



HAL
open science

RELATIONS THERMODYNAMIQUES ENTRE LA CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES (Fe, B) ET LEUR PREPARATION PAR TREMPE DEPUIS L'ETAT LIQUIDE

C. Cunat, Jérôme Charles, J. Hertz, J.M. Dubois, Gérard Le Caër

► **To cite this version:**

C. Cunat, Jérôme Charles, J. Hertz, J.M. Dubois, Gérard Le Caër. RELATIONS THERMODYNAMIQUES ENTRE LA CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES (Fe, B) ET LEUR PREPARATION PAR TREMPE DEPUIS L'ETAT LIQUIDE. J. Phys. Colloques, 1982, 43 (C9), pp.C9-191-C9-197. 10.1051/jphyscol:1982934 . jpa-00222463

HAL Id: jpa-00222463

<https://hal.science/jpa-00222463>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

RELATIONS THERMODYNAMIQUES ENTRE LA CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES (Fe,B) ET LEUR PREPARATION PAR TREMPER DEPUIS L'ETAT LIQUIDE

C. Cunat, J. Charles, J. Hertz, J.M. Dubois* et G. Le Caer*

Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre-Les-Nancy Cedex, France

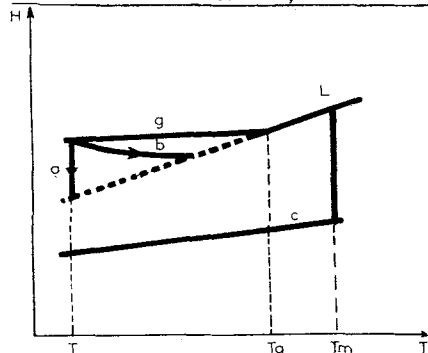
**Laboratoire de Métallurgie associé au CNRS (159), ENSMIN Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France*

Résumé - Notre étude expérimentale repose sur l'analyse enthalpique de la cristallisation de quatorze alliages amorphes $\text{Fe}(1-x)\text{B}_x$ pour $0,125 \leq x \leq 0,25$. Nous montrons que ce système bien que hors d'équilibre présente les caractères de réversibilité thermodynamique. Nous mettons en évidence l'existence d'un domaine biphasé issu du liquide surfondu figé au moment de la transition vitreuse. Nous calculons l'enthalpie libre de la phase liquide à partir d'informations contenues dans le diagramme de phase et de certaines grandeurs de formation des phases solides. Pour rendre compte de nos observations, nous proposons un modèle simplifié d'associations en phase liquide.

Abstract - Our experimental study is based on the enthalpic analysis of the crystallisation of fourteen $\text{Fe}(1-x)\text{B}_x$ amorphous alloys with $0.125 \leq x \leq 0.25$. We show that this system, though it is out of equilibrium, exhibits characteristics of thermodynamical reversibility. We point out the existence of a biphasé domain formed from the undercooled liquid during the glass transition. We calculate the free enthalpy of the liquid from data of the phase diagram and from some thermodynamical properties of the solid phases. In order to account for our observations, we propose a simplified model of associations in the liquid phase.

Introduction - Nous tentons de situer l'état thermodynamique du système $\text{Fe}(1-x)\text{B}_x$ amorphe par rapport aux états d'équilibre cristal et liquide. L'étude thermodynamique des changements d'état, comme la cristallisation, nécessite la connaissance rigoureuse des états initiaux et finaux. Nous démontrerons que les alliages amorphes ($\text{Fe} - \text{B}$), bien que hors d'équilibre, présentent les caractères de réversibilité thermodynamique dans les limites de nos expériences. La connaissance de l'état amorphe nous permettra de proposer un modèle simplifié pour décrire le comportement du liquide et comprendre les observations faites dans l'état figé.

I - Comportement figé des phases $\text{Fe}(1-x)\text{B}_x$ amorphes, en dessous de la température de cristallisation, dans nos conditions expérimentales



La figure 1 schématise la situation enthalpique d'une phase amorphe et son éventuelle évolution en cas de relaxation isotherme ou anisotherme.

Figure 1

Représentation schématique de la relaxation enthalpique isotherme et anisotherme
(a) relaxation isotherme
(b) relaxation anisotherme

I.1 - Absence de relaxation isotherme à la température ambiante

Nous avons vérifié pour l'alliage $Fe_{85}B_{15}$ qu'un maintien isotherme à 298 K d'une durée comprise entre quinze jours et un an n'affecte pas son enthalpie de cristallisation pour une vitesse de chauffe de 3 K/mn : $\Delta H_c(15j;298K) = -8547 J/m$ et $\Delta H_c(1an;298K) = -8604 J/m$. Ainsi nous écartons pour nos alliages la possibilité d'une relaxation à la température ambiante. Nous n'avons pas mesuré les enthalpies de cristallisation immédiatement après la trempe.

I.2 - Absence de relaxation anisotherme pour des vitesses supérieures ou égales à 3K/mn de 298 K à Tc

Nous avons également vérifié sur cet alliage que l'enthalpie de cristallisation n'était pas modifiée par la montée en température pour les vitesses de 3K/mn et 10K/mn. Le déplacement des températures de cristallisation est suffisamment faible pour que la correction de chaleur spécifique soit négligeable $\Delta H_c(10K/mn) = -8484 J/m$. On n'observe donc pas de relaxation anisotherme à l'échelle des temps expérimentaux. Ainsi pour nos analyses les alliages amorphes apparaissent bien figés dans le temps et présenteraient donc les caractères de réversibilité thermodynamique au sens pratique du terme.

Nous confirmons cette affirmation par deux déterminations successives de la chaleur spécifique pour la composition $x = 0,13$ avant et après un cycle thermique.

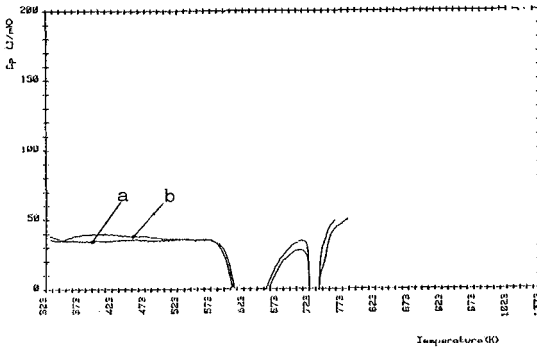


Figure 2

$C_p Fe_{87}B_{13}$ enregistré en continu (1) à 3K/mn
 (a) brut de trempe
 (b) après une montée à 3K/mn jusqu'à 510 K suivie du refroidissement

Ainsi nos mesures sont indépendantes des phénomènes de relaxation dans ces phases et leur exploitation n'aura pas à tenir compte d'évolutions des états thermodynamiques du système au cours du temps. Le système sera considéré comme un véritable équilibre métastable bien que son équilibre interne ne soit pas atteint.

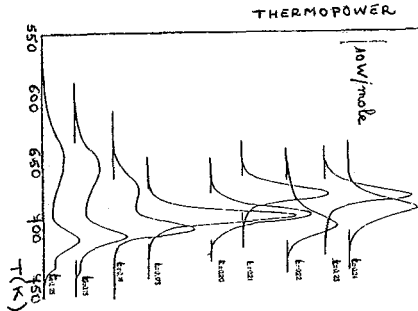
II - Résultats enthalpiques

Selon J.L.WALTER (2), pour ces alliages les températures de transitions vitreuses sont toutes situées dans le domaine 640-700K pour des mesures conduites à 40K/mn. La faible étendue de ce domaine autorise à considérer ces phases comme dérivant d'un liquide figé à 700K.

Pour les alliages de composition $x < 0,17$, nous observons une cristallisation en deux, voir trois étapes.

Figure 3

Thermogrammes de cristallisation pour neuf alliages à 3K/mn



Nous avons séparé expérimentalement les deux étapes prédominantes par des recuits isothermes adaptés. Au-delà de $x = 0,17$, la cristallisation se manifeste en puissance thermique par un pic unique.

Les vitesses maximales de cristallisation sont au voisinage de 700K, avec une étendue expérimentale comprise entre 70 et 200K suivant les compositions. Nous conserverons donc comme état de référence Fe^α (700K) et Fe_2B (700K), la correction de chaleur spécifique étant négligeable dans cet intervalle de température de cristallisation. Nos mesures précises sur un alliage à 17,5 at%B montrent :

$$\Delta Cp^g + c(T \approx Ts \text{ et } T \approx Tf) < 1 \text{ J/mK pour une vitesse de montée moyenne de 1K/mn (1)}$$

La figure 4 reproduit les enthalpies ainsi mesurées par rapport aux états de référence fer pur $Fe^{*,\alpha}$ et Fe_2B .

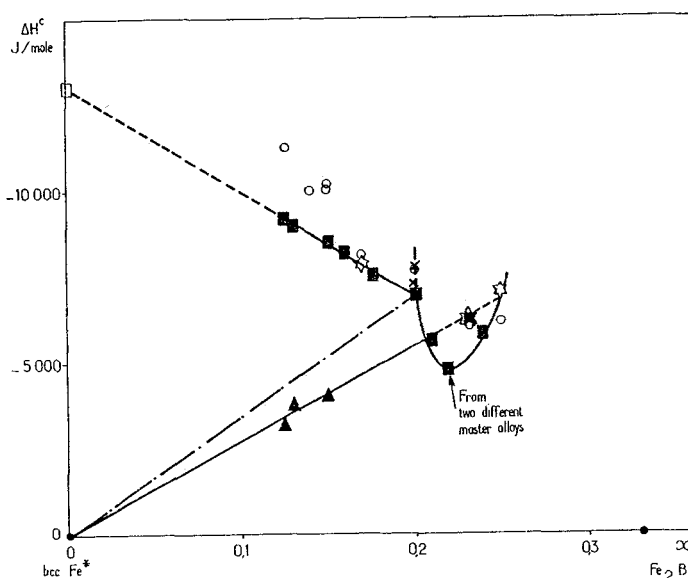


Figure 4
Enthalpies de cristallisation référées au mélange d'équilibre (Fe, Fe_2B) à 700K, (■ et ▲) présent travail, (□) estimé, (O) KEMENY et al (3), (X) LEWIS et al (4), (☆) COLEMAN (5)

La cristallisation en une étape unique dans le domaine biphasé $0,17 < x < 0,20$ s'interprète dans le cadre d'un modèle de percolation des domaines monophasés. Par ailleurs, la séparation expérimentale des étapes de cristallisation conduit d'abord à estimer la fin du domaine biphasé au voisinage de $x = 0,23$ en considérant que le seul fer pur amorphe cristallise au cours de cette première phase, sans autre phénomène exoénergétique. Cette hypothèse se révèle sensiblement trop simple.

L'étude structurale de DUBOIS (6) limite en effet l'existence du mélange biphasé à la concentration $x_1 = 0,20$. Ce mélange biphasé est constitué d'une phase fer exempte de bore et d'une phase à 20 at%B (unités structurales prismatiques).

La figure 4 montre également la fin du comportement enthalpique de type biphasé pour la concentration limite $x_1 = 0,20$, l'alliage $Fe_{79}B_{21}$ se trouvant nettement en dehors du segment linéaire. L'extrapolation vers les basses teneurs en bore conduit à une enthalpie de cristallisation du fer amorphe pur voisine de -13 000 J/m. Selon les données thermodynamiques tabulées pour le fer pur (7), l'enthalpie de métastabilité du liquide surfondu à 700K serait 13 117 J/m.

Ainsi les phases amorphes à 700K présentent des enthalpies voisines des phases liquides surfondues à cette température.

III - Propriétés thermodynamiques estimées pour la phase amorphe Fe^{*},^g exempte de bore

L'expérience nous conduit à estimer l'enthalpie du fer pur amorphe à 650K-700K. La connaissance de sa chaleur spécifique nous permettrait d'obtenir l'enthalpie de cette phase à toute température. Nous supposons $C_p \text{ Fe}^{*,g}(T) = C_p \text{ Fe}^{*,\alpha}(T)$. L'intersection de la courbe enthalpique ainsi obtenue avec l'enthalpie du liquide surfondu, nous conduit à une estimation de T_g : $T_g \approx 1100\text{K}$ si l'on oublie transition de Curie du fer α et $T_g \approx 1300\text{K}$ si l'on prend en compte cette transition.

Il est alors possible de calculer l'entropie du fer pur amorphe dans ces deux hypothèses $T_g \approx 1100\text{K}$ par exemple et $C_p^g = C_p^\alpha$ (figure 5)

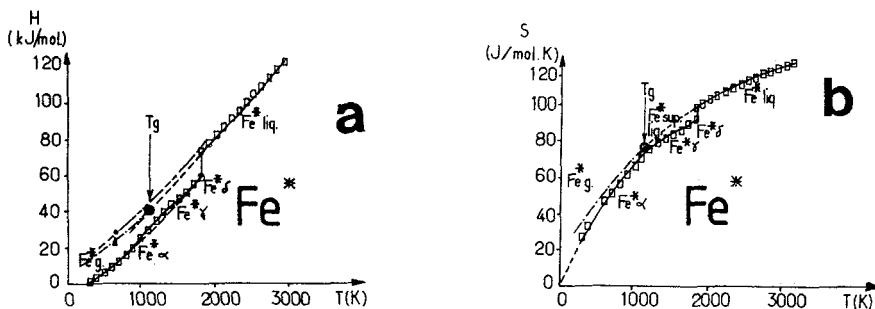


Figure 5

Enthalpie et entropie des divers états du fer pur (pour la phase amorphe, nous utilisons T_g à 1100K)

Ces extrapolations font apparaître une importante entropie résiduelle de l'état amorphe à 0K - Remarquons qu'une construction identique avec $T_g = 1300\text{K}$ conduirait à une entropie résiduelle encore supérieure.

Notons que les tables de thermodynamique (9) permettent d'estimer une entropie résiduelle à 0K inférieure à 0,6 J/mK pour le bore amorphe qui serait alors très proche du bore liquide surfondu à 0K.

IV - Estimation des enthalpies libres des alliages liquides Fe(1-x)Bx

L'enthalpie libre du liquide référé au fer pur et au bore pur peut, s'écrire à toute température T et à toute fraction atomique x :

$$G^l(T,x) = (1-x) G_{Fe}^\alpha(T) + x G_B^\beta(T) + G^{E,l}(T,x) + RT(x \ln x + (1-x)\ln(1-x)) \quad (1)$$

Pour déduire $G^{E,l}(T_0,x)$ nous choisissons une forme polynomiale de degré quatre en x, ce qui autorise un nombre de degrés de liberté suffisant pour épouser la réalité expérimentale. Les coefficients du polynôme sont obtenus par résolution d'un système d'équations linéaires surdéterminé constitué par plusieurs isothermes dont les équilibres entre phases apparaissent sur le diagramme des phases (8) dans la zone étudiée. Nous utilisons 29 conditions d'équilibre pour résoudre le système.

Nous appuyons nos calculs sur les données thermodynamiques du fer pur, du bore pur et du composé Fe_2B . Nous déterminons alors les enthalpies libre du liquide, de Fe B et de $Fe B_2$. La figure 6 représente ces résultats.

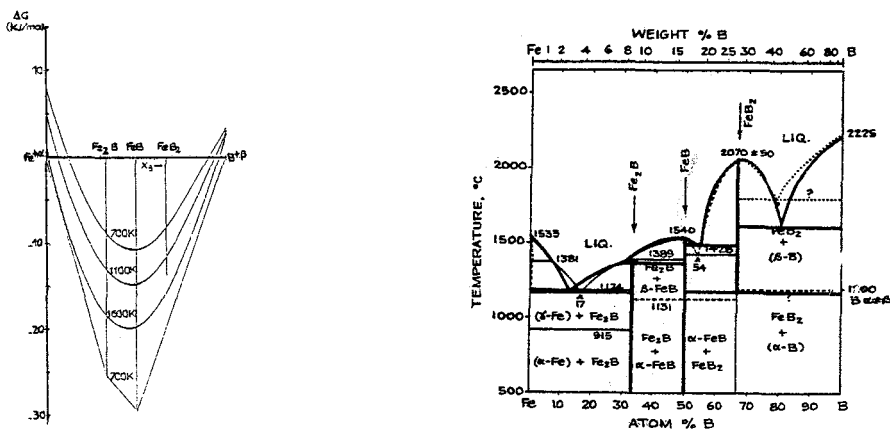


Figure 6

- (a) enthalpies libres du liquide à 1600K, à 1100K et à 700K
 Pour l'isotherme 700K, nous avons porté les enthalpies libres des composés définis Fe_2B , FeB et FeB_2
- (b) comparaison entre le diagramme de phase expérimental (8) et le diagramme de phase calculé

V - Discussion

Nos résultats font apparaître deux faits expérimentaux apparemment contradictoires.

- l'enthalpie de formation du liquide à 700K obéit à une variation linéaire dans le domaine $0 < x < 0,20$
- l'enthalpie libre de formation du liquide à 700K ne présente pas de démixtion dans ce même domaine.

Ces deux faits sont rendus compatibles en supposant l'existence d'associations au sein du liquide à la composition $Fe_{0,80}B_{0,20}$. DUBOIS (6) observe bien sur l'amorphe $Fe_{0,80}B_{0,20}$ une seule phase amorphe. D'autre part, KOSTER (10) signale la phase solide métastable $Fe_{23}B_6$ de composition toute proche.

Pour tester la validité d'une telle hypothèse, nous disposons d'un nombre d'informations thermodynamiques insuffisant, mais nous pouvons qualitativement tester le modèle le plus simple en faisant les hypothèses suivantes :

- A toute température du liquide, la composition $Fe_{0,8}B_{0,2}$ est totalement associée.
- Tout liquide de teneur en bore inférieure à $x = 0,20$ est un mélange idéal de deux entités, les atomes de fer et les associations $Fe_{0,80}B_{0,20}$

Il n'existe donc aucune interaction enthalpique entre les entités et l'entropie de mélange suit une loi de solution régulière entre les compositions extrêmes $x = 0$ et $x = 0,20$

Pour tester notre modèle simplifié, nous nous plaçons à la composition $x = 0,10$ où l'entropie de configuration de mélange est maximale. L'enthalpie libre de mélange à partir du fer pur et du bore pur liquide de la solution associée est dans notre modèle :

$$\Delta G(T, x=0,10) = 0,5 \Delta H(T, x=0,20) + RT \ln 0,5 - 0,5 T \Delta S^E(T, x=0,20)$$

On suppose que l'enthalpie et l'entropie d'excès de l'association sont indépendantes de la température et gardent les valeurs calculées à 700K :

$$\Delta H(x=0,20) = -21\,400 \text{ J/mole et } \Delta S(x=0,20) = -14,8 \text{ J/mole K}$$

Le tableau I donne les résultats obtenus à 3 températures différentes.

Tableau I : Comparaison entre les enthalpies libres déduites de l'expérience et les enthalpies libres estimées selon ce modèle simplifié

T (K)	ΔG expérimental (J/mole)	ΔG idéal selon modèle (J/mole)	ΔG^E J/mole (expérience-modèle)
1 600	- 9 000	- 8 300	- 700
1 200	- 7 000	- 9 000	+ 2 000
700	- 6 500	- 9 600	+ 3 100

VI - Conclusions

Nous démontrons que l'état amorphe, instable par nature, est suffisamment figé dans nos conditions expérimentales pour que nous puissions le traiter comme un état thermodynamique défini et réversible bien que l'équilibre interne ne soit pas atteint. Nous proposons un modèle simplifié d'associations dans le liquide pour rendre compte de nos observations expérimentales. Les résultats du tableau I montrent que le modèle d'associations au sein d'un liquide idéal rend bien compte des propriétés observées pour le liquide à haute température. A l'inverse l'enthalpie libre du liquide obtenue par extrapolation à 700K des valeurs expérimentales est beaucoup moins négative que le modèle idéal ne le suppose.

Ce fait met en évidence l'organisation très importante à courte distance du liquide surfondu qui correspond à une entropie de configuration de mélange

$S = 1,28 \text{ J/mK}$ au lieu de $S = 5,77 \text{ J/mK}$ pour la solution idéale. Ainsi le liquide surfondu doit-il présenter les amas à courte distance que l'on retrouve figés au sein de l'alliage amorphe avec des fluctuations de concentration de longueur d'onde 10 à 20 Å (11)

A la lumière de ce modèle d'associations et d'une organisation du liquide à courte distance, examinons maintenant les énergies d'activations de cristallisation publiées dans la littérature (4)(12)(13).

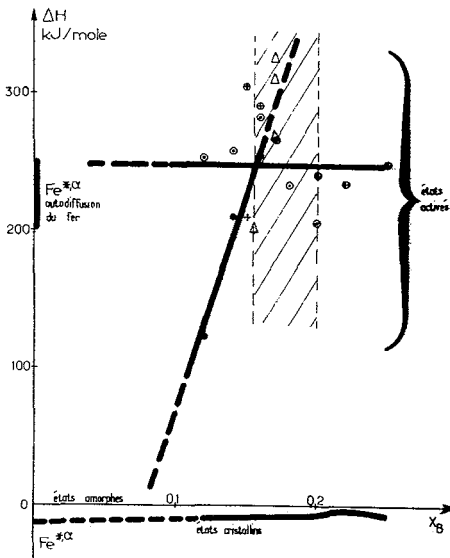


Figure 7

Situation enthalpique des états activés (● et ⊙ selon (12) ; + et ⊙ selon (13); Δ selon (4) et cristallins (présent travail)

Malgré la grande dispersion des mesures, une première remarque s'impose :

l'ordre de grandeur de ces énergies correspond à l'énergie d'activation d'auto-diffusion du fer, en accord avec les réorganisations nécessaires pour la cristallisation - Toutefois, l'énergie d'activation des flots de fer pur semble diminuer fortement vers les faibles teneurs en bore et il devient pratiquement impossible de figer le fer amorphe pour $x < 0,10$. La figure 7 laisse prévoir à l'inverse la possibilité d'obtenir des flots amorphes $Fe_{0,8}B_{0,2}$ au sein du fer pur cristallin, ce qui est en accord avec nos observations expérimentales pour ces alliages pauvres en bore.

Par ailleurs, ces mesures confirment l'existence d'un seuil de percolation voisin de $x = 0,15$. Au-delà de ce seuil, le fer pur stabiliserait à son tour les zones contenant du bore et justifierait la dispersion plus importante des mesures dans ce domaine.

Toutefois, le sens physique de telles énergies apparentes d'activation est encore moins clair dans ce domaine $0,15 < x < 0,20$ pour lequel les processus ne sont pas indépendants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.CUNAT, J.CHARLES - *Mém. et Et. Sc. Rv. Mét.* 79 (1982) n°4, 177-187
- (2) J.L.WALTER - *Mat. Sc. and Eng.*, 39 (1979) 95-99
- (3) T.KEMENY, I.VINCZE, B.FOGARASSY, S.ARAJS - *Phys. Rev. B*, 20-2 (1979), 476
- (4) B.G.LEWIS, H.A.DAVIES, K.D.WARD, *RQM* 3, Brighton 2 (1978), 325
- (5) E.COLEMAN - *Mat. Sc. Eng.*, 39 (1979), 261
- (6) J.M.DUBOIS - Thèse - Nancy (1981)
J.M.DUEOIS - G. LE CAER - 5ème congrès International sur la physique des solides non cristallins - Montpellier (1982)
- (7) D.R.STULL, H.PROPEHT et al - JANAF - Thermochemical Tables, 2nd Ed, NSRDS - NBS, 37 (1971)
- (8) W.G.MCFFA - The handbook of Binary Phase Diagrams, Général Electric (1981)
- (9) I.BARIN, O.KNACKE - Thermodynamical properties of Inorganic substances Spinger Verlag (1973)
- (10) U.HEROLD, U.KOSTER, *Z Metall kde* 69-H5 (1978) 326-332
- (11) K.OSAMURA, K.SHIBUE, R.SUZUKI, Y.MURAKAMI, J.TAKAMAYA - *J. Mat. Sc.* 16 (1981), 957
- (12) M.MATSUURA - *Solid State Com.* 30 (1979), 231-233
- (13) T.KEMENY, I.VINCZE, B.FOGARASSY, J.BALOGH
Proceeding of the Conference Smolenice - Physics and Applications 5 (1978) 183-195