Transition de phases réversible icosaédrique - rhomboédrique de l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Cu}_{24}$

N. Menguy, M. Audier, P. Guyot, M. de Boissieu

► To cite this version:

N. Menguy, M. Audier, P. Guyot, M. de Boissieu. Transition de phases réversible icosaédrique - rhomboédrique de l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Cu}_{24}$. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C3), pp.C3-169-C3-174. 10.1051/jp4:1994324 . jpa-00252521

HAL Id: jpa-00252521

<https://hal.science/jpa-00252521>

Submitted on 1 Jan 1994

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

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

Transition de phases réversible icosaédrique - rhomboédrique de l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Cu}_{24}$

N. MENGUY, M. AUDIER, P. GUYOT et M. DE BOISSIEU

Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques, UA 29 du CNRS, ENSEEG, BP. 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Summary: A reversible phase transformation between icosahedral and rhombohedral structures has been studied by transmission electron microscopy. Some transient states have been characterised by x-ray diffraction using a 4 circles goniometer on a synchrotron beam line. The microcrystalline rhombohedral phase is stable at low temperature; above 675°C it transforms into an icosahedral phase via an intermediate pentagonal structure. The icosahedral phase, metastable at low temperature, transforms between 500 and 675°C into the rhombohedral phase via different transient states: modulated icosahedral phases and pentagonal approximants. These intermediate states have been interpreted as resulting of shear waves of phason type, propagating along the basis vectors of a 6-D hyper cubic lattice and polarized along the perpendicular space. The chemical composition variations associated to these shear waves and predicted by the theory have been experimentally observed.

INTRODUCTION

Une découverte assez récente sur les propriétés de l'état quasicristallin est relative à l'existence de transitions réversibles avec des états cristallins /1,2,3/; la preuve en a été donnée, en particulier, dans le cas de l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Cu}_{24}$ par des expériences de chauffage en microscopie électronique in situ sur des fragments de monograins de forme dodécaédrique /3/. A l'origine ces monograins tapissaient les cavités d'un lingot d'alliage solidifié très lentement depuis 1200°C. Un exemple de transformation in situ entre états rhomboédrique et icosaédrique est montré sur la figure 1: dans l'état initial, le diagramme de diffraction électronique présente des réflexions larges et diffuses de forme triangulaires et la symétrie d'ensemble est celle d'un axe de zone d'ordre 2 du groupe de l'icosaèdre. Sur l'image haute résolution correspondante, des franges périodiques de réseaux sont observables sur des domaines de 200 à 300Å. Cet état microcristallisé sera décrit par la suite. Après chauffage par irradiation électronique, les réflexions, devenues très fines, sont caractéristiques d'une structure icosaédrique de type F, i.e. hypercubique à faces centrées dans un espace à 6 dimensions /4,5/. L'image haute résolution de la même zone de l'échantillon présente alors un réseau étendu de franges quasipériodiques. La réversibilité de cette transition a été vérifiée: suite à des recuits de très longues durées à basse température, la phase microcristallisée a été de nouveau obtenue à partir de l'état icosaédrique formé à haute température /6/.

Dans ce papier, nous rappelons tout d'abord les caractéristiques de la structure microcristallisée rhomboédrique de l'alliage $\text{Al}_{63,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Cu}_{24}$. Les étapes de la transition sont ensuite présentées. Des intermédiaires de structures icosaédriques modulées et de structures pentagonales observées lors de la transformation entre phases icosaédrique et rhomboédrique sont interprétés comme résultant de la propagation d'ondes de cisaillement de type phason.

Fig.1 Images haute résolution et diagrammes de diffraction électroniques relatifs à une expérience de transformation in situ entre structures rhomboédrique microcristallisée et icosaédrique.

STRUCTURE RHOMBOEDRIQUE

Les paramètres de maille de la structure rhomboédrique de l'état microcristallisé sont $a_r=32.16\text{\AA}$ et $\alpha=36^\circ$ [7]. Cette maille rhomboédrique est en étroite relation avec un des deux rhomboèdres du pavage quasipériodique 3-D de symétrie icosaédrique défini par Amann [8]: elle se déduit en effet d'un rhomboèdre plus grand et de forme prolata que l'on considère dans ce pavage. Les relations reliant les vecteurs de base de la grande maille en fonction de ceux de la petite sont $\mathbf{A}=\mathbf{a}+\mathbf{c}$, $\mathbf{B}=\mathbf{b}+\mathbf{a}$ et $\mathbf{C}=\mathbf{c}+\mathbf{b}$.

Dans le cas de la grande maille rhomboédrique prolata d'angle $\alpha=63.43^\circ (= \arctg(2))$, le paramètre de maille $a_R=37.71\text{\AA}$ peut être exprimé comme étant égal à $2\tau^3 \cdot 4.46\text{\AA}$, où $4.46\text{\AA}$ correspond au paramètre de la phase icosaédrique parfaite, τ^3 représente un facteur d'inflation pour le quasi-réseau icosaédrique (τ correspond au nombre d'or $(1+\sqrt{5})/2$) et le facteur 2 est dû au fait que cette structure rhomboédrique est en étroite relation avec une phase icosaédrique de type F, ce qui par rapport à une structure primitive P revient à doubler le paramètre de maille dans l'espace 6-D.

Le fait que l'état microcristallisé de structure rhomboédrique conserve une pseudo-symétrie icosaédrique s'explique par l'existence de relations d'orientations cristallographiques particulières entre monodomaines. Ces orientations correspondent à celles des différents prolates qui forment la stellation (fig. 2). Etant donné que la stellation est composée de 20 prolates parallèles deux à deux, il en résulte que les différentes orientations des rhomboèdres prolates sont au nombre de dix.

L'analyse des franges de réseau périodiques observées sur les images haute résolution a permis de vérifier que les différentes orientations cristallographiques des monodomaines correspondent bien à celles des

Fig. 2: Stellation obtenue par accolement de 20 rhomboèdres prolates d'Ammann.

prolates constituant la stellation /6/. Grâce à ces analyses d'images haute résolution, il a donc été prouvé que la structure pseudo-icosaédrique résulte d'un assemblage de monodomaines de structure rhomboédrique avec dix variantes d'orientations cristallographiques. Ces résultats ont aussi été confirmés par des analyses de diffraction des rayons X en chambre de précession, réalisées sur des particules dodécaédriques /9/.

ETATS TRANSITOIRES DE LA TRANSFORMATION

Le premier résultat indiquant que la transformation icosaédrique $\rightarrow$ rhomboédrique peut avoir lieu via un ou des états transitoires a été obtenu par une expérience en M.E.T. par chauffage in-situ de la phase icosaédrique trempée /3,10/ : vers $500^{\circ}\text{C} - 550^{\circ}\text{C}$, une modulation de la phase icosaédrique, comparable à une modulation de phase incommensurable, a été observée (figure 3): la phase modulée se caractérise principalement par l'apparition de réflexions satellites plus ou moins allongées le long des axes d'ordre 5 autour de chaque réflexion icosaédrique fondamentale. Etant donné qu'il y a 6 axes d'ordre 5, chaque réflexion fondamentale est entourée de 12 réflexions satellites situées aux sommets d'un petit icosaèdre. L'image haute résolution de la figure 3 montre des bandes de variations de contraste perpendiculairement aux deux directions d'ordre 5 observées sur le diagramme de diffraction.

Fig.3 Image haute résolution de la phase icosaédrique modulée vue suivant un axe de zone d'ordre 2

Toutefois, ce n'est qu'à la suite d'une série d'expériences de traitements thermiques sur des particules dodécaédriques entières que les différentes étapes de cette transition ont pu être précisées.

Fig.4 Schéma des états transitoires observés en fonction de la température.

A l'aide du schéma de la figure 4, les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit:

- la structure rhomboédrique, stable à basse température, est issue de la transformation de la phase icosaédrique stable à haute température. La transition a lieu vers 675°C. Il a été vérifié que la structure icosaédrique reste stable jusqu'à la transition solide-liquide [11];
- différents états transitoires apparaissent lors de cette transformation. Pour le passage de la phase rhomboédrique à la phase icosaédrique, il a été observé une seule phase intermédiaire pentagonale approximante d'ordre 3, de période $5 \times 16.905 \text{ \AA}$ [6,12]. Les états transitoires sont plus nombreux lorsque la phase icosaédrique se transforme en phase rhomboédrique, soit par recuit à basse température, soit par refroidissement très lent depuis 820°C jusqu'à la température ambiante. Mais c'est essentiellement par recuit à des températures comprises entre 500°C et 675°C que ces différents états transitoires peuvent être assez bien caractérisés. Il apparaît en premier lieu un phénomène de modulation de la structure icosaédrique suivant les 6 axes de symétrie d'ordre 5 ; la période de modulation augmente continûment avec la température et le temps de recuit. Les valeurs extrêmes entre lesquelles cette période évolue sont environ de 100 Å et 350 Å. Des études en microscopie haute résolution des structures modulées ont montré d'une part que le phénomène survient de façon homogène dans le matériau et d'autre part que des parties du matériau deviennent périodiques selon les directions des axes de symétrie d'ordre 5 [13]. Dans un domaine de température compris environ entre 600°C et 675°C, un état mixte de deux phases pentagonales succède à celui de la structure icosaédrique modulée : ce sont des phases approximantes d'ordre 2 et 3 de la structure icosaédrique qui ont pour périodes respectives $5 \times 10.45 \text{ \AA}$ et $5 \times 16.905 \text{ \AA}$, cette dernière étant identique à celle observée comme intermédiaire de la transformation rhomboédrique → icosaédrique. Cet état mixte évolue encore en fonction du temps. Les plaquettes de la phase approximante d'ordre 2 s'épaississent (à 600°C, leur épaisseur évolue de 100 Å à 400 Å environ pour des temps de recuit compris entre 13 h et 4 jours) en même temps que leur espacement moyen augmente (de 200 à 2000 Å). Par contre, la phase pentagonale approximante d'ordre 3 disparaît et se trouve apparemment remplacée par une structure de nouveau aperiodique présentant un important désordre de type phason.

A plus basse température, entre 500°C et 575°C, les phases intermédiaires pentagonales n'ont pas été trouvées : l'évolution de la transformation entre états icosaédrique modulé et rhomboédrique semble se faire directement. Toutefois, l'hypothèse que ces états pentagonaux deviennent très instables et se transforment rapidement en phase rhomboédrique reste envisageable.

Entre 600°C et 675°C, ainsi que par refroidissement à vitesse moyenne, la dernière étape de transformation observée est le retour à l'état stable rhomboédrique. Cette structure multi-domaines commence à apparaître alors que quelques plaquettes de phase pentagonale d'ordre 2 subsistent encore. Des états entièrement rhomboédriques ont été observés soit par refroidissement très lent de la phase icosaoédrique depuis 820°C, soit par des recuits de 2 h, 4 h et 4 jours à 675°C et 23.5 jours à 600°C. La texture des produits obtenus ne semble pas être influencée par l'histoire du traitement thermique.

Dans leur ensemble, toutes les étapes des transformations sont cinétiquement lentes et sont de ce fait caractéristiques de phénomènes gouvernés par la diffusion atomique. Des résultats d'analyses de l'ordre chimique des états modulés et pentagonaux le confirment en partie /13/. Toutefois, il n'y a pas démixtion entre états initial icosaoédrique et final rhomboédrique. Ces phases sont chimiquement homogènes, les essais de mesures réalisées au S.T.E.M. n'ayant pas permis de soupçonner une quelconque variation spatiale de composition. Cet aspect plutôt curieux de la transition écarte, a priori, l'hypothèse d'une éventuelle décomposition spinodale.

INTERPRETATION GÉOMÉTRIQUE SUR LA FORMATION DES ÉTATS INTERMÉDIAIRES

Sur la base des résultats d'une expérience de diffraction des rayons x sur un monograin de phase icosaoédrique modulée et d'analyses TEM des phases pentagonales, une interprétation géométrique impliquant un processus de sauts de phasons a pu être proposée pour les transformations successives entre phases icosaoédrique, icosaoédrique modulées et pentagonales. Rappelons que pour un quasicristal, le phason est défini par un saut atomique qui est particulier à ce type d'état de la matière. Par exemple, dans le cas d'une chaîne quasipériodique générée par coupe d'un hyperespace périodique 2-D et décoré par des "surfaces" atomiques, un saut atomique de type phason est obtenu par un déplacement de surface atomique parallèlement à l'espace perpendiculaire (ou interne, i.e. semblable à celui que l'on définit dans le cas des phases incommensurables). Dans le cas d'un seul phason, une séquence de trois atomes séparés par des distances 1 et τ dans l'espace physique $E_{//}$ se transforme ainsi en une séquence d'atomes séparés par des distances τ et 1; c'est à dire que l'atome central s'est déplacé d'une distance de τ^{-1} (figure 5). Ce type de saut atomique correspond à un phason et peut être également défini dans le cas des quasicristaux 2-D et 3-D.

Fig.5 Saut atomique de type phason dans le cas d'une chaîne quasipériodique (voir texte).

Dans une première approche /14/, la modulation de la phase icosaoédrique a pu être interprétée comme résultant de l'effet provoqué par des ondes de cisaillement polarisée parallèlement à l'espace perpendiculaire de la forme:

$$\vec{x}_{6D}' = \vec{x}_{6D}^0 + \vec{U}_\perp \cdot \cos(\vec{Q} \cdot \vec{x}_{6D}^0)$$

où $\vec{x}_{6D}'$ et $\vec{x}_{6D}^0$ représentent respectivement des vecteurs des espaces 6-D déformé et non déformé; $\vec{Q}$ et $\vec{U}_\perp$ correspondent respectivement aux vecteurs d'onde et de polarisation se propageant suivant des directions d'ordre 5 de l'hyperm espace 6-D. Etant donné que l'amplitude et la période de ces ondes évoluent avec le temps, le passage à l'état mixte de phases pentagonales peut être interprété par un phénomène d'ancrage: les ondes sont déformées et deviennent des fonctions de cisaillement /15/ en dent de scie; les parties linéaires définissant les dents de scie ont des pentes rationnelles correspondant aux cisaillements nécessaires pour obtenir une alternance des deux types de structures pentagonales /6/.

CONCLUSION

Nous avons présenté une description générale de la transition de phase rhomboédrique - icosaédrique observée dans un alliage $Al_{63,5}Fe_{12,5}Cu_{24}$. Cette transition comporte plusieurs états intermédiaires de phases icosaédriques modulées et pentagonales dont la formation a été interprétée sur la base d'une même théorie géométrique, c'est à dire des sauts collectifs de phases générés par des cisaillements parallèlement à l'espace de projection perpendiculaire d'un hyperespace cubique 6-D. Dans un travail futur, nous tenterons d'interpréter la dernière étape de cette transformation entre phases pentagonales et rhomboédrique.

Références

- /1/ SPAEPEN, F., CHEN, L.C., EBALARD, S. and OHASHI, W., in "Quasicrystals" Ed. by M.V.Jaric & S.Lunqvist (World Scientific), (1989) p.1.
- /2/ BANCEL, P.A., Phys.Rev.Lett., 63 (1989) 2741
- /3/ AUDIER, M. and GUYOT, P., idem ref./1/, p.74.
- /4/ CALVAYRAC, Y., QUIVY, A., BESSIÈRE, M., LEFEBVRE, S., CORNIER-QUIQUANDON M. and GRATIAS, D., J.Phys., 51 (1990) 417.
- /5/ CAHN, J.W., SHECHTMAN, D. and GRATIAS, D., J.Mat.Res., 1 (1986) 13.
- /6/ MENGUY, N. Thèse INP Grenoble, 1993.
- /7/ AUDIER, M. and GUYOT, P., in "Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter" Ed. by M.J.Yacaman et al. (World Scientific) (1990) p.288.
- /8/ AMANN, A. and GANS, W., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1989, 28, 268
- /9/ DÉNOYER, F., HEGER, G., LAMBERT, M., AUDIER M. and GUYOT, P., J.Phys., 51 (1990) 651.
- /10/ AUDIER, M., BRÉCHET, Y., DE BOISSIEU, M., GUYOT, P., J ANOT C. and DUBOIS, J.M., Phil.Mag., 63, (1991) 1375.
- /11/ AUDIER, M., BRÉCHET, Y. and GUYOT, P., Phil.Mag. Lett., 61 (1990) 55.
- /12/ MENGUY, N., AUDIER, M., GUYOT, P. and VACHER, M., Phil.Mag. (to be published)
- /13/ MENGUY, N., AUDIER, M., GUYOT, P., Phil.Mag. Lett., 65 (1992) 7.
- /14/ MENGUY, N., DE BOISSIEU, M., GUYOT, P., AUDIER, M., ELKAIM E. and LAURIAT, J.P., J.of Non Cryst.Sol., 153&154 (1993) 620 and J.Phys., à paraître
- /15/ QIU, S.Y. and JARIC, M.V., idem ref./1/, p.19.