Intermétalliques sous chocs répétés : la transition ordre-désordre dans Fe-Al sous broyage à haute énergie

P. Pochet, L. Chaffron, G. Martin

► To cite this version:

P. Pochet, L. Chaffron, G. Martin. Intermétalliques sous chocs répétés : la transition ordre-désordre dans Fe-Al sous broyage à haute énergie. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C2), pp.C2-217-C2-222. 10.1051/jp4:1996230 . jpa-00254208

HAL Id: jpa-00254208

<https://hal.science/jpa-00254208>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Intermétalliques sous chocs répétés: la transition ordre-désordre dans Fe-Al sous broyage à haute énergie

P. Pochet, L. Chaffron et G. Martin

CEA/DTA/CEREM/DECM, Section de Recherches de Métallurgie Physique, CE-Saclay, Bât. 520, 91191 Gif sur Yvette cedex, France

Abstract : Ball-milling of the ordered intermetallic compound $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ is carried out in a calibrated vertical vibrating frame grinder at various temperatures T and milling intensities I : I is defined as the momentum transferred by the ball to the unit mass of powder per unit time. The long range order (LRO) parameter, as quantified by X-ray diffraction, decreases as a function of milling time and reaches a steady-state value which is a function of T and I . The time evolution of the LRO parameter can be fitted to a simple model of order-disorder transition under external forcing, in which the atomic exchanges occur because of two mechanisms: the forced atomics jumps, the frequency of which is found to be proportional to I and the thermally activated jumps, the frequency of which is found to be a linear function of I . The forcing parameter, defined as the ratio of the latter two jump frequencies, is found to be the control parameter of the steady degree of LRO achieved under ball-milling. Moreover, the kinetic path of the LRO parameter depends on the milling intensity and milling temperature and is in semi-quantitative agreement with the model.

Introduction

Les alliages intermétalliques ont un large domaine d'applications industrielles pour lesquelles il est nécessaire de connaître leur comportement et leur durée de vie sous des conditions d'utilisation. Depuis quelques années, leurs propriétés tribologiques (friction, frottement, .. etc.) ont été étudiées [1]. Cependant la tenue de ces matériaux en fatigue sous chocs mécanique est peu étudiée et peu connue.

Récemment, Chen [2] a montré que sous chocs mécaniques répétés les intermétalliques Ni_xZr_y peuvent développer une structure d'équilibre dynamique, qui dépend de la composition, de la température et de "l'intensité" de la sollicitation, définie comme la quantité de mouvement transmise par unité de temps à l'unité de masse de matériau. Ceci a été établi à l'occasion de l'étude des conditions d'amorphisation de Ni_xZr_y dans un broyeur instrumenté [3].

Afin de mieux aborder la tenue des intermétalliques sous chocs mécaniques, il semble donc intéressant d'étudier la métallurgie sous broyage à haute énergie. Ces études ont en outre un intérêt pour la maîtrise du procédé d'élaboration des matériaux par broyage. Pour cela on a choisi d'étudier la transition ordre-désordre sous broyage de l'intermétallique ordonné FeAl (type B2). En effet, cette transition est déjà largement étudiée aussi bien à l'équilibre que sous irradiation [4].

On a donc utilisé le broyeur instrumenté (fig. 1) mis au point par Chen [3], permettant d'effectuer le broyage à température et intensité contrôlées. Cette dernière s'écrit :

$$I = \frac{M_b V_{\max} f}{M_p} \quad (\text{m/s}^2) \quad (1)$$

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

Afin de connaître avec plus de précision l'intensité de broyage appliquée, nous avons recalibré le broyeur lors d'une étude préliminaire [5]. Les broyages sont réalisés sous vide statique secondaire. L'utilisation de 2 ou 4 grammes de poudres de FeAl et de deux billes distinctes ($\Phi=50$ mm) de 500 ou 1000 grammes permet d'explorer une gamme d'intensité comprises entre 600 et 4500 m/s^2 . La température de broyage peut être réglée entre 25 et 250°C. Après broyage, la microstructure est figée par trempe à l'azote liquide.

fig. 1 : broyeur instrumenté.

Le degré de mise en désordre des poudres broyées est estimé à partir du spectre de diffraction des rayons X, en comparant l'intensité relative des pics (100) et (200) [5].

Résultats

Au cours du broyage le degré d'ordre diminue jusqu'à une valeur d'équilibre S_{eq} et la taille des cristallites décroît jusqu'à une taille stationnaire (12 nm), indépendante de la température et de l'intensité [5,6]. De plus, des analyses thermiques différentielles ont montré que les deux phénomènes sont découplés [6]. Ici nous ne décrivons que l'évolution du degré d'ordre pour certaines conditions; les résultats plus complets sont décrits ailleurs [6].

fig. 2 : cinétiques de mise en désordre de FeAl à 35 °C, pour quatre intensités.

fig. 3 : cinétiques de mise en désordre et de mise en ordre de FeAl à 100 °C.

A température ambiante (fig. 2), la mise en désordre se fait en deux étapes : une première étape où le degré d'ordre décroît de façon exponentielle jusqu'à une valeur quasi-stationnaire S^* , suivie d'une seconde étape où le degré d'ordre chute de façon brutale jusqu'à la valeur d'équilibre (S_{eq}) égale à zéro pour toutes les intensités étudiées [5].

Pour une température plus élevée (i.e. 100°C fig. 3), on observe l'existence de degrés d'ordre d'équilibre, S_{eq} , non nuls dont la valeur dépend de la température de broyage. Afin de vérifier que ces états stationnaires sont bien des états stables, nous avons broyé une poudre préalablement désordonnée : elle se réordonne et on retrouve le même degré d'ordre stationnaire qu'en partant de l'état ordonné (fig. 3). Par des broyages à diverses intensités, on a montré que S_{eq} dépend de l'intensité de broyage [6].

Les valeurs stationnaires S_{eq} en fonction de la température sont reportées fig. 4. L'état stationnaire sous broyage est donc fonction, comme sous irradiation, de la température et du paramètre forçant, ici l'intensité de broyage.

fig. 4 : diagramme d'équilibre dynamique sous broyage.

Discussion

Les données sont interprétées à l'aide d'un modèle simple de transition ordre-désordre de systèmes forcés où deux mécanismes élémentaires de sauts atomiques sont en compétition : les sauts forcés et les sauts thermiquement activés. Dans ce modèle de "cinétique chimique" [7], la variation du degré d'ordre s'écrit alors :

$$\frac{dS}{dt} = 4 \times \Gamma_t \left\{ (1-S)^2 \times (\exp(2T_c / T \times S) + \gamma) - (1+S)^2 \times (\exp(-2T_c / T \times S) + \gamma) \right\} \quad (2)$$

où T_c est la température critique de transition ordre-désordre et γ le paramètre forçant égal au rapport des fréquences des deux mécanismes de sauts atomiques $\Gamma_{ballistique}$ et $\Gamma_{thermique}$.

Les données des cinétiques sont bien reproduites par l'équation (2). On trouve que la température critique T_c est indépendante des conditions de broyage (à 5% près); sa valeur de 900 K est inférieure à celle attendue (1620K [8]), nous expliquerons par la suite pourquoi. Les résultats obtenus, concernant les fréquences des sauts balistiques et thermiques sont reportés sur les figures 5 et 6.

fig. 5 : fréquence de saut balistique en fonction de I , à trois températures.

fig. 6 : fréquence de saut thermique en fonction de I , à trois températures.

La fréquence des sauts balistiques Γ_b est proportionnelle à l'intensité de broyage I (fig. 5) avec un taux balistique $A_b = \Gamma_b/I$, indépendant de la température. Ce résultat est en accord avec l'idée simple que le désordre induit par un choc de la bille a lieu dans des bandes de cisaillement dont le nombre augmente avec la quantité de mouvement transmise au matériau [9].

La fréquence des sauts thermiques Γ_t dépend à la fois de l'intensité et de la température de broyage : $\Gamma_t = A_t I + B_t (T)$. En première approximation, A_t est indépendant de la température et B_t indépendant de l'intensité.

Cette loi linéaire s'explique en considérant que les bandes de cisaillement génèrent des lacunes par des mouvements non conservatifs de dislocations [10]. Le bilan de lacunes en régime stationnaire s'écrit :

$$\frac{dC_v}{dt} = G_v \times I - k_v^2 \Gamma_v (C_v - C_v^0) \quad (3)$$

où $G_v \times I$ est le taux de production de lacunes, k_v^2 est la force de puits pour l'élimination des lacunes (proportionnelle à l'inverse du carré de la taille de grain), Γ_v la fréquence de saut des lacunes et C_v^0 la concentration de lacunes à l'équilibre thermodynamique. En régime stationnaire, la fréquence des sauts thermiques des atomes s'écrit :

$$\Gamma_t = \Gamma_v \times C_v = I \times \frac{G_v}{k_v^2} + \Gamma_v \times C_v^0 \quad (4)$$

on retrouve bien l'allure expérimentale (fig. 6).

La diversité des cinétiques observée, notamment à 308K (fig. 2), peut être expliquée quantitativement par le modèle présenté ci-dessus. En effet, l'équation (2) peut être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{dS}{dt} = -4 \Gamma_t \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial S} \quad (5a)$$

avec

$$\mathcal{L}(S) = -\int_0^S \{ (1-\sigma)^2 \times (\gamma + \exp(2\sigma/\tau)) - (1+\sigma)^2 \times (\gamma + \exp(-2\sigma/\tau)) \} d\sigma \quad (5b)$$

$$\text{et } \tau = T/T_c$$

$\mathcal{L}(S)$ est une fonctionnelle de Lyapunov, ses minima correspondent aux états stationnaires de S localement stables. La forme de $\mathcal{L}(S)$ varie en fonction de γ et τ : quatre formes distinctes sont observées (fig. 7 a-d); elles correspondent à quatre types de cinétiques [6] :

- cas (a), $\mathcal{L}(S)$ possède un seul minimum stable non nul S_{eq} . Sur une cinétique de mise en désordre cela se traduit par une décroissance continue de $S=1$ à S_{eq} .

- cas (b), $\mathcal{L}(S)$ possède deux minima $S=0$ et S_{eq} . Le modèle de cinétique chimique présenté ici ne permet pas de savoir lequel des deux est le plus stable [11]. Sur une cinétique de mise en désordre, cela se traduit par une décroissance continue de $S=1$ à S_{eq} suivie après un certain temps, d'une décroissance à $S=0$ si la phase A2 est la plus stable; si la phase stable est B2 on se retrouve dans un cas similaire au cas (a). Pour

distinguer ces deux comportements, il faut utiliser un niveau de simulation plus élaboré [7,11].

- cas (c), $\mathcal{L}(S)$ possède un seul minimum stable $S=0$; cependant la dérivée de $\mathcal{L}(S)$ n'est pas monotone. Sur une cinétique de mise en désordre, cela se traduit par une décroissance avec un épaulement avant d'atteindre $S=0$.

- cas (d), $\mathcal{L}(S)$ possède un seul minimum $S=0$ et la dérivée est monotone. Sur une cinétique de mise en désordre, cela se traduit par une décroissance continue de $S=1$ à $S=0$.

Fig. 7 : quatre allures de $\mathcal{L}(S)$ en fonction de (τ, γ) et les cinétiques associées (voir texte).

De plus, le changement de forme de $\mathcal{L}(S)$ en fonction de (τ, γ) donne la nature de la transition A2-B2 [7,11]. On peut alors montrer qu'il existe un point tricritique $T^{tri}(\tau^*, \gamma^*)$, tel que pour $\gamma < \gamma^*$ la transition est du second ordre et du premier ordre pour $\gamma > \gamma^*$. De même on peut tracer dans ce plan (τ, γ) les domaines d'existence des quatre types de cinétique [6].

Sur la figure 8, nous avons reporté dans le plan (τ, γ) les domaines de stabilité (trait gras) des phases B2 et A2 [11] ainsi que les frontières des domaines (traits pointillés) où les quatre types de cinétique sont attendus. Nous avons reporté les valeurs de (τ, γ) données par l'ajustement de nos courbes expérimentales à l'équation (2).

fig. 8 : diagramme d'équilibre dynamique (τ, γ) .

On retrouve bien dans nos expériences les différents types de cinétique : (a) pour les expériences #5,6,7 et 8; (b) pour #1 et 2; (c) pour #3 et (d) pour #4 (les expériences sont indexées sur les figures 2 et 3, sauf #5 et #7 qui correspondent aux expériences effectuées à 348K sous respectivement 2000 et 4100 m/s² [6]). De plus, toutes les expériences, à l'exception de #1 et #7, présentent le type de cinétique attendu d'après la discussion précédente.

On voit bien sur la figure 8 que la diversité des cinétiques que nous avons pu observer, tient du fait que les conditions de broyage sont proches du point tricritique. La température de ce point est 75°C environ [6] d'après l'expérience et de 0.42 T_c d'après l'équation (2). Mais cette équation traduit une approximation de champ moyen d'un modèle cinétique à l'échelle atomique [7], approximation qui surestime d'un facteur 1.8 la température tricritique : un traitement plus rigoureux du modèle, par méthode Monte-Carlo, donne 0.23 T_c [12]. Ceci explique que l'ajustement des paramètres de l'équation (2) sur nos expériences conduise à une faible valeur de T_c (900K au lieu de 1620K [8]).

Conclusion

On a vérifié sur la transition ordre-désordre du composé FeAl stoechiométrique que le broyage à haute énergie permet de stabiliser des états stationnaires caractérisés par un degré d'ordre dépendant de la température et de l'intensité de broyage. L'analyse des cinétiques de mise en désordre avec un modèle simple où deux types de sauts atomiques sont en compétition, nous a montré que la fréquence des sauts provoqués par la force extérieure est directement proportionnelle à l'intensité de broyage alors que la fréquence des sauts thermiques varie linéairement avec l'intensité de broyage, le terme constant étant activé thermiquement. De plus, les cinétiques de mise en désordre ont suivi la température et l'intensité de broyage trois allures distinctes qui sont en parfait accord avec le modèle. Les états stationnaires transitoires révélés par cette étude sont bien expliqués par l'existence d'un point tricritique dans le diagramme d'équilibre dynamique de l'alliage sous sollicitation externe.

Remerciements : Nous tenons à remercier P. Bonnaillie, R. Peix et P. Truchot pour leur assistance technique ainsi que P. Bellon et F. Soisson pour les discussions fructueuses.

Références

- [1] G. Sundararajan "New Materials" Springer-Verlag Heidelberg, Germany (1992) p.362.
- [2] Y. Chen, M. Bibolé, R. Le Hazif et G. Martin, Phys. Rev. B **48**, 14 (1993).
- [3] Y. Chen, Thèse : Rapport CEA R-5620, (1992) (CE-Saclay, Gif sur Yvette, France).
- [4] F. Reynaud, Phys. Stat. Sol. (a) **72**, 11 (1982).
- [5] P. Pochet, L. Chaffron et G. Martin, Mater. Sci. Forum **179-181**, Trans Tech Publications, Switzerland (1995) p. 91.
- [6] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron et G. Martin, à paraître dans Phys. Rev. B.
- [7] P. Bellon et G. Martin Phys. Rev. B **34**, 2403 (1989).
- [8] G. Inden et W. Pepperhoff, Z. Metallkunde. **81**, 770 (1990).
- [9] H.J. Fecht, in *Nanophase Materials*, édité par G.C. Hadjipanagis and R.W. Siegel, Kluwer Academic, Dordrecht (1994) p.125.
- [10] H. Mecking and Y. Estring, Scripta Metall. **14**, 815 (1980)
- [11] F. Soisson, P. Bellon et G. Martin, Phys. Rev. B **46**, 11332 (1992).
- [12] E. Salomons, P. Bellon, F. Soisson et G. Martin, Phys. Rev. B **45**, 4582 (1992).