

50376
1997
37

UNIVERSITE DE LILLE I

THESE

présentée pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LILLE I**

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Pascal POCHET

**Etude expérimentale et modélisation des changements
de phases sous broyage à haute énergie**

Soutenue le 06 janvier 1997 devant la Commission d'examen :

**MM. J. FOCT
Y. BRECHET
G. LE CAER
P. BELLON
G. MARTIN**

**Président
Rapporteur
Rapporteur**



Remerciements

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes de Saclay au sein de la Section de Recherches de Métallurgie Physique dirigée par Mr Georges MARTIN. Je tiens d'abord à le remercier pour m'avoir accueilli dans son service et pour avoir dirigé cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir initié à la recherche et fait partager ses connaissances et son enthousiasme.

Je suis reconnaissant à Mr Jacques FOCT de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté la présidence du jury.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Messieurs Yves BRECHET et Gérard LE CAER qui ont accepté d'accorder temps et attention à la lecture de ce manuscrit.

J'exprime toute ma gratitude à Mr Laurent CHAFFRON qui m'a formé aux techniques expérimentales nécessaires à l'accomplissement de cette étude. Il m'a prodigué aides et conseils tout au long de ce travail. Je le remercie pour le soutien constant qu'il m'a manifesté.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Mr Pascal BELLON qui a accepté de guider la partie "simulation" de cette recherche. Sa collaboration m'a été précieuse à bien des égards. Je le remercie pour sa grande disponibilité et pour sa participation au jury.

Au cours de ce travail, j'ai été amené à utiliser les équipements de différents laboratoires extérieurs; je remercie tous les chercheurs qui ont fait preuve de bonne volonté afin de permettre ces collaborations fructueuses. Mme F. BARCELO et Mr P. DUBUISSON m'ont permis d'accéder aux microscopes électroniques du SRMA. L'étude au Van de Graff d'électrons de la SESI a été réalisée en compagnie de Mme B. BEUNEU et de Mr A. BARBU. La caractérisation des échantillons par diffraction de neutrons a été rendue possible grâce à la complicité de Mr R. CAUDRON de l'ONERA. Enfin, la mesure de la température de Curie a été entreprise au CECM avec Mme FAUDOT puis s'est poursuivie au SPEC en collaboration avec Messieurs J. HAMMANN et E. VINCENT.

Mes remerciements vont également à Mr Loïc BOULANGER pour son aide indispensable à la mise en oeuvre de la technique de microscopie électronique en transmission.

Je remercie Mlle Françoise MAURICE et son successeur Mme Sylvie POISSONNET pour les analyses à la microsonde électronique.

Il serait coupable de laisser dans l'ombre Messieurs Jean Marc DELAYE, Manuel ATHENES, Philippe GENDRE, Nicolas MARIN et Daniel GALY qui par leurs compétences et leurs disponibilités m'ont permis de me perfectionner dans des techniques informatiques et expérimentales.

Un grand merci à Messieurs Pierre TRUCHOT, Patrick BONNAILLIE, Roger PEIX et Liliane BUREAU et à tous les autres membres du laboratoire qui m'ont aidé avec compétence et efficacité tout au long de cette étude.

J'ai longuement discuté avec Messieurs Frédéric SOISSON, Jean-Louis BOCQUET, Bernard LEGRAND, Yves LIMOGÉ, Pierre REGNIER et François WILLAIME, qu'ils soient remercié pour ces fécondes discussions.

Mes collaborations avec Emmanuelle TOMINEZ, Stéphane RAOUL, David RODNEY et Sophie GUILLOPE lors de leurs stages de DEA m'ont permis de mener en parallèle plusieurs études prospectives qui sont à l'origine de la diversité de ce travail. Merci à eux.

Mes amitiés les plus sincères vont également à mes compagnons thésards Fabrice LEGENDRE, René VASCON, Yves GRANDJEAN, Clara DESGRANGES, Agnès GRANJEAN et Coralie GALLIS pour leurs sympathie, soutien et collaboration.

I. Introduction	1
II. Bibliographie	3
<i>II.A Aspect microscopique du broyage</i>	4
<i>II.B Transformations de phases sous broyage</i>	6
II.B.1 transition de phase cristal --> amorphe	6
II.B.2 transition de phase ordre --> désordre	7
II.B.3 transformation de type dissolution-précipitation	8
II.B.4 autres transformations	9
<i>II.C Paramètres de contrôle du broyage</i>	10
II.C.1 influence de la température de broyage	11
II.C.2 influence de l'intensité de broyage	12
<i>II.D Théorie du broyage</i>	15
II.D.1 analogie avec l'irradiation	15
II.D.2 théorie des alliages forcés	16
II.D.3 application au broyage	19
II.D.4 objectif de ce travail	21
<i>II.E Références</i>	22
III. Moyens expérimentaux	25
<i>III.A. Transformations et systèmes étudiés</i>	25
III.A.1. Transition ordre-désordre dans Fe-Al	25
III.A.2. Précipitation-dissolution dans Ni-Ge	29
<i>III.B. Le broyeur</i>	31
III.B.1 Description du broyeur instrumenté	32
III.B.2 Calibration de l'intensité de broyage	33
III.B.3 Mode opératoire d'un broyage	37
<i>III.C. Conclusion</i>	38
<i>III.D. Références</i>	38

IV. Transition ordre-désordre dans FeAl	40
<i>IV.A. transition ordre-désordre sous broyage : expériences</i>	40
IV.A.1 microstructure	41
IV.A.2 degré d'ordre	44
IV.A.3 discussion	48
<i>IV.B Modélisation de la transition B2-->A2 sous sollicitation</i>	50
<i>IV.B.1 Modèle en champ moyen</i>	51
IV.B.1.a description du modèle de champ moyen	52
IV.B.1.b application aux expériences	62
IV.B.1.c apport et limitation du modèle de champ moyen	69
<i>IV.B.2 Simulations à l'échelle atomique</i>	71
IV.B.2.a méthode utilisé : Monte Carlo cinétique	72
<i>IV.B.2.a.1 généralités</i>	72
<i>IV.B.2.a.2 spécificité de nos simulations</i>	76
IV.B.2.b calibrage et paramètres étudiés	78
IV.B.2.c résultats des simulations	81
<i>IV.B.2.c.1 lacunes conservatives et plans d'antiphases</i>	81
<i>IV.B.2.c.2 lacunes conservatives et tubes d'antiphases</i>	84
<i>IV.B.2.c.3 lacunes non-conservatives</i>	87
IV.B.2.d discussion	89
<i>IV.B.2.d.1 régime transitoire et réversibilité</i>	89
<i>IV.B.2.d.2 transition entre régimes transitoires</i>	89
<i>IV.B.2.d.3 rôle des fluctuations en "Remplacements Par Atomes"</i>	91
<i>IV.B.2.d.4 rôle des fluctuations en concentration de lacunes</i>	95
<i>IV.B.2.d.5 rôle de l'hétérogénéité de mise en désordre</i>	101
<i>IV.B.2.d.6 cinétiques à plateau</i>	104
<i>IV.C Conclusion</i>	106
<i>IV.D. Références</i>	109

V. Précipitation dans NiGe	111
<i>V.A. expériences de broyage</i>	111
<i>V.A.1 broyage d'alliages NiGe</i>	112
V.A.1 a conditions de broyage	112
V.A.1 b choix de la concentration de Ge	115
V.A.1 c mise en évidence de la précipitation	116
<i>V.A.2 analyse de l'alliage précipité</i>	118
V.A.2 a analyse au Microscope Electronique en Transmission	119
V.A.2 b recuits après broyage	121
<i>V.B. Discussion</i>	123
<i>V.B.1 précipitation provoquée par broyage</i>	123
<i>V.B.2 modélisation de la diffusion sous broyage</i>	128
<i>V.C Conclusion</i>	132
<i>V.D Références</i>	133
VI. Conclusion	134
Annexes	
<i>A1. types de broyeurs</i>	135
<i>A2. Moyens de caractérisations</i>	136
<i>A3. mécanismes élémentaires dans FeAl sous broyage</i>	142
<i>A4. Monte Carlo cinétique</i>	151
<i>A5. Tableau des expériences numériques</i>	156
<i>A6. Plans d'APB et lacunes conservatives</i>	159
<i>A7. Tubes d'APB et lacunes conservatives</i>	165
<i>A8. Lacunes non-conservatives</i>	169
<i>A9. Détermination de la limite de solubilité dans NiGe à basse T</i>	174

Chapitre I

Introduction

I INTRODUCTION GENERALE

Outre les applications classiques du broyage (concassage), le broyage à haute énergie permet de stabiliser des phases hors équilibre thermodynamique. On peut ainsi provoquer par broyage des transformations de phase dans les alliages. Les plus connues sont l'amorphisation et la mise en désordre d'alliages intermétalliques ou encore la mise en solution de deux phases réputées immiscibles (dissolution) [Koch '91].

Ces transitions de phases sous broyage rappellent les transition de phases sous irradiation [Martin '88]. Récemment Chen et al. ont montré, en étudiant l'amorphisation par broyage d'alliages Ni_xZr_y , que des états stationnaires sont atteints sous broyage et qu'ils dépendent de la température et d'une intensité effective du broyage [Chen '93]. Ces deux paramètres T et I sont les paramètres de contrôle du broyage, tout comme la température et le flux d'irradiation contrôlent les structures stationnaires sous irradiation.

Cependant l'étude par Chen et al. de la transition cristal --> amorphe laisse plusieurs questions sans réponses, en particulier du fait de la grande métastabilité de la structure amorphe dans les alliages qu'il a étudiés. Ainsi Chen n'a pas pu établir la réversibilité de la transition sous broyage : peut-on dans certaines conditions de broyage inverser la réaction c'est à dire favoriser la cristallisation d'un amorphe ? De même, la transition cristal --> amorphe étant difficile à modéliser à l'échelle atomique, il n'a pas été possible de lui appliquer la théorie développée pour les alliages sous irradiation; celle-ci n'est formulée, pour le moment, que pour les transformations cohérentes, c'est à dire, qui conservent le réseau cristallin. C'est pour ces raisons que nous avons entrepris l'étude de deux transformations cohérentes sous broyage : la transition ordre-désordre (dans FeAl) et la précipitation-dissolution (dans NiGe).

Les questions auxquelles nous avons tenté de répondre sont les suivantes :

- Le broyage de phases ordonnées (FeAl) permet-il d'atteindre des degrés d'ordre stationnaires, fonctions de l'intensité et de la température de broyage, tout comme le degré d'ordre dépend de la température et du flux sous irradiation et de la température hors sollicitation?

- Peut on encore parler de transition ordre-désordre sous broyage?
- Peut on déplacer les limites de solubilité par broyage, en particulier peut on abaisser la solubilité par broyage c'est à dire "*induire*" la précipitation dans une solution solide sous saturée (NiGe), comme c'est le cas dans certaines conditions d'irradiation?

A ces questions nous avons cherché une réponse par deux voies :

- *l'expérience* (études systématiques des états atteints après broyage dans des conditions contrôlées)
- *la modélisation numérique* (simulation Monte Carlo à l'échelle atomique, approximation de champ moyen)

Pour des raisons de temps l'étude la plus avancée est celle de la transition ordre-désordre dans FeAl, l'étude de la précipitation dans NiGe étant plus embryonnaire.

Nous verrons que les réponses sont claires mais moins simples que ce à quoi nous nous attendions.

Ce travail se présente suivant le plan suivant : après avoir exposé dans le chapitre II, l'état de l'art sur les transitions de phases sous broyage, nous présentons dans le chapitre III, les moyens que nous nous sommes donnés pour répondre aux questions posées. Le chapitre IV est consacré à l'étude expérimentale et à la modélisation de la transition ordre-désordre dans FeAl sous broyage. Dans le chapitre V, nous présentons l'étude du comportement des solutions solides de type NiGe sous broyage.

Références

Chen Y., M. Bibolé, R. Le Hazif et G. Martin, Phys. Rev. B **48**, 14 (1993).

Koch C.C., dans "*Material Science and technology : a comprehensive Treatment*", Vol **15**, édité par R.W. Cahn, VCH Weinheim, Germany (1991), p. 193.

Martin G. et P. Bellon, J. Less Com. Met. **140**, 211 (1988).

Chapitre II

Bibliographie

<i>II.A Aspect microscopique du broyage</i>	4
<i>II.B Transformations de phases sous broyage</i>	6
II.B.1 transition de phase cristal --> amorphe	6
II.B.2 transition de phase ordre --> désordre	7
II.B.3 transformation de type dissolution-précipitation	8
II.B.4 autres transformations	9
<i>II.C Paramètres de contrôle du broyage</i>	10
II.C.1 influence de la température de broyage	11
II.C.2 influence de l'intensité de broyage	12
<i>II.D Théorie du broyage</i>	15
II.D.1 analogie avec l'irradiation	15
II.D.2 théorie des alliages forcés	16
II.D.3 application au broyage	19
II.D.4 objectif de ce travail	21
<i>II.E Références</i>	22

II. Etude bibliographique

Introduction

La technique de broyage est utilisée par l'homme depuis des millénaires dans le but de réduire la granulométrie des minerais. Cependant, ce n'est que depuis 25 ans que des mélanges de métaux ont été broyés et cela avec un résultat tout à fait surprenant. En 1970, Benjamin [Benjamin '70] montrait que le broyage permettait de synthétiser des alliages aux compositions et aux microstructures inhabituelles. En partant d'un mélange de métal et d'oxyde il avait stabilisé sous broyage un alliage avec une très fine dispersion d'oxyde (un ODS). Par la suite on a découvert qu'il était possible de stabiliser par broyage des solutions solides sursaturées [Schwarz '85], des alliages amorphes [Kock '83] ou encore de mettre en désordre des composés ordonnés [Bakker '92].

Ce procédé d'élaboration prit deux appellations, en fonction de la composition du matériau de départ :

- On parle en anglais de "Mechanical Alloying" quand on part de poudres élémentaires et que l'alliage se forme en cours de broyage, ce qui en français a été traduit par mécanosynthèse.
- On parle en anglais de "Mechanical Milling" quand l'alliage de départ a la bonne composition et qu'il subit une transformation de phase au cours du broyage, ce que nous traduirons par Broyage à Haute Energie (BHE).

Ces deux méthodes d'élaboration, mécanosynthèse et broyage à haute énergie permettent de stabiliser les mêmes phases métastables.

Pour les produits à forte valeur ajoutée, ce mode d'élaboration est très intéressant car tout se passe à basse température. Cet intérêt financier est à l'origine des nombreux programmes d'étude sur la mécanosynthèse. De plus, ce procédé d'élaboration présente aussi un intérêt pour la recherche fondamentale car à l'instar de l'irradiation ce procédé permet de maintenir les alliages dans des situations hors-équilibre [Martin '88, Koch '89].

Ce chapitre s'organise en quatre parties. Après avoir fait une rapide synthèse des mécanismes microscopiques du broyage, nous présentons une revue bibliographique

des principales transformations de phases induites sous broyage. Puis nous définissons les paramètres du broyage qui contrôlent ces transitions de phases, avant d'introduire le point de vue des "alliages forcés" qui sert de ligne directrice à ce travail.

II.A. Aspect microscopique du broyage

Il existe deux grandes méthodes de broyage : le broyage par *chocs* (provoqués par des billes en mouvement) et le broyage par *friction ou cisaillement* (provoqué par roulement entre billes). Avec les chocs des broyeurs à billes, on transfère de l'énergie cinétique (ou de la quantité de mouvement) au matériau tandis qu'avec les cisaillements l'énergie transférée au système (qui permet de le maintenir hors-équilibre) est plus difficile à définir [Chaffron '96]. Dans ce dernier cas, on est alors plus proche d'un mécanisme d'usure par frottement que d'un phénomène de broyage proprement dit. Par la suite nous ne nous intéresserons qu'à la première méthode de broyage.

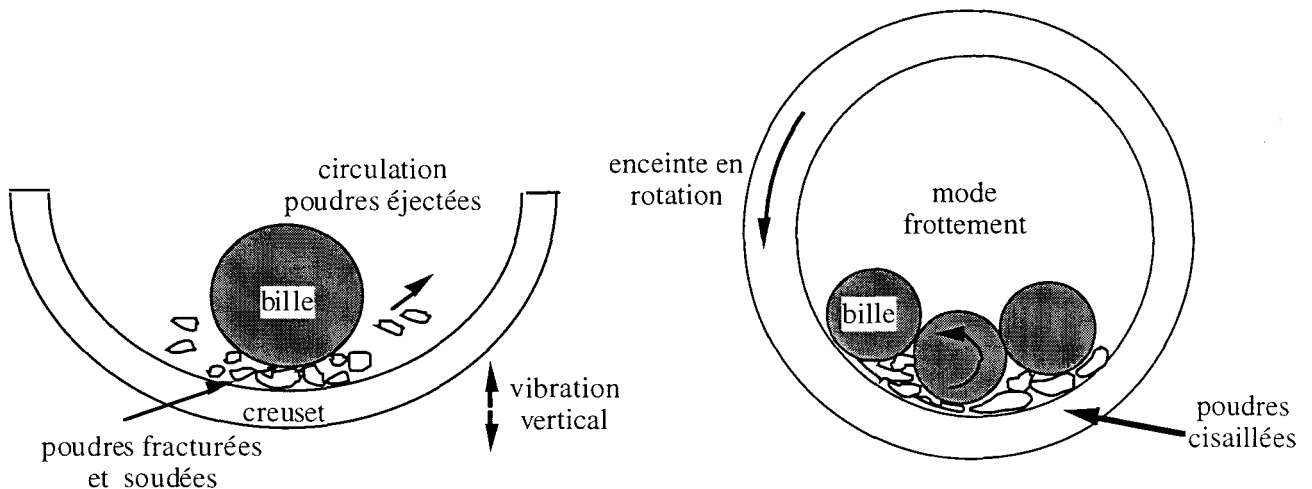


figure II.A.1 : schématisation des deux grandes méthodes de broyage. a/ broyage par chocs dans un broyeur vibrant vertical. b/ broyage par cisaillement dans un broyeur à boulet.

Le processus de mécanosynthèse, en plus des transformations de phases induites sous broyage à haute énergie, met en jeu des mécanismes de diffusion à grande distance qui permettent de former l'alliage. Afin de nous affranchir de cette complexité supplémentaire nous n'étudierons (sauf mention particulière) que les transformations de phases à partir d'alliages déjà formés, ce qui par ailleurs conduit aux mêmes états stationnaires [Chen '92].

Le processus principal du broyage est alternativement la déformation, la fracture et le collage des particules de poudres sous l'effet des chocs répétés [Koch '89]. La

fréquence de collage s'équilibre avec la fréquence de fracture ce qui conduit à la formation d'*agrégats* de grains de taille stationnaire assez grande (quelques dizaines de micromètres). Ces agrégats peuvent aussi subir une déformation plastique au cours des chocs ultérieurs. L'action conjuguée de ces trois processus conduit finalement à la formation de *nano-cristallites* au coeur des *grains* constitutifs des agrégats.

Il est généralement admis que la formation de ces *nano-cristallites* est le résultat de la déformation plastique des agrégats. Dans une première étape la déformation plastique est localisée dans des bandes de cisaillement qui sont constituées de trains de dislocations. Quand la densité de ces bandes atteint un certain niveau, on assiste à des recombinaisons et des annihilations de dislocations qui conduisent à une polygonisation en sous-grains nanométriques [Fetch '92]. Cette microstructure présente encore une forte texture [Fetch '90, Galy '95]. Puis cette microstructure s'homogénéise, des *nano-cristallites* isotropes se forment par réarrangement de dislocations. On observe alors que la taille des *nano-cristallites* atteint un minimum. Ce minimum correspond au minimum de taille d'un empilement de dislocations (2 à 5 nm suivant les matériaux) [Fetch '94]. De plus, la taille stationnaire atteint dépend des conditions de broyage [Goodrich '96] que nous définirons précisément dans la partie II.C.

Plusieurs études de microscopie électronique en transmission à haute résolution montrent qu'une certaine activité plastique règne au coeur de ces *nano-cristallites*. Suivant la nature du métal broyé (cuivre ou cobalt) des dislocations ou des micromacles mécaniques sont présentes dans les cristallites [Huang '96]. Dans des alliages NiZr [Galy '95], on observe dans les *nano-cristallites* des dislocations et des macles de rotation.

En résumé, un broyage conduit à l'établissement d'une microstructure stationnaire de *nano-cristallites* (résultant de réactions de dislocations) au coeur de grains micrométriques; ces cristallites nanométriques pouvant se déformer plastiquement.

L'obtention de ces nanocristallites a conduit à appeler de tels matériaux des *nanomatériaux*. Cependant cette dénomination est abusive car généralement, un nanomatériau est un matériaux dont au moins 50% des atomes sont en surface. Dans notre cas, si les cristallites sont de taille nanométrique, ils font partie d'un même grain : peu d'atomes sont en surface (mais aux joints de cristallites...). Leurs propriétés physiques sont donc plus proches des propriétés de volume que de celles de surface.

Il est important de garder en mémoire les échelles et les définitions des matériaux sous broyage à haute énergie : seuls les cristallites sont de taille nanométrique.

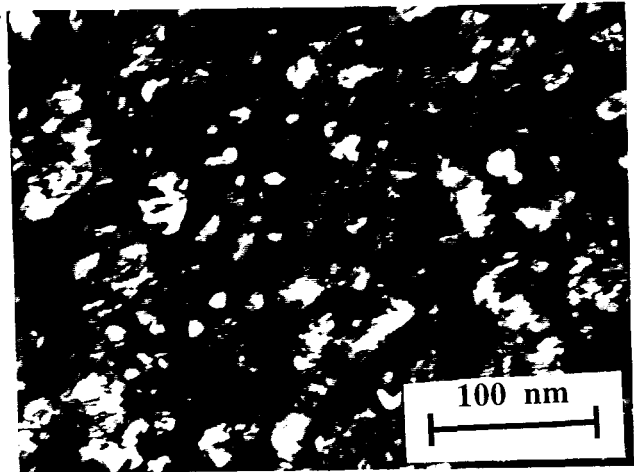
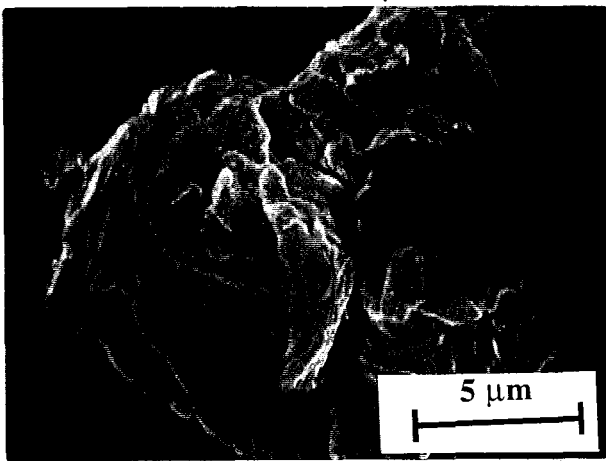


figure II.A.2: a/ Vue au MEB d'un agrégat d'alliage FeAl broyé, il est composé de grains micrométriques soudés. b/ Ces grains sont eux-mêmes composés de cristallites nanométriques, qui sont visibles par MET.

II.B. Transformations de phases sous broyage

La première action du broyage est d'induire une structure nanocristalline dans les alliages. Souvent dans les métaux purs, cette structure est stationnaire et n'évolue plus [Hellstern '92]. Pour les alliages, si le broyage est prolongé on peut alors assister à une transition de phases qui est induite par le broyage. Nous présentons dans ce paragraphe des exemples typiques de transformations de phases sous broyage à haute énergie.

II.B.1 Transition de phase cristal --> amorphe

L'amorphisation par broyage est la transition de phase la plus étudiée, du fait des multiples applications envisagées pour les verres métalliques et de la simplicité de mise en oeuvre du procédé de mécanosynthèse. Dès 1983, Koch montre qu'il est possible de stabiliser un alliage amorphe $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ par mécanosynthèse.

Depuis, de nombreux composés intermétalliques ont été amorphisés sous broyage à haute énergie [Weeber '88]. Notons que dans le cas d'intermétalliques ordonnés, l'amorphisation peut être ou non précédée par une mise en désordre chimique (respectivement Ni_3Al [Jang '90] et CoZr [Cho '92], voir paragraphe suivant).

Dans tous les cas, le mécanisme invoqué pour l'amorphisation par broyage à haute énergie, est l'accumulation d'énergie dans le matériau, qui déstabiliserait le cristal par rapport à l'amorphe. Cette énergie serait stockée essentiellement sous deux formes : dans les joints de cristallites et, le cas échéant, au coeur des cristallites sous forme d'énergie de désordre chimique [Koch '91].

Dès 1992, les observations au MET de cristallites baignant dans une mer amorphe sur des alliages NiZr partiellement amorphisés, laissaient à penser qu'il existait une recristallisation dynamique sous broyage à haute énergie, bien qu'aucune recristallisation totale d'amorphe n'ait jamais été alors observée [Chen '92].

Depuis, l'existence de cette réaction inverse (c'est dire la recristallisation) est prouvée par des broyages d'alliages amorphes préparés par Melt-Spinning. Dans des alliages amorphes d'aluminium, on observe dans les bandes de glissement la présence de nanocristaux après broyage à haute énergie [He '95]. Notons qu'une mesure rigoureuse de la température a montré que la température moyenne du broyeur était bien en dessous de la température de transition vitreuse de l'amorphe, ce qui privilégie l'idée d'une recristallisation partielle induite par la déformation et non par l'échauffement.

II.B.2 Transition de phase ordre --> désordre

Plus de 50 intermétalliques ordonnés (avec plus de 10 structures ordonnées différentes) ont été mis en désordre par broyage [Bakker '94]. Nous ne présentons ici que deux types de ces composés : des alliages cubiques centrés de type CsCl (B2 en "*Struktur-bericht*") et des alliages cubiques à faces centrées de type AuCu₃ (L1₂ en "*Struktur-bericht*").

Une étude systématique de mise en désordre par broyage à haute énergie de plusieurs intermétalliques B2 a été entreprise en 1989 par Hellstern et al. [Hellstern '89]. Dans tous ces composés, une baisse du degré d'ordre à longue distance (LRO) S mesuré par Diffraction des Rayons X (DRX) est enregistrée : 0.9, 0.75, et 0.65 respectivement pour CuEr, SiRu et AlRu. Le temps de broyage étant limité à 24h (pour éviter le collage), on ne sait pas si ces degrés d'ordre correspondent à des états stationnaires.

Di et al. montrent que CoGa [Di '91] et CoAl [Di '92] (d'autres composés B2) se mettent en désordre sous broyage à haute énergie. Des mesures magnétiques montrent que des défauts triples ont été introduits sous broyage à haute énergie, ils sont à l'origine de cette mise en désordre. Cependant dans le cas de CoAl, la persistance du pic (100) sur les diffractogrammes de RX révèle que la mise en

désordre n'est pas totale (sans doute est-elle locale car les mesures magnétiques sont essentiellement sensibles à l'environnement local, c'est à dire, au degré à courte distance (SRO)).

CoZr [Cho '93] également de structure B2, s'amorphise sous broyage sans mise en désordre chimique : son degré d'ordre à longue distance mesuré par DRX reste proche de 1. Zhou et al. confirment ce résultat et ils montrent par mesure magnétique la présence de défauts antisites [Zhou '96] qui doivent contribuer à abaisser le SRO sans affecter de façon significative le LRO.

Sous broyage à haute énergie dans un broyeur planétaire, les intermétalliques de type $L1_2$ Ni₃Al [Cho '93] et Ni₃Si [Yamada '92] voient leur degrés d'ordre décroître linéairement jusqu'à 0. Puis ils s'amorphisent après un certain temps. Le même composé Ni₃Si a été broyé dans un broyeur vibrant vertical [Zhou '94]. L'alliage se désordonne partiellement ($S=0,43$) avant de se transformer en solution solide CFC (les auteurs interprètent cette mise en désordre rapide de 0,43 à 0 comme étant du premier ordre). Notons que ce type de mise en désordre-dissolution de précipités $L1_2$ a déjà été observée sous déformations répétées : c'est le cas de Ni₃Al [Beauchamp '92] et de Al₃Li [Bréchet '87] en fatigue, où les précipités sont dissout dans les bandes persistantes de glissement .

En résumé, les intermétalliques ordonnés subissent sous broyage à haute énergie deux types de mise en désordre : l'une chimique et l'autre topologique (par la suite le désordre s'entend en terme de désordre chimique). Elles peuvent avoir lieu l'une après l'autre (transition ordre-désordre puis amorphisation) ou l'une sans l'autre (amorphisation sans mise en désordre préalable ou mise en désordre partielle sans amorphisation). Notons que pour les états partiellement ordonnés, la limitation des temps de broyage empêche de savoir si ces états sont stationnaires.

Les mécanismes invoqués pour la mise en désordre sous broyage à haute énergie sont peu clairs. L'équipe de Bakker met en évidence la présence de défauts triples et/ou de défauts antisites dans les alliages B2 [Bakker '94, Zhou '96]. Cependant les mesures effectuées ne rendent compte que de l'ordre local de l'alliage, ce qui n'explique pas complètement la destruction de l'ordre à longue distance.

Comme on le voit, beaucoup des résultats significatifs cités ci-dessus sont apparus pendant le déroulement de ce travail de recherche (1993-1996).

II.B.3 Transformation de type dissolution-précipitation

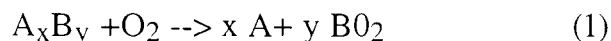
En 1985, Schwarz et al. ont observé une augmentation de la limite de solubilité par mécanosynthèse. En partant de poudres élémentaires de titane et de nickel, ils ont réussi à élaborer une solution solide de Ni de structure cubique à faces centrées (cfc) avec près de 28% de Ti [Schwarz '85]. Ce résultat est surprenant car la limite de solubilité est inférieure à quelques pourcents à basse température [Moffatt '87]; de plus, il existe dans le diagramme de phase un composé intermétallique Ni₃Ti. Des résultats similaires sont observés sous broyage à haute énergie dans le système NiSi [Zhou '94].

Après avoir montré l'augmentation de solubilité sous broyage, les recherches se tournèrent vers les systèmes présentant une large lacune de miscibilité (i.e. pas du tout de solubilité à basse température). Ainsi Eckert et al. [Eckert '93] montrent que dans le système Fe-Cu, on peut synthétiser sous broyage une solution solide quelle que soit la composition. Cette solution solide est de structure cubique centrée (cc) pour les concentrations en fer supérieures à 60 % et cubique à faces centrées (cfc) pour les concentrations en fer inférieures à 80 %; entre ces deux concentrations on a un état biphasé cc + cfc.

Cette augmentation de la solubilité est observée dans beaucoup d'autres systèmes connus pour être immiscibles, par exemple : Cu-Co [Gente '93], Cu-Ag [Yavari '92, Herr '94], Ag-Fe [Angiolini '96] ou encore Ni-Ag [Xu '96].

Généralement, l'augmentation de la solubilité sous broyage à haute énergie est expliquée par l'énergie emmagasinée dans le cristal (joints de grains, dislocations, etc....), qui serait la force motrice de cette transition de phase.

La transformation inverse, c'est à dire, la précipitation d'une seconde phase dans une solution solide, n'a jamais été observée. Certains auteurs parlèrent de démixtion, par exemple dans La-Ni [Loeff '89]. Mais par la suite, on a montré [Bakker '91] qu'il s'agissait d'oxydation préférentielle (dont nous parlons dans le paragraphe suivant) d'un élément de l'alliage suivant une réaction du type :



Ce type de "démixtion" a été aussi observé dans NiZr [Chen '92].

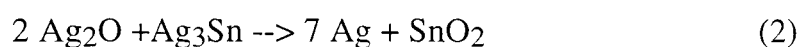
II.B.4 Autres Transformations

Nous évoquons rapidement quelques autres transitions de phase observées sous broyage.

Huang et al. [Huang 96] ont observé la transformation sous broyage à haute énergie du cobalt Hexagonal Compact HC en cobalt CFC. Ce type de transformation polymorphique est aussi observé dans les oxydes [Begin-Colin '94].

Eckert et al. [Eckert '90] observent la formation par mécanosynthèse de phase quasicristalline dans des alliages AlMnCu. De plus, cette phase quasicristalline une fois formée par mécanosynthèse peut être amorphisée sous broyage à haute énergie en changeant les conditions de broyage et, cela, de façon réversible.

Un autre grand type de transition concerne les réactions chimiques induites par broyage à haute énergie. Ainsi des équilibres peuvent être déplacés : on parle alors de broyage réactif ou de mécano-chimie [Butyagin '89]. Par exemple, ce type de réaction est utilisé pour fabriquer de très fine dispersion d'oxyde dans une matrice d'argent à partir de poudre d'oxyde d'argent et d'un alliage argent-étain [Chaffron '93]:



Notons que la taille des précipités de SnO_2 obtenus est nanométrique, cette microstructure ne peut être obtenue par oxydation interne, c'est un nouvel exemple de composé hors équilibre.

II.C. Paramètres de contrôle du broyage

Dans la littérature, peu d'attention est portée à l'établissement d'une corrélation entre les conditions de broyage et les caractéristiques des produits finaux. Cependant, depuis longtemps, il est connu que plusieurs paramètres peuvent affecter les processus du broyage [Chen '92]. Citons par exemple :

- *le type de broyeur* (voir en annexe 1)
- *le rapport de masse bille/poudre* (rapport de charge)
- *"l'intensité de broyage"* (réglée en tournant des boutons du broyeur, elle dépend de la vitesse des billes et de la fréquence des chocs)
- *la température*
- *le temps de broyage*
- *l'atmosphère de broyage* (vide, argon, surfactants ..)
- etc.

Mais ces paramètres sont souvent cités de manière purement descriptive et leurs influences sur les transitions de phase sont peu étudiées. Ces paramètres dépendent beaucoup de la nature du broyeur ce qui rend les comparaisons encore plus délicates (les principaux type de broyeurs sont présentés en Annexe 1). On se rappelle le cas du composé Ni_3Si qui subit une transition de phase cristal --> amorphe dans un broyeur Spex [Cho '93] et une mise en solution dans un broyeur vibrant vertical [Zhou '94]!

Dans sa thèse, Chen [Chen '92] montre qu'en broyant un composé défini, l'état cristallin final ne dépend que de la température et de l'intensité effective de broyage*. Ces deux paramètres I et T, que nous allons définir, sont donc avec la composition les *paramètres de contrôle du broyage*.

Ici nous allons discuter uniquement de l'influence de ces deux paramètres sur les transitions de phases induites sous broyage à haute énergie. En effet, les trois premiers points de la liste ci-dessus peuvent être décrits par une intensité effective du broyage; la température est la température moyenne de broyage; le temps de broyage permet de suivre les cinétiques et les atmosphères autres que le vide relèvent du broyage réactif qui n'est pas l'objet de ce travail.

II.C.1 Influence de la température de broyage

Dans des broyeur vibrants dit peu énergétiques, l'élévation locale de température lors des chocs peut être généralement négligée [Chen '92]; ce n'est pas le cas dans des broyeurs plus énergétiques (planétaires, attriteurs) pour lesquels la température moyenne du broyeur augmentera** alors d'autant plus que les chocs seront énergétiques.

Les exemples qui suivent montrent l'importance de la température moyenne sur les transitions de phase.

L'amorphisation de $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ a été réalisée à 3 températures de broyage : -190, 60 et 220°C [Yamada 93]. Dans les trois cas, l'amorphisation ne commence qu'à partir d'un certain temps t_a . Ce temps varie linéairement avec la température du broyage, il est d'autant plus grand que la température est haute. La température joue donc sur les cinétiques d'amorphisation.

* dont il a pu définir le contenu physique, voir en C1.

** on peut estimer simplement ce ΔT [Scharzw '86].

Chen [Chen '93] arrive à une conclusion similaire lors de l'amorphisation de $Ni_{10}Zr_7$: l'augmentation de la température ralentit la cinétique d'amorphisation. De plus, il montre que le pourcentage stationnaire de phase amorphe formée diminue quand on augmente la température. Ceci montre que la température joue aussi sur l'état stationnaire atteint.

Dans le cas de la formation de solutions solides d'éléments immiscibles, l'influence de la température de broyage a aussi été étudiée [Herr '94]. Ainsi le broyage de poudres élémentaires de composition nominale $Cu_{50}Ag_{50}$ conduit à une solution solide CFC à l'ambiante, à une phase intermédiaire à $110^{\circ}C$ et à un mélange $Cu + Ag$ à $150^{\circ}C$. Récemment une étude similaire dans le système $Ni-Ag$ [Xu '96] donne le même comportement en fonction de la température et ceci dans la même gamme (de 30 à $150^{\circ}C$).

On le voit donc, la température du broyage influe non seulement sur les états stationnaires atteints mais aussi sur les cinétiques pour atteindre ces états stationnaires. Sur une gamme de température très réduite ($100^{\circ}C$) on voit un effet très net (i.e. solution solide de $CuAg$ stable ou instable). Ceci montre bien qu'une éventuelle élévation de la température lors d'un choc est moyennée et n'affecte les produits finaux qu'au travers de la température moyenne. Il est donc important de contrôler cette température.

II.C.2 Influence de l'intensité de broyage

L'influence d'une l'intensité effective de broyage sur les transitions de phase a été établie de façon claire lors de deux études sur l'amorphisation de Ni_xZr_y . Cependant deux formulations différentes sont proposées pour l'intensité efficace de broyage. Nous discutons ici de ces deux formulations.

Gaffet et al. montrent [Gaffet '91] que lors de l'amorphisation de $Ni_{10}Zr_7$ dans un broyeur planétaire à température contrôlée et à vitesse ajustable, le pourcentage stationnaire de phase amorphe dépend non seulement de la température du broyeur mais aussi d'une intensité de broyage définie comme la *puissance injectée* par unité de masse de poudre. Ils montrent qu'à température fixée, il existe une fenêtre (fréquences des chocs, énergie des chocs) dans laquelle l'amorphisation est totale. En dehors de cette fenêtre, le produit final est un mélange biphasé d'amorphe et de cristal.

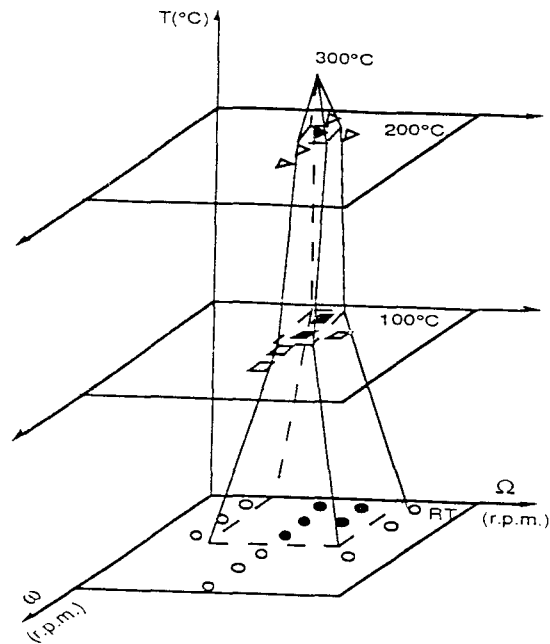


figure II.C.1 : domaines d'existence de la phase amorphe $Ni_{10}Zr_7$ sous broyage (symboles noirs) dans un diagramme représentatif des conditions expérimentales : température, vitesse de rotation du plateau Ω (proportionnelle à l'énergie des chocs) et vitesse de rotation des jarres ω (proportionnelle à la fréquence des chocs). Le domaine d'amorphisation ($\omega \times \Omega$) s'élargit lorsque la température de broyage baisse [Gaffet '91].

Chen et al. [Chen '93] ont également étudié l'amorphisation du composé $Ni_{10}Zr_7$ dans un broyeur vibrant vertical instrumenté de type Pulvérisette 0. Selon les conditions de broyage, le produit final est soit totalement amorphe, soit constitué d'un mélange biphasé amorphe + cristal.

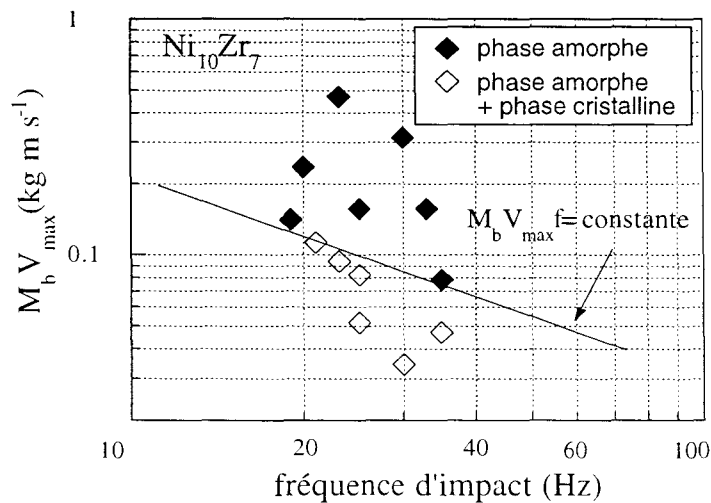


figure II.C.2 : position des domaines "amorphe" et "amorphe + cristal", dans un diagramme "fréquences des chocs \times quantité de mouvement".

Sur la figure II.C.2 ces états sont reportés dans un diagramme "fréquences des chocs" \times "quantité de mouvement* ". Il apparaît que les domaines "amorphe" et "amorphe + cristal", peuvent être séparés par une droite d'équation $M_b V_{\max} f$ correspondant à l'intensité seuil d'amorphisation (elle a été normalisée à la quantité de poudre introduite, voir ci-après)

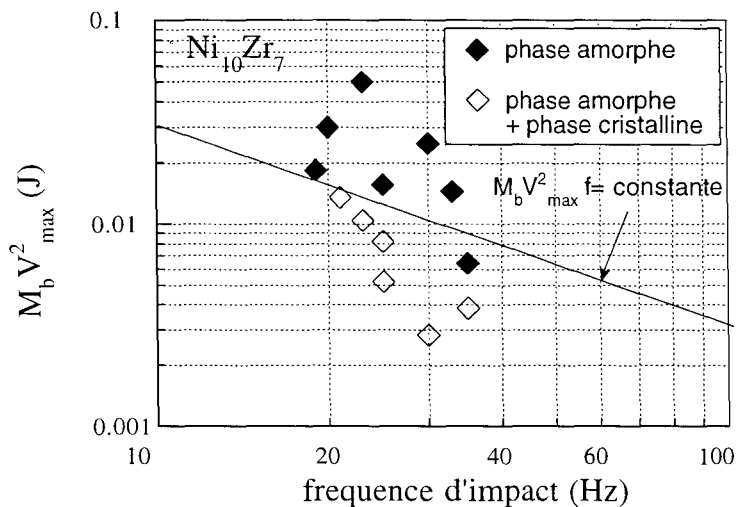


figure II.C.3 : position des domaines "amorphe" et "amorphe + cristal", dans un diagramme "fréquences des chocs \times énergie cinétique".

Par contre si on reporte les expériences dans un diagramme "fréquences des chocs" \times "énergie cinétique**" alors la droite d'iso-intensité ne permet plus de séparer les expériences. Ceci montre bien que les produits finaux de cette transition sont sensibles à la quantité de mouvement par choc et non à l'énergie de chaque choc.

Nous retiendrons pour l'intensité effective de broyage la formulation de Chen : c'est la quantité de mouvement transmise à l'unité de masse de poudre par unité de temps.

$$I = \frac{M_b V_{\max} f}{M_p} \quad (\text{m/s}^2) \quad (3)$$

où M_b est la masse de la bille, V_{\max} la vitesse de la bille lors de l'impact, f la fréquence d'impact et M_p la masse de poudre.

Notons que cette intensité a la dimension d'une accélération. Cette dimensionalité peut paraître étonnante. Mais si on remarque qu'une quantité de mouvement correspond à une force fois sa durée d'application, on comprend alors la physique

* la quantité de mouvement cédée par la bille lors d'un choc.

** l'énergie cinétique cédée par la bille lors d'un choc.

qu'il y a derrière cette formulation de l'intensité efficace de broyage. En effet, cette "*force×temps d'application*" doit être proportionnelle au dommage (en terme de déformation) créé par choc, ce qui n'est pas le cas pour l'énergie de la bille dont une grande partie est dissipée en chaleur.

En résumé, on voit que ces deux paramètres I et T, dictent les états atteints sous broyage à haute énergie. L'intensité efficace et la température de broyage sont donc les *paramètres de contrôle* du broyage.

II.D. Théorie du broyage

En admettant que l'alliage atteint sous broyage un état stationnaire, cet état dépend de la composition et des deux *paramètres de contrôle* du broyage. Cette situation rappelle ce qui se passe sous irradiation [Martin '88]. Dans ce paragraphe, nous développons cette analogie et nous proposons d'appliquer au broyage à haute énergie le formalisme développé pour l'irradiation : la théorie des *alliages forcés*.

II.D.1 Analogie avec l'irradiation

L'analogie entre irradiation et broyage à haute énergie va de soi quand on remarque que tous deux sont des procédés qui permettent de stabiliser des phases hors-équilibre [Martin '88]. De plus, comme on vient de le montrer, les régimes stationnaires stabilisés sous broyage à haute énergie dépendent comme sous irradiation de deux paramètres : la température et un paramètre forçant (proportionnel au flux sous irradiation et dépendant de l'intensité effective sous broyage).

Sur la figure II.D.1 nous avons représenté un diagramme d'équilibre dynamique qui permet de prédire la stabilité de la phase amorphe (respectivement cristalline) dans NiAl sous irradiation. Si on compare ce diagramme avec celui obtenu sous broyage dans Ni₁₀Zr₇ (fig. II.C.1), on voit que dans les deux cas il existe une température seuil au-dessus de laquelle on ne peut plus amorphiser un alliage cristallin. On peut alors raisonnablement supposer que dans les deux cas le régime stationnaire atteint résulte de la compétition entre deux mécanismes : l'un d'endommagement (broyage ou irradiation) qui tend à amorphiser l'alliage et l'autre de restauration qui tend à recristalliser l'alliage.

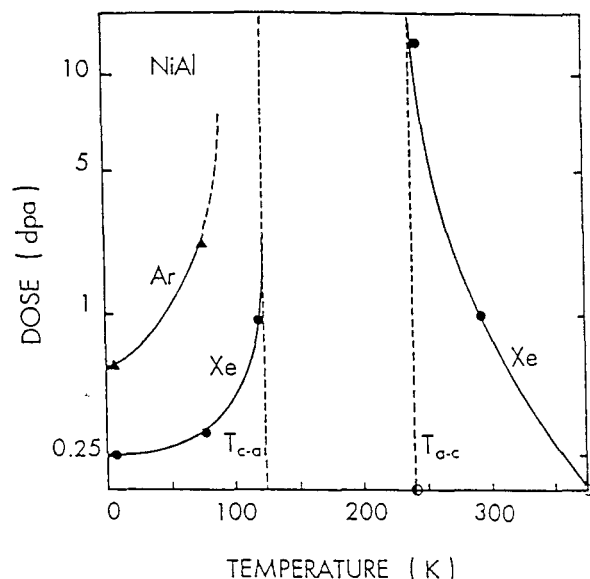


figure II.D.1 : dépendance en température de la dose nécessaire pour amorphiser ou recristalliser un alliage NiAl respectivement cristallin ou amorphe sous irradiation ionique (Xe^+ ou Ar^+) [Jaouen '92].

Un formalisme pour décrire cette compétition a été développé pour les alliages sous irradiation [Martin '84, Bellon '88] : il s'agit de la théorie des alliages forcés. Nous la présentons succinctement dans le paragraphe suivant et proposons de l'appliquer au broyage.

II.D.2 Théorie des alliages forcés

Cette théorie a été développée à l'origine dans le cadre des alliages sous irradiation. Cependant elle est plus générale dans sa formulation et elle s'applique à des systèmes soumis à d'autres types de sollicitation extérieure.

- *généralités*

A l'équilibre thermodynamique, un alliage adopte successivement différentes configurations; sur un temps suffisamment long, le temps passé dans chacune d'entre elles est donné par la statistique de Boltzmann. En pratique cette évolution se fait à l'échelle microscopique par déplacement thermiquement activé des atomes de l'alliage grâce à des mécanismes où interviennent généralement les défauts ponctuels du réseau cristallin. Les détails de ces mécanismes ne jouent pas sur l'état d'équilibre du système (il faut cependant qu'ils vérifient le bilan détaillé). Mais lorsqu'un mécanisme est opérant, il génère l'état d'équilibre, c'est à dire qu'il fait passer le système par différentes configurations avec une fréquence telle que la fonctionnelle énergie libre soit minimum. De plus, les défauts gouvernent la cinétique d'évolution vers cet état, lorsque par exemple le système en est momentanément écarté par une action extérieure.

Une sollicitation extérieure répétée (l'irradiation par exemple) peut écarter l'alliage de façon permanente de cet état d'équilibre. A l'échelle microscopique, des déplacements "forcés" ou "balistiques", provoqués par la force extérieure (e.g. des chocs nucléaires), s'ajoutent aux sauts thermiquement activés de la diffusion classique. Le système explore alors l'espace des phases (le même qu'à l'équilibre) en obéissant à deux dynamiques qui opèrent en parallèle. L'une qui est en première approximation indépendante de l'état du système et de la température, tend à homogénéiser le système et à le mettre en désordre, tandis que l'autre tend à le ramener vers son état d'équilibre. Dans certains cas, la compétition entre ces deux dynamiques modifie la fréquence à laquelle les diverses configurations sont explorées par le système : la statistique de Boltzmann n'est plus respectée. Et si le système atteint un état stationnaire, il s'agit d'un état d'équilibre dynamique qui ne correspond plus au minimum d'énergie libre. De plus, contrairement à la situation d'équilibre thermodynamique, ces états stationnaires dépendent eux mêmes des mécanismes atomiques de diffusion.

Suivant les mécanismes élémentaires (pour la diffusion et la mise en désordre) que l'on a choisi de modéliser, on peut faire différents types d'hypothèses simplificatrices sur les échelles de temps ou d'espace, afin de traiter le problème avec la méthode la plus simple possible (les difficultés techniques augmentent bien sûr avec la précision du niveau de description).

Lorsqu'on moyenne l'évolution dans le temps, on parle de cinétiques *déterministes* car le temps n'est plus traité de manière *stochastique* (i.e. en terme de probabilités d'évolutions à chaque instant). Lorsqu'on moyenne l'information dans l'espace, l'information *atomique* est perdue : on ne travaille plus sur l'évolution individuelle des atomes mais sur l'évolution *mésoscopique* de grandeur telle que la concentration ou le degré d'ordre.

échelle de temps / échelle d'espace	stochastique	déterministe
atomique	Monte Carlo cinétique [Salomons '92]	Cinétique déterministe [Soisson '93, Grandjean '94]
mésoscopique	Equation maîtresse de Kubo [Bellon '89]	Champ moyen [Bellon '88]

tableau II.D.1 : les différentes méthodes pour traiter la théorie des alliages forcés avec leur niveau d'approximation associé.

Ce problème peut donc être traité par quatre grands types de méthodes (tableau II.D.1), nous en présentons ici une seule qui peut être facilement appliquée pour les alliages sous broyage. C'est une méthode *déterministe* qui traite le problème à une échelle *mésoscopique* : elle prend en compte les sauts balistiques de manière approchée, les défauts ponctuels créés sous irradiation et leur flux dans les équations de cinétique chimique décrivant l'évolution de l'alliage [Martin '84, '90].

Nous ne traitons pas ici des autres méthodes (deux d'entre elles, Champ moyen et Monte Carlo cinétique seront développées dans le chapitre IV et l'annexe 5). L'ensemble de ces méthodes a été récemment décrit dans un article de revue par Martin et Bellon [Martin '96]

- *un exemple instructif*

On considère un alliage à tendance à la démixtion qui est décrit par trois champs de concentrations (soluté, lacune et interstitiel). On écrit la variation au cours du temps de ces trois champs de composition en prenant en compte la production et l'annihilation des défauts ponctuels et les sauts balistiques. On peut alors écrire les flux des trois espèces et construire "l'énergie libre effective" dont ils dérivent [Martin '96]. L'analyse de cette "énergie libre effective" permet, en faisant des hypothèses sur les effets prédominants, de faire des prédictions sur l'évolution du système.

Par exemple, dans le cas simple où les effets balistiques sont prédominants on montre [Martin '84] que sous sollicitation extérieure à la température T , tout se passe comme si on était à la température effective T_{eff} (i.e. l'alliage sous sollicitation à T adopte la même configuration qu'à T_{eff} hors sollicitation). Cette température s'écrit :

$$T_{\text{eff}} = T \left(1 + \frac{D^{\text{bal}}}{D'_{\text{ch}}} \right) \quad (4)$$

avec D^{bal} le coefficient de diffusion balistique et D'_{ch} le coefficient de diffusion chimique tenant compte de l'accélération de diffusion due à la sursaturation de défauts ponctuels.

Ce modèle simple ne tient pas compte de tous les effets (par exemple la microstructure) mais il permet dans certains cas de dégager des tendances générales.

Ainsi la "*règle de la température effective*" que nous venons de décrire, permet de rationaliser certaines expériences d'irradiation et de broyage.

II.D.3 Application au broyage

Il existe dans la littérature d'autres approches pour rationaliser les expériences de broyage. Nous montrons brièvement pourquoi ces approches thermodynamiques sont impropres et nous donnons un exemple simple où la règle de la température effective permet de rationaliser une expérience de broyage.

- *approche thermodynamique*

En règle générale, pour expliquer les transformations de phases sous broyage, on trouve dans la littérature des raisonnements basés sur l'énergie emmagasinée dans le matériau.

Cette énergie est estimée par DSC après broyage. Et si par exemple dans le cas d'une amorphisation, elle est supérieure à la différence d'énergie entre l'état cristallin et l'état amorphe (ΔG_{a-c}) alors on dira que c'est l'accumulation de désordre chimique (ΔG_d) ou de désordre dans les joints de grains (ΔG_{jg}) qui a provoqué l'amorphisation [Cho '93, Bakker '94].

Cependant ce type d'approche "*thermodynamique*" [Yavari '92, Gente '93] souffre de deux faiblesses :

i/ on utilise les résultats expérimentaux existant pour expliquer la stabilisation de ces régimes stationnaires sous broyage (i.e. cette approche n'est pas prédictive et de plus, on ne sait rien sur les chemins cinétiques pour arriver aux régimes stationnaires stabilisés).

ii/ on ne tient pas compte des résultats expérimentaux qui montrent que les régimes stationnaires stabilisés dépendent des conditions de broyage (voir II.C.2). En effet avec ce modèle on obtient le même régime stationnaire quelque soit l'intensité de broyage.

Ce dernier point montre bien que ce type d'approche est impropre à décrire les alliages sous broyage.

- *un exemple en faveur de la théorie des alliages forcés*

Pour expliquer avec le modèle thermodynamique le fait que CoZr ne se désordonne pas avant de s'amorphiser [Cho '93], on invoque le fait que l'énergie accumulée dans les joints de grains est suffisante ($\Delta G_{jg} > \Delta G_{a-c}$) et donc que l'alliage s'amorphise sans avoir besoin de se mettre en désordre. Ce raisonnement est douteux car il ne tient pas compte du chemin cinétique (voir i/ ci-dessus). En effet, on pourrait très bien imaginer que l'alliage passe transitoirement par un état amorphe plus énergétique (i.e. avec des antisites) qu'un amorphe "*hypothétique*" avant de revenir vers ce dernier comme lors d'un phénomène de surfusion.

Maintenant si on regarde le diagramme de phase [Moffatt '87], on voit que la fusion de CoZr est congruente, ce qui veut dire qu'avant de fondre ce composé est encore ordonné. La "*règle de la température effective*" présentée plus haut, permet de faire l'analogie entre la fusion et l'amorphisation. On peut alors rationaliser le fait que CoZr s'amorphise sans se mettre en désordre car la fusion est congruente.

Ceci est un exemple, qui montre que la théorie des alliages forcés, même dans sa plus simple expression, permet de rationaliser des résultats de broyage à haute énergie.

Cependant cette règle reste approchée et il y a des régions du diagramme de phases où elle ne marche pas complètement (notamment près des régions de transition). Ainsi sous irradiation on observe des phénomènes qui ne peuvent pas être prévus par cette règle simple :

i/ on trouve que la transition B2 --> A2 dans FeAl devient du premier ordre sous irradiation [Soisson '93]

ii/ on observe une précipitation induite dans des solutions solides sous-saturées lorsqu'on irradie un système tel que par exemple NiSi ou bien AlZn [Barbu '80, Cauvin '81]

Pour comprendre et prédire ces phénomènes, il est alors nécessaire de considérer les mécanismes élémentaires plus finement [Martin '96] et donc d'utiliser une méthode plus raffinée de la théorie des alliages forcés (cf. tableau II.D.1).

Dans sa forme la plus sophistiquée (échelle atomique et simulation Monte Carlo) aucun résultat n'existait sur le broyage au début de ce travail de thèse. Depuis, des simulations Monte Carlo [Bellon '95] ont permis de rationaliser l'apparition, dans des

systèmes immiscibles d'une structure intermédiaire* dans certaines des conditions de broyage [Herr '94].

II.D.4 Objectif de ce travail

Il a déjà été établi que le résultat d'un traitement de broyage dépend des paramètres de contrôle I et T [Chen '93]. Les effets de la température commencent à être étudiés [Herr '94], ceux de l'intensité ne l'étaient au début de ce travail que dans deux groupes dont la SRMP** .

La théorie des alliages forcés explique qualitativement dans sa forme la plus simple ("*règle de la température effective*") certains comportements sous broyage. Cependant il n'y a pas de données pour l'appliquer quantitativement sous cette forme. De plus, sous irradiation, il existe certains phénomènes qui ne peuvent être décrits par cette règle (voir ci-dessus), il faut alors passer à une forme plus sophistiquée (tableau II.D.1).

C'est pourquoi nous nous proposons d'étudier sous broyage deux transitions de phases cohérentes (et dont on sait que la "*règle de la température effective*" est inadaptée pour expliquer et prédire les effets caractéristiques observées sous irradiation):

- la transition ordre-désordre dans FeAl,
- la précipitation-dissolution dans NiGe.

Pour cela nous utilisons deux voies :

i/ l'expérimentation, en faisant une étude systématique de ces transition sous broyage en fonction de I et T.

ii/ la modélisation numérique, en faisant des simulations Monte Carlo à l'échelle atomique.

La justification du choix de FeAl et NiGe ainsi que les moyens expérimentaux permettant de faire des broyages à (I, T) contrôlées sont présentés dans le chapitre III.

* ce n'est pas comme le prévoit la "*règle de la température effective*" un biphasée ou une solution solide

** l'autre étant le "groupe des transitions loin de l'équilibre" d'Eric Gaffet (Institut Polytechnique de Sévenans).

II.E. Références

- Angiolini M., M. Krasnowski, G. Mazzone, A. Montone, M Urchulutegui et M. Vittor-Antisari, Mat. Sci. For. **195**, 13 (1995).
- Bakker H. Communication privée (1991).
- Bakker H. et L.M. Di, Mat. Sci. For. **88-90**, 27 (1992).
- Bakker H., G.F. Zhou et H. Yang, Mat. Sci. For. **179-181**, 47 (1994).
- Barbu A. et G. Martin, Scripta Met. **11**, 771 (1977).
- Beauchanp P., G. Dirras et P. Veyssiere, Phil. Mag. A **65**, 477 (1992).
- Bégin-Colin S., G. Le Caer, A. Mocelin et Zandona, Phil. Mag. Lett. **69**, 1 (1994).
- Bellon P. et G. Martin, Phys. Rev. B **38**, 2570 (1988).
- Bellon P. et G. Martin, Phys. Rev. B **39**, 2403 (1989).
- Bellon P. et R.S. Averback, Phys. Rev. Lett. **74**, 1819 (1995) .
- Benjamin J. S., Metall. Trans. **1**, 2943 (1970).
- Bréchet Y., F. Louchet, C Marchionni et J. L. Verger-Gaugry, Phil. Mag. A **56**, 353 (1987).
- Butyagin P. Yu., "*Active states in mechanochemical reactions*", Chemistry reviews, édité par M.E. Vol'pin, institute of organo-element compounds, Moscou (1989).
- Cauvin R. et G. Martin, Phys. Rev. B **23**, 3333 (1981).
- Chaffron L. et S. Poissonnet, Mat. Sci. For. **225-227**, 217 (1996).
- Chen Y., M. Bibole, R. Le Hazif et G. Martin, Phys. Rev. B **48**, 14 (1993).
- Chen Y., "*Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse*", thèse Orsay: rapport CEA R-5620, (1992) .
- Cho Y. S. et C.C.Koch, J. of Alloys and Compounds **194**, 287 (1993).
- Di L.M., H. Bakker et F.R. de Boer, Physica B **182**, 91 (1992).
- Di L.M., H. Bakker, Y. Tamminga et F.R. de Boer, Phys. Rev. B **44**, 2444 (1991).
- Eckert J., J.C. Holzer, C.E Krill III et W.L. Johnson, J. App. Phys. **73**, 2794 (1993).
- Eckert J., L Shulz et K. Urban, J. Less-common Metals **166**, 293 (1990).
- Fetch H.J, E. Hellstern, Z. Fu et W. L. Johnson, Metall. Trans. **21A**, 2333 (1990).
- Fetch H.J, Nano. Struc. Mater. **1**, 125 (1992).
- Fecht H.J. dans "*Nanophase Materials*", édité par G.C. Hadjipanagis et R.W. Siegel, Kluwer Academic, Dordrecht (1994) p.125.
- Gaffet E., Mater. Sci Eng. **A132**, 181 (1991).

- Galy D., "*Contribution à l'étude des mécanismes d'amorphisation par sollicitation mécanique de composés intermétalliques*", thèse Orsay : rapport CEA-5686 (1995).
- Gente C., M. Oehring et R. Bormann, Phys. Rev. B **48**, 13244 (1993)
- Goodrich D.D. et M. Atzmon, Mat. Sci. For. **225-227**, 223 (1996).
- Grandjean Y., P. Bellon et G. Martin, Phys. Rev. B **50**, 4228 (1994).
- He Y., G. J. Shiflet et S.J. Poon, Acta. Metall. Mater. **43**, 83 (1995).
- Hellstern E., H J Fecht, Z. Fu et W. L. Johnson, J. Mater. Res. **4**, 1292 (1989).
- Hellstern E., J. C. Holzer, C.E. Krill III et W. L. Johnson, J. Mater. Res. **7**, 1751 (1992).
- Herr U., H. Geisler et K. Samwer, Mat. Sci. For. **155-156**, 447 (1994).
- Huang J. Y., Y.K. Wu et H.Q. Ye, Acta. Mat. **44**, 1201 (1996).
- Jang J. S. C. et C.C. Koch, J. Mater. Res. **5**, 498 (1990).
- Joaouen C., in "*Non linear phenomena in material science II*", édité par L. Kubin et G. Martin, TransTech, Aedermannsdorf (1992), p. 123.
- Koch C.C., O.B. Cauvin, G. MacKamey et J.O. Scrabrough, App. Phys. Lett. **43**, 1017 (1983).
- Koch C.C., Annu. Rev. Mater. Sci. **19**, 121 (1989).
- Koch C.C dans "*Material Science and technology. A comprehensive Treatment*", Vol **15** (édité par R.W. Cahn), VCH, Weinheim, Germany (1991), p. 193.
- Loeff P. I, H. Bakker et F.R. de Boer, Def. Dif. For. **66-69**, 1169 (1989).
- Martin G., Phys. Rev. B **30**, 1424 (1984).
- Martin G. et P. Bellon, J. Less Com. Met. **140**, 211 (1988).
- Martin G., Phys. Rev. B **41**, 2279 (1990).
- Martin G. et P. Bellon, Solid State Physics **50** (1996).
- Moffatt W.G. "*the handbook of binary phase diagrams*", Genium, New York (1987).
- Salomons E., P. Bellon, F. Soisson et G. Martin, Phys. Rev. B **45**, 4582 (1992).
- Schwarz R.B. et R. R. Petrich et C.K. Saw , J. Non-Crys. Sol. **76**, 281 (1986).
- Soisson F., "*Composés ordonnés sous irradiation: diagrammes d'équilibres dynamique et évolutions microstructurales*", thèse INPG Grenoble (1993).
- Weeber A. W. et H. Bakker, Physica B **153**, 93 (1988).
- Xu J., U. Herr, T. Klassen et R.S. Averback, J. Appl. Phys. **79**, 305 (1996).
- Yamada K. et C.C. Koch, J. Mater. Res. **8**, 1317 (1993).
- Yavari A.R. , P.J. Desré, et T. Benameur, Phys. Rev. Lett. **68**, 2235 (1992).
- Zhou G. F. et H. Bakker, Acta Mat. **42**, 3009 (1994).

Zhou G. F. et H. Bakker, Scripta Mat. **34**, 29 (1996).

Chapitre III

Moyens expérimentaux

<i>III.A. Transformations et systèmes étudiés</i>	25
III.A.1. Transition ordre-désordre dans Fe-Al	25
III.A.2. Précipitation-dissolution dans Ni-Ge	29
<i>III.B. Le broyeur</i>	31
III.B.1 Description du broyeur instrumenté	32
III.B.2 Calibration de l'intensité de broyage	33
III.B.3 Mode opératoire d'un broyage	37
<i>III.C. Conclusion</i>	38
<i>III.D. Références</i>	38

III. Moyens expérimentaux

Introduction

Dans le chapitre II, nous avons présenté une étude bibliographique sur les transitions de phases induites sous broyage. Puis nous avons introduit la théorie des alliages forcés, qui nous le pensons, permet de décrire ces transitions.

Dans ce chapitre, nous présentons les transitions de phases et les systèmes que nous avons choisi d'étudier sous broyage à haute énergie. Puis nous décrivons le broyeur instrumenté utilisé, ainsi que le mode opératoire qui a été mis au point afin de travailler à intensité et température contrôlées. Les moyens de caractérisation utilisés sont présentés en Annexe 2.

III.A. Transformations et systèmes étudiés

Pour les raisons énoncées précédemment*, nous avons choisi d'étudier sous broyage la transformation ordre-désordre dans FeAl et la transformation de précipitation-dissolution dans le système Ni-Ge, car ces deux transformations présentent sous irradiation des caractéristiques des alliages forcés.

Les deux paragraphes suivants présentent les transitions de phases dans ces systèmes à l'équilibre et hors équilibre.

III.A.1. Transition ordre-désordre dans Fe-Al

Le diagramme de phases du système FeAl, figure III.A.1, nous révèle qu'en dessous de 900°C, l'alliage FeAl est de structure cubique centrée jusqu'à 47% at. d'aluminium dans le fer.

* ce sont des transitions de phases cohérentes, donc modélisable à l'échelle atomique par la théorie des alliages forcés avec les outils disponibles à ce jour.

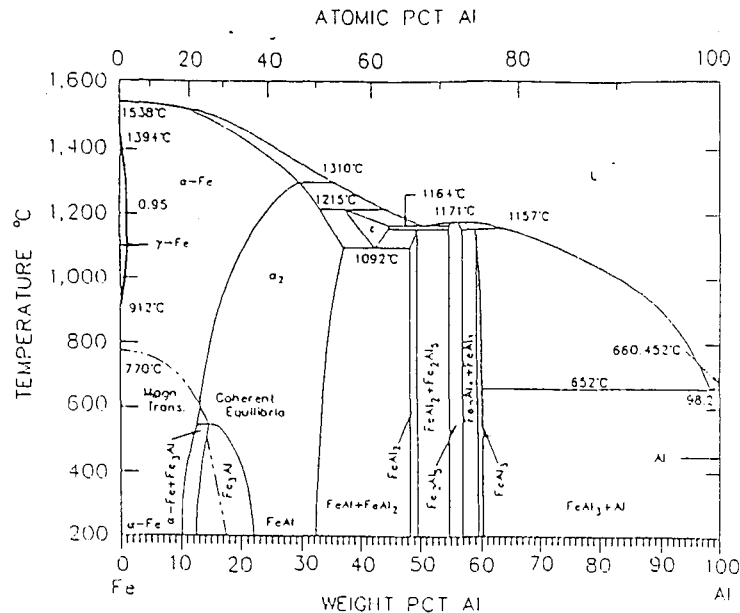


figure III.A.1 : diagramme de phases FeAl [Schrems '92].

Pour des concentrations atomiques d'aluminium comprises entre 23% et 45%, on observe une transition B2 --> A2 du deuxième ordre. Pour des concentrations comprises entre 45% et 50% at., la transition est toujours du second ordre mais la température de transition ordre-désordre (T_c) est plus grande (de quelques dizaines de degrés) que la température de fusion, et l'alliage fond dans un état partiellement ordonné (voir figure III.A.1). En dessous de 23%, la transition devient du premier ordre.

Nous présentons maintenant une rapide bibliographie sur le comportement de ce système hors équilibre.

- *Sous irradiation*

Plusieurs études par microscopie électronique en transmission (MET) ont montré qu'en fonction de la température, du flux d'irradiation et de la nature des particules incidentes, il est possible de stabiliser des états stationnaires plus ou moins désordonnés [Brimhall '83].

Lors d'irradiations aux électrons de 1 MeV au METHT, Soisson et al. [Soisson '93] ont montré dans un alliage Fe₅₀Al₅₀ que le degré d'ordre stationnaire atteint dépend de la température d'irradiation. De plus, en traçant le degré d'ordre stationnaire obtenue en fonction de la température, ils montrent que la transition ordre-désordre devient du premier ordre sous irradiation.

Sous irradiation, l'énergie transmise par la particule incidente aux atomes du solide peut déclencher des séquences de remplacement qui ont pour effet de mettre en désordre les structures ordonnées. De plus, la sursaturation en défauts ponctuels produits par l'irradiation accélère la diffusion [Reynaud '82]. On comprend alors que le degré d'ordre stationnaire résulte de façon non triviale d'une compétition entre mise en désordre "*ballistique*" et remise en ordre "*thermique*" (qui tient compte de l'accélération de la diffusion par l'irradiation).

- *Sous déformation*

Dardas et al. [Dardas '93] ont laminé à froid un alliage FeAl de composition atomique 25% d'Al (+1% de Cr). Cet alliage présente une structure ordonnée de type F_3Al (DO_3 en "*Structur Beritch*") qui peut être vue comme une surstructure de la phase B2. Ils trouvent que le degré d'ordre B2 mesuré par Diffraction des Rayons X (DRX) diminue d'autant plus qu'on augmente le taux d'écroutissage, montrant ainsi que l'ordre B2 peut être détruit sous déformation.

L'analyse au MET de ces alliages laminés montre que c'est l'accumulation de parois d'antiphase B2 qui est à l'origine de l'abaissement du degré d'ordre B2.

- *Sous broyage*

Au début de ce travail, les seules expériences de broyage sur le système FeAl étaient des expériences de mécanosynthèse. Ainsi dans la partie riche en aluminium, Shingu et al. [Shingu '87] montrent qu'il est possible de synthétiser des alliages nanocristallins pour une concentration de 80% d'aluminium.

Une étude plus récente du système FeAl [Dong '92] montre plus précisément que pour des concentrations en aluminium comprises entre 50% et 80% at. on stabilise un alliage amorphe. Pour des concentrations supérieures à 80% at., c'est la phase nanocristalline qui est stabilisée. Et pour des concentrations inférieures à 50%, on stabilise une solution solide de $FeAl$ de structure cubique centrée.

Enfin, la synthèse du composé $Fe_{50}Al_{50}$ a été étudiée en fonction de "*l'intensité*" (c'est ici le réglage des boutons du broyeur !!) dans un broyeur planétaire [Kuhrt '93]. Pour les trois "*intensités*" étudiées, les auteurs trouvent que la solution solide se forme au bout de 64 heures de broyage. Les diffractogrammes de RX montrent que les trois alliages sont désordonnés. Cependant des mesures de magnétisation montrent que le degré d'ordre local

(SRO) augmente légèrement avec l'intensité. Cette augmentation sensible du SRO est attribuée à l'échauffement : il est de 80°C pour la plus forte "intensité".

Depuis le début de ce travail, deux équipes se sont intéressées au broyage à haute énergie de Fe₆₀Al₄₀. Les résultats de leurs travaux montrent qu'il est possible de stabiliser la phase désordonnée A2 à température ambiante sous broyage à haute énergie [Le Caër '95, Giannella '95]. Cependant aucune influence de l'intensité ou de la température de broyage n'est rapportée.

- *Modélisation de la transition ordre-désordre sous sollicitation*

La théorie des alliages forcés a été appliquée à la transition B2 --> A2 sous irradiation [Bellon '89]. Les modélisations en champ moyen montrent ainsi que le degré d'ordre stationnaire dépend de la température réduite (normalisée à la température de transition ordre-désordre) et du paramètre forçant γ , défini comme le rapport de la fréquence des sauts atomiques balistiques et de la fréquence des sauts thermiques.

De plus, le modèle prévoit qu'en dessous d'un point tricritique (γ^*, T^*) la transition devient du premier ordre sous sollicitation [Bellon '89]. Ce comportement a été établi expérimentalement par la suite [Soisson '94].

- *justification du choix de ce système*

Nous avons choisi FeAl pour plusieurs raisons. La transition A2-B2 est abondamment étudiée du point de vue théorique (hors et sous irradiation) et les mécanismes élémentaires mis en jeu sont bien connus tant à l'équilibre que sous irradiation [Reynaud '82, Bellon '89]. De plus, les cinétiques sont assez rapides pour jouer un rôle, même à des températures relativement basses [Soisson '93].

Enfin la mise en désordre de Fe₃Al [Dardas '93] sous laminage confirme la mise en désordre par cisaillement prévue théoriquement [Soisson '93] et laisse espérer la possibilité de mettre en désordre un alliage FeAl sous broyage à haute énergie.

III.A.2. Précipitation-dissolution dans Ni-Ge

Le diagramme de phases du système Ni-Ge est présenté sur la figure III.A.2. La partie riche en nickel est dévoilée plus précisément en annexe 10.

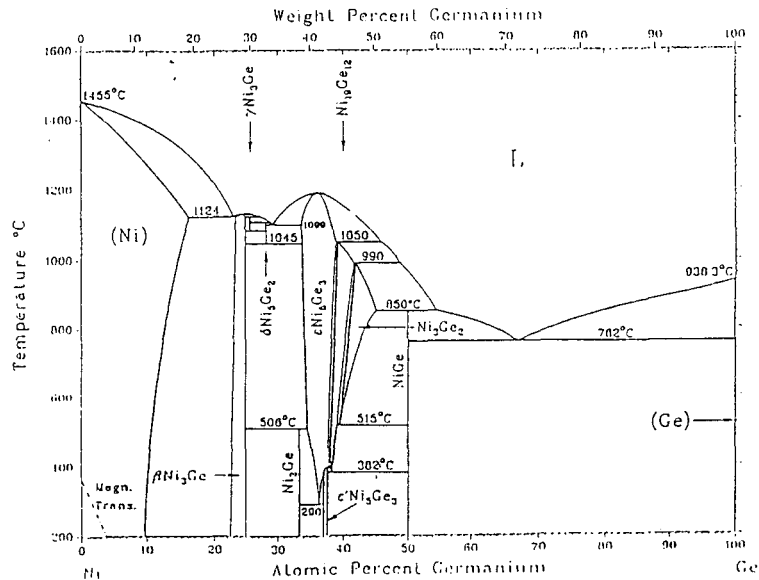


figure III.A.2 : diagramme de phase NiGe [Nash '87].

A faible concentration, le germanium est soluble dans le nickel et forme une solution solide CFC γ , pour des concentrations inférieures à la limite de solubilité $s(T)$. Pour des concentrations de germanium comprises entre 22.5% et 25% atomique, il y a formation d'une phase ordonnée Ni_3Ge de type $L1_2$, cette phase est souvent dénommée γ' . Entre $s(T)$ et 22.5% on a un alliage biphasé $\gamma + \gamma'$, la proportion des deux phases étant donnée par le règle du "bras de levier". Il est important de noter que la limite de solubilité $s(T)$ n'a pas été mesurée en dessous de 650°C.

Nous présentons maintenant une rapide bibliographie sur le comportement de ce système hors équilibre.

- *Sous irradiation*

Barbu [Barbu '80] a irradié aux électrons un alliage NiGe 6% atomique entre 400°C et 600°C. Il montre dans un diagramme de phase dynamique "flux \times température" qu'il existe une fenêtre dans laquelle on peut induire sous irradiation une précipitation de la phase γ' dans une solution solide sous-saturée

γ (i.e. $s(400^\circ\text{C}) > 6\%$). L'analyse au MET, montre que les précipités décorent les cavités formées par condensation de lacunes d'irradiation.

Le mécanisme physique à l'origine de cette précipitation induite est connu, il s'agit de "*l'effet Kirkendall inverse*". Sous irradiation, des défauts ponctuels et notamment des lacunes sont créées constamment; ces lacunes s'éliminent sur les cavités lacunaires créant ainsi dans le matériau un flux net de lacunes entre les lieux de production et d'élimination. Ce flux de lacunes s'accompagne d'un flux de solutés dans la même direction car il existe une très forte énergie de liaison germanium-lacune (0.2 eV [Faupel '88]). Il en résulte une accumulation du soluté aux puits des lacunes, qui précipite en phase γ' , dès que la limite de solubilité est localement dépassée.

- *sous déformation*

La précipitation de phase γ' dans une solution solide sous-saturée de NiGe n'a jamais été observée sous déformation. Cependant plusieurs études rapportent la précipitation d'amas lacunaires dans ces alliages.

Lors d'essais de fatigue entre 400°C et 600°C dans un alliage NiGe 6% atomique, Arnaud et al [Arnaud '84] montrent qu'à vitesse de déformation imposée, il y a formation de cavités lacunaires intragranulaires en fonction de la température. Cette étude met en évidence que sous déformation les principaux défauts ponctuels créés sont bien des lacunes et non des interstitiels, et qu'il existe sous déformation des flux nets de lacunes entre zones de productions (les dislocations ?) et zones d'éliminations (amas de lacunes).

Dulbek et al. [Dulbek '87] ont laminé à température ambiante un alliage NiGe 2% atomique à différents taux de déformation. Des mesures par annihilation de positons montrent que des lacunes se sont formées sous déformation. La concentration de ces lacunes de déformation augmente avec le taux d'écrouissage. Lors de recuits, ces lacunes s'éliminent en formant des amas avec un maximum de taille (20 lacunes) à 400°C , température à laquelle le matériau recristallise.

Notons que dans NiAl, dont le diagramme de phase est très voisin de celui de NiGe, on peut dissoudre des précipités γ' par cisaillement dans des bandes de glissement persistantes [Sundararaman '92].

- *Sous broyage*

Plusieurs expériences de mécanosynthèse ont été effectuées dans le système NiGe. Pour des concentrations riches en Ge, il y a formation d'une phase amorphe [Benameur '92]. Pour des concentrations inférieures à 23%, on note la formation d'une solution solide sursaturée γ . Ainsi vers 220°C (température due à l'échauffement du broyeur *attriteur*), la limite de solubilité sous broyage serait de 23% atomique [Benameur '92]. Le broyage de la phase Ni₃Ge désordonnée produite par Melt-Spinning conduit lui à une amorphisation partielle de la phase γ' . Le broyage de nickel pur conduit à la formation de nickel nanocristallin [Hellstern '92].

- *justification du choix de ce système*

Le choix de ce système Ni-Ge se justifie essentiellement par l'observation du phénomène de précipitation induite sous irradiation (P2I). Le mécanisme de la P2I est basé sur l'*effet Kirkendall inverse* qui met en jeu des flux nets de lacunes.

Or des expériences de déformation mettent en évidence la présence de tels flux de lacunes sous déformation (sans pour autant déceler de précipitation de phase ordonnée γ').

Il semble alors intéressant de rechercher si un tel phénomène de précipitation induite existe sous broyage dans NiGe, d'autant plus que plusieurs méthodes d'investigation nous permettraient de le mettre en évidence (mesure de la température de Curie et MET, voir annexe 2).

III.B. Le broyeur

Comme le but essentiel de cette recherche est d'étudier l'influence des conditions de broyage sur les transformations décrites ci-dessus, nous avons utilisé le broyeur instrumenté de la SRMP. Dans cette partie nous présentons ce broyeur puis nous montrons comment nous en avons vérifié l'étalonnage afin de travailler à intensité contrôlée.

III.B.1 Description du broyeur instrumenté

Ce broyeur a été mis au point par Chen et al. au cours de l'étude de l'amorphisation des composés Ni_xZr_y [Chen '93]. Son schéma est représenté sur la figure III.B.1.

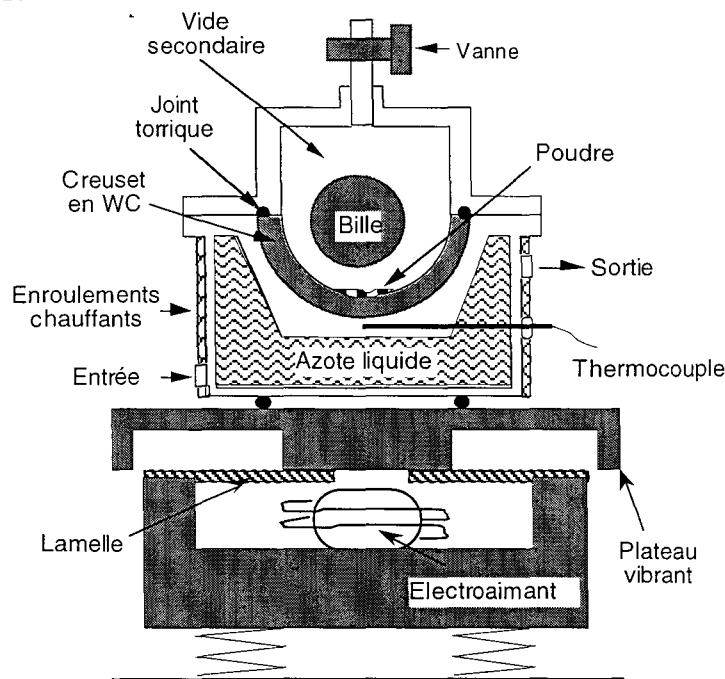


figure III.B.1 : Schéma du broyeur instrumenté "Pulvérisette 0".

Ce broyeur est une "Pulvérisette 0" modifiée. Il est constitué d'un creuset, relié à un système de vibration, contenant une bille et la poudre. Les vibrations du creuset provoquent le décollage de la bille, qui en retombant écrase la poudre présente au fond du creuset. L'intérêt d'utiliser un broyeur vibrant vertical est que la cinématique des chocs est simple et connue [Chen '92]. Ainsi en réglant l'amplitude de vibration A , on impose la fréquence de chocs f et la vitesse de la bille V_{max} au moment du choc. On peut donc après calibration travailler à intensité contrôlée.

Ce broyeur est équipé d'une enceinte étanche qui permet de travailler sous vide secondaire statique (10^{-5} mbar). On peut ainsi éviter les contaminations par l'oxygène. Un enroulement chauffant placé autour de cette enceinte afin d'effectuer des broyages à hautes températures. La température est mesurée juste en dessous du creuset à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel. La régulation est assurée par un bloc Eurotherm relié à un bloc de puissance. Le joint Viton utilisé pour assurer l'étanchéité de l'enceinte, limite la température

d'utilisation à 250°C. Enfin, un double fond dans l'enceinte permet de refroidir rapidement la poudre en fin de broyage, par circulation d'azote liquide. On passe typiquement de 100°C à -100°C en une minute.

L'élévation de température lors des chocs ne dépasse pas 10°C dans ce type de broyeur et la température moyenne du broyeur est facilement régulée par le bloc Eurotherm. Afin de travailler à température contrôlée, on impose toujours une température de consigne : la température ambiante est fixée à 35°C (c'est la température ambiante en été).

La mesure exacte de l'intensité effective de broyage est décrite au paragraphe suivant.

III.B.2 Calibration de l'intensité de broyage

L'intensité effective de broyage est définie dans ce broyeur comme l'impulsion ($M_b V_{\max}$) transmise à l'unité de poudre par unité de temps :

$$I = \frac{M_b V_{\max} f}{M_p} \quad (\text{m/s}^2)$$

où M_b est la masse de la bille, V_{\max} la vitesse de la bille lors de l'impact, f la fréquence d'impact et M_p la masse de poudre.

M_b et M_p sont connus. V_{\max} est estimé à $A\omega$, où A est l'amplitude de vibration et ω la fréquence de vibration du broyeur c'est à dire 50 Hz [Chen '92]. La fréquence des chocs f est la seule grandeur à mesurer. Elle dépend bien sûr de l'amplitude mais aussi du taux de remplissage du broyeur c'est à dire du rapport $\Theta_r = M_b/M_p$.

Nous avons voulu nous assurer du calibrage de l'intensité pour le matériau que nous étudions. Pour mesurer la fréquence de chocs, nous avons utilisé une méthode acoustique. L'installation utilisée est représentée sur la figure III.B.2 : un microphone unidirectionnel, relié à un oscilloscope électronique permet d'enregistrer les sons émis lors des impacts au cours du broyage.

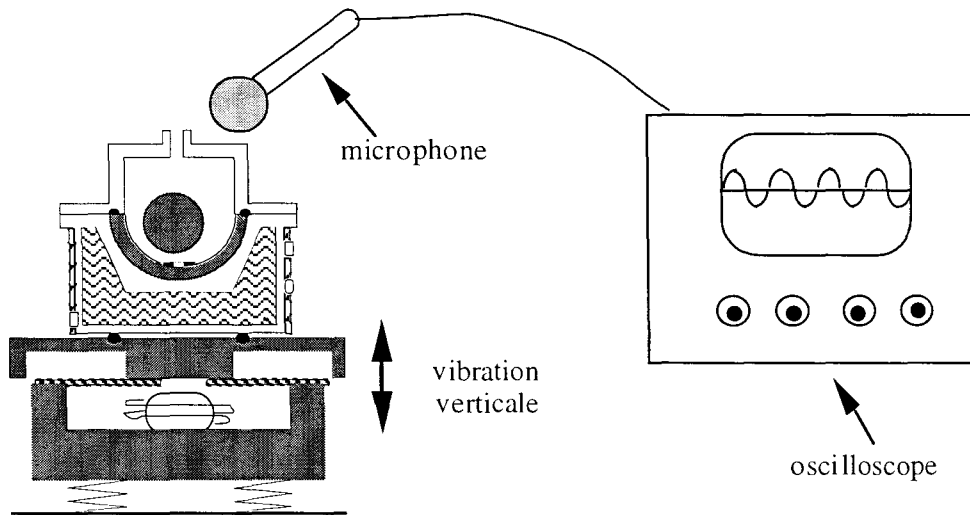


figure III.B.2 : Schéma du montage permettant la mesure de la fréquence par enregistrement du son émis lors des impacts.

Sur les sonogrammes (figure III.B.3) deux signaux se superposent. Le premier de fréquence 50 Hz correspond aux vibrations du broyeur. Le second est un signal amorti, qui vient moduler le premier, il correspond aux chocs de la bille. On peut donc facilement compter sur un sonogramme le nombre de chocs par unité de temps c'est à dire la fréquence des collisions bille-poudres.



figure III.B.3 : Un exemple de sonogramme : au signal de 50 Hz, correspondant au broyeur, se superposent des signaux amortis qui correspondent aux chocs bille-poudres. La fréquence est estimée en comptant ces événements sur un temps suffisamment long.

Pour obtenir un mouvement régulier, le choc doit être plastique. Pour cela, Chen avait utilisé 5g de poudres [Chen '92] : toutes les mesures de fréquences ont été faites en utilisant 5g de poudre. Compte tenu du changement de matériau, nous nous sommes attachés à connaître la nature du choc en fonction de Θ_r , afin d'utiliser une quantité de poudre optimale.

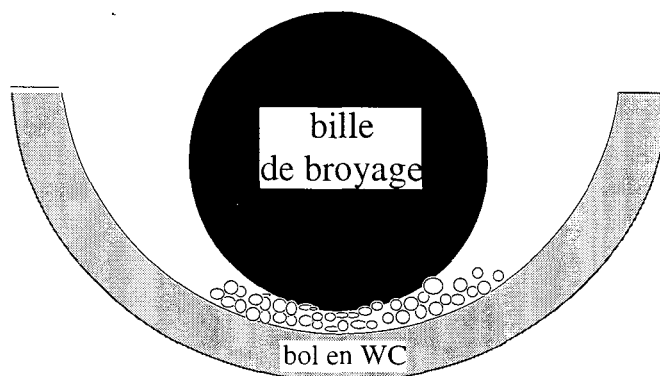


figure III.B.4 : Géométrie du creuset (à l'échelle et avec la bille sélectionnée) montrant que le volume de poudre nécessaire pour amortir la bille dépend du diamètre de celle-ci.

On comprend aisément, vue la géométrie du broyeur (voir figure III.B.4), que la quantité de poudre nécessaire pour amortir la bille dépend aussi du rayon de la bille. Pour plus de simplicité nous avons donc sélectionné deux billes de rayon identique (50 mm) : la première est en carbure de tungstène, sa masse est de 1000 grammes, la seconde est en acier trempé de masse 500 grammes.

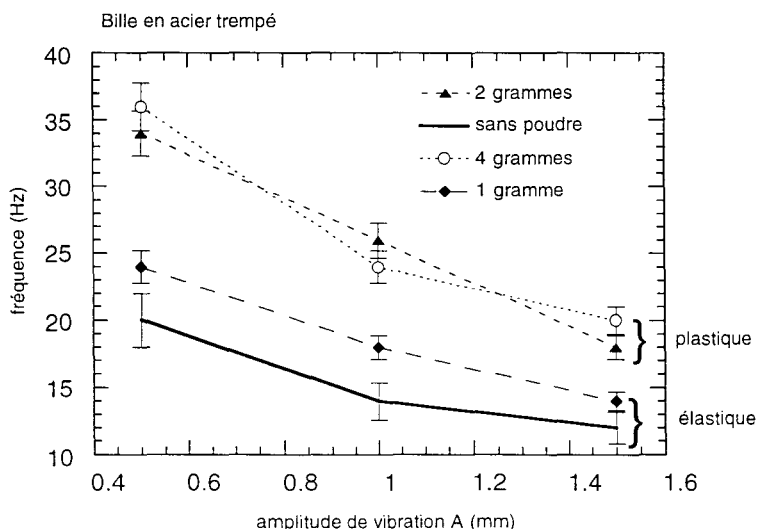


figure III.B.5 : fréquences de choc, pour la bille en acier trempé, en fonction de l'amplitude de vibration pour différents du taux de remplissage du broyeur Θ_r . La dénomination des chocs (plastique ou élastique) est basée sur notre observation visuelle de la qualité d'amortissement de la bille en fonction du taux de remplissage.

Nous avons effectué pour ces deux billes des mesures de fréquences en fonction de l'amplitude de vibration et du taux de remplissage du broyeur Θ_r . Les résultats sont synthétisés sur la figure III.B.5 pour la bille en carbure de tungstène et sur la figure III.B.6 pour la bille en acier trempé.

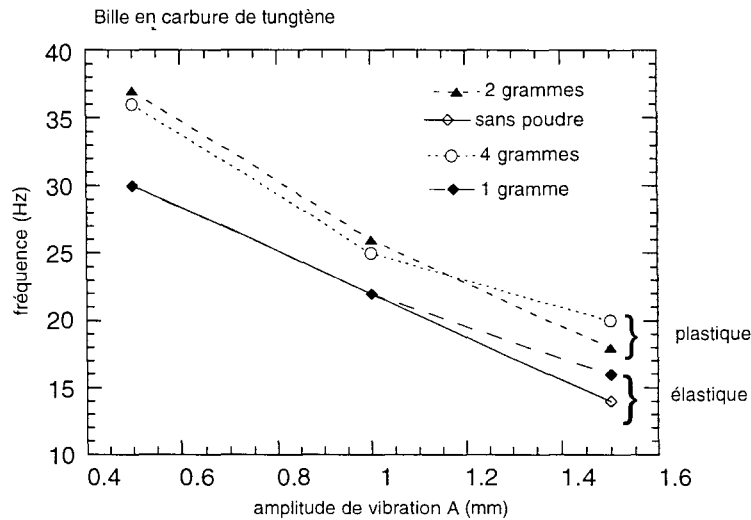


figure III.B.6 : fréquences de choc, pour la bille en carbure de tungstène, en fonction de l'amplitude de vibration pour différents taux de remplissage du broyeur Θ_r .

Quand le broyeur est vide ($\Theta_r = 0$), les chocs sont complètement élastiques : la bille rebondit au fond du creuset. Si la quantité de poudre introduite est insuffisante pour amortir la bille lors de sa chute, alors le choc est partiellement plastique (courbes avec 1 g de poudre). La quantité optimale pour avoir un choc plastique est de 2 grammes de FeAl. Bien sûr cela dépend de la densité du matériau et cette quantité minimum est liée à un volume minimum de poudre (cf. figure III.B.4). Cependant il y a aussi une quantité maximale à ne pas dépasser pour assurer un bon mélange de la poudre. Au vue de la géométrie, nous avons estimé que pour 4 grammes de poudre de FeAl la charge est encore homogène (i.e. toute la poudre est sous la bille, voir figure III.B.4).

On voit sur les figures III.B.5 et III.B.6, que pour des chocs plastiques (2 et 4 g), la fréquence de chocs ne dépend pas de Θ_r . Elle diminue linéairement avec l'amplitude. Notons que la masse de la bille ne change pas la fréquence.

L'amplitude de vibration peut être ajustée entre 0.5 et 1.5 mm, ce qui impose V_{\max} . On travaille dans les mêmes conditions de chocs (i.e. plastique) en

choisissant une masse de poudre entre 2 et 4 grammes. Le choix de A , M_b et M_p fixe la fréquence des chocs (figures III.B.5-6) et donc l'intensité de broyage I .

III.B.3 Mode opératoire d'un broyage

En travaillant dans les conditions contrôlées que nous venons de décrire, on peut faire varier l'intensité de broyage entre 600 et 4500 m/s^2 . Quelques conditions de broyage sont résumées dans le tableau III.B.1. Il est important de noter que le changement d'amplitude ne fait pas beaucoup varier I , car en même temps qu'il augmente la vitesse des chocs V_{max} , il diminue leur fréquence (la bille monte plus haut et écrase moins souvent la poudre). Pour faire varier I lors de notre étude systématique, il faudra donc jouer sur Θ_r .

intensité de broyage ($m\ s^{-2}$)				amplitude de vibration
$\Theta_r = 1000/2$	$\Theta_r = 1000/4$	$\Theta_r = 500/2$	$\Theta_r = 500/4$	
3060	1570	1330	630	0,5
4560	2360	1880	840	1
4480	2590	2000	940	1,5

tableau III.B.1 : exemples des conditions de broyage utilisées (A , $\Theta_r = M_b/M_p$) et des intensités correspondantes dans la gamme étudiée.

Pour faire une étude cinétique d'une transition de phase sous broyage à haute énergie à I et T données nous procédons comme suit. La charge de poudre et la bille sont introduites dans l'enceinte. Le vide secondaire est fait dans l'enceinte. Le broyeur est chauffé à la température de l'essai. On règle l'amplitude en fonction de Θ_r pour ajuster l'intensité du broyage. Le broyage peut alors commencer. Au bout d'un temps t_0 , simultanément, on trempe la poudre par circulation d'azote liquide et on arrête le système de vibration. On ouvre le broyeur, le lot de poudre est alors repéré par (I, T, t_0) . Cette poudre est alors caractérisée comme décrit dans l'annexe 2. Pour avoir les caractéristiques après un autre temps on recommence la même procédure en partant du même lot de poudre initial.

Les moyens de caractérisation des poudres ainsi broyées sont présentés en Annexe 2, il s'agit de la diffraction des Rayons X (DRX), de l'Analyse Magnéto-Thermo-Gravimétrique Différentielle (ATD, TG et MTG) et des microscopies électroniques à balayage et en transmission (MEB et MET).

III.C. Conclusion

En résumé on a choisi d'étudier sous broyage deux transitions de phases déjà bien connues sous irradiation.

Pour la transition ordre-désordre nous avons choisi le système FeAl car il est bien connu hors et sous sollicitation. De plus, des simulations atomiques permettent de bien modéliser son comportement sous irradiation.

Pour la précipitation dans les solutions solides, nous avons choisi le système NiGe car il est bien connu sous irradiation et en fatigue.

Enfin, pour étudier ces transitions de phases en fonction de conditions de broyage, nous avons mis au point une procédure de broyage qui nous permet de travailler à température et intensité de broyage contrôlées.

III.D. Références

Arnaud B., R. Le Hazif et G. Martin, Acta Mat. **33**, 1105 (1984).

Barbu A. dans *"Irradiation behavior of metallic materials for fast reactor components"*, (édité par J. Poirier et J.M. Dupouy) CEA-DMECN, Gif-sur-Yvette, France (1980).

Bellon P. et G. Martin, Phys. Rev. B **38**, 2570 (1989).

Benameur T., *"Matériaux amorphes et nanocristallins obtenus par mécanosynthèse et par réaction en phase solide"*, thèse INPG Grenoble (1992).

Brahman I.R., A.K. Jena et M.C. Chaturvedi, Scripta Metall. **23**, 1281 (1989).

Brimhall J.L., H. E. Kissinger et L.A. Charlot, Radiation Effects **77**, 237 (1983).

Chen Y., *"Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse"*, thèse Orsay : rapport CEA R-5620, (1992).

Chen Y., M. Bibole, R. Le Hazif et G. Martin, Phys. Rev. B **48**, 14 (1993).

Dardas M.M. et D.G. Morris, Scripta. Metal. Mater. **28**, 1245 (1993).

Dong Y. D., W. H. Wang, L. Liu, K. Q. Xiao, S. H. Tong et Y. Z. He, Mat. Sci. Eng. A **134**, 867 (1991)

Dulbek G., R. Krauze et V.S. Mikhalekov, Metallofizika **9**, 134 (1987).

- Faupel F., C. Köstler, K. Bierbaum et T. Hehenkamp, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 205 (1988).
- Gialanella S., *Intermetallic* **3**, 73 (1995).
- Hellstern E., J. C. Holzer, C.E. Krill III et W. L. Johnson, *J. Mater. Res.* **7**, 1751 (1992).
- Kurhrt C., H. Schröpf, L. Schultz et E. Arztz dans "*Proceedings of 2nd Conference on structural applications of mechanical alloying*", ASM international, Ohio (1993).
- Le Caer G., S. Bégin-Colin, P Delcroix, L. Lutterotti, B. Malaman, A. Mocelin, D. Osso et O. Tillement, dans "*Non-Linear Phenomena in Materials Science III*", édité par Ananthakrishna, L. Kubin et G. Martin, *Solid State Phenomena* **42-43**, TransTech, Aedermannsdorf (1995), p. 49.
- Nash P., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. **8**, 264, (1987).
- Reynaud F., *Phys. Stat. Sol. (a)* **72**, 11 (1982).
- Schrems K., N. Duttlinger et R. Wilson, *Microstructural Science* **20**, 141 (1992).
- Shingu P. H., B. Huang, S. R. Nishitani et S. Nasu, *PROC. JIMIS-5, Suppl. to Trans JIM*, **29**, 3 (1988).
- Soisson F., "*Composés ordonnés sous irradiation: diagrammes d'équilibres dynamique et évolutions microstructurales*", thèse INPG Grenoble (1993).
- Soisson F., P. Dubuisson, P. Bellon et G. Martin, dans "*Phase Transformations in Materials*" édité par W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Langhlin et W.A. Soffa, TMS (1994), p. 981.
- Sundararaman M., W. Chen, R.P. Wahi, A. Wiedenmann, W. Wagner et W. Petry, *Acta. Met.* **40**, 1023 (1992).

Chapitre IV

Transition ordre-désordre dans FeAl

<i>IV.A. transition ordre-désordre sous broyage : expériences</i>	40
IV.A.1 microstructure	41
IV.A.2 degré d'ordre	44
IV.A.3 discussion	48
<i>IV.B Modélisation de la transition B2-->A2 sous sollicitation</i>	50
<i>IV.B.1 Modèle en champ moyen</i>	51
IV.B.1.a description du modèle de champ moyen	52
IV.B.1.b application aux expériences	62
IV.B.1.c apport et limitation du modèle de champ moyen	69
<i>IV.B.2 Simulations à l'échelle atomique</i>	71
IV.B.2.a méthode utilisé : Monte Carlo cinétique	72
<i>IV.B.2.a.1 généralités</i>	72
<i>IV.B.2.a.2 spécificité de nos simulations</i>	76
IV.B.2.b calibrage et paramètres étudiés	78
IV.B.2.c résultats des simulations	81
<i>IV.B.2.c.1 lacunes conservatives et plans d'antiphases</i>	81
<i>IV.B.2.c.2 lacunes conservatives et tubes d'antiphases</i>	84
<i>IV.B.2.c.3 lacunes non-conservatives</i>	87
IV.B.2.d discussion	89
<i>IV.B.2.d.1 régime transitoire et réversibilité</i>	89
<i>IV.B.2.d.2 transition entre régimes transitoires</i>	89
<i>IV.B.2.d.3 rôle des fluctuations en "Remplacements Par Atomes"</i>	91
<i>IV.B.2.d.4 rôle des fluctuations en concentration de lacunes</i>	95
<i>IV.B.2.d.5 rôle de l'hétérogénéité de mise en désordre</i>	101
<i>IV.B.2.d.6 cinétiques à plateau</i>	104
<i>IV.C Conclusion</i>	106
<i>IV.D. Références</i>	109

IV. Transition ordre-désordre dans FeAl

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, l'étude de la transition ordre-désordre sous broyage à haute énergie dans FeAl stoechiométrique. Dans la partie A, nous présentons les résultats expérimentaux. Dans la partie B, nous analysons ces résultats avec la théorie des alliages forcés, puis nous proposons une modélisation atomique du broyage que nous appliquons à la transition ordre-désordre.

IV.A. Transition ordre-désordre sous broyage : expériences

Introduction

Pour répondre aux questions posées à la fin du chapitre 2, nous avons décidé d'étudier la transition ordre-désordre sous broyage à haute énergie en fonction de l'intensité et de la température de broyage. Le choix du système FeAl a été justifié dans le chapitre 3.

Nous avons choisi une concentration stoechiométrique. En effet, lors d'essais préliminaires réalisés sur Fe₆₀Al₄₀ nous avons remarqué que les poudres riches en Fe deviennent magnétiques sous broyage. Cette poudre étant très fine, elle reste collée aux parois du creuset (qui est magnétisé par l'électroaimant qui assure les vibrations). Le broyage devient alors inefficace et l'intensité n'est plus contrôlée. Nous avons donc utilisé l'alliage stoechiométrique Fe₅₀Al₅₀. Les broyages ont été effectués en suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre III, la température étant ajustée de l'ambiante à 250°C et l'intensité de 1000 à 4100 m/s².

Dans une première partie, nous décrivons l'évolution de la microstructure en fonction de I et T. Dans la seconde partie, nous nous intéressons à l'évolution du degré d'ordre à longue distance (LRO) mesuré par DRX. L'ensemble des conditions de broyage et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.A.1.

IV.A.1. Microstructure

La figure IV.A.1 montre un exemple typique de diffractogrammes de RX de poudres de FeAl broyées, à temps croissant, à 2000 m/s² et à 25°C.

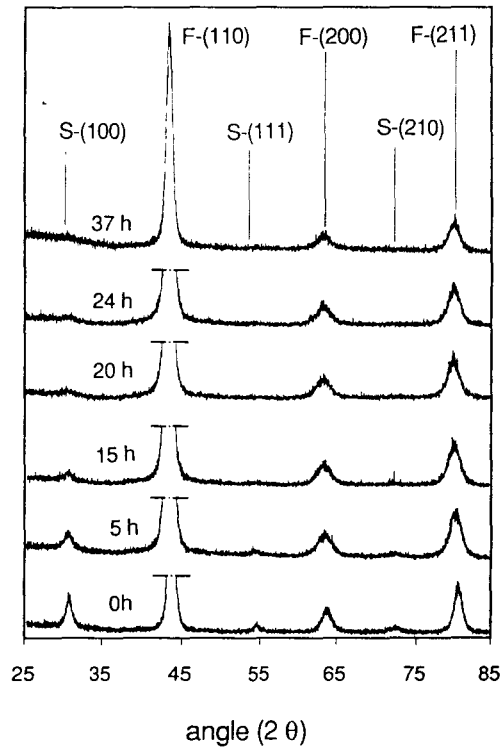


figure IV.A.1 : évolution du diffractogramme de RX, en fonction du temps de broyage à 25°C et pour une intensité de 2000 m.s⁻².

Les pics de diffraction de la phase B2 sont facilement indexables. Les pics dont la somme des indices de Miller est paire sont les pics fondamentaux $F_{(hkl)}$ (les mêmes que pour la phase A2), les pics dont la somme des indices est impaire sont les pics de surstructure $S_{(hkl)}$.

Quand on augmente le temps de broyage, les pics $F_{(hkl)}$ et $S_{(hkl)}$ s'élargissent, seule l'intensité des pics $S_{(hkl)}$ diminue. L'élargissement des pics résulte de la diminution de la taille des grains et de l'accumulation des contraintes internes. Nous avons négligé la contribution de ces contraintes, la taille des grains est alors estimée avec la formule de Scherrer.

Sur la figure IV.A.2, nous avons reporté l'évolution au cours du temps de broyage de la taille des cristallites et des domaines ordonnés mesurés sur les diffractogrammes de la figure IV.A.1, en utilisant respectivement les pics $F_{(200)}$ et $S_{(100)}$.

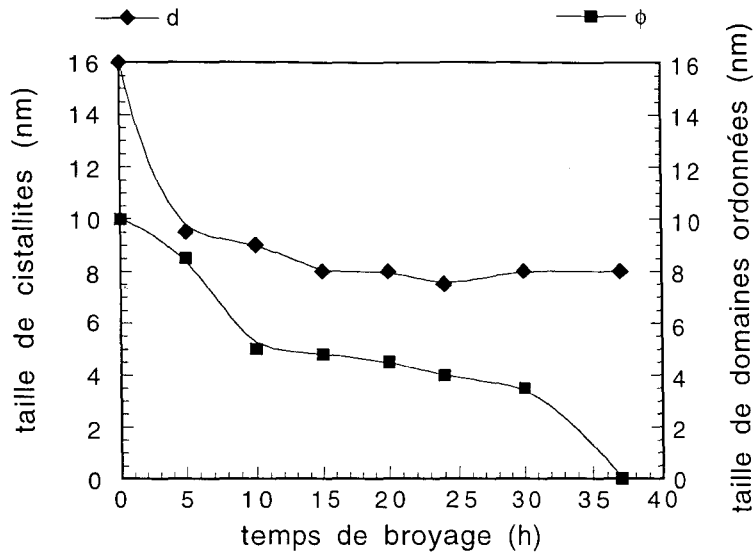


figure IV.A.2 : évolution de la taille des cristallites (d , losange) et des domaines ordonnés (ϕ , carré) en fonction de la durée de broyage, à 25°C pour $I=2000 \text{ m s}^{-2}$. Cette évolution correspond aux diffractogrammes de la figure IV.A.1.

La taille des cristallites atteint une taille stationnaire en une dizaine d'heures. La taille des domaines ordonnés diminue de façon non continue jusqu'à zéro, l'état final est désordonné. Le nombre de domaines ordonnés dans chaque cristallite diminue au cours du temps, il passe d'environ un à huit domaines par cristallite avant que l'alliage ne soit complètement désordonné.

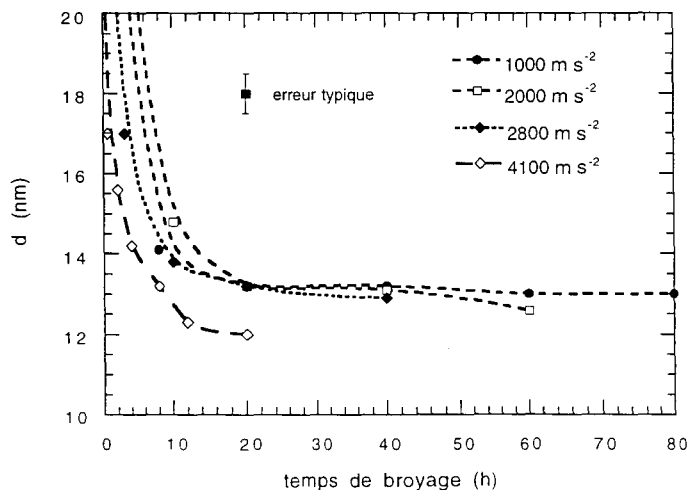


figure IV.A.3 : évolution de la taille des cristallites mesurée par DRX, pour différentes intensités de broyage à 308K.

Pour toutes les conditions de broyage on peut estimer par cette méthode les tailles stationnaires de cristallites et de domaines ordonnés obtenues pour des temps de broyage suffisamment longs (40 heures).

Sur la figure IV.A.3, nous avons reporté ces tailles stationnaires en fonction de la température de broyage pour deux intensités de broyage. A basse température (< 373 K) la taille des cristallites est constante (7 nm) et ces cristallites contiennent 4 à 8 domaines ordonnés quand l'état stationnaire est ordonné. A plus haute température, la taille des cristallites et des domaines ordonnés augmente avec la température et à partir de 523 K chaque cristallite contient un seul domaine ordonné (l'ordre est parfait dans ces conditions, voir figure IV.A.8).

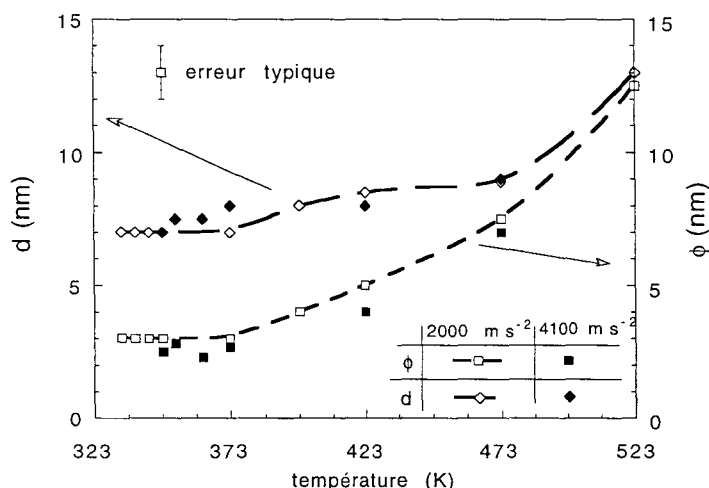


figure IV.A.4 : tailles stationnaires de cristallites (d , losange) et de domaines ordonnés (ϕ , carré) en fonction de la température du broyage pour deux intensités de broyage.

Sur la figure IV.A.4 nous avons reporté l'évolution de la taille des cristallites* en fonction du temps de broyage pour plusieurs intensités de broyage à température ambiante. La taille des cristallites décroît rapidement au cours des 10 premières heures pour atteindre une valeur stationnaire d'environ 12 à 13 nm. Cette taille stationnaire ne varie pas beaucoup avec l'intensité de broyage. Le même comportement est observé quand on fait varier la température de broyage à intensité fixée. Quelle que soit la température, la taille des cristallites décroît rapidement pendant les 10-20 premières heures et atteint une valeur stationnaire de 12 à 14 nm.

* calculée à partir du pic $F(110)$

IV.A.2. Degré d'ordre

L'étude la plus détaillée a été faite à deux intensités (2000 et 4100 m/s²) en faisant varier la température entre l'ambiante et 250°C (expériences numérotées #9 à 24 tableau IV.A.1). Ces résultats montrent l'existence d'un degré d'ordre stationnaire \bar{S} , qui dépend de la température et de l'intensité de broyage. Des expériences supplémentaires à différentes températures et intensités de broyage permettent de suivre le chemin cinétique qui mène à \bar{S} (#1 à 8 tableau IV.A.1).

label	Conditions de broyage				degré d'ordre		ajustement à l'équation (14) du § IV.B.1.b				
	I (m s ⁻²)	T (K)	t max (h)	nombre exp.	S ₀	S statio	Γ _t (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	Γ _b (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	Γ _b /Γ _t γ	T/T _c τ	type de cinétique
# 1	1000	308	80	7	1	0	0.47	0.94	2	0.34	(b)
# 2	2000	308	80	7	1	0	0.72	0.12	2.25	0.34	(b)
# 3	2800	308	60	5	1	0	0.97	0.23	2.35	0.34	(c)
# 4	4100	308	20	7	1	0	1.2	0.32	2.6	0.34	(d)
# 5	2000	348	80	7	1	0.50	1.4	1.9	1.45	0.39	(a)
# 6	2000	373	80	6	1	0.78	2.2	1.4	0.65	0.41	(a)
# 7	4100	348	80	5	1	0.37	1.9	3.1	1.62	0.39	(a)
# 8	4100	373	80	6	1	0.62	2.5	2.6	1.05	0.41	(a)
# 9	4100	348	40	1	0	0.35	-	-	-	0.39	-
# 10	4100	358	40	1	0	0.48	-	-	-	0.40	-
# 11	4100	373	40	1	0	0.54	-	-	-	0.41	-
# 12	4100	423	40	1	0	0.85	-	-	-	0.47	-
# 13	4100	473	40	1	0	0.90	-	-	-	0.53	-
# 14	2000	333	40	1	0	0.1	-	-	-	0.37	-
# 15	2000	338	40	1	0	0.38	-	-	-	0.37	-
# 16	2000	343	40	1	0	0.48	-	-	-	0.38	-
# 17	2000	348	80	4	0	0.47	-	-	-	0.39	(a)
# 18	2000	373	80	4	0	0.76	-	-	-	0.41	(a)
# 19	2000	398	40	1	0	0.82	-	-	-	0.44	-
# 20	2000	423	40	1	0	0.87	-	-	-	0.47	-
# 21	2000	473	40	1	0	0.94	-	-	-	0.53	-
# 22	2000	523	40	1	0	1	-	-	-	0.58	-
# 23	2000	323	40	1	0	0	-	-	-	0.36	-
# 24	4100	333	40	1	0	0	-	-	-	0.37	-

tableau IV.A.1 : résumé des conditions de broyage utilisées pour FeAl : degré d'ordre stationnaire obtenu et paramètres de l'ajustement de la cinétique de mise en désordre à l'équation (14) (voir IV.B.1).

• Degré d'ordre stationnaire \bar{S}

Sur la figure IV.A.5 nous avons reporté l'évolution du degré d'ordre à 2000 m/s² pour trois températures de broyage. Pour des températures inférieure à 348 K, le degré d'ordre décroît d'abord continûment jusqu'à une valeur transitoire puis

abruptement jusqu'à zéro. Pour des températures supérieures ou égales à 348 K, le degré d'ordre décroît continûment jusqu'à une valeur stationnaire \bar{S} . Cette valeur stationnaire est d'autant plus grande que la température de broyage est élevée.

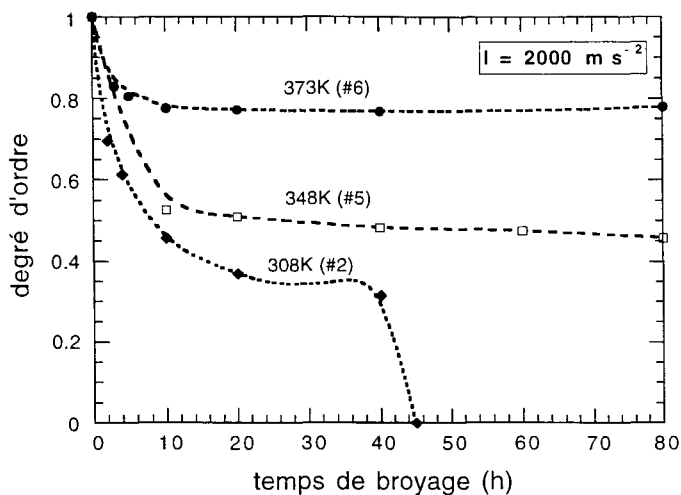


figure IV.A.5 : évolution du degré d'ordre en fonction du temps de broyage à une intensité de 2000 m s^{-2} pour trois températures différentes.

Pour une température donnée l'évolution du degré d'ordre au cours du temps dépend de l'intensité de broyage (figure IV.A.6) : à 373 K le degré d'ordre stationnaire atteint est d'autant plus bas que l'intensité de broyage est plus forte.

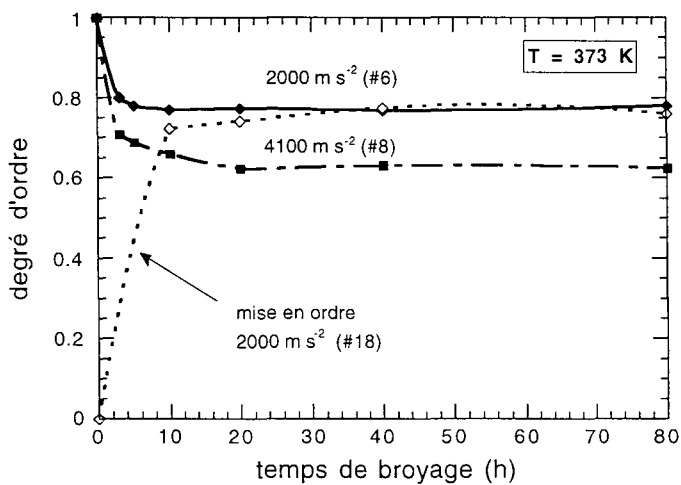


figure IV.A.6 : évolution du degré d'ordre en fonction du temps de broyage à 370K pour deux intensités différentes. Le même degré d'ordre est atteint que l'on parte d'un alliage ordonné ou d'un alliage désordonné.

Nous avons vérifié que ces états stationnaires partiellement ordonnés sont bien des états d'équilibre dynamique et non des états transitoires comme ceux obtenus à température ambiante (figure IV.A.5). Pour cela nous avons broyé

dans les mêmes conditions de broyage une poudre préalablement mise en désordre par un broyage à température ambiante (24 heures à 4000 m/s²). Le degré d'ordre augmente rapidement jusqu'à atteindre la même valeur stationnaire que celle obtenue en partant d'une poudre totalement ordonnée.

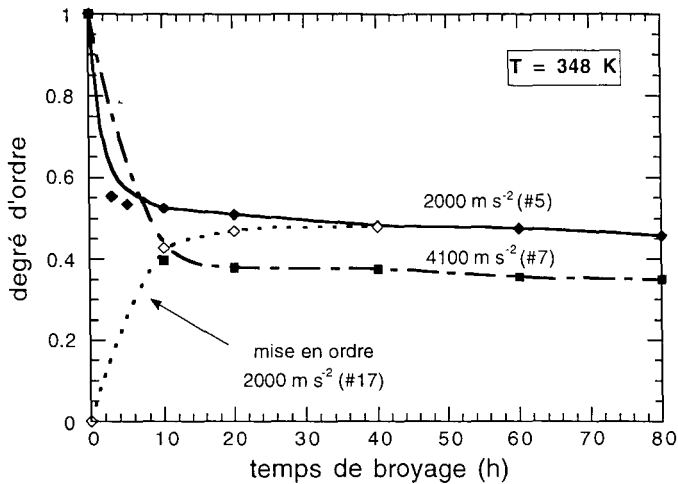


figure IV.A.7 : idem figure IV.B.6 à 348 K.

Cette invariabilité de l'état stationnaire, à (I, T) fixées, par rapport à l'état initial a été vérifiée à 348 K (figure IV.A.7).

Pour les températures supérieures à 100°C, l'alliage est toujours très ordonné et il devient difficile de faire une cinétique car le niveau stationnaire est rapidement atteint. Pour compléter la courbe $\bar{S}(I,T)$ aux basses températures (< 100°C), nous avons effectué des broyages longs (40 heures) à partir d'un état pré-broyé désordonné (40 heures à température ambiante et 4000 m/s²) cela nous assure* d'atteindre l'état dynamique correspondant au couple (I,T) envisagé (ces expériences sont numérotées #9 à 24 tableau IV.A.1).

Sur la figure IV.A.8 nous avons reporté les valeurs stationnaires du degré d'ordre \bar{S} en fonction de la température pour deux intensités de broyage. Pour des températures supérieures à un seuil T^* le degré d'ordre stationnaire \bar{S} est non nul et croît de façon continue avec la température. Cette température seuil T^* augmente légèrement quand on augmente l'intensité. Par contre du fait de la faible gamme d'intensités de broyage permettant de travailler de manière contrôlée, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'intensité seuil $I^*(T)$ au-dessous de laquelle, pour une température donnée, la phase A2 serait stabilisée sous broyage et au-dessus de laquelle la phase B2 serait stabilisée. Mais la figure IV.A.8 montre qu'un tel seuil d'intensité existe bien.

* car quelque soit l'état initial on atteint le même état stationnaire.

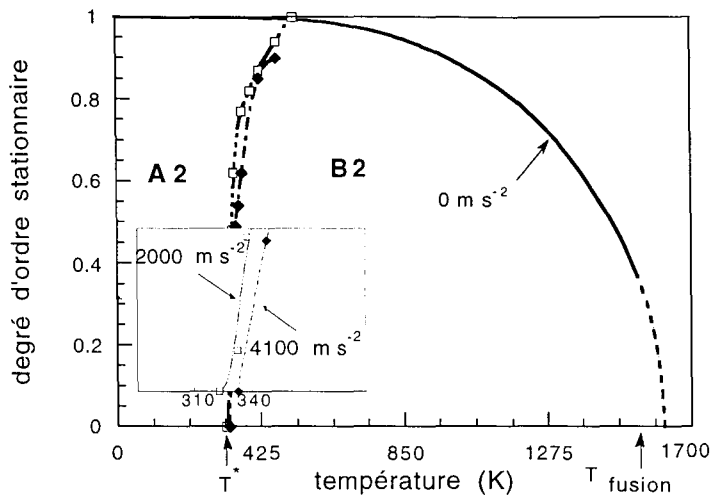


figure IV.A.8 : diagramme d'évolution du degré d'ordre stationnaire stabilisé sous broyage en fonction de la température à différentes intensités de broyage

En résumé le degré d'ordre sous broyage atteint une valeur stationnaire d'équilibre dynamique qui dépend de l'intensité et de la température de broyage. Cette valeur est unique et peut être atteinte soit en partant d'une poudre ordonnée soit en partant d'une poudre désordonnée. De plus, il existe une température de transition B2 --> A2, T^* , en dessous de laquelle la phase désordonnée est stable sous broyage. On a montré que T^* dépend aussi de I .

- Cinétiques d'établissement du degré d'ordre stationnaire \bar{S}

Pour des températures supérieures à T^* on voit sur la figure IV.A.5 que le degré d'ordre décroît de façon continue jusqu'à \bar{S} , ce n'est pas le cas pour des températures inférieures à T^* (i.e. 308K).

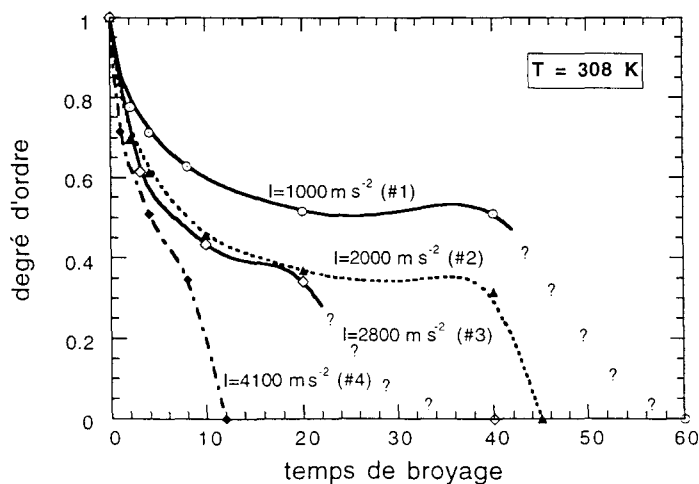


figure IV.A.9 : évolution du degré d'ordre en fonction du temps de broyage à 308K pour quatre intensités différentes.

Nous avons effectué plusieurs expériences de mise en désordre à température ambiante en fonction de l'intensité de broyage. Le degré d'ordre stationnaire est toujours nul, les cinétiques pour atteindre cet état sont représentées sur la figure IV.A.9. On peut identifier deux étapes :

(i) Pour des temps de broyage courts le degré d'ordre diminue de façon exponentielle et atteint une valeur quasi-stationnaire S^* . La valeur du degré d'ordre de cet état quasi-stationnaire et sa durée diminuent quand on augmente l'intensité de broyage. De plus, lorsque l'intensité dépasse un seuil critique I^0 , cet état transitoire disparaît : le degré d'ordre décroît directement jusqu'à zéro.

(ii) Pour des temps plus longs, le degré d'ordre décroît de façon abrupte de S^* à zéro.

En résumé, il semble que pour l'intensité de broyage la plus faible, le degré d'ordre passe par un état métastable dynamique qui est caractérisé par un degré d'ordre non nul S^* , puis, après un certain temps, le système rejoint son état d'équilibre dynamique stable qui est à température ambiante l'état désordonné ($\bar{S}=0$)

IV.A.3. Discussion

Nos résultats reproduisent bien la saturation de la taille des cristallites qui est généralement observée sous broyage [Fetch '94]. Cette taille de cristallite dépend de la nature du matériau, et les valeurs que l'on trouve ici sont semblables à celles observées dans d'autres études. Il est aussi généralement admis que cette taille stationnaire dépend du broyeur utilisé [Cho '93] (c'est à dire de l'intensité de broyage) et de la température de broyage [Hong '94]. Cependant nous trouvons que cette taille ne dépend pas de l'intensité de broyage (cf. figure IV.A.2). Sans doute cette non dépendance est-elle due à la faible amplitude du domaine d'intensité de broyage que nous nous sommes imposé pour être sûr de travailler à intensité contrôlée (cf. chapitre 3). Notons que lorsque l'on utilise deux broyeurs de conception distincte (e.g. un Spex et un broyeur vibrant vertical comme dans l'étude de Cho et al.) alors l'intensité peut varier de plusieurs ordres de grandeur quand on passe du moins énergétique au plus énergétique [Chaffron '93].

De même on trouve que cette taille de cristallite stationnaire ne dépend pas de la température de broyage dans la gamme 298-398 K. Par contre pour des

températures supérieures (> 423 K) cette taille augmente avec la température de broyage. On observe le même comportement pour la taille de domaines ordonnés : dans la gamme T^*-390 K* la taille des domaines reste à peu près constante, il y a deux à trois domaines ordonnés par cristallite. A plus haute température la taille des domaines augmente avec la température et leur nombres diminue dans chaque cristallite.

L'évolution du degré d'ordre quant à elle dépend à la fois de l'intensité et de la température de broyage, dans la gamme de températures et d'intensités étudiées. L'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à la DRX des poudres broyées suggèrent que l'évolution de la microstructure et du degré d'ordre sont découplées. En effet pour toutes les conditions de broyage on observe en ATD un large pic exothermique dans la gamme de température 343-532 K (figure IV.A.10).

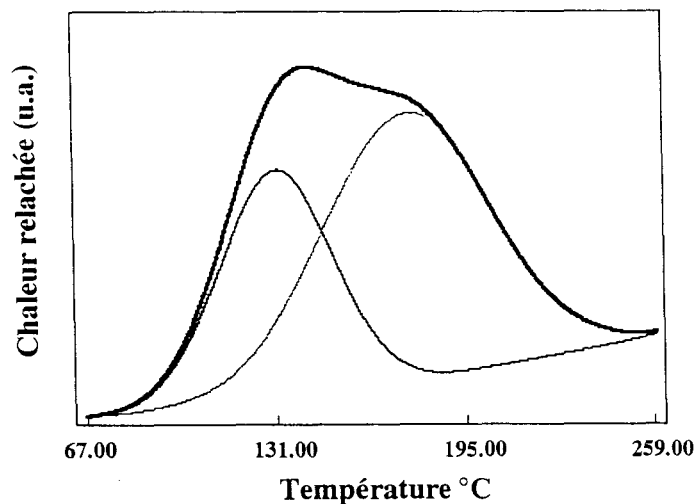


figure IV.A.10 : pic exothermique mesuré par ATD sur une poudre désordonnée par broyage : on peut déconvolué ce pic en deux contributions.

Ce pic peut être déconvolué en deux contributions, l'une centrée autour de 403 K et l'autre autour de 468 K. L'analyse par DRX de poudres broyées recuites à ces températures montre que le premier pic correspond à la remise en ordre du matériau et le second à la croissance des cristallites. La remise en ordre se passe donc à plus basse température que la croissance des cristallites. On peut penser que pour des températures inférieures à 400 K, le degré d'ordre stationnaire résulte d'une compétition au coeur des cristallites entre une mise en désordre induite par les cisaillements et une remise en ordre thermiquement activée. De plus, la croissance des cristallites n'opère que pour des hautes températures (> 400 K) ce qui explique que la microstructure soit peu sensible

* T^* est la température de transition B2-->A2 à l'intensité I, voir figure IV.A.9

au conditions de broyage dans la gamme explorée (et notamment pour $T < 400\text{K}$). Pour les cinétiques étudiées (#1 à 8) la température est toujours inférieure à 373 K, l'évolution de la microstructure et du degré d'ordre doivent donc être découplées pour ces expériences.

La figure IV.A.8 montre que le broyage induit une zone de stabilité dynamique de la phase désordonnée à basse température. Quand on augmente la température, on augmente le niveau du degré d'ordre stationnaire : on est en présence d'une transformation de phase dynamique. Ainsi sur la figure IV.A.5, on voit que si sous broyage on baisse la température de 373 à 308 K, on a une transformation de phases entre états stationnaires dynamiques.

La forme de cette courbe (\bar{S}, T) rappelle fortement les "*diagrammes de phases dynamiques*" calculés sous irradiation dans le cadre de la théorie des alliages forcés [Soisson '93]. Ceci laisse à penser que cette théorie doit pouvoir s'appliquer à la transition ordre-désordre sous broyage.

IV.B. Modélisation de la transition B2-->A2 sous sollicitation

Introduction

Dans notre étude expérimentale de la transition ordre-désordre sous broyage à haute énergie nous avons montré que le degré d'ordre stationnaire atteint sous broyage dépend de l'intensité et de la température de broyage. Cette situation ressemble fortement à ce qui se passe lorsque l'on irradie un alliage intermétallique [Soisson '93].

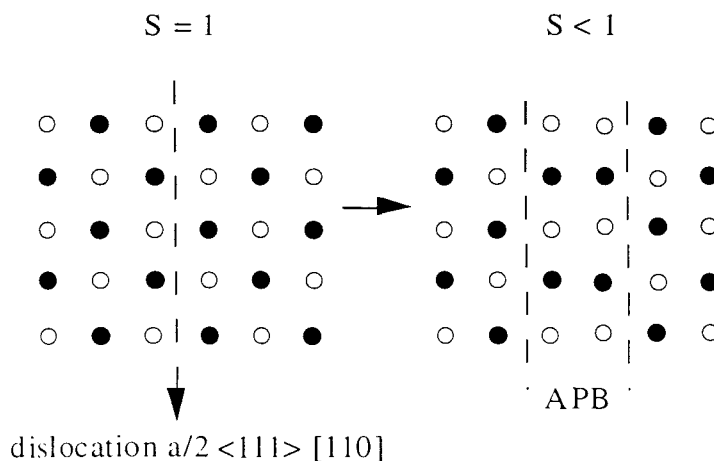


figure IV.B.0 : mise en désordre lors d'un passage d'une dislocation

De plus, ces expériences montrent que la déformation plastique introduit du désordre et de fait comme le montre la figure IV.B.0, une simple dislocation introduit une paroi antiphase dans un alliage ordonné B2

Le fait que dans certaines conditions, on stabilise un état partiellement ordonné nous indique que se désordre doit se "*recuire*" de temps en temps (sinon tous les états seraient désordonnés !). Cette remise en ordre est assurée par la diffusion des lacunes [Reynaud '82], ces dernières pouvant aussi être produites par la déformation [Arnaud' 84] en même temps que le désordre.

On peut donc penser que les états stationnaires observés sont le résultats d'une compétition entre cette mise en désordre par cisaillement et la remise en ordre par diffusion lacunaire.

La théorie des alliages forcés, que nous avons présentée dans le chapitre II, permet de rendre compte d'une telle compétition. On se propose dans cette partie de rationaliser les observations expérimentales avec cette théorie.

La prise en compte des mécanismes élémentaires exacts étant délicate, nous proposons dans un premier temps d'utiliser le modèle construit pour expliquer la transition ordre-désordre sous une irradiation homogène [Bellon '89].

Dans la première partie nous montrons dans quelle mesure ce modèle homogène permet de rendre compte des expériences et quelles en sont les limites. Dans la seconde partie nous proposons une modélisation atomique plus détaillée de la transition ordre-désordre sous broyage qui tient compte des mécanismes élémentaires. Des simulations Monte Carlo nous permettent alors de discuter notamment de la validité du modèle homogène proposé et de souligner l'importance des microstructures dans de tels systèmes fortement hétérogènes.

IV.B.1 Modèle en champ moyen

Dans nos expériences #1 à 8, la température de broyage est inférieure à 400 K, les évolutions de la microstructure et du degré d'ordre sont découplées. On peut donc traiter l'évolution du degré d'ordre comme étant indépendante de la microstructure. Pour rationaliser ces évolutions du degré d'ordre S , on utilise alors le modèle homogène en champ moyen de la théorie des alliages forcé [Bellon '89].

Ce modèle simple permet de suivre l'évolution du degré d'ordre d'un alliage soumis à une sollicitation extérieure. Nous le présentons dans la partie B.1.a, puis nous l'utilisons pour rationaliser nos expériences dans la partie B.1.b.

Dans ce modèle homogène on considère que le désordre est introduit de manière homogène (il est moyenné dans l'espace et dans le temps), la diffusion est mimée par des échanges directs entre atomes premiers voisins.

IV.B.1.a Description du modèle de champ moyen

- *hypothèses et mise en équation*

Dans ce modèle on considère un alliage binaire de substitution A_cB_{1-c} composé de deux sous-réseaux α et β , dont les sites occupent respectivement les centres et les sommets du cube (cf. figure IV.B.1).

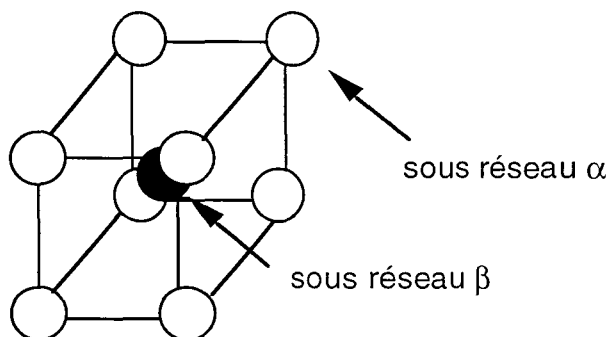


figure IV.B.1 : schéma de la structure B2.

A basse température l'alliage est ordonné (phase B2) : les atomes A se répartissent préférentiellement sur les sites α et les atomes B sur les sites β . Quand on augmente la température l'alliage se met en désordre : la concentration de A sur les sites α , C_α , diminue (respectivement sur les site β , C_β , augmente). On peut alors caractériser le degré d'ordre de l'alliage A_cB_{1-c} par le degré d'ordre de Bragg-Williams S défini comme suit :

$$S = \frac{C_\alpha - C}{C} = -\frac{C_\beta - C}{C} \quad (1)$$

On utilise l'approximation de Bragg-Williams qui est la plus simple des approximations de champ moyen. Les corrélations entre les différents sites sont négligées : chaque site étant supposé entouré d'un milieu "moyen" caractéristique du matériau. Par souci de simplicité la diffusion est décrite par des échanges directs A-B entre sites premiers voisins. La compétition entre les deux

dynamiques qui gouvernent l'évolution de l'alliage est prise en compte en écrivant la fréquences de ces échanges sous la forme suivante :

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \Gamma_{\alpha\beta}^{\text{th}} + \Gamma^{\text{bal}} = v \exp\left\{-\frac{E_{\alpha\beta}^{\text{act}}}{kT}\right\} + \Gamma^{\text{bal}} \quad (2)$$

pour un échange $A_{\alpha} \leftrightarrow B_{\beta}$, et pour l'échange inverse $A_{\beta} \leftrightarrow B_{\alpha}$:

$$\Gamma_{\beta\alpha} = \Gamma_{\beta\alpha}^{\text{th}} + \Gamma^{\text{bal}} = v \exp\left\{-\frac{E_{\beta\alpha}^{\text{act}}}{kT}\right\} + \Gamma^{\text{bal}} \quad (3)$$

La fréquence Γ^{bal} est la fréquence des sauts forcés qui rend compte de l'effet de mélange balistique. Elle correspond aux sauts forcés par la sollicitation extérieure (i.e. les dislocations de la figure IV.B.0 qui créent du désordre sur leur passage). Dans ce modèle on considère qu'elle est indépendante de la température mais aussi de la microstructure (ce qui n'est pas vrai dans la réalité où des phénomènes tels que la dissolution de précipités en fatigue [Bréchet '87], trouvent leur origine dans la localisation de la déformation dans les bandes persistantes de glissement).

Les fréquences $\Gamma_{\beta\alpha}^{\text{th}}$ et $\Gamma_{\alpha\beta}^{\text{th}}$ correspondent aux sauts thermiquement activés qui tendent à ramener l'alliage vers son état d'équilibre. Les énergies d'activation E^{act} des sauts thermiquement activés sont les énergies nécessaires pour extraire la paire A-B échangée et pour l'amener en position de col.

Pour déterminer le degré d'ordre stationnaire de l'alliage, on considère dans une description homogène du cristal des concentrations moyennées sur l'ensemble des sites des sous-réseaux α et β . Leurs évolutions au cours du temps sont calculées en faisant le bilan des atomes A et B quittant ou arrivant sur chaque sous réseau. On obtient ainsi des équations de type cinétique chimique:

$$\frac{dC_{\alpha}}{dt} = -8\Gamma_{\alpha\beta}C_{\alpha}(1-C_{\beta}) + 8\Gamma_{\beta\alpha}C_{\beta}(1-C_{\alpha}) \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\beta}}{dt} = -8\Gamma_{\beta\alpha}C_{\beta}(1-C_{\alpha}) + 8\Gamma_{\alpha\beta}C_{\alpha}(1-C_{\beta}) \quad (5)$$

Le calcul des énergies d'activation des fréquences de saut $\Gamma_{\alpha\beta}$ et $\Gamma_{\beta\alpha}$ se fait en considérant chaque atome entouré d'un environnement moyen pour calculer

l'énergie pour extraire la paire A-B. L'énergie de col est prise égale à une constante E_s . En se limitant aux premiers voisins, on trouve :

$$E_{\alpha\beta}^{\text{act}} = E_s - 8\{\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bb}\} - 8C\{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}\} - \Omega S \quad (6)$$

$$E_{\beta\alpha}^{\text{act}} = E_s - 8\{\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bb}\} - 8C\{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}\} + \Omega S \quad (7)$$

où ε_{ij} sont les énergies d'interactions atomiques i-j aux premiers voisins et Ω l'énergie d'ordre de l'alliage définie par:

$$\Omega = 4\{\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{bb} - 2\varepsilon_{ab}\} \quad (8)$$

ceci donne pour les fréquences de sauts:

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \langle \Gamma_t \rangle \exp\left\{-2S \frac{T_c}{T}\right\} + \Gamma^{\text{bal}} \quad (9)$$

$$\Gamma_{\beta\alpha} = \langle \Gamma_t \rangle \exp\left\{+2S \frac{T_c}{T}\right\} + \Gamma^{\text{bal}} \quad (10)$$

avec $T_c = \Omega/2k$ qui est la température de transition ordre-désordre de l'alliage et où $\langle \Gamma_t \rangle$ est une fréquence moyenne des sauts thermiques (c'est la fréquence de saut dans une solution solide désordonnée), définie par:

$$\langle \Gamma_t \rangle = v \exp\left\{-\frac{E_s - E_0}{kT}\right\} \quad (11)$$

et

$$E_0 = 8\{\varepsilon_{ab} + \varepsilon_{bb}\} + 8C\{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}\} \quad (12)$$

L'évolution de l'ordre dans l'alliage est donnée par les équations (4-5), elle peut aussi s'écrire en fonction de S :

$$\frac{dS}{dt} = -16\Gamma_{\alpha\beta} \left\{ C(1-C) + \frac{S}{2} + \frac{S^2}{4} \right\} + 16\Gamma_{\beta\alpha} \left\{ C(1-C) - \frac{S}{2} + \frac{S^2}{4} \right\} \quad (13)$$

Pour plus de simplicité, nous considérons à partir de maintenant un alliage à la stoechiométrie*. Avec $C=0.5$, les termes en S se simplifient et en tenant compte

* l'étude avec $C \neq 0.5$ ne présente pas de problème supplémentaire

des équations (8) et (9) pour les fréquences de sauts, on obtient l'expression suivante pour la dérivée de S en fonction du temps f(S) :

$$\frac{dS}{dt} = 4 \times \langle \Gamma_t \rangle \left\{ (1-S)^2 \times (\exp(2S/\tau) + \gamma) - (1+S)^2 \times (\exp(-2S/\tau) + \gamma) \right\} = f(S) \quad (14)$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{\Gamma^{\text{bal}}}{\langle \Gamma_t \rangle} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad (15)$$

τ est la température réduite. On appelle γ le paramètre forçant. Il dépend de la température et de l'intensité de la sollicitation extérieure.

Les états stationnaires \bar{S} sont obtenus quand $f(S)=0$, on obtient alors l'équation implicite :

$$\frac{(1-S)^2}{(1+S)^2} = \frac{\exp(-2S/\tau) + \gamma}{\exp(2S/\tau) + \gamma} \quad (16)$$

Pour connaître \bar{S} en fonction de γ et de τ , on peut résoudre graphiquement l'équation (16) . Pour $\gamma=0$, on retrouve bien les états stationnaires d'équilibre donnés par l'équation implicite [Gutman '56].

$$\bar{S} = \tanh(-4\bar{S}/\tau) \quad (17)$$

Notons que sous sollicitation, ces deux paramètres γ et τ sont les *paramètres de contrôle du système*, comme nous allons le voir dans ce qui suit.

• *Evolution du système en fonction de γ et τ : diagramme des équilibres dynamiques*

Pour étudier l'évolution du système, il est commode d'introduire une fonction de Lyapunov \mathcal{L} , à partir de l'équation (14) par :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial S} = -f(S) = -\frac{dS}{dt} \quad (18a)$$

$$\text{avec } \mathcal{L} = -4 \times \langle \Gamma_t \rangle \int_0^S \left\{ (1-\sigma)^2 \times (\exp(2\sigma/\tau) + \gamma) - (1+\sigma)^2 \times (\exp(-2\sigma/\tau) + \gamma) \right\} d\sigma \quad (18b)$$

Cette fonction de Lyapunov possède quelques propriétés intéressantes pour connaître l'évolution du degré d'ordre S.

(i) \mathcal{L} décroît toujours au cours du temps:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial S} \times \frac{\partial S}{\partial t} = -\{f(S)\}^2 \quad (19)$$

(ii) La pente de $\mathcal{L}(S)$ nous renseigne sur la vitesse de variation de $S(t)$: plus $\mathcal{L}(S)$ sera abrupte et plus l'évolution du degré d'ordre sera rapide.

(iii) $\mathcal{L}(S)$ est minimale pour des états S^* localement stables : en effet d'après l'équation (18) :

$$\left. \frac{dS}{dt} \right|_{S^*} = 0 \longrightarrow \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial S} \right|_{S^*} = 0 \quad (20)$$

et comme S^* est localement stable, on a :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial S} \frac{dS}{dt} \right|_{S^* + \partial S} < 0 \quad (21a)$$

soit en développant la dérivée

$$\left. \frac{\partial S}{\partial S} \left\{ \left. \frac{dS}{dt} \right|_{S^*} + \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{dS}{dt} \right|_S \right) \right\} \right|_{S^*} \equiv (\partial S)^2 \left(-\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial^2 S} \right) < 0 \quad (21b)$$

c'est à dire

$$\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial^2 S} > 0 \quad (21c)$$

ce qui nous montre d'après la propriété (ii) qu'une petite déviation de \tilde{S} diminue toujours en amplitude.

\mathcal{L} peut donc jouer un rôle analogue à celui d'une énergie libre. Cependant elle n'en possède pas toutes les propriétés. En effet, les minima de \mathcal{L} correspondent bien aux états localement stables de \tilde{S} , mais on ne peut pas comparer leurs stabilités respectives [Bellon '89]. Cette restriction mise à part, \mathcal{L} reste un outil précieux pour étudier l'évolution du degré d'ordre sous sollicitation.

Si on fait varier les paramètres de contrôle (γ , τ), la forme de $\mathcal{L}(S)$ change. Nous avons représenté sur la figure IV.B.2 les formes typiques que peut prendre $\mathcal{L}(S)$.

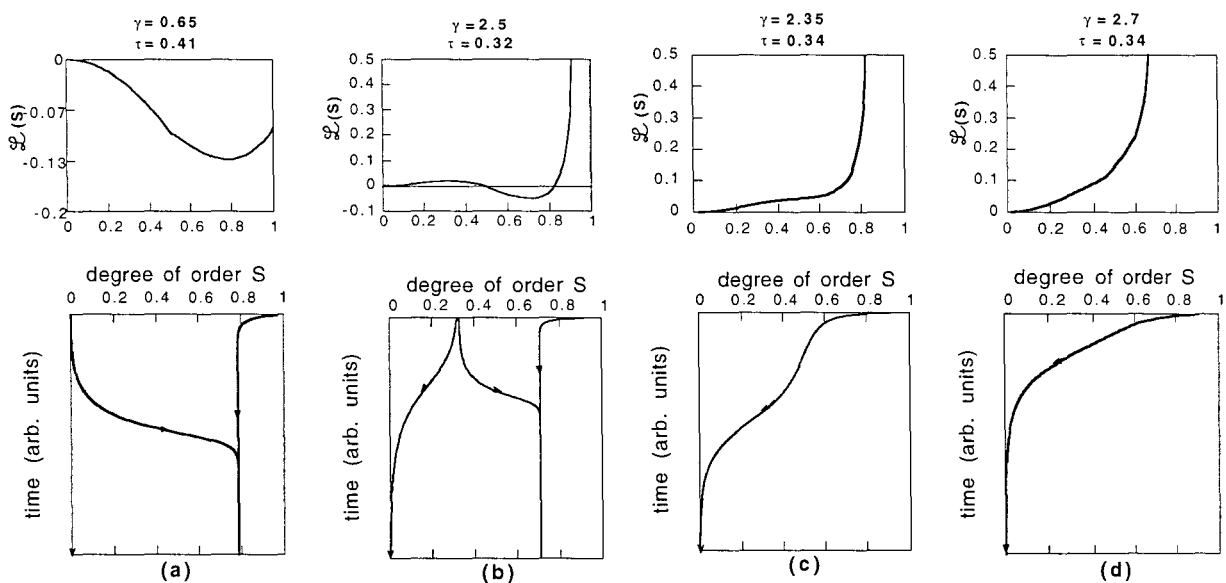


figure IV.B.2.a-d: Les quatre formes typiques de $\mathcal{L}(S)$ et les cinétiques associées en fonction des paramètres de contrôle du modèle (γ , τ) (voir texte).

Quand on passe d'une forme (a) à une forme (d) (où le seul état stable est 0), on a une transition de phase de la phase ordonnée B2 à la phase désordonnée A2. En effet, la forme de $\mathcal{L}(S)$ peut varier continûment d'un *type* (a) à un *type* (d). On passe ainsi d'une phase ordonnée, caractérisée par le degré d'ordre stationnaire \bar{S} associé à la forme de *type* (a), à une phase désordonnée dont le degré d'ordre nul est le minimum d'une forme de *type* (d).

A un couple (γ , τ) fixé, la forme de $\mathcal{L}(S)$ nous renseigne sur les minima localement stables du degré d'ordre. En plus, de par la propriété (ii), elle nous donne aussi une information qualitative sur l'évolution cinétique du degré d'ordre pour atteindre ces minima.

Nous avons reporté sur la figure IV.B.2 les quatre formes possibles pour $\mathcal{L}(S)$ (calculées avec l'équation (18)) et les cinétiques correspondantes (calculées avec l'équation (14)).

(i) Avec une forme de "type (a)", $\mathcal{L}(S)$ présente un seul état stationnaire stable \bar{S} . L'état désordonné est instable. En faisant varier les paramètres de contrôle (γ , τ), on peut rapprocher la valeur de \bar{S} aussi proche que possible de $S=0$. Ce jeu de paramètres se traduit sur l'évolution du degré d'ordre par une "cinétique de type (a)". Si on part d'un état ordonné, le degré d'ordre décroît doucement de 1 à \bar{S} . Si on part d'un état désordonné, l'alliage se réordonne jusqu'à atteindre un degré d'ordre \bar{S} .

(ii) Avec une forme de "type (b)", $\mathcal{L}(S)$ présente deux états stationnaires stables \bar{S} et 0. De plus, il existe entre ces deux états un état stationnaire instable \hat{S} . Cet état stationnaire ne peut être complètement désordonné ($\hat{S}>0$ car sinon on se retrouve dans le cas (a)). Ce jeu de paramètres se traduit sur l'évolution du degré d'ordre par une "cinétique de type (b)". Si on part d'un état partiellement ordonné dont le degré d'ordre est inférieur à \hat{S} , l'alliage se met en désordre jusqu'à $S=0$. Et si on part d'un état partiellement désordonné dont le degré d'ordre est supérieur à \hat{S} , l'alliage se met en ordre jusqu'à \bar{S} .

Cependant, ici on se retrouve dans le cas où $\mathcal{L}(S)$ est inefficace pour prédire lequel des deux états partiellement stables \bar{S} ou 0 est le plus stable : $\mathcal{L}(S)$ n'est pas une énergie libre, la profondeur des puits sur la figure IV.B.2.b, ne nous renseigne pas sur la stabilité relative de ces deux minima localement stables. Pour répondre à cette question, il faut construire un potentiel stochastique $\Psi(S)$ qui sous sollicitation, est le pendant d'une énergie libre d'équilibre [Bellon '89]. La profondeur des minimums de $\Psi(S)$ permet alors de connaître la stabilité relative de \bar{S} et 0. Fort de la connaissance de $\Psi(S)$ on peut alors décrire les "cinétiques de type (b)" de la façon suivante : un alliage ordonné B2 se désordonne jusqu'à atteindre le degré d'ordre stationnaire \bar{S} ; si \bar{S} correspond à un état localement stable, le système va rester un certain temps avec ce degré d'ordre puis il continuera à se mettre en désordre pour atteindre $S=0$; si \bar{S} est l'état le plus stable, le système va rester avec ce degré d'ordre (figure IV.B.3). Un alliage A2 va rester désordonné si $S=0$ est l'état le plus stable, sinon il va se réordonner jusqu'à \bar{S} après un moment ($S=0$ est seulement localement stable).

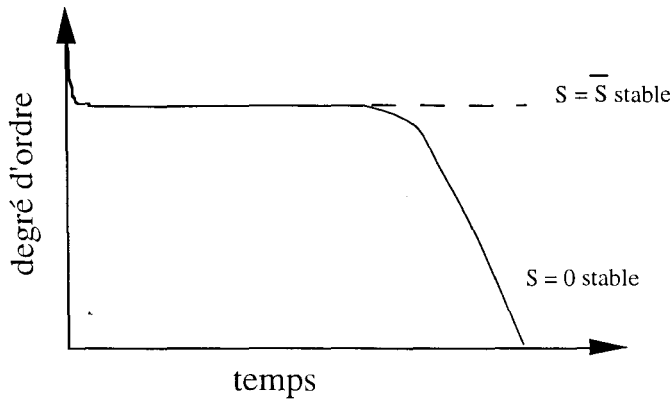


figure IV.B.3 : évolutions possibles avec une cinétique de type (b) lors d'une mise en désordre.

(iii) Avec une forme de "type (c)", $\mathcal{L}(S)$ présente un seul état stationnaire stable $S=0$. Cependant $\mathcal{L}(S)$ présente un épaulement pour $S>0$. Ce jeu de paramètres se traduit sur l'évolution du degré d'ordre par une "cinétique de type (c)". Si on part d'un état ordonné, le degré d'ordre décroît doucement de 1 à 0. Cette décroissance est non monotone et on observe un ralentissement de la vitesse de mise en désordre.

(iv) Avec une forme de "type (d)", $\mathcal{L}(S)$ présente un seul état stationnaire stable, $S=0$. Une "cinétique de type (d)" se caractérise par une décroissance continue jusqu'à $S=0$ d'un alliage initialement ordonné.

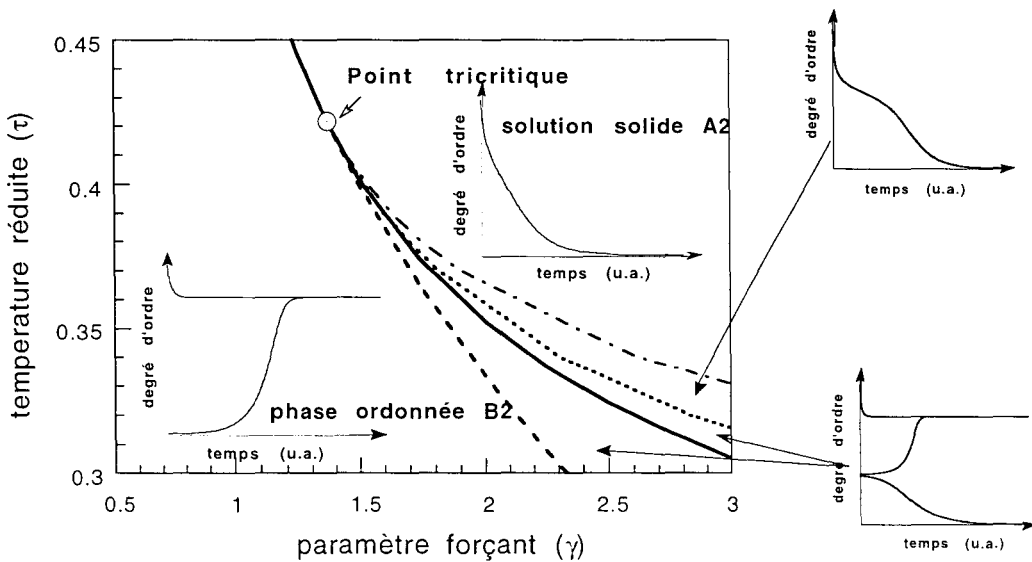


figure IV.B.4 : diagramme d'équilibres dynamiques (τ, γ) calculé à partir de l'équation (18) (la ligne de transition qui sépare le domaine (b) en deux a été calculée avec $\Psi(S)$). Visualisation des différents domaines d'existence des quatre types de cinétique.

Sur la figure IV.B.4 nous avons reporté dans le plan (γ, τ) , les états stationnaires dynamiques stabilisés sous sollicitation extérieure.

Les domaines d'existence des quatre types de cinétique déduits de la forme de $\mathcal{L}(S)$ sont aussi reportés sur ce diagramme. Les frontières de ces différents domaines sont calculées avec l'équation (18) par :

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial^2 S} \right|_{S=0} = 0 \quad (23)$$

pour les frontières (a)-(d) et (a)-(b), par :

$$\left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial S} \right|_{S=S^*} = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial^2 S} \right|_{S=S^*} = 0 \quad (24)$$

pour la frontière (b)-(c) avec \bar{S} l'état localement stable des cinétiques de *type (b)* et par :

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial^2 S} \right|_{S=S^*} = \left. \frac{\partial^3 \mathcal{L}}{\partial^3 S} \right|_{S=S^*} = 0 \quad (25)$$

pour la frontière (c)-(d).

Sur ce diagramme (γ, τ) on peut facilement visualiser les transitions de phases en fonction des paramètres de contrôle du modèle. Ce diagramme d'équilibre dynamique est l'analogue d'un diagramme (Pression, Température) à l'équilibre.

En variant les paramètres de contrôle, si on passe du *domaine (a)* au *domaine (d)*, la forme de $\mathcal{L}(S)$ peut varier continûment de (a) à (d). En effet, l'état stationnaire \bar{S} d'une forme de *type (a)* peut être aussi proche que possible de 0. La transition est du second ordre. Par contre, si on passe du *domaine (b)* au *domaine (d)*, la transition est du premier ordre. En effet pour passer d'une forme de *type (b)* à une forme de *type (d)*, il faut que \bar{S} devienne nul, ce qui implique un saut brutal de \bar{S} à 0 car il faut "sauter" l'état instable qui a un degré d'ordre \hat{S} , strictement positif.

On voit bien sur ce diagramme qu'il existe un point tricritique (γ^*, τ^*) au-dessous duquel la transition qui est du second ordre à l'équilibre devient du premier ordre sous sollicitation.

Le point tricritique est déterminé avec l'équation (18) par :

$$\left. \frac{\partial^4 \mathcal{L}}{\partial^4 S} \right|_{S=0} = 0 \quad (22)$$

La ligne de transition B2-A2 est calculée avec l'équation (18) quand la transition est du second ordre. Le potentiel stochastique $\Psi(S)$, permet de calculer cette frontière lorsque la transition devient du premier ordre [Bellon '89] (on a pris la ligne calculée pour les mêmes mécanismes élémentaires que ceux considérés en champ moyen).

On trouve pour le point tricritique :

$$\tau^* = 0.42 \text{ et } \gamma^* = 1.37.$$

Il est important de noter que la ligne de transition en dessous du point tricritique, déterminée à partir de $\Psi(S)$, coupe le domaine (b) en deux. Dans la zone inférieure, la phase ordonnée de degré d'ordre \bar{S} est localement stable. Cette zone est délimitée par la ligne de transition et par la frontière (a-b); on appelle cette dernière la spinodale d'ordre. Dans la zone supérieure, la phase désordonnée est localement stable. Cette zone est délimitée par la ligne de transition et par la frontière (b-c). On appelle la ligne (c-d) la spinodale de désordre.

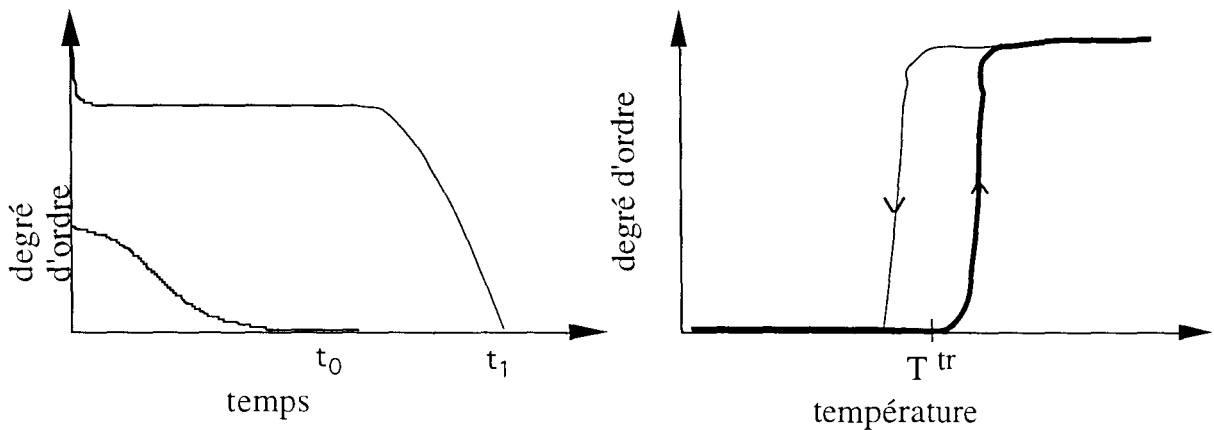


figure IV.B.5.a-b : schématisation de l'origine du phénomène d'hystérésis caractéristique d'une transition du premier ordre. a/ évolution cinétique du degré d'ordre dans la zone de transition en fonction du degré d'ordre initial. b/ évolution du degré d'ordre stationnaire en fonction de la température.

Dans ce domaine (b), le degré d'ordre atteint au temps t dépend de l'état initial de l'alliage. C'est ce qui est à l'origine du phénomène d'hystérésis schématisé sur la

figure IV.B.5.a. Pour une température de transition T^{tr} , quand on augmente la température une solution solide reste désordonnée jusqu'à $T=T^{tr} + \Delta T$ et quand on baisse la température une phase B2 reste ordonnée jusqu'à $T=T^{tr} - \Delta T$. C'est ce que traduit une cinétique de *type (b)* schématisée figure IV.B.5.a. Au temps t_0 un alliage B2 est encore ordonné alors qu'un alliage A2 est désordonné : cela se traduit sur la figure IV.B.5.b par le cycle d'hystérésis. Si on avait attendu le temps t_1 , ce cycle se serait refermé, par contre le transitoire lui est toujours là. Ceci montre bien que l'information cinétique est plus riche que l'état stationnaire seul.

En résumé ce modèle prévoit que la transition qui est du second ordre à l'équilibre peut devenir du premier ordre sous sollicitation. Ce passage à une transition du premier ordre se traduit notamment sur une cinétique de mise en désordre par l'apparition d'un épaulement (cinétique de *type (c)*), voire d'un état transitoire métastable (cinétique de *type (b)*). Ce type de comportement ressemble fort aux observations expérimentales, notamment en ce qui concerne nos expériences à 308 K (figure IV.A.9).

IV.B.1.b Application aux expériences

- *Ajustement aux expériences*

Nous nous proposons de vérifier sur nos 8 expériences les plus complètes (# 1 à 8) si ce modèle est compatible avec nos résultats de manière quantitative.

Pour cela on mesure sur nos huit cinétiques la variation de S par rapport au temps $\frac{dS}{dt}$, en fonction de S. Pour les cinétiques qui présentent un état quasi-stationnaire, on considère uniquement la décroissance de S jusqu'à cet état transitoire, c'est à dire, la partie de la courbe où nous avons le plus de données. Ces courbes sont alors analysées avec l'équation (14). Pour chaque courbe $\frac{dS}{dt}$, on ajuste les trois paramètres de l'équation (14), T_c , Γ_b et Γ_t , de façon à reproduire la décroissance expérimentale. La figure IV.B.6 représente un exemple de sensibilité d'un des paramètres du modèle à l'ajustement.

On trouve un T_c commun pour huit expériences avec une valeur voisine de 900 K. Ce paramètre est alors fixé à 900 K. L'ajustement de l'équation (14) aux expériences permet alors de suivre l'évolution des deux fréquences de saut atomique du modèle en fonction des paramètres de contrôle du broyage (I,T). On peut alors pour chaque broyage défini par (I, T) attribuer un couple (γ, τ) .

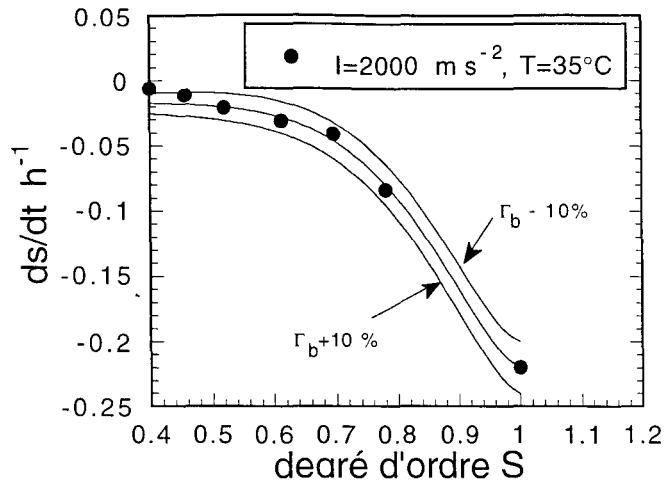


figure IV.B.6 : sensibilité des paramètres de l'ajustement de la cinétique expérimentale à l'équation (14). Exemple d'une variation de Γ_b de plus ou moins 10%.

Ces résultats sont reportés sur les figures ci-dessous : la fréquence de saut balistique est proportionnelle à I (figure IV.B.7a), $\Gamma_b = A_b \times I$ et la fréquence de saut thermique est une fonction linéaire de I (figure IV.B.7b), $\Gamma_t = A_t \times I + B_t(T)$.

• Analyse des résultats de l'ajustement

Tout d'abord il est important de noter que l'ajustement nous montre que T_c est indépendante des conditions de broyage. Cette température est donc caractéristique du matériau broyé. Cependant cette température est inférieure à celle obtenue à partir du diagramme de phase d'équilibre*. Nous expliquerons ce point dans le paragraphe suivant.

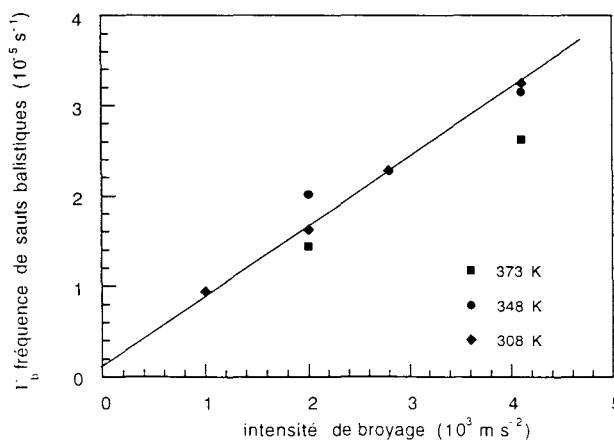


figure IV.B.7a : évolution la fréquence balistique Γ_b , donnée par l'ajustement de nos cinétiques expérimentales à l'équation (14), en fonction de l'intensité de broyage pour les trois températures considérées.

* estimée à 1620 K, voir chapitre III

La fréquence des sauts balistiques, Γ_b est proportionnelle à l'intensité de broyage, avec un coefficient de proportionnalité indépendant de la température. Ce résultat est en accord avec l'idée simple que le désordre induit par les chocs de la bille a lieu dans des bandes de cisaillement dont le nombre augmente avec la quantité de mouvement transmise au matériau.

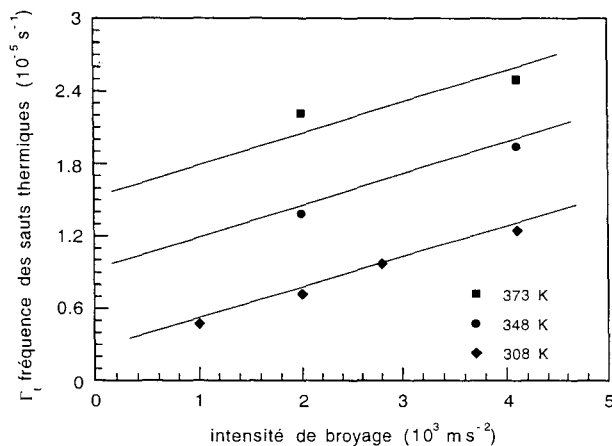


figure IV.B.7b : idem que la figure IV.B.7a pour la fréquence thermique Γ^h .

La fréquence de saut thermiquement activé Γ_t dépend à la fois de l'intensité et de la température de broyage : $\Gamma_t = A_t \times I + B_t(T)$ avec en première approximation A_t indépendant de T et $B_t(T)$ indépendant de I . On peut interpréter cette relation comme le résultat d'un mécanisme de diffusion lacunaire. En effet la fréquence de saut des atomes est définie à partir de la fréquence de saut des lacunes Γ_v et de la concentration lacunaire C_v par :

$$\Gamma_t \propto \Gamma_v \times \bar{C}_v \quad (26)$$

Cette concentration stationnaire de lacunes peut être estimée en considérant que les lacunes sont créées dans les bandes de cisaillement avec un taux de production proportionnel à I ($G_v \times I$ pour les mêmes raisons que le taux de mise en désordre) et éliminées par diffusion aux joints des cristallites. Il en résulte l'équation d'évolution suivante pour les lacunes :

$$\frac{dC_v}{dt} = G_v \times I - k_v^2 \times \Gamma_v \times (C_v - C_v^0) \quad (27)$$

où C_v^0 est la concentration de lacunes à l'équilibre thermique et k_v^2 la force de puits des joints de grains.

A partir de (27) on peut déduire la concentration stationnaire et donc la fréquence de saut atomique Γ_t :

$$\Gamma_t = \bar{C}_v \times \Gamma_v = \frac{G_v}{k_v^2} \times I + \Gamma_v \times C_v^0 \quad (28)$$

On peut alors identifier A_t et B_t :

$$A_t = \frac{G_v}{k_v^2} \quad \text{et} \quad B_t = \Gamma_v \times C_v^0 \quad (29)$$

La force de puits k_v^2 ne dépend que de la taille des grains par

$$k_v^2 \approx 10 \times \left[\frac{a}{d} \right]^2 \quad (30)$$

pour des grains sphériques de diamètre d , avec a le paramètre de maille [Nichols '78]. Comme d est indépendant de la température dans la gamme des températures envisagées (300 - 373K), on peut expliquer l'indépendance de A_t en fonction de la température. De même, l'équation (29) permet de rationaliser le fait que B_t ne dépend que de la température.

On peut déterminer sur la figure IV.B.7, $B_t(T)$, c'est l'ordonnée à l'origine de Γ_t . Si on ajuste une exponentielle de $1/T$ sur $B_t(T)$, on trouve une énergie d'activation de 0.3 eV. Cette énergie est très faible pour une énergie de migration des lacunes !!

• *Prédictions du diagramme d'équilibre dynamique*

A chaque broyage défini par (I, T) , on a attribué avec l'ajustement à l'équation (14) un couple (γ, τ) . On peut alors représenter nos huit expériences de broyage dans le diagramme d'équilibre dynamique (τ, γ) défini dans la partie B1a.

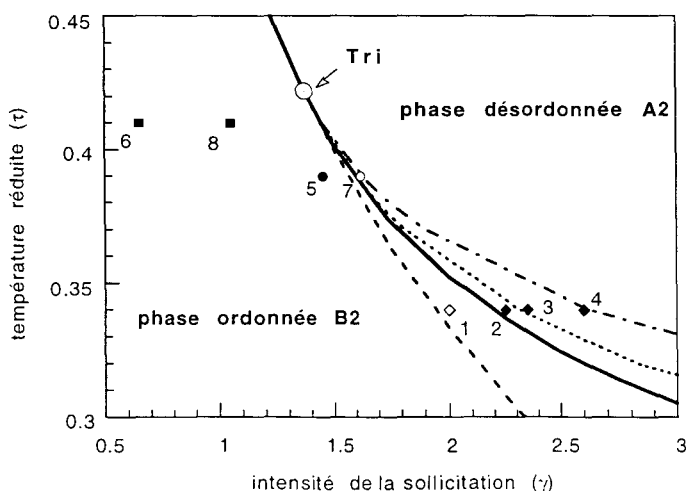


figure IV.B.8 : diagramme d'équilibre dynamique (γ, τ) calculé avec le modèle des alliages forcés. Les points noirs représentent les expériences pour lesquelles la cinétique prédit par le modèle correspond aux observations expérimentales; pour les points blancs (i.e. près de la ligne de transition) il y a un désaccord.

On peut alors remarquer que toutes nos expériences se trouvent près du point tricritique T^{tr} . En effet, on voit sur la figure IV.B.8 que toutes nos expériences sont dans le domaine $0.3 < \tau < 0.45$ et $0.5 < \gamma < 2.7$.

Nous allons maintenant voir que l'ajustement des paramètres τ et γ que nous avons fait, permet de placer les expériences dans le domaine du diagramme d'équilibre dynamique où la cinétique prédite par le modèle correspond à celle observée expérimentalement.

Les expériences 5, 6 et 8 correspondent aux plus faibles valeurs de γ . Expérimentalement, on observe une décroissance douce jusqu'au degré d'ordre stationnaire \bar{S} (figures IV.A.6 et 7). Ces degrés d'ordre stationnaires sont indépendants de l'état initial (#17 et #18). Ces comportements sont typiques des cinétiques de "type a".

L'expérience 7 correspond à un couple (γ, τ) proche de la ligne de transition. On observe aussi une douce décroissance jusqu'à \bar{S} et une expérience de remise en ordre (expérience #9) a montré l'indépendance de \bar{S} vis à vis de l'état initial. Ce comportement correspond à une cinétique de "type a" alors que le modèle prédit une cinétique de "type c". Cependant, il est important de noter que l'approximation de champ moyen devient assez mauvaise pour des conditions aussi proches de la ligne de transition car les fluctuations (i.e. le bruit qui est moyenné dans cette approximation) y jouent un rôle important* [Bellon '89].

Les expériences 1 et 2 ont un comportement expérimental typique d'une cinétique de "type b" dont l'état le plus stable serait l'état désordonné, ce qui se traduit par l'apparition d'un plateau de métastabilité. Sur la figure B1b, on voit que le modèle prédit en effet des cinétiques "type b"; l'état le plus stable devrait être l'état désordonné pour l'expérience 2 et l'état partiellement ordonné pour l'expérience 1. Ces prédictions reproduisent bien l'expérience 2, ce n'est pas le cas pour l'expérience 1 où l'état le plus stable est l'état désordonné. Comme pour l'expérience 7, nous sommes très proches de la ligne de transition.

L'expérience 3 présente un épaulement du degré d'ordre lors de la décroissance vers l'état désordonné. Ce comportement de "type c" est bien prédit par le modèle.

* on peut ainsi montrer en augmentant la taille de la cascade, le nombre d'atomes remplacés en même temps (i.e. une fluctuation sur la mise en désordre), que la ligne de transition $B2 \rightarrow A2$, peut dans certaines conditions se retrouver confondue avec la spinodale de désordre.

L'expérience 4 correspond à la plus forte valeur de γ que nous ayons pu atteindre. Le degré d'ordre décroît rapidement jusqu'à $S=0$ comme on pourrait l'attendre d'une cinétique de "type d". C'est bien ce que prédit le modèle, puisque l'expérience 4 se situe juste à la frontière c-d.

En résumé, les comportements prédits par le diagramme dynamique (τ , γ) correspondent bien pour la plupart aux observations expérimentales. Cependant la position des frontières des différents domaines ne correspond pas strictement à celle calculée par le modèle.

Cette modélisation en champ moyen est l'approximation la plus simple du modèle d'alliage forcé. Elle permet de décrire de façon semi-quantitative la transition ordre-désordre sous broyage. Toutes nos expériences se placent relativement bien les unes par rapport aux autres dans le diagramme d'équilibre dynamique (même si la position des frontières n'est pas tout à fait respectée).

Des simulations Monte Carlo, du même modèle d'alliage forcé, ont été entreprises pour mimer la transition sous irradiation, en considérant les mêmes mécanismes élémentaires que ceux mimés en champ moyen* [Salomons '92]. On montre alors que les différentes frontières sont déplacées vers les plus basses valeurs de γ et τ . De plus, on trouve une température réduite du point tricritique τ^* de 0.23 au lieu de 0.42 en champ moyen et un paramètre forçant γ^* d'environ 3 au lieu de 1.37.

La variété des cinétiques observées s'explique par la présence du point tricritique qui induit l'existence des domaines de cinétiques de "type b" et de "type c".

- *Ordre de la transition et température tricritique*

Le modèle des alliages forcés prédit qu'une transition du second ordre à l'équilibre peut devenir du première ordre sous sollicitation. La présence de cinétiques de "type b" et de "type c" est un indice expérimental que la transition est du premier ordre. Cependant, aucun effet d'hystérésis n'a été observé expérimentalement : lorsque l'on augmente la température de broyage, le degré

* i.e. une mise en désordre par échange entre atomes et une diffusion mimé par échanges directs entre atomes premiers voisins. Et de fait comme les deux types de sauts se produisent par échanges directs, on peut facilement définir un γ .

d'ordre stationnaire croît de façon continue de 0 à 1 (il n'y a pas de "saut abrupt" du degré d'ordre, cf. figure IV.A.8).

Pour visualiser le passage d'une transition du second ordre à une transition du premier ordre, il faut tracer le degré d'ordre stationnaire \bar{S} en fonction des paramètres du modèle. Si la transition est du second ordre, \bar{S} varie continûment avec les paramètres τ ou γ , sinon il y a une discontinuité qui s'accompagne d'une hystérésis.

Sur la figure IV.B.9, on a reporté en trait plein le degré stationnaire en fonction du couple (γ, τ) calculé à partir de l'équation (16). Les symboles pleins correspondent aux états stationnaires des expériences, les vides aux états quasi-stationnaires. Les lignes calculées par le modèle sont un bon guide. On voit clairement que la transition est du second ordre à $\tau = 0.41$ (pas d'hystérésis) et du premier ordre à $\tau = 0.34$. On peut situer la température tricritique expérimentale aux alentours de 350 K.

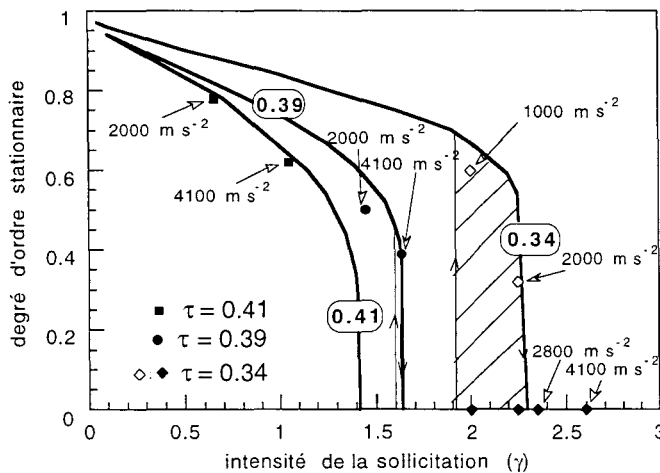


figure IV.B.9 : représentations de l'évolution du degré d'ordre stationnaire en fonction de l'intensité de la sollicitation γ , calculées à partir de l'équation (16) pour trois températures réduites. Lorsque l'on superpose nos points expérimentaux (les symboles pleins représentent les états stationnaires et les vides les états transitoires), il apparaît que la transition B2-->A2 peut devenir du premier ordre sous broyage et la température du point tricritique se trouve aux alentours de 350K.

On se rend compte sur ce diagramme que c'est l'existence d'un point tricritique sous sollicitation qui est à l'origine du bon accord entre le modèle et les expériences. Or la position de ce point tricritique dans le plan (τ, γ) dépend du

niveau d'approximation utilisé [Salomons '92]. Ceci explique la mauvaise valeur de T_c donnée par l'ajustement à l'équation (14).

En effet, expérimentalement la température tricritique T^* se trouve aux alentours de 350 K. Pour ajuster nos cinétiques à l'équation (14) on a forcé la température tricritique réduite $\tau^* = T^*/T_c$ à être égale à 0.42 au lieu de 0.23 (pour une modélisation plus réaliste). On a donc sous-estimé la température critique T_c d'un facteur 1.8*. Cela correspond bien au rapport entre la température de 900 K trouvée par l'ajustement et à la "vraie" température critique estimée à 1620 K.

IV.B.1.c Apports et limitations du modèle de champ moyen

Le modèle en champ moyen de la théorie des alliages forcés reproduit de façon semi-quantitative la transition ordre-désordre dans FeAl sous broyage.

On construit ainsi un diagramme d'équilibre dynamique (intensité de sollicitation \times température) qui permet de prédire en fonction des conditions de broyage la stabilité des phases et le chemin cinétique pour atteindre le degré d'ordre stationnaire.

La présence d'un point tricritique sur ce diagramme d'équilibre dynamique permet de rendre compte des "*cinétiques à plateau*" observées expérimentalement.

De plus, l'analyse des cinétiques nous confirme les états stationnaires observés sont bien le résultat d'une compétition* entre une mise en désordre par cisaillement et une remise en ordre par diffusion lacunaire.

On est alors amené à se demander comment une description aussi grossière permet de reproduire aussi bien les expériences : notamment rappelons que le désordre est traité de manière homogène, le désordre introduit à chaque cisaillement est moyenné dans le temps et dans l'espace et les sauts thermiques se font par échange direct. Sans doute ce modèle prend-t-il les "*bonnes moyennes*" ?

* le rapport entre la température tricritique réduite en champ moyen et en Monte Carlo.

* dans la mesure où cette compétition, qui est le fondement du modèle, permet bien de rendre compte des observations (les détails des mécanismes n'étant pas pris en compte).

De plus, l'absence de fluctuations dans cette approximation, nous interdit de bien reproduire le comportement cinétique près de la ligne de transition B2--> A2 sous le point tricritique (on a alors utilisé un potentiel stochastique qui tient compte du bruit pour l'irradiation). Or, c'est précisément dans cette zone que nous observons les "cinétiques à plateau" qui semblent être caractéristiques du broyage de FeAl. Il est donc intéressant de voir quel est l'apport de la prise en compte des fluctuations dans un modèle plus réaliste.

Nous présentons dans la partie B2 de ce chapitre, une modélisation du broyage par simulation Monte Carlo qui prend en compte les mécanismes élémentaires de manière beaucoup plus fine et dans laquelle les fluctuations sont présentes.

IV.B.2. Simulations à l'échelle atomique

introduction

- *pourquoi ces simulations*

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'un modèle très simple permet de rendre compte de nos observations expérimentales. Il est surprenant que la complexité des processus mis en jeu dans le broyage puisse être simplifiée à ce point.

Ce modèle repose sur la présence de deux fréquences distinctes pour les sauts atomiques : l'une thermiquement activée, l'autre imposée par la sollicitation et proportionnelle à l'intensité. Cependant, en réalité, les sauts thermiques se font par l'intermédiaire des lacunes; ces dernières sont créées par "bouffée" et près des bandes de glissement. Le modèle homogène suppose que la fréquence des sauts est uniforme dans l'espace et dans le temps. Les sauts balistiques traduisent le changement de voisinage d'un atome dû au cisaillement. Là aussi, ces changements sont fortement localisés dans l'espace (de part et d'autre des plans de glissement actifs) et dans le temps (à chaque cisaillement) : ils sont donc corrélés. De plus, l'absence de fluctuations dans le modèle homogène nous interdit de décrire correctement les comportements aux alentours de la ligne de transition (i.e. là où c'est intéressant!).

C'est pour évaluer l'influence de ces diverses "complications"* que nous avons entrepris de simuler par méthode Monte Carlo cinétique le comportement d'un alliage de type FeAl, soumis à des cisaillements à fréquence imposée et dans lequel la diffusion se fait par mécanisme lacunaire.

- *objectif de ces simulations*

L'objectif de ces simulations par rapport au modèle de champ moyen, est de :

i/ voir si la prise en compte des fluctuations permet de mieux reproduire les caractéristiques des expériences de broyage, notamment près de la ligne de transition $B2 > A2$.

*et pour voir dans quelle mesure elles se compensent pour redonner le comportement reproduit par le modèle homogène.

ii/ comprendre le rôle de l'hétérogénéité du désordre (espace et temps) introduit par le cisaillement et la manière dont le modèle en champ moyen prend la "bonne moyenne".

Les caractéristiques expérimentales que l'on cherche à reproduire peuvent être classées en quatre points :

i/ on peut mettre un désordre ou stabiliser un degré d'ordre stationnaire sous cisaillements répétés.

ii/ on atteint le même degré d'ordre stationnaire que l'on parte d'un alliage ordonné B2 ou désordonné A2.

iii/ ces régimes stationnaires sont contrôlés par T et I^* .

iv/ dans une certaine gamme de sollicitations, on observe un comportement typique d'une transition du premier ordre (i.e. plateau de métastabilité dans les expériences)

Notons que seuls les trois premiers points sont bien reproduits par le modèle en champs moyen mais la métastabilité ne peut être reproduite par l'approximation de champ moyen.

Après avoir présenté succinctement les simulations atomiques par méthode Monte Carlo, nous présentons les résultats obtenus avec les différents jeux de mécanismes pour les quatre points considérés. Enfin, nous définissons les paramètres de contrôle du système et nous discutons de l'apport de ces simulations pour la compréhension de la transition de phase ordre-désordre sous déformations répétées.

IV.B.2.a. Méthode utilisée : Monte Carlo cinétique

IV.B.2.a.1 Généralités

- *Construction d'un alliage représentatif de Fe₅₀Al₅₀*

On considère un cristal cubique centré construit à partir de $N \times N \times N$ ($N=64$ ou $N=32$) mailles cubiques centrées, qui sont répétées à l'infini par conditions aux limites périodiques (CLP). Sur ce réseau rigide, on considère un alliage

* I est proportionnelle à Γ^{bal} , voir IV.B.1

$A(50+x)B(50-x)$ ($x=0$ ou 1) : les atomes A et B interagissent entre premiers voisins par des énergies d'interaction de paires ϵ_{ij} (i et j égal A ou B, et par simplicité on a pris $\epsilon_{AA}=\epsilon_{BB}$). On a fixé l'énergie d'ordre Ω ($\Omega = \epsilon_{ii} + \epsilon_{jj} - 2\epsilon_{ij} = 2\{\epsilon_{AA}-\epsilon_{AB}\} > 0$) de façon à reproduire une température de transition ordre désordre d'environ 1500 K* (cf. fig IV.B.1-a). La diffusion est assurée par une lacune qui s'échange avec les atomes premiers voisins (voir l'algorithme à temps de résidence présenté en annexe 4). Les ϵ_{ij} ont été choisies de façon à reproduire une énergie de migration des lacunes de 1.7 eV dans la phase ordonnée*.

Sur la figure IV.B.10-a, nous avons tracé le diagramme de phase d'équilibre (C, T) reproduit avec ces d'interactions aux premiers voisins.

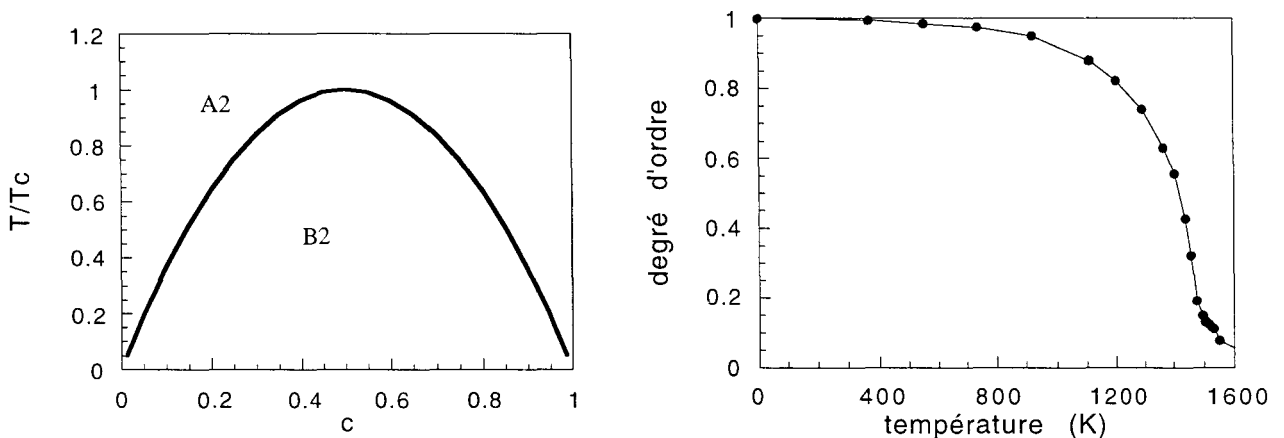


figure IV.B.10 : a/ diagramme de phase (C, T) obtenu avec les interactions aux premiers voisins. b/ degré d'ordre d'équilibre thermique obtenu avec l'algorithme lacunaire Monte Carlo en fonction de la température : la transition est du second ordre ($S = 0.2$ à la transition voir texte).

Pour un alliage stoechiométrique (fig. IV.B.10-b), on reproduit bien avec ce mécanisme lacunaire le fait que la transition ordre-désordre d'équilibre est du second ordre. Le degré d'ordre reporté est calculé par transformée de Fourier (voir plus loin) : il convolue le degré d'ordre à longue (LRO) et à courte distance (SRO). Ceci explique pourquoi le degré d'ordre est non nul à la transition. Pour déterminer la température critique T_c on ne tient pas compte de la "queue de courbe" qui ne correspond qu'au SRO. On trouve $T_c=1510$ K, ce qui correspond bien à l'alliage $Fe_{50}Al_{50}$ que nous voulons reproduire.

* ce qui est bien représentatif de $Fe_{50}Al_{50}$ ($T_c=1620$ K et $\Delta H^m=1.7$ eV).

- *déroulement d'une simulation*

Au cours du temps, les atomes changent de position par deux mécanismes distincts :

i/ Des mouvements collectifs induits par le broyage et mimés en utilisant les mécanismes élémentaires de déformation plastique décrits dans l'annexe 3, qui provoquent l'apparition de parois d'antiphases (APB) et dont la géométrie dépend du mécanisme envisagé : les superdislocations a $\langle 111 \rangle$, dissociées ou non, induisent respectivement soit deux plans d'APB, soit des tubes d'APB.

Pour chaque cisaillement qu'il soit mimé par un plan ou un tube de paroi antiphase, on tire au sort l'un des douze systèmes de glissement $\{110\} \langle 111 \rangle$, et l'endroit d'où on initie la mise en désordre. La fréquence de ces cisaillements est fixée à Γ^{sh} .

ii/ Des sauts thermiquement activés par un mécanisme lacunaire qui assurent la diffusion de l'alliage. La fréquence de ces sauts est calculée comme décrit dans l'annexe 4. Les lacunes sont traitées soit de manière conservative soit de manière non-conservative (voir annexe 3).

- *remarque sur la vitesse de migration en fonction du degré d'ordre*

A chaque pas de simulation, lorsqu'un événement thermique est choisi, on échange la lacune avec l'un de ses huit premiers voisins. A chaque échange possible, on attribue une probabilité qui, pour une température donnée, ne dépend que des premiers voisins de la paire atome-lacune, c'est à dire, du degré d'ordre local.

Nous présentons ci-dessous deux exemples instructifs (ici on considère par simplicité la diffusion dans une seule direction, pour plus de détails sur les mécanismes de diffusion voir [Athènes '97]). Ils montrent l'influence du degré d'ordre local sur la diffusion telle que nous la modélisons avec le modèle de liaisons coupées.

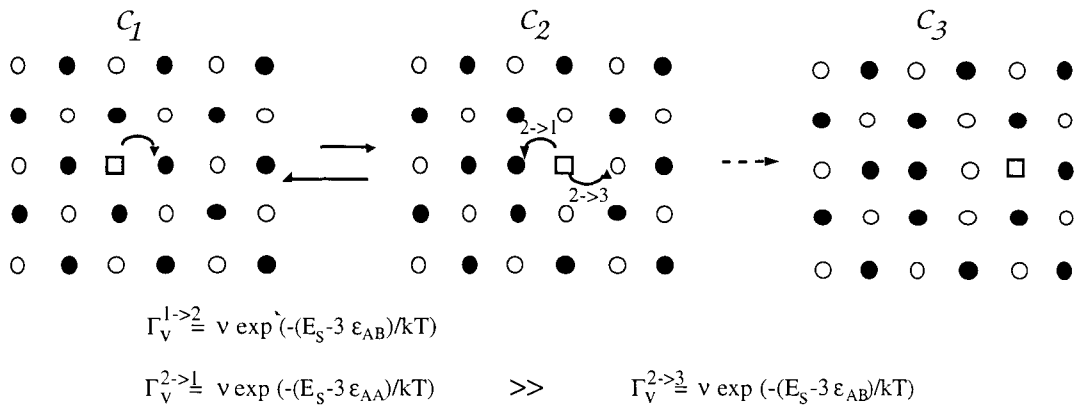


Figure IV.B.11a : exemple de diffusion dans la phase B2 montrant le piégeage de la lacune. Les atomes A sont noirs et les B, blancs. La diffusion de la lacune permet au système d'explorer les différentes configurations C_1, C_2 et C_3 avec des fréquences $\Gamma^{i \rightarrow j}$ ($i, j=1, 2$ et 3).

Dans un domaine parfaitement ordonné (figure IV.B.10-a) à basse température, il n'y a pas d'antisites et la lacune dans la configuration C_1 a autant de chance de s'échanger avec chacun des huit premiers voisins, créant ainsi un antisite (C_2). Au pas suivant, la probabilité de retour de la lacune dans sa configuration initiale est favorisée car cela coûte moins cher au système de couper des liaisons A-A que des liaisons A-B ($|\epsilon_{AB}| > |\epsilon_{BB}|$). Le système fait donc un grand nombre d'aller-retours $C_1 \leftrightarrow C_2$ avant de se "dépierger" par la configuration par C_3 : on dit alors que la lacune est piégée dans la phase ordonnée.

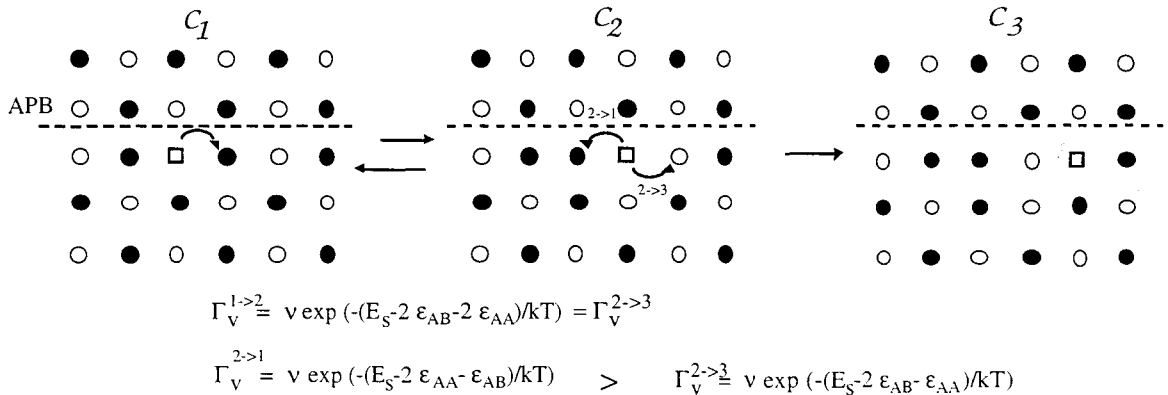


Figure IV.B.11-b : Exemple de diffusion le long d'une APB : la lacune est dépiégée. Voir ci-dessus pour les légendes.

Le long d'une paroi antiphase (figure IV.B.10-b), il y a des antisites et la lacune peut diffuser le long de cette APB. En effet, même si à partir de la configuration C_2 , le retour à C_1 est plus favorable que le passage à C_3 , la différence entre les fréquences $\Gamma^{2 \rightarrow 3}$ et $\Gamma^{2 \rightarrow 1}$ est plus faible que pour une phase B2 parfaite et la fréquence de transition $\Gamma^{2 \rightarrow 3}$ est identique à celle de la transition initiale, $\Gamma^{1 \rightarrow 2}$.

IV.B.2.a. 2 Spécificité de nos simulations

Dans cette étude, deux grands types de simulations ont été effectués :

i/ des simulations où les lacunes sont traitées comme une espèce *conservative*, on utilise l'algorithme de Monte Carlo cinétique présenté dans l'annexe 4.

ii/ des simulations où les lacunes sont traitées comme une espèce *non-conservative* (voir Annexe 3), on utilise l'algorithme de Monte Carlo cinétique spécifique que nous avons développé et que nous présentons ci-dessous.

Pour la partie "*mise en désordre*" de ces deux types de simulations, nous avons envisagé les deux mécanismes probables présentés en annexe 3, les détails de la prise en compte de ces mécanismes sont présentés ci-après.

- *algorithme avec lacunes non-conservatives*

Pour prendre en compte toutes les sources de fluctuations imposées à l'alliage, nous avons mis au point un algorithme où les lacunes sont traitées comme une espèce non-conservative. A chaque cisaillement, on crée un nombre N_v de lacunes (qui dépend du taux de production G_v). Ces lacunes étant produites par le mouvement non-conservatif de dislocations (voir annexe 3) on suppose qu'elles sont réparties au hasard dans le volume du grain; chaque fois que l'algorithme sélectionne un processus de cisaillement, on choisit par tirage au sort N_v sites dans la boîte et on remplace les atomes qui les occupent par des lacunes. Les bords de la boîte de simulation miment alors un joint de cristallite (la taille de nos boîtes 10 à 20 nm reproduit bien l'aspect nanocristallin des matériaux broyés) : les lacunes s'éliminent lorsqu'elles atteignent ce joint; lorsqu'une lacune atteint un site de bord de boîte actif pour l'élimination (on peut faire varier le pourcentage E_v de ces sites), elle est remplacée par un atome A ou B de façon à ce que la concentration moyenne dans la boîte de simulation au cours du temps reste autour de la concentration initiale.

Il faut noter que dans cet algorithme le bord de la boîte de simulation est un "*mauvais joint*" car il n'y a pas de production thermique de lacunes (le traitement d'un vrai joint est plus délicat). Cependant si la concentration stationnaire de lacunes est largement supérieure à la concentration à l'équilibre alors la production aux joints de grains peut être sans doute négligée par rapport à la production de volume, et ce modèle ne doit pas être trop mauvais.

- *mécanismes de mise en désordre*

Si on introduit une paroi d'antiphase plane dans la boîte de simulation (résultant du passage une dislocation), alors les conditions aux limites périodiques (CLP) en introduisent automatiquement une seconde au bord de la boîte. Pour éviter ce phénomène qui n'est pas physique, nous introduisons du désordre tel qu'il serait créé par un dipôle de dislocations non coplanaires. Ce mécanisme crée donc deux *plans d'antiphase* parallèles et distants de la distance entre les deux dislocations du dipôle. Pour respecter les CLP, il est nécessaire que cette distance représente un nombre impair de plans atomiques. Concrètement, pour les *plans d'antiphase* le cisaillement est mimé en déplaçant dans 3 plans $\{110\}$, les atomes d'un vecteur de Burgers dans la direction $\langle 111 \rangle$ (figure IV.B.12-a).

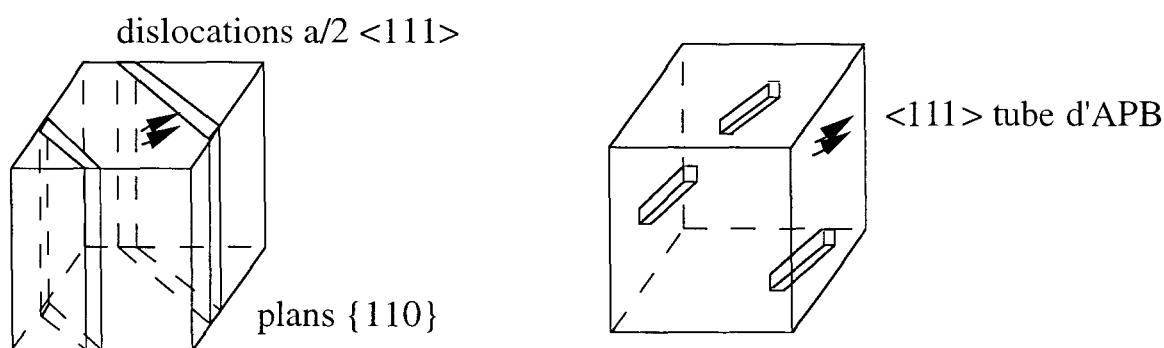


figure IV.B.12a-b: représentation schématique d'un plan (a) et d'un tube (b) d'APB.

Pour une superdislocation crantée, il y a formation d'un *tube d'antiphase* dont la dimension est déterminée par la distance entre les crans et la hauteur des crans (voir annexe 3). En fait, on propage un dipôle de dislocations coplanaires mais dont les crans sont non coplanaires et les CLP n'introduisent pas d'artefact. Concrètement pour les *tubes d'antiphase*, le cisaillement est mimé en déplaçant dans un tube de section carré 3×3 d'un plan $\{100\}$ et de direction $\langle 111 \rangle$ les atomes d'un vecteur de Burgers dans la direction $\langle 111 \rangle$ (figure IV.B.12b).

Le déplacement des atomes suivant ces deux règles de sauts, génère au cours du temps une série de configurations atomiques à partir desquelles nous pouvons calculer l'évolution de grandeurs mésoscopiques caractéristiques de l'alliage.

- *moyens d'analyse*

Le degré d'ordre S , est calculé en intégrant l'intensité diffractée autour du pic de surstructure (100) obtenue par transformée de Fourier de la fonction de

corrélation de paires. L'évolution de ce degré d'ordre au cours du temps est directement comparable à l'évolution du degré d'ordre mesuré par DRX dans nos expériences de broyage.

En comptant la proportion d'atomes qui sont sur leur sous-réseau d'origine, on obtient le *degré d'ordre par sous-réseau* S_{SR} . Pour un alliage mono-domaine, les deux degrés d'ordre S et S_{SR} sont égaux, pour un alliage où le pourcentage des deux variants est identique, S_{SR} est nul. La mesure S_{SR} nous permet donc de qualifier la microstructure (entre mono et multi-variant) mais aussi de *quantifier* le pourcentage relatif de chaque variant.

Ces microstructures peuvent être visualisées sur des coupes (100) de la boîte de simulation :

i/ soit en indiquant la nature chimique des atomes, ce qui permet de révéler le variant des domaines ordonnés.

ii/ soit en indiquant le degré d'ordre local* (i.e. le SRO), ce qui permet de révéler les APB; mais avec cette représentation l'information sur la nature du variant des domaines ordonnés est perdue.

IV.B.2.b. calibrage et paramètres étudiés

Les paramètres d'une simulation sont la température T , la fréquence de cisaillement Γ^{sh} , la concentration de lacune C_V ou le nombre de lacunes créées par cisaillement N_V , respectivement pour les lacunes conservatives ou non-conservatives et la taille du système.

Avec l'algorithme à lacunes conservatives, la concentration de lacunes est constante au cours d'une simulation, elle est fixée au départ. Avec l'algorithme à lacunes non-conservatives, la concentration de lacunes dépend de la fréquence de cisaillement Γ^{sh} et du taux de production G_V (N_V/N^3 par cisaillement), elle évolue au cours du temps.

On étudie l'évolution du degré d'ordre en fonction des paramètres de la simulation (T , Γ^{sh} , C_V et/ou G_V) et du mécanisme de sollicitation : *plans* ou *tubes* d'APB.

* calculé en comptant la proportion de "bons" premiers voisins.

• *définition des fluctuations*

Pour comparer les différents modes de déformation entre eux, il est commode d'exprimer Γ^{sh} , en nombre d'antisites créés par atome et par seconde (i.e. des remplacements par atome et par seconde, RPA s^{-1}), ce qui revient au Γ^{b} du modèle en champ moyen. De plus, la concentration de lacunes étant aussi un paramètre que nous étudions dans l'algorithme "*conservatif*" et qui varie dans l'algorithme "*non-conservatif*", il est pratique de raisonner avec une fréquence en RPA par seconde et par concentration de lacunes stationnaires, que nous appellerons Γ^{anti} par la suite.

On comprend alors que pour un Γ^{anti} fixé, il existe deux degrés de liberté qui correspondent à deux niveaux de fluctuations par rapport au même Γ^{b} en champ moyen :

i/ des fluctuations relative aux RPA qui sont caractérisées par le nombre d'atomes d'antisites G^{anti} créés par événement de cisaillement et par atome du système. On peut simplement calculer G^{anti} ,

pour les plans d'APB il est de :

$$G^{\text{anti}} = 4 \frac{N^2}{N^3} \quad (31)$$

et pour les tubes d'APB de :

$$G^{\text{anti}} = 16 \frac{N}{N^3} \quad (32)$$

alors qu'il est de $2/N^3$ pour des échanges directs.

on voit alors que pour un taux de remplacement fixé, on peut augmenter de deux façons la taille de la fluctuation imposée à chaque cisaillement (i.e. G^{anti}) :

- soit en changeant le mode de sollicitation en passant de tubes à plans d'APB.
- soit en diminuant la taille du système (N) à mode de sollicitation constant.

ii/ des fluctuations plus subtiles relatives à la concentration instantanée de lacunes. En effet cette concentration va jouer sur la réaction du système après chaque nouveau cisaillement (i.e. la vitesse de remise en ordre).

Là encore, il y a deux façons de jouer sur ce paramètre :

- soit en augmentant la concentration de lacunes à Γ^{anti} constant avec des lacunes conservatives (intuitivement, on sent que cela "adoucit" les fluctuations imposées par chaque cisaillement).
 - soit en passant des lacunes conservatives aux lacunes non-conservatives : on ajoute alors des fluctuations plus complètes puisque Γ^{anti} varie à chaque instant en fonction du nombre de lacunes présentes dans le système à l'instant t (ces fluctuations sont variables).
- *calibrage avec les expériences*

Dans les simulations, le temps est calculé grâce au temps de résidence de la lacune, cette dernière étant l'horloge de notre système (voir annexe 4). Ce temps est donc exprimé en unités arbitraires qui sont les secondes du modèle.

La fréquence Γ^{sh} utilisée est donc aussi exprimée en seconde du modèle, pour pouvoir la comparer aux fréquences de cisaillement expérimentales il faut la convertir en une fréquence exprimée en secondes physiques γ^{sh} .

Dans le cas où les lacunes sont traitées de façon conservative, il suffit de connaître la vraie concentration de lacunes ce qui permet de recalibrer le temps et donc les fréquences de cisaillement γ^{sh} .

On propose dans l'annexe 3, un modèle de cinétique chimique qui permet de calculer cette concentration stationnaire $C_v^{\text{réel}}$ de lacunes en fonction de T et Γ^{sh} .

On a alors :

$$\gamma^{\text{sh}} = \frac{C_v^{\text{réel}}(\Gamma^{\text{sh}}, T)}{C_v^{\text{sim}}} \Gamma^{\text{sh}} \text{ en s}^{-1} \quad (32)$$

En fait, pour nos expériences numériques, on trouve avec les paramètres considérées, que $C_v^{\text{réel}}$ ne dépend pas de Γ^{sh} (voir annexe 3) : ce n'est pas très réaliste. De plus, dans ce modèle de défaut, on considère toujours que la lacune diffuse dans la phase ordonnée (on prend une seule énergie de migration ΔH^m constante et égale à celle de la phase B2) alors que dans la réalité et dans les simulations, il existe tout un spectre d'énergies de migration en fonction du degré d'ordre (voir annexe 3). Aussi nous pensons qu'il ne faut pas trop se fier à

ces valeurs (notamment en ce qui concerne les temps considérés qui pourront paraître démesurés).

Dans le cas où les lacunes sont traitées de façon non-conservatives, les secondes du modèle sont déjà des vraies secondes (dans la mesure où les simulations contiennent le bon nombre de lacunes).

IV.B.2.c. Résultats des simulations

L'étude la plus complète a été effectuée pour les *lacunes conservatives* avec les deux modes de mise en désordre envisagés. Nous avons étudié de manière systématique l'influence de la température et de la fréquence de sollicitation sur les cinétiques et les états stationnaires.

En ce qui concerne l'étude des *lacunes non-conservatives* il n'y a pas eu de systématique, cependant l'étude précise de l'influence des différents paramètres sur les cinétiques à basse température se révèle fructueuse pour la compréhension des cinétiques expérimentales. Cet algorithme permet notamment d'étudier la dynamique des lacunes.

Nous présentons ici les résultats généraux par *jeu de paramètres* en suivant les quatre points de comparaison que nous nous sommes fixés au début du IV.B.2 et en décrivant le résultat de l'hétérogénéité de mise en désordre sur les états stationnaires.

L'ensemble des expériences numériques réalisées est résumé dans trois tableaux regroupés en annexe 5.

IV.B.2.c.1 Lacunes conservatives et plan d'APB

Avec ce jeu de mécanismes élémentaires, on arrive à stabiliser des états stationnaires partiellement ordonnés. De plus, on atteint ces états, que l'on parte d'une structure parfaitement ordonnée ou complètement désordonnée (fig. IV.B.13).

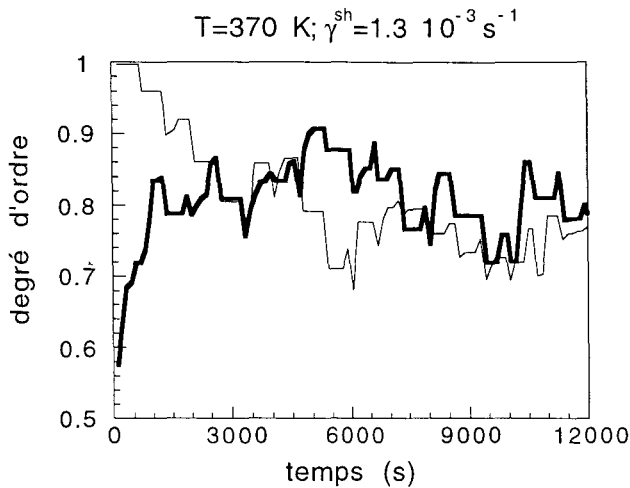


figure IV.B.13 : à 370 K on atteint les états stationnaires quel que soit l'état initial (ordonné ou désordonné).

Sur la figure IV.B.14, nous avons représenté l'évolution de ce degré d'ordre en fonction de γ^{sh} pour trois températures représentatives de la gamme expérimentalement étudiée.

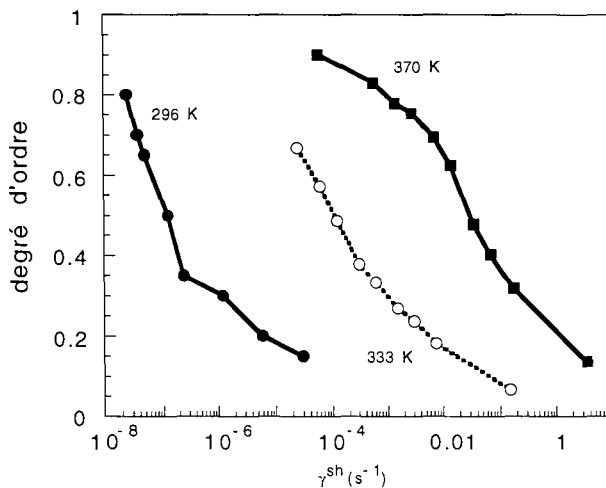


figure IV.B.14: degré d'ordre stationnaire obtenu avec 1 lacune conservative, en fonction de γ^{sh} et T

Le degré d'ordre de ces états stationnaires, à concentration constante (lacunes et atomes), ne dépend que de γ^{sh} et T.

Sur les cinétiques à basse température (296 K), on n'observe pas de plateau de métastabilité. Par contre, on observe à cette température des fluctuations géantes du degré d'ordre, sur de très longues périodes (10^8 secondes !). On a

vérifié que ces oscillations ne sont pas un artefact* de la simulation (voir annexe 6).

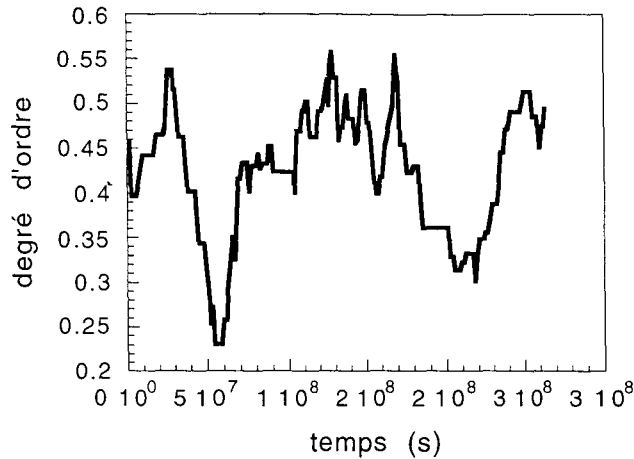


Figure IV.B.15: Oscillations du degré d'ordre à 296 K pour $\gamma^{sh} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Ces oscillations sont liées à l'existence de deux états métastables (voir microstructures ci-après) entre lesquelles le système bascule sous l'effet des fluctuations qui lui sont imposées à chaque cisaillement. Nous pensons que ces oscillations sont liées à une transition du premier ordre (voir IV.B.2.d.2).

Notons que l'amplitude de ces oscillations augmente quand on augmente (en diminuant la taille de la boîte de simulation) la taille des fluctuations à Γ^{anti} constant. De même, si on diminue l'effet de ces fluctuations (en augmentant la concentration de lacunes à taille de boîte constante) on stabilise pour un même Γ^{anti} un état plus ordonné et les oscillations décroissent légèrement.

Une des principales caractéristiques des états stabilisés sous cisaillement est l'hétérogénéité d'ordre provoquée par l'introduction répétée de parois d'antiphase. Sur la figure IV.B.14, on voit deux microstructures typiques des deux états entre lesquels le système bascule à 296 K. Ces microstructures sont constituées de plusieurs domaines ordonnés multi-variants ($S_{\text{Sr}} = 0$) : sur la coupe (100) on voit que ces domaines sont séparés les uns des autres par des parois d'antiphase.

Dans le premier état, les parois d'antiphase sont fines et arrondies, le degré de cette microstructure est plus élevé que le degré d'ordre moyen. Dans le second état, les parois d'antiphase sont épaisses et anguleuses, le degré d'ordre de cette

* i.e. délais fluctuant ou piègeage de la lacune par la phase ordonnée

microstructure est plus petit que le degré d'ordre moyen. On peut alors interpréter ces basculements comme un mouillage des APB par la phase désordonnée (voir annexe 6).

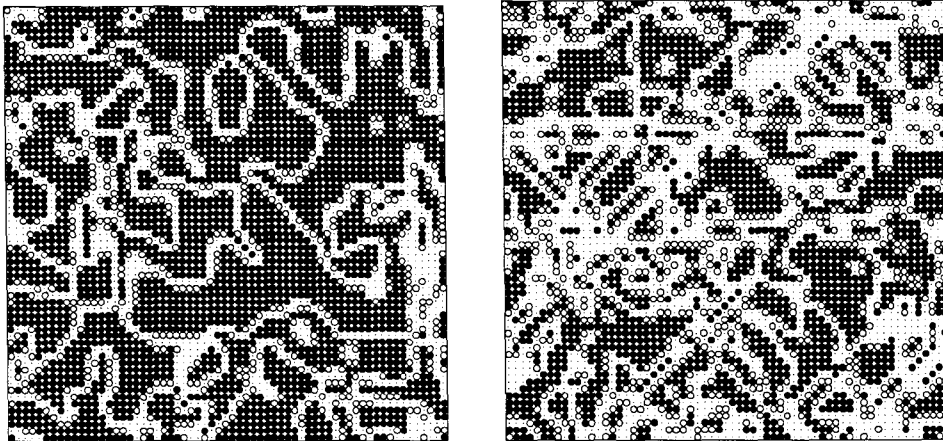


Figure IV.B.16 : microstructures correspondant aux deux états caractéristiques des oscillations observées à 296 K (voir fig. IV.B.15). a: / degré d'ordre "haut" $S=0.53$ b: degré d'ordre "bas" $S= 0.25$.

IV.B.2.c.2 Lacunes conservatives et tubes d'APB

Avec ce jeu de mécanismes élémentaires, on arrive à stabiliser des états stationnaires partiellement ordonnés.

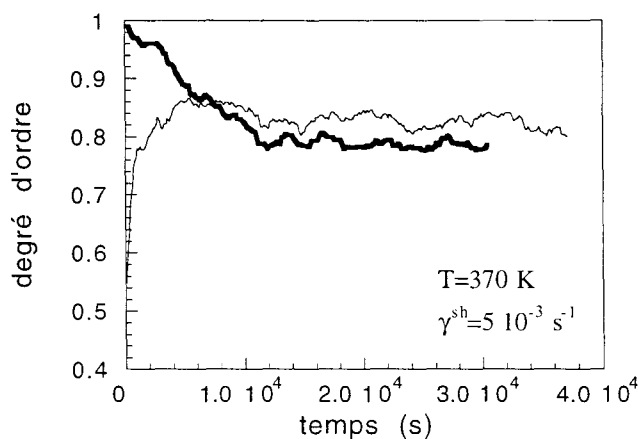


figure IV.B.17: à 370 K on atteint les états stationnaires quel que soit l'état initial (ordonné ou désordonné).

De plus, on atteint le même degré d'ordre stationnaire que l'on parte d'une structure parfaitement ordonnée ou complètement désordonnée (fig. IV.B.17), mais la microstructure de cet état stationnaire dépend de la température. A 370

K les deux états sont pratiquement identiques. Ce n'est pas le cas à 296 K où on stabilise un alliage mono-variant* en partant d'une phase B2 et un alliage multi-variant** en partant d'une phase A2.

Sur les cinétiques à basse température (296 K), on observe en partant d'une phase B2 un plateau de métastabilité (fig. IV.B.18). Ce plateau est relié à l'existence de la phase mono-variant qui résiste transitoirement au cisaillement par les tubes avant de devenir multi-variant.

La résistance de cette phase au cisaillement s'explique par un mécanisme spécifique d'élimination des tubes qui favorise le variant initial (voir annexe 7). De plus, le plateau n'apparaît pas uniquement pour un alliage parfaitement ordonné : il suffit que dans l'alliage ordonné de départ un des deux variants soit légèrement majoritaire (i.e. $S > S_{SR} > 0$) pour observer la résistance de la phase percolée (voir annexe 7).

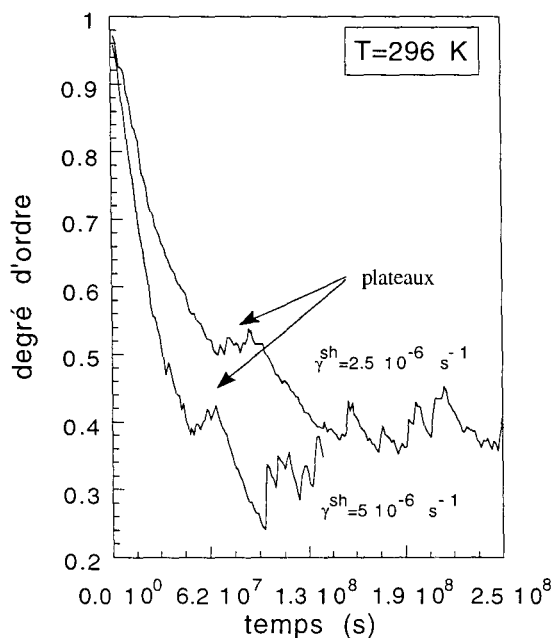


Figure IV.B.18 : à 296K, lors de la mise en désordre, on observe un état transitoire, dont la durée et le niveau de degré d'ordre dépendent de la fréquence de sollicitation.

* Le degré d'ordre par sous-réseau étant égal au degré d'ordre par transformée de Fourier, on a $S_{SR} = S < 1$; l'alliage stabilisé est mono-variant.

** Ici on a $S_{SR} = 0$ et $0 < S < 1$, l'alliage stabilisé possède les deux variants dans la même proportion.

Notons que lorsqu'on augmente la taille des fluctuations, la phase mono-variant n'est plus métastable (elle devient instable), pour un même Γ^{anti} on observe des oscillations de degré d'ordre dans la petite boîte là où on observait un plateau transitoire dans la grande boîte (voir figure 24a dans la discussion). De même si on adoucit ces fluctuations en augmentant la concentration de lacunes, la phase mono-variant devient stable (mais uniquement en partant de la phase ordonnée) pour un même Γ^{anti} et le degré d'ordre stationnaire augmente (voir fig. IV.B.25b dans IV.B.2.d.4).

A concentration constante (lacunes et atomes), le degré d'ordre de ces états stationnaires ne dépend que de γ^{sh} et T. De même le niveau et la durée de l'état transitoire observés à 296K dépendent de la fréquence de sollicitation γ^{sh} (comme pour les expériences).

Une des principales caractéristiques des états stabilisés sous cisaillement est l'hétérogénéité d'ordre provoquée par l'introduction répétée de tubes antiphase. Sur la figure IV.B.19, on voit deux microstructures typiques des deux états ordonnés stabilisés à 296 K soit en partant d'un alliage B2 soit d'un alliage A2.

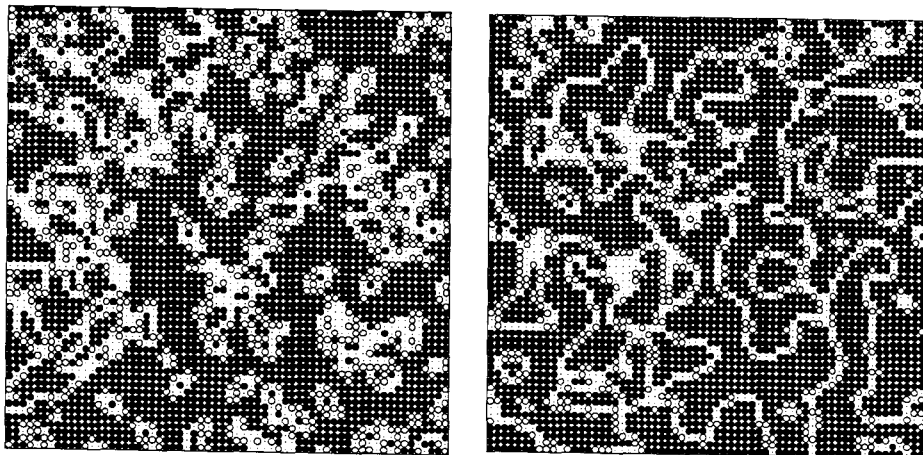


Figure 19 : microstructures correspondant aux deux états caractéristiques pour les tubes : mono-variant en partant d'une phase B2 et multi-variant en partant d'une phase A2.

Dans le premier cas la structure est mono-variant : un seul domaine ordonné percolé contient de la phase désordonnée. Dans le second cas, la structure est multi-variant et on peut définir une taille de domaines ordonnés.

IV.B.2.c.3. Lacunes non-conservatives

Avec ce jeu de mécanismes élémentaires, on arrive à stabiliser des états stationnaires partiellement ordonnés. Dans un cas, on a vérifié que cet état est atteint que l'on parte d'une structure parfaitement ordonnée ou complètement désordonnée.

Les états stationnaires atteints dépendent de T et Γ^{sh} mais aussi du taux de production G_V et du pourcentage de sites d'éliminations efficaces E_V (voir annexe 8). Cependant aucune étude systématique n'a été faite, faute de temps.

A basse température, on montre que la déformation induit dans un premier temps une bouffée de concentration de lacunes. Simultanément la déformation induit la mise en place d'un réseau de diffusion rapide (étape 2, voir fig. IV.B.21a) qui lorsqu'il devient assez dense favorise l'élimination des lacunes aux joints de grain. La mise en désordre peut alors être totale, les lacunes produites par le cisaillement n'ayant plus le temps de recréer de l'ordre avant de disparaître sur les joints.

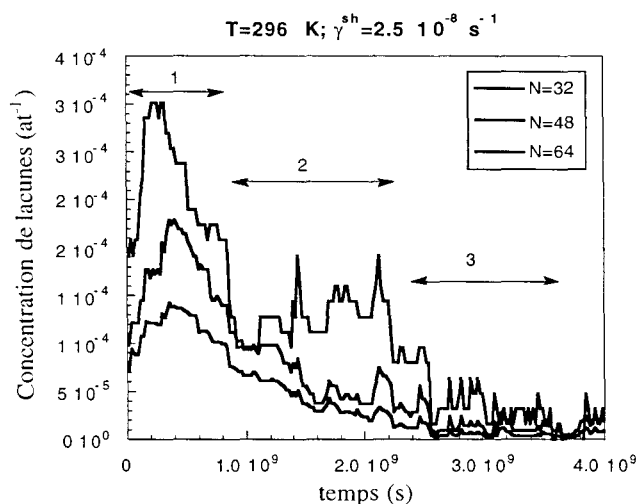


figure 20a : évolution lors de la mise en désordre d'un alliage B2, de la concentration de lacunes en fonction du temps pour différents sous-systèmes inclus dans la boîte de simulation ($N=64$).

Dans l'état actuel du modèle et pour les paramètres qui nous semblent raisonnables (i.e. G_V et E_V , voir annexe 8), cette élimination nous semble trop violente*, les lacunes s'éliminent très rapidement en diffusant le long des APB (cf. fig. IV.B.10-b) et on n'arrive pas à stabiliser d'états partiellement ordonnés avec ce jeu de paramètres.

* Toutefois si on augmente G_V , on peut stabiliser un état stationnaire partiellement ordonné.

Cependant en partant de structures initiales antiphasées, on limite cette élimination et si on s'intéresse au degré d'ordre du coeur du grain, il apparaît dans certaines conditions un *plateau de métastabilité* qui est lié au maintien d'une concentration intermédiaire de lacunes.

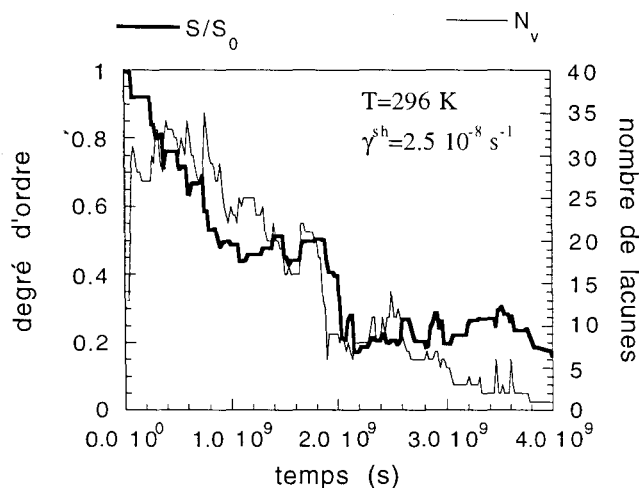


Figure 20 b : évolution comparative du degré d'ordre du coeur du grain ($N=32$) et de la concentration totale de lacunes ($N=64$), lors de la mise en désordre d'une structure antiphasées de degré d'ordre de coeur S_0 .

Ceci montre qu'il y a une très forte corrélation entre la concentration de lacunes et le degré d'ordre au cours de l'évolution cinétique. Il est donc très important de bien modéliser l'évolution de la concentration de lacunes, si on veut reproduire correctement les cinétiques expérimentales. Ceci souligne une des limitations du modèle à ce jour qui néglige les sources thermiques (voir annexe 8).

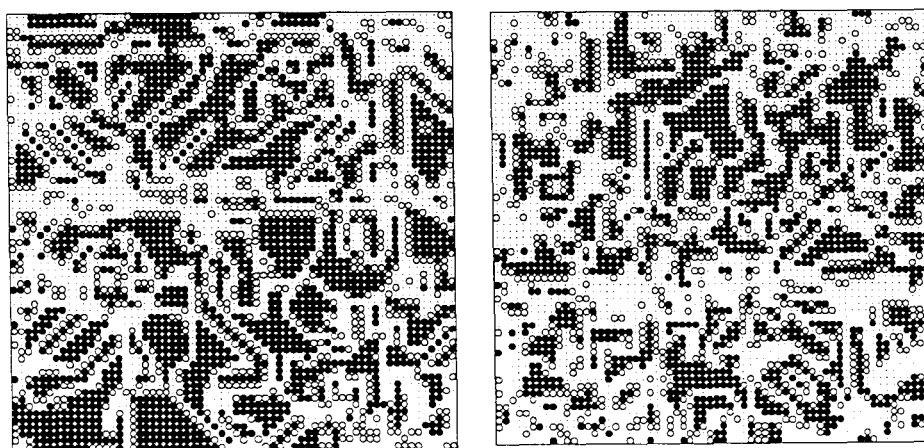


figure 21 : microstructures typiques avec des lacunes non-conservatives. a/ pendant la seconde étape (voir fig. 20a) les APB créent des chemins de diffusion rapide vers le joint. b/ mouillage du joint de grain par la phase désordonnée en régime stationnaire.

La présence des joints de grain est à l'origine d'une hétérogénéité spatiale des microstructures stationnaires : on observe, en plus de l'hétérogénéité de degré d'ordre induite par la déformation, un phénomène de mouillage des joints de grain par la phase désordonnée.

IV.B.2.d. Discussion

Nous discutons dans ce paragraphe l'ensemble des résultats ci-dessus : la façon dont les simulations Monte Carlo décrivent les expériences, l'apport des deux types de fluctuations prises en compte (cf. IV.B.2.b) et enfin le rôle des hétérogénéités (mise en désordre et joint de grain).

IV.B.2.d.1 Régimes stationnaires et réversibilité

Avec les lacunes conservatives on a trouvé pour les deux modes de sollicitation envisagés qu'on peut stabiliser des états stationnaires dont le degré d'ordre est contrôlé par T et Γ^{sh} pour une concentration constante de lacunes. Ces états sont bien atteints, comme dans les expériences, que l'on parte d'une phase initialement ordonnée ou désordonnée.

Pour les lacunes non-conservatives, on atteint aussi des états stationnaires dont le degré d'ordre dépend non seulement de T mais aussi du taux de production G_V et du pourcentage de sites du joint actifs pour l'élimination E_V . La dépendance en Γ^{sh} nous paraît un peu plus erratique (cf. annexe 8) et nous pensons que la prise en compte des lacunes thermiques permettrait de résoudre ce problème (voir IV.B.d.3). Cependant pour certaines conditions (pour un G_V élevé) on observe bien le même degré d'ordre stationnaire que l'on parte d'une phase initialement ordonnée ou désordonnée.

IV.B.2.d.2 Transition entre régimes stationnaires

Pour les deux modèles de déformation étudiés, on reproduit bien la transition entre degrés d'ordre stationnaires à fréquence constante (voir fig. IV.B.22a et IV.B.14). Cette transition a lieu dans une gamme de températures identique à celle des expériences (entre 296 et 370K). Cette gamme très étroite, rappelle une transition du premier ordre.

Notons que si on cherche à ajuster une loi du type $S=S_0(1-\exp(E/kT))$ pour les états stationnaires obtenus à une fréquence de cisaillement constante, on trouve un énergie apparente très faible de 0.3 eV. D'ailleurs, on trouve la même énergie apparente lorsqu'on veut ajuster les états stationnaires expérimentaux à intensité constante (fig. IV.A.8). Cette énergie n'est pas reliée à l'énergie de migration des lacunes que nous avons imposée à 1.7 eV. Et cette énergie apparente n'a rien à voir avec une quelconque énergie d'activation puisque les états stationnaires qu'elle représente sont le résultat d'une compétition entre deux dynamiques dont une seule est activé thermiquement. Cette faible valeur traduit simplement le fait que la transition B2-->A2 se situe dans une gamme de température très étroite, et il ne faut pas comme le font certains auteurs [Goodrich '96, Xu '96] lui attribuer une origine physique.

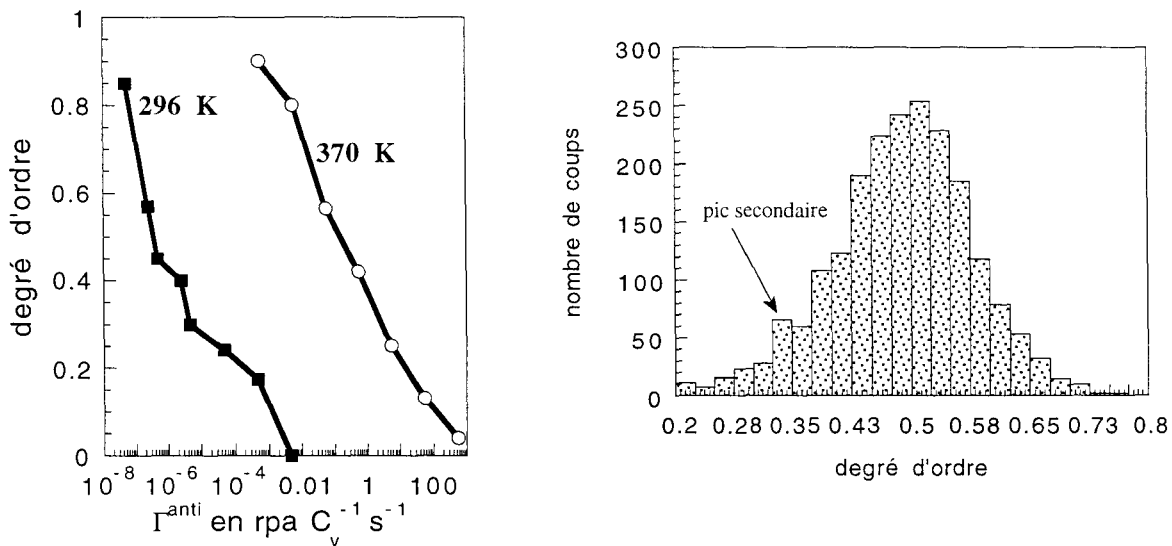


Figure 22 : a/ degré d'ordre stationnaire stabilisé pour les tubes d'APB en fonction de Γ^{anti} ($\propto \Gamma^{\text{sh}}$ ici) pour 2 températures et $N=64$ b/ histogramme de population de degré d'ordre pour les tubes avec $N=32$ à $T=296$ K et à $\Gamma^{\text{anti}} = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ RPA s}^{-1} C_v^{-1}$.

Par contre, la transition en fonction de Γ^{sh} (pour les mêmes conditions de simulation (C_v , G^{anti}) on a $\Gamma^{\text{sh}} \propto G^{\text{anti}}$) est très progressive. Cependant, avec les plans comme avec les tubes, nous avons noté des indices laissant à penser que deux états sont localement stables sous cisaillement à 296K : cette bistabilité se manifeste respectivement par des oscillations ou des plateaux du degré d'ordre qui accompagnent de deux microstructures distinctes. Or, la présence de deux états localement stables est une caractéristique d'une transition du premier ordre pour des transitions d'équilibre.

En effet une transition du premier ordre ne s'observe que dans la limite d'un système de taille infinie. Dans les simulations de Monte Carlo, la transition est forcément étalée du fait de la taille finie du système : le seul moyen de détecter une telle transition est de mettre en évidence l'existence de deux états localement stables [Mouritsen '87].

Pour se convaincre de la présence de ces deux états, nous avons fait une statistique de population de degré d'ordre en fonction du temps. Le résultat est présenté sur la figure IV.B.22b, ces simulations ont été faites avec une lacune conservative pour les tubes d'APB à 296 K et $N=32$. Cet histogramme laisse apparaître l'existence d'un pic principal large centré sur la valeur moyenne du degré d'ordre et d'un pic secondaire qui traduit la présence d'un second état plus désordonné (il faudrait augmenter encore la statistique pour mieux le mettre en évidence). Cependant, cela confirme bien qu'il existe deux états localement stables sous cisaillement à 296K.

L'ensemble de ces observations est donc compatible avec une transition du premier ordre quand on fait varier l'un des deux paramètres de contrôle T ou Γ^{sh} . Notons que dans nos expériences, une contrainte physique nous empêche de faire croître la taille du système à l'infini (on stabilise des nanocristaux), il ne s'agit donc pas d'une transition du premier ordre stricte, mais de quelque chose qui s'en rapproche.

IV.B.2.d.3 rôle des fluctuations en RPA

On a vu que pour une fréquence de cisaillement Γ^{anti} fixée on peut faire varier le nombre d'atomes remplacés à la fois, G^{anti} , soit en changeant le mode de sollicitation (plan, tube et échange direct du champ moyen) soit en changeant la taille du système (N).

Ce paramètre G^{anti} est voisin de la taille de la cascade, " b ", qui avec le flux et la température, est sous irradiation un des paramètres de contrôle de l'état du système [Przybylowicz '94]. En effet, la simulation sous irradiation d'un précipité $L1_2$ dans un alliage type Ni(Al) [Przybylowicz '94], montre que lorsque le précipité ordonné est stable, la taille de la cascade " b " est sans effet*, c'est le flux qui détermine la stabilité du précipité en fonction de la température.

* dans la limite des tailles de cascades étudiées.

Par contre, lorsque le précipité est instable, à flux constant c'est "b" qui dicte le mode de dissolution du précipité (mise en désordre avant ou après la remise en solution du soluté).

Qu'en est il dans notre cas ?

- à taille de boîte constante

Sur la figure IV.B.23, nous avons représenté les états stationnaires obtenus pour une lacune aux deux températures extrêmes des cinétiques expérimentales, en fonction de la fréquence de cisaillement Γ^{anti} pour les deux modes de déformation considérés.

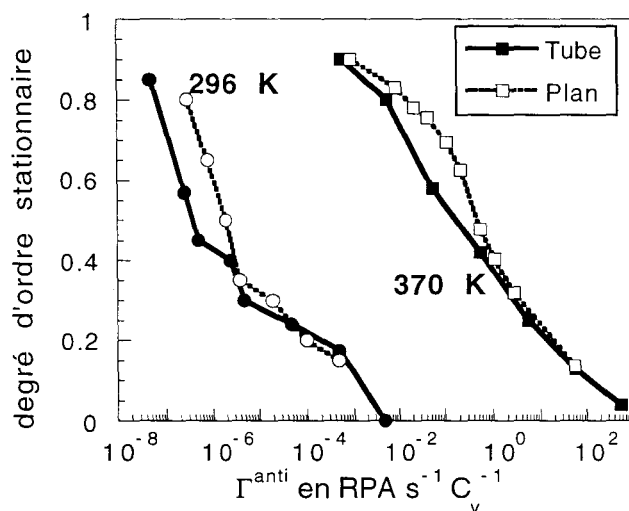


Figure IV.B.23 : degré d'ordre stationnaire à 296 K et à 370 K en fonction de la fréquence de sollicitation exprimée en antisite introduit par seconde. Comparaison des plans et des tubes d'APB.

Le degré d'ordre moyen ne semble pas dépendre du nombre d'antisites créés par cisaillement Γ^{anti} . Cependant, c'est à la même fréquence Γ^{anti} que l'on observe à 296 K les fortes oscillations avec les plans d'APB et les plateaux avec les tubes d'APB. A cette même température et à plus faibles fréquences, les états stationnaires sont mono-variants avec les tubes et multi-variants avec les plans (sans doute ce qui explique le léger décalage entre plans et tubes).

Ceci nous montre que la structure mono-variant qui était métastable avec les tubes (c'est l'origine des plateaux) devient instable quand on augmente le nombre d'antisites par cisaillement Γ^{anti} , en passant aux plans d'APB.

• à mode de déformation constant

Le degré d'ordre stationnaire obtenu pour les plans d'APB en fonction de la fréquence Γ^{anti} est représenté sur la figure IV.B.24 pour les trois températures et deux tailles de système.

Encore une fois le degré d'ordre stationnaire $\bar{S}(T, \Gamma^{\text{anti}})$ ne semble pas affecté par nombre d'antisites créés à chaque cisaillement G^{anti} . Mais on note une augmentation de l'amplitude des oscillations autour du degré d'ordre moyen, ce qui montre que le système est bien sensible au "bruit" imposé à chaque cisaillement.

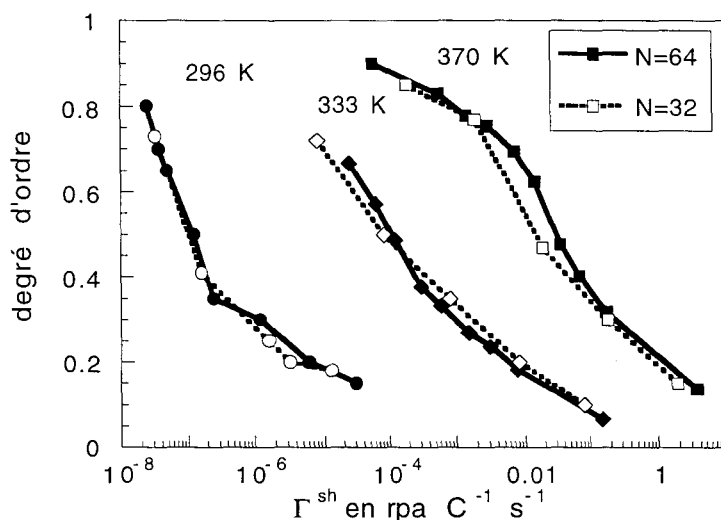


figure IV.B.23 : degrés d'ordre stationnaires obtenus pour les plan d'APB à trois températures pour $N=32$ et $N=64$.

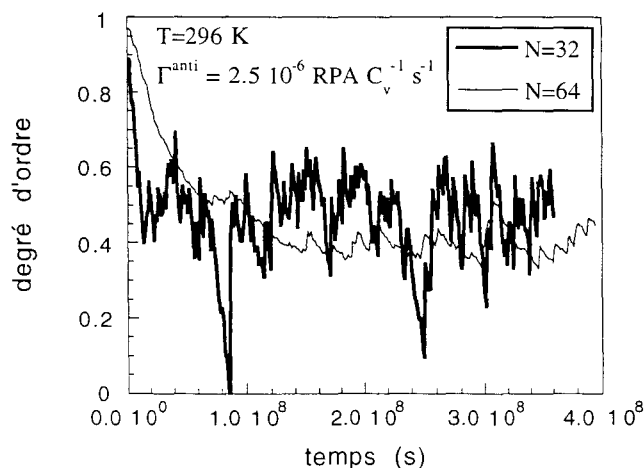


Figure IV.B.24 a: mise en désordre par tubes d'APB à 296K et $\Gamma^{\text{anti}}=2.5 \cdot 10^{-6} \text{ RPA} \cdot \text{C}_v^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour deux tailles du système simulé. La phase mono-variant qui est métastable pour $N=64$ devient instable pour $N=32$.

Pour les tubes d'APB, lorsque'en diminuant la taille du système, on augmente la taille de la perturbation, le plateau est remplacé par des oscillations de degré d'ordre. Ces oscillations sont comparables à celles observées pour les plans d'APB. De plus, les états stabilisés ne sont plus alors mono-variants mais multi-variants comme pour les plans d'APB! Sur la figure IV.B.24, sont reportées les deux cinétiques de mise en désordre avec les tube d'APB à 296K, obtenues avec deux tailles différentes pour le système.

• *discussion*

On a montré à Γ^{anti} constant qu'en augmentant la taille des fluctuations en RPA, G^{anti} (soit en passant de plans à tubes, soit en diminuant la taille du système), le degré d'ordre moyen ne change pas dans cette gamme de G^{anti} mais c'est bien G^{anti} qui détermine les microstructures intermédiaires stabilisées (mono-variant ou multi-variant). Les résultats peuvent être résumés sur la figure IV.B.24b où on indique en fonction de Γ^{anti} et G^{anti} si pour atteindre son régime stationnaire \bar{S} à 296 K l'alliage passe ou non par une structure mono-variant.

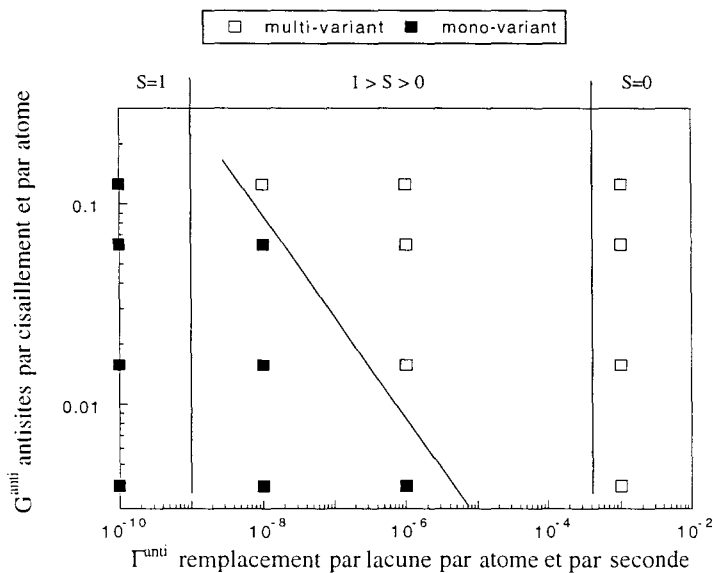


Figure IV.B.24 b: états stabilisés et microstructures correspondantes en fonction de Γ^{anti} et G^{anti} pour une lacune conservative à 296 K.

A forte fréquence de cisaillement, quel que soit G^{anti} , on stabilise une phase désordonnée constituée de petits domaines ordonnés antiphasés baignant dans la phase désordonnée. Pour atteindre cet état avec les plans d'APB, on va d'abord stabiliser des domaines multiphasés dont la taille stationnaire diminuera quand on augmentera Γ^{anti} . Avec les tubes, on met de plus en plus de désordre

dans la structure mono-variant initiale quand on augmente Γ_{anti} , qui se désordonne en restant monovariant.

Ces résultats confirment les prédictions faites avec un niveau d'approximation moindre (en Fokker-Plank, voir tableau II.D.1) pour la transition B2--> A2 sous irradiation [Bellon '89]. Cette modélisation prévoit que le seul effet de la taille de cascade "b" concerne le chemin (i.e. les phases localement stables et leur stabilité respective) pour atteindre l'état stationnaire, ce dernier ne dépendant que de la fréquence de sollicitation réduite γ .

Il y a donc au moins trois paramètres de contrôle du système : la température T, la fréquence de sollicitation Γ^{sh} et le nombre d'atomes remplacés par atome à chaque cisaillement G_{anti} . Les deux premiers contrôlent le degré d'ordre stationnaire et le dernier la cinétique pour atteindre cet état ainsi que la microstructure associée.

IV.B.2.d.4 rôle des fluctuations en concentration de lacunes

On a vu que pour une fréquence Γ_{anti} fixée, on peut faire diminuer la taille des fluctuations imposée au système à chaque cisaillement soit en changeant en augmentant le nombre de lacunes conservatives, soit en passant aux lacunes non-conservatives. Quelle influence cette diminution des fluctuations a-t-elle sur la stabilité des phase sous cisaillement?

- *lacunes conservatives*

Lorsqu'à Γ^{sh} et G_{anti} fixés, on augmente pour les plans d'APB le nombre de lacunes conservatives, on note une augmentation du degré d'ordre stationnaire ainsi qu'une légère diminution des oscillations autour de ce degré d'ordre moyen (cf. annexe 8).

Sur la figure IV.B.25a nous avons représenté les degré d'ordre stabilisés pour le même couple (Γ^{sh} , G_{anti}), ici avec des plans d'APB, mais en faisant varier C_v , d'un facteur 10.

Pour les tubes d'APB, on note aussi cette augmentation du degré d'ordre stationnaire. De plus, dans les conditions où la phase mono-variant est métastable avec $C_v=2 \cdot 10^{-6} \text{ at}^{-1}$ (ce qui provoque l'apparition du plateau de métastabilité), on trouve que cette phase devient stable pour les mêmes conditions (Γ_{anti} , G_{anti} et T) mais avec $C_v=2 \cdot 10^{-5} \text{ at}^{-1}$. La figure IV.B.25b

représente pour les tubes d'APB ce passage d'une structure mono-variant métastable à la même structure stable lorsqu'on amortit l'effet des fluctuations en augmentant la concentration de lacunes conservatives.

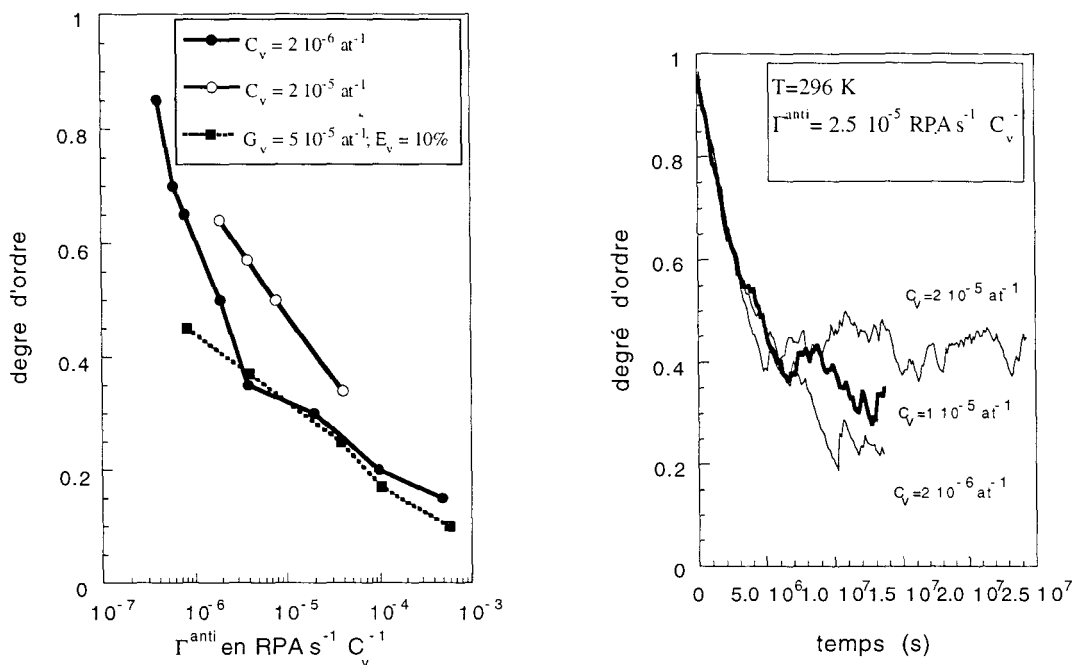


Figure 25 : a/ degré d'ordre stationnaire à 296K en fonction de Γ^{anti} et pour G^{anti} fixé (plans d'APB et $N=64$) pour deux concentrations de lacunes conservatives et des lacunes non-conservatives avec sources thermiques (voir ci-après). b/ Cinétiques de mise en désordre pour les tubes à 296K pour Γ^{anti} et G^{anti} fixés en fonction de C_v , on montre l'évolution de la stabilité de la structure mono-variant en fonction de la concentration de lacunes conservatives.

On voit donc bien que l'augmentation de la concentration de lacunes conservatives amortit l'effet de la fluctuation imposée par le nombre d'atomes remplacés à chaque cisaillement (G^{anti}). L'influence de la concentration de lacunes C_v est plus subtile que celle du nombre d'atomes remplacés G^{anti} . En effet, à G^{anti} et Γ^{anti} fixés, l'augmentation de C_v se traduit par une augmentation du degré d'ordre moyen, c'est qui n'est pas le cas à C_v et Γ^{anti} fixés, lorsqu'on augmente le taux d'antisite par cisaillement G^{anti} .

De plus, à G^{anti} et Γ^{anti} fixés, C_v contrôle la stabilité des phases : la phase mono-variant observée pour les tubes, peut être soit métastable, soit stable (rappelons qu'en augmentant G^{anti} , on la rend instable).

En fait, dans ces simulations avec lacunes conservatives, il faudrait considérer le paramètre $\gamma^{\text{anti}} = G^{\text{anti}}/C_V$ car c'est lui qui contrôle la stabilité des phases. En effet, ce paramètre représente le rapport entre la mise en désordre et la capacité du système à recuire ce désordre à chaque cisaillement.

- *lacunes non-conservatives*

On vient de voir que le paramètre $\gamma^{\text{anti}} = G^{\text{anti}}/C_V$ est avec T , Γ^{sh} et G^{anti} un paramètre de contrôle du système pour les lacunes conservatives. Cependant, dans la réalité la concentration stationnaire de lacunes dépend du taux de production, G_V , par mouvements non-conservatifs de dislocations et de la force de puits qui dépend de la taille de grain (i.e. N dans nos simulations) et du pourcentage de sites du joint de grain actifs pour l'élimination des lacunes, E_V .

Les simulations avec lacunes non-conservatives prennent en compte cette production et cette élimination. La concentration stationnaire qui en résulte dépend de G_V et de E_V et c'est elle qui fixe le degré d'ordre stationnaire pour une fréquence de sollicitation donnée (voir annexe 8).

Pour des raisons qui sont expliquées ci-après, nous avons pris en compte dans ces simulations les sources thermiques (mimées de manière homogène*). Nous avons reporté sur la figure IV.B.25a les états stationnaires obtenus alors** en fonction de Γ^{anti} (calculé en prenant la concentration stationnaire de lacunes).

On trouve un assez bon accord sur ces états stationnaires, et pour une fréquence de cisaillement identique, on note, par rapport aux lacunes conservatives, une nette diminution des oscillations de degré d'ordre.

De plus, les cinétiques, même sans les sources thermiques, sont très différentes. Sur la figure IV.B.20b on note la stabilisation d'un état transitoire partiellement ordonné (corrélé à la concentration stationnaire de lacunes), qui correspond à un paramètre γ^{anti} instantané beaucoup plus faible que la valeur correspondante en stationnaire (du fait de la bouffée de lacunes).

* comme pour les lacunes de déformation on introduit à une fréquence de formation $\Gamma_V^{\text{th}} \cdot N_V^{\text{th}}$ lacunes "thermiques" au hasard dans le grain.

** seuls les résultats représentés sur cette figure IV.B.25 correspondent à des simulations avec des sources de lacunes thermiques; pour les autres résultats présentés, ces sources ont été négligées (voir IV.B.2.b).

- *discussion*

Nous venons de montrer que pour une fréquence de cisaillement donnée Γ^{sh} , le paramètre γ^{anti} , qui représente à chaque cisaillement le ratio entre le taux de mise en désordre par atome et la capacité de remise en ordre du système, contrôle le chemin cinétique pour atteindre l'état stationnaire fixé par le triplet (Γ^{sh} , T , G^{anti}).

A la vue de ces résultats, on est en droit de se demander si on ne peut pas définir un paramètre de contrôle γ^{MC} comparable à l'intensité de la sollicitation γ du modèle de champ moyen, qui rendrait compte des effets de Γ^{sh} et de γ^{anti} de façon plus fine que Γ^{anti} (qui est égal au produit $\Gamma^{\text{sh}} \times \gamma^{\text{anti}}$).

En effet, l'intensité de la sollicitation γ^{MC} est définie par le rapport des fréquences de sauts atomiques balistiques (Γ^{sh}) et thermiques (Γ^{th}). Cette dernière fréquence étant déterminée par le produit de la concentration de lacunes et de la fréquence de migration des dites lacunes.

Une grande différence entre la fréquence Γ^{anti} et ce paramètre γ^{MC} réside dans le fait que l'intensité de la sollicitation rend compte de la capacité du système à recuire le désordre (en sauts thermiques) après chaque introduction d'antisite tandis que Γ^{anti} rend compte de la même capacité mais par unité de temps. Cela fait une grande différence car pour le même temps t_r de recuit le nombre de sauts thermiquement activés (et donc susceptibles de remettre de l'ordre) dépend du nombre de lacunes* et du degré d'ordre local (et donc de la microstructure).

Avant d'aller plus loin, montrons qu'il est indispensable de tenir compte des lacunes thermiques. En effet, on a vu que le degré d'ordre est corrélé à la concentration de lacunes, cette dernière résultant des différents flux de lacunes dans la système. Les lacunes thermiques ne doivent pas être uniquement considérées comme assurant une concentration minimum de lacunes dans l'alliage. L'analyse des microstructures nous a montré clairement que ce qui importe, c'est le flux de lacunes vers les joints. Or ces lacunes thermiques sont comme les lacunes de déformation créées dans le grain sur les dislocations mais aussi aux joints de grains, ce qui peut modifier les flux. De plus, la "fréquence"

* en effet l'incrément de temps à chaque saut thermique est déterminé par le temps de résidence dans la configuration avant le saut; plus on a de lacunes et plus ce temps est court : cela traduit l'augmentation des possibilités de sortie de la configuration.

de formation de ces lacunes dépendant essentiellement de la température, cette production se fait à une fréquence différente de celles des lacunes de déformation. Cela crée dans l'alliage une seconde dynamique de fluctuation de la population de lacunes. Le rapport des taux de production balistique et thermique

$$\gamma_v = G_v^{\text{bal}}(\Gamma^{\text{sh}}, T) / G_v^{\text{th}}(T) \quad (33)$$

doit alors être un des paramètres qui contrôlent le flux de lacunes dans le matériau (avec le taux d'élimination E_v). Il faut donc que l'intensité de la sollicitation γ^{MC} rende compte de ce paramètre.

On peut se rendre compte de l'importance de ces lacunes thermiques en écrivant la variation instantanée de concentration de lacunes au cours du temps :

$$\frac{dC_v}{dt} = G_v \times \Gamma^{\text{sh}} - k_v^2 \times \Gamma_v \times (C_v - C_v^0) \quad (34)$$

où C_v^0 est la concentration thermique de lacune et k_v^2 la force de puits (qui dépend de E_v et de la taille de grain, i.e. N).

or si on néglige C_v^0 alors on a :

$$C_v = \frac{G_v \times \Gamma^{\text{sh}}}{\Gamma_v \times k_v^2} \quad (35)$$

et on voit que C_v étant proportionnel à Γ^{sh} , lorsqu'on augmente la fréquence de mise en désordre Γ^{sh} on augmente d'autant la partie remise en ordre ! Ceci peut expliquer le comportement du degré d'ordre stationnaire erratique observé en fonction de Γ^{sh} , lorsqu'on ne tient pas compte des sources thermiques (voir annexe 8).

De plus, si on raisonne avec l'intensité de la sollicitation γ^{MC} on a :

$$\gamma^{\text{MC}} = \frac{\Gamma^{\text{sh}}}{\Gamma^{\text{th}}} \approx \frac{\Gamma^{\text{sh}}}{\Gamma_v \times C_v} = \frac{k_v^2}{G_v} \quad (36)$$

On voit alors que l'intensité de la sollicitation γ^{MC} ne dépend plus de la fréquence Γ^{sh} , ce qui n'est pas réaliste : il est donc primordial de tenir compte des sources thermiques.

Si on calcule* l'intensité de la sollicitation γ^{MC} pour les simulations avec les plans d'APB à 296 K, on trouve que les différentes expériences se situent mieux les unes par rapport aux autres en fonction de γ^{MC} (figure IV.B.25c) qu'en fonction de Γ^{anti} (figure IV.B.25a). Cette différence entre les deux représentations provient de la prise en compte de la fréquence de migration des lacunes qui, à degré d'ordre moyen égal, dépend de la microstructure.

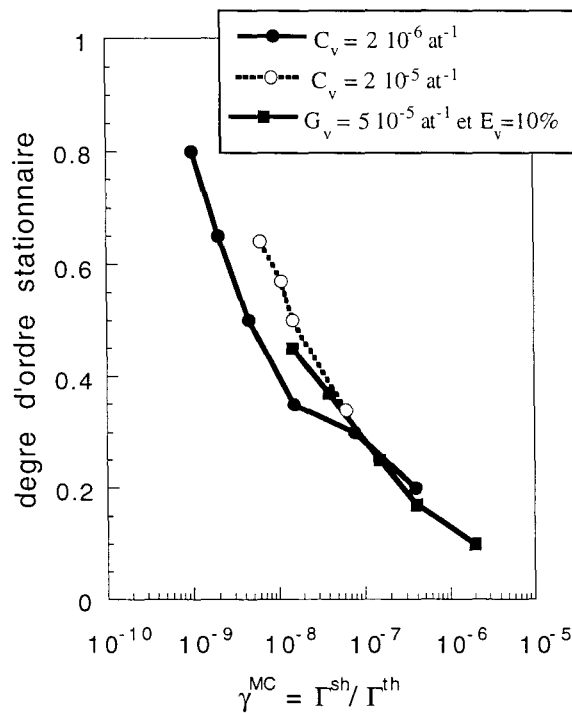


figure IV.B.25c : degré d'ordre stationnaire en fonction de γ^{MC} , à 296K pour G^{anti} fixé (plans d'APB et $N=64$) pour les deux concentrations de lacunes conservatives et les lacunes non-conservatives avec sources thermiques. Cette figure est à comparer avec la fig. IV.B.25.a (voir texte).

De même pour les expériences avec les tubes d'APB présentés sur la fig. IV.B.25b, on mesure une diminution de l'intensité de la sollicitation γ^{MC} quand on augmente la concentration de lacunes pour le même Γ^{anti} en RPA $C_v^{-1} \text{ s}^{-1}$ (notons que la variation n'est pas linéaire avec C_v : $\gamma^{MC} = 3.5 \cdot 10^{-7}$, $3.0 \cdot 10^{-7}$ et $2.9 \cdot 10^{-7}$ respectivement pour une concentration de lacunes de $2 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$ et $2 \cdot 10^{-5} \text{ at}^{-1}$).

* simplement en faisant la moyenne du nombre de sauts balistiques sur le nombre de sauts thermiques au cours de la simulation.

Ceci montre que le triplet $(T, \Gamma^{\text{sh}}, G_{\text{anti}})$, ne suffit pas pour définir la stabilité relative des phases, il faut tenir compte de l'intensité de la sollicitation γ^{MC} qui décrit mieux l'état du système que la fréquence Γ_{anti} .

Comme pour le nombre d'atomes remplacés G_{anti} , ce nouveau paramètre ne change pas le degré d'ordre stationnaire atteint qui est toujours fixé par (T, Γ^{sh}) . Par contre c'est lui qui avec G_{anti} contrôle les chemins cinétiques pour atteindre ces états stationnaires.

IV.B.2.d.5 rôle de l'hétérogénéité de désordre

- *hétérogénéité de degré d'ordre*

On a déjà vu que l'hétérogénéité de mise en désordre induit une hétérogénéité de degré d'ordre. Ainsi pour un état stabilisé partiellement ordonné, on a coexistence de zones très ordonnées ($SR_0=1$) et de zones désordonnées ($SR_0=0$). On a vu que la dimensionnalité (et sans doute la géométrie) de la source de désordre est importante : avec les tubes (en L), on stabilise des structures mono-variant (fig. IV.B.26a) et avec les plans (en L^2), (fig. IV.B.26b) des structures multi-variants.

Des mesures récentes par spectrométrie Mössbauer indiquent clairement que dans un alliage $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ désordonné par broyage, il existe une distribution non homogène de l'ordre local [Clavaguera-Mora '97]. Les microstructures hétérogènes que nous avons simulées sont compatibles avec ces observations.

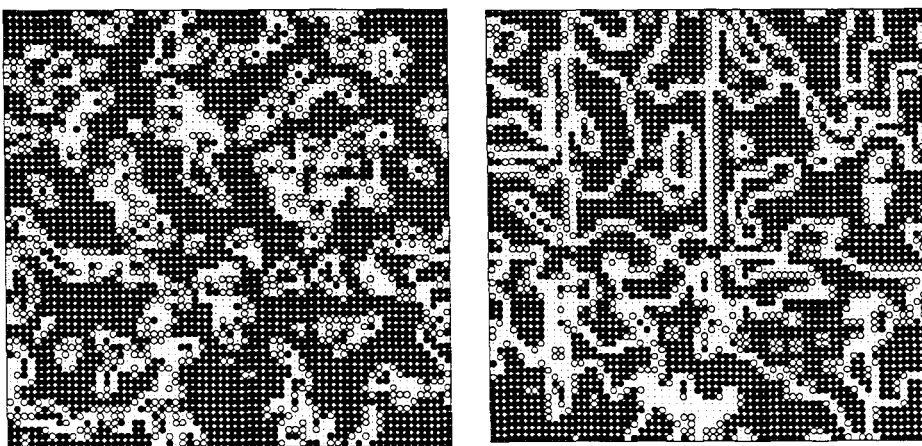


figure 26 a-b: mise en désordre par cisaillement : tubes et plans d'APB. Dans les deux cas, on a stabilisé le même degré d'ordre $S=0.53$.

- *hétérogénéité des sites d'élimination des lacunes*

Le fait de considérer le bord de la boîte de simulation comme puits d'élimination des lacunes induit un mouillage de ce dernier par la phase désordonnée (voir fig. IV.B.21). Notons que l'épaisseur de cette zone désordonnée ne dépend pas du pourcentage de sites actifs pour l'élimination (E_V de 10 à 100%).

- *modification de la diffusion*

Sur les figures IV.B.26a-d, sont représentées quatre microstructures de même degré d'ordre moyen ($S=0.53$), mais obtenues dans des conditions différentes : sous déformation (26a et 26b respectivement par tubes et plans d'APB à 296 K), en thermique (26c, à 1400K voir IV.B.10b) et sous irradiation (26d, par échange direct à 296K).

Notons que les microstructures 26c et 26d sont représentatives de système subissant respectivement une transition de second et du premier ordre [Soisson '93]. Cependant, la différence entre les microstructures n'est pas flagrante.

Si on compare les microstructures stabilisées sous irradiation ou en thermique avec celles stabilisées sous déformation par tubes d'APB ou par plans d'APB, on remarque que le désordre est reparti de façon de plus en plus inhomogène.

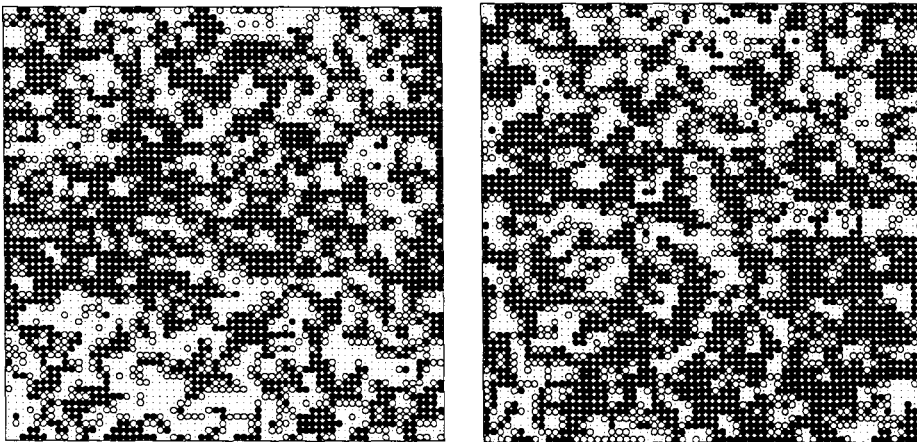


figure 26c-d : mise en désordre par échange directs : thermique et irradiation.

De plus, sous déformation, on a créé le long des APB des réseaux de diffusion rapide (voir fig. IV.B.11b). Pour les tubes d'APB, ce réseau est parallèle aux directions de type $\langle 111 \rangle$, il forme un réseau à *une dimension*. Pour les plans

d'APB, ce réseau est parallèle aux plans de type $\{110\}$, il forme un réseau à *deux dimensions*.

On comprend, au regard de ces microstructures, la variété des cinétiques obtenues dans la zone de transition pour les différents mécanismes de sollicitation considérés. En effet, la nature* hétérogène va conditionner les chemins de diffusion des lacunes et donc la dynamique du système.

Sous irradiation le système est homogène en degré d'ordre, et on observe une transition du premier ordre qui se traduit par un passage brusque entre phase ordonnée et une phase désordonnée lorsque l'on dépasse une valeur critique du paramètre de contrôle (i.e. la température pour un flux imposé) [Soisson '93].

Sous déformation, le système possède des réseaux de diffusion, qui entourent des zones très ordonnées à coeur. Et de fait on a du mal à imaginer une structure hétérogène ordonnée (mono ou multi-variant) qui devient instantanément désordonnée suite à la variation d'un paramètre de contrôle.

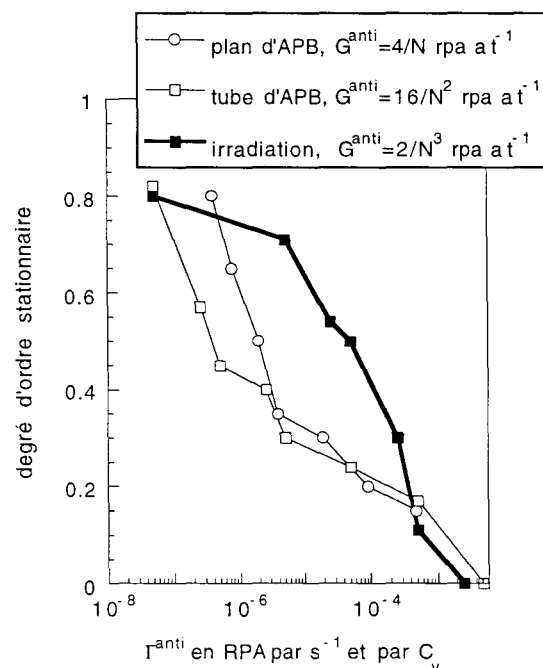


Figure 27 : transition B2 --> A2 à 296K en fonction de Γ^{anti} sous irradiation et sous déformation.

* i.e. en fonction de la dimension de la source de mise en désordre : respectivement 0, 1 et 2 pour l'irradiation, les tubes et les plan d'APB.

La comparaison des transitions en fonction de Γ^{anti} (en conservatif pour une lacune) sous irradiation et sous déformation à 296K est instructive. Pour un même nombre d'antisites créés par seconde, la microstructure résiste mieux à la sollicitation sous irradiation que sous déformation. Nous pensons que ce comportement est dû à l'hétérogénéité des microstructures de déformation. En effet, dans ces microstructures les lacunes sont confinées dans la phase ordonnée empêchant le système de "réagir" (i.e. recuire le désordre) rapidement à la mise en désordre. Lorsque ce dernier est violemment éloigné de l'équilibre (sous l'effet d'une grande "taille de cascade"), il se stabilise à un faible degré d'ordre : ceci explique l'allure convexe de la courbe degré d'ordre-fréquence de saut balistique, $S(\Gamma^{\text{b}})$. Comparativement, sous irradiation le désordre étant homogène, la lacune n'est pas piégée, elle peut recuire le désordre à mesure qu'il est introduit, d'où l'allure concave de la courbe $S(\Gamma^{\text{b}})$.

IV.B.2.d.6 cinétiques à plateau

Dans nos expériences de broyage, nous avons observé la présence de plateaux de métastabilité lors de la mise en désordre à 308 K d'un alliage ordonné FeAl. On note que le niveau et la durée de ces plateaux dépendent de l'intensité de broyage.

Ces plateaux ont été rationalisés par le modèle en champ moyen en disant que sous broyage la transition ordre-désordre devient du premier ordre. Cependant dans ce modèle on considère un système infini, ce qui n'est pas le cas pour nos nanomatériaux dont la taille est physiquement limitée. Dans ces conditions, lorsque deux états sont localement stables, on ne peut plus parler de transition du premier ordre mais de quelque chose de proche.

Nos simulations atomiques nous donnent alors deux explications possibles pour ces plateaux :

i/ les plateaux traduisent la résistance d'une microstructure mono-variant métastable de degré d'ordre \hat{S} qui disparaît au bout d'un certain temps au profit d'une structure multi-variant de degré d'ordre \bar{S} à peine plus faible que \hat{S} .

ii/ les plateaux traduisent l'évolution dynamique de la population de lacunes sous broyage. Tant qu'elles sont présentes dans la cristallite, les lacunes permettent le maintien d'un degré d'ordre transitoire \hat{S} , au bout d'un certain

temps, ces lacunes diffusent rapidement le long des APB et s'éliminent sur le joint de cristallite entraînant une mise en désordre presque totale.

A ce jour nous ne pouvons trancher sur l'origine des plateaux expérimentaux. En effet, comme le montre la figure IV.A.2, le plateau s'accompagne d'une baisse très faible de la taille des domaines ordonnés ϕ et la mise en désordre finale ($S=0$) correspond aussi à $\phi=0$. Comme on l'a déjà dit en annexe 2, cette mesure de $S=0$ est tronquée par la perte d'une partie du signal dans le bruit de fond, on ne sait pas si cela correspond à une taille de domaine ϕ trop faible à S constant (ce qui accrédirait le mécanisme i/) ou à un degré d'ordre trop faible à ϕ constant (ce qui accrédirait le mécanisme ii/).

Un moyen de trancher serait donc de refaire la cinétique de la figure IV.A.1 et de caractériser le degré d'ordre, S , et la taille des domaines, ϕ , des poudres broyées par un moyen plus précis que les rayons X que nous avons utilisés. La mesure par diffraction de neutrons étant sans doute la technique idéale pour cette mesure*, il s'agit alors de savoir si la mise en désordre finale s'accompagne ou non d'une diminution de la taille de domaine ordonnée ϕ .

Notons que les deux mécanismes présentent chacun une des deux caractéristiques des plateaux expérimentaux :

Le mécanisme i/ reproduit assez bien la dépendance du niveau et de la durée du plateau avec l'intensité (proportionnelle à Γ^{anti}), mais le saut de degré d'ordre assez faible ($\Delta S = 0.1$ à 0.15) ne permet pas d'expliquer l'expérience à l'intensité la plus faible pour laquelle le plateau se situe à $S=0.6$.

Le mécanisme ii/ reproduit bien une mise en désordre rapide et presque totale après le plateau, cependant le niveau de ce dernier étant fixé par la concentration de lacunes la dépendance avec l'intensité se traduirait** par une augmentation de la production de lacunes à plus faible intensité, ce qui paraît physiquement peu raisonnable.

* nous avons effectué cette mesure avec la collaboration de R. Caudron (ONERA), cependant le temps écoulé entre le broyage et la mesure étant de plusieurs mois la poudre désordonnée (i.e. la plus intéressante) a eu le temps de se remettre en ordre jusqu'au niveau du plateau (confirmé par une nouvelle mesure par DRX).

** si on néglige l'effet de la force de puits, en se basant sur nos mesures (fig. IV.A.3) qui montrent que la taille de grain ne dépend pas de l'intensité de broyage.

On peut donc penser à un mécanisme composite entre les deux proposés. Il faudrait alors faire une étude systématique avec les tubes d'APB et les lacunes non-conservatives.

IV.C. Conclusion

Le but de ce travail était d'explorer dans quelle mesure on peut rationaliser le comportement des alliages sous broyage avec la théorie des alliages forcés (cf. II.D). Cette théorie, construite à l'origine pour les alliages sous irradiation, est fondée sur l'existence simultanée, dans de tels alliages, de deux dynamiques d'évolution : la première imposée par la sollicitation extérieure, la seconde thermiquement activée.

Pour ce faire nous avons entrepris d'étudier de façon systématique le comportement sous broyage d'un alliage ordonné FeAl en fonction de l'intensité, I , et de la température de broyage, T .

- *expériences de broyage*

On a montré clairement que la transition ordre-désordre induite sous broyage est contrôlée par les deux paramètres du broyage : l'intensité de broyage I (définie comme la quantité de mouvement transmise par la bille à l'unité de masse de poudre par unité de temps) et la température T . Le degré d'ordre stabilisé est d'autant plus grand que l'intensité est faible et la température haute. Ceci montre bien que les alliages sous broyage ne peuvent être décrits par une approche purement thermodynamique mais qu'il est nécessaire de considérer une approche dynamique.

On montre aussi que pour des conditions de broyage définies par (I , T), le même état stationnaire est atteint que l'on parte d'un alliage ordonné B2 ou d'un alliage préalablement mis en désordre par un broyage intensif à température ambiante.

Pour une même intensité de broyage, on observe une transition ordre-désordre entre régimes stationnaires dans la gamme de températures du broyeur. De plus, on observe à température ambiante un effet caractéristique du broyage sur la transition ordre-désordre qui se traduit par la présence de "*cinétiques à plateau*" lors de la mise en désordre dont le niveau et la durée sont d'autant plus grands que l'intensité est faible.

Nous avons tenté de rationaliser ces observations en supposant que le comportement de l'alliage résulte d'un compromis entre deux types de sauts atomiques : les sauts thermiquement activés et les déplacements imposés par le cisaillement. Cette approche est une application au broyage de la théorie des alliages forcés. Deux types de méthodes ont été utilisées (cf. tableau II.D.1):

i/ une approximation de champ moyen où toutes les grandeurs sont moyennées dans le temps et dans l'espace.

ii/ des simulations à l'échelle atomique par méthode de Monte Carlo prenant compte de l'hétérogénéité de la mise en désordre et des sources de fluctuations (temps et espace).

- *modèle en champ moyen*

Notre analyse des expériences avec le modèle de champ moyen a permis de tracer un diagramme de phases dynamique sous broyage dans l'espace des paramètres de contrôle du modèle : intensité de sollicitation réduite, γ (rapport des fréquences de sauts balistiques Γ^b et thermiques Γ^{th}) et température réduite, τ (rapport de la température et de la température critique hors sollicitation).

Ce modèle prévoit que les mêmes états stationnaires $\bar{S}(\gamma, \tau)$ sont atteints quel que soit l'état initial du système (ordonné ou désordonné).

De plus, on trouve une relation simple entre les paramètres de contrôle du modèle (γ, τ) et ceux du broyage (I, T) qui nous permet de placer nos expériences dans ce diagramme de phases dynamique. On interprète alors les cinétiques à plateau comme étant la signature d'une transition du premier ordre. On trouve alors une température tricritique sous sollicitation d'environ 350 K.

Enfin les expressions trouvées pour les fréquences de sauts atomiques Γ^b et Γ^{th} , du modèle nous indiquent que le taux de mise en désordre est proportionnel à l'intensité de broyage et que la remise en ordre est assurée par un mécanisme de diffusion lacunaire.

Cette approximation très simple s'est révélée être un bon guide pour la compréhension des expériences.

- *modèle atomique*

Avec ces simulations on montre que les états stationnaires observés sous broyage résultent d'une compétition entre mise en ordre par les lacunes et une mise en désordre par création de parois antiphases, suite au passage de superdislocations a $\langle 111 \rangle$ dissociées ou non dans des plans $\{110\}$.

Comme pour l'approximation de champ moyen, on montre que ces états stationnaires sont atteints que l'on parte d'un alliage ordonné ou désordonné. Le degré d'ordre de ces états dépend de la température et de la fréquence de sollicitation Γ^{sh} .

De plus, nous avons découvert qu'il existe un paramètre de contrôle supplémentaire, il s'agit du nombre d'antisites par atome créés à chaque cisaillement G^{anti} , c'est l'analogie de la taille de cascade sous irradiation. Ce paramètre ne contrôle pas le degré stationnaire atteint mais la microstructure qui lui est associée et le chemin cinétique pour atteindre cet état stationnaire.

On montre notamment que G^{anti} joue sur le mode de mise en désordre quand on augmente la fréquence cisaillement Γ^{sh} . Ainsi, on peut pour les faibles valeurs de G^{anti} mettre progressivement en désordre un alliage initialement ordonné en conservant son variant initial. Par contre, pour les fortes valeurs de G^{anti} même aux plus faibles valeurs de fréquence de cisaillement, on stabilise une structure multi-variant dont la taille de domaines diminue alors progressivement quand on augmente Γ^{sh} .

Les microstructures trouvées sont fortement hétérogènes en degré d'ordre. La présence de parois antiphases dans ces structures ordonnées forme un réseau de diffusion rapide à travers l'alliage. Enfin, on montre que les joints de cristallite qui sont des puits d'élimination des lacunes subissent un mouillage par la phase désordonnée.

Les cinétiques avec plateau observées expérimentalement à basse température, s'expliquent par deux mécanismes qui sont sans doute mélangés dans la réalité :

i/ basculement entre deux types de microstructures

Le cisaillement stabilise de manière transitoire une structure mono-variant métastable qui, de par un mécanisme spécifique de remise en ordre résiste au cisaillement, puis elle disparaît au bout d'un certain temps au profit d'une structure multi-variant qui est stable sous cisaillement. Ce passage d'une structure mono-variant à une structure multi-variant se traduisant par un élargissement soudain du pic de surstructure.

ii/ évolution dynamique des lacunes de déformation

Une production intensive de lacunes au début du broyage permet à l'alliage de maintenir un degré d'ordre intermédiaire, simultanément se met en place un réseau de diffusion rapide et lorsque ce réseau est assez dense les lacunes s'éliminent massivement au joint de cristallite, l'alliage ne peut plus alors recuire le désordre qui continue à s'accumuler, ce qui provoque l'effondrement du degré d'ordre. Une mesure fine par diffraction de neutrons permettrait sans doute de trancher ce point.

Quoiqu'il en soit, on note que si les fluctuations de la sollicitation extérieure sont importantes (G_{anti} grand) le degré d'ordre subit des oscillations de grande amplitude entre deux valeurs ; si les fluctuations imposées sont faibles, le degré d'ordre semble s'accrocher de manière transitoire à une valeur intermédiaire avant d'atteindre sa valeur basse stationnaire. Il semble donc que l'état transitoire des transitions du premier ordre ne demeure qu'en présence d'un faible bruit externe (G_{anti}) et donne lieu à des oscillations du paramètre d'ordre en présence d'un fort bruit externe.

IV.D. Références

- Arnaud B., R. Le Hazif et G. Martin, *Acta Mat.* **33**, 1105 (1984).
- Athènes M., P. Bellon et G. Martin, *Phil. Mag. A* (à paraître 1997).
- Bellon P. et G. Martin, *Phys. Rev. B* **38**, 2570 (1988).
- Bellon P. et G. Martin, *Phys. Rev. B* **39**, 2403 (1989).
- Bréchet Y., F. Louchet, C Marchionni et J. L. Verger-Gaugry, *Phil. Mag. A* **56**, 353 (1987).
- Chaffron L., Rapport Annuel SRMP (1993).
- Cho Y. S. et C.C.Koch, *J. of Alloys and Compounds* **194**, 287 (1993).

Clavaguera-Mora M.T., J. Zhu, M. Meyer, L. Mendoza-Zelis, F.H. Sanchez et N. Clavaguera, "*proceeding of ISMANAM'96*", Mat. Sci. For. (à paraître, 1997).

Fecht H.J. dans "*Nanophase Materials*", édité par G.C. Hadjipanagis et R.W. Siegel, Kluwer Academic, Dordrecht (1994) p.125.

Goodrich D.D. et M. Atzmon, Mat. Sci. For. **225-227**, 223 (1996).

Gutman L., Solid State Physics, **3** (Academic, New York, 1956).

Hong L. B., C. Bansal et B. Fultz, Nano. Struc. Mat **4**, 949 (1994).

Mouritsen O. G., dans "*Computer studies of phase transitions and critical phenomena*", Springer-Verlag, Berlin (1984).

Nichols F. A., J. Nucl. Mater. **75**, 32 (1978).

Prybylowicz M., P. Bellon et G. Martin, dans "*solid-->solid phase transformations*", édité par W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Langhlin et W.A. Soffa, TMS (1994), p. 999.

Salomons E., P. Bellon, F. Soisson et G. Martin, Phys. Rev. B **45**, 4582 (1992).

Soisson F., "*Composés ordonnés sous irradiation: diagrammes d'équilibres dynamique et évolutions microstructurales*", thèse INPG Grenoble (1993).

Soisson F., P. Dubuisson, P. Bellon et G. Martin, dans "*solid-->solid phase transformations*", édité par W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Langhlin et W.A. Soffa, TMS (1994), p. 981.

Xu J., U. Herr, T. Klassen et R.S. Averbach, J. Appl. Phys. **79**, 305 (1996).

Chapitre V

Précipitation dans NiGe

<i>V.A. expériences de broyage</i>	111
<i>V.A.1 broyage d'alliages NiGe</i>	112
V.A.1 a conditions de broyage	112
V.A.1 b choix de la concentration de Ge	115
V.A.1 c mise en évidence de la précipitation	116
<i>V.A.2 analyse de l'alliage précipité</i>	118
V.A.2 a analyse au Microscope Electronique en Transmission	119
V.A.2 b recuits après broyage	121
<i>V.B. Discussion</i>	123
<i>V.B.1 précipitation provoquée par broyage</i>	123
<i>V.B.2 modélisation de la diffusion sous broyage</i>	128
<i>V.C Conclusion</i>	132
<i>V.D Références</i>	133

V. Précipitation sous broyage dans Ni-Ge

Introduction

Les alliages sous broyage sont des alliages sollicités. Dans le chapitre IV, nous avons montré que la transition ordre-désordre sous broyage dans FeAl est bien décrite par un modèle simple d'alliage sous sollicitation dynamique (la théorie des alliages forcés).

Qu'en est il d'autres transformations sous broyage?

La précipitation-dissolution est une autre grande classe de transformation par diffusion. Plusieurs études de dissolutions de précipités [Brechet '87, Sundararaman '92] voire d'extension de solubilité [Zhou 94] sous déformations répétées (respectivement fatigue et broyage) ont été faites récemment. Peu d'études d'accélération de précipitation dans les alliages ont été effectués [He '89].

Mais le comportement des solutions solides sous broyage n'a jamais été étudié. Par analogie avec ce qui se passe sous irradiation, on peut se demander si le broyage permet de diminuer la limite de solubilité, i.e. provoquer l'apparition d'une seconde phase dans une solution solide sous saturée.

Un tel phénomène de précipitation induite est bien connu sous irradiation (P2I). Il existe sous irradiation une fenêtre du diagramme de phase dynamique (flux, température, composition) où on peut induire la précipitation dans une solution solide sous-saturée [Barbu '77, Cauvin '81]. La P2I résulte d'un fort couplage entre les flux de défauts ponctuels créés par irradiation et les flux de soluté (effet Kirkendall inverse).

Nous avons choisi de rechercher l'éventualité d'un tel phénomène de précipitation induite sous broyage (PIB) dans le système NiGe.

V.A. Expériences de broyage

Nous avons expliqué dans le chapitre III pourquoi le système Ni-Ge était un bon candidat pour rechercher l'éventualité d'un de phénomène de PIB :

i/ la P2I est provoquée par un effet "*Kirkendall inverse*" : l'irradiation crée dans le matériau des flux nets de lacunes qui drainent le germanium aux puits d'élimination des lacunes où celui-ci s'accumule et précipite quand la limite de solubilité est localement dépassée [Barbu '80].

ii/ l'observation de la formation d'amas de lacunes dans un alliage à 6% après des tests de fatigue à chaud, montre qu'il existe aussi sous déformation répétée des flux de lacunes créés et entretenus par la déformation [Arnaud '84]. De plus, on sait que de telles lacunes peuvent être créées par déformation à température ambiante [Dulbek '87].

Tout semble donc favorable pour observer de la précipitation induite sous déformation plastique répétée. Il s'agit donc *d'explorer* le diagramme d'équilibre dynamique (intensité, température, composition) car si le phénomène de PIB se produit, on peut penser, par analogie avec la P2I, que son domaine d'existence se réduit à une fenêtre de ce diagramme.

Dans cette partie, nous présentons d'abord comment mettre en oeuvre le broyage d'alliages Ni-Ge, puis nous présentons les compositions que nous avons choisies et les résultats des broyages.

V.A.1. Broyage d'alliages Ni-Ge

Contrairement à l'alliage ordonné FeAl du chapitre IV, les solutions solides de nickel sont ductiles. Ce comportement mécanique n'est pas favorable au procédé de broyage à haute énergie [Chaffron '93]. En effet il est alors délicat de préparer à partir d'un lingot une charge initiale qui puisse être broyée. De plus, l'atmosphère de broyage étant propre, ces alliages sont connus pour coller au creuset [Hellstern '92], ce qui n'est pas idéal pour contrôler l'intensité de broyage. Généralement pour éviter le collage on utilise des surfactants organiques, mais cela entraîne une contamination en carbone du matériau que nous voulons éviter.

V.A.1.a. Conditions de broyage

- *mode opératoire*

Un des aspects délicats du broyage des alliages ductiles réside dans la difficulté d'obtenir une charge initiale homogène. Pour un alliage fragile, un simple concassage permet d'obtenir une poudre grossière (environ 400 μm). Ce n'est pas le cas avec un alliage ductile. Et il faut déjà trouver un moyen de morceler le

lingot de départ afin de constituer une charge initiale composée de morceaux au moins millimétriques.

On commence par laminier* le lingot, ce qui permet d'obtenir des feuilles de l'ordre de quelques centaines de microns d'épaisseur. Ces feuilles sont ensuite recuites à 700°C afin d'éliminer les contraintes introduites par le laminage. On peut alors découper ces feuilles en *petites plaquettes* de quelques millimètres carré, qui constitueront la charge initiale.



figure V.A.1 : bille résultant de l'équilibre en fréquences de collage et fracture .

Ces petits plaquettes sont alors broyées sous vide à température ambiante et à faible intensité de broyage ($I=800 \text{ m.s}^{-2}$). Pour cela on utilise 5 grammes de plaquettes avec une bille en acier trempé. On obtient au bout de 24 heures des petites billes de 1 à 2 millimètres de diamètre.

L'analyse de ces billes par DRX, MET et MTG nous indique l'établissement d'une structure nanocristalline de la solution solide initiale.

Ce prébroyage de 24 heures résulte donc dans la formation de petites billes de solution solide nanocristalline de NiGe. Ces *petites billes* constituent une charge initiale raisonnablement homogène.

On utilise alors le mode opératoire décrit dans le chapitre III. Cependant pour mieux contrôler l'intensité, on a décidé de travailler avec une masse constante pour la charge de départ. On a choisi d'utiliser 2 grammes de *petites billes*, car avec la géométrie du broyeur (fig. V.A.2) et la taille des *petites billes*, cela

* en fait on fait du colaminage entre deux feuilles de nickel afin d'empêcher toutes contaminations par les rouleaux du laminoire.

correspond à une configuration où toute la charge est sous la bille du broyeur. On peut alors faire varier l'intensité de broyage en changeant, soit la masse de la bille soit l'amplitude de vibration.

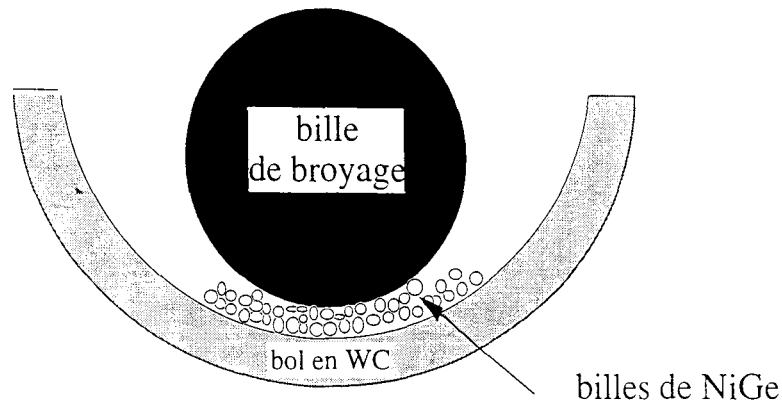


figure V.A.2 : géométrie des chocs lors d'un broyage.

- peut-on utiliser l'intensité de broyage pour un alliage ductile ?

Au cours d'un broyage la nature de la charge change : certaines billes sont fracturées, d'autres se soudent et coalescent. On comprend en regardant la géométrie du broyeur (figure V.A.2) que la forme de la charge** doit influencer la façon dont l'*impulsion* est transmise au matériau par la bille de broyage. Si la taille des billes change au cours du broyage, il semble donc délicat d'utiliser la notion d'intensité de broyage au cours d'une cinétique.

Cependant lorsqu'on atteint un état stationnaire (i.e. la taille des billes ne change plus), si on augmente alors l'intensité, on note une diminution de la taille stationnaire des billes pour cette nouvelle intensité. Ceci montre que la notion d'intensité comme paramètre de contrôle doit encore pouvoir s'appliquer aux états stationnaires (i.e. sans changements morphologiques). On peut alors penser que c'est la valeur de l'intensité qui contrôle les fréquences de fracture et de soudage des billes dont résulte la taille stationnaires des billes.

La variation de l'intensité nous donne donc une indication de l'*impulsion* transmise au matériau pendant la durée des chocs pour une forme de charge stationnaire (comme c'est le cas pour de la poudre micrométrique stabilisée dans le cas de FeAl).

Dans ce travail, nous nous intéressons aux états que l'on peut stabiliser sous broyage : il suffit de faire des broyages longs pour lesquels nous pensons avoir atteint l'état stationnaire (billes ou poudre). Dans ce cas nous appliquerons la

** ce sont des billes millimétriques !

formule de l'intensité telle qu'elle a été définie au chapitre III, ce qui nous permettra de comparer les différentes expériences de broyage entre elles.

V.A.1.b. Choix de la concentration en germanium

On veut broyer un alliage NiGe sous-saturé au dessus de la température ambiante. Cependant, le diagramme de phase Ni-Ge étant mal connu pour des températures inférieures à 500 °C, c'est à dire dans la gamme de températures de fonctionnement de notre broyeur, il est difficile de choisir un alliage dont on connaisse l'état métallurgique à l'équilibre. En effet, dans une grande gamme de concentration ($C_{Ge} < 11\%$) les alliage se présentent à température ambiante sous forme d'une solution solide, car à ces températures ($T < 500^\circ\text{C}$) la précipitation thermique est très lente.

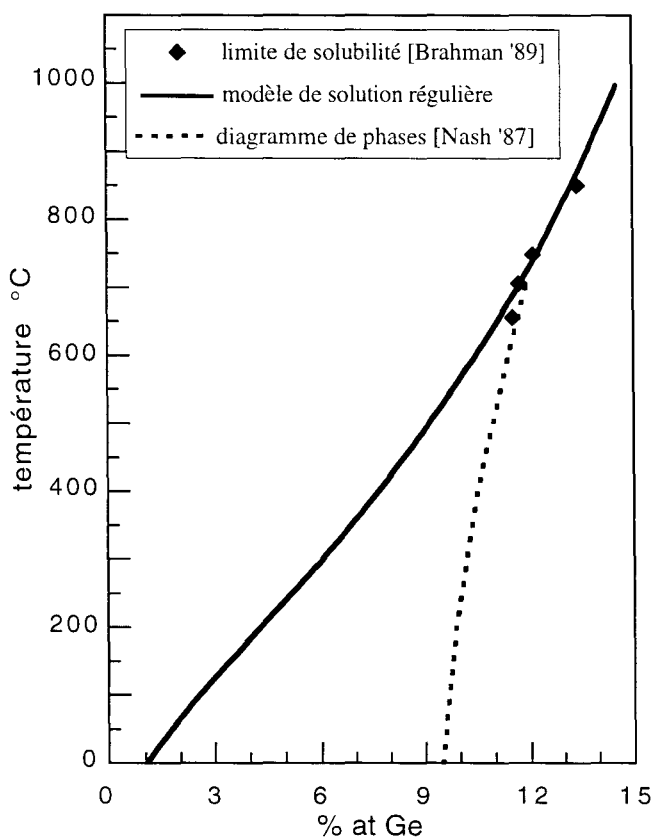


figure V.A.3 : diagramme de phases NiGe dans la partie riche en nickel.

Sur la figure V.A.3, nous avons reporté, tel qu'il est disponible, le diagramme de phase dans sa partie riche en nickel [Nash '87]. Les points pleins correspondent aux mesures expérimentales, la courbe en trait pointillé représente la limite de solubilité tracée par Nash; la courbe en trait plein représente l'extrapolation aux

basses températures de la limite de solubilité d'après un modèle de solution régulière ajusté* sur des mesures réalisées à haute température [Brahman '89].

On peut penser que la vraie limite de solubilité se situe entre ces deux lignes. La limite de solubilité estimée par Nash étant d'environ 10% à 200°C, on peut raisonnablement penser qu'un alliage de composition inférieure à 9% est sous-saturé dans la gamme de température du broyeur (25-250°C). Nous avons décidé de travailler avec des alliages de concentrations comprises entre 4 et 9% de germanium que nous considérons sous-saturés.

V.A.1.c. Mise en évidence de la précipitation dans un alliage NiGe

- *expériences de broyage*

Nous avons broyé 3 alliages distincts de composition atomique 4, 6 et 9%. L'alliage de composition 9%, a été étudié de façon plus systématique que les compositions 4 et 6%. Un alliage sursaturé d'une composition de 13% a aussi été broyé, son cas sera discuté plus précisément dans l'annexe 9.

Les conditions de broyage ainsi que les observations morphologiques sont regroupées dans le tableau V.A.1

numéro d'expérience	composition at. % Ge	conditions de broyage	temps de broyage	observations macroscopiques
#1	9%	I= 2000 m.s ⁻² T=35 °C	130 h	billes lisses, de tailles homogènes d'environ 1.5 mm
#2	9%	I= 2000 m.s ⁻² T=200 °C	120 h	poudres (φ 250 μm) + billes lisses de 1 à 3 mm
#3	9%	I= 4000 m.s ⁻² T=35 °C	500 h	agglomérats de 5 mm + billes de 1 à 3 mm
#4	9%	I= 4100 m.s ⁻² T=200 °C	140 h	poudres (φ 100 μm) + billes granuleuses de 1 à 3 mm
#5	6%	I= 4100 m.s ⁻² T=200 °C	120 h	billes lisses, de 0.5 à 2 mm
#6	4%	I= 4100 m.s ⁻² T=200 °C	170 h	billes lisses, de 0.5 à 2 mm
#7	13%	I= 1000 m.s ⁻² T=200 °C	300 h	granules de 400 μm

tableau V.A.1 : résumé des conditions de broyage et des observations morphologiques.

* de fait, cette hypothèse de solution régulière reproduit bien les mesures expérimentales entre 700 et 1100°C.

L'aspect final des charges dépend beaucoup des conditions de broyage et de la composition de l'alliage. Suivant la valeur du couple (I,T), on peut :

i/ soit favoriser la fracture, ce qui conduit à l'obtention de *granules* (poudre de quelques centaines de micromètres) voire de *poudres* micrométriques (#2, #4 et #7).

ii/ soit favoriser la soudure ce qui conduit à la coalescence en *agglomérats* millimétriques (#3).

iii/ soit équilibrer les fréquences des événements de soudure et de fracture, ce qui stabilise des *billes* dont le diamètre est du même ordre de grandeur que celui des *petites billes* de départ (#1, #5 et #6).

Ces observations morphologiques ne nous renseignent pas beaucoup sur l'existence du phénomène de PIB. On peut cependant supposer que la mise en *granules* ou en *poudres* des charges résulte d'un durcissement de l'alliage (par opposition au billes ductiles qui ont tendance à coalescer), ce durcissement sous broyage pouvant avoir plusieurs origines telles que l'écroûissage ou la précipitation (lacunes, soluté).

Il semble alors intéressant de vérifier si ces alliages fracturés ont été durcis par écroûissage ou par précipitation.

On sait déjà que le broyage écroûit les matériaux (cf. II.A), mais il est délicat de savoir dans quelle mesure on peut attribuer la fragilisation du matériau à l'écroûissage. En ce qui concerne la précipitation, une mesure de la température de Curie nous permet d'évaluer la concentration de Ge résiduelle dans la solution solide (cf. annexe 2). On peut ainsi rapidement savoir si le broyage a provoqué ou non une modification de la teneur de Ge dans la matrice de nos échantillons.

- *analyse à la thermobalance magnétique*

Nous avons d'abord vérifié que ni les *agglomérats* ni les *billes lisses* ne présentaient de variation de leur température de Curie par rapport au matériau de départ. Ensuite, nous avons examiné les *granules* et les *poudres*.

La poudre de l'échantillon #4 (et seulement elle) présente une *augmentation* de la température de Curie. Cette variation est de plus de 30°C, ce qui correspond* à une *diminution* de la concentration de la matrice d'environ de 1.1%.

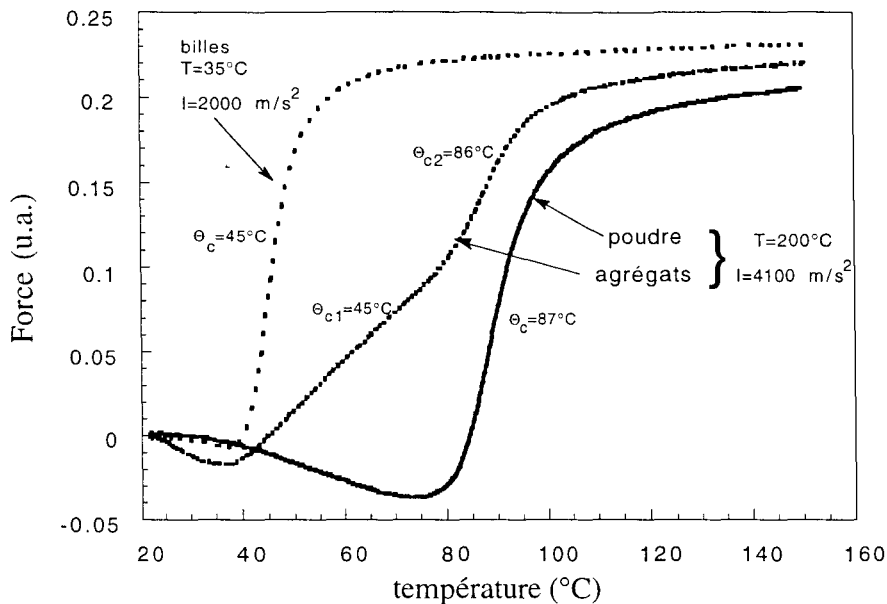


figure V.A.5 : courbes de MTG de l'alliage à 9% : les billes avant broyage ont une Θ_c de 45°C, la poudre après broyage a une Θ_c de 87°C. Les agrégats présentent les deux températures de Curie : ils sont constitués d'un mélange des deux matériaux.

L'analyse du thermomagnétogramme des billes granuleuses nous indique que celles-ci sont constituées d'un mélange du matériau de départ issu du prébroyage et de la poudre micrométrique.

On peut alors penser que la poudre provient de la fragmentation de la surface des billes qui serait durcie par le broyage.

Il faut alors vérifier si cette augmentation de la température de Curie correspond à la formation de précipités de phase Ni₃Ge dans le matériau.

V.A.2. Analyse de l'alliage précipité sous broyage

Pour tenter d'identifier le mécanisme d'appauvrissement en germanium de la solution solide, nous avons eu recours à une observation en MET et à l'étude du comportement de l'alliage en cours de recuit.

* de part notre étalonnage, voir annexe 2.

V.A.2.a. analyse au microscope électronique en transmission (MET)

Pour rechercher l'éventuelle présence de précipités Ni₃Ge dans l'échantillon #4, nous avons entrepris de l'observer au MET.

La préparation de lames minces à partir de poudres étant délicate (cf. annexe 2), nous avons décidé d'observer les billes granuleuses. Ces dernières sont écrasées à la presse puis laminées jusqu'à obtenir une feuille de 100 µm d'épaisseur dans laquelle on prélève une pastille de 3 mm de diamètre avec un emporte-pièce. Puis on prépare l'échantillon par une méthode classique d'amincissement électro-chimique. Un échantillon de référence a aussi été préparé par la même méthode à partir des petites billes issues du prébroyage, ce qui par comparaison permet de faire la part des observations dues au mode de préparation.

L'échantillon de référence présente une structure nanocristalline, avec une taille de cristallites d'environ 100 nanomètres. Lorsque l'on sélectionne une plage de diffraction correspondant à plusieurs cristallites, on observe un diagramme d'anneaux caractéristique d'un alliage cfc. Cet échantillon est typique d'une solution solide NiGe nanocristalline.

L'échantillon #4 présente une structure nanocristalline très proche de celle de l'échantillon de référence (i.e. une taille de cristallite de 100 nm). Cependant, sur un diagramme de diffraction correspondant à une cristallite, on note en plus des taches de diffraction relatives à la matrice cfc, l'apparition d'anneaux de diffraction typique d'une surstructure L1₂.

L'espacement entre ces anneaux est compatible avec le paramètre de maille de la phase γ Ni₃Ge. De plus, on note à certains endroits sur ces anneaux (en X sur la figure V.A.4), une intensification du signal qui est caractéristique d'une texturation de la phase Ni₃Ge. Cependant, il est intéressant de noter que cette précipitation n'est pas cohérente avec la matrice (si on excepte la légère texturation), ceci montre que ce phénomène est différent d'une précipitation thermique (et même d'une P2I).

Pour révéler cette phase γ', dans notre alliage, on fait une image en champ sombre, en sélectionnant la raie intense (211) (la trace du diaphragme objet est visible en Y sur la figure V.A.4). Cette raie présente l'avantage d'être assez éloignée des réflexions relatives à la matrice γ, ce qui permet d'imager correctement la phase correspondant aux anneaux de surstructure.

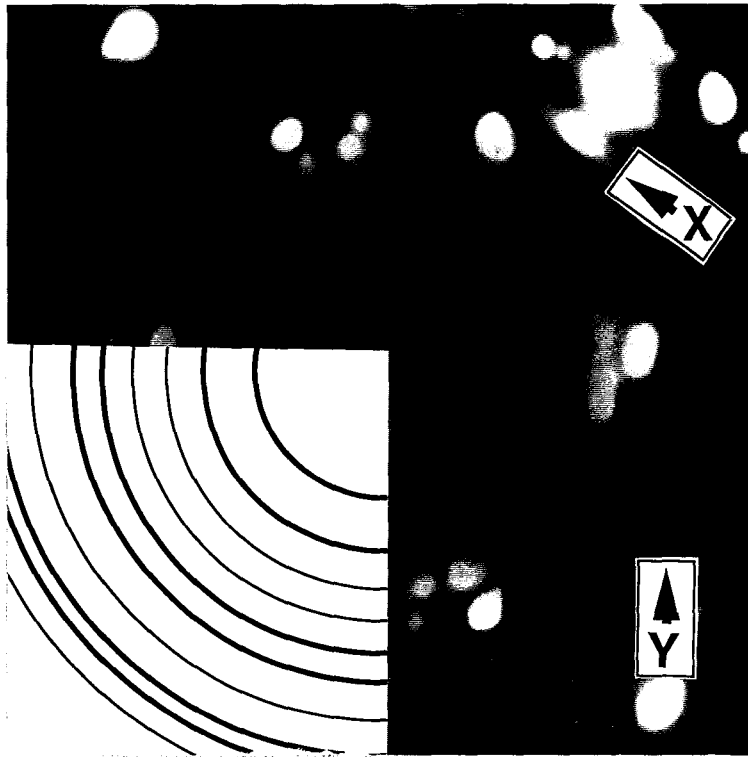


figure V.A.4: diffraction électronique de l'alliage à 9%. Comparaison avec Ni_3Ge : les traits fins correspondent à la phase cfc et les gras à la surstructure $L1_2$.

Sur la figure V.A.5, on voit apparaître en clair les précipités de la phase de type Ni_3Ge . Ces précipités sont repartis de manière homogène dans la cristallite $NiGe$.

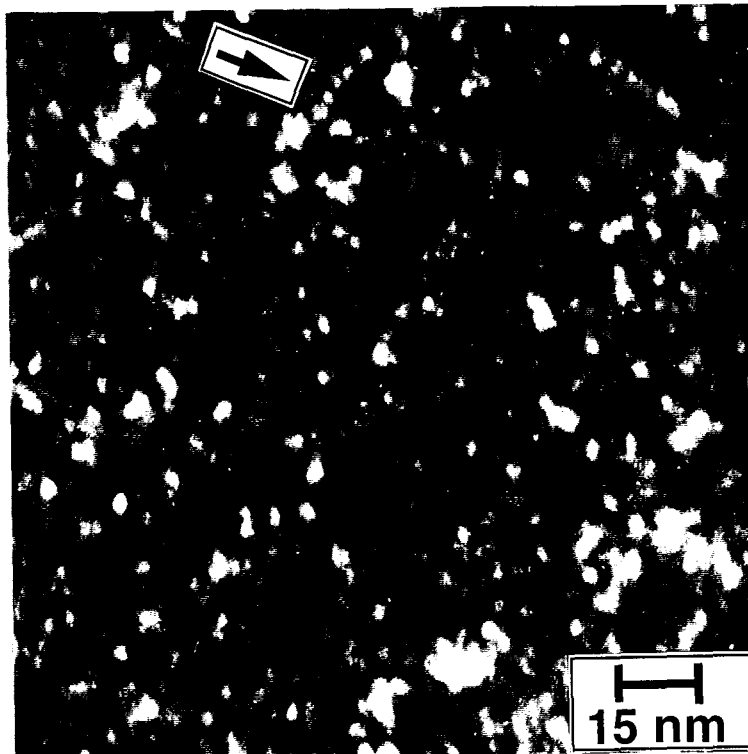


figure V.A.5 : champ sombre de l'alliage à 9%.

Avec une rapide analyse d'image, on peut estimer le diamètre moyen des précipités à environ 1 à 2 nanomètres et l'espacement entre deux précipités à environ 12 nm. Notons que parfois les précipités semblent alignés (cf. flèche sur

la figure V.A.5), comme si la précipitation avait eu lieu sur une ligne (ou une boucle) de dislocation.

Ces observations au MET, montrent la présence de précipités dans l'échantillon #4. Ces précipités ont une structure cristallographique proche de la phase ordonnées Ni₃Ge. De plus, ces précipités qui sont globalement répartis dans la cristallite, semblent avoir précipité préférentiellement sur des dislocations.

V.A.2.b. Recuits après broyage

On vient de voir que le broyage peut *provoquer* une précipitation dans un alliage de NiGe-9% at. Cependant, nous ne pouvons pas savoir si la précipitation a été *induite* (si l'alliage est sous-saturé à la température du broyage) ou *accélérée* (si l'alliage est sursaturé à la température du broyage). En effet, ce phénomène de PIB est apparue à 200°C dans un alliage à 9%, et dans ces conditions la limite de solubilité est mal connue (cf. A.1.b)

Pour tester si la précipitation est *induite* ou *accélérée*, une méthode simple consiste à recuire l'alliage afin de favoriser le retour à l'équilibre thermodynamique.

Si l'alliage est sous-saturé, on devrait alors voir la concentration résiduelle de la matrice augmenter, ce qui correspondrait à une redissolution des précipités qui ne sont pas stables car leur présence est *induite* par le broyage.

Si l'alliage est sur-saturé on devrait alors voir la concentration résiduelle de la matrice diminuer jusqu'à atteindre la limite de solubilité à la température du recuit, ce qui correspondrait à la précipitation jusqu'à un niveau fixé par la règle du bras de levier.

Après un recuit de quelques heures à 200°C, on n'observe aucune variation de la concentration résiduelle de Ge dans la poudre #4. Ce qui montre que, pour cette échelle de temps de recuit, l'alliage obtenu sous broyage est stable à 200°C.

On pourrait alors conclure que la fraction de précipités obtenue dans la matrice est stable à 200°C et donc qu'on a atteint la limite de solubilité à cette température. Cependant il faut tenir compte du fait qu'un éventuel retour à l'équilibre étant activé thermiquement doit être très long à cette température.

Pour accélérer la cinétique, nous avons décidé de faire des recuits de quelques heures à plus haute température. On a ainsi fait une série de recuits isochrones

de 2 heures sur de la poudre #4. Après chaque recuit, on trempe l'échantillon et on mesure sa température de Curie. Pour tester l'influence du temps de recuit, on a aussi refait cette expérience avec des temps de recuit variables.

Sur la figure V.A.6, nous avons représenté le pourcentage de Ge résiduel dans la matrice en fonction du temps de recuit.

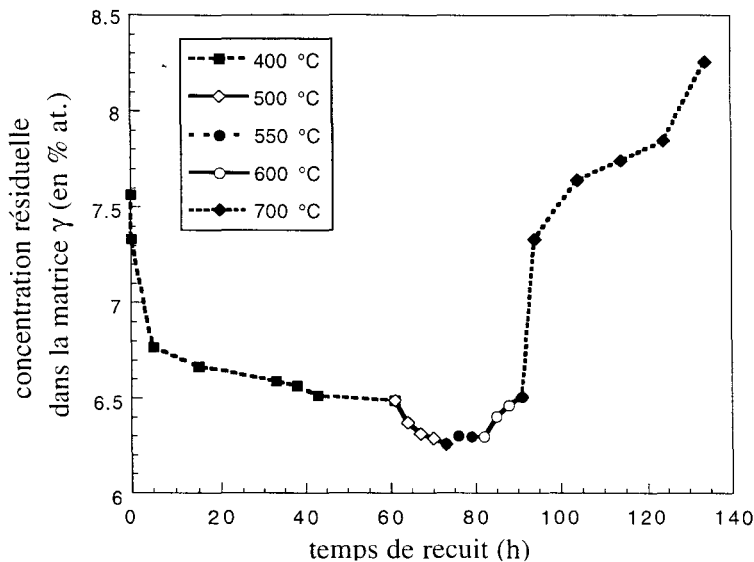


figure V.A.6 : évolution de la concentration de Ge résiduelle dans la matrice de l'alliage à 9% précipité sous broyage en fonction du temps de recuit pour des températures supérieures à 400°C.

Lorsque l'on atteint un état qui n'évolue plus* à une température, on augmente alors la température afin d'accélérer le processus.

Sur la figure V.A.7, nous avons représenté le pourcentage de Ge résiduel dans la matrice en fonction de la température du recuit pour les expériences isochrones et pour les expériences à temps variable.

Pour des températures inférieures à 520°C, on note une diminution du pourcentage de Ge résiduel dans la matrice : tout se passe comme si on continue de faire précipiter la phase γ' . A partir de 520°C, à chaque incrément de température correspond une augmentation de ce pourcentage résiduel : l'alliage tend à retourner vers son état d'avant broyage. Il faut un recuit de 2 heures à 900°C pour ramener la poudre #4 à son état initial, soit une solution solide avec 9% de Ge dans la matrice. Pour obtenir le même résultat** à 700°C, il faut attendre 50 heures.

* il faudrait multiplier le temps de recuit par 10 pour voir une évolution à cette température.

** la limite de solubilité de l'alliage à 9% étant supérieure à 650°C, l'état d'équilibre métallurgique est identique pour ces deux températures.

Ce chemin pour ramener l'alliage dans son état initial est assez surprenant puisqu'il s'éloigne (pour $T < 520^\circ\text{C}$) d'abord de cet état avant d'y retourner.

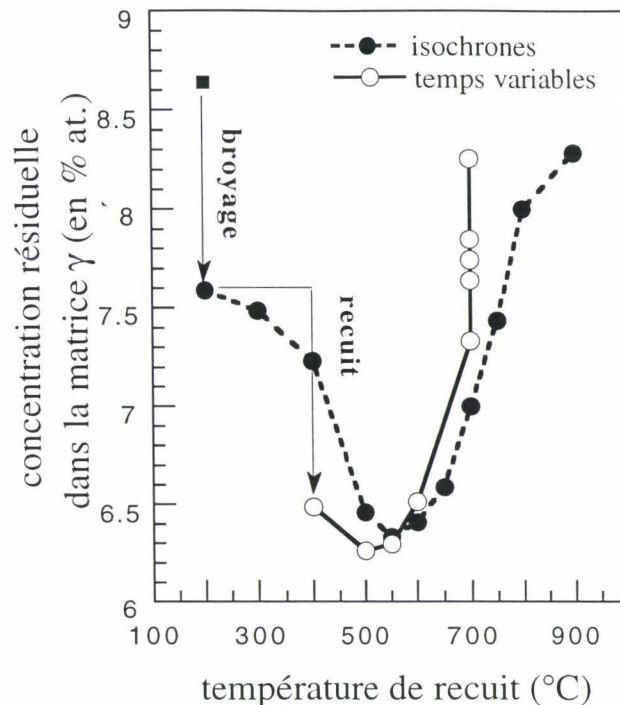


figure V.A.7 : évolution de la concentration de Ge résiduelle dans la matrice de l'alliage à 9% précipité sous broyage en fonction de la température de recuit. Les symboles pleins correspondent aux recuits isochrones (2h), les vides aux recuits à temps variable.

Pour expliquer ce comportement, plusieurs hypothèses sont possibles et afin de trancher, il est nécessaire de connaître la limite de solubilité à 520°C (c'est le "nez" de la courbe $C_{\text{Ge}}=f(T_{\text{recuit}})$). Cette mesure a été faite : on trouve 10% (voir annexe 9), ceci nous permet de discuter dans la partie suivante les implications de nos différents résultats expérimentaux.

V.B. Discussion

V.B.1. Précipitation provoquée sous broyage

Pour confirmer que l'on peut bien accélérer la précipitation, nous avons broyé un alliage sursaturé à 13%. Avant broyage, cet alliage est recuit à 700°C : on a alors environ 12%* de Ge dans la matrice (voir annexe 9 et figure V.B.1). On trouve qu'un broyage à faible intensité à 200°C provoque une légère accélération de la précipitation (près de 0.25%* de Ge supplémentaire est passé dans les précipités).

* déterminé par mesure magnétique au SPEC.

Sur la figure V.B.1, nous avons résumé sur le diagramme de phase partiel NiGe (que nous avons complété voir annexe 9) le chemin cinétique de l'alliage à 9% précipité à 200°C sous broyage (fig. V.A.7) et les broyages significatifs (tableau ci-dessus).

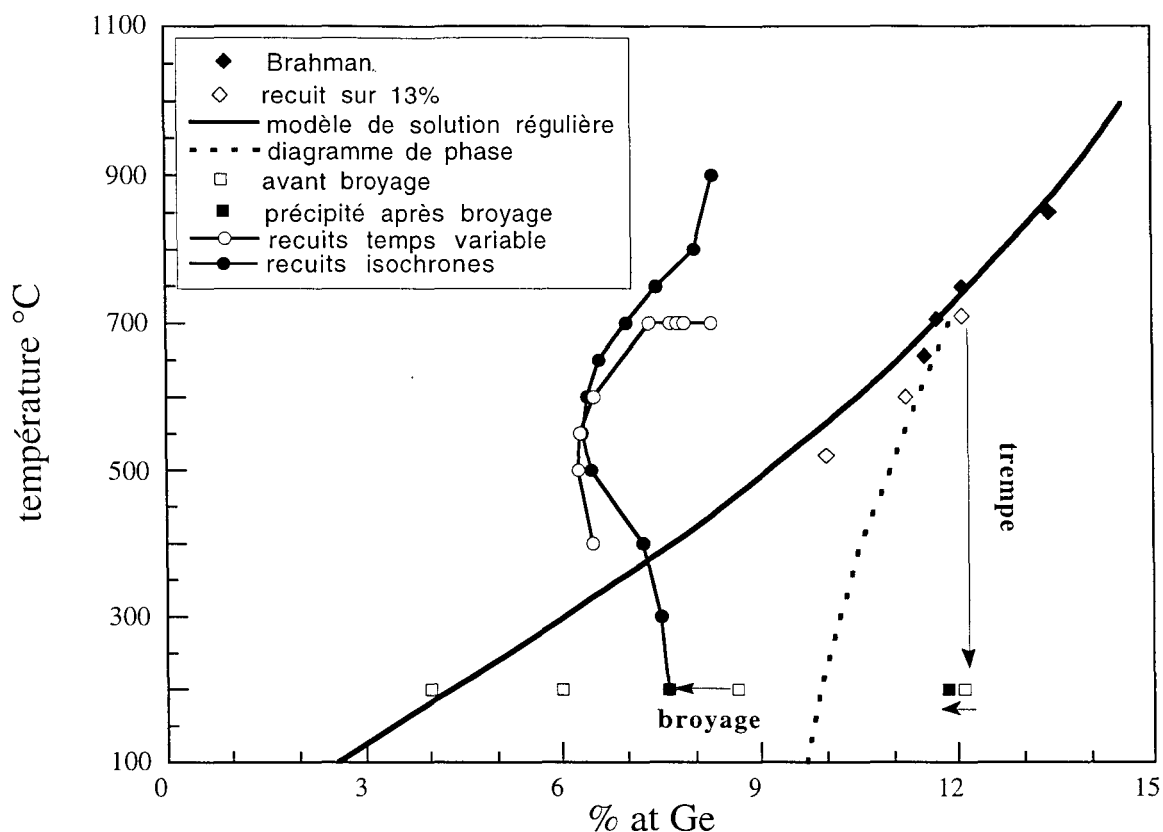


Figure V.B.1 : visualisation des expériences de broyage et du recuit après broyage sur le diagramme de phases que nous avons complété (annexe 9).

% Ge	4 %	6%	9%	13%
conditions de broyage	I= 4100 m.s ⁻² T=200 °C	I= 4100 m.s ⁻² T=200 °C	I= 4100 m.s ⁻² T=200 °C	I= 1000 m.s ⁻² T=200 °C
ΔT_c	0 K	0 K	30 K	12 K
précipitation	non	non	oui	oui
état après broyage	solution solide nanométrique	solution solide nanométrique	alliage biphasé 7.6 % de Ge résiduel	alliage biphasé 11.8 % de Ge résiduel

Tableau V.B.1 : rappel des expériences de broyage significatives.

Nos expériences dans l'alliage à 9% montrent qu'on peut *provoquer* la précipitation par broyage, cependant on ne sait pas si cette précipitation est *induite* (alliage de départ sous-saturé) ou *accélérée* (alliage de départ sur-saturé).

Si cette précipitation est induite, on voit que le phénomène n'apparaît que pour une concentration bien précise de germanium. En effet, pour les conditions de broyage utilisées, on ne note pas d'appauvrissement de la solution solide ni pour un alliage à 4% ni pour un alliage à 6%.

- *analyse de la précipitation sous broyage dans l'alliage à 9%.*

A la vue de la fig. V.B.1, on peut penser que la précipitation observée dans l'alliage à 9% est accélérée et non induite, la limite de solubilité étant de 10 % à 520°C, il semble peu probable qu'elle soit inférieure de 9% à 200°C.

Il serait cependant très intéressant de connaître la solubilité à 200°C afin de savoir si la solubilité atteinte à 200°C sous broyage (7.8 %) est inférieure ou supérieure à la limite de solubilité à l'équilibre.

On a tenté de faire une telle mesure (voir annexe 9) en accélérant la diffusion par une irradiation aux électrons. Cependant, on ne mesure pas d'accélération notable de la précipitation dans un alliage Ni-Ge 10.5 % at. à 200°C et sous $8 \cdot 10^{-10}$ dpa/s au bout de 3 jours. Ceci peut s'expliquer par la présence simultanée sous irradiation d'interstitiels et de lacunes dont la recombinaison rend ces dernières moins efficaces. De plus, notre modélisation de la transition ordre-désordre dans FeAl nous indique que notre broyeur fonctionne aux alentours de 10^{-6} - 10^{-5} dpa/s (cf. annexe 9) ce qui représente 5 ordres de grandeur en plus par rapport aux irradiations !

On ne peut donc pas conclure sur ce point, cependant d'après la figure V.B.1 on peut penser que l'alliage avant broyage est très proche de la limite de solubilité, ceci tend à montrer qu'on réussit à abaisser cette solubilité au cours du broyage.

- *analyse des expériences de recuits après broyage*

On voit sur la figure V.B.1 que le "nez" de la courbe $C_{Ge}=f(T_{recuit})$ ne correspond pas à la limite de solubilité à 520°C : à 520°C, la limite de solubilité est voisine de 10% alors qu'après broyage et recuit, on atteint à cette température une teneur résiduelle de 6.3 %.

En effet, on aurait pu imaginer le scénario suivant :

La fraction de précipités obtenue lors du broyage de l'échantillon #4 est inférieure à la fraction d'équilibre attendue pour des températures inférieures à 500°C. On comprend alors que pour ces températures, l'alliage tend à rejoindre

la limite de solubilité qui correspond à son état d'équilibre à cette température : l'alliage continue de précipiter et on observe une diminution du pourcentage de Ge résiduel dans la matrice.

Pour des températures supérieures à 500°C, la limite de solubilité étant atteinte, à chaque nouvel incrément de température on dissout les précipités pour rejoindre l'état l'équilibre qui est alors la solution solide. La saturation de la redissolution, révélée par la mesure du pourcentage de Ge résiduel dans la matrice (figure V.A6), étant uniquement due à la lenteur des cinétiques de redissolution.

Ce scénario est incompatible avec la limite de solubilité à 520°C estimée à 10%. Nous pensons que cette courbe $C_{Ge}=f(T_{recuit})$ est la signature de lacunes de déformation présentes dans l'alliage broyé #4. En effet, le retour de l'alliage à son état d'équilibre implique une élimination de cette sursaturation de lacunes de non-équilibre.

Le mode d'élimination de telles lacunes a été étudié par Dlubek et al. [Dlubek '87] pour un alliage NiGe-2% at. laminé à température ambiante. L'analyse du temps de vie des positons permet de suivre l'évolution des lacunes de déformation en fonction de la température de recuit. Les auteurs observent l'agglomération de ces lacunes en amas (jusqu'à 20 lacunes) pour des températures inférieures à 400°C. A 400°C, l'alliage recristallise, ce qui provoque l'élimination de ces amas.

On peut donc analyser l'évolution de la concentration résiduelle de Ge de la façon suivante : dans une première étape, les lacunes de déformation se rassemblent en amas de lacunes, ce qui contribue à drainer un peu plus de Ge hors de la matrice. Puis à partir de 500°C, ces amas s'éliminent par évaporation des lacunes vers les joints de grain, ce qui permet de redissoudre le Ge dans la matrice. Notons que vers 500°C, il y a aussi une recristallisation de l'alliage et les dislocations qui s'éliminent peuvent aussi participer à la redissolution du Ge.

Ce comportement au recuit suggère la possibilité d'un phénomène de précipitation induite par broyage (PIB). En effet, on met en évidence que des lacunes de déformation ont été produites sous broyage. De plus, nos recuits montrent que dès 400°C ces lacunes sont suffisamment nombreuses pour permettre, lors de leur élimination sur les puits (i.e. les amas de lacunes ou dislocations), à plus de 1% de Ge de quitter la solution solide à cette température. Par contre, avec une concentration thermique de lacunes, il est couramment admis qu'il n'y a pratiquement pas de mobilité atomique en dessous de 500°C [He '94]. On a aussi pu vérifier lors d'un refroidissement lent dans un

four de 700°C à l'ambiante, qu'il y a peu de mobilité atomique dans ces alliages en dessous de 550°C (voir annexe 9).

Notons que des phénomènes similaires ont déjà été observés par résistivité suite à l'élimination de lacunes de non-équilibre (trempe ou irradiation) dans des alliages NiAl [Sitaud '90].

Ces expériences de recuit après broyage montrent donc qu'on est en présence d'un phénomène dont le moteur est comparable à celui d'une précipitation induite sous broyage (même si on ne peut pas conclure sur l'état métallurgique de l'alliage avant broyage).

- *couplage déformation plastique-intensité*

On peut se demander pourquoi le broyage de l'alliage à 13% n'a pas provoqué plus de précipitation. En effet malgré une plus faible intensité lors de ce broyage la force motrice chimique doit être beaucoup plus forte pour l'alliage sur-saturé. Or, on observe une variation de concentration de la solution solide deux fois plus importante dans le 9% que dans le 13%.

Nous pensons que ceci est dû à la réponse du matériau qui doit être différente suivant l'état métallurgique de l'alliage de départ (le 13% est déjà précipité en partie avant le broyage).

En effet, on a vu dans le chapitre IV, que ce sont les flux de lacunes qui contrôlent* les états stationnaires stabilisés sous broyage pour les transitions de phases cohérentes.

Comme on l'a déjà dit, il est compliqué de broyer un alliage ductile et encore plus délicat de définir une gamme expérimentale pour une intensité de broyage contrôlée. De plus, il existe sans doute, un couplage entre la quantité de mouvement transmise au matériau et la déformation plastique de ce dernier. En effet, à quantité de mouvement égale c'est la réponse plastique du matériau qui par définition, va conditionner la création des défauts ponctuels.

Ainsi contrairement à l'irradiation où toute l'énergie est transmise au matériau, le couplage du matériau avec la sollicitation extérieure dépend de l'état du

* en plus de la mise en désordre chimique.

matériau : par exemple la limite d'écoulement dépend de l'état microstructural de l'alliage.

- *pertinence de la précipitation induite sous sollicitation*

Dans cette étude, on montre que la présence de sources (mouvement non-conservatif des dislocations) et de puits d'élimination (dislocations et caractère nanocristallin) des lacunes peut *provoquer* la précipitation de la phase Ni₃Ge dans un alliage NiGe dilué.

Si la solubilité stabilisée sous broyage (7.6 % de Ge) est inférieure à la solubilité d'équilibre (au vue du diagramme de phases V.B.1, on est tenté de le penser), on serait tenté de dire qu'on a déplacé la limite de solubilité sous broyage.

Cependant, vue les structures hétérogènes stabilisées (les précipités peuvent être stabilisés sur les dislocations ou autour d'amas de lacunes), on est en droit de se demander si un telle notion a un sens. En effet, si la précipitation a lieu aux puits de lacunes, c'est que la concentration du soluté a localement dépassé la limite de solubilité [Barbu '80]. Il faudrait alors sans doute considérer un ternaire Ni-Ge-Lacune pour se rendre compte que la limite de solubilité stabilisée sous broyage correspond bien à la limite de solubilité du ternaire à la température du broyage et à la concentration de lacunes induites par le broyage.

Pour vérifier ce point, une expérience intéressante consisterait à faire une trempe ultra-rapide d'un alliage Ni-Ge 9% at. afin de voir si les lacunes de trempe induisent le même résultat (cependant les puits ne seraient pas les mêmes). On pourrait alors vérifier que le comportement au cours du recuit traduit l'élimination des lacunes de non-équilibre.

V.B.2. Accélération de la diffusion sous broyage

On se propose à l'aide du modèle simple de défauts ponctuels sous broyage (voir annexe 3) d'expliquer l'accélération de précipitation observée dans NiGe.

- *lacunes de déformation*

En faisant un bilan de type cinétique chimique de l'évolution des défauts sous broyage, on trouve :

$$\bar{C}_v = C_v^0 \times \frac{1 + \frac{G_v \times I}{k_v^2 \times C_v^0 \times \Gamma_v}}{1 + \frac{G_v \times I}{k_v^2 \times C_v^s \times \Gamma_v}} \quad (1)$$

où G_v est le taux de production de lacunes, Γ_v la fréquence de migration des lacunes, C_v^0 la concentration à l'équilibre, k_v^2 la force de puits et C_v^s la concentration de lacunes à saturation à basse température.

La concentration stabilisée sous broyage est une fonction non-triviale de la température et de l'intensité de broyage.

Les concentrations de lacunes prévues par le modèle de cinétique chimique permettent d'analyser nos expériences de broyage. La figure V.B.2 représente la concentration de lacunes prévue par le modèle pour un alliage Ni-Ge 9% at avec une intensité de 4000 m s^{-2} (voir tableau V.B.2 pour les paramètres).

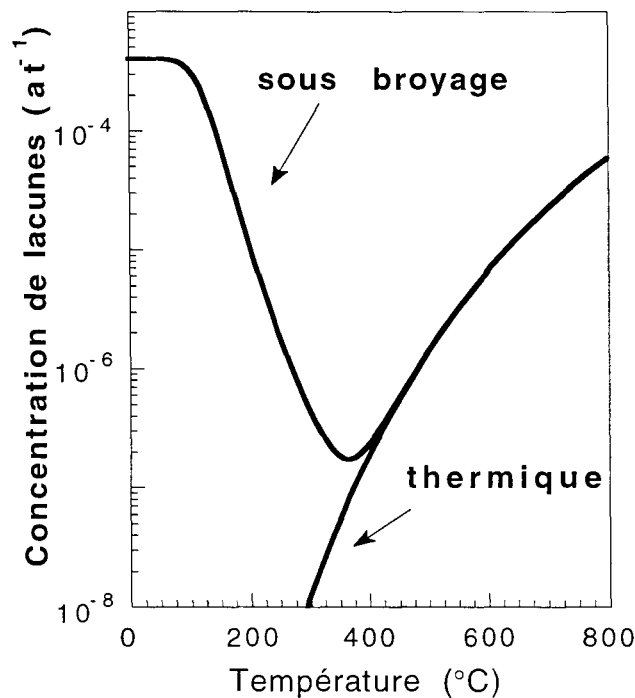


Figure V.B.2 : concentration de lacunes sous broyage dans NiGe.

On voit bien sur ce schéma la sursaturation de lacunes induite par le broyage à 200°C. De plus on note que cette concentration est supérieure à la concentration thermique à 550°C, ce qui explique bien pourquoi ces lacunes s'éliminent (en drainant le Ge hors de la solution solide) lors du recuit avant d'atteindre cette dernière température.

- *mobilité atomique sous broyage*

En utilisant les données de la littérature pour les énergies de formation et de migration des lacunes, on peut tracer avec l'équation (1) l'évolution du coefficient de diffusion sous broyage en fonction de la température pour quelques concentrations. C'est ce que nous avons décidé de faire pour deux alliages étudiés expérimentalement : Ni-Ge 4% at. et Ni-Ge 9% at.

Pour ces alliages seuls, les coefficients de diffusion sont disponibles dans la littérature [Faupel '88]. On a alors extrapolé, à partir des énergies d'activation données, les énergies de migration ΔH^m et de formation ΔH^f , en rendant compte de l'effet du germanium sur ces énergies lorsque l'on passe du nickel pur à un alliage Ni-Ge 1% at [Smerdskjaer '82]. Ces valeurs *indicatives* permettent de rendre compte d'un fort effet d'alliage sur l'énergie de formation [Smerdskjaer '82]. Les différents paramètres utilisés dans l'équation (1) sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

paramètres	9 %	4%
k_v^2	10^{-4} (calculé avec $d=100$ nm)	10^{-4} (calculé avec $d=100$ nm)
C_v^s	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
G_v	$3 \cdot 10^{-8} \text{ s.m}^{-1}$ (valeur obtenue sur FeAl)	$3 \cdot 10^{-8} \text{ s.m}^{-1}$ (valeur obtenue sur FeAl)
ΔH^f	0.8 eV	1.1 eV
ΔH^m	0.9 eV	1.0 eV
D_0	$2.710^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$	$1.710^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

tableau V.B.2 : paramètres utilisés dans l'équation (1) pour deux concentrations de Ge.

Sur la figure V.B.3, nous avons représenté les coefficients de diffusion atomique hors et sous broyage (avec l'équation (1)) pour les deux concentrations considérées en utilisant les données du tableau V.B.2.

Le domaine entre les deux traits horizontaux correspond à un coefficient de diffusion tel que les lacunes peuvent diffuser dans tout le cristallite (10 à 100 nm) en une centaine d'heures. Ces frontières sont calculées en considérant une loi de diffusion classique du type $\langle x \rangle^2 = 2D_{at}t$.

De tous les broyages effectués, seul celui figurant dans cette zone a donné lieu à une précipitation. Notons cependant que ce raisonnement ne tient pas compte de phénomène tel que l'effet "Kirkendall inverse" [Barbu '80].

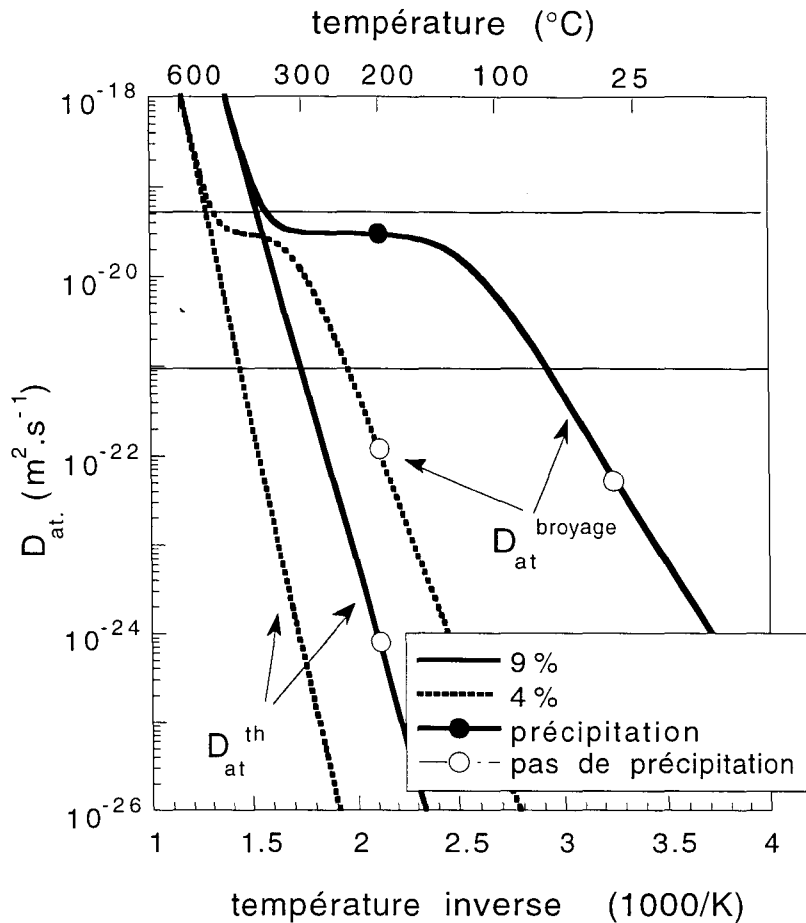


Figure V.B.3 : coefficient de diffusion atomique sous broyage dans NiGe.

On constate qu'il y a une augmentation de la mobilité atomique sous broyage. Cependant, remarquons qu'il existe une fenêtre réduite en température où ce phénomène d'accélération peut être observé pour une intensité et une concentration. Ainsi pour l'alliage à 9%, en dessous de $150^{\circ}C$ les lacunes (nombreuses) ne sont pas assez mobiles pour permettre une mobilité atomique notable tandis qu'au dessus de $300^{\circ}C$, leur mobilité atomique sous broyage est comparable à la mobilité atomique en thermique.

Ce modèle simple permet donc de rationaliser en fonction des conditions de broyage la possibilité d'une accélération de la précipitation suite à une augmentation de la mobilité atomique sous broyage. Cependant il ne tient pas compte de l'effet "Kirkendall inverse" que nous avons observé lors de nos recuits après broyage.

Cette courbe permet notamment de comprendre les observations faites généralement sur la température de broyage : ainsi, lors de la mise en solution par broyage d'alliages tels que Ni-Ag [Xu '96], on note :

i/ un effet important de la température sur les régimes stationnaires entre l'ambiante et 250°C.

ii/ très peu d'effet à basse température (azote liquide) [Herr '96].

Or, certains auteurs ont déjà attribué la mise en solution sous broyage à une augmentation de la mobilité atomique [Cardellini '94]. Nous montrons justement que l'effet du broyage sur la mobilité atomique est assez important pour permettre la diffusion dans les cristallites, dans une fenêtre de température 50-300°C (pour une intensité de 4000 ms⁻²); à plus basse température, la mobilité est trop faible (pour cette intensité) pour permettre une telle diffusion dans le volume des cristallites.

V.C. Conclusion

Dans les conditions de broyage que nous avons explorées, on observe une légère *accélération* de la précipitation dans un alliage sur-saturé (NiGe-13% at.). On trouve aussi que le broyage permet de *provoquer* à 200°C, la précipitation dans un alliage NiGe-9% at. qui est sous doute proche à cette température de la limite de solubilité thermique. Il est donc délicat de savoir dans ce cas si la précipitation a été *induite* ou *accélérée*, mais les mécanismes pouvant donner lieu à une précipitation induite sont actifs.

En effet, au cours de recuits de la poudre à 9% de Ge broyée, on observe une précipitation transitoire, dont nous pensons qu'elle est provoquée par l'élimination ou le rassemblement des lacunes en sursaturation.

Les lacunes de déformation sont produites lors du broyage et leurs flux, des lieux de production vers les puits d'élimination, peut être à l'origine d'un appauvrissement de la matrice et de la formation de précipités Ni₃Ge.

Un calcul simple montre enfin que l'augmentation de la concentration de lacunes sous broyage est à l'origine d'une augmentation du coefficient de diffusion atomique qui pourrait expliquer une accélération de la précipitation dans une fenêtre restreinte du diagramme de phase dynamique (I, T, c). Ce modèle permet alors de rationaliser les différentes conditions de broyage considérées.

V.D. Références

- Arnaud B., R. Le Hazif et G. Martin, Acta Mat. **33**, 1105 (1984).
- Barbu A. dans "*irradiation behavior of metallic materials for fast reactor components*", édité par J. P. Poirier et J.M. Dupouy, CEA-DMECN (1980).
- Barbu A. et G. Martin, Scripta Met. **11**, 771 (1977).
- Brahman I.R., A.K. Jena et M.C. Chaturvedi, Scripta Metall. **23**, 1281, (1989).
- Bréchet Y., F. Louchet, C Marchionni et J. L. Verger-Gaugry, Phil. Mag. A **56**, 353 (1987).
- Cardellini F., G. Mazzone, A. Montone, M Urchulutegui et M. Vittori-Antisari, Acta Met., **42**, 2445 (1994).
- Cauvin R. et G. Martin, Phys. Rev. B **23**, 3333 (1981).
- Chaffron L., Rapport Annuel SRMP (1993).
- Dulbek G., R. Krauze et V.S. Mikhalekov, Metallofizika **9**, 134 (1987).
- Faupel F., C. Köstler, K. Bierbaum et T. Hehenkamp, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 205 (1988).
- He X.L., Y. Y. Chu et J. J. Jonas, Acta. Met. **37**, 2905 (1989).
- He Z. et M.C. Chaturvedi, dans "*Phase Transformations in Materials*" édité par W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Langhlin et W.A. Soffa, TMS (1994), p. 297.
- Hellstern E., J. C. Holzer, C.E. Krill III et W. L. Johnson, J. Mater. Res. **7**, 1751 (1992).
- Herr U., communication privée (1996).
- Nash P., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. **8**, 264, (1987).
- Sitaud B. et O. Dimitrov, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 7061 (1990).
- Sundararaman M., W. Chen, R.P. Wahi, A. Wiedenmann, W. Wagner et W. Petry, Acta. Met. **40**, 1023 (1992).
- Xu J., U. Herr, T. Klassen et R.S. Averback, J. Appl. Phys. **79**, 305 (1996).
- Zhou G. F. et H. Bakker, Acta Mat. **42**, 3009 (1994).
- Smerdskjaer L.C. , M.J. Fluss, D.G. Legnini, M.K. Chason et R.W. Siegel dans "*Point defects and defect interaction in metals*", Yamada Science Foundation, University of Tokyo Press (1982), p. 449.

Chapitre VI

Conclusion

VI. Conclusion

Le broyage à haute énergie provoque dans les matériaux des processus d'une grande complexité : cisaillement, fracture, collage ... Il en résulte un matériau nanocristallin. Dans les alliages métalliques, les cristallites ont une structure (solution solide mono ou biphasée, alliage ordonné ou désordonné, cristal ou amorphe) qui dépend des conditions de broyage.

Le but de ce travail était d'étudier quelques transformations de phases sous broyage, plus précisément, de déterminer les conditions de broyage permettant de stabiliser une phase plutôt qu'une autre et de voir dans quelle mesure, les résultats pouvaient se rationaliser dans le cadre de la théorie des alliages forcés.

Nous avons choisi deux transformations de phases : ordre-désordre (dans FeAl) et précipitation dissolution (dans NiGe). Nous avons mené trois types de travaux : études expérimentales, modélisation simple (en appliquant au broyage des modèles cinétiques d'alliages sous irradiation) et modélisation à l'échelle atomique par méthode de Monte Carlo cinétique.

Pour des raisons de temps, c'est la première transformation qui a été étudiée le plus en détail. Les résultats sont les suivants :

transformation ordre-désordre dans Fe₅₀Al₅₀ sous broyage :

Nous avons utilisé le broyeur instrumenté du laboratoire qui permet de traiter le matériau à une température et une intensité contrôlée (l'intensité est la quantité de mouvement absorbée par l'unité de masse de poudre par unité de temps).

On observe les comportements suivants :

i/ les cristallites atteignent sous broyage une taille stationnaire qui ne dépend ni de la température ($25 < T < 100^\circ\text{C}$) ni de l'intensité ($1000 < I < 4100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$) de broyage. A plus haute température ($T > 100^\circ\text{C}$), la taille des cristallites augmente avec la température.

ii/ le degré d'ordre à grande distance atteint une valeur stationnaire qui dépend de la température ($T > 25^\circ\text{C}$) et de l'intensité de broyage ($1000 < I < 4100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$): plus l'intensité est forte, ou la température faible, et moins l'alliage est ordonné. La réversibilité de la transformation en fonction de la température a été démontrée. Il existe un domaine de températures et d'intensités à l'intérieur

duquel l'état stationnaire désordonné est atteint en passant par un état métastable de degré d'ordre intermédiaire : la durée et le niveau de cet état sont d'autant plus faibles que l'intensité est élevée. Ce comportement rappelle celui d'une transition du premier ordre alors que la transition hors broyage est du second ordre.

Ces comportements sont bien reproduits par un modèle simple "d'alliages forcés", développé pour les alliages sous irradiation. Le degré d'ordre résulte de la compétition entre deux mécanismes de saut des atomes : les déplacements forcés par le cisaillement des cristallites et les sauts activés thermiquement provoqués par la migration des lacunes. Ces dernières sont créées à la fois par le cisaillement et par l'agitation thermique. Ce modèle conduit à une expression analytique de la vitesse de changement du degré d'ordre à grande distance en fonction d'une fréquence de saut réduite (γ) et d'une température réduite (τ). La fréquence de saut réduite est le rapport de la fréquence de déplacements forcés à la fréquence de sauts activés thermiquement des atomes. La température réduite est le rapport de la température à la température critique de la transition ordre-désordre (hors sollicitation). En ajustant les vitesses de variation du degré d'ordre mesurées et calculées, on trouve que :

i/ la fréquence des déplacements forcés est proportionnelle à l'intensité de broyage et indépendante de la température.

ii/ la fréquence des sauts thermiquement activés dépend de la température et de l'intensité : cette dernière intervient dans un taux de création de lacunes par cisaillement, taux qui est proportionnel à l'intensité ; la température intervient dans la fréquence de sauts et la concentration d'équilibre des lacunes.

iii/ le modèle reproduit correctement la quasi totalité des observations expérimentales : dépendance du degré d'ordre stationnaire avec la température et l'intensité, chemins cinétiques réversibles, chemins cinétiques présentant ou non, un état métastable.

Comment un modèle aussi grossier (état d'ordre décrit par la seule valeur du degré d'ordre, effet des cisaillements moyennés dans l'espace et dans le temps) peut-il rendre compte de mécanismes élémentaires aussi complexes ?

C'est ce que nous avons tenté de comprendre à l'aide de *simulations à l'échelle atomique par la méthode de Monte Carlo cinétique*.

On considère un ensemble (périodique) de cristallites de taille réaliste [de $(11)^3$ à $(22)^3$ nm³] cisailé de manière aléatoire (suivant les plans et directions de

glissement) avec une fréquence moyenne de cisaillement imposée. Le cisaillement se fait soit par un dipôle non coplanaire de dislocations (ce qui laisse à chaque cisaillement deux parois antiphases parallèles et distantes d'une maille cubique centrée) soit par un dipôle coplanaire cranté (ce qui laisse un tube prismatique de base carré antiphase). Parallèlement, une ou plusieurs lacunes effectuent des sauts activés thermiquement avec une barrière d'activation calculée à partir de l'énergie des liaisons interatomiques qui sont rompues par le saut. En l'absence de cisaillement, ces énergies sont choisies de manière à reproduire la ligne de transition ordre-désordre (B2 \leftrightarrow A2) du système FeAl. Les lacunes sont soit conservées soit créées par le cisaillement, et éliminées lorsqu'elles atteignent la surface des cristallites ; dans quelques essais, la création de lacunes thermiques a aussi été prise en compte. L'évolution de la configuration de l'alliage est simulée par la méthode Monte Carlo avec temps de résidence, de manière à disposer d'évolutions en fonction du temps physique. Les résultats sont les suivants :

i/ toutes les variantes du modèle reproduisent bien la dépendance du degré d'ordre stationnaire avec la température et une intensité réduite définie comme le nombre d'atomes déplacés, par atome du cristallite, par unité de temps et par lacune. L'accord entre les diverses simulations est encore amélioré si on identifie l'intensité réduite à la fréquence de saut réduite γ introduite ci-dessus : mais cette intensité réduite γ doit être *mesurée* sur la simulation, car la fréquence de saut des lacunes dépend du degré d'ordre dans l'alliage.

ii/ un chemin cinétique observé expérimentalement est difficile à reproduire par les simulations : c'est le chemin de mise en désordre complète avec un état d'ordre intermédiaire transitoire (cinétique à plateau). Suivant la variante du modèle, on observe pour les conditions de sollicitations appropriées, soit des fluctuations de forte amplitude et de grande période entre deux niveaux d'ordre, l'un correspondant au plateau, l'autre à un état désordonné, soit une cinétique à plateau. Le premier régime est observé lorsque chaque cisaillement affecte une proportion élevée des atomes de la boîte (bandes antiphases, cristallites de faible taille) et que les lacunes sont peu nombreuses ; le second régime (plateau) est observé lorsque chaque cisaillement introduit une perturbation moins violente et que le guérissage thermique est plus efficace. Il semble donc que le système présente, dans ces conditions de sollicitation, deux états d'ordre localement stables et suivant l'amplitude du bruit externe, soit il oscille entre ces deux états (fort bruit externe) soit il s'accroche temporairement à l'état partiellement ordonné avant de se stabiliser dans l'état désordonné (faible bruit externe). Cet

effet des fluctuations de la sollicitation ne pouvait pas être décrit par le modèle simple d'alliage forcé.

iii/ la microstructure des cristallites de degré d'ordre intermédiaire est très sensible au modèle de cisaillement et à l'amplitude du bruit externe. Ce point mériterait d'être exploré expérimentalement à l'aide de techniques appropriées (diffraction de neutrons, effet Mössbauer).

transformation précipitation-dissolution dans NiGe

Pour cette transformation le travail a été moins exhaustif. Le résultat le plus marquant est le suivant :

Une solution relativement diluée (9% at. Ge) broyée dans les conditions appropriées donne naissance à une fine précipitation de Ni₃Ge ; après broyage par recuits à température croissante, on peut augmenter la fraction précipitée jusqu'à 520°C. A cette température, la concentration résiduelle de Ge en solution (≈ 6.3 at. %) est bien inférieure à la limite de solubilité que nous avons déterminée par ailleurs (≈ 10 at. %). Nous interprétons ce résultat en disant que les lacunes produites par le cisaillement entraînent dans leur migration des atomes de Ge qui s'accumulent sur les lieux de rassemblement ou d'élimination des lacunes. Au delà de 520°C, les lacunes d'équilibre thermique, ou un phénomène de recristallisation, permettraient la re-dispersion du Ge dans la solution solide. Un modèle simple de création de lacunes par cisaillement permet de se convaincre que la "fenêtre" de température et d'intensité de broyage dans laquelle dans un phénomène de précipitation induite par broyage serait possible est sans doute très étroite.

Dans son état actuel, ce travail a donc permis de montrer les trois points suivants :

i/ la théorie des alliages forcés permet de rendre compte des caractéristiques de la transformation ordre-désordre (FeAl) sous broyage.

ii/ les effets du bruit externe négligés par cette théorie peuvent être révélés par des simulations à l'échelle atomique. Leur étude expérimentale reste à faire.

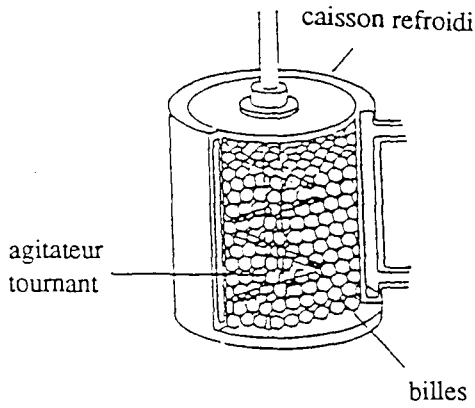
iii/ un phénomène *d'abaissement* de la limite de solubilité par broyage peut être envisagé, les mécanismes élémentaires nécessaires ayant été mis en évidence dans une solution solide NiGe diluée. Cette recherche mériterait d'être poursuivie.

Annexes

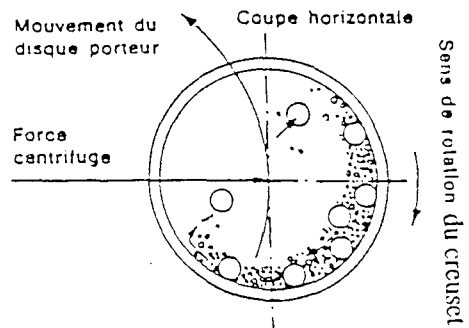
A1. types de broyeur	137
A2. Moyens de caractérisations	138
Diffraction des rayons X	138
Analyse thermique différentielle	139
Mesure de la température de Curie	141
Microscopie électronique en transmission	142
A3. mécanismes élémentaires dans FeAl sous broyage	144
Modèle de mise en désordre	144
Modèle de diffusion thermiquement activée	146
Concentration de lacunes sous broyage	149
A4. Monte Carlo cinétique	153
Généralités	153
Monte Carlo à temps de résidence	154
Comparaison avec les expériences	155
A5. Tableau des expériences numériques	158
Plans d'APB et lacunes conservatives	158
Tubes d'APB et lacunes conservatives	159
Lacunes non-conservatives	160
A6. Plans d'APB et lacunes conservatives	161
Origine des oscillations	161
Analyse des oscillations avec les microstructures	164
A7. Tubes d'APB et lacunes conservatives	167
Reproductibilité du plateau	167
Origine du plateau	168
A8. Lacunes non-conservatives	171
Rôle de G_v	171
Rôle de E_v	172
Importance des lacunes thermiques	173
A9. Détermination de la limite de solubilité dans NiGe à basse température	176
Limite de solubilité à 520°C	176
Accélération de la précipitation à 200°C	179

Annexe 1

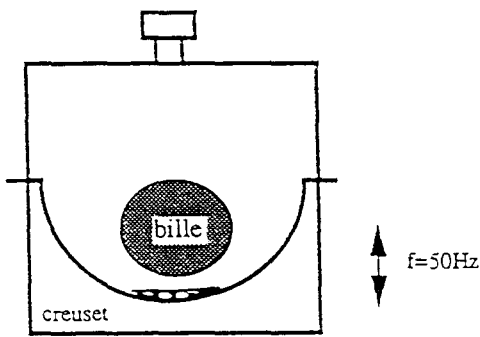
Principaux types de broyeurs



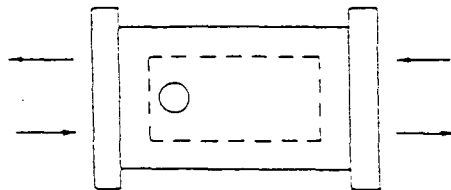
Attritor



Broyeur planétaire



Pulvérisette 0



SPEX vibreur

Annexe 2 : Moyens de caractérisation

A.2.a Diffraction des rayons X

La structure des matériaux broyés est étudiée par la méthode des poudres.

Nous disposons :

- d'un générateur Philips 1770 muni d'une anticathode en cuivre.
- d'un filtre éliminant le rayonnement K_{β} du cuivre.
- d'un monochromateur arrière (graphite) ne laissant passer que les rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre (élimination des phénomènes de fluorescence du fer et du nickel).
- d'un logiciel de déconvolution Philips APD permettant de séparer la contribution des rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre.

• *préparation des échantillons*

Suivant la morphologie du produit de broyage obtenu, différentes méthodes de préparation sont utilisées :

Pour les fines poudres ($d < 100 \mu\text{m}$), une faible quantité de poudre ($\approx 100 \text{ mg}$) est déposée par sédimentation sur une plaque de verre.

Pour les poudres grossières ($100 < d < 500 \mu\text{m}$), on colle la poudre sur la plaque de verre à l'aide de "scotch double face" dont nous avons vérifié l'absence de raies parasites.

Pour les matériaux sous forme de billes ($d > 500 \mu\text{m}$), celles-ci sont laminées jusqu'à $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur puis collées de la même manière que les poudres grossières.

• *détermination de la taille des cristallites*

La taille des cristallites d est déterminée par la loi de Scherrer [Guinier '65] à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg :

$$d = \frac{0.9 \lambda \cos \Theta}{\beta}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, Θ l'angle de diffraction et β la largeur du pic à mi-hauteur.

- *détermination du degré d'ordre*

Pour une poudre FeAl broyée, le degré d'ordre est déterminé en prenant la racine carrée du rapport de l'intensité du pic de surstructure S(100) et du pic fondamental correspondant F(200), le tout étant normalisé par le même rapport pour la poudre recuite avant broyage considérée comme parfaitement ordonnée.

$$\frac{S}{S_0} = \sqrt{\frac{I_s}{I_f}} / \sqrt{\frac{I_s^0}{I_f^0}}$$

Un exemple d'évolution de diffractogramme en fonction du temps de broyage est donné sur la figure IV.A.1.

Afin d'avoir une bonne précision sur le degré d'ordre, on procède à une lente acquisition pas à pas ($\Delta\Theta = 0.05^\circ$ et en comptant 15 s par pas) autour des pics S₁₀₀ et F₂₀₀. Cependant avec cette méthode, il est difficile de définir avec précision un degré d'ordre en dessous de S=0.3 (pour une telle valeur l'intensité de S₁₀₀ ne représente déjà plus que 10% de celle de F₂₀₀).

A.2.b Analyse thermique différentielle

Nous disposons d'un équipement SETARAM TAG B24 qui permet de faire en même temps une analyse thermique différentielle (ATD) et une analyse thermogravimétrique (TG).

Une petite quantité d'échantillon (100 à 500 mg) est disposée dans un creuset en platine. Afin d'éviter l'oxydation au cours de la mesure, les analyses thermiques sont effectuées, après dégazage sous vide primaire, sous un flux constant (3 litres/h) d'argon pur (N56). L'échantillon est alors chauffé à vitesse constante (de 2.5 à 10°C/min), on enregistre alors en fonction de la température la variation de la masse de l'échantillon (TG) ainsi que la chaleur relâchée ou absorbée (ATD).

La mesure de la chaleur relâchée au cours de la chauffe permet de connaître l'énergie emmagasinée dans le matériau.

On peut notamment mettre en évidence des phénomènes tels que la remise en ordre d'alliages désordonnés, la croissance des cristallites stabilisés sous broyage ou encore la recristallisation d'alliages déformés.

L'analyse, par exemple aux rayons X, avant et après le phénomène permet alors d'identifier précisément ce dernier. On connaît alors la température à laquelle ces phénomènes ont lieu.

A.2.c mesure de la température de Curie

La température de Curie d'un alliage NiGe varie linéairement avec le pourcentage de Ge [Lecocq '63]. Ainsi pour une composition donnée, la précipitation de la phase paramagnétique Ni₃Ge va provoquer un appauvrissement de la matrice en Ge qui peut être alors détectée par la mesure de la température de Curie.

Dans la gamme de composition (4-13% at. Ge) étudiée, la température de Curie varie de 250 à -160°C. Pour les températures inférieures à la température ambiante, nous avons utilisé le magnétomètre du DRECAM/SPEC qui fonctionne de 4 à 320 K. Pour des températures supérieures à la température ambiante, nous avons utilisé la thermo-balance SETARAM qui a été modifiée pour permettre une telle mesure.

• Analyses Magnéto-Gravimétriques

L'ajout de deux aimants collés au niveau de l'échantillon autour du four de la thermo-balance, nous permet de faire des mesures de température Curie. En effet dans cette configuration, l'échantillon est alors placé dans un gradient de champs magnétique qui produit une force opposée à son poids. Sa masse apparente s'écrit :

$$m'g = mg - \left| \bar{M} \cdot \frac{\partial \bar{B}}{\partial z} \right|$$

où M est le moment magnétique de l'échantillon. La température est mesurée sous l'échantillon, ceci peut être à l'origine d'un léger décalage.

L'évolution de la masse apparente est suivie pendant la rampe de température. La transition entre l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique étant du second ordre, le moment magnétique est donc continu à la transition. Par contre ses dérivées sont discontinues. La température de Curie est alors évaluée en suivant l'évolution de la dérivée de la masse apparente en fonction de la température.

Nous avons étalonné la variation de la température de Curie Θ_c en fonction du pourcentage de soluté s , dans les solution solide de NiGe- s %at. ($9 > s > 0$). Les concentrations s de ces solutions solides ont été mesurées à la microsonde électronique par S. Poissonnet.

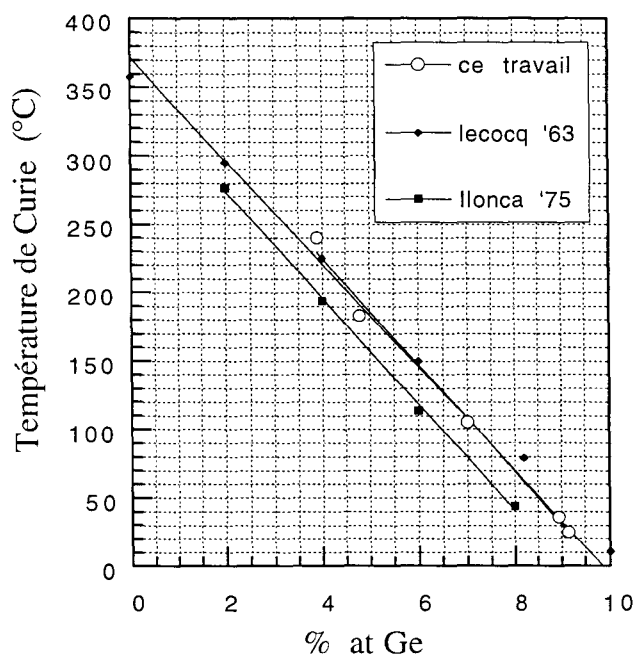


figure A2.1: courbe d'étalonnage pour NiGe.

Pour une solution solide Ni Ge- s % at., on trouve :

$$\Theta_c(s) = 381 - 39 \times s, \text{ en } ^\circ\text{C}$$

Ces mesures sont en accord avec celles disponibles dans la littérature [Lecocq '63, Ilonca '75].

A.2.d Microscopie Electronique en Transmission

La principale difficulté avec cette méthode d'analyse réside dans la préparation des échantillons de produits broyés. De plus, ces échantillons sont parfois très métastables : ainsi la poudre de FeAl se remet en ordre dès 70°C !

- *poudre de FeAl*

Plusieurs méthodes existent pour préparer des poudres métalliques :

1/ observation directe des poudres assez fines

2/ enrobage dans une résine + ultramicrotomie [Chen '93]

3/ mélange avec une poudre métallique ductile (Cu, Al) et compactage à froid + amincissement classique (électrochimique ou ionique).

Cependant, la première méthode ne permet d'observer qu'une partie de l'échantillon (i.e. les grains les plus petits) qui n'est sans doute pas représentative de l'ensemble. Les deux autres méthodes sont efficaces mais elles nécessitent un chauffage de l'échantillon lequel, du fait de la métastabilité des poudres FeAl broyées, interdit de faire une étude quantitative. En effet, pour la méthode 2/, la polymérisation de la résine requière une température de 60°C pendant 2 jours tandis que pour la méthode 3/ un chauffage à plus 100°C est nécessaire si on veut obtenir une "*pastille composite*" (i.e. FeAl +Cu) qui puisse être manipulée (par un simple pressage à froid, la pastille est trop friable).

Pour ces poudres FeAl, nous avons utilisé la méthode 2/ qui nous permet alors uniquement d'observer la *structure nanométrique* du matériau (à 60°C il y a peu de croissance de grains), l'état d'ordre observé n'étant pas représentatif de la poudre broyée.

- *billes de NiGe*

Pour observer les gros agrégats ($d > 1 \text{ mm}$) obtenus par broyage, nous avons utilisé la méthode suivante :

- les billes sont écrasées à la presse (sous une charge de 10 tonnes) jusqu'à une épaisseur de 400 μm .

- quelques passes au laminoir permettent d'atteindre une épaisseur de 100 μm
- après emboutissage les pastilles ainsi obtenues sont amincies électrochimiquement avec le mélange classique utilisé pour les alliages base nickel: éthanol (70%) + acide perchlorique (20%) + butoxy-éthanol (10%).

On peut alors facilement observer si une précipitation de Ni_3Ge a eu lieu, car cette phase étant ordonnée, elle présente une surstructure par rapport à structure cfc de la solution solide. Une image en fond noir de cette surstructure permet alors de *révéler les précipités*.

Références

Chen Y., "*Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse*", thèse Orsay: rapport CEA R-5620, (1992).

Guinier A., "*théorie et technique de radio-cristallographie*", Dunod, Paris (1956).

Ilonca G., St. Cerc. Fiz. **27**, 971 (1975).

Lecocq P., Ann. Chim. **8**, 29, (1963).

Annexe 3 : Mécanismes élémentaires du broyage de FeAl

On présente dans cette annexe les mécanismes élémentaires que nous simulons dans la partie IV.B.2 pour rendre compte de l'évolution d'un alliage FeAl sous broyage.

Après avoir présenté les différents mécanismes possibles de mise en désordre de ces alliages sous déformation plastique, nous présentons comment nous modélisons la diffusion des lacunes dans ces alliages ordonnées, enfin nous décrivons un modèle très simpliste qui nous permet d'estimer la concentration des lacunes créées par la déformation en fonction des conditions de broyage.

A3.a Modèle de mise en désordre

- *plasticité de FeAl*

Dans FeAl sous déformation, trois systèmes de glissement sont principalement actifs : $\{110\} a/2\langle 111\rangle$, $\{110\} a\langle 100\rangle$ et $\{211\} a/2\langle 111\rangle$. En fonction de la température à laquelle on déforme le matériau on passe d'un système de glissement à l'autre. A basse température, on favorise le système $\{211\} a/2\langle 111\rangle$, à température modérée le système $\{110\} a/2\langle 111\rangle$ et à haute température $\{110\} a\langle 100\rangle$. Les températures de transitions entre ces différents systèmes dépendent de l'écart à la stoechiométrie [Umakoshi '80].

Aux températures de nos expériences (de 273 à 500 K) et près de la stoechiométrie, c'est le système $\{110\} a/2\langle 111\rangle$ qui est actif.

Une telle dislocation lorsqu'elle glisse dans la structure B2 crée une paroi antiphase (APB). Cependant dans ces composés B2, les dislocations peuvent former des paires de dislocations qui constituent une superdislocation. Lorsqu'une paire de dislocations $a/2\langle 111\rangle$ glisse dans un plan $\{110\}$, il y a formation d'un ruban d'APB entre les deux dislocations. Mais ce ruban s'élimine après le passage de la seconde dislocation. Il faut donc imaginer un autre mécanisme pour générer du désordre dans FeAl sous déformation.

- *Comment créer du désordre par déformation plastique ?*

Nos expériences de broyage montrent bien que l'on crée du désordre par déformation plastique. Or le glissement de paires de superdislocation ne crée

pas de désordre a priori. Il faut alors imaginer des mécanismes possibles de mise en désordre sous déformation plastique :

i/ D'après des calculs de Beauchamp et al. [Beauchamp '92] on sait qu'il y a relaxation du degré d'ordre près d'une APB. Si cette relaxation du degré d'ordre s'étend hors du plan de glissement avant le passage de la seconde dislocation, alors ce désordre là ne sera pas éliminé par le passage de la seconde dislocation : il y aura donc création de désordre.

ii/ Dans Fe_3Al laminé à froid, on observe parfois des superdislocations dissociées par montée. Cela laisse donc dans le matériau des dislocations isolées $\{110\} a/2\langle 111 \rangle$. Ces dislocations créent des parois antiphases planes.

La mise en désordre observée macroscopiquement dans ce matériau a pu être attribuée à l'accumulation de ces APB [Dardas '93].

iii/ Dans Fe_3Al on observe parfois la formation de tubes d'APB [Chou '83]. Ces tubes sont formés par le glissement de superdislocations crantées suivant le mécanisme suivant :

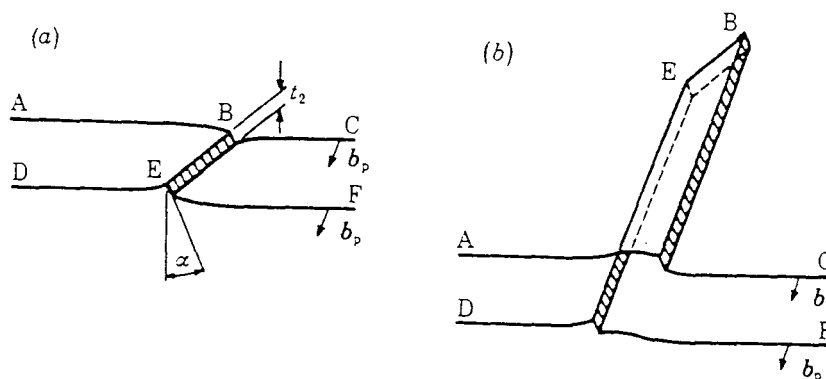


figure A3.1 : mécanisme de formation de tubes d'APB dans FeAl d'après [Chou '83].

Soit une superdislocation crantée (figure A3.1) dont l'alignement des deux crans n'est pas parallèle au vecteur de Burgers, lors du glissement de la paire dans un tube délimité par la distance entre les deux crans et la hauteur des crans et parallèle au vecteur de burgers, le désordre créé par le passage de la première dislocation, n'est pas éliminé par le passage de la seconde.

De tels tubes d'ABP doivent participer à la mise en désordre macroscopique d'un alliage ordonné.

- *choix du mécanisme de mise en désordre*

Le premier mécanisme envisagé on crée que très peu de désordre à chaque cisaillement. De fait, les mises en désordre observées expérimentalement ne peuvent pas s'expliquer uniquement de cette façon.

Les deux autres mécanismes créent plus de désordre sous la forme de parois antiphases étendues : des rubans d'APB pour les dislocations dissociées et des tubes d'APB pour les superdislocations crantées.

Nous proposons de modéliser la mise en désordre sous déformation en introduisant des APB dans le matériau. Deux modes de mise en désordre sont retenus : les rubans et les tubes d'APB.

A3.b Modèle de diffusion activée thermiquement

Dans un métal, la diffusion est assurée par un mécanisme lacunaire. On modélise cette diffusion par des échanges entre les lacunes et les atomes premiers voisins, dont on peut facilement calculer la fréquence.

Pour un alliage concentré, cela devient un peu plus compliqué car pour calculer la fréquence d'échange, il faut tenir compte de l'environnement du couple atome-lacune qui s'échange. On peut écrire cette fréquence dans la configuration locale C du couple atome-lacune comme :

$$\Gamma_{A-L}(C) = v_{A-L} \exp\left(\frac{-E_{A-L}(C)}{kT}\right) \quad (1)$$

où v_{A-L} est la fréquence d'attaque de l'échange; E_{A-L} l'énergie de migration de lacune dans la configuration locale C et k , la constante de Boltzmann.

Cette énergie de migration E_{A-L} peut être facilement calculée en considérant un modèle de liaisons coupées. On comprend alors qu'en fonction des configurations C_i , on va avoir tout un spectre d'énergie de migration. Pour un alliage ordonné, ce spectre va dépendre du degré d'ordre S .

Récemment, Athènes et al. [Athènes '97] ont montré que pour un alliage ordonné B2, il y a en fonction de la position relative de la température par

rapport à T_c^* , deux régimes de diffusion. Il faut donc pour ces alliages considérer deux énergies de migration : l'une dans la phase ordonnée et l'autre dans la phase désordonnée.

On peut donc avec l'équation (1) calculer Γ_{A-L} mais la diffusion atomique étant déterminée par le produit $C_v \times \Gamma_v$, il est nécessaire de connaître la concentration de lacunes lors des broyages.

A l'équilibre thermodynamique, cette concentration est donnée par l'énergie de formation des lacunes. Mais sous broyage, deux mécanismes distincts contribuent à la formation des lacunes : il y a les lacunes thermiques et les lacunes hors équilibre induites par la déformation plastique.

Afin de connaître la concentration totale de lacunes, nous allons distinguer ces deux origines de lacunes.

- *lacunes thermique*

La concentration de lacunes à l'équilibre thermodynamique dépend de la température selon la loi d'Arrhénius. Cependant pour un alliage ordonné on est amené à considérer au moins deux énergies de formation, l'une pour $S=1$ et l'autre pour $S=0$ (pour les raisons citées ci-dessus).

Si l'on considère l'alliage Fe₅₀Al₅₀ ordonné, l'énergie de formation d'une lacune est de 0.7 eV et l'énergie de migration est de 1.7 eV. La concentration associée à cette énergie est par exemple de quelques 10^{-12} at⁻¹ à température ambiante.

Mais, dans FeAl, il existe aussi des lacunes de trempe [Lafi '86] et de constitution pour les alliages hors stoechiométrie [Chang '93]. Ces lacunes de constitution sont dues à l'existence d'une très forte différence entre les énergies de formation de lacunes en fonction du sous-réseaux [Mayer '95]. Un calcul *ab-initio* permet d'estimer les énergies de formation pour les différents types de défauts, en fonction du sous-réseau; on trouve les valeurs suivantes :

	lacune sur sous-réseau Fe	lacune sur sous-réseau Al	Fe sur sous-réseau Al	Al sur sous-réseau Fe
Energie de formation (eV)	1.03	3.71	1.03	1.05

* T_c est la température de transition A2 --> B2.

Ces données permettent de comprendre la stabilisation de *défauts triples* constitués de deux lacunes et d'un antisite. Ces défauts ont été observés dans beaucoup d'alliages B2 [Bakker '81].

Il est alors très délicat d'estimer ou d'extrapoler à partir de l'énergie de formation la concentration en lacunes dans la phase ordonnée car elle dépend de la vitesse de trempe et de l'écart à la stoechiométrie (et aussi du degré d'ordre). Il faudrait la mesurer pour chaque alliage synthétisé.

- *lacunes de déformation*

Sous déformation plastique, il y a création de défauts ponctuels. Les différents mécanismes de formation invoqués prévoient la création de lacunes et d'interstitiels. Cependant, du fait de la forte énergie de formation des interstitiels, on pense que les interstitiels restent groupés dans les dipôles de dislocations. Les défauts seront préférentiellement des lacunes. Expérimentalement, on a déjà observé des lacunes de déformation mais il n'y a pas de preuve de l'existence d'interstitiels de déformation [Cutino '96, Arnaud '84].

Ces lacunes de déformation sont produites par le mouvement des dislocations. Plusieurs mécanismes sont envisageables :

i/ annihilation de deux dislocations coins;

Deux portions de dislocations coins rectilignes non coplanaires et de vecteur de Burgers opposés peuvent s'annihiler lorsqu'elles glissent l'une vers l'autre. Si leurs plans de glissement sont distants de deux d , il en résulte la formation d'une rangée de lacunes [Friedel '64].

ii/ montée des crans de dislocations;

Ce mécanisme de production de lacunes met en jeu les mouvements *non conservatifs* des dislocations. Considérons un cran sur une dislocation (figure A3.2). Ce cran se déplace dans la direction du vecteur de Burgers. Si celui-ci n'est pas parallèle à la direction de déplacement de la dislocation, le cran doit progresser à une vitesse supérieure à celle de la dislocation. Or cette vitesse est limitée. Il existe donc une vitesse critique de déplacement, au delà de laquelle, le cran freine la dislocation. Elle s'incurve et lui applique une force qui tend à le faire sortir de son plan de glissement en créant des défauts ponctuels. Ce mécanisme est schématisé ci-dessous :

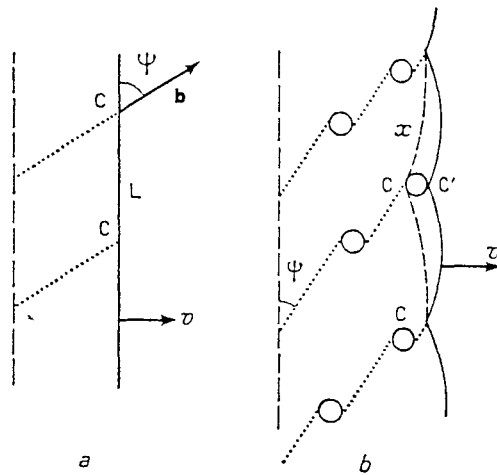


figure A3.2 : création de lacunes par mouvement non-conservatif de dislocations [Friedel '64].

La présence des crans sur les dislocations a plusieurs origines (cran thermique ou cran créé par double glissement dévié). Dans le cas du broyage à basse température ou de tout autre mode de déformation sévère, les crans sont majoritairement produits par *intersections entre les dislocations mobiles*, qui appartiennent au plan de glissement activé par la déformation, *et immobiles* (les "arbres de la forêt") [Friedel '64]. Ce dernier mécanisme de formation semble le plus probable [Cutino '96].

Nous nous proposons, dans la partie suivante, d'estimer cette concentration de lacunes en se basant sur des mécanismes possibles de production et d'élimination des lacunes.

A3.c Concentration de lacunes sous broyage

Dans la partie IV.B.1b, nous avons proposé une équation d'évolution de la concentration des lacunes au cours du broyage :

$$\frac{dC_v}{dt} = G_v \times I - k_v^2 \Gamma_v (C_v - C_v^0) \quad (2)$$

où G_v est le taux de production de lacunes, Γ_v la fréquence de migration des lacunes, C_v^0 la concentration à l'équilibre, k_v^2 la force de puits.

En stationnaire on obtient :

$$\bar{C}_v = C_v^0 \times \left(1 + \frac{G_v \times I}{k_v^2 \times C_v^0 \times \Gamma_v} \right) \quad (3)$$

Dans l'équation (2), la production n'est pas limitée : lorsque l'intensité augmente, on considère que la nombre de lacunes continue d'augmenter quelle que soit la concentration de lacunes. De fait, on voit avec l'équation (3) que la concentration de lacunes à basse température diverge, en effet :

$$T \downarrow \Rightarrow C_v^0 \times \Gamma_v \downarrow \Rightarrow \bar{C}_v \uparrow \quad (4)$$

Ceci n'est pas réaliste car si le nombre de lacunes créées augmente bien avec l'intensité, il doit arriver un moment où la densité de dislocations est telle que les lacunes s'éliminent avec les crans lors du passage des dislocations mobiles, ce qui limite la production par drainage des crans. Il devrait donc apparaître dans l'équation (2) un terme d'élimination proportionnel à I (le nombre de dislocations mobiles doit dépendre de I), il vient alors l'expression suivante :

$$\frac{dC_v}{dt} = G_v \times I \times \left(1 - \frac{C_v}{C_v^s} \right) - k_v^2 \Gamma_v (C_v - C_v^0) \quad (5)$$

où C_v^s la concentration de lacune à saturation à basse température.

Notons que cette expression est analogue à celle obtenue sous irradiation où $1/C_v^s$ correspond au volume de recombinaison lacune-interstitiel [Banerjee '85]. Dans notre cas, cela correspond à une grandeur caractéristique de l'élimination athermique cran-lacune.

La concentration stationnaire \bar{C}_v est donc donnée par:

$$\bar{C}_v = C_v^0 \times \frac{1 + \frac{G_v \times I}{k_v^2 \times C_v^0 \times \Gamma_v}}{1 + \frac{G_v \times I}{k_v^2 \times C_v^s \times \Gamma_v}} \quad (6)$$

On peut alors calculer la concentration de lacunes sous broyage en fonction de l'intensité de broyage I.

Nous avons représenté sur la figure A3.3, en fonction de l'intensité de la sollicitation I, la sursaturation typique de lacunes obtenue sous broyage d'après l'équation (6).

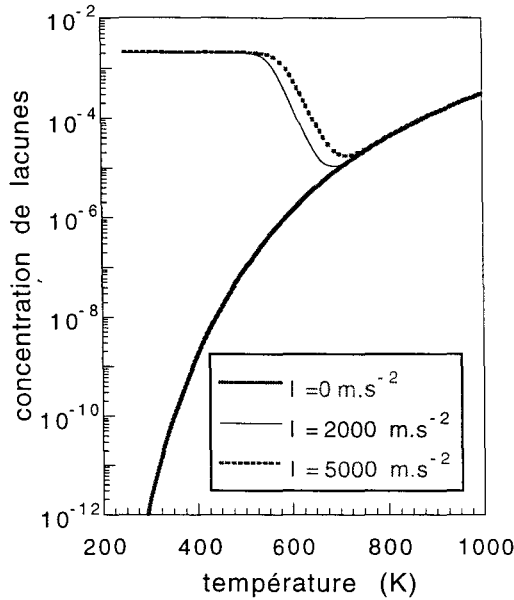


figure A3.3 : concentration de lacunes hors broyage ($I=0$) et sous broyage en fonction de I .

Les paramètres utilisés pour calculer cette concentration pour FeAl sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Les données thermodynamiques sont tirées de la littérature [Landolt-börnstein '91], les données spécifiques aux lacunes de broyage sont estimées à partir de notre ajustement des cinétiques de mise en désordre de FeAl sous broyage (voir IV.B.1b). Et la concentration à saturation est estimée, faute de mieux, à partir de la concentration de lacunes thermiques avant la fusion.

paramètre du modèle	symbole	valeur
énergie de migration	ΔH^m	1.7 eV
énergie de formation	ΔH^f	0.7 eV
fréquence d'attaque	ν	10^{17} s^{-1}
taux de production	G_v	$3 \cdot 10^{-8} \text{ s.m}^{-1}$
concentration à saturation	C_v^s	$2 \cdot 10^{-3} \text{ at}^{-1}$
force de puits	k_v^2	10^{-2}

Tableau A3.1: paramètres utilisés dans le modèle de déformation pour connaître la concentration de lacunes stationnaires en fonction de l'intensité de broyage.

A basse température (<350 K) et à température intermédiaire, on a une sursaturation de lacunes. A haute température cette sursaturation disparaît et on retrouve la concentration d'équilibre.

A basse température, l'élimination athermique des lacunes assure la saturation de la concentration à la valeur C_v^s . A température, intermédiaire, il y a compétition

entre production et élimination, il en résulte une concentration stationnaire qui dépend de l'intensité de la sollicitation I.

Notons que dans la gamme de températures des cinétiques expérimentales (296-373 K), la concentration de lacunes est à saturation : elle ne dépend pas de I. Ceci montre la limitation de ce bilan de défauts. De plus, dans ce bilan, on utilise une seule énergie de formation et une seule énergie de migration (correspondant à la phase ordonnée) alors que le degré d'ordre dépend justement fortement de l'intensité et de la température de broyage.

Références

- Arnaud B., R. Le Hazif et G. Martin, Acta Mat. **33**, 1105 (1984).
- Athènes M., P. Bellon et G. Martin, Acta. Mat. (à paraître 1997).
- Bakker H., N. A. Stolwijk et M. A. Hoetjes-Eijkel, Phil. Mag. A **43**, 251 (1981)
- Banerjee S. et K. Urban, Phys. Stat. Sol. **81**, 145 (1985).
- Beauchamp P., G. Dirras et P. Veyssiere, Phil. Mag. A **65**, 477 (1992).
- Chang Y.A., L. M. Pike, C.T. Liu, A.R. Bilbrey et D.S. Stone, intermetallics **1**, 107 (1993).
- Chou C. T. et P. Hirsch, Proc. R. Soc. Lond. **A387**, 91 (1983).
- Cutino A.M. et M. Ortiz, Acta. Mat. **44**, 427 (1996).
- Dardas M.M. et D.G. Morris, Scripta. Metal. Mater. **28**, 1245 (1993).
- Friedel J., "*Dislocations*", Pergamon press, oxford (1964).
- Lafi H., M. Dirand, L. Bouirden, J. Hertz, D. Weber et P. Lesbats, Acta. Mat. **34**, 425 (1986).
- Landolt-börnstein "*Atomic defects in Metals*", New Series, Group III, vol. 25, édité par H. Ullmaier, Springer-Verlag City (1991).
- Mayer J., Elsässer et M. Fähnle, Phys. Stat. Sol. **191**, 283 (1995).
- Umakoshi Y. et M. Yamaguchi, Phil. Mag. A **41**, 573 (1980).

Annexe 4. Principe général du Monte Carlo cinétique à deux dynamiques en parallèle

Dans cette annexe, nous présentons le principe des simulations Monte Carlo cinétiques qui permet de faire des simulations atomiques de l'évolution en fonction du temps, d'alliages soumis à deux dynamiques en parallèle (i.e. les alliages forcés).

A4.a généralités

On considère un alliage de substitution $A_cB_{(1-c)}$ composé de deux sous réseaux α et β (cf. figure IV.B.1). Cet alliage est modélisé par un réseau rigide sur lequel sont disposés les atomes A et B et une lacune V.

Nous proposons alors de suivre l'évolution d'un alliage ordonnée $A_cB_{(1-c)}$ qui obéit à "l'équation pilote" de physique statistique qui donne la variation de la probabilité de trouver le système dans une configuration C à l'instant t ($\mathcal{P}(C,t)$), au cours du temps:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{P}(C,t)}{dt} = & -\sum_{C'} W^{\text{th}}(C - C') \mathcal{P}(C,t) + \sum_{C'} W^{\text{th}}(C' - C) \mathcal{P}(C',t) \\ & - \sum_{C''} W^{\text{bal}}(C - C'') \mathcal{P}(C,t) + \sum_{C''} W^{\text{bal}}(C'' - C) \mathcal{P}(C'',t) \end{aligned} \quad (1)$$

où les probabilités par unité de temps W^{th} correspondent aux transitions thermiquement activés et les probabilités W^{b} aux transitions balistiques. Les configurations C' et C'' ne sont pas identiques car les événements balistiques peuvent permettre au système d'explorer, en plus des configurations thermiques, (C') d'autres parties de l'espace des phases.

Pour les transitions thermiquement activées, on considère des échanges entre un atome et une lacune A-V ou B-V. Ainsi pour une transition résultant d'un échange $A_\alpha + V_\beta \leftrightarrow V_\alpha + A_\beta$, la probabilité de transition par unité de temps s'écrit :

$$W^{\text{th}}(C \rightarrow C') = v \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{kT} \right\} \quad (2)$$

où ΔE est l'énergie $E_{\alpha\beta}$ nécessaire pour extraire la paire $A_\alpha - V_\beta$ de son environnement (calculé en comptant le nombre de liaisons coupées autour de la paire) et pour l'amener en position de col où son énergie est E_s .

$$\Delta E = E_s - E_{\alpha\beta} \quad (3)$$

Pour les transitions forcées, on peut envisager soit la formation d'un *plan* d'APB, soit celle d'un *tube* d'APB en fonction du mode de mise en désordre qui est modélisé (voir annexe 3). La fréquence de ces transitions est indépendante de l'état du système et la probabilité de transition par unité de temps s'écrit :

$$W^b(C \rightarrow C'') = \Gamma^{sh}, \quad (4)$$

où Γ^{sh} la fréquence des événements de cisaillement est une constante.

A4.b Monte-Carlo à temps de résidence

Salomons et al.[Salomons '92], ont proposé un algorithme Monte-Carlo à temps de résidence, qui permet de suivre l'évolution de grandeurs physiques (énergie interne, champs de concentration ou de degré d'ordre etc ...) d'un alliage soumis à *deux dynamiques en parallèle*, qui obéit à l'équation pilote (1).

Les probabilités de transition sont calculées comme indiqué ci-dessus (équations 2-4). Pour sortir d'une configuration C_i , il existe N^{th} transitions thermiques et N^b transitions balistiques possibles. Un pas Monte Carlo correspond à la séquence 1-4 suivante :

1. Calcul du nombre N^{th} de transitions thermiques permettant de sortir de la configuration C_i et des probabilités de transition correspondantes W_j^{th} .
2. Tirage d'un nombre aléatoire R dans l'intervalle $[0, 1[$.
3. Choix d'une transition thermique ou balistique suivant la procédure suivante: sur un segment de longueur totale égale à

$$L = \sum_{j=1}^{N^{th}} W_j^{th} + N^b W^b \quad (5)$$

et comprenant N^{th} segments de longueur W_j^{th} et N^b de longueur Γ^{sh} , on choisit la $j^{ème}$ transition quand $R \times L$ tombe sur le $j^{ème}$ segment.

4. Retour à l'étape 1

Si on veut suivre l'écoulement du temps au cours de l'évolution du système, il faut estimer le temps séparant deux transitions. Si le système se trouve dans une configuration C_i la probabilité d'y être encore à l'instant t évolue comme :

$$\mathcal{P}_r(C_i, t) = \exp\left\{-\frac{t}{\tau(C_i)}\right\} \quad (6)$$

avec

$$\tau(C_i) = \frac{1}{\sum_{j=1}^{N^{\text{th}}} W_j^{\text{th}} + N^{\text{b}} W^{\text{b}}} \quad (7)$$

A chaque pas Monte Carlo, on incrémente le temps de $\tau(C_i)$ ce qui permet de suivre l'évolution du système en fonction du temps physique.

A4.c Comparaison avec les expériences

Dans ces simulations où la concentration de lacune est fixée : les lacunes sont traitées comme une espèce conservative. Si la boîte de simulation contient C_v^{sim} lacunes, alors que le grain réel en contient en moyenne $C_v^{\text{réel}}$, alors la configuration réelle évolue, entre deux cisaillement en un temps différent de celui de la simulation suivant la relation

$$t_{\text{sim}} \times C_v^{\text{sim}} = t_{\text{réel}} \times C_v^{\text{réel}} \quad (8)$$

en effet, c'est le nombre de sauts de lacunes qui détermine la variation de configuration : plus les lacunes sont nombreuses, moins il faut de temps pour effectuer le même nombre de sauts. La fréquence de cisaillement Γ^{sh} doit donc être remise à l'échelle

$$\Gamma^{\text{sh}} = \gamma^{\text{sh}} \times \frac{t_{\text{réel}}}{t_{\text{sim}}} = \gamma^{\text{sh}} \times \frac{C_v^{\text{sim}}}{C_v^{\text{réel}}} \quad (9)$$

où γ^{sh} est la fréquence de cisaillement réelle exprimée en seconde⁻¹.

Pour connaître $C_v^{\text{réel}}$ lors de nos expériences, on se sert du modèle de défauts que nous avons introduit dans l'annexe 3, qui nous donne à partir de l'équation (6) de l'annexe 3, la concentration stationnaire de lacunes en fonction de la température et de l'intensité de la sollicitation $\Gamma^{\text{sh}*}$.

* on a montré dans le § IV.B.1.b que la fréquence de saut balistique est proportionnel à I

$$C_v^{\text{réel}} = C_v^0 \times \frac{1 + \frac{\Gamma^{\text{sh}} \times G_v}{k_v^2 \times C_v^0 \times \Gamma_v}}{1 + \frac{\Gamma^{\text{sh}} \times G_v}{k_v^2 \times C_v^s \times \Gamma_v}} \quad (10)$$

où G_v est le taux de production de lacunes par cisaillement, Γ_v la fréquence de migration des lacunes, C_v^0 la concentration à l'équilibre, C_v^s la concentration à saturation et k_v^2 la force de puits.

Les paramètres utilisés pour calculer cette concentration sont groupés dans le tableau ci-dessous. Les données thermodynamiques sont tirées de la littérature [Landolt-börnstein '91], les données spécifiques aux lacunes de broyage sont estimées à partir de notre ajustement des cinétiques de mise en désordre de FeAl sous broyage (voir annexe 3)

paramètre du modèle	symbole	valeur
énergie de migration	ΔH^m	1.7 eV
énergie de formation	ΔH^f	0.7 eV
fréquence d'attaque	ν	10^{+17} s^{-1}
taux de production par cisaillement	G_v	10^{-4} at^{-1}
concentration à saturation	C_v^s	$2 \cdot 10^{-3} \text{ at}^{-1}$
force de puits	k_v^2	10^{-2}

Tableau A4.1: paramètres utilisés dans le modèle de déformation pour connaître la concentration stationnaire de lacunes en fonction de l'intensité de la sollicitation.

On peut ainsi comparer directement γ^{sh} aux vitesses de déformation générée lors d'un broyage.

Cependant, avec les paramètres que nous avons choisi, on trouve que la concentration de lacunes est à saturation (voir annexe 3) dans une large gamme de conditions de simulation (T , Γ^{sh}), ce qui ne semble pas réaliste. De plus, dans ce modèle de défaut, on ne considère qu'une seule énergie de migration (pour la phase ordonnée) alors que le degré d'ordre des états stabilisés dépend fortement de (T , Γ^{sh}).

Ceci montre la limitation de cette approche. De plus, il faut garder en mémoire que dans la réalité les lacunes sont créées sans cesse lors des déformations répétées et éliminées sur les dislocations et aux joints de cristallites. C'est

pourquoi nous avons développé un algorithme spécifique qui permet de traiter les lacunes comme une espèce non-conservative (voir IV.B.2.b).

Références

Landolt-börnstein "*Atomic defects in Metals*", New Series, Group III, vol. 25, édité par H. Ullmaier, Springer-Verlag City (1991).

Salomons E., P. Bellon, F. Soisson et G. Martin, *Phys. Rev. B* **45**, 4582 (1992).

Annexe 5 : tableaux des expériences numériques

lacunes conservatives et plans d'APB

paramètres du modèle et conditions utilisées							résultats des expériences numériques				
type de désordre	Nature des lacunes		Température (K)	taille de la boîte	microstructure initiale	Γ_{sh} en ua	Γ_{sh} RPA/s / C_V	degré d'ordre \bar{S}	Cinétique jusqu'à \bar{S}	remarques	microstructure finale
	N_V	x % antisites	T	N							
plan	1	0	296	64	phase B2	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$	0.80	décroissance exponentielle		les
plan	1	0	296	64	-	$5 \cdot 10^{-11}$	$7.5 \cdot 10^{-7}$	0.65	-		microstructures stabilisées
plan	1	0	296	64	-	$1.25 \cdot 10^{-10}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.50	-	+ fortes oscillations	sont antiphasées
plan	1	0	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	0.35	-	$\Delta S=0.3$	
plan	1	0	296	64	-	$1.25 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.30	-		les oscillations
plan	1	0	296	64	-	$6.25 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-5}$	0.20	-		correspondent
plan	1	0	296	64	-	$3.13 \cdot 10^{-8}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	0.15	-		à l'épaississement des APB
plan	1	1	296	64	phase B2	$5 \cdot 10^{-11}$	$7.5 \cdot 10^{-7}$	0.65			
plan	1	1	296	64	-	$1.25 \cdot 10^{-10}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.59		1% antisites	
plan	1	1	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	0.50		$\Delta S=0.25$	pour tous les
plan	1	1	296	64	-	$1.25 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.30			artefacts imaginés
plan	1	1	296	64	-	$6.25 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-5}$	0.20			les oscillations persistent :
plan	1	0	296	64	-	$1.25 \cdot 10^{-10}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	0.35		délais fixe	elles sont donc liées
					-					$\Delta S=0.35$	au système.
plan	10	1	296	64	-	$1.25 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.64			
plan	10	1	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	0.57		$C_V \uparrow$	
plan	10	1	296	64	-	$5 \cdot 10^{-9}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	0.20		$\Delta S=0.25$	
plan	10	0	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	0.59			
plan	1	0	333	64	phase B2	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	0.67			les
plan	1	0	333	64	-	$6.3 \cdot 10^{-8}$	$9.4 \cdot 10^{-4}$	0.57			microstructures
plan	1	0	333	64	-	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	0.44			stabilisées sont
plan	1	0	333	64	-	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	0.38			antiphasées
plan	1	0	333	64	-	$6.3 \cdot 10^{-7}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	0.33			
plan	1	0	333	64	-	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	0.27			
plan	1	0	333	64	-	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	0.24			
plan	1	0	333	64	-	$7.8 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	0.18			
plan	1	0	333	64	-	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$	0.07			
plan	1	0	370	64	phase B2	$5 \cdot 10^{-8}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	0.90			les
plan	1	0	370	64	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	0.83			microstructures
plan	1	0	370	64	-	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.79			stabilisées sont
plan	1	0	370	64	-	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$	0.76			antiphasées
plan	1	0	370	64	-	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$9.4 \cdot 10^{-2}$	0.69			
plan	1	0	370	64	-	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-1}$	0.63			
plan	1	0	370	64	-	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-1}$	0.48			
plan	1	0	370	64	-	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-1}$	0.40			
plan	1	0	370	64	-	$1.6 \cdot 10^{-4}$	2.3	0.32			
plan	1	0	370	64	-	$3.1 \cdot 10^{-4}$	4.7	0.14			
					-						
plan	1	0	370	64	phase A2	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.80		accélérée vs thermique	même état qu'avec B2
plan	1	0	296	32	phase B2	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0.73			
plan	1	0	296	32	-	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0.41			
plan	1	0	296	32	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.25		oscillations plus	
plan	1	0	296	32	-	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0.20		grandes	
plan	1	0	296	32	-	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-4}$	0.18			
plan	1	0	333	32	phase B2	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0.72			
plan	1	0	333	32	-	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0.50			
plan	1	0	333	32	-	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.35		oscillations plus	
plan	1	0	333	32	-	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-1}$	0.20		grandes	
plan	1	0	333	32	-	$1.3 \cdot 10^{-3}$	5	0.10			
plan	1	0	370	32	phase B2	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0.85			
plan	1	0	370	32	-	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0.77			
plan	1	0	370	32	-	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1	0.47		oscillations plus	
plan	1	0	370	32	-	$2.5 \cdot 10^{-3}$	10	0.30		grandes	
plan	1	0	370	32	-	$2.5 \cdot 10^{-2}$	100	0.15			

lacunes conservatives et tubes d'APB

paramètres du modèle et conditions utilisées							résultats des expériences numériques				
type de désordre	Nature des lacunes		Température (K)	taille de la boîte	microstructure initiale	Γ_{sh} en ua	Γ_{sh} RPA / s / C_v	degré d'ordre \bar{S}	Cinétique jusqu'à \bar{S}	remarques	microstructure finale
	N_v	x % antisites									
tube	1	0	296	64	phase B2	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-8}$	0.85	décroissance exponentielle		stabilisation d'une microstructure percolé
tube	1	0	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	0.57	-		monovariante
tube	1	0	296	64	-	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	0.45	-		
tube	1	0	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.40	plateau à 0.50	la durée diminue en même temps que le niveau	les plateaux sont liés à la résistance d'une microstructure percolée
tube	1	0	296	64	-	$5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$	0.30	plateau à 0.40		
tube	1	0	296	64	-	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0.24	décroissance exponentielle	oscillation	tend
tube	1	0	296	64	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0.17	-	autour de S statio	vers une microstructure antiphasee
tube	1	0	296	64	-	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0	-		
tube	5	0	296	64	-	$1.25 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.35	le plateau est légèrement estompé		
tube	10	0	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.43	le plateau disparaît		
tube	1	0	296	64	bicouche $S_{Sr}=0.96$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.40	plateau à 0.50		Pour les antiphasees, le plateau est present tant que la microstructure de départ possède un caractère percolé ($S_{Sr} > 0$)
tube	1	0	296	64	antiphase $S_{Sr}=0.25$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.40	plateau à 0.50		
tube	1	0	296	64	antiphase $S_{Sr}=-0.1$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.40	plateau à 0.50		
tube	1	0	296	64	antiphase $S_{Sr}=0$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.40	pas de plateau		
tube	1	0	370	64	phase B2	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0.90	décroissance exponentielle		stabilisation d'une microstructure percolé
tube	1	0	370	64	-	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0.80	-		monovariante
tube	1	0	370	64	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0.58	-		
tube	1	0	370	64	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-1}$	0.42	-		
tube	1	0	370	64	-	$5 \cdot 10^{-3}$	5	0.25	-		tend
tube	1	0	370	64	-	$5 \cdot 10^{-2}$	50	0.13	-		vers une microstructure antiphasee
tube	1	0	370	64	-	$5 \cdot 10^{-1}$	500	0.04	-		
tube	1	0	370	64	phase A2	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0.82	montée rapide	il y un "overshoot"	microstructure antiphasee !
tube	1	0	296	32	phase B2	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	0.52	décroissance exponentielle	fortes oscillations	les microstructures
tube	1	0	296	32	-	$5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	0.46	-	autour de	stabilisées sont
tube	1	0	296	32	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.40	-	S stationnaire	toutes antiphasees
tube	1	0	296	32	-	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.30	-		

lacunes non conservatives

paramètres du modèle et conditions utilisées							résultats des expériences numériques					
type de désordre	Nature des lacunes		Température (K)	taille de la boîte	microstructure initiale	Γ^{sh} en ua	Γ^{sh} RPA / s	C_v statio	degré d'ordre \bar{S}	Cinétique jusqu'à \bar{S}	remarques	microstructure finale
	N_v (nbr)	E_v (%)	T	N				en at ⁻¹				
plan	50	100	296	64	Phase B2	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-5}$	0.40			microstructures aniphasées et désordonnées au bord de la boîte
plan	50	100	296	64	-	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0.35			
plan	50	100	296	64	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0.20			
plan	50	100	370	64	phase B2	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	0.45			"réversible"
plan	50	100	370	64	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	0.24			
plan	50	100	370	64	-	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	0.43			
plan	25	100	370	64	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0.1			
plan	50	100	370	64	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	0.25			
plan	75	100	370	64	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.40			
plan	100	100	370	64	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	0.45			
plan	50	100	370	64	phase A2	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0.26			
plan	25	100	296	64	phase B2	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.10	$4 \cdot 10^{-6}$			
plan	25	50	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.14	$6 \cdot 10^{-6}$			
plan	25	10	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.3	$2 \cdot 10^{-5}$			
plan	25	100	296	64	phase B2	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.12	$4 \cdot 10^{-6}$		plateau ! lié à l'évolution de C_v	
15 tubes	25	100	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.12	$4 \cdot 10^{-6}$			
plan	25	100	296	64	antiphase	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.11	$4 \cdot 10^{-6}$			
plan	25	10	296	64	antiphase B2	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.28	$2.5 \cdot 10^{-5}$		sans source pas d'effet sur S de Γ^{sh}	
plan	25	10	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-10}$	0.28	$5 \cdot 10^{-5}$			
plan	25	10	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-12}$	0.45	$1.2 \cdot 10^{-4}$		avec source thermique	
plan	25	10	296	64	-	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$	0.35	$4.4 \cdot 10^{-5}$			
plan	25	10	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-11}$	0.25	$3 \cdot 10^{-5}$			
plan	25	10	296	64	-	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	0.14	$1.6 \cdot 10^{-5}$			
plan	25	10	296	64	-	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-10}$	0.10	$1.2 \cdot 10^{-5}$			

Annexe 6 : oscillations de degré d'ordre avec les plans d'APB

Nous avons présenté sur la figure IV.B.15 du chapitre IV les oscillations géantes du degré d'ordre observées à 296K avec les plans d'APB et une lacune conservative. Nous présentons dans cette annexe une étude détaillée de ce phénomène d'oscillations.

A6.a Origine des oscillations de degré d'ordre

On peut douter d'une réelle existence physique pour ces oscillations dans un alliage sollicité. En effet, plusieurs artefacts de simulation sont envisageables comme source possible de ces oscillations :

i/ Le délai entre chaque cisaillement étant variable, les oscillations pourraient correspondre à des variations locales de la fréquence de cisaillement autour de sa valeur moyenne. A chaque valeur locale serait alors associé un niveau différent du degré d'ordre.

ii/ A basse température, la lacune est souvent piégée dans la phase ordonnée (voir fig. IV.B.10). Ce piégeage pourrait être à l'origine d'une baisse momentanée de l'efficacité de la remise en ordre par la lacune tandis que l'alliage continuerait à être mis en désordre par les cisaillements.

On va voir dans ce qui suit que ces deux hypothèses ne suffisent pas à elles seules à expliquer l'apparition des oscillations.

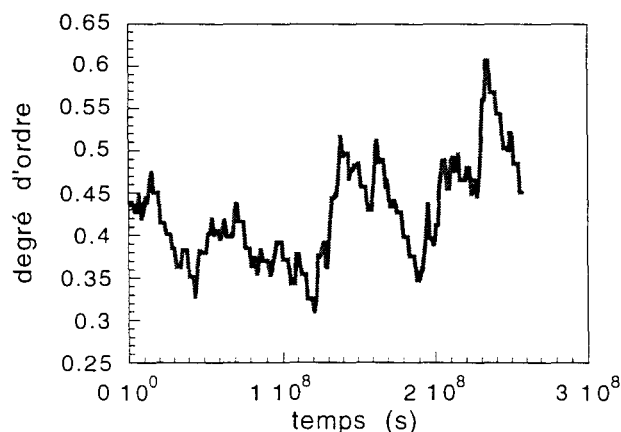


figure A6.1: Oscillation autour du degré d'ordre stationnaire à $T = 296 \text{ K}$ avec $\gamma^{sh} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ avec un délai fixe entre chaque cisaillement.

Pour vérifier si l'un de ces deux points peut être à l'origine des oscillations, nous avons effectué des simulations complémentaires là où nous observons les oscillations les plus importantes c'est à dire à 296 K pour $\gamma^{\text{sh}}=2.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Afin de tester la première hypothèse, nous avons rendu fixe le délai entre chaque cisaillement. Sur la figure A6.1, nous avons représenté le degré d'ordre stationnaire obtenu dans ces conditions. A cette température, les fluctuations sont toujours présentes.

En revanche, à plus haute température ($\tau \gg \tau^{\text{tr}}$) les oscillations du degré d'ordre autour de sa valeur moyenne diminuent fortement d'amplitude quand on passe du délai variable au délai fixe (figure A6.2).

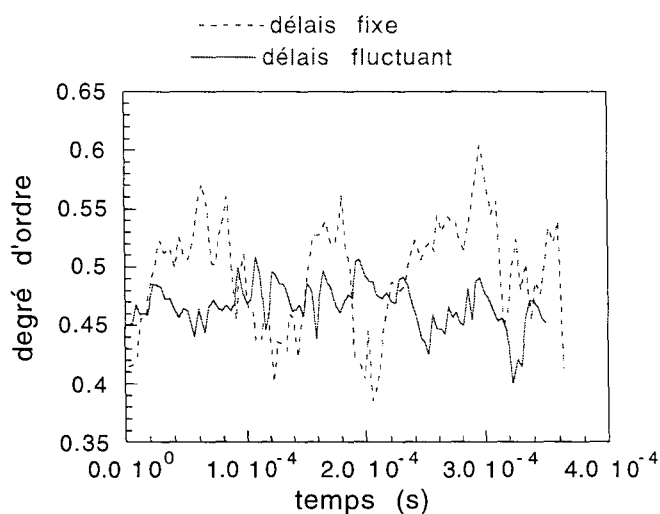


figure A6.2 : comparaison de l'état stationnaire à 1400 K en fonction de la nature du délai entre deux cisaillements. Le délai est soit variable (trait pointillé) soit fixe (trait plein).

Pour tester l'influence du piégeage de la lacune, deux pistes ont été explorées. La première consiste à s'écarter de la stoechiométrie afin de créer dans la phase ordonnée des antisites qui dépiégeront la lacune. La seconde consiste à augmenter le nombre de lacunes dans la boîte (mais aussi le temps de calcul !!) afin qu'il y en ait toujours au moins une qui ne soit pas piégée.

Sur la figure A6.3, nous présentons le degré d'ordre stationnaire obtenu avec 1% d'antisites ($x=1$). La mesure du nombre d'aller-retours* de la lacune, nous

* Lorsque la lacune est dans une phase B2 parfaite, un saut de la lacune créant un antisite, la probabilité de retour au site initial est proche de 1. La lacune peut ainsi faire des millions d'aller-retours. La mesure de ce nombre d'aller-retours nous permet d'estimer qualitativement le piégeage de la lacune.

montre bien que la lacune est dépiégée par les antisites. Cependant les oscillations persistent.

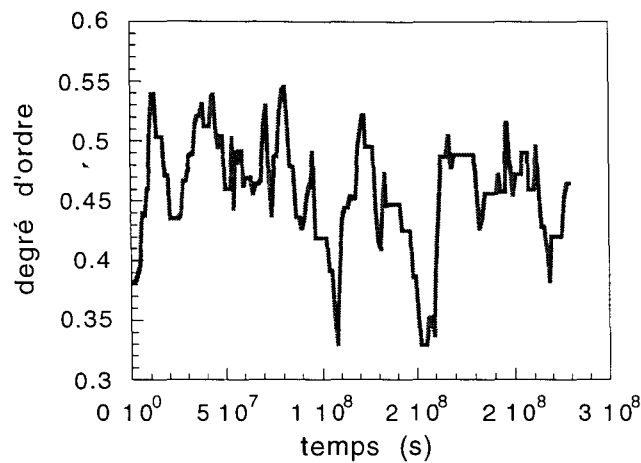


figure A6.3 : Oscillation autour du degré d'ordre stationnaire à $T = 296\text{ K}$ avec $\gamma^{sh} = 2.5 \cdot 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ avec un alliage A_51B_{49} .

Sur la figure A6.4, nous présentons le degré d'ordre stationnaire obtenu avec 10 lacunes dans la boîte, soit une concentration de $2 \cdot 10^{-5}\text{ at}^{-1}$. Pour garder un rapport γ^{sh}/C_V constant, on a multiplié la fréquence de cisaillement par 10. Là encore, les oscillations persistent (malgré une augmentation du degré d'ordre moyen, voir fig. IV.B.25a).

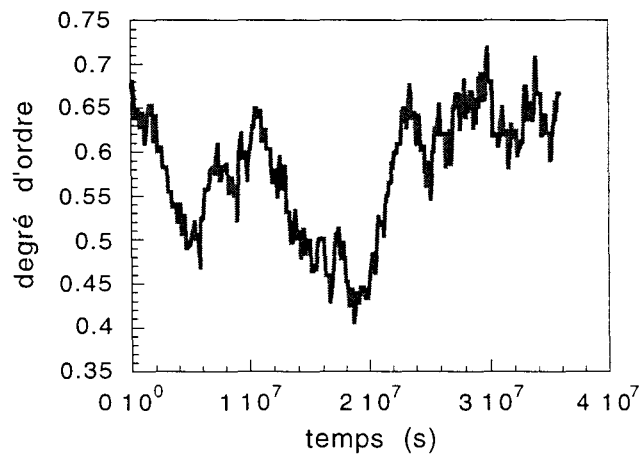


figure A6.4 : Oscillation autour du degré d'ordre stationnaire à $T = 296\text{ K}$ avec $\gamma^{sh} = 1.2 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ avec une concentration de lacune de $2 \cdot 10^{-5}\text{ at}^{-1}$.

Ainsi, quelle que soit la concentration de défauts (antisites ou lacunes), les oscillations persistent. Ces oscillations semblent donc bien avoir une origine physique, elles ne peuvent être réduites à de simples artefacts de simulation.

Nous allons tenter de comprendre quelles propriétés des systèmes sollicités traduisent ces oscillations.

Il est important de noter que la période de ces oscillations n'est pas régulière. Ainsi, si on fait la moyenne du degré d'ordre sur plusieurs trajectoires* dans les mêmes conditions de simulations, les oscillations disparaissent.

A6.b Analyse des oscillations avec les microstructures

La mesure du degré d'ordre par intégration de l'intensité diffractée autour du pic de surstructure (100) obtenue par transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires, s'apparente à la mesure expérimentale par diffraction des rayons X. On peut donc aussi estimer la taille des domaines ordonnés à partir de l'élargissement du pic de surstructure. Cependant cette mesure n'est valable que si les domaines sont suffisamment nombreux et antiphasés. On ne peut pas faire cette mesure sur une cinétique où les domaines ne sont pas antiphasés, en revanche, on peut la faire sur des états stationnaires qui sont antiphasés.

Sur la figure A6.5 nous avons reporté la taille des domaines ordonnés stationnaires en fonction du degré d'ordre stationnaire \bar{S} à T=296 K.

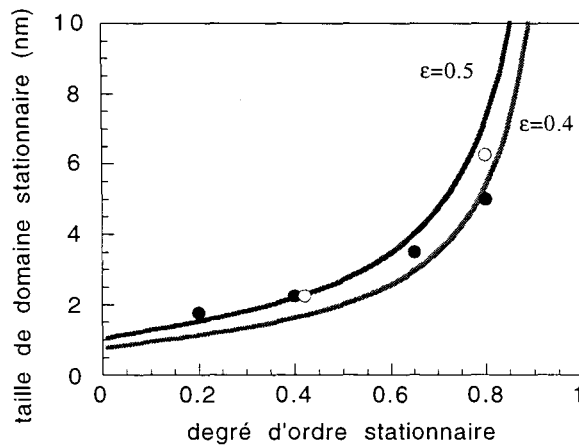


figure A6.5 : taille des domaines ordonnés en fonction du degré d'ordre stationnaire.

Dans une large gamme de degré d'ordre \bar{S} (0 à 0.6) la taille des domaines ordonnés est quasi constante (à 1 nm près). La forme de cette courbe s'analyse bien en supposant une mise en désordre par introduction progressive d'APB dans la phase ordonnée.

* en changeant le germe du générateur aléatoire.

Considérons un grain parfaitement ordonné de rayon R_0 entouré d'une APB d'épaisseur 2ε (figure A6.6).

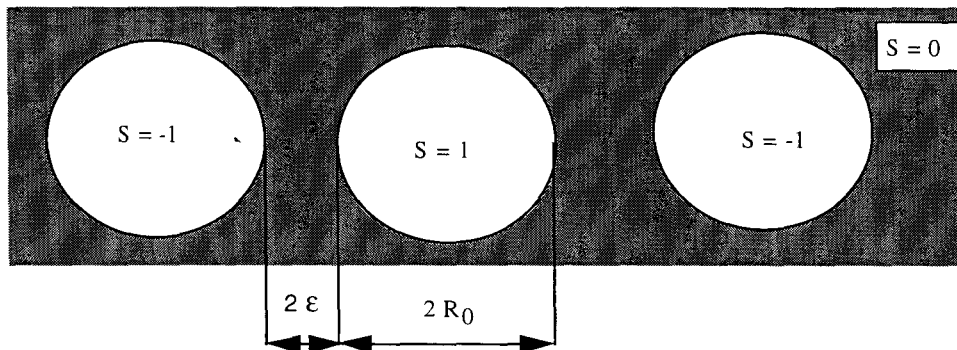


figure A6.6: Domaine ordonné entouré d'une paroi antiphase.

On peut alors estimer le degré d'ordre en considérant que son carré (c'est à dire l'intensité diffractée) est proportionnel à la fraction volumique de phase ordonnée, soit:

$$S^2 = \frac{V_{\text{ordonné}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\frac{4\pi}{3} \times (R_0)^3}{\frac{4\pi}{3} \times (R_0 + \varepsilon)^3} \quad (1)$$

La taille de domaine ordonné ϕ mesurée par transformée de Fourier est égale* à deux fois la distance entre le centre du domaine et le centre de l'APB.

$$\phi = 2 \times (R_0 + \varepsilon) \quad (2)$$

soit en utilisant l'équation (2) :

$$\phi = \frac{2 \times \varepsilon}{1 - S^{2/3}} \quad (3)$$

La courbe en trait plein de la figure A6.5 est la représentation de cette équation pour $\varepsilon = 0.5$ nm. On voit qu'elle reproduit assez bien les points à faibles degrés d'ordre obtenus par les simulations. Pour les points à plus fort degré d'ordre, une épaisseur plus faible de l'APB reproduit mieux les simulations.

Maintenant, essayons d'analyser les oscillations de degré d'ordre avec cette équation (3). Dans la gamme de degré d'ordre 0 à 0.6, la taille des domaines

* vérifié sur un modèle à une dimension.

change peu : la variation du degré d'ordre est alors, d'après cette équation, directement liée à la variation de l'épaisseur de la paroi d'antiphase. Une baisse du degré d'ordre correspondrait à un épaissement de l'APB.

Ce phénomène d'épaississement des APB pourrait alors s'apparenter à un phénomène de mouillage par la phase désordonnée. Ce phénomène est typique d'une transition du premier ordre où il y a coexistence des phases ordonnées et désordonnées. C'est bien ce que semblent traduire les microstructures observées à cette température. Les APB paraissent bien plus large sur la microstructure de la figure IV.B.16a que sur celle de la figure IV.B.16b; les oscillations du degré d'ordre seraient alors dues à la variation de l'épaisseur des parois d'antiphase.

Annexe 7 : plateau de métastabilité avec les tubes

Nous avons présenté sur la figure IV.B.18 du chapitre IV, le plateau de degré d'ordre observé à 296K avec les tubes d'APB et une lacune conservative. Nous présentons dans cette annexe une étude détaillée de ce phénomène qui permet de montrer que le plateau trouve son origine dans le mécanisme spécifique du recuit des tubes d'APB par la lacune.

A7.a reproductibilité du plateau

A forte fréquence de cisaillement, on observe, avec un état initial ordonné, l'apparition d'un plateau métastable. Nous avons effectué près de 15 trajectoires différentes* : dans 10, cas le plateau apparaît au même temps de simulation avec un niveau de degré d'ordre identique. Et si on moyenne ces différentes trajectoires, le plateau est toujours visible tandis que les oscillations du degré d'ordre qui sont observées après le plateau (cf. fig. IV.B.18) sont amoindries (elles sont asynchrones comme avec les plan d'APB).

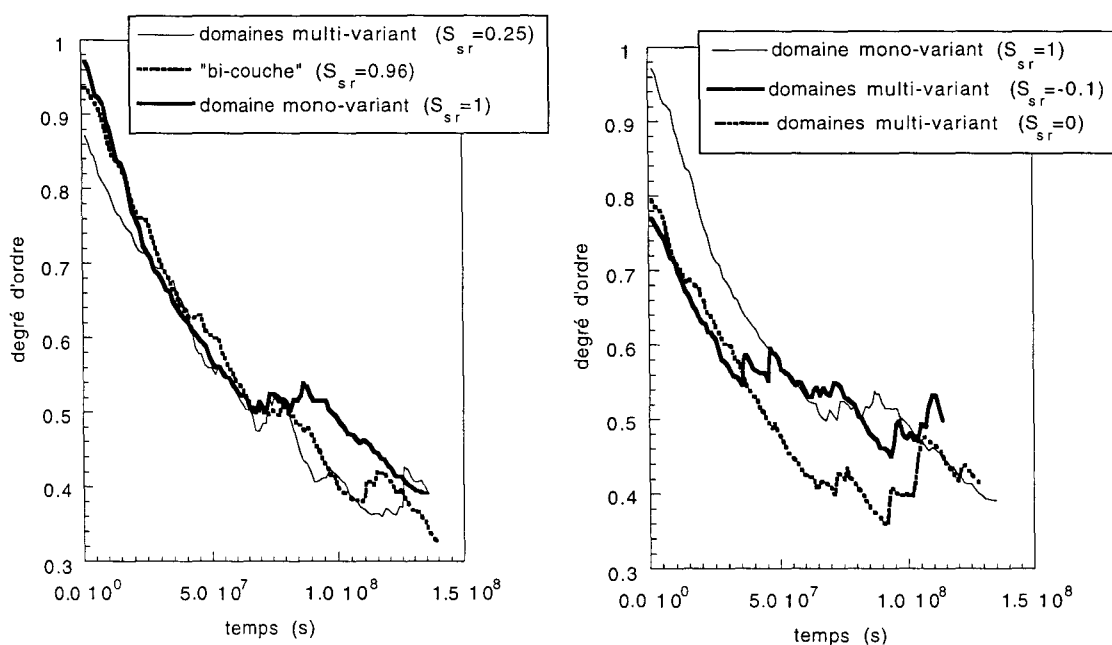


figure A7.1 : existence du plateau de métastabilité en fonction de l'état ordonné initial.

Le plateau est donc bien lié à la mise en désordre de la phase B2. Nous avons aussi vérifié la reproductibilité du plateau par rapport aux conditions initiales : si progressivement, on passe d'un état initial mono-variant à une structure ordonnée multi-variant antiphasee ($S_{sr}=0$), on observe toujours la présence du

* en changeant le germe du générateur aléatoire.

plateau dans la cinétique (figure A7.1). En fait, le phénomène persiste tant que la structure initiale reste un peu interconnectée*, ce qui montre que le plateau doit être lié à la résistance d'une structure interconnectée mono-variant qui est métastable par rapport une structure multi-variant de même degré d'ordre.

A7.b origine du plateau

Pour comprendre l'origine physique du plateau, l'observation des microstructures est d'un grand secours. A faible fréquence de cisaillement, on observe une microstructure composée d'un seul domaine mono-variant si l'on part de la phase ordonnée B2 (figure IV.B.19a) et une microstructure composée de plusieurs domaines multi-variant s'il l'on part de la phase désordonnée A2 (figure IV.B.19b). La microstructure correspondant au plateau ressemble fort à l'état ordonné mono-variant, tandis qu'après le plateau, on retrouve un état proche d'un état multi-variant obtenu à partir d'un état initial désordonné.

On peut expliquer la résistance au cisaillement d'une phase ordonnée percolée par le scénario suivant :

i/ Lorsqu'un nouveau tube d'APB est introduit dans cette structure, il coupe ceux préexistants. On crée ainsi aux intersections un germe du variant de départ, ce qui tend à garder une structure mono-variant.

ii/ Au bout d'un certain temps le variant de départ ne résiste plus et il diminue en proportion, le système tend vers un état multi-variant qui doit être le plus stable.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons étudié l'élimination thermique d'un tube d'APB. Pour accélérer la cinétique, nous nous sommes placé à $\tau = 0.5$.

On observe au bout d'un certain temps la formation d'un pincement à un endroit du tube. Ce pincement crée un germe du variant initial. On assiste alors à la propagation de ce pincement le long du tube qui redevient en phase avec le reste de la boîte de simulation (figureA7.2)**.

* i.e. Ssr est non nul

** il est intéressant de noter sur cette figure, la forme caractéristique que prend le tube d'APB à son extrémité pour minimiser l'énergie de désordre chimique. En effet, ce phénomène est similaire aux instabilités de Mullins [Nichols '65].

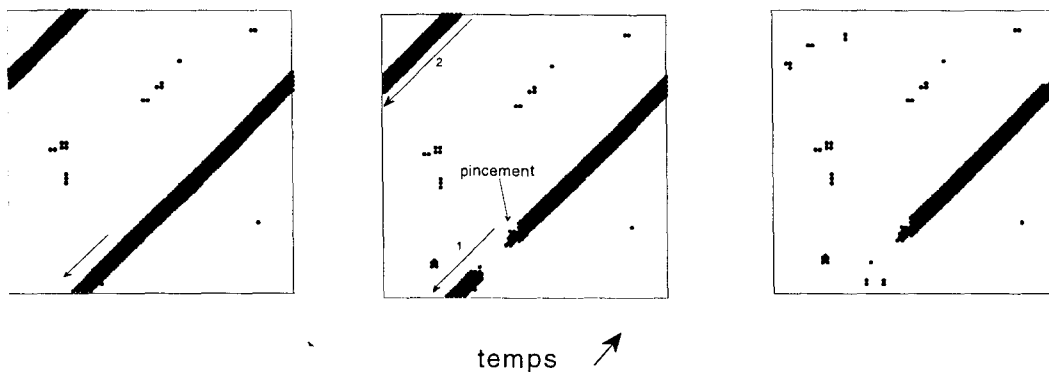


figure IV.A7.2 : Les atomes noirs représentent les atomes de l'alliage dont le degré d'ordre local est plus petit que 1, c'est à dire les antisites (à cette température le degré d'ordre est de 0.97) et les bords du tube d'APB. Cette figure permet de visualiser l'élimination d'un tube d'APB à $0.5 T/T_c$: la lacune créée sur le tube un pincement à partir duquel elle peut remettre le tube en phase par rapport au reste de la boîte.

Lorsque l'on met deux tubes d'APB qui se croisent dans la boîte, l'intersection des deux tubes possède le variant initial. On observe alors un pincement au niveau du croisement et celui-ci se propage alors le long de l'un des deux tubes (figure A7.3). L'existence de cette intersection diminue le temps d'incubation pour obtenir un pincement. La remise en phase de ce tube est donc très facile.

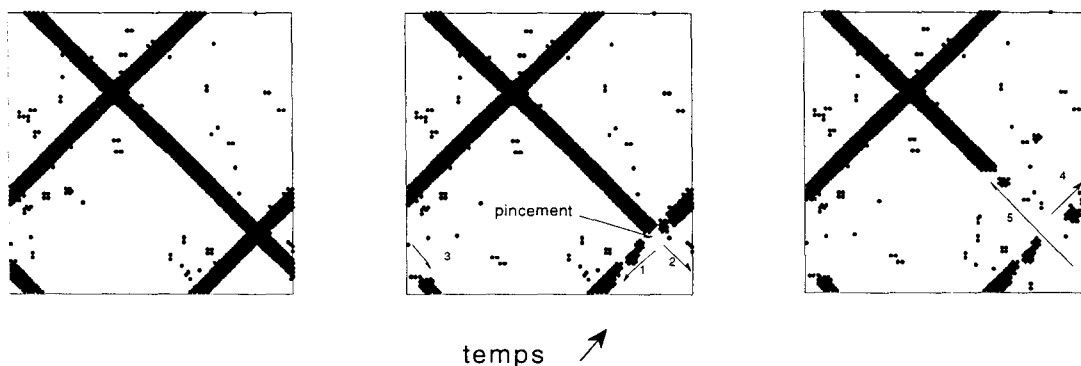


figure IV.A7.3 : Cette figure permet de visualiser (voir la figure ci-dessus) l'élimination de deux tubes d'APB à $0.5 T/T_c$: la lacune créée sur le pincement au niveau de l'intersection des tubes puis remet ces derniers en phase par rapport au reste de la boîte.

Ce mécanisme d'élimination de deux tubes explique bien pourquoi l'on stabilise une structure mono-variant à partir d'un phase ordonnée interconnectée. On peut aussi décrire une cinétique avec plateau de la façon suivante :

i/ Dans un premier temps le degré d'ordre ne fait que décroître car peu d'intersections sont créées et la lacune est sans doute un peu piégée.

ii/ Le système est suffisamment désordonné et de nombreuses intersections ont été créées à travers le boîte un réseau de tubes qui permet à la lacune de se dépiéger et donc de guérir le désordre induit par un nouveau cisaillement. Ce réseau de tubes ouvre alors à la lacune de nouveaux chemins de diffusion ce qui permet à la remise en ordre de compenser la mise en désordre. De plus, comme la structure résultant de l'étape i/ est mono-variante, la remise en ordre du tube se fait préférentiellement sur le variant initial et la microstructure correspondant au plateau est mono-variant.

iii/ Les fractions volumiques des deux variants tendent à s'équilibrer bien que le variant initial semble toujours interconnecté. De ce fait, la remise en ordre suivant l'un ou l'autre des deux variants est équiprobable ce qui conduit finalement le système vers une structure multi-variant.

Références

Nichols F.A. et Mullins W.W., Trans. AIME **233**, 1840 (1965).

Annexe 8 : lacunes non-conservatives

Nous avons présenté sur la figure IV.B.20b du chapitre IV l'évolution du degré d'ordre observée à 296K avec les plan d'APB, pour une production de lacunes G_V de $5 \cdot 10^{-5} \text{ at}^{-1}$ par cisaillement et un taux d'élimination au joint E_V de 100%. Cette cinétique ressemble beaucoup aux observations expérimentales, on peut la décrire par le scénario suivant:

- i/ mise en désordre exponentielle, accompagnée d'une bouffée de concentration de lacunes.
- ii/ stabilisation d'une concentration de lacunes transitoire qui permet au matériau de maintenir un degré d'ordre quasi-stationnaire S^* .
- iii/ élimination des lacunes aux joints de grain ce qui entraîne une mise en désordre rapide du matériau qui ne peut plus se remettre en ordre.

Cette cinétique a été obtenue dans des conditions bien particulières (G_V , E_V donnés et pas de lacunes thermiques), nous présentons dans cette annexe une étude plus détaillée de l'influence de ces paramètres sur les états stationnaires et les cinétiques.

Dans tous les cas étudiés, on observe au cours de la mise en désordre une bouffée de concentration de lacunes puis la concentration atteint une valeur stationnaire caractéristique de (G_V , E_V , γ^{sh} , T) en passant ou non par une concentration de lacunes transitoires.

A8.a rôle du taux de production G_V

Pour le taux de production G_V , nous avons testé plusieurs valeurs *raisonnables* de G_V (de $5 \cdot 10^{-5}$ à $2 \cdot 10^{-4} \text{ at}^{-1}$ par cisaillement). Afin d'empêcher une concentration de lacunes non physique, on impose* une valeur limite C_V^S (de $2 \cdot 10^{-4}$ à $4 \cdot 10^{-4} \text{ at}^{-1}$, selon la valeur de G_V) : on suppose qu'au delà de cette valeur toute nouvelle lacune doit s'éliminer par exemple avec un cran (en effet dans nos simulations, seule l'élimination aux joints de grains est prise en

* Notons que si on laisse C_V^S libre, la sursaturation se fait toute seule par élimination aux joints de grains vers environ 3 à 4 fois G_V .

compte). Nous avons vérifié qu'avec ces valeurs de G_V et C_V^S , il y a très rarement formation de bilacunes.

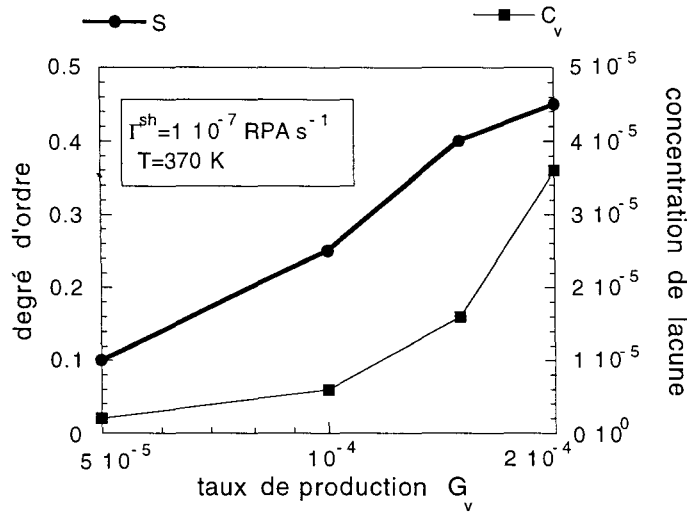


figure A8.1 : évolutions du degré d'ordre et de la concentration stationnaire de lacunes avec le taux de production par cisaillement G_V (pour $E_V=100\%$).

Pour un couple (γ^{sh}, T, E_V) constant, la concentration stationnaire de lacunes augmente avec G_V (fig. A8.1). De même, le degré d'ordre stationnaire augmente avec G_V . Ce comportement s'explique par l'augmentation de la mobilité atomique qui favorise la remise en ordre. De plus, sur une cinétique, on note l'augmentation du niveau de la bouffée de concentration de lacunes avec G_V . Cependant dès que le réseau de diffusion est assez dense, ces lacunes s'éliminent aux joints de grains.

A8.b rôle du taux d'élimination E_V

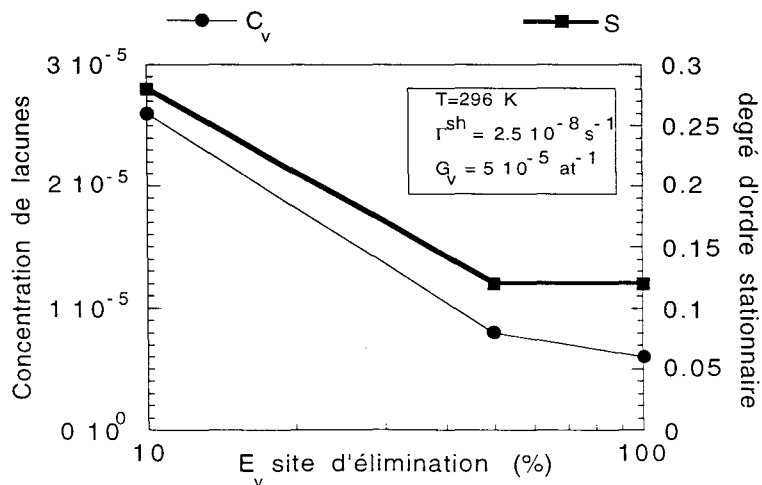


figure A8.2 : évolutions du degré d'ordre et de la concentration stationnaire de lacunes avec E_V .

Par soucis de simplicité, on a considéré dans un premier temps tous les sites du joint de grains actifs pour l'élimination ($E_v=100\%$). Cependant, dans la réalité ce n'est pas le cas et nous savons que des lacunes sont créées aux joints. Il est donc intéressant de tester l'effet de ce paramètre.

Lorsqu'on diminue ce taux d'élimination, on note une augmentation de la concentration de lacunes stationnaires qui s'accompagne d'une augmentation du degré d'ordre stationnaire (pour une raison d'augmentation de la mobilité). Sur une cinétique, la diminution de E_v permet à une concentration intermédiaire de lacunes de rester un peu plus longtemps dans l'alliage avant d'atteindre la concentration stationnaire.

A8.c rôle des lacunes thermiques

Pour un triplet (G_v , T , E_v) constant la concentration stationnaire augmente avec la fréquence de cisaillement. Alors que le degré d'ordre stationnaire diminue lorsque l'on augmente un peu cette fréquence. Mais pour une plus forte augmentation, on observe alors une remontée du degré d'ordre!

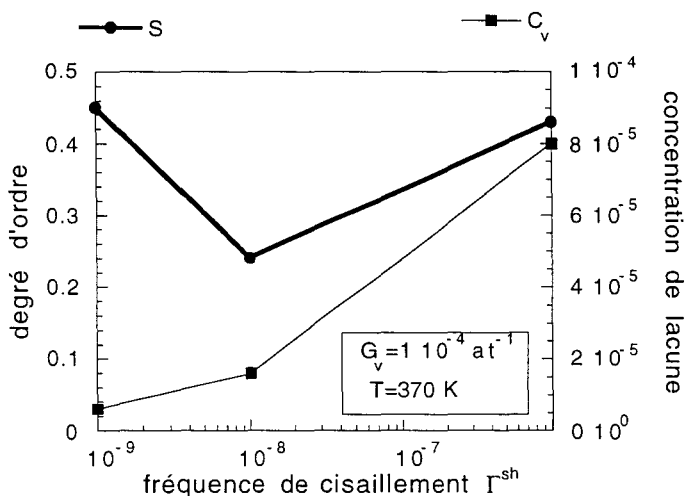


figure A8.3 : évolutions du degré d'ordre et de la concentration stationnaire de lacunes avec Γ^{sh} (pour $E_v=100\%$).

Ce comportement est étonnant, cependant il existe des cas où la remise en ordre augmente avec la vitesse de déformation, $\dot{\epsilon}$ [Militzer '94] mais dans de tels cas la concentration de lacune doit varier comme $\dot{\epsilon}^n$ avec $n > 1$. Ce n'est visiblement pas le cas dans nos simulations (fig. A8.3). Nous pensons que cette augmentation de la remise en ordre doit être la conséquence de l'absence des lacunes thermiques dans ces simulations.

En effet, nous avons vu dans le chapitre IV.B.2.d.4 que l'évolution de concentration de lacunes peut s'écrire :

$$\frac{dC_v}{dt} = G_v \times \Gamma^{sh} - k_v^2 \times \Gamma_v \times (C_v - C_v^0) \quad (1)$$

où C_v^0 est la concentration thermique de lacune et k_v^2 la force de puits (qui dépend de E_v et de la taille de grain, i.e. N).

si on néglige les lacunes thermiques, alors la concentration stationnaire de lacunes augmente avec Γ^{sh} :

$$\bar{C}_v = \frac{G_v \times \Gamma^{sh}}{\Gamma_v \times k_v^2} \quad (2)$$

et le degré d'ordre ne dépend plus directement de Γ^{sh} car alors le paramètre γ^{MC} qui contrôle ce degré d'ordre devient indépendant de Γ^{sh} :

$$\gamma^{MC} = \frac{\Gamma^{sh}}{\Gamma^{th}} \approx \frac{\Gamma^{sh}}{\Gamma_v \times C_v} = \frac{k_v^2}{G_v} \quad (3)$$

C'est bien ce que nous constatons sur nos simulations sans lacunes thermiques (fig. A8.3 et A8.4), la concentration de lacunes augmente avec Γ^{sh} et c'est alors cette concentration qui fixe le degré d'ordre stationnaire.

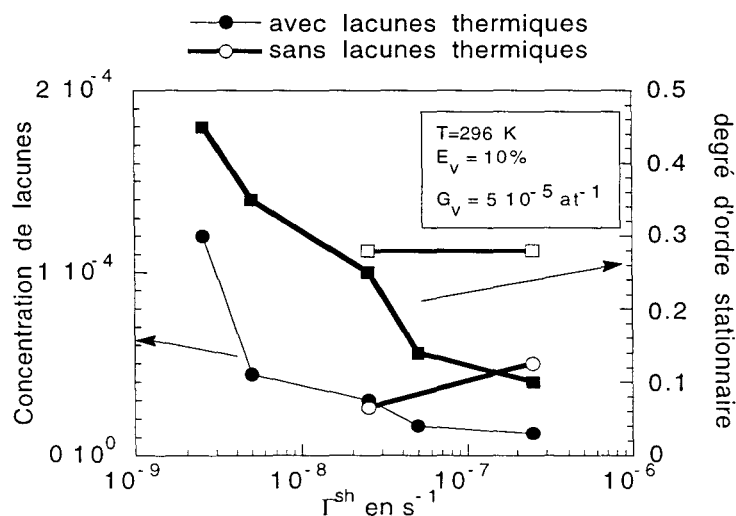


figure A8.3 : évolutions du degré d'ordre et de la concentration stationnaire de lacunes avec Γ^{sh} .

Par contre, si on tient compte des lacunes thermiques (même de façon très simpliste*), on note que la concentration de lacunes et le degré d'ordre diminue quand on augmente Γ^{sh} . Cette différence de comportement (avec pourtant des concentrations stationnaires de lacunes assez proches) montre quelle importance peut avoir cette deuxième dynamique de lacunes pour l'évolution de l'alliage.

Références

Militzer M., W.P. Sun et J.J. Jonas, Acta. Mat. **42**, 133 (1994).

* comme pour les lacunes de déformation, on introduit à une fréquence de formation Γ_v^{th}, N_v^{th} lacunes "thermiques" au hasard dans le grain.

Annexe 9 : Détermination de la limite de solubilité à basse température

A9. a limite de solubilité à 520°C

Pour répondre aux questions que nous nous sommes posées concernant le comportement lors du recuit de la poudre précipitée sous broyage, nous avons besoin de connaître la solubilité de NiGe à 520°C. Dans la littérature récente [Wimmel '93], le dernier point expérimental mesuré se trouve à 656°C. Or comme on en a déjà discuté, il est délicat d'extrapoler la solubilité pour des températures inférieures à 600°C : une mesure expérimentale de la solubilité s'impose.

Pour cela, on recuit un alliage sursaturé pendant un temps suffisamment long pour atteindre la proportion stationnaire de précipités fixée par la règle du bras de levier. Il nous suffit alors de mesurer la concentration de Ge résiduelle dans la matrice ce qui correspond à la limite de solubilité à cette température.

Pour mesurer la limite de solubilité à 520°C, nous avons choisi un alliage sur-saturé NiGe -13% at. dont la température de mise en solution est de 800°C. L'alliage est recuit 10 heures à 1000°C, puis trempé à l'air afin de stabiliser une solution solide Ni(Ge -13%). L'alliage est ensuite recuit à la température désirée pendant le temps nécessaire pour atteindre la fraction de précipités d'équilibre.

• *mesure de la résistivité in-situ (en collaboration avec A. Barbu et B. Beuneu)*

Pour estimer ce temps nous avons eu recours à des mesures de la résistivité ρ in-situ pendant le recuit d'une solution solide Ni(Ge -13%) à 520°C. On peut montrer que la résistivité diminue avec l'apparition des précipités. La quantité

$$\zeta = \frac{\rho(t) - \rho(0)}{\rho(\infty) - \rho(0)},$$

est alors représentative du pourcentage de précipités, elle indique le taux d'avancement de la précipitation.

On voit sur la figure A9.1, que la précipitation à 520°C est encore incomplète au bout de 3 jours. Si on extrapole l'évolution de ζ par un modèle simple de précipitation-croissance, on obtient un loi de type JMA :

$$\zeta = \exp(-(t/\tau)^n)$$

et l'ajustement à la cinétique expérimentale nous indique qu'il faut 2 à 3 semaines pour atteindre la fraction de précipités d'équilibre à 520°C

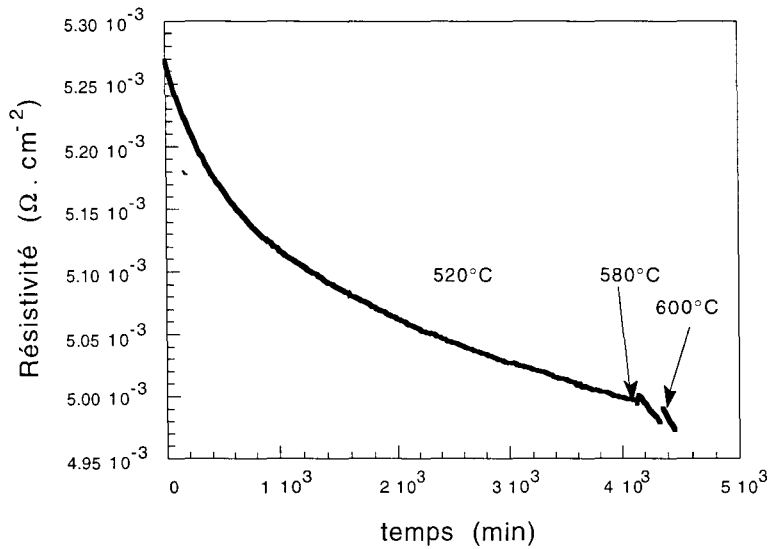


figure A9.1: mesure de résistivité in-situ dans un alliage à 13% en thermique.

- mesure de la solubilité par mesure de la température de Curie

Nous avons donc préparé des ampoules scellées sous pression partielle d'hélium, afin d'entreprendre les recuits. Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, des mesures à plus hautes températures ont aussi été entreprises.

Ces échantillons étant sursaturés, il suffit de déterminer après recuit, la concentration résiduelle de Ge dans la matrice à l'équilibre, pour connaître la limite de solubilité à la température du recuit : la mesure de la température de Curie permet de déduire ce pourcentage résiduel. Cependant pour ces échantillons Ni(Ge -13%), la température de Curie est inférieure à 20°C et notre appareillage de MTG est inutilisable dans cette gamme de températures. Les mesures ont été effectués en collaboration avec E. Vincent sur le magnétomètre du DSM/SPEC qui peut travailler entre 4 et 320 K. Elles sont présentées sur la figure A9.2

température de recuit	temps de recuit	température de Curie	limite de solubilité
520°C	14 jours	264 K	9.9 %
520°C	21 jours	262 K	10%
600°C	1 jour	219 K	11.2 %
710°C	1 jour	182 K	12.1 %

tableau A9.1 : mesure de la limite de solubilité

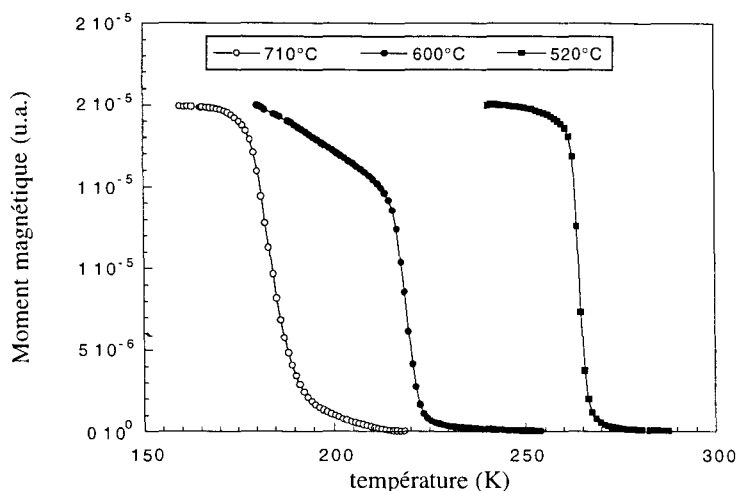


figure A9.2: courbes de magnétisation pour les trois recuits effectués.

Les températures de Curie, sont alors converties en pourcentage de Ge résiduel dans la matrice par la formule d'étalonnage (voir annexe 2). Les températures et les temps de recuit, ainsi que la limite de solubilité mesurée sont résumés dans le tableau A9.1.

Sur la figure A9.3, nous avons reporté ces mesures de solubilité sur la partie riche en nickel du digramme de phase.

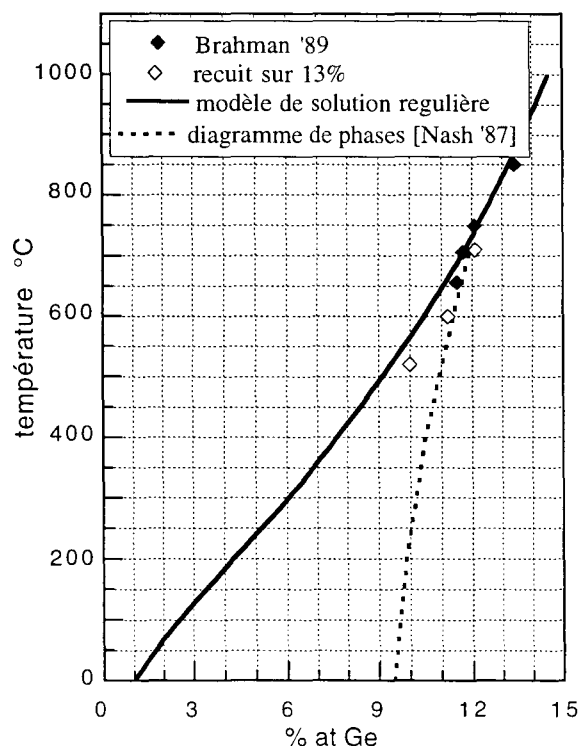


figure A9.3 : diagramme de phase NiGe du côté riche en nickel

Nos mesures à 710 et 600°C, se placent dans la continuité de celles de Brahman et al. [Brahman '89] et près de la ligne de transition tracée par Nash [Nash '87]. Par contre, notre mesure à 520°C montre une légère déviation par rapport cette

ligne, ce qui laisse à penser que la limite de solubilité à 200°C est inférieure ou égale à 9%.

• *Influence de la trempe*

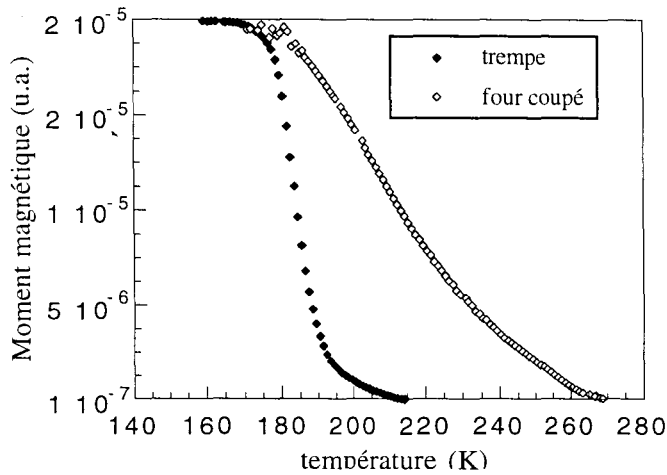


figure A9.4: courbes de magnétisation après le recuit à 710°C : influence de la trempe.

Avec un refroidissement lent dans le four on voit que la transition s'étale de 180 à 250K (la queue de courbe correspondant au paramagnétisme en 1/T). Or cette température de 250 K correspond à la solubilité obtenue vers 550°C (10.5 %). Ceci montre que lors de ce refroidissement assez lent de quelques minutes par Kelvin, la mobilité atomique devient imperceptible à partir de 550°C (pour des temps de quelques minutes).

A9.b précipitation accélérée par une sollicitation extérieure à T= 200°C

Pour savoir si le broyage de l'alliage à 9% de Ge a permis d'abaisser la limite de solubilité (i.e. si la limite de solubilité à 200°C est supérieure à 7.6 %), il faut trouver un moyen d'accélérer la précipitation par une sollicitation extérieure. Et comme on ne veut pas provoquer des phénomènes induits, il faut travailler avec une faible intensité de la sollicitation extérieure. On peut alors espérer atteindre la limite de solubilité thermique à 200°C. Cependant, les deux voies qui ont été explorées (irradiation et broyage) se sont révélées infructueuses.

• *irradiation d'un alliage à 10.5 %*

Nous avons irradié un alliage sur sursaturé NiGe-10.5% at. au Van de Graff d'électrons du DECM/SESI en collaboration avec A. Barbu. Les conditions expérimentales sont les suivantes : T= 200 °C, $\phi = 7.4 \cdot 10^{-10}$ dpa.s⁻¹ (vide), $\phi \times t = 2 \cdot 10^{-4}$ dpa (3 jours).

On note une augmentation de la résistivité au cours de l'irradiation, qui pourrait correspondre à une mise en ordre locale. Mais l'irradiation n'a pas permis d'accélérer la précipitation au bout de trois jours. La mesure de la température de Curie confirme ce fait : il n'y a pas eu précipitation (même si on note tout de même une légère augmentation de 4 Kelvin).

Cette expérience va dans le sens de la stabilité à 200°C d'une solution solide NiGe -9% at. Cependant, le problème avec l'irradiation c'est qu'à 200°C, on est en *régime de recombinaison* : on élimine autant d'interstitiels que de lacunes et le flux net de lacunes est donc assez faible, ce qui n'est pas favorable à une accélération de la précipitation.

- *broyage d'un alliage à 13%*

Nous avons broyé un alliage NiGe-13% à 200°C avec une intensité de 1000 m s⁻² pendant 150 heures.

On note sous broyage une modification de la forme de la courbe $M=f(T)$ après broyage. Outre une augmentation de la température de Curie d'environ 10-15 K, il y a une forte augmentation de la susceptibilité de la phase paramagnétique qui doit correspondre à la formation d'une "phase paramagnétique" intermédiaire.

On est donc en droit de penser qu'on a, dans ce cas accéléré, la précipitation. Cependant on est encore loin d'une probable valeur de la limite de solubilité à 200°C.

En résumé, il semble très délicat (ou plutôt trop long) d'atteindre l'équilibre à 200°C que ce soit sous irradiation ou sous broyage.

Références

Brahman I.R., A.K. Jena et M.C. Chaturvedi, Scripta Metall. **23**, 1281 (1989).

Lecocq P. , Ann Chim (Paris) **8**, 29, (1963).

Wimmel J. et A.J. Ardell, Mat. Sci. Eng. **A183**, 169,(1994)