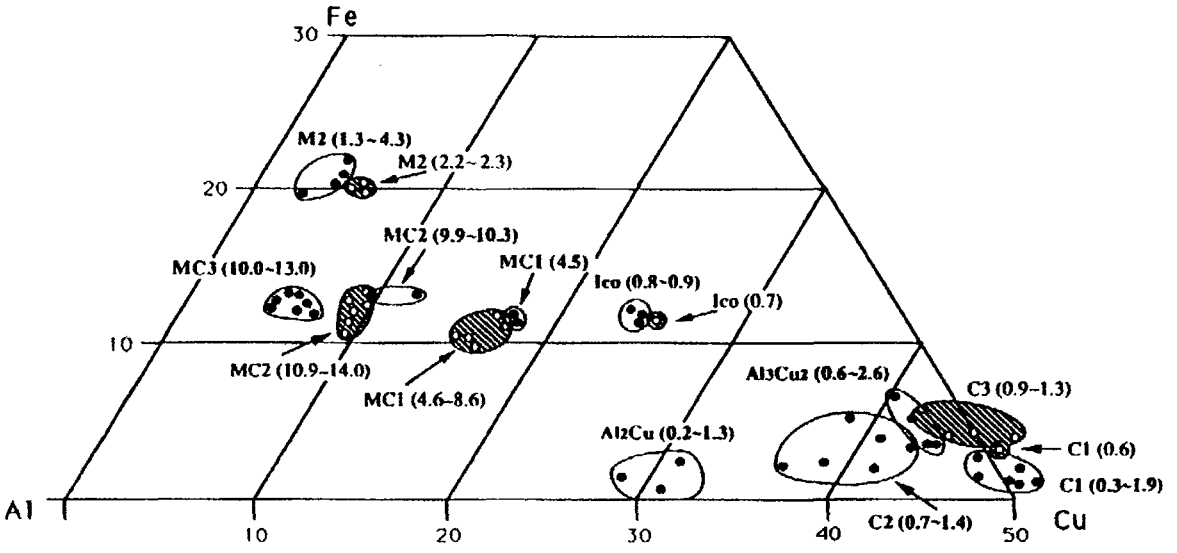


Figure V.1 : Pseudo-diagramme de phase du système AlCuFeCr dans la partie riche en aluminium d'après [Dubois-1994]. Les zones hachurées sont les domaines d'existence des phases "à l'équilibre", tandis que les zones blanches sont les domaines "métastables". Les nombres entre parenthèses indiquent la teneur en chrome du composé selon une notation $Al_{100-x-y}Cu_xFe_yCr_z$.

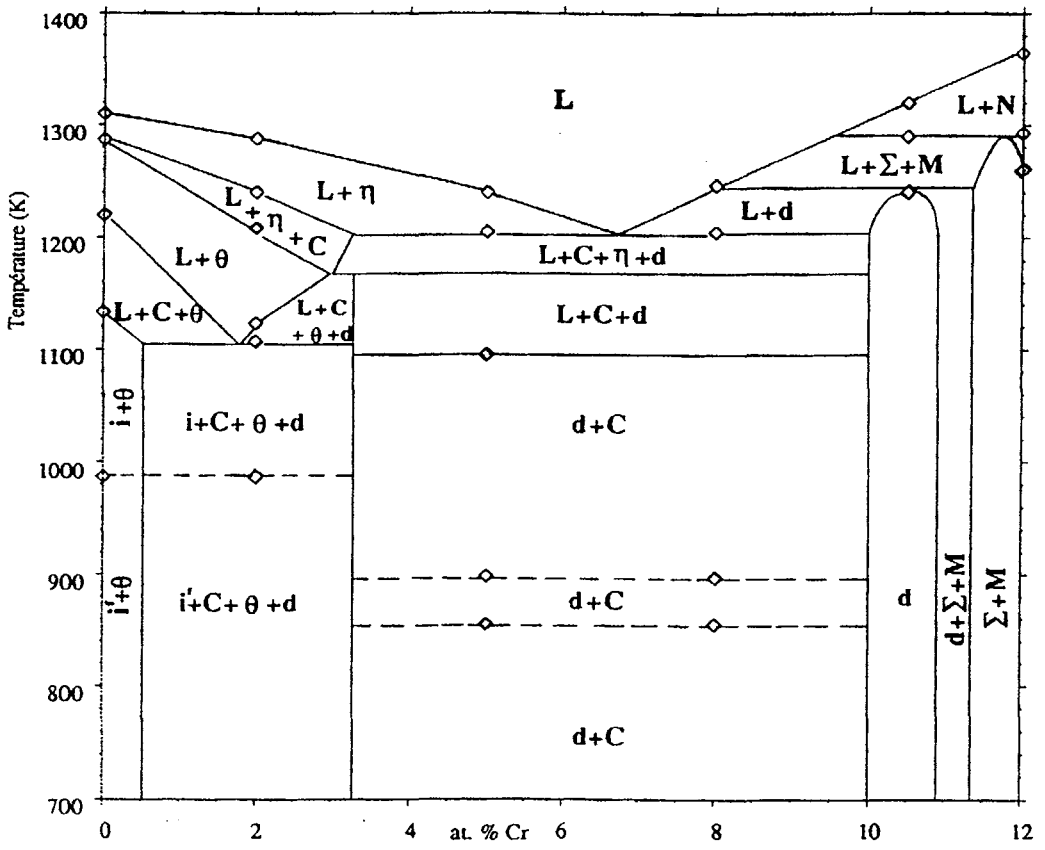


Figure V.2 : Coupe isopleth dans le diagramme AlCuFeCr entre les compositions $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ % at. et $Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$ % at. d'après [Kang-1994]. Les correspondances entre les symboles et les phases des tableaux V.1 et III.1 sont les suivantes : L signifie liquide, i désigne la phase icosaédrique 6D-FCC, i' cette même phase et ses différents approximants sans distinction, θ est la phase λ-$Al_{13}Fe_4$, C est l'une des phases cubiques C_3 ou C_4, η est la phase μ-Al_5Fe_2, d est la phase décagonale ou ses approximants orthorhombiques sans distinctions, M est la phase M_2 et N est une phase non identifiée.

Dubois et ses collaborateurs sont les seuls à avoir publié une étude du diagramme quaternaire dans le domaine de compositions suivant : $Al_{64,6-75}Cu_{4,5-20,5}Fe_{5-13}Cr_{2,1-18.5}$ (% at.). Ils ont présenté un pseudo-diagramme de phase [Dubois-1994], en énumérant les résultats obtenus antérieurement par leur équipe [Dubois-1991] [Dong-1991a et b] [Dong-1992] [Kang-1992a, b et c] [Dubois-1993a et b] [Kang-1993] [Dong-1993] [Dong-1994] [Kang-1994]. Ce pseudo-diagramme est construit avec des

règles de représentation particulières (fig. V.1). Sur la base du diagramme ternaire AlCuFe, l'axe perpendiculaire au plan AlCuFe, qui représente normalement la température dans un diagramme ternaire, est remplacé par l'axe de concentration en chrome. Ainsi, une composition $Al_xCu_yFe_zCr_w$ sera transformée en $Al_{x'}Cu_{y'}Fe_{z'}Cr_z$ avec x'=100x/(x+y+z), y'=100y/(x+y+z), z'=100z/(x+y+z). Ceci permet de présenter lisiblement les domaines d'existence des différentes phases à une température donnée (en l'occurrence la température ambiante). Sur le diagramme, les zones hachurées sont les zones dites "à l'équilibre", qui correspondent aux investigations après recuit et/ou refroidissement lent. Les autres zones correspondent aux phases dites "hors d'équilibre", observées juste après élaboration avec trempe.

Une coupe isopleth de ce diagramme quaternaire figure dans le travail de thèse de S.S. Kang [Kang-1994]. Cette section verticale, malheureusement non publiée, est présentée par la figure V.2.

Les phases qui correspondent aux symboles indiqués sur le diagramme de phases et sur la coupe isopleth sont présentées dans le tableau V.1, ainsi que celles relevées dans d'autres publications.

D'après Dubois *et al.*, les phases de ce système peuvent être classées en quatre groupes :

- Les phases dites quaternaires.

Il s'agit des quatre phases orthorhombiques O_1, O_2, O_3, O_4, de la phase monoclinique M_1, ainsi que de la phase décagonale. La phase décagonale paraît être la seule phase quasicristalline qui se forme dans le système quaternaire. Elle est identifiée par Dong *et al.* [Dong-1991a] [Dong-1992] à la composition $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ (% at). Cette phase est identique à celle découverte par Bendersky [Bendersky-1985] [Bendersky-1986]. Elle peut être indexée selon le système proposé par Yamamoto *et al.* [Yamamoto-1988]. Liu *et al.* confirment l'existence de cette phase dans un intervalle de composition $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15-x}Cr_x$ ($3<x<12$) % at. [Liu-1992]. Outre les études de Dubois *et al.* précédemment citées, d'autres auteurs ont constaté son existence [Sordelet-2000] [Lang-1999] [Lang-2000] [Liu-1992]. Tous les auteurs ne s'accordent pas sur la stabilité de cette phase. Selon plusieurs études, elle se décompose à basse température vers 500°C-600°C en un de ses approximants orthorhombiques ou une structure microcristalline de ceux-ci, selon la composition de l'alliage [Dubois-1991] [Dong-1991a] [Dong-1992]. Liu *et al.* indiquent que cette phase est stable et que sa fusion est congruente [Liu-1992]. Récemment, Li et al. ont apporté des preuves de la stabilité de cette phase dans certains domaines de composition [Li-2002]. Il apparaît une forte similarité entre ce système et d'autres systèmes quasicristallins, par exemple le système AlCuFe (chap. III) : la phase décagonale pourrait être stable dans un domaine de composition restreint, à l'extérieur duquel elle se transforme en ses approximants.

Les cinq phases approximantes O_1, O_2, O_3, O_4 et M_1 sont nommées approximants polymorphiques. Elles partagent des caractéristiques communes : ce sont des approximants de la phase décagonale et leur structure peut être construite en utilisant les même unités structurales que la phase décagonale, arrangées de manière périodique dans les trois directions de l'espace (fig. V.3) [Kang-1992a] [Kang-1992c] [Li-1992] [Dong-1992] [Kuo-1993] [Dong-1993] [Romeu-1993].

Les paramètres cristallographiques de ces phases ont des relations géométriques simples, comme indiqué dans le tableau V.1 dans la colonne "notes". De plus, elles possèdent toutes un pseudo-axe d'ordre dix (axe b) avec la même périodicité, qui est aussi celle de l'axe périodique de la phase décagonale. Elles sont souvent observées très fautées au MET. Elles existent également dans des structures dites microcristallines (MC), pourvues d'une symétrie globale encore plus proche de celle de la phase décagonale.

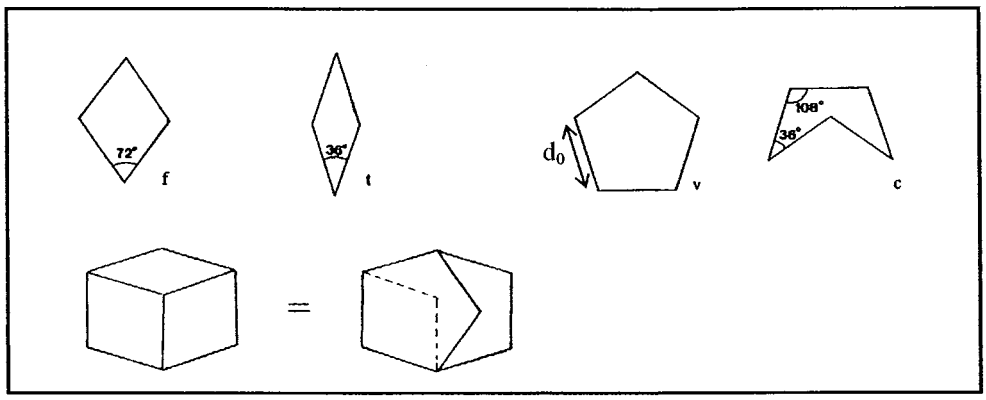


Figure V.3 : Les quatre unités structurales qui peuvent être utilisées pour modéliser la structure des différentes phases approximantes de la phase décagonale : le rhombus large (f), le rhombus étroit (t), le pentagone régulier ou convexe (v) et le pentagone concave (c) [Kang-1992a]. Le côté d_0 a la même longueur pour toutes les unités, et vaut 1,242 nm pour les approximants du système AlCuFeCr [Dong-1992][Dong-1993]. Le schéma de la partie inférieure présente la reconstruction d'une autre unité structurale utilisée pour modéliser ces structures, l'hexagone allongé [Li-1995], construit à partir de ces quatre unités.

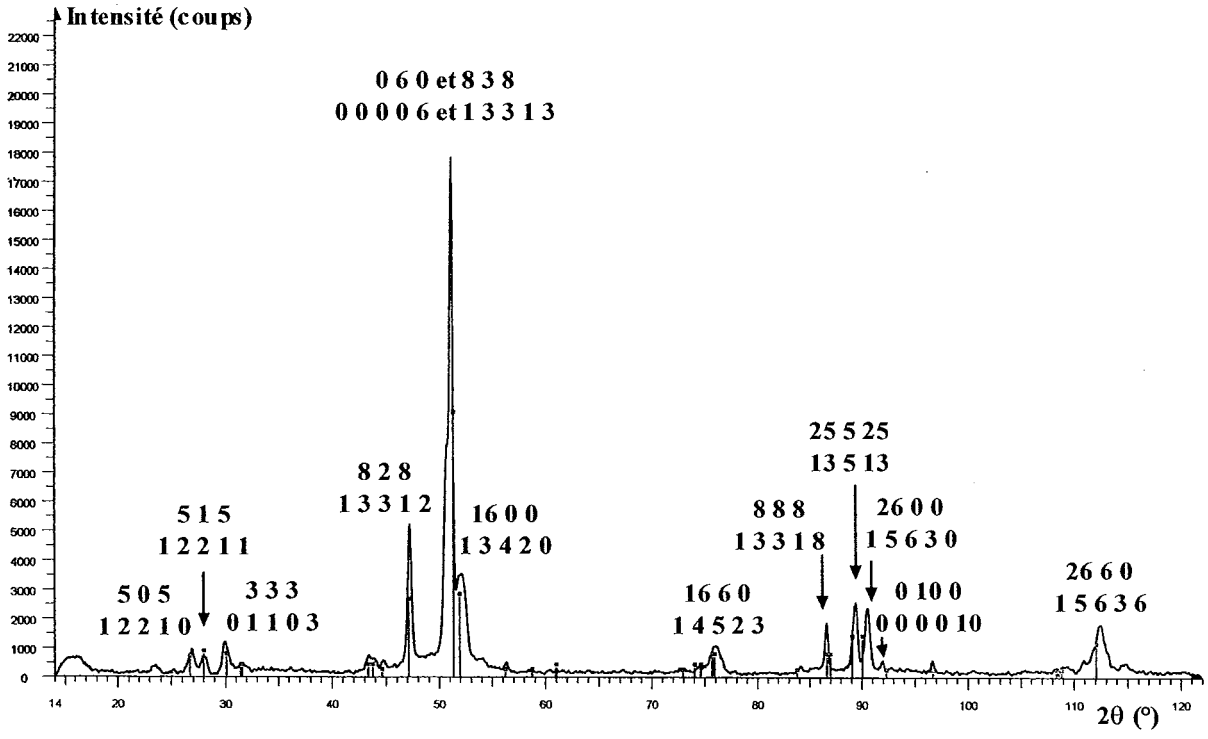


Figure V.4 : Diffractogramme DRX (λ_{Co} = 1,78897 Å) d'un pion fritté. Ce diffractogramme est identique pour tous les échantillons élaborés. La phase orthorhombique O_1 (avec a = 32,4 Å, b = 12,2 Å, c = 23,6 Å) indexée avec trois indices et la phase décagonale (a = 4,5 Å et c = 12,2 Å) indexée avec cinq indices (selon [Yamamoto-1998]) sont indiscernables. Aucune autre phase n'est détectée.

Ces structures microcristallines sont constituées de petits domaines cristallins (sous-grains de quelques dizaines de nanomètres) arrangés en cohérence cristallographique les uns avec les autres, de manière à préserver une symétrie globale identique à une symétrie quasipériodique (pseudo-axe d'ordre 5 ou 10). Ces structures peuvent être composées de tous les types d'approximants polymorphiques. Ainsi, au sens strict, ces structures microcristallines n'ont pas de structures cristallographiques définies parce qu'elles ne sont pas homogènes et qu'elles ne sont jamais identiques d'une aire à l'autre. Sur le diagramme de phases de la figure V.1, les noms MC1, MC2 et MC3 désignent des domaines où l'on rencontre respectivement les phases O_1, O_2 et O_3 et des structures microcristallines à base principalement de ces phases. La désignation des différentes phases orthorhombiques diffère parfois selon les auteurs, ce qui prête à confusion. Le tableau V.1 recense les différents noms donnés par les auteurs qui les ont observées, et leurs structures associées, ce qui peut permettre de lever quelques ambiguïtés. Enfin, il faut noter que certaines de ces phases (O_1, O_2, O_3, M_1) ont été détectées dans d'autres systèmes, ternaires ceux-ci, ce qui remet en question leur désignation comme phases quaternaires (système AlCrCu [Ma-2002] et AlCrFe [Demange-2000] [Demange-2001]).

- La phase icosaédrique AlCuFe.

Elle peut contenir jusqu'à 1% at. de chrome. On distingue deux formes de cette phase : la phase stable formée dans les échantillons qui contiennent moins de 1% at. de chrome et sa variante métastable qui existe dans un domaine de composition plus large. Cette dernière se transforme en phase décagonale (ou ses approximants) lors d'un recuit ultérieur. La phase icosaédrique stable avec peu de chrome a été observée par d'autres auteurs [Liu-1992] [Zhenhua-1992a] [Zhenhua-1992b], de même que la phase métastable [Liu-1992] [Sordelet-2000] [Lang-1999] [Lang-2000].

- La phase λ-$Al_{13}Fe_4$ du diagramme binaire AlFe.

Elle peut contenir jusqu'à 5,5 % at. de cuivre.

-Des phases du diagramme pseudo-binaire AlCu.

Il s'agit des quatre phases cubiques C_1, C_2, C_3, C_4 (il y a une confusion non levée dans la numérotation de ces deux dernières phases entre [Dubois-1993] et [Dubois-1994]). La structure de la phase C_1 n'existe pas dans le système binaire pur AlCu. Sa formation nécessiterait un peu de fer et de chrome (environ 3 % at.). Il est très difficile de distinguer les deux phases C_1 et C_2. La structure de la phase C_3, dont la maille a 3x3x3 la taille de la maille CsCl, n'est pas bien déterminée. Rosas *et al.* ont aussi observé des phases issues du système binaire AlCu [Rosas-1997].

Dans certains cas, des phases ont été identifiées qui n'appartiennent pas à cette classification.

Les phases M_3, C_5, H_1 et H_2 signalées dans le tableau V.1 sont tirées de Dubois *et al.* [Dubois-1994], mais leurs structures cristallines n'ont pas été clairement élucidées, et les domaines de composition pour lesquelles elles se forment n'ont pas été précisés.

Liu *et al.* ont observé les phases suivantes : une phase quadratique (a = 1,2289 nm, c = 2,9278 nm) à 590°C, une phase hexagonale et une phase cubique. De plus, des phases τ (τ-2, τ-3, τ-7, et τ-12) dont la structure est détaillée au chapitre III et qui sont assez fréquentes dans le système AlCuCr sont observées dans le système AlCuFeCr lorsque la teneur en fer est très faible ou nulle [Liu-1992].

Rosas *et al.* ont étudié un alliage de composition $Al_{64,7}Cu_{10}Fe_{15,2}Cr_{10,1}$ (% at.) et concluent à la présence de phase amorphe, de phases intermétalliques du système ternaire AlCuFe (ω-Al_7Cu_2Fe) et de systèmes binaires (Al_2Cu, Al_3Fe, $AlCr_{14}$) [Rosas-1997] [Rosas-2000].

Comme pour le système AlCuFe, les phases observées pour une composition donnée dépendent étroitement de la méthode d'élaboration : solidification lente ou rapidité de la trempe.

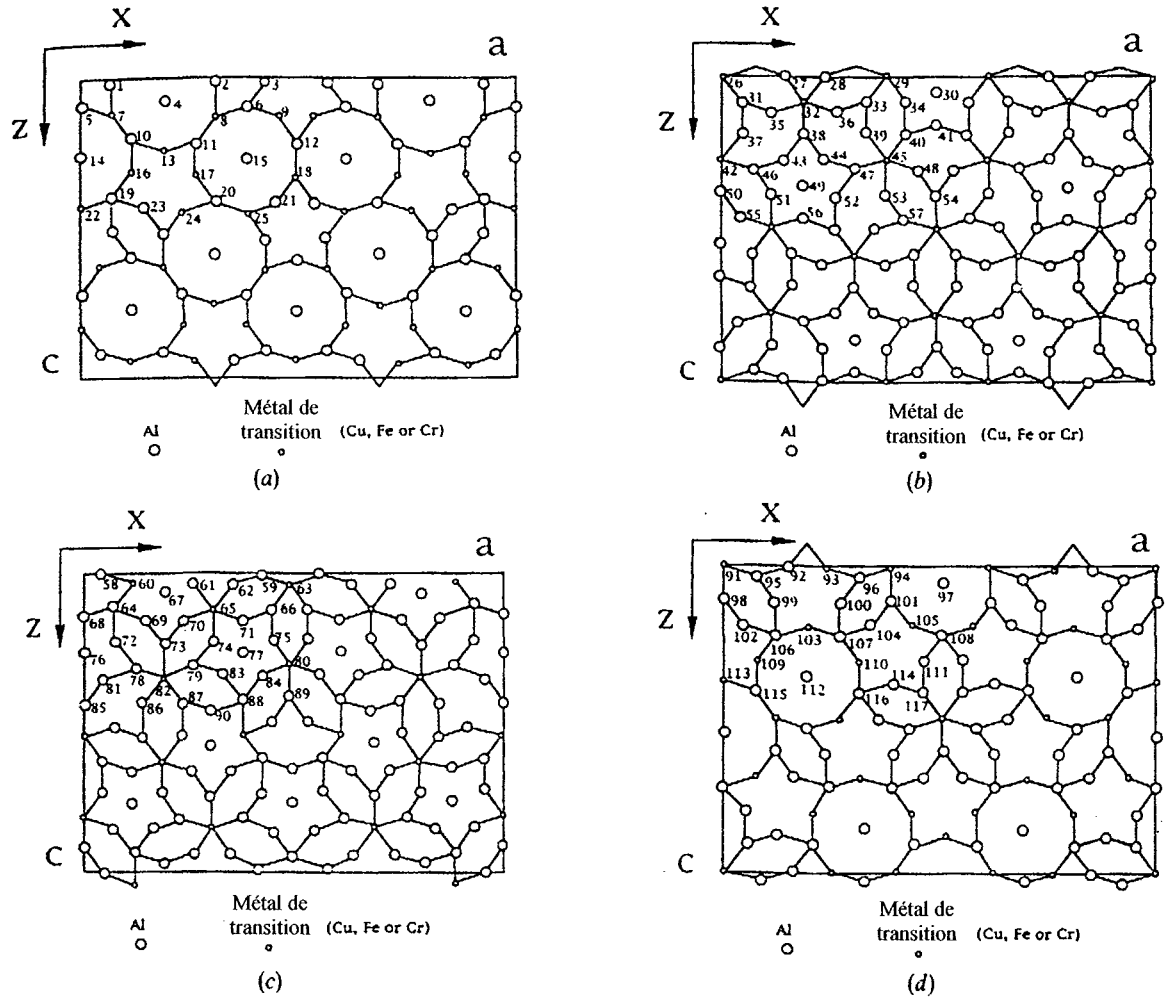


Figure V.5 : Présentation de la structure de la phase orthorhombique O_1 d'après [Li-1995]. (a) est une couche plate de type F à y = 0,0, (b) est une couche plissée de type p avec y entre 0,103 et 0,195, (c) est une couche plissée de type P' avec y entre 0,305 et 0,397, et (d) est une couche plate de type F' à y = 0,5. Il suffit d'effectuer les opérations de symétries décrites dans le texte pour reconstituer la maille complète (y de 0,5 à 1), l'enchaînement étant de type [FpP'F'p'P].

Dans le cas du système AlCuFeCr, les techniques d'élaboration sont assez variées puisque destinées à étudier le diagramme de phases mais aussi à produire l'alliage sous forme de poudre pour élaborer un revêtement et en mesurer les propriétés. L'ensemble des études de ce système confirme que, pour des vitesses de solidification rapides, c'est la phase ternaire icosaédrique i-AlCuFe qui se forme. Cette phase est métastable et se transforme en phase décagonale ou en ses approximants lors de recuits. Pour des vitesses de refroidissement plus lentes, la phase décagonale peut se former, mais le plus souvent ce sont ses approximants et d'autres phases cristallines qui sont observés [Dubois-1993] [Dong-1991b] [Kang-1993] [Liu-1992] [Lang-1999] [Lang-2000].

1.2 Notions de cristallographie de la phase O_1

La phase O_1 étant la seule phase identifiée dans les échantillons élaborés pour cette étude, sa structure et ses relations avec la phase décagonale vont être plus amplement développées dans les paragraphes qui suivent.

A partir des seules expériences de DRX, il est impossible de distinguer la phase décagonale de son approximant orthorhombique O_1 [Dong-1991a] [Dong-1992]. De plus, en DRX, chacun des pics de forte intensité se trouve élargi, d'abord parce que cette phase est souvent désordonnée, ensuite, à cause de la taille importante de la maille et du nombre d'atomes qui la constitue. De nombreuses familles de plans sont donc susceptibles de diffracter à une position angulaire donnée. Ainsi les schémas d'indexation habituellement proposés ([Dong-1991a] [Dong-1991b]) peuvent être enrichis de nombreuses réflexions supplémentaires (fig. V.4). Par exemple, à la distance interréticulaire d = 0,22 nm peut correspondre la famille de plans (8 2 8), mais aussi la famille (13 2 3).

Pour différencier la phase O_1 de la phase décagonale, on utilise la microscopie électronique en transmission (MET). La nature cristalline de la phase O_1 est assez facile à identifier. Son groupe d'espace a été révélé par Dong *et al.* à partir de clichés de diffraction électronique en faisceau convergent (CBED) [Dong-1992]. Il s'agit d'une phase orthorhombique à base B centrée dont les paramètres de mailles sont a_1 = 3,254 nm, b_1 = 1,227 nm et c_1 = 2,364 nm. Un désaccord apparaît entre cette description de [Li-1995] et les publications de Dong *et al.* [Dong-1992] [Dubois-1993a] [Dubois-1994], où les paramètres a et c sont intervertis, ce qui change la description de cet approximant en terme de coupe de l'espace de dimension supérieure.

Il existe de nombreuses similitudes structurales entre la phase O_1 et sa parente quasicristalline. Fait connu pour d'autres phases approximantes, selon certains axes de zone, le cliché de diffraction de la phase O_1 présente dix taches intenses identiques à celles observées selon l'axe de zone d'ordre 10 de la phase décagonale. Lorsque que l'on tourne l'échantillon en MET autour de l'axe 10 de la phase décagonale, on trouve une série d'axes de zones d'ordre 2 de type P et D à des intervalles de 18° [Bendersky-1986]. La même opération sur la phase orthorhombique (rotation autour de l'axe [010]) conduit à une série de clichés assez similaires, situés eux aussi à des intervalles de 18°. Le fait que a_1/c_1 = 0,727 = tan36° et que b_1 a une période identique à celle de l'axe périodique de la phase décagonale permet un maclage dans le plan normal à l'axe [010] de plusieurs domaines orthorhombiques formant entre eux des angles multiples de 36°. Cela confère à l'ensemble une symétrie identique à l'axe d'ordre 10 de la phase décagonale [Dong-1991b]. Chauffée *in situ* dans le MET, la phase approximante se transforme de manière réversible en phase décagonale entre 500 et 600°C. Lors du chauffage, on peut voir des axes d'ordre 2 se fondre pour donner un axe unique de la phase décagonale, alors qu'au refroidissement c'est la situation inverse, conduisant à des séparations de pics (*splitting*) [Dong-1991a].

Kang *et al.* ont décrit la phase décagonale et ses parentes approximantes à l'aide de quelques unités structurales identiques pour toutes (fig. V.3) [Kang-1992a]. Au nombre de 4, le losange large, le losange étroit (décrits pour les pavages de Penrose), le pentagone convexe et le pentagone concave permettent de reconstituer le maillage atomique dans les plans perpendiculaires à l'axe de zone d'ordre 10 de la phase décagonale et pseudo-dix des phases approximantes. Leurs combinaisons permettent de reconstituer d'autres unités utilisées par ailleurs [Li-1992] [Dong-1992] [Kang-1992a] [Kang-1992c] [Kuo-1993] [Dong-1993] [Romeu-1993]. La structure de la phase O_1 a été présentée par Li *et al.* [Li-1995].

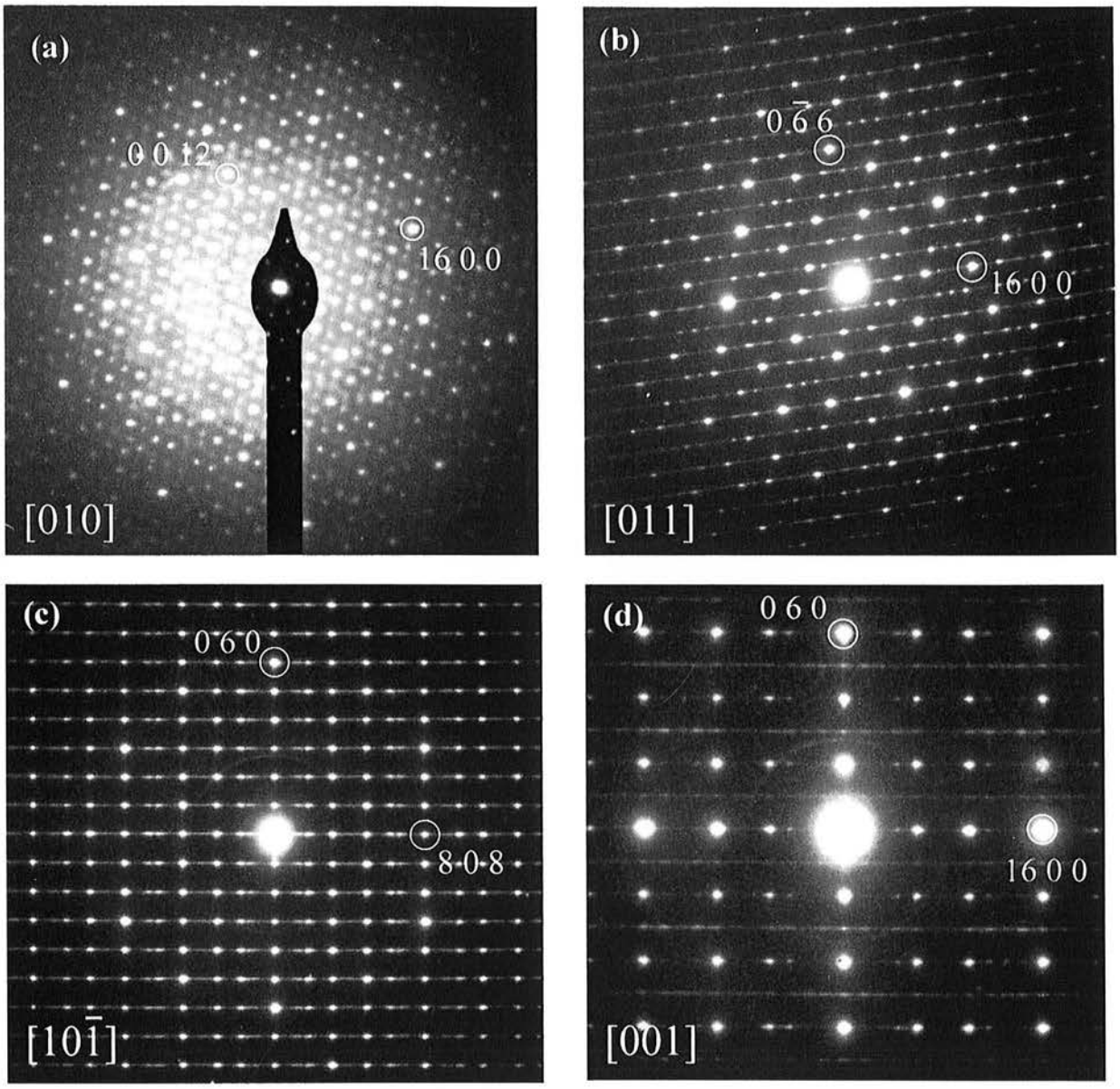


Figure V.6 : Clichés de diffraction électronique à sélection d'aire (SADP) selon différents axes de zone de la phase O_1-AlCuFeCr. La maille orthorhombique est décrite avec les paramètres suivants a = 3,25 nm, b = 1,218 nm, c = 2,36 nm [Demange-2000]. On notera la présence de raies d'intensité diffuse perpendiculairement aux axes pseudo-10 [010] et [011].

Cette structure est déduite de la structure de la phase O_3, elle-même isostructurale à la phase Al_3Mn décrite entre autres par Li *et al.* (fig V.4) [Li-1992]. Toutes les phases approximantes de la phase décagonale peuvent être décrites de la même façon. Une structure par couches et un amas atomique de base en une colonne antiprismatique pentagonale constituent leur deux caractéristiques principales. Il en résulte qu'elles peuvent être décrites comme l'empilement de deux types de plans, perpendiculairement à l'axe pseudo-10. Ces deux types de plans dits plats (F) et plissés (P) (*flat* et *puckered* ou *corrugated* [Kang-1992c]) sont empilés selon des séquences propres à chaque approximant. La séquence de l'approximant O_1 est ainsi [FpP'F'p'P], pour laquelle p et p' sont reliés à P et P' par des plans miroir situés au niveau des couches F et F', respectivement. Les structures des plans F, p, P' et F' propres à la phase orthorhombique sont présentés sur la figure V.5.

1.3 Etudes de l'oxydation dans le système AlCuFeCr

Seules deux études publiées traitent de l'oxydation d'alliages issus du système AlCuFeCr. Point de départ de ce travail, il convient de rappeler brièvement les résultats obtenus.

Sordelet *et al.* ont dosé l'oxygène présent dans un revêtement de composition $Al_{70,5}Cu_{10}Fe_{8,8}Cr_{10,7}$ % at. d'une poêle Sitram© vendu commercialement [Sordelet-2000]. Le revêtement est constitué de plusieurs phases : une phase icosaédrique métastable de structure hypercubique simple –contrairement à celle qui se forme habituellement, qui est de structure hypercubique à faces centrées-, la phase décagonale (ou son approximant O_1) et des inclusions d'oxydes. Le résultat indique une concentration en oxygène de l'ordre de 7300 ppm (0,7 %), un taux relativement faible en regard de l'agressivité du cycle d'élaboration : atomisation des poudres, stockage, projection plasma sous air, polissage... Le revêtement a ensuite été vieilli jusqu'à 90 jours à la température d'usage conseillée par le fournisseur, soit 190°C. Aucun changement dans le revêtement n'a été constaté.

Pinhero *et al.* ont étudié l'oxydation d'un échantillon massif de composition $Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$ % at. de phase O_1 pure [Pinhero-1999]. Ce travail rejoint la présente étude dans la mesure où ont été utilisées la même méthode d'élaboration et la même technique de caractérisation. Les éléments oxydés et les épaisseurs d'oxydes atteintes pour différents traitements ont été mesurés par XPS. Ainsi, pour un échantillon nettoyé sous ultra-vide par abrasion ionique puis exposé toujours sous ultra-vide 90 min à un flux d'oxygène pur et à température ambiante, seul l'aluminium de l'alliage apparaît oxydé, et l'épaisseur d'alumine amorphe ainsi formée est de l'ordre de 0,5 nm. Si ce même alliage nettoyé comme précédemment est sorti de l'enceinte XPS et laissé dans de l'eau à température ambiante pendant une dizaine d'heures, l'aluminium et le chrome sont oxydés, et l'oxyde ainsi formé atteint une épaisseur de l'ordre de 7 nm. D'autre part, plus l'environnement oxydant est agressif, plus la surface métallique s'enrichit en aluminium, l'immersion dans l'eau étant l'environnement le plus agressif.

2 Détails expérimentaux

2.1 Préparation et oxydation des échantillons

2.1.a Elaboration et caractérisation avant oxydation

Des pions cylindriques d'un diamètre de 20 mm et d'une hauteur de 30 mm ont été synthétisés par frittage sous pression uniaxiale à partir de poudre atomisée de granulométrie comprise entre 25 et 53 µm et de composition nominale $Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$ % at. L'élaboration par frittage a déjà été décrite au chapitre III. Les cylindres ainsi obtenus ont ensuite été découpés en disques ou demi-disques d'épaisseur voisine de 3 mm avec une scie à fil diamanté et une scie lente à disque diamanté. Cette étape de découpe est délicate à cause de la dureté et de la fragilité des échantillons. Le choix de la méthode de coupe est un compromis entre vitesse et qualité de coupe afin d'éviter toute fissuration ou casse des échantillons. Des outils tels que les micro-tronçonneuses couramment disponibles en préparation métallurgique sont trop agressifs et entraînent fréquemment la casse des échantillons. De même, l'utilisation d'un fil lisse et d'une solution à particules diamantées sera préférée à un fil diamanté pour des raisons d'encrassage et donc de temps de coupe.

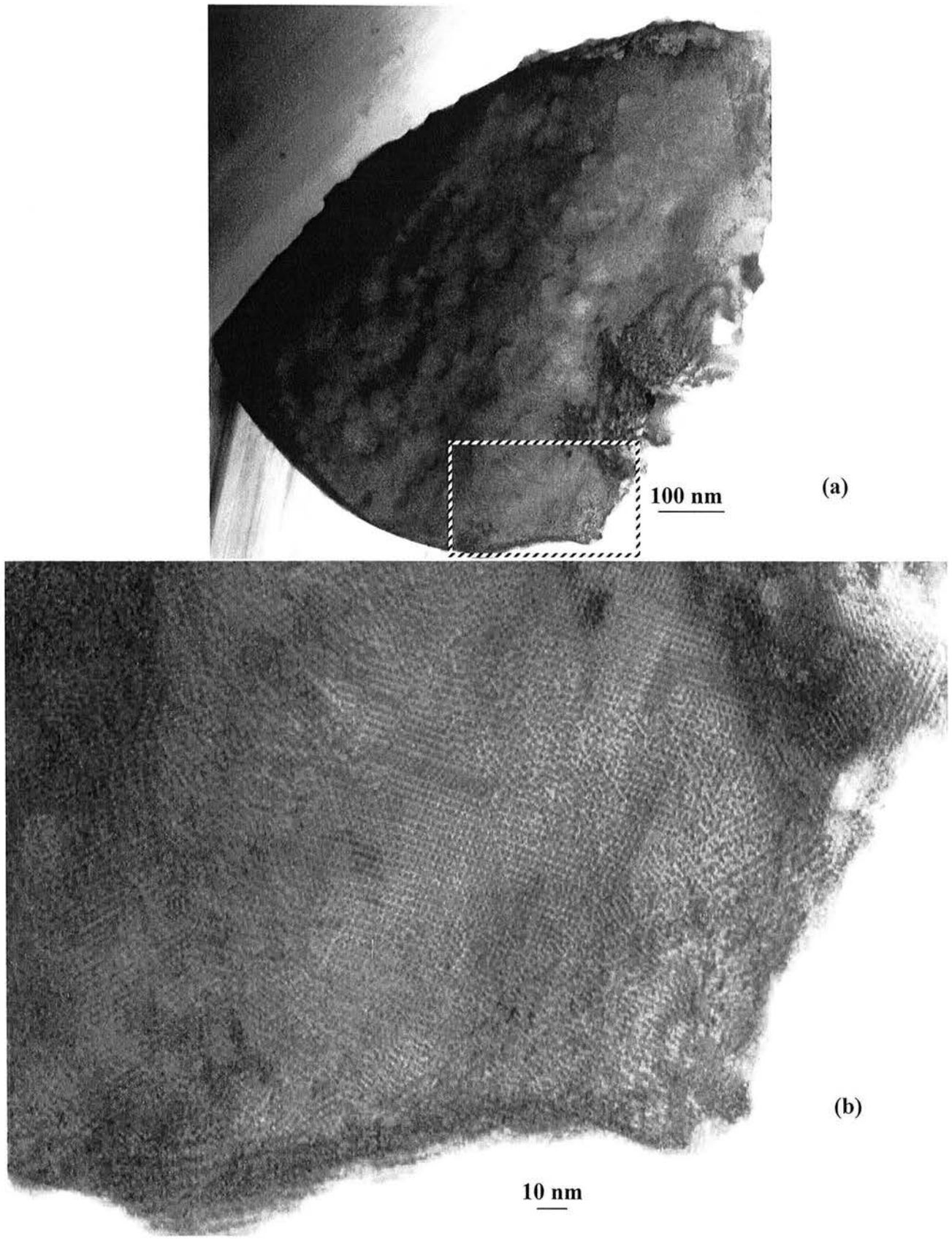


Figure V.7 : Image en champ clair à différents grandissements de la phase O_1-AlCuFeCr selon l'axe de zone [010]. La phase est très fautée, constituée de nano-domaines plus ou moins désordonnés.

Une fois ces disques et demi-disques découpés, ils sont polis selon les techniques classiques de préparation des surfaces, avec des papiers abrasifs à grains en carbure de silicium (SiC), en partant de la gamme la plus grossière (180 en unités européennes) jusqu'à la gamme la plus fine (papier 4000, soit une taille des grains abrasifs inférieure à 5 µm), et à l'eau exclusivement. Une inspection visuelle ou au microscope optique doit révéler une surface avec un poli miroir, qui laisse cependant paraître, en incidence rasante, les rayures liées au polissage le plus fin, toutes orientées dans la même direction.

La taille des grains évaluée par analyse d'image est comprise entre 1 et 5 µm, le taux de porosité est inférieur à 3 %, les pores étant régulièrement repartis à la surface des échantillons. Ceci est à comparer avec la taille de sonde des différents types de caractérisation. Pour la diffraction des rayons X, l'ellipsométrie laser ou l'XPS, cette taille est voisine de quelques mm^2. Sachant qu'une aire de 2 mm^2 contient environ 10^5 grains, en regard de ces techniques, la surface des échantillons doit donc être considérée comme un polycristal avec des grains orientés aléatoirement de manière isotrope dans toutes les directions cristallographiques.

Tous les échantillons ainsi polis ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), afin de vérifier leur nature cristalline (ou quasicristalline). Pour tous, une seule phase a été identifiée, comme le présente le diffractogramme de la figure V.4. Cette phase est soit la phase décagonale soit la phase orthorhombique dite O_1, qui ne peuvent pas être différenciées par DRX [Dong-1991a]. Au voisinage de cette composition, d'après les études sur ce diagramme de phases exposées en première partie du présent chapitre, lors du frittage et après refroidissement lent, on peut supposer que la phase à l'équilibre est l'approximant orthorhombique et non la phase décagonale, qui serait une phase métastable.

Néanmoins, pour lever l'ambiguïté, des fractions de pions frittés ont été broyées en poudre dans un mortier en agate et observées au MET. Cette étude confirme la présence d'une phase unique dans les échantillons, qui est l'approximant orthorhombique O_1. La figure V.6 présente différents axes de zone de cette phase. Cette phase est souvent obtenue assez fautée, comme le confirme la présence de raies d'intensité diffuse assez forte, orientées le long de certains axes, ce qui traduit la présence de défauts planaires importants dans des directions perpendiculaires à ces raies d'intensité diffuse (*streaks*). De plus, la phase O_1 forme une structure microcristalline avec les autres approximants orthorhombique de la phase décagonale [Dong-1992] [Dubois-1994]. La figure V.7 montre une image de MET en haute résolution où apparaît une telle structure très désordonnée.

Pour certains grains orientés perpendiculairement à l'axe pseudo-10, on résout très bien la période de 0,4 nm, comme le montre la figure V.8 où apparaît aussi le contraste caractéristique des phases décagonales ou de leurs approximants. Etant donné le peu de grains observés en MET, il est impossible d'exclure la présence des autres approximants de la phase décagonale dans l'ensemble des échantillons, alliés à la phase O_1 dans des structures microcristallines.

2.1.b Dispositifs d'oxydation

Un dispositif pour l'oxydation des échantillons a été conçu spécialement au Ames Laboratory. Il permet d'oxyder plusieurs échantillons à la même température pendant des temps différents sans être obligé de perturber l'atmosphère contrôlée lors du retrait des échantillons. Un schéma du montage est présenté sur la figure V.9. L'enceinte, constituée par un tube en quartz long de 1,20 m qui coulisse dans un four tubulaire, se connecte à une de ses extrémités à une bouteille d'air pur sec (99,99% at. spécifié sans H_2O), et à l'autre à une sortie, via un bullage dans de l'huile de pompe mécanique. Ainsi, les échantillons sont couverts en permanence d'un flux constant d'air pur sec, fixé par un débitmètre en amont à 235 ml/min. Dans le tube, les échantillons, placés à mi-hauteur sur des plaques en alumine, pour éviter toute contamination mutuelle avec la surface du tube en silice vitreuse, sont espacés régulièrement pour qu'un seul d'entre eux soit chauffé dans le four tubulaire.

Quatre échantillons peuvent être ainsi oxydés pendant différents temps à une température donnée avant de démonter le système pour remplacer les échantillons. Juste avant l'oxydation, les échantillons sont une nouvelle fois polis à l'eau avec du papier abrasif SiC de gamme 4000, nettoyés en cuve à ultrasons, rincés au méthanol, et enfin séchés au séchoir électrique.

Symbole ou Désignation	Composition approximative (% at.)	Système cristallin	Structure	Paramètres de maille	notes
Quadratique [1]	$Al_{65}Cu_{20}Fe_5Cr_{10}$ à $Al_{65}Cu_{20}Fe_2Cr_3$	Tétragonal	non précisé	a=1,2289 nm c=2,9287 nm	approximant 1/0 3/2
Hexagonal [1]	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{0-1}Cr_{14-15}$	Hexagonal	non précisé	a=1,768 nm c=1,242 nm	
Cubique [1]	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{0-1}Cr_{14-15}$	Cubique		a=0,877 nm	phase τ_3 $a_{\tau 3}=3a_{CsCl}$
Décagonale [1] [10]	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15-x}Cr_x$ $3<x<12$	Décagonale	10/mmm	a=0,454 nm # c= 1,2289 nm	phase stable
Icosaédrique [1]	$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	6D-primitif	$m\bar{3}5$	a≅0,458 nm †	
I (icosaédrique) [2] [3]	idem AlCuFe avec 0,7 % at. de Cr	6D-fcc	$m\bar{3}5$	a≅0,6315 nm ‡ ou a≅0,447 nm †	
O [1]	non précisé	Orthorhombique	base A centrée	a=1,2289 nm b=2,367 nm c=3,2585 nm	approximant (1/1, 3/2)
O_1 [2] [3] [9] [10]	$Al_{67,2}Cu_{15,7}Fe_{10}Cr_{7,1}$	Orthorhombique	$Bbm2_1$ [2] [3] ou $Bmm2$ [9] [11]	a=2,365 nm b=1,223 nm c=3,245 nm	$a/c=\tan 36°$, $a=d_0(1+\tau^2)^{1/2}$, $c=\tau^2 d_0$
O_1 [5] [6] [7]	non précisé	Orthorhombique	Bmm2	a=3,25 nm b=1,22 nm c=2,36 nm	$a/c=\tan 36°$, $c=\tau^2 d_0$ approximant (3/2, 2/1) [6] [7]
O_2 [2] [3] [9]	$Al_{68,6}Cu_{8,2}Fe_{10,7}Cr_{12,5}$	Orthorhombique	Base B centrée	a=1,24 nm b=1,22 nm c=3,82 nm	$a/c=\tan 18°$, $a=d_0$
O_2 [11]	non précisé	Orthorhombique	Base B centrée	a=2,01 nm b=1,227 nm c=6,194 nm	$a/c=\tan 18°$, $a=\tau d_0$, $c=d_0^2\tau^2(1+\tau^2)^{1/2}$
O_3 [2] [3] [5] [9] [10]	$Al_{71,7}Cu_{5,0}Fe_{11,3}Cr_{12}$	Orthorhombique	$Pn2_1a$ [2] [3] [9] ou $Pnma$ [5]	a=1,458 nm b=1,232 nm c=1,236 nm	$a=2\cos 18°.d_0/\tau$, $c=d_0$
O_4 [2] [3] [9]	non précisé	Orthorhombique	$P2mc$ [2] [3] [9] ou $P2mm$ [5]	a=2,36 nm b=1,2 nm c=2,01 nm	$(a.b.c)_{O4}=\tau.(a.b.c)_{O3}$ [2] [3] appelée aussi O_2 [5] [10], O_2 approx.(2/1, 2/1) a et c intervertis [6] [7]
Σ [8]	$Al_{61,3}Cu_{7,4}Fe_{11,1}Cr_{17,2}Si_3$	Orthorhombique	Pnma	a=1,4582 nm b=1,2321 nm c=1,2363 nm	structure très proche de O_3
M_1 [2] [3] [9]	non précisé	Monoclinique	Primitif	a=2,01 nm b=1,22 nm c=4,49 nm β=108°	$a=\tau d_0$, $c=(\tau+2)d_0$
M_1 [5]	non précisé	Monoclinique	Pm	a=2,01 nm b=1,22 nm c=4,32 nm β=98,3°	
M_2 [2] [3] ou λ [9]	$Al_{72,7}Cu_{5,4}Fe_{19,6}Cr_{2,3}$	Monoclinique	C2/m	a=1,549 nm b=0,808 nm c=1,248 nm β=107,72°	type $Al_{13}Fe_4$
M_2 [5]	non précisé	Monoclinique	Pm	a=1,24 nm b=1,22 nm c=2,01 nm β=108°	
C_1 [2] [3] [9]	$Al_{48,6}Cu_{47,6}Fe_{3,2}Cr_{0,6}$	Cubique	Pm3m	a=0,29438 nm	type B2 CsCl
C_2 [2] [3] [9]	non précisé	Cubique	Fd3m	a=0,5876 nm	type NaTl (B32) $a=2a_{CsCl}$
C_3 [2] [9] et C_4 [3]	$Al_{49,2}Cu_{45}Fe_{4,7}Cr_{1,1}$	Cubique	Primitif	a=0,8793 nm	3^3 mailles de CsCl
C_3 [3]	$Al_{56,0}Cu_{39,7}Fe_{3,3}Cr_1$	Cubique	non précisé	a=0,890 nm	3^3 mailles de CsCl
Al_3Cu_2 [3]	$Al_{51,9}Cu_{42}Fe_5Cr_{1,1}$	Hexagonal	$P\bar{3}m1$	a=0,41 nm c=0,51 nm	type δ-Al_3Ni_2
Al_2Cu [3] ou θ	$Al_{66,6}Cu_{33,3}$	Quadratique	I4/mcm	a=0,6063 nm c=0,4873 nm	structure de type C16
H_1 [3]	non précisé	Hexagonal	Primitif	a=0,32 nm c=0,49 nm	structure inconnue (Al_2O_3?)
H_2 [3]	non précisé	Hexagonal	Primitif	a= 0,48 nm c=0,54 nm	structure inconnue
M_3 [3]	non précisé	Monoclinique	Corps centré	a= 0,84 nm b=0,49 nm c=0,62 nm β=116,5°	structure inconnue
C_5 [3]	non précisé	Cubique	Faces centrées	a=0,79 nm	type AlCrNi (?)
Hexagonal [4]	$Al_{76,2}Cu_{3,9}Fe_{7,9}Cr_{10,5}O_{1,6}$	Hexagonal	non précisé	a=2,48 nm c=1,24 nm	isostructurale à μ-Al_4Mn

Tableau V.1 : Différentes phases identifiées dans le système AlCuFeCr, [1] d'après [Liu-1992], [2] d'après [Dubois-1993a], [3] d'après [Dubois-1994], [4] d'après [Li-2002], [5] d'après [Li-1995], [6] d'après [Demange-2000], [7] d'après [Demange-2001], [8] d'après [Kang-1992c], [9] d'après [Dong-1994], [10] d'après [Kang-1992b], [11] d'après [Dong-1992]. † Indexation selon [Elser-1986], ‡ indexation selon [Cahn-1986] et # indexation selon [Yamamoto-1988]. d_0=1,242 nm est le côté des unités structurales propres aux approximants du système AlCuFeCr [Dong-1992] [Dong-1993].

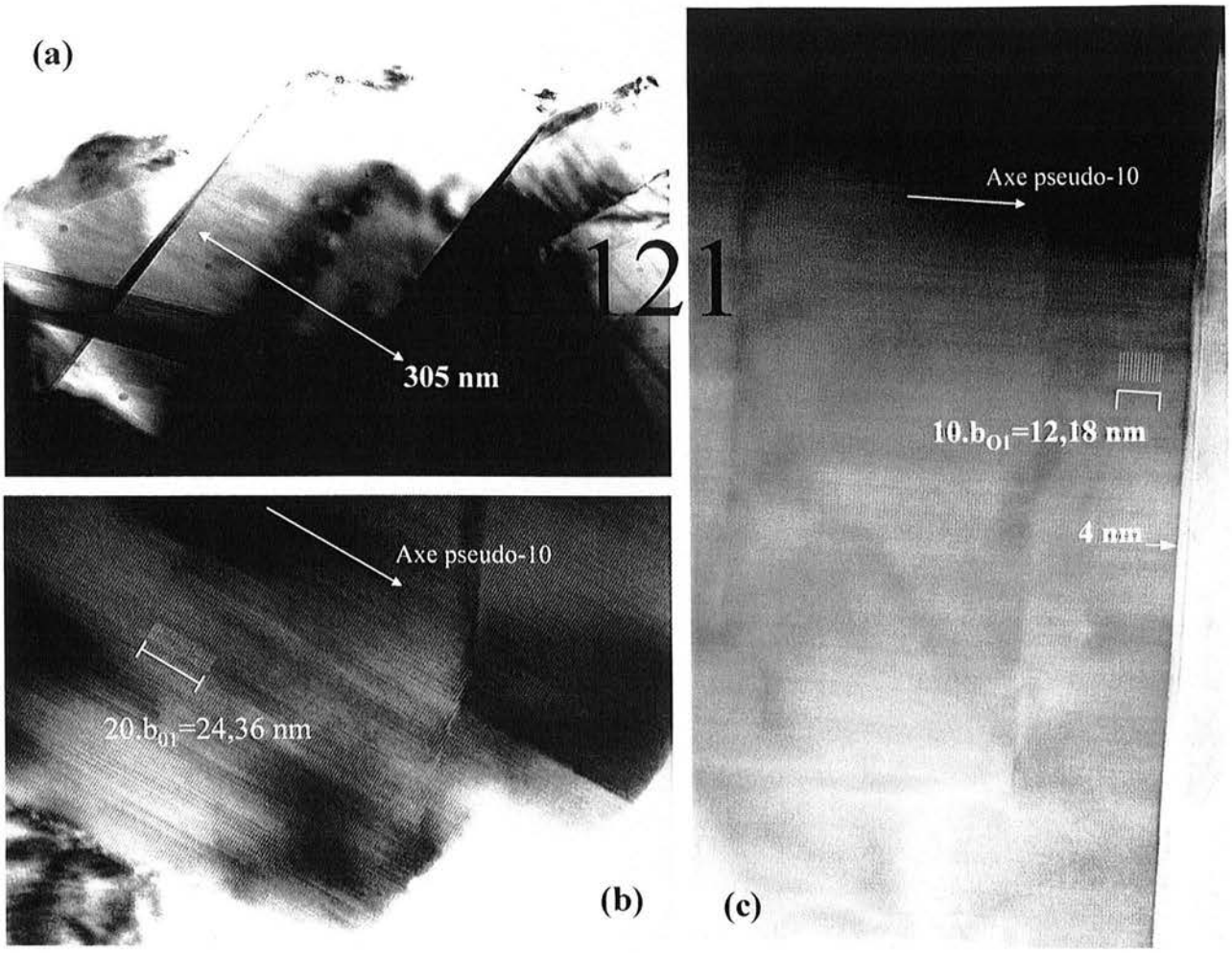


Figure V.8 : Image en champ clair à différents grandissements de la phase O_1-AlCuFeCr. On notera la morphologie des cristallites, sous forme de bâtonnets, et la présence sur un des clichés (c) d'une couche d'oxyde régulière et amorphe.

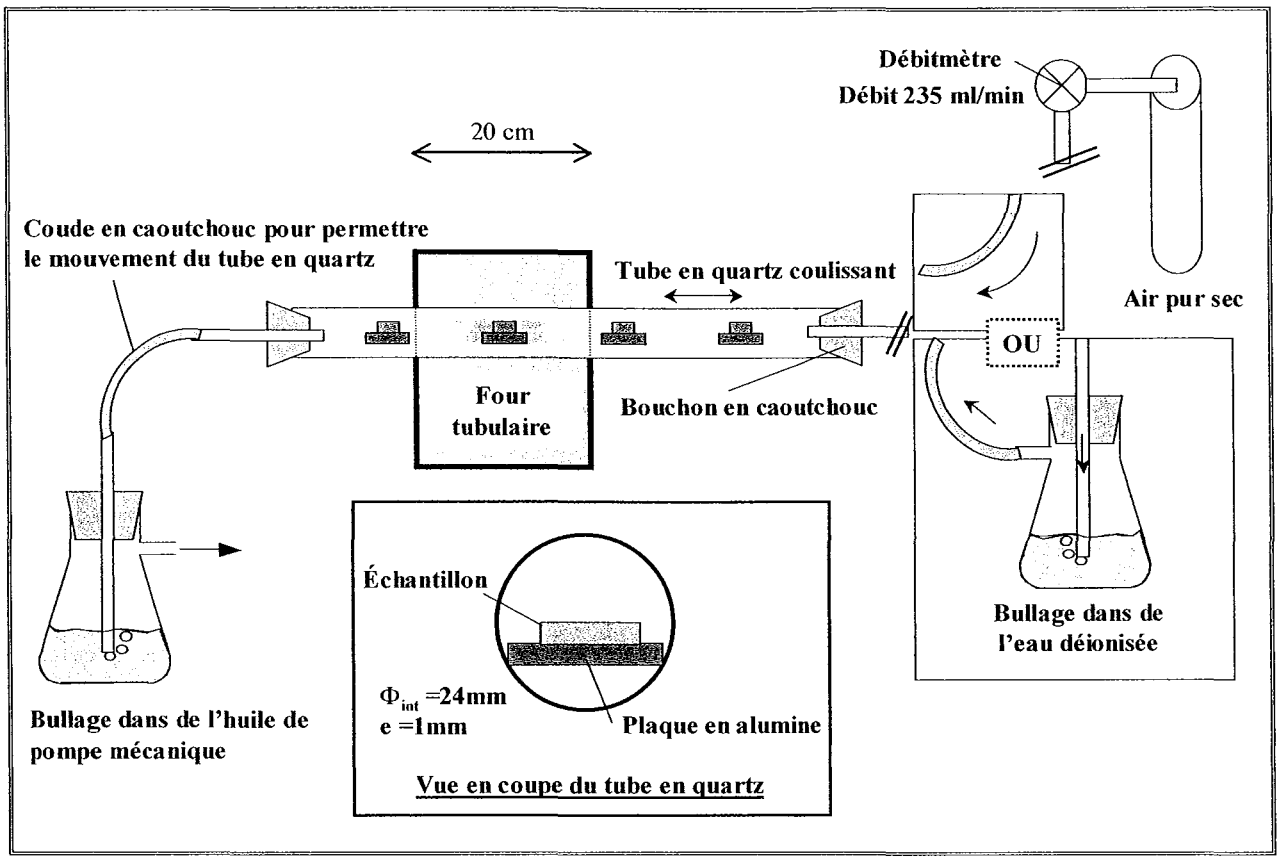


Figure V.9 : Schéma du montage réalisé pour l'oxydation des échantillons en atmosphère contrôlée. Les deux options, avec une atmosphère d'air sec et avec de l'air humide, sont présentées.

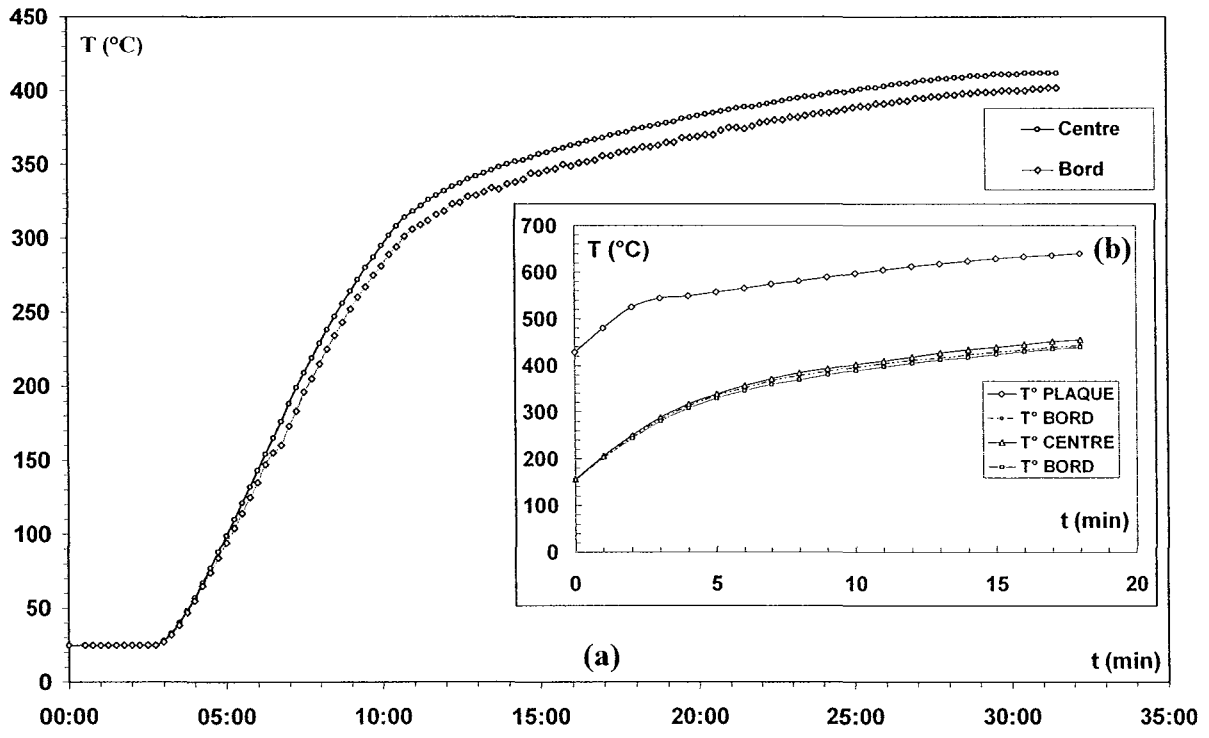


Figure V.10 : Températures en différents endroits d'une poêle à frire Sitram Cybernox© instrumentée et chauffée sur une plaque électrique standard. (a) La surface de cuisson est couverte d'un film d'huile "quatres huiles végétales", (b) la surface de cuisson est laissée libre. Le thermostat de la plaque électrique est fixé à 2000 W (maximum).

Lors du polissage, les échantillons sont strictement maintenus dans la même direction par rapport à la rotation du disque abrasif, ceci afin d'évaluer l'influence des rayures de polissage sur les mesures ellipsométriques, comme cela sera expliqué plus loin. Sept séries d'échantillons ont été oxydées, distinguées selon l'atmosphère ou la température d'oxydation. Le tableau V.2 résume ces conditions, les noms utilisés dans la suite du chapitre pour désigner ces séries et les symboles utilisés dans les graphiques.

Nom de la série	Conditions d'oxydation	Symbole
100°C-air-sec	100°C dans le tube avec l'air pur sec	+
100°C-eau	Dans un Becher d'eau en ébullition	o
200°C-air-sec	200°C dans le tube avec l'air pur sec	△
200°C-air-humide	200°C dans le tube avec entrée bullant dans de l'eau	◇
400°C-air-sec	400°C dans le tube avec l'air pur sec	x
500°C-air-ambiant	500°C dans un four sous atmosphère non contrôlée	*
500°C-air-sec	500°C dans le tube avec l'air pur sec	□

Tableau V.2. : Noms, conditions d'oxydation et symboles utilisés pour les différentes séries d'échantillons.

Afin de choisir la plage des températures d'oxydation, une poêle à frire Sitram Cybernox©, dont la surface de cuisson est un revêtement obtenu par méthode de projection plasma sous air de poudre atomisée de la même composition que celle de cette étude ($Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$ % at.), a été instrumentée. Des thermocouples ont été placés à l'aide d'une colle céramique au milieu et sur les bords de la surface de cuisson. Puis, en utilisant une plaque électrique conventionnelle réglée sur son thermostat maximum (2000 W), les gradients de température ont été mesurés à vide puis lorsque la surface de cuisson était couverte d'un film d'huile végétale. Les résultats obtenus sont présentés par les figures V.10.a et V.10.b. Evidemment, il s'agit de cas extrêmes puisque usuellement, de la nourriture (donc de l'eau) est placée sur la surface de cuisson assez rapidement. Cela a permis de déterminer la température la plus élevée que pouvait connaître cette surface, qui est voisine de 500°C.

Au cours de l'expérimentation avec le dispositif conçu au Ames Laboratory, quatre températures d'oxydation différentes ont été choisies : 100, 200, 400 et 500°C. Le montage initial permettait d'oxyder les échantillons sous air pur sec. A 200°C, le montage a été légèrement modifié, comme indiqué dans la figure V.9, et l'air pur sec bullait dans de l'eau déionisée avant d'atteindre le tube en quartz. Il s'agit de la série 200°C-air-humide. A 500°C, une série a été oxydée dans un four sous atmosphère ambiante, le taux d'humidité dans la pièce à température ambiante étant voisin de 70 %. Enfin, une série a été oxydée dans un Becher empli d'eau déionisée portée à ébullition. Les temps d'oxydation varient de 1 min à 4320 min (72 h). Les températures d'oxydation sont celles indiquées par les thermocouples qui assurent la régulation des différents fours, et celle du thermomètre plongé au niveau des échantillons dans le Becher d'eau bouillante. Les temps d'oxydation indiquent quant à eux l'intervalle exact entre le moment où l'échantillon est placé dans l'enceinte du four (ou dans l'eau) et le moment où on l'en retire, sans tenir compte des effets de mise à température par les différents mécanismes de transfert thermique.

2.2 Ellipsométrie LASER

2.2.a Description de la technique

L'ellipsométrie est une technique rapide, précise et non destructive. Elle procède de la mesure et de l'interprétation des changements de l'état de polarisation d'un rayonnement polarisé après réflexion oblique sur la surface d'un échantillon [Azzam-1977] [Tompkins-1993]. Les quantités mesurées par un ellipsomètre sont deux angles ellipsométriques, Δ et ψ. Ils sont reliés aux coefficients de Fresnel (appelés aussi coefficient total de réflexion de Fresnel), R_p et R_s pour un rayonnement incident polarisé linéairement parallèlement (p) et perpendiculairement (s, de l'allemand *Senkrecht*) au plan d'incidence par l'équation :

$$R_p/R_s = \tan\psi.e^{(i\Delta)} \qquad (V.1)$$

R_p et R_s sont définis comme le quotient de l'amplitude de l'onde après réflexion par l'amplitude de l'onde avant réflexion dans les directions respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Ces deux coefficients peuvent être reliés à la reflectance $\mathcal{R}$, valeur couramment considérée et mesurée en optique, définie comme le quotient de l'intensité de l'onde après réflexion par l'intensité de l'onde avant réflexion, soit $\mathcal{R}_p = |R_p|^2$ et $\mathcal{R}_s = |R_s|^2$. L'angle Δ est donc défini comme la soustraction des déphasages entre les phases φ des ondes p et s avant et après réflexion :

$$\Delta = (\varphi_p - \varphi_s)_{\text{avant}} - (\varphi_p - \varphi_s)_{\text{après}} \qquad \text{(V.2)}$$

Les valeurs de Δ varient entre –180° et 180° (ou 0° et 360°).
La quantité $\tan\psi$ est le quotient des amplitudes maximales des coefficients de réflexion totale :

$$\tan\psi = |R_p|/|R_s| \qquad \text{(V.3.)}$$

Les valeurs de ψ sont comprises entre 0 et 90°.
On trouvera en figure V.11 le schéma de principe d'un ellipsomètre.

Les quantités mesurées Δ et ψ ne dépendent d'aucune modélisation de la surface : elles sont toujours vraies. La quantité d'ellipticité induite par la réflexion dépend de la surface étudiée. Les propriétés de cette surface (indices optiques, épaisseur de la couche d'oxyde...) qui sont déduites de ces mesures seront justes si et seulement si le modèle utilisé est correct. Les paramètres qui pris en compte dans les modèles sont le plus souvent les indices complexes de réfraction du substrat et des films présents éventuellement sur celui-ci, les épaisseurs de ces films et la rugosité aux interfaces.

L'indice complexe de réfraction N est défini par $N = n\text{-}ik$, pour la gamme des longueurs d'onde du visible, proche infrarouge et proche ultraviolet. On appelle n l'indice de réfraction (ce qui peut prêter à confusion) et k le coefficient d'extinction, i étant le nombre imaginaire pur.

L'indice de réfraction n, couramment utilisé, est pour les matériaux diélectriques le quotient de la vitesse de propagation de la lumière dans le vide c par la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau v ($n=c/v$). Le coefficient d'extinction k mesure la décroissance de l'intensité de l'onde à mesure qu'elle traverse le matériau. Dans un milieu absorbant, la valeur de l'intensité I de l'onde qui traverse ce milieu à une épaisseur z est définie par l'équation :

$$I(z) = I_t e^{-\alpha z} \qquad \text{(V.4)}$$

I_t est l'intensité du rayonnement juste sous la surface, après le phénomène de réflexion.
Le coefficient k est relié au coefficient d'absorption α par :

$$k = \lambda\alpha/(4\pi) \qquad \text{[Born-1969] (V.4)}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement. Selon l'équation (V.4), lorsque la quantité αz vaudra 1, l'intensité aura décru d'environ 37 % (exactement e^{-1}) de la valeur de l'intensité réfractée dans le matériau (et non de l'intensité incidente). La longueur de pénétration D_p est définie par :

$$D_p = \lambda/(4\pi k) \quad \text{(Å)} \qquad \text{[Born-1969] (V.6)}$$

Le tableau V.3 donne, entre autres, les valeurs de longueur de pénétration pour un certain nombre de matériaux proches du système étudié ici, à la longueur d'onde utilisée, $\lambda = 634$ nm (soit une énergie $E = 1{,}96$ eV). Ce tableau donne un ordre de grandeur de la profondeur de la surface sondée.

L'ellipsomètre utilisé pour cette étude est un Discrete Polarization Modulation Compell Ellipsometer, InOmTech. Le rayonnement monochromatique utilisé provient d'une source LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) (diode AlGaInP). Il est polarisé linéairement séquentiellement dans deux directions orthogonales.

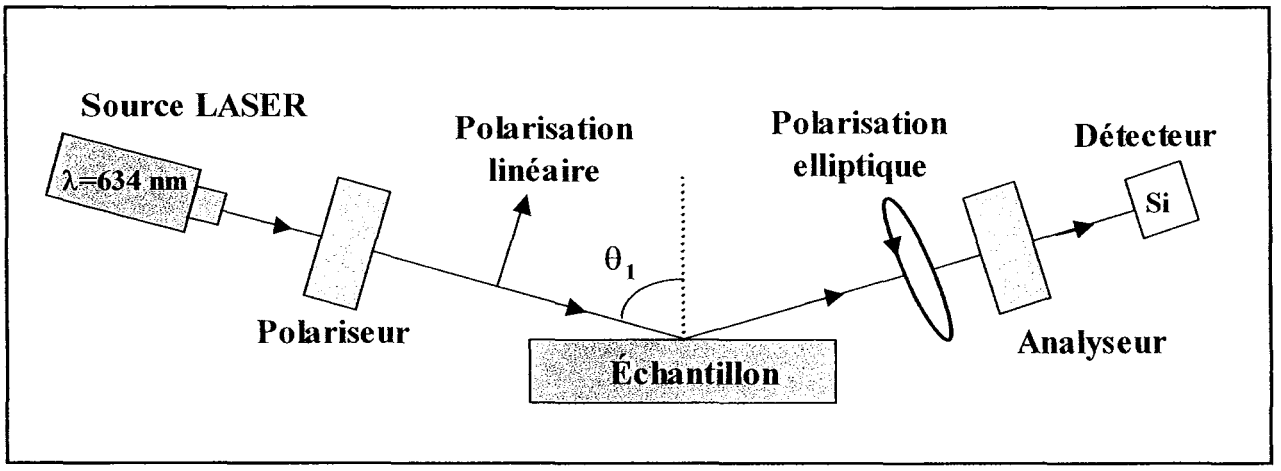


Figure V.11 : Schéma de principe d'un ellipsomètre LASER (coupe dans le plan d'incidence). Le rayonnement polarisé linéairement successivement dans le plan d'incidence (ce dessin) et perpendiculairement à celui-ci devient polarisé elliptiquement après sa réflexion sur la surface de l'échantillon. Les caractéristique elliptiques du rayonnement réfléchi sont mesurées à l'aide de l'analyseur et d'une photodiode en silicium.

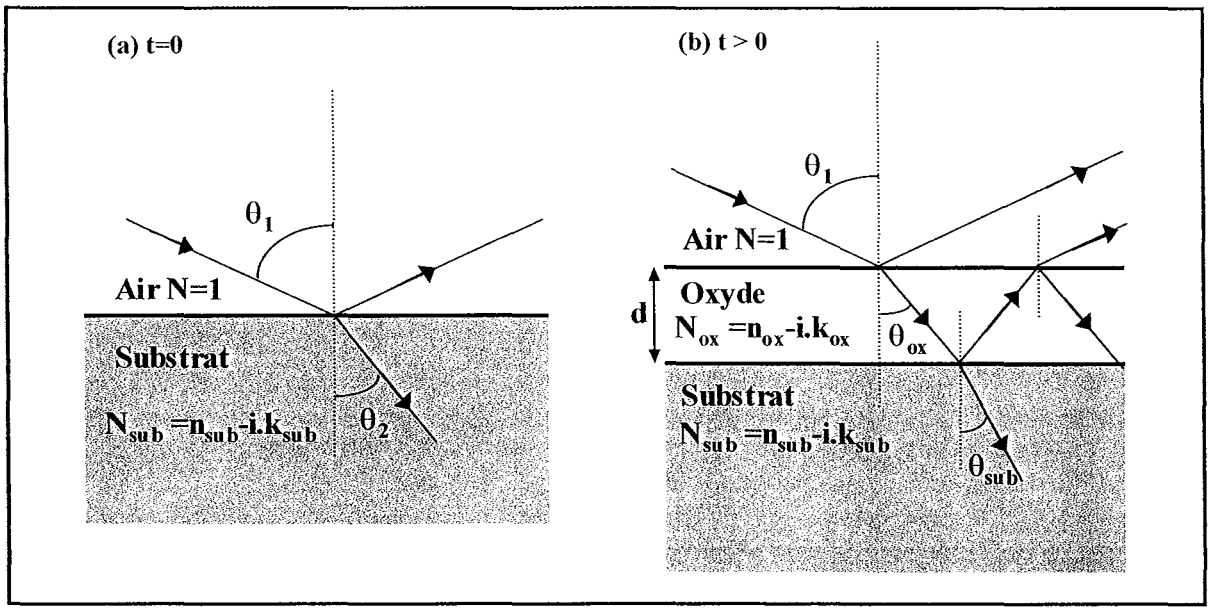


Figure V.12 : Illustration du modèle optique suivant : substrat semi-infini isotrope et plat (a) sur lequel croît uniformément une couche d'oxyde isotrope (b).

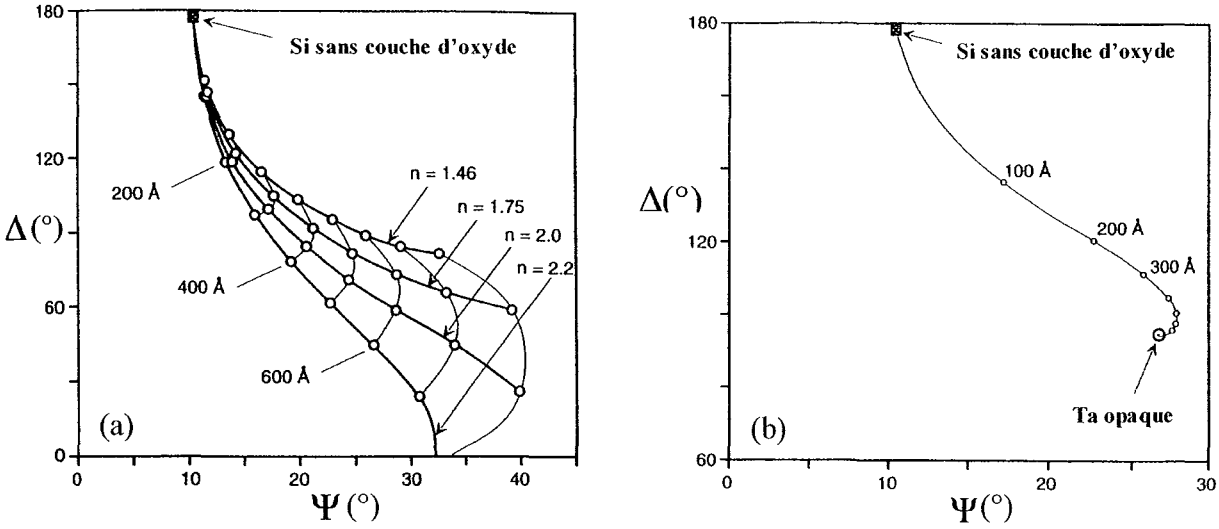


Figure V.13 : Simulations d'évolutions des paramètres ellipsométriques ψ et Δ lors de la croissance uniforme d'un film isotrope sur un substrat isotrope tirés de [Tompkins-1993]. (a) Croissance sur un substrat de silicium (n_{si} = 3,86 et k_{si} = 0,04) d'un film de silice SiO_2 transparent (k_{ox} = 0) avec différentes valeurs de n_{ox} = n. (b) Croissance sur le même substrat d'un film de tantale opaque (k_{Ta} = 2,09, n_{Ta} = 1,72). Dans les deux cas, la longueur d'onde utilisée pour cette simulation est λ = 6328 Å et l'angle d'incidence θ_l = 70°. Pour les faibles épaisseurs du film, on notera la même évolution des paramètres ψ et Δ : Δ décroît et ψ croît.

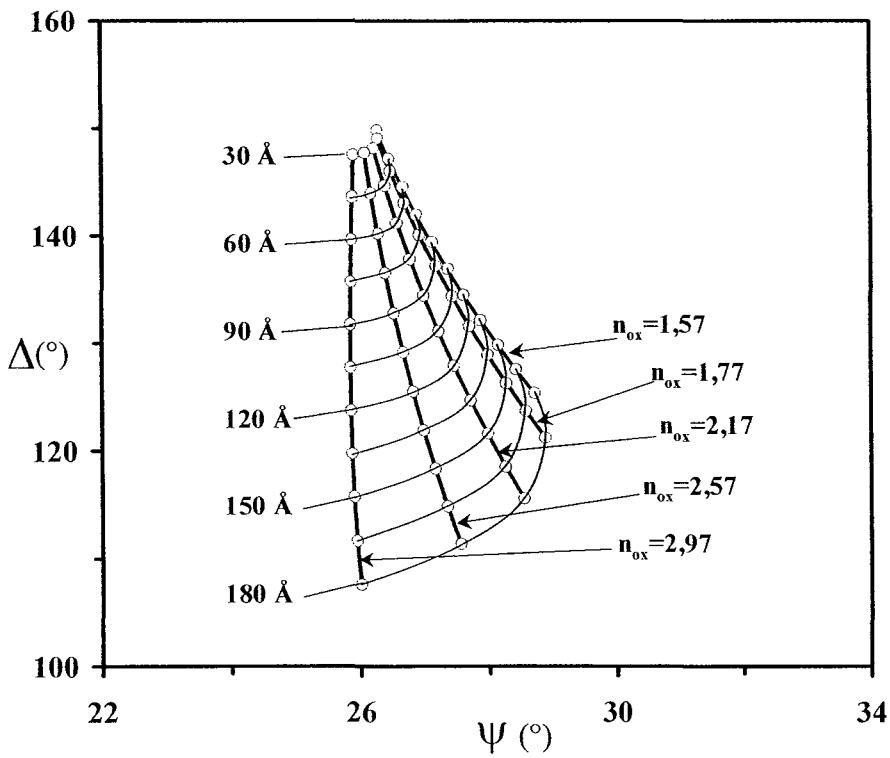


Figure V.14 : Modélisation de l'évolution des paramètres ellipsométriques ψ et Δ lors de la croissance sur un substrat d'indices n_{sub} = 5,65 et k_{sub} = 2,95 d'un film transparent (k_{ox} = 0) pour différentes valeurs de n_{ox}. Les indices du substrat ont été déterminés en fonction des valeurs du tableau V.3 et des mesures effectuées sur un substrat non oxydé de phase O_1-AlCuFeCr. La courbe avec n_{ox} = 1,77 correspond à la croissance sur le substrat O_1-AlCuFeCr d'un film d'alumine Al_2O_3.

Le polariseur et l'analyseur sont des lames coin anisotropes en calcite et les détecteurs sont deux photodiodes en silicium. La taille de l'aire analysée est de l'ordre de 1 mm². L'angle d'incidence θ_1 est fixé à 70°, angle pour lequel les paramètres de réflexion sont optimisés. Les valeurs de Δ et ψ sont des moyennes, sur 10 secondes d'intervalle, d'acquisitions effectuées toutes les 0,3 s, soit une moyenne sur trente mesures. De plus, pour chaque échantillon, Δ et ψ ont été mesurés entre 3 et 5 différents endroits pour chaque orientation, le plan d'incidence du LASER étant parallèle ou perpendiculaire aux lignes de polissage décrites plus haut. La précision des mesures donnée par l'instrument lui-même est excellente, $\delta\Delta = \pm 0{,}05°$ et $\delta\psi = \pm 0{,}005°$.

Matériau	Indice de réfraction n	Coefficient d'extinction k	Longueur de pénétration D_p (en Å)	Références
Aluminium	1,25	6,92	73	[Tompkins-1993] et [Nsm-2002]
Cuivre	0,25	3,41	148	[Tompkins-1993]
Fer	2,43	3,30	153	[Tompkins-1993]
Chrome	3,5	3,5	144	[Nsm-2002]
i-AlCuFeB	5-5,4	4-4,7	113-126	[Demange-2002]
AlCrFe †	5-6,5	2,3-3,2	158-219	[Demange-2002]
i-AlCuFe ‡	3,5	3,2	158	[Eisenhammer-1995]
O_1-AlCuFeCr	3-8	2-5	101-252	cette étude
i-AlCuFe	3-8,8	2-5	101-252	cette étude
Cu_2O	2,95	0,1	5045	[Palik-1985]
CuO	2,7	0,4	1261	[Palik-1985]
Cr_2O_3	3,57	4,365	116	[Palik-1985]
Fe_xO_y	2,63-2,94	0-0,3	1681	[Graat-1999]
Al_2O_3	1,766	0	transparent	[Palik-1985]

Tableau V.3. : Constantes optiques et longueurs de pénétration de différents matériaux à λ=634 nm. Dans le cas des métaux et alliages, ces valeurs ne sont qu'indicatives, elles ont été pour la plupart déterminées par des techniques spectroscopiques à l'air, sans tenir compte de la couche d'oxyde(s) native dans les calculs. † Mesures sur différentes phases approximantes ‡ Mesures sur couches minces de phase icosaédrique.

2.2.b Simulation des données ellipsométriques

Le modèle le plus simple pour simuler l'évolution des données ellipsométriques dans le cas de la croissance d'un film sur un substrat consiste à considérer un substrat homogène, isotrope optiquement, totalement plat sur lequel croit uniformément un oxyde lui aussi homogène et isotrope optiquement (fig. V.12). Pour ce modèle, qui est couramment utilisé avec d'excellents résultats, les seuls paramètres à prendre en compte sont les indices de réfraction complexes N_{sub} et N_{ox} respectivement du substrat et de l'oxyde, l'angle d'incidence θ_1, et l'épaisseur d du film qui croit [Tompkins-1993] [Graat-1999]. Au temps t = 0, dans ce cas idéalisé, le substrat libre de tout film et le milieu (l'air) sont des massifs isotropes et semi-infinis (fig. V.12.a). Le rapport de l'amplitude de l'onde réfléchie par l'amplitude de l'onde incidente est donné par les deux coefficients de réflexion de Fresnel r_p et r_s, définis selon que le vecteur du champ électrique E vibre dans le plan parallèle (p) ou perpendiculaire (s) au plan d'incidence, et qui s'expriment par :

$$r_p^{air/sub} = \frac{N_{sub}\cos(\theta_1) - N_{air}\cos(\theta_2)}{N_{sub}\cos(\theta_1) - N_{air}\cos(\theta_2)} \qquad (V.7)$$

$$r_s^{air/sub} = \frac{N_{air}\cos(\theta_1) - N_{sub}\cos(\theta_2)}{N_{air}\cos(\theta_1) - N_{sub}\cos(\theta_2)} \qquad (V.8)$$

où $N_{sub} = n_{sub}$-ik_{sub} est l'indice de réfraction complexe du substrat,
N_{air}=1+i0=1 est l'indice de réfraction du milieu, ici l'air,
θ_1 est l'angle d'incidence par rapport à la normale de la surface, fixé dans notre cas à 70°,
θ_2 est l'angle (complexe) de réfraction dans le substrat défini, selon la loi de Snell (1621) par :

$$N_{air}\sin(\theta_1) = N_{sub}\sin(\theta_2) \qquad (V.9)$$

Lorsque, pour $t > 0$, le film commence à croître et que son épaisseur d n'est plus nulle, il faut prendre en compte sa présence dans les équations précédentes et considérer les multiples réflexions et réfractions entre ces trois milieux (fig. V.12.b). Le rapport entre les résultantes des ondes réfléchies et incidentes s'exprime cette fois sous la forme des coefficients de réflexion totale résultants R_p et R_s :

$$R_p = \frac{r_p^{air/ox} + r_p^{sub/ox} e^{(-i2\beta)}}{1 + r_p^{air/ox} r_p^{sub/ox} e^{(-i2\beta)}} \quad (V.10)$$

$$R_s = \frac{r_s^{air/ox} + r_s^{sub/ox} e^{(-i2\beta)}}{1 + r_s^{air/ox} r_s^{sub/ox} e^{(-i2\beta)}} \quad (V.11)$$

avec $r^{air/ox}$ et $r^{sub/ox}$ les coefficients de réflexion de Fresnel pour les systèmes respectivement air/oxyde et substrat/oxyde, calculés identiquement au système air/substrat considéré plus haut (Eq. V.7 et V.8). Le facteur de phase, β, est défini par :

$$\beta = \frac{2\pi d N_{ox} \cos(\theta_2)}{\lambda} \quad (V.12)$$

où d est l'épaisseur du film d'oxyde, $N_{ox}=n_{ox}-ik_{ox}$ l'indice complexe de réfraction de l'oxyde et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Les équations V.1 et V.3 donnent les relations entre R_p, R_s et les angles ψ et Δ. Ce modèle, aussi simple soit-il, nécessite déjà l'utilisation d'un ordinateur pour pouvoir aisément simuler les données et en déduire les paramètres physiques. Les figures suivantes illustrent l'utilisation de ce modèle pour simuler l'allure de l'évolution des paramètres ψ et Δ dans le cas de la croissance d'un film sur un substrat. La figure V.13.a présente la croissance d'un film de SiO_2 transparent ($k_{ox} = 0$) sur un substrat en silicium, la figure V.13.b la croissance d'un film de tantale opaque ($k_{ox} \neq 0$) sur un substrat en silicium, et la figure V.14 la croissance d'un film d'alumine Al_2O_3 sur un substrat quasicristallin. Pour des épaisseurs d'oxyde faibles (< 300 Å), dans les trois cas, l'évolution des paramètres ψ et Δ est la même : quand l'oxyde croît, ψ augmente et Δ diminue. Ces résultats permettront par la suite d'évaluer si on peut assimiler ou non l'évolution des paramètres ellipsométriques à la croissance d'une couche d'oxyde.

2.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Un microscope à force atomique a été utilisé pour réaliser des cartes topographiques haute-résolution. L'appareil est un microscope Dimension 3000, de Digital Instruments. Il est équipé d'une table anti-vibrations, et d'un capot d'isolation acoustique. Les mesures ont été réalisées en mode "tapping", qui est un mode usuel de la microscopie à force atomique, où la pointe vient sonder la surface en effectuant un mouvement de vibration vertical à haute fréquence (cf. [Ratner-1998] et [Tsukruk-1997]). La pointe utilisée est en silicium revêtue de nitrure de silicium (Si_3N_4). Son rayon a été contrôlé avant (12-20 nm) et après (30 nm) les mesures avec des nanoparticules de calibrage en or. Cette même pointe a été utilisée pour toutes les mesures (principalement la rugosité RMS, *Root Mean Square*). Les échantillons étudiés par AFM sont d'une part ceux préparés par la technique décrite ci-dessus, d'autre part ceux polis plus finement pour observer plus précisément l'évolution de la rugosité nanométrique lors de l'oxydation des échantillons. Ces derniers ont été polis en utilisant exclusivement de l'eau comme lubrifiant, au papier abrasif SiC jusqu'à la gamme 4000, puis au feutre avec une suspension diamantée à 0,25 µm, nettoyés en bac à ultrasons, rincés au méthanol et séchés au séchoir électrique. Un échantillon a été étudié immédiatement après polissage, et un autre après oxydation à 500°C sous air ambiant pendant 72 h (4320 min).

2.3.a Paramètres rugosimétriques

Une fois l'acquisition réalisée, l'image topographique obtenue est traitée numériquement pour corriger les effets de pente (*flattering procedure*) et extraire les paramètres statistiques de rugosité. Ces paramètres sont très nombreux, et les informations données sur la surface révèlent des indications diverses. Dans cette étude, c'est essentiellement la rugosité RMS (*Root Mean Square*), ou moyenne quadratique des hauteurs par rapport à la ligne moyenne, qui a été exploitée. La ligne moyenne est

définie de telle façon que les aires des pics et des vallées définis par rapport à cette horizontale comme rugosité positive et négative soient égales. La rugosité RMS R_{rms} est alors égale à :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{1}^{N} Z_i} \qquad \text{(nm)} \qquad \text{(V.13)}$$

Z_i étant la hauteur du profil par rapport à la ligne moyenne, qui peut être positive ou négative. Par définition, la moyenne des Z_i est nulle.

2.4 Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X est un outil non destructif utilisé habituellement pour l'analyse des profils de densité électronique des films minces et multicouches, la détermination de leurs épaisseurs et de leurs rugosités [Lee-2000] [Press-1996] [Gibaud-2000]. Cette technique est aussi plus spécifiquement utilisée dans l'étude des films minces d'oxydes [Alvisi-1998] [Bannerjee-1998] [Muralidharam-1997].

Tout comme un rayonnement dont la longueur d'onde est dans le domaine du visible, une radiation de rayons X subit des phénomènes de réfraction et de réflexion à l'interface entre deux milieux aux propriétés optiques différentes. Cependant, dans cette gamme de longueurs d'onde, l'indice de réfraction de la majorité des milieux ne diffère que très peu de l'unité, et l'angle de réfraction est alors très voisin de l'angle d'incidence. Néanmoins, comme la longueur d'onde utilisée permet d'étudier la structure des toutes dernières couches atomiques, cette technique s'est beaucoup développée, et les formalismes mathématiques et programmes informatiques disponibles permettent assez aisément de modéliser les données, sans pour autant avoir recours à la résolution manuelle des équations relativement complexes impliquées.

Comme très peu d'échantillons ont été étudiés par cette technique, seuls les paramètres pris en compte lors de la modélisation seront évoqués (pour une connaissance approfondie de ces techniques, se reporter aux références citées précédemment). Lors de la modélisation du système, les mêmes paramètres que ceux utilisés en ellipsométrie interviennent, à savoir les indices de réfraction (mais à la longueur d'onde utilisée, ici celle du cobalt, soit λ = 1,78897 Å), les épaisseurs des films et les rugosités aux interfaces. Cependant, aux longueurs d'onde des rayons X, l'expression de l'indice complexe de réfraction N suit un autre formalisme :

$$N=1-\delta-i\beta \qquad \text{(V.14)}$$

où β est le coefficient d'absorption (ou d'extinction, selon les auteurs) adimensionnel et dont l'ordre de grandeur est 10^{-6}-10^{-7}, et la quantité δ est définie par l'équation suivante :

$$\delta = \left(\frac{\lambda^2}{2\pi}\right) r_e \rho_e \qquad \text{(V.15)}$$

λ est la longueur d'onde, r_e est le rayon de l'électron ($r_e = 2{,}8.10^{-5}$ Å), et ρ_e est la densité d'électrons dans le matériau (en $e^-/Å^3$). Ainsi, même si la valeur de δ est très faible, de l'ordre de 10^{-5}-10^{-6}, l'indice de réfraction est légèrement inférieur à 1. Un rayonnement incident dont l'angle d'incidence (défini cette fois comme l'angle entre le rayonnement incident et la surface) est inférieur à un angle critique θ_c est donc totalement réfléchi par la surface. Comme δ est très petit, cet angle critique l'est aussi. Si l'on néglige le coefficient d'absorption β, aux faibles angles d'incidence, on montre que :

$$\theta_c^2 = 2\delta \qquad \text{(V.16)}$$

Les valeurs typiques que prend θ_c sont inférieures à 0,5°. La détermination de cet angle permet d'accéder à la densité électronique des matériaux, éventuellement comparable à des valeurs obtenues par ailleurs (calculs *ab initio* à partir de la structure cristalline par exemple).

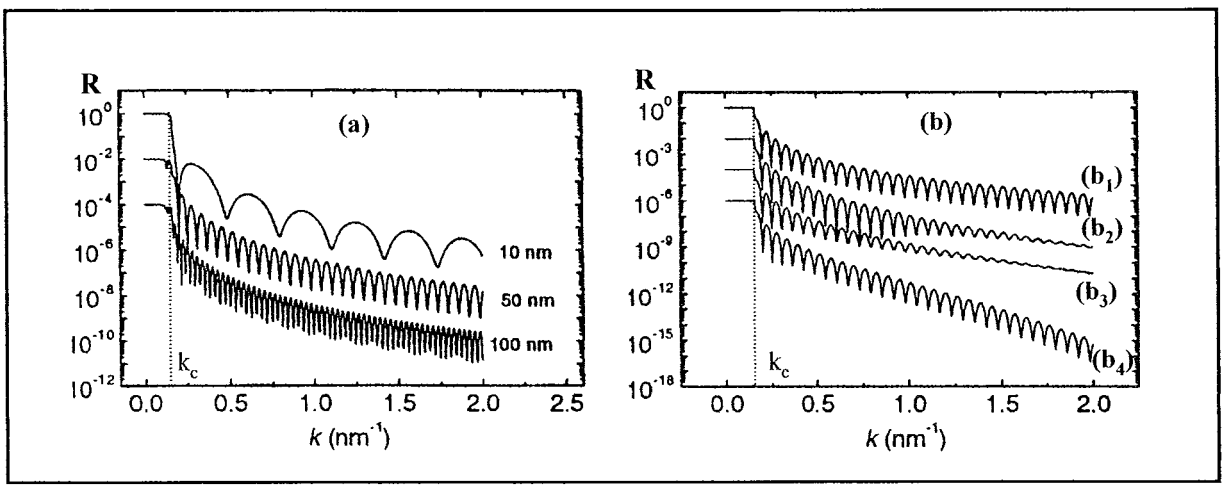


Figure V.15 : Modélisation de l'évolution de la réflectivité R en fonction du nombre d'onde k pour différents systèmes optiques. Le vecteur d'onde critique k_c auquel correspond l'angle critique θ_c est clairement identifiable. (a) Monocouches de différentes épaisseurs sur un substrat. (b) Effet de la rugosité à l'interface monocouche/substrat σ_1 et en surface σ_2 (monocouche de 50 nm) : (b_1) $\sigma_1 = 0$ nm, $\sigma_2 = 0$ nm ; (b_2) $\sigma_1 = 0{,}7$ nm, $\sigma_2 = 0{,}3$ nm ; (b_3) $\sigma_1 = 0{,}3$ nm, $\sigma_2 = 0{,}7$ nm ; (b_4) $\sigma_1 = 0{,}7$ nm, $\sigma_2 = 0{,}7$ nm. D'après [Lee-2000].

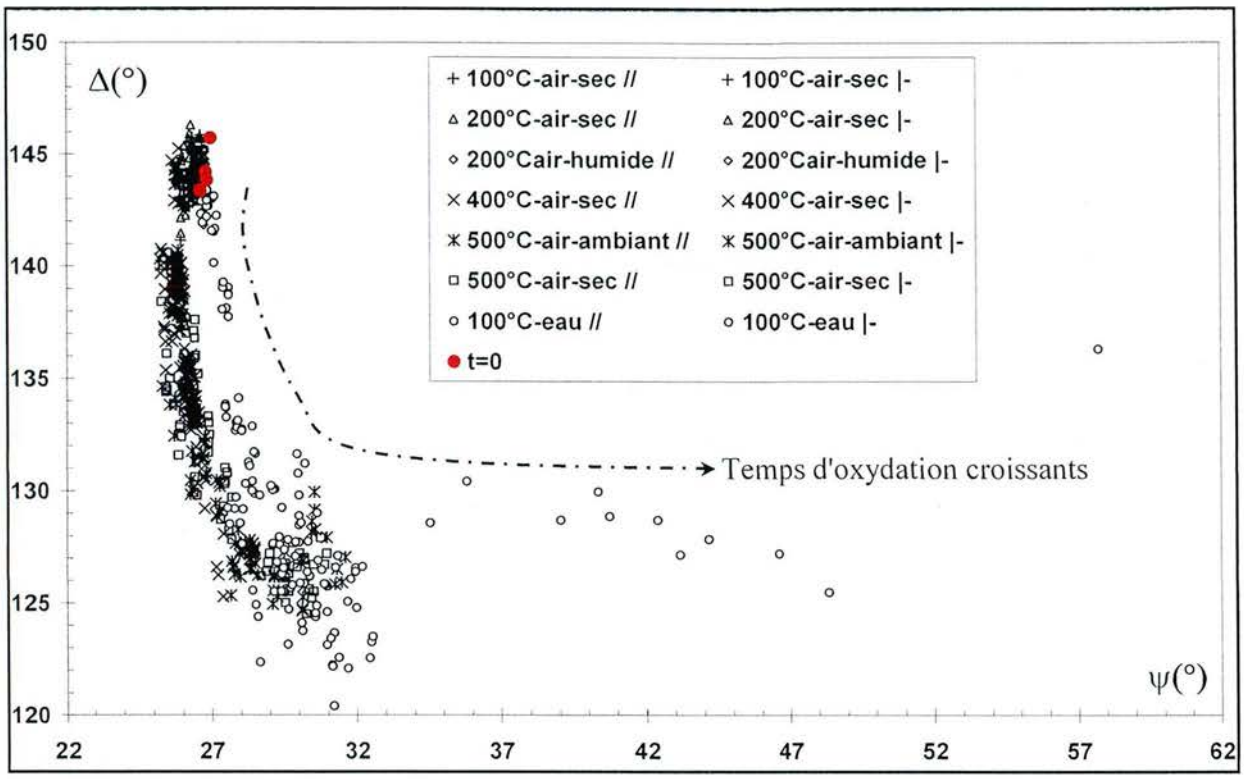


Figure V.16 : Présentation de l'ensemble des données ellipsométriques dans le plan $\{\psi,\Delta\}$. Les symboles // et |- signifient que les rayures de polissage des échantillons étaient placées respectivement parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence du rayonnement LASER.

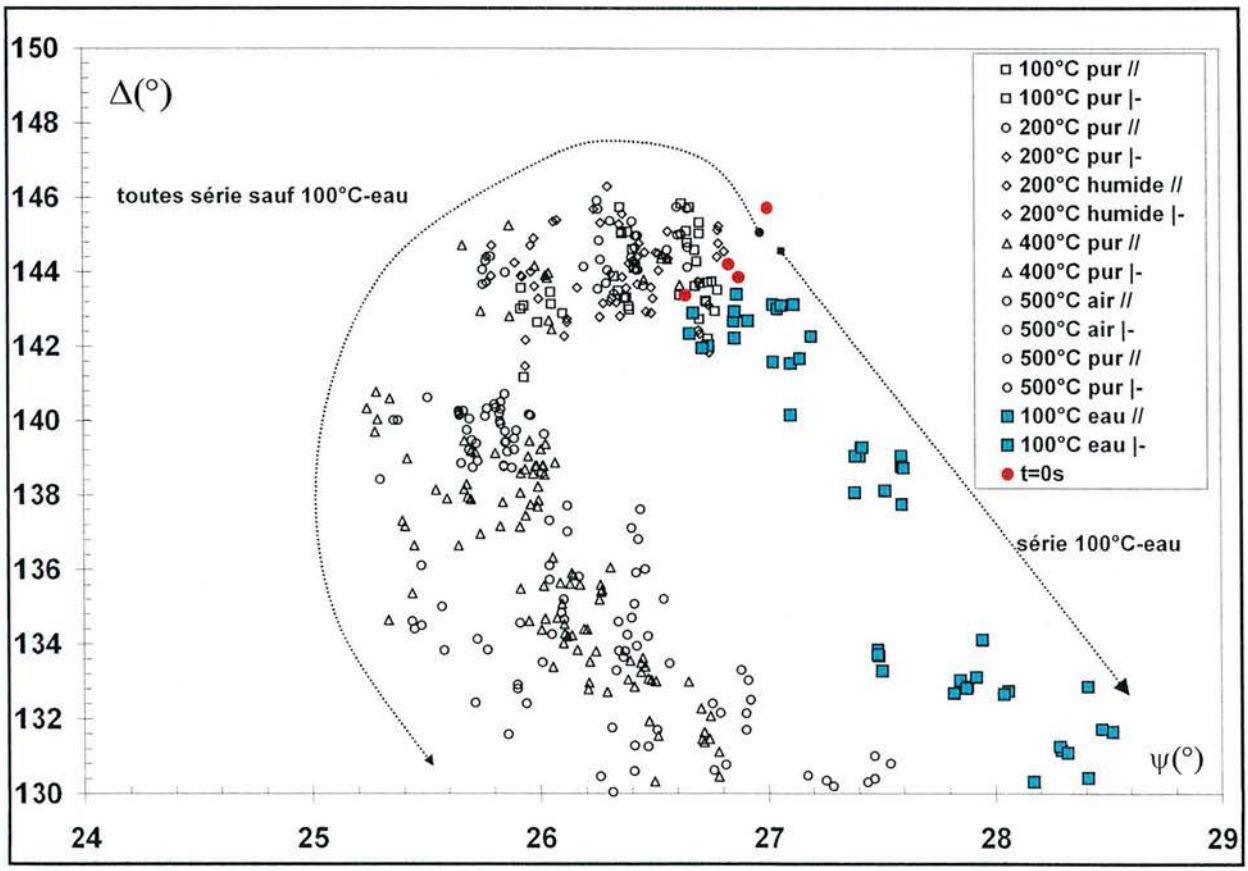


Figure V.17 : Détail de la figure précédente.

La réflectivité R est calculée comme étant le quotient de l'intensité réfléchie à un angle θ, $I(\theta)$ par l'intensité du faisceau incident I_0 :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \qquad (V.17)$$

On représente habituellement sur les graphiques l'évolution de la réflectivité en fonction du transfert de vecteur d'onde (ou transfert de moment) q :

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \qquad (nm^{-1}) \qquad (V.18)$$

Les résultats sont aussi présentés en fonction du vecteur d'onde k (= $2\pi/\lambda$ en nm^{-1}) ou de l'angle d'incidence (défini comme précédemment, c'est-à-dire l'angle complémentaire de celui défini en ellipsométrie). Un exemple de courbes de réflectivité est donné par la figure V.15. A l'angle critique θ_c est liée une quantité de transfert de vecteur d'onde q_c qui introduit une relation directe entre q_c et ρ_e :

$$q_c = 0{,}0375.\sqrt{\rho_e} \qquad (nm^{-1}) \qquad (V.19)$$

Jusqu'à cet angle critique (q_c critique), le rayonnement est totalement réfléchi et la réflectivité vaut 1. Puis, la réflectivité décroît selon une tendance qui dépend du système optique. Dans tous les cas présentés par la figure V.15, ce système est constitué d'un substrat sur lequel est déposé un film : la réflectivité décroît en oscillant. La fréquence de ces oscillations est essentiellement liée à l'épaisseur du film en surface, tandis que l'amplitude et la forme de l'enveloppe des amplitudes de ces oscillations sont principalement liées à la rugosité du film et à la rugosité à l'interface entre le substrat et le film. Si cette technique permet d'évaluer les résultats en ellipsométrie, la détermination des grandeurs physiques que sont les indices de réfraction, les épaisseurs de film et les rugosités dépend là aussi du modèle optique choisi.

Les raisons de l'étude d'un nombre limité d'échantillons sont les temps d'acquisition, très longs, nécessaires pour limiter les phénomènes de bruit de fond et surtout le fait que les échantillons polis selon la méthode standard sont trop rugueux pour être étudiés par cette technique. Ainsi, les échantillons examinés par cette technique ont subi une préparation de surface différente des échantillons des séries oxydées : ils ont subi une étape de polissage supplémentaire plus fine, sur feutre avec une suspension de particules d'alumine à 0,25 µm, comme certains échantillons d'AFM. Les résultats obtenus seront interprétés avec d'extrêmes précautions, puisqu'il a été démontré que les conditions de préparation initiales influencent de manière critique l'état d'oxydation des échantillons (chap. IV).

2.5 Autres techniques utilisées

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X a permis d'analyser les échantillons pour certains temps d'oxydation. Cette technique et l'instrument utilisé ont été présentés au chapitre IV.

De nombreuses surfaces oxydées ont été étudiées par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD, voir annexes) afin d'identifier la nature amorphe ou cristalline de la couche d'oxyde ainsi que la croissance éventuelle de nouvelles phases lors de l'oxydation. Un diffractomètre Inel, à incidence fixe, équipé d'une source en cobalt (λ = 1,78897 Å), a été utilisé à cet effet. Il est muni d'un monochromateur plan avant en germanium et muni de fentes réglées pour fournir une ouverture de faisceau de 5 mm en largeur et 50 µm en hauteur et d'un détecteur courbe CPS 120.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil Philips XL30S-FEG.

La microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée sur un appareil Philips CM200.

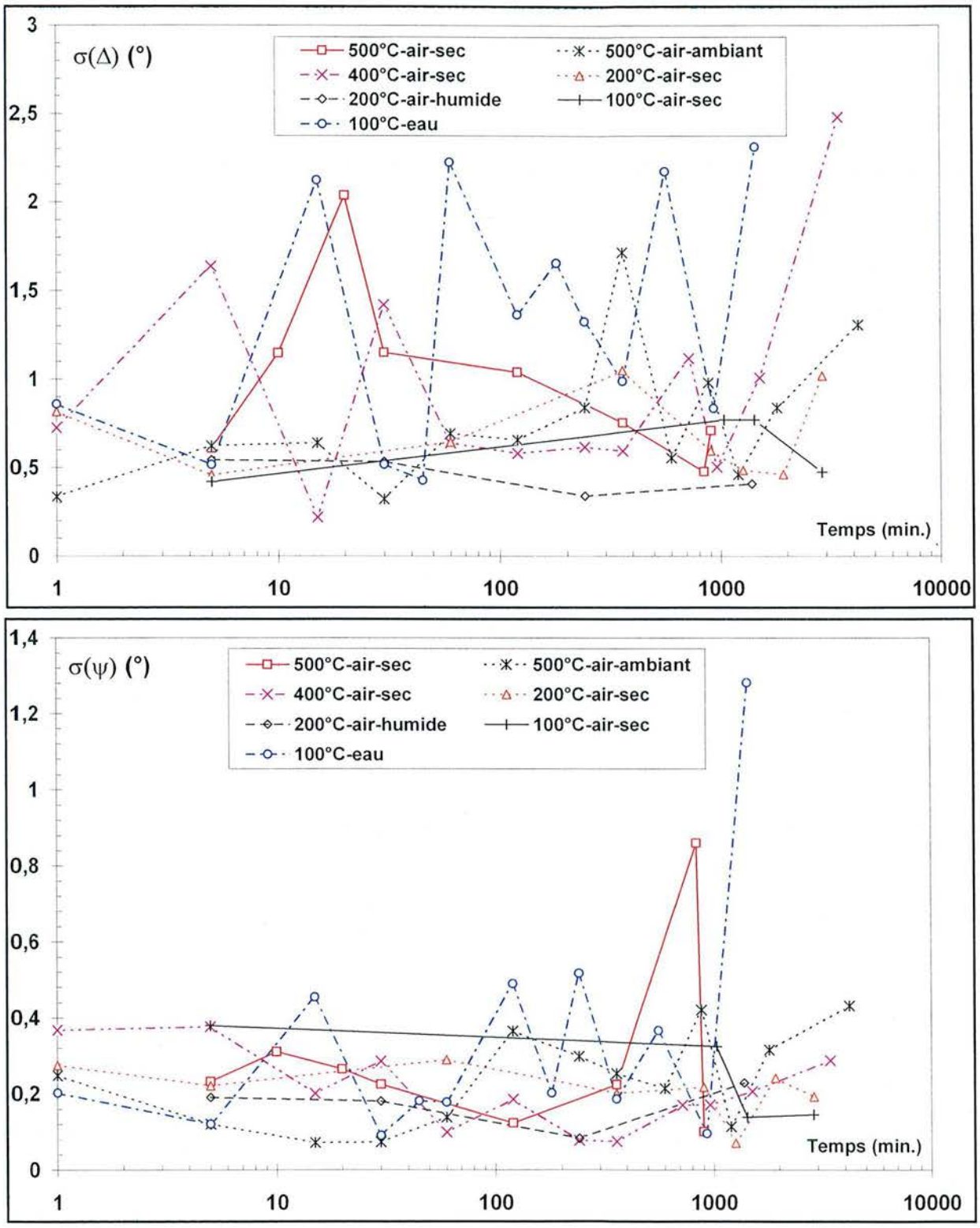


Figure V.18 : Ecarts-types $\sigma(\Delta)$ et $\sigma(\psi)$ en fonction du temps d'oxydation pour l'ensemble des séries. Les lignes sont juste des guides visuels.

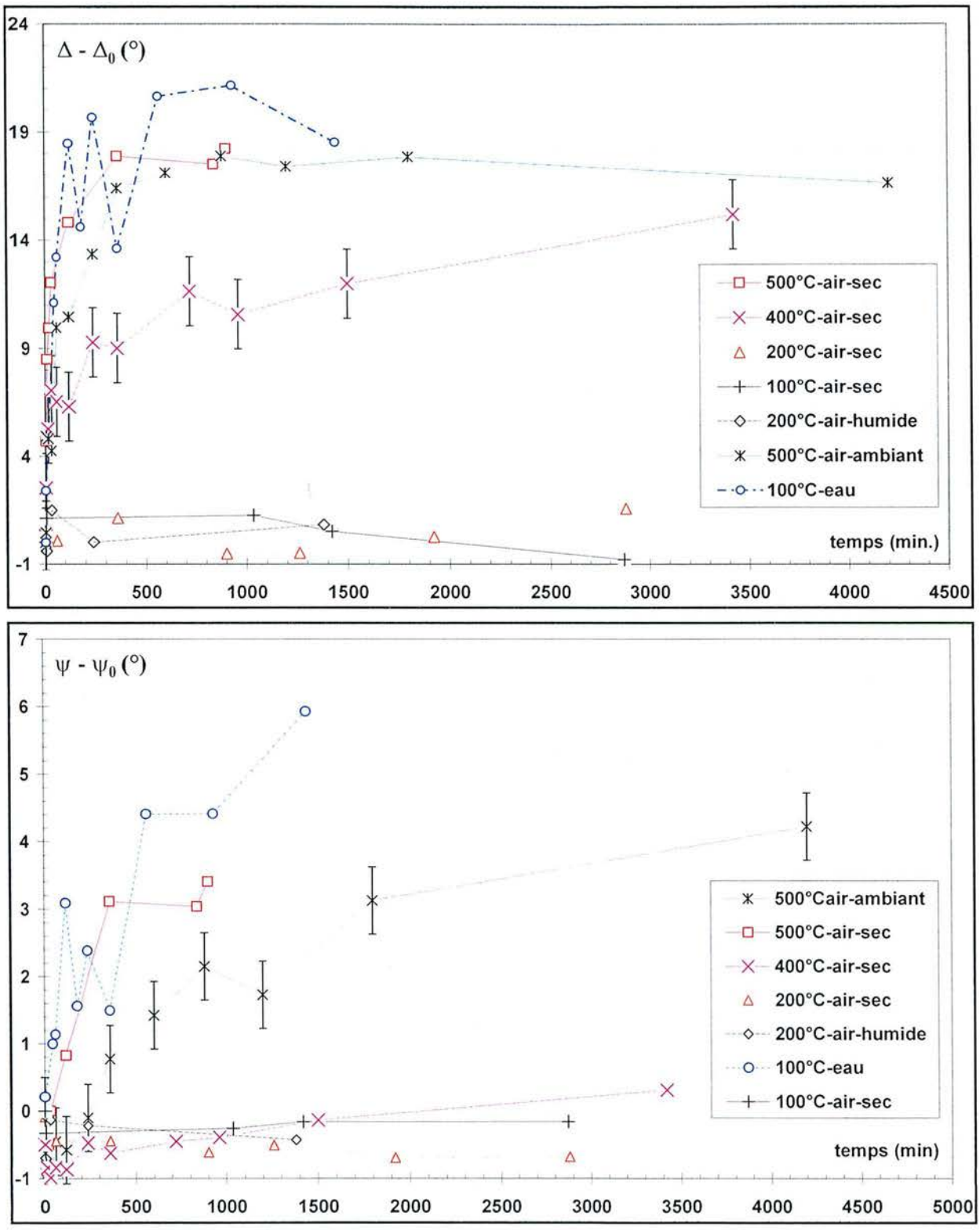


Figure V.19 : Evolution des deux angles ellipsométriques ψ et Δ en fonction du temps. Les lignes ne sont que des guides visuels. Dans les deux graphiques, pour plus de clarté, seule une série est représentée avec les barres d'erreur.

3. Résultats

3.1 Mesures ellipsométriques

3.1.a Tendances pour l'ensemble des données

Avant même de modéliser les données obtenues par ellipsométrie, il convient de s'assurer que, au cours de l'oxydation, il y a évolution des paramètres ellipsométriques et dans ce cas, que cette évolution peut être attribuée sans ambiguïté à la croissance d'une couche d'oxyde. A cette fin, l'ensemble des points d'acquisition pour les sept séries figure sur le graphique V.16. Il s'agit d'une représentation usuelle des données ellipsométriques, dans le plan $\{\psi, \Delta\}$, qui rend difficilement lisible l'évolution en fonction du temps d'oxydation. Mise à part la série 100°C-eau, les points de chacune des série sont indiscernables, et toutes suivent les mêmes tendances, à savoir une évolution globalement elliptique du couple (Δ, ψ). Les valeurs de Δ et ψ au temps d'oxydation t = 0 s sont $\Delta = 143{,}15 \pm 1{,}6°$ et $\psi = 26{,}85 \pm 0{,}5$ ° (la méthode utilisée pour déterminer les incertitudes sera discutée dans la partie suivante). Pour toutes les séries y compris la série 100°C-eau, des temps d'oxydation plus longs se traduisent par l'augmentation du paramètre ψ et la diminution du paramètre Δ. Comparé à l'allure des courbes présentées par les figures V.13 et V.14, ce comportement correspond effectivement à la croissance uniforme d'un film isotrope sur un substrat plat isotrope.

Dans le détail, cependant, il faut nuancer cette tendance. La figure V.17 présente un agrandissement de la plage des données pour de faibles variations de ψ et Δ par rapport aux valeurs initiales. Premièrement, ces faibles variations correspondent à l'ensemble des temps d'oxydation pour les séries 100°C-air-sec, 200°C-air-sec et 200°C-air-humide alors que, pour les séries à plus haute température, il s'agit des premières minutes d'oxydation. Deuxièmement, il y a clairement un comportement différent entre l'ensemble des séries et la série 100°C-eau : pour les premières, le couple (ψ, Δ) évolue en formant une sorte de boucle autour du point initial avant de suivre la tendance indiquée plus haut, à savoir une augmentation en ψ et une diminution en Δ, tandis que pour la seconde, cette boucle ne se produit pas et l'évolution est directement celle caractéristique de la croissance d'une couche d'oxyde. Les différentes raisons qui conduisent à de telles évolutions seront examinées plus loin. Pour les longs temps d'oxydation dans les atmosphères les plus agressives, l'évolution des paramètres ellipsométriques s'écarte de nouveau du modèle strict de croissance uniforme d'un film isotrope sur un substrat plat et isotrope, avec une stabilisation de l'angle Δ et une évolution uniquement de ψ.

A ce stade, plusieurs constats s'imposent. D'abord, le couple d'angles (ψ, Δ), pour toutes les séries, suit une tendance qui correspond à la croissance d'une couche d'oxyde. Ensuite, pour toutes les séries sauf la série 100°C-eau, comme ce couple emprunte le même circuit, la couche d'oxyde a donc des caractéristiques identiques : mêmes éléments chimiques oxydés, même cristallographie et même mode de croissance. Enfin, pour la série 100°C-eau, étant donné que ce couple emprunte un circuit différent, au moins une sinon plusieurs caractéristiques de la couche d'oxyde diffèrent. Dans ce dernier cas, il faut considérer les mécanismes usuels de corrosion plutôt que ceux d'oxydation (corrosion sèche), à savoir la formation de produits de corrosion complexes, comme des hydroxydes ou des phases spinelles, qui impliqueraient tous les éléments métalliques de l'alliage. Une inspection visuelle confirmée au microscope métallographique conforte cette dernière constatation : pour toutes les séries, aucune modification notable ne se manifeste, alors que pour la série 100°C-eau, des auréoles irisées bleues-jaunes de tailles comprises entre 1 et 3 mm de diamètre peuvent facilement être observées.

3.1.b Evaluation des incertitudes

La mesure des paramètres ellipsométriques est très précise : $\delta\Delta = \pm 0{,}05°$ et $\delta\psi = \pm 0{,}005°$. Cependant, les écarts entre différentes mesures pour un échantillon sont très importants. Les incertitudes et surtout leur évolution en fonction du temps d'oxydation, qui peut traduire l'apparition d'hétérogénéités, ont été déterminées avec une attention particulière. Ainsi, à chaque temps d'oxydation, l'écart-type σ des mesures a été calculé en appliquant le formalisme usuel :

$$\sigma(\psi) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\psi_i - \overline{\psi})^2}{n}} \quad (°) \qquad \text{[Gieck-1997] (V.20)}$$

$$\sigma(\Delta) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta_i - \overline{\Delta})^2}{n}} \quad (°) \qquad \text{[Gieck-1997] (V.21)}$$

où n, compris entre 6 et 10, est le nombre de mesures sur un échantillon donné,
$\overline{\psi}$ et $\overline{\Delta}$ sont les moyennes arithmétiques des n mesures sur l'échantillon.

Si la dispersion des mesures suit une loi gaussienne, ce qui n'a pas été contrôlé étant donné le trop faible nombre de valeurs expérimentales pour une étude statistique, 95,44 % des mesures sont comprises dans l'intervalle $X = \overline{X} \pm 2\sigma$ (X= ψ ou Δ). L'incertitude δ sur les mesures a donc été choisie comme étant égale à deux fois la moyenne arithmétique des écarts-types σ, soit $\delta\Delta = 1{,}6°$ et $\delta\psi = 0{,}5°$. Comparés à la précision de l'instrument, ces écarts se révèlent extrêmement importants. Cela signifie, à l'échelle de la surface sondée, soit 1 mm², que la surface n'est pas homogène, mais présente des irrégularités. Celles-ci sont présentes dès l'étape de préparation, parce qu'avant même l'oxydation des échantillons, à l'état initial, on trouve ces écarts-types importants. Pour évaluer l'influence de l'oxydation sur ces hétérogénéités, les écarts-types ont été calculés en fonction du temps d'oxydation, comme le présente la figure V.18. Aucune évolution sensible n'est détectée, même pour la série 100°C-eau pour laquelle, d'un point à l'autre, des variations très importantes (plus de 150 %) sont enregistrées. Cela signifie que ces hétérogénéités, présentes avant que l'oxydation ne débute, n'évoluent plus ou peu. Ceci sera un résultat significatif lorsqu'on en viendra à considérer par la suite l'évolution de la rugosité en fonction de l'oxydation.

3.1.c Effet des conditions d'oxydation

Au-delà des tendances observées dans le plan de représentation $\{\Delta, \psi\}$, il est utile de choisir un mode de représentation des données qui permette d'évaluer l'évolution des paramètres ellipsométriques en fonction du temps d'oxydation. Il a été démontré, pour l'essentiel, que l'évolution de ces paramètres est reliée à la croissance de la couche d'oxyde. En conséquence, la figure V.19 représente l'évolution de ψ et Δ par rapport aux valeurs initiales ψ_0 et Δ_0 en fonction du temps d'oxydation sur deux graphiques séparés. On constate que, pour l'ensemble des séries, les évolutions de $(\Delta-\Delta_0)$ et de $(\psi-\psi_0)$ suivent les mêmes tendances, avec seulement des ordres de grandeur différents. La convention de représentation suivante a finalement été choisie pour mettre en évidence qualitativement les différentes cinétiques d'oxydation, en abscisse l'échelle des temps et en ordonnées la fonction y(t) définie par :

$$y(t_i) = |\Delta_i - \Delta_0| + |\Psi_i - \Psi_0| \quad (°) \qquad (V.22)$$

où ψ_0 et Δ_0 sont les valeurs de ψ et Δ au temps t = 0 indiquées plus haut
ψ_i et Δ_i sont les valeurs de ψ et Δ au temps t = t_i
y(t) s'exprime donc en degrés.

La figure V.20.a présente les données dans ce mode de représentation. Par souci de clarté, les incertitudes sur y(t) ($\delta y = \delta\psi + \delta\Delta$) ne sont indiquées que pour une série. Il est aisé de constater qu'une variation de y(t) égale à 3° ne signifie pas une croissance de la couche d'oxyde, pour laquelle des variations plus importantes devraient être enregistrées.

Trois cinétiques apparaissent à la lecture de ce graphique. Pour les séries 100°C-air-sec, 200°C-air-sec et 200°C-air-humide, la variation de y(t) ne dépasse pas 3° quels que soient les temps d'oxydation. La cinétique de croissance de l'oxyde est donc extrêmement lente, voire nulle. Pour les séries 400°C-air-sec, 500°C-air-sec et 500°C-air-ambiant, l'évolution est très nette dès les premières minutes d'oxydation, puis se ralentit pour des temps plus longs.

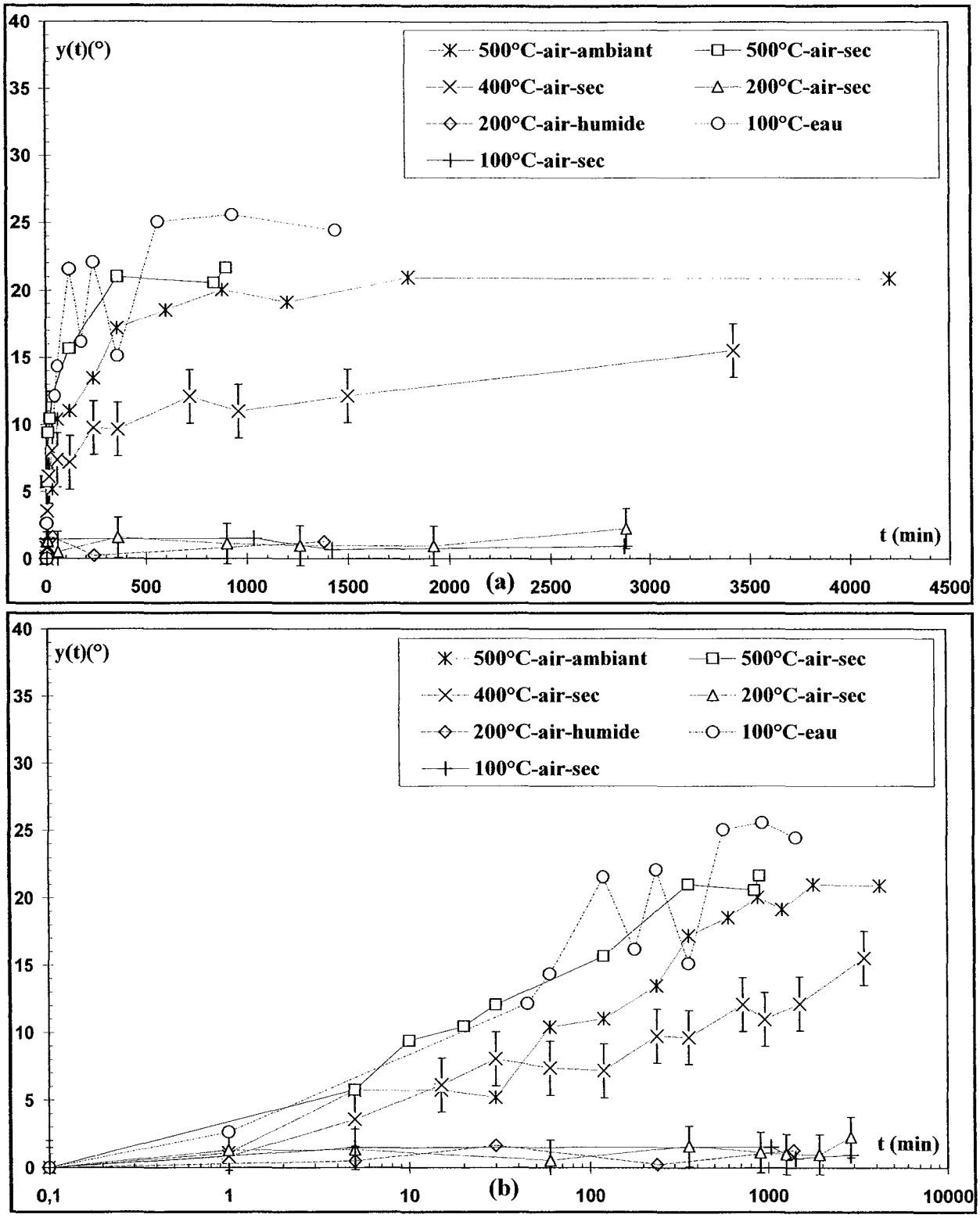


Figure V.20 : Evolution du paramètre *y* en fonction du temps d'oxydation pour les différentes séries. (a) échelle de temps linéaire, (b) échelle de temps logarithmique décimale. Par souci de clarté, l'incertitude n'est représentée que pour une seule série. Les lignes ne sont que des guides visuels.

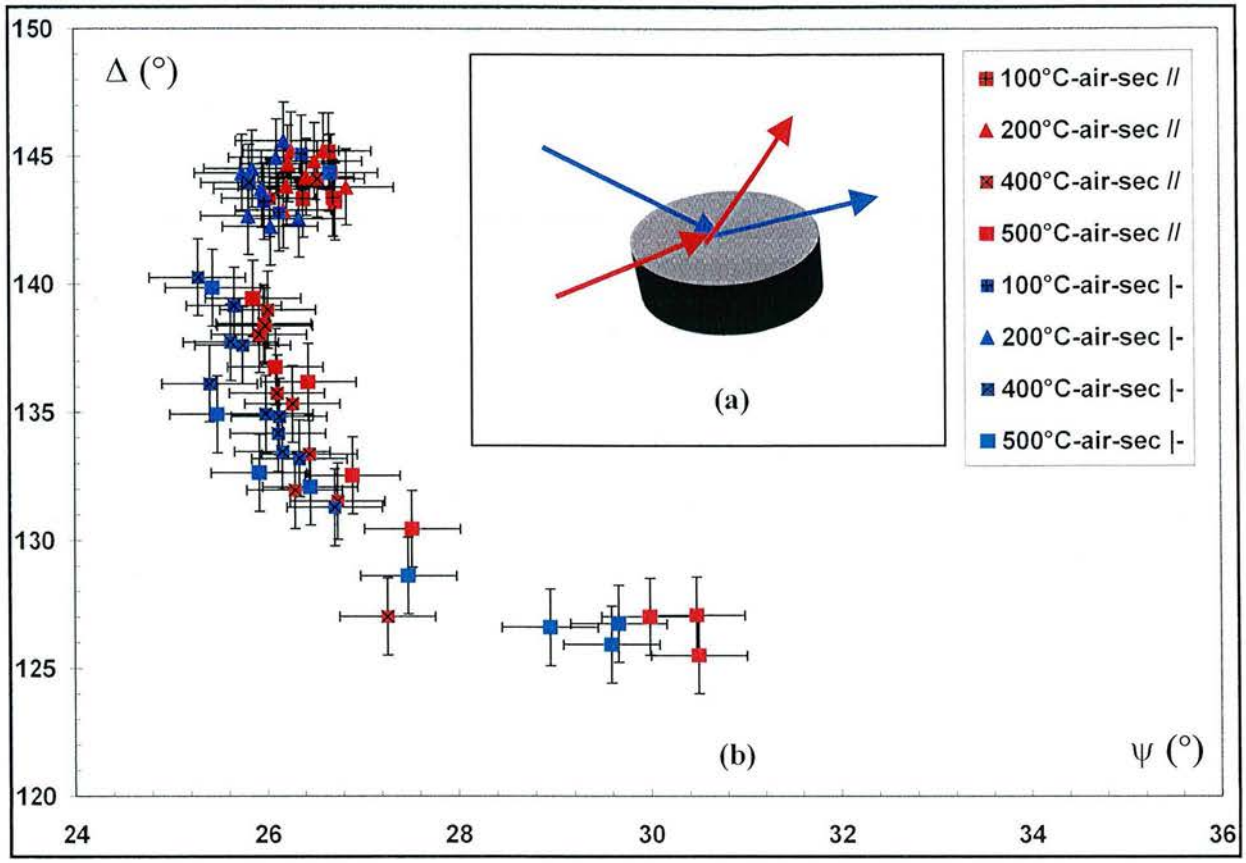


Figure V.21 : Effet de la rugosité. (a) Illustration de l'orientation des rayures de polissage parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence du rayonnement. (b) Décalage systématique des valeurs selon l'orientation.

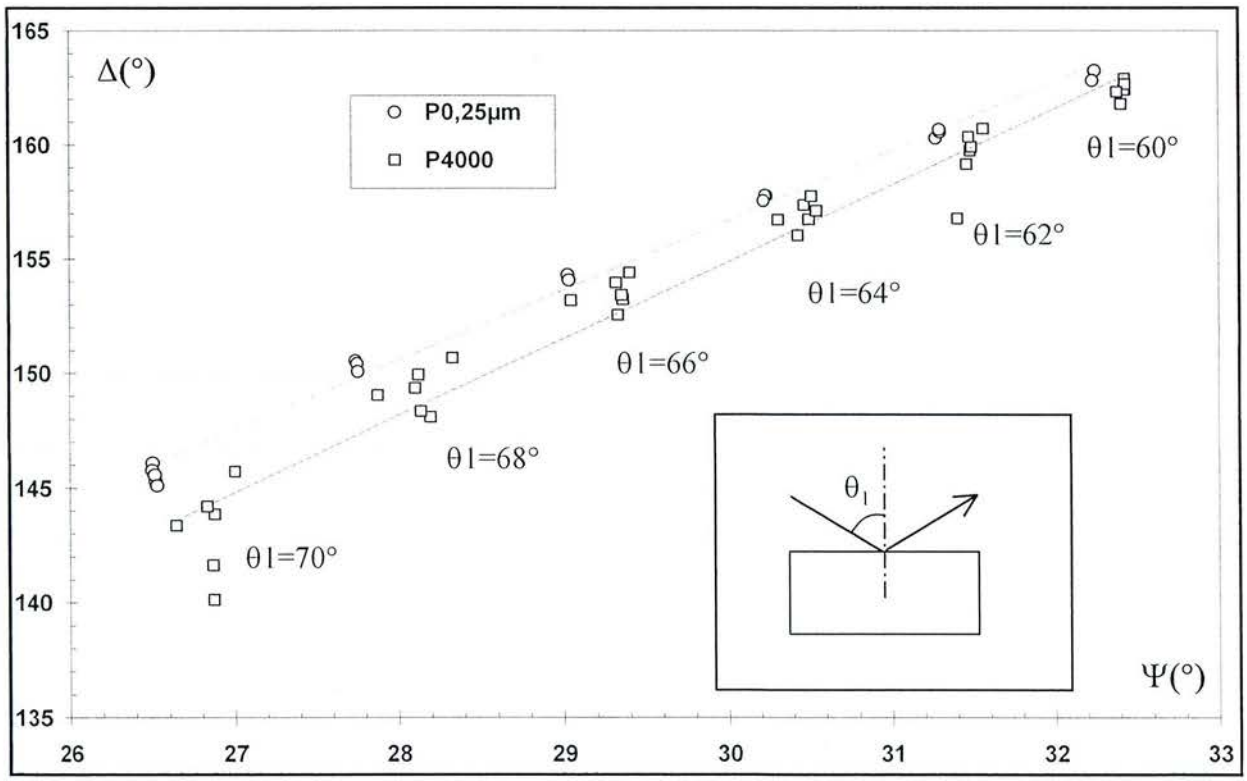


Figure V.22 : Effet de la rugosité. Evolution de ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence et selon la méthode de polissage. Les lignes ne sont que des guides visuels.

Les cinétiques se classent dans cet ordre : cinétique la plus lente pour 400°C-air-sec, plus rapide pour 500°C-air-ambiant, et la plus rapide pour 500°C-air-sec. Ce dernier point ne correspond pas à ce qui pouvait être déduit des études antérieures. En effet, l'atmosphère d'oxydation est considérée d'autant plus agressive que le taux d'humidité de celle-ci est élevé, donc la série 500°C-air-sec devrait avoir une cinétique plus lente que la série 500°C-air-ambiant. Or c'est l'inverse qui est observé.

Comme cela a été décrit dans la partie consacrée à la description des dispositifs expérimentaux, les températures d'oxydation n'ont pas été mesurées à la surface des échantillons, mais sont celles des thermocouples de régulation des fours. Comme les géométries des fours diffèrents, on peut émettre l'hypothèse que la température des échantillons dans le four sous atmosphère contrôlée serait légèrement supérieure à celle dans le four sous air ambiant.

Le dernier type de cinétique considéré est celui de la série 100°C-eau. En changeant le mode de représentation des données, on ne rend plus compte du parcours propre à cette série dans le plan $\{\psi, \Delta\}$, qui traduisait la croissance d'un oxyde de propriétés optiques différentes. Ainsi, pour cette série, l'évolution d'une valeur donnée $y(t)$ ne représente pas forcément la même épaisseur d'oxyde que pour toutes les autres séries, où deux $y(t)$ identiques signifient deux couples (ψ, Δ) identiques. Il convient donc de considérer la cinétique de cette série avec circonspection. Ceci dit, l'écart au comportement des autres séries dans le plan $\{\psi, \Delta\}$ de la série 100°C-eau se résume à un décalage de 1° environ de l'angle ψ. Il est donc acceptable qualitativement de considérer que la croissance de la couche d'oxyde(s) pour cette série produit une évolution similaire en $y(t)$. Dans ces conditions, la cinétique d'oxydation dans cette atmosphère est plus rapide encore que la cinétique observée à 500°C dans l'air sec.

Pour l'ensemble des séries, la croissance de la couche d'oxyde semble se ralentir, voire s'arrêter après environ 1000 minutes d'oxydation. Afin de discriminer ces deux hypothèses, l'échelle des temps est présentée en unités logarithmiques décimales sur la figure V.20.b. Ceci rend compte des équations évidemment non-linéaires qui régissent la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde ou dans le substrat. Il n'est donc pas surprenant de constater un phénomène de ralentissement de croissance, ce qui correspond aux cinétiques d'oxydation observées généralement. Cependant, à ce stade, il est impossible de vérifier le type de comportement à l'oxydation en regard des théories classiques, dites parabolique, logarithmique ou logarithmique inverse, parce que la relation entre $y(t)$ et l'épaisseur n'est pas proportionnelle et ne sera déterminée avec précision que si un modèle optique correct permet de simuler les données.

3.1.d Effet de la rugosité

Comme il a été déjà précisé, les échantillons ont été polis de façon à obtenir volontairement des lignes de polissage toutes orientées dans une seule direction. De même, pour évaluer l'effet de cette rugosité sur les valeurs des angles ellipsométriques, des mesures ont été réalisées en prenant soin de placer ces raies de polissage parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence du rayonnement incident (fig. V.21.a). La figure associée à cette expérience (fig. V.21.b) présente, quant à elle, l'ensemble des moyennes pour chaque temps d'oxydation de chacune des séries selon qu'elles ont été mesurées parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence. Pour l'ensemble des données, les mesures pour lesquelles le rayonnement rencontre la rugosité la plus importante (les lignes de polissage étant placées perpendiculairement au plan d'incidence) se trouvent décalées presque systématiquement vers des valeurs de ψ inférieures. En revanche, le décalage en Δ varie d'un point à l'autre, avec une tendance à des valeurs de Δ supérieures dans le cas des rayures perpendiculaires. Pour l'essentiel, si ces variations sont observables, elles sont toutes comprises dans l'intervalle d'incertitude. Ainsi, lors de la modélisation des données, la rugosité pourra être négligée pour un écart de cet ordre de grandeur. La figure V.22 présente une autre méthode utilisée pour évaluer l'influence de la rugosité. Dans l'objectif de valider un modèle optique avant oxydation des échantillons, la variation des angles ellipsométriques a été mesurée en fonction de l'angle d'incidence θ_i pour deux échantillons polis de manière différente. Le premier l'a été selon la procédure usuelle décrite plus haut, le second a été poli au papier abrasif SiC jusqu'à la gamme 4000 puis sur feutre à l'aide d'une solution diamantée à 0,25 µm.

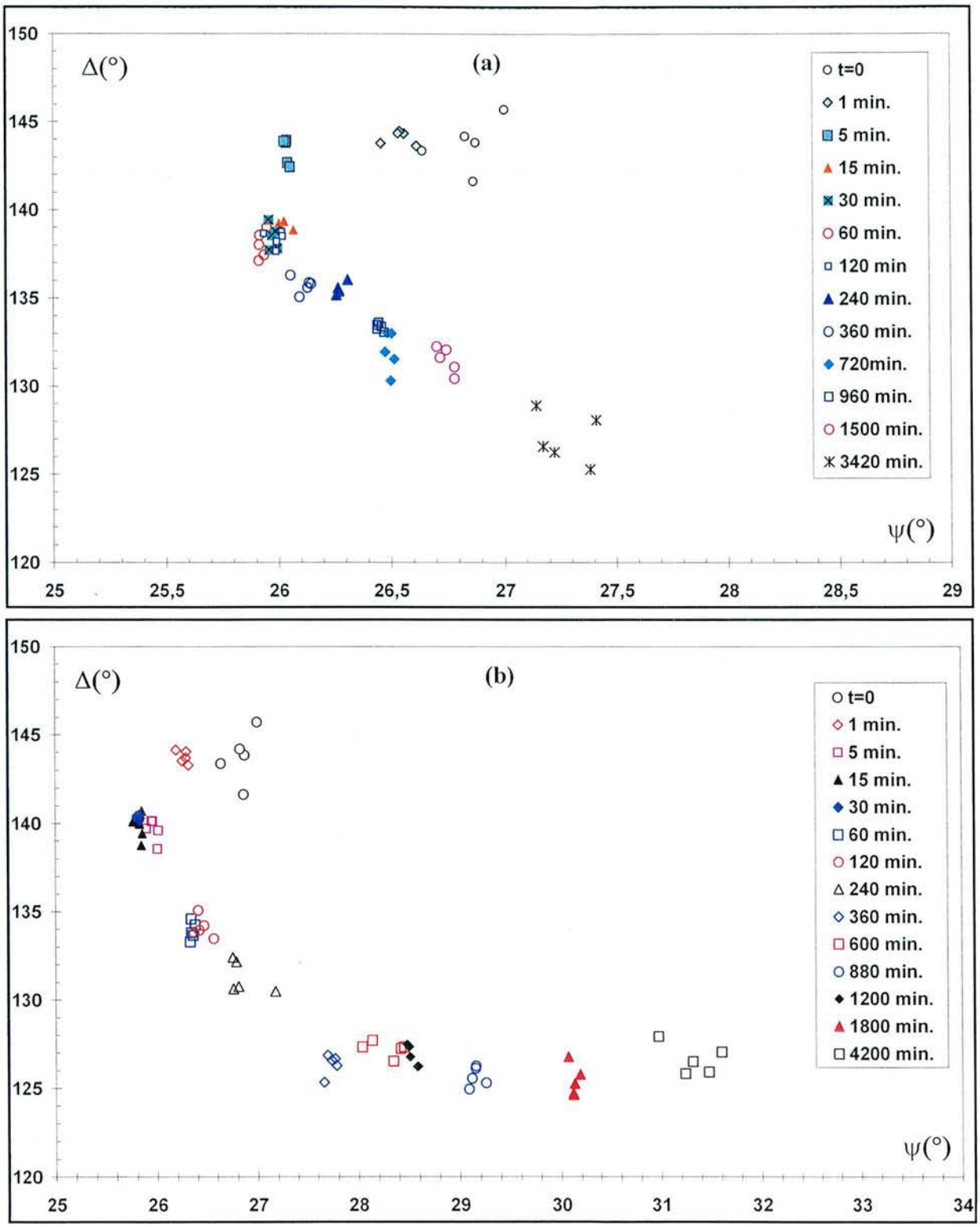


Figure V.23 : Illustration de quelques irrégularités qui apparaissent dans l'évolution des angles ellipsométriques au fur et à mesure de l'oxydation. (a) Série 400°C-air-sec //. (b) Série 500°C-air-ambiant //.

Le premier présente donc une rugosité supérieure au deuxième, comme les mesures en AFM le montreront. Cette fois-ci, à l'inverse, ψ varie vers de plus fortes valeurs et Δ vers des plus faibles, dans des proportions qui excèdent l'intervalle d'incertitude. Donc, la rugosité ne doit plus être négligée pour un écart de cet ordre de grandeur.

Cependant, les résultats d'XPS ont déjà montré que, selon la méthode de polissage, les couches d'oxydes qui se forment sont différentes, donc l'écart des mesures ellipsométriques s'en trouve modifié. Comme l'échantillon poli à 0,25 µm a ensuite été oxydé 72 h à 500°C, il est possible de comparer les valeurs pour une même atmosphère et un même temps d'oxydation avec cependant une technique de préparation initiale différente. Pour l'échantillon poli au papier SiC de grade 4000, les valeurs du couple d'angles (ψ, Δ) sont (30° ± 0,5° ; 127,7° ± 1,6°) alors qu'elles sont de (30,9° ± 0,5° ; 123,7° ± 1,6°) pour l'échantillon poli à 0,25 µm. On retrouve là le comportement observé pour l'ensemble des séries mais amplifié puisque les écarts sortent de l'intervalle d'incertitude.

Ainsi l'évolution éventuelle de la rugosité lors de l'oxydation, qui peut être influencée par l'orientation, est donc un paramètre qui pourra être ignoré en première approximation si l'ordre de grandeur de celle-ci n'excède pas l'écart entre la rugosité mesurée parallèlement et celle mesurée perpendiculairement aux lignes de polissage. Ces mesures seront détaillées lors de la présentation des résultats d'AFM.

3.1.e Irrégularités

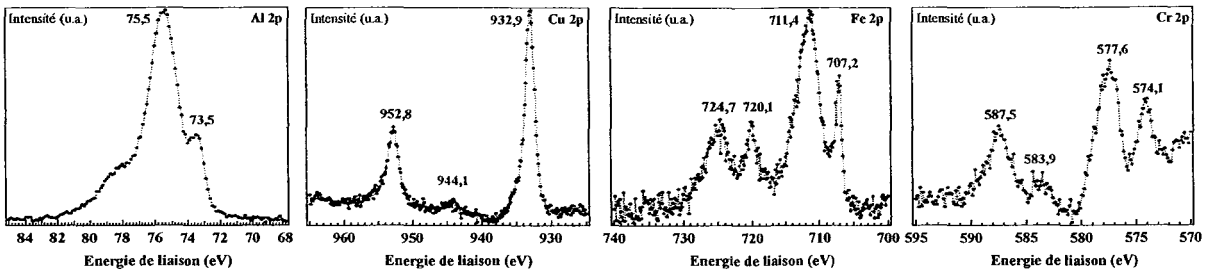
Les modes de représentation des données ellipsométriques choisis jusqu'ici ont permis de comprendre et de classer les différents comportements à l'oxydation de la phase orthorhombique, mais ils ne rendent pas compte de certaines des irrégularités constatées. Les graphiques de la figure V.23 présentent les données dans le plan {ψ, Δ} avec des codes de couleurs différents selon les temps d'oxydation. Quelles que soient les séries ou les temps d'oxydation, les points sont toujours situés sur la même courbe générique d'évolution du couple (ψ, Δ) en fonction du temps d'oxydation (donc de l'épaisseur de la couche d'oxyde). Mais, pour certains échantillons, l'oxydation n'a pas amené une croissance d'oxyde conforme aux autres ordres de grandeur. En d'autres termes, les positions des différents échantillons dans le plan {ψ, Δ} ne s'enchaînent pas toujours logiquement dans l'ordre croissant des temps d'oxydation, comme le démontrent par exemple les positions respectives des points qui correspondent à des temps d'oxydation de 720 et 960 minutes pour la série 400°C-air-sec (fig. V.23.a). Cela signifie que certains échantillons se sont comportés différemment, s'oxydant bien plus ou bien moins rapidement que ne le laissait prévoir la tendance générale. Ceci peut être attribué à un certain nombre de facteurs : des surfaces d'échantillons physiquement différentes – phases, tailles des grains, réseaux de fissures, oxydes natifs...-, une modification de l'atmosphère ou de la température d'oxydation.

Les surfaces ont été caractérisées par DRX et microscopie optique. La préparation des surfaces et l'oxydation des échantillons ont été réalisées autant que faire se peut dans les mêmes conditions. Malgré toutes ces précautions employées, une reproductibilité suffisante ne peut être garantie. Ceci signifie l'extrême sensibilité de ces surfaces métalliques aux conditions de préparation et d'oxydation, et une variation minime de celles-ci non détectée par le protocole expérimental pourtant rigoureux peut avoir une influence très importante sur la cinétique d'oxydation.

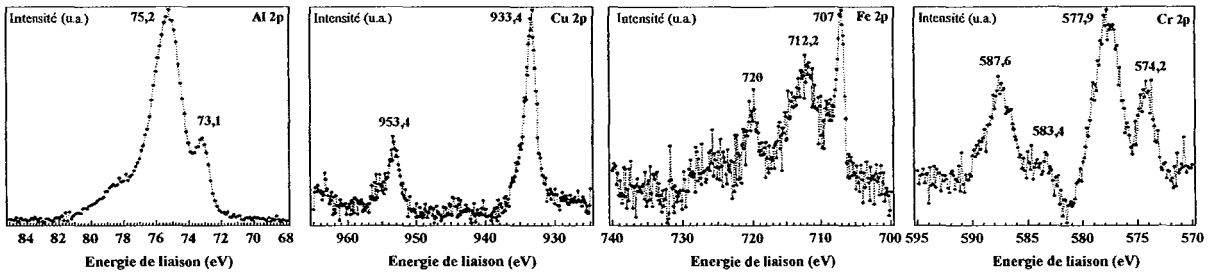
Cependant, cette influence ne perturbe pas le sens des mesures et les conclusions qu'on peut en tirer. Ainsi, malgré la dispersion des résultats, on a démontré que la cinétique d'oxydation à 500°C est toujours plus rapide qu'à 400°C.

3.2 Résultats de Spectroscopie de Photoélectrons X

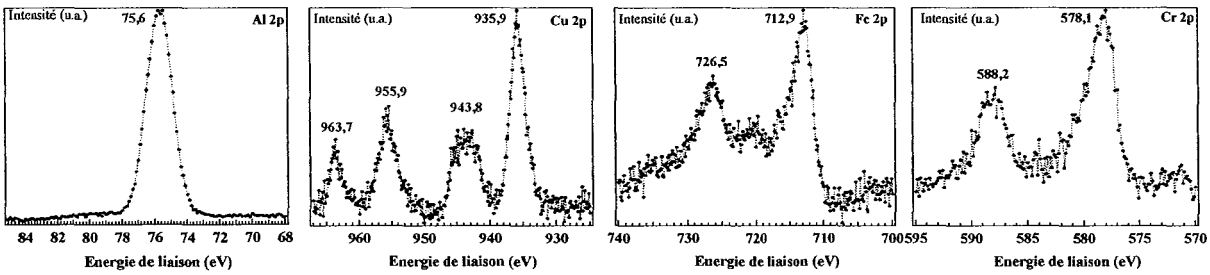
L'état initial d'oxydation a été décrit dans le chapitre IV. Avec la méthode de polissage type, se forme une couche uniforme et amorphe de tous les éléments oxydés sous tous leurs états d'oxydation. A titre de rappel, les spectres caractéristiques Al 2p, Cu 2p, Fe 2p et Cr 2p sont présentés sur la figure V.24.a. Trois autres échantillons ont été étudiés après oxydation : 200°C-air-sec 5 min, 500°C-air-sec 240 min (4h), et 100°C-eau 1h. Ils sont présentés respectivement sur les figures V.24.b, c et d lors de leur acquisition avec un angle de collection de 75°.



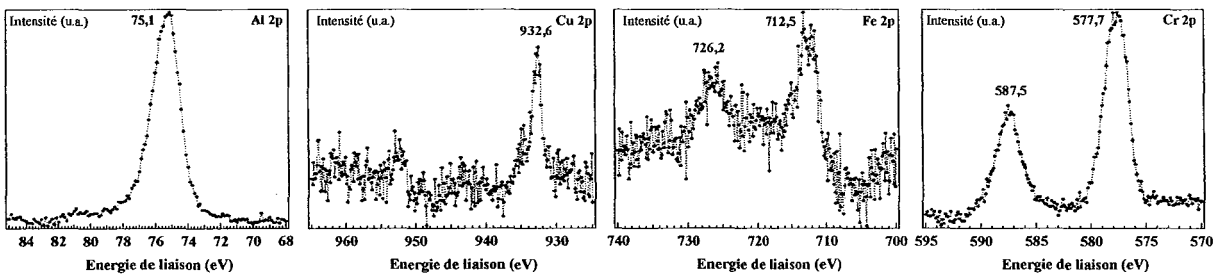
(a) O_1 juste après polissage à l'eau avec du papier SiC 4000 70°



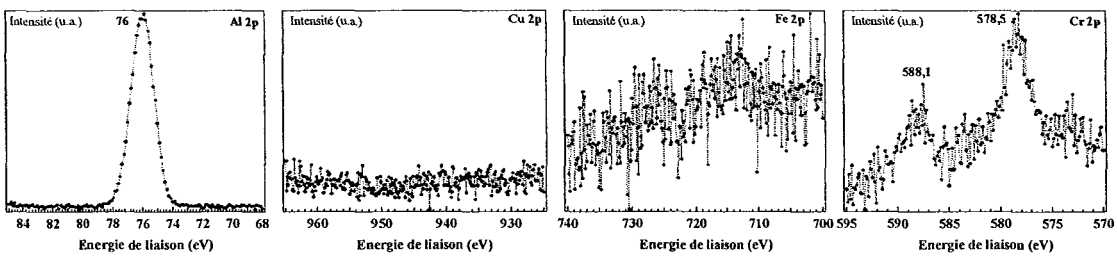
(b) O_1 200°C-air-sec 5 min 75°



(c) O_1 500°C-air-sec 4h 75°



(d) O_1 100°C-eau 1h 75°



(e) O_1 0,25 µm 500°C 72h air ambiant 75°

Figure V.24 : Résultats de la caractérisation par XPS sur différents échantillons.

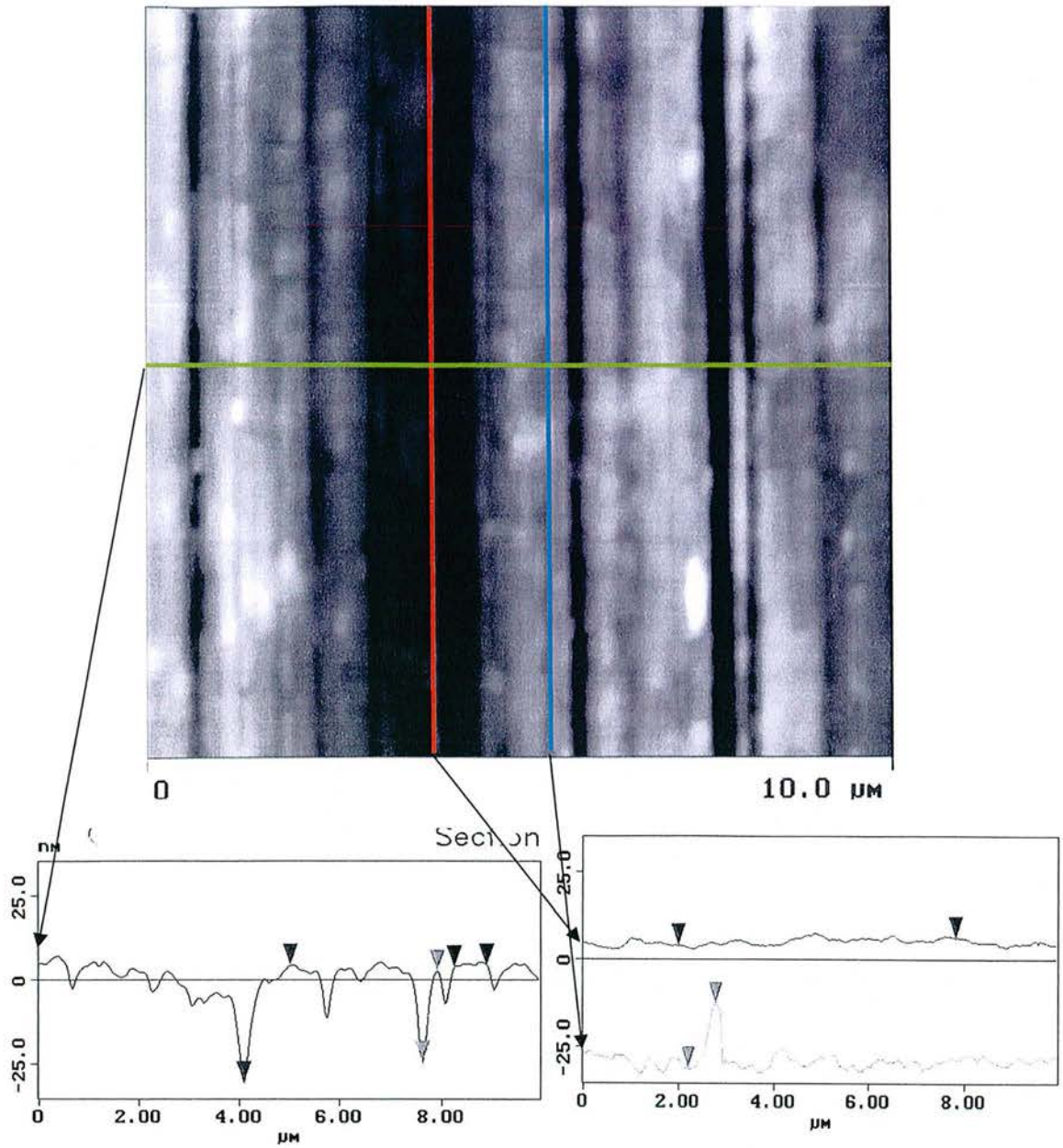


Figure V.25 : Image topographique d'après les mesures en AFM d'un échantillon fraîchement poli selon la méthode P4000, ainsi que plusieurs profils selon deux directions, perpendiculairement et parallèlement aux rayures de polissage.

Dans le cas de l'oxydation à 200°C, après seulement 5 minutes, on ne constate aucune évolution notable de l'état initial. Les mêmes oxydes sont présents et les intensités relatives sont identiques. A l'inverse, à 500°C et 100°C, les changements sont radicaux. Dans les deux cas, on ne distingue plus les intensités des éléments métalliques.

A 500°C, tous les oxydes sont présents, et les intensités relatives de ceux-ci suivent les tendances décrites au chapitre IV : l'oxyde d'aluminium est le plus présent (70 % at. environ), puis viennent les oxydes de chrome, de fer (10 % environ) et de cuivre (moins de 10 %). Le pic de plasmons de l'oxyde de cuivre CuO est particulièrement apparent. Le fait que son intensité soit de 40 % inférieure à l'intensité du pic voisin, situé à 935,9 eV, suggère que cet oxyde serait la seule espèce de cuivre oxydé [Castle-1994] [Moulder-1992]. Dans le cas de l'oxydation dans l'eau bouillante, après seulement une heure, la couche d'oxyde(s) est déjà suffisamment épaisse pour que les raies métalliques n'apparaissent plus, c'est-à-dire supérieure à 10 nm. L'oxyde d'aluminium est encore majoritaire, mais l'oxyde de chrome est aussi très développé, alors que les oxydes de fer et de cuivre sont minoritaires. Dans le cas du cuivre, le pic de plasmon est cette fois presque inexistant, et la position du pic à 932,6 eV, au lieu de 935,9 eV dans le cas de la formation de CuO ou $Cu(OH)_2$, indique cette fois la formation majoritaire de Cu_2O. Les figures aux angles de collection plus faibles présentent les mêmes caractéristiques, ce qui suggère de nouveau une uniformité de la répartition des oxydes en épaisseur, alors qu'on pourrait dans ce cas s'attendre à la formation d'un oxyde particulier en surface (oxyde de chrome par exemple).

Un autre échantillon poli avec une suspension à 0,25 µm (méthode P0,25µm) et oxydé 72 heures à 500°C dans l'air ambiant a également été étudié (fig. V.24.e). Aucun des signaux métalliques n'apparaît. Le signal du cuivre est totalement absent, celui de l'oxyde de fer est à peine discernable, et celui du chrome est faible. Dans ce cas, c'est essentiellement de l'alumine qui est présente dans l'épaisseur sondée, avec un résidu d'oxyde de chrome. L'oxyde qui se forme à 100°C dans l'eau se distingue très clairement de celui formé dans l'atmosphère à 500°C.

3.3 Résultats de Microscopie à Force Atomique

La figure V.25 présente une image topographique AFM d'un échantillon fraîchement poli selon la méthode standard, ainsi que deux profils, pris selon deux directions, perpendiculairement et parallèlement aux rayures de polissage. Ces rayures apparaissent clairement sur l'image, et la distorsion d'échelle induit l'impression d'une surface très rugueuse, mais l'angle entre l'horizontale et la pente oblique d'une rayure de polissage est en réalité inférieur au degré. L'échantillon est donc très plat, et son profil rugosimétrique mesuré en profilométrie conventionnelle ne fait apparaître que l'aspect globalement arrondi lié au polissage manuel, mais pas les rayures de polissage. Comme le montrent les deux profils, la rugosité peut être considérée selon deux composantes, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire aux raies de polissage. La rugosité RMS moyenne de l'échantillon est ainsi d'environ 7 ± 2 nm, séparée en une rugosité RMS parallèle plus faible, aux environs de 2 ± 0,5 nm, et une rugosité RMS perpendiculaire plus importante, autour de 12 ± 3 nm.

L'image topographique en trois dimensions d'un échantillon poli selon la même méthode puis oxydé à 500°C pendant 70h (Fig V.26.c) présente les mêmes caractéristiques rugosimétriques.

Pour évaluer l'évolution éventuelle de la rugosité, un échantillon a été poli plus finement, selon la méthode P0,25 µm (chap. IV). L'image topographique en trois dimensions de cet échantillon montre un aspect de la surface bien moins rugueux et les lignes de polissage plus fines dans différentes directions, résultat du polissage sur feutre en mouvements rotatifs (fig. V.26.a). La rugosité RMS est ici de 0,8 ± 0,2 nm.

Ce même échantillon a été ensuite oxydé à 500°C sous air ambiant pendant 72 h et de nouveau scanné. Une vue topographique de la surface oxydée montre clairement la différence entre les deux surfaces sous l'aspect de nombreux pics d'une hauteur de 25-30 nm, régulièrement répartis sur la surface oxydée (fig. V.26.b). Ces pics sont en réalité des bosses, et l'angle réel entre la pente de ces pics et la ligne horizontale est de l'ordre de 2°. De plus, comme ils n'occupent qu'une fraction mineure de la surface totale, la rugosité RMS, qui vaut ici 1,5 ± 0,4 nm, ne varie pas grandement.

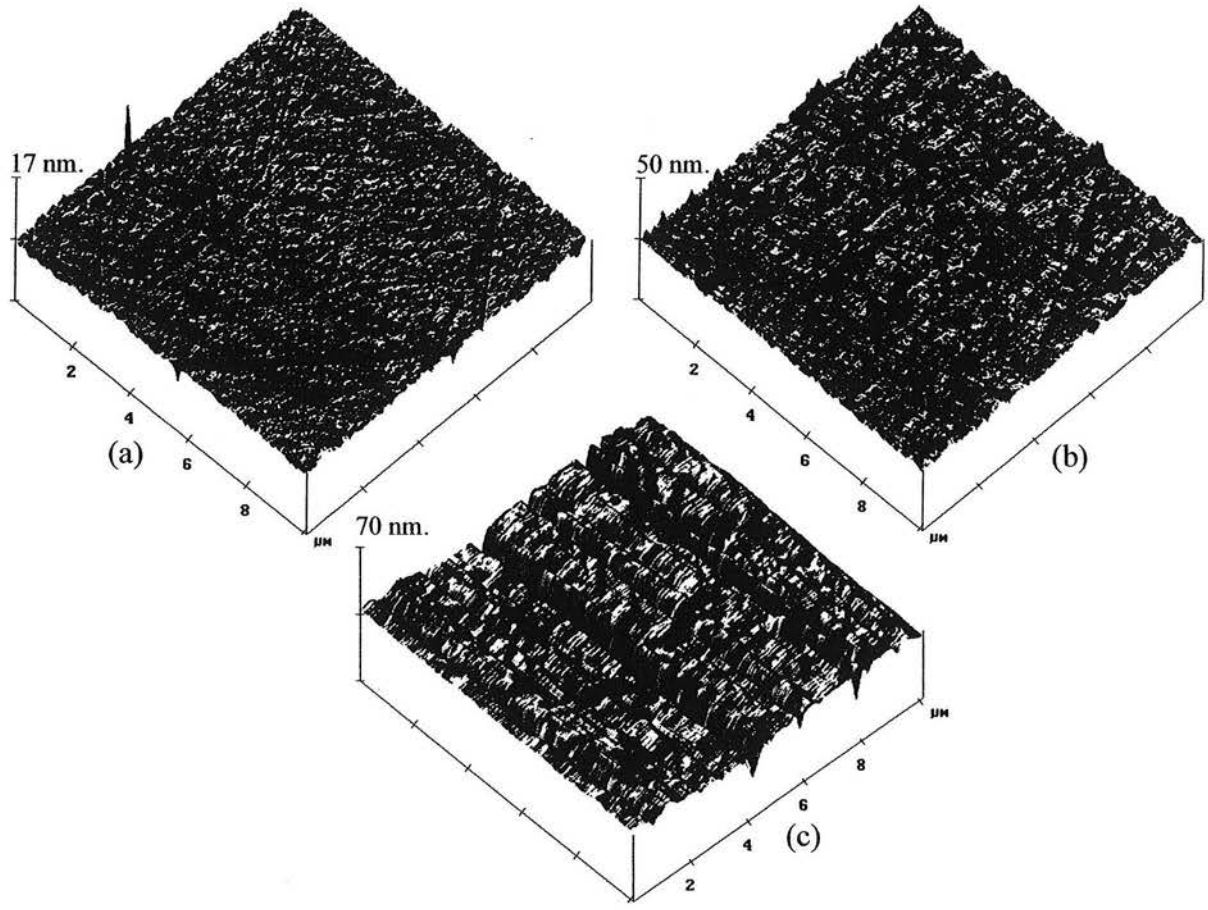


Figure V.26 : Reconstruction topographique en trois dimensions de surfaces scannées à l'AFM. (a) Echantillon P0,25µm scanné juste après polissage. (b) Echantillon P0,25µm oxydé 72 h à 500°C sous air ambiant. (c) Echantillon poli P4000 scanné juste après le polissage.

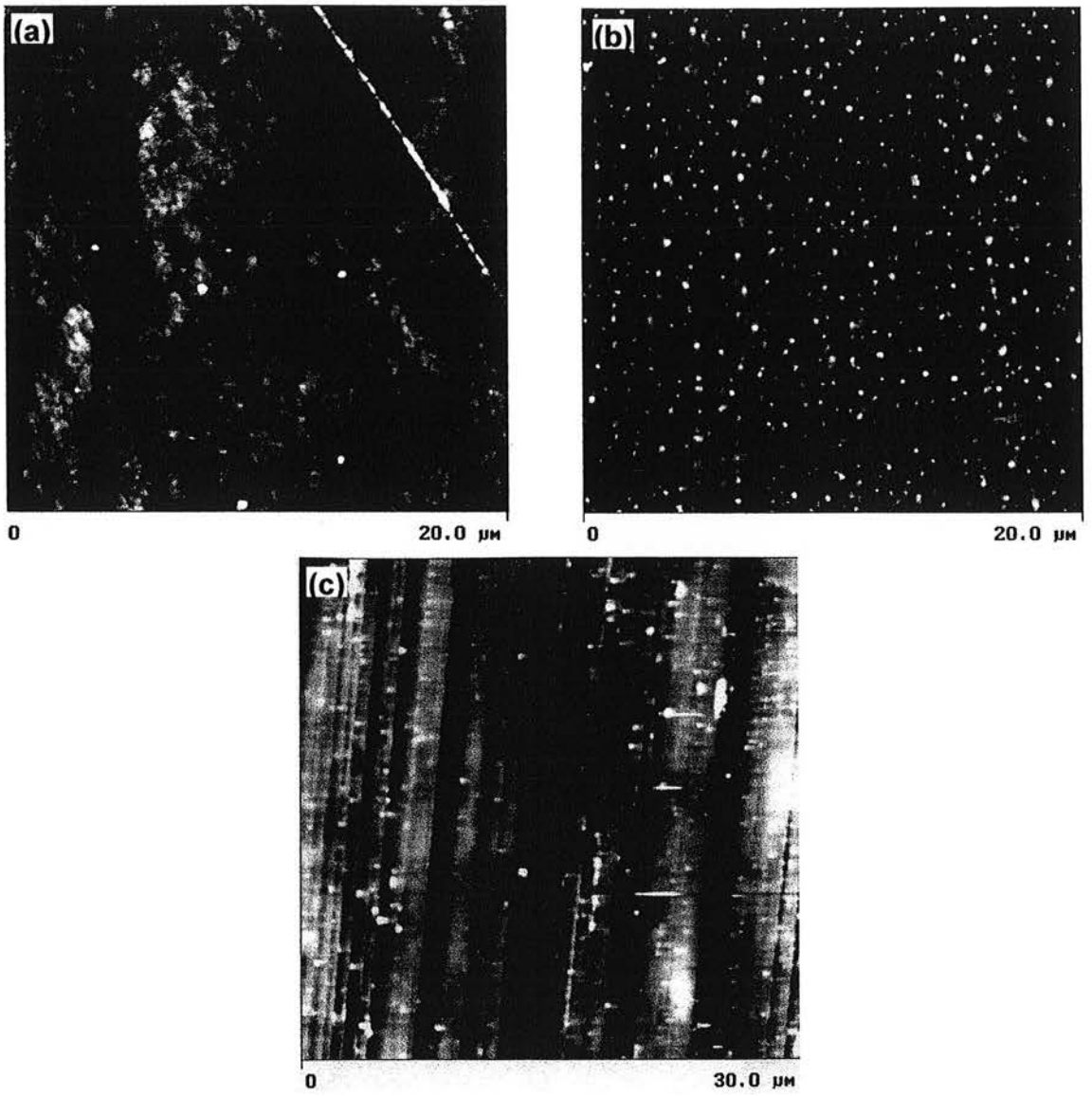


Figure V.27 : Images topographiques de surfaces scannées à l'AFM. (a) Echantillon P0,25µm scanné juste après polissage. (b) Echantillon P0,25µm oxydé 72 h à 500°C sous air ambiant. (c) Echantillon poli P4000 scanné juste après le polissage.

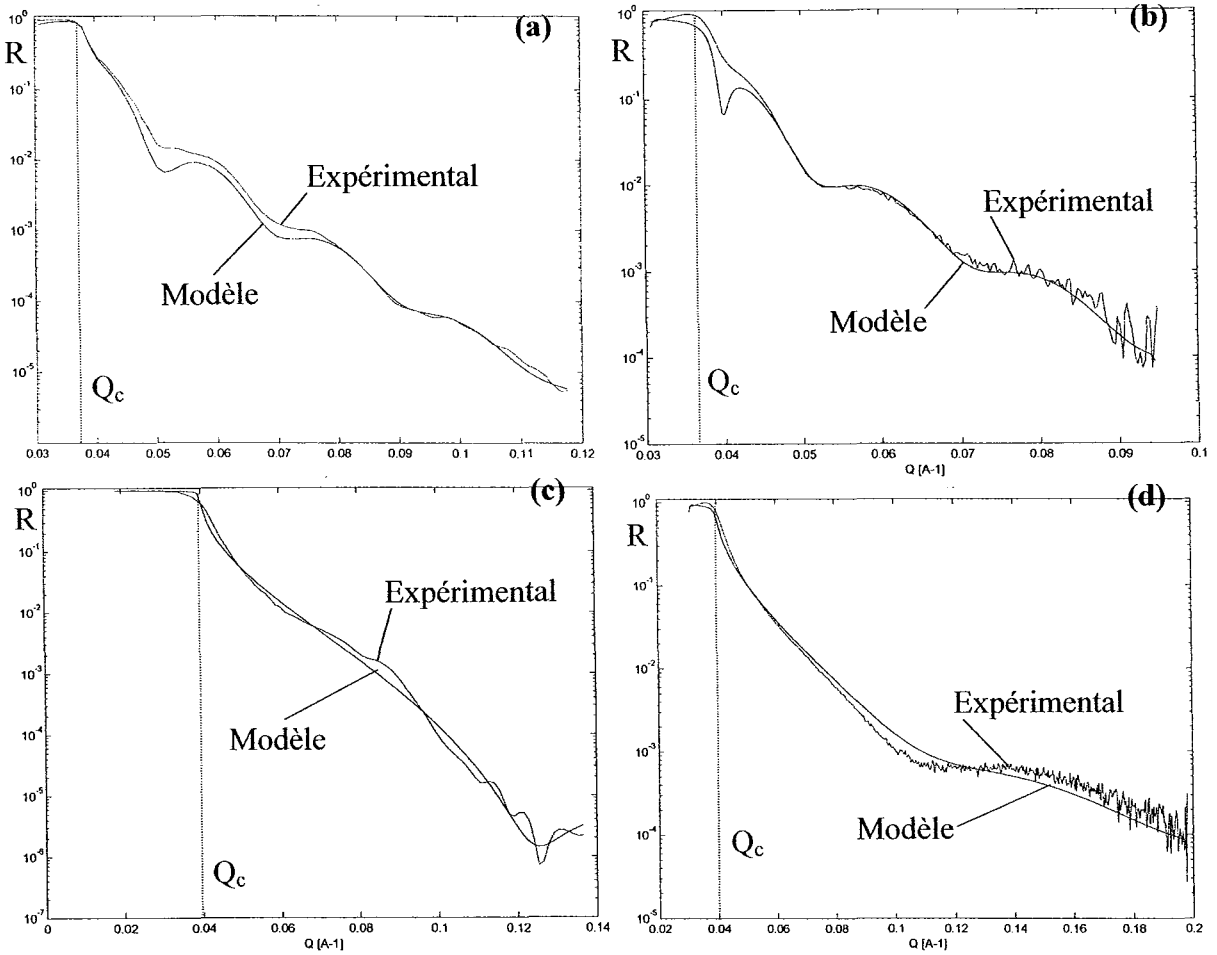


Figure V.28 : Résultats de réflectivité des rayons X et modélisation. (a) et (b) Echantillon non oxydé ; (c) et (d) échantillon oxydé 72 h à 500°C sous atmosphère ambiante. Les mesures ont été réalisées à la fois au LSG2M (a)(c) et au Ames Laboratory (b)(d).

La simple présence de ces pics est la signature de l'oxydation. Il est difficile de retrouver cette signature sur les vues topographiques des échantillons oxydés qui ont été polis selon la méthode standard. De plus, comme la rugosité de ces échantillons non oxydés est plus importante, elle n'augmente pas de manière significative pour les échantillons oxydés. Mais comme les pics sont des accidents bien plus ponctuels que les rayures, on les distingue selon une vue de haut de la surface (fig. V.27).

La rugosité évolue donc en fonction de l'oxydation, et le mode de croissance des oxydes n'est pas homogène comme celui d'un film qui épouse la rugosité initiale du substrat, mais celui d'une croissance à partir de sites particuliers -défauts physiques, joints triples...-. L'oxydation initiale des échantillons, qui a lieu pendant la préparation de surface, ne conduit pour autant pas à l'apparition des défauts physiques qui constitueront ensuite la signature de l'oxydation.

3.4 Réflectométrie X

Comme les échantillons polis selon la méthode type sont trop rugueux pour être examinés par réflectométrie X, ce sont ceux polis plus finement (méthode P0,25µm) qui ont été étudiés, d'abord juste après préparation, puis après 72 h d'oxydation à 500°C, dans le but d'obtenir des ordres de grandeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La figure V.28 présente à la fois les différentes courbes de réflectivité obtenues, et sur les mêmes graphiques, les résultats de la modélisation. L'allure des oscillations indique la présence d'un film unique sur un substrat, avec une rugosité non négligeable, comme le confirme une comparaison avec les exemples présentés par la figure V.15. Le modèle optique choisi, dans les deux cas, est le suivant : un film d'alumine isotrope chimiquement homogène en épaisseur, rugueux, sur un substrat isotrope et d'une rugosité différente. Les paramètres ajustables sont donc : pour le substrat, l'indice δ et la rugosité (rugosité à l'interface substrat/oxyde), et pour l'oxyde ces deux mêmes paramètres (la rugosité étant la rugosité apparente) et l'épaisseur. Dans les deux cas, les résultats de la modélisation suivent correctement la fréquence des oscillations (caractéristique de l'épaisseur de la couche d'oxyde) et de légers écarts sont observés dans l'amplitude des oscillations (liée essentiellement aux rugosités). Les valeurs des angles critiques correspondent à celles déterminées expérimentalement, donc les densités électroniques du substrat et de la couche d'oxyde introduites dans le modèle sont correctes. Expérimentalement, les valeurs des q_c critiques sont identiques dans les deux cas (état initial et état oxydé), et valent respectivement 0,0399 $Å^{-1}$ et 0,037 $Å^{-1}$ pour le substrat et pour la couche d'oxyde. En se référant à la structure de la phase orthorhombique décrite par [Li-1995], il est possible d'estimer la valeur de la densité d'électrons ρ_e dans le substrat à partir du volume de la maille (9623,7 $Å^3$), et de sa composition en éléments (660 atomes par maille, répartis comme la composition atomique $Al_{70}Cr_{10}Fe_{10}Cu_{10}$). Elle a été estimée à 1,166 $e^-/Å^3$, soit un q_c correspondant de 0,0405 $Å^{-1}$. Dans le cas de l'alumine sous sa forme cristallisée, la base de données du programme utilisé pour modéliser les données indique une valeur ρ_e de 1,189 $e^-/Å^3$, soit un q_c de 0,0409. Enfin, les valeurs trouvées par le modèle sont proches de celles mesurées expérimentalement (comme le montre la représentation graphique). Les valeurs des épaisseurs d'oxydes, des rugosités du substrat et de la couche d'oxyde obtenues à partir de la modélisation sont résumées dans le tableau V.4.

	Etat initial après polissage		**Après oxydation à 500°C 72 h à l'air ambiant**	
	épaisseur	rugosité	épaisseur	rugosité
Substrat : phase O_1	-	0 nm	-	2,0 nm
Couche d'oxyde : Al_2O_3	5 nm	1,9 nm	26 nm	1,9 nm

Tableau V.4 : Résultats de la modélisation des données de réflectivité.

Ces valeurs devront être interprétées avec prudence pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le modèle est trop simple pour y intégrer la composition réelle de la couche d'oxyde, qui n'est pas une alumine pure bien cristallisée. Ensuite, les rugosités en surface et à l'interface ne sont pas significatives. Enfin et surtout, on ne peut pas comparer directement les résultats obtenus avec deux préparations de surface différentes. Ces résultats ne peuvent donc pas être utilisés pour une meilleure modélisation de l'ellipsométrie.

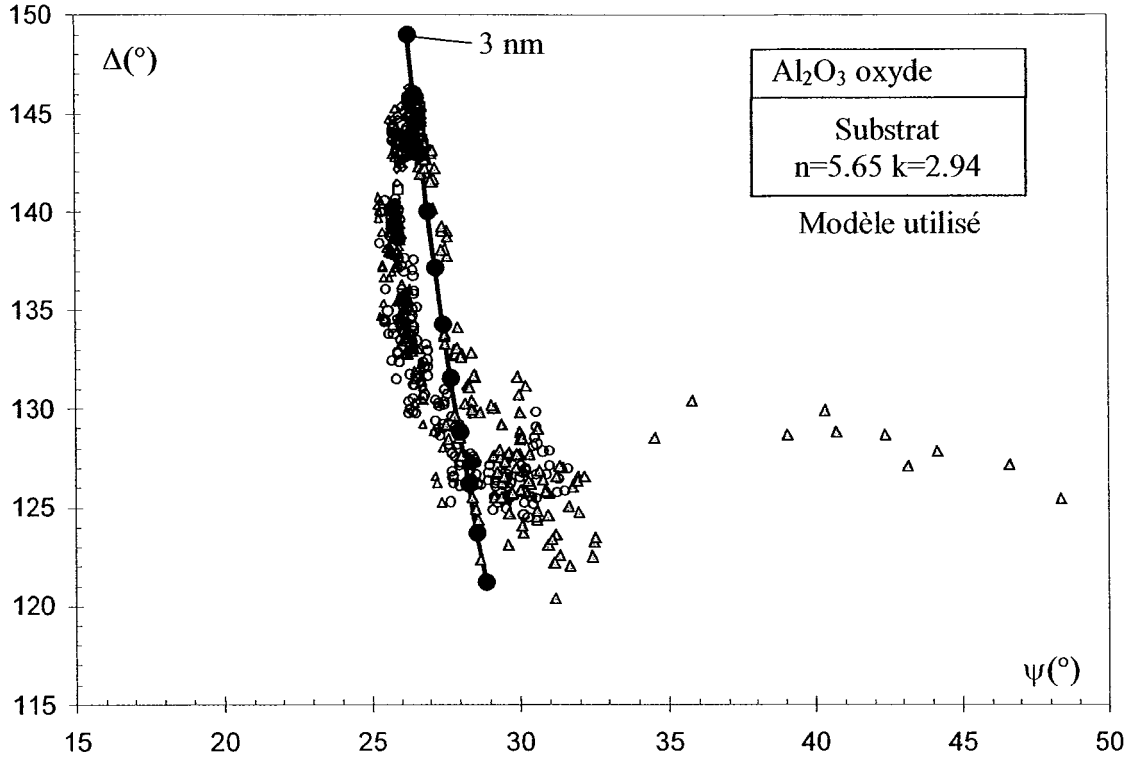


Figure V.29 : Tentative de modélisation. Les points sur la courbe modèle sont espacés de 1,5 nm.

3.5 Résultats des autres techniques de caractérisation

La microscopie optique et le Microscope Electronique à Balayage (MEB, voir annexes) n'apportent pas d'éléments de compréhension supplémentaires, étant données les échelles des phénomènes à observer.

En revanche, la diffraction en incidence rasante permet d'affirmer qu'aucune forme cristalline d'oxydes n'est présente, y compris pour les temps d'oxydation les plus longs et dans le cas de l'oxydation dans l'eau bouillante. Ceci est en contradiction avec les études sur les alliages d'aluminium présentées dans le second chapitre. Selon ces études, au-dessus de 400°C, si l'aluminium s'oxyde, une alumine de transition (en général l'alumine γ) cristallise [Wefers-1987].

Le diffraction en incidence rasante démontre aussi que la phase O_1 est la seule phase cristalline présente. L'oxydation dans les environnements étudiés et pour les échelles de temps considérées n'entraîne donc pas la déstabilisation de cette phase.

4. Discussion

A l'issue de ces recherches sur l'oxydation de la phase O_1-AlCuFeCr, les constats suivants s'imposent.

Les cinétiques d'oxydation dépendent principalement de la température d'oxydation, et sont moins sensibles à la pression partielle de vapeur d'eau. Ces cinétiques sont extrêmement ralenties en dessous de 300°C, puis d'autant plus rapides que la température est élevée. A mesure que les temps d'oxydation augmentent, quelles que soit la température ou l'atmosphère d'oxydation, les cinétiques se ralentissent. Dans tous les cas, la couche d'oxyde (et/ou d'hydroxyde) qui croît est amorphe, et contient toutes les espèces oxydées au moins durant les premières heures d'oxydation. Sa composition, sa nature et son mode de croissance sont identiques quelle que soit la température d'oxydation. L'ordre de grandeur de son épaisseur est de 5 nm avant oxydation, et de 26 nm après 70 heures d'oxydation à 500°C. Le cas de l'oxydation à 100°C dans l'eau bouillante est particulier. La couche d'oxyde qui croît a des caractéristiques différentes : le chrome y est plus oxydé comparativement aux autres métaux et l'état d'oxydation du cuivre est préférentiellement Cu^+, alors que pour les autres conditions, il s'agit de Cu^{2+}. La couche d'oxyde ne croît pas uniformément, ce qui crée une nano-rugosité caractéristique. Cette rugosité n'influe pas outre mesure sur l'évolution des paramètres ellipsométriques au cours de l'oxydation, et n'induit pas une dispersion sensible des résultats. Enfin, la phase O_1 reste stable dans ces conditions d'oxydation, et aucune autre phase cristalline n'apparaît.

Outre ces faits clairement établis, les résultats suggèrent plusieurs hypothèses sujettes à discussion.

Le premier point de discussion concerne la possibilité de modéliser les données ellipsométriques afin d'établir des cinétiques d'oxydation précises. Plusieurs programmes ont été utilisés, et les modèles suivants présentés par ordre de complexité ont été développés :

1) Substrat plat, homogène et isotrope optiquement avec des indices n_{sub} et k_{sub} fixes, sur lequel croissent un ou plusieurs films plats, homogènes et isotropes optiquement, avec des indices n_{ox} et k_{ox} fixes. L'introduction de films supplémentaires est liée aux résultats obtenus en XPS pour l'échantillon oxydé 72 h à 500°C. L'hypothèse que le film qui croît soit une alumine amorphe dopée en chrome, conformément à ce qu'on observe pour cet échantillon, a été testée. Le formalisme qui permet de modéliser plus d'une couche d'oxyde est basé sur les mêmes équations que pour une couche unique et est développé dans [Graat-1999] [Azzam-1977] [Tompkins-1993].

2) Le même système optique que le précédent, mais les indices sont susceptibles de varier au cours du temps d'oxydation, ce qui reflète les changements de composition en surface, liés pour le substrat à un enrichissement possible en aluminium (chap. II), et pour l'oxyde à un appauvrissement en fer et cuivre, soutenu encore une fois par les résultats d'XPS.

3) Le même système optique que le système 1), mais en prenant en compte la rugosité initiale. Le formalisme usuel est celui du milieu effectif, qui consiste à remplacer la rugosité RMS (ou un autre paramètre statistique de rugosité) par un film de même épaisseur. Les indices de ce nouveau milieu dépendent des indices des deux milieux à l'interface desquels existait la rugosité et des équations de milieu effectif considérées. Différentes équations ont été utilisées [Graat-1999] [Azzam-1977] [Tompkins-1993] qui ne seront pas détaillées ici parce que n'amenant pas de résultats significatifs.

4) Une combinaison des trois modèles précédents, avec des changements progressifs de rugosité pour tenir compte des résultats d'AFM, même si cette rugosité ne change pas le paramètre statistique choisi (la rugosité RMS).

Aucune modélisation satisfaisante des données n'a pu être obtenue. Cela est lié à plusieurs difficultés. Comme le précise le tableau V.3, peu de valeurs sont disponibles sur les indices optiques de systèmes complexes, qu'il s'agisse d'oxydes ou d'intermétalliques. Particulièrement, à cette longueur d'onde, aucune mesure précise des indices optiques d'alliages quasicristallins n'est disponible. Pour la phase orthorhombique O_1, des mesures ont été réalisées par ces techniques lors de cette étude, mais les résultats obtenus ne sont pas suffisamment précis. Il en va de même pour les indices de la couche d'oxyde. Ces quatre paramètres sont en général fixés et permettent la résolution des équations de manière univoque. A cela s'ajoute la prise en compte de la rugosité. Comme dans le cas de la réflectivité X, on peut considérer la rugosité à l'interface substrat/oxyde et la rugosité extérieure de l'oxyde. Etant donnée l'allure de la rugosité telle qu'observée en AFM, elle apparaît difficile à modéliser en utilisant le formalisme du milieu effectif, qui surestime l'impact de celle-ci sur l'évolution des angles ellipsométriques.

Paradoxalement, le modèle qui donne les résultats les plus fidèles est le plus simple : une couche plate, homogène et isotrope d'alumine qui croît sur un substrat plat, homogène et isotrope. La figure V.27 présente le résultat d'une telle modélisation dans le plan $\{\Delta, \psi\}$. La série la plus proche du comportement idéal est curieusement la série 100°C-eau. Les tendances générales sont reproduites, bien qu'imparfaitement, et les ordres de grandeurs des épaisseurs correspondent aux résultats de réflectométrie et aux résultats XPS de précédentes études [Pinhero-1999a] [Pinhero-1999b]. Les comportements qui n'apparaissent pas dans le modèle sont : la boucle au début de la courbe, la forme exacte de la courbe et surtout la forme de la fin des données, qui s'écarte complètement du modèle. La boucle en début de la courbe reste inexpliquée, même si Graat *et al.* attribuent ce phénomène à la rugosité initiale [Graat-1999]. L'écart en cours d'oxydation qui s'accentue ensuite en fin d'oxydation peut être lié à deux phénomènes qui ne s'excluent pas l'un l'autre. L'écart en fin de courbe peut être attribué au fait que l'oxyde qui croît a un coefficient d'extinction non nul, d'où un comportement qui dévie du comportement elliptique attendu, comme dans le cas de la croissance du tantale opaque (fig. V.13.b). Enfin, l'écart au comportement elliptique, observé durant l'oxydation, soulève le même problème que les résultats d'XPS : la composition de la couche d'oxyde qui croît reste-t-elle constante au cours du temps d'oxydation? Tous les résultats incitent à répondre par la négative.

Les résultats ellipsométriques présentent un écart systématique à toute tentative de modélisation qui prend en considération un milieu homogène et isotrope.

Les résultats d'XPS, s'ils doivent être interprétés avec précaution parce que les méthodes de polissage diffèrent, suggèrent que, durant les premières heures d'oxydation, tous les éléments s'oxydent, comme à l'état initial, puis que, par la suite, l'aluminium et le chrome sont les deux seuls éléments qui s'oxydent.

Cette hypothèse est renforcée par les connaissances acquises sur l'oxydation des alliages d'aluminium développées au chapitre II. Les phénomènes thermodynamiques et l'action des coefficients de diffusion des différentes espèces atomiques favorisent en effet naturellement une ségrégation au fur et à mesure que l'oxyde croît, ce qui permet de prédire l'oxydation préférentielle de l'aluminium et du chrome.

Enfin, les résultats d'AFM indiquent que l'oxyde ne croît pas de façon uniforme, mais à partir de défauts préexistants. Ce fait permet d'émettre l'hypothèse d'un gradient des concentrations en éléments oxydés dans l'épaisseur, mais aussi d'hétérogénéités en surface. En effet, si l'oxyde croît préférentiellement sur certains défauts, il n'y a aucune raison que ces zones aient des compositions identiques. Les résultats d'XPS à 500°C 72 h et à 100°C confirment cependant que, si la croissance de l'oxyde est favorisée dans certaines zones, la surface est complètement recouverte d'oxyde qui croît continuellement, jusqu'à effacer la présence des éléments métalliques. Dans ces conditions, puisque les signaux des autres éléments oxydés cuivre et fer disparaissent à mesure que l'oxydation se poursuit, cela signifie que la couche d'oxyde croît principalement à l'interface entre l'oxyde et le gaz. Enfin, ces hétérogénéités de composition pourraient exister avant le début de l'oxydation, dès la préparation de surface, ce qui pourrait expliquer en partie la grande dispersion des résultats (et donc les incertitudes importantes). Pour ce dernier point cependant, l'échelle des hétérogénéités est de l'ordre du mm^2, alors que les hétérogénéités signalées plus haut sont de l'ordre du μm^2 ou plus petites.

Tous ces raisonnements s'appliquent dans une certaine mesure pour l'oxydation dans l'eau bouillante, mais dans ce cas les hétérogénéités apparaissent même à l'œil nu.

Conclusion

A partir de ces données, une hypothèse plausible des mécanismes de l'oxydation peut être proposée. A l'issue de la préparation de surface (les échantillons ont été polis à l'eau au papier SiC jusqu'au grade 4000), est présente une couche d'alumine amorphe qui contient des cations des métaux de transition sous tous leurs états d'oxydation excepté Cu^+. L'épaisseur moyenne de cette couche est de l'ordre de 5 nm. Elle couvre entièrement la surface, mais de façon irrégulière.

Quelles que soient la température et l'atmosphère d'oxydation, cette couche d'oxyde reste amorphe. Cette couche croît à l'interface entre l'oxyde et l'atmosphère.

La cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion des espèces métalliques dans l'alliage et dans la couche d'oxyde. Une ségrégation et un gradient de concentrations apparaissent donc peu à peu dans l'oxyde qui reste cependant toujours une matrice d'alumine avec des cations des autres métaux en substitution dans le réseau cationique.

La croissance du film d'oxyde est favorisée par certains défauts physiques, comme classiquement des joints de grain ou des défauts topographiques préexistants, ce qui conduit à l'apparition d'une rugosité de taille nanométrique sous la forme de protubérances de 25-30 nm réparties régulièrement sur toute la surface.

Les cinétiques dépendent essentiellement de la température. Elles sont nulles ou extrêmement ralenties en dessous de 300°C, puis d'autant plus rapides que la température est élevée. Elles se ralentissent au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit. Après 70 h d'oxydation à 500°C, la couche d'oxyde atteint une épaisseur moyenne de l'ordre de 25 nm.

L'oxydation à 100°C est un cas particulier qui devrait être traité en considérant les phénomènes de corrosion. L'oxyde qui croît dans ce milieu est aussi constitué d'alumine, mais avec une plus grande proportion de chrome oxydé, ainsi que des cations de Cu^{2+} au lieu de Cu^+. La cinétique d'oxydation apparaît encore plus rapide qu'à 500°C.

Le fait que l'oxydation soit irrégulière et non homogène, particulièrement dans l'eau bouillante, aura certainement un impact sur les propriétés de surface de ce matériau. Comme les températures et les atmosphères testées expérimentalement correspondent à celles que la surface subit lors de son usage courant, les résultats obtenus sont directement applicables.

L'ensemble des techniques utilisées apporte donc des éléments de compréhension conséquents dans l'étude de l'oxydation des surfaces réelles. Cependant un certain nombre de problèmes a été mis en évidence.

L'ellipsométrie est une technique prometteuse pour l'étude de telles surfaces, mais il conviendrait de collecter des données plus fondamentales pour permettre une exploitation optimale des mesures effectuées sur surfaces réelles. Par exemple, comme l'ont fait Graat *et al.* pour le fer [Graat-1999], il pourrait être utile de caractériser la surface métallique libre de tout oxyde pour en déduire ses indices optiques, puis ceux de l'oxyde simple qui croît lors d'une oxydation sous ultra-vide ([Pinhero-1999a] [Pinhero-1999b]). Pour distinguer les différentes espèces oxydées en Spectroscopie de Photoélectrons X, Sherwood *et al.* préconise l'étude de la bande de valence de l'aluminium (fenêtre 1 à 35 eV) et non celle des énergies de cœur. On pourrait profitablement mener une série d'expériences qui utiliserait les résultats déjà acquis par son équipe [Thomas-1992] [Rotole-1999] [Rotole-2001].

Remerciements

Cette étude a bénéficié du support financier du CNRS (PICS n°.545). Elle s'est déroulée au Ames Laboratory, Iowa State University, USA. Elle n'aurait pu être réalisée sans le soutien de J.-M. Dubois, à qui je dois la chance d'avoir rencontré aux Etats-Unis P. A. Thiel et A. A. Goldman. Ces deux professeurs m'ont chaleureusement accueilli et aidé durant tout mon séjour. V. Tsukruk a encadré la partie de cette étude qui se déroulait dans son laboratoire d'ellipsométrie, et je le remercie pour sa disponibilité et pour ses conseils avisés. M. Lemieux s'est chargé de l'étude AFM et de sa remarquable implication a résulté une collaboration efficace. Au LSG2M, P. Weisbecker a participé quotidiennement à mon travail, plus particulièrement lors des tentatives malheureusement non concluantes de modélisation des données ellipsométriques. C'est lui qui s'est chargé de l'étude par réflectométrie X ainsi que de la modélisation des données. Je tiens également à remercier tout particulièrement A.J. Thom avec qui le dispositif d'oxydation a été mis au point en un temps record, P. Graat, G. Guillemot et A. Sidorenko qui m'ont aidé en fournissant l'essentiel des routines et leurs plus précieux conseils lors de la modélisation des données ellipsométriques et enfin V. Demange et F. Machizaud pour les mesures en ellipsométrie spectroscopique et les calculs d'indices optiques.

Références bibliographiques

[Alvisi-1998] M. Alvisi, G. Leo, A. Rizzo, L. Tapfer et L. Vasanelli, *Surf. Coat. Techno.*, **100-101**, 76-79, (1998).
[Azzam-1977] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, (1977).
[Banerjee-1998] S. Banerjee, Y.J. Park, D.R. Lee, Y.H. Jeong, K.B. Lee, S.B. Yoon, H.M. Choi, J.C. Park, J.S. Roh et M.K. Sanyal, *Appl. Surf. Sci.*, **136**, 41-45, (1998).
[Bendersky-1985] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 14, 1461-1463, (1985).
[Bendersky-1986] L. Bendersky, *J. Phys. France*, coll. C3, **47**, 457-464, (1986).
[Born-1969] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, 4th edition, Pergamon Press, New York, (1969).
[Cahn-1986] J.W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, *J. Mater. Res.*, **1**, 13-26, (1986).
[Castle-1994] J.E. Castle, *Electrochem. Soc. Symp. Proc.*, **91**, 7, 1-21, (1994).
[Demange-2000] V. Demange, J.S. Wu, V. Brien, F. Machizaud et J.M. Dubois, *Mater. Sci. Eng. A*, **294-296**, 79-81, (2000).
[Demange-2001] V. Demange, J.W. Anderegg, J. Ghanbaja, F. Machizaud, D.J. Sordelet, M. Besser, P.A. Thiel et J.M. Dubois, *Appl. Surf. Sci.*, **173**, 327-338, (2001).
[Demange-2002] V. Demange, A. Milandri, M.C. de Weerd, F. Machizaud, G. Jeandel et J.M. Dubois, *Phys. Rev. B*, **65**, 144205-1 à 144205-11, (2002).
[Dong-1991a] C. Dong et J.M. Dubois, *Phase Trans.*, **32**, 119-124, (1991).
[Dong-1991b] C. Dong et J.M. Dubois, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1647-1654, (1991).
[Dong-1992] C. Dong, J.M. Dubois, S.S. Kang et M. Audier, *Phil. Mag. B*, **65**, 1, 107-126, (1992).
[Dong-1993] C. Dong et J.M. Dubois, *J. Non-Cryst. Sol.*, **159**, 107-120, (1993).
[Dong-1994] C. Dong, A. Perrot, J.M. Dubois et E. Belin, *Mater. Sci. Forum*, **150-151**, 403-416, (1994).
[Dubois-1991] J.M. Dubois, S.S. Kang et J. Von Stebut, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 537-541, (1991).
[Dubois-1993a] J.M. Dubois, *Ann. Chim. Fr.*, **18**, 423-445, (1993).
[Dubois-1993b] J.M. Dubois, S.S. Kang, P. Archambault et B. Colleret, *J. Mater. Res.*, **8**, 1, 38-43, (1993).
[Dubois-1994] J.M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille, P. Cathonnet, C. Dong, V. Richard, A. Pianelli, Y. Massiani, S. Ait-Yaazza et E. Belin-Ferré, *Ann. Chim. Fr.*, **19**, 3-25, (1994).

[Eisenhammer-1995] T. Eisenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, T. Reichelt et W. Assman, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, Eds. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 758-765 (1995).
[Elser-1986] V. Elser, *Acta Cryst.*, **A42**, 36-43, (1986).
[Gibaud-2000] A. Gibaud et S. Hazra, *Current Science*, **78**, 12, 1467-1477, (2000).
[Gieck-1997] K. Gieck et R. Gieck, *Formulaire Technique*, 10ème éd., Gieck Verlag, Allemagne, (1997).
[Graat-1999] P.C.J. Graat, M.A.J. Somers et E.J. Mittemeijer, *Thin Solid Films*, **340**, 87-94, (1999).
[Kang-1992a] S.S. Kang et J.M. Dubois, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 10169-10198, (1992).
[Kang-1992b] S.S. Kang et J.M. Dubois, *Phil. Mag. A*, **66**, 1, 151-163, (1992).
[Kang-1992c] S.S. Kang, B. Malaman, G. Venturini et J.M. Dubois, *Acta Cryst. B*, **48**, 770-776, (1992).
[Kang-1993] S.S. Kang, J.M. Dubois et J. von Stebut, *J. Mater. Res.*, **8**, 10, 2471-2481, (1993).
[Kang-1994] S.S. Kang, Thèse, INPL Nancy, (1994).
[Kuo-1993] K.H. Kuo, *J. Non-Cryst. Sol.*, **153-154**, 40-44, (1993).
[Lang-1999] C.I. Lang, D. Shechtman et E. Gonzalez, *Bull. Mater. Sci.*, **22**, 3, 189-192, (1999).
[Lang-2000] C.I. Lang, D.J. Sordelet, M.F. Besser, D. Shechtman, F.S. Biancaniello et E.J. Gonzalez, *J. Mater. Res.*, **15**, 9, 1894-1904, (2000).
[Lee-2000] A. van der Lee, *Solid State Sciences*, **2**, 257-278, (2000).
[Li-1992] X.Z. Li, D. Shi et K.H. Kuo, *Phil. Mag. B*, **66**, 3, 331-340, (1992).
[Li-1995] X.L. Li, C. Dong et J.M. Dubois, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 96-104, (1995).
[Li-2002] X.Z. Li, L.D. Marks, J. Maciejewski, L. Fehrenbacher, J. Zabinski et J. O'Neill, *Met. Mat. Trans. A*, **33**, 675-679, (2002).
[Liu-1992] W. Liu, U. Köster, F. Müller et M. Rosenberg, *Phys. Stat. Sol. A*, **132**, 17-34, (1992).
[Ma-2002] X.L. Ma, *Phys. Stat. Sol. B*, **231**, 2, 606-606, (2002).
[Moulder-1992] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol et K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, (1992).
[Muralidharam-1997] G. Muralidharam, X.Z. Wu, H. You, A.P. Paulikas et B.W. Veal, *Scr. Mat.*, **37**, 8, 1177-1183, (1997).
[Nsm-2002] http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/nk/
[Palik-1985] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, New York, (1985).
[Pinhero-1999b] P.J. Pinhero, D.J. Sordelet, J.W. Anderegg, P. Brunet, J.M. Dubois et P.A. Thiel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **553**, 263-268, (1999).
[Press-1996] W. Press, M. Tolan, J. Stettner, O.H. Seeck, J.P. Schlomka, V. Nitz, L. Schwalowsky, P. Müller-Buschbaum et D. Bahr, *Physica B*, **221**, 1-9, (1996).
[Ratner-1998] B. Ratner et V.V. Tsukruk, *ACS Symp. series*, 694, (1998).
[Romeu-1993] D. Romeu, J.L. Aragon, M. Torres et J.L. Verger-Gaugry, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 7785-7796, (1993).
[Rosas-1997] G. Rosas et R. Perez, *J. Mater. Sci.*, **32**, 2403-2409, (1997).
[Rosas-2000] G. Rosas, *Materials and Manufacturing Processes*, **15**, 2, 221-230, (2000).
[Rotole-1999] J.A. Rotole et P.M.A. Sherwood, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 4, 1091-1096., (1999).
[Rotole-2001] J.A. Rotole et P.M.A. Sherwood, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369**, 3-4, 342-350, (2001).
[Sordelet-2000] D.J. Sordelet, S.D. Widener, Y. Tang et M.F. Besser, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 834-837, (2000).
[Thomas-1992] S. Thomas et P.M.A. Sherwood, *Anal. Chem.*, **64**, 2488-2495, (1992).
[Tompkins-1993] H.G. Tompkins, *A User's Guide To Ellipsometry*, Academic Press, New York, (1993).
[Tsai-1987a] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 9, L1505-L1507, (1987).
[Tsai-1987b] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Mater. Sci. lett.*, **6**, 1403-1405, (1987).
[Tsai-1988] A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Mater. Sci. lett.*, **7**, 322-326, (1988).
[Tsukruk-1997] V.V. Tsukruk, *Rubber Chem. Techn.*, **70**, 3, 430 (1997).
[Wefers-1987] K. Wefers et C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminium, Alcoa Technical Paper n°19, Alcoa Laboratories, (1987).
[Yamamoto-1988] A. Yamamoto et K.N. Ishihara, *Acta Cryst. A*, **44**, 707-714, (1988).
[Zhenhua-1992a] C. Zhenhua, J. Xiangyang, W. Yun et Z. Duosan, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1493-1495, (1992).
[Zhenhua-1992a] C. Zhenhua, J. Xiangyang, W. Yun, Z. Duosan, Q. Chongliang, H. Peiyun, X. Jueming et W. Lijun, *Scr. Met. Mater.*, **26**, 291-296, (1992).

Chapitre VI
Etude de l'oxydation de poudres de phase icosaédrique AlCuFe

Introduction

A l'usage, les alliages quasicristallins employés pour leurs propriétés de surface peuvent s'oxyder. Pour qui veut s'assurer que les propriétés de surface sont préservées malgré l'oxydation, se pose une série de questions.

Quelle est la nature de la couche d'oxyde qui croît, sa cinétique et son influence sur les propriétés ?

La phase quasicristalline est-elle déstabilisée par l'oxydation, et se transforme-t-elle en un des ses approximants ou en une phase annexe ?

L'oxygène atomique diffuse-t-il dans le réseau quasicristallin et, si oui, en modifie-t-il suffisamment la structure pour induire une dégradation des propriétés ?

Les études sur poudres présentent l'avantage d'accélérer les phénomènes liés à l'oxydation. De telles études ont déjà été réalisées dans le système AlCuFe [Kang-1995] [Sordelet-1995] [Weisbecker-2001]. Une synthèse des résultats obtenus a été présentée au chapitre II. Les phénomènes mis en jeu pour des températures inférieures à 300°C, à savoir une oxydation limitée et la formation d'une couche d'oxyde amorphe, sont assez clairs. De même, ces études couplées aux résultats obtenus par Wehner *et al.* aux températures supérieures à 700 °C permettent une bonne compréhension de l'oxydation. En revanche, entre ces deux températures, par exemple à 500°C, des données manquent encore sur la nature de la couche d'oxyde et les mécanismes de l'oxydation : la formation de phases annexes et la pénétration de l'oxygène dans le réseau. Cette étude a pour objet l'oxydation de poudres quasicristallines à 500 °C dans le but de répondre à ces questions.

1 Détails expérimentaux

1.1 Préparation et oxydation des échantillons

Plusieurs alliages du système AlCuFe ont été préparés selon le cycle d'élaboration détaillé au chapitre III. Après frittage, les pions obtenus ont été découpés à la scie à fil diamanté en parallèlépipèdes de dimensions approximatives 30x10x5 mm^3. Selon la composition initiale de l'alliage, ces pièces ont été recuites à différentes températures puis trempées à l'air ou à l'eau avant d'être réduites en poudre. Le tableau VI.1 présente l'ensemble des séries oxydées, leurs conditions d'élaboration et d'oxydation.

Composition initiale (% at.)	Traitement thermique avant broyage	Phases avant oxydation	Tranches granulométriques (µm)	Conditions d'oxydation
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	800 °C trempe eau	Icosaédrique modulée	< 25	500 °C à 1.10^{-4} mbar
				500 °C à 1.10^{-5} mbar
				500 °C air ambiant†
			25-53	500 °C air ambiant†
	730 °C trempe eau	Icosaédrique modulée	< 25	500 °C air ambiant
			25-53	500 °C air ambiant
$Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$	730 °C trempe air	Icosaédrique pics fin	< 25	500 °C air ambiant
	aucun traitement	Icosaédrique pics fin	< 25	500 °C air ambiant
			< 25	265 °C air ambiant
$Al_{62}Cu_{25,6}Fe_{12,4}$	730 °C trempe air	Icosaédrique + β	< 25	500 °C air ambiant

Tableau VI.1 : Compositions, détails de la préparation et de l'oxydation des différentes poudres.
† L'oxydation a été conduite en séparant ces lots en deux afin d'évaluer la reproductibilité.

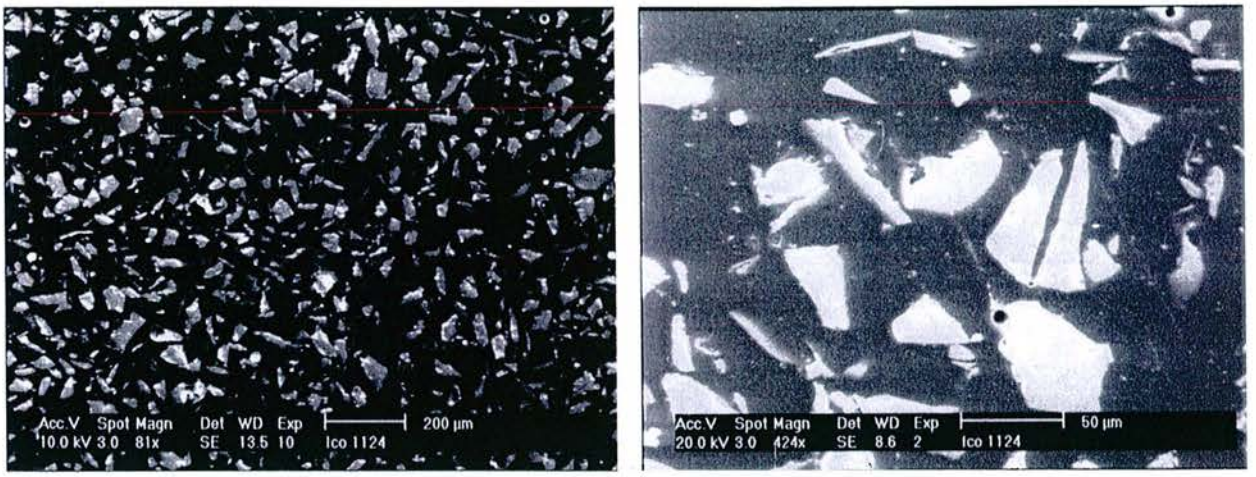


Figure VI.1 : Vues au MEB de l'aspect des grains de poudre de la granulométrie 25-53 µm après le broyage à la main dans le mortier en agate. (N.B.: les deux micrographies ont été prises sur des lots de poudres oxydées pendant 1124 h).

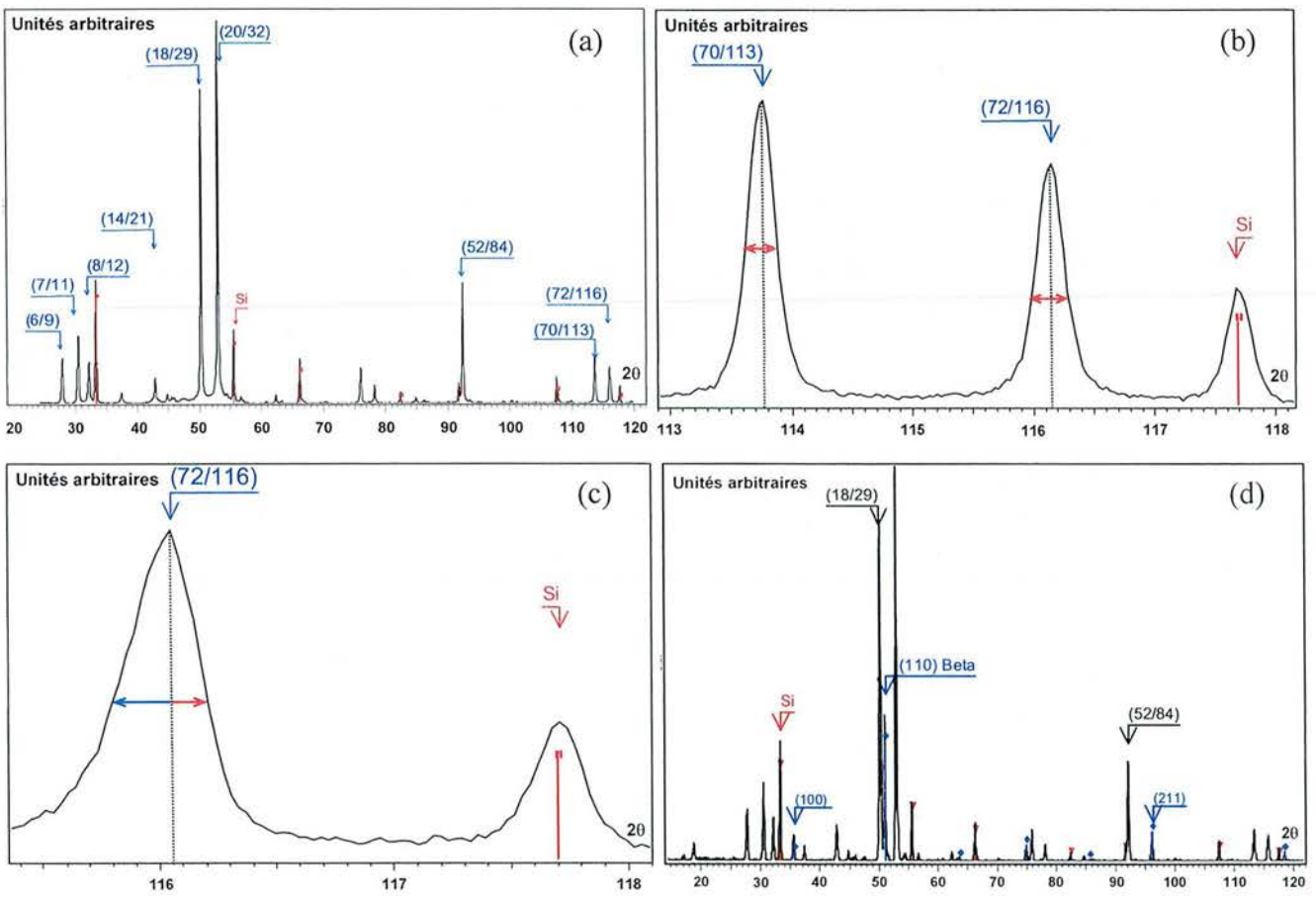


Figure VI.2 : Schémas de l'exploitation des données à partir des diffractogrammes de DRX. (a) Indices réduits des pics utilisés pour le mesure du paramètre de maille à six dimensions a_{6d}, et position des pics de l'étalon interne ; (b) largeur à mi-hauteur ; (c) paramètre d'asymétrie α et (d) pics utilisés pour la phase β.

Les compositions atomiques indiquées sont celles des éléments purs pesés avant fusion en sole froide. Les différentes compositions ont été choisies à partir de la composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ pour laquelle on obtient une phase icosaédrique pure de grande perfection structurale (indiquée par la largeur des pics en DRX ainsi que par les observations au MET). Le pourcentage d'aluminium a été légèrement modifié pour essayer de rester dans le domaine icosaédrique pur, et les deux pourcentages en fer et en cuivre ont été calculés en conservant un rapport Cu/Fe proche de 2,07.

Lors des traitements de recuit, les échantillons sont placés dans un four préalablement porté à la température de recuit. Ils sont alors maintenus à température pendant 10 minutes, puis ils sont trempés dans un seau d'eau du robinet à température ambiante pour la trempe à l'eau, ou juste sortis du four et posés sur une pièce massive en acier inoxydable pour la trempe à l'air. Après la trempe, de nombreuses fissures apparaissent à la surface des parallèlépipèdes, mais aucun ne s'est brisé sous l'effet du choc thermique.

Après traitement thermique, les pièces sont polies sur toutes leurs faces, au papier abrasif SiC, sur plusieurs micromètres pour ôter à la fois la couche d'oxyde et une éventuelle zone de diffusion de l'oxygène dans le réseau. Les poudres sont obtenues en broyant à la main les pièces polies avec un mortier et un pilon en agate. Les tranches granulométriques ont été obtenues après tamisage. Pour la poudre de granulométrie < 25 µm, il a été déterminé à l'aide d'un tamis approprié sur un lot restant que la fraction de poudre dans la tranche inférieure à 5 µm est inférieure à 5 %.

Des photographies des poudres sont prises au microscope optique et électronique à balayage (fig. V.1). Quelle que soit la tranche granulométrique considérée, l'aspect des grains est identique. Ils sont très anguleux avec de nombreuses irrégularités et aspérités en surface. Ils se présentent souvent sous la forme d'aiguilles, qui peuvent passer un tamis dans leur largeur alors qu'elles dépassent dans leur longueur la taille de grille. Ceci rendra difficile une éventuelle comparaison, à tranches granulométriques égales, avec des poudres préparées différemment, notamment les poudres bien sphériques obtenues par atomisation au jet de gaz. L'intérieur des grains de poudre est en revanche homogène en composition, et aucune porosité n'est observable.

Avant oxydation, tous les lots ont été caractérisés par DRX et MET. Les phases identifiées par DRX sont la phase icosaédrique pure pour les compositions $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ et un mélange de phase icosaédrique et de phase β (des détails sur cette phase sont donnés dans la suite du chapitre) pour la composition $Al_{62}Cu_{25,6}Fe_{12,4}$. Dans ce dernier cas, la proportion de phase β, déterminée à partir des intensités relatives des pics après étalonnage avec des poudres de phase β et de phase icosaédrique pures, est inférieure à 5 %. En DRX, la largeur des pics indique une très bonne qualité structurale pour les échantillons trempés ou non trempés des deux compositions $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ et $Al_{62}Cu_{25,6}Fe_{12,4}$. Seule la trempe effectuée systématiquement pour la composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ permet d'affiner la largeur des pics. En MET, les résultats obtenus sont similaires à ceux qui seront présentés au chapitre VII. Pour la composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, une modulation de la phase icosaédrique peut être observée, persistant même pour les échantillons trempés, alors que pour les deux autres compositions la phase icosaédrique est de très bonne qualité structurale. Il est intéressant de noter que la meilleure qualité structurale est obtenue lorsque la phase icosaédrique coexiste avec la phase β, ce qui correspond à ce que Bradley *et al.* ont remarqué lors de la première caractérisation par DRX d'une phase, alors non déterminée structuralement, qui s'est avérée être la phase icosaédrique [Bradley-1939].

Pour l'essentiel, l'expérimentation décrite dans ce chapitre concerne l'oxydation des poudres de différentes compositions à une température fixée à 500 °C dans l'air ambiant, dans un four conventionnel. Certains temps d'oxydation étant très longs, il n'est pas possible de donner une valeur du taux d'humidité de la pièce où se trouve le four, qui est comprise entre 25 % et 70 % et varie beaucoup pendant une si grande période. Afin d'évaluer la reproductibilité de cette expérience, elle a été reconduite, à plusieurs mois d'écart, pour les deux lots de poudre indiqués dans le tableau V.1.

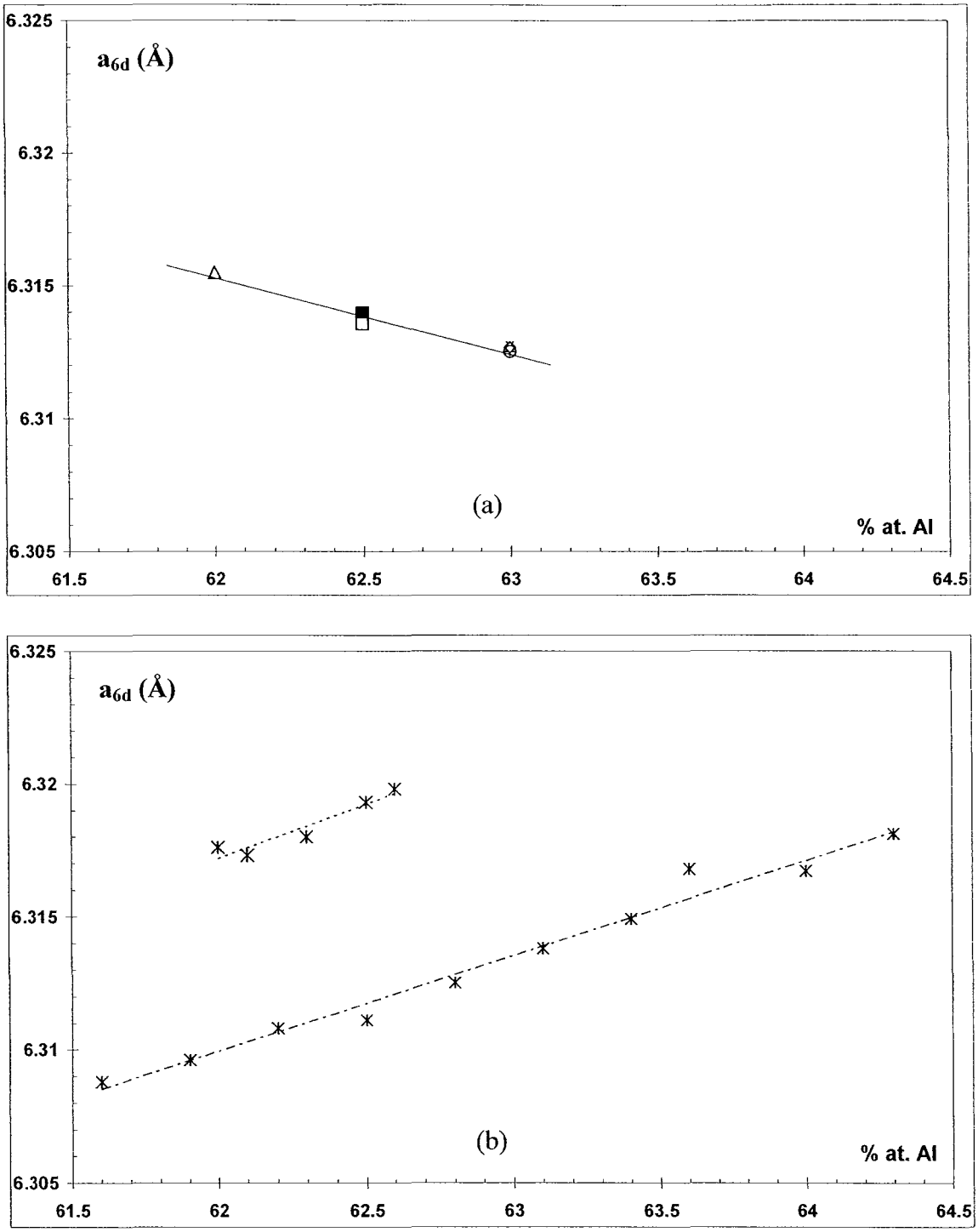


Figure VI.3 : Evolution de la valeur du paramètre de maille à 6 dimensions a_{6d} en fonction de la teneur de l'alliage en aluminium. Les valeurs sont mesurées telles qu'après élaboration. (a) Evolution pour les différentes compositions de cette étude, (b) valeurs tirées de [Quiquandon-1996].

Certains lots de poudre ont été oxydés sous vide *in situ* en diffraction des rayons X, dans un four muni d'une fenêtre en Kapton transparente aux rayons X. La perméabilité de cette fenêtre empêche l'obtention d'un vide meilleur que 1.10^{-4} mbar.

Pour oxyder la poudre dans des conditions encore mieux contrôlées, un four de traitement sous vide secondaire a dû être conçu et fabriqué spécialement au laboratoire. L'enceinte est un tube en alumine relié à un groupe de pompage secondaire (une pompe à palettes pour l'amorçage du vide et une pompe turbomoléculaire pour maintenir le vide secondaire). Une partie du temps de la thèse a été consacré à la conception et au montage de ce four et les plans détaillés de celui-ci sont donc présentés en annexe. A 500 °C et sous vide dynamique, le niveau de vide atteint à l'extrémité du tube à l'opposé du groupe de pompage est de l'ordre de 1.10^{-5} mbar, alors qu'il est de l'ordre de 5.10^{-7} mbar à l'extrémité reliée au groupe de pompage, ce qui signifie un niveau de vide intermédiaire auprès des échantillons. Un lot de poudre a été oxydé à une température différente, 265°C, dans un four conventionnel, sous air ambiant. Lors de l'oxydation, les lots de poudre sont placés et manipulés dans des creusets en alumine, sauf lors de l'oxydation *in situ*, où la poudre est alors placée dans un porte-échantillon, également en alumine.

1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

C'est principalement la diffraction des rayons X qui a été utilisée pour caractériser les poudres oxydées. Les diffractomètres utilisés lors de cette expérimentation seront d'abord décrits, puis suivra la présentation de l'exploitation des données.

1.2.a Diffractomètres

Le diffractomètre, qui permet de suivre *in situ* l'évolution des caractéristiques cristallines des poudres durant l'oxydation est un appareil INEL à incidence fixe. Le four est constitué d'une enceinte chemisée en acier, de deux coupelles hémisphériques, d'un filament en tungstène pour chauffer l'échantillon par rayonnement et d'une fenêtre cylindrique en Kapton transparente aux rayons X. Il permet de réaliser des traitements thermiques de la température ambiante à 1200°C. Le diffractomètre opère à la longueur d'onde du cobalt (λ = 0,178897 nm) pour éviter la fluorescence du fer. Il est équipé d'un monochromateur plan avant en germanium et d'un détecteur courbe INEL CPS120 avec une ouverture de 120°.

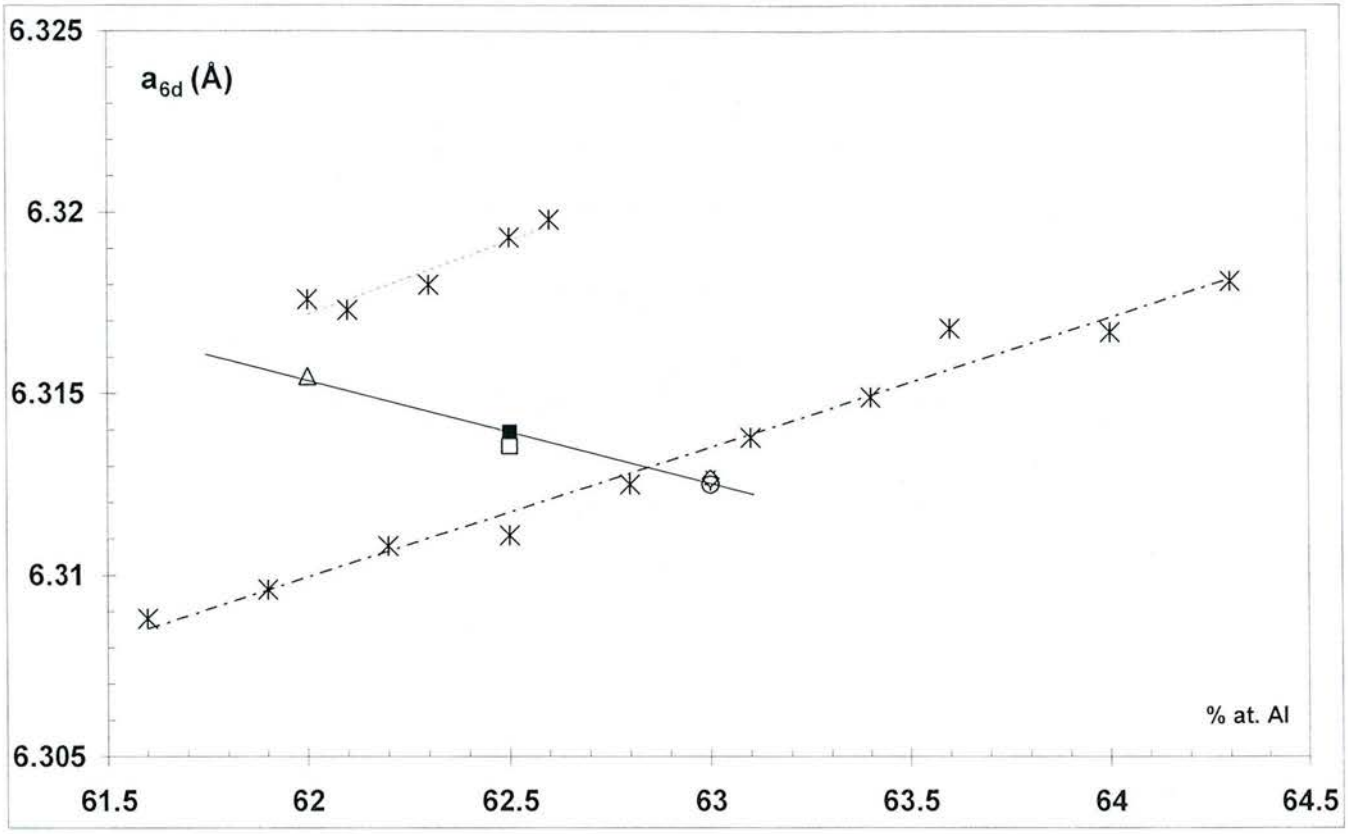
Un diffractomètre Siemens D500 a été utilisé pour les autres acquisitions. Il est équipé d'un monochromateur avant courbe, en quartz, et d'un détecteur à localisation linéaire (DLL). La source de rayons X est aussi une source au cobalt. Pour les acquisitions, la poudre est déposée sur une bande de scotch double face 3M, collée sur une plaquette en verre.

1.2.b Exploitation des données

Dans tous les cas, avant l'acquisition par DRX, la poudre est mélangée à environ 10 % massiques de poudre de silicium étalon (pureté de 99,99 %, structure cubique diamant) afin d'effectuer les corrections des erreurs expérimentales. Mis à part le calcul du paramètre de maille à six dimensions de la phase icosaédrique, l'exploitation des données est réalisée suivant des méthodes similaires à celles décrites dans les ouvrages généraux sur la diffraction des rayons X [Klug-1954] [Kaelble-1967]. La figure VI.2 résume l'ensemble des données extraites des diffractogrammes. Les incertitudes sur tous les paramètres, qui figurent sur les graphiques présentant les données expérimentales, ont été déterminées à partir des incertitudes liées à l'appareillage de diffraction et aux méthodes d'analyse. Les sources d'incertitude liées au protocole expérimental seront discutées à la fin de la présentation des résultats.

- Paramètre de maille à six dimensions a_{6d}

La phase icosaédrique AlCuFe possède une structure à 6 dimensions de type cubique à faces centrées dans l'espace réel [Ebalard-1989] [Hiraga-1988] [Ishimasa-1988] et dont le paramètre de maille est a_{6d}. Si l'on indexe les diffractogrammes de la phase icosaédrique selon la méthode proposée par Cahn *et al.* [Cahn-1986], il existe une relation simple entre les indices des plans réticulaires, le paramètre de maille a_{6d} et les vecteurs d'onde $q_{//}$.



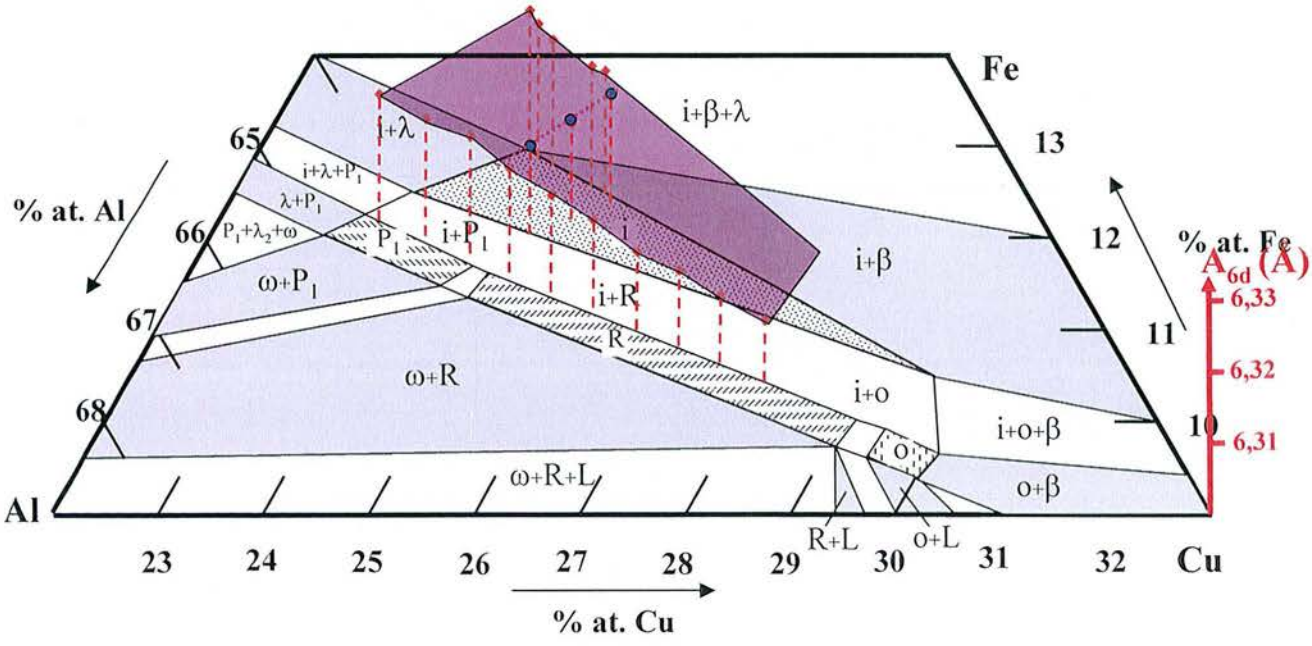


Figure VI.4 : Evolution de la valeur de a_{6d} en fonction de la composition de l'alliage. L'ensemble des points constitue un plan dans le diagramme de phase ternaire si l'on ajoute un axe pour representer a_{6d} (b).

L'indexation des plans réticulaires qui diffractent peut être effectuée indifféremment avec les six indices (h, h')(k, k')(l, l') ou les deux indices (N/M), dits indices réduits. Ces différents indices sont liés par les relations suivantes :

$$N=h^2+h'^2+l^2+l'^2+k^2+k'^2 \quad \text{(VI.1)}$$
$$M=h'^2+k'^2+l'^2+2(hh'+kk'+ll') \quad \text{(VI.2)}$$

L'indexation avec les deux indices M et N est la plus fréquente et la plus pratique, mais elle présente le défaut de ne pas être bijective (des plans réticulaires appartenant à des familles différentes peuvent avoir des indices M et N identiques).

Si on définit la norme du vecteur d'onde $q_{//}$ lié à un pic de diffraction situé à un angle 2θ par la relation classique suivante :

$$|q_{//}| = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (\text{nm}^{-1}) \quad \text{(VI.3)}$$

λ étant la longueur d'onde des rayons X (en nm).
La relation qui relie $q_{//}$, les indices M et N et a_{6d} est la suivante :

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

τ est le nombre d'or, irrationnel, qui vaut $\frac{1+\sqrt{5}}{2}$ = 2.cos36° = 1,61803..., d'où on peut extraire directement a_{6d} :

$$a_{6d} = \frac{\lambda\sqrt{N+\tau M}}{2\sin\theta\sqrt{2+2\tau}} \quad (\text{nm}) \quad \text{(VI.5)}$$

On peut aussi tracer le graphique de $|q_{//}|$ en fonction de $\frac{2\pi\sqrt{N+\tau M}}{\sqrt{2+2\tau}}$, qui représentera une droite dont la pente est égale à $1/a_{6d}$ et qui permet aussi de mesurer les écarts à cette droite selon les plans réticulaires. Cet écart systématique de certaines réflexions à la position idéale sur la droite est caractéristique d'une modulation de la structure icosaédrique parfaite par un champ de phasons. Il existe, dans ce cas, une relation de proportionnalité entre le déplacement des pics et le vecteur d'onde dans l'espace perpendiculaire $q_{\perp}$ correspondant à ces pics [Jono-2000] [deBoissieu-2002] [Létoublon-2000] [Tsai-1997]. Bien qu'étant une description du réseau à six dimensions, le paramètre a_{6d} a une signification physique identique aux paramètres de maille en trois dimensions des cristaux classiques (d'ailleurs a_{6d} s'exprime en nanomètres). L'évolution de ce paramètre de maille est liée par exemple à la dilatation physique du réseau, fait vérifié dans les expériences de dilatation en température suivies par diffraction : la dilatation réticulaire (à laquelle s'ajoute la création de lacunes) se traduit par une augmentation de la valeur du paramètre a_{6d}. Le paramètre de maille a été calculé, après correction des erreurs expérimentales, à partir de l'étalon silicium. Seuls les neuf pics les plus intenses ont été utilisés pour le calcul de a_{6d} (fig.VI.2.a). La position angulaire du pic de diffraction qui correspond à une famille réticulaire peut être déterminée soit en prenant la position qui correspond au maximum d'intensité, soit en effectuant un ajustement sur l'aire du pic par une fonction analytique (ici Pearson VII). Il a été vérifié que ces deux méthodes mènent aux mêmes résultats, même lorsque les pics sont les plus asymétriques. L'évolution du paramètre a_{6d}, que ce soit une augmentation ou une diminution de sa valeur, peut correspondre à plusieurs phénomènes, parmi lesquels la création ou l'élimination de lacunes, la réorganisation du réseau suite à l'appauvrissement en certaines espèces atomiques (changement de composition) et la diffusion de l'oxygène atomique dans le réseau (en substitution ou en interstitiel).

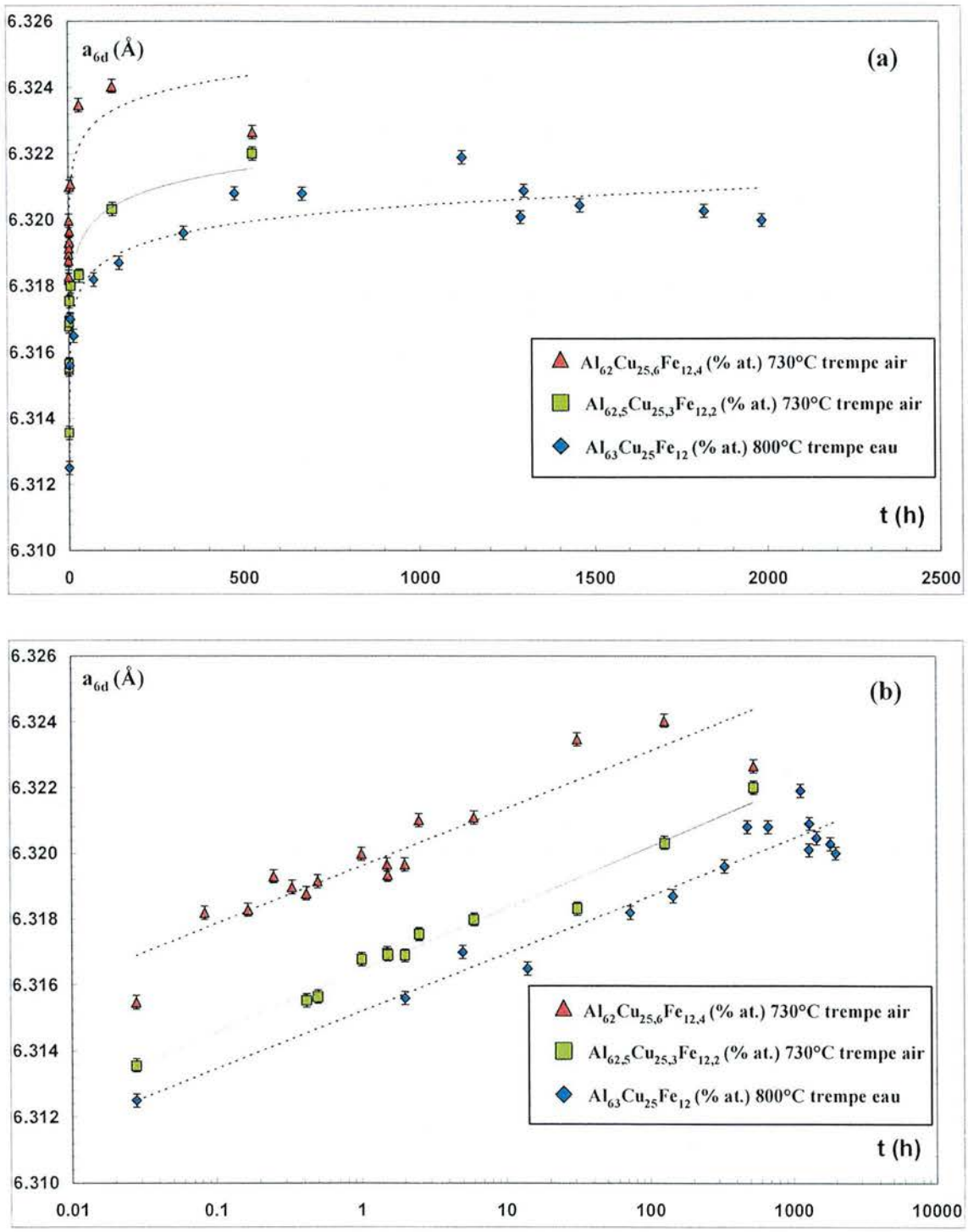


Figure VI.5 : Evolution de la valeur de a_{6d} en fonction du temps d'oxydation à 500°C. Les trois séries sont à la granulométrie < 25 µm. Echelle des temps d'oxydation linéaire (a) et logarithmique (b). Les lignes ne sont que des guides visuels.

- Largeur totale à mi-hauteur

L'évolution de la largeur à mi-hauteur FWHM (*Full Width at Half Maximum*) des deux raies (70/113) et (72/116) a été mesurée en fonction du temps d'oxydation (fig. VI.2.b). La largeur à mi-hauteur se définit comme étant la largeur mesurée à la moitié de l'intensité maximum pour chacun des deux pics, soit la somme des deux demi-largeurs à mi-hauteur, gauche et droite, $HWHM_{gauche}$ et $HWHM_{droite}$ (*Half Width at Half Maximum*). Selon les auteurs, elle est exprimée en différentes unités.

La représentation la plus simple, en degrés 2θ, a été choisie ici. La largeur à mi-hauteur est liée principalement à la taille des cristallites (inversement proportionnelle) et à un état de contrainte dans le matériau [Klug-1954] [Kaelble-1967]. Dans les quasicristaux, s'il existe une relation proportionnelle entre la largeur à mi-hauteur et le vecteur d'onde dans l'espace perpendiculaire $q_\perp$ correspondant au pic, l'élargissement des pics peut alors être attribué à un champ de phasons [Jono-2000] [deBoissieu-2002] [Tsai-1997]. L'élargissement des raies dû à un champ de phasons n'est pas forcément corrélé à un déplacement de certains pics de diffraction, qui serait lui aussi lié à un champ de phasons, comme énoncé au paragraphe précédent [Létoublon-2000].

- Asymétrie

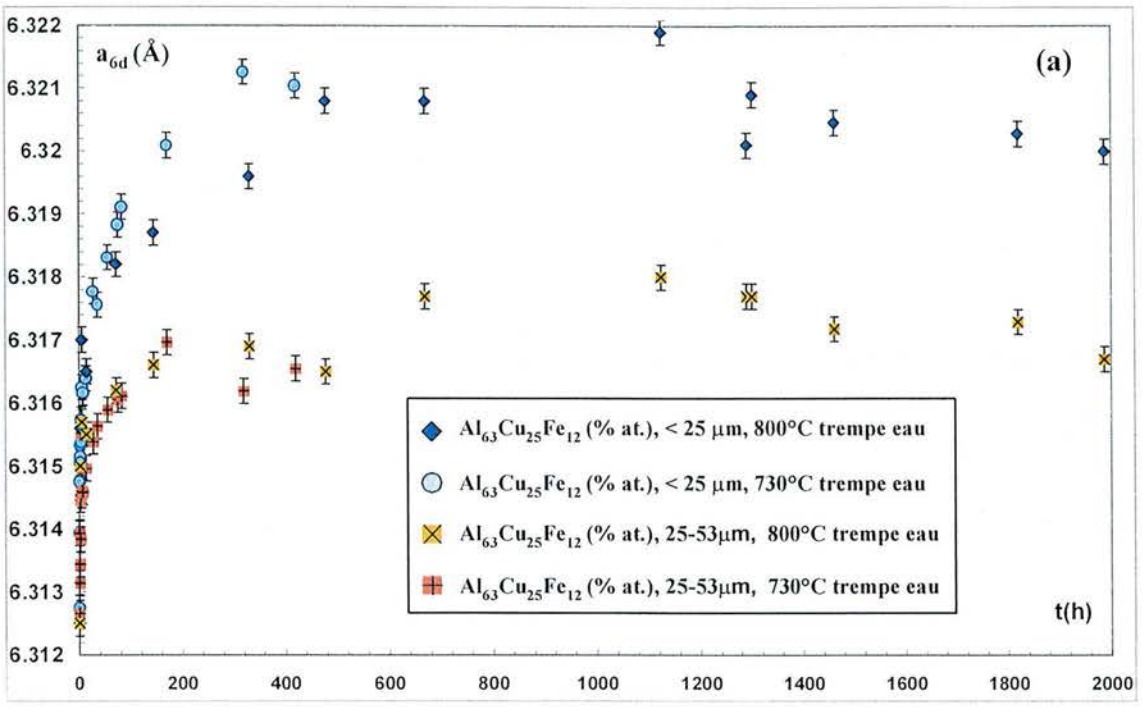
Le paramètre d'asymétrie α a été défini comme la différence entre la demi-largeur à mi-hauteur gauche ($HWHM_{gauche}$) et la demi-largeur à mi-hauteur droite ($HWHM_{droite}$) :

$$\alpha = HWHM_{gauche} - HWHM_{droite} \quad (°) \qquad (VI.6)$$

Ce paramètre est exprimé en degrés. Il a été calculé pour le pic (72/116). Il traduit essentiellement un gradient des paramètres de maille, qui peut être intragranulaire ou intergranulaire. Si par exemple α est positif, cela signifie que la majorité du matériau sondé présente des distances intéréticulaires plus courtes. Dans l'hypothèse d'un gradient exclusivement intragranulaire, il pourrait s'agir de la diffusion d'oxygène à la surface du grain. Il est important, lorsque l'on raisonne sur les phénomènes à l'origine de l'asymétrie, de prendre en considération l'ordre de grandeur de la pénétration des rayons X à cette longueur d'onde (donc à une certaine énergie de photon correspondant) dans l'alliage AlCuFe, qui est d'environ 25 µm (estimée par simulation Monte-Carlo).

- Analyse sur la phase β

Dans un des échantillons, la phase β est présente avant même l'oxydation. Il s'agit d'une phase de réseau de Bravais cubique centré, solution solide de gamme de compositions $Al_{50-x}Fe_{50+x}$ très large ($-20 < x < 20$) du système binaire AlFe [Massalski-1992]. Son groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$, sa structure est de type B2-CsCl et son paramètre de maille pour la composition $Al_{50}Fe_{50}$ (% at.) est a_β = 2,909 Å. Cette structure peut être décrite comme l'interpénétration de deux sous-réseaux cubiques simples dont la position des nœuds de l'un occupe le centre du cube formé par la position des nœuds de l'autre. Un des réseaux cubiques simples est occupé uniquement par des atomes d'aluminium placés à chaque nœud du réseau. L'autre réseau cubique simple, décalé d'une demi-période dans chacune des trois directions de l'espace orthonormé par rapport au premier, est occupé par les atomes de cuivre et de fer, placés eux aussi à chaque nœud du réseau, avec un taux d'occupation proportionnel aux pourcentages atomiques des deux espèces dans le composé. Dans le système ternaire AlCuFe, la gamme de composition de cette solution solide est aussi très large, $Al_{50-x}(Cu,Fe)_{50+x}$, le cuivre pouvant être substitué presque totalement au fer. Cette phase peut contenir une fraction importante de sites lacunaires, de l'ordre de 0,5 % at. Elle se rencontre couramment dans le système AlCuFe avec la phase icosaédrique, notamment parce qu'elle se forme lors du refroidissement du liquide et qu'elle participe à la réaction péritectique qui est à l'origine de la formation de la phase icosaédrique [Dong-1989] [Liu-1991] [vanBuuren-1991].



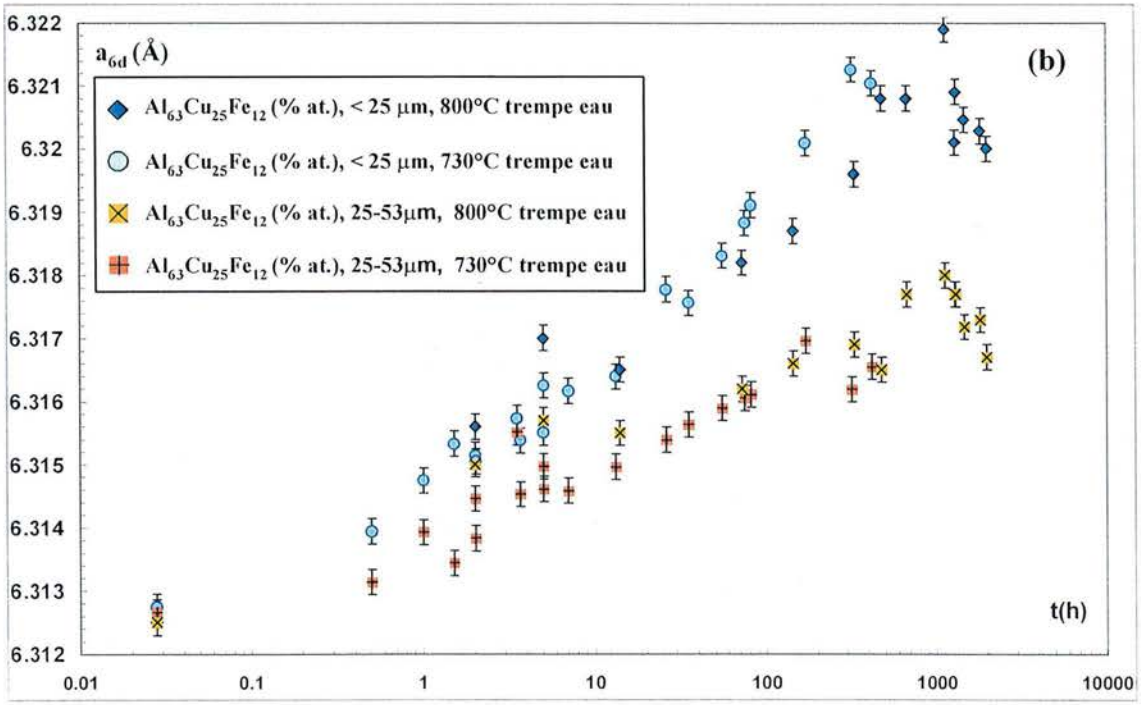


Figure VI.6 : Effet de la granulométrie sur l'évolution de la valeur de a_{6d} lors de l'oxydation à 500°C. Comme deux conditions de trempe ont aussi été pratiquées, ces graphiques permettent d'apprécier la neutralité de la température de trempe. Echelle des temps d'oxydation linéaire (a) et logarithmique (b).

Plusieurs caractéristiques de cette phase ont été analysées. D'abord le paramètre de maille, a_β, la largeur à mi-hauteur ($FWHM_\beta$) et l'asymétrie (α_β), comme dans le cas de la phase icosaédrique. Ensuite la fraction F(β) de phase β formée, calculée comme le ratio des intensités du pic de la phase β et du pic de la phase icosaédrique :

$$F(\beta)=100.\frac{I([110])}{I(18/29)} \qquad \text{(VI.7)}$$

I(y) étant l'intensité, en nombre de coups comptés par le détecteur, au maximum de chacun des pics (y) pris en compte de la phase icosaédrique et de la phase β.

Cette fraction n'est en aucun cas comparable à la fraction volumique réelle de la phase β dans le volume de matière sondé. En effet, il faudrait pour cela introduire les facteurs de structure correspondants à chacun des pics, paramètres aisés à calculer théoriquement pour la phase β -pour peu qu'on connaisse la composition et les taux d'occupation exacts des deux sous-réseaux-, mais qui sont beaucoup plus difficiles à estimer pour la phase icosaédrique.

1.3 Autres techniques de caractérisation

Les grains de poudre de certains lots, avant ou après oxydation, ont été enrobés dans une résine puis polis afin d'en observer les sections au microscope métallographique ou au MEB.

Le MEB est un appareil Philips XL30S-FEG.

D'autres échantillons ont été préparés pour une observation au MET. La préparation de lames minces à partir de poudres pour cette granulométrie (5-60 µm) est difficile (chap. VII). Les microscopes électroniques en transmission utilisés pour la diffraction et l'imagerie sont un Philips CM30 opérant à 300 kV avec une source conventionnelle (LaB_6) et une lentille objectif Super-Twin (résolution 2,1 Å point à point), et un Tecnai F30 à effet de champs (effet Schottky) opérant à 300 kV équipé d'une lentille objectif Super-Twin (résolution point à point de 2,1 Å).

2 Résultats

Une remarque préliminaire sur l'évolution de l'ensemble des paramètres doit être faite. L'objet de cette étude est l'oxydation des poudres. Cependant, à 500°C, d'autres phénomènes thermiquement activés peuvent se produire, qui conduiraient eux-aussi à une évolution des paramètres -transformation de phase isotherme si l'équilibre n'a pas été atteint au refroidissement, croissance et coalescence des cristallites...-. Pour analyser les effets de l'oxydation seule sur l'évolution des paramètres, il fallait vérifier que ceux-ci pouvait être attribués exclusivement à l'oxydation. A cet effet, des lots d'échantillons ont été oxydés à 500 °C *in situ* en DRX sous un bon vide primaire ($\cong 1.10^{-4}$ mbar soit 1.10^{-2} Pa) et dans le four monté pour cette étude sous vide secondaire ($\cong 1.10^{-6}$ mbar). L'évolution de l'ensemble des paramètres dans ces conditions d'oxydation est très ralentie, ce d'autant plus que la pression partielle d'oxygène est basse. Pour le lot oxydé ainsi (composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ % at., recuit à 800 °C, trempé à l'eau, granulométrie < 25µm), l'oxydation qui dure 178 heures à 1.10^{-6} mbar entraîne une évolution des paramètres, par exemple de a_{6d}, similaire à 2 h d'oxydation sous air (après 178h sous vide, a_{6d} = 6,3159 Å contre 6,3156 Å au bout de 2 heures à l'air). Il a été ainsi vérifié que l'évolution des paramètres est pour l'essentiel liée à l'oxydation des grains. Ceci n'exclut pas que d'autres phénomènes activés thermiquement se produisent, mais leur influence sur l'évolution du paramètre a_{6d} serait alors négligeable.

2.1 Evolution de a_{6d}

2.1.a Effet de la composition

Il est intéressant de considérer, dans un premier temps, l'évolution du paramètre de maille en fonction seulement de la composition. De nombreuses valeurs du paramètre de maille a_{6d} de la phase icosaédrique AlCuFe ont été publiées (chap. III).

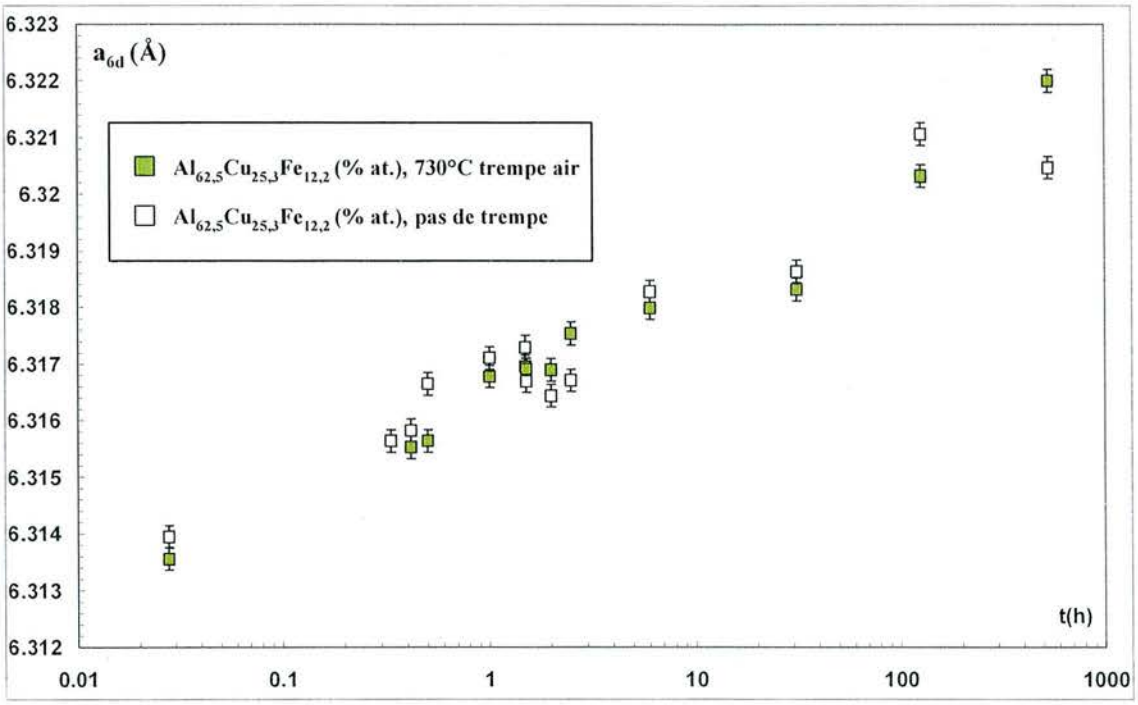
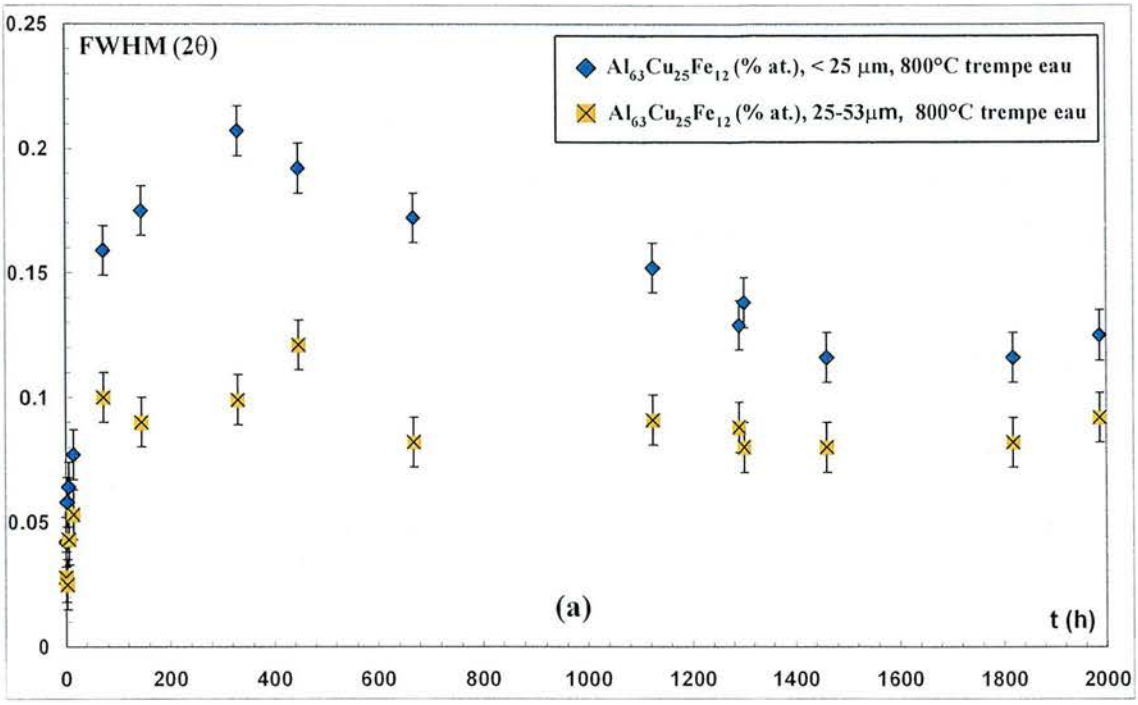


Figure VI.7 : Effet de la trempe sur l'évolution de la valeur de a_{6d} pendant l'oxydation à 500°C (échelle logarithmique). La granulométrie des deux séries est < 25 µm.



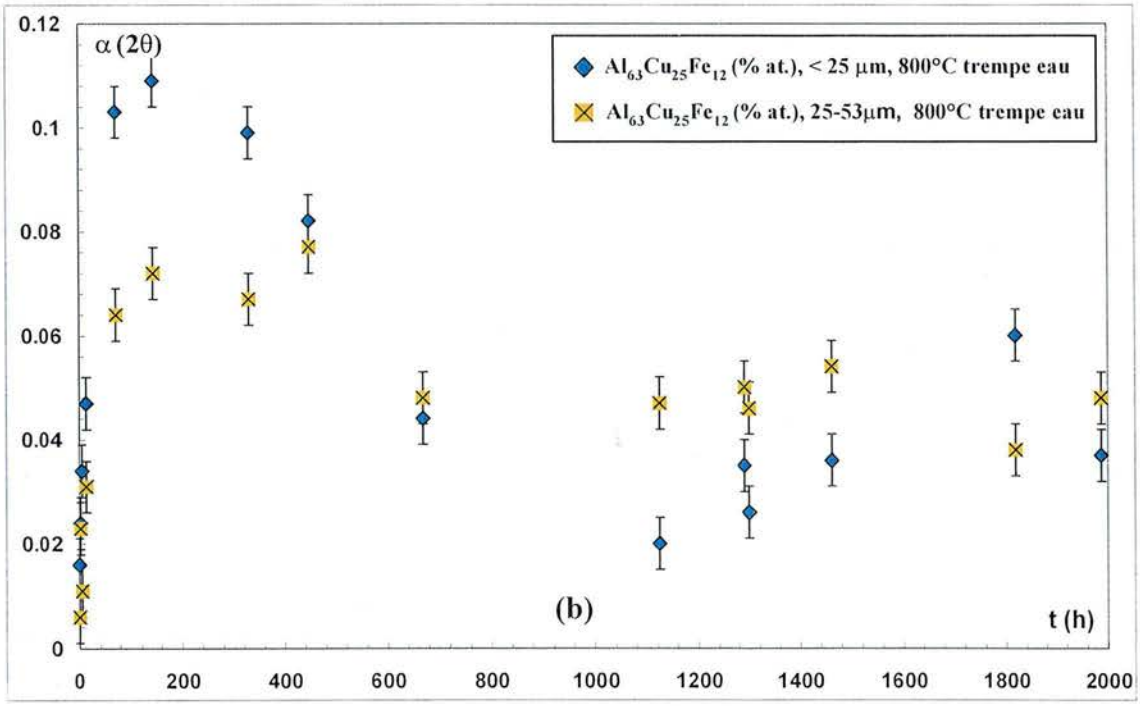


Figure VI.8 : Evolution de la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (a) et de la valeur du paramètre d'asymétrie α (b) en fonction du temps d'oxydation à 500°C, pour les deux granulométries.

Cependant, pour évaluer l'influence de la composition sur la valeur du paramètre de maille, il convient d'élaborer les différents alliages selon le même protocole expérimental et surtout de mesurer la composition de chacun avec une seule technique et avec le même calibrage. Il n'est donc pas possible de rassembler les différents résultats obtenus à partir de méthodes d'élaboration et de techniques de dosage différentes, puisque les écarts en composition, et donc en paramètre de maille, seraient plus liés aux différences de calibrage de ces techniques, ou à l'état d'équilibre induit par la méthode d'élaboration, qu'aux différences de composition propres des alliages. Une seule publication a pu être choisie car elle présente une étude complète de l'influence de la composition sur le paramètre de maille [Quiquandon-1996]. La figure VI.3.a présente l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition en aluminium du composé, pour ce travail de thèse, et la figure VI.3.b les données extraites de [Quiquandon-1996]. Les évolutions dans ce mode de représentation paraissent dissemblables. Mais, si on présente l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition de tous les éléments, sur une coupe isotherme du diagramme ternaire AlCuFe (tiré de la même publication), les variations selon les deux études sont cette fois cohérentes (fig. VI.4). Ceci signifie que le seul pourcentage en aluminium ne permet pas de rendre compte du sens de l'évolution du paramètre en fonction de la composition dans l'alliage. Dans cette étude, les trois compositions ont été sélectionnées selon un critère précis, la diminution en aluminium, tout en conservant le rapport des concentrations du cuivre et du fer. Dans ce cas, il est important de constater que moins il y a d'aluminium dans l'alliage, plus la valeur du paramètre de maille a_{6d} augmente (on se serait attendu à l'évolution inverse compte tenu des rayons atomiques des espèces).

Lors de l'oxydation des alliages, quels que soient la composition, l'état de trempe initial, ou la granulométrie, la tendance est la même : l'augmentation du paramètre de maille pour des temps d'oxydation croissants. La figure VI.5.a présente cette augmentation en fonction du temps d'oxydation pour les trois compositions, pour la granulométrie inférieure à 25 µm et pour des échantillons initialement trempés. Comme dans le cas des données ellipsométriques (chap. V), une représentation avec l'échelle des temps linéaire induit la sensation d'une saturation des phénomènes. Mais les phénomènes qui conduisent à l'évolution de a_{6d} sont gouvernés par la diffusion des espèces, régis par des équations non-linéaires dans le temps. La représentation en échelle logarithmique décimale du temps d'oxydation (fig.VI.5.b) permet de corriger cet effet, même s'il est impossible d'en déduire des équations logarithmiques. Cette représentation met en évidence une similitude dans les cinétiques qui n'apparaissait pas dans la représentation conventionnelle. Bien qu'ayant des ordonnées à l'origine différentes, les trois séries suivent des relations affines parallèles entre elles, et c'est seulement pour des temps d'oxydation très longs ($t > 1000$ h) que semble apparaître une saturation, voire une décroissance. Ce dernier point sera discuté après la présentation de l'ensemble des résultats.

2.1.b Effet de la granulométrie

Le fait que l'évolution du paramètre a_{6d} soit liée à un phénomène qui se produit en surface et non en volume apparaît plus clairement encore si l'on met en évidence l'effet de la granulométrie. La figure VI.6 présente cet effet pour la série $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (recuit à 800°C, tempe à l'eau), aux deux échelles, linéaire et logarithmique (décimal). Sur ces graphiques apparaissent également les résultats des deux séries oxydées dans les mêmes conditions, à plusieurs mois d'écart, qui permettent d'évaluer la reproductibilité. Celle-ci est bonne, mais il subsiste une certaine dispersion des résultats et des écarts qui seront commentés ci-après.

Quant à l'évolution de a_{6d}, les effets sont bien plus prononcés pour les grains les plus petits. Tout indique un processus lié à la surface spécifique, plus précisément un phénomène de surface qui est d'autant plus amplifié que le rapport surface/volume est plus grand. Cette constatation seule ne permet cependant pas d'expliquer pourquoi, même en échelle logarithmique, il y a stabilisation voir décroissance de a_{6d} pour les temps dépassant 1000 h d'oxydation.

2.1.c Effet de l'histoire thermique avant oxydation

A l'origine, la trempe après recuit a été pratiquée sur l'alliage $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.) pour améliorer la qualité structurale des échantillons, ce qui affine la largeur des pics de diffraction. Cependant, cette trempe est susceptible d'induire un effet sur l'évolution des paramètres.

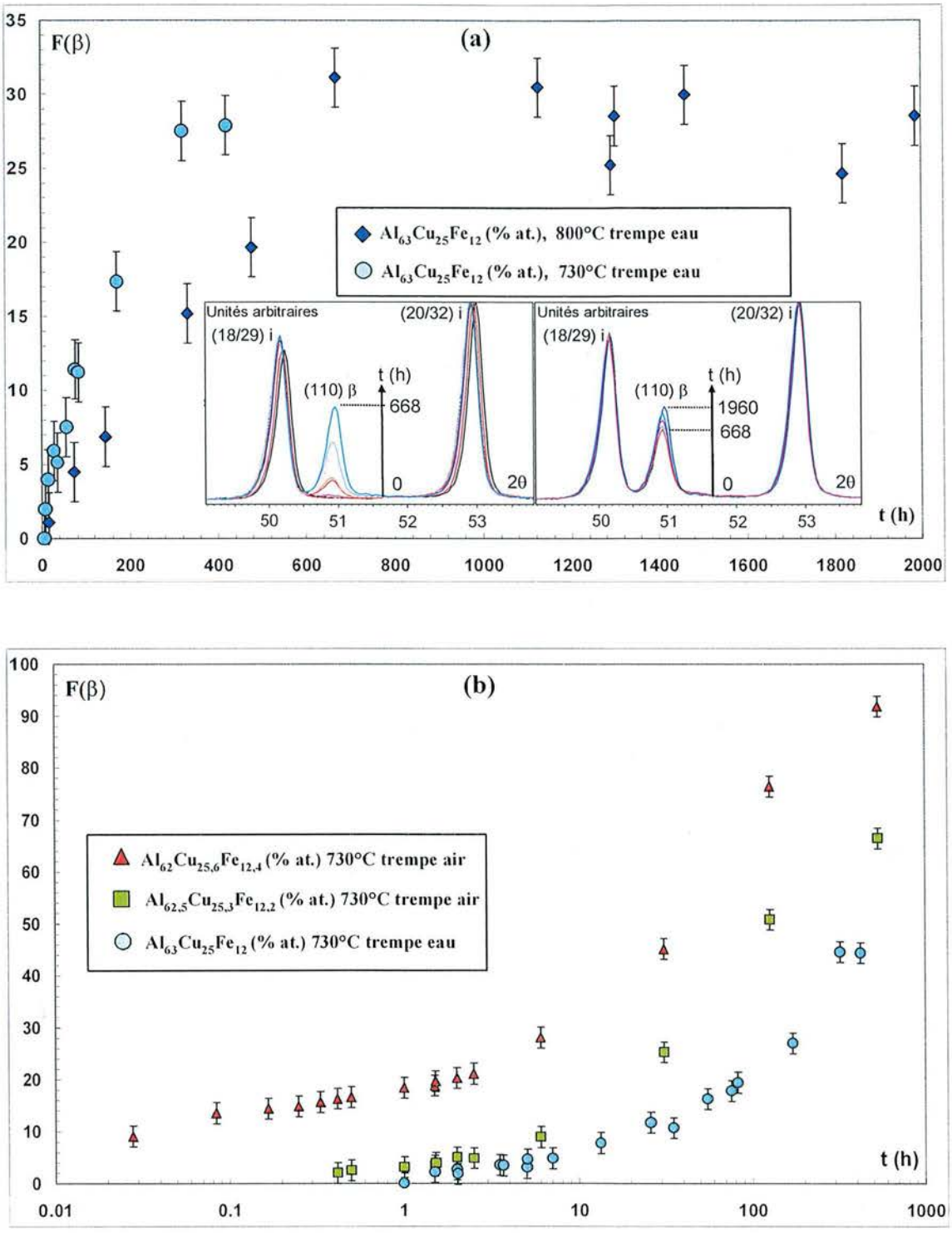


Figure VI.9 : Evolution de la valeur du paramètre F(β) en fonction du temps d'oxydation à 500°C pour les différentes compositions. Toutes les séries sont à la granulométrie < 25 µm. (a) Evaluation de l'effet de la trempe et de la reproductibilité avec en inserts l'évolution du pic (110) de la phase β en fonction du temps d'oxydation. (b) Résultats en fonction de la composition présentés en échelle des temps logarithmique.

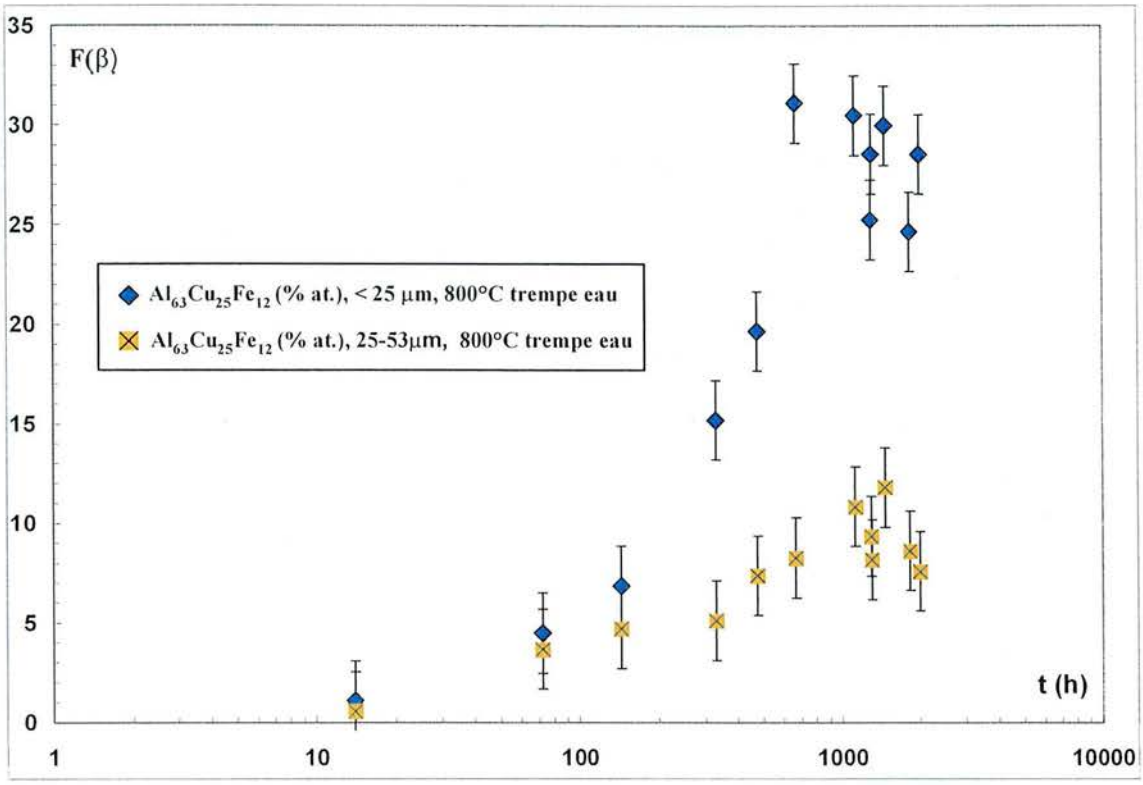


Figure VI.10 : Illustration de l'importance de la granulométrie dans l'évolution de la valeur du paramètre F(β) en fonction du temps d'oxydation à 500°C.

Afin d'évaluer cette influence deux lots de poudre ont été préparés pour la composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$, qui présente en DRX des pics fins, que les poudres soient issues ou non d'échantillons trempés (tab. V.1). La figure VI.7 présente l'évolution du paramètre a_{6d} pour ces deux lots. L'effet de la trempe apparaît minime, et les écarts constatés ne dépassent pas l'incertitude expérimentale. Pour la série $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, la différence entre les deux températures de recuit est également minime. L'histoire thermique des échantillons a certainement une influence sur leur comportement lors de l'oxydation, mais comme les différences entre les traitements appliqués dans cette étude ne sont pas très marquées, elle n'est pas décelable.

2.2 Evolution de la largeur totale à mi-hauteur et de l'asymétrie

Une première remarque concerne les valeurs initiales des largeurs totales à mi-hauteur de ces séries. Elles sont toutes de l'ordre de 0,28°, valeur à comparer avec celle de l'étalon silicium de haute pureté, qui est de l'ordre de 0,25°. Ainsi, initialement, pour l'ensemble des grains qui diffractent, on peut conclure à une très bonne qualité structurale.

La figure VI.8 présente l'évolution de la largeur totale à mi-hauteur et de l'asymétrie. Ces deux paramètres évoluent conjointement et de la même façon pour toutes les séries. Ils augmentent dans les premiers temps d'oxydation, puis ils atteignent un maximum après lequel ils décroissent jusqu'à reprendre des valeurs proches des valeurs initiales. Plus la composition de la série est riche en aluminium, plus le maximum pour ces paramètres est atteint après des temps d'oxydation longs.

2.3 Analyse sur la phase β

Avant oxydation, seul un alliage, le plus pauvre en aluminium, contient de la phase β. Par contre, au cours de l'oxydation, quelle que soit la composition, cette phase apparaît systématiquement, et sa fraction détectée augmente avec le temps d'oxydation. La figure VI.9 présente l'évolution de la fraction de phase β en fonction du temps d'oxydation, pour plusieurs séries. Les différences entre les diverses compositions sont assez marquées ; plus la composition est riche en aluminium, plus la phase β se forme tard et plus la fraction de phase β à saturation est faible. Par contre, les évolutions des différentes fractions pour chaque composition suivent des parcours parallèles, avec une augmentation qui passe par un point d'inflexion puis une saturation pour des temps d'oxydation plus longs. Cela est surtout visible en échelle logarithmique décimale.

La figure VI.10 montre l'influence de la granulométrie sur la variation de la fraction de phase β. Comme dans le cas du paramètre a_{6d} de la phase icosaédrique, cette variation est amplifiée pour une granulométrie inférieure, qui serait liée là encore à un mécanisme de surface.

Les autres paramètres extraits pour la phase β ne suivent pas d'évolution sensible en fonction du temps. Ainsi, le paramètre de maille est toujours compris entre 2,94 et 2,945 Å, sans qu'une tendance particulière ne soit décelable. Il en va de même pour la largeur totale à mi-hauteur des raies et leur asymétrie : si l'on enregistre des fluctuations, elles ne suivent pas de variations précises en fonction du temps d'oxydation. Ceci signifierait que la phase β n'intervient pas dans le processus d'oxydation, qu'elle en serait juste un produit.

2.4 Oxydation à 265 °C

Afin de vérifier que les cinétiques au voisinage de cette température sont extrêmement ralenties, un lot de poudre a été oxydé à 265 °C. Même pour des temps longs d'oxydation à l'air -plusieurs centaines d'heures-, aucune évolution des paramètres n'a été détectée. La phase β ne se forme pas, et la valeur du paramètre a_{6d} reste dans l'intervalle d'incertitude lié à la sensibilité des appareils.

2.5 Commentaires sur la dispersion des résultats

Que ce soit lors de l'évaluation de la reproductibilité ou dans l'enchaînement irrégulier de points pour des temps d'oxydation croissants, certains écarts apparaissent sur les différents graphiques présentés. Plusieurs circonstances peuvent en être l'origine.

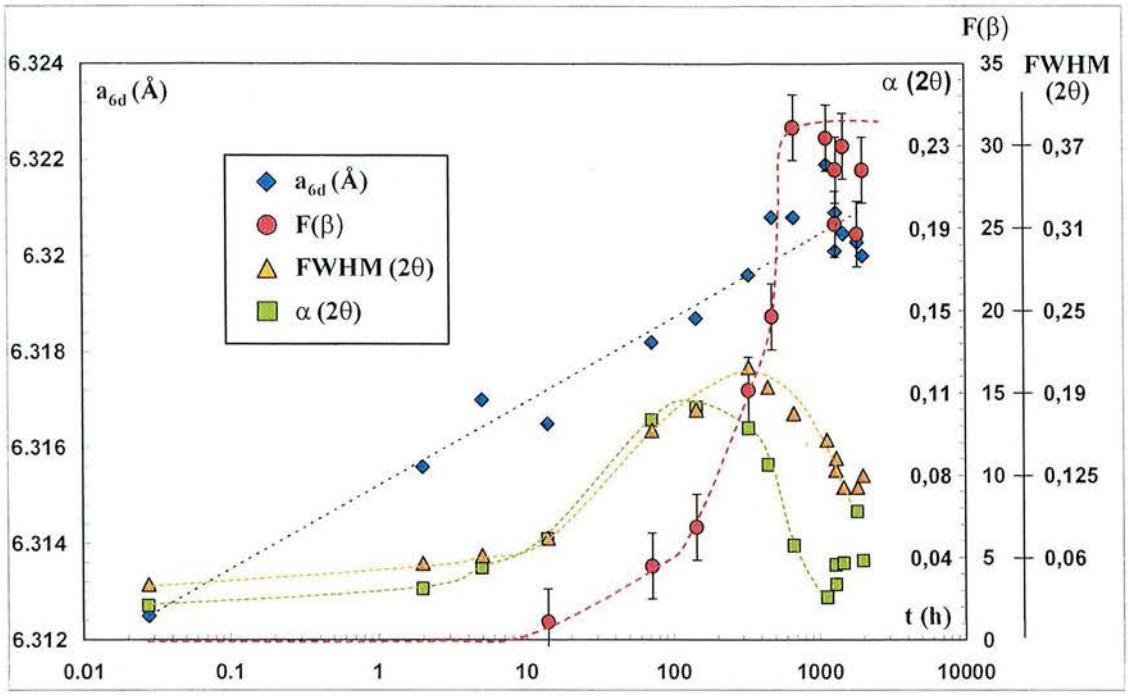


Figure VI.11 : Représentation des corrélations lors de l'évolution des valeurs des principaux paramètres en fonction du temps d'oxydation à 500°C pour la série $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (% at.), granulométrie < 25 µm, trempée après un recuit à 800°C.

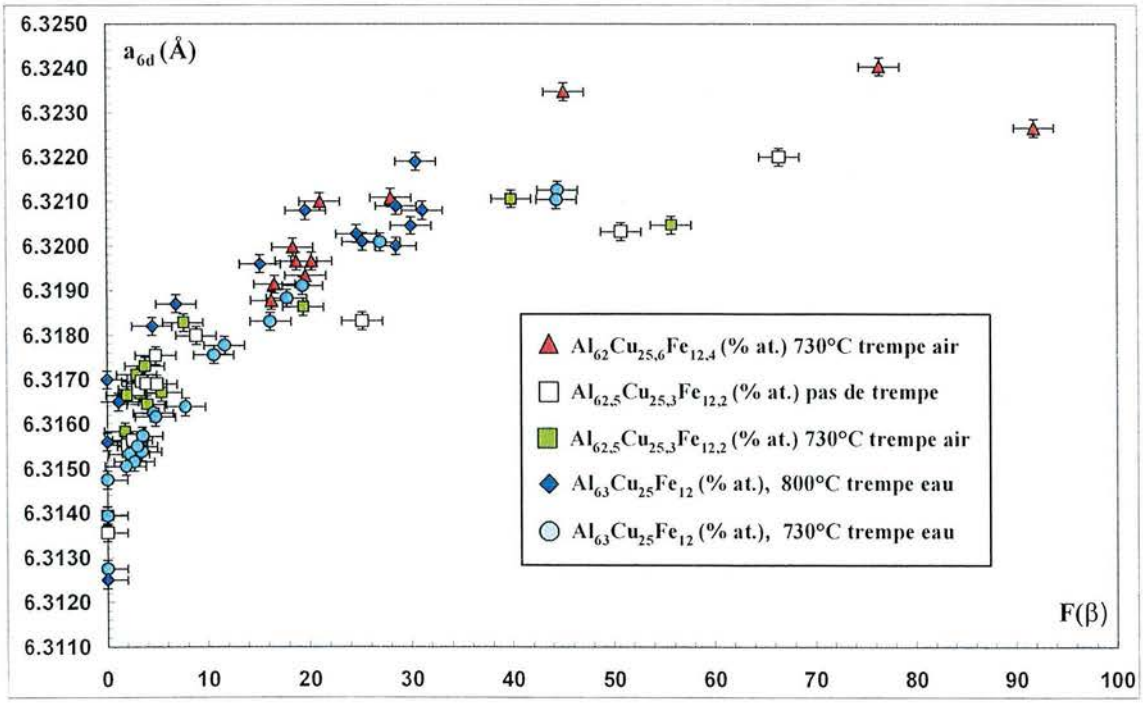


Figure VI.12 : Courbe maîtresse qui lie l'évolution de la valeur du paramètre a_{6d} à la proportion de phase β formée (paramètre F(β)), pour la granulométrie <25 µm.

L'une d'entre elles est naturellement le positionnement des barquettes en alumine contenant les lots de poudre dans le four, dans lequel la température n'est pas uniforme. Cependant, les gradients sont peu importants (inférieurs à 10°C) et les barquettes étaient placées relativement proches les unes des autres.

La modification du taux d'humidité est une autre circonstance plausible et il est en effet difficile d'estimer son influence sur la dispersion des résultats.

Le fait que les alliages sont oxydés sous forme de poudre est une troisième particularité qui peut jouer un rôle important. Si l'usage de poudre permet d'accélérer certains phénomènes liés à l'oxydation, il est en revanche difficile d'assurer que la pression partielle d'oxygène est constante pour tout le lot de poudre. En effet, la poudre forme un tas dans la barquette en alumine ; de fait, la surface du tas est au contact d'un flux d'oxygène renouvelé alors que l'intérieur du tas peut ne pas l'être, surtout si la poudre est fine et que sa granulométrie autorise une compacité élevée -remplissage des espaces laissés entre les plus grosses particules par des particules plus fines...-. A cet égard, le fait qu'à la température d'oxydation, soit 500°C, aucune agglomération résultante d'un frittage partiel ne s'est produite est une constatation positive.

Le prélèvement des échantillons peut être une autre source de perturbations. La porte du four est alors ouverte, ce qui a pour effet de perturber l'atmosphère dans celui-ci. De plus, la poudre est prélevée de différentes façons : soit une petite quantité de poudre est prélevée dans la barquette en alumine à l'aide d'une spatule en acier à la température ambiante, pour le 1er lot de la composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$, de granulométrie < 25 µm et 25-53 µm, soit en sortant la barquette entière pour le reste des séries. L'atmosphère mise en contact des grains de poudre et le refroidissement de ceux-ci peuvent avoir des conséquences sur les mesures. Bien qu'incontestable, cette perturbation a une influence réduite. En effet, la bonne reproductibilité entre les deux lots retirés du four selon les deux méthodes différentes indique que le mode de prélèvement ne modifie pas significativement les résultats.

D'autres facteurs encore pourraient modifier les caractéristiques des poudres durant l'oxydation comme les conditions de stockage avant et après oxydation ou la répartition de la poudre dans la barquette.

2.6 Constitution de la couche d'oxyde

La poudre, d'un aspect gris métal clair, prend une couleur plus sombre au fur et à mesure de l'oxydation, qui s'accompagne d'une coloration bleutée, ce qui permet de distinguer aisément les poudres oxydées. L'oxydation des espèces chimiques varie selon les conditions de préparation des échantillons (chap. II, IV et V). Les poudres ont été préparées par broyage à sec. Il est logique d'estimer que c'est essentiellement l'aluminium qui s'oxyde, avec insertion possible de cations de fer (en très faible quantité). Le cuivre est en principe protégé de l'oxydation. Aucune autre phase cristalline que la phase β et la phase icosaédrique n'a été détectée même pour des temps d'oxydation extrêmement longs (presque 2000 heures, soit près de 3 mois à 500 °C). En particulier, aucun oxyde cristallin ne se forme à la surface des grains oxydés. Ce résultat est surprenant, puisque pour les alliages d'aluminium, l'oxyde amorphe qui se forme dans les premiers instants de l'oxydation cristallise rapidement (quelques heures) si la température est supérieure à 400-450 °C [Wefers-1987].

3 Discussion

3.1 Problème d'observation des grains

Il aurait été très instructif de pouvoir observer l'évolution de la microstructure des grains en fonction du temps, afin de comprendre où la transformation avait lieu, sachant que la phase β se forme à partir de certains temps d'oxydation. Des lots de poudre, avec différents temps d'oxydation, ont donc été enrobés dans une résine puis polis pour être observés au MEB. Différentes techniques de préparation adaptées au MET ont été utilisées pour essayer d'observer les grains (chap. VII).

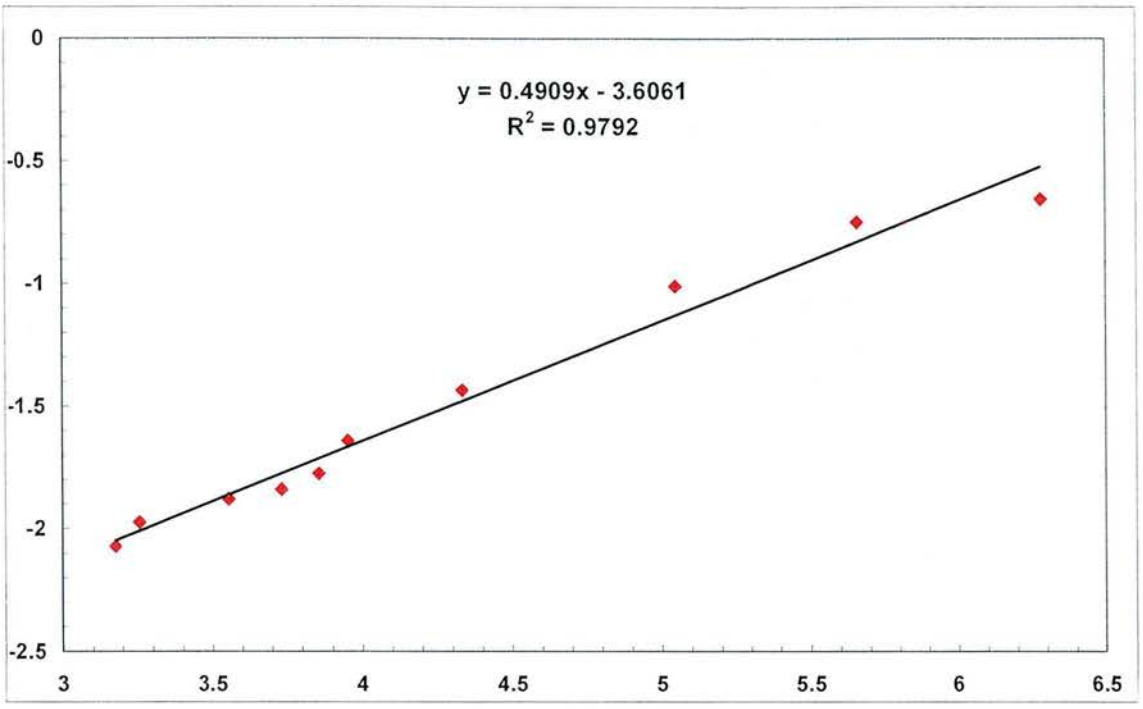


Figure VI.13 : Vérification de l'équation d'Avrami lors de l'oxydation à 500°C de la série $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,3}$ (% at.), < 25 µm, trempée a l'air après un recuit a 730°C.

Malheureusement, au MEB comme au MET, la phase β n'a jamais été observée, alors qu'elle apparaissait clairement sur les diffractogrammes. Dans le cas du MET, l'échec est dû à la préparation des lames minces. Mais pour le MEB, les précipités de phases β sont probablement trop petits pour être observés. Il est également possible d'envisager que des grains entiers de phase icosaédrique se soient transformés en phase β. Comme les grains sont très anguleux, les contrastes observés au MEB sont variables d'un grain à l'autre et il serait donc difficile d'interpréter le léger contraste chimique lié aux différences de composition. Là encore, un doute subsiste parce que ce contraste est suffisamment prononcé dans les expériences habituelles pour être remarqué.

Enfin, le gradient en aluminium détecté lors du dépouillement des diffractogrammes n'a pas été relevé lors des mesures de profil de concentration de l'intérieur vers l'extérieur des grains, en analyse d'énergie dispersive des rayons X (EDX voir annexe) couplée au MEB. Ceci s'explique à la fois parce que la taille de la sonde est micrométrique et parce que les gradients sont inférieurs à la limite de détection de cette technique en l'absence de calibrage (≅ 1% at.).

3.2 L'effet réservoir

Pour comprendre l'évolution des différents paramètres, il faut mettre en évidence les relations de corrélation. Les évolutions des quatre paramètres ont été représentées sur un même graphique (fig. VI.11). Les évolutions de la largeur à mi-hauteur et de l'asymétrie sont identiques, de même que celles du couple a_{6d} et de la fraction de phase β. De plus, les deux premiers paramètres prennent leurs valeurs maximum à la moitié de l'évolution des deux autres paramètres, qui correspond à un point d'inflexion si on considère les courbes comme sigmoïdes. La largeur à mi-hauteur et l'asymétrie peuvent traduire un gradient de paramètre de maille. Comme leurs évolutions sont identiques à celle de la dérivée de a_{6d}, on peut en conclure que les changements de l'asymétrie et de la largeur ne traduisent que l'intensité du gradient.

Le paramètre a_{6d} augmente lorsque la teneur en aluminium diminue dans l'alliage. Il en va de même pour l'apparition puis l'augmentation de la fraction volumique de phase β. La phase β apparaît donc quand la déplétion en aluminium dans la phase icosaédrique est trop importante, suivant le diagramme de phase à 500°C. Le tableau VI.2 montre que la perte en aluminium, homogène dans des grains de poudre sphériques de différents rayons, peut être rapidement élevée avec des couches d'oxydes peu épaisses, de l'ordre de grandeur de celles évaluées pour des temps d'oxydation de quelques jours (chap. V). Cette déplétion n'est sûrement pas uniforme. Il est donc possible d'obtenir rapidement des zones avec une diminution supérieure à la concentration nécessaire à une transformation de phase certaine, même pour la composition la plus riche en aluminium.

	Epaisseur de la couche homogène d'Al_2O_3 stœchiométrique		
Rayon du grain (en µm)	40 Å	100 Å	200 Å
3	0,35 %	0,88 %	1,75 %
12,5	0,084 %	0,21 %	0,42 %
25	0,042 %	0,105 %	0,21 %

Tableau VI.2 : Diminution moyenne de la teneur en aluminium dans des grains sphériques, en tenant compte des variations de densité atomique de l'Al dans l'alliage et dans l'oxyde.

Puisque les poudres ont été préparées dans des conditions sèches, il est probable que exclusivement l'aluminium s'oxyde pour former en surface une alumine amorphe (chap. IV). Le fer pourrait participer à la couche d'oxyde, mais en de faibles quantités. Le cuivre devrait être protégé de l'oxydation. Lors de l'oxydation, la composition de la phase icosaédrique dans le diagramme de phase suivrait alors la ligne formée par les trois compositions, choisies précisément pour vérifier cet effet.

La représentation de l'évolution de a_{6d} en fonction de la fraction de phase β semble confirmer ces faits, et l'on aboutit à la définition d'une courbe maîtresse (fig VI.12). Cette courbe maîtresse est fonction du rapport [Cu]/[Fe] et du réservoir en aluminium du système, c'est-à-dire le rapport S/V, ou S est la surface et V le volume (fig. V.12). Ceci signifie que pour une composition donnée, l'aptitude de la phase icosaédrique à rester stable dépend du réservoir en aluminium défini par le rapport S/V.

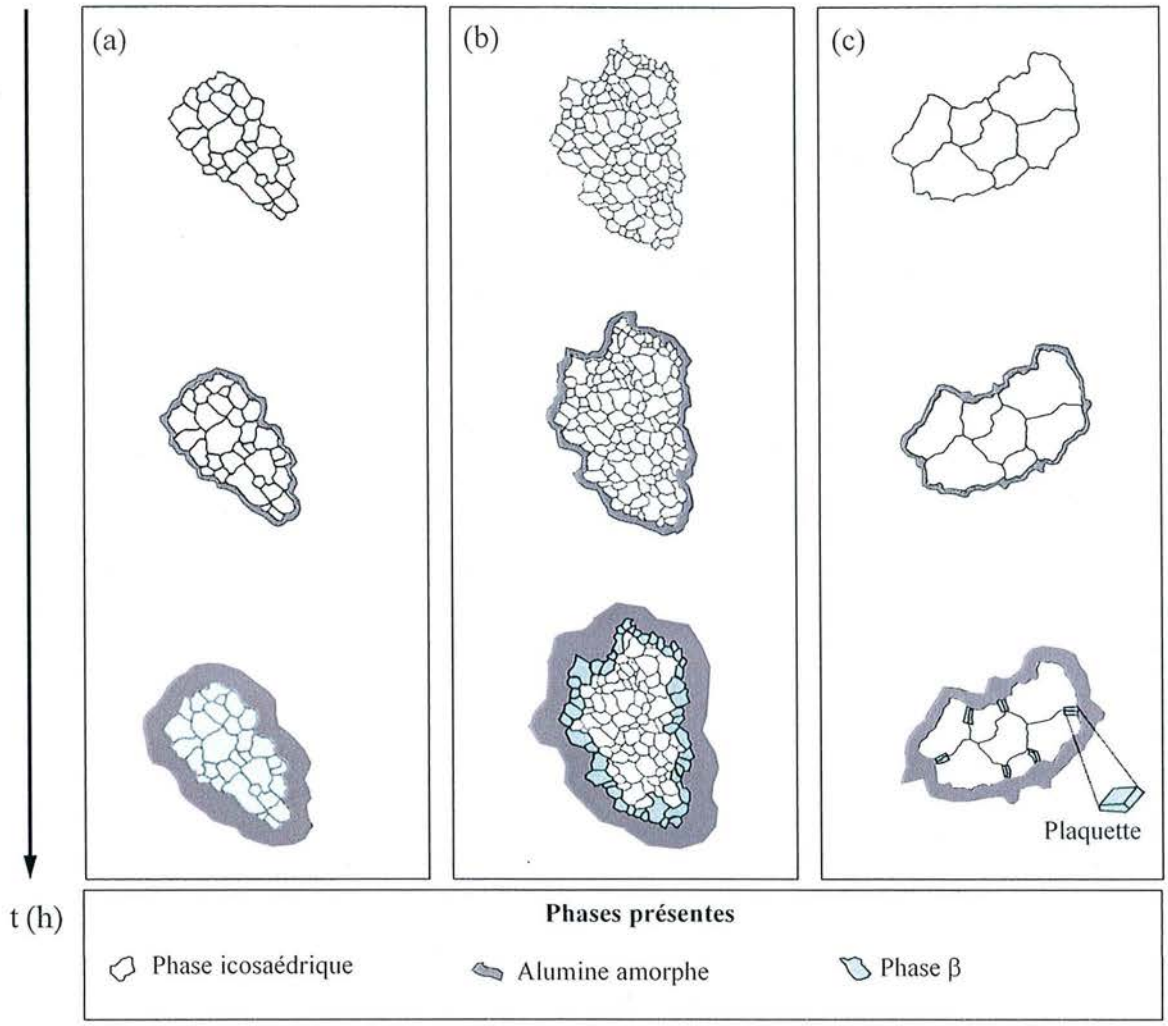


Figure V.14 : Schéma des trois processus d'oxydation évoqués. Les grains de poudre sont représentés avant, dans les tous premiers moments puis à une étape avancée de l'oxydation. (a) Toutes les cristallites du grain de poudre se transforment en phase β. Dans ce cas les gradients observés expérimentalement (paramètre de maille, asymétrie…) traduisent une variation d'un grain à l'autre. (b) Seules les cristallites qui forment la coque externe du grain subissent la transformation de phase. Les gradients traduisent les variations entre cristallites de coque et de cœur. (c) La diffusion accélérée aux joins des cristallites crée une surépaisseur locale de la couche d'oxyde ainsi que des gradients de composition intra-cristallite. La transformation a lieu aux joints de grain, et les cristallites de phase β ont la forme de plaquettes. Dans ce dernier cas, les gradients traduisent des variations entre le cœur des cristallites et les joints.

Cet effet réservoir ne se manifeste que si la diffusion de l'aluminium est un mécanisme à longue distance, au moins supérieur à 50 µm. Si la diffusion ne se produisait que dans les tous premiers micromètres, à la surface, il n'y aurait pas de différence entre les granulométries. La cinétique, qui n'est pas extrêmement ralentie, implique que la diffusion de l'aluminium dans l'alliage est rapide et emprunte des court-circuits de diffusion. Les plus importants dans ce système sont certainement les joints de grains [Joulaud-1997].

L'autre processus à prendre en compte, qui est *a priori* constant à une température d'oxydation donnée quel que soit le réservoir d'aluminium, est la cinétique d'oxydation de l'alliage. Cette cinétique est de plus en plus lente et suit idéalement une cinétique parabolique. Après 1000 h d'oxydation, la cinétique est très lente à une échelle de temps linéaire et on observe une apparente saturation des phénomènes. La fraction de phase β formée et l'évolution de a_{6d} sont dictées par la cinétique.

3.3 Type de transformation de la phase β : équation d'Avrami

Généralement une transformation isotherme peut être exprimée selon la loi d'Avrami :

$$\xi = 1 - \exp(-kt^n) \qquad \text{[Christian-1965](VI.8)}$$

où ξ représente la fraction volumique transformée
k est la constante de vitesse
n indique le mécanisme de transformation, conformément au tableau VI.3.

Ainsi, n peut être déterminé à partir de l'équation :

$$\log\left\{\log\left(\frac{1}{1-\xi}\right)\right\} = f(\log(t)) \qquad \text{(VI.9)}$$

Si la relation est affine, n en est la pente.

D'après les données de ce travail, ξ a été calculé comme étant:

$$\xi = \frac{K.I(110)}{K.I(110) + I(18/29)} \qquad \text{(VI.10)}$$

I(110) est l'intensité du pic (110) de la phase β (en coups),
I(18/29) est l'intensité du pic (18/29) de la phase icosaédrique,
K est une constante déterminée par étalonnage sur un échantillon contenant 90 % de poudre de phase icosaédrique et 10 % de poudre de phase β. K = 0,059 pour les calculs en fraction volumique, et K = 0,071 pour les calculs en fraction massique.

La représentation décrite par l'équation VI.9 pour la composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ % at. se trouve portée sur la figure VI.13. La pente vaut environ ½, ce qui indiquerait une transformation contrôlée par la diffusion, s'agissant soit de l'épaississement de très larges plaquettes, soit des tous premiers stades d'une précipitation aux dislocations. Comme près de 10 % en volume de phase β précipitent, il ne s'agit certainement pas uniquement des premiers stades d'une croissance à partir des dislocations. Cependant, comme les dislocations sont des court-circuits de diffusion, il n'est pas incohérent d'émettre l'hypothèse d'un appauvrissement plus important en aluminium dans leur voisinage. Dans le cas de la croissance de plaques, cet appauvrissement peut avoir lieu à l'interface oxyde/métal, mais plus vraisemblablement aux joints de grain. Ces remarques sont cohérentes avec le fait que la phase β est clairement visible sur les diagrammes de diffraction des rayons X mais pas en observation directe.

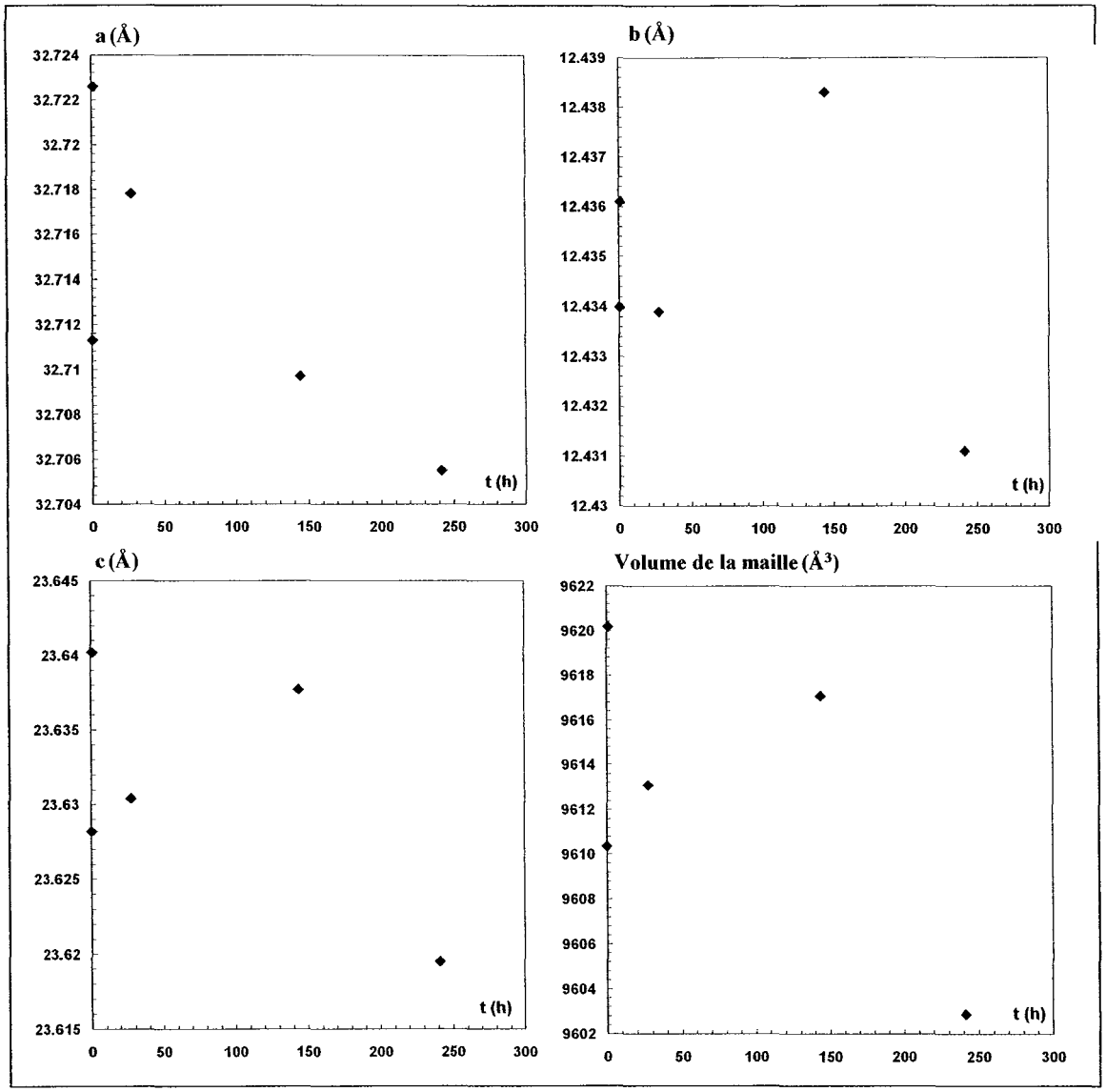


Figure VI.15 : Evolution des valeurs des paramètres et du volume de la maille de la phase O_1-AlCuFeCr en fonction du temps d'oxydation à 500°C.

Type de transformation	*n*
Transformation polymorphique, précipitation discontinue, réaction eutectoïde, croissance gouvernée par une réaction d'interface	
Vitesse de germination croissante	> 4
Vitesse de germination constante	4
Vitesse de germination décroissante	3-4
Vitesse de germination nulle (saturation de sites de germination ponctuels)	3
Germination aux joints triples après saturation	2
Germination aux joints après saturation	1
Germination contrôlée par la diffusion	
Vitesse de germination croissante à partir de germes petits	> 2,5
Vitesse de germination constante à partir de germes petits	2,5
Vitesse de germination décroissante à partir de germes petits	1,5-2,5
Vitesse de germination nulle à partir de germes petits	1,5
Croissance de particules d'un volume initial important	1-1,5
Aiguilles et plaquettes de longueurs finies, petites comparées à leurs distances de séparation	1
Epaississement d'aiguilles (dont la croissance n'est plus possible en longueur)	1
Epaississement de larges plaquettes (dont la croissance en longueur n'est plus possible)	0,5
Précipitation aux dislocations	0,5

Tableau VI.3 : Mécanisme de transformation et valeur de l'exposant *n* correspondant, selon [Christian-1965].

Les mécanismes de transformation et de formation de l'oxyde peuvent être décrits selon trois processus comme le présentent les schémas de la figure VI.14.

Chaque grain est constitué de plusieurs dizaines de cristallites et est entouré d'une couche d'oxyde natif qui se forme durant le broyage manuel. Porté à 500°C, cette couche croît selon une cinétique probablement parabolique, puisqu'elle implique la diffusion de l'aluminium jusqu'à l'interface oxyde/atmosphère (voir chap. II et V). Le coefficient de diffusion aux joints de grain étant largement supérieur au coefficient de diffusion dans l'échantillon massif, il est probable que la déplétion en aluminium soit plus importante aux joints triples entre deux grains de phase icosaédrique et l'oxyde. C'est à ces endroits que se produirait la germination de la phase β. Les plaquettes pourraient croire ensuite de cet interface vers l'intérieur de la cristallite de phase icosaédrique. Cette croissance est contrôlée par la cinétique de croissance de la couche d'oxyde en surface. Quand cette cinétique est très ralentie, ce qui est le cas pour des temps d'oxydation supérieurs à 1000 heures à 500°C, on n'observe plus d'évolution du système.

Un autre processus consisterait en la formation de plaquettes à l'interface métal/oxyde.

Le dernier processus n'est pas incompatible avec les deux précédents, mais dans ce cas, un grain entier doit se transformer en phase β par croissance soit aux joints de grain soit à l'interface métal/oxyde, ou par un procédé mixte. La fraction de phase β transformée serait dans ce dernier cas la fraction des grains transformés.

Le cas qui paraît le plus probable, en regard des observations, est le premier, mais l'on ne peut pas exclure que les deux processus de germination coexistent, ni que certains grains se transforment complètement en phase β.

3.4 Existence d'un champ de phason

Comme dans tout mécanisme qui implique la diffusion dans les phases icosaédriques ou des transformations de phases, un des enjeux est toujours d'évaluer si ces processus sont assistés par la présence de défauts de phason. Dans ce travail, aucune relation n'a pu être établie, que ce soit entre l'élargissement des pics de diffraction et la norme des vecteurs d'onde $q_\perp$ qui leur correspondent, ou entre ces mêmes normes et les décalages entre les positions idéales des pics et les positions réelles. Ceci ne signifie pas que la déplétion en aluminium dans le quasicristal ne s'accompagnerait pas d'une

modification de la structure avec apparition de champs de phason. Mais si c'était le cas, la signature de ce phénomène dans les expériences de diffraction des rayons X ne serait pas détectable. Il en va de même pour la transformation de la phase icosaédrique en phase β, qui pourrait être formalisée comme une coupe dans l'espace à 6 dimensions liée à un champ de cisaillement de phasons qui amènerait des rupture de symétrie icosaédrique et conduirait à la formation de la phase β. Aucune preuve expérimentale, dans ce cas, ne peut confirmer une telle hypothèse cependant tout à fait vraisemblable.

Curieusement, la phase icosaédrique résultant de la perte d'aluminium devrait être de plus en plus grande qualité structurale, conformément aux études sur la qualité structurale de cette phase en fonction de sa composition, la meilleure qualité étant atteinte quand la phase icosaédrique est en équilibre avec la phase β (chap. III). Dans ces conditions, l'élargissement des raies en DRX, au lieu d'être attribué à une perte de qualité structurale devrait l'être uniquement à l'apparition d'un gradient des paramètres de maille.

Les expériences réalisées ici ne permettent pas d'avoir accès à un calcul de l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion des espèces. Il est impossible de s'appuyer sur ces expériences pour conclure à l'existence d'une diffusion assistée par sauts de phasons.

3.5 Comparaison avec l'oxydation de la phase O_1-AlCuFeCr

Des expériences similaires d'oxydation de poudres à 500 °C dans l'air ambiant ont été menées sur la phase O_1-AlCuFeCr (chap. V.) dans le but de vérifier si une transposition des résultats était possible (fig. VI.15). Les trois paramètres de maille de cette phase orthorhombique suivent une évolution différente de celle du paramètre de maille de la phase icosaédrique AlCuFe. Le fait que leur évolution ne soit pas monotone indique soit une compétition entre plusieurs processus soit une anisotropie marquée du transport atomique. De plus, il est logique qu'aucune transformation de phase ne soit détectée puisque le domaine de composition de la phase orthorhombique est plus large que celui de la phase icosaédrique. Les processus qui accompagnent l'oxydation ne peuvent pas être systématisés, et les raisonnements appliqués à l'oxydation de la phase icosaédrique doivent être menés différemment pour la phase orthorhombique.

Conclusion

L'oxydation de poudres de la phase icosaédrique AlCuFe préparée dans des conditions sèches à 500 °C a pu être expliquée. C'est essentiellement l'aluminium qui s'oxyde et forme, en surface des grains de poudre, une couche d'oxyde amorphe quel que soit le temps d'oxydation. Lorsque la déplétion en aluminium est trop importante, la phase icosaédrique se décompose, conformément au diagramme de phases à l'équilibre à 500°C, c'est-à-dire ici en phase β. Si la composition de la phase icosaédrique ou la température d'oxydation étaient différentes, la transformation de phase qui résulterait pourrait varier en accord avec le diagramme de phases. Ceci correspond aux observations faites par d'autres auteurs, avec par exemple une transformation de la phase icosaédrique en deux phases β et λ pour une température d'oxydation supérieure à 675 °C [Sordelet-1995] [Sordelet-1996].

La diffusion de l'aluminium opère apparemment à longue distance, ce qui signifie qu'au dessus d'une taille de grain critique, la formation de la phase β, suite à une déplétion trop importante d'aluminium, peut être prévenue. Ceci a d'ailleurs été observé sur des systèmes massifs, où le réservoir d'aluminium est très important, ce qui se traduit par une valeur faible du rapport surface/volume.

L'oxydation des poudres n'a pas d'effet sur la phase icosaédrique, pour des températures inférieures à 265 °C au moins, dans une atmosphère ambiante, ce qui indique que le stockage des poudres de phase icosaédrique peut être effectué sans crainte de détérioration de la structure et sans précautions particulières.

Remerciements

Cette étude n'aurait pu être réalisée sans une collaboration étroite avec Patrick Weisbecker. La mise au point des méthodes d'analyse des données, le dépouillement des spectres de diffraction et la rigueur des expérimentations sont le fruit de son travail. Je considère ce travail comme étant l'objet

d'une recherche commune, et je suis plus qu'heureux de l'émulation et de la qualité des résultats que cette collaboration a permis d'apporter. Je l'en remercie très chaleureusement. Grégory Bott, stagiaire en 1ère année de DUT, a participé à une grande partie de ce travail, sous la direction conjointe de Patrick Weisbecker et de moi-même. Malgré l'aspect répétitif de certaines expériences, il s'est impliqué avec beaucoup de sérieux, ce qui m'a permis d'acquérir des données fiables supplémentaires. Je l'en remercie. Conradin Beeli a participé activement aux tentatives d'observation en MEB et en MET, et m'a fait bénéficier, avec beaucoup de pédagogie et de complicité, de ses connaissances dans ces deux techniques, particulièrement sur la préparation des lames minces pour le MET. Je l'en remercie chaleureusement.

Références bibliographiques

[Bradley-1939] A.J. Bradley et H.J. Goldschmidt, *J. Inst. Metals*, **65**, 403-418, (1939).
[Cahn-1986] J.W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, *J. Mater. Res.*, **1**, 13-26, (1986).
[Christian-1965] J.W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, Londres, (1965).
[deBoissieu-2002] M. de Boissieu, H. Takakura, M. Bletry, J.Q. Guo et A.P. Tsai, *J. All. Comp.*, **342**, 1-2, 265-270, (2002).
[Dong-1989] C. Dong, M. de Boissieu, J.M. Dubois, J.M. Pannetier et C. Janot, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 827-830, (1989).
[Ebalard-1989] S. Ebalard et F. Spaepen, *J. Mater. Res.*, **4**, 1, 39-43, (1989).
[Hiraga-1988] K. Hiraga, B.P. Zhang, M. Hirabayashi, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 6, L951-L953, (1988).
[Ishimasa-1988] T. Ishimasa, Y. Fukano et M. Tsuchimori, *Phil. Mag. Lett.*, **58**, 3, 157-165, (1988).
[Jono-2000] M. Jono, Y. Matsuo et Y. Ishii, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 680-684, (2000).
[Joulaud-1997] J.L. Joulaud, J. Bernardini, P. Gas, C. Bergman, J.M. Dubois, Y. Calvayrac et D. Gratias, *Phil. Mag.*, **75**, 5, 1287-1297, (1997).
[Kaelble-1967] Edité par E.F. Kaelble, *Handbooks of X-rays*, Mc Graw-Hill, USA, (1967).
[Kang-1995] S.S. Kang et J.M. Dubois, *J. Mat. Res.*, **10**, 5, 1071-1074, (1995).
[Klug-1954] H.P. Klug et L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, John Wiley and Sons, London, (1954).
[Létoublon-2000] A. Létoublon, I.R. Fisher, T.J. Sato, M. de Boissieu, M. Boudard, S. Agliozzo, L. Mancini, J. Gastaldi, P.C. Canfield, A.I. Goldman et A.P. Tsai, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 127-130, (2000).
[Liu-1991] W. Liu et U. Köster, *Mater. Sci. Eng. A*, **133**, 388-392, (1991).
[Massalski-1992] T.B. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*, American Society for Metals, Ohio, 2nd ed., (1992).
[Quiquandon-1996] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, D. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière et Y. Calvayrac, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **8**, 24887-2512, (1996).
[Sordelet-1995] D.J. Sordelet, M.J. Kramer, I.E. Anderson et M.F. Besser, *Proc. 5th Int. Conf. on Quasicrystals*, ed. C. Janot et R. Mosseri, World Scientific, Singapore, 778-785, (1995).
[Sordelet-1997] D.J. Sordelet, L.A. Gunderman, M.F. Besser et A.B. Akinc, *New Horizons in Quasicrystals : Research and Applications*, Eds. A.I. Goldman *et al.*, World Scientific, Singapore, 296-303, (1997).
[Tsai-1997] A.P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Pro. Crystal Growth and Charact.*, **34**, 221-236, (1997).
[vanBuuren-1991] R. van Buuren, J. Sietsma et A. van den Beukel, *Mater. Sci. Eng. A*, **134**, 951-954, (1991).
[Wefers-1987] K. Wefers et C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Alcoa Technical Paper n°19, Alcoa Laboratories, (1987).
[Weisbecker-2001] P. Weisbecker, G. Bonhomme, A. Cael, L. Zhang et J.M. Dubois, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **K9**, 2, 1-5, (2001).

Chapitre VII
Etude par Microscopie Electronique en Transmission d'échantillons de phase icosaédrique $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ oxydés

Introduction

Les quasicristaux ont été découverts grâce à l'utilisation de la Microscopie Electronique en Transmission. Cette technique qui permet d'identifier sans ambiguïté les phases quasicristallines et de les caractériser, est à l'origine de nombreux progrès dans la connaissance des quasicristaux [Beeli-2000] [Bendersky-2001]. Elle est un complément utile à de nombreuses études. Dans le cas de celle de l'oxydation des alliages quasicristallins à des températures modérées (de la température ambiante à 500°C), l'épaisseur de la couche d'oxyde qui croît est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans ces conditions, la Microscopie Electronique en Transmission est une des seules techniques qui permettent l'observation directe de la couche d'oxyde. Cependant, pour pouvoir les observer il faut rendre les échantillons transparents au rayonnement électronique, tout en préservant la structure du système substrat/oxyde. Les différentes techniques utilisées pour préparer les lames minces seront d'abord exposées. Puis les résultats de l'observation des échantillons seront présentés.

1 Détails expérimentaux

1.1 Préparation et oxydation des échantillons

La méthode de préparation des échantillons a été détaillée dans le chapitre III. La composition en métaux purs de l'alliage étudié est $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{13,2}$ % at.

Ces métaux ont été fondus par sole froide, le lingot obtenu a été réduit en poudre et fritté. Le pion fritté obtenu est monophasé et constitué de la phase icosaédrique d'une grande perfection structurale. Les caractéristiques de ces pions ont été précisées aux chapitres IV et V, et les résultats de l'étude de la phase icosaédrique obtenue ont été présentés aux chapitres III (MET) et VI (DRX). Ces pions ont ensuite été découpés avec une scie à fil diamanté en fines plaques de dimensions 30 x 10 mm^2 et d'une épaisseur de 3 mm. Cette épaisseur a été réduite à environ 150-200 µm lors du polissage des échantillons, d'abord au papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000, puis sur feutre à la solution diamantée 0,25 µm à l'eau. Les plaques ont ensuite été nettoyées en bac à ultrasons, puis rincées au méthanol et séchées au séchoir électrique. Les plaques ainsi obtenues ont été caractérisées par DRX et seule la phase icosaédrique de grande perfection structurale a été détectée.

Les plaques ont ensuite été oxydées à 500°C pendant 144 h dans un four sous air ambiant (le taux d'humidité dans la salle a été mesuré régulièrement et est resté voisin de 55 % pendant la durée de l'oxydation). Avant d'entamer la préparation des lames minces, les échantillons ont été caractérisés par DRX sous incidence rasante, et seule la phase icosaédrique a été détectée.

1.2 Préparation des lames minces

Les méthodes de préparation de lames minces, les plus couramment employées pour l'étude des quasicristaux, sont le broyage et l'abrasion ionique. Souvent, comme ces alliages sont élaborés par trempe rapide sur roue, les échantillons sont de fines paillettes déjà suffisamment minces pour être directement percées par abrasion ionique. La zone mince à la périphérie du trou est transparente aux électrons. Le broyage, réalisé dans un mortier empli de solvant (éthanol), est une méthode très rapide qui induit peu d'artefacts. Par contre, les informations sur la microstructure sont perdues. Peu d'études rendent compte de méthodes différentes, particulièrement pour préparer des lames minces à partir d'échantillons massifs. Les méthodes envisagées et/ou testées lors de l'étude d'échantillons massifs pour l'ensemble du travail de thèse seront commentées dans les parties qui suivent. Une revue des méthodes les plus couramment utilisées pour préparer des lames minces en MET peut être consultée dans un ouvrage de référence sur cette technique [Williams-1996].

(a) (b)

Figure VII.1 : Micrographies prises au MET d'un grain de poudre de phase icosaédrique de composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ (% at.) préparé par ultramicrotomie. La lame mince est totalement déformée, avec des bandes de cisaillement très aisément discernables, dans la vue d'ensemble (a) comme sur un détail (b).

1.2.a Broyage (Crushing)

Le broyage a été utilisé lorsque l'objectif de l'observation en MET était la caractérisation des phases en présence, ou leur perfection structurale. En revanche, comme il a été dit plus haut, cette technique n'est pas adaptée pour l'observation des microstructures. Ainsi, elle ne convient pas pour étudier les relations entre la couche d'oxyde qui croît sur son substrat quasicristallin. Cependant, c'est une technique de préparation rapide qui induit peu de défauts et d'artefacts dans la structure. Par conséquent des grains de poudre oxydés d'une taille trop importante (25-53 µm de diamètre) pour être observés directement au MET ont été préparés selon cette méthode, avec l'espoir d'obtenir des fragments contenant à la fois une part du grain quasicristallin et son oxyde. Ces tentatives sont restées sans succès.

1.2.b La voie électrolytique

Cette technique indifféremment appelée érosion électrolytique, polissage électrolytique ou amincissement électrolytique consiste à percer un échantillon à l'aide de jets d'une solution électrolytique projetés sur l'une et l'autre face de l'échantillon chargé électriquement (≅ 10 V), les zones minces étant situées aux bords du trou. Elle permet d'éviter les artefacts qui apparaissent lors de l'abrasion ionique (amorphisation...). Le choix de la solution électrolytique est le principal problème. Une solution qui ne convient pas attaquera préférentiellement certaines phases ou zones de l'échantillon et ne permettra pas d'obtenir de zones minces près du trou. Quelques auteurs précisent avoir utilisé cette technique avec succès sur des alliages quasicristallins [Liu-1992] [Giacometti-1999] [Wehner-1998]. Celle-ci a par ailleurs été utilisée sur des matériaux non quasicristallins pour préparer des échantillons à partir de poudres [Field-1978] [Harris-1993]. Des essais d'amincissement de poudres, oxydées ou non, ont été réalisés par la méthode dite des doubles-jets sur une machine Struers Tenupol-3 en utilisant la technique décrite par Harris [Harris-1993], avec la solution électrolytique suivante : 2/3 de méthanol et 1/3 d'acide nitrique (HNO_3), à –30°C. La solution attaque préférentiellement les bords des grains, ce qui les désincruste de la matrice graphite/époxy, donc interdit toute possibilité d'observation.

1.2.c. L'ultramicrotomie

L'ultramicrotomie est utilisée en sciences de la vie et de la terre parce qu'elle permet d'obtenir des coupes précises de systèmes bio-géologiques complexes. Cette technique consiste, à l'aide d'une lame coin le plus souvent en diamant, à couper directement des tranches minces (≅ 200 nm), transparentes aux électrons, à partir des échantillons massifs. Dans le cas des métaux, il en résulte en général une structure très perturbée avec des bandes de cisaillement et des artefacts liés à l'intense action mécanique exercée par la lame coin. Cependant, particulièrement dans l'étude de l'oxydation d'alliages d'aluminium (dont la phase Al_3Fe qui a des propriétés mécaniques voisines de celles des quasicristaux), Wood *et al.* ont utilisé avec succès cette technique [Furneaux-1978] [Shimizu-1998]. Des essais ont donc été réalisés sur des poudres de phase icosaédrique AlCuFe oxydées ou non (chap. VI). Un protocole expérimental particulier permet de disperser et d'enrober les grains de poudre dans une résine spécifique (Gatan G1 époxy) avant de les découper avec l'ultramicrotome. La figure VII.1 présente plusieurs images MET de lames préparées selon cette technique. La structure est totalement perturbée et les résultats obtenus ne sont pas exploitables, que ce soit pour observer la couche d'oxyde qui se forme à la surface des grains lors de l'oxydation, que pour observer d'éventuelles modifications résultantes de la structure quasicristalline.

1.2.d L'amincissement mécanique par tripode

L'amincissement par moyens uniquement mécaniques est une technique souvent utilisée pour observer des coupes transverses (semi-conducteurs, couches d'oxydes sur silicium). L'échantillon préparé en coupe transverse est placé sur un tripode dont on relève les pieds arrières de façon à former un angle de quelques degrés avec l'horizontale. On obtient ainsi une lame en biseau qui peut être polie mécaniquement avec des papiers abrasifs diamantés très fins (0,5 µm) puis de la silice colloïdale pour avoir directement une zone mince en bordure de l'échantillon. Pour la présente étude différents essais ont été réalisés sur des poudres enrobées dans une matrice époxy (résine Gatan G1), et sur des coupes transverses. Dans le cas des quasicristaux, cette technique présente deux désavantages. Le polissage à la silice colloïdale attaque les échantillons, ce qui conduit à la formation de contraste non originel. Du

fait de la fragilité des alliages il arrive souvent, lors des toutes dernières étapes, que la partie mince de l'échantillon casse, ce qui empêche l'observation au MET.

1.2.e L'amincissement ionique

Cette technique est la plus fiable : les échantillons traités présentent systématiquement des zones minces. Cependant, c'est aussi une technique susceptible de modifier la structure des échantillons et d'introduire de nombreux artefacts. Après avoir, au préalable, aminci l'échantillon par action mécanique (polissage, puis *dimple grinder*), celui-ci est aminci et percé par bombardement ionique (faisceau d'ions argon). Des essais ont été réalisés sur des grains de poudres enrobées dans de la résine époxy (Gatan G1) et sur des coupes transverses. Dans le deuxième cas seulement, les échantillons étaient observables au MET. Dans le premier cas, la résine était amincie plus rapidement que les grains de poudre et ceux-ci se détachaient avant d'être suffisamment amincis.

1.2.f Description de la méthode utilisée

Les échantillons ont été préparés en coupe transverse par abrasion ionique (fig. VII.2). Les plaques oxydées sont séparées en deux lots. Le premier lot est conservé tel quel. Sur les surfaces du second, on dépose par évaporation sous vide secondaire (évaporateur Edwards Auto 306) une couche très fine d'or. Cette couche sert à la fois de marquage pour repérer la couche d'oxyde -qui doit se trouver logiquement entre la couche d'or et le substrat- et de protecteur pour observer d'éventuelles modifications de la structure de la couche d'oxyde, liées à la préparation, en comparant les échantillons marqués et non marqués. Les plaques sont ensuite coupées à la scie à fil diamanté pour obtenir des barrettes d'une largeur légèrement inférieure à 3 mm. Ces barrettes sont alors collées deux par deux (une plaque marquée à l'or et l'autre non) avec de la résine (Gatan G1 époxy).

Afin d'assurer une certaine tenue mécanique, un cylindre plein en aluminium, de rayon légèrement inférieur à 3 mm et percé d'une fente longitudinale, accueille les deux barrettes collées. Ce cylindre est alors glissé dans un fin tube en aluminium d'un diamètre extérieur de 3 mm. La résine époxy est utilisée à nouveau pour colmater les espaces vides et lier les différents éléments entre eux. Des disques de 200 µm d'épaisseur sont alors coupés dans la tranche du cylindre obtenu. Ces disques sont polis sur les deux faces au papier abrasif SiC de grade 4000 à l'aide d'un porte-échantillon spécial jusqu'à atteindre une épaisseur de l'ordre de 100 µm. Un *dimple-grinder* ou *dimpler* (Gatan Dimple Grinder-656, instrument conçu pour la préparation d'échantillons pour le MET, constitué d'une roulette enduite d'une pâte abrasive diamantée qui érode le centre de l'échantillon mis en rotation) est ensuite utilisé pour creuser une cuvette d'un côté puis de l'autre de l'échantillon. L'épaisseur atteinte au centre de l'échantillon varie entre 20 et 40 µm. L'échantillon est ensuite placé dans un amincisseur ionique Duo Ion Mill Gatan. Il s'agit d'un système *cryo-mill* refroidi via une tresse en cuivre plongée dans un réservoir d'azote liquide qui permet d'éviter une surchauffe de l'échantillon (mauvais conducteur de chaleur), ce qui endommagerait celui-ci. L'échantillon, en rotation alternative (rotation plus lente donc abrasion plus importante lorsque le faisceau est perpendiculaire à la coupe transverse), est bombardé simultanément sur ses deux faces par deux faisceaux d'ion argon sous un angle d'incidence de 15°. La tension des canons est fixée à 4 kV. Habituellement, un dispositif constitué de cellules photoélectriques pilote le système qui s'arrête automatiquement dès qu'un trou est percé (seuil de luminosité réglable détecté par la photodiode). Dans cette configuration, la résine est transparente et il a fallu contrôler visuellement, de façon régulière, l'état d'avancement de l'abrasion. Une douzaine d'heures a été nécessaire pour amincir les échantillons.

1.3 Caractérisation des lames minces

Les lames minces ont été montées sur des porte-échantillons double-tilt. Les microscopes utilisés pour la diffraction et l'imagerie étaient un Philips CM30 opérant à 300 kV avec une source conventionnelle (LaB_6) et muni d'une lentille objectif Super-Twin (résolution point à point 2,1 Å) et un Tecnai F30 à effet de champs (effet Schottky) opérant à 300 kV, équipé d'une lentille objectif Super-Twin (résolution point à point de 2,1 Å). Afin d'effectuer une cartographie des éléments présents dans la couche d'oxyde et dans le substrat, les échantillons ont été étudiés par Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique (EELS) avec un appareil GIF-2000 Megascan monté sur le microscope Tecnai F30. Cette technique de caractérisation est détaillée dans les annexes.

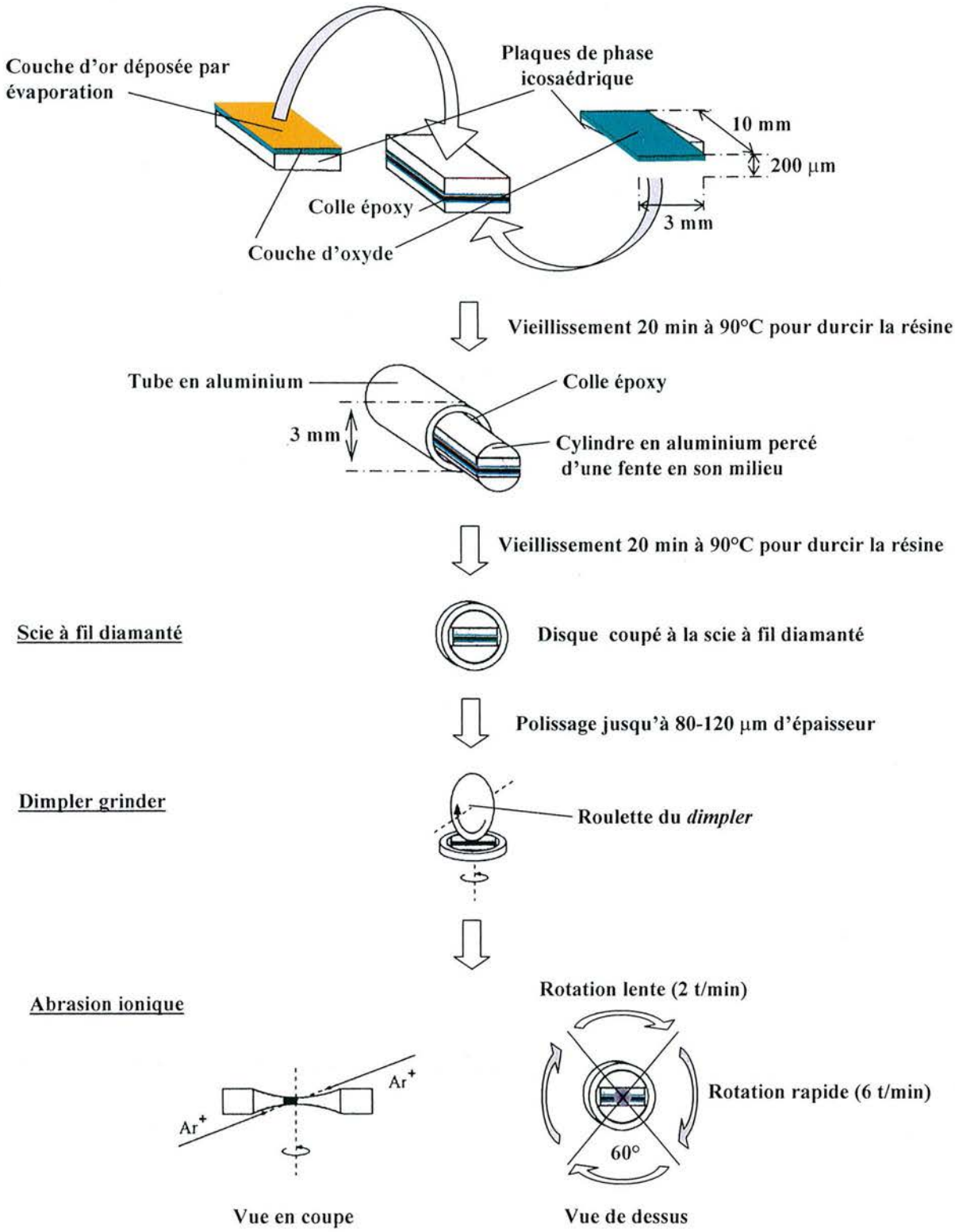


Figure VII.2 : Schéma de la méthode utilisée pour l'élaboration des lames minces à partir de plaquettes de phase icosaédrique de composition $Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}$ (% at.) oxydées 144 h à 500°C. Les plaquettes initiales ont une taille de 10x30 mm^2. Après oxydation et déposition éventuelle de la couche d'or, elles sont donc découpées une première fois à l'aide d'une scie à fil diamanté. C'est le résultat de cette découpe qui est considéré dans ce schéma comme plaque de base à la préparation.

2 Résultats

2.1 Observation de la couche d'oxyde

La figure VII.3 présente des vues en champ clair de la couche d'oxyde, à des grandissements différents. Certaines images montrent la plaque sur laquelle l'or a été déposé. Les nanoparticules d'or, d'une vingtaine de nanomètres de diamètre, sont aisément identifiables. De cette façon, la couche d'oxyde s'observe nettement entre ce collier de sphères d'or et le substrat quasicristallin. La zone mince de chaque plaque a permis d'observer une longueur de couche d'oxyde de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Aucune différence n'apparaît entre la plaque couverte d'or avant préparation et celle laissée libre. La couche d'oxyde apparaît très homogène, à la fois en épaisseur et en contraste. Son épaisseur reste constante sur toute la distance observable, et a pu être estimée à 35 nm. Aucune rugosité n'est discernable, que ce soit sur le substrat ou la couche d'oxyde. Aucune hétérogénéité n'a été détectée, qu'elle soit d'ordre topographique ou chimique. Alors que des joints de grains apparaissent régulièrement dans le substrat quasicristallin, la couche semble complètement uniforme.

2.2 Structure de la couche d'oxyde

La diffraction à sélection d'aire pratiquée à différents grandissements et à différents endroits de la plaque, qu'il s'agisse de la plaque couverte d'or ou de celle laissée libre n'a permis d'identifier aucune forme cristalline dans l'oxyde. La microstructure du substrat quasicristallin est composée de grains de différentes orientations cristallographiques. Des anneaux de diffraction correspondant aux nanoparticules d'or apparaissent souvent sur ces clichés en plus des tâches de diffraction de l'axe de zone du quasicristal. Des images prises en haute résolution permettent de résoudre le réseau des nanoparticules d'or, a_{Au} = 0,407 nm (fig. VII.4). Mais, en focalisant ou défocalisant l'image, il a été impossible de résoudre un quelconque réseau cristallin dans l'oxyde. Les mêmes tentatives essayées en résolvant le réseau du quasicristal confirment ces résultats. La couche d'oxyde présente le contraste dit "en peau d'orange", caractéristique des structures amorphes.

2.3 Structure de la phase icosaédrique

La figure VII.5 présente deux clichés de diffraction à sélection d'aire. Ces deux clichés ont été pris sur des grains différents. L'écart à une structure icosaédrique parfaite apparaît essentiellement sur le cliché de l'axe d'ordre 5. Il s'agit bien de la phase icosaédrique, dont on retrouve les principales caractéristiques. Les distances entre les spots intenses sur les axes d'ordre 2 sont inflatées de τ (τ est le nombre d'or), soit un réseau 6D-FCC. Les pentagones dessinés par les spots sont réguliers. Cependant, les tâches de diffraction apparaissent très déformées. D'autre part, il y a rupture de la symétrie d'ordre 5, qui peut être observée sur les tâches de forte intensité, car leurs formes diffèrent. Certaines tâches apparaissent mêmes divisées en plusieurs autres (*splitting*). La structure traduite par le cliché de l'axe d'ordre 2 est beaucoup moins perturbée. Là encore, les caractéristiques de la phase icosaédrique sont retrouvées. L'intensité diffuse sous forme de raies orientées le long des axes 5 qui apparaissait déjà avant l'oxydation n'est pas plus prononcée. On n'observe pas de rupture de symétrie. Le grain qui correspond à cet axe est donc beaucoup moins perturbé que le précédent. D'un grain à l'autre, la structure apparaît plus ou moins distordue, mais il ne s'agit jamais d'une phase approximante et la phase β n'est jamais observée.

2.4 Résultats de Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique (EELS)

La figure VII.6 présente une cartographie par EELS pour les différentes espèces présentes : Al, Cu, Fe, Au et O. Que ce soit dans le substrat ou la couche d'oxyde, les concentrations apparaissent homogènes, ce qui signifie qu'aucun gradient important n'existe dans chacune des structures. Dans le substrat quasicristallin, on observe nettement les signaux de l'aluminium, du cuivre et du fer. En revanche les signaux de l'or et de l'oxygène sont absents. Dans la couche d'oxyde apparaissent les signaux de l'aluminium, du fer et de l'oxygène, mais pas le signal du cuivre. L'or n'est détecté que dans les particules d'or. Les limites de détection autorisées par cette technique ne permettent pas d'affirmer que l'oxygène est totalement absent dans le quasicristal, ou que le cuivre est totalement absent dans la couche d'oxyde, mais seulement d'estimer que leurs pourcentages respectifs sont très faibles (bien inférieurs à 1 %). Même pour les gradients le pourcentage du fer n'évolue pas sensiblement dans l'épaisseur de la couche (au-delà de 1 ou 2%).

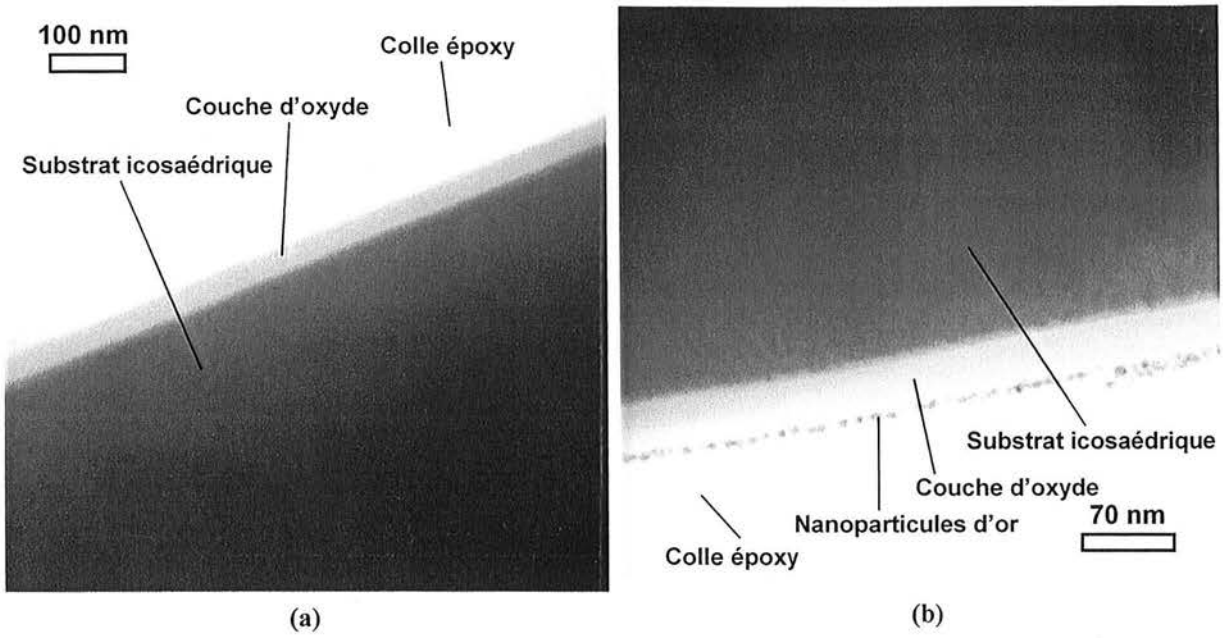


Figure VII.3 : Micrographies au MET du système substrat icosaédrique/couche d'oxyde avec (b) ou sans (a) la couche de nanoparticules d'or. La couche d'oxyde est bien reconnaissable entre la couche de nanoparticules et le substrat.

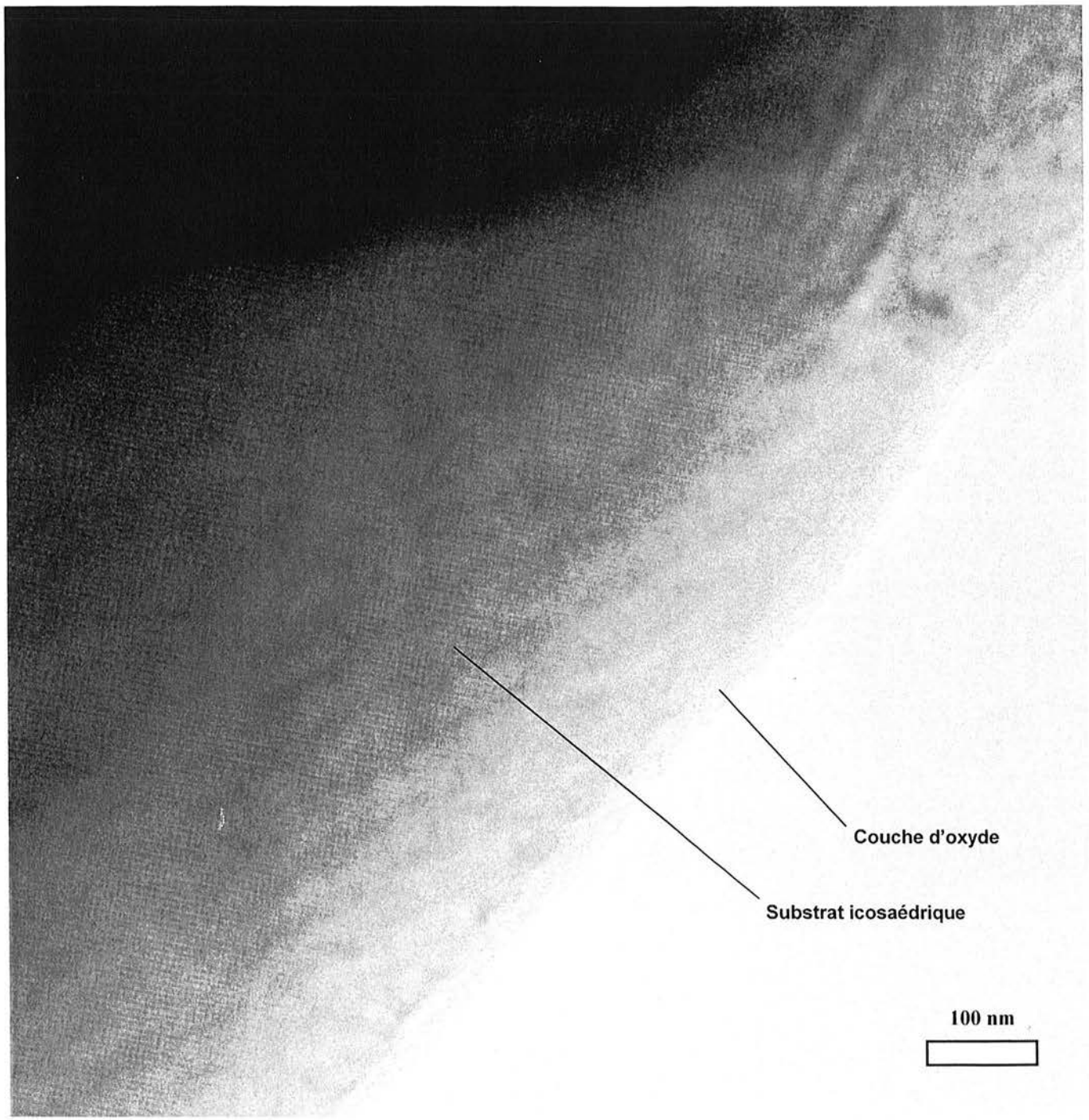


Figure VII.4.a : Image en haute résolution de la couche d'oxyde sur substrat quasicristallin après 144h d'oxydation à 500°C. Sur cette image, le réseau de la phase icosaédrique apparaît mais, de même que pour la figure précédente, aucun détail n'est visible dans la couche d'oxyde.

Figure VII.4.b : Image en haute résolution de la couche d'oxyde sur substrat quasicristallin après 144h d'oxydation à 500°C. Sur cette image, le réseau de l'or apparaît mais aucun détail n'est visible dans la couche d'oxyde.

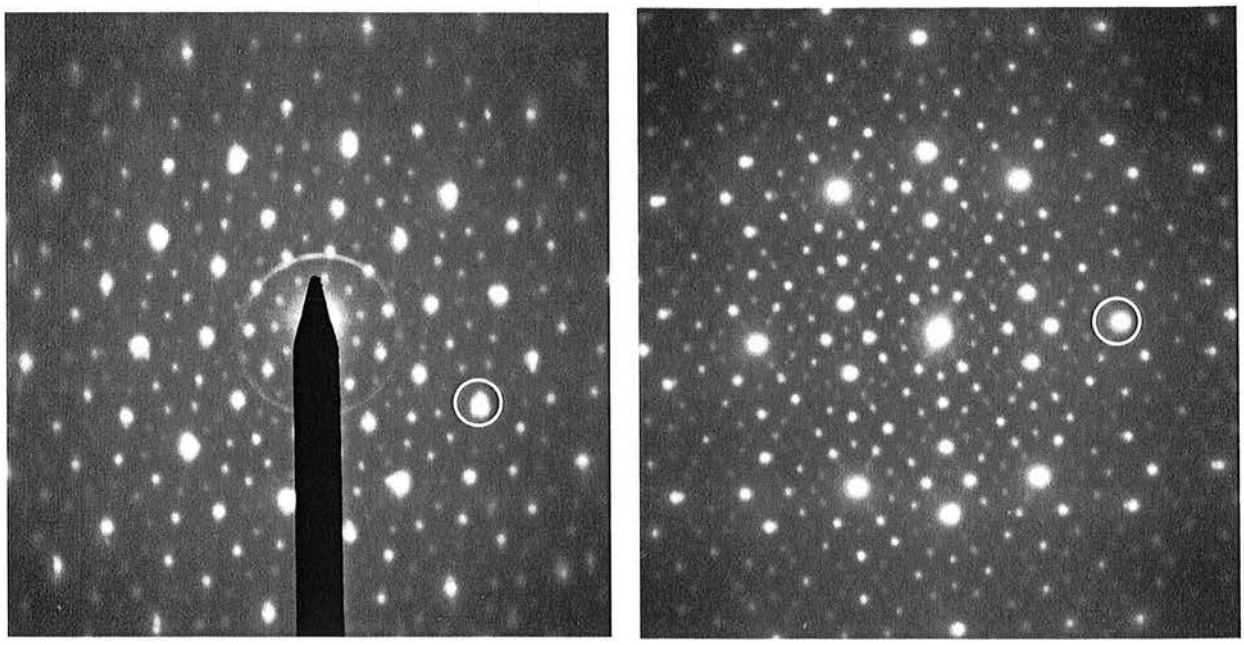


Figure VII.5 : Clichés de diffraction de la phase icosaédrique après oxydation pendant 144h à 500°C. Le cliché de gauche présente le réseau orienté selon un axe de zone d'ordre 5, l'image de droite un autre grain orienté selon un axe d'ordre 2.

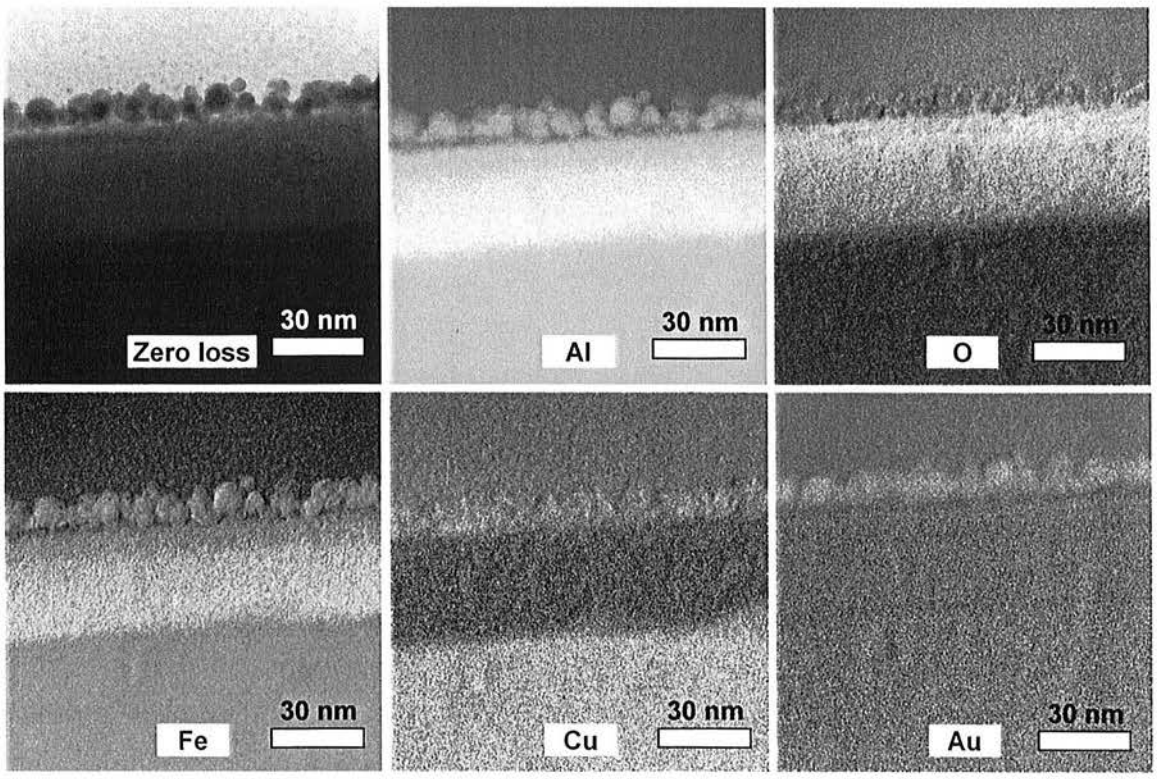


Figure VII.6 : Cartographie élémentaire des différentes espèces chimiques de l'alliage et de la couche d'oxyde.

3 Discussion

Les résultats obtenus apportent des réponses partielles à certaines hypothèses émises dans les chapitres précédents.

Les résultats d'XPS sur la surface polie à 0,25 µm indiquaient que le cuivre ne s'oxydait pas, et la question était posée de savoir dans quelle mesure cet état de fait se poursuivrait lors de l'oxydation. Ce travail montre clairement qu'à 500°C dans l'air ambiant, le cuivre ne s'oxyde pas ou peu au-delà de l'étape de préparation.

Ensuite, l'XPS a permis de détecter une oxydation très peu importante du cuivre, dont l'intensité était incomparable à celle du fer ou de l'aluminium. Les ions de cuivre oxydé se situent certainement dans les premiers nanomètres de la couche d'oxyde en partant de l'interface avec le quasicristal, et son signal qui n'est pas visible en EELS indique la faible fraction volumique occupée par ces cations.

Le fait que la couche d'oxyde croît de façon irrégulière en créant une rugosité nanométrique a été démontré pour l'alliage AlCuFeCr dans le chapitre V, particulièrement pour les échantillons polis finement à 0,25 µm. Cette étude permet de démontrer que la couche d'oxyde couvre entièrement le substrat, mais aucune protubérance de 20-30 nm n'a cependant été observée. Si l'on suppose que la croissance de la couche d'oxyde se produit dans les mêmes conditions pour le système AlCuFe, ce qui n'a pas été vérifié, deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer l'absence de cette rugosité. Tout d'abord l'exagération d'échelle qui est le propre de l'AFM n'apparaît pas sur les clichés de MET. Comme l'angle entre la ligne horizontale et la pente d'une protubérance ne dépasse pas 2°, ces protubérances sont difficilement observables au MET. D'autre part, ces protubérances, bien que présentes régulièrement sur toute la surface, occupent une fraction surfacique peu importante, ce qui a pour effet de laisser inchangés la majorité des paramètres statistiques de rugosité (dont la rugosité RMS). Si l'on considère qu'au MET, deux "lignes" de quelques centaines de microns ont été observées sur toute la surface des plaques, la probabilité de couper une protubérance est relativement faible.

Ces résultats nuancent ainsi ceux apportés par l'AFM, en rétablissant les ordres de grandeurs qui sont souvent peu pris en compte avec cette technique. Cela pose la question de la pertinence de la prise en considération d'une rugosité nanométrique sur une surface millimétrique. Question qui se posera avec plus de force lorsqu'on en viendra à examiner l'influence de cette rugosité sur les propriétés des surfaces oxydées.

4 Conclusion

Des échantillons massifs de phase icosaédrique AlCuFe oxydés à 500°C sous atmosphère ambiante pendant 144 h ont été observés en coupe transverse au microscope électronique en transmission. La couche d'oxyde qui croît est encore amorphe dans ces conditions d'oxydation, elle est majoritairement constituée d'aluminium oxydé et d'un peu de fer. Elle paraît très homogène chimiquement, avec une épaisseur constante d'environ 35 nm. La structure du substrat quasicristallin n'est pas systématiquement perturbée par le processus d'oxydation, et s'il y a diffusion d'oxygène dans le réseau, c'est dans une quantité non détectable avec la Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique (EELS). Contrairement à l'oxydation de poudres de cette même composition, la formation de phase β n'est pas détectée, ni par DRX, ni au MET. L'épaisseur des plaques lors de l'oxydation était de l'ordre de 150-200 µm. Ceci renforce l'hypothèse d'un phénomène de réservoir qui serait à l'origine de la transformation d'un grain icosaédrique, suffisamment appauvri en aluminium, en phase cubique β, suivant le diagramme de phase à cette température. Ce phénomène n'est observé que pour l'oxydation d'échantillons pour lesquels la surface spécifique (i.e. le rapport surface/volume) est assez importante. Ceci n'est manifestement pas le cas pour des plaques de cette épaisseur, pourtant amincies dans cet objectif d'observer les transformations de phase.

Remerciements

Cette étude a été rendue possible grâce à une collaboration exceptionnelle avec Conradin Beeli. Tout en ayant assumé ma formation aux techniques de la microscopie électronique en transmission, Conradin Beeli a été pendant toute la durée de ma thèse un formateur, et les nombreuses discussions

que nous avons partagés m'ont permis de mieux connaître la quasicristallographie, l'application de la microscopie électronique à l'observation des phases quasicristallines et les étapes cruciales de préparation des lames minces. Je lui en suis infiniment reconnaissant.

Xavier Devaux et Geneviève Villemin se sont investis instantanément pour me permettre d'essayer d'utiliser l'ultramicrotomie, mettant à ma disposition complète du matériel cher et fragile, et m'apportant leur expérience dans la préparation des lames. Je les en remercie chaleureusement.

Références bibliographiques

[Beeli-2000] C. Beeli, *Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, 23-28, (2000).
[Bendersky-2001] L.A. Bendersky et F.W. Gayle, *J. Res. Nat. Inst. Stan. Technol.*, **106**, 997-1012, (2001).
[Field-1978] R.D. Field et H.L. Fraser, *Met. Trans. A*, **9**, 131-134, (1978).
[Furneaux-1978] R.C. Furneaux, G.E. Thompson et G.C. Wood, *Corrosion Science*, **18**, 853-881, (1978).
[Giacometti-1999] E. Giacometti, *Thèse : "Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage quasicristallin icosaédrique AlCuFe"*, thèse n°. 2088, EPFL, Lausanne, (1999).
[Harris-1993] A.M. Harris, G.B. Schaffer et N.W. Page, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 160-161, (1993).
[Liu-1992] W. Liu, U. Köster, F. Müller et M. Rosenberg, *Phys. Stat. Sol. A*, **132**, 17-34, (1992).
[Shimizu-1998] K. Shimizu, G.M. Brown, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson et G.C. Wood, *Corrosion Science*, **40**, 7, 1049-1072, (1998).
[Wehner-1998] B.I. Wehner, *Thèse : "Oxidation von Quasikristallen und kristallen Phasen im System AlCuFe"*, n° 542, (1998).
[Williams-1996] D.B. Williams et C.B. Carter, *Transmission Electron Micoscopy*, 4 volumes, Plenum Press, New York, (1996).

Chapitre VIII
Influence de l'oxydation sur les propriétés de mouillage des composés quasicristallins

Introduction

Des études aussi bien théoriques [Rivier-1993] qu'expérimentales [Dubois-1994][Dubois-1998] montrent que la surface des composés quasicristallins (quasicristaux et leurs approximants) possède des propriétés de non-adhérence qui, combinées à leur dureté, peuvent être mises à profit dans de nombreuses applications [Dubois-1989]. Cependant, ces propriétés de non-adhérence sont toujours mesurées à l'air, sur des surfaces forcément couvertes d'une couche d'oxyde. Pour autant, le comportement observé n'est pas celui qu'on attendrait d'un oxyde, mais est proche de celui des polymères non-polaires comme le Polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon®).

Lors de l'usage, les surfaces sont susceptibles de s'oxyder, donc la couche d'oxyde et la rugosité augmentent.

Ce chapitre rapporte les résultats de mouillage obtenus lors de l'observation, par la méthode dite "de la goutte posée", de l'évolution des propriétés de mouillage des composés quasicristallins oxydés.

Dans une première partie seront exposés les détails expérimentaux, y compris le protocole expérimental strict utilisé pour le polissage. La deuxième partie expose les résultats obtenus. Enfin, une discussion de ces résultats, surprenants au regard des connaissances précédemment acquises, constitue la troisième et dernière partie de ce chapitre.

1 Détails expérimentaux

1.1 Préparation et caractérisation des échantillons

Dans ce travail, des échantillons de diverses compositions ont été utilisés (tab. VIII.1).

Les échantillons de phases quasicristallines ou approximantes ont été caractérisés à l'issue du cycle d'élaboration par DRX, par microscopie optique et par MEB afin de contrôler la microstructure et la porosité. Tous les échantillons étaient composés de grains de 1 à 5 µm de diamètre avec une taux de porosité inférieur à 3 %.

Désignation	Composition (% at.)	Microstructure polycristalline	Préparation
i-AlCuFe	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	phase icosaédrique modulée‡	sole froide/frittage†
O_1-AlCuFeCr	$Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$	phase approximante O_1	atomisation/frittage†
γ-AlCrFe	$Al_{70}Cr_{20}Fe_{10}$	phase γ_2 et phase O_1	sole froide/frittage†
AlCrFe	$Al_{65}Cr_{28}Fe_7$	phase γ_2	sole froide/frittage†
Alumine	Al_2O_3 à 99,9%	phase α-Al_2O_3	fourni par le CREE
Chrome	Cr à 99,97 %	chrome pur b.c.c	acheté auprès d'Alfa Aesar
Inox 304	≅ $Fe_{70}Cr_{20}Ni_{10}MnC$	acier inoxydable de type férritique	fourni par le CREE
i-AlCuFeB	$Al_{59}Cu_{25,5}Fe_{12,5}B_3$	icosaédrique monophasée	sole froide/frittage†

Tableau VIII.I : Présentation de différents échantillons utilisés pour les mesures de goutte.† voir chap. IV,‡ voir chap. III, CREE : Centre de Recherches et d'Etudes Européen.

Avant la mesure des propriétés de mouillage par la méthode de la goutte posée, la même méthode de polissage a été utilisée pour tous les échantillons, sans tenir compte de leurs propriétés différentes -nature cristalline, dureté-. L'échantillon est poli à l'eau, exclusivement, avec du papier abrasif SiC, en allant du grade le plus grossier jusqu'au grade 4000, puis est nettoyé en bac à ultrasons, rincé au méthanol et séché au séchoir électrique. Les temps de polissage pour les deux grades les plus fins, aux papiers 2500 et 4000, ont été fixés à 3 minutes. Avant et après chaque série de mesures par la méthode de la goutte posée, l'échantillon est essuyé délicatement à l'aide d'un papier optique anti-peluchage.

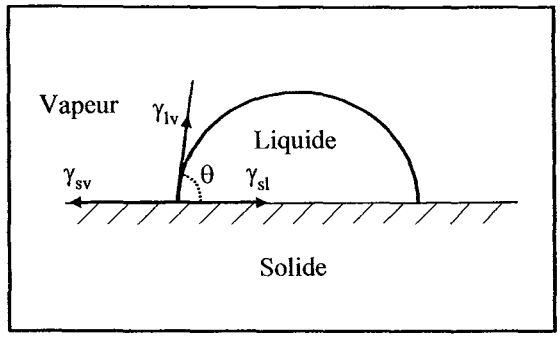


Figure VIII.1 : Illustration graphique de l'équation de Young, qui définit la relation entre les différentes énergies de surface et l'angle de contact.

Pour caractériser la surface des échantillons, la Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS, chap. IV) et la Spectroscopie de Masse d'Ions et Neutres Secondaires (SIMS/SNMS) ont été utilisées.

1.2 Mesure des propriétés de mouillage

1.2.a Mouillage et angle de contact

Les propriétés de mouillage des surfaces des échantillons ont été mesurées par la méthode de la goutte posée. Une goutte d'eau ultra-pure de 1 µl, dont le volume est déterminé à l'aide d'un gabarit ou mécaniquement par l'appareil de mesure, est posée à la surface de l'échantillon. On mesure l'angle de contact θ défini entre la surface liquide et la surface solide au point triple atmosphère/liquide/solide (fig. VIII.1). Habituellement, on peut relier cet angle à l'énergie de surface apparente du matériau solide [deGennes-1985][Good-1992].

Cette énergie de surface apparente, dans des conditions expérimentales données, ne saurait en aucun cas être assimilée à l'énergie de surface du matériau solide lui-même, mais à un système dont il faut définir la constitution. Ce système comprend le matériau, l'état de surface induit par le polissage et les films de surface formés inévitablement d'au moins une couche carbonée et d'une couche d'oxyde natif. Pour autant que les propriétés mesurées ne correspondent pas aux propriétés intrinsèques, elles sont néanmoins celles de la surface d'usage dans les applications technologiques.

L'angle de contact est lié à l'énergie de surface apparente du solide suivant l'équation de Young (fig. VIII.1) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}.\cos\theta \ (\text{mJ.m}^{-2}) \qquad \text{[Good-1992]} \quad \text{(VIII.1)}$$

où γ_{SV} est l'énergie libre de surface -ou tension de surface- du solide en présence de la vapeur du liquide qui forme la goutte, dans ce cas l'eau, exprimée couramment en mJ.m^{-2},
γ_{SL} est l'énergie libre de surface à l'interface solide/liquide, en mJ.m^{-2},
γ_{LV} est l'énergie libre de surface d'interface liquide/vapeur qui vaut environ 72,8 mJ.m^{-2} pour l'eau ultra-pure,
θ est l'angle de contact, en degrés ou en radians.

Plus l'énergie de surface du solide est grande, plus le liquide mouillera la surface. Il en est de même si l'énergie de surface du liquide est faible ou si l'énergie du couple solide-liquide est réduite. Ce dernier terme dépend des conditions de préparation de la surface et de son évolution ultérieure, comme par exemple son oxydation.

Un facteur souvent pris en considération est l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide, W_{SL}, qui s'exprime par la relation :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \ (\text{mJ.m}^{-2}) \qquad \text{(VIII.2)}$$

où γ_S est l'énergie libre de surface du solide, en mJ.m^{-2}.
D'où on tire :

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1+\cos\theta) + \pi_e \qquad \text{(VIII.3)}$$

avec $\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SL}$ la pression d'étalement du liquide, considérée nulle si l'angle de contact est défini (i. e. supérieur à 0°) [Good-1992].

Il existe donc une relation de proportionnalité entre l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide et le cosinus de l'angle de contact. Les résultats de cette étude seront donc souvent présentés sous forme de l'évolution de $\cos\theta$.

Les équations VIII.1 et VIII.2 sont basées sur des considérations thermodynamiques. Le solide est idéal : chimiquement homogène, rigide et plat jusqu'au niveau atomique. De plus, on fait l'hypothèse que le solide n'est pas perturbé par une interaction chimique ou par l'adsorption due à la phase liquide ou sa vapeur. Enfin, il n'est pas tenu compte de l'hystérésis qui existe entre l'angle de contact mesuré quand la goutte se répand, l'angle d'avancée, ou qu'elle se retire, l'angle de récession.

Dans ce travail, les surfaces étudiées sont cependant loin de celles du solide idéal. Elles ne sont pas rigoureusement homogènes et possèdent une certaine rugosité, qui a par ailleurs été caractérisée (chap. V).

A partir de ces équations, on peut séparer les énergies de surface en plusieurs contributions, selon la nature des interactions, polaires ou apolaires, acido-basiques, forces de Van der Waals, etc. [Good-1992] [McCafferty-1999a] [McCafferty-1999b]. La mesure de la valeur de chacune des contributions nécessite l'usage de plusieurs liquides, polaires (comme l'eau) et apolaires (comme le bromonaphtalène). Une réaction avec un certain nombre de liquides a été observée, particulièrement avec les liquides les plus apolaires, comme le bromonaphtalène ou le formamide. Ceux-ci modifiaient malheureusement les propriétés de surface, et il n'était pas possible de retrouver les valeurs de l'angle de goutte mesurées auparavant avec l'eau. L'usage de plusieurs liquides n'était donc possible que dans un ordre bien précis et pour une seule mesure. Cette étude se limite donc au mouillage des matériaux par l'eau.

Enfin, il a été évalué que l'hystérésis, dans les cas où les angles de contact sont grands ($\cong 90°$), est inférieure à l'incertitude des mesures sur un échantillon donné, définie comme étant plus ou moins l'écart-type. En conséquence, l'hystérésis n'a pas été prise en compte dans les mesures et seul l'angle d'avancée a été relevé. Comme on le verra, dans certains cas, l'angle de contact est bien plus faible et une partie de l'information est alors perdue [Good-1992].

1.2.b Appareillage et précautions prises pour les mesures

Deux appareils ont été utilisés pour mesurer les angles de contact.

Le premier se trouve au Laboratoire de Science et Génie de Matériaux et de Métallurgie, à Nancy. Il s'agit d'un Digidrop Contact Meter, commercialisé par GBX Scientific Instrument, équipé d'une caméra vidéo. La seringue qui sert à former des gouttes d'un volume reproductible est manipulée manuellement dee même que le plateau sur lequel sont placés les échantillons qui est monté et abaissé pour assurer la dépose de la goutte.

Le deuxième est au Centre de Recherches et d'Etudes Européen, CREE, à Cavaillon. Il s'agit du même appareil, mais automatisé.

Les deux sites ont des différences de climat dont il faut tenir compte. Les deux salles sont équipées de la climatisation qui régule la température, mais des différences notables en hygrométrie ont été relevées, soit d'un lieu à l'autre ou selon les jours –temps sec ou pluvieux-.

Même en se plaçant dans le cas très simple de la mesure de l'angle contact d'avancée de l'eau exclusivement, l'obtention de résultats reproductibles et la réduction de l'écart-type sur les mesures sont des tâches délicates, qui nécessitent que l'on fixe strictement le plus grand nombre possible de paramètres. Il n'existe pas de protocole strict dans la bibliographie.

Les échantillons ont été stockés dans les mêmes conditions, et leurs surfaces ont été polies en même temps. Entre deux mesures, s'il sont laissés à l'air, les échantillons sont placés à l'abri de la poussière dans une boite fermée.

Les mesures doivent être réalisées en même temps, puisqu'elles ne sont pas effectuées sous atmosphère protégée.

Les échantillons sont toujours manipulés à l'aide d'une pince métallique, pour éviter une pollution en cas de contact avec la peau.

La taille de la goutte a été fixée à 1 µl à l'aide d'un gabarit, en supposant qu'à l'extrémité de la seringue, la goutte est sphérique. L'eau utilisée était de l'eau ultra-pure déionisée.

La vitesse d'avance du plateau a été fixée sur l'appareil automatisé à 2,3 ± 0,1 $mm.s^{-1}$. C'est un facteur non contrôlé pour l'appareil manuel.

Le temps entre le moment où la goutte est posée et celui où l'on mesure l'angle doit être le plus court possible, mais ce facteur est source d'incertitude. En effet, une fois posée, la goutte s'étale sur la surface. Plus l'angle de contact est faible, plus cet étalement est rapide. Une à deux secondes s'écoulent entre le moment où la goutte est posée et la prise de la photographie qui permet la mesure. Une façon plus reproductible pour déterminer l'angle de contact serait de mesurer la cinétique d'étalement en fonction du temps pour la première minute, puis d'extrapoler la valeur au temps initial. Cette méthode mériterait d'être utilisée, même si elle nécessite quelques précautions et entraîne, elle aussi, des inconvénients. La principale difficulté réside dans la mesure automatique de l'angle de contact, qui est encore loin d'être opérationnelle aux grands angles de contact

Pour chaque surface, le plus grand nombre de mesures est effectué en respectant une distance minimale entre deux gouttes d'environ 3 mm –le diamètre de la goutte une fois posée est de l'ordre de 1,5 à 2 mm selon l'angle de contact, donc l'étalement). Selon la surface, cela représente entre 5 et 10 mesures, ce qui ne constitue pas une bonne statistique.

La détermination de l'angle de contact constitue le point le plus délicat de la manipulation. A l'aide de la caméra, avant les mesures, la mise au point est faite sur la surface à l'endroit où la goutte va être déposée. Puis, lorsque la goutte est déposée, l'image est manuellement enregistrée. Le programme informatique propose alors trois techniques pour mesurer l'angle de contact. Une technique automatique avec un logiciel d'analyse d'image qui définit la forme de la goutte et extrapole la valeur de l'angle de contact. Une technique semi-automatique où le manipulateur définit les deux points de contact gauche et droit de la goutte sur une ligne forcément horizontale, puis le sommet de la goutte forcément sur la médiane du segment précédemment défini (forcément signifie que c'est le logiciel qui impose ce paramètre). Le logiciel fournit alors l'angle de contact, comme la moyenne de l'angle de contact droit et de l'angle de contact gauche. La dernière méthode est totalement manuelle, et le manipulateur désigne alors les deux points de contact à droite et à gauche, puis le sommet de la goutte, sans aide de la part du logiciel.

Les trois techniques ont été évaluées. La méthode semi-automatique donne les résultats les plus reproductibles. Cette méthode fonctionne mal si la goutte est dissymétrique, si l'échantillon n'est pas plan, ou si l'axe optique de la caméra n'est pas horizontal. La méthode automatique fonctionne mieux la plupart du temps, mais ponctuellement une mauvaise reconnaissance d'image ne permettra pas de mesurer un angle. Ceci est quasiment systématique pour les angles proches de 90°, qui sont très fréquents dans le cas des surfaces quasicristallines.

La méthode semi-automatique a donc été choisie. Quelle que soit la technique choisie, la plus grande incertitude réside dans cette mesure de l'angle de contact.

L'incertitude sur les mesures est la moyenne des écarts-types σ (voir chap. V) de l'ensemble des mesures, soit $\delta\theta = \pm 3°$ ou $\delta\cos\theta = \sin\delta\theta = \pm 0{,}5$. Cet écart-type est quelque fois très important en regard des différences observées entre les différents matériaux.

D'autre part, il faut éviter d'utiliser le téflon ou un polymère comme référence, parce que ces matériaux ont tendance à se charger électriquement et, dans ce cas, il est impossible de déposer une goutte à leur surface.

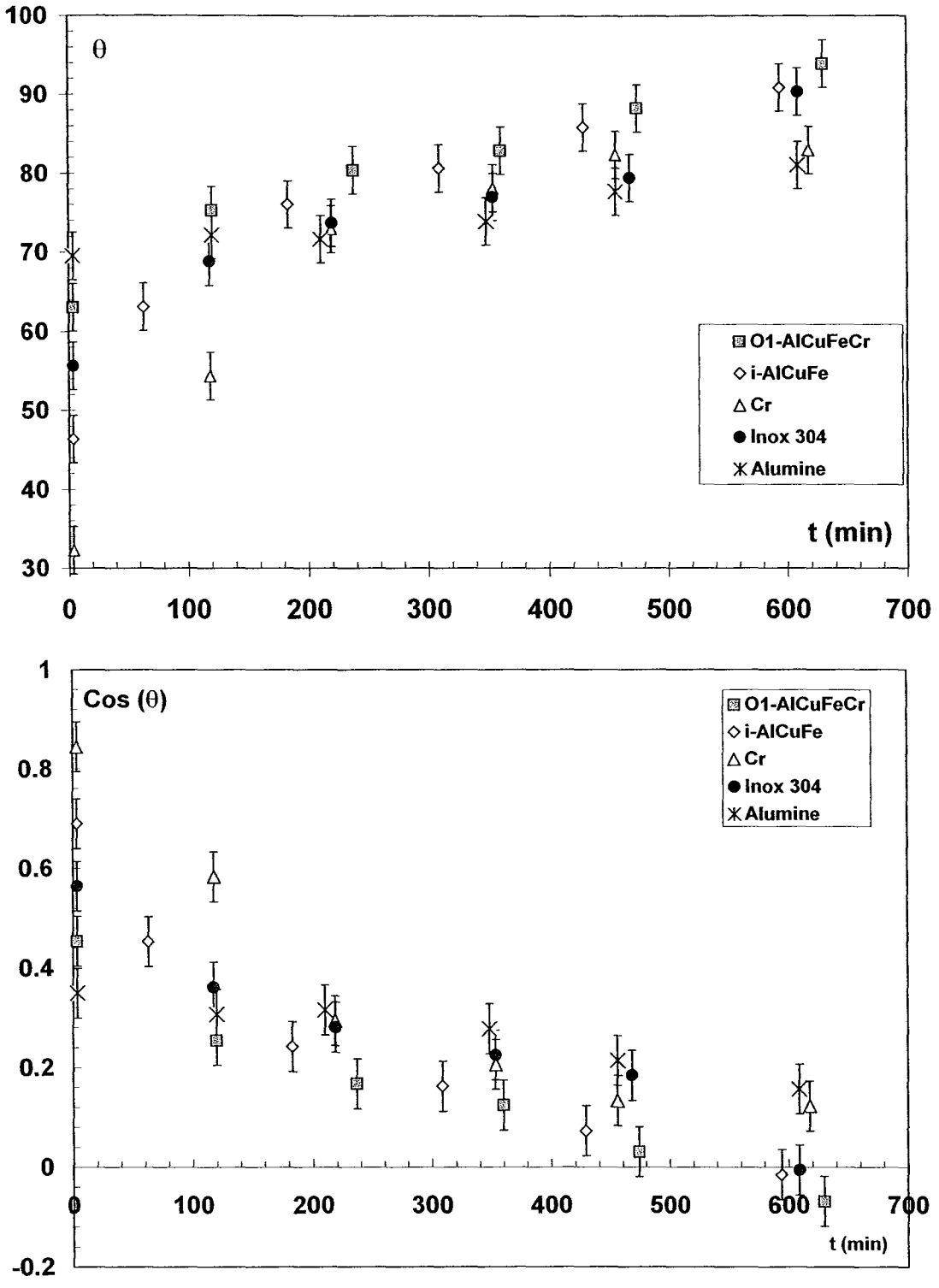


Figure VIII.2 : Evolution de l'angle de contact (a) et du cosinus de cet angle (b) en fonction du temps de maintien à température ambiante.

2 Résultats

2.1 Effet de la préparation de surface

La figure VIII.2 représente l'évolution de l'angle de contact puis de son cosinus en fonction du temps de stockage à température ambiante de différents échantillons. Ces mesures ont été réalisées au CREE, au mois de février 2001. La climatisation était mal régulée, et des variations de température entre 15°C le matin et 26°C en fin d'après midi s'accompagnaient d'un taux d'humidité variant entre 36 % le matin et 23 % le soir. Les mesures ont été reconduites pendant une semaine. Pour tous les matériaux, on a constaté une diminution de la valeur du cosinus, soit de la mouillabilité par l'eau. L'alumine est le matériau le moins sensible à cette variation. Le chrome est le matériau le plus sensible, puisque d'un comportement adhérent il passe à un comportement non adhérent. Pour arriver à saturation, il faut attendre longtemps. Les angles de contact sont alors très élevés. Les valeurs de départ, juste après polissage, sont très variables, pour tous les matériaux sauf pour l'alumine et le chrome : des valeurs de 45 à 65° ont pu être mesurées d'une expérience à l'autre. L'alumine a une valeur stable autour de 70°, et le chrome autour de 25 à 35°. Quelle que soit la valeur de départ, l'angle de contact évolue toujours vers des valeurs plus élevées. Le temps de l'évolution varie aussi d'une expérience à l'autre. Parfois l'arrivée à saturation de l'angle de contact peut prendre plus de 24 h.

Des expériences similaires ont été menées à Nancy entre mars et avril 2001, mais en laissant les matériaux dans l'eau ou sous air à une pression partielle de 500 mbar entre chaque mesure (fig. VIII.3). Les échantillons laissés dans l'eau étaient placés individuellement dans des tubes en plastique bouchés emplis d'eau pure déionisée. Dans les deux cas, la valeur de l'angle de goutte augmente –son cosinus diminue- jusqu'à atteindre un maximum. Pour des temps très longs sous pression partielle d'air, les valeurs atteintes par les différents alliages sont très élevées. Dans le cas de l'eau, la valeur de l'angle passe par un maximum, qui n'est pas la valeur à saturation observée sous air, puis diminue. Les échantillons laissés dans l'eau pendant 72 h ont été observés au microscope métallographique. Des traces typiques de la corrosion par piqûre ont été observées sur les échantillons des compositions AlCuFe et AlCuFeB. Les deux autres échantillons qui contiennent du chrome ne présentaient par cet état de piqûration, mais l'action de l'eau a manifestement modifié leurs surfaces.

Les échantillons de la phase O_1-AlCuFeCr ont été analysés par SIMS/SNMS (fig. VIII.4) et XPS (fig. VIII.5) après différents temps de stockage sous air.

Les mesures SNMS ont été réalisées deux fois. Le signal de l'oxygène, qui traduit l'épaisseur de la couche d'oxyde, n'est pas présent pour des temps d'abrasion plus longs dans le cas des échantillons laissés trois semaines à l'air ambiant. Le fait que le profil de l'oxygène ne s'interrompe pas brutalement et décroisse très lentement a été attribué à l'implantation d'ions oxygène dans le réseau sous l'effet du bombardement ionique. Pour calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde, la profondeur du trou d'abrasion est mesurée par profilométrie à la fin de l'expérience. On suppose que la vitesse d'abrasion de l'oxyde est identique à la vitesse d'abrasion du métal. Dans ce cas, la vitesse d'abrasion a été estimée à 0,055 $nm.s^{-1}$, ce qui conduit à une épaisseur de la couche d'oxyde voisine de 5,5 ± 1,2 nm. Sur le profil SIMS, on constate curieusement un enrichissement en cuivre dans les premiers nanomètres, avant que les valeurs des autres métaux de transition et de l'aluminium ne prennent les valeurs de l'alliage massif.

Les mesures XPS après 3 h ou 20 h de stockage sous air ne montrent aucune différence. Seul le pic carboné est un peu plus intense, mais de moins de 3 % de la valeur initiale. Tous les autres spectres restent strictement identiques.

2.2 Oxydation à 500°C sous air

Différents échantillons ont été oxydés pendant 72 h à 500°C sous air ambiant (au CREE, en juin 2001) dans une étuve Nabertherm. L'angle de contact a été mesuré avant et après l'oxydation, puis lors de traitements ultérieurs pour essayer de comprendre l'origine des variations (fig. VIII.6). Lors de l'oxydation à 500°C pendant 72 h, l'oxyde, qui est une alumine amorphe enrichie en métaux de transition, croît d'une épaisseur de 5 nm à celle de 25 nm environ (chap. V).

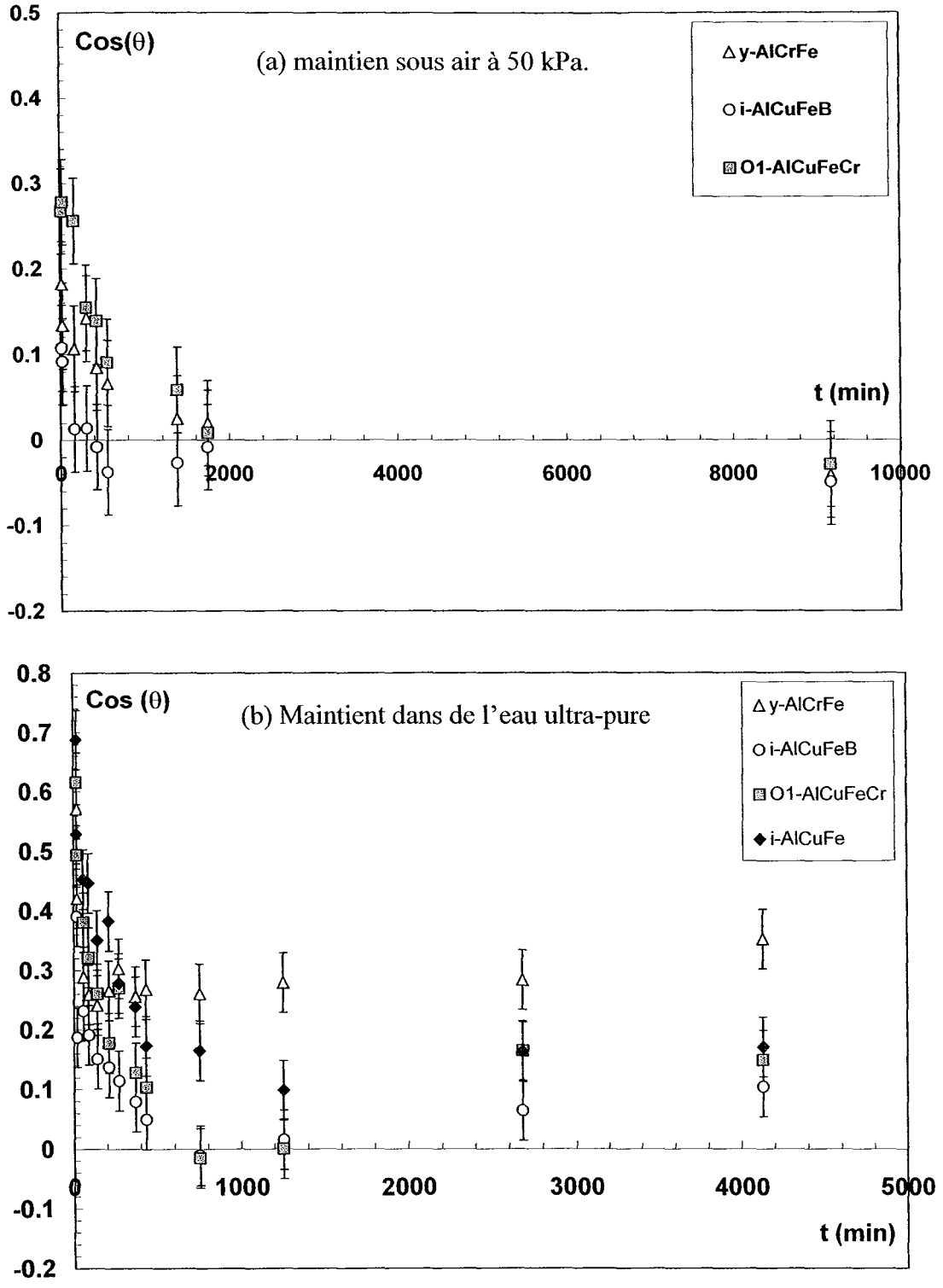


Figure VIII.3 : Evolution du cosinus de l'angle de contact en fonction du temps de maintien sous air à pression partielle de 500 mbar (a) ou dans de l'eau ultrapure (b).

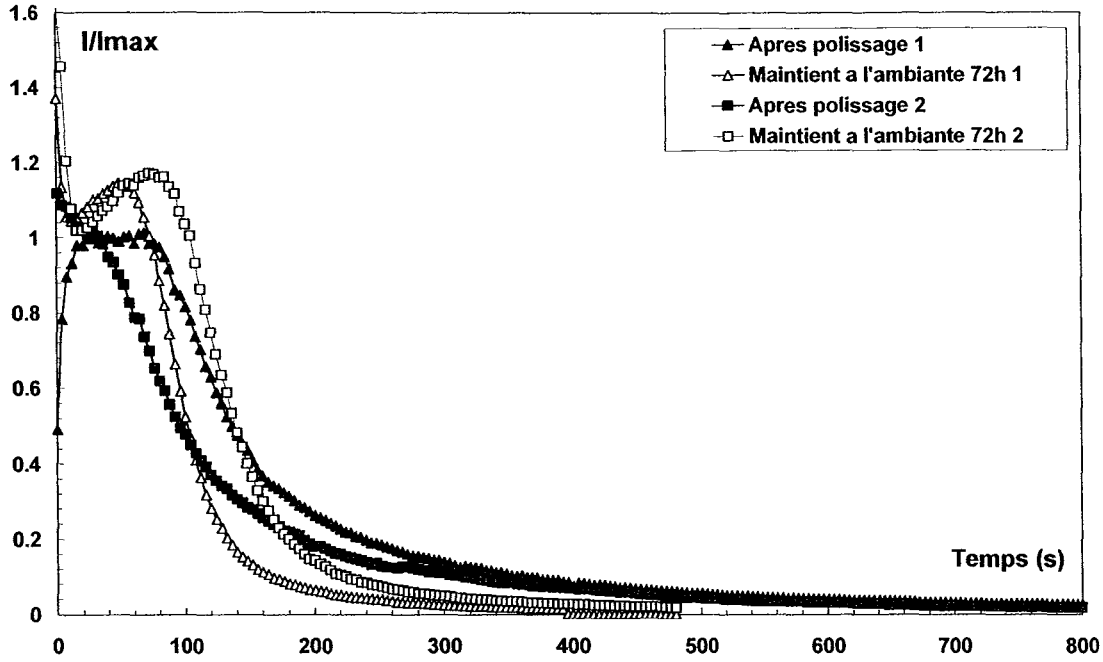
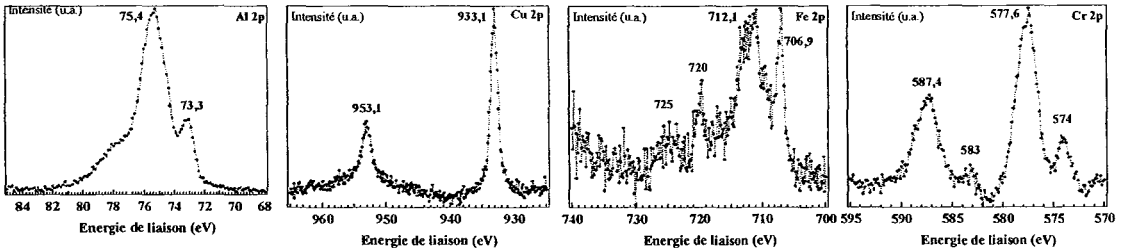
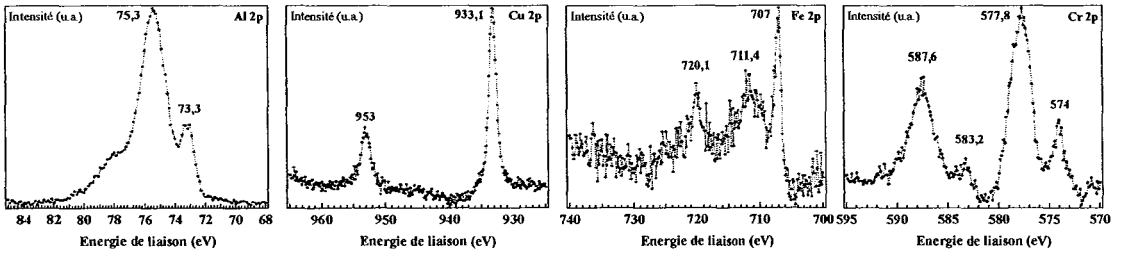


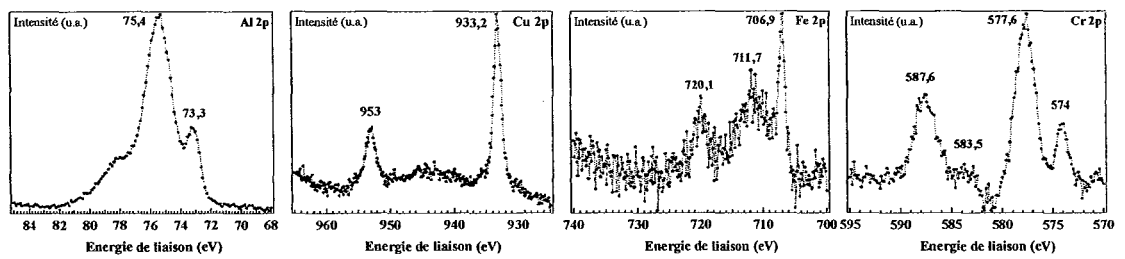
Figure VIII.4 : Mesure du profil oxygène par SIMS sur un échantillon de phase O_1-AlCuFeCr. Les paramètres SIMS sont les suivants : i = 100 nA et vitesse d'abrasion 0,055 $nm.s^{-1}$.



O_1 juste 5 min après polissage à l'eau au papier 4000 80°



O_1 juste 3 h après polissage à l'eau au papier 4000 80°



O_1 juste 20 h après polissage à l'eau au papier 4000 80°

Figure VIII.5 : Résultats d'XPS sur un alliage O_1-AlCuFeCr pour différents temps de maintien à l'air.

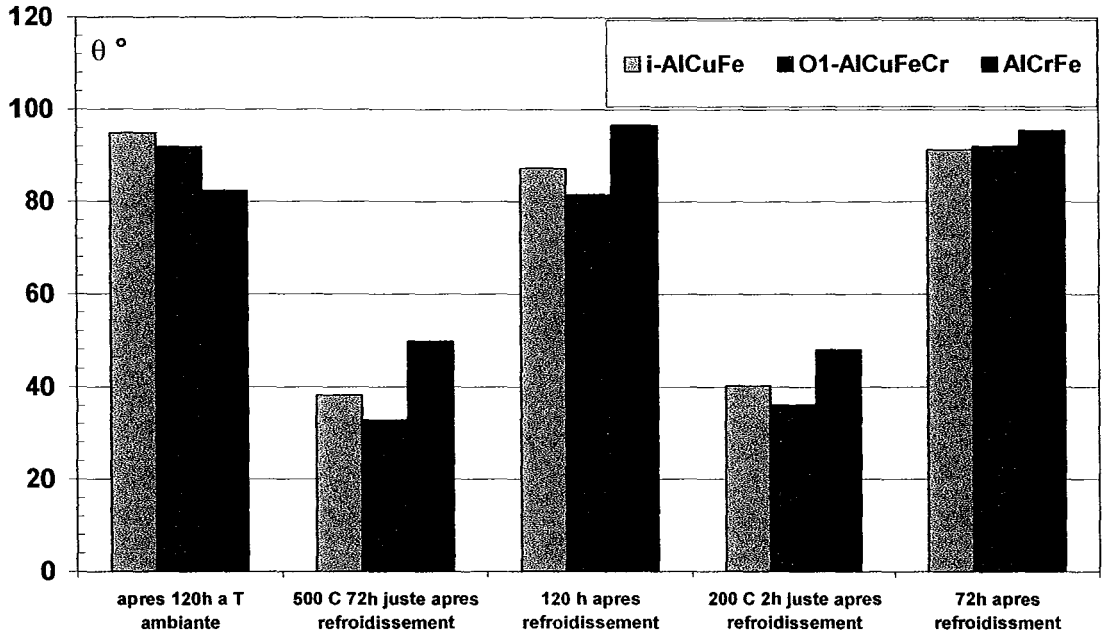


Figure VIII.6 : Evolution de la valeur de l'angle de contact après des traitements thermiques successifs à 500°C et 200°C.

Les mesures réalisées sur les échantillons juste après leur sortie de l'étuve et leur refroidissement indiquent une baisse considérable de l'angle de contact. Dès la deuxième mesure cependant, réalisée quelques minutes après la première, la valeur de l'angle de contact remonte légèrement. Si les échantillons sont laissés à l'air plus longtemps, comme après le polissage, la valeur de l'angle de contact remonte de nouveau pour atteindre des valeurs égales à celles mesurées avant oxydation. Si les échantillons sont maintenant placés à 200°C pendant deux heures, la valeur de l'angle de contact, lors de la première mesure après leur sortie, est de nouveau très faible. Pourtant, l'épaisseur de la couche d'oxyde ne croît pas substantiellement après un traitement de deux heures à 200°C (chap. V). Là encore l'angle de contact finit par remonter si les échantillons sont laissés quelques heures ou dizaines d'heures à l'air ambiant.

3 Discussion

En bien des points, cette étude est trop partielle pour permettre de répondre aux nombreuses questions qu'elle soulève sur le mouillage des quasicristaux et même des métaux en général.

La première constatation est que les évolutions vers de grands angles de contact se produisent que l'on pose ou pas de l'eau à la surface des matériaux, et qu'elles ne semblent pas accélérées par la présence d'eau (certainement parce que la pression de vapeur d'eau sous atmosphère ambiante apporte une quantité amplement suffisante de molécules d'eau en contact de la surface).

L'énergie de surface des métaux et des alliages évolue durant quelques dizaines d'heures après la préparation de surface avant d'atteindre une valeur stable. Cette caractéristique n'est pas le propre des quasicristaux et des approximants mais est constatée, dans ces travaux du moins, pour un métal pur ainsi que pour un alliage complexe, un acier inoxydable. Aucune publication ne traite pourtant de cette évolution, soit de sa mesure ou de son explication. Or, si la valeur de l'angle de contact évolue avec le temps écoulé après polissage, il n'est pas possible de comparer les angles de contacts obtenus pour des temps de stockage différents, sauf s'ils sont très longs.

L'angle de contact le moins reproductible se mesure pour des échantillons de tous les matériaux métalliques qui viennent de subir des modifications de leur surface, par exemple un traitement thermique ou un polissage. Il est aussi très difficile d'assurer la reproductibilité des évolutions de l'angle de contact en fonction du temps de stockage. Par contre, des échantillons métalliques, quasicristallins ou non, abandonnés plusieurs mois, même non protégés de la poussière dans une boite fermée, ont un comportement extrêmement reproductible et un angle de contact généralement élevé, égal ou supérieur à 90°. Comme les mesures sont généralement réalisées dans les quelques minutes qui suivent la préparation ou la modification de surface, les résultats sont donc assez peu reproductibles.

Après oxydation, les mesures confirment celles effectuées par Gavatz *et al.* : l'énergie de surface apparente du quasicristal AlCuFe augmente et est proche de celle de l'alumine [Gavatz-2001]. Ce serait la partie polaire de l'énergie de surface qui augmenterait, la partie apolaire restant constante. Par contre, le fait que l'angle de contact reprenne sa valeur initiale après quelques jours n'apparaît dans aucune publication, y compris sur des métaux. Les expériences menées à 200°C prouvent que les variations de l'angle de contact ne dépendent pas forcément de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui croît sur le quasicristal, mais surtout de la modification de l'extrême surface sous l'effet d'un traitement.

Les mécanismes à l'origine de toutes ces évolutions de l'angle de contact sont difficiles à déterminer, et apparaissent encore sujet à discussion dans les publications [Mantel-1994]. Les métaux et alliages sont en général classés comme solides de grande énergie de surface, en opposition aux polymères, de faible énergie de surface (20 à 50 $mJ.m^{-2}$). Cependant, l'énergie de surface apparente des métaux peut varier de 40 à 500 $mJ.m^{-2}$ selon leur traitement de surface. Ainsi, l'énergie de surface de l'aluminium prend des valeurs comprises entre 50 et 170 $mJ.m^{-2}$ [Carre-1983]. La mouillabilité d'un acier inoxydable a été mesurée en fonction du procédé de nettoyage de la surface, et l'énergie de

surface apparente était mesurée entre 34 et 278 $mJ.m^{-2}$ [Mantel-1994]. Depuis les études de Zisman, il est admis que l'énergie de surface des métaux exposés à l'air est modifiée par la présence d'au moins une monocouche d'oxygène chimisorbée, plus généralement d'une couche d'oxyde native. L'énergie de surface apparente de 14 métaux a été mesurée constante et égale à 45 $mJ.m^{-2}$ et 38 $mJ.m^{-2}$ dans des atmosphères ambiantes avec respectivement 0,6 % et 95 % d'humidité relative ; les auteurs en ont conclu que les propriétés de mouillabilité étaient dictées uniquement par la couche d'eau adsorbée [Bernett-1968]. D'autres travaux ont indiqué que la mouillabilité de surfaces hydrophiles, comme les oxydes à la surface des métaux, était liée à la présence de contaminants. Chaque oxyde métallique aurait alors ses propres caractéristiques en terme de vitesse et de taux d'adsorption [Mantel-1994]. Mais de faibles différences de contamination peuvent conduire à de fortes différences d'angles de contact [Strohmeier-1992].

Dans ce travail, tous ces facteurs peuvent être envisagés.

Si l'énergie de surface apparente était due uniquement à la formation d'un film d'eau adsorbé, on n'observerait pas d'évolution de l'angle de goutte après la première série de mesures.

La deuxième explication, apparemment la plus évidente, est la croissance du film d'oxyde. Cette hypothèse n'est confirmée ni par les mesures de SIMS/SNMS, ni par les mesures d'XPS dans le cas du vieillissement à l'ambiante. La croissance d'un oxyde ne permettrait cependant pas d'expliquer pourquoi l'énergie de surface diminue lors du stockage à l'ambiante après l'oxydation à 500°C.

Lorsque l'on frotte délicatement la surface à l'aide d'une lingette optique avant et après chaque série de mesures, les sensations au toucher sont très différentes selon que l'angle de contact est faible, sensation de résistance, d'accrochage, ou qu'il est élevé, sensation "satinée". Ceci pourrait être associé à l'évolution de la rugosité, qui est connu pour produire un effet d'ancrage (*pinning effect*). Cependant aucune évolution des paramètres rugosimétriques n'a été mesurée.

La présence d'un champ de contraintes dans le matériau suite au polissage, ou aux traitements thermiques, pourrait induire un effet sur la valeur de l'angle de contact. Les temps de relaxation de ces contraintes expliqueraient l'évolution lente de l'énergie de surface jusqu'à une valeur stable.

Deux couches d'extrême surface doivent aussi être considérées : la couche de pollution carbonée et la partie hydroxylée de l'oxyde.

En XPS, la seule différence entre les différents spectres est la très subtile variation de l'intensité du pic du carbone (inférieure à 3 %). Après un long temps d'attente, tous les matériaux devraient avoir la même énergie de surface s'ils ont été stockés dans les mêmes conditions, ce qui n'est clairement pas le cas, sauf siles propriétés de mouillage de la couche carbonée dépendent des relations physico-chimiques qu'elle entretient avec la couche d'oxyde sous-jacente.

Une hypothèse plausible, soutenue par quelques publications récentes, est celle de la constitution de la couche de groupes hydroxyles en surface. Cette couche est non neutre électriquement. Elle définit le point isoélectrique de l'oxyde/hydroxyde, c'est-à-dire la charge de celui-ci en fonction du pH de l'eau déposée à la surface [McCafferty-1997] [McCafferty-1998] [Halter-1999] [Schoonen-1994](chap. II). Depuis le début des années 90, différents auteurs se sont appliqués à mesurer, sur des métaux purs de grande importance technologique comme le titane ou l'aluminium, l'apparition de la couche hydroxylée, son épaisseur, les densités de surface des groupes hydroxyle, l'évolution du point isoélectrique en fonction de la préparation de surface et de différents traitements subséquents [McCafferty-1998] [McCafferty-1999a] [McCafferty-1999b]. Peu de travaux permettent à l'heure actuelle de caractériser avec certitude la couche hydroxyle sur des alliages, mais l'ensemble de la communauté scientifique, appuyée par les résultats obtenus sur les métaux purs, assigne à ces groupes une grande influence sur les propriétés de surface.

Dans le cas de l'aluminium, la couche d'oxyde est recouverte d'une couche d'hydroxyde, avec certainement des liaisons hydroxyles en extrême surface (chap. II) [Alexander-2000] [Rotole-2001] [McCafferty-1998]. Or la décomposition –ou déshydratation- en température, des liaisons hydroxyles comme des hydroxydes, se produit par étapes successives, la première se situant à 100°C. [Wefers-1987]. La disparition des groupes hydroxyles lors d'un traitement à 200°C –donc a fortiori à 500°C- pourrait expliquer l'évolution des propriétés, qui serait ensuite progressivement restaurées à mesure que l'oxyde se réhydrate et que les liaisons hydroxydes se reforment.

Apparemment, dans toutes les conditions testées, la quantité d'eau sous forme gazeuse ou liquide est largement suffisante pour que la cinétique soit indépendante de la quantité d'eau amenée en contact avec la surface. L'explication de l'évolution des propriétés après polissage est plus difficile à interpréter à l'aide de ces seuls mécanismes. On pourrait évoquer la possibilité que, sous l'effet de contraintes thermomécaniques, la formation d'un hydroxyde différent est favorisée, avec des propriétés très différentes (ce qui est suspect, parce que les hydroxydes sont structuralement très proches) de celui qui se forme finalement lors du vieillissement.

Une dernière explication, très récente, doit être mentionnée, qui relie l'énergie réversible d'adhésion de l'eau, sur les métaux en général et les alliages quasicristallins en particulier, à la densité d'état au niveau de Fermi (exprimée pour ce qui est des composés à base d'aluminium par la densité d'états partielle des électrons Al 3p) et à l'épaisseur de la couche d'oxyde (fig. VIII.9)[Dubois-2002]. Le comportement des matériaux serait dépendant d'interactions entre les dipôles des molécules d'eau de la goutte posée et les électrons au niveau de Fermi de la bande de valence, ce qui ne peut se produire que grâce à l'écrantage de la force électrostatique des dipôles par le couple diélectrique eau/oxyde. Ainsi, jusqu'à une épaisseur critique de la couche d'oxyde, de l'ordre de 10-12 nm, l'effet de la couche d'oxyde est inverse à ce qu'on attendrait, à savoir que les propriétés de mouillage sont améliorées lorsque l'épaisseur de l'oxyde augmente (l'angle de contact croit). Cette théorie permet de bien expliquer les résultats obtenus lors des recherches faites à cette occasion. Elle permet d'expliquer le recouvrement des propriétés de faible mouillabilité, lors d'un maintien dans les conditions ambiantes après l'oxydation à 500°C, lorsque la couche d'oxyde est bien supérieure à l'épaisseur critique –25 nm contre 10-12 nm-. En revanche, lors du traitement ultérieur à 200°C, la couche d'oxyde ne croît pas, alors que l'angle de contact baisse de nouveau et l'écrantage dû aux groupes hydroxyles devrait être pris en compte pour que le modèle soit plus complet..

Conclusion

Bien que cette étude ne permette pas d'apporter des conclusions définitives, elle a cependant le mérite de repositionner la problématique de l'origine des phénomènes qui gouvernent le mouillage des métaux et des alliages oxydés, quasicristaux inclus.

Depuis une dizaine d'années, ces phénomènes sont de mieux en mieux compris, mais n'ont été étudiés avec précision que sur des métaux purs. Les propriétés de mouillage des métaux et des alliages pourraient être dues au système oxyde/hydroxyde/hydroxyle. Celui qui est promu par la chimie des alliages quasicristallins et le retard de cristallisation de l'oxyde lié apparemment à leur structure, possède des propriétés intéressantes, d'autant plus qu'elles peuvent être restaurées même après la croissance conséquente de la couche d'oxyde à 500°C.

Pour pouvoir en tirer parti, il faudrait cependant réussir à comprendre les mécanismes qui se manifestent à l'origine de ces propriétés. Les systèmes intermétalliques apparaissent cependant comme trop complexes. En effet, l'XPS est la technique la plus utilisée pour détecter les différents oxydes/hydroxydes/hydroxyles qui croissent à la surface des métaux, et l'on ne dispose de données précises qu'avec cette technique appliquée à des métaux purs. Les signaux des différents oxydes et hydroxydes se mélangent dans le cas des intermétalliques et il est très difficile de les discriminer pour distinguer lesquels se forment précisément (chap. IV.). Il serait donc intéressant dans un premier temps d'étudier l'aluminium et le chrome purs pour lesquels de nombreuses données ont déjà été recueillies.

Malgré tous les défauts inhérents à l'obtention d'une bonne reproductibilité, les évolutions de l'angle de contact sont très importantes en regard de celles détectées par différentes techniques d'extrême surface, comme le SIMS/SNMS, l'XPS ou la microscopie à force atomique (AFM, chap. V), ce qui fait de cette méthode de mesure une technique très sensible, si toutefois l'on arrivait à répertorier les mécanismes à l'origine de ces évolutions.

Une dernière remarque concerne la détection par SIMS/SNMS sur l'alliage O_1-AlCuFeCr d'une couche enrichie en cuivre juste sous la couche d'oxyde. Une manipulation par spectroscopie d'électrons Auger (AES) a donné les mêmes résultats. Ceci suggère que l'oxydation de cette phase ne consiste pas uniquement en un enrichissement en aluminium, mais implique des mécanismes de ségrégation chimique plus complexes, qui restent à élucider. Dans l'esprit du modèle de mouillage proposé par Dubois, la présence d'une couche riche en cuivre juste sous l'oxyde, qui augmenterait localement la densité d'états au niveau de Fermi, jouerait en défaveur d'une plus faible mouillabilité de ces surfaces.

Remerciements

Sylvain Weber a réalisé les mesures par SIMS/SNMS et m'a permis de comprendre quels étaient les avantages et les limitations d'une telle technique appliquée à l'étude des couches d'oxydes. Je l'en remercie chaleureusement. Stéphane Raffy et Thomas Lambert m'ont assisté lors des mesures par méthode de la goutte posée réalisées au CREE, et leur volonté de pouvoir effectuer des mesures significatives et reproductibles m'a beaucoup aidé à définir un protocole strict de mesure. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour cette efficace et amicale collaboration.

Références bibliographiques

[Alexander-2000] M.R. Alexander, G.E. Thompson et G. Beamson, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 468-477, (2000).
[Bernett-1968] M.K. Bernett et W.A. Zisman, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 2, 243-249, (1968).
[Carre-1983] A. Carre et J. Schultz, *J. Adhes.*, **15**, 2, 151-161, (1983).
[DeGennes-1985] P.G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 3, 827-863, (1985).
[Dubois-1989] J.M. Dubois et P. Weimland, Brevet Français n° 2635117, déposé le 04-08-1988, délivré le 23-04-1993 et PCT : FR89/00403 du 02-08-1989.
[Dubois-1994] J.M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille, P. Cathonnet, C. Dong, V. Richard, A. Pianelli, Y. Massiani, S. Ait-Yaazza et E. Belin-Ferré, *Ann. Chim. Fr.*, **19**, 3-25, (1994).
[Dubois-1998] J.M. Dubois, E. Belin-Ferré, N. Tamura et D.J. Sordelet, dans *Quasicrystals*, ed. par S. Takeuchi et T. Fujiwara, World Scientific, Singapour, 733-741, (1998).
[Dubois-2002] J.M. Dubois, *J. Non Cryst. Solids*, sous presse.
[Gavatz-2001] M. Gavatz-Gil, Thèse : *" Etude des premiers stades de l'oxydation du quasicristal i-AlCuFe"*, INPL, Nancy, (2001).
[Good-1992] R.J. Good, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 12, 1269-1302, (1992).
[Halter-1999] W.E. Halter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 19-20, 3077-3085, (1999).
[Mantel-1994] M. Mantel et J.P. Wightman, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 595-605, (1994).
[McCafferty-1997] E. McCafferty et J.P. Wightman, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 344-355, (1997).
[McCafferty-1998] E. McCafferty et J.P. Wightman, *Surf. Interface Anal.*, **26**, 549-564, (1998).
[McCafferty-1999a] E. McCafferty et J.P. Wightman, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **13**, 12, 1415-1436, (1999).
[McCafferty-1999b] E. McCafferty et J.P. Wightman, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 8, 2849-2852, (1999).
[Rivier-1993] N. Rivier, *J. Non-Cryst. Solids*, **153-154**, 458-462, (1993).
[Rotole-2001] J.A. Rotole et P.M.A. Sherwood, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369**, 3-4, 342-350, (2001).
[Schoonen-1994] M.A.A. Schoonen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2845-2851, (1994).
[Strohmeier-1992] B.R. Strohmeier, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **6**, 6, 703-718, (1992).
[Wefers-1987] K. Wefers et C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical paper N°. 19, Alcoa Laboratories, (1987).

Conclusion générale

A la lumière des résultats exposés lors des six chapitres expérimentaux de cette thèse, complétés par ceux d'études antérieures, il est possible de tirer un certain nombre de conclusions sur les processus de l'oxydation de la phase icosaédrique du système Al-Cu-Fe et de l'approximant orthorhombique de la phase décagonale du système Al-Cu-Fe-Cr.

Avant de les énumérer, ce qui les rendra par nature peu nuancées et plus affirmatives qu'explicatives, quelques mots sur leurs origines apparaissent nécessaires. Elles découlent de raisonnements basés sur deux types extrêmes d'analyses. Le premier se contente d'extraire des faits bruts des simples résultats expérimentaux. Si l'on a foi en la valeur des expériences menées, ces conclusions sont peu discutables, et ont par ailleurs été exposées dans les conclusions respectives de chaque chapitre. S'ils existent, les résultats antérieurs confirment en général avec peu d'ambiguïté les faits. Le deuxième type d'analyse opère une extrapolation entre des résultats issus d'études non similaires (conditions, alliages et techniques de caractérisations différentes) et des faits expérimentaux incomplets, mal ou pas recoupés, qui traduisent le plus souvent un non-résultat, mais qui doivent néanmoins être utilisés et à partir desquelles on peut proposer des processus possibles.

Les conclusions suivantes appartiennent à la première catégorie.

1- Le comportement à l'oxydation des alliages quasicristallins et approximants de type Al-Cu-(Fe, Cr) est dicté par leur chimie et non par leur structure cristallographique particulière. Ainsi l'aluminium s'oxyde préférentiellement à la fois parce qu'il est le constituant majoritaire mais aussi parce que, en regard des autres espèces chimiques, l'énergie libre de formation de son oxyde est la plus négative. A température ambiante, la couche d'oxyde est de très faible épaisseur régulière (3 nm), passivante et amorphe.

Pratiquement, cette passivation est un gage de stabilité lors d'un stockage prolongé sans précautions particulières. L'introduction d'éléments d'alliage pourra de plus permettre l'amélioration du comportement à l'oxydation, comme dans les alliages plus classiques (aciers inoxydables, superalliages de nickel et cobalt). Cependant, ceci ne permet pas de distinguer les composés quasicristallins des autres alliages.

2- Dans l'éventail des conditions étudiées, l'oxydation se produit par diffusion vers l'extérieur des cations. La couche d'oxyde se construit donc à l'interface oxyde/milieu (eau ou air). Ceci a l'effet bénéfique de préserver l'intégrité de la structure par opposition aux alliages qui connaissent d'importantes dégradations suite à l'oxydation interne.

3- On constate un écart très net entre le comportement à l'oxydation sous ultravide et dans des conditions de préparation de la surface proches des conditions d'usage. La couche d'oxyde native est ainsi très sensible aux conditions de préparation. Le polissage à l'eau, par sa nature chimico-thermo-mécanique, apparaît comme l'environnement de préparation le plus agressif. La couche d'oxyde qui se forme alors est constituée de toutes les espèces chimiques de l'alliage intermétallique, présentes sous leurs multiples états oxydés.

Ceci peut s'avérer problématique lors d'une oxydation subséquente, l'alumine étant un oxyde parmi les plus protecteurs d'une part, la présence d'oxydes mixtes complexes étant en général une source de décollement partiel de l'oxyde, donc d'oxydation accélérée, d'autre part. La mise en œuvre de moyens de préparation de la surface dans l'objectif de créer une alumine amorphe moins contaminée a été démontrée, mais on devra alors tenir compte de coûts plus élevés.

4- La transformation de la phase icosaédrique en phase β (voir en d'autres phases, la transformation de la phase icosaédrique en phase β et phase λ ayant déjà été observée lors de traitements d'oxydation à haute température) au cours de l'oxydation est liée au réservoir en différentes espèces chimiques présent dans l'alliage, déterminé par la composition initiale de la phase icosaédrique et son domaine d'existence en composition à la température d'oxydation. La transformation de phase est liée au déplacement en composition dans le diagramme de phases et non à une éventuelle limite de solubilité de l'oxygène dans la phase icosaédrique qui entraînerait sa déstabilisation.

Les phénomènes de diffusion impliqués dans la migration des espèces chimiques en surface pour leur oxydation sont des phénomènes à grande distance, supérieure à la centaine de micromètres. La force motrice est la différence d'énergie libre de formation des oxydes. Il est énergétiquement plus rentable d'assurer la migration des ions sur de grandes distances que d'opérer la transformation de phase.

Il est théoriquement possible d'imaginer pour chaque composition icosaédrique, en fonction des conditions d'oxydation, un rapport Surface/Volume critique (ou épaisseur critique dans le cas d'une plaque) au dessous (respectivement au-dessus) duquel aucune transformation de phase ne se produira, préservant ainsi la structure icosaédrique. D'après cette étude, à 500°C dans l'air sec ou ambiant, cette épaisseur critique est de l'ordre de 200-300 micromètres.

Cette transformation de phase ne se produit donc que pour des poudres à la granulométrie fine, et pour des températures au moins supérieures à 300°C. Ceci exclu la possibilité d'une dégradation lors du stockage, ce qui permet d'envisager avec sérénité le stockage des poudres sans précautions particulières. La production de revêtements par projection thermique sous air sera en revanche problématique et devra faire l'objet de précautions particulières, comme l'usage d'une couverture de gaz neutre ou la projection en enceinte sous pression partielle d'oxygène réduite.

5- Pour la phase O_1-AlCuFeCr, les cinétiques d'oxydation sont très lentes, voir négligeables en dessous de 300°C dans l'air, puis plus rapides, de l'ordre de 2 nm/h au dessus de cette température. D'après des mesures effectuées *in situ*, la température de surface d'une poêle à frire dont la surface est laissée libre ou couverte uniquement d'un film d'huile atteint des températures supérieures à 300°C. Cette oxydation est accompagnée d'une augmentation nanométrique de la rugosité des surfaces. La couche d'oxyde croît donc préférentiellement à partir de défauts, qu'il s'agisse des joints de grains (doubles ou triples), d'hétérogénéités chimiques ou physiques (croissance aux arêtes des terrasses).

Les cinétiques d'oxydation dans l'eau bouillante de cette phase sont rapides, comparables à celles observées à 500°C dans l'air, mais accompagnées de phénomènes attribuables à de la corrosion par piqûres. Ceci pose un problème conséquent pour l'usage dans des conditions culinaires, qui doit être résolu en ayant recourt à l'ajout d'éléments d'alliages pour assurer la modification des propriétés de corrosion.

La détermination des valeurs absolues des épaisseurs de l'oxyde se heurte à deux problèmes. D'abord l'épaisseur de la couche est trop faible pour être caractérisée par des techniques d'imagerie (microscope optique ou électronique à balayage) et trop épaisse pour utiliser les techniques d'extrême surface qui ne font pas appel à l'abrasion ionique afin d'éviter l'effet de l'implantation. Ensuite, les autres techniques disponibles (réflectivité, ellipsométrie) souffrent encore d'un manque de données de base sur les propriétés optiques des alliages et oxydes de surface.

6- Le comportement au mouillage des quasicristaux et surtout son évolution en fonction de l'oxydation ne peuvent pas être imputés uniquement à la structure

cristallographique des alliages, même si elle en est manifestement à l'origine. De la même façon, ils ne peuvent pas être imputés non plus à l'oxyde seul. Il s'agit de phénomènes complexes dans lesquels interviennent à la fois les propriétés -chimie et structure- de l'alliage, la couche d'oxyde promue et les réactions d'extrême surface. Fait important, les propriétés de mouillage ne se rapprochent pas de celles d'une alumine, même pour des épaisseurs relativement élevées de la couche d'oxyde (jusqu'à 30 nm).

L'étude montre que l'origine des propriétés de mouillage, liée au système complexe substrat/oxyde(s)/couche(s) d'extrême surface peut être généralisée aux autres métaux et alliages.

Le système promu par les composés quasicristallins possède toujours de très bonnes propriétés d'anti-adhérence en comparaison des autres candidats métalliques.

Et surtout la dégradation des propriétés d'anti-adhérence, observées lors de traitements thermiques à des températures supérieures à 200°C, est naturellement réversible.

A la deuxième catégorie appartiennent les conclusions exposées ci-après.

1- La possibilité de la diffusion assistée par saut de phasons. Si l'existence des sauts de phasons unitaires a été prouvée expérimentalement, la diffusion par sauts coordonnés n'a pas elle été établie de façon claire par des résultats expérimentaux. Aucune diffusion par sauts de phasons n'a été observée dans cette étude.

2- Le cas de la diffusion de l'oxygène dans le réseau de la phase icosaédrique. La diffusion d'une quantité réduite d'oxygène atomique dans la maille quasicristalline est un fait très difficile à prouver expérimentalement. La solubilité de l'oxygène dans le réseau est donc nulle ou très faible, inférieure à quelques pourcents.

3- Le comportement à l'oxydation propre à la structure quasicristalline caractérisé par exemple par le retard de cristallisation de l'oxyde pour des températures supérieures à 400°C. Ce retard pourrait être attribué dans ce cas à la croissance des premières couches d'oxydes en relation cristallographique avec le substrat, avec une structure substantiellement différente de celle de l'alumine (γ ou α). D'un autre côté, la température de cristallisation de l'oxyde est encore sujette à débat, dépendant à la fois des conditions d'oxydation ainsi que des différentes espèces chimiques qui participent à la couche d'oxyde. On n'a ainsi aucune preuve de la nature stœchiométrique de l'oxyde d'aluminium qui se forme en surface. Ce travail tend à prouver que c'est la chimie particulière de la couche d'oxyde qui occasionne ce retard de cristallisation.

4- L'importance de la contribution de chaque élément du système substrat/oxyde(s)/couche(s) d'extrême surface dans la diminution de l'énergie réversible d'adhésion de l'eau. S'il est évident que chaque élément du système joue un rôle dans les propriétés de mouillage, la nature exacte des couches d'extrême surface et l'importance de leur contribution sont encore inconnues. Etant données les résultats obtenus lors des cycles en température, leur importance apparaît prépondérante pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à la dizaine de nanomètres. On pourrait oser l'hypothèse que le comportement au mouillage ne dépend dans ce cas que de la nature de ces couches d'extrême surface. L'effet de la structure quasicristalline n'apparaîtrait alors qu'à travers la promotion d'un type particulier lors de l'oxydation.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Claire BERGMAN, Directeur de Recherche, Faculté des Sciences St. Jérôme, Marseille
Monsieur Eric GAFFET, UTBM, Belfort

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

Monsieur BONHOMME Gaëtan

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

" Oxydation des quasicristaux pour applications industrielles "

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Science et Ingénierie des Matériaux »**

Fait à Vandoeuvre, le 08 septembre 2003
Le Président de l'I.N.P.L.
L. SCHUFFENECKER

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

OXYDATION DES QUASICRISTAUX POUR APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Nous avons étudié le comportement à l'oxydation d'alliages quasicristallins et approximants dans des conditions proches de l'usage industriel ainsi que l'évolution résultante de leurs propriétés de mouillage. Deux alliages ont été sélectionnés, composés respectivement de la phase icosaédrique du système AlCuFe et de l'approximant orthorhombique O_1 de la phase décagonale du système AlCuFeCr. Ce travail de thèse a été mené sur des échantillons frittés et sur des poudres. Que ce soit lors de la préparation des surfaces par polissage ou lors de l'oxydation entre la température ambiante et 500°C, les caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, spectroscopie de photoélectrons et ellipsométrie laser ont permis de montrer la prépondérance de la chimie des alliages sur leur structure lors de leur comportement en corrosion sèche. Dans le cas de ces alliages à base aluminium, une couche amorphe d'oxyde de cet élément croît systématiquement à la surface des échantillons. Selon les conditions, les autres espèces chimiques de l'alliage sont également susceptibles de s'oxyder. Dans la gamme des températures et des atmosphères étudiées, une dépassivation est observée au-delà de 300°C ainsi que dans l'eau bouillante. Dans le cas de la phase icosaédrique, un effet réservoir est invoqué pour expliquer les transformations de phase qui se produisent lors de l'oxydation. L'évolution des propriétés de non-adhérence a été étudiée juste après la préparation de surface ainsi qu'après oxydation. Ces propriétés sont liées au système complet formé par le substrat intermétallique, la couche d'oxyde(s) promue lors de l'oxydation et la chimie de l'extrême surface –couche carbonée, hydroxydes et liaisons hydroxyles-. Lors de l'oxydation à 500°C, une dégradation réversible de la non-adhérence a été observée.

Mots-clés: Quasicristaux, Approximants, Oxydation, Propriétés de surface.

OXIDATION OF INDUSTRIAL QUASICRYSTALS

The oxidation behavior of quasicrystalline and approximant compounds has been studied in near industrial environnement, together with the subsequent evolution of their wetting properties. Two alloys have been selected: the icosahedral phase of the AlCuFe system and the O_1 orthorhombic approximant of the decagonal phase in the AlCuFeCr system. Samples were either sintered pins or powders. Caracterisation techniques include X-ray diffraction, transmission electron microscopy, photoelectrons spectroscopy and laser ellipsometry, carried on specimens after just the surface preparation, i.e. polishing, and after oxidation cycles. It has been shown that the alloy chemistry prevail on the structure regarding the oxidation behavior. Because these intermetallics are Al-based, amorphous alumina is always formed on the surface. Depending on the oxidation conditions, the other chemical species can also oxidize.

In the studied temperature and atmosphere ranges, depassivation is experienced either above 300°C and in boiling water. When oxidizing the icosahedral phase, a reservoir effect is proposed to explain occurring phase transformations. Non-wetting behavior was also studied just after surface preparation and after oxidation. Non-wetting properties are related to the complete surface system being the intermetallic substrate, the oxide(e) layer(s) it promotes and the extreme surface –carbon layers, hydroxides and hydroxyles bonds-. During cycles at 500°C, a reversible behavior is experienced.

Key words: Quasicrystals, Approximants, Oxidation, Surface Properties.

DISCIPLINE: SCIENCE ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX

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