

# PL , EDX , and XRD Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales Grown on PM2000 Alloy

S. Hakkar<sup>a\*</sup>, S. Achache<sup>b</sup>, F.Sanchette<sup>b</sup>, Z. Mekhalif<sup>c</sup>, N. Kamoun<sup>d</sup>, A. Boumaza<sup>a</sup>

<sup>a</sup>: Laboratoire des structures, propriétés, interactions interatomiques (LASPI2A), faculté des sciences et technologie, université Abbes Laghrour, Khenchela 40000, Algérie.

<sup>b</sup> : Université de technologie de Troyes (antenne de Nogent).

<sup>c</sup>: Laboratoire de chimie et électrochimie des surfaces, faculté Notre Dame de la Paix, rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur,

Belgique. <sup>d</sup>: Université de Tunis El-Manar, Faculté des Sciences de Tunis Département de Physique, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée.

\*: Corresponding author : samihahakk@hotmail.com

## Résumé

Les changements microstructuraux lors de l'oxydation du superalliage PM2000 ont été étudiés après 48 heures en isothermes à haute température (entre 600 et 1200 ° C). Les oxydes ( $\alpha$ -alumine, aluminés de transitions, et oxydes mixtes) ont été caractérisés en utilisant les techniques d'observations par microscopie électronique à balayage MEB, les analyses EDX, la spectroscopie Raman, la spectroscopie de photoluminescence et la diffraction des rayons X. La diffraction des rayons X résulte, dans des conditions d'incidence classiques et de en conditions rasantes, permettent d'estimer la taille des cristallites et les surfaces spécifiques de l'alpha-alumine. La spectroscopie Raman ( $\lambda_{exc} = 632,18$  nm) donne les différentes signatures des différentes aluminés générées ( $\gamma$ ,  $\delta / \theta$ ,  $\theta$  et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les analyses de photoluminescence à diverses longueurs d'onde d'excitation (200 nm) fournissent des informations sur les défauts existants (intrinsèque et extrinsèque) en fonction de la température d'oxydation. Les résultats PL permettent de caractériser les défauts intrinsèques et extrinsèques des divers aluminés développées.

**Mots clés :** Alliage PM2000, MEB/EDX, DRX, Spectroscopie Raman, Photoluminescence.

## I. Introduction

L'alliage ferritique PM2000 a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur importance technologique et de leur intérêt scientifique. Leur capacité de résistance est due, entre autres, au fait qu'ils développent à haute température une fine couche d'alumine hautement protectrice.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est devenu un matériau indispensable en raison de ses propriétés mécaniques, chimiques et thermiques supérieures. Cet oxyde agit comme une barrière de diffusion tout en conservant une bonne adhérence. Avant d'atteindre l'alumine la plus stable, se développent de aluminés de transition, dont les plus courantes sont les phases  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$ . Dans cette étude, nous utiliserons le MEB/EDX, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, et la photoluminescence [1-2-3-4].

## II . Etude expérimentale

L'alliage à base de fer PM 2000 renforcé par la dispersion d'oxyde (ODS) provenant de Schwarzkopf Plansee a été utilisé; la composition chimique en pourcentage en poids est la suivante: Al-5.0, Cr-22.0, Mn-0.2, C-0.02, Si-0.3, Y-0.1, Zr-0.1 et le reste étant le Fe. Des échantillons rectangulaires de dimensions  $1 \times 1$  cm<sup>2</sup> et  $1 \times 2$  cm<sup>2</sup> et d'épaisseur de  $1,0 \pm 0,1$  mm, ont été sectionnés (figure 1).

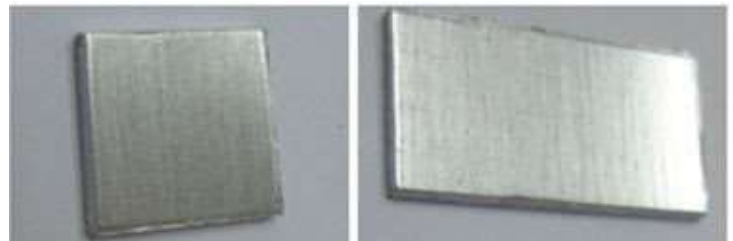


Fig .1 Les échantillons du Pm2000 utilisés (1x1x0.1 et 1x2x0.1 cm3)

### II .1 - Observations MEB et analyses EDX, et observation par FEG

Le microscope électroniques à balayage (MEB) Bruker at été utilisé pour les observations des surfaces d'alliages oxydés, et aussi pour les analyses EDX de ces surfaces.

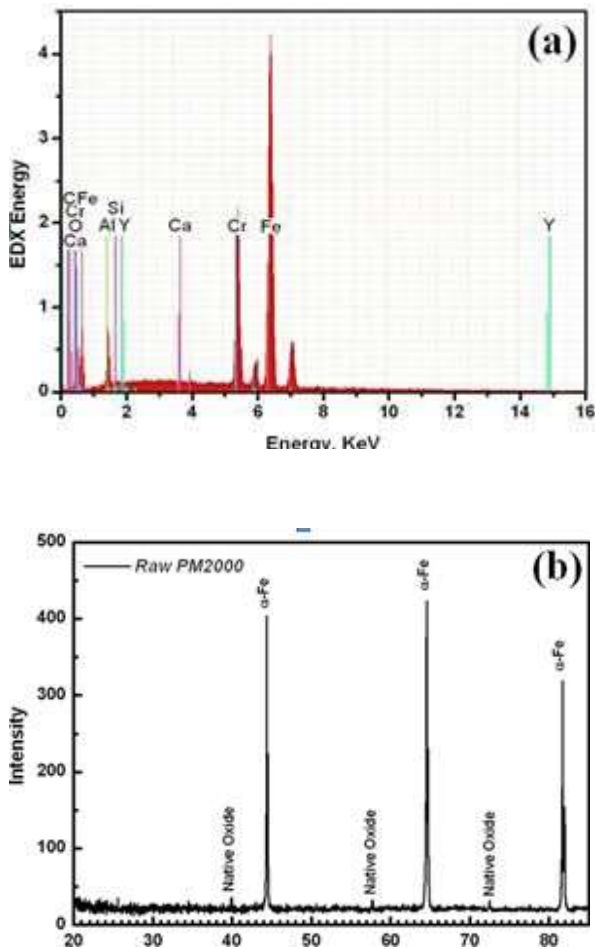


Fig. 2 (a) Analyses EDX, et (b) par diffraction des rayons X de l'alliage PM2000.

Les températures d'oxydations ont été choisies entre 600 et 1200°C, durant un temps de 48h et sous air. Les analyses EDX en figure 2, permettent de suivre les diverses analyses des différents oxydes selon la température utilisée. Nous pouvons remarquer que les éléments essentiels qui rentrent dans la formation des oxydes formés sont essentiellement le fer, le chrome, et bien sur l'aluminium. Il est à remarquer que le Magnésium est aussi présent pour les plus hautes températures (supérieures à 1000°C). Les oxydes riches en chromes et ceux riches en fer ont tendance à diminuer au fur et à mesure que la température augmente, laissant place aux oxydes riches en aluminium qui s'installent progressivement à mesure que la température augmente. Ainsi, vers 1200°C, l'alumine devient dominante.

Les images MEB en figure 4, permettent de suivre les diverses morphologies d'oxydes qui s'installent progressivement au fur et à mesure que la température augmente. En effet, la surface oxydée vers 800°C ; s'avère plutôt mal cristallisée présentant des nodules, et des parties

discontinues.

A 900°C, les cristaux ressemblent à ceux des alumines de transition présentées en littérature. A 1000°C, et 1100°C, les cristaux d'alumine alpha se présentent clairement [5].

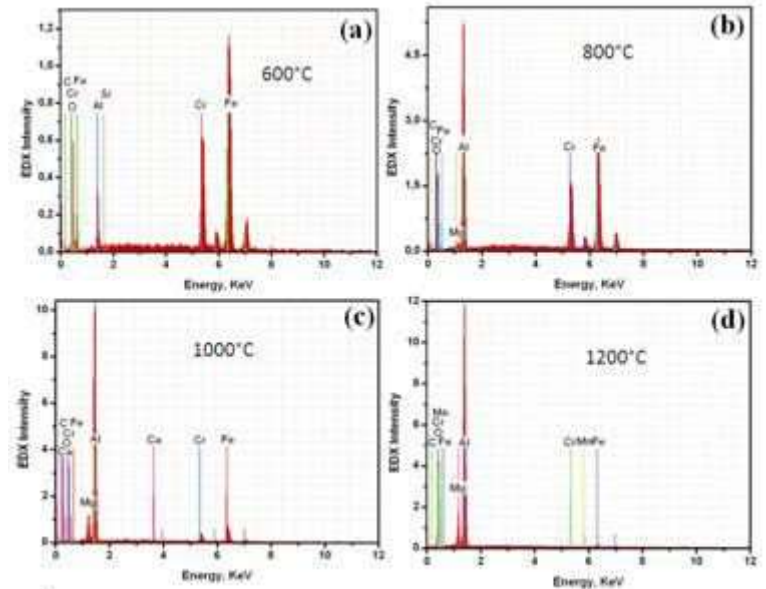


Figure 3 : Analyses EDX des divers alliages de PM2000 oxydés sous air durant 48h (a) 600°C, (b) 800°C, (c) 1000°C, et (d) 1200°C.

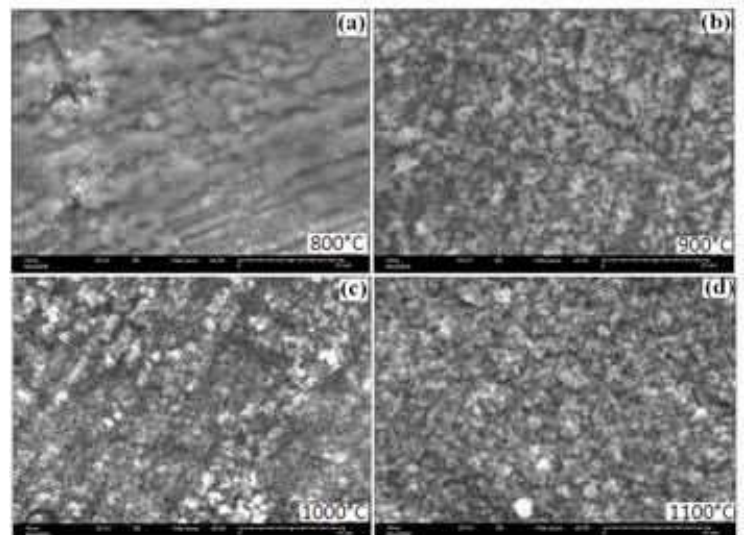


Figure 4 : Images MEB des surfaces du PM2000 Oxydé à 800°C, 900°C, 1000°C, et 1100°C.

Les observations par FEG de la surface de l'oxyde formé à 1200°C, sur l'alliage PM000 sont représentées sur la figure 5. Les grains clairement définis. La morphologie dense et équiaxe avec présence de zones poreuses.

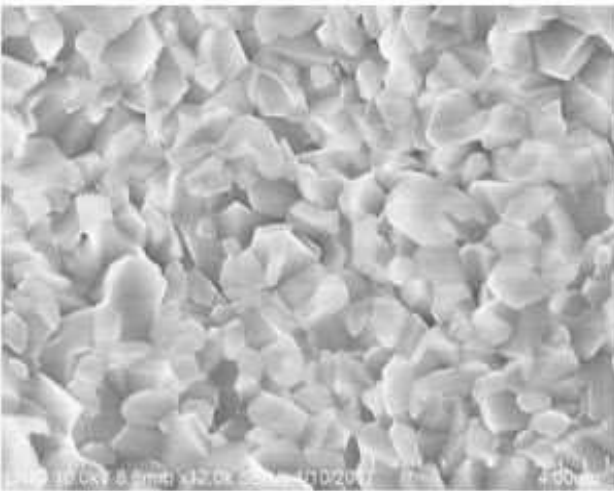
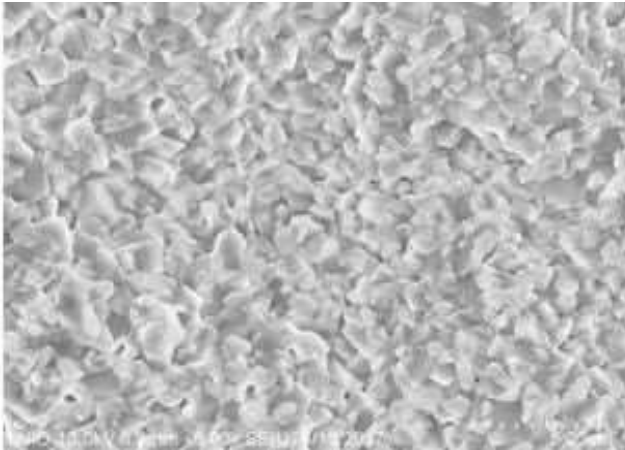


Fig.5 Images FEG de la surface du PM2000 oxydé 48h sous air à 1200°C.

## II.2 – Diffraction par rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée avec un diffractomètre PANalytical X'Pert ProMRD avec un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda(\text{K}\alpha_1) = 0.15406 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{K}\alpha_2) = 0.15444 \text{ nm}$ ).

Les spectres de diffraction par rayons X présentés en figure 6, permettent de caractériser les oxydes formés à 1000°C, en effet on distingue clairement les pics relatifs à l'alumine  $\alpha$  qui sont comparés au spectre d'une alumine  $\alpha$  de référence (en gris). On retrouve aussi des pics relatifs à l'alumine  $\theta$  et aussi des pics qui correspondent à  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

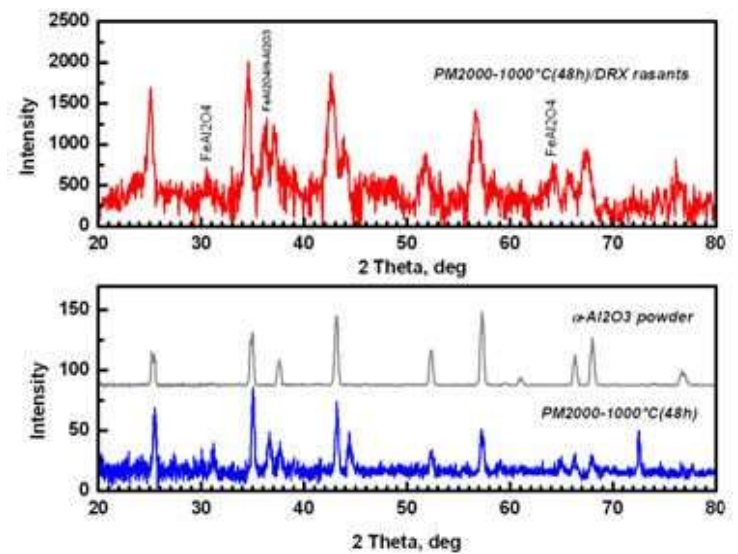


Fig.6 Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage PM2000 oxydé à 1000°C (48h), en conditions rasantes (2.5°) en en conditions classiques (rouge et bleu respectivement), et comparaison avec un spectre de la poudre d'alumine  $\alpha$  (de référence).

Le spectre en rouge correspond aux rayons X en incidence rasante (2.5°); et le spectre en bleu correspond aux rayons X réalisés en conditions classiques. Il est constaté que les largeurs à mi-hauteur des pics sont plus importantes dans le cas des DRX rasants. Les largeurs à mi hauteur permettent de refléter les tailles des cristallites qui par la formule de Scherrer permettent d'estimer cette taille à  $14.6 \pm 2.9 \text{ nm}$  dans le cas rasant et  $28.3 \pm 2.6 \text{ nm}$  dans le cas des incidences classiques. Ces valeurs permettent une estimation des surfaces spécifiques qui sont de  $177.9 \pm 37.6 \text{ m}^2/\text{g}$  (en DRX rasants) et  $88.4 \pm 8.3 \text{ m}^2/\text{g}$  (en DRX classiques) [6].

## II.3 – Spectroscopie Raman, et Photoluminescence

Les échantillons oxydés ont fait l'objet d'analyses par spectroscopie Raman, ainsi que par photoluminescence. Les spectres en figure 7a permettent de comparer les résultats d'un échantillon oxydé à 900°C durant 7h et un autre durant 48h. Les résultats permettent de voir que durant une période de 7h d'oxydation on peut dire par comparaison avec des résultats de la littérature que nous avons coexistence des alumines ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ , et aussi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), par contre durant 48h nous avons coexistence des alumines ( $\delta$ ,  $\theta$ , et aussi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [7-8].

La figure 7b donne le spectre PL (avec une  $\lambda_{exc} = 200$  nm) d'un échantillon PM2000 oxydé à 1000°C durant 48h permet d'avoir des raies PL caractéristiques des défauts intrinsèques et extrinsèques [9-10-11] dont les affectations sont énumérées dans le tableau 1 ci dessous

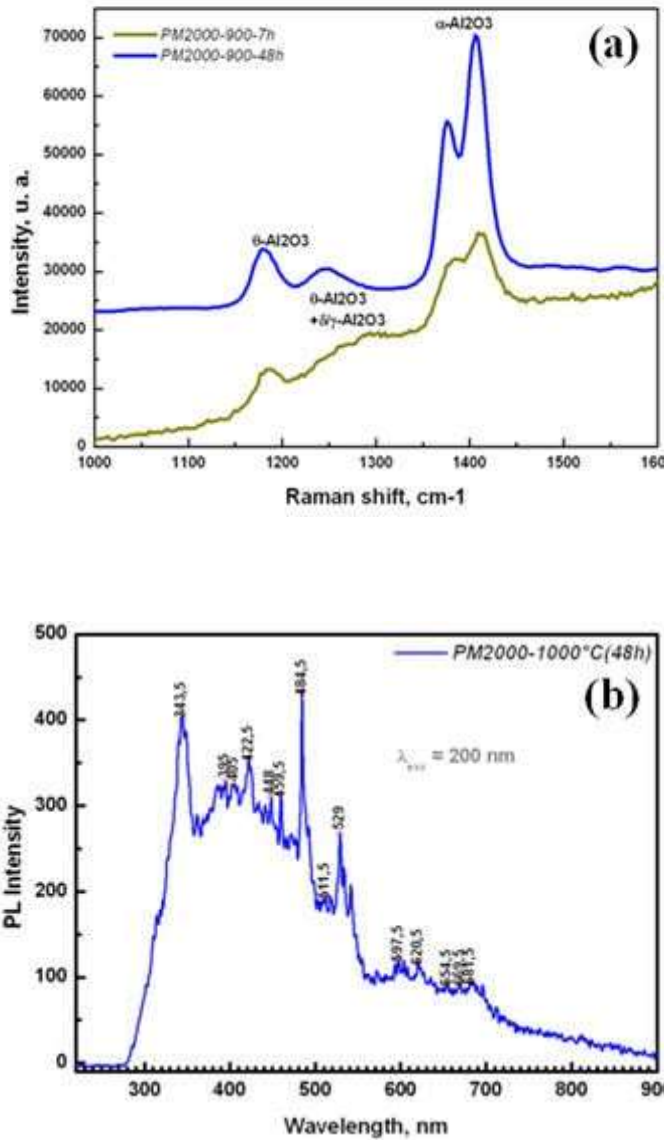


Fig7. : Spectres Raman, et PL des l'alliage PM2000 oxydé.

Tableau 1 : Affectation des valeurs PL et défauts correspondants

Longueur d'onde, et affectations (défauts intrinsèques et extrinsèques)	
$F^+$	343.5
$F$	395
	405
	422.5
$F_2$	448
	459.5
	484.5
$F_2^{2+} / Al^{3+}$	529
$O_i$ $Ti^{4+}$	597
$Mn^{2+}$	620.5
$Fe^{3+}$	669.5
$Mn^{4+}$	681.5

#### IV. Conclusion

Le superalliage PM2000 a fait objet de notre étude, de par sa tenue à l'oxydation exceptionnelle surtout à haute température. Les observations MEB, analyses EDX, analyses Raman et par photoluminescences permettent de montrer que cet alliage développe des oxydes complexes vers 600-700-et 800°C. à 900°C, nous avons essentiellement les alumines thêta et alpha. Pour des températures supérieures à 1000°C, l'alumine alpha devient dominante. La présence de faibles quantités d'oxydes mixtes ainsi que de l'alumine thêta ont été constatés vers 1200°C, on parlera d'oxydes résiduels qui sont localisés particulièrement en surface externe.



### Acknowledgments

This work was partly supported by the National Project Research (PNR) and LASPI2A laboratory of Khenchela University, Algeria.

### Références

- [1]- R. Molins and A.M. Huntz, *Materials Science Forum*, vols.461-464 , pp.29-36, 2004 ,
- [2] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, *Corrosion Science*, vol.39, pp.231-242, 1997
- [3]- S. Chevalier, R. Molins, O. Heintz, J.P. Larpin, *Science reviews*, pp.365-372 , 2005
- [4]- H. El Kadiri, R. Molins, Y. Bienvenu, and M. F. Horstemeyer. *Oxidation of Metals*, Vol. 64, Nos. 1/2, August. 2005 .
- [5]- P. Y. Hou, X. F. Zhang, and R. M. Cannon, *Scripta Materialia*, vol. 50, no.1, pp.45–49, 2004
- [6]- P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* , vol.26, pp .98-100 , 1918
- [7] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials at High Temperatures*, vol.17, pp. 59-70, 2000
- [8] A. B. Kulinkin, S. P. Feofilov, R. I. Zakharchenya: *Physics of the Solid State* , Vol.42, p. 857, 2000
- [9] B. D. Evans and *J. Nucl. Mater.*, 219, pp. 202–223, 1995 .
- [10] A. I. Surdo, V. A. Pustovarov, V. S. Kortov, A. S. Kishka, and E. I. Zinin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 543, 234–238 (2005)

[11].V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, T. V. Spiridonova, and S. V. Zvonarev . *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 80, No. 6, January, 2014 (Russian Original Vol. 80, No. 6, November–December, 2013) .