



HAL
open science

Structure et formation des quasicristaux et des phases cristallines approximantes dans les alliages Ti-Fe, Al-Cu-Fe(-Cr), Al-Cu-Co(-Si) et Al-Pd-Mn

Chuang Dong

► **To cite this version:**

Chuang Dong. Structure et formation des quasicristaux et des phases cristallines approximantes dans les alliages Ti-Fe, Al-Cu-Fe(-Cr), Al-Cu-Co(-Si) et Al-Pd-Mn. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL120N . tel-01776194

HAL Id: tel-01776194

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776194>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

91 2NPL 120 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Structure et Formation des Quasicristaux et des Phases
Cristallines Approximantes dans les Alliages Ti-Fe,
Al-Cu-Fe(-Cr), Al-Cu-Co(-Si) et Al-Pd-Mn.

THESE

présentée devant
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Chuang DONG



soutenu le 12 Décembre 1991 devant la commission d'examen

JURY

Messieurs

P. GUYOT
P. A. BANCEL
J. M. DUBOIS
Ph. MANGIN
J. PANNETIER

Président
Rapporteur
Rapporteur



D 136 008400 0

106 W04 W

Q1 INPL120 N

洛林地区国家综合理工学院

材料科学博士学位论文

[M] 1991 DANG, C.

Ti-Fe, Al-Cu-Fe(-Cr), Al-Cu-Co(-Si) 和 Al-Pd-Mn
合金中准晶相与类似相的结构及成因.

董闯

答辩于



法国南希矿冶学院, 金属材料科学与工程实验室

公元一九九一年十二月十二日

答辩委员会主席: 比尔·归尧
成员: 比特·般塞勒
让·马利·杜博瓦
菲利普·芒让
让·庞切尔

A JING et A Nos PARENTS

献给 静和父母

A Jean-Marie DUBOIS

献给 让·马利·杜博瓦 先生

A Ke-Tsin KUO

献给 郭可信 先生

REMERCIEMENTS

La première partie de cette thèse (le travail sur l'alliage Ti_2Fe) a été effectuée à l'Université Technologique de Dalian en Chine, sous la direction du Professeur K. H. Kuo. Je le remercie sincèrement pour m'avoir enseigné la technique de la microscopie électronique dont j'ai bénéficiée tout au long de ces années, et pour m'avoir accueilli dans ses laboratoires (Laboratoire d'Imagerie Atomique des Solides de l'Institut de Recherche des Métaux de Shenyang et Laboratoire de Microscopie Electronique de Beijing).

Les expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble où j'ai effectué un séjour scientifique pendant un an grâce à l'effort de Monsieur J. M. Dubois, directeur de recherche au CNRS, et du Professeur Ch. Janot, physicien à l'ILL. Durant ce séjour, j'ai bénéficié d'un encadrement scientifique exceptionnel, où j'ai pu comprendre la merveilleuse technique des neutrons. Je les en remercie vivement. En outre, je tiens à remercier tout particulièrement le Professeur Ch. Janot qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté la présidence du jury.

Je remercie la direction de l'ILL d'avoir financé mon séjour dans cet institut de réputation internationale.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur P. Guyot du Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique (LTPCM) de Grenoble pour avoir bien voulu présider ce jury en remplacement du Professeur Ch. Janot, absent pour cause de maladie.

Je suis également reconnaissant au Professeur J. Pannetier pour son aide au cours des expériences effectuées à l'ILL et qui a bien voulu participer à ce jury.

Je remercie notamment le Professeur Ph. Mangin du Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole des Mines de Nancy, ainsi que Monsieur P. A. Bancel du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

J'ai pu terminer cette thèse au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques (LSG2M) de l'Ecole des Mines de Nancy, sous la direction de Monsieur J. M. Dubois. Je le remercie de m'avoir dirigé par son sens admirable de la physique et par ses qualités humaines.

Je remercie vivement Messieurs G. Beck et A. Simon, directeurs de recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, et

la direction du CNRS de m'avoir accordé une bourse qui m'a permis d'effectuer ce doctorat.

Je remercie également Monsieur A. Pianelli pour son aide efficace sur les mesures de diffraction des rayons X.

Je n'oublie pas les chercheurs des autres laboratoires pour leurs étroites collaborations ainsi que :

-Monsieur M. de Boissieu, du LTPCM de Grenoble, pour sa collaboration amicale et fructueuse.

-Monsieur M. Audier, du LTPCM de Grenoble, qui m'a beaucoup conseillé sur la microscopie électronique à haute résolution ;

-Madame F. Dénoyer et Mademoiselle P. Launois, du Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud.

-Monsieur R. Bellissent, du Centre d'Energie Atomique à Saclay.

-le Professeur K. Chattopadhyay de l'Institut des Sciences de l'Inde.

Il m'a été agréable de travailler dans l'ambiance favorable créée par mes collègues du LSG2M. Je les en remercie, notamment P. Weinland, J. P. Houin et S. S. Kang, et en particulier Ph. Plaindoux qui m'a aidé à rédiger avec beaucoup de soin ce mémoire.

Enfin, je tiens spécialement à remercier Madame J. Noble pour son aide précieuse, ainsi que Madame J. Omé et Mademoiselle M. Tailleur pour leur dévouement et leur gentillesse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES	3
1.1 DEFINITION DU QUASICRISTAL.	3
1.2 LA METHODE DE COUPE.	6
1.3 INDEXATION DES QUASICRISTAUX.	9
1.3.1 Indexation de la phase icosaédrique.	9
1.3.2 Indexation de la phase décagonale.	17
1.4 METALLURGIE DES QUASICRISTAUX.	18
1.4.1 Alliages quasicristallins.	18
1.4.2 Symétries des quasicristaux.	21
1.5 APPROXIMANTS DES QUASICRISTAUX.	21
Bibliographie.	25
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE	28
2.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.	28
2.2 DIFFRACTION DES RAYONS X.	29
2.3 DIFFRACTION DES NEUTRONS.	29
Bibliographie.	30
CHAPITRE 3 : ETUDE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA PHASE ICOSAEDRIQUE Ti_2Fe	32
3.1 DECOUVERTE DE LA PHASE ICOSAEDRIQUE Ti_2Fe .	32
3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS Ti_2Fe .	33
3.3 OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.	33
3.3.1 Nodules de <i>i</i> - Ti_2Fe .	33
3.3.2 Nodules eutectiques.	35

3.4 DISCUSSION.	3 9
3.4.1 Vue générale sur les phases cristallines proches par la composition de Ti_2Fe .	3 9
3.4.2 La phase $c-Ti_2Fe$.	4 0
3.4.3 La phase $\alpha-Ti_2Fe$.	4 3
3.5 CONCLUSIONS.	4 3
Bibliographie.	4 5

CHAPITRE 4 : MECANISMES DE CROISSANCE DES QUASICRISTAUX STABLES

4 7

4.1 LA PHASE ICOSAEDRIQUE DANS L'ALLIAGE $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.	4 8
4.1.1 Caractéristiques de la phase icosaédrique dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.	4 8
4.1.2 Préparation des échantillons et expériences.	5 1
4.1.3 Transformations de phase du lingot $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.	5 2
4.1.3.1 Montée en température.	5 3
4.1.3.2 Refroidissement.	5 7
4.1.3.3 Croissance isotherme.	6 0
4.1.3.4 Mécanisme de croissance.	6 2
4.1.3.5 Evolution de la surstructure F.	6 7
4.1.3.6 Conclusion.	6 8
4.1.4 Transformations de phase des rubans hypertrempés $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.	6 8
4.1.4.1 Transformations de phase pendant le chauffage.	6 8
4.1.4.2 Implication de T- Al_7Cu_2Fe dans les réactions concernant la phase I.	7 1
4.1.4.3 Evolution de la surstructure F.	7 2
4.1.4.4 Conclusion.	7 3
4.2 LA PHASE ICOSAEDRIQUE DANS L'ALLIAGE $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$.	7 3
4.2.1 Introduction.	7 3
4.2.2 Préparation des échantillons et expériences.	7 4
4.2.3 Transformations de phase pendant la montée en température.	7 5

4.2.4 Croissances isothermes.	7 8
4.2.5 Etudes en microscopie électronique des phases icosaédrique et cristallines coexistantes.	8 2
4.2.6 Conclusion.	8 4
4.3 CARACTERISTIQUE DE LA CROISSANCE DES QUASICRISTAUX ICOSAEDRIQUES I-AlCuFe ET I-AlPdMn.	8 4
4.3.1 Vitesse de croissance de la phase I-AlPdMn.	8 5
4.3.2 Vitesse de croissance de la phase I-AlCuFe.	8 8
4.3.3 Caractéristique des croissances de ces quasicristaux icosaédriques.	8 9
4.3.4 Conclusion.	9 0
4.4 CONCLUSIONS.	9 0
Bibliographie.	9 2

**CHAPITRE 5 : LA PHASE DECAGONALE ET SES
APPROXIMANTS** **9 4**

5.1 INTRODUCTION.	9 4
5.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS ET EXPERIENCES.	9 5
5.3 PHASES ORTHORHOMBIQUES DE L'ALLIAGE Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅.	9 6
5.3.1 Phases dans le ruban brut.	9 6
5.3.2 Phases Orthorhombiques du ruban traité.	9 7
5.3.3 Unités structurales des phases orthorhombiques.	1 0 1
5.3.4 Etude par chauffage in-situ au microscope électronique à transmission.	1 0 4
5.4 LA PHASE DECAGONALE ET STRUCTURE MICROCRISTALLINE DES ALLIAGES Al-Cu-Co(-Si).	1 0 5
5.4.1 Transformations de phase de l'alliage Al ₆₅ Cu _{17,5} Co _{17,5} .	1 0 5
5.4.2 Indexation de la phase D-AlCuCo.	1 0 8
5.4.3 Anisotropie structurale de la phase décagonale.	1 1 1
5.4.4 Structure microcristalline du monocristal Al ₆₃ Cu _{17,5} Co _{17,5} Si ₂ .	1 1 2
5.5 DISCUSSION.	1 1 5

5.5.1 Pavage de Penrose et phases orthorhombiques.	115
5.5.2 Phases orthorhombiques : surstructures basées sur la phase CsCl.	118
5.5.3 Sous-réseaux quasipériodiques dans les mailles orthorhombiques.	121
5.6 CONCLUSION.	124
Bibliographie.	125

CHAPITRE 6 : MODELE GEOMETRIQUE BIDIMENSIONNEL DE LA PHASE DECAGONALE BASE SUR LE PRINCIPE DE L'ENERGIE DE FORMATION MINIMALE

6.1 MODELES STRUCTURAUX DES QUASICRISTAUX.	126
6.2 ANALYSE DES IMAGES ELECTRONIQUES A HAUTE RESOLUTION.	127
6.3 CONSTRUCTION DES UNITES STRUCTURALES.	131
6.3.1 Modèle basé sur le Principe de l'Energie de Formation Minimale.	131
6.3.2 Construction des triangles de Robinson.	132
6.3.3 Construction des unités structurales du premier ordre à partir des triangles de Robinson.	133
6.3.4 Génération des unités du deuxième ordre.	135
6.3.5 Génération des unités du troisième ordre.	137
6.4 PAVAGES PERIODIQUES AVEC LES MEMES UNITES STRUCTURALES.	139
6.5 MODELE DE PAVAGE ALEATOIRE.	143
6.6 MACLAGE EN TANT QU'OPERATION CRISTALLOGRAPHIQUE GENERALE.	143
6.7 CONSTRUCTION DE LA STRUCTURE DECAGONALE A PARTIR DE LA PHASE CsCl.	145
6.8 CONCLUSION.	147
Bibliographie.	148

CHAPITRE 7 : CONCLUSION GENERALE

Bibliographie.	151
----------------	-----

ANNEXES :

ANNEXE 1 : Liste d'indices de la phase icosaédrique.	152
ANNEXE 2 : Liste d'indices de la phase décagonale.	157
ANNEXE 3 : Fiche technique du diffractomètre D1B.	163
ANNEXE 4 : Fiche technique du diffractomètre D2B.	165
ANNEXE 5 : Liste de publications où le présent travail est paru.	167

INTRODUCTION

Les recherches sur les quasicristaux se sont développées très rapidement depuis la découverte du quasicristal icosaédrique dans un alliage hypereffré Al-Mn il y a presque dix ans. Ces nouveaux matériaux ont des structures très particulières et portent l'espoir de propriétés intéressantes. Cependant, au début de ces recherches, les chercheurs étaient déçus par le fait que les premiers quasicristaux étaient métastables et désordonnés, ce qui a rendu difficile la caractérisation de leurs structures et de leurs propriétés. Ils se sont donc intéressés à élargir le domaine des alliages quasicristallins. Notre travail sur le nouveau quasicristal icosaédrique dans l'alliage Ti_2Fe s'est placé dans cette circonstance. Jusqu'à présent, des quasicristaux de types différents ont déjà été trouvés dans une centaine d'alliages métalliques.

Depuis la découverte en 1987 du quasicristal icosaédrique Al-Cu-Fe, stable et parfait, les connaissances sur les quasicristaux se sont considérablement approfondies. Un des objectifs de notre travail consiste à comprendre leur structure et surtout leur stabilité thermique. Nous avons choisi d'étudier par diffraction des neutrons les alliages $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ et $Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$, où les quasicristaux stables existent.

Les matériaux purement quasicristallins sont difficile à obtenir. Les quasicristaux coexistent souvent avec leurs approximants cristallins. Ces derniers contiennent des informations structurales qui peuvent servir à comprendre la structure des quasicristaux. Nous avons donc étudié certains approximants proches des quasicristaux décagonaux.

Ce mémoire est composé de sept chapitres. Le chapitre 1 introduit la conception générale du quasicristal. Le chapitre 2 présente les techniques de caractérisation structurale que nous avons utilisées dans ce travail. Au cours du chapitre 3, nous présentons l'étude en microscopie électronique à transmission d'un nouveau quasicristal icosaédrique présent dans l'alliage Ti_2Fe hypereffré. Dans le chapitre 4, nous décrivons les processus de croissance des quasicristaux icosaédriques stables des alliages $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ et $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$. L'étude des approximants orthorhombiques des alliages $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, $Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$ et $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ fait l'objet du chapitre 5. Le chapitre 6 résume les résultats expérimentaux du chapitre 5 en proposant un modèle

géométrique de la phase décagonale basé sur le principe de l'énergie de formation minimale. Pour clore ce mémoire, nous présentons la conclusion générale de ce travail au sein du 7ème et dernier chapitre.

Dans les annexes 1 et 2, nous trouvons les listes d'indices du quasicristal icosaédrique et du quasicristal décagonal. Les fiches techniques des diffractomètres de neutrons D1B et D2B sont présentées respectivement dans les annexes 3 et 4. Enfin, nous présentons la liste de nos publications dans l'annexe 5.

CHAPITRE 1 : GENERALITES

Deux des lois fondamentales qui régissent la science de la matière condensée et qui étaient établies depuis longtemps, ont récemment été remises en cause. Au début des années 80, la plupart des scientifiques croyaient que la supraconduction était impossible à température supérieure à 25 K et que la symétrie d'ordre 5 était interdite dans les cristaux ordonnés. Aujourd'hui, les supraconducteurs de T_c aux alentours de 100 K sont déjà une réalité et les quasicristaux présentant la symétrie d'ordre 5, découverts par D. Shechtman en 1982 [Shechtman, Blech, Gratias et Cahn 1984] et dénommés par Levine et Steinhardt peu avant [Levine et Steinhardt 1984], semblent désobéir aux lois de la cristallographie.

Ont-ils eu tort ?

La réponse est que personne n'a eu tort. La supraconduction à haute température est possible grâce à un mécanisme différent du mécanisme classique* et les quasicristaux sont simplement un nouveau type de phases solides ordonnées qui possèdent des structures quasipériodiques et des symétries interdites.

1.1 DEFINITION DU QUASICRISTAL.

Pour mieux comprendre la nature du quasicristal, nous devons réexaminer la conception du cristal. Jusqu'à une date récente, on avait pensé que les solides étaient soit cristallins soit amorphes. Un cristal est constitué de cellules unité identiques qui sont empilées de façon périodique dans l'espace. Il possède l'ordre translationnel périodique à longue distance (les cellules sont espacées périodiquement suivant chaque direction de l'espace.) et il conserve l'ordre orientationnel à longue distance (les cellules ont des orientations identiques à travers la structure). L'ordre orientationnel peut être caractérisé par une symétrie de rotation et selon les lois rigoureuses de la cristallographie, l'ordre translationnel périodique doit être compatible avec les symétries de rotation d'ordre 2, 3, 4 et 6. D'autres symétries, par exemple celle d'ordre

* Les travaux début 1991 concernant le C_{60} intercalé avec T_c supérieure à 40 K confirme ce point.

5, sont strictement interdites. Les matériaux amorphes, par contre, ne présentent ni ordre spatial à longue distance ni corrélations orientationnelles.

Les cristaux incommensurables possèdent également l'ordre translationnel et orientationnel à longue distance comme les cristaux, mais cet ordre translationnel est aperiodique, ou quasiperiodique. La description de leur structure demande plus qu'une seule cellule unité.

Les quasicristaux, selon Steinhardt et Ostlund [1987], sont un nouveau type de structures ordonnées qui possèdent :

- 1) l'ordre translationnel quasiperiodique à longue distance, et
- 2) l'ordre orientationnel de symétrie interdite à longue distance.

Ces deux propriétés fondamentales les distinguent des autres phases solides connues auparavant. L'existence d'un ordre translationnel quasiperiodique à longue distance les différencie des matériaux amorphes. La quasiperiodicité les distingue des cristaux ordinaires périodiques.

Cependant, la propriété la plus importante est l'ordre orientationnel non-cristallographique. Par exemple, les phases incommensurables peuvent posséder l'ordre translationnel quasiperiodique à longue distance avec plusieurs périodicités incommensurables, mais leurs structures de base sont toujours descriptibles dans le cadre de la cristallographie classique. Les symétries non-cristallographiques non seulement distinguent les quasicristaux de cristaux périodiques et incommensurables mais aussi exigent la quasiperiodicité. Un exemple de structure quasiperiodique est le Pavage de Penrose de symétrie d'ordre 5 (figure 1-1 (a)). Proposé par Penrose [1974] et ensuite généralisé à trois dimensions par Mackay [1982], ce pavage contient deux unités structurales qui se répètent de façon quasiperiodique. Le spectre de sa transformée de Fourier présente une symétrie d'ordre 10 (figure 1-1 (b)) [Mackay 1982, Levine et Steinhardt 1984]. En fait, obtenir un ensemble de pics de Bragg ne nécessite pas que l'objet soit périodique, mais seulement qu'il ait un ordre orientationnel à longue distance. Ce qui a autant étonné les scientifiques c'est que l'on ait ignoré pendant longtemps le fait que les cristaux ne sont pas les seules structures qui donnent des pics de Bragg.

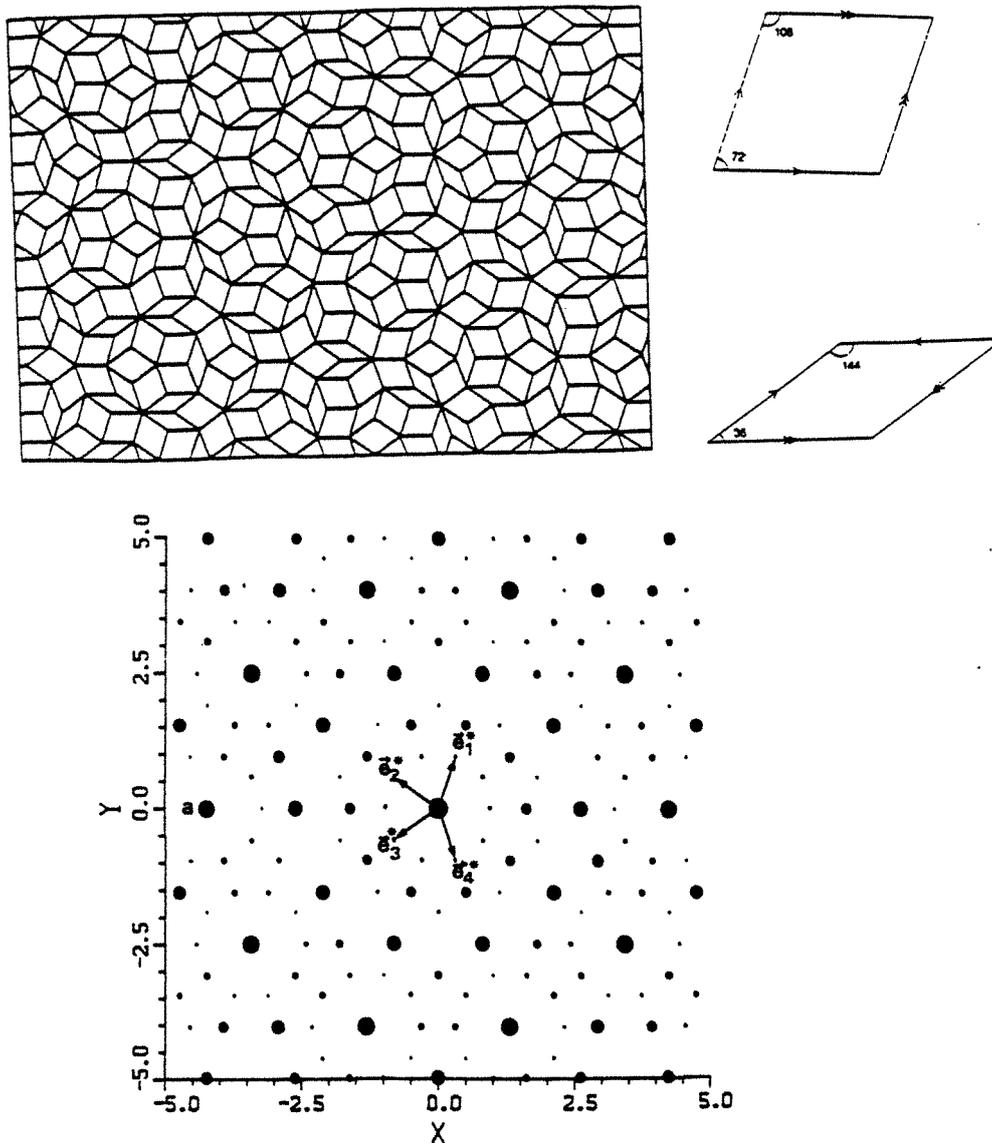


Figure 1-1 Pavage de Penrose construit avec deux losanges (a) et sa transformée de Fourier (b). Les quatre vecteurs e_1^* , ..., e_4^* sont nécessaires pour décrire cette structure (extrait de De Boissieu [1989]).

Comme les cristaux, les quasicristaux possèdent des réseaux quasipériodiques (quasiréseaux) décorés par des atomes ou des amas d'atomes. On en a proposé trois modèles géométriques : modèle de Penrose [Levine et Steinhardt 1984], modèle vitreux icosaédrique [Shechtman et Blech 1985, Stephens et Goldman 1986] et modèle de pavage aléatoire [Henley 1988]. Un court rappel de ces modèles sera présenté dans le chapitre 6 où nous proposerons un modèle pour la phase décagonale.

Le quasiréseau peut aussi se décrire par une cristallographie dans des hyper-espaces : en effet, un réseau quasipériodique est toujours immergé dans un espace périodique de dimension supérieure. On peut retrouver la structure quasipériodique en coupant ou en projetant de façon irrationnelle le super-réseau périodique sur l'espace physique. Cette idée se rapproche des techniques de cristallographie dans des hyper-espaces par De Wolf [De Wolf 1974] pour étudier les structures incommensurables. Peu après la découverte du quasicristal Al-Mn par D. Shechtman, plusieurs auteurs [Kalugin, Kitaev et Levitov 1985, Duneau et Katz 1985, Henley 1985, Bak 1986, Elser 1986, Janssen 1986] les ont appliquées à la description du quasicristal.

Il existe deux méthodes semblables : la méthode de coupe et la méthode de la bande (ou méthode de coupe et projection). Puisqu'il est plus facile de visualiser la structure dans l'espace direct avec la première méthode [De Boissieu 1989], nous la choisirons pour montrer le passage du super-réseau périodique à la structure quasipériodique dans l'espace physique. Nous l'illustrerons de façon simple dans le cas de la génération d'un réseau quasipériodique de dimension 1 à partir d'un super-réseau carré de dimension 2 (figure 1-2). Se référer à De Boissieu [1989] et Gratias [1988] pour la présentation de la méthode de la bande.

1.2 LA METHODE DE COUPE.

Cette méthode comporte deux étapes :

1) la construction du réseau carré : cet espace de dimension 2 est décomposé en deux sous-espaces orthogonaux $E_{//}$ (espace parallèle ou physique) et E_{\perp} (espace perpendiculaire ou complémentaire). Ce réseau est décoré par des segments de droite de longueur S_{\perp} parallèles à E_{\perp} . La droite $E_{//}$ a une pente irrationnelle par rapport aux vecteurs de base e_1 et e_2 .

2) la génération du quasiréseau par la coupe irrationnelle : une série de points est engendrée en coupant ce réseau carré par la droite $E_{//}$. Ces points constituent un réseau quasipériodique de dimension 1 sur l'espace physique $E_{//}$.

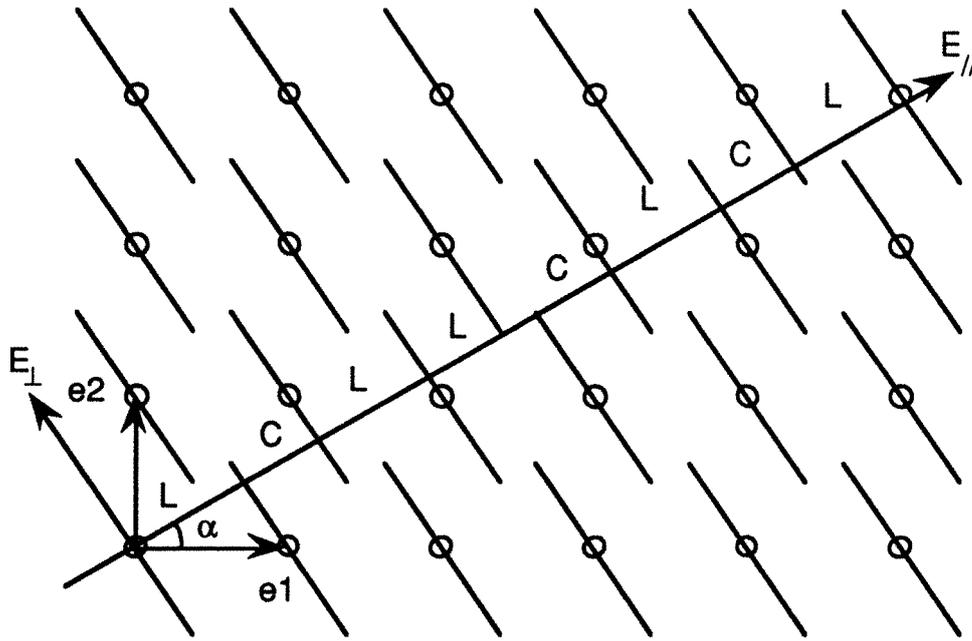


Figure 1-2 Génération du réseau quasipériodique à une dimension ($E_{//}$) par la coupe du réseau carré à deux dimensions.

Ce quasiréseau possède deux propriétés importantes. D'abord, c'est un réseau ordonné quasipériodique qui peut être décrit à l'aide de deux vecteurs $e_{1//}$ et $e_{2//}$ (les projections de e_1 et e_2 sur $E_{//}$). Ensuite, ce réseau comporte deux tuiles élémentaires, une courte (C) et une longue (L), dont le rapport de longueur est un nombre irrationnel qui est égal à la pente de la droite $E_{//}$ ($\tan \alpha$). Pour la valeur particulière de $\tan \alpha = 1/\tau$, où τ est le nombre d'or ($= (\sqrt{5}+1)/2$), soit $\alpha = 31,72^\circ$, on obtient un ensemble de points dont le rapport de longueur des deux intervalles est égal au nombre d'or τ . La séquence de ces points est en effet la suite de Fibonacci : LCLLCLCLL...

La transformée de Fourier d'un tel système $F(q)$ est le produit du réseau réciproque $\delta(q)$ par la transformée de Fourier de la décoration du réseau carré $G(q_{\perp})$:

$$F(q) = \delta(q) \cdot G(q_{\perp}) \quad (1-1).$$

On a donc un réseau réciproque de pics de Dirac dont l'amplitude est modulée par la fonction $G(q_{\perp})$ suivant la formule :

$$G(q_{\perp}) = 2\sin((q_{\perp}S_{\perp})/2)/q_{\perp}S_{\perp} \quad (1-2).$$

Puisque cette fonction est oscillante et décroissante vers zéro lorsque q_{\perp} tend vers l'infini, seul les pics avec des valeurs de q_{\perp} petites ont des intensités importantes. Le réseau réciproque cubique est défini par deux vecteurs unité e_1^* et e_2^* . Un point du réseau réciproque aura pour coordonnées n_1 et n_2 tels que:

$$q = a^* \cdot (n_1 e_1^* + n_2 e_2^*) \quad (1-3)$$

où " a^* " est le paramètre du réseau carré réciproque. Il est lié au paramètre " a " du réseau direct par : $a^* \cdot a = 2\pi$. Les projections des deux vecteurs e_1^* et e_2^* sur $E_{//}^*$ sont exprimées comme $e_{1//}^*$ et $e_{2//}^*$. Tous les pics

de diffraction présents sur l'espace $E_{//}^*$ (i.e. les pics de diffraction qu'on peut observer) peuvent donc être indexés par les deux indices entiers n_1 et n_2 qui satisfont la relation :

$$q_{//} = a^* \cdot (n_1 e_{1//}^* + n_2 e_{2//}^*) \quad (1-4)$$

Egalement, dans l'espace réciproque complémentaire E_{\perp}^* , nous avons :

$$q_{\perp} = a^* \cdot (n_1 e_{1\perp}^* + n_2 e_{2\perp}^*) \quad (1-5)$$

Par analogie, un réseau quasipériodique de dimension 2 (par exemple le Pavage de Penrose bidimensionnel présenté sur la figure 1-1 (a)) aura besoin d'une description dans l'espace à quatre dimensions. La transformée de Fourier de ce pavage, de symétrie d'ordre 10, peut être indexée par la combinaison linéaire de quatre vecteurs (figure 1-1 (b)). Ceci constitue la base du schéma d'indexation du quasicristal décagonal [Janssen 1986, Yamamoto et Ishihara 1988].

Pour la phase icosaédrique, le quasicristal à trois dimensions, il faut monter dans l'espace à six dimensions pour trouver une structure périodique. Puisque les six vecteurs indépendants pointant selon les six axes d'ordre 5 sont équivalents, le super-réseau sera une structure

cubique. La diffraction de cette phase peut donc être indexée par six indices.

Par la suite, nous représenterons les schémas d'indexation des quasicristaux de type icosaédrique et décagonal.

1.3 INDEXATION DES QUASICRISTAUX.

1.3.1 Indexation de la phase icosaédrique.

La phase icosaédrique est le quasicristal à trois dimensions qui présente les symétries du groupe ponctuel icosaédrique. Tous les quasicristaux icosaédriques qui ont été trouvés présentent la symétrie $m\bar{3}5$ dont la projection stéréographique est montrée sur la figure 1-3. Ce groupe ponctuel comporte 6 axes d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3 et 15 axes d'ordre 2.

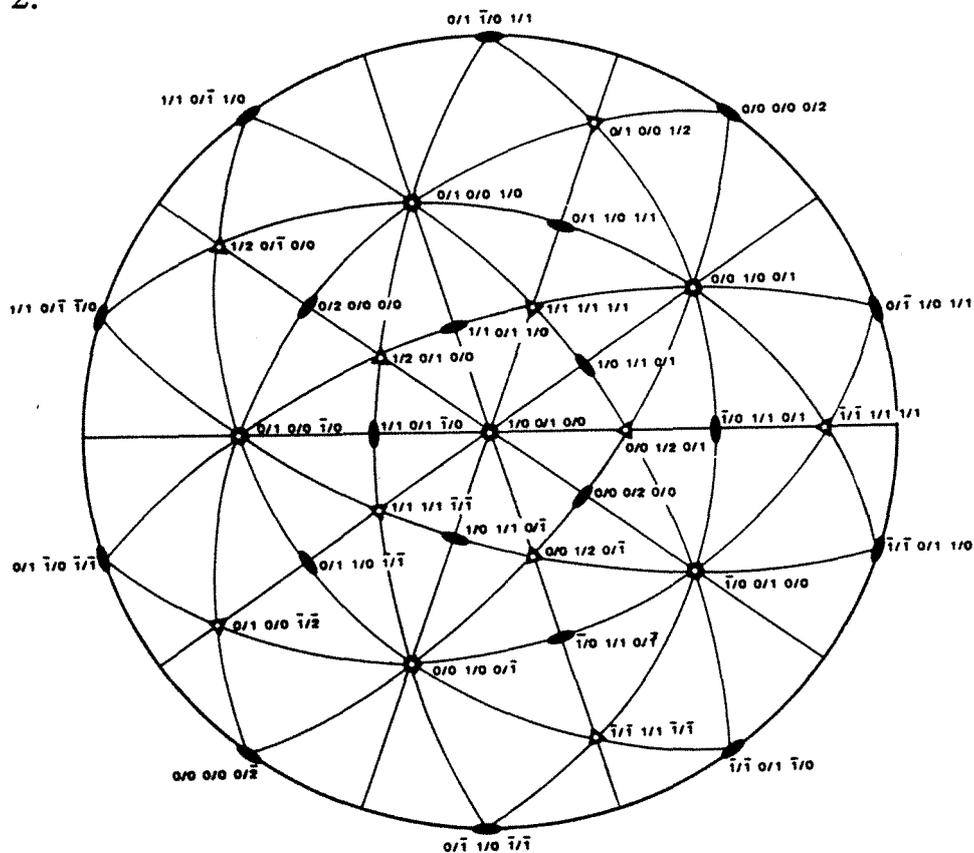


Figure 1-3 Projection stéréographique du groupe ponctuel icosaédrique $m\bar{3}5$ suivant un axe d'ordre 5.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'hyper-réseau correspondant est cubique dans l'espace à six dimensions. La transformée de Fourier d'un tel système donne également un réseau réciproque de type cubique de dimension six, défini par les six vecteurs unité de base e_i^* ($i = 1, \dots, 6$). Ce réseau se décompose en deux sous-réseaux de dimension trois $E_{i//}^*$ (réseau réciproque expérimental généré par $e_{i//}^*$) et $E_{i\perp}^*$ (réseau complémentaire défini par $e_{i\perp}^*$).

Un vecteur dans l'espace réciproque à six dimensions $q_6 = a^* \cdot \sum n_i \cdot e_i^*$ se projette sur $E_{i//}^*$ et $E_{i\perp}^*$ selon $q_{//}$ et q_{\perp} :

$$q_6 = q_{//} + q_{\perp} = a^* \cdot \sum n_i \cdot e_{i//}^* + a^* \cdot \sum n_i \cdot e_{i\perp}^* \quad (1-6)$$

où les n_i , qui sont entiers, servent d'indices pour indexer le cliché de diffraction.

Il y a trois schémas d'indexation [Bancel, Heiney, Stephens, Goldman et Horn 1985, Elser 1985^a, Cahn, Shechtman et Gratias 1985]. Par la suite, nous prendrons celui proposé par Cahn et al. [1985]. Ce schéma utilise un repère cubique où trois vecteurs de base s'alignent selon trois axes d'ordre 2 orthogonaux (figure 1-4). Son avantage est que les indices d'un plan et de la direction normale à ce plan sont les mêmes.

Les vecteurs unité $e_{i//}^*$ et $e_{i\perp}^*$ sont liés aux repères orthonormés ($i_{//}^*$,

$j_{//}^*, k_{//}^*$) de $E_{//}^*$ et ($i_{\perp}^*, j_{\perp}^*, k_{\perp}^*$) de E_{\perp}^* par :

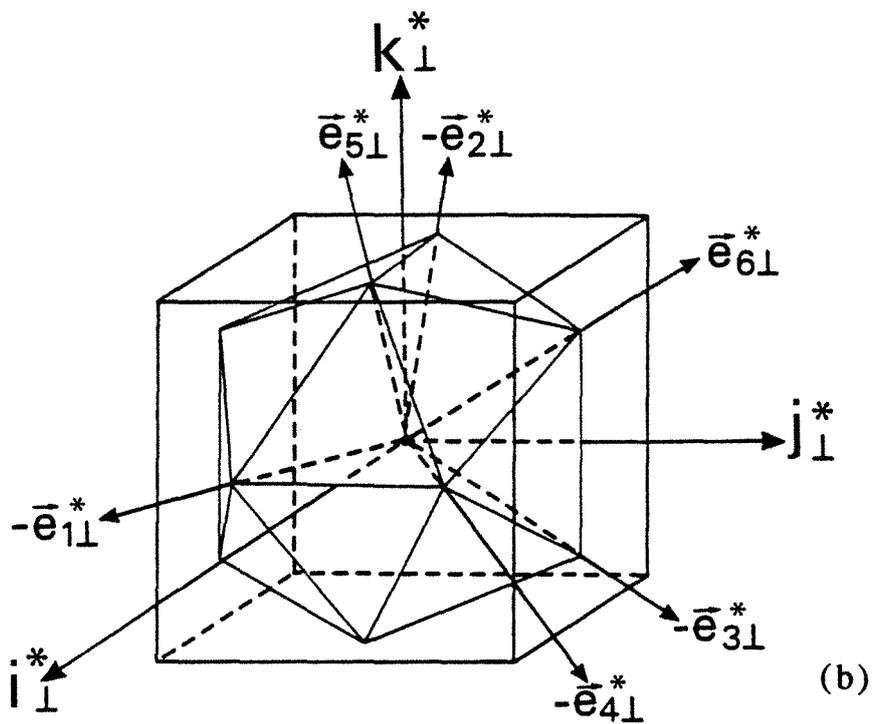
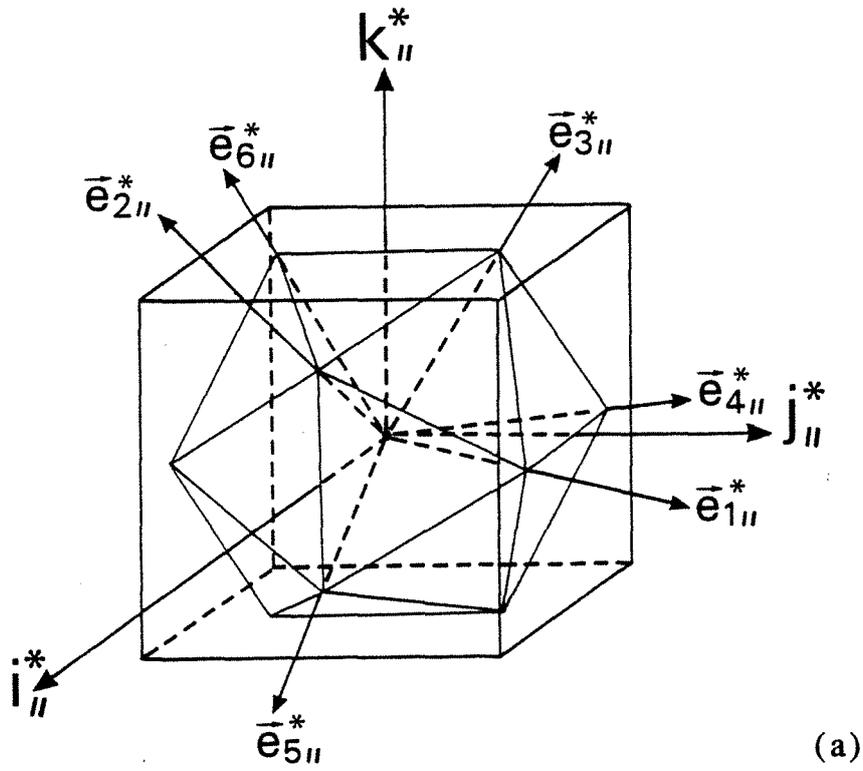


Figure 1-4 (a) Orientation de l'icosaèdre dans $E_{||}^*$ par rapport au repère orthonormé $(i_{||}^*, j_{||}^*, k_{||}^*)$ et (b) Orientation de l'icosaèdre dans E_{\perp}^* par rapport à $(i_{\perp}^*, j_{\perp}^*, k_{\perp}^*)$.

$$\begin{Bmatrix} e_{1//}^* \\ e_{2//}^* \\ e_{3//}^* \\ e_{4//}^* \\ e_{5//}^* \\ e_{6//}^* \end{Bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{\tau+2}} \begin{Bmatrix} 1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \tau \\ -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & -1 \\ 0 & -1 & \tau \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} i_{//}^* \\ j_{//}^* \\ k_{//}^* \end{Bmatrix} \quad (1-7)$$

$$\begin{Bmatrix} e_{1\perp}^* \\ e_{2\perp}^* \\ e_{3\perp}^* \\ e_{4\perp}^* \\ e_{5\perp}^* \\ e_{6\perp}^* \end{Bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{\tau+2}} \begin{Bmatrix} -\tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau \\ 0 & -\tau & 1 \\ \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \tau \\ 0 & \tau & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} i_{\perp}^* \\ j_{\perp}^* \\ k_{\perp}^* \end{Bmatrix} \quad (1-8)$$

Soit :

$$\begin{Bmatrix} e_1^* \\ e_2^* \\ e_3^* \\ e_4^* \\ e_5^* \\ e_6^* \end{Bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2(\tau+2)}} \begin{Bmatrix} 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 & 0 \\ \tau & 0 & 1 & 1 & 0 & -\tau \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -\tau & 1 \\ -1 & \tau & 0 & \tau & 1 & 0 \\ \tau & 0 & -1 & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -1 & \tau & 0 & \tau & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} i_{//}^* \\ j_{//}^* \\ k_{//}^* \\ i_{\perp}^* \\ j_{\perp}^* \\ k_{\perp}^* \end{Bmatrix} = M \begin{Bmatrix} i_{//}^* \\ j_{//}^* \\ k_{//}^* \\ i_{\perp}^* \\ j_{\perp}^* \\ k_{\perp}^* \end{Bmatrix} \quad (1-9).$$

La matrice de changement de repère M étant une matrice de rotation, nous avons $M = {}^tM = M^{-1}$.

Si $(H_{//}, K_{//}, L_{//})$ sont les coordonnées du vecteur $q_{//}$ par rapport au repère orthonormé $(i_{//}^*, j_{//}^*, k_{//}^*)$ dans $E_{//}^*$ et $(H_{\perp}, K_{\perp}, L_{\perp})$ celles du vecteur q_{\perp} dans le repère $(i_{\perp}^*, j_{\perp}^*, k_{\perp}^*)$, nous avons :

$$q_6 = a^* \cdot \left\{ n_1 \ n_2 \ n_3 \ n_4 \ n_5 \ n_6 \right\} \begin{Bmatrix} e_1^* \\ e_2^* \\ e_3^* \\ e_4^* \\ e_5^* \\ e_6^* \end{Bmatrix} = \left\{ H_{//} \ K_{//} \ L_{//} \ H_{\perp} \ K_{\perp} \ L_{\perp} \right\} \begin{Bmatrix} i_{//}^* \\ j_{//}^* \\ k_{//}^* \\ i_{\perp}^* \\ j_{\perp}^* \\ k_{\perp}^* \end{Bmatrix} \quad (1-10).$$

Nous combinons l'équation (1-9) avec l'équation (1-10) pour induire la relation entre les six indices n_1, \dots, n_6 et les coordonnées dans le repère cubique $(H_{//}, K_{//}, L_{//}, H_{\perp}, K_{\perp}, L_{\perp})$:

$$\begin{Bmatrix} H_{//} \\ K_{//} \\ L_{//} \\ H_{\perp} \\ K_{\perp} \\ L_{\perp} \end{Bmatrix} = \frac{2\pi}{a} M \begin{Bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{Bmatrix} \quad (1-11)$$

Les coordonnées $H_{//}, K_{//}, L_{//}$ ont la forme $(h+\tau \cdot h', k+\tau \cdot k', l+\tau \cdot l')$, ou $(h/h', k/k', l/l')$. Elles peuvent aussi être exprimées comme les suites :

$$\begin{aligned}
H_{//} &= \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} (n_1 - n_4 + \tau (n_2 + n_5)) \\
K_{//} &= \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} (n_3 - n_6 + \tau (n_1 + n_4)) \\
L_{//} &= \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} (n_2 - n_5 + \tau (n_3 + n_6)),
\end{aligned}
\tag{1-12}$$

soit :

$$\begin{aligned}
h &= n_1 - n_4, & h' &= n_2 + n_5 \\
k &= n_3 - n_6, & k' &= n_1 + n_4 \\
l &= n_2 - n_5, & l' &= n_3 + n_6,
\end{aligned}
\tag{1-13}$$

et la relation inverse :

$$\begin{aligned}
2n_1 &= h + k', & 2n_4 &= -h + k' \\
2n_2 &= l + h', & 2n_5 &= -l + h' \\
2n_3 &= k + l', & 2n_6 &= -k + l'.
\end{aligned}
\tag{1-14}$$

La forme de l'équation (1-14) démontre que les six indices h, h', k, k', l, l' obéissent à des règles de parité, ou règles d'extinction. Ces règles définissent trois types de réseaux réciproques du quasicristal icosaédrique : cubique primitif P^* , cubique centré I^* et cubique à faces centrées F^* (tableau 1-1).

Tableau 1-1 Règles d'extinction des réseaux réciproques du quasicristal icosaédrique (extrait de [Cahn et al. 1985]).

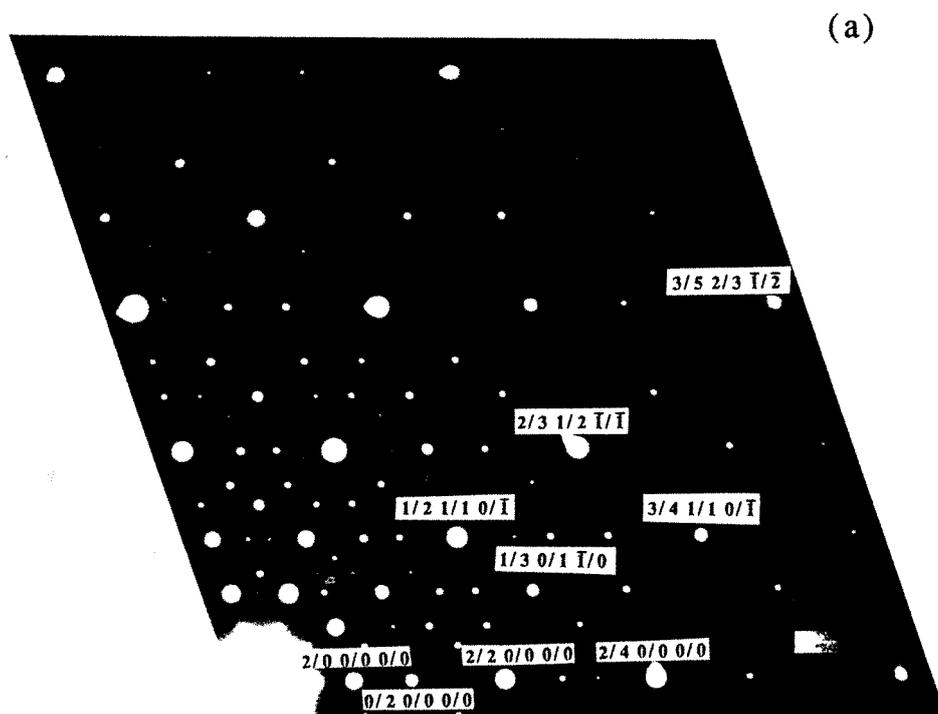
	P^*	F^* (réseau direct I)	I^* (réseau direct F)
$H_{//}, K_{//}, L_{//}$	$h + k' = 2n,$ $k + l' = 2n,$ $l + h' = 2n,$	plus : $h + k + l = 2n$ $(h' + k' + l' = 2n)$	tous impair plus : $h + l + h' + k' = 4n$ $h + k + l' + k' = 4n$ $(l + k + h' + l' = 4n)$
n_i	tous entiers	$\sum n_i = 2n$	tous pairs ou impairs

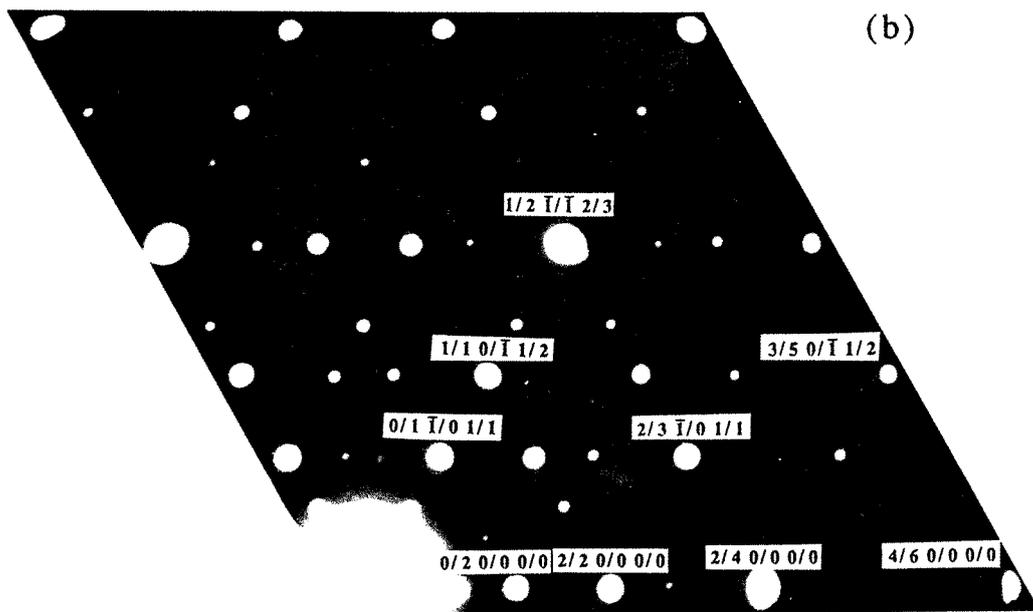
Le réseau réciproque peut aussi être indexé à l'aide de deux entiers N et M, appelés indices principaux, définis par :

$$\begin{aligned}
 N &= h^2 + h'^2 + k^2 + k'^2 + l^2 + l'^2 \\
 M &= k'^2 + l^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll') \\
 q_{//} &= \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} \sqrt{N + \tau \cdot M} \\
 q_{\perp} &= \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} \sqrt{\tau \cdot (\tau \cdot N - M)}
 \end{aligned}
 \tag{1-15}.$$

Le paramètre "a" du super réseau cubique donne après coupe la taille des unités élémentaires de la structure quasicristalline [Elser 1985^b]. La liste des indices de la phase icosaédrique de type primitif P est présentée dans l'annexe 1 (extrait de De Boissieu [1989]).

Les figures 1-5 (a), (b) et (c) illustrent les indexations des principaux clichés de diffraction électronique de la phase icosaédrique de l'alliage Al₇₁Pd₁₉Mn₁₀. Cette phase est de type F. Le paramètre "a" a une valeur de 6,45 Å ≈ 4,56·√2 Å. A noter que l'axe d'ordre 2 est la seule orientation de haute symétrie qui révèle la différence entre les trois types de réseaux P, I et F, car les indices des super-réseaux I et F apparaissent uniquement sur le cliché de cette direction.





(c)

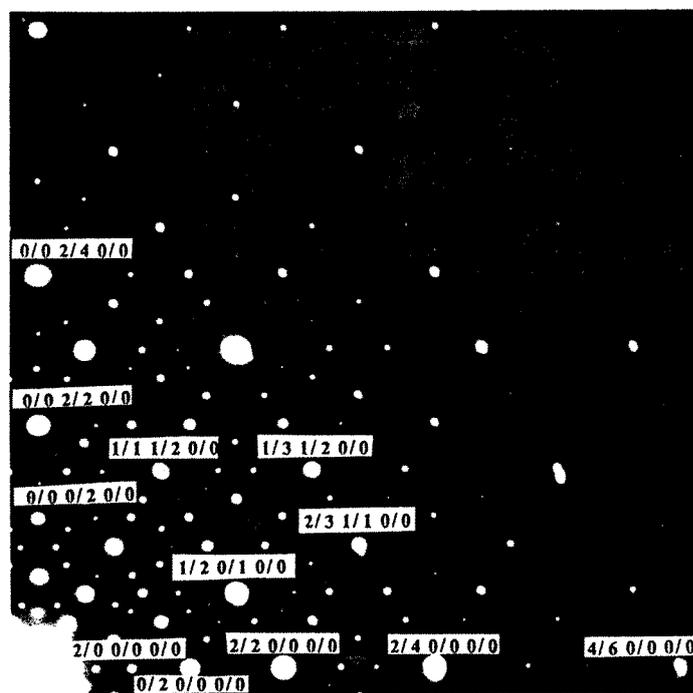


Figure 1-5 Indexation des clichés de diffraction électronique d'ordre 5 (a), d'ordre 3 (b) et d'ordre 2 (c) de la phase icoaédrique I-AlPdMn. Le paramètre "a" est égal à $6,45 \text{ \AA} = 4,56 \cdot \sqrt{2} \text{ \AA}$.

1.3.2 Indexation de la phase décagonale.

La phase décagonale est un quasicristal à deux dimensions [Bendersky 1985] dont deux groupes ponctuels ont été mis en évidence expérimentalement : 10/mmm (D-AlMn, [Bendersky 1985]) et 10mm (D-AlFe, [Feng, Yang, Zhou, Zhao, Zhang et Shen 1986]). Sa structure peut être considérée comme l'empilement périodique, suivant la direction d'ordre 10, de plans quasipériodiques.

La description du quasiréseau bidimensionnel nécessite quatre vecteurs indépendants (voir la figure 1-1 (b)), plus la périodicité de dimension 1 : 4+1 dimensions doivent être utilisées pour décrire la structure décagonale [Janssen 1986, Yamamoto et Ishihara 1988].

L'espace réciproque de dimension 5, défini par cinq vecteurs unité e_i^* ($i = 1, \dots, 5$), peut se décomposer en deux sous-réseaux $E_{//}^*$ de dimension trois (réseau réciproque expérimental généré par $e_{i//}^*$) et E_{\perp}^* de dimension deux (réseau complémentaire généré par e_{\perp}^*). A noter que le vecteur $e_{5//}^*$ est parallèle à la direction périodique.

Le vecteur $q = q_{//} + q_{\perp}$ dans l'espace réciproque à cinq dimensions est déterminé par cinq indices n_1, \dots, n_5 . Si $H_{//}, K_{//}$ et $L_{//}$ sont les coordonnées du vecteur $q_{//}$ par rapport au repère orthonormé $(i_{//}^*, j_{//}^*, k_{//}^*)$ dans $E_{//}^*$ et H_{\perp}, K_{\perp} , celles du vecteur q_{\perp} dans le repère $(i_{\perp}^*, j_{\perp}^*)$ (figures 1-6

(a) et (b)), nous pouvons tirer la relation suivante :

$$\begin{Bmatrix} H_{//} \\ K_{//} \\ H_{\perp} \\ K_{\perp} \\ L_{//} \end{Bmatrix} = \frac{a}{\sqrt{5}} \begin{Bmatrix} \cos(72^\circ) \cos(144^\circ) \cos(216^\circ) \cos(288^\circ) & 0 \\ \sin(72^\circ) \sin(144^\circ) \sin(216^\circ) \sin(288^\circ) & 0 \\ \cos(144^\circ) \cos(288^\circ) \cos(72^\circ) \cos(216^\circ) & 0 \\ \sin(144^\circ) \sin(288^\circ) \sin(72^\circ) \sin(216^\circ) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5}c^*/a^* \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \end{Bmatrix} \quad (1-16)$$

où $a^* = 2\pi/a_d$, $c^* = 2\pi/c_d$, " a_d " est le paramètre du quasiréseau bidimensionnel et " c_d " est la périodicité suivant l'axe d'ordre 10. La valeur de c_d est facilement obtenue expérimentalement ; par contre, a_d ne peut pas être déterminé de façon univoque à partir du diagramme de diffraction car, si un diagramme s'indexe avec un certain a_d , il peut également s'indexer avec $\tau \cdot a_d$. Nous sélectionnons la valeur a_d en fonction de la taille des briques élémentaires. Par exemple, pour indexer la phase décagonale D-AlCuFeCr, nous utiliserons $a_d = 4,507 \text{ \AA} = \tau^{-2} \cdot \cos(18^\circ) \cdot d_0$, où d_0 est la longueur d'arêtes des unités structurales définies sur les images du microscope électronique à haute résolution. (chapitre 5).

La liste d'indexation de la phase décagonale est présentée dans l'annexe 2.

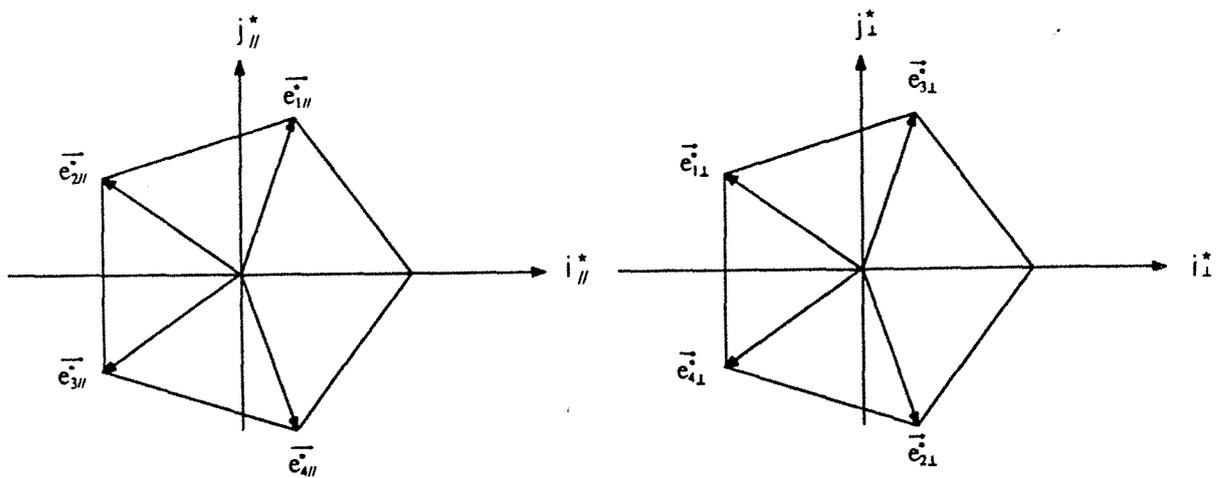


Figure 1-6 (a) Orientation du pentagone dans $E_{//}^*$ par rapport au repère orthonormé $(i_{//}^*, j_{//}^*)$ et (b) Orientation du pentagone dans E_{\perp}^* par rapport à $(i_{\perp}^*, j_{\perp}^*)$.

1.4 METALLURGIE DES QUASICRISTAUX.

1.4.1 Alliages quasicristallins.

Aujourd'hui, on compte déjà une centaine d'alliages quasicristallins. Ces alliages ont une caractéristique commune : les quasicristaux

s'associent presque toujours avec des phases cristallines dont les structures gardent les "traces" structurales des quasicristaux, par exemple, des amas présentant la symétrie pseudo-icosaédrique. Cette corrélation a servi à découvrir les quasicristaux. Les principaux alliages quasicristallins sont résumés dans le tableau 1-2. Nous pouvons les classer en cinq groupes :

Le premier groupe concerne les alliages à base d'Aluminium. Le premier quasicristal a été découvert dans l'alliage Al-Mn hypereffé par Shechtman et al. [1984]. Peu après, les quasicristaux se sont étendus à beaucoup d'autres alliages à base d'Aluminium, en particulier, dans les alliages $Al_{65}Cu_{20}(Fe, Ru, Os)_{15}$ [Tsai, Inoue, Masumoto et Kataoka 1988], Al-Pd-(Mn, Re) [Tsai, Inoue, Yokoyama et Masumoto 1990] et Al-Co-(Ni, Cu) [Tsai, Inoue et Masumoto 1989] qui sont des quasicristaux stables et parfaits. Dans ce groupe d'alliages, nous avons des quasicristaux de type icosaédrique et décagonal.

Le deuxième groupe est formé par les alliages à base de Titane, dont le premier quasicristal a été découvert par Zhang, Ye et Kuo [1985]. Ces quasicristaux sont tous métastables et de type icosaédrique, leurs compositions chimiques sont proches de celles de la phase Ti_2M_T (de structure Ti_2Ni), où M_T représente les métaux de transition.

Le troisième groupe quasicristallin est constitué par les alliages Mg-Al-Zn-Cu [Mukhopadhyay, Subanna, Ranganathan et Chattopadhyay 1986]. Dans ce système, il y a deux quasicristaux stables : Al_6Li_3Cu [Dubost, Lang, Tanaka, Sainfort et Audier 1986] et $MgGa_{2,1}Zn_{3,0}$ [Ohachi et Spaepen 1987], mais ceux-ci contenant des éléments tels que : Li, Zn, et Mg, sont malheureusement difficiles à élaborer.

Les quasicristaux de type icosaédrique, décagonal et octogonal se présentent dans les alliages constitués de métaux de transition et de Silicium [Kuo, Dong, Zhou, Guo, Hei et Li 1986, Wang, Chen et Kuo 1987]. Ils sont caractérisés par leur point de fusion très élevé.

Quelques alliages n'appartiennent à aucun de ces systèmes. Ce sont les alliages de type : Cd-Cu [Bendersky et Biancanello 1987], $Pd_{20,5}U_{59}Si_{20,5}$ [Poon et al. 1985] et Ni-Cr [Ishimasa et al. 1985]. La phase I-PdUSi se forme uniquement par dévitrification du verre métallique de même composition.

Tableau 1-2 *Alliages quasicristallins. I : phase icosaédrique ; D : phase décagonale. Les alliages que nous avons étudiés sont présentés en caractères gras.*

alliage	référence	type
Al ₄ Mn	Shechtman et al. [1984]	I
	Bendersky [1985]	D
Al ₄ Fe	Feng et al. [1986]	D
Al ₄ Cr	Shechtman et al. [1984]	I
Al ₇ Co	Suryanarayana et al. [1986]	D
Al ₄ Pd	Sastry et Suryanarayana [1986]	D
Al-(Ru, V, W, Mo)	Bancel et Heiney [1986]	I
Al-Ni	Dunlap et Dini K [1985]	I
Al ₇₃ Mn ₂₁ Si ₆	Schaefer [1986]	I
Al-Ni-Si	He et al. [1988]	D
Al-Ni-(Cr,Mn)	Zhou et al. [1989].	D
Al-Cu-V	Garçon et al. [1987]	I
Al ₇₉ Cr ₁₇ Ru ₄	Bancel et Heiney [1986]	I
Al-Mn-Ge	Tsai et al. [1988] ¹	I
Al ₆₅ Cu ₂₀ (V, Cr, Mn) ₁₅	Tsai et al. [1987]	I
Al ₆₅ Cu ₂₀ (Fe, Ru, Os) ₁₅	Tsai et al. [1988] ²	I, stables
Al-Co-(Ni, Cu)	Tsai et al. [1989]	D, stables
Al-Pd-(Mn, Re)	Tsai et al. [1990]	I, stables
(Ti, V) ₂ Ni	Zhang et al. [1985]	I
Ti ₂ Fe	Dong et al. [1986]	I
Ti ₂ (Mn, Co)	Kelton et al. [1988]	I
(Ti,Si) ₂ Cr	Zhang et Kelton [1990]	I
Ti-Ni-Fe-Si	Dunlap et al. [1988]	I
Mg ₃₂ (Al, Zn) ₄₉	Ramachandraro et Sastry [1985]	I
Mg ₄ CuAl ₆	Sastry et al. [1986]	I
Mg ₃₂ (Al, Zn, Cu) ₄₉	Mukhopadhyay et al. [1986]	I
Al ₆ Li ₃ Cu	Dubost et al. [1985]	I, stable
MgGa _{2,1} Zn _{3,0}	Ohachi et Spaepen [1987]	I, stable
Mn ₃ Ni ₂ Si ₁	Kuo et al. [1986]	I(?)
V ₄₁ Ni ₃₆ Si ₂₃	Kuo et al. [1987]	I
(Cr, V)NiSi	Wang et al. [1987]	Octogonals
Mn-Si	Cao et al. [1988].	Octogonal
Mn-Si-Al	Wang et al. [1988]	Octogonal
Mo-Ni-Si	Chen et al. [1989].	Octogonal
Cd-Cu	Bendersky et Biancanello [1987]	I
Pd _{20,5} U ₅₉ Si _{20,5}	Poon et al. [1985]	I
NiCr	Ishimasa et al. [1985].	Dodécagonal

1.4.2 Symétries des quasicristaux.

Selon les symétries du groupe ponctuel, les quasicristaux peuvent se classer en quatre types : la phase icosaédrique caractérisée par la symétrie d'ordre 5, la phase décagonale de symétrie d'ordre 10, la phase octogonale de symétrie d'ordre 8 et la phase dodécagonale de symétrie d'ordre 12. Seule la phase icosaédrique est quasipériodique à trois dimensions. Les autres sont quasipériodiques sur les plans bidimensionnels et périodiques dans les directions normales à ces plans. Il existe également le quasicristal à une dimension [He, Zhang et Kuo 1990], mais celui-ci est plutôt considéré comme un état de transition entre la phase décagonale et son approximant cristallin. La classification des quasicristaux selon leurs symétries est présentée dans le tableau 1-3.

Tableau 1-3 Classification des quasicristaux selon leurs symétries principales.

type	stabilité	groupe ponctuel	alliage	dimension
icosaédrique	métastable	$m\overline{35}$	Al-Mn	3
	stable	$m3\overline{5}$	Al-Cu-Fe	
décagonale	métastable	10/mmm	Al-Mn	2
	stable	10/mmm	Al-Cu-Co	
	métastable	10mm	Al-Fe	
octogonale	métastable	8/mmm	Mn-Si-Al	2
dodécagonale	métastable	12/mmm	Ni-Cr	2

1.5 APPROXIMANTS DES QUASICRISTAUX.

Un approximant est une phase cristalline dont la structure est liée à celle du quasicristal correspondant. La liaison entre les deux structures peut être décrite à l'aide de la méthode de coupe : les approximants étant simplement les coupes rationnelles du super-réseau périodique à haute dimension.

Sur la figure 1-2, la droite $E_{//}$ de pente irrationnelle engendre une structure quasipériodique. Cette droite peut être approximée par une droite de pente rationnelle. Il suffit donc de faire subir une rotation à la

droite originale ; ce processus est démontré sur la figure 1-7. Nous obtenons ainsi une séquence périodique dont la périodicité dépend de la pente. On peut l'augmenter en choisissant une pente rationnelle de plus en plus proche de la pente irrationnelle $1/\tau$; les pentes rationnelles étant les rapports de deux termes successifs de la suite de Fibonacci : $0/1$, $1/1$, $1/2$, $2/3$, $3/5$, $5/8$, $8/13$, $13/21$, etc.. Les approximants peuvent se classer selon la pente de la coupe [Elser 1985b, Zhang et Kuo 1990, Kang et Dubois 1991].

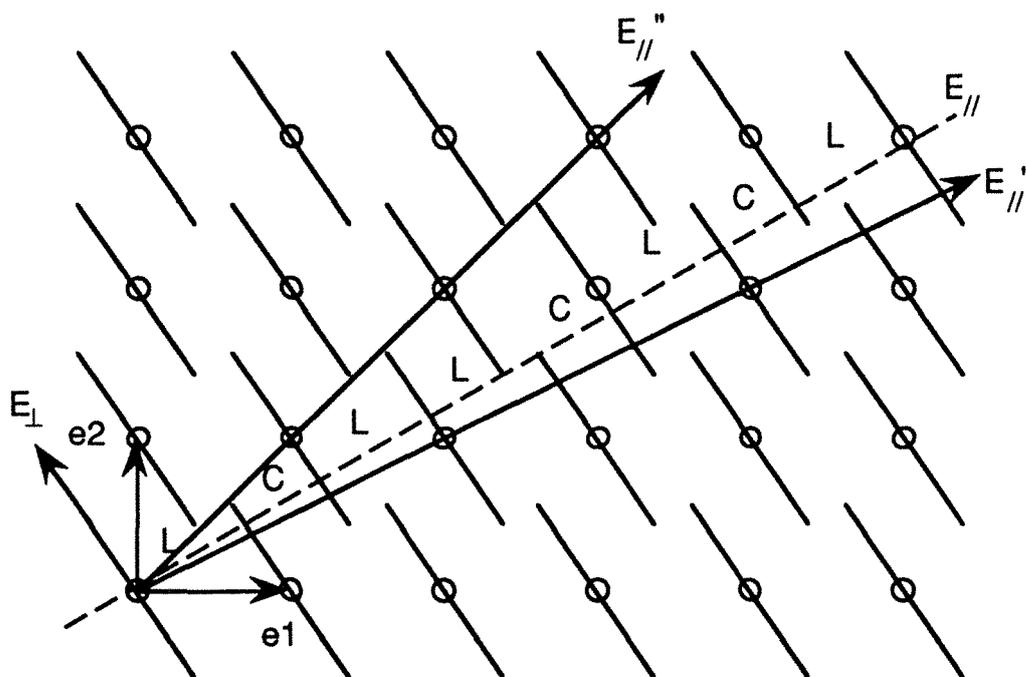


Figure 1-7 Génération des réseaux périodiques (structures approximantes) à une dimension (E'_{\parallel} et E''_{\parallel}) par les coupes rationnelles du réseau carré à deux dimensions. La droite E_{\parallel} en pointillé est la coupe irrationnelle. Les pentes des espaces E'_{\parallel} et E''_{\parallel} sont respectivement $1/2$ et $1/1$.

En pratique, les approximants se présentent presque toujours dans les alliages quasicristallins. Ils sont obtenus de différentes manières :

1) ils proviennent de la décomposition des quasicristaux. Du fait que les approximants croissent à partir des quasicristaux, il existe des relations d'orientation entre les deux types de phases. Ces relations peuvent aider à comprendre la structure des quasicristaux. Par exemple,

la phase I-AlMnSi métastable se décompose en phase cubique α -AlMnSi en gardant une relation d'orientation cohérente [Elser et Henley 1985].

2) ils coexistent avec les quasicristaux. Un alliage quasicristallin pur est difficile à élaborer. Lorsque l'alliage a une composition chimique située en dehors de la zone de composition optimale, nous obtenons un mélange de phases quasicristallines et cristallines. Dans ce cas, les approximants, qui ont toujours des relations structurales avec les quasicristaux, n'ont pas forcément des relations d'orientation avec ceux-ci, car ils germent et croissent indépendamment des quasicristaux. Leurs compositions chimiques globales sont souvent différentes de celles des quasicristaux.

3) Il n'y a que des approximants dans les alliages. La formation de certains quasicristaux exige des compositions et des élaborations rigoureuses. Si ces conditions ne sont pas exactement satisfaites, nous n'aurons que des approximants et aussi des cristaux non-approximants dans les alliages.

Il est logique de supposer que des structures semblables existent dans les quasicristaux et leurs correspondances cristallines. Par exemple, la phase cubique α -AlMnSi contient des amas présentant la symétrie pseudo-icosaédrique [Guyot et Audier 1985, Elser et Henley 1985]. En empilant de façon quasipériodique ces amas icosaédriques, nous pouvons modéliser la structure quasicristalline I-AlMnSi [Guyot et Audier 1985, Elser et Henley 1985, Audier et Guyot 1986, Gratias, Cahn et Moser 1988]. Il existe beaucoup d'autres approximants à partir desquels nous pouvons envisager de construire les structures quasicristallines. Dans le tableau 1-4, nous en montrons quelques uns dont les structures sont proches de celles des quasicristaux correspondants.

Tableau 1-4 Principaux approximants et les quasicristaux correspondants.

approximant	structure et paramètres (en Å)	quasicristal	référence
Al ₁₁ Mn ₄	Pnma, a = 14,79, b = 12,42, c = 12,59	I-AlMn (ou D-AlMn)	Murray et al. 1987
Al ₆ Mn	Cmcm, a = 7,5518, b = 6,4978, c = 8,8703	I-AlMn (ou D-AlMn)	Murray et al. 1987
λ-Al ₄ Mn	hexagonale, a = 28,41, c = 12,38	I-AlMn (ou D-AlMn)	Murray et al. 1987
Al ₁₃ Fe ₄	C2/m, a = 15,489, b = 8,083, c = 12,476, β = 107,72°	D-AlFe	Feng et al. 1986
Al ₄₅ Cr ₇	C2/m, a = 25,197, b = 7,574, c = 10,949, β = 128,43°	I-AlCr	Zhang et al. 1988
Al ₃ Pd	orthorhombique a = 23,4 b = 16,7, c = 12,3	D-AlPd	Ma et al. 1988
α-Al ₇₃ Mn ₁₀ Si ₁₇	Pm3, a = 12,68	I-Al ₇₃ Mn ₂₁ Si ₆	Elser et Henley 1985
R-Al ₅ Li ₃ Cu	Im3, a = 13,89	I-Al ₆ Li ₃ Cu	Audier et al. 1986
Ti ₂ Ni	Fd3̄m, a = 11,278 Å	I-TiNi	Zhang et al. 1985
R-AlCuFe	rhomboédrique, a = 37,7, α = 36°	I-AlCuFe	Audier et Guyot 1989
Al ₇₀ Ni ₁₅ Co ₁₅	orthorhombique a = 37,7 b = 4,1, c = 51,9	D-AlCuCO	Edagawa et al. 1991 ^a
phases τ (Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅)	cubiques, basées sur CsCl	D-AlCuCo	He et al. 1988
Mg _{39,5} Ga _{16,4} Al _{4,1} Zn ₄₀	orthorhombique à face C centrée, a = 36,93, b = 22,83, c = 22,96	I-MgGaAlZn	Edagawa et al. 1991 ^b
(Cr, V)NiSi (β-Mn)	P4 ₁ 32, a = 6,315	Octogonal	Wang et al. 1987

Bibliographie.

- Audier M. and Guyot P., *Phil. Mag. B*, **53**, L43 (1986).
- Audier M., Saintfort P. and Dubost B., *Phil. Mag. B*, **54**, L105 (1986).
- Audier M. and Guyot P., 1989, 3rd Int. Meeting on Quasicrystals, Mexico, ed. Yacaman J. et al., World Scientific Singapore, pp. 288 (1990).
- Dubost B., Lang J. M., Tanaka M., Sainfort P. and Audier M., *Nature*, **324**, 48 (1986).
- Bancel P. A., Heiney P. A., Stephens P. W., Goldman A I and Horn P. M., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2422 (1985).
- Bancel P. A. and Heiney P. A., *Phys. Rev. B*, **33**, 7917 (1986).
- Bak P., *Scripta Met.*, **20**, 1199 (1986).
- Bendersky L., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1461 (1985).
- Bendersky L. and Biancaniello F. S., *Scripta Metall.*, **21**, 531 (1987).
- Cahn J. W., Shechtman D., and Gratias D., *J. Mater. Res.*, **1**, 13 (1985).
- Cao W., Ye H. Q., and Kuo K. H., *Phys. Stat. Sol (a)*, **107**, 511 (1988).
- Chen H., Zhou D. S., He Y., Poon S. J., and Shiflet G. J., *Amer. Phys. Soc. Bull.*, **34**, 407 (1989).
- De Boissieu M., Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy (1989).
- De Wolf P. M., *Acta Cryst. A*, **30**, 777 (1974).
- Dong C., Hei Z. K., Wang L. B., Song Q. H., Wu Y. K. and Kuo K. H., *Scripta Met.*, **20**, 1155 (1986).
- Duneau M. and Katz A., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2688 (1985).
- Dunlap R. A and Dini K., *Can. J. Phys.*, **63**, 1267 (1985).
- Dunlap R. A., O'Handley R. C., McHenry M. E. and Chatterjee R., *Phys. Rev. B*, **37**, 8484 (1988).
- Edagawa, K., Suzuki K., Ichihara M., and Takeuchi S., submitted to *Phys. Rev. B*, (1991).^a
- Edagawa, K., Suzuki K., Ichihara M., and Takeuchi S., submitted to *Phil. Mag. Lett.*, (1991).^b
- Elser V., *Phys. Rev. B*, **32**, 4892 (1985).^a
- Elser, V., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1730 (1985).^b
- Elser V., *Acta Cryst. A*, **42**, 36 (1986).
- Elser V. and Henley C. L., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1730 (1985).
- Feng K. K., Yang C. Y., Zhou Y. D., Zhao J. G., Zhang W. S., and Shen B. G., *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 191 (1986).
- Garçon S., Sainfort P., Regazzoni G., and Dubois J. M., *Scripta Metall.*, **21**, 1493 (1987).

- Gratias D., in " Du Cristal à l'Amorphe , Introduction à la Quasicristallographie ", ed. Gratias D., Mosseri R., Proste J., Toner T., and Duneau M., pp. 83, (1988).
- Gratias D., Cahn J. W., and Moser B., *Phys. Rev. B.*, **38**, 1648 (1988).
- Guyot P. and Audier M., *Phil. Mag. B*, **52**, L15 (1985).
- He L. X., Li X. Z., Zhang Z., and Kuo K. H., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1116 (1988).
- Henley C. L., *J. Non Cryst. Solids*, **75**, 31 (1985).
- Henley C. L., *J. Phys. A*, **21**, 1649 (1988).
- Ishimasa T. Nissen H. U., and Fukano Y., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 511 (1985).
- Janssen T., *Acta. Cryst. A*, **42**, 261 (1986).
- Kalugin P. A., Kitaev A. Yu., and Levitov L. C., *J. Physique Lett.*, **46**, L-601 (1985).
- Kang S. S. and Dubois J. M., submitted to *Phys. Rev. B* (1991).
- Kelton K. F., Gibbons P. C. and Sabres P. N., *Phys. Rev. B*, **38**, 7810 (1988).
- Kuo K. H., Dong C., Zhou D. S., Guo Y. X., Hei Z. K., and Li D. X., *Scripta Metall.*, **20**, 1695 (1986).
- Kuo K. H., Zhou D. S., and Li D. X., *Phil. Mag. Lett.*, **55**, 33 (1987).
- Levine D. and Steinhardt P. J., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2477 (1984).
- Ma L., Wang R., and Kuo K. H., *Scripta Metall.*, **22**, 1791 (1988).
- Mackay A. L., *Physica A*, **114**, 609 (1982).
- Mukhopadhyay N. K., Subanna G. N., Ranganathan S., and Chattopadhyay, K., *Scripta Metall.*, **20**, 525 (1986).
- Murray J. L., McAlister A. J., Schaefer R. J., Bendersky L. A., Biancaniello F. S., and Moffat D. L., *Met. Trans. A*, **18**, 385 (1987).
- Ohachi W. and Spaepen F., *Nature*, **330**, 555 (1987).
- Penrose R., *Bull. Inst. Math. Applications*, **10**, 266 (1974).
- Poon S. J., Drehman A. J., and Lawless K. R., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2324 (1985).
- Ramachandrarao P. and Sastry G. V. S., *Pramana*, **24**, L225 (1985).
- Sastry G. V. S., Ramachandrarao P., and Anantharaman T. R., *Scripta Metall.*, **20**, 191 (1986).
- Sastry G. V. S. and Suryanarayana C., *Scripta Metall.*, **20**, 1359 (1986).
- Schaefer R. J., *Scripta Metall.*, **20**, 1187 (1986).
- Shechtman D., Blech I., Gratias D., and Cahn J. W., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984).
- Shechtman D. and Blech I., *Met. Trans. A*, **16**, 1005 (1985).
- Steinhardt P. J. and Ostlund S., in "The Physics of Quasicrystals", World Scientific Singapore, pp. 3 (1987).

- Stephens P. W. and Goldman A. I., *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1168 (1986).
- Suryanarayana C. et Menon J., *Script. Metall.*, **21**, 549 (1986).
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1505 (1987).
- Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T., and Kataoka N., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2252 (1988).¹
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1587 (1988).²
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Mater. Trans. JIM*, **30**, 463 (1989).
- Tsai A. P., Inoue A., Yokoyama Y., and Masumoto T., *Mater. Trans. JIM*, **31**, 98 (1990).
- Wang N., Chen H., and Kuo K. H., *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1010 (1987).
- Wang N., Feng K. K., and Kuo K. H., *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2120 (1988).
- Yamamoto A. and Ishihara K. N., *Acta Cryst. A*, **44**, 707 (1988).
- Zhang H., Wang D. H., and Kuo H. K., *Phys. Rev. B*, **37**, 6220 (1988).
- Zhang H. and Kuo H. K., *Phys. Rev. B*, **42**, 8907 (1990).
- Zhang X. and Kelton K. F., *Phil. Mag. Lett.*, **62**, 265 (1990).
- Zhang Z., Ye H. Q., Kuo K. H., *Phil. Mag. Lett. A*, **52**, L49 (1985).
- Zhou W. L., Li X. L., and Kuo K. H., **23**, 1571 (1989).

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE

La caractérisation structurale d'un matériau est en général effectuée en le bombardant par un faisceau d'irradiation de longueur d'onde comparable avec la distance inter-atomique. Ce faisceau produit un spectre de diffusion qui nous fournit des informations sur la structure étudiée.

Les sources d'irradiation couramment utilisées sont les électrons, les rayons X et les neutrons.

2.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

La longueur d'onde des électrons varie considérablement lorsque la tension d'accélération change. Les électrons ont une forte interaction avec les nuages d'électrons et avec les noyaux des atomes. Ils échangent avec la matière irradiée leur vecteur d'onde, en produisant le spectre de diffraction, et leur énergie, qui peut servir à mesurer la composition chimique. Ils peuvent ioniser les atomes et causer l'excitation des atomes dont le retour à l'état initial produit des rayons X (Spectrométrie par Dispersion d'Energie des Rayons X).

L'avantage unique du microscope électronique est que le mode image et le mode diffraction peuvent facilement passer de l'un à l'autre. Nous obtenons donc des informations structurales complètes. La microscopie électronique, pouvant couvrir presque toutes les échelles de structure, est souvent la première technique à considérer dans l'étude d'une structure.

Nous avons utilisé dans notre travail les microscopes électroniques à transmission suivants :

-Philips EM430 au Laboratoire de Microscopie Electronique de Beijing, et Jeol 200CX et Philips CM12 au Laboratoire de Génie des Surfaces, Ecole des Mines de Nancy. Equipés d'un porte-échantillon à double-tilt, ces microscopes ont été utilisés afin d'identifier les phases dans les alliages Ti_2Fe et $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$.

-Jeol 200CX au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique (LTPCM) à Grenoble, équipé d'un porte-échantillon chauffant. Cet accessoire permet de suivre de façon directe l'évolution des transformations de phase lors du chauffage.

-Jeol 200CX (à haute résolution) au LTPCM, Grenoble et à la Faculté des Sciences, Nancy. Nous les avons employés dans l'étude structurale des alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$, $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ et $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$.

Pour mesurer la composition du quasicristal dans l'alliage $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$, nous avons utilisé la microsonde CAMEBAX-MBX au Laboratoire de Génie des Surfaces, Ecole des Mines de Nancy.

Le faisceau électronique souffre du problème de la faible pénétration. L'échantillon du microscope à transmission doit être aminci à quelques centaines d'angstroems d'épaisseur. Un autre défaut des électrons est leur forte diffraction dynamique qui complique l'interprétation des clichés. La diffraction X ou la diffraction des neutrons constituent des techniques complémentaires.

2.2 DIFFRACTION DES RAYONS X.

Les rayons X de longueur d'onde convenable à l'étude de la microstructure (0,1-1 Å) sont faciles à générer et à détecter. S'associant avec un fort champ électrique, ils ont une interaction électromagnétique avec les nuages d'électrons.

La diffraction X est la technique de caractérisation structurale la plus souvent utilisée. La mesure est rapide et précise. Néanmoins, cette méthode souffre de la forte absorption par rapport à celle des neutrons. Leur pénétration dans la plupart des métaux est de l'ordre d'une dizaine de microns. En outre, la diffusion des rayons X par les éléments légers est faible, ce qui limite l'application des rayons X dans la recherche biologique.

Tous nos alliages ont été systématiquement contrôlés par diffractométrie X dont nous disposons au laboratoire. Afin de limiter l'effet d'une texture présente dans les alliages, ces derniers sont réduits en poudres. Le rayonnement est $K_{\alpha 1}$ du Cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$).

2.3 DIFFRACTION DES NEUTRONS.

Les neutrons sont largement utilisés pour étudier la structure atomique. Ils inter-agissent directement avec les noyaux des atomes et avec les moments magnétiques.

Leur premier avantage est la forte pénétration dans la plupart des matériaux. Les spécimens massifs peuvent être étudiés. La diffraction multiple est faible. L'effet de surface est négligeable. Le traitement de données est beaucoup simplifié. Cet avantage favorise l'étude in-situ des transformations de phase à haute température.

La deuxième propriété unique des neutrons est leur capacité à distinguer différents types d'atomes : le changement d'isotopes, l'application d'un champ magnétique et la substitution isomorphe peuvent changer le contraste du spectre de diffraction. Janot, Dubois, Pannetier, De Boissieu et Fruchart [1988] ont utilisé la substitution isomorphe pour déterminer la structure atomique du quasicristal I-AlMnSi.

Toutes les mesures de diffraction des neutrons ont été effectuées à l'Institut Laue Langevin, Grenoble.

Les transformations de phases dans les alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}$ et $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$ ont été mesurées sur le diffractomètre D1B. C'est un spectromètre de type deux axes avec un multi-détecteur de 400 cellules. Nous avons choisi la longueur d'onde $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ pour nos expériences. Le flux puissant du faisceau neutronique et le multi-détecteur nous permettent d'acquérir un diagramme de diffraction en 3 minutes, intervalle de temps suffisamment bref pour enregistrer de façon continue les transitions de phase en temps réel. Les échantillons sont maintenus sous vide dans un four. L'acquisition et le traitement des données s'effectuent à l'aide de l'ordinateur PDP11 connecté à l'ordinateur central VAX.

Nous avons aussi utilisé le diffractomètre à haute résolution D2B dans l'étude de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}$, afin de révéler la structure de la phase décagonale à différentes températures. Cet appareil est caractérisé par une grande zone angulaire de détecteur (160°) et une haute résolution $\Delta Q/Q = 5 \cdot 10^{-4}$. L'acquisition d'un spectre dure environ une heure.

Les fiches techniques des diffractomètres D1B et D2B sont présentées dans les annexes 3 et 4.

Bibliographie.

Janot C., Dubois J. M., Pannetier J., De Boissieu M. et Fruchart R., in
"Quasicrystalline Materials", ed. Janot C. and Dubois J. M., World
Scientific, pp.107 (1988).

CHAPITRE 3 : ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA PHASE ICOSAEDRIQUE Ti_2Fe

3.1 DECOUVERTE DE LA PHASE ICOSAEDRIQUE Ti_2Fe .

Après la découverte des quasicristaux icosaédriques dans l'alliage Al-Mn rapidement solidifié [Shechtman, Blech, Gratias et Cahn 1984], les scientifiques du monde entier se sont passionnés pour trouver des quasicristaux dans d'autres alliages. Des essais intensifs ont conduit à la mise en évidence de nouvelles phases quasicristallines dans une grande variété de systèmes métalliques (voir chapitre 1). Cependant, presque tous ces alliages sont à base d'Aluminium.

Des chercheurs chinois au Laboratoire d'Imagerie Atomique à Shenyang, dirigés par K. H. Kuo, ont travaillé depuis longtemps sur les structures des phases de Frank-Kasper. Au cours d'une investigation sur des agrégats de phases de Laves, ils ont trouvé une structure micromaclée dont la diffraction montre une symétrie d'ordre 10 [Yé, Wang et Kuo 1985]. Ils se sont alors intéressés à ce qui pouvait se passer lors du refroidissement rapide. Ils ont observé un cliché de diffraction électronique dans un alliage $(Ti,V)_2Ni$ hypertrempé qui possède à la fois l'apériodicité et la symétrie d'ordre 5 qui est interdite par les lois de la cristallographie. Peu après, l'article révolutionnaire de Shechtman a été publié et ils se sont aperçus que c'était une nouvelle phase icosaédrique à base Titane [Zhang, Ye et Kuo 1985].

Cette découverte nous a incité à trouver d'autres quasicristaux dans des systèmes analogues. Après plusieurs tentatives sur des alliages Ti_2M_T , où M_T représente des métaux de transition, nous avons pu identifier une phase icosaédrique dans un alliage Ti_2Fe préparé par trempe rapide depuis l'état liquide. Cette découverte importante a ouvert la porte à toute une famille de quasicristaux à base Titane. Les phases icosaédriques Ti_2Mn , Ti_2Co [Kelton, Gibbons et Sabres 1988], $(Ti,Si)_2Cr$ [Zhang et Kelton 1990] et Ti-Ni-Fe-Si [Dunlap, O'Handley, McHenry et Chatterjee 1988] se sont ainsi ajoutées à la liste des quasicristaux de type Ti_2M_T .

Les quasicristaux à base Titane sont extrêmement difficiles à préparer. C'est pour cette raison que depuis les premières publications sur les phases icosaédriques $(Ti,V)_2Ni$ et Ti_2Fe , il y a eu très peu de recherches effectuées sur des alliages à base Titane par rapport à celles sur des

alliages à base d'Aluminium. Dans l'échantillon Ti_2Fe brut de trempe, dont les résultats seront présentés ci-dessous, la phase icosaédrique est présente seulement dans une petite partie des rubans et seul le microscope électronique à transmission (M.E.T.) peut identifier cette phase de dimension inférieure à $1 \mu m$. Des diagrammes de diffraction des rayons X de poudres ne révèlent que la présence des phases cristallines $c-Ti_2Fe$ et $\beta-Ti$.

3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS Ti_2Fe .

Un alliage Ti_2Fe a été préparé dans un four de fusion à arc. La charge de Titane contient un peu d'impureté d'Aluminium. La trempe a été réalisée sur une roue tournante (Melt Spinning) en cuivre. Les rubans ainsi obtenus ont une géométrie de 3 mm de largeur pour une épaisseur moyenne de $60 \mu m$. Les lames pour l'observation au M.E.T. ont été amincies d'abord au jet dans une solution 6% $HClO_4$ + éthanol à $-30C^\circ$ et ensuite par bombardement ionique. Les microscopes Jeol 200CX et Philips EM430 ont été utilisés pour caractériser les phases présentes dans les rubans.

3.3 OBSERVATION DE $i-Ti_2Fe$ AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.

Cette phase icosaédrique ($i-Ti_2Fe$) peut avoir deux morphologies bien différentes, soit des grains nodulaires monophasés, soit des nodules eutectiques colonnaires. Cette dernière morphologie se trouve uniquement dans l'alliage Ti_2Fe solidifié rapidement.

3.3.1 Nodules de $i-Ti_2Fe$.

Cette morphologie se trouve dans tous les matériaux quasicristallins. La figure 3-1 (d) est une image en fond clair qui met en évidence la coexistence de la phase icosaédrique $i-Ti_2Fe$ et des phases cristallines $c-Ti_2Fe$ et $\beta-Ti$. La phase $i-Ti_2Fe$ se distingue aisément par son contraste tacheté et sa morphologie nodulaire qui a une tendance à la croissance dendritique. En revanche, $c-Ti_2Fe$ et $\beta-Ti$ ont des contrastes homogènes. La

phase $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ a une maille cubique à faces centrées de paramètre 11,3 Å, isomorphe de $c\text{-Ti}_2\text{Ni}$ [Duwez et Taylor 1950]. La phase $\beta\text{-Ti}$ est cubique centrée de type $\beta\text{-Tungstène}$ avec un paramètre d'environ 3,1 Å. Le diamètre moyen d'un grain $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ est de 0,3 μm , beaucoup plus petit que celui de $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (quelques microns). Ceci implique que la croissance de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ est moins rapide que celle de $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$. Nous analyserons la croissance des quasicristaux par rapport à celles des cristaux dans le chapitre 4. La phase $\beta\text{-Ti}$ forme des bords encadrant les grains $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ et $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$.

Les clichés de diffraction électronique de différents axes de zone obtenus en tournant l'échantillon dans le microscope montrent que c'est une structure quasipériodique à 3 dimensions. La symétrie de cette phase est celle du groupe ponctuel icosaédrique $m\bar{3}5$, le même que celui du quasicristal Al-Mn [Shechtman, Blech, Gratias et Cahn 1984]. Les figures 3-1 (a), (b) et (c) montrent respectivement les trois principaux clichés de diffraction électronique de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ pris suivant les axes d'ordre 5, 3 et 2. Voir le chapitre 1 pour leurs indexations.

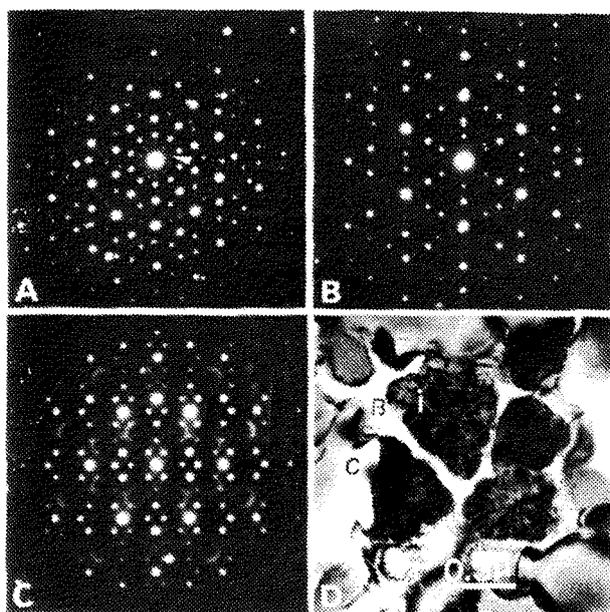


Figure 3-1 Clichés de diffraction électronique pris suivant les axes d'ordre 5 (a), 3 (b), 2 (c) et image en fond clair (d) qui montre la morphologie nodulaire monphasée de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$.

On peut noter la présence de diffusion diffuse sur le cliché d'axe d'ordre 2 suivant les directions des axes d'ordre 3 et 5. Ce type de diffraction a été remarquée dans plusieurs quasicristaux : l'alliage Al-Mn [Chattopadhyay et Mukhophyay 1987], Ti_2Mn [Kelton, Gibbons et Sabres 1988], Al-Cr [Zhang et Kuo 1987], Al-Mn-Zn-Cu [Mukhopahyay, Thangaraj, Chattopadhyay and Ranganathan 1987] et Al-Li-Cu [Heger, Lambert, Lang and Saintfort 1987, Goldman et Stephens 1988]. La diffusion diffuse est

donc une propriété structurale générale des quasicristaux désordonnés. Deux modèles ont été proposés : le modèle de l'état transitoire [Steinhardt 1988] et le modèle du verre icosaédrique [Stephens et Goldman 1986, Goldman et Stephens 1988]. Le premier prévoit de la diffusion diffuse lors d'une mise en ordre chimique partielle. C'est une extension de la théorie de l'état transitoire autrefois développée dans le cadre des cristaux [De Ridder, Van Tendeloo, Van Dyck and Amelinckx 1976]. Le deuxième modèle l'attribue au désordre structural dont les deux états extrêmes sont la quasipériodicité parfaite et l'état amorphe. Une analyse très détaillée a été effectuée sur la diffusion diffuse dans $i\text{-Ti}_2\text{Mn}$ en utilisant ces deux modèles [Gibbons, Kelton et Levine 1989].

3.3.2 Nodules eutectiques.

La phase $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ peut aussi être obtenue sous forme colonnaire dans des nodules eutectiques (figure 3-2). C'est une morphologie bien particulière à cette phase. Ces nodules eutectiques se forment par une croissance coopérative des phases $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ et TiFe , la dernière ayant une structure cubique de type CsCl ordonné. Le diamètre d'un nodule est d'environ $1\ \mu\text{m}$, quelquefois plus grand que celui de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ sous forme nodulaire monophasée. Donc, grâce à la présence de TiFe , la phase $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ croît plus vite. La largeur des colonnes est de 200 à 300 Å. Une autre phase cubique centrée inconnue, dont les grains sont indiquées par les flèches, précipite à la périphérie du nodule et inhibe la croissance eutectique. On l'appelle " $\alpha\text{-Ti}_2\text{Fe}$ ". La phase $\beta\text{-Ti}$, comme dans le cas précédent, enveloppe les nodules eutectiques.

La figure 3-3 montre une série d'images d'un nodule eutectique en fond clair (a) et en fond sombre des phases TiFe (b), $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (c) et $\alpha\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (d). On voit très clairement les composants du nodule. Les phases TiFe et $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ colonnaires croissent de façon coopérative, jusqu'au moment où la phase $\alpha\text{-Ti}_2\text{Fe}$ se forme sur les péninsules de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$. La dimension de $\alpha\text{-Ti}_2\text{Fe}$ est de quelques centaines d'angstroems. Finalement, la phase $\beta\text{-Ti}$ entoure le nodule. Les centres encadrés des photos (b) et (c) sont de nouveau agrandis dans les insertions en haut à droite pour démontrer les contrastes complémentaires des phases TiFe et $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$.

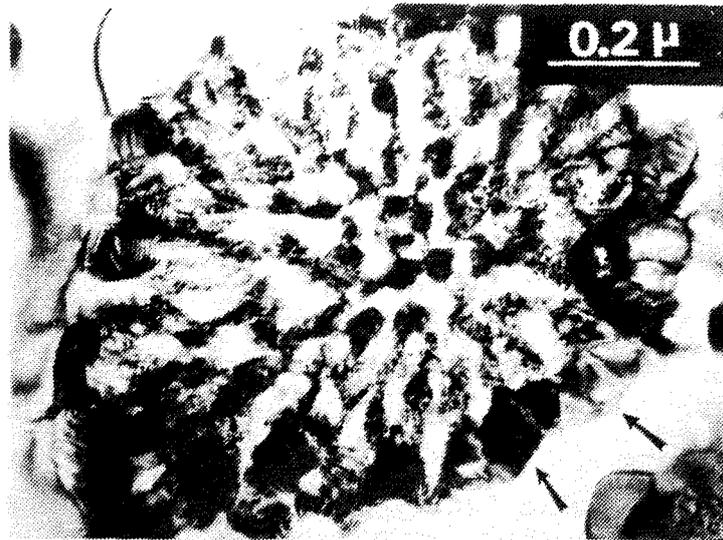


Figure 3-2 Un nodule eutectique constitué d'une croissance coopérative des phases $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ et TiFe . Une autre phase $\alpha\text{-Ti}_2\text{Fe}$ inconnue, dont les grains sont indiquées par les flèches, précipite à la périphérie du nodule et inhibe la croissance eutectique. La phase $\beta\text{-Ti}$ encercle le nodule.

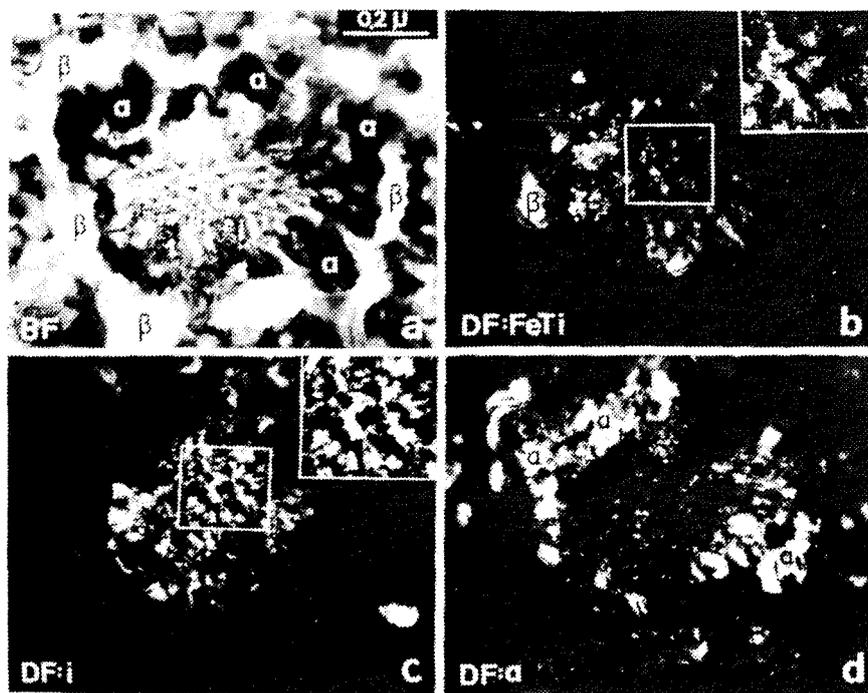


Figure 3-3 Une série d'images électroniques d'un nodule eutectique en fond clair (a) et en fond sombre de TiFe (b), de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (c) et de $\alpha\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (d). Les centres encadrés des photos (b) et (c) sont de nouveau agrandis dans les insertions en haut à droite pour démontrer les contrastes complémentaires des phases TiFe et $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$.

L'analyse semi-quantitative en S.D.E.X. (Spectrométrie par Dispersion d'Energie des Rayons X) détecte des différences stoechiométriques importantes entre ces deux phases (figure 3-4). La composition des colonnes i -Ti₂Fe est la même que celle des nodules i -Ti₂Fe. La phase TiFe contient moins de Ti, et sa composition approche la formule stoechiométrique TiFe. Donc, il y a bien un processus de transport d'éléments pendant la séparation de phases i -Ti₂Fe et TiFe à partir du liquide. Ceci implique que la composition de cette partie du ruban est plus riche en Fe que la composition nominale. L'Aluminium à quelques pourcents atomiques est présent dans toutes les phases, mais sa distribution semble plutôt homogène. Il ne participe donc pas au processus de diffusion auquel est associée la croissance eutectique.

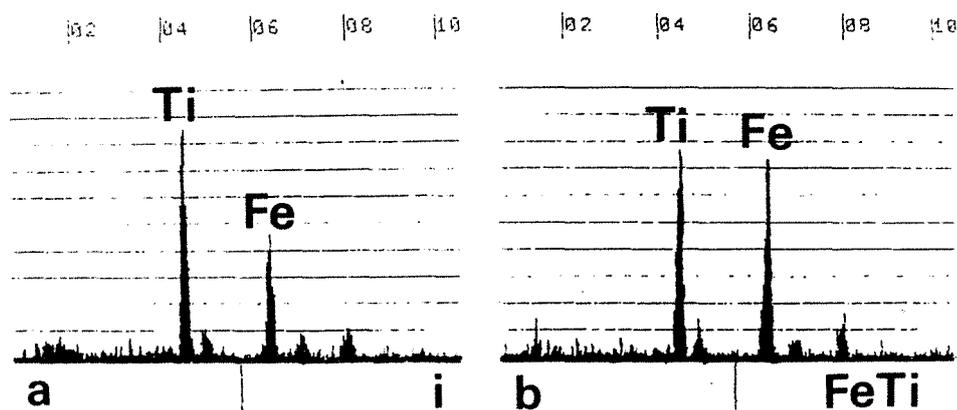


Figure 3-4 Pics des rayons X de Ti et Fe mesurés par S.D.E.X. montrant les différentes compositions chimiques des phases i -Ti₂Fe et TiFe qui constituent les nodules eutectiques.

Il existe des relations d'orientation cohérentes entre les phases qui constituent les nodules eutectiques. Les figures 3-5 (a), (b) et (c) montrent des clichés de diffraction superposés de i -Ti₂Fe et TiFe. De ces photos, nous pouvons tirer une relation cristallographique qui est résumée, sous forme d'une projection stéréographique polaire, sur la figure 3-5 (d). De la même manière, la relation d'orientation entre les phases i -Ti₂Fe et α -Ti₂Fe, montrée sur la figure 3-6 (d), est obtenue par une analyse des clichés de diffraction superposés de ces deux phases présentés sur les figures 3-6 (a), (b) et (c). Nous allons présenter, dans le paragraphe suivant, une discussion pour chaque phase cristalline à propos de sa relation structurale avec la phase i -Ti₂Fe.

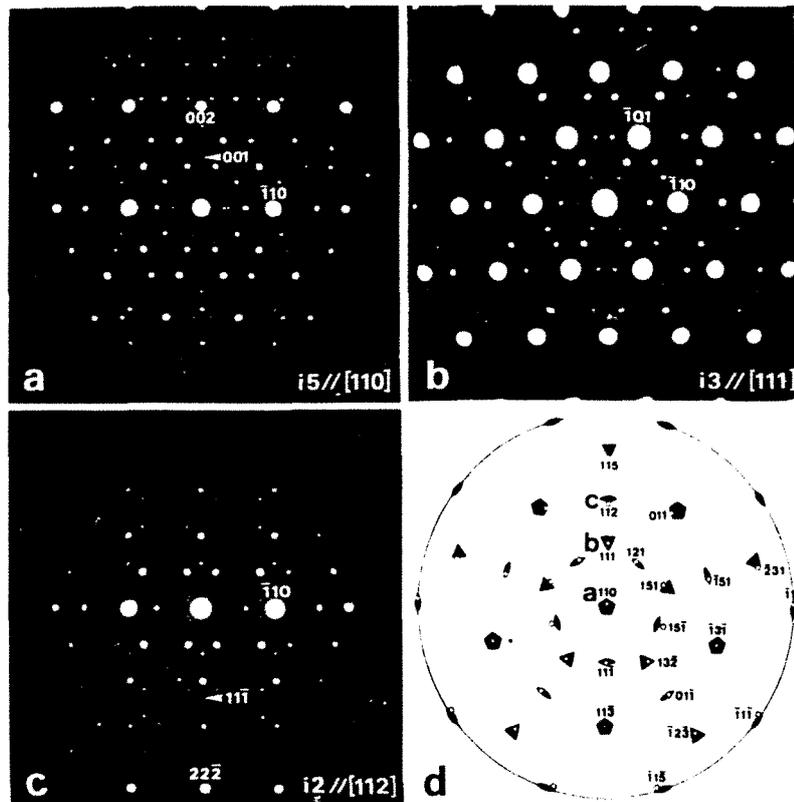


Figure 3-5 Clichés de diffraction électronique superposés de *i*-Ti₂Fe et TiFe (a, b, c) et la projection stéréographique polaire correspondante (d) qui résume la relation d'orientation entre ces deux phases.

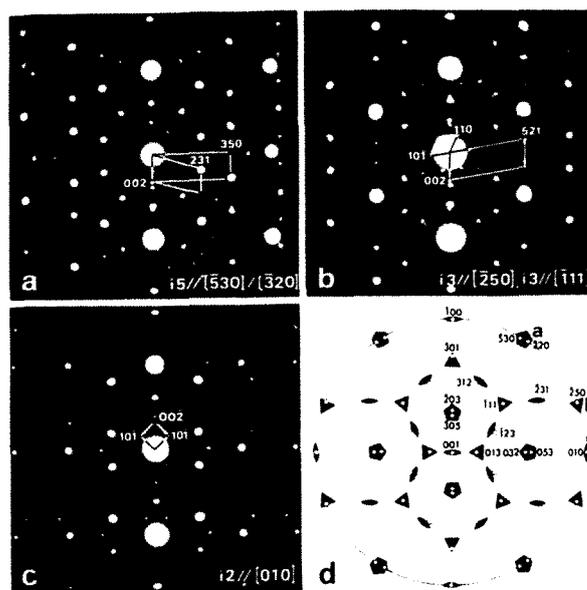


Figure 3-6 Clichés de diffraction électronique superposés de *i*-Ti₂Fe et α -Ti₂Fe (a, b, c) et la projection stéréographique polaire correspondante (d) qui résume la relation d'orientation entre ces deux phases.

3.4 DISCUSSION.

3.4.1 Vue générale sur les phases cristallines proches par la composition de Ti_2Fe .

Sur le diagramme de phase binaire Ti-Fe montré sur la figure 3-7 [Elliott 1965], il y a trois phases d'équilibre du côté riche en Titane : soit TiFe cubique de type CsCl [Duwez et Taylor 1950], α -Ti hexagonale compacte et β -Ti cubique centrée de type β -Tungstène. Dans nos rubans bruts de trempe, nous avons observé les cinq phases suivantes : c - Ti_2Fe , TiFe, β -Ti, α - Ti_2Fe et i - Ti_2Fe .

La phase β -Ti est stable au dessus de 590 °C. Au lieu de se décomposer en phase α -Ti, elle peut se maintenir jusqu'à l'ambiante lors du refroidissement rapide. Elle contient jusqu'à environ 30% de Fe selon l'analyse en S.D.E.X. et le paramètre de la maille est réduit à 3,1 Å, en accord avec les résultats de Levinger [1953]. Se formant après toutes les phases et n'ayant pas de relation d'orientation avec les autres, elle n'a pas de relation directe avec i - Ti_2Fe .

La phase TiFe est stable jusqu'au point de fusion à 1317 °C. Elle appartient au même groupe de phase A2 que β -Ti mais a une structure ordonnée de type CsCl. Sur les clichés de diffraction électronique des figures 3-5 (a), (b) et (c), les taches faibles indiquées par les flèches viennent du réseau ordonné. Le paramètre de sa maille est de 2,98 Å, légèrement inférieur à celui de β -Ti. L'existence d'une relation d'orientation cohérente entre les phases TiFe et i - Ti_2Fe qui coexistent dans les nodules eutectiques (figures 3-2, 3-3 et 3-5) signifie qu'il existe une relation structurale bien particulière. Néanmoins, il est difficile de l'envisager car la phase TiFe a une structure extrêmement simple où les atomes Ti et Fe se situent respectivement au sommet et au centre de la maille cubique. Nous allons en discuter dans le cas de l'alliage Al-Cu-Fe-Cr où une phase isotype coexiste avec un approximant orthorhombique du quasicristal décagonal (chapitre 5).

La phase i - Ti_2Fe est reliée de manière plus évidente aux phases c - Ti_2Fe et α - Ti_2Fe qui ont des structures cubiques complexes. Nous allons traiter par la suite les relations structurales entre ces deux phases cristallines et i - Ti_2Fe .

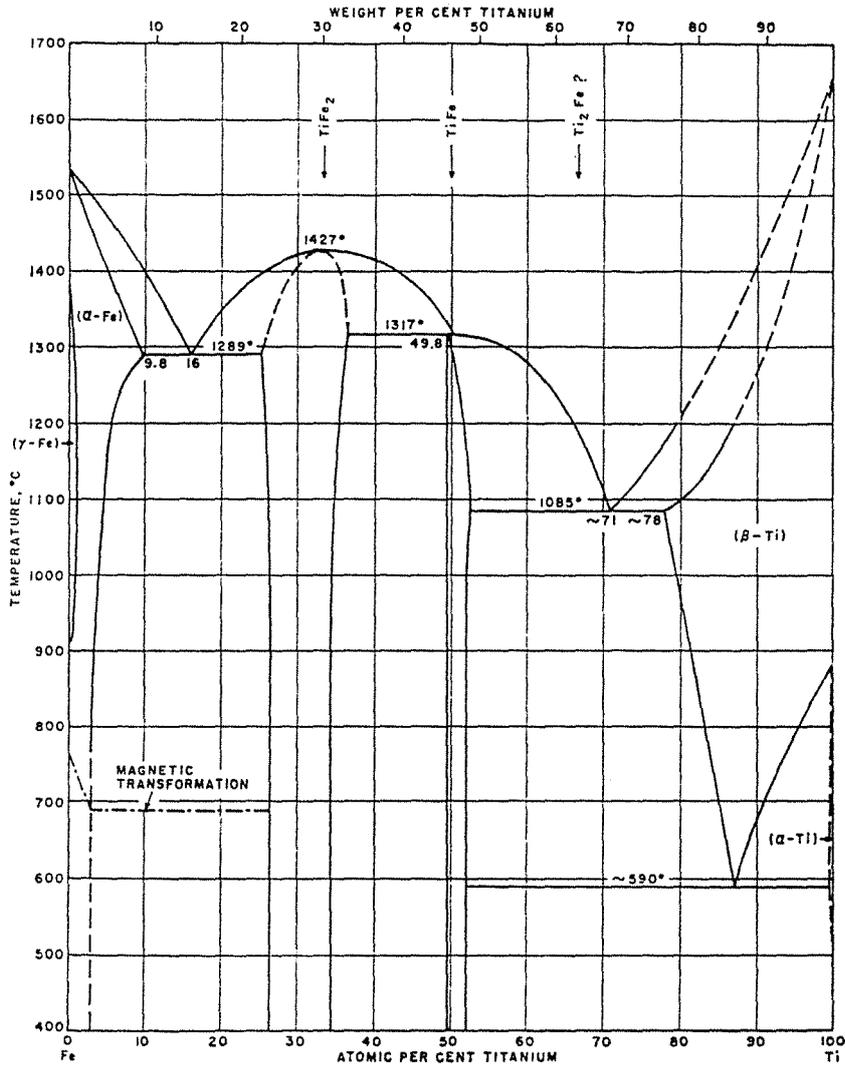


Figure 3-7 Diagramme de phase du système Ti-Fe (extrait de Elliott [1965]).

3.4.2 Phase c -Ti₂Fe.

La phase principale dans les rubans est c -Ti₂Fe qui a une structure cubique à faces centrées de type CdNi ($Fd\bar{3}m$, $a = 11,3 \text{ \AA}$) [Critchley et Jeffery 1965], isomorphe de Ti₂Ni [Duwez et Taylor 1950]. Des arguments ont été proposés sur l'existence de cette phase [Ence et Margolin 1956, Pearson 1958]. Polonis et Parr [1954], ayant trouvé cette phase dans les alliages de trempe, ont suggéré que c -Ti₂Fe est une phase binaire du système Ti-Fe stable autour des températures supérieures à 1000 °C. Puisque nos échantillons sont des rubans rapidement solidifiés, nous partageons leur interprétation. Zhang et Kuo. [1986] ont fait une

observation in-situ au M.E.T. de la transformation de phase sur un échantillon $(\text{Ti},\text{V})_2\text{Ni}$. Ils ont constaté que la phase $i\text{-}(\text{Ti},\text{V})_2\text{Ni}$ se transforme en phase cristalline $c\text{-Ti}_2\text{Ni}$ qui est isomorphe à $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$.

Il n'y a pas de relation d'orientation directe entre les phases $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ et $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ dans nos échantillons. Ces deux phases germent depuis le liquide simultanément et croissent indépendamment. La relation entre elles est mise en évidence par le fait que les deux phases ont des clichés de diffraction électronique qui se ressemblent et qu'elles ont sensiblement la même composition chimique (Ti_2Fe d'après les mesures de S.D.E.X.). On note aussi l'existence d'une petite quantité d'Aluminium (quelques pourcents atomiques).

Sur la figure 3-8 (a), nous montrons le cliché $[\bar{1}\bar{1}0]$ de $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$, où les taches intenses présentent une symétrie d'ordre pseudo-10 et se superposent bien à celles de la phase $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$. Cette ressemblance est schématisée sur la figure 3-8 (b), dont nous pouvons tirer la relation d'orientation suivante entre $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ et $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$:

- $i5 // c\text{-}[\bar{1}\bar{1}0]$
- $i2 // c\text{-}[\bar{1}10]$
- $i2 // c\text{-}[\bar{1}11]$
- $i2 // c\text{-}[\bar{1}14]$

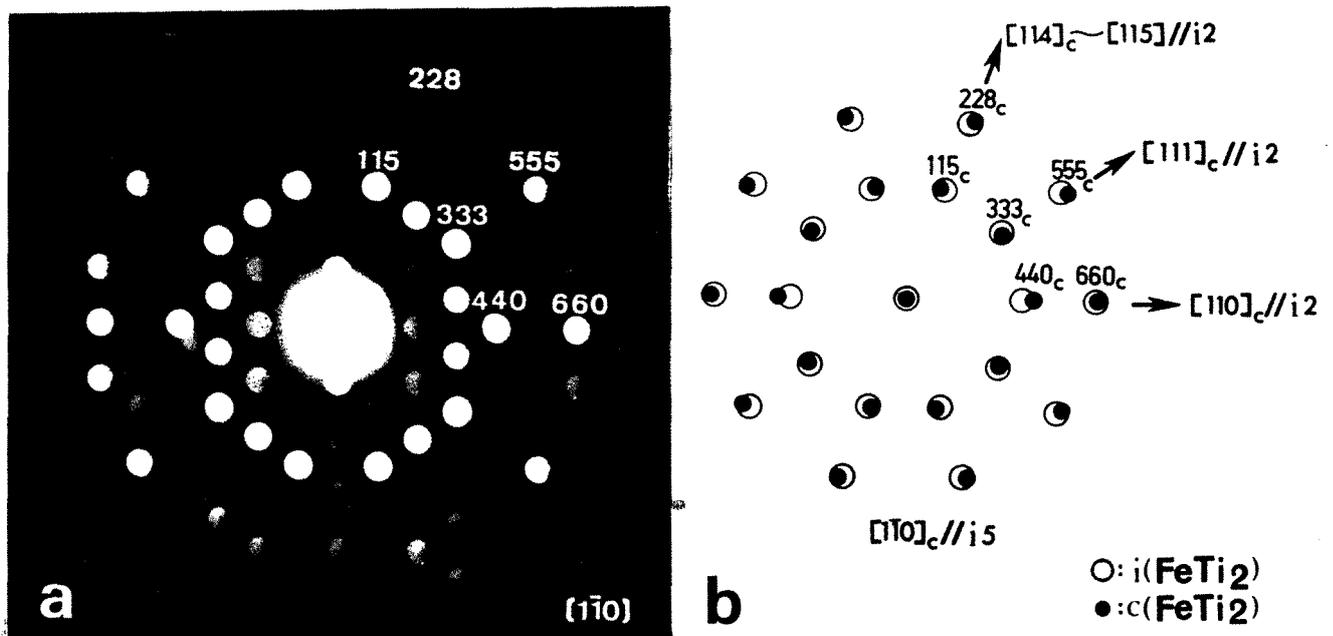


Figure 3-8 Cliché de diffraction électronique $[\bar{1}\bar{1}0]$ de $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (a) et positions des taches intenses superposées de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (cercles blancs) et $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (cercles noirs) (b).

Une telle relation a été trouvée dans le cas de $i\text{-(Ti,V)}_2\text{Ni}$ [Zhang et Kuo 1986].

Cette relation cristallographique pourrait aisément se comprendre en regardant la structure atomique de $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (figure 3-9). La maille de $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ contient deux types d'icosaèdres distordus autour des atomes Fe (icosaèdre A) et Ti (icosaèdre B), le premier étant compatible avec l'orientation des clusters icosaédriques de $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$. Cette structure peut donc être considérée comme un empilement périodique d'icosaèdres A autour des atomes Fe [Tamura et Verger-Gaugry 1991]. Dans l'espace à 6 dimensions, les phases $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ et $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ possèdent la même structure cubique. Une projection irrationnelle de celle-ci va générer la phase $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ et les projections rationnelles vont engendrer les approximants cristallins dont la phase $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ est un exemple [Verger-Gaugry 1990, Tamura et Verger-Gaugry 1991].

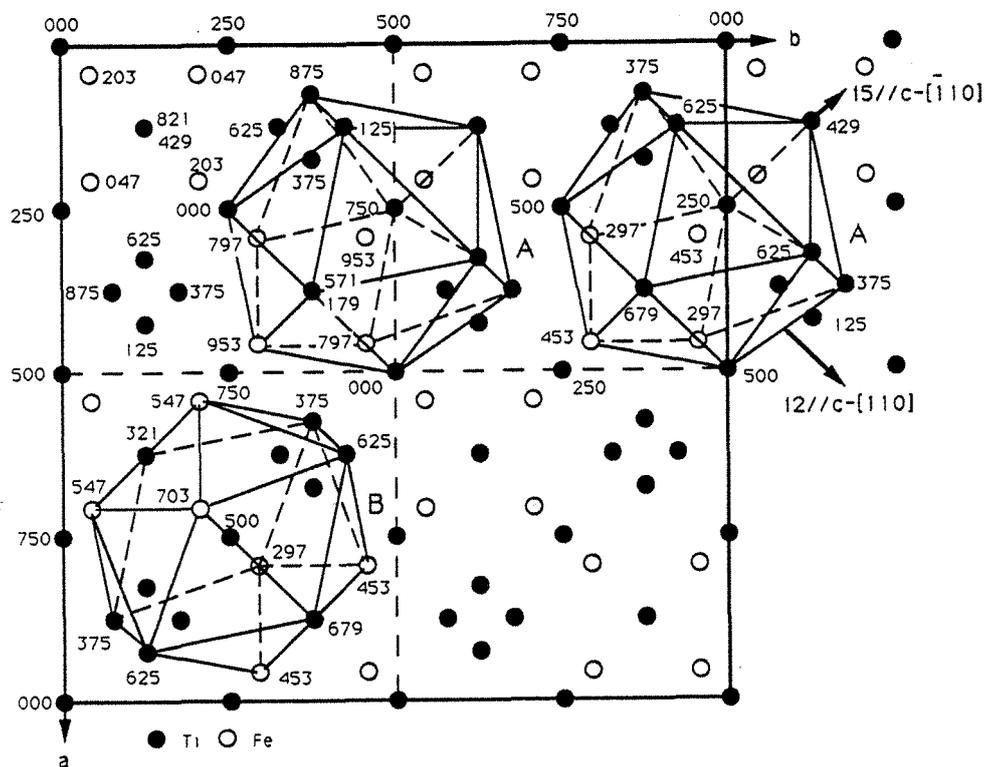


Figure 3-9 Structure atomique de $c\text{-Ti}_2\text{Fe}$ projetée suivant l'axe c . Les chiffres indiquent les positions atomiques suivant la direction projetée (unité = $a_c/1000$). La maille est définie par des traits épais. On distingue deux types d'icosaèdres A et B respectivement autour des atomes Fe (cercles blancs) et Ti (cercles noirs). Les icosaèdres A s'orientent de la même façon que ceux du quasicristal correspondant.

3.4.3 La phase α -Ti₂Fe.

C'est une phase nouvelle. Les figures 3-6 (a), (b) et (c) révèlent qu'elle a une structure cubique centrée de paramètre 13,1 Å. La relation d'orientation entre α -Ti₂Fe et *i*-Ti₂Fe est exactement la même que celle entre α -AlMnSi et *i*-AlMnSi observée par Guyot, Audier et Lequette [1986]. Puisque α -AlMnSi est aussi une phase cubique centrée, nous suggérons que α -AlMnSi et α -Ti₂Fe sont isomorphes.

La structure α -AlMnSi est bien connue [Cooper et Robinson 1966] et sa relation structurale avec les quasicristaux a été intensivement étudiée [Guyot et Audier 1985, Guyot, Audier et Lequette 1986, Elser et Henley 1987, Gratias, Cahn et Moser 1988]. D'après le schéma d'indexation de la phase icosaédrique proposée par Cahn, Shechtman et Gratias [1987] (cf. chapitre 1 et De Boissieu [1989]), la norme d_0 des vecteurs de base à 3 dimensions est reliée au paramètre a_6 d'un cube à 6 dimensions par $d_0 = a_6/\sqrt{2}$. Sur la figure 3-5 (a), nous voyons qu'une tache intense de *i*-Ti₂Fe se superpose à la réflexion (110) de TiFe, la norme de ce vecteur est donc $d = a_c/\sqrt{2} = 2,98/\sqrt{2} = 2,11$ Å, où $a_c = 2,98$ Å est le paramètre de TiFe. Si l'on définit $d_0 = \tau \cdot d$, on a $a_6 = 4,83$ Å. D'après Elser et Henley [1985], si la projection du cube à 6 dimensions s'effectue de telle façon qu'un hyperplan de projection soit défini par les vecteurs $(p \ p \ q \ 0 \ 0 \ q)$, $(q \ -q \ 0 \ p \ p \ 0)$ et $(0 \ 0 \ p \ q \ -q \ -p)$ alors la structure quasipériodique se produira lorsque p/q sera égal à τ . Par contre, on obtiendra une série d'approximants cubiques lorsque les rapports $p/q = 1/0, 1/1, 2/1$ etc. seront rationnels. Les paramètres de ces structures cubiques sont $\tau \cdot a_6/\cos 18^\circ$, $\tau^2 \cdot a_6/\cos 18^\circ$, $\tau^3 \cdot a_6/\cos 18^\circ$ etc.. Puisque $a_\alpha = 13,1$ Å $\tau^2 \cdot a_6/\cos 18^\circ = 13,3$ Å, on peut dire que la phase α -Ti₂Fe, comme α -AlMnSi, provient d'une projection rationnelle de type 1/1 du cube à 6 dimensions.

3.5 CONCLUSIONS.

Un nouveau quasicristal icosaédrique a été découvert dans l'alliage Ti₂Fe obtenu par solidification rapide. Ce quasicristal *i*-Ti₂Fe apparaît sous deux morphologies bien différentes, soit sous forme de grains nodulaires monophasés qui coexistent avec les phases cristallines *c*-Ti₂Fe et β -Ti, soit comme un composant colonnaire des nodules eutectiques où il croit

coopérativement avec la phase TiFe. Dans ce dernier cas, une nouvelle phase cubique centrée α -Ti₂Fe, qui est isomorphe de α -AlMnSi, précipite sur les péninsules de *i*-Ti₂Fe. Il y a des relations d'orientation cohérentes entre FeTi, α -Ti₂Fe et *i*-Ti₂Fe dans un nodule eutectique. L'analyse de la structure atomique de *c*-Ti₂Fe montre que cette phase peut se décrire comme un arrangement périodique d'icosaèdres distordus autour de l'atome Fe. Ces icosaèdres s'orientent de la même façon que les icosaèdres parfaits du quasicristal icosaédrique correspondant.

Bibliographie.

- Cahn J. W., Shechtman D., and Gratias D., *J. Mater. Res.*, **1**, 13 (1985).
- Chattopadhyay K. and Mukhopahyay N. K., *Proceedings of the International Workshop on Quasicrystals, Beijing (1987)*.
- Cooper M. and Robinson K., *Acta Cryst.*, **20**, 614 (1966).
- Critchley J. K. and Jeffery J. W., *Acta Cryst.*, **19**, 674 (1965).
- De Boissieu M., thèse de l'INPL, Nancy, (1989).
- De Ridder R., Van Tendeloo G., Van Dyck D., and Amelinckx S., *Phys. Stat. Sol.*, (a), **38**, 663 (1976).
- Dénoyer F., Heger G., Lambert M., Lang J. M., and Saintfort P., *J. Phys. Paris*, **48**, 1357 (1987).
- Dunlap R. A., O'Handley R. C., McHenry M. E., and Chatterjee R., *Phys. Rev. B*, **37**, 8484 (1988).
- Duwez P. and Taylor J. L., *J. Metals*, **2**, 1173 (1950).
- Elliott R. P., *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw-Hill Book Company, pp. 438 (1965).
- Elser V. and Henley C. L., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2883 (1985).
- Ence E. and Margolin H., *J. Metals*, **8**, 572 (1956).
- Gibbons P. C., Kelton K. F., and Levine L. E., *Phil. Mag. B*, **59**, 593 (1989).
- Goldman A. I. and Stephens P. W., *Phys. Rev. B.*, **37**, 2826 (1988).
- Gratias D., Cahn J. W. and Moser B., *Phys. Rev. B.*, **38**, 1648 (1988).
- Guyot P. and Audier M., *Phil. Mag. B*, **52**, L15 (1985).
- Guyot P., Audier M. and Lequette R., *J. Physique*, **47**, c3, 389 (1986).
- Kelton K. F., Gibbons P. C., and Sabres P. N., *Phys. Rev. B*, **38**, 7810 (1988).
- Levinger B. W., *J. Metals*, **5**, 195 (1953).
- Mukhopahyay N. K., Thangaraj N., Chattopadhyay K., and Ranganathan S., *Mater. Res.*, **2**, 299 (1987).
- Pearson W. B., *A Hand Book of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergaman Press LTD., pp. 661 (1958).
- Polonis D. H. and Parr J. G., *J. Metals*, **6**, 1148 (1954).
- Shechtman D., Blech I., Gratias D., and Cahn J. W., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984).
- Steinhardt P. J., non publié (1988).
- Stephens P. W. and Goldman A. I., *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1168 (1986).
- Tamura N. and Verger-Gaugry J. L., *Troisième Colloque D'Expression Française sur les Transitions de Phases, Djerba, Tunisie, Phase Transition*, in press (1991).

Vergèr-Gaugry J. L., *Number Theory and Phys.*, **47**, 128 (1990).
Ye H. Q., Wang D. N., and Kuo K. H., *Ultramicroscopy*, **16**, 273 (1985).
Zhang H. and Kuo K. H., private communication, (1987).
Zhang X. and Kelton K. F., *Phil. Mag. Lett.*, **62**, 265 (1990).
Zhang Z. and K. H. Kuo, *Phil. Mag. B*, **54**, L83 (1986).
Zhang Z., Ye H. Q., and Kuo K. H., *Phil. Mag. Lett. A*, **52**, L49 (1985).

CHAPITRE 4 : MECANISMES DE CROISSANCE DES QUASICRISTAUX STABLES

Jusqu'à une date récente, très peu de recherches avaient été effectuées sur le mécanisme de croissance des quasicristaux. La principale difficulté résidait dans l'élaboration, car la plupart des quasicristaux sont par nature métastables. Leur fabrication exige des moyens de solidification rapide, il est donc impossible d'étudier de façon précise le processus de croissance.

Seuls deux quasicristaux stables étaient connus avant 1987 : Al-Li-Cu [Dubost, Lang, Tanaka, Sainfort et Audier 1986] et Ga-Mg-Zn [Ohashi et Spaepen 1987], mais ces alliages sont extrêmement difficiles à maîtriser à cause de l'évaporation des éléments légers tels que Li, Mg, etc.. Il a fallu attendre les découvertes de nouveaux quasicristaux stables par Tsai et al. dans les systèmes métalliques Al-Cu-(Fe, Ru, Os) [Tsai, Inoue et Masumoto 1987, 1988], Al-Co-(Cu, Ni) [Tsai, Inoue et Masumoto 1989] et plus récemment Al-Pd-(Mn, Re) [Tsai, Inoue, Yokoyama et Masumoto 1990] pour que la recherche reprenne son dynamisme. Ces quasicristaux se forment aisément par solidification conventionnelle et ont des structures quasipériodiques très ordonnées.

Notre objectif consiste à comprendre les mécanismes de croissance et les structures des quasicristaux stables. Nous avons choisi d'étudier les phases icosaédriques dans les alliages $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ et $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$. Pour ces études, nous avons analysé des diagrammes de diffraction des neutrons qui permettent de déterminer à la fois la structure et les transformations de phase au cours des chauffages, des refroidissements et des recuits. Les deux premiers paragraphes 4.1 et 4.2 vont être consacrés aux études des transformations de phase dans ces deux alliages. Dans le dernier paragraphe 4.3, nous essayerons d'analyser la caractéristique de la croissance des quasicristaux stables par rapport à celle de cristaux. Nous avons parfois complété ces résultats par des observations au Microscope Electronique à Transmission (M.E.T), par des analyses à la microsonde, ou encore par des mesures d'Analyse Thermique Différentielle (A.T.D).

4.1 LA PHASE ICOSAEDRIQUE DANS L'ALLIAGE $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

4.1.1 Caractéristiques de la phase icosaédrique dans l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

L'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ a fait l'objet de très nombreuses publications, car cette phase icosaédrique (phase I) possède trois caractéristiques uniques par rapport aux autres quasicristaux :

-la caractéristique principale provient de sa structure particulière [Ishimasa, Fukano et Tsuchimori 1988] qui appartient au type cubique à faces centrées à six dimensions (superstructure de type F) [Ebalard et Spaepen 1989], alors que tous les quasicristaux icosaédriques trouvés auparavant sont de type cubique simple (type P). D'après le schéma d'indexation de Cahn, Shechtman et Gratias [1985], où deux indices principaux (N, M) sont employés, les raies de la surstructure F ont des indices N impairs. Par la suite pour simplifier la présentation, nous affecterons, pour chaque pic de diffraction, une lettre suivant la convention proposée par Ishimasa et al. [1988]. Nous avons résumé dans le tableau 4-1 les références en lettre majuscules, les indices principaux (N, M), les indices complets des raies dans la zone angulaire couverte par le diffractomètre ($2\theta = 20^\circ\text{-}100^\circ$), ainsi que la position des raies en $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$) mesurée à 1070 K. Ces positions correspondent au réseau cubique à six dimensions de paramètre $a_6 = 6,43 \text{ \AA}$. Les trois raies E (7,11), G (11,16) et N (27,43), ayant des indices N impairs, viennent du superréseau F.

-la deuxième caractéristique est sa structure quasipériodique parfaite [Hiraga, Zhang, Hirabayashi, Inoue et Masumoto 1988]. Par exemple, on ne voit plus le contraste tacheté des images électroniques des quasicristaux désordonnés, comme c'est le cas dans l'alliage Ti_2Fe (voir la figure 3-1 (d) du chapitre 3). Sur les diagrammes de diffraction, on observe des réflexions parfaitement quasipériodiques et bien nettes.

-la stabilité thermodynamique constitue la troisième caractéristique. Cette phase, au moins pour cette composition spécifique, est stable à haute température. Ceci a été révélé d'abord par Audier et Guyot [1989], qui ont constaté, par une étude en microscopie électronique à haute résolution, que l'état d'équilibre à l'ambiante possède une structure microcristalline constituée d'un approximant rhomboédrique de paramètres $a = 32,08 \text{ \AA}$ et

Tableau 4-1 Références en lettres majuscules, indices principaux (N , M), indices complets (h , h' , k , k' , l , l') et positions en $Q_{||} = 4\pi\sin\theta/\lambda$ (\AA^{-1}) de la phase icosaédrique dans l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ à 1070 K.

raie	N	M	h	h'	k	k'	l	l'	$Q_{ }$
D	6	9	1	2	0	1	0	0	1,644
E	7	11	1	2	0	0	1	1	1,807
F	8	12	2	2	0	0	0	0	1,901
G	11	16	1	3	0	0	0	1	2,206
H	14	21	2	3	0	0	1	0	2,516
K	18	29	2	3	0	0	1	2	2,928
L	20	32	2	4	0	0	0	0	3,080
N	27	43	3	4	0	0	1	1	3,572
*O	28	44	2	4	0	0	2	2	3,623

* : la raie O n'a pas été observée dans la ref. [Ishimasa et al. 1988].

$\gamma = 36^\circ$. Son existence a été confirmée par diffraction X [Dénoyer, Heger, Lambert, Audier et Guyot 1990]. Cette structure microcristalline se transforme en phase I à haute température en passant par un état intermédiaire, appelé "structure quasicristalline modulée" [Janot, Audier, De Boissieu et Dubois 1991, Audier, Bréchet, De Boissieu, Guyot, Janot et Dubois 1991]. Cette transformation est très sensible aux conditions de chauffage ou de refroidissement et surtout à la composition chimique de l'alliage. Il existe même une zone de composition très étroite où la phase icosaédrique est stable à l'ambiante [Bancel 1991]. Calvayrac, Quivy, Bessière, Lefebvre, Cornier-Quiquandon et Gratias [1990] ont suggéré que la phase icosaédrique dans le système Al-Cu-Fe peut être stable dès la température ambiante.

Les études par diffraction X [Bancel 1989] et par diffraction des neutrons à haute résolution [Audier, De Boissieu, Dubois et Janot 1990] ont révélé des pics de Bragg asymétriques et élargis de la structure microcristalline rhomboédrique par rapport à ceux de la phase I. Cette différence est représentée sur la figure 4-1, qui compare quelques profils de pics de diffraction des neutrons de ces deux structures.

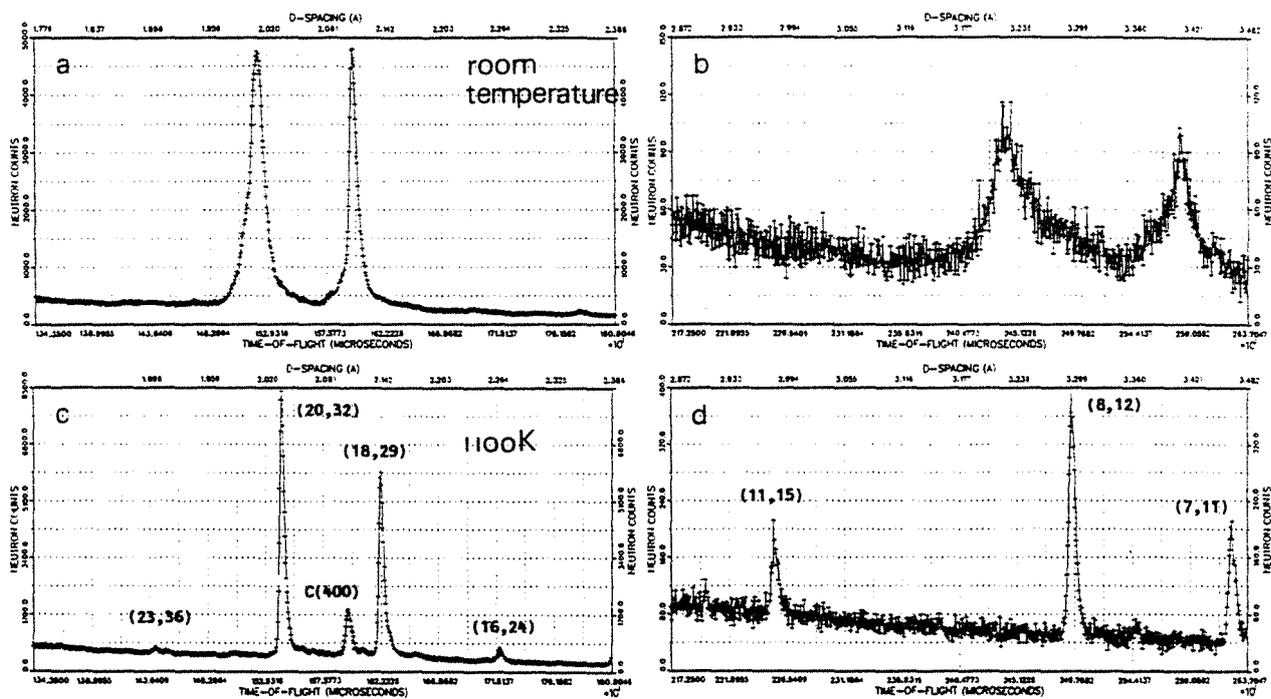


Figure 4-1 Profils de pic de diffraction des neutrons à haute résolution de l'alliage $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ mesuré à "The Intense Pulsed Neutron Source of Argonne National Laboratory". La phase microcristalline rhomboédrique ((a) et (b), à l'ambiante) a des pics de Bragg très élargis par rapport à ceux de la phase I ((c) et (d), à 1100 K). Les indices principaux sont marqués sur les pics correspondants. C(400) désigne la raie (400) d'une phase cubique.

Dans notre présente étude, la structure rhomboédrique microcristalline ne peut pas facilement être distinguée de la phase I à cause de la faible résolution du diffractomètre. Par la suite, nous désignerons les pics de diffraction de la phase rhomboédrique (phase R) par les lettres ; D', E', ..., N', O' ; ayant les positions correspondantes à celles de la phase I.

Le diagramme de phase du système Al-Cu-Fe a été étudié dès 1939 par Bradley et Goldschmidt [1939]. Ils ont trouvé une phase "φ" non indexable qui est en fait la phase icosaédrique (ou son dérivé à basse température : la phase R ou la structure modulée). Notre composition se situe dans une zone triphasée constituée de la phase φ, une phase monoclinique de type $Al_{13}Fe_4$ et une surstructure de la phase CsCl. Le diagramme de diffraction des neutrons à haute résolution de cette dernière est montrée sur la figure 4-2 qui s'indexe avec un paramètre de 8,28 Å (la composition précise de cet alliage est inconnue). Cependant, il

reste encore quelques pics de faible intensité qui ne sont pas interprétés. Ces pics sont identifiables sur la courbe représentant la différence entre le diagramme observé et celui simulé. Ceci implique que cette phase cubique peut avoir une surstructure plus grande.

Notre travail porte sur une description complète de toutes les transitions de phase qui ont lieu depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide dans les alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ brut et hypertrempe. Cette étude nous permettra de comprendre quand et comment cette phase I se forme ou se décompose, de manière quantitative et directe. Pour cela, nous avons effectué des mesures de diffraction des neutrons in-situ, technique particulièrement adéquate pour observer les transitions de phase dans un échantillon volumineux.

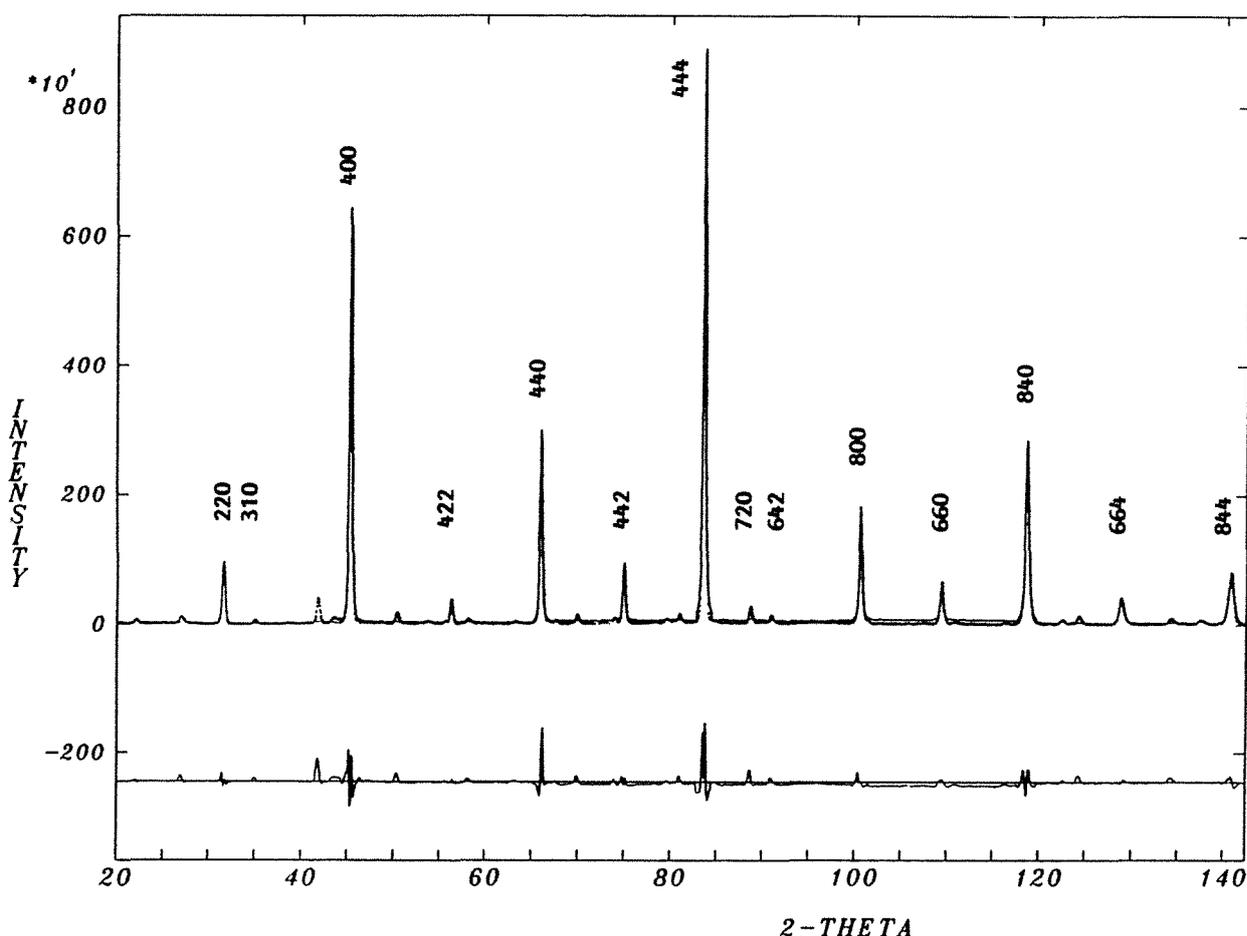


Figure 4-2 Diagramme de diffraction des neutrons à haute résolution de la phase cubique mesuré à 4 K au diffractomètre D2B. La longueur d'onde utilisée est 1,596 Å. La courbe inférieure représente la différence entre le diagramme observé et celui simulé.

4.1.2 Préparation des échantillons et expériences.

Des lingots cylindriques de composition $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ont été obtenus par aspiration de l'alliage liquide élaboré dans un four de fusion à sole froide. Ces lingots ont un diamètre de 8 mm. Cet alliage a été refondu, puis trempé sur une roue en cuivre tournant à grande vitesse sous une atmosphère d'Hélium afin de produire un ruban.

Deux expériences ont été effectuées sur le diffractomètre des neutrons D1B (c. f. l'annexe) à l'Institut Laue Langevin à Grenoble :

-la première expérience consiste à étudier un morceau du lingot (environ 30 mm de longueur) mis dans un container en monocristal de saphir. Ce container est orienté de telle façon que les diffractions de Bragg se situent en dehors des mesures effectuées. Différents traitements thermiques ont été réalisés pour étudier les transformations de phase lors des chauffages, des refroidissements et en particulier des recuits où la phase I croît de façon isotherme.

-la deuxième expérience consiste à examiner les transformations de phase dans les rubans hypertrempés placés dans un tube vitreux pendant une montée en température.

Les containers sont placés au centre du four de chauffage sous vide. La zone angulaire $2\theta = 20^\circ\text{-}100^\circ$ couverte par le diffractomètre D1B a été choisie afin d'observer les pics de Bragg les plus importants de la phase I. Le flux puissant du faisceau neutronique et le multi-détecteur nous permettent d'acquérir un diagramme de diffraction en 3 minutes, intervalle de temps suffisamment bref pour enregistrer de façon continue les transformations de phase.

Nous utiliserons dans le paragraphe 4.1 la température de contrôle (set temperature) pour le traitement des données. La température réelle (sample temperature) est approximativement 10 K inférieure à la température de contrôle.

4.1.3 Transformations de phase du lingot $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

La figure 4-3 montre le diagramme de diffraction des neutrons du lingot $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ brut. La phase principale peut s'indexer selon le schéma d'indexation de Cahn et al. [1985]. Selon Audier [communication privée, 1990], cette phase est en fait la phase R à l'état microcristallin. Les

lettres D', E', etc. sont utilisées pour distinguer cette phase de la phase I vraie. L'indexation des autres réflexions met en évidence la présence des phases θ -Al₁₃Fe₄ monoclinique [Black 1955] et C cubique.

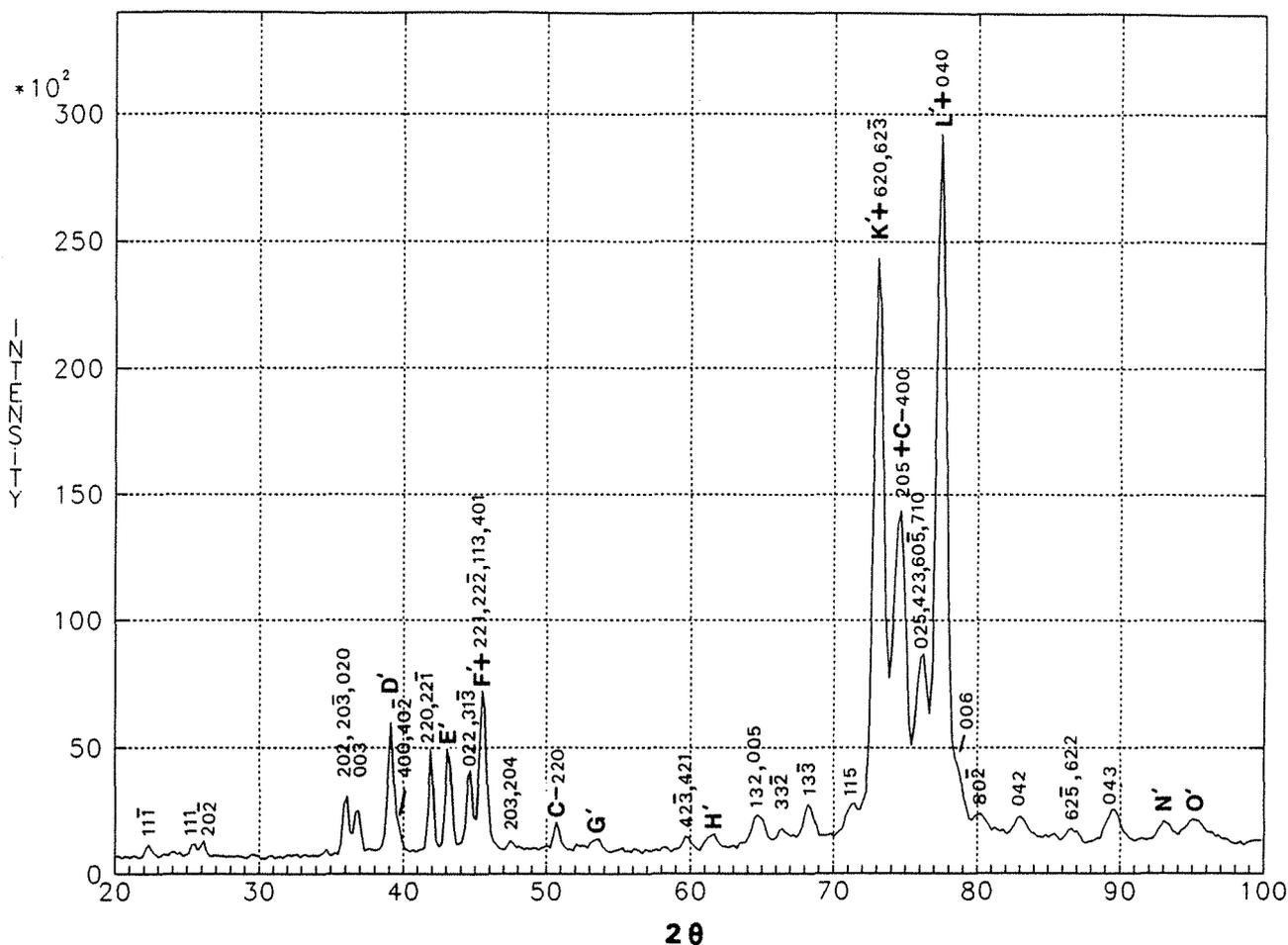
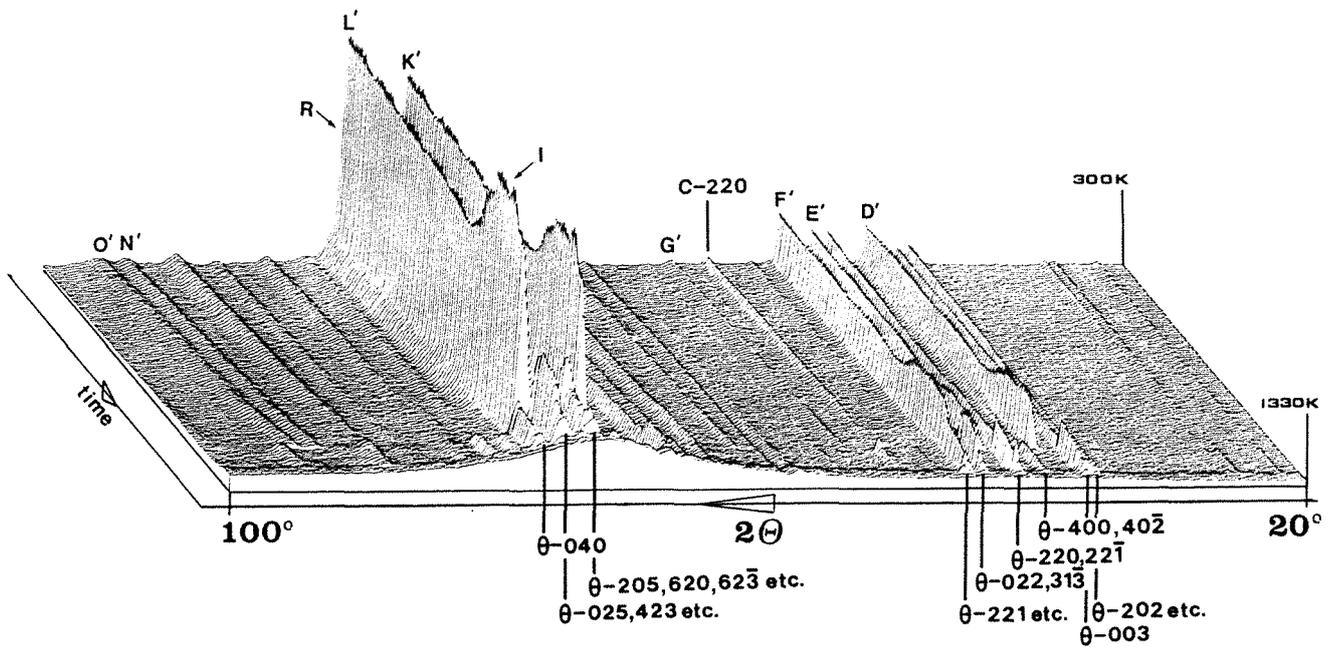


Figure 4-3 Diagramme de diffraction des neutrons du lingot Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ brut à l'ambiante. Les pics de la phase R sont indiqués par les lettres D', E', etc.. Les pics de la phase C sont indiqués par la lettre C. Tous les autres pics indexés viennent de la phase θ .

4.1.3.1 Montée en température.

Nous avons effectué une montée en température depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide à 1330 K.

Les transformations de phase pendant ce chauffage se révèlent sur la vue tri-dimensionnelle de l'évolution des diagrammes de diffraction neutronique (figure 4-4).



R : phase rhomboédrique, I : phase icosaédrique, θ : $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, C : phase cubique

Figure 4-4 *Vue en perspective de l'évolution des diagrammes de diffraction des neutrons pendant la montée en température depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide. Puisque le chauffage ne s'est pas effectué à vitesse constante, le profil de température n'a pas été tracé sur cette figure.*

Nous voyons les quatre transformations de phase suivantes :

-à 910 K, la phase R se transforme en phase I vraie. Cette réaction est caractérisée par une montée des pics de la phase R. On note aussi la disparition de la phase C, visualisée par le pic C-220. Donc, cette transformation se déroule suivant la réaction : $R + \theta + C \rightarrow I + \theta$.

-à partir d'environ 1100 K, les pics de la phase I commencent à chuter de façon significative, alors qu'au contraire ceux de la phase θ augmentent. De plus, le soulèvement graduel du fond de diffusion indique la présence de liquide (phase L) : la décomposition de la phase I est donc une réaction péritectique. Puisque le pic C-220 réapparaît, cette transformation de phase se décrit comme la suivante : $I + \theta \rightarrow \theta + C + L$.

-la phase C disparaît à 1250 K.

-finalement, la phase monoclinique $\theta\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ fond dans le liquide à 1317 K.

La première transformation de phase est très importante, car elle affirme de manière directe que la phase I dans cet alliage est stable à haute température. La partie de la figure 4-4 où cette réaction se déroule est de nouveau agrandie dans les figures 4-5 (a) et (b) pour mettre en évidence la participation des phases θ et C à la formation de la phase I. Sur la figure 4-5 (b), le pic K est supprimé pour faire apparaître les pics des phases θ et C cachés derrière lui. On voit non seulement que le pic C-400 disparaît mais aussi que les pics θ -025,423 changent d'intensité. Les phases cristallines θ et C sont donc toutes impliquées dans la transition $R \rightarrow I$.

En outre, cette transformation est accompagnée d'une diminution des largeurs de pic. Ce fait peut signifier une mise en ordre dans la structure microcristalline rhomboédrique vers une structure quasipériodique parfaite. Le pic D ($N = 6, M = 9$), bien isolé des pics voisins et assez intense, est représentatif de la phase I. Comme montré dans la figure 4-6, à partir de 910 K où la transition $R \rightarrow I$ commence, la largeur totale à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de ce pic diminue jusqu'à la fin de cette réaction à 1000 K. Ensuite, elle atteint la résolution de D1B (voir l'annexe 3). Au-dessus de 1165 K, puisque la phase I commence à se décomposer, cette largeur de pic augmente à nouveau avant la disparition complète de la phase I.

Pour mieux suivre les réactions concernant la phase I, nous montrons également dans la figure 4-6 l'évolution de l'intensité intégrée du pic D pendant cette montée en température.

A partir de 910 K, l'intensité du pic D augmente jusqu'à 1000 K où elle devient stable. C'est la signification de la formation de la phase I à partir de la phase R.

Après 1117 K, cette intensité commence à chuter brutalement. Ceci correspond à la décomposition péritectique de la phase I.

A 1165 K, le pic D, et ainsi la phase I, disparaît complètement.

Brièvement, pendant la montée en température depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide dans le lingot $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, nous avons les transformations de phase suivantes :

910 K, 2,6 K/min., $R + \theta + C \rightarrow I + \theta$

1117 K, 4,3 K/min., $I + \theta \rightarrow \theta + C + L$

1250 K, 4,4 K/min., $\theta + C + L \rightarrow \theta + L$

1317 K, 4,4 K/min., $\theta + L \rightarrow L$.

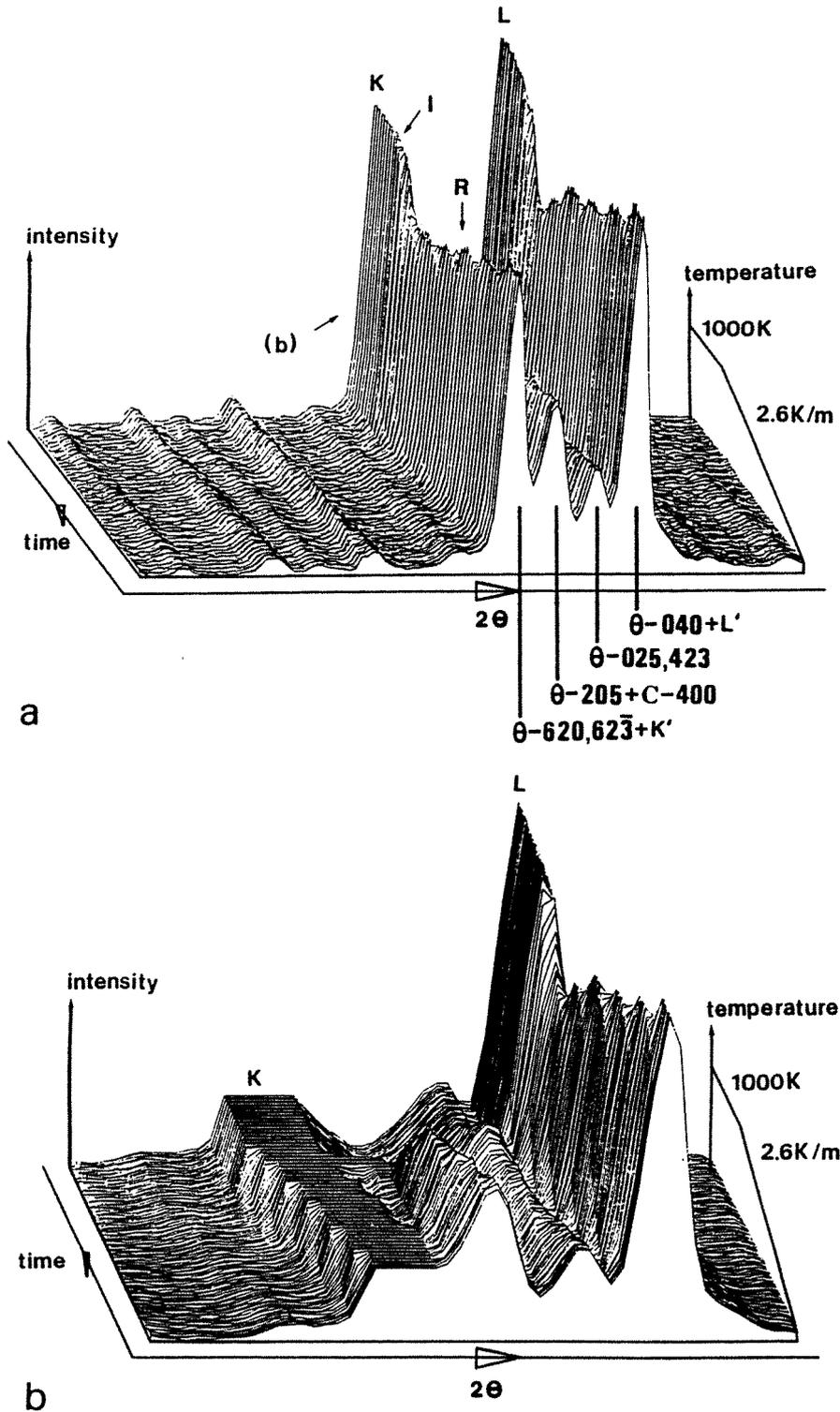


Figure 4-5 Vues en perspectives élargies de la partie de la figure 4-4 où la transformation $R + \theta + C \rightarrow I + \theta$ se déroule. Dans la vue (b), le pic K est supprimé pour faire apparaître les pics des phases θ et C cachés derrière.

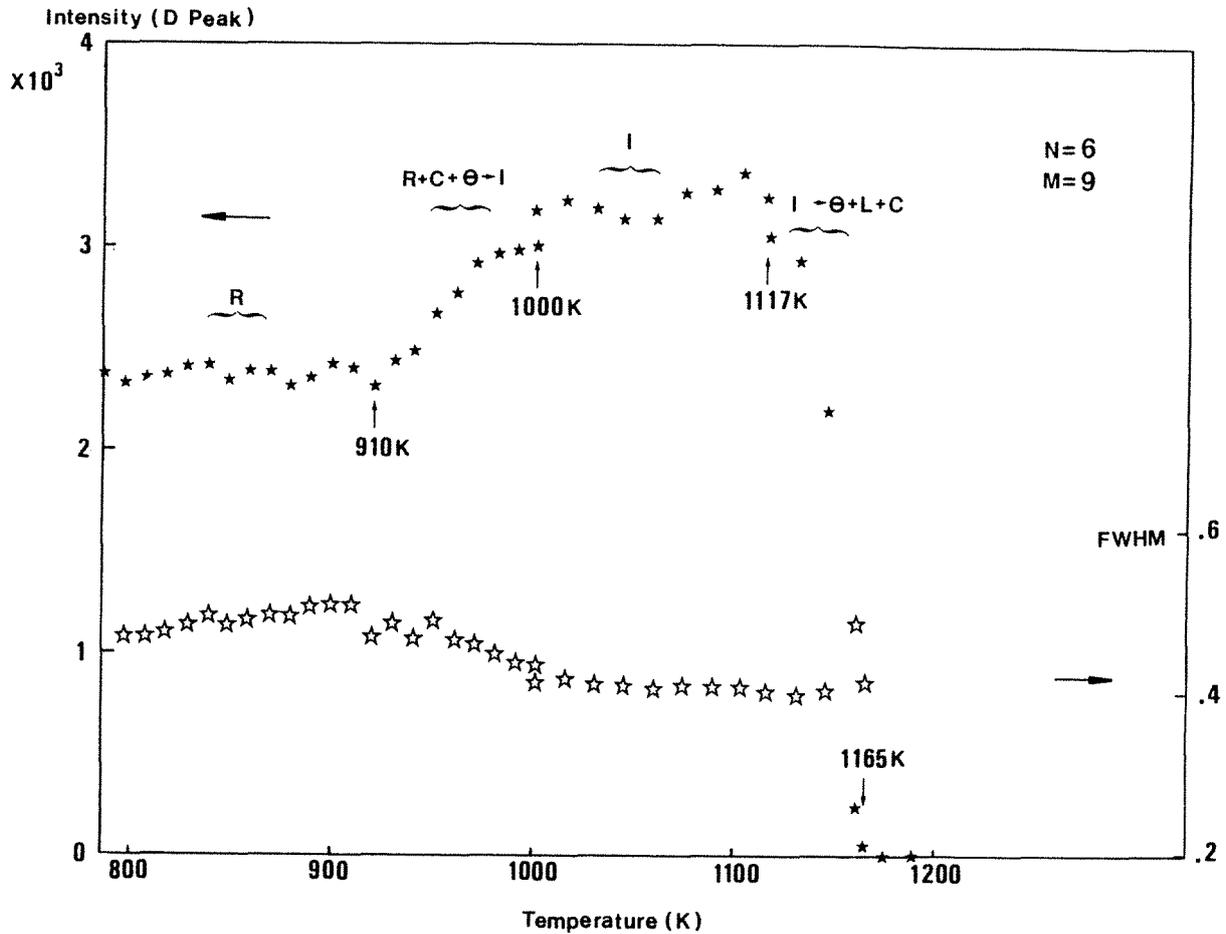


Figure 4-6 *Largeur (FWHM en $2\theta^\circ$, l'ordonnée à droite) et intensité (comptages des neutron, l'ordonnée à gauche) du pic D en fonction de la température pendant la montée en température.*

4.1.3.2 Refroidissement.

Après le chauffage, un refroidissement a été effectué à la vitesse de 1 K/min. depuis l'état liquide (1325 K) jusqu'à l'état solide (1070 K) où la croissance de la phase I est presque terminée.

Ce processus est résumé dans la vue tri-dimensionnelle de l'évolution des diagrammes de diffraction (figure 4-7).

La première réaction péritectique a lieu à $T_1 = 1304$ K, où se forme la phase orthorhombique η - Al_5Fe_2 [Schuber, Rosler, Kluge, Anderko and Harle 1953]. Nous n'avons pas observé la présence de cette phase pendant le chauffage. Il est possible que ceci soit dû au changement de la composition réelle à cause de l'évaporation des éléments à haute température.

Les trois transitions suivantes sont les mêmes que celles observées lors du chauffage et sont donc réversibles :

- la formation de θ à $T_2 = 1284 \text{ K} : \eta + L \rightarrow \theta + L$
- la formation de C à $T_3 = 1218 \text{ K} : \theta + L \rightarrow \theta + L + C$
- la formation de I à $T_4 = 1134 \text{ K} : \theta + L + C \rightarrow \theta + I$.

La phase I croit pendant la dernière réaction. Sa croissance est presque terminée à la fin du refroidissement à 1070 K, mais un résidu de la phase θ est encore présent.

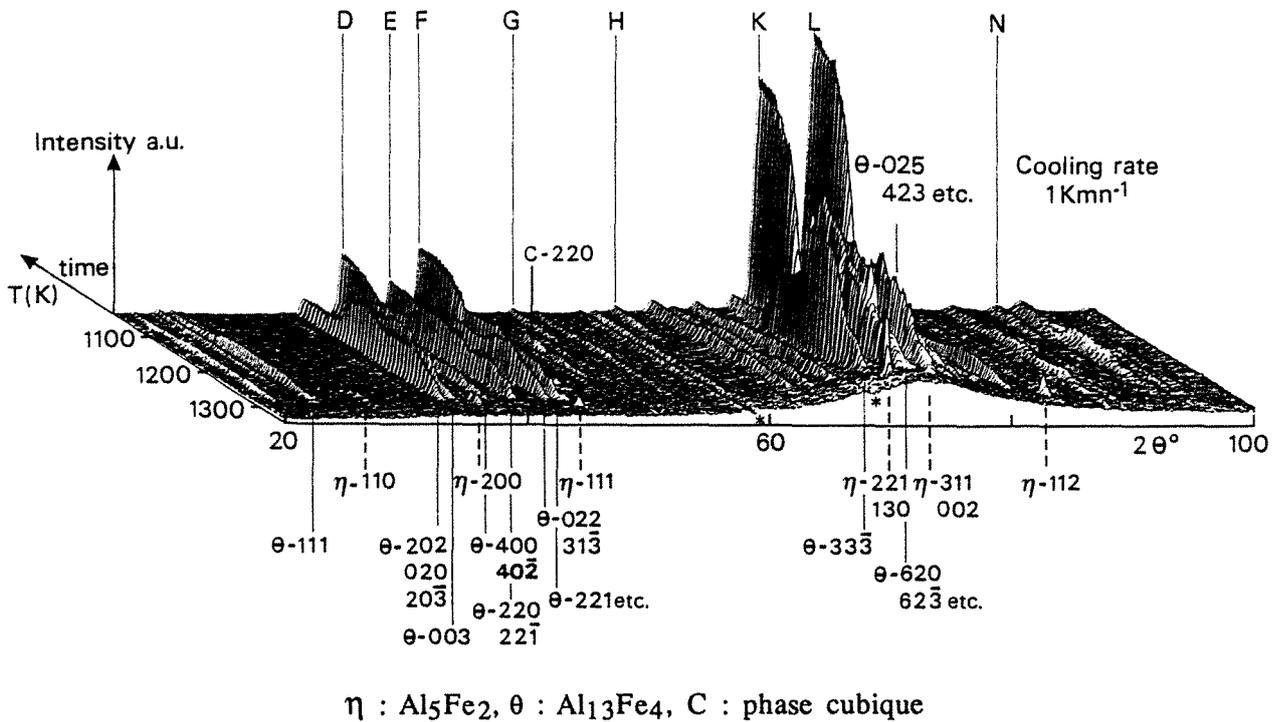


Figure 4-7 Vue en perspective du refroidissement à la vitesse de 1 K/min. de l'état liquide jusqu'à l'état solide. Deux cellules déficientes sont marquées par les étoiles "*".

Afin de prouver sans ambiguïté la présence du liquide, nous montrons dans la figure 4-8 les comptages des neutrons en fonction de la température pendant ce refroidissement mesurés à $2\theta = 68,6-68,8^\circ$. A cette position angulaire, il n'y a pas de pic de Bragg. Cette intensité est donc la somme de la diffusion incohérente de l'échantillon entier et celle cohérente du liquide. Chaque réaction péritectique provoque une chute de cette intensité. Supposons que la diffusion cohérente du liquide soit indépendante de la température et que la diffusion incohérente totale soit négligeable. Alors, la fraction volumique du liquide (f_L) est proportionnelle aux comptages des neutrons. En posant $f_L = 100\%$ à l'état liquide, on a $f_L \approx 20\%$ au moment où la phase I commence à croître. Il faut

signaler qu'à la fin de cette croissance, il n'y a presque plus de liquide, donc la réaction intervient dans l'état solide. Nous reviendrons sur les détails du mécanisme de croissance dans la sous-section 4.1.3.3 où la croissance isotherme de la phase I sera analysée.

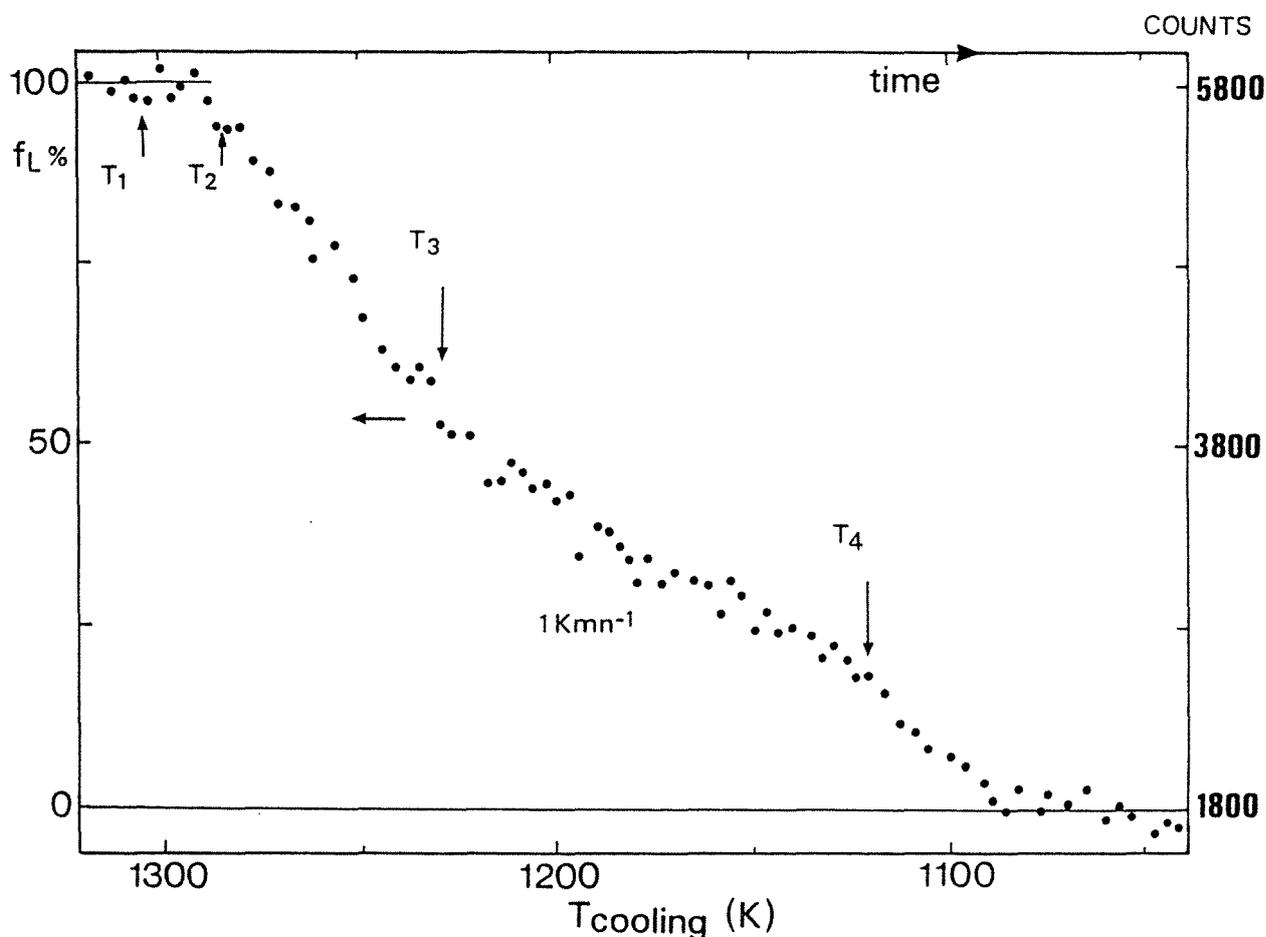


Figure 4-8 Comptages des neutrons (l'ordonnée à droite) et fraction volumique du liquide (l'ordonnée à gauche) à la position $2\theta = 68,6-68,8^\circ$ en fonction de la température lors du refroidissement. Cette intensité, venant principalement du liquide, représente la présence et la variation de la fraction volumique du liquide durant ce refroidissement. Les températures indiquées par les flèches correspondent aux quatre transformations de phase.

Puisque cette transition a lieu dans l'état solide, elle peut être supprimée par un refroidissement relativement rapide (vitesse de refroidissement = 14,5 K/min.). De ce fait, nous n'avons pas pu observer la transition I \rightarrow R lors d'un refroidissement à basse température. Pour obtenir éventuellement la phase I parfaite, il faut donc éviter la formation de la phase R par passage rapide de la zone voisinant 910 K.

4.1.3.3 Croissance isotherme.

Nous avons démontré ci-dessus que la phase I croît par réaction péritectique pendant le refroidissement. De ce fait, nous avons choisi le schéma de traitement thermique (figure 4-9) afin de réaliser une croissance isotherme de la phase I et de vérifier sa réversibilité. Rappelons que nous utilisons ici la température de contrôle (set temperature) pour réguler le chauffage du four. La température réelle (sample temperature) est approximativement de 10 K inférieure à celle de contrôle (1138 K correspond à une température réelle de 1125 K).

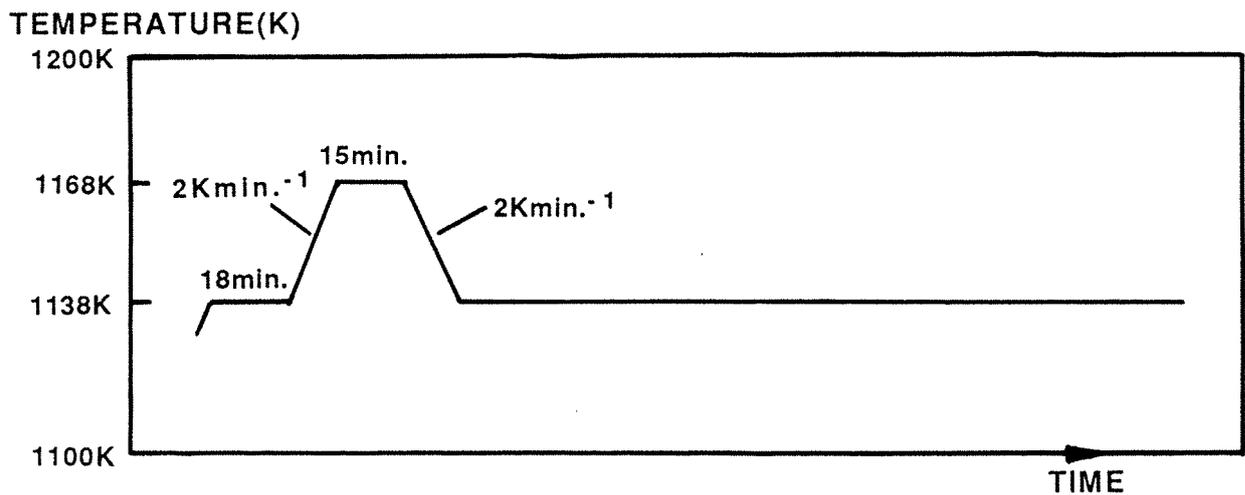


Figure 4-9 Schéma de traitement thermique qui permet de réaliser une croissance isotherme de la phase I au dernier palier à 1138 K. A souligner que nous utilisons la température de contrôle (set temperature).

La vue en perspective de ce processus est montrée dans la figure 4-10. Les phases I et θ se présentent au premier palier à 1138 K. En montant à 1168 K, la phase I se décompose en phases θ , C et L comme prévu. La phase I croît au dernier palier à 1138 K depuis un mélange de θ , C et L. C'est la première fois qu'une croissance isotherme du quasicristal a été étudiée in-situ. Cette observation est très importante, car elle permet d'analyser le mécanisme de manière précise. D'ailleurs, la réversibilité de la transformation entre I et θ devient évidente.

La présence du liquide se voit difficilement sur cette perspective. La fraction volumique du liquide f_L peut être déduite de la courbe d'intensité par rapport au temps mesurée à $2\theta = 68,6-68,8^\circ$ (figure 4-11), comme

nous l'avons fait lors du refroidissement (figure 4-8). La montée en température de 1138 K à 1168 K est accompagnée d'un soulèvement du fond continu du diagramme : c'est la réaction péritectique où la phase I est remplacée par les phases L, θ et C. La phase I croît lors du dernier palier à 1138 K, mais au début, la présence du liquide est encore importante ($f_L \approx 10\%$). Le liquide est complètement transformé 33 minutes après (ce moment est indiqué sur la figure 4-11 comme le point de transition). La réaction suivante se déroule donc dans l'état solide : $\theta \rightarrow \theta + I$. Rappelons que la phase I continue à croître dans l'état solide lors du refroidissement. Ainsi, la croissance de la phase I se déroule en deux étapes. La première étape, caractérisée par la présence du liquide, est une réaction péritectique : $\theta + L + C \rightarrow \theta + I$. La deuxième est une réaction dans l'état solide où la phase θ se transforme en phase I de façon directe : $\theta \rightarrow \theta + I$.

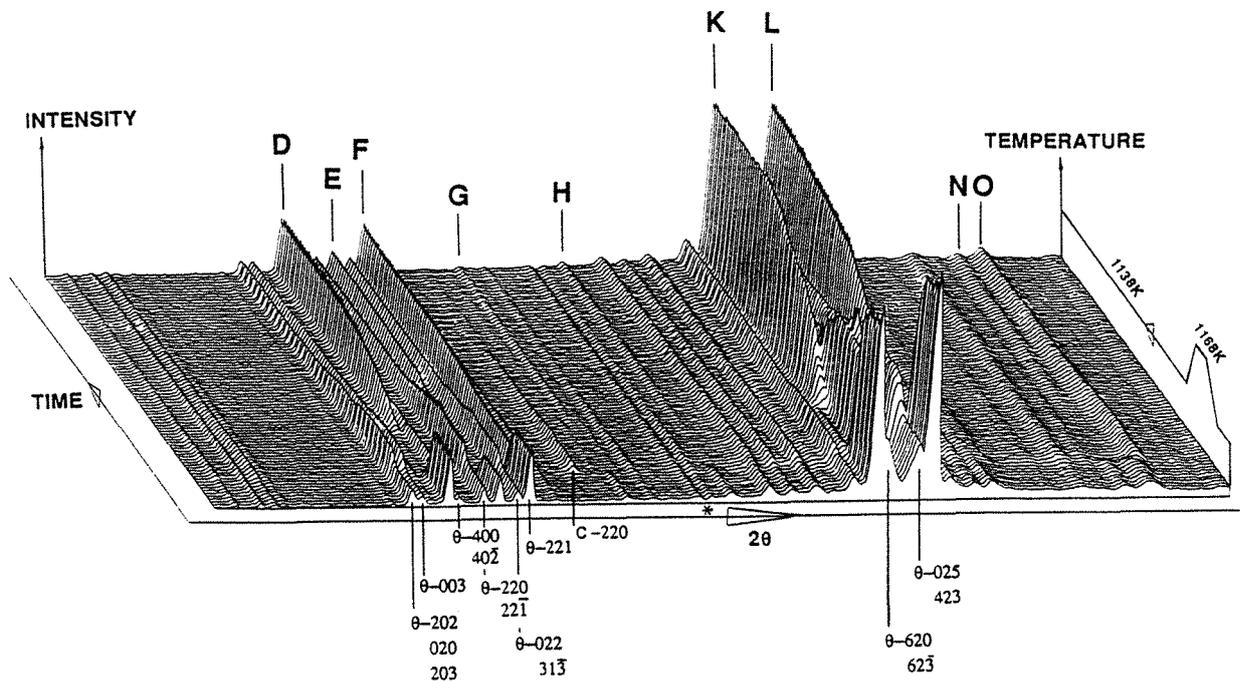


Figure 4-10 *Vue en perspective de la croissance isotherme de la phase I pendant le traitement thermique de la figure 4-9. Une cellule déficiente est marquée par l'étoile "*".*

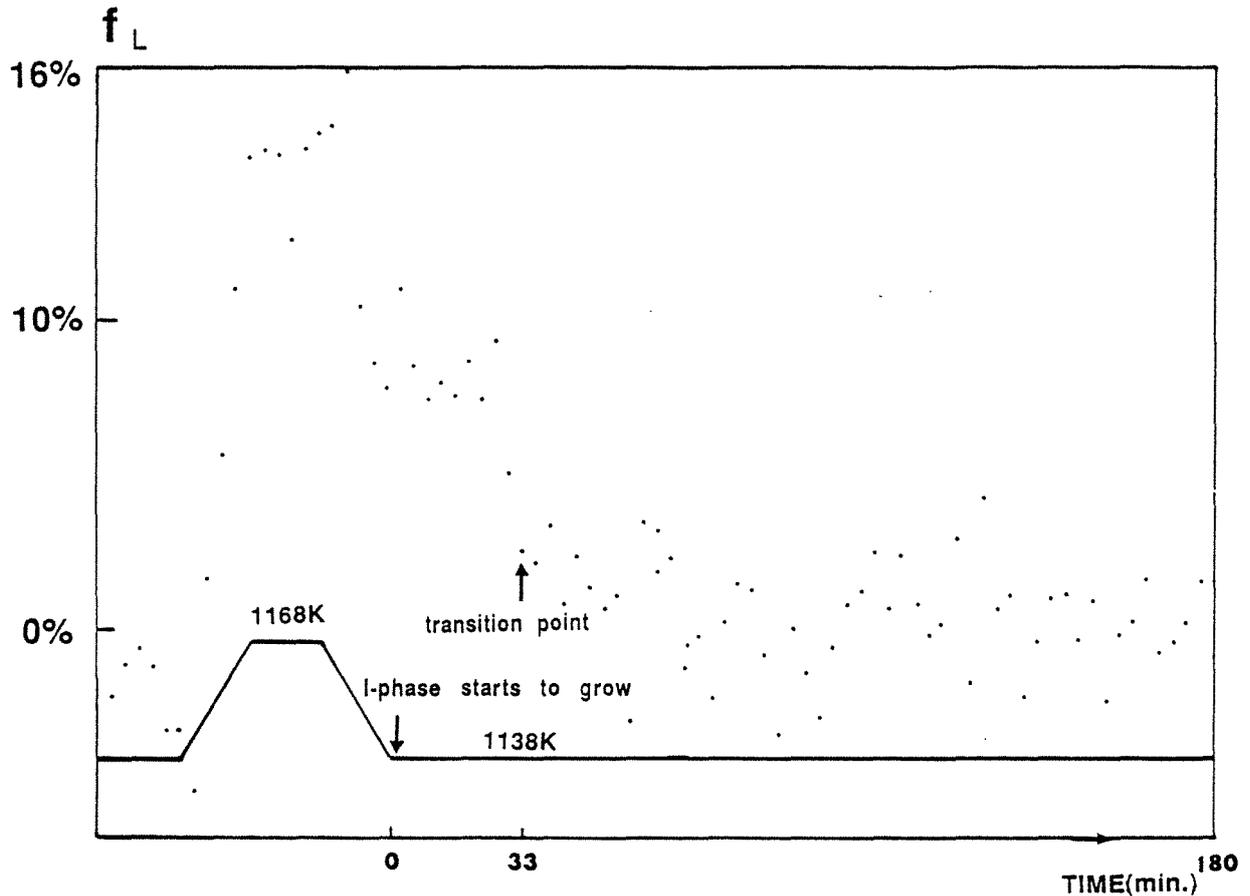


Figure 4-11 Fraction volumique du liquide (comptages des neutrons à la position $2\theta = 68,6-68,8^\circ$) en fonction de la température pendant le traitement thermique de la figure 4-9. Les deux flèches marquent respectivement le départ de la croissance et le point de transition.

4.1.3.4 Mécanisme de croissance.

L'étude du mécanisme de croissance nous amène à traiter les trois points suivants :

- d'où vient la phase I?
- quelle est la caractéristique de cette croissance par rapport à celles des cristaux?
- quel élément contrôle la croissance?

Après les analyses ci-dessus concernant la phase I, nous avons déjà répondu au premier point : cette phase croît d'abord par réaction péritectique $\theta + L + C \rightarrow \theta + I$ et ensuite dans l'état solide $\theta \rightarrow \theta + I$.

Nous traiterons le deuxième point dans le paragraphe 4.3 après des discussions détaillées sur la croissance du quasicristal I-AlPdMn.

Nous nous attachons ici à examiner le troisième point, c'est-à-dire le facteur qui contrôle cette croissance.

La phase θ joue un rôle très important dans la croissance de la phase I. Elle s'implique dans toutes les transformations de phase concernant la phase I. Elle possède une structure proche de celles des quasicristaux décagonaux [Feng, Zhou et Yang 1987, Henley 1986] et a été utilisée pour modéliser les structures atomiques des quasicristaux décagonaux [Kang et Dubois 1991]. En raison de l'importance de cette phase, nous essayons de comprendre pourquoi et comment elle donne naissance à la phase I.

Nous notons deux phénomènes importants.

D'abord, lors du refroidissement, les distances interréticulaires de la phase θ changent de façon irrégulière. Par exemple, la position en $2\theta^\circ$ de la raie θ -022, $3\bar{1}3$ en fonction de la température (figure 4-12) manifeste une forte variation non-linéaire pendant le refroidissement.

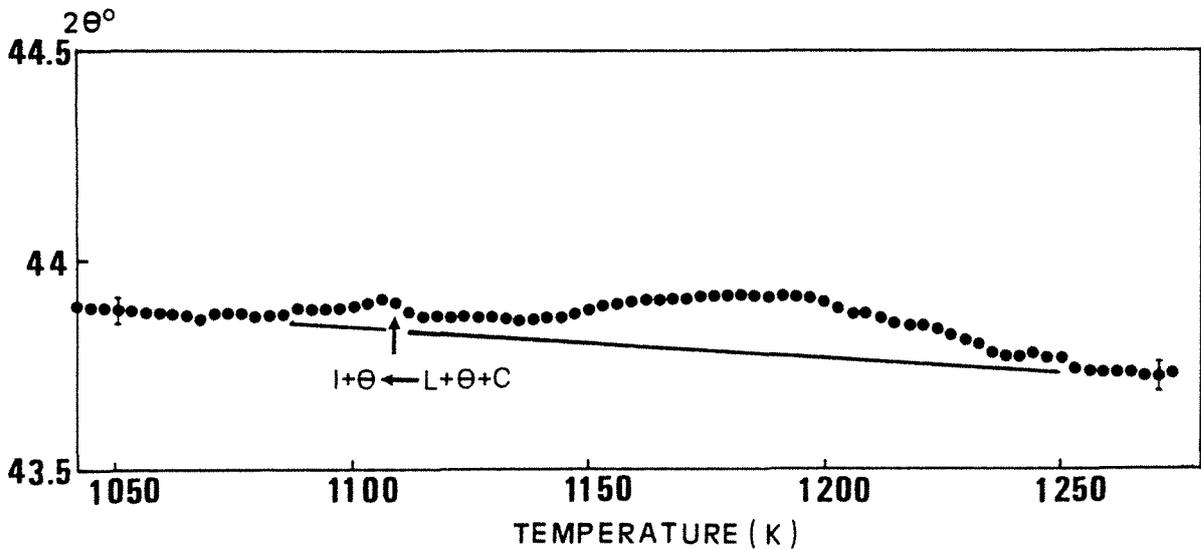


Figure 4-12 Distance interréticulaire de θ -022, $3\bar{1}3$ en fonction de la température lors du refroidissement. Les barres d'erreur du fit sont en général plus petites que les taches, sauf les deux qui se trouvent respectivement à gauche et à droite de la figure. La ligne droite représente la tendance normale.

Ensuite, les pics de la phase θ varient de façon différente, comme nous le montrons sur les vues en perspectives du chauffage (figure 4-4), du refroidissement (figure 4-7) et du recuit (figure 4-10). Nous donnons un exemple (figure 4-13) des variations relatives des intensités de θ -202, $2\bar{0}3$, 020 et de θ -003 pendant le traitement thermique de la figure 4-9.

L'intensité de θ -202, $\overline{203}$, $\overline{020}$ est plus grande que celle de θ -003 à 1168 K et aussi en début de recuit à 1138 K où la phase I commence à croître. A l'inverse, lors de la croissance de la phase I, l'intensité de θ -003 devient plus grande.

Toutes ces anomalies sont significatives d'un ré-arrangement des atomes dans le réseau monoclinique de θ . Puisque la phase θ à l'ambiante contient seulement environ 5 at.% de cuivre, selon une analyse à la microsonde [Kang, communication privée], nous pouvons apparenter ces deux phénomènes à un processus de transfert des éléments et en particulier du cuivre. La solubilité du cuivre dans la structure de θ est largement diminuée par la baisse de température, ce qui la rend instable. Par conséquent, la transition entre θ et I peut être contrôlée par la diffusion du cuivre.

Afin de vérifier ces propositions, nous ferons une description directe de la croissance isotherme de la phase I.

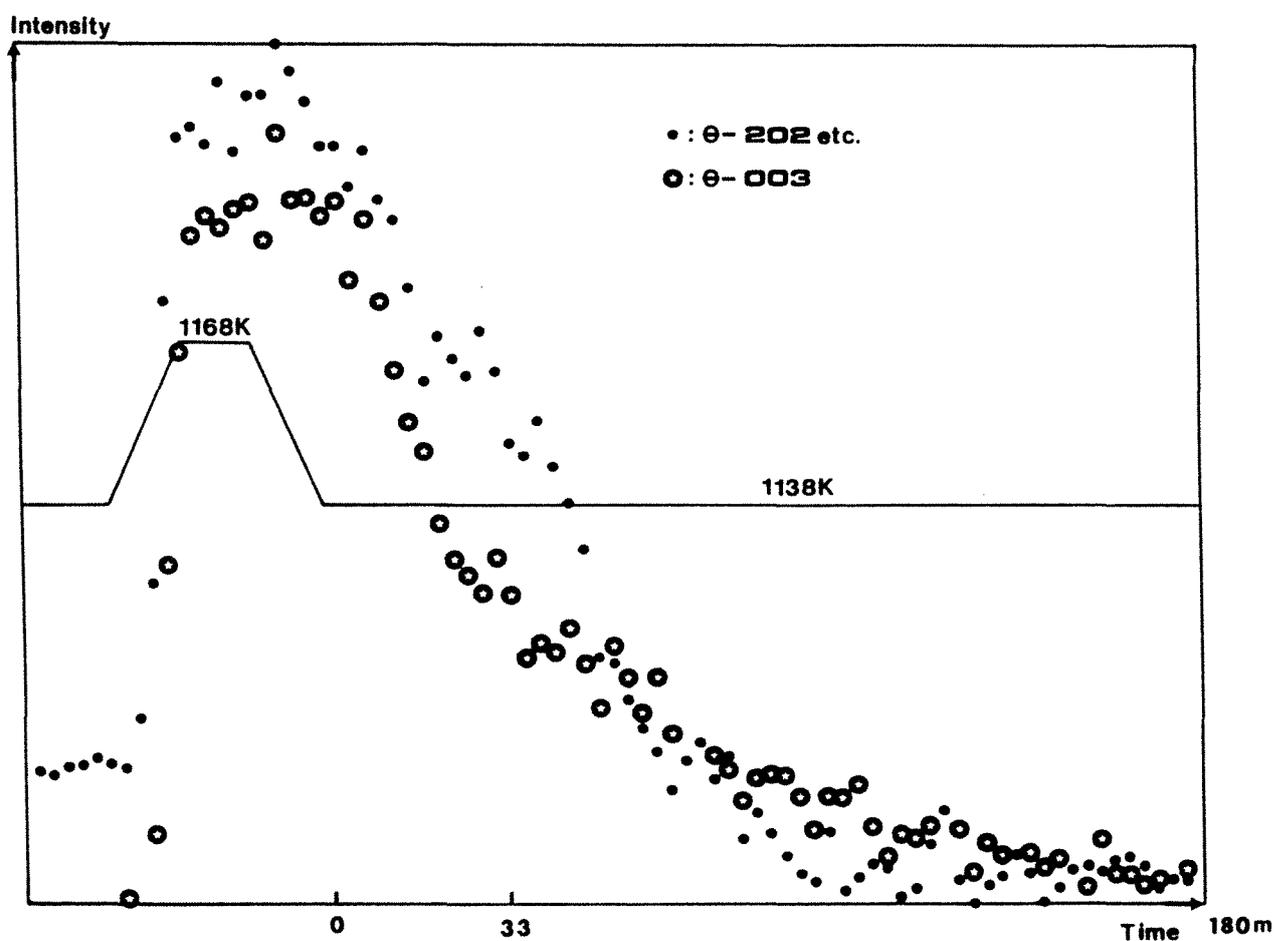


Figure 4-13 Variations relatives des intensités de θ -202, $\overline{203}$, $\overline{020}$ et de θ -003 pendant le traitement thermique de la figure 4-9.

Normalement, la transition isotherme peut se décrire par l'équation d'Avrami :

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4-1)$$

où f représente la fraction volumique du liquide au temps t , k est la constante de vitesse de la transition et l'exposant n est relié au mécanisme de croissance. La courbe $\ln(\ln(1/(1-f)))$ par rapport à $\ln(t)$ est une droite, dont la pente est égale à n . Comme la phase I ne présente pas de texture décelable sur les diffractogrammes, un seul pic peut représenter le volume de la phase I. Il est donc raisonnable de supposer que f peut s'exprimer comme :

$$f = I(t)/I_m \quad (4-2)$$

où $I(t)$ est l'intensité intégrée d'un seul pic au temps t et I_m est la valeur maximale de $I(t)$. Comme nous l'avons dit précédemment, nous choisissons le pic D, bien que les autres pics manifestent la même tendance.

La courbe $\ln(\ln(1/(1-f)))$ par rapport à $\ln(t)$ (figure 4-14) possède en fait deux parties linéaires de pentes $n_1 = 2,63$ ($t = 12-33$ minutes) et $n_2 = 1,25$ ($t = 33-141$ minutes). A noter qu'ici, les deux parties linéaires correspondent exactement aux deux étapes de croissance. Les deux équations d'Avrami sont :

$$f = 1 - \exp(-5,67 \cdot 10^{-5} \cdot t^{2,63}), \quad t = 12-33 \text{ min.} \quad (4-3),$$

$$f = 1 - \exp(-7,44 \cdot 10^{-3} \cdot t^{1,25}), \quad t = 33-141 \text{ min.} \quad (4-4).$$

Selon Christian [1965], $n = 5/2$ correspond à une réaction à vitesse de germination constante contrôlée par la diffusion. Ceci semble confirmer qu'un processus de diffusion s'associe à la première étape de croissance. A souligner que cette réaction est de type péritectique. Le changement vers la deuxième étape commence au moment (point de transition sur la figure 4-11) où le liquide est presque complètement transformé. Cette transition est causée par une saturation des sites de germination selon la théorie de Cahn [1956]. Après saturation, pour une réaction contrôlée par la diffusion, l'exposant de l'équation d'Avrami n est égal à $3/2$ [Christian 1965], proche de notre valeur $n_2 = 1,25$.

En résumé, les comportements des phases I et θ soulignent un processus de transfert d'éléments (en particulier le Cuivre) pendant la formation de la phase I. Cette transition de phase est donc contrôlée par la diffusion. Nous remarquons également que la croissance de la phase I se fait en deux étapes. La transition d'une étape à l'autre est causée par la disparition du liquide ou bien par la saturation des sites de germination. Les caractéristiques de la croissance isotherme de la phase I sont résumées dans le tableau 4-2.

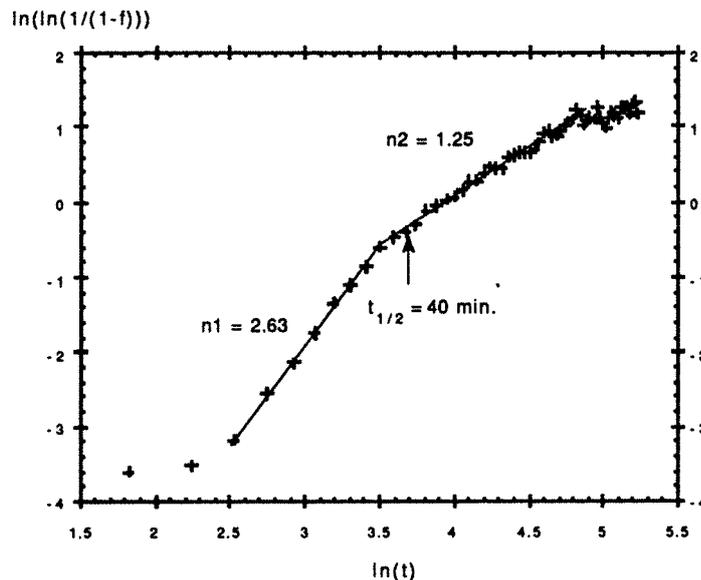


Figure 4-14 Courbe $\ln(\ln(1/(1-f)))$ par rapport à $\ln(t)$ du pic D pendant la croissance isotherme à 1138 K.

Tableau 4-2 Caractéristiques de la croissance isotherme de la phase icosaédrique $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ à 1138 K (température de contrôle).

	1ère étape	2ème étape
durée	20 minutes.	110 minutes.
phases	L, θ , C, I	θ , I
type de réaction	$L + \theta + C \rightarrow I + \theta$ (péritectique)	$\theta \rightarrow I$ (dans l'état solide)
largeur	diminuée	limite de résolution
exposant n	2,63	1,25
constante k	$5,67 \cdot 10^{-5}$	$7,44 \cdot 10^{-3}$
mécanisme suggéré	contrôlée par la diffusion	saturation des sites de germination

4.1.3.5 Evolution de la surstructure F.

Une des caractéristiques de la phase I-AlCuFe est sa surstructure de type F à six dimensions. Les trois raies E (7, 11), G (11,16) et N (27, 43) proviennent du superréseau de type F, mais seule la raie E est assez intense et bien isolée des raies voisines. Nous l'utiliserons par la suite pour suivre l'évolution de la surstructure F. Nous nous référerons au pic D ($M = 6$, $N = 9$) du réseau principal pour déterminer le degré d'ordre du superréseau F : le rapport d'intensité des pics E/D nous servira à le quantifier.

Les figures 4-15 (a) et (b) montrent les évolutions de ce rapport E/D pendant le refroidissement (sous-section 4.1.3.2) et pendant des recuits à différentes températures. L'ordre du superréseau F est fortement lié à la température : il devient de plus en plus faible lorsque la température augmente. Par ailleurs, les recuits ne changent pas le rapport E/D. En d'autres termes, l'ordre F ne dépend que de la température.

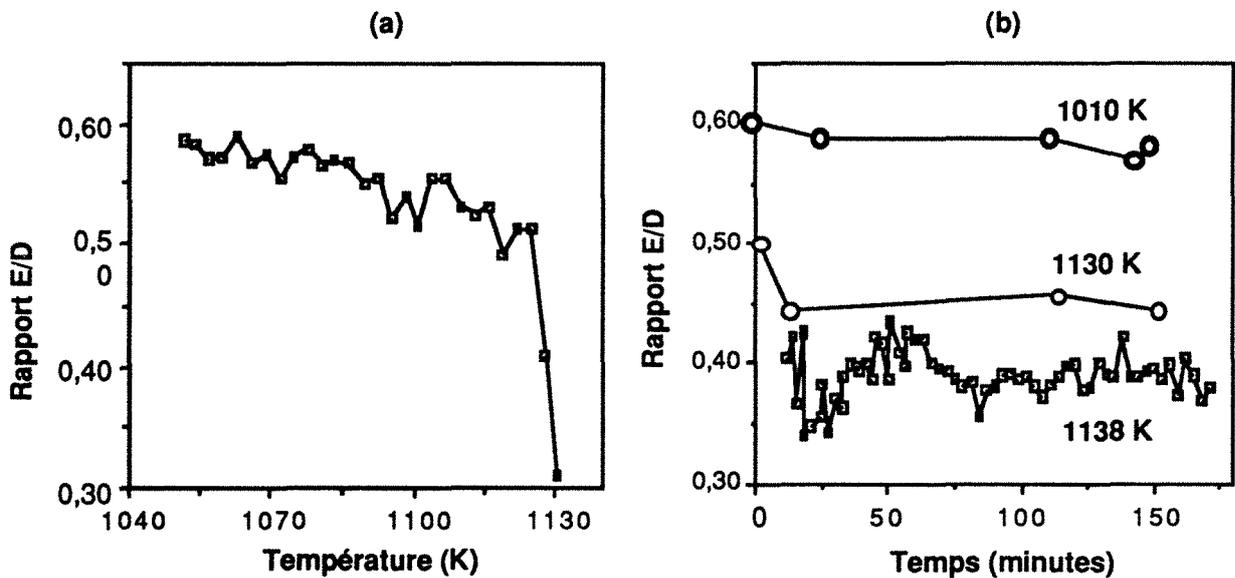


Figure 4-15 Evolution de l'ordre du superréseau F, représenté par le rapport d'intensité des pics E/D, pendant le refroidissement (a) et pendant des recuits à différentes températures (b).

4.1.3.6 Conclusion.

Les résultats des mesures de diffraction des neutrons sur le lingot $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ peuvent être résumés ainsi :

-la phase I est stable dans une zone de température allant de 910 K à 1117 K lors du chauffage. D'une part, elle se transforme en phase R microcristalline à basse température et d'autre part, elle se décompose de façon péritectique à haute température. Les transitions de phase sont montrées dans le tableau 4-3.

-la croissance de la phase I se déroule en deux étapes. La première étape est caractérisée par la présence du liquide : $L + \theta + C \rightarrow I + \theta$; La deuxième se déroule dans l'état solide : $\theta \rightarrow I$ (c.f. tableau 4-2).

-la formation de la phase I est contrôlée par la diffusion probable du Cuivre.

-l'ordre de la surstructure F dépend de la température : il est plus important à basse température.

Tableau 4-3 Transformations de phase dans le lingot $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

chauffage	2,6 K/min.	4,3 K/min.	4,4 K/min.	4,4 K/min.	4,4 K/min.
température	910 K→	1117 K→1165 K	→1250 K	→1317 K	
transitions	$R+\theta+C \rightarrow I+\theta$	$I+\theta \rightarrow L+C+\theta$	$L+C+\theta \rightarrow L+\theta$	$L+\theta \rightarrow L$	
transitions		$I+\theta \leftarrow L+C+\theta$	$L+C+\theta \leftarrow L+\theta$	$L+\theta \leftarrow L+\eta$	$L+\eta \leftarrow L$
température		←1134 K	←1218 K	←1284 K	←1304 K
refroidissement	14,5 K/min.	1 K/min.	1 K/min.	1 K/min.	1 K/min.

4.1.4 Transformations de phase des rubans hypertrempés $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

4.1.4.1 Transformations de phase pendant le chauffage.

Une montée en température depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide à la vitesse de 1 K/min. a été effectuée sur les rubans $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

Sur le diagramme de diffraction (figure 4-16) mesuré à l'ambiante, on identifie trois phases :

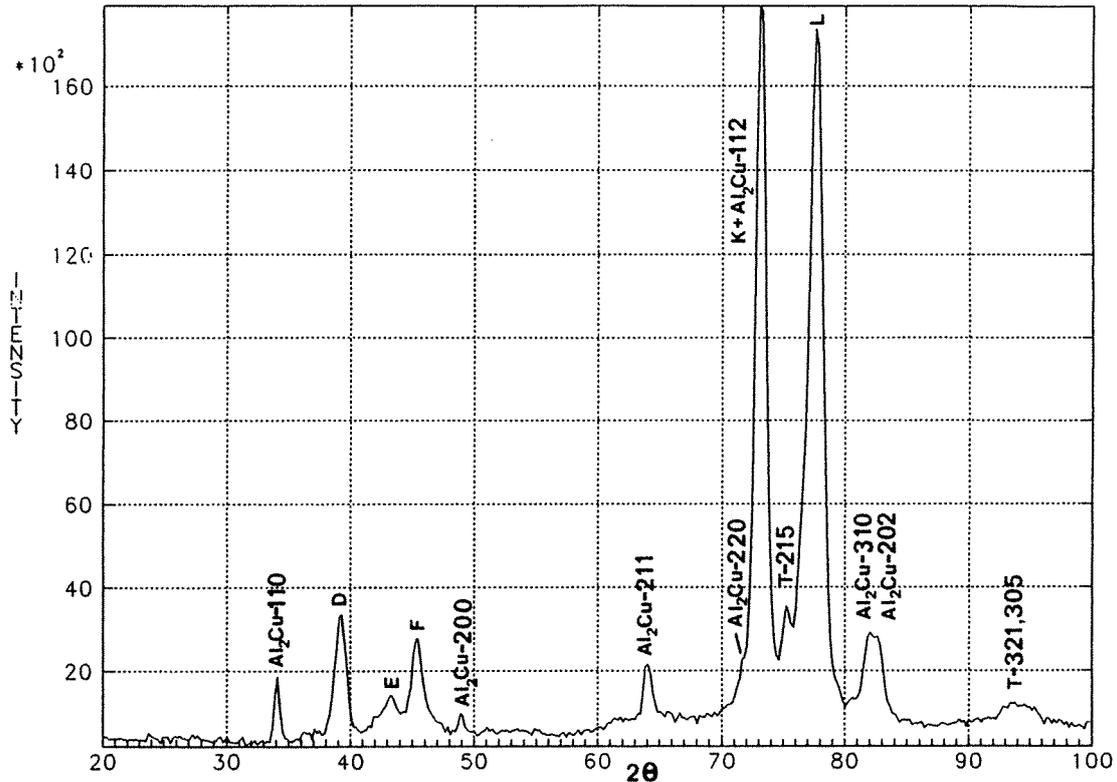


Figure 4-16 Diagramme de diffraction des neutrons des rubans $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ bruts à la température ambiante. Les pics de la phase Al_7Cu_2Fe sont indiqués par la lettre T.

- la phase I,
- Al_2Cu [Pantasis et Walchta 1978],
- Al_7Cu_2Fe [Bown et Brown 1956] (phase T).

La phase I est aussi de type F, comme dans le lingot.

Les transformations de phase sont plus complexes que celles qui interviennent dans le lingot. Pour mieux visualiser ce processus, nous adoptons dans la figure 4-17 une présentation en courbes de niveau.

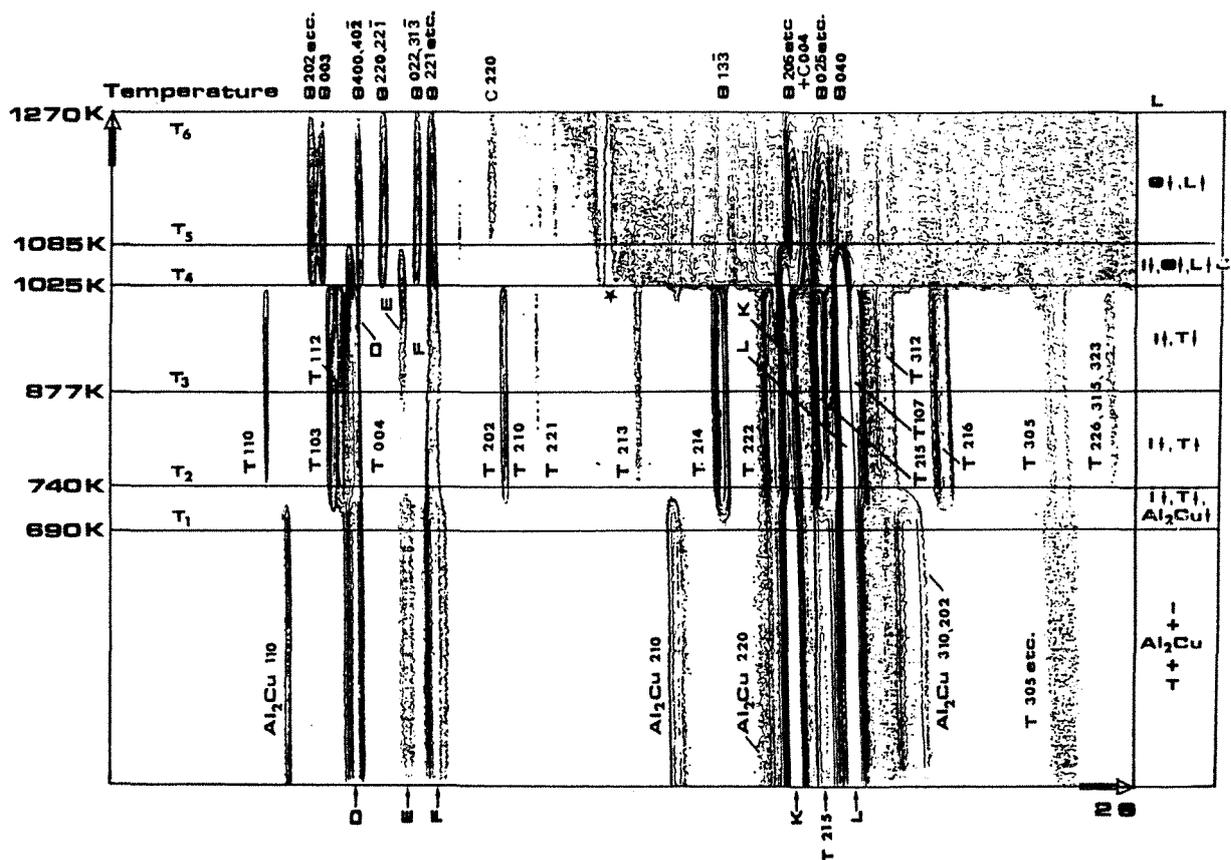
Nous y apercevons les transformations de phase suivantes :

-entre $T_1 = 690$ K et $T_2 = 740$ K, la phase Al_2Cu disparaît pour donner la phase T : $Al_2Cu + I \rightarrow T + I$. A remarquer que T_1 est fortement inférieure au point de fusion d' Al_2Cu pur (environ 900 K [Pantasis et al. 1978]).

-ensuite, la phase I se transforme en T directement : $I \rightarrow T$, mais à partir de $T_3 = 877$ K, une réaction inverse commence : $T \rightarrow I$. Le diagramme de diffraction de la figure 4-18 montre la coexistence des phases T et I à 980 K.

-à $T_4 = 1025$ K, T disparaît complètement et le liquide commence à monter : $T + I \rightarrow \theta + L + C$. Cette réaction se termine à $T_5 = 1085$ K.
 -à partir de $T_5 = 1085$ K, la phase C commence à disparaître.
 -finalement, la phase monoclinique θ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ fond dans le liquide à $T_6 = 1273$ K.

Ces deux dernières réactions ont été observées dans le lingot, mais les températures T_5 et T_6 sont considérablement inférieures à celles du lingot. Ceci peut être causé par une légère différence de composition chimique entre les rubans et le lingot.



I : phase icosaédrique, θ : $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, T : phase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, C : phase cubique

Figure 4-17 *Présentation en courbes de niveau (projection suivant l'axe d'intensités) de l'évolution des diagrammes de diffraction des neutrons montrant les transformations de phase pendant la montée en température à la vitesse de 1 K/min.. Les axes X, Y et Z sont respectivement en $2\theta^\circ$, température et intensité de diffraction. Les transformations de phase sont indiquées du côté droit.*

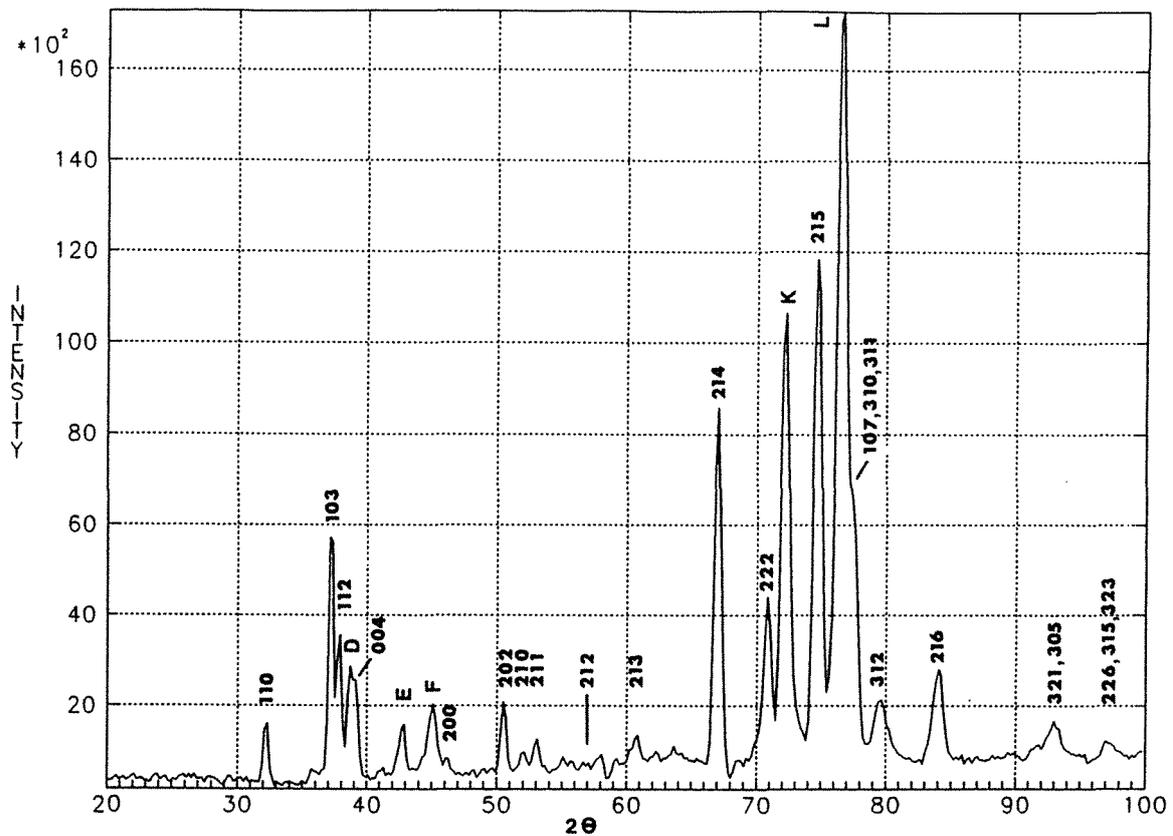


Figure 4-18 Diagramme de diffraction mesuré à 980 K où se déroule la transformation $T \rightarrow I$. Les pics de la phase Al_7Cu_2Fe sont indexés. On note que T-212 est invisible mais T-214 est anormalement fort.

4.1.4.2 Implication de T- Al_7Cu_2Fe dans les réactions concernant la phase I.

La phase T est le seul composé intermétallique stable connu à proximité de la composition stoechiométrique de la phase I ($Al_{63,5}Cu_{24}Fe_{12,5}$). Sa maille est de type quadratique de paramètres $a = 6,33 \text{ \AA}$ et $c = 14,81 \text{ \AA}$. Elle est plus riche en Aluminium (70%) que la phase I (63,5%). Dans cet alliage hypertrempé, elle s'implique directement dans les réactions concernant la phase I. Ses paramètres à 980 K sont $a = 6,41 \text{ \AA}$, $c = 15,02 \text{ \AA}$.

Un diffractogramme a été simulé à partir des données structurales de Bown et al. [1956] afin de comparer avec le diagramme expérimental. On aperçoit des différences entre les deux diagrammes : le pic T-212, avec une intensité théorique de 52 (l'intensité maximale étant fixée à 100), n'apparaît pas sur la figure 4-18 ; par contre, le pic T-214, avec une intensité théorique de 7, est anormalement intense par rapport à l'intensité expérimentale de 58. Nous supposons que la composition de la

phase T à haute température pourrait être plus proche de celle de la phase I. Comme la phase T est plus riche en Aluminium, il faudrait diminuer le pourcentage d'Aluminium. A ce propos, nous avons calculé un spectre de diffraction en remplaçant 4 atomes d'Al de la position (0, 0, Z₁) par 4 atomes de Fe. La composition devient Al₆₀Cu₂₀Fe₂₀. Puisque la différence de longueur de diffusion entre le Fe (0,954 cm⁻¹²) et le Cu (0,769 cm⁻¹²) est petite en comparaison de celle du Fe et de l'Al (0,345 cm⁻¹²), la proportion relative de Cu et Fe ne change pas de façon significative le spectre simulé. Maintenant, l'intensité de T-212 est réduite à 0,1, ce qui est pratiquement invisible ; par contre, l'intensité de T-214 devient 61, proche de celle expérimentale de 58. Le diagramme ainsi simulé s'accorde mieux avec la figure 4-18. Cette simulation peut donc suggérer que la phase T a une composition proche de celle de la phase I à haute température.

Pendant les transitions I → T et T → I, les changements irréguliers des intensités ou des positions de pic ne sont pas visibles. Ceci indique qu'il n'y a pas ou très peu de transfert des éléments. Ces transitions sont, quant à elles, contrôlées par le facteur d'interface. Ce résultat confirme d'une autre manière que ces deux phases ont des compositions proches l'une de l'autre à haute température.

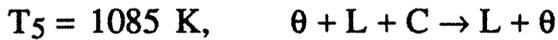
4.1.4.3 Evolution de la surstructure F.

L'évolution de la surstructure F est complexe dans cet échantillon hypertrempé. Lorsque la température augmente, la surstructure F devient de moins en moins ordonnée jusqu'à T₃ = 877 K, comme indiquée par la chute progressive du pic E (figure 4-17) ; mais à partir de T₃, l'ordre F est renforcé : le pic E remonte plus vite que les autres pics de la phase I. Donc, pendant cette montée en température, la phase I passe d'une surstructure désordonnée (jusqu'à T₃) à une surstructure ordonnée (entre T₃-T₄).

Par rapport au lingot, l'ordre F ici est toujours faible. Rappelons que cet ordre dans la phase I du lingot diminue lors de la montée en température (figure 4-15). Naturellement, La surstructure F relativement faible est préservée par refroidissement rapide. Une transformation P → F a été observée au M. E. T. par Ebalard et Spaepen [1990] dans les alliages Al-Cu-Mn/Cr hypertrempés. Mais ils n'ont pas pu montrer de variation de l'ordre F dans l'alliage Al-Cu-Fe.

4.1.4.4 Conclusion.

Pendant la montée en température depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide effectuée sur les rubans $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, nous avons observé, à l'aide de la diffraction des neutrons, les transformations de phase suivantes :



La phase T- $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ est directement impliquée dans les réactions concernant la phase icosaédrique. Sa composition est proche de celle de la phase I à haute température. L'ordre F passe par un affaiblissement puis un renforcement au cours du chauffage. A haute température, la phase I se décompose de manière similaire à celle du lingot.

4.2 LA PHASE ICOSAEDRIQUE DANS L'ALLIAGE $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$.

4.2.1 Introduction.

Nous venons d'étudier l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ où existe un quasicristal icosaédrique stable. Cette phase se décompose à basse température en phase R microcristallisée.

En 1990, Tsai et al. [1990] ont trouvé un autre quasicristal icosaédrique stable dans le système ternaire Al-Pd-Mn. Il est alors intéressant de vérifier si cette phase est vraiment stable et de comparer sa croissance avec celle de I-AlCuFe, ce qui est l'objectif de notre étude.

La phase I-AlPdMn est aussi de type cubique à faces centrées à six dimensions [Tsai, Inoue and Masumoto 1990]. Même après solidification rapide, elle conserve une structure quasipériodique parfaite, exempte de désordre structural. A l'heure actuelle, ce matériau présente la meilleure candidature à la détermination de la structure atomique. Des progrès ont déjà été accomplis sur sa structure à six dimensions à l'aide de la technique de variation de contraste [Boudard, De Boissieu, Janot, Dubois et

Dong 1991]. Récemment, Beeli, Nissen et Robadey [1991] ont aussi identifié une phase décagonale stable dans un alliage Al-Pd-Mn.

Notre étude comporte trois parties. La première partie consiste à décrire les transformations de phase pendant une montée en température. La deuxième partie concerne la croissance isotherme de la phase I. La dernière partie est consacrée à une étude en microscopie électronique.

4.2.2 Préparation des échantillons et expériences.

D'après une analyse à la microsonde CAMEBAX-MBX, la composition chimique (pourcentage atomique) suit la formule $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$. L'alliage de cette composition a été élaboré dans un four à sole froide. Selon les résultats obtenus en diffraction X et à la microsonde, cet alliage ne contient aucune d'autres phases.

Cet échantillon a été étudié sur le diffractomètre des neutrons D1B à l'Institut Laue Langevin de la même manière que le lingot $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ (voir section 4.1.2). Nous avons adopté la même zone angulaire $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$ et la même longueur d'onde $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$.

Dans ce paragraphe, nous utiliserons les températures réelles (sample temperature) au lieu des températures de contrôle (set temperature) que nous avons adoptées dans le cas de l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ (paragraphe 4.1).

Une montée en température a été effectuée à la vitesse de 0,5 K/min. depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide afin de mettre en évidence les transformations de phase. Ensuite, la croissance isotherme de la phase I a été étudiée au cours de trois paliers de température.

Ces résultats de diffraction des neutrons sont complétés par des observations au M. E. T. et à la microsonde pour révéler la morphologie et la structure des phases présentes.

4.2.3 Transformations de phase pendant la montée en température.

La figure 4-19 montre le diagramme de diffraction des neutrons du lingot $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ brut. Tous les pics peuvent être indexés selon le schéma d'indexation de Cahn et al. [1985]. Le paramètre du réseau

cubique à six dimensions est de 6,45 Å. L'indexation de cette figure est résumée dans le tableau 4-4. Notons que les largeurs de pic mesurées correspondent en fait à la résolution instrumentale de D1B, i.e. les largeurs réelles sont inférieures ou égales à celles mesurées.

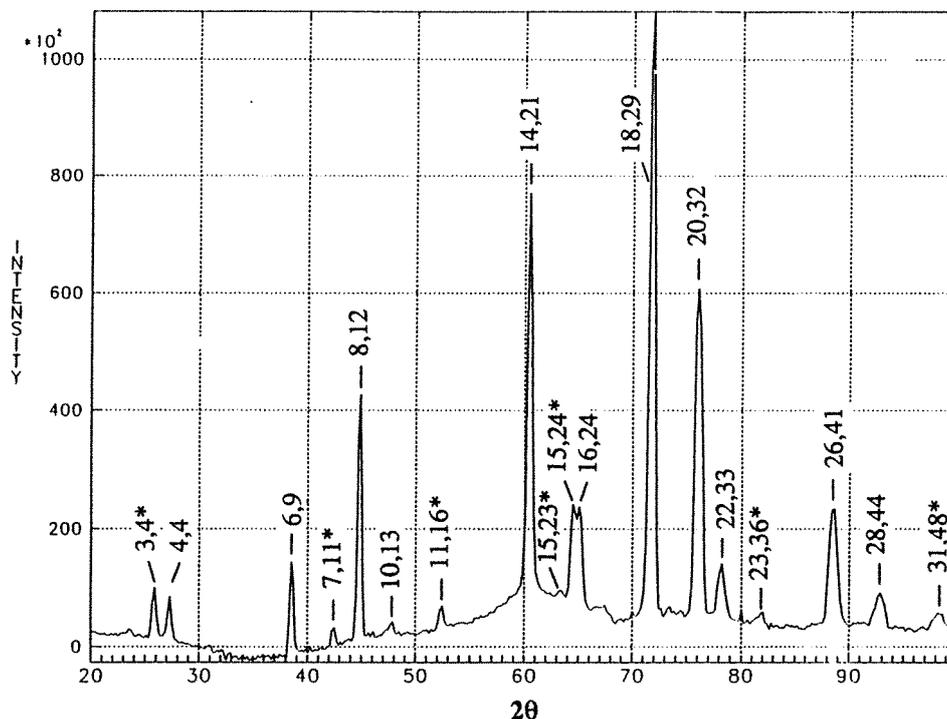


Figure 4-19 Diagramme de diffraction des neutrons du lingot $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ brut. Tous les pics sont indexables à l'aide du schéma de Cahn et al. [1985]. Voir tableau 4-4 pour l'indexation. L'intensité négative entre 30° et 40° provient de la soustraction du spectre du bruit de fond.

Sur la vue en perspective de l'évolution des diagrammes de diffraction neutronique pendant la montée en température (figure 4-20), on aperçoit seulement deux transformations de phase :

- une phase cristalline apparaît entre 885 K et 1040 K. Ses pics correspondent à une phase cubique de paramètre $a = 11,1 \text{ \AA}$. Deux pics de cette phase visibles sur cette figure sont indiqués par la lettre C.

- la phase I fond entre 1176 K et 1194 K. Cette zone de température est bien étroite, ce qui suggère que la composition du solide (phase I) est proche de celle du liquide (phase L).

Les transformations de phase sont illustrées sur la figure 4-21 de manière plus explicite.

De l'expérience précédente sur le lingot $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, nous savons que la transition $R \rightarrow I$ est signalée par une augmentation de l'intensité de

diffraction et une diminution de la largeur des pics. Apparemment, la phase I-AIPdMn ne présente que de faibles fluctuations d'intensité et la largeur reste constante et fine. Nous sommes alors convaincus que cette phase I est stable depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide. Ce qui est le plus remarquable est qu'elle passe directement à l'état liquide, sans intervention de phase cristalline. Cette caractéristique permettra d'étudier le mécanisme de croissance de manière simple et d'obtenir éventuellement de gros monocristaux.

Tableau 4-4 *Indexation du diagramme de diffraction des neutrons du lingot Al₇₁Pd₁₉Mn₁₀ brut. Les réflexions du superréseau F sont marquées par les étoiles. $\lambda = 2,522 \text{ \AA}$. $Q_{//} = 4\pi \sin\theta/\lambda \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$. Les intensités sont normalisées à 100. Les largeurs totale à mi-hauteur (FWHM) sont en $2\theta^\circ$. $a = 6,45 \text{ \AA}$.*

N	M	h	h'	k	k'	l	l'	Q_{\perp}	$Q_{//}$	D (Å)	Int.	FWHM
* 3	4	1	1	0	0	0	1	0,874	1,110	5,659	6,65	0,468
4	4	0	2	0	0	0	0	1,487	1,169	5,376	5,49	0,475
6	9	1	2	0	1	0	0	0,796	1,640	3,830	9,14	0,332
* 7	11	1	2	0	0	1	1	0,540	1,800	3,491	1,81	0,321
8	12	2	2	0	0	0	0	0,919	1,895	3,315	28,6	0,374
10	13	2	2	1	0	0	1	1,687	2,015	3,118	1,00	0,285
* 11	16	1	3	0	0	0	1	1,268	2,197	2,861	2,83	0,424
14	21	2	3	0	0	1	0	1,216	2,506	2,507	57,6	0,509
* 15	23	2	3	0	1	0	1	1,066	2,615	2,402	1,30	0,535
* 15	24	2	3	1	1	0	0	0,492	2,656	2,365	14,6	0,529
16	24	2	3	1	0	1	1	1,300	2,679	2,345	15,8	0,566
18	29	2	3	0	0	1	2	0,334	2,919	2,153	100,	0,564
20	32	2	4	0	0	0	0	0,568	3,068	2,048	68,9	0,684
22	33	2	4	1	0	0	1	1,524	3,141	2,000	10,3	0,707
* 23	36	2	4	0	1	1	1	1,042	3,262	1,926	1,92	0,622
26	41	3	4	0	1	0	0	0,978	3,477	1,807	29,1	0,846
28	44	2	4	0	0	2	2	1,080	3,608	1,742	9,20	0,952
* 31	48	3	4	1	0	1	2	1,390	3,767	1,668	4,78	1,049

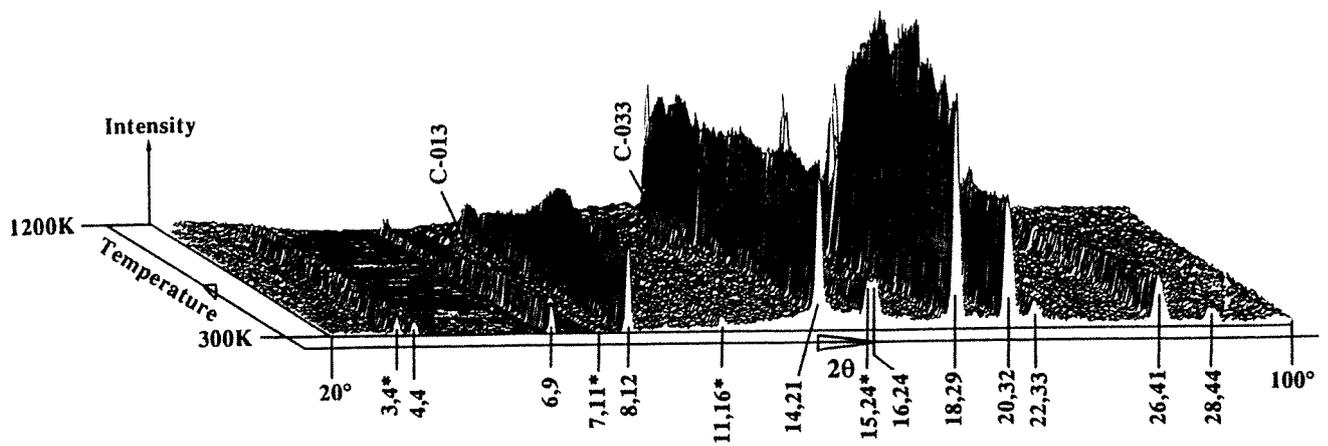


Figure 4-20 *Vue en perspective de l'évolution des diagrammes de diffraction des neutrons du lingot $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ pendant la montée en température depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide à la vitesse de 0,5 K/min. Le fond plat de l'intensité nulle entre 30° en 40° est causé par l'intensité négative après la soustraction du spectre du bruit de fond. Deux pics d'une phase cristalline visibles sur cette figure sont indiqués par la lettre C.*

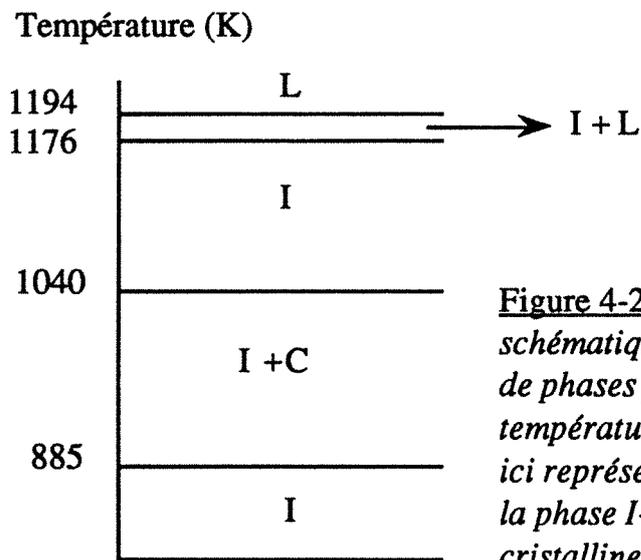


Figure 4-21 *Présentation schématique des transformations de phases pendant la montée en température. Les lettres I, C et L ici représentent respectivement la phase I- $AlPdMn$, la phase cristalline et le liquide.*

4.2.4 Croissances isothermes.

Le point de fusion de l'alliage $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$, mesuré par A.T.D., est de 1165 K. Après la montée en température, nous avons effectué trois paliers de température respectivement à 1154 K (surfusion $\Delta T = 11$ K), à 1144 K ($\Delta T = 21$ K) et à 1149 K ($\Delta T = 16$ K) afin d'étudier le mécanisme de croissance de la phase I (figure 4-22).

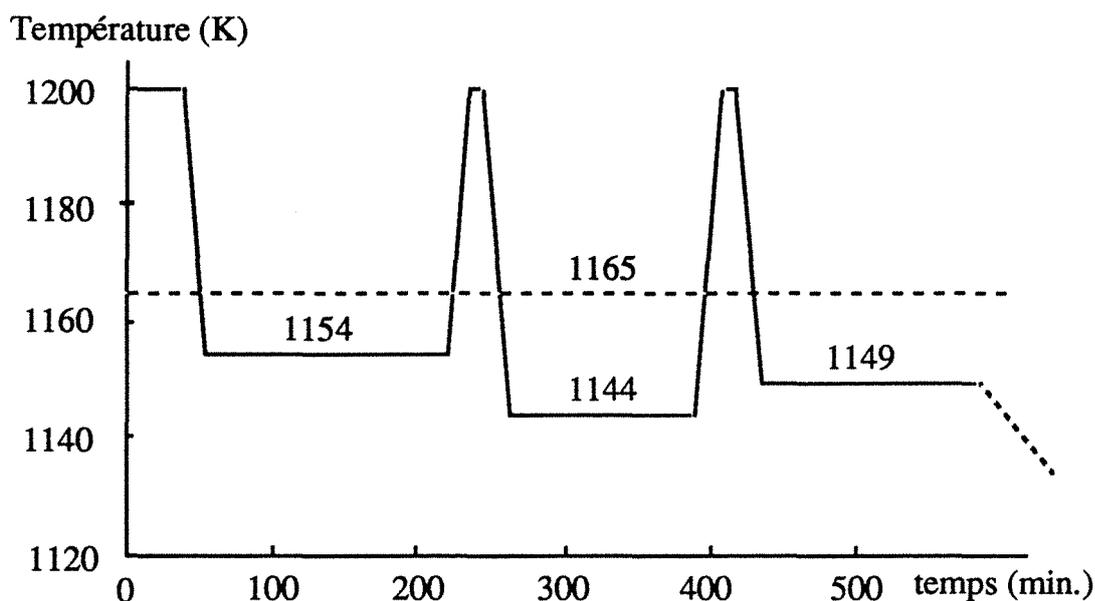


Figure 4-22 *Trois paliers de température à 1154 K, à 1144 K et à 1149 K pendant lesquels la phase I-AlPdMn croit depuis le liquide. La ligne pointillée représente le point de fusion d'équilibre.*

La vue en perspective du premier palier à 1154 K est montrée sur la figure 4-23. La phase I croit directement depuis le liquide.

Cependant, l'analyse de ces processus est perturbée par deux facteurs :

- la présence de texture due au gradient de température.
- l'hétérogénéité provenant de la surfusion ΔT importante.

Apparemment, ces deux facteurs sont opposés. Si l'on veut réduire l'hétérogénéité, on doit adopter un palier à haute température, ce qui au contraire renforce les effets de texture. Pour minimiser ces derniers effets, l'intensité totale $I_t(t)$ de tous les pics de diffraction, qui se trouvent dans la zone angulaire expérimentale, est utilisée afin de représenter la fraction volumique transformée de la phase I :

$$f = I_t(t)/I_{tm} \quad (4-5)$$

où I_{tm} est le maximum de $I_t(t)$.

Dans le premier palier, les effets de texture sont prédominants, tandis que l'hétérogénéité est plus importante dans les deux derniers paliers. En particulier, pendant le deuxième palier à 1144 K ($\Delta T = 21$ K), la

phase I croit si vite que sa croissance est en fait en déséquilibre. Les positions de pic se stabilisent 27 minutes après le début du palier, le taux de transformation est alors égal à 70%. Pour cette raison, ce palier ne sera pas pris en compte par la suite.

Pendant le dernier palier à 1149 K ($\Delta T = 16$ K), l'équilibre est atteint au temps de mi-transformation $t_{1/2} = 27$ minutes. Seulement la dernière moitié de la croissance est donc utilisable.

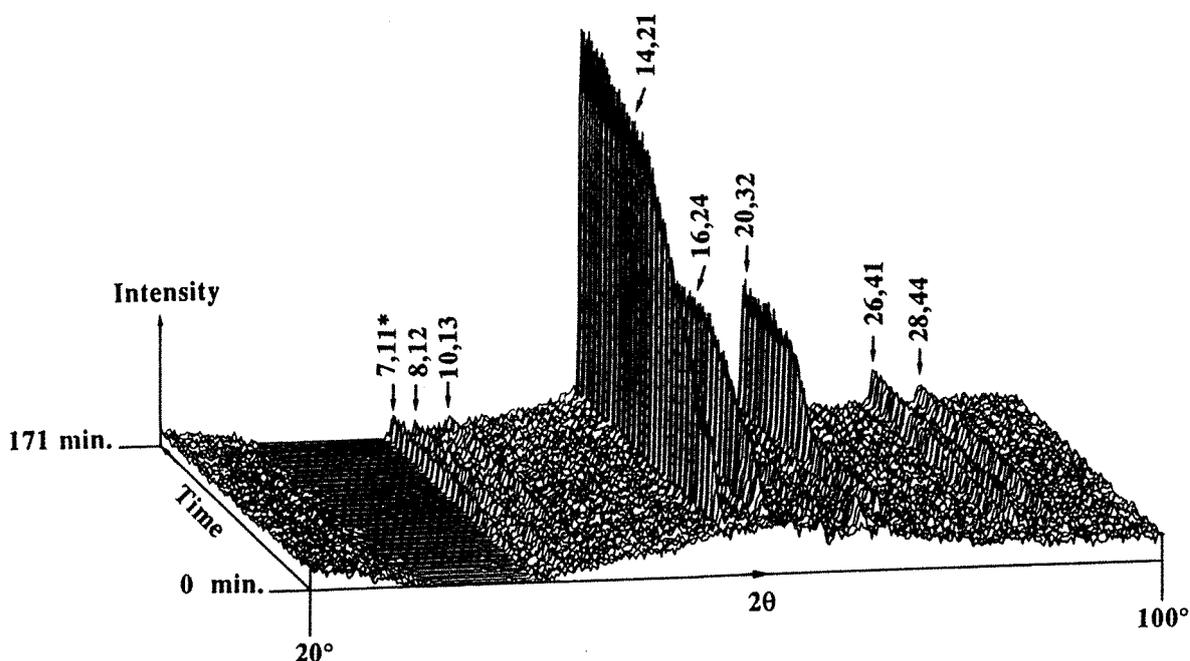


Figure 4-23 *Vue en perspective de la croissance isotherme de la phase I-AlPdMn pendant le premier palier à 1154 K. On note la présence des textures. Le fond plat de l'intensité nulle est dû à l'intensité négative après la soustraction du spectre du bruit de fond.*

Comme nous l'avons fait dans le cas du lingot $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, nous essayerons de décrire la croissance de la phase I-AlPdMn par l'équation d'Avrami (équation 4-1). Si les courbes expérimentales vérifient la loi d'Avrami, l'exposant n doit être indépendant de la température de palier.

Nous montrons sur la figure 4-24 les courbes $\ln(\ln(1/(1-f)))$ en fonction de $\ln(t)$ des croissances à 1154 K et à 1149 K. A souligner que seulement les données après $t_{1/2} = 27$ minutes de ce dernier palier sont utilisables. Les deux courbes donnent deux droites de la même pente $n = 1,85$ dans les zones de temps où l'équilibre est atteint. Ceci prouve que la loi d'Avrami peut très bien décrire la croissance de la phase I.

Nous obtenons donc deux équations d'Avrami :

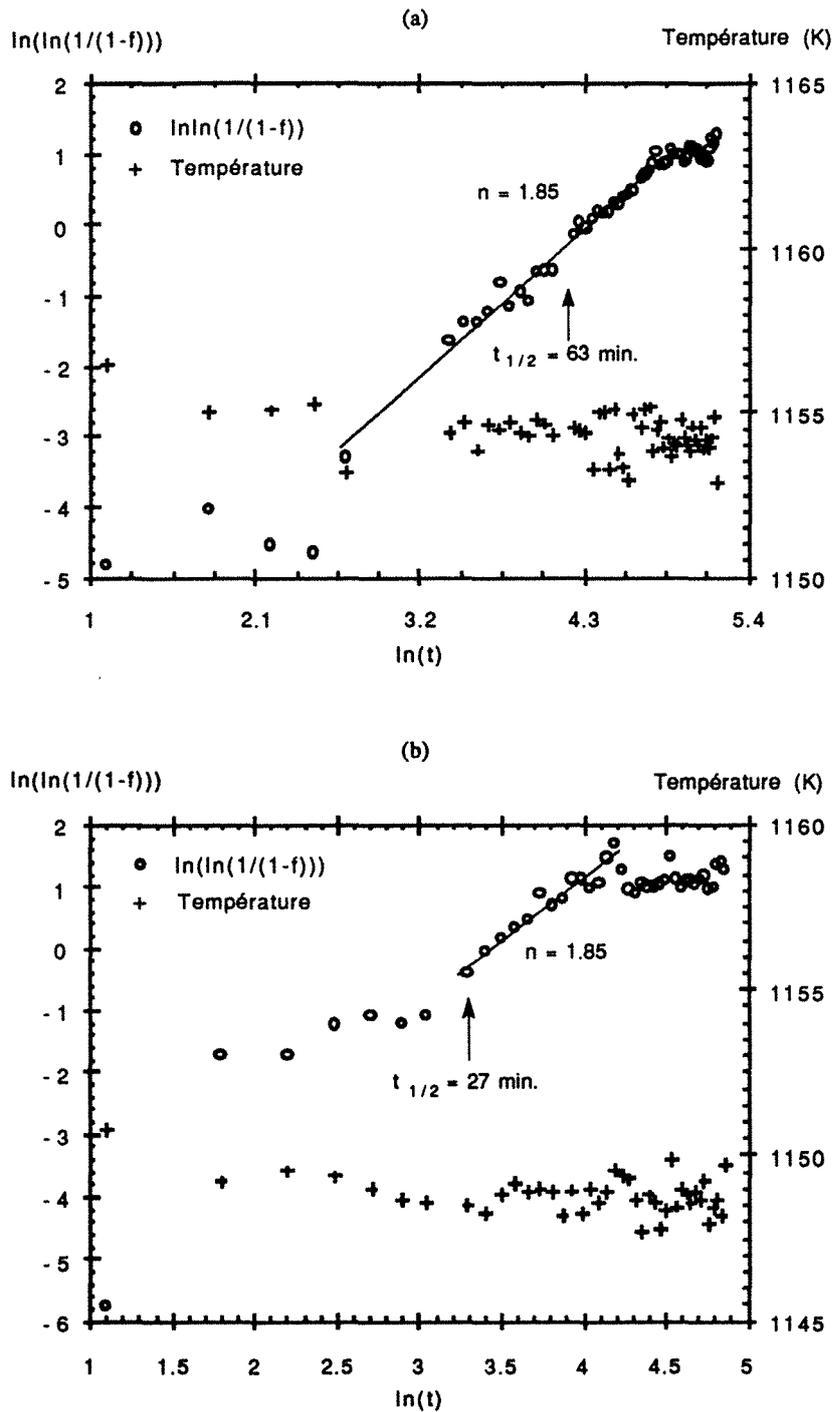


Figure 4-24 Courbes $\ln(\ln(1/(1-f)))$ en fonction de $\ln(t)$ des croissances isothermes de la phase I-AlPdMn à 1154 K (a) et à 1149 K (b). L'exposant n est la pente de la droite de régression linéaire obtenue à partir de la partie des points où l'équilibre est atteint.

$$f_{1154} = 1 - \exp(-3,36 \cdot 10^{-4} \cdot t^{1,85}), \quad t = 15-132 \text{ min.} \quad (4-6)$$

$$f_{1149} = 1 - \exp(-1,77 \cdot 10^{-3} \cdot t^{1,85}), \quad t = 27-66 \text{ min.} \quad (4-7).$$

Ici, le temps t est en minute. Puisque seulement une partie linéaire se présente sur chaque courbe, il semble que les sites de germination sont très vite saturés au départ de la croissance. Autrement dit, la germination de cette phase I doit être très rapide. Rappelons que le liquide et la phase I coexistante ont la même composition chimique. Ceci indique que la croissance n'est pas contrôlée par un processus de diffusion. D'après Christian [1965], lorsqu'une réaction de ce type arrive à l'étape de saturation des sites de germination, $n = 2$ correspond à la germination sur les arêtes de grains et $n = 1$ correspond à la germination sur les joints de grains. Le fait que n est égal à 1,85 semble indiquer que les deux types de sites sont activés mais les sites d'arêtes le sont préférentiellement.

4.2.5 Etudes en microscopie électronique des phases icosaédrique et cristallines coexistantes.

Notre intérêt se porte en priorité sur la caractérisation de la structure de la phase I. Pour cela, nous avons fait des études en diffraction électronique et en microscopie électronique à haute résolution. L'objectif est de vérifier si la phase I possède une structure quasipériodique parfaite et si sa structure change au cours de notre expérience.

Les résultats sont très simples : la phase I, aussi bien celle de l'alliage brut que celle de l'échantillon après l'expérience, possède une structure quasipériodique parfaite, comme le démontre l'image à haute résolution prise suivant un axe d'ordre 5 (figure 4-25).

Après le troisième palier à 1149 K, l'échantillon a été refroidi jusqu'à 700 K à la vitesse contrôlée de 0,7 K/min., puis jusqu'à l'ambiante par refroidissement naturel dans le four. La phase cristalline formée lors du chauffage n'est pas observée lors du refroidissement. Nous pouvons pourtant noter les fluctuations irrégulières des pics de la phase I et l'apparition de nouveaux pics, signifiant la formation d'autres phases cristallines. L'image aux électrons rétrodiffusés à la microsonde (figure 4-26) confirme la présence de deux phases cristallines. Sur cette figure, on

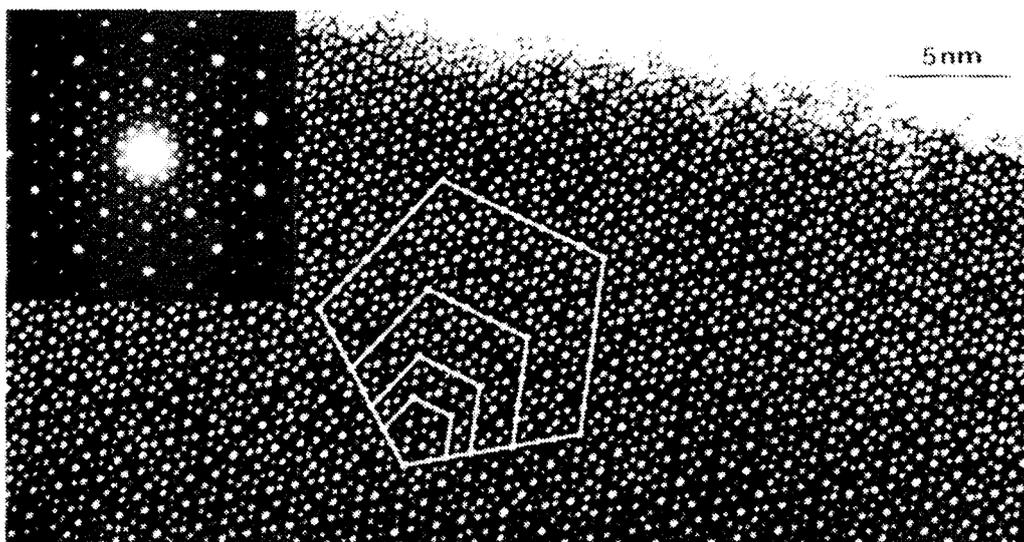


Figure 4-25 Image électronique à haute résolution prise suivant un axe d'ordre 5 de la phase I-AlPdMn montrant une structure quasipériodique exempte de défaut. Le cliché de diffraction correspondant est montré en insertion en haut à gauche.

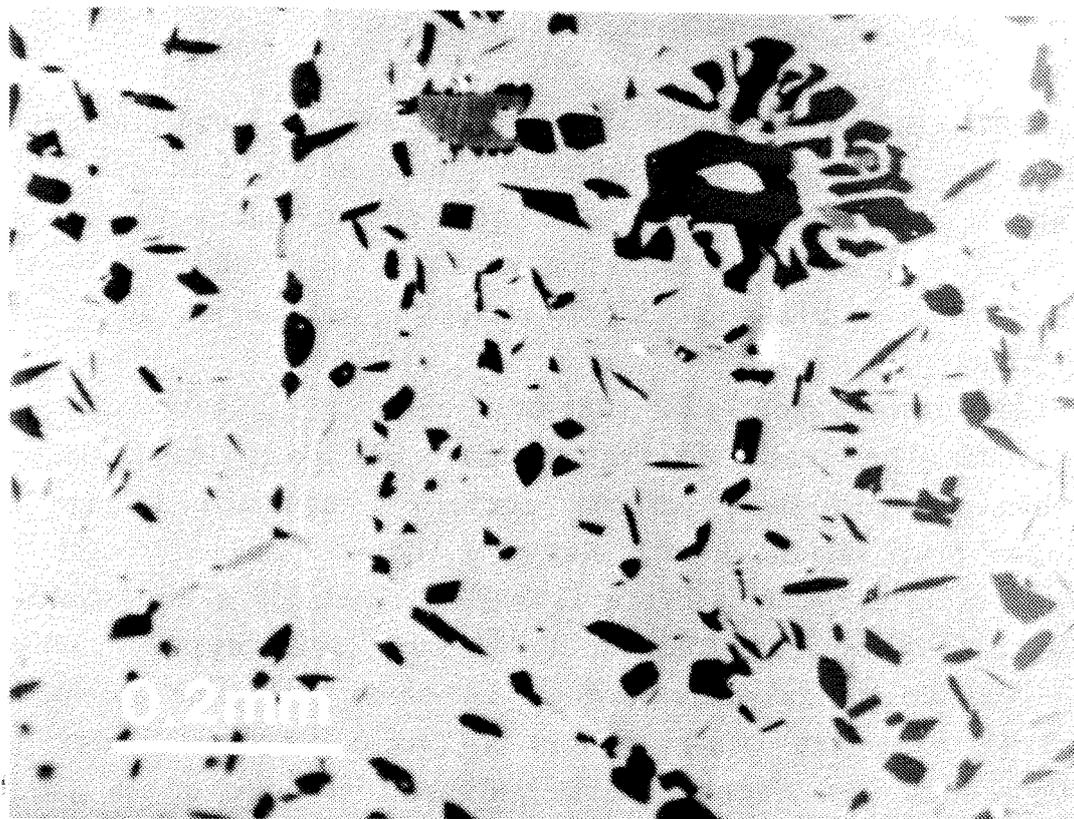


Figure 4-26 Image aux électrons rétrodiffusés du lingot $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ après l'expérience.

voit trois contrastes qui représentent trois phases de différentes compositions chimiques. Selon les analyses quantitatives, la matrice est la phase I qui conserve presque la même composition que celle de départ. La phase cristalline majoritaire en contraste sombre a la composition $\text{Al}_{73}\text{Pd}_6\text{Mn}_{20}\text{Si}_1$. Elle est riche en Mn et Si. L'autre phase minoritaire en contraste clair a la composition $\text{Al}_{69}\text{Pd}_{13}\text{Mn}_{17}\text{Si}_1$. L'élément Si provient du container en quartz. A remarquer que la phase I ne contient pas de Si identifiable. Par ailleurs, la composition de l'échantillon peut varier à cause de l'évaporation sous vide pendant les paliers à hautes températures, ce qui peut expliquer les différences observées entre les processus du refroidissement et du chauffage.

La morphologie de la phase cristalline majoritaire est particulièrement intéressante. Cette phase coexiste avec la phase I aux centres des grains, formant des nodules eutectiques qui nous rappellent la morphologie de la phase icosaédrique $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (chapitre 3, figure 3-2). Donc, en début du troisième palier, la croissance de la phase I s'effectue en effet selon une transformation eutectique. La dimension de ces nodules est d'environ 0,2 mm. A l'extérieur de ces nodules, la phase majoritaire se disperse dans la matrice. Cette morphologie indique vraisemblablement que cette phase précipite depuis la phase I à basse température. Notamment, la précipitation se produit préférentiellement aux joints de grains et par conséquent les renforce. En effet, la morphologie facettée est conservée uniquement à l'intérieur des cavités du lingot et les fractures traversent souvent les grains. Au contraire, tous les autres quasicristaux se cassent facilement suivant les joints de grains.

4.2.6 Conclusion.

Les études en diffraction des neutrons et en microscopie électronique nous amènent aux conclusions suivantes :

- l'alliage $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$ contient seulement un quasicristal icosaédrique de structure quasipériodique parfaite,
- cette phase est stable depuis l'ambiante jusqu'à l'état liquide,
- elle croît directement à partir du liquide ; la croissance isotherme peut être décrite par la loi d'Avrami avec l'exposant $n = 1,85$,

-du fait d'un faible changement de composition, les phases cristallines participent à la croissance de la phase icosaédrique lors du refroidissement de notre échantillon.

4.3 CARACTERISTIQUE DE LA CROISSANCE DES QUASICRISTAUX ICOSAEDRIQUES I-AlCuFe ET I-AlPdMn.

Nous venons d'analyser les mécanismes de croissance des deux phases icosaédriques stables dans les alliages $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ et $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ à l'aide des techniques de diffraction des neutrons et de microscopie électronique. Bien que leurs structures quasipériodiques soient très particulières, ces phases se comportent comme des composés intermétalliques classiques. Par exemple, la loi d'Avrami s'y applique aussi bien qu'à d'autres phases cristallines. La deuxième question que nous avons évoquée dans la sous-section 4.1.3.4 reste encore ouverte : quelle est la caractéristique de cette croissance par rapport à celle de cristaux ?

La réponse se trouve dans l'étude de la vitesse de croissance.

Nous reprenons les équations d'Avrami de ces deux quasicristaux stables afin d'obtenir les vitesses de croissance que nous avons négligées jusqu'à présent.

4.3.1 Vitesse de croissance de la phase I-AlPdMn.

La vitesse de croissance de la fraction volumique transformée est obtenue par différentiation de l'équation d'Avrami (4-1) :

$$d(f)/d(t) = n \cdot k \cdot t^{n-1} \cdot \exp(-k \cdot t^n) \quad (4-8).$$

En utilisant les paramètres des équations (4-6) et (4-7), nous pouvons tracer l'évolution de la vitesse de croissance de la phase I-AlPdMn en fonction du temps pour les deux températures 1154 K et 1149 K (figure 4-27). Les lignes continues sont situées dans les zones de temps où la loi d'Avrami est valide. Les lignes pointillées sont les extensions théoriques.

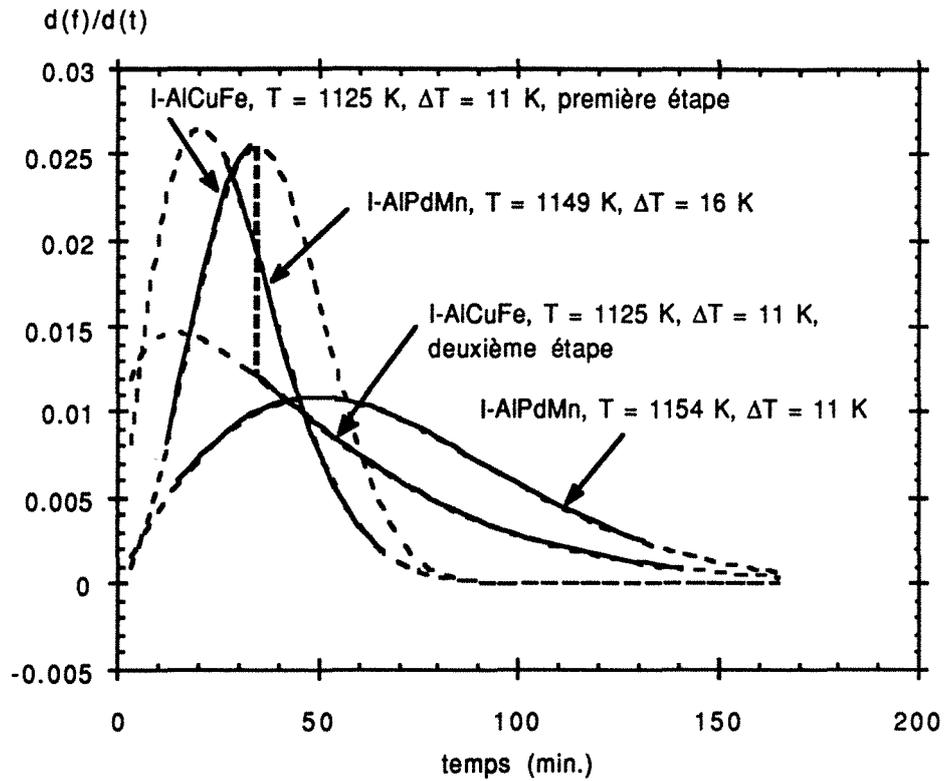


Figure 4-27 Vitesse de croissance de la fraction volumique en fonction du temps des phases I-AlPdMn et I-AlCuFe. Les lignes pointillées sont les extensions théoriques. Les températures de croissance T et les surfusions ΔT sont indiquées.

Ces vitesses varient de façon significative durant les deux paliers. Chaque courbe présente un maximum :

$$\left(\frac{d(f)}{d(t)}\right)_{\Delta T = 11 \text{ K}}^{t = 50 \text{ min.}} = 0.011 \text{ min.}^{-1} \quad (4-9)$$

pour le palier à 1154 K et

$$\left(\frac{d(f)}{d(t)}\right)_{\Delta T = 16 \text{ K}}^{t = 20 \text{ min.}} = 0.027 \text{ min.}^{-1} \quad (4-10)$$

pour le palier à 1149 K. Cette dernière vitesse est une prédiction théorique. La vitesse maximale valide expérimentalement s'observe par hasard au temps de mi-transformation ($t_{1/2} = 27$ min.) :

$$\left(\frac{d(f)}{d(t)}\right)_{\Delta T = 16 \text{ K}}^{t_{1/2} = 27 \text{ min.}} = 0.025 \text{ min.}^{-1} \quad (4-11).$$

Pour le palier à 1154 K, la vitesse au temps de mi-transformation ($t_{1/2} = 63$ min.) est :

$$\left(\frac{d(f)}{d(t)}\right)_{\Delta T = 11 \text{ K}}^{t_{1/2} = 63 \text{ min.}} = 0.010 \text{ min.}^{-1} \quad (4-12).$$

Pourtant, la vitesse d'accroissement de la fraction volumique ne reflète pas directement la vitesse de déplacement de l'interface, ou plus précisément, la vitesse de déplacement des facettes des grains (vitesse des facettes). Supposons que les grains de la phase I soient polyédriques. Alors, le volume d'un grain V_g s'exprime sous la forme :

$$V_g = C \cdot h^3 \quad (4-13)$$

où h est un paramètre géométrique du grain et C est une constante liée à la géométrie du grain polyédrique.

Pour décrire la croissance des facettes, h représente la distance du centre aux facettes du grain. Ainsi, la fraction volumique transformée peut s'exprimer de façon suivante :

$$f = N \cdot V_g / V_t = N \cdot C \cdot h^3 / V_t \quad (4-14).$$

Ici, N est le nombre de grains au temps t et V_t est le volume total (ou volume final). La relation entre vitesse de la fraction volumique $d(f)/d(t)$ et celle des facettes $d(h)/d(t)$ est celle-ci :

$$\frac{1}{f} \frac{d(f)}{d(t)} = \frac{3}{h} \frac{d(h)}{d(t)} + \frac{1}{N} \frac{d(N)}{d(t)} \quad (4-15).$$

Afin d'obtenir éventuellement $d(h)/d(t)$, il faut connaître la vitesse de germination $d(N)/d(t)$, le nombre de grains N et la dimension de grains h au temps t . Il est difficile d'obtenir ces paramètres à partir des données expérimentales. Nous ne pouvons que les estimer.

Du fait que le diamètre moyen des grains en fin de coissance est d'environ 1 mm et que la croissance dure 56 min. à 1149 K, nous aboutissons à une vitesse moyenne des facettes de la phase I-AlPdMn de $9 \mu\text{m}/\text{min.}$. Evidemment, nous supposons que la recristallisation n'a pas eu lieu pendant le refroidissement après ce palier.

Rappelons que, en début du troisième palier, la phase I croit en coopération avec une phase cristalline en formant des nodules eutectiques de diamètre environ 0,2 mm. A la vitesse de $9 \mu\text{m}/\text{min.}$, la croissance coopérative peut durer seulement 11 minutes, temps bien inférieur à $t_{1/2} = 27 \text{ min.}$. Donc, la croissance ultérieure concerne uniquement la phase I.

Le nombre total des grains dans l'échantillon après l'expérience étant d'environ $Nt = 3600$, la vitesse moyenne de germination est estimée à 65 min.^{-1} .

Les vitesses réelles devraient être différentes des vitesses moyennes, compte tenu du fait que les sites de germination sont vite saturés en début de la croissance. Dans les zones de temps où la loi d'Avrami est valide, les vitesses $d(N)/d(t)$ et $d(h)/d(t)$ devraient être moins grandes. L'estimation de $d(h)/d(t)$ au temps $t_{1/2} = 27 \text{ min.}$ du troisième palier à 1149 K se fait de la façon suivante. D'un coté, $d(N)/d(t) < 65 \text{ min.}^{-1}$, $N > Nt/2$, $f = N \cdot C \cdot h^3/2 \text{ mm}^3 = Vt/2 = Nt \cdot C \cdot 0,5^3/2 \text{ mm}^3$. Puisque $N < Nt$, on a $h > 0,4 \text{ mm.}$ En combinant tous ces inéquations avec l'équation (4-15), on obtient l'inéquation $d(h)/d(t) > 1,9 \mu\text{m}/\text{min.}$ D'un autre coté, en supposant que $d(N)/d(t) \approx 0$, on a $N \approx Nt$. Selon l'équation $f = N \cdot C \cdot h^3/2 \text{ mm}^3 = Vt/2 = Nt \cdot C \cdot 0,5^3/2 \text{ mm}^3$, on a $h = 0,4 \text{ mm}$, alors $d(h)/d(t) < 6,7 \mu\text{m}/\text{min.}$ Donc, à $t_{1/2} = 27 \text{ min.}$ et sous $\Delta T = 16 \text{ K}$, la vitesse des facettes est :

$$1,9 \mu\text{m}/\text{min.} < \left(\frac{d(h)}{d(t)} \right)_{\Delta T = 16 \text{ K}}^{t_{1/2} = 27 \text{ min.}} < 6,7 \mu\text{m}/\text{min.} \quad (4-16)$$

La vitesse des facettes du premier palier à 1154 K est inaccessible, car l'état de l'échantillon après ce palier a été détruit par les paliers suivants.

4.3.2 Vitesse de croissance de la phase I-AlCuFe.

En utilisant les paramètres des équations (4-3) et (4-4), dans l'équation (4-8), nous pouvons tracer deux courbes de la vitesse de croissance volumique en fonction du temps, qui correspondent aux deux étapes de croissance de ce quasicristal (figure 4-27). A noter qu'ici, nous utilisons les températures réelles au lieu des températures de contrôle comme dans le paragraphe 4.1. La température réelle de ce palier est 1125 K. D'après une analyse en A. T. D., le point de fusion d'équilibre est 1136 K. Donc, la phase I croît avec une surfusion $\Delta T = 11$ K. Les vitesses de la fraction volumique de ces deux quasicristaux stables ont le même ordre de grandeur. Pendant la première étape de croissance, où le liquide est encore présent, $d(f)/d(t)$ augmente rapidement, jusqu'à un maximum de $0,025 \text{ min.}^{-1}$ à $t = 33 \text{ min.}$. Lors de la deuxième étape, $d(f)/d(t)$ chute brutalement à $0,012 \text{ min.}^{-1}$ puis descend progressivement.

Comme le diamètre des grains en fin de croissance est d'environ quelques dizaines d'angstroems, la vitesse moyenne de la croissance des facettes est estimée à $0,2 \text{ }\mu\text{m/min.}$, soit approximativement un ordre de grandeur inférieur à celle de la phase I-AlPdMn avec la surfusion de 16 K. La différence de vitesse peut être attribuée d'une part aux conditions extérieures telle que la surfusion et d'autre part, aux mécanismes intrinsèques de croissance : la croissance de la phase I-AlCuFe est contrôlée par le facteur de diffusion au contraire de celle de la phase I-AlPdMn qui est contrôlée par l'interface. En dépit de cette différence, nous constatons que les deux quasicristaux stables croissent très lentement : la vitesse des facettes est typiquement de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m/min.}$ avec surfusion ΔT d'environ 10 K. Cette vitesse est inférieure d'un ordre de grandeur à celle de la phase icosaédrique stable I-AlCuLi pendant une croissance contrôlée utilisant la technique Bridgmann ($60 \text{ }\mu\text{m/min.}$) [Elser 1989].

4.3.3 Caractéristique de la croissance isotherme de ces quasicristaux icosaédriques.

Auparavant, seul le processus de croissance de la phase I-AlMn a été étudié [Elser 1989]. Puisque cette phase métastable se forme uniquement lors de la solidification rapide depuis le liquide, elle croît avec des surfusions variables et très importantes. Par exemple, lorsque l'alliage $\text{Al}_{96}\text{Mn}_4$ est refroidi à la vitesse de $3 \cdot 10^5$ K/sec., la surfusion atteint 329 K [Miroshnichenko et Brekhayra 1970]. Cette large surfusion conduit à une croissance beaucoup plus rapide que celle à l'équilibre. Selon Shechtman, Blech, Gratias et Cahn [1985] et Schaefer, Bendersky, Shechtman, Boettinger et Biancaniello [1986], la phase I-AlMn croît à la vitesse d'environ $6 \cdot 10^4$ $\mu\text{m}/\text{min}$. en solidification rapide.

Néanmoins, comme suggéré théoriquement par Toner [1990], les quasicristaux croissent moins vite que les cristaux dans les mêmes conditions expérimentales.

Comme référence, nous prenons la phase Al_6Mn , composé intermétallique de structure et de composition proches de celles du quasicristal I-AlMn. Selon Eady, Hogan et Dadies [1972], sa vitesse de croissance maximale des dendrites calculée est de $5 \cdot 10^3$ $\mu\text{m}/\text{min}$. sous une surfusion de 16 K. Cette vitesse est 10^3 fois supérieure à celle du quasicristal I-AlPdMn sous la même surfusion. Les métaux purs croissent même plus vite. Par exemple, Sn croît à la vitesse de $1,2 \cdot 10^7$ $\mu\text{m}/\text{min}$. sous une surfusion de 16 K [Powell, Colligan, Surprenant et Urquhart 1977]. La comparaison des vitesses de croissance des quasicristaux et des cristaux est reportée dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5 Comparaison des vitesses de croissance des phases quasicristallines et cristallines.

- T : température de croissance en K ;

- ΔT : surfusion en K ;

- $d(h)/d(t)$: vitesse moyenne de déplacement des facettes ou des dendrites en $\mu\text{m}/\text{min.}$;

- $d(f)/d(t)$: vitesse maximale de la fraction volumique transformée en min.^{-1} ;

- n : exposant de l'équation d'Avrami.

phase	T	ΔT	contrôlée par	$d(h)/d(t)$	$d(f)/d(t)$	n
I-Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀	1154	11	interface	< 9	0,011	1,85
I-Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀	1149	16	interface	9	0,025	1,85
I-Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	1125	11	diffusion	0,2	0,025	2,63
					0,010	1,25
I-Al ₄ Mn			(solidification rapide)	$6 \cdot 10^4$		
μ -Al ₆ Mn		16		$5,1 \cdot 10^3$		
Sn		16		$1,2 \cdot 10^7$		

4.3.4 Conclusion.

Nous avons analysé les vitesses de croissance des quasicristaux stables I-AlPdMn et I-AlCuFe à partir des équations d'Avrami. Deux types de vitesse ont été discutés : la vitesse de la fraction volumique et la vitesse des facettes. Ces quasicristaux sont caractérisés par une croissance extrêmement lente, avec la vitesse des facettes typiquement de l'ordre de $1 \mu\text{m}/\text{min.}$ sous une surfusion d'environ 10 K.

4.4 CONCLUSIONS.

Nous avons étudié les mécanismes de croissance des phases icosaédriques stables dans les alliages Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ et Al₇₁Pd₁₉Mn₁₀ grâce à la technique de diffraction des neutrons. Une comparaison entre les phases I-AlCuFe et I-AlPdMn est résumée dans le tableau 4-6. De ce

tableau, nous apercevons que ces deux quasicristaux, de structures quasipériodiques presque identiques, se comportent très différemment pendant les transformations de phase. Toutefois, leurs croissances isothermes peuvent être décrites par la loi d'Avrami et possèdent des vitesses du même ordre de grandeur. La caractéristique de ces quasicristaux est marquée par une croissance extrêmement lente.

Tableau 4-6 Comparaison entre les phases icosaédriques stables I-AlCuFe et I-AlPdMn.

	I-AlCuFe	I-AlPdMn
composition optimale	Al _{63,5} Cu ₂₄ Fe _{12,5}	Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀
composition d'échantillon	Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₅	Al ₇₁ Pd ₁₉ Mn ₁₀
stabilité	910-1117 K (au chauffage)	-1194 K (au chauffage)
point de fusion	1136 K	1165 K
structure à six dimensions	de type F a ₆ = 6,43 Å à 1070 K	de type F a ₆ = 6,45 Å à l'ambiante
évolution de l'ordre F	diminue pendant la montée en température	*
réaction de croissance	en deux étapes : 1) L+θ +C → I+θ ; 2) θ → I	depuis le liquide directement
mécanisme	contrôlé par la diffusion	contrôlé par l'interface
équation d'Avrami	f ₁ =1-exp(-5,67·10 ⁻⁵ ·t ^{2,63}) t =12-33 min. f ₂ =1-exp(-7,44·10 ⁻³ ·t ^{1,25}) t =33-141 min., ΔT=11 K	f=1-exp(-3,36·10 ⁻⁴ ·t ^{1,85}) t=15-132 min., ΔT=11 K f=1-exp(-1,77·10 ⁻³ ·t ^{1,85}) t=27-66 min., ΔT=16 K
d(f)/d(t) maximal	$\left(\frac{d(f)}{d(t)}\right)_{\Delta T = 11 \text{ K}}^{t = 33 \text{ min.}} = 0.025 \text{ min.}^{-1}$	$\left(\frac{d(f)}{d(t)}\right)_{\Delta T = 11 \text{ K}}^{t = 50 \text{ min.}} = 0.011 \text{ min.}^{-1}$ $\left(\frac{d(f)}{d(t)}\right)_{\Delta T = 16 \text{ K}}^{t_{1/2} = 27 \text{ min.}} = 0.025 \text{ min.}^{-1}$
d(h)/d(t) moyenne	0,2 μm/min.	9 μm/min.

* Du fait que la phase I-AlMnPd présente une forte texture, nous n'avons pas pu mesurer l'évolution de la superstructure F de cette phase.

Bibliographie.

- Audier M. and Guyot P., 1989, 3rd Int. Meeting on Quasicrystals, Mexico, ed. Yacaman J. et al., World Scientific Singapore, pp. 288 (1990).
- Audier M., De Boissieu M., Dubois J. M., and Janot C., Phys. Rev. Lett., submitted (1990).
- Audier M., private communication (1990).
- Audier M., Bréchet Y., De Boissieu M., Guyot P., Janot C. and Dubois J.M., Phys. Rev. Lett., submitted (1991).
- Bancel P. A., Phys. Rev. Lett., **62**, 2741 (1989).
- Bancel P. A., private communication (1991).
- Beeli C., Nissen H. U., and Robadey J., Phil. Mag. Lett., **63**, 87 (1991).
- Black P. J., Acta Crystallogr., **8**, 43 (1955).
- Boudard M., De Boissieu M., Janot C., Dubois J. M., and Dong C., Phil. Mag. Lett., submitted (1991).
- Bown M. G. and Brown P. J., Acta Crystallogr., **9**, 911 (1956).
- Bradley A. J. and Goldschmidt H. J., J. Inst. Metals, **65**, 389 (1939).
- Cahn J. W., Acta Metallurg. **4**, 449 (1956).
- Cahn J. W., Shechtman D., and Gratias D., J. Mater. Res., **1**, 13 (1985).
- Calvayrac Y., Quivy A., Bessière M., Lefebvre S., Cornier-Quiquandon M., and Gratias D., J. Physique, **51**, 417 (1990).
- Christian J. W., in "Physical Metallurgy" ed. Cahn R. W. (Amsterdam : North-Holland), pp. 443-537 (1965).
- Dénoyer F., Heger G., Lambert M., Audier M., and Guyot P., J. Physique, **51**, 651 (1990).
- Dubost B., Lang J. M., Tanaka M., Sainfort P., and Audier M., Nature **324**, 48 (1986).
- Eady J. A., Hogan L. M., and Dadies P. G., J. Aust. Inst. Met., **20**, 23 (1975).
- Ebalard S. and Spaepen F., J. Mater. Res., **4**, 39 (1989).
- Ebalard S. and Spaepen F., J. Mater. Res., **5**, 62 (1990).
- Elser V., in "Aperiodicity and Order, volume 3, Extended Icosahedral Structures", ed. by Jaric M. V. and Gratias D. (Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1989), pp. 115.
- Feng K. K., Zhou X. D., and Yang C. Y., Phil. Mag. Lett., **55**, 27 (1987).
- Henley C. L., Phys. Rev. B, **34**, 797 (1986).
- Hiraga K., Zhang B. P., Hirabayashi M., Inoue A., and Masumoto T., Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L951 (1988).

- Ishimasa T., Fukano Y., and Tsuchimori M., *Phil. Mag. Lett.*, **58**, 157 (1988).
- Janot C., Audier M., De Boissieu M. and Dubois J. M., *Phil. Mag. B*, **63**, 1375 (1991).
- Kang S. S. and Dubois J. M., submitted to *Phys. Rev. B* (1991).
- Kang S., S., private communication (1989).
- Miroshnichenko I. S. and Brekhayra G. P., *Fiz. Met. Metalloved.*, **29**, 664 (1970).
- Ohashi W. and Spaepen F., *Nature* **330**, 555 (1987).
- Pantasis A. and Walchta E., *Metallkd.*, **69**, 50 (1978).
- Powell G. L. F., Colligan G. A., Surprenant V. A., and Urquhart A., *Metall. Trans. A*, **8**, 971 (1977).
- Schaefer R. J., Bendersky L. A., Shechtman D., Boettinger W. J., and Biancaniello F. S., *Met. Trans. A*, **17**, 2117 (1986).
- Schuber K., Rosler V., Kluge M., Anderko K., and Harle L., *Naturwissenschaften*, **16**, 437 (1953).
- Shechtman D., Blech I., Gratias D., and Cahn J. W., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984).
- Toner J., *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 930 (1990).
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1505 (1987).
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1587 (1988).
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Mater. Trans. JIM*, **30**, 463 (1989).
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Phil. Mag. Lett.*, **62**, 95 (1990).
- Tsai A. P., Inoue A., Yokoyama Y., and Masumoto T., *Mater. Trans. Jap. Inst. Metals*, **31**, 98 (1990).

CHAPITRE 5 : LA PHASE DECAGONALE ET SES APPROXIMANTS

5.1 INTRODUCTION.

Après avoir étudié dans le chapitre précédent les quasicristaux icosaédriques stables, nous allons nous intéresser au quasicristal décagonal et à ses approximants cristallins.

Les approximants contiennent des informations structurales de la phase quasicristalline. Dans certains cas, ils sont si proches des quasicristaux qu'il nous est très difficile de distinguer ces deux types de phases. Par exemple, la structure microcristalline rhomboédrique présente un diagramme de diffraction des neutrons presque identique à celui de la phase icosaédrique dans l'alliage Al-Cu-Fe (c.f. chapitre 4). L'étude des approximants nous aidera donc à comprendre la structure du quasicristal.

Les phases quasicristallines et cristallines sont reliées par la description dans un espace de dimension supérieure à celle de notre espace physique [Elser 1985, Chattopadhyay, Lele, Thanagaraj et Ranganathan 1987, Gratias, Cahn et Moser 1988, Verger-Gaugry 1990, Zhang et Kuo 1990]. Cette méthode consiste d'abord à remonter la structure d'un approximant dans un espace périodique de dimension supérieure et ensuite à la projeter dans l'espace physique, soit de façon rationnelle pour donner une phase cristalline, soit de façon irrationnelle pour générer une structure quasicristalline. Cependant, la remontée et la projection ne peuvent se faire de manière univoque. De plus, cette méthode ne donne pas directement la relation structurale dans notre espace physique.

Dans ce présent travail, nous analysons par diffraction des neutrons et en microscopie électronique à transmission trois alliages quasicristallins, afin d'obtenir une vision globale de la phase décagonale et de ses approximants. Cette étude comporte deux parties :

1) l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$: c'est une modification de l'alliage icosaédrique $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ [Tsai, Inoue et Masumoto 1987], en remplaçant 5% atomique de Fe par le Cr. Nous verrons par la suite que cet alliage a tendance à former la phase décagonale et ses approximants.

2) les alliages Al-Cu-Co(-Si) : Selon Tsai, Inoue et Masumoto [1989] et He, Wu, Meng et Kuo [1990], la phase décagonale stable existe dans ce

système métallique. Nous avons préparé deux alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}$ et $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$. La composition chimique du premier alliage se trouve au centre de la zone de composition, où la phase décagonale existe. L'ajout du silicium dans le deuxième alliage sert à faciliter la croissance des monocristaux.

5.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS ET EXPERIENCES.

Les rubans de composition $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ ont été obtenus par trempe rapide sur une roue en cuivre tournant à grande vitesse. Ces rubans ont été recuits à 1200 K pendant 3 heures puis refroidis lentement à une vitesse de 0,2 K/min.. La structure des rubans a été étudiée à l'aide des microscopes électroniques Jeol 200CX et Philips CM12. Un chauffage in-situ au M.E.T. a été effectué au Laboratoire L.P.T.C.M. de Grenoble, afin d'observer la structure à haute température.

L'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}$ a été élaboré dans un four de fusion à sole froide. Les expériences de la diffraction des neutrons ont été effectuées sur les diffractomètres des neutrons D1B et D2B à l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Le diffractomètre D1B a été utilisé pour l'enregistrement continu des transformations de phase. Cette expérience est identique à celle décrite dans le chapitre précédent. Le diffractomètre à haute résolution ($\Delta Q/Q = 5 \times 10^{-3}$, $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, $\lambda = 1,593 \text{ \AA}$) a aussi été choisi afin d'obtenir les diagrammes de diffraction à plusieurs températures (1087 K, 873 K, 773 K et 300 K). Se reporter au chapitre 2 et aux annexes 3 et 4 pour les détails expérimentaux.

L'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ a été élaboré dans un four à induction. Le creuset cylindrique a été refermé avec un couvercle. Ainsi, lors du refroidissement lent, les monocristaux croissent dans les cavités formées à l'intérieur du lingot et non à la surface. Ces monocristaux, de quelques millimètres de long, ont été étudiés par diffraction X (c.f. Launois, Audier, Dénoyer, Dong, Dubois et Lambert [1990]) et en microscopie électronique à haute résolution dont les résultats seront présentés par la suite.

5.3 PHASES ORTHORHOMBIQUES DE L'ALLIAGE $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$.

5.3.1 Phases présentes dans le ruban brut.

Le ruban brut contient un mélange de phases icosaédrique (phase I) et décagonale (phase D). La phase D est plus abondante que la phase I. Puisque la phase I-AlCuFe stable existe dans l'alliage sans Cr, cet élément favorise la formation de la phase D. Les figures 5-1 et 5-2 montrent leurs clichés de diffraction électronique. Ces deux phases, désordonnées, manifestent une tendance à cristalliser, bien que les symétries des groupes ponctuels icosaédrique et décagonal soient approximativement respectées. La phase I est de même type que la phase I-AlCuFe stable : elle a une structure cubique à faces centrées à six dimensions.

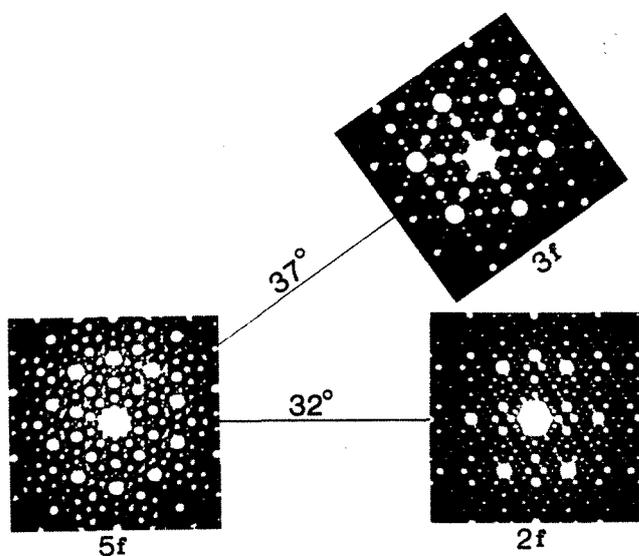


Figure 5-1 Présentation stéréographique des clichés électroniques de la phase icosaédrique dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ hypertrempé.

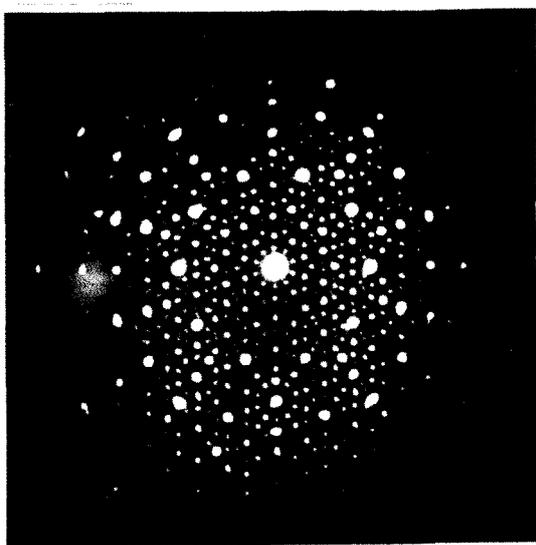


Figure 5-2 Cliché électronique d'ordre 10 de la phase décagonale dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ hypertrempé.

5.3.2 Phases Orthorhombiques présentes dans le ruban traité.

Ces quasicristaux sont métastables. Après le recuit à 1200 K pendant 3 heures et une solidification lente, l'échantillon s'est décomposé presque entièrement en une phase cristalline. Cet approximant ressemble tant à la phase D que son diagramme de diffraction X de poudres (figure 5-3) ne peut pas être distingué de celui de la phase D. L'indexation de ce diagramme (tableau 5-1) est proposée d'après le schéma d'indexation à 5 indices de Yamamoto et al. [1988] avec $a_d = 4,507 \text{ \AA}$ et $c_d = 12,283 \text{ \AA}$.

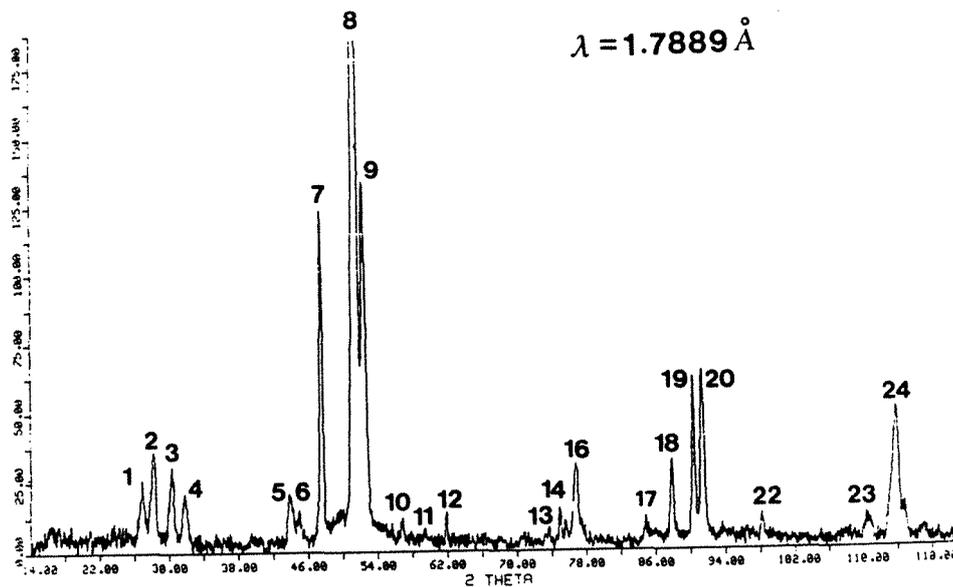


Figure 5-3 Diagramme de diffraction X de poudre de l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ recuit à 1200 K. Il ressemble fortement au spectre de la phase décagonale. Se reporter au tableau 5-1 pour son indexation.

Cependant, la diffraction électronique de la figure 5-4 montre une structure cristalline orthorhombique à face B centrée. Le diagramme de diffraction X de la figure 5-3 peut aussi bien s'indexer avec cette phase de paramètres : $a_1 = 23,652 \text{ \AA}$, $b_1 = 12,277 \text{ \AA}$ et $c_1 = 32,450 \text{ \AA}$ (tableau 5-1). Le paramètre b_1 s'identifie avec c_d . A noter que le rapport a_1/c_1 est égal à $\tan 36^\circ$. Les taches intenses du cliché [010] exhibent la symétrie d'ordre pseudo-10. La relation d'orientation avec la phase D peut être aisément tirée de la figure 5-4. Nous appellerons cette phase "phase O_1 ".

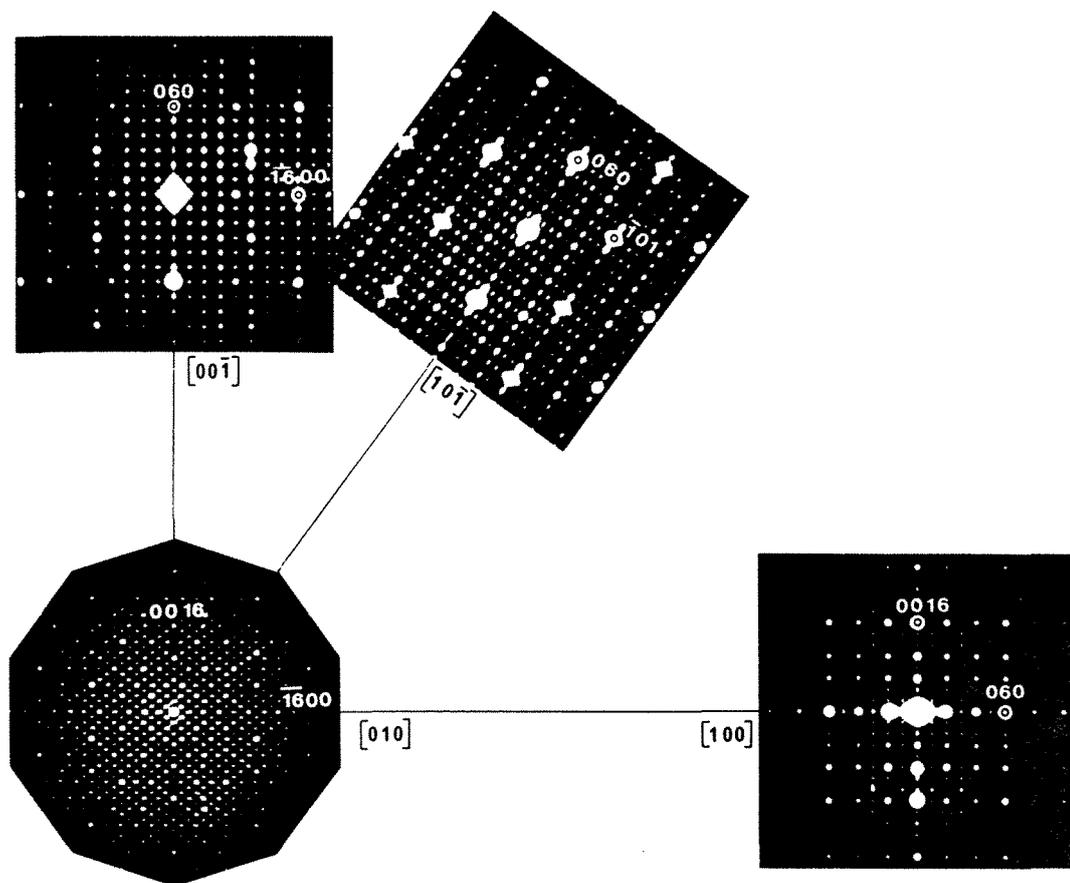


Figure 5-4 Présentation stéréographique des clichés électroniques de la phase O_1 de l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ recuit.

Le cliché de la phase O_1 montré sur la figure 5-5 (a) est très particulier. Son axe de zone est perpendiculaire à $[010]$ et forme un angle de 18° par rapport à l'axe $[100]$. Apériodique dans une direction, ce cliché ressemble fortement au cliché d'ordre 2 de la phase D du ruban brut (figure 5-5 (b)). L'existence de l'apériodicité semble contredire la nature cristalline de la phase O_1 . Cependant, nous nous apercevons que la figure 5-5 (a) est asymétrique, ce qui veut dire que les taches de diffraction ne se situent pas rigoureusement sur un seul plan réciproque. En fait, ce cliché correspond au plan réciproque qui traverse l'axe $[010]$ et l'axe irrationnel entre les directions $[103]$ et $[105]$. La génération des séquences apériodiques peut être considérée comme la projection sur ce plan irrationnel des points voisins situés dans la zone définie par deux droites parallèles, voir la figure 5-6. Ce plan irrationnel reflète l'existence des résidus structuraux de la phase D dans la structure O_1 . En fait, la phase O_1 est souvent très désordonnée.

Tableau 5-1 Indexation du diagramme de diffraction X de poudre de l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ traité (figure 5-3), d'après les notations de la phase orthorhombique O_1 et de la phase décagonale**

expérience				phase O_1^*		phase décagonale**	
No	2θ	D(Å)	Int.***	Indices	D_{cal} (Å)	Indices	D_{cal} (Å)
1	26,88	3,849	6,0	5 0 5	3,825	12210	3,849
2	28,22	3,669	8,3	5 1 5	3,652	12211	3,673
3	30,31	3,421	7,0	3 3 3	3,444	01103	3,421
4	31,80	3,265	5,3	5 2 5	3,265	02210	3,274
						12212	3,262
5	43,92	2,392	4,5	8 0 8	2,390	12214	2,401
						13310	2,379
6	45,01	2,337		8 1 8	2,346	13311	2,335
7	47,56	2,218	28,1	8 2 8	2,227	13312	2,218
8	51,56	2,057	100	8 3 8	2,064	13313	2,045
				0 6 0	2,046	00006	2,057
9	52,45	2,024	30,5	0 0 16	2,031	13420	2,024
10	56,67	1,885		8 4 8	1,886	13314	1,881
11	59,29	1,808		5 6 5	1,804	12216	1,807
12	61,94	1,738	3,1	10 3 10	1,732	02423	1,745
13	73,38	1,497		3 8 3	1,492	00118	1,489
14	74,99	1,470	3,4	13 0 13	1,471	25520	1,470
15	75,41	1,462		13 1 13	1,461	25521	1,460
16	76,83	1,440	7,0	0 6 16	1,442	14523	1,443
						13426	1,439
17	84,53	1,330		13 4 13	1,327	25524	1,326
18	87,83	1,290	7,3	8 8 8	1,291	13318	1,290
						12219	1,286
19	90,33	1,261	14,2	13 5 13	1,262	25525	1,262
20	91,36	1,250	14,7	0 0 26	1,250	15630	1,251
21	93,28	1,230		0 10 0	1,228	000010	1,227
22	98,06	1,185		8 9 8	1,185	26621	1,184
						13319	1,184
23	110,2	1,091		8 10 8	1,092	133110	1,091
						26732	1,090
						14528	1,088
24	113,9	1,067	11,5	0 6 26	1,067	15636	1,067

*Paramètres de O_1 : $a = 23,652 \text{ \AA}$, $b = 12,277 \text{ \AA}$, $c = 32,450 \text{ \AA}$.

**D'après le schéma d'indexation proposé par Yamamoto et Ishihara [1988], avec $a_d = 4,507 \text{ \AA}$ et $c_d = 12,283 \text{ \AA}$.

***Les faibles intensités ne sont pas données.

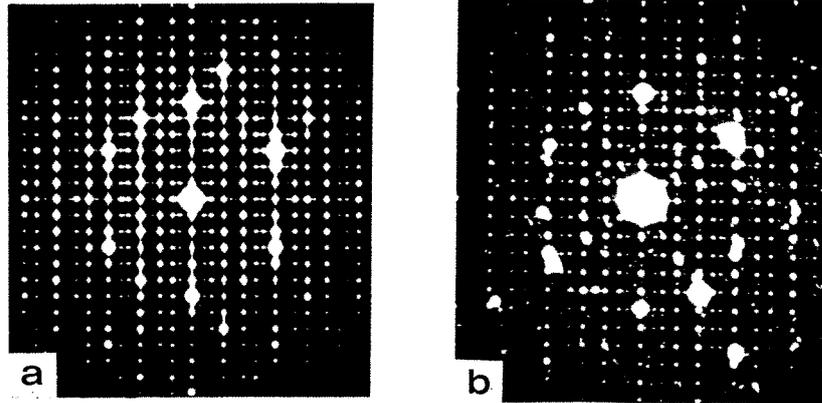


Figure 5-5 Cliché électronique irrationnel de la phase O_1 (a) qui ressemble au cliché d'ordre 2 de la phase $D\text{-AlCuFeCr}$ (b). L'axe de zone du cliché (a) est perpendiculaire à $[010]$ et forme un angle de 18° par rapport à $[100]$.

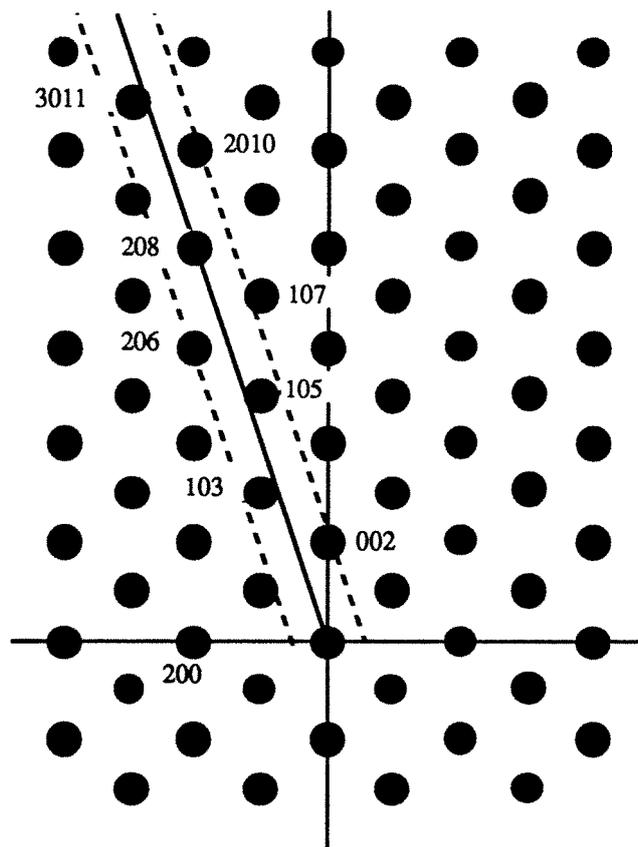


Figure 5-6 Illustration schématique de la génération des taches aperiodiques du cliché de la figure 5-5 a. Vues suivant la direction $[010]$, ces taches peuvent être considérées comme la projection des points voisins, situés entre deux droites pointillées, sur un plan irrationnel traversant l'axe $[010]$ et un axe irrationnel entre $[103]$ et $[105]$.

5.3.3 Unités structurales des phases orthorhombiques.

La figure 5-7 nous montre l'image électronique à haute résolution prise suivant la direction $[010]$ qui correspond à l'axe d'ordre 10 de la phase D. La structure O_1 se compose d'amas d'atomes de symétrie pseudo-10. Six amas forment un hexagone allongé de longueur d'arête $d_0 = 12,43 \text{ \AA}$. C'est une des "briques" structurales élémentaires, appelés désormais "unités structurales", qui construisent la phase quasicristalline aussi bien que ses proches approximants. Nous traiterons de la formation des unités structurales dans le chapitre suivant.

L'empilement parallèle des hexagones engendre la structure O_1 , conformément aux résultats de la diffraction électronique. La présentation schématique de la maille orthorhombique est montrée en encart sur la figure 5-7. Les paramètres de la phase O_1 peuvent être exprimés ainsi :

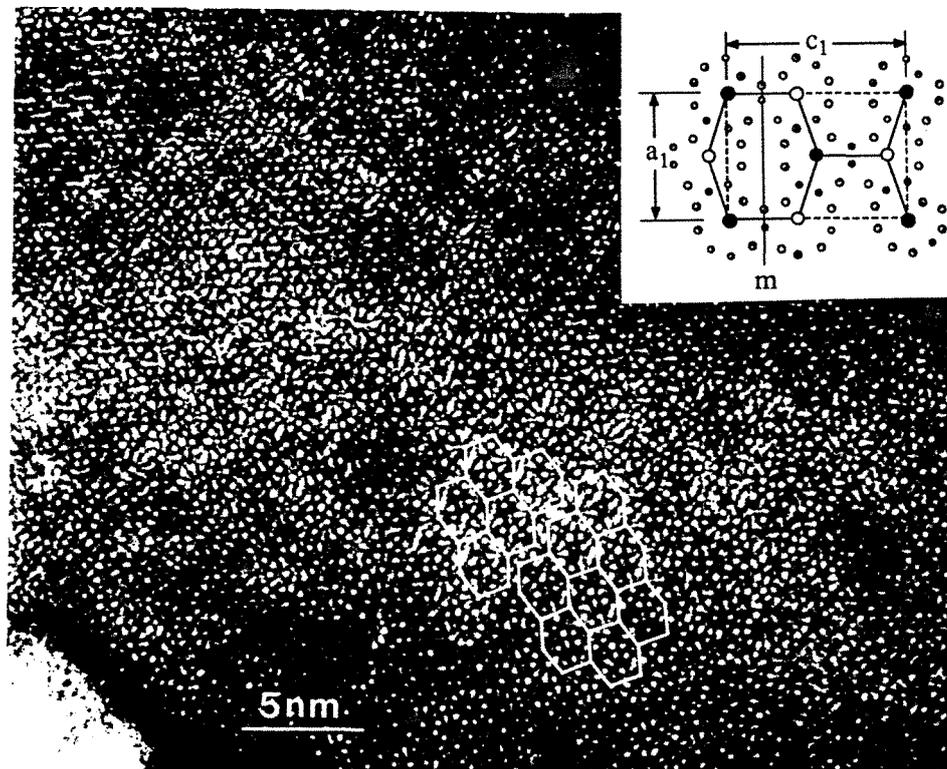


Figure 5-7 Image électronique à haute résolution prise suivant la direction $[010]$ de la phase O_1 . L'encart en haut à droite illustre la maille O_1 et son unité hexagonale allongée définie par les amas de symétrie pseudo-10. Les amas ont deux directions liées par un plan miroir. Deux domaines O_1 décalés s'orientent en sens inverse.

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (1+\tau^2)^{1/2} d_0 \\
 b_1 &= C \\
 c_1 &= \tau^2 d_0,
 \end{aligned}
 \tag{5-1}$$

où $C = 12,28 \text{ \AA}$ est la périodicité suivant l'axe $[010]$ et τ le nombre d'or.

Le contraste de l'image à haute résolution est sensible à la mise au point. La figure 5-8 montre une photo prise exactement sur la même région que celle de la figure 5-7, mais sous une défocalisation différente. Cette image est plus nette : les amas deviennent des points. Deux nouvelles unités peuvent être définies dans l'hexagone : le pentagone convexe et le pentagone concave.

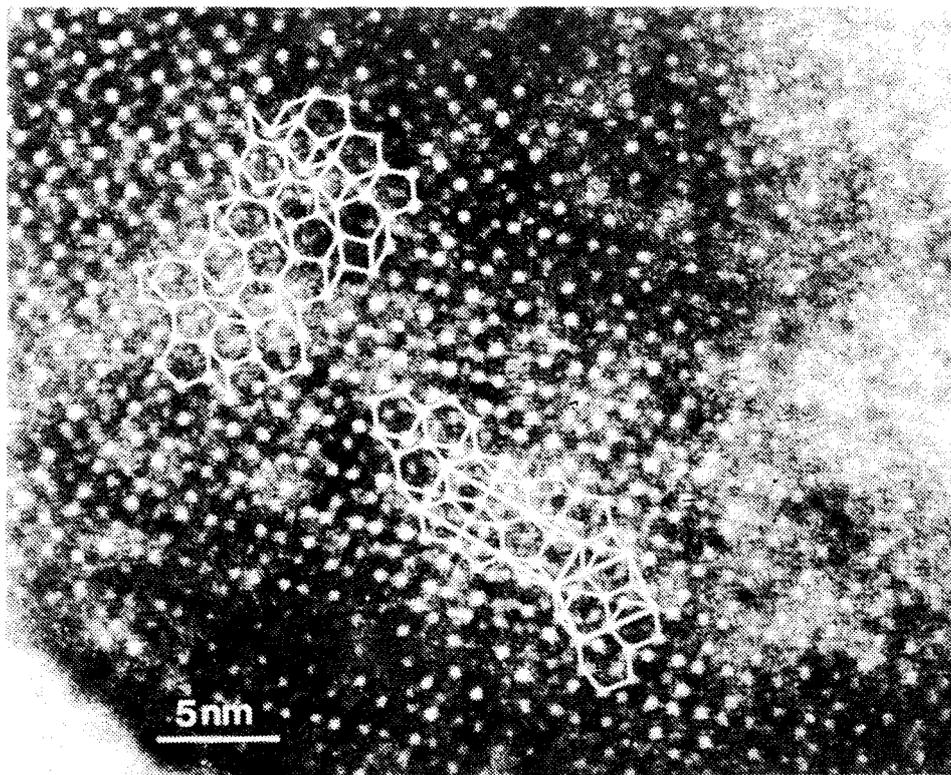


Figure 5-8 Image électronique à haute résolution prise exactement sur la même région que celle de la figure 5-7 mais sous une défocalisation différente. Le défaut entre les deux domaines O_1 correspond à la phase O_2 . La partie en haut à gauche, très désordonnée, ressemble à la structure microcristalline.

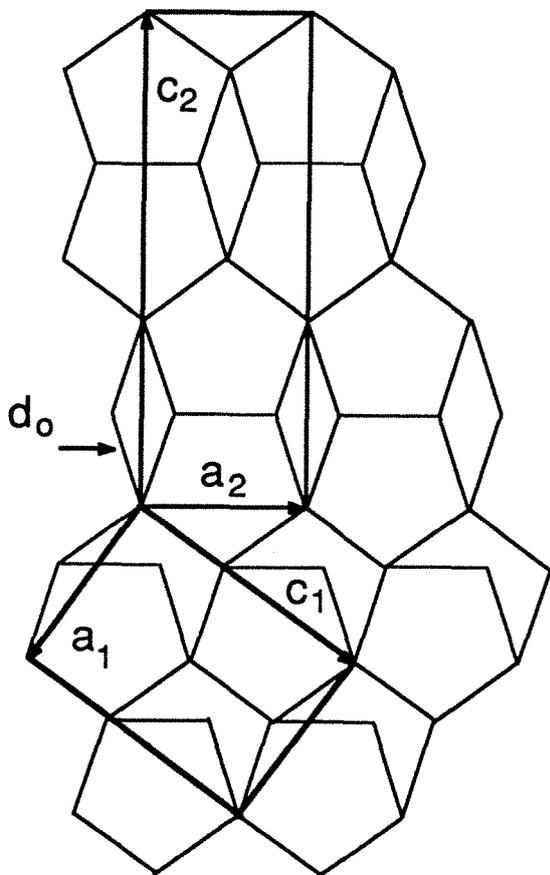
Sur la figure 5-7, il existe un défaut entre deux domaines O_1 . Ces domaines s'orientent en sens inverse. Ce défaut révélé par la figure 5-8 possède une autre structure orthorhombique constituée de deux

pentagones et un petit losange d'angle aigu de 36° . Nous l'appellerons "phase O_2 ". Elle est caractérisée par son rapport $a_2/c_2 = \tan 18^\circ$. Ses paramètres sont :

$$\begin{aligned} a_2 &= c_1/\tau = \tau d_0 \\ b_2 &= b_1 = C \\ c_2 &= \tau^2 a_1 = \tau^2(1+\tau^2)^{1/2} d_0. \end{aligned} \tag{5-2}$$

La relation d'orientation entre les phases O_1 et O_2 peut être déduite de la figure 5-8 :

$$\begin{aligned} (200)^{O_1} & // (\bar{1}0\bar{4})^{O_2} \\ (010)^{O_1} & // (010)^{O_2} \\ (004)^{O_1} & // (20\bar{4})^{O_2}. \end{aligned} \tag{5-3}$$



La construction schématique des phases O_1 et O_2 à partir de ces unités est présentée sur la figure 5-9.

Figure 5-9 Phases O_1 et O_2 construites à partir des unités : pentagone convexe, pentagone concave et petit losange.

La phase O_1 étant beaucoup plus abondante que la phase O_2 , elle prédomine sur les clichés de diffraction. Cependant, dans certaines régions, comme la partie tracée en haut à gauche de la figure 5-8, la présence de la phase O_2 est importante et cette structure, en quelque

sorte microcristalline, contient un mélange de ces deux mailles orthorhombiques, ou plus précisément un mélange de plusieurs unités. Nous pouvons définir cinq unités : le petit losange, le pentagone convexe, le pentagone concave, le grand losange (d'angle aigu de 72°) et l'hexagone allongé. Nous remarquons que les trois premières unités constituant les phases O_1 et O_2 peuvent aussi construire le pavage de Penrose, modèle du quasicristal. C'est la façon dont ces unités vont s'organiser qui déterminera la structure résultante.

5.3.4 Etude par chauffage in-situ au microscope électronique à transmission.

L'objectif de cette expérience est de vérifier si une phase décagonale stable existe à haute température.

Pendant le chauffage in-situ au microscope, la phase O_1 est stable jusqu'à environ 1000 K. Or certaines parties de l'échantillon, où la structure est très désordonnée, développent une symétrie d'ordre pseudo-10 à haute température qui est meilleure qu'à l'ambiante. Le cliché de la figure 5-10, pris à environ 800-900 K, montre la symétrie 10 presque parfaite. Il ne reste plus de trace des structures orthorhombiques. Mais nous pouvons constater que les taches sont divisées, ce qui indique l'existence d'une structure microcristalline à haute température. Cette structure est évidemment plus proche de la phase D que les phases O_1 et O_2 .

L'explication de cette expérience se trouve dans la particularité structurale de la phase D. Bien que les phases O_1 et O_2 soient construites avec les mêmes unités structurales que celles du pavage de Penrose, elles ne contiennent pas toutes les unités. Un seul approximant, par exemple la phase O_1 qui n'a que deux unités (pentagones convexe et concave), ne peut réaliser la transformation au quasicristal décagonal à haute température, simplement parce qu'il lui manque au moins une unité (petit losange). La discussion de ce point sera approfondie dans les paragraphes 5.4 et 5.5 traitant de l'alliage $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$. Dans ce cas-là, la structure microcristalline à l'ambiante satisfait à un équilibre entre les unités élémentaires nécessaires à la construction du Pavage de Penrose, par conséquent, la transformation en phase décagonale à haute température est possible.

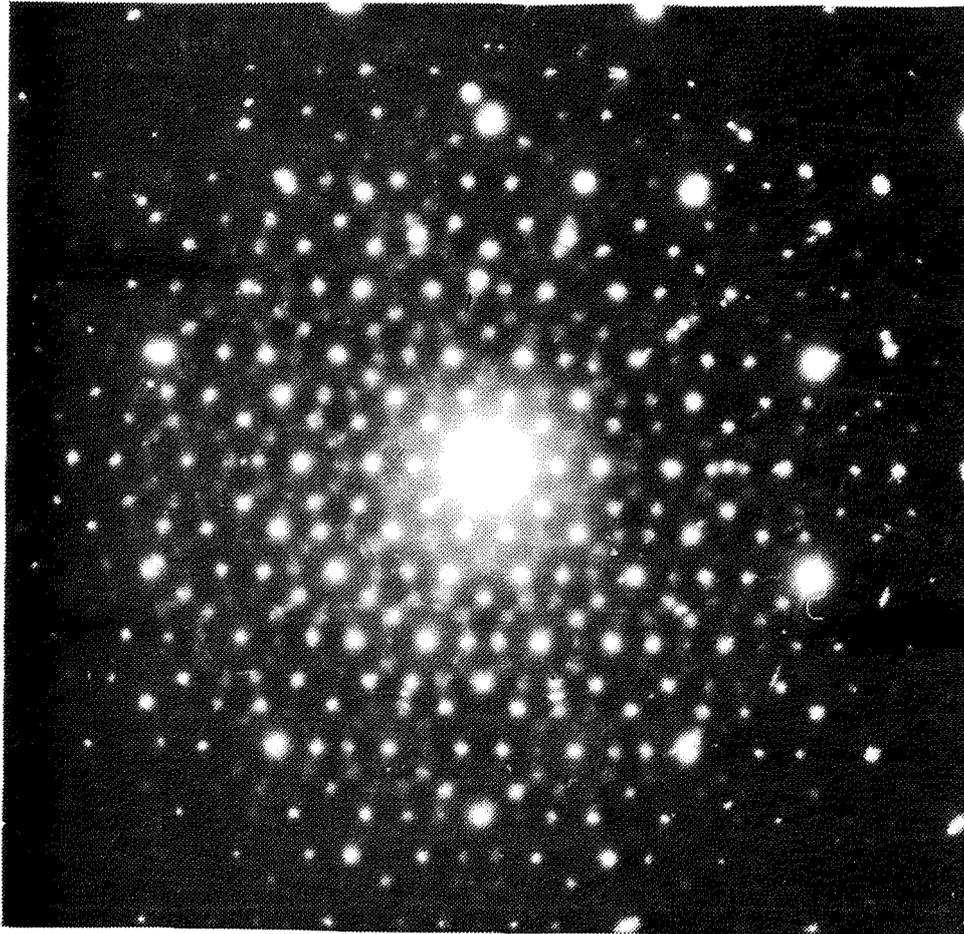


Figure 5-10 Cliché électronique d'ordre pseudo-10 pris à haute température lors du chauffage in-situ de l'échantillon $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ au M.E.T..

5.4 LA PHASE DECAGONALE ET STRUCTURE MICROCRISTALLINE DES ALLIAGES Al-Cu-Co(-Si).

5.4.1 Transformations de phase de l'alliage $Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$.

La phase D-AlCuCo stable a été découverte par deux groupes de chercheurs [Tsai et al. 1989, He et al. 1990]. Facile à élaborer et de structure très ordonnée, cette phase a une importance comparable à celle de la phase I-AlCuFe.

De même que la phase icosaédrique dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, la phase D-AlCuCo est stable seulement à haute température. La structure

d'équilibre à l'ambiante est microcristalline. Il est donc nécessaire de déterminer la zone de température où la phase D véritable existe.

La vue en perspective du processus de chauffage depuis l'ambiante jusqu'à 1333 K est illustrée dans la figure 5-11. Nous ne constatons que deux réactions : la formation de la phase D vraie à partir de la structure microcristalline (structure MC) à environ 950 K et la fusion de la phase D à 1170 K.

La première transformation est signalée par une montée des pics de diffraction. Les largeurs de pic sont diminuées de façon significative lors du chauffage, comme le démontre la figure 5-12. Cette figure utilise les données tirées des diagrammes de diffraction neutronique à haute résolution. Par analogie avec la transformation $R \rightarrow I$ dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ et à partir des données de l'expérience in-situ au M.E.T. [Audier et al. 1990], nous attribuons cette transformation à la remise en ordre de la structure MC vers la phase D parfaite à haute température.

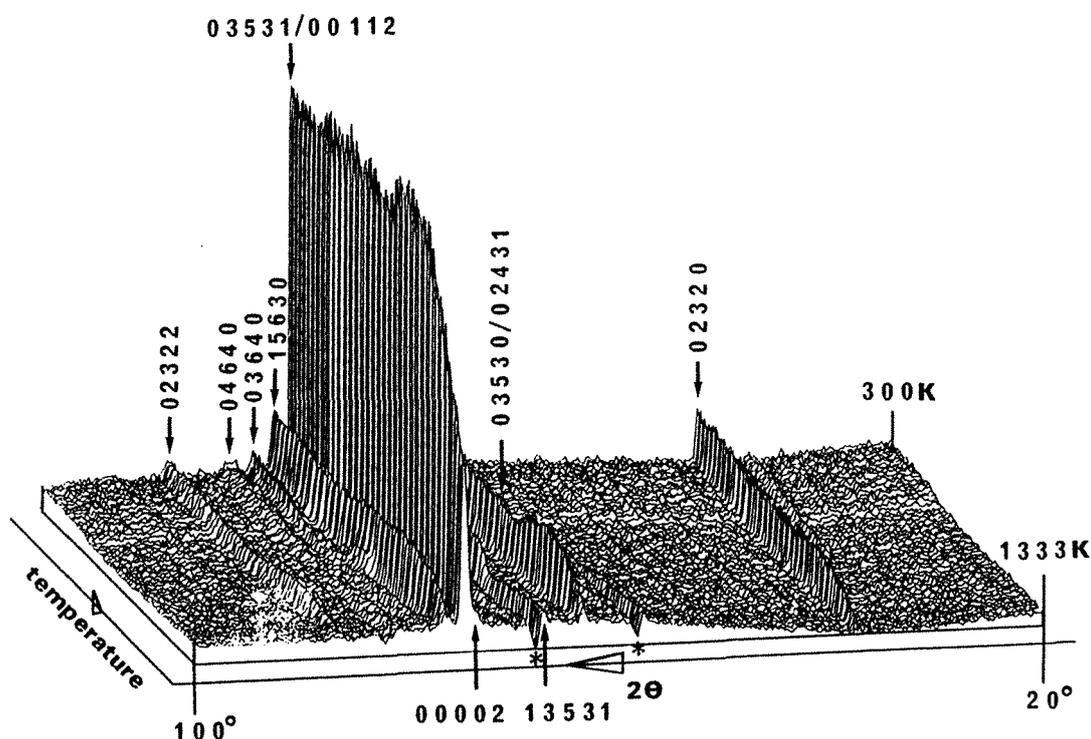


Figure 5-11 Vue en perspective de l'évolution des diagrammes de diffraction neutronique de l'alliage $Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$ pendant une montée en température de l'ambiante jusqu'à 1333 K. La vitesse de chauffage est 4,8 K/min.. $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$. Cette expérience a été effectuée sur le diffractomètre D1B. Le symbole "*" indique la position de la cellule déficiente du détecteur.

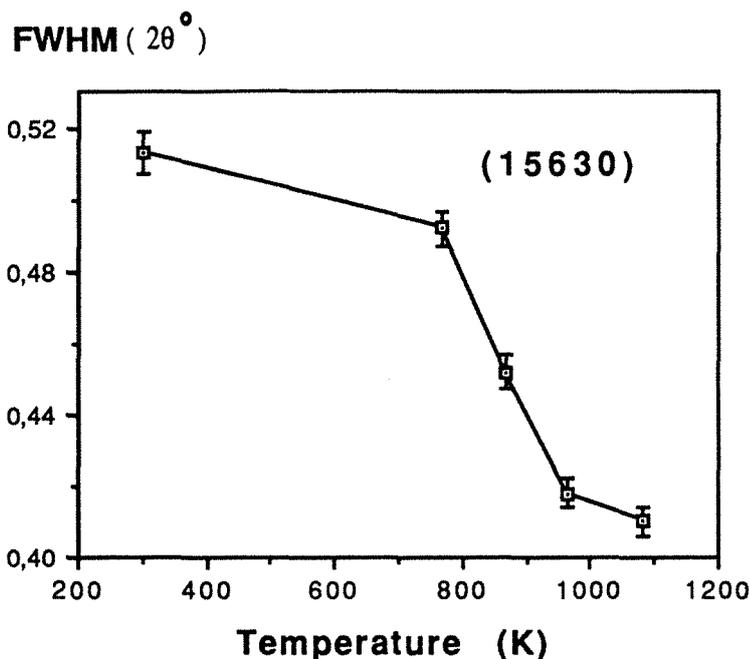


Figure 5-12 Largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic (15630) de $Q = 3,14 \text{ \AA}^{-1}$. Les données utilisées sont tirées des spectres à haute résolution mesurés à 1087 K, 973 K, 873 K, 773 K et à l'ambiante.

L'échantillon n'a pas complètement fondu à la fin du chauffage, puisque la température a été limitée par la capacité du four de chauffage. Nous avons donc effectué une mesure en A.T.D. sur le même alliage, afin de vérifier les résultats obtenus par diffraction des neutrons.

La courbe d'A.T.D. montrée sur la figure 5-13 présente deux pics endothermiques correspondant aux deux réactions observées sur la figure 5-11. Donc, la phase D est stable dans la zone de température 984-1359 K (après correction de la vitesse de chauffage, cette zone sera 973-1350 K.). Cette courbe d'A.T.D. montre également que la phase D commence à fondre à partir d'environ 1170 K, peu après la fin de sa formation. Cette phase coexiste alors avec le liquide dans une zone de température de 300 K environ. Ceci indique que, lors de la solidification lente, la phase D peut croître en gros monocristaux à partir du liquide.

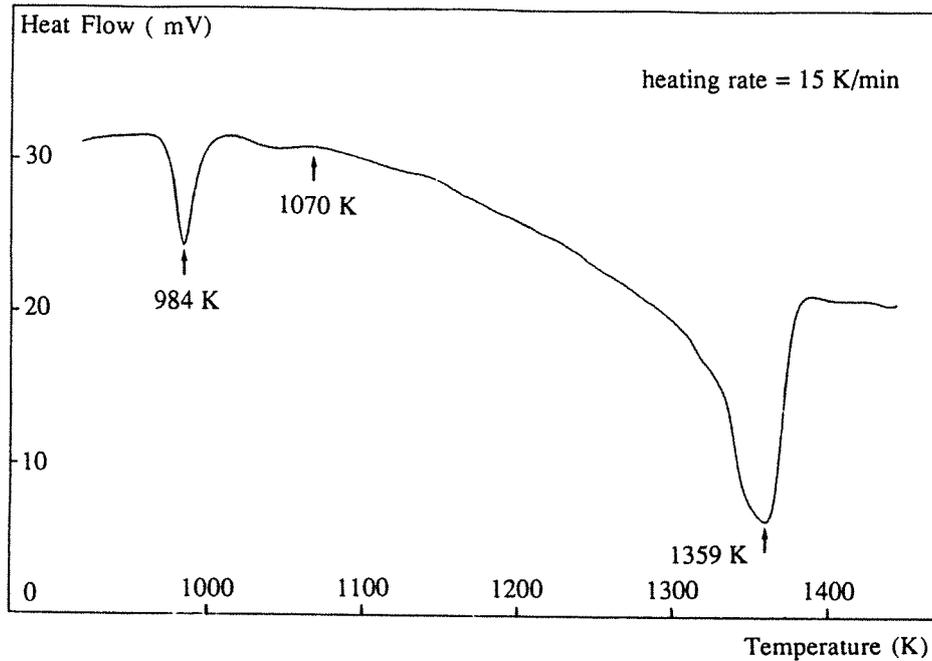


Figure 5-13 Courbe d'A.T.D de l'échantillon $Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$ lors d'un chauffage à la vitesse de 15 K/min..

5.4.2 Indexation de la phase D-AlCuCo.

La figure 5-14 montre le spectre de diffraction à haute résolution enregistré à 973 K. La phase D existe à cette température. Ce spectre peut être parfaitement indexé d'après le schéma d'indexation à cinq indices proposé par Yamamoto et Ishihara [1988], avec $a_d = 7,212 \text{ \AA}$ (paramètre du plan quasipériodique bidimensionnel) et $c_d = 4,184 \text{ \AA}$ (périodicité de l'empilement des plans quasipériodiques suivant l'axe d'ordre 10). L'indexation est résumée dans le tableau 5-2. Aucune impureté cristalline n'est identifiable.

Les diffractogrammes à haute résolution pris aux autres températures (1087 K, 873 K, 773 K et à l'ambiante) sont quasiment les mêmes que le spectre de la figure 5-14. Ils sont tous indexables à l'aide des paramètres de la phase décagonale. La différence entre eux réside surtout dans la largeur de leurs pics : elle diminue lors de la montée en température (c.f. figure 5-12).

Remarque :

Dans le schéma d'indexation de la phase décagonale, le choix de la valeur a_d est arbitraire, car une inflation ou une déflation d'un facteur τ ne changent pas la caractéristique de la liste d'indexation. Le paramètre a_d , de valeur environ 4,5 Å, est lié à la longueur d'arête des structures élémentaires : $d_0 = a_d / \cos 18^\circ$. Notre choix de $a_d = 7,212 \text{ \AA} = \tau \cdot 4,457 \text{ \AA}$ porte sur la taille des unités structurales définies dans la structure MC : elles ont une longueur d'arête τ fois plus grande que celle des phases orthorhombiques dans l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$.

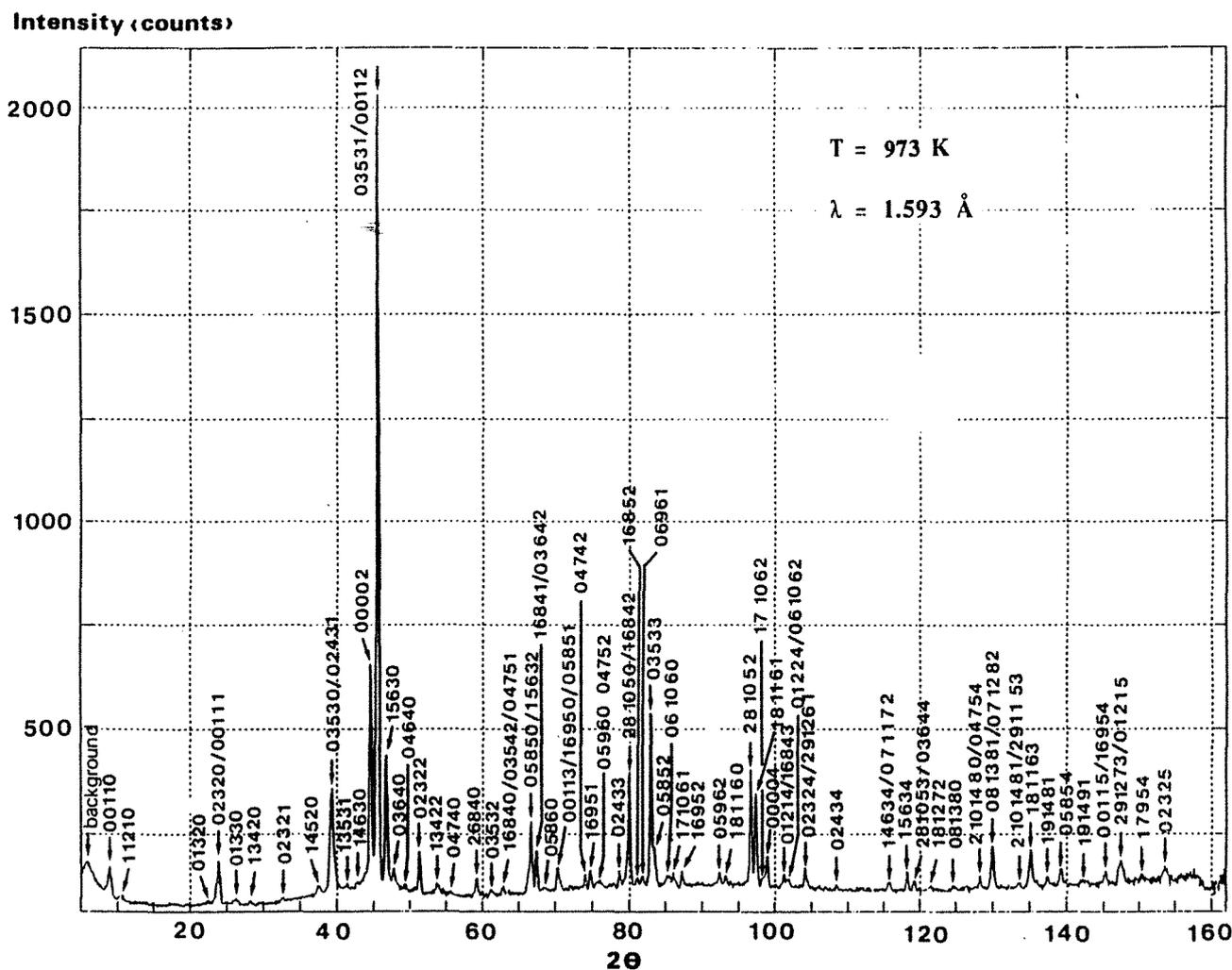


Figure 5-14 Diagramme de diffraction neutronique à haute résolution mesuré à 973 K sur l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}$. Voir le tableau 5-2 pour son indexation.

Tableau 5-2 Indexation de la figure 5-14 avec les paramètres : $a_d = 7,212$ Å, $c_d = 4,184$ Å.

Indices					Calculé		Expérimental		Indices												
n	l	n	2n	3n	4n	5	Q _{//}	Q _⊥	Q _{//}	Int.	n	l	n	2n	3n	4n	5	Q _{//}	Q _⊥	Q _{//}	Int.
0	0	1	1	0			0,630	0,618	0,624	46,57	0	3	5	3	3		5,237	0,146	5,234	169,07	
1	1	2	1	0			0,741	1,176	0,737	2,45	0	5	8	5	2		5,262	0,090	5,255	66,54	
0	1	3	2	0			1,574	0,821	1,576	12,36	0	6	10	6	0		5,341	0,292	5,345	10,82	
0	0	1	1	1			1,629	0,618	1,643	75,08	1	7	10	6	1		5,394	0,418	5,390	10,75	
0	2	3	2	0			1,650	0,236			1	6	9	5	2		5,456	0,548	5,451	10,50	
0	1	3	3	0			1,809	1,199	1,803	10,78	0	5	9	6	2		5,701	0,596	5,699	14,48	
1	3	4	2	0			1,940	0,449	1,937	3,29	1	8	11	6	0		5,739	0,225	5,739	9,04	
0	2	3	2	1			2,231	0,236	2,231	3,78	2	8	10	5	2		5,901	0,172	5,900	126,91	
1	4	5	2	0			2,547	0,507	2,550	14,33	1	8	11	6	1		5,932	0,225	5,932	112,06	
0	2	4	3	1			2,657	0,590	2,666	214,90	1	7	10	6	2		5,989	0,419	5,981	20,25	
0	3	5	3	0			2,670	0,146			0	0	0	0	4		6,007	0,000	6,002	30,72	
1	3	5	3	1			2,803	1,054	2,796	2,61	0	1	2	1	4		6,093	0,382	6,102	12,51	
0	0	0	0	2			3,003	0,000	3,002	308,01	1	6	8	4	3		6,106	0,314			
0	3	5	3	1			3,064	0,146	3,064	1000	0	1	2	2	4		6,125	0,727	6,126	11,72	
0	0	1	1	2			3,069	0,618			0	6	10	6	2		6,128	0,292			
1	5	6	3	0			3,139	0,278	3,140	168,28	0	2	3	2	4		6,229	0,236	6,229	25,67	
0	3	6	4	0			3,202	0,677	3,203	30,21	2	9	12	6	1		6,241	0,502			
0	2	3	2	2			3,427	0,236	3,425	57,82	0	2	4	3	4		6,394	0,590	6,405	3,98	
1	3	4	2	2			3,576	0,449	3,579	23,49	1	4	6	3	4		6,682	0,741	6,685	12,68	
0	4	7	4	0			3,691	0,529	3,685	4,54	0	7	11	7	2		6,684	0,326			
2	6	8	4	0			3,880	0,898	3,904	21,01	1	5	6	3	4		6,778	0,278	6,775	18,29	
0	3	5	3	2			4,019	0,146	4,025	6,10	2	8	10	5	3		6,790	0,172	6,808	11,04	
0	4	7	5	1			4,113	0,652	4,119	10,18	0	3	6	4	4		6,807	0,677			
0	3	5	4	2			4,117	0,886			1	8	12	7	2		6,885	0,403	6,887	10,19	
1	6	8	4	0			4,122	0,314			0	8	13	8	0		6,991	0,056	6,990	8,37	
0	5	8	5	0			4,321	0,090	4,317	15,35	2	10	14	8	0		7,094	0,729	7,101	11,59	
1	5	6	3	2			4,345	0,278	4,343	89,25	0	4	7	5	4		7,123	0,652			
1	6	8	4	1			4,387	0,314	4,388	54,40	0	8	13	8	1		7,151	0,056	7,151	64,81	
0	3	6	4	2			4,390	0,677			0	7	12	8	2		7,153	0,603			
0	5	8	6	0			4,457	1,074	4,448	7,11	2	10	14	8	1		7,251	0,729	7,250	6,00	
0	0	1	1	3			4,549	0,618	4,549	32,89	2	9	11	5	3		7,252	0,536			
1	6	9	5	0			4,555	0,548			1	8	11	6	3		7,296	0,225	7,295	56,69	
0	5	8	5	1			4,574	0,090			1	9	14	8	1		7,366	0,664	7,352	9,90	
0	4	7	4	2			4,758	0,528	4,758	11,62	0	5	8	5	4		7,400	0,090	7,397	24,31	
1	6	9	5	1			4,797	0,548	4,796	18,16	1	9	14	9	1		7,463	0,984	7,467	12,94	
0	5	9	6	0			4,845	0,596	4,841	3,80	0	0	1	1	5		7,535	0,618	7,530	25,38	
0	4	7	5	2			4,866	0,652	4,865	9,52	1	6	9	5	4		7,539	0,548			
0	2	4	3	3			5,010	0,590	5,009	13,59	2	9	12	7	3		7,576	0,796	7,573	51,62	
2	8	10	5	0			5,080	0,172	5,080	132,66	0	1	2	1	5		7,578	0,382			
1	6	8	4	2			5,100	0,314			0	2	3	2	5		7,688	0,236	7,682	28,67	

5.4.3 Anisotropie structurale de la phase décagonale.

Les pics visibles sur la vue en perspective de la figure 5-11 montrent une élévation pendant la transformation MC \rightarrow D. Les plans cristallographiques correspondants ont tous des composantes quasipériodiques, i.e. les indices n_1 , n_2 , n_3 , et n_4 ne sont pas tous égaux à zéro. Pour étudier le comportement des plans purement périodiques, nous suivons l'évolution du pic (00002) qui est caché derrière le pic (03531, 00012). Au lieu d'augmenter, le pic (00002) diminue lors de la transition MC \rightarrow D (figure 5-15). Cette anisotropie structurale peut être liée aux différentes évolutions des paramètres a_d et c_d par rapport à la température. Comme le montre la figure 5-16, a_d augmente plus vite que c_d lors de la montée en température. Ceci indique que le coefficient de dilatation thermique suivant l'axe d'ordre 10 est moins important que suivant les directions perpendiculaires. En tant que quasicristal à deux dimensions, la structure de la phase D-AlCuCo est donc anisotrope.

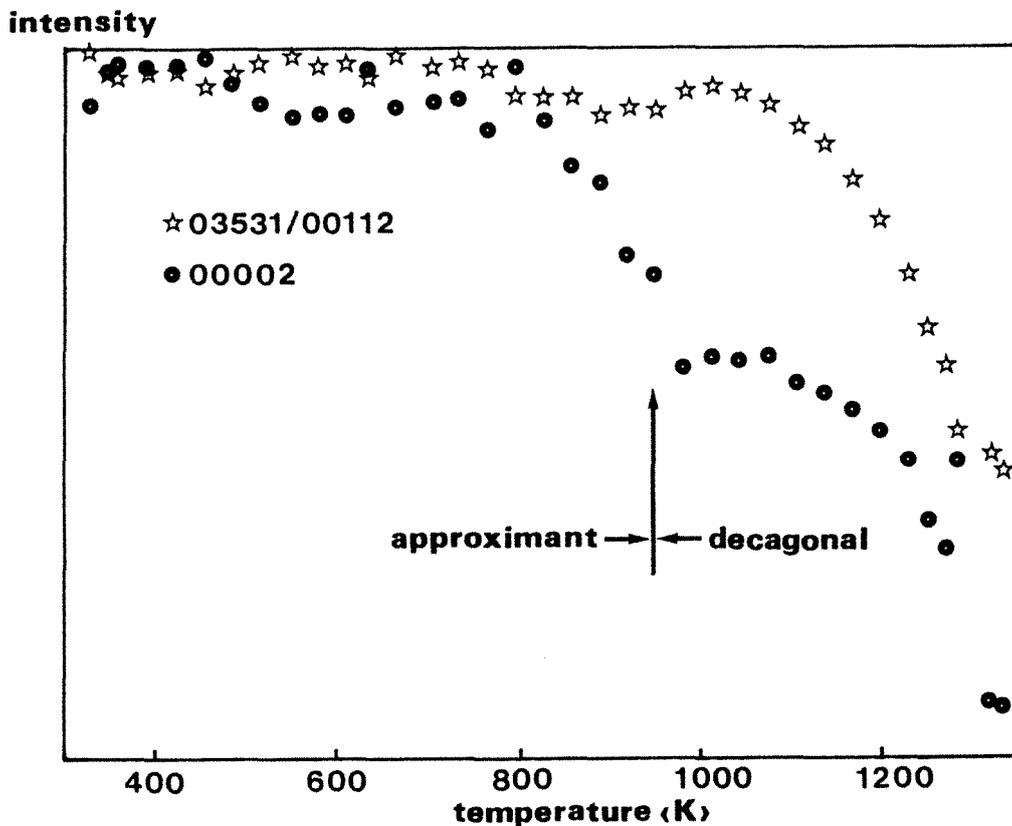


Figure 5-15 Comparaison de l'évolution de l'intensité, en fonction de la température, du pic (00002) périodique avec celle du pic (03531, 00012) quasipériodique. La flèche indique le moment où la transformation MC \rightarrow D commence.

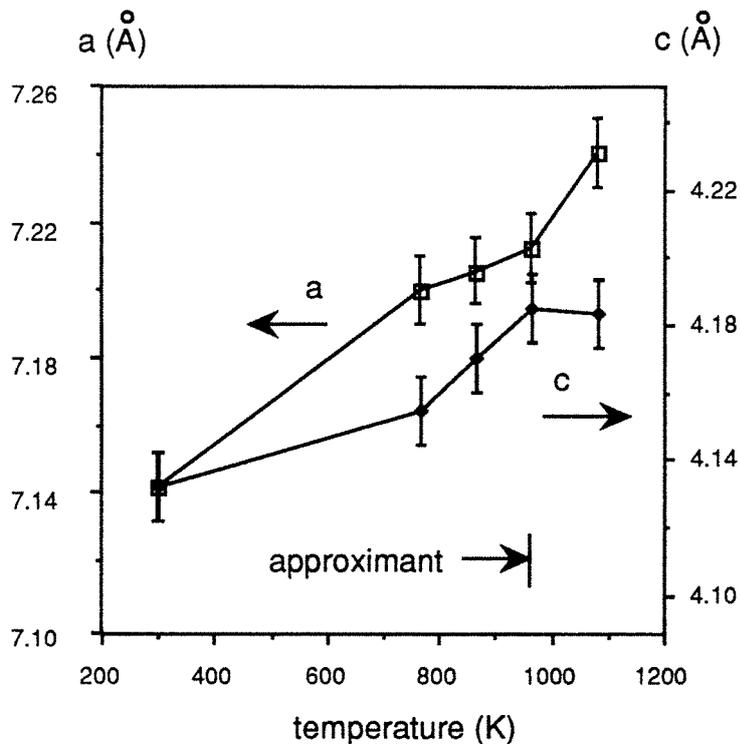


Figure 5-16 Evolutions des paramètres a_d et c_d par rapport à la température. Ces paramètres sont obtenus à partir des diagrammes de diffraction des neutrons mesurés à plusieurs températures.

5.4.4 Structure microcristalline du monocristal $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$.

Les monocristaux de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$, de taille millimétrique, ont été préparés pour déterminer la structure atomique de la phase D, mais la diffraction X et la microscopie électronique ont révélé une structure MC [Launois et al. 1990, Audier et al. 1990]. Nous présentons ci-dessous les résultats de l'étude en microscopie électronique à haute résolution sur cette structure. L'accent est mis sur la relation structurale entre la phase D et ses approximants.

Les figures 5-17 (a) et (b) montrent respectivement les clichés électroniques des axes d'ordre pseudo-10 et d'ordre 2 de la structure MC. Bien que ces clichés apparaissent comme ceux de la phase D, nous constatons que les taches sont divisées, indiquant la présence du désordre structural. La périodicité suivant la direction d'ordre pseudo-10 est de 4,1 Å.

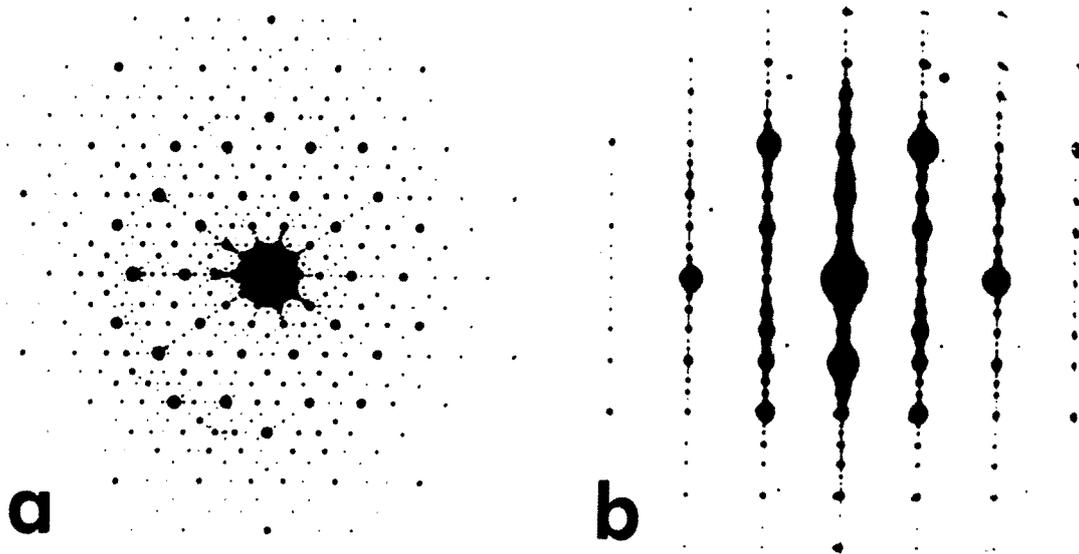


Figure 5-17 Clichés électroniques pris suivant les directions d'ordre 10 (a) et d'ordre 2 (b) de la structure microcristalline du monocristal $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$.

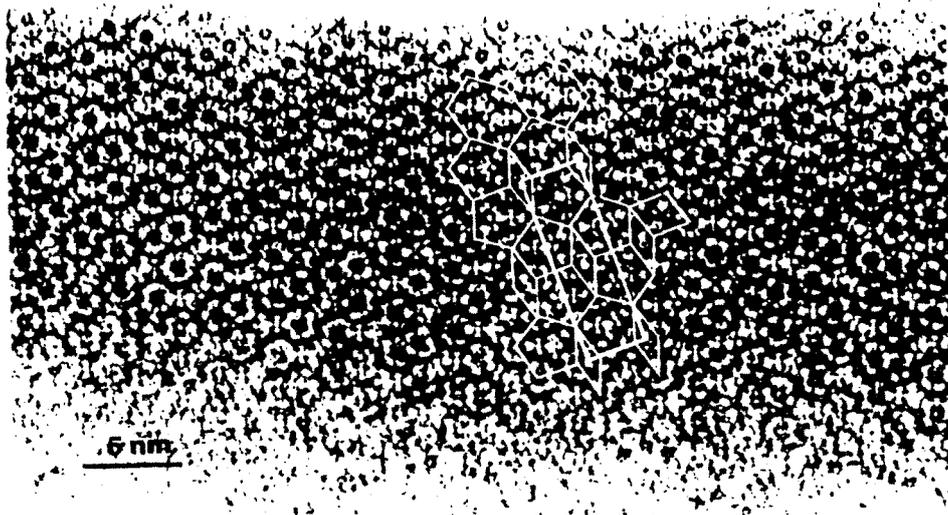
La figure 5-18 (a) montre l'image électronique à haute résolution correspondant au cliché (a) de la figure 5-17. Elle est constituée d'amas de symétrie d'ordre 10. Du fait que les amas ont à peu près la même forme, nous les traiterons comme des points identiques. Nous pouvons ainsi définir un réseau microcristallin reliant ces amas représenté sur la figure 5-18 (b). Ce réseau est composé de quatre unités structurales polygonales : le pentagone convexe, l'hexagone allongé, le petit losange et le grand losange, de longueur d'arête $d_0 = 19,8 \text{ \AA}$. La dernière unité est très rarement observée.

Les microdomaines cristallins principaux du réseau MC contiennent une phase orthorhombique à face B centrée, avec $a/c = \tan 18^\circ$. Cette phase, construite avec deux pentagones et un petit losange, est du même type que la phase O_2 de l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, mais ses paramètres a et c sont τ fois plus grands que ceux de la phase O_2 . Nous l'appellerons donc phase O_2' . Ses paramètres sont :

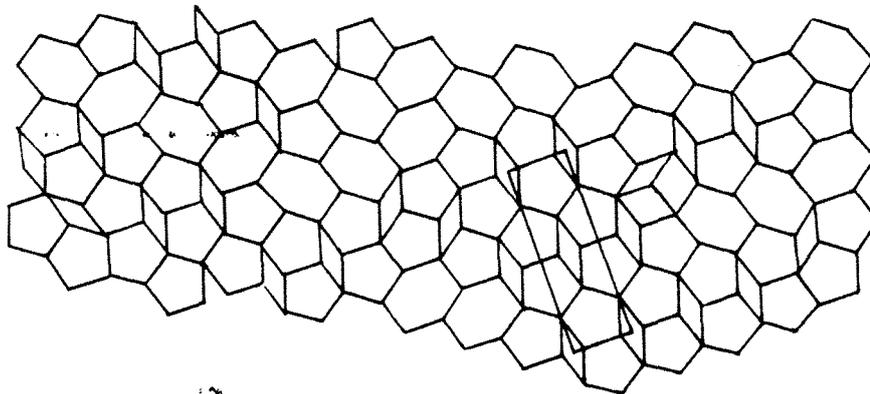
$$\begin{aligned}
 a_2' &= \tau a_2 = 32 \text{ \AA} \\
 b_2' &= b_2/3 = 4,1 \text{ \AA} \\
 c_2' &= \tau c_2 = 98 \text{ \AA}.
 \end{aligned}
 \tag{5-4}$$

Entre les domaines O_2' , nous pouvons définir un autre type de domaines dont l'unité est l'hexagone allongé. L'empilement parallèle de ces unités engendre une structure orthorhombique à face B centré, avec $a/c = \tan 36^\circ$, parente de la phase O_1 de l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$. Nous l'appellerons phase O_1' . Ses paramètres sont :

$$\begin{aligned} a_1' &= \tau a_1 = 38 \text{ \AA} \\ b_1' &= b_1/3 = 4,1 \text{ \AA} \\ c_1' &= \tau c_1 = 52 \text{ \AA}. \end{aligned} \tag{5-5}$$



a



b

Figure 5-18 (a) Image électronique à haute résolution de la structure microcristalline dans l'alliage $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ prise suivant l'axe d'ordre pseudo-10 et (b) réseau microcristallin correspondant défini en reliant les amas de symétrie d'ordre 10. La maille O_2' est tracée.

Les alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ et $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ sont ainsi reliés par l'existence des mêmes types de phases orthorhombiques, toutefois, ces deux alliages sont différents :

-les microdomaines O_1' et O_2' , ainsi que les unités structurales qu'ils contiennent, maintiennent des proportions relatives appropriées dans l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$; par contre, la phase O_1 prédomine dans l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$.

-les amas de la structure MC $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ possèdent la symétrie d'ordre 10, ce qui semble indiquer que la structure locale est sensiblement la même que celle de la phase D ; les amas des phases orthorhombiques $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ possèdent une symétrie d'ordre pseudo-10, ce qui reflète certains changements structuraux même au niveau de la structure d'amas.

-la périodicité suivant la direction perpendiculaire aux plans de symétrie d'ordre pseudo-10 de la structure MC $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ est égale à la distance entre deux couches d'atomes [Steurer et Kuo 1990] ; celle des phases orthorhombiques $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ est triple.

-la longueur d'arête des unités de la structure MC $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ est τ fois plus grande que celle des phases orthorhombiques de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$.

La première différence est très importante. Comme nous l'avons suggéré dans la section 5.3.4, la formation de la phase D à haute température est impossible à partir d'un seul approximant présent à l'ambiante. Nous discuterons dans le paragraphe suivant des conditions dans lesquelles cette transformation est possible.

5.5 DISCUSSION.

5.5.1 Le Pavage de Penrose et les phases orthorhombiques.

Penrose a proposé des pavages du plan à l'aide d'au moins deux briques élémentaires [Penrose 1974] dont le diffractogramme présente une symétrie d'ordre 10 [Mackay 1982]. Ce pavage sert de base pour le schéma d'indexation décagonal [Yamamoto et Ishihara 1988].

Sur les images électroniques à haute résolution des figures 5-7 et 5-18 (a), nous constatons que les phases orthorhombiques peuvent être

construites à partir d'une série d'unités. Toutes ces unités ont une longueur élémentaire d_0 , l'unité principale étant le pentagone convexe. En respectant la règle d'inflation ou de déflation d'ordre τ^2 , nous avons reproduit le pavage de Penrose à partir des trois unités : le pentagone, le pentagone concave et le petit losange (figure 5-19).

Wolny et al. ont utilisés les deux triangles de Robinson pour générer le pavage de Penrose et d'autres pavages apériodiques [Wolny, Pytlik et Lebech 1988]. Cette construction est équivalente à celle de la figure 5-19, du fait que les unités des phases orthorhombiques peuvent se diviser en deux triangles de Robinson (figure 5-20).

La fraction d'empilement du pentagone du Pavage de Penrose vaut $\tau/2 = 0,809$ [Henley 1987]. Cette valeur est supérieure à celle de la phase O_1 ($= (3-\tau)/2 \approx 0,691$) mais inférieure à celle de la phase O_2 ($= 3\tau-4 \approx 0,854$). Ainsi, la structure quasipériodique représentée par le pavage de Penrose exige le mélange des unités des phases O_1 et O_2 .

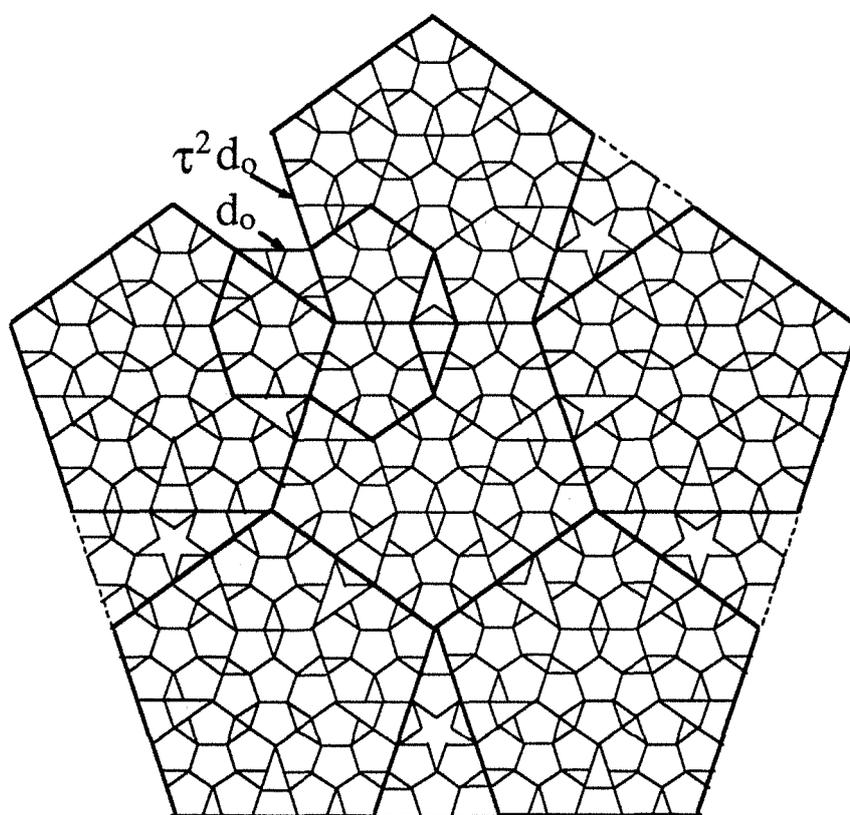


Figure 5-19 Pavage de Penrose construit à partir des unités : pentagone convexe, pentagone concave et petit losange, en respectant la règle d'inflation ou de déflation d'ordre τ^2 .

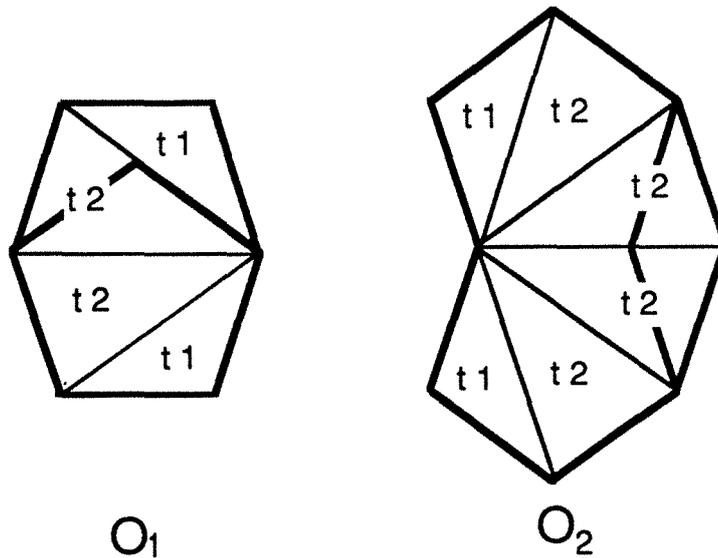


Figure 5-20 Relation entre les unités des phases orthorhombiques et les deux triangles de Robinson *t1* et *t2*.

Si la transformation $D \rightarrow MC$ concerne uniquement une réorganisation des unités tout en conservant la même (ou sensiblement la même) structure d'amas, la structure MC à l'ambiante devrait satisfaire à un équilibre délicat entre les unités structurales nécessaires à achever un pavage quasipériodique. Les taux de remplissage du pavage de Penrose pour les unités pentagone convexe, pentagone concave et petit losange sont approximativement 0,81 : 0,08 : 0,11, ceux du réseau MC $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$, présenté sur la figure 5-18 (b), sont approximativement 0,78 : 0,11 : 0,11. Ces deux valeurs étant très proches, il semble ainsi que la transformation $MC \rightarrow D$ soit possible. En pratique, cette transformation a été observée lors du chauffage in-situ au M.E.T. [Audier et al. 1990]. Au contraire, lorsque ces taux de remplissage sont loin de ceux qui sont optimaux, la formation de la phase D sera impossible, comme dans le cas de l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, où la présence de la phase O_1 est prédominante. De plus, nous pouvons imaginer que dans le système Al-Cu-Fe-Cr, il existe une zone de composition où la formation de la phase D est possible grâce à une structure MC à l'ambiante satisfaisant à un équilibre approprié entre les unités. Cette composition reste à déterminer.

Il est nécessaire de distinguer le terme "structure MC pseudo-décagonale" de l'approximant du quasicristal décagonal. L'approximant est une phase cristalline bien définie qui est liée à la phase quasicristalline. Il ne peut pas se transformer en phase décagonale à haute température. Par contre, il peut être le produit de décomposition de la phase

quasicristalline métastable. La structure MC (ou "structure aléatoire" d'après Wolny et al. [1988]) est composée des microdomaines de plusieurs approximants, elle peut se transformer en phase D à haute température.

5.5.2 Phases orthorhombiques : surstructures basées sur la phase CsCl.

La phase de type CsCl a une structure cubique simple de paramètre environ 3 Å. Ses deux types d'atomes occupent respectivement le sommet et le centre de la maille. Elle est présente dans presque tous les alliages quasicristallins. Elle a été observée dans les alliages Ti₂Fe [c.f. chapitre 3], Al-Cu-Fe [Liu, Schmücker and Köster 1991] et Al-Cu-(Co, Ni, Mn) [He, Li, Zhang et Kuo 1988]. Chattopadhyay et al. [1987] ont mis en évidence la relation entre le quasicristal et les phases τ, structures basées sur la phase CsCl, en s'appuyant sur le fait que la séquence de l'ordre de lacunes suivant les directions <111> de la phase CsCl suit la série de Fibonacci.

Dans l'alliage Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅, la phase CsCl est produite par bombardement ionique lors de la préparation des lames minces. Elle forme une couche mince sur les grains O₁. Il y a une relation structurale cohérente entre les deux phases, ce qui semble indiquer que la transformation O₁ → CsCl concerne seulement une réorganisation structurale locale.

La figure 5-21 illustre les mêmes clichés de la phase O₁ que ceux de la figure 5-4, mais ces clichés ont en superposition des réflexions de la phase CsCl. De cette figure, nous pouvons tirer la relation d'orientation entre ces deux phases :

$$\begin{aligned} [100]_{O_1} // [001]_{CsCl} \\ [010]_{O_1} // [110]_{CsCl} \\ [001]_{O_1} // [\bar{1}10]_{CsCl}. \end{aligned} \quad (5-6)$$

En distances interréticulaires, cette relation peut s'exprimer ainsi :

$$\begin{aligned} (100)_{O_1} // 8(001)_{CsCl} \\ (010)_{O_1} // 6(110)_{CsCl} \\ (001)_{O_1} // 16(\bar{1}10)_{CsCl}. \end{aligned} \quad (5-7)$$

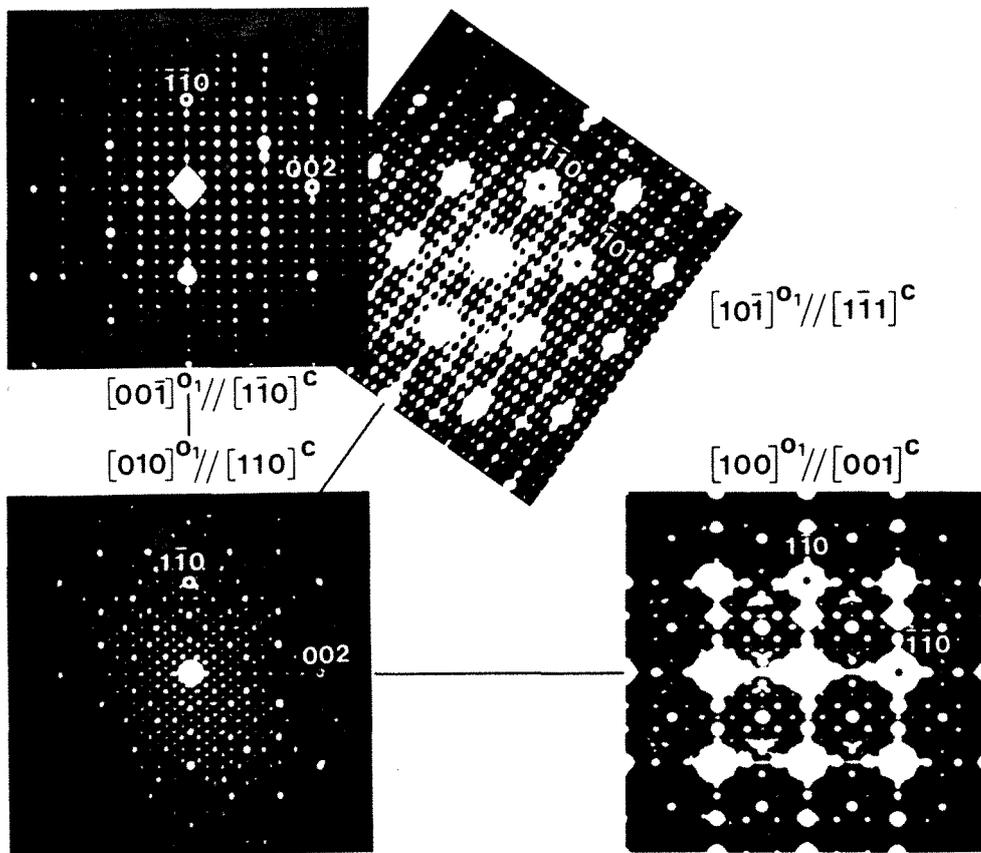


Figure 5-21 Clichés de la diffraction électronique superposés des phases O_1 et CsCl. Les réflexions de CsCl sont indexées.

Néanmoins, cette relation n'est pas exacte. Le paramètre de la phase CsCl est légèrement supérieur à la valeur exigée par une relation complètement cohérente avec la phase O_1 . La relation paramétrique est la suivante :

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 8a_c \quad (\text{à } 0,4\% \text{ près}) \\
 b_1 &= 3\sqrt{2}a_c \quad (\text{à } 2,6\% \text{ près}) \\
 c_1 &= 8\sqrt{2}a_c \quad (\text{à } 3,3\% \text{ près}),
 \end{aligned}
 \tag{5-8}$$

où $a_c = 2,97 \text{ \AA}$ est la paramètre de CsCl. Les pourcentages suivant ces équations sont les écarts paramétriques relatifs. Ces écarts étant très petits, nous les négligerons par la suite.

La relation (5-7) révèle que la phase O_1 peut être traitée comme une surstructure tridimensionnelle de CsCl définie par les plans de surstructure situés sur les plans perpendiculaires $(001)^{CsCl}$, $(011)^{CsCl}$ et $(011)^{CsCl}$ de périodicités différentes. Van Sande, De Ridder, Van Landuyt

et Amelinckx [1978] ont démontré que les phases τ sont générées par des plans de surstructure sur un des plans $\{111\}^{\text{CsCl}}$. En fait, ces plans peuvent être décrits par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} (111)^{\text{CsCl}} &= (001)^{\text{CsCl}} + (110)^{\text{CsCl}} \\ (\bar{1}\bar{1}\bar{1})^{\text{CsCl}} &= (001)^{\text{CsCl}} + (\bar{1}\bar{1}0)^{\text{CsCl}} \end{aligned} \quad (5-9).$$

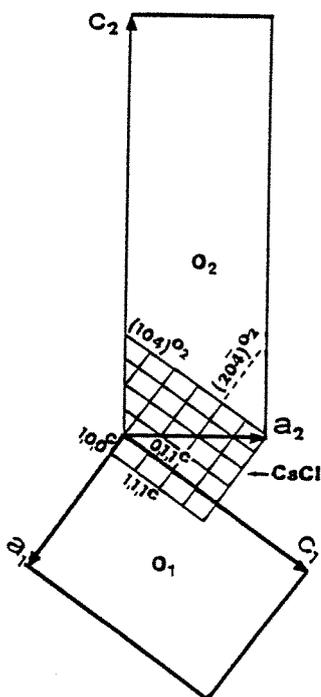
Ainsi, les phases τ peuvent également être décrites par les superréseaux situés sur les deux plans perpendiculaires $(001)^{\text{CsCl}} + (110)^{\text{CsCl}}$ ou $(001)^{\text{CsCl}} + (\bar{1}\bar{1}0)^{\text{CsCl}}$, dont les périodicités sont égales.

En se référant à la relation d'orientation entre les phases O_1 et O_2 présentée sur la figure 5-9 et dans l'équation (5-3), nous avons la relation d'orientation entre les phases O_2 et CsCl :

$$\begin{aligned} (100)^{O_2} &// 12(\bar{1}\bar{1}\bar{1})^{\text{CsCl}} \\ (010)^{O_2} &// 6(0\bar{1}\bar{1})^{\text{CsCl}} \\ (001)^{O_2} &// 48(211)^{\text{CsCl}}. \end{aligned} \quad (5-10)$$

Elle équivaut à :

$$\begin{aligned} (104)^{O_2} &// 4(100)^{\text{CsCl}} \\ (010)^{O_2} &// 6(0\bar{1}\bar{1})^{\text{CsCl}} \\ (204)^{O_2} &// 4(011)^{\text{CsCl}}. \end{aligned} \quad (5-11)$$



Donc, la phase O_2 est aussi une surstructure tridimensionnelle de CsCl . Les relations structurales entre les phases O_1 , O_2 et CsCl sont présentées sur la figure 5-22.

Figure 5-22 Illustration schématique des relations d'orientation entre les phases O_1 , O_2 et CsCl dans l'espace direct, vue suivant la direction $[010]$.

5.5.3 Sous-réseaux quasipériodiques dans les mailles orthorhombiques.

Les images électroniques à haute résolution des figures 5-7 et 5-18 (a) montrent que la structure MC ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$) et la phase O_1 ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$) sont construites à partir d'un petit nombre d'unités structurales polygonales reliant les amas de symétrie d'ordre 10 (ou pseudo-10). La description de ces structures comporte donc deux aspects différents :

-la génération d'un réseau, périodique ou aperiodique, avec les unités structurales ;

-la structure dans les unités structurales des phases orthorhombiques, ou bien la structure des amas.

Les discussions précédentes ont surtout été consacrées aux propriétés géométriques des structures orthorhombiques en s'appuyant sur la relation avec la structure quasipériodique. Puisque les structures atomiques des phases orthorhombiques sont encore inconnues, il nous est difficile d'envisager leur caractérisation structurale au niveau de la maille. Néanmoins, nous pouvons essayer de définir des briques de taille plus petite dans les mailles orthorhombiques, leur arrangement sera appelé "sous-réseau". Cela est réalisé à l'aide de la relation structurale cohérente entre les phases O_1 et CsCl dans l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$.

Sur la figure 5-22, nous nous apercevons que, sur le plan $(010)_{\text{O}_1}$ (ou $(0\bar{1}1)_{\text{CsCl}}$), une maille O_1 contient 8×8 rectangles de la phase CsCl définis par les vecteurs de position atomique $(1,0,0)$ et $(0,1,1)$. Le rapport de ces deux vecteurs, étant égal à $\tan 35,26^\circ$, est très proche de $a_1/c_1 = \tan 36^\circ$.

Ces rectangles peuvent être regroupés en un sous-réseau ressemblant au pavage de Penrose qui lui est constitué des briques pentagone convexe, pentagone concave et petit losange (figure 5-23). Du fait que ce réseau est tracé dans la structure cubique, il est légèrement distordu par rapport au pavage de Penrose.

Lorsque ce réseau est défini dans la maille O_1 , il devient un fragment du pavage de Penrose (figure 5-24) et ses briques sont de mêmes types que les unités structurales qui construisent les structures orthorhombiques, mais leurs tailles sont diminuées de τ^2 : la longueur d'arête est égale à $4,75 \text{ \AA} = 12,43/\tau^2 \text{ \AA}$. Nous rappelons que le diffractogramme de la phase O_1 peut aussi être indexé comme une phase

décagonale (c.f. figure 5-3 et tableau 5-1) de paramètre $a_d = 4,507 \text{ \AA}$, cette valeur est approximativement égale à $4,75 \cdot \cos 18^\circ$.

De la même manière, nous pouvons définir un sous-réseau quasipériodique dans la maille O_2 (figure 5-24). Les phases O_1 et O_2 présentent donc un groupe d'approximants qui peuvent être traités comme les empilements périodiques des sous-réseaux quasipériodiques. Les caractéristiques structurales des phases orthorhombiques dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ sont résumées dans le tableau 5-3. Les phases orthorhombiques définies dans la structure MC $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ ont leurs paramètres τ fois plus grands.

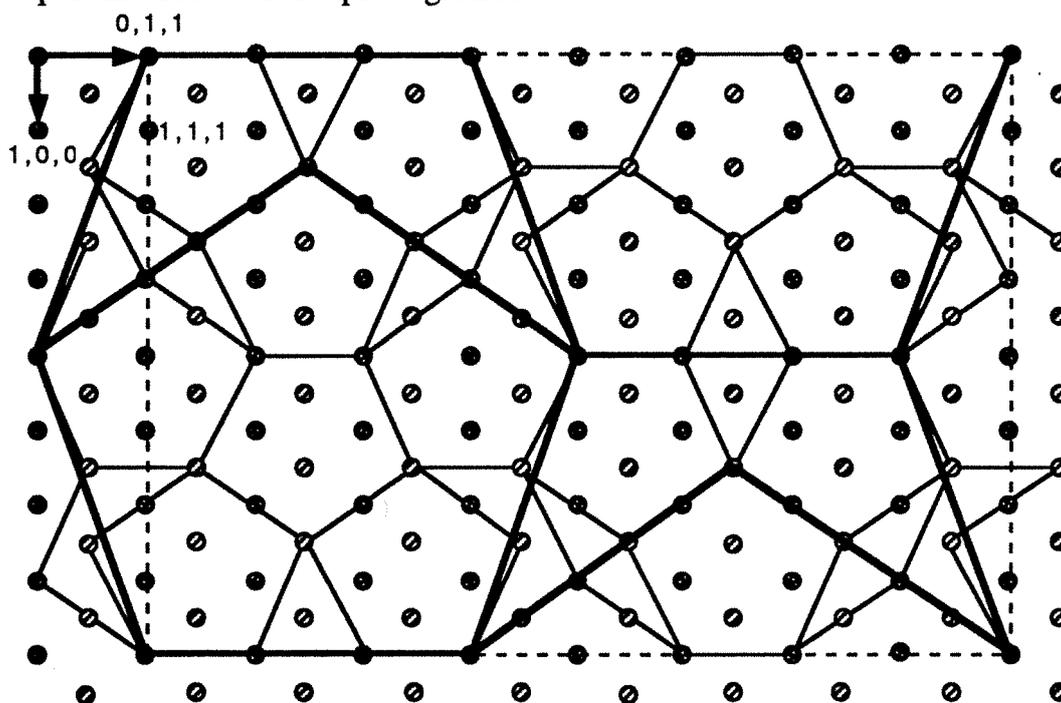


Figure 5-23 Sous-réseau distordu ressemblant au Pavage de Penrose défini sur le plan $(0\bar{1}1)CsCl$.

Tableau 5-3 Caractéristiques structurales des phases orthorhombiques dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$.

	phase O_1	phase O_2
a/c	$\tan 36^\circ$	$\tan 18^\circ$
unités	hexagone allongé	pentagone et petit losange
structure	orthorhombique à face B centrée	orthorhombique à face B centrée
paramètres	$a_1 = (1+\tau^2)^{1/2} d_0 = 23,652 \text{ \AA}$ $b_1 = C = 12,277 \text{ \AA}$ $c_1 = \tau^2 d_0 = 32,450 \text{ \AA}$	$a_2 = c_1/\tau = \tau d_0$ $b_2 = b_1 = C$ $c_2 = \tau^2 a_1 = \tau^2(1+\tau^2)^{1/2} d_0$

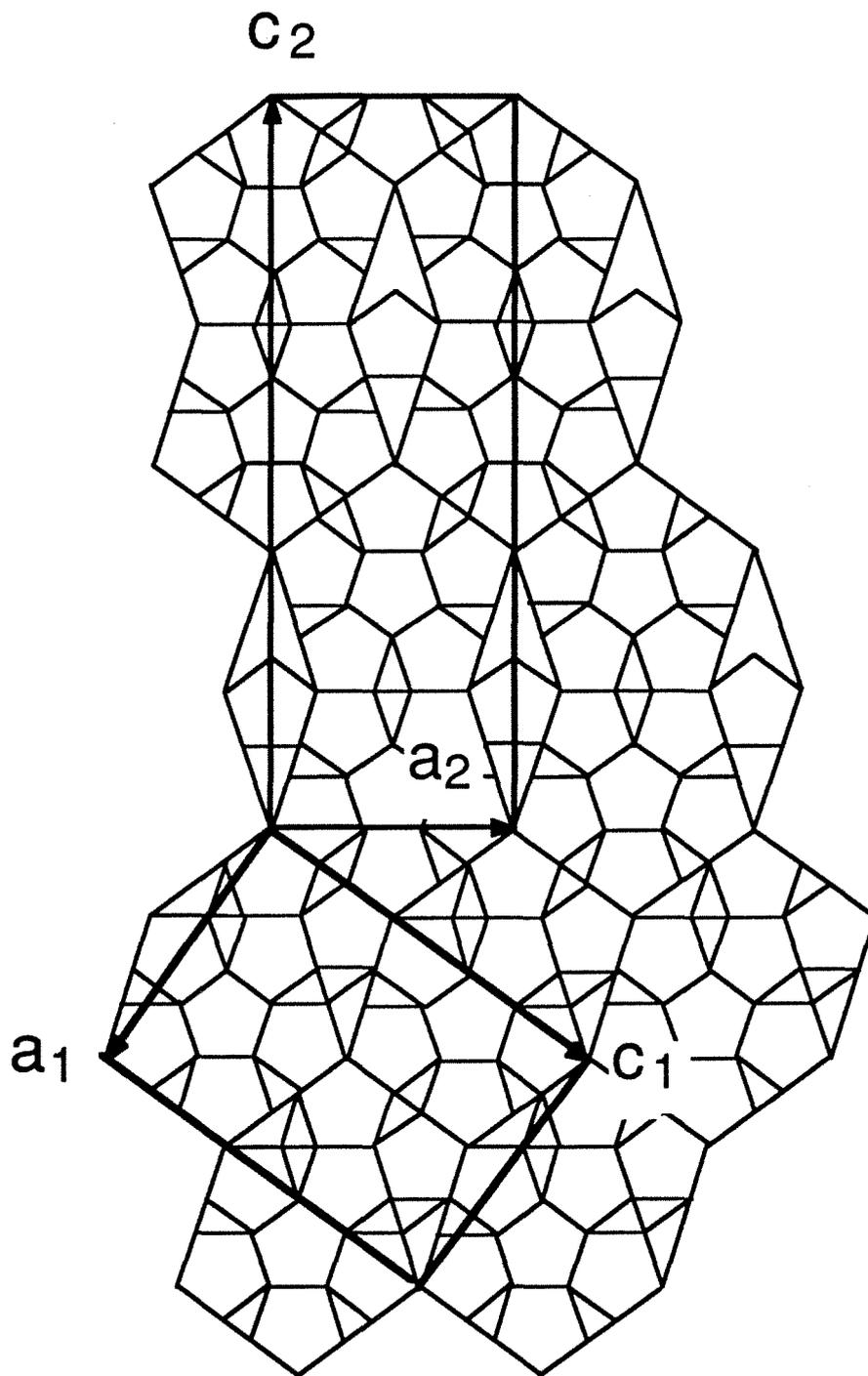


Figure 5-24 *Sous-réseaux quasipériodiques définis dans les mailles O_1 et O_2 à l'aide de la relation structurale avec la phase CsCl. Ces sous-réseaux sont des fragments du pavage de Penrose.*

5.6 CONCLUSION.

D'après les résultats obtenus par diffraction des neutrons, la phase décagonale dans l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}$ est stable dans la zone de température située entre 973 K et 1350 K. A basse température, elle se transforme en une structure microcristalline, tandis qu'à haute température, elle fond directement. Cette phase décagonale possède une structure anisotrope, car le réseau quasipériodique bidimensionnel et l'empilement périodique suivant l'axe d'ordre 10 ont des comportements différents.

Une étude par microscopie électronique à haute résolution a été effectuée sur les alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ et $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$. Nous y avons trouvé deux types de phases orthorhombiques dont les unités structurales élémentaires peuvent aussi construire le pavage de Penrose. Nous proposons qu'un seul de ces approximants ne peut se transformer en quasicristal décagonal à haute température, il faut que la structure microcristalline à l'ambiante satisfasse à l'équilibre entre nombre d'unités élémentaires nécessaires à la construction des pavages quasipériodiques. Cet équilibre a été estimé quantitativement.

L'analyse de la relation d'orientation entre les phases orthorhombiques et une phase cubique de type CsCl indique que de telles phases sont des surstructures tridimensionnelles basées sur CsCl. Par ailleurs, cette relation d'orientation mène à la détermination de sous-réseaux apériodiques dans les mailles de ces phases orthorhombiques de sorte que de tels approximants peuvent être considérés comme des empilements périodiques de sous-réseaux quasi-périodiques.

Bibliographie.

- Audier M., Launois P., Dénoyer F., Dong C., and Dubois J. M., *J. Micr. Spectr. Elec.* **1**, 417 (1990).
- Chattopadhyaya K., Lele S., Thangaraj N., and Ranganathan R., *Acta Metall.*, **35**, 727 (1987).
- Elser, V., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1730 (1985).
- Gratias D., Cahn. J. W., and Moser B., *Phys. Rev. B.*, **38**, 1648 (1988).
- He L. X., Li X. Z., Zhang Z., and Kuo K. H., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1116 (1988).
- He L. X., Wu Y. K., Meng M., and Kuo K. H., *Phil. Mag. Lett.*, **61**, 15 (1990).
- Launois P., Audier M., Dénoyer F., Dong C., Dubois J. M., and Lambert M., *Europhys. Lett.*, **13**, 629 (1990).
- Liu W., Schmücker M., and Köster U., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **124**, 75 (1991).
- Mackay A. L., *Physica A*, **114**, 609 (1982).
- Penrose R., *Bull. Inst. Math. Applications*, **10**, 266 (1974).
- Steurer W. and Kuo K. H., *Phil. Mag. Latt.*, **62**, 175 (1990).
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Jap. J. Appl. Phys.*, **26**, L1505 (1987).
- Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T., *Mater. Trans.*, **30**, 42 (1989).
- Van Sande M., De Ridder R., Van Landuyt J., and Amelinckx S., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **50**, 587 (1978).
- Verges- Gaugry J. L., *Number Theory and Phys.*, **47**, 128 (1990).
- Wolny J., Pytlik L., and Lebech B., *J. Phys. C. : Solid State Phys.*, **21**, 2267 (1988).
- Yamamoto A. and Ishihara K. N., *Acta Cryst. A*, **44**, 707 (1988).
- Zhang H. and Kuo K. H., *Phys. Rev. B*, **41**, 3482 (1990).

CHAPITRE 6 : MODELE GEOMETRIQUE BIDIMENSIONNEL DE LA PHASE DECAGONALE BASE SUR LE PRINCIPE DE L'ENERGIE DE FORMATION MINIMALE

6.1 MODELES STRUCTURAUX DES QUASICRISTAUX.

Actuellement, il existe deux méthodes principales pour décrire la structure des quasicristaux :

A) Cristallographie dans l'espace de haute dimension [Bak 1986]. La périodicité peut être reconstituée dans un espace dont les dimensions sont supérieures à celles de notre espace physique. Pour la phase icosaédrique, il faut arriver à six dimensions pour retrouver un réseau périodique qui est compatible avec la symétrie icosaédrique. Les structures des phases icosaédriques I-AlMnSi [Janot, Dubois, Pannetier, De Boissieu et Fruchart 1988, Gratias, Cahn et Moser 1988], I-AlCuLi [De Boissieu, Janot et Dubois 1990] et de la phase décagonale D-AlCuCo [Steurer et Kuo 1990] ont été ainsi déterminées.

B) Décoration des réseaux quasipériodiques. Cette démarche consiste à décorer un réseau quasipériodique par des atomes ou des amas d'atomes. Elle peut se schématiser suivant deux étapes :

a) la détermination de la structure des amas

b) la construction d'un réseau quasipériodique défini par ces amas.

Pour la première étape, on se réfère souvent aux structures des approximants. Il est logique de supposer que des amas semblables existent dans les phases quasicristallines et leurs approximants. Par exemple, les phases α -AlMnSi et R-AlCuLi contiennent des amas présentant une symétrie pseudo-icosaédrique. Elles ont été utilisées pour modéliser les structures des quasicristaux I-AlMnSi [Guyot et Audier 1985, Elser et Henley 1985, Gratias, Cahn et Moser 1988] et I-AlCuLi [Audier, Saintfort et Dubost 1986, Audier et Guyot 1988].

En ce qui concerne la deuxième étape, trois modèles ont été proposés [Henley 1987, Stephens et Goldman 1991] :

1) modèle de Penrose. Ce modèle, basé sur le pavage de Penrose [1974], est composé d'au moins deux unités structurales qui s'assemblent selon des règles bien précises. Il y a plusieurs façons de générer ce pavage. Sur la figure 5-20 du Chapitre 5, nous avons adopté la méthode d'auto-similarité où un pentagone est dilaté de τ^2 pour donner un autre

pentagone plus grand. Sa transformée de Fourier peut qualitativement expliquer le spectre de diffraction des quasicristaux [Levine et Steinhardt 1984]. Cependant, ce modèle nécessite de prendre en compte des règles trop spécifiques pour régir les processus de croissance atomique.

2) modèle vitreux icosaédrique. Dans ce modèle, des amas d'atomes sont assemblés de façon aléatoire, tout en conservant un ordre d'orientation à longue distance [Shechtman et Blech 1985]. Cependant, ce modèle introduit beaucoup de défauts de structure.

3) modèle de pavage aléatoire. Ce modèle combine les meilleurs concepts de ces deux premiers modèles : des règles de croissance locales suffisent. Un exemple en est les pavages de Penrose généralisés [Steinhardt et Ostlund 1987]. Ils sont composés des mêmes unités élémentaires que celle du pavage de Penrose parfait, mais sans règles de connexion particulières. Il suffit que les arêtes se mettent en contact et que ni lacunes ni superpositions d'unités soient admises.

Sur les images électroniques à haute résolution des quasicristaux, on peut identifier des réseaux quasipériodiques définis par des amas de symétrie d'ordre 10. Ces réseaux ressemblent plutôt aux pavages aléatoires composés de plusieurs unités structurales. Il semble donc que le troisième modèle soit plus proche de la réalité, mais la géométrie de ces pavages reste obscure.

Dans ce chapitre, nous essayerons d'exploiter la façon de construire et d'assembler les unités structurales pour donner un réseau quasipériodique, en proposant un modèle géométrique bidimensionnel de la phase décagonale. Ce modèle est basé sur des observations expérimentales. Nous analyserons d'abord les images électroniques à haute résolution, ensuite nous les résumerons en un modèle contenant plusieurs propositions, et finalement l'appliquerons afin de déterminer l'origine de la formation et de la multiplication des unités structurales.

6.2 ANALYSE DES IMAGES ELECTRONIQUES A HAUTE RESOLUTION.

Les phases décagonales D-AlCuCoSi et D-AlCuFeCr sont construites par empilement périodique de plans quasipériodiques dans la direction de l'axe 10. Les photos prises suivant cette direction correspondent donc aux structures quasipériodiques projetées à deux dimensions.

La figure 6-1 montre l'image électronique à haute résolution de la structure microcristalline $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$. C'est un état de phase spécial qui est le produit d'une phase décagonale de haute température (voir le Chapitre 5, paragraphe 5.4). Cette structure est caractérisée par des microdomaines cristallins contenant des phases cristallines de mailles extrêmement grandes. Nous pouvons définir des unités structurales polygonales reliant les amas de symétrie d'ordre 10. Nous nommerons ces unités d'après leur nombre d'arêtes. Par exemple, P5 symbolise le pentagone convexe. Les unités contenant l'angle aigu de 36° sont indiquées par la lettre C. Par exemple, P5C représente le pentagone concave. Il y a quatre unités : le pentagone P5, l'hexagone allongé P6, le petit losange P4C et le grand losange P4. L'unité P4 est rarement observée. La longueur des arêtes est $d_0 = 19,79 \text{ \AA} = \tau^3 \cdot 4,65 \text{ \AA}$.

Ces unités partagent les caractéristiques suivantes :

- 1) Toutes les arêtes ont la même longueur élémentaire d_0 .
- 2) Elles sont situées sur cinq des dix plans miroirs du groupe ponctuel 10mm. Ces cinq plans, appelés désormais plans mp, sont séparés l'un de l'autre par un angle de 36° . Les autres cinq plans perpendiculaires seront appelés plans md.
- 3) Sauf quelques rares cas, deux arêtes concourantes ne sont pas situées sur le même plan mp, i.e. la reproduction périodique d'amas est défavorisée. Par la suite, cette configuration sera appelée "paire d'arêtes".
- 4) Les liaisons inter-amas les plus proches dans les unités sont également situées sur les plans mp et possèdent les longueurs $\tau^1 \cdot d_0$ et $\tau^{-1} \cdot d_0$.

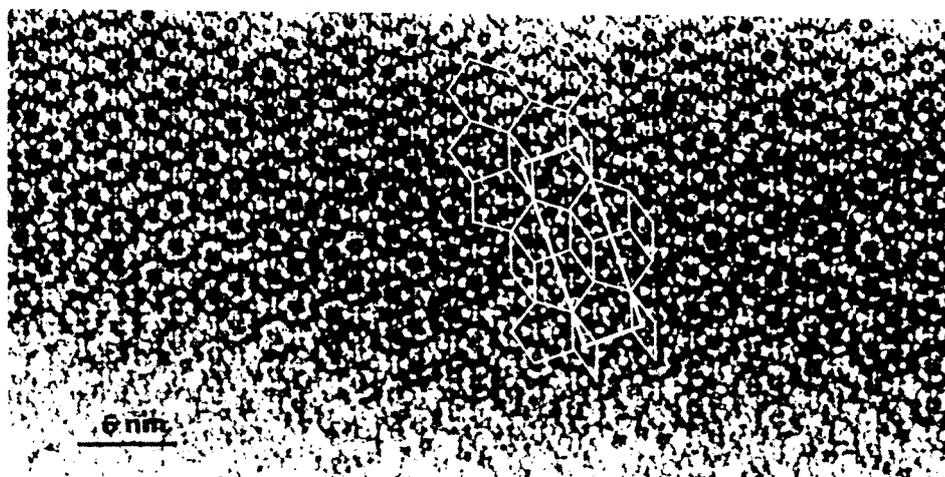


Figure 6-1 Image électronique à haute résolution de la structure microcristalline dans l'alliage $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ prise suivant l'axe pseudo-10. Cette structure se transforme en phase décagonale vraie à haute température.

La figure 6.2 présente l'image électronique à haute résolution de la phase décagonale désordonnée D-AlCuFeCr préparée par solidification rapide. Nous pouvons y identifier une unité de plus : le pentagone concave P5C. Sur cette figure, nous pouvons trouver un domaine cristallin, constitué de la phase O_1 de structure orthorhombique à face B centrée formée uniquement par l'empilement parallèle des unités P6. La longueur des arêtes est égale à $d_0 = 12,43 \text{ \AA} = \tau^2 \cdot 4,75 \text{ \AA}$. Les unités possèdent les mêmes caractéristiques que celles de la structure microcristalline AlCuCoSi.

Les résultats concernant ces deux alliages sont résumés dans le tableau 6-1.

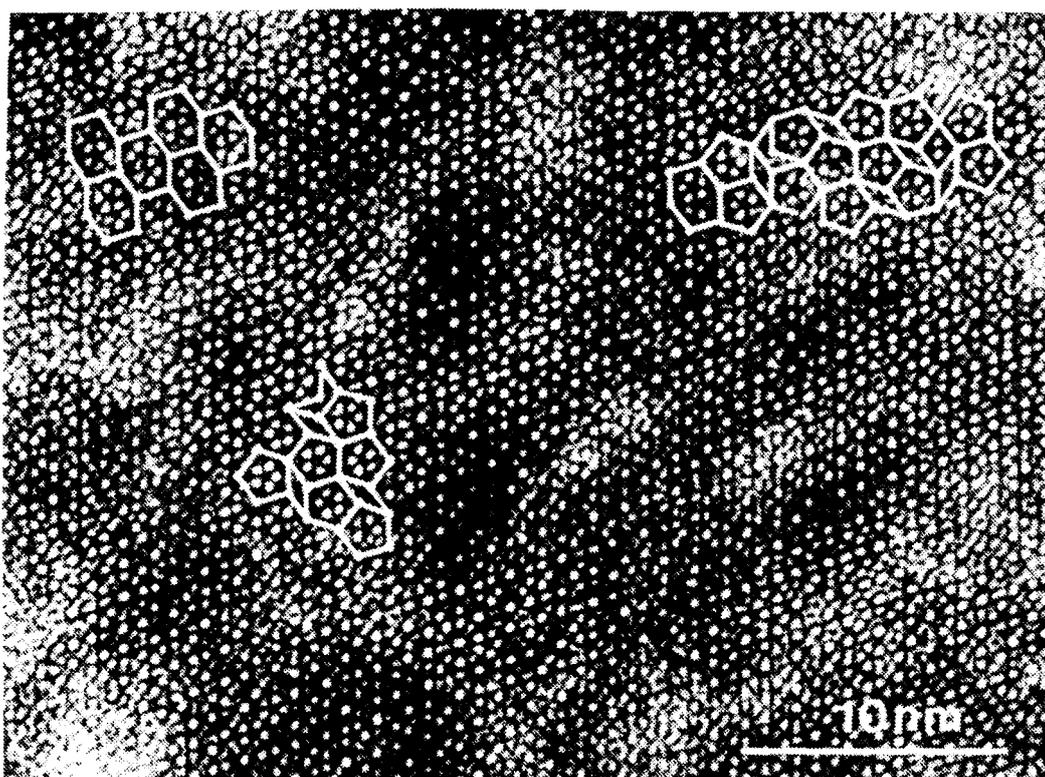


Figure 6-2 Image électronique à haute résolution de la phase décagonale dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ prise suivant l'axe pseudo-10.

Récemment, un nouveau quasicristal décagonal stable a été trouvé dans un alliage Al-Pd-Mn par Beeli, Nissen et Robadey [1991]. Sur leurs images électroniques à haute résolution, on peut définir des unités plus grandes reliant des amas de symétrie 10 parfaite. La plus grande unité est le polygone P9.

Ces observations nous permettent de proposer une construction de la structure quasicristalline décagonale en trois étapes :

1) la formation d'amas d'atomes identiques de symmétrie d'ordre 10. Les diamètres de ces amas sont toujours les inflations en τ^n d'une longueur fondamentale $a_0 = 4,6-4,7 \text{ \AA}$.

2) la génération d'un petit nombre d'unités structurales polygonales reliant ces amas. Les arêtes sont situées sur les plans mp.

3) la construction d'un réseau quasipériodique par multiplication de ces unités.

Nous nous attacherons ici à étudier les deux dernières étapes. Cette étude, purement géométrique, peut être effectuée sans une connaissance approfondie de la structure atomique des amas.

Tableau 6-1 Unités structurales et approximants dans les alliages $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$ et $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$.

composition	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17,5}\text{Co}_{17,5}\text{Si}_2$	$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$
unités structurales	P4C, P4, P5 et P6	P4C, P4, P5, P5C et P6
longueur d'arête d_0 (Å)	19,79	12,42
longueur de base a_0 (Å)	$4,65 = d_0 * \tau^{-3}$	$4,75 = d_0 * \tau^{-2}$
structure	microcristalline pseudo-décagonale	décagonale désordonnée
approximants principaux	1) orthorhombique à face B centrée $a = d_0 * \tau$ $b = 4,1 \text{ \AA}$ $c = a/\tan 18^\circ$ 2) orthorhombique à face B centrée $a = c * \tan 18^\circ$ $b = 4,1 \text{ \AA}$ $c = d_0 * \tau^{-2}$	1) orthorhombique à face B centrée $a = d_0 * \tau$ $b = 12,42 \text{ \AA}$ $c = a/\tan 18^\circ$ 2) orthorhombique à face B centrée $a = c * \tan 18^\circ$ $b = 12,42 \text{ \AA}$ $c = d_0 * \tau^{-2}$

6.3 CONSTRUCTION DES UNITES STRUCTURALES.

6.3.1 Modèle basé sur le Principe de l'Energie de Formation Minimale.

Les résultats expérimentaux peuvent être résumés dans un modèle qui comporte les quatre propositions suivantes :

1) Il existe des amas d'atomes présentant la symétrie 10mm dans la structure projetée suivant l'axe d'ordre 10.

2) Ces amas sont multipliés par les opérations miroirs du groupe ponctuel 10mm.

3) Les dix plans miroirs de 10mm sont divisés en deux groupes de plans : les cinq plans m_p (sur lesquels sont situées les arêtes des unités polygonales) et les cinq plans m_d (qui sont perpendiculaires aux plans m_p).

4) Les liaisons inter-amas les plus proches sont situées sur les plans m_p . Celles qui ont la longueur élémentaire d_0 sont les plus stables et forment les arêtes des unités ; les autres qui ont les longueurs $\tau \cdot d_0$ et $\tau^{-1} \cdot d_0$, moins stables, se trouvent dans les unités. Par contre, la création des plans m_d doit être évitée autant que possible. A souligner que la formation de la paire d'arêtes n'est pas préférable.

Derrière ces propositions il y a le principe de l'énergie de formation minimale :

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n d_i \cdot \sigma_i + S_n \cdot \Delta G_s \quad (6-1)$$

où la sommation se fait sur toutes les arêtes d'une unité polygonale ; chaque arête est caractérisée par son énergie d'interface σ_i et sa longueur d_i . S_n représente la superficie de l'unité polygonale avec n arêtes et ΔG_s est la différence de l'énergie libre par superficie entre la phase mère et son produit. Le premier terme représente l'augmentation d'énergie due à la création de nouvelles interfaces ; le deuxième terme représente la diminution d'énergie grâce aux arrangements d'atomes plus favorables. Ce principe est en effet énoncé dans les propositions 3 et 4. Les propositions 1 et 2 décrivent la méthode de reproduction des amas ; les propositions 3 et 4 limitent les configurations possibles.

Les unités observées dans les phases D-AlCuCoSi et D-AlCuFeCr sont illustrées sur la figure 6-3 qui démontre les positions des arêtes relatives aux plans miroirs du groupe ponctuel 10mm.

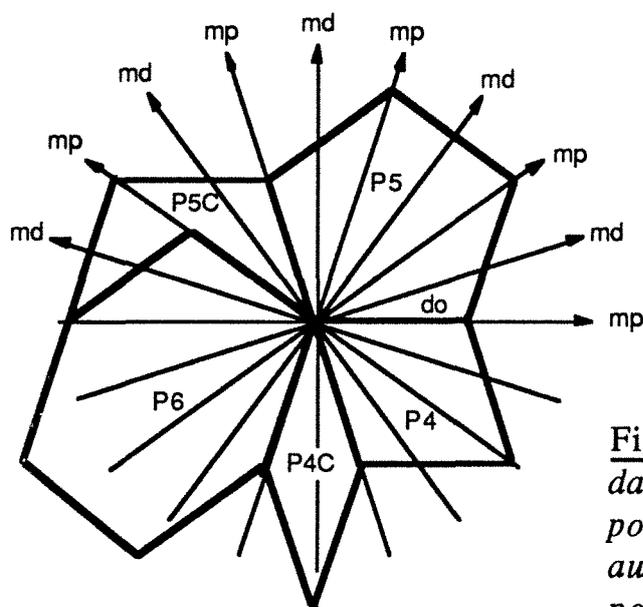


Figure 6-3 Unités observées dans les figures 6-1 et 6-2 et les positions de leurs arêtes relatives aux plans miroirs du groupe ponctuel bidimensionnel 10mm.

6.3.2 Construction des triangles de Robinson.

Considérons deux amas A et B voisins dont la distance est la longueur élémentaire d_0 . Ces amas forment une arête. En les mettant sur un plan mp et en appliquant la proposition 2, nous obtenons cinq triangles ABB_1 , ABB_2 , ABB_3 , ABB_4 et ABB_5 (figure 6-4).

Le dernier triangle ABB_5 , ayant un angle obtus de 180° , est une droite. C'est une paire d'arêtes où les amas sont multipliés de façon périodique. Puisque cette opération créera une nouvelle arête sans former de nouvelle superficie, ΔG sera toujours positive, ce qui la rend la moins probable. Cette justification conforte la proposition 4 qui propose que la formation de la paire d'arêtes n'est pas favorable.

Les triangles ABB_2 et ABB_4 génèrent les arêtes BB_2 et BB_4 sur les plans md et donc, d'après la proposition 3, leur formation est défavorisée.

Les deux triangles ABB_1 (t1) et ABB_3 (t2) présentent les meilleures configurations. En fait, ils sont les triangles de Robinson avec lesquels les pavages quasipériodiques et micromaclés ont été construits [Wolny, Pytlik

et Lebech 1988]. La stabilité relative entre ces deux triangles n'est pas évidente, parce que les termes ΔG_s et σ_i sont variables. Pour une évaluation approximative, nous supposerons que ΔG_s et σ_i sont constants. Ainsi, la stabilité relative ne dépend que du rapport de la superficie (S_n) et de la longueur du bord du triangle ($L = \sum d_i$). Le triangle ABB_1 (t_1) de quotient $S_3/L \approx 0,131$ est plus facile à former que le triangle ABB_3 (t_2) de quotient $S_3/L \approx 0,112$.

Néanmoins, les triangles de Robinson ne sont pas les unités structurales définies dans la proposition 4, car leurs arêtes n'ont pas la même longueur élémentaire d_0 .

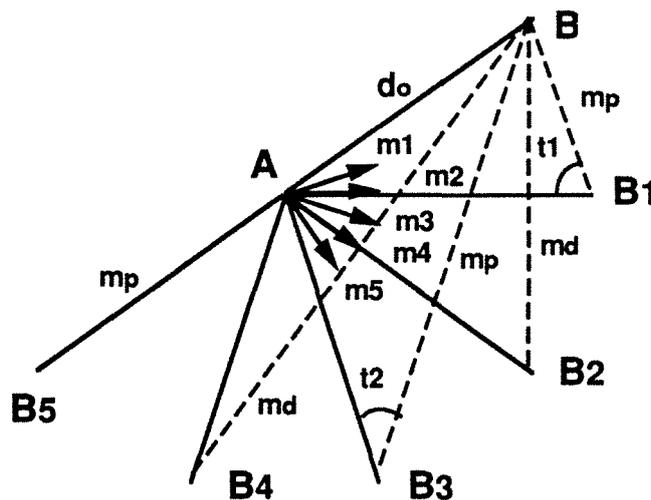


Figure 6-4 Application des opérations miroirs de 10mm à une paire d'amas A et B situés sur un plan mp , la distance entre eux étant la longueur élémentaire d_0 . Cinq triangles ABB_1 , ABB_2 , ABB_3 , ABB_4 et ABB_5 sont obtenus. Les triangles ABB_1 (t_1) et ABB_3 (t_2), les plus stables, sont en fait les triangles de Robinson. Les plans miroirs sont indiqués par m_1 , m_2 , ..., m_5 .

6.3.3 Construction des unités structurales du premier ordre à partir des triangles de Robinson.

En appliquant les opérations miroirs du groupe ponctuel 10mm (proposition 2) aux triangles de Robinson t_1 et t_2 , nous n'avons que les quatre possibilités présentées sur la figure 6-5 :

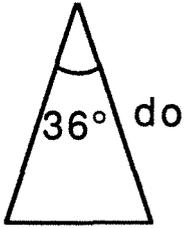
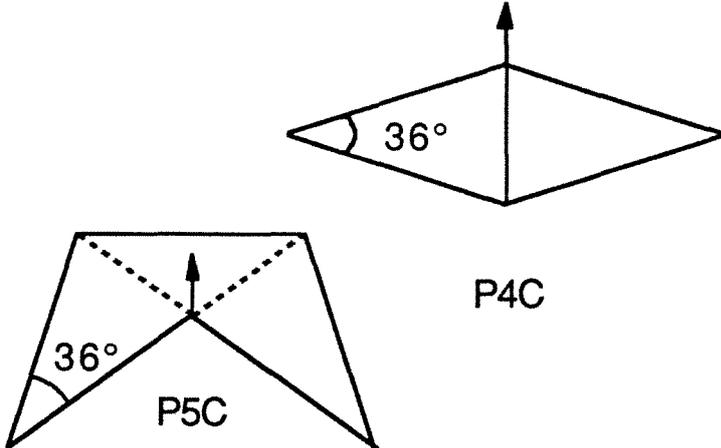
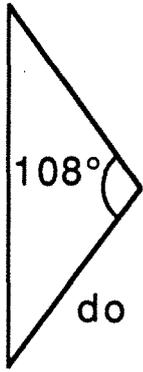
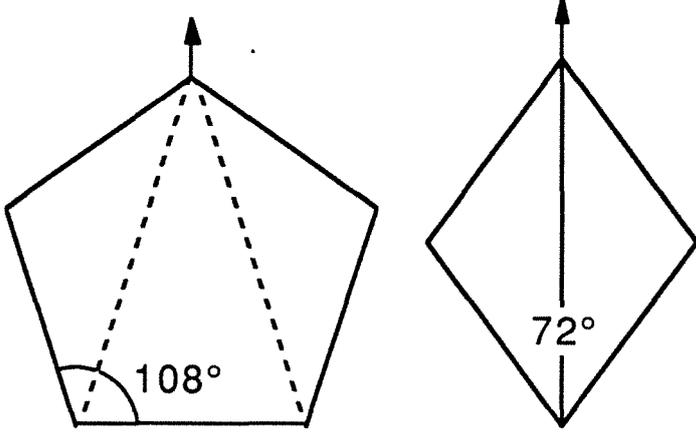
triangles de Robinson	unités structurales du premier ordre
 <p data-bbox="389 622 434 658">t1</p>	 <p data-bbox="1072 555 1145 591">P4C</p> <p data-bbox="756 672 829 707">P5C</p>
 <p data-bbox="395 1209 446 1245">t2</p>	 <p data-bbox="788 1236 845 1272">P5</p> <p data-bbox="1165 1227 1222 1263">P4</p>

Figure 6-5 Unités du premier ordre construites à partir des triangles de Robinson t1 et t2. Les flèches indiquent les positions et les directions des plans miroirs.

- le petit losange avec deux angles aigus de 36° (P4C)
- le grand losange avec deux angles aigus de 72° (P4C)
- le pentagone convexe (P5)
- le pentagone concave (P5C).

Parmi elles, l'unité P4 devrait être la moins stable, parce qu'elle contient la liaison la plus courte située sur un plan m_d . Elle peut aussi être construite à partir du triangle ABB_2 dont la formation est moins favorable. En fait, cette unité est rarement observée. En supposant que ΔG_s soit

constant, l'unité P5 de quotient $S_5/L \approx 0,344$ est plus stable que l'unité P5C de quotient $S_5/L \approx 0,154$. La comparaison entre P5 et P4C ne peut se faire directement, car le nombre d'arêtes est différent. En pratique, l'unité P5 est toujours très abondante par rapport aux autres unités.

Géométriquement, le plan bidimensionnel peut être rempli par les unités P4 et P4C avec certaines règles de connexion, mais comme nous l'avons démontré, il manque à ce genre de pavages une signification physique.

Puisque ces unités sont celles de la première génération des deux triangles de base, nous les nommerons unités du premier ordre. Analogiquement, les triangles de Robinson seront appelés unités d'ordre zéro.

6.3.4 Génération des unités du deuxième ordre.

Nous appliquerons les opérations miroirs d'ordre 10 aux unités du premier ordre afin de déterminer leurs relations de voisinage et d'obtenir d'autres unités possibles.

Il y a trois types de configurations (figure 6-6) :

1) Une unité et son image se superposent partiellement mais une arête (bien entendu, une arête signifie une droite de longueur élémentaire située sur un plan mp.) peut les relier. Ce type de configurations donne deux nouvelles unités polygonales P6 et P7. Ces unités sont alors du deuxième ordre. A noter que les unités P7C peuvent se diviser en P5C et P4C, en engendrant les relations de voisinage des unités du premier ordre.

2) Une unité se sépare de son image, mais d'autres unités (sauf P4 en raison de son instabilité énergétique) peuvent remplir l'espace inter-unité. Ce type de configuration engendre les relations de voisinage des unités du premier ordre.

3) Toutes les autres configurations sont à éliminer.

On note que l'unité P4C ne crée ni de nouvelle unité ni de relation de voisinage satisfaisant les propositions. L'unité P7, contenant une paire d'arêtes, est moins stable selon notre proposition, mais ses multiplications engendreront des unités d'ordre supérieur et des relations de voisinage en évitant la paire d'arêtes.

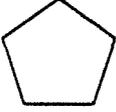
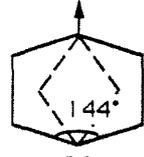
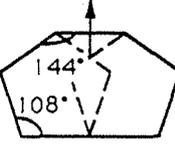
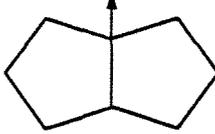
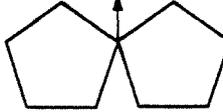
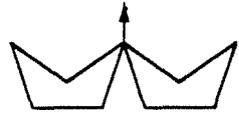
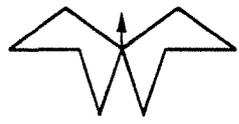
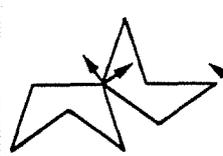
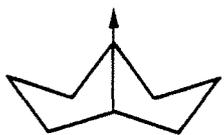
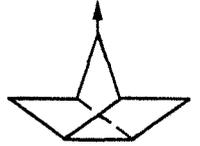
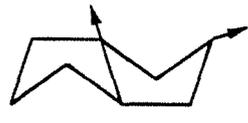
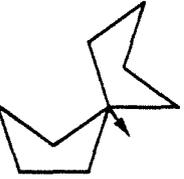
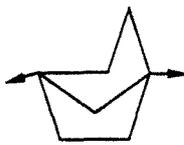
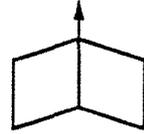
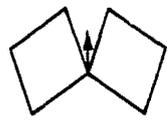
unités du premier ordre	unités du deuxième ordre	relations de voisinage	
 P5	 P6  P7		
 P5C		   	  P7C = P5C+P4C    P7C = P5C-P4 
 P4			 

Figure 6-6 Unités du deuxième ordre construites à partir des unités du premier ordre (P5, P5C et P4). Les relations de voisinage des unités du premier ordre sont aussi présentées. L'unité P4C ne crée pas de nouvelle configuration. Les flèches indiquent les positions et les directions des plans miroirs.

6.3.5 Génération des unités du troisième ordre.

De la même façon, à partir des unités du deuxième ordre, nous obtenons les unités du troisième ordre et les relations de voisinage des unités du deuxième ordre (figure 6-7). Comme nous l'avons déjà dit, la paire d'arêtes, dont la formation n'est pas favorable, ne devrait pas se multiplier. Sur la figure 6-7, une seule relation de voisinage est illustrée où deux paires d'arêtes se superposent. Les unités contenant plusieurs paires d'arêtes ne sont pas prises en compte.

Jusqu'à présent, nous avons pu reproduire, grâce à notre modèle, toutes les unités structurales observées et nous avons aussi pu prévoir quelques unités d'ordre supérieur. Les multiplications des unités du troisième ordre pourront générer d'autres unités plus grandes, mais lorsque les unités deviennent de plus en plus grandes, le nombre des liaisons de longueurs $\tau^1 \cdot d_0$ et $\tau^{-1} \cdot d_0$ dans les unités augmente plus rapidement que le nombre d'arêtes (tableau 6-2). Selon la proposition 4, les liaisons sont moins stables que les arêtes, par conséquent, les unités deviendront de moins en moins stables. Cela est équivalent à une diminution de la force motrice représentée par le terme ΔG_s dans l'équation (6-1). A présent, nous sommes encore incapable de prévoir la limite théorique des unités. En pratique, l'unité polygonale P9 est la plus grande unité observée dans la phase D-AIPdMn. Les séquences de formation des unités sont schématisées dans le tableau 6-3.

Tableau 6-2 Propriétés géométriques des unités polygonales (jusqu'au troisième ordre).

unités	nombre d'arêtes (n)	nombre des liaisons dans les unités (N)			
		$d_0 \cdot \tau^{-1}$	$d_0 \cdot \tau^1$	sur md	N/n
P4C	4	1			0,25
P4	4			1	0,25
P5C	5	2			0,4
P5	5		2		0,4
P6	6		3		0,5
P7	7		4		0,57
P8	8		5		0,63
P9	9		6		0,67
P10	10		7		0,7
P11	11		8		0,73

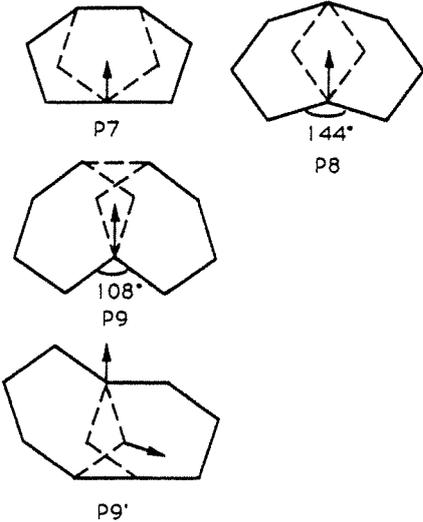
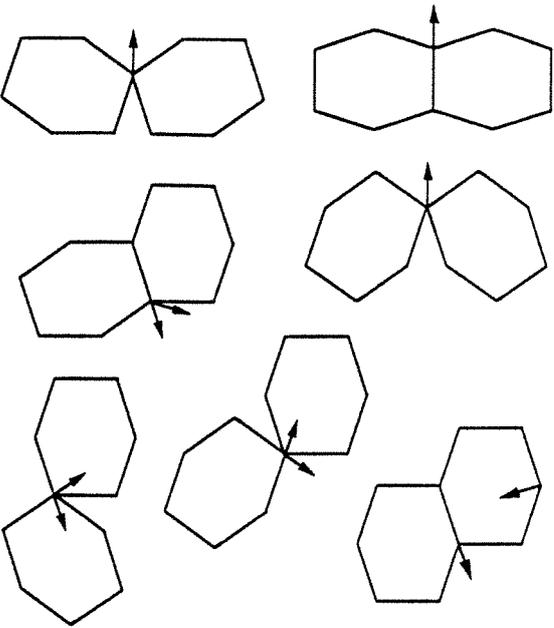
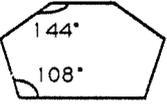
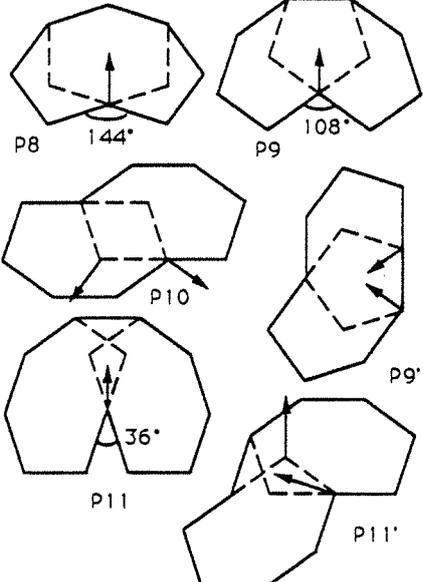
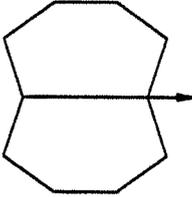
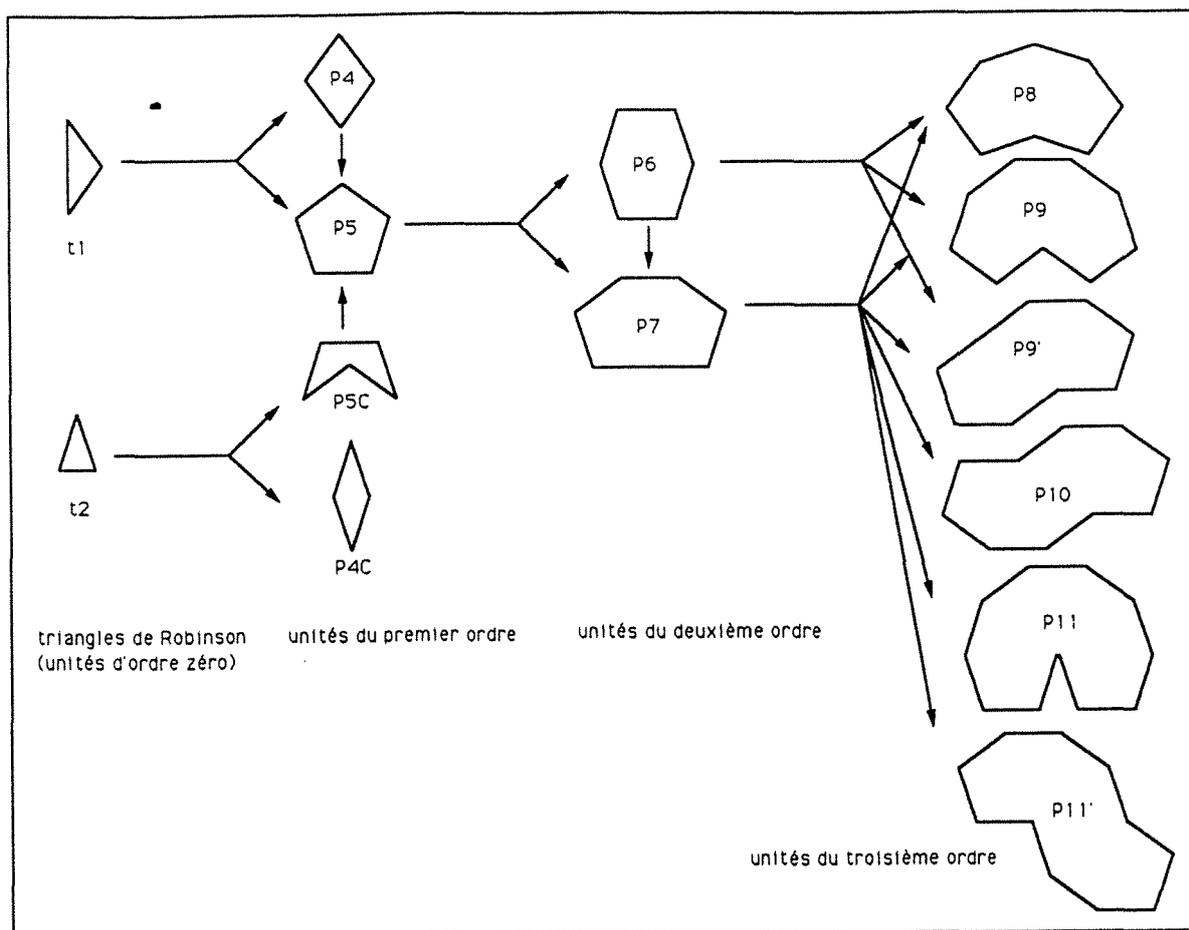
unités du deuxième ordre	unités du troisième ordre	relations de voisinage
 <p>P6 144°</p>	 <p>P7 144° P8 108° P9 P9'</p>	
 <p>P7 144° 108°</p>	 <p>P8 144° P9 108° P10 P11 36° P11'</p>	

Figure 6-7 Unités du troisième ordre construites à partir des unités du deuxième ordre. Les relations de voisinage des unités du deuxième ordre sont aussi générées. Les flèches indiquent les positions et les directions des plans miroirs.

Tableau 6-3 Séquences de formation des unités structurales.



6.4 PAVAGES PERIODIQUES AVEC LES MEMES UNITES STRUCTURALES.

Nous venons de décrire dans le paragraphe 6.3 les unités structurales et leurs relations de voisinage dans le cadre de la phase décagonale. Dans le tableau 6-1, nous nous apercevons que les approximants cristallins sont construits à partir des mêmes unités que celles des quasicristaux. Sur les figures 6-5, 6-6 et 6-7, nous remarquons que certaines unités et leurs combinaisons peuvent remplir le plan. Nous les résumons dans le tableau 6-4.

Ces réseaux bidimensionnels sont soit obliques soit rectangulaires. Il paraît logique de suggérer que les approximants soient empilés suivant la direction pseudo-10 de la même façon que les quasicristaux correspondants. Ces réseaux à trois dimensions sont alors soit monocliniques (dont les groupes ponctuels bidimensionnels sont 1 ou 2) soit orthorhombiques (m ou $2mm$). Il n'y a pas d'approximants de

symétries supérieures à celles-ci. Les types de réseaux à trois dimensions sont indiqués dans le tableau 6-4.

Certains approximants du tableau 6-4 ne contiennent pas de paire d'arêtes, satisfaisant toutes les quatre propositions nécessaires à la construction du pavage quasipériodique. Ils sont plus faciles à former à partir de la phase quasicristalline mère. En fait, ils se trouvent dans la structure microcristalline provenant d'une décomposition de la phase décagonale D-AlCuCo de haute température (c.f. figure 6-1). Ceux-ci sont :

- la phase orthorhombique avec $a/c = \tan 18^\circ$ composée de $2P5 + P4C$
- la phase orthorhombique avec $a/c = \tan 36^\circ$ composée de $P6 = P5 + P5C$
- la phase monoclinique composée de $P6 + 2P5 + P4C$
- la phase monoclinique composée de $2P6$.

Les autres approximants du tableau 6-4 contiennent des multiplications périodiques des arêtes. Ces structures sont favorisées lorsque les amas d'atomes manifestent une tendance à se multiplier suivant certaines directions. Autrement dit, les structures des amas n'ont plus la symétrie d'ordre 10 parfaite.

Evidemment, les approximants ne sont pas tous inclus dans ce tableau car, en pratique, on en a observé beaucoup plus. Par exemple, la phase D-AlMn, métastable, peut se décomposer en phase hexagonale μ -AlMn [Murray, Mcalister, Schaefer, Bendersky, Biancaniello et Moffa 1987] et la phase D-AlFe correspond à la phase monoclinique θ -Al₁₃Fe₄ [Feng, Zhou et Yang 1987], etc.. Nous proposons que les approximants peuvent se diviser en deux groupes :

-le premier groupe rassemble les approximants qui conservent la même (ou sensiblement la même) structure des amas que celle du quasicristal décagonal correspondant. Nous les appellerons "approximants polymorphes".

-le deuxième groupe est composé des approximants qui proviennent d'une décomposition de la structure des amas. Leurs compositions chimiques sont par conséquent différentes de celles optimales des quasicristaux correspondants.

Tableau 6-4 Configurations géométriques des approximants polymorphes

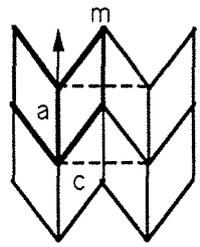
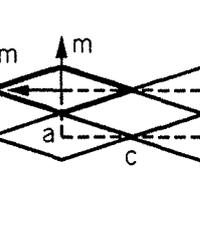
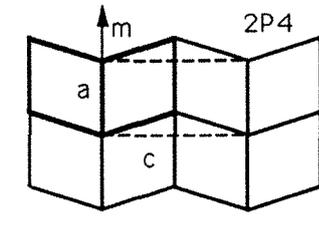
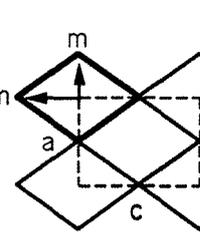
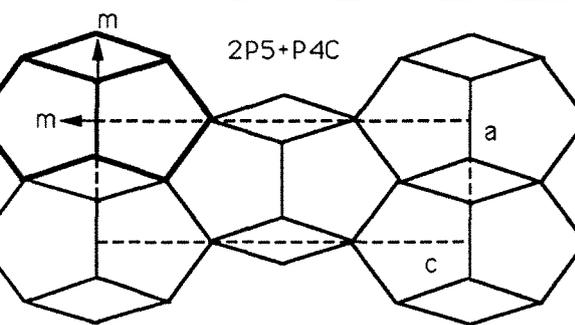
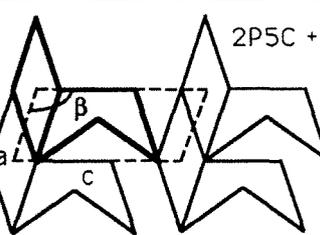
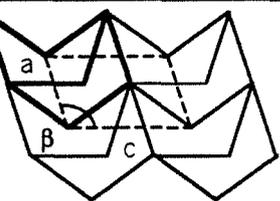
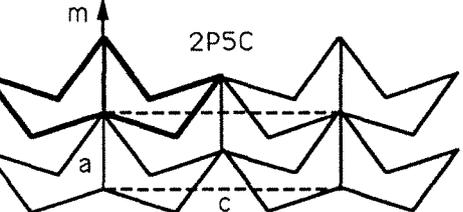
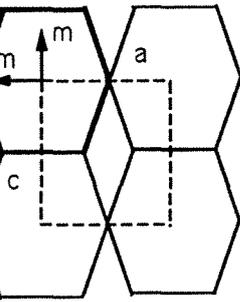
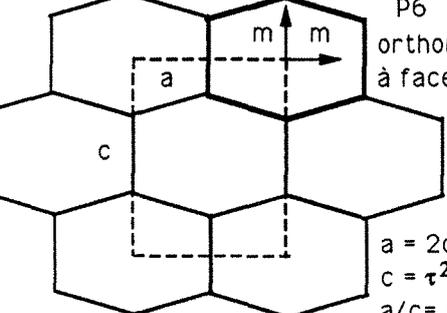
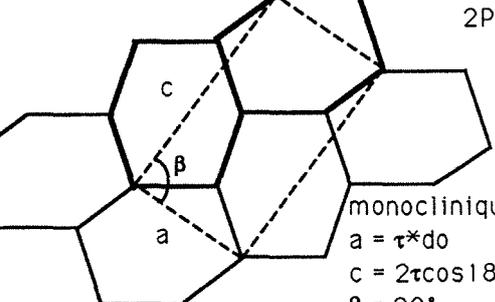
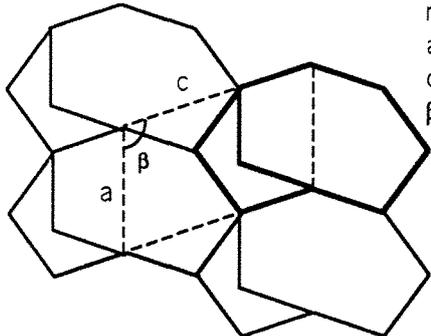
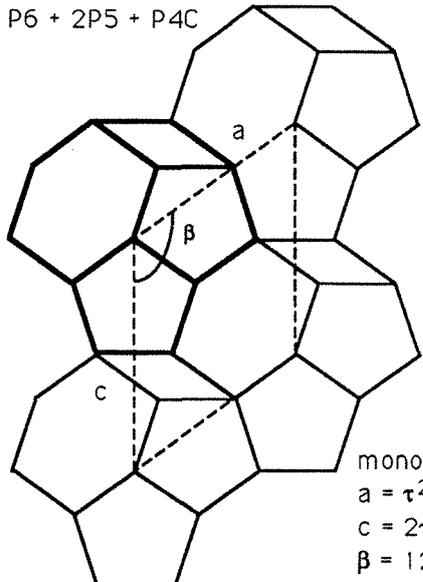
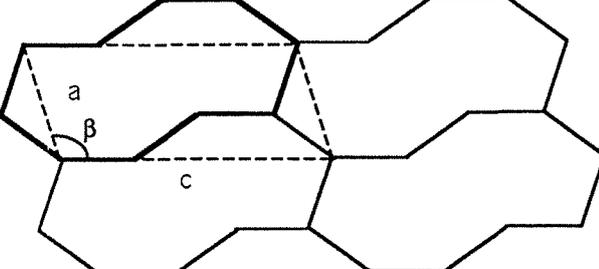
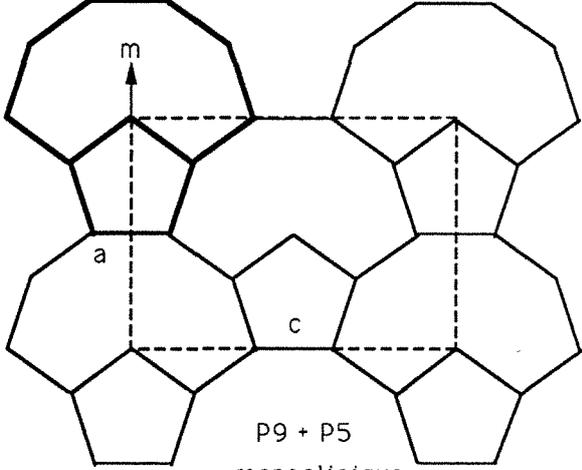
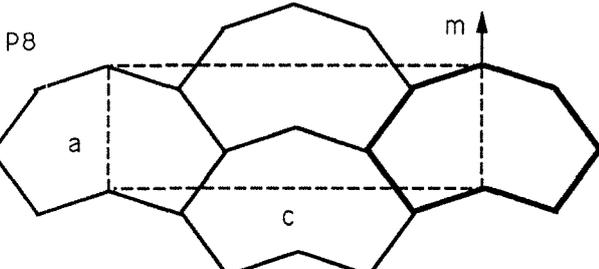
Configurations des approximants polymorphes et leurs paramètres	Configurations des approximants polymorphes et leurs paramètres
 <p>2P4C orthorhombique $a = d_0$ $c = 2\cos 18^\circ / \tau * d_0$ $a/c = \tan 40.4^\circ$</p>	 <p>P4C orthorhombique à face B centrée $a = 1/\tau * d_0$ $c = 2\cos 18^\circ * d_0$ $a/c = \tan 18^\circ$</p>
 <p>2P4 orthorhombique $a = d_0$ $c = 2\cos 18^\circ * d_0$ $a/c = \tan 27.7^\circ$</p>	 <p>P4 orthorhombique à face B centrée $a = 2\cos 18^\circ / \tau * d_0$ $c = \tau * d_0$ $a/c = \tan 36^\circ$</p>
 <p>2P5+P4C orthorhombique à face B centrée $a = \tau * d_0$ $c = 2\tau^2 \cos 18^\circ * d_0$ $a/c = \tan 18^\circ$</p>	 <p>2P5C + P4C monoclinique $a = d_0$ $c = (2\tau - 1) * d_0$ $\beta = 108^\circ$</p>  <p>2P5C monoclinique $a = d_0$ $c = \tau * d_0$ $\beta = 108^\circ$</p>
 <p>2P5C orthorhombique à face B centrée $a = d_0$ $c = 2\tau \cos 18^\circ * d_0$ $a/c = \tan 18^\circ$</p>	 <p>P6 + P4C orthorhombique à face B centrée $a = \tau * d_0$ $c = 2\cos 18^\circ * d_0$ $a/c = \tan 40.4^\circ$</p>
 <p>P6 orthorhombique à face B centrée $a = 2\cos 18^\circ * d_0$ $c = \tau^2 * d_0$ $a/c = \tan 36^\circ$</p>	 <p>2P6 monoclinique $a = \tau * d_0$ $c = 2\tau \cos 18^\circ * d_0$ $\beta = 90^\circ$</p>

Tableau 6-4 Configurations géométriques des approximants polymorphes (suite)

Configurations des approximants polymorphes et leurs paramètres	Configurations des approximants polymorphes et leurs paramètres
 <p>monoclinique $a = \tau * do$ $c = \tau^2 * do$ $\beta = 108^\circ$</p> <p>P7 + P5C</p>	<p>P6 + 2P5 + P4C</p>  <p>monoclinique $a = \tau^2 * do$ $c = 2\tau \cos 18^\circ * do$ $\beta = 126^\circ$</p>
 <p>P10</p> <p>monoclinique $a = \tau * do$ $c = (\tau + 2) * do$ $\beta = 108^\circ$</p>	 <p>P9 + P5</p> <p>monoclinique $a = 2\tau \cos 18^\circ * do$ $c = \tau^3 * do$ $a/c = \tan 36^\circ$</p>
<p>P8</p>  <p>orthorhombique à face B centrée</p> <p>$a = \tau * do$ $c = 2\tau^2 * do$ $a/c = \tan 18^\circ$</p>	

6.5 MODELE DE PAVAGE ALEATOIRE.

Après analyse des images électroniques à haute résolution, nous pouvons conclure que la phase décagonale peut être décrite par un réseau quasipériodique, de nature aléatoire, décoré par les amas d'atomes de symétrie d'ordre 10. Ce réseau comporte plusieurs unités structurales basées sur les triangles de Robinson, dont les arêtes ont une même longueur élémentaire. Ces unités polygonales sont générées par les opérations miroirs du groupe ponctuel 10mm, tout en respectant le principe de l'énergie de formation minimale. Suivant la même démarche et à condition que les opérations miroirs s'effectuent de façon aléatoire, la multiplication de ces unités créera un réseau aléatoire quasipériodique. Ce réseau n'est évidemment pas le pavage de Penrose très ordonné.

Cette méthode peut assurer la quasipériodicité, mais elle signifie aussi que le réseau peut varier pour chaque quasicristal spécifique. La différence réside surtout dans la proportion de chaque unité qui reflète sa stabilité énergétique. L'énergie d'interface (σ_i) et l'énergie de surface (ΔG_s) dépendent des atomes qui constituent le quasicristal. Il est compréhensible que chaque quasicristal contienne ses propres unités structurales en proportions fixées. Par exemple, la plus grande unité pour la phase pseudo-décagonale AlCuCo est P6 ; alors que pour la phase décagonale D-AlPdMn, celle-ci est P9.

6.6 MACLAGE EN TANT QU'OPERATION CRISTALLOGRAPHIQUE GENERALE.

Comme nous l'avons précisé dans la proposition 2, les opérations miroirs servent de moyen cristallographique pour multiplier les amas. En fait, cette méthode ressemble à celle proposée par Andersson et Hyde [1974] et Hyde et al. [1979] pour construire de nombreuses structures cristallines à partir de quelques structures de base. Baptisée "maclage chimique", celle-ci consiste à macler, à une échelle microscopique, des mailles d'une structure simple telle la structure hexagonale compacte, en engendrant ainsi une famille de phases provenant de la même origine. Nos opérations miroirs peuvent aussi être considérées comme les maclages de rotation (= réflexion) d'ordre 10. Ces opérations miroirs, qui s'appliquent aux amas, seront appelées "maclage d'amas". Cette notion est une

extension de celle du maillage chimique. Les maillages, en tant qu'opérations cristallographiques, s'appliquent donc à des échelles différentes allant du microscopique au macroscopique : le maillage chimique, le maillage d'amas, le micromaillage (à l'échelle du microdomaine) et le maillage macroscopique (maillage mécanique, etc.).

Toutefois, il ne faut pas oublier les différences fondamentales qui existent entre le maillage chimique et le maillage d'amas :

- ils s'appliquent à des échelles différentes.

- la façon dont ils opèrent est différente. Lorsque le maillage d'amas se répète de manière aléatoire dans le cadre du principe de l'énergie minimale, on obtient un réseau quasipériodique. Lorsqu'il se répète régulièrement, on obtient un approximant de type polymorphe. Normalement, le maillage chimique s'effectue régulièrement. S'il est appliqué de façon irrégulière, on a une source de désordre qui peut servir à modéliser la structure amorphe [Dubois, Gaskell et Le Caer 1985, Dubois 1988].

- la structure de départ est différente. Le maillage chimique s'applique à des structures simples alors que le maillage d'amas génère une série d'unités structurales à partir d'une paire d'amas.

Par ailleurs, la structure des amas des quasicristaux peut être directement reliée au maillage chimique. Dubois et Janot [1990] ont signalé que la symétrie d'ordre 5 peut exister dans les prismes trigonaux provenant du maillage chimique appliqué à la structure hexagonale compacte. D'après notre étude présentée dans le chapitre précédent, la phase CsCl peut servir de structure de base pour construire les approximants orthorhombiques des phases décagonales. Ce type de phase participe également à la croissance eutectique de la phase icosaédrique $i\text{-Ti}_2\text{Fe}$ (c.f. chapitre 3). Dans tous les cas, elle a une relation d'orientation cohérente avec les phases coexistantes. Nous pouvons imaginer que tous les quasicristaux et leurs approximants forment une famille de phase générée par maillage chimique à partir de la structure CsCl. Afin de vérifier cette hypothèse, nous essayerons de construire la structure de base du quasicristal décagonal, i.e. le pentagone, en appliquant à la structure CsCl le maillage chimique de type miroir.

6.7 CONSTRUCTION DE LA STRUCTURE DECAGONALE A PARTIR DE LA PHASE CsCl.

La figure 6-8 nous montre un maillage chimique de type miroir appliqué à la structure CsCl projetée selon l'axe $[\bar{1}10]$. Le plan de maillage est (113).

Dans la couche atomique $z = 0$, dont les positions sont représentées par les cercles blancs, cette opération de maillage engendre un pentagone convexe distordu ABCDE qui contient à son tour un autre pentagone plus petit abcde. Cette configuration est comparable à la structure atomique de la phase décagonale D-AlCuCo résolue par Steurer et Kuo (1990). La distance inter-atomique entre les atomes d et c est $d_{cd} = a_c \sqrt{3}/9$, où a_c est le paramètre de la maille CsCl. Elle est inférieure d'environ 11% à la distance de contact $d_{bc} = a_c \cdot \sqrt{3}/2$. Ainsi, ce pentagone est instable à moins de subir une transformation reconstructive afin de réarranger localement les atomes. Prenons le système Al-Cu-Co. Le paramètre de la phase CsCl a_c est égal à 2,876 Å. Les longueurs des arêtes du pentagone ABCDE sont : $AB = AE = 4,768$ Å, $ED = BC = 4,067$ Å, $CD = 5,534$ Å. La valeur moyenne de 4,641 Å est très proche de la longueur des arêtes du pentagone élémentaire de la phase décagonale à l'ambiante (voir paragraphe 5.4)

Les atomes de la couche $z = a_c \cdot \sqrt{2}/2$ sont projetés aux centres des losanges (cercles noirs sur la figure 6-8) définis par les atomes de la couche $z = 0$. Notons que l'atome p situé près du centre du pentagone est très proche de son image de maillage q. Cela implique que les deux sites ne peuvent pas être occupés simultanément. Autrement dit, il faudra y introduire une lacune. Cette opération sera favorisée par une augmentation de concentration de lacunes à haute température. Les lacunes, en s'ordonnant dans la structure CsCl, peuvent générer une série de phases, appelées phases τ , dont les séquences ordonnées suivent la série de Fibonacci [Chattopadhyaya, Lele, Thangaraj et Ranganathan 1987].

La multiplication du pentagone ABCDE se fait d'une manière similaire au maillage d'amas d'ordre 10. Les maillages appliqués suivant les arêtes des plans (332), (001) et (331) généreront deux pentagones partageant une arête commune. Les maillages exercés sur les plans (111), (113) et (110) donneront deux pentagones séparés par un angle de 36°. Ces deux relations de voisinage ressemblent à celles montrées sur la figure 6-6 où le maillage d'amas est appliqué. Ainsi, nous pouvons

construire un sous-réseau quasipériodique dans un amas, idée que nous avons déjà évoquée dans la section 5.4.3. Nous constatons également que les maclages d'ordre 10, en tant qu'opérations cristallographiques générales, agissent aussi bien au niveau de la maille qu'au niveau de l'amas, en produisant une auto-similarité.

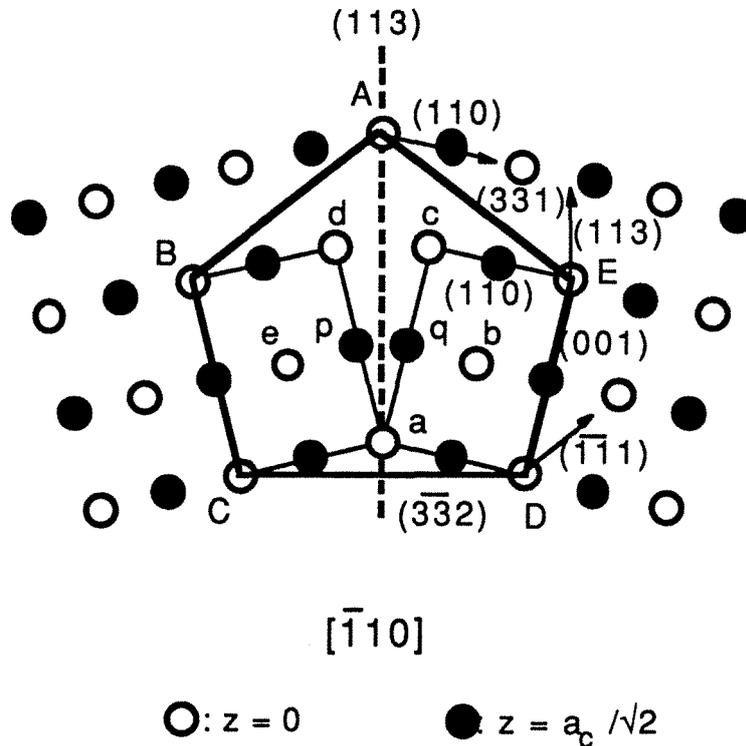


Figure 6-8 *Pentagone distordu formé par un maillage miroir appliqué à la phase CsCl. La structure CsCl est projetée suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Les cercles blancs et noirs correspondent respectivement aux atomes des couches $z = 0$ et $z = a_c \cdot \sqrt{2}/2$. Le plan miroir (113) est indiqué par une droite en trait pointillé. Deux mailles CsCl sont indiquées par les lignes continues. Ce pentagone peut se multiplier à l'aide des opérations miroirs effectuées sur les arêtes $(\bar{3}\bar{3}2)$, (001) et (331) et sur les plans $(\bar{1}\bar{1}1)$, (113) et (110) . Les positions de ces derniers plans sont indiquées par les flèches.*

Suivant la direction projetée $[1\bar{1}0]$, la structure CsCl est un empilement de deux couches d'atomes de périodicité $c = a_c \cdot \sqrt{2}$. Dans le cas du système Al-Cu-Co, on a $c = 4,067 \text{ \AA}$. Pareillement, la phase D-AlCuCo est construite avec deux types de plans atomiques suivant l'axe d'ordre 10 de périodicité $c = 4,184 \text{ \AA}$. Ces deux périodicités sont très proches.

Comme nous l'avons déjà dit, le pentagone distordu est instable et a priori doit se transformer en pentagone parfait. Cette transformation mérite une étude attentive, car elle peut révéler l'origine de la formation des quasicristaux. Elle concerne non seulement les réarrangements locaux des positions d'atomes, mais aussi une mise en ordre chimique qui s'étend à longue distance. Une tentative a été effectuée par Dmitriev et al. [1988] pour expliquer la transformation entre la phase I-AlMnSi et son approximant α -AlMnSi. Cependant, cette transformation ne représente qu'une étape intermédiaire entre la phase CsCl et la phase quasicristalline.

6.8 CONCLUSION.

Ce chapitre est une extension théorique du chapitre 5. Nous avons analysé les images de microscopie électronique à haute résolution de la structure microcristalline Al-Cu-Co-Si et du quasicristal décagonal D-AlCuFeCr. Ces observations nous ont permis de proposer une construction de la structure quasicristalline décagonale en trois étapes :

- 1) formation d'amas atomiques identiques de symétrie 10 ;
- 2) génération d'un petit nombre d'unités structurales polygonales reliant ces amas ;
- 3) construction d'un réseau quasipériodique par multiplication de ces unités.

Les opérations miroirs du groupe ponctuel bidimensionnel 10mm sont effectuées sur une paire d'amas, selon un modèle basé sur le principe de l'énergie de formation minimale. Nous avons ainsi obtenu deux triangles de Robinson qui sont les configurations inter-amas les plus stables. A partir de ces deux triangles, toutes les unités structurales observées expérimentalement ont pu être reconstituées et un certain nombre d'unités d'ordre supérieur ont été prévues. Les unités et leurs combinaisons qui remplissent le plan bidimensionnel forment un groupe d'approximants, baptisés "approximants polymorphes", contenant la même (ou sensiblement) structure des amas que celle du quasicristal décagonal correspondant. Nous suggérons que les opérations miroirs d'ordre 10 soient considérées comme une extension de la notion de maillage chimique à une échelle supérieure. Finalement, nous avons vérifié que la phase décagonale et ses approximants polymorphes appartiennent à une des familles du maillage chimique basé sur la structure CsCl.

Bibliographie.

- Andersson S. and Hyde B. G., *J. Solid State Chem.*, **9**, 92 (1974).
- Audier M., Saintfort P. and Dubost B., *Phil. Mag. B*, **54**, L105 (1986).
- Audier M. and Guyot P., *Phil. Mag. Lett.*, **58**, L17 (1988).
- Bak P., *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 861 (1986).
- Beeli C., Nissen H. U., and Robadey J., *Phil. Mag. Lett.*, **63**, 87 (1991).
- Chattopadhyaya K., Lele S., Thangaraj N., and Ranganathan R., *Acta Metall.*, **35**, 727 (1987).
- De Boissieu M., Janot C., and Dubois J. M., *J. Phys. : Condens. Matter*, **2**, 2499 (1990).
- Dmitriev V. P., Rochal S. B., Gufan Y. M., and Toledano P., *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1958 (1988).
- Dubois J. M., *J. Less Comm. Metals*, **145**, 309 (1988).
- Dubois J. M. and Janot C., *Phil. Mag. B*, **61**, 649 (1990).
- Dubois J. M., Gaskell P. H., and Le Caer G., *Proc. Roy. Soc. London A*, **402**, 323 (1985).
- Elser V. and Henley C. L., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1730 (1985).
- Feng K. K., Zhou X. D., and Yang C. Y., *Phil. Mag. Lett.*, **55**, 27 (1987).
- Gratias D., Cahn J. W., and Moser B., *Phys. Rev. B*, **38**, 1648 (1988).
- Guyot P. and Audier M., *Phil. Mag. B*, **52**, L15 (1985).
- Henley C. L., *Comments on Condens. Matter Phys.*, **13**, 59 (1987).
- Hyde B. G., Andersson S., Bakker M., Plug C. M., and O'keeffe M., *J. Solid State Chem.*, **12**, 273 (1979).
- Janot C., Dubois J. M., Pannetier J., De Boissieu M., and Fruchart R., in "Quasicrystalline Materials", World Scientific Singapore, pp. 107 (1988).
- Levine D. and Steinhardt P. J., *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2477 (1984).
- Murray J. L., Mcalister A. J., Schaefer R. J., Bendersky L. A., Biancaniello F. S., and Moffat D. L., *Met. Trans. A*, **18**, 385 (1987).
- Penrose R., *Bull. Inst. Math. Applications*, **10**, 266 (1974).
- Steinhardt P. J. and Ostlund S., in "The Physics of Quasicrystals", World Scientific Singapore, pp. 19 (1987).
- Stephens P. W. and Goldman A. I., *Scientific American*, April, 24 (1991).
- Steurer W. and Kuo K. H., *Phil. Mag. Lett.*, **62**, 175 (1990).
- Wolny J., Pytlik L., and Lebech B., *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **21**, 2267 (1988).

CHAPITRE 7 : CONCLUSION GENERALE

Nous avons analysé par microscopie électronique à transmission et par diffraction des neutrons les six alliages quasicristallins suivants : Ti_2Fe , $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, $Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$ et $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$. Toutes ces études abordent deux aspects différents de ces alliages : les phases quasicristallines et leurs approximants cristallins.

Dans le premier aspect, nous avons étudié la structure et la formation des phases icosaédriques dans les alliages Ti_2Fe , $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ et $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$ (chapitres 3 et 4). Les résultats sont très variés : la phase i - Ti_2Fe croît soit seule depuis le liquide, soit en coopération avec la phase $TiFe$ (de type CsCl ordonné) en formant des nodules eutectiques ; la phase I-AlCuFe se forme dans une réaction peritectique à partir d'un mélange de phases monoclinique (de type θ - $Al_{13}Fe_4$), cubique et liquide ; plus intéressante, la phase I-AlPdMn, qui est un quasicristal stable comme I-AlCuFe, croît directement à partir du liquide. Les vitesses de croissance de ces quasicristaux ont été mesurées. Elles sont très faibles par rapport à celles des cristaux. Néanmoins, il faut faire attention à la stabilité thermique des quasicristaux réputés stables. Si la phase I-AlCuFe dans l'alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ est sans aucun doute stable à haute température, la phase I-AlPdMn peut être conservée même à l'ambiante, au moins lors de la solidification habituelle. Donc, cette dernière phase présente la meilleure candidature pour caractériser la structure atomique et les propriétés du quasicristal que l'on attend depuis longtemps.

En ce qui concerne le deuxième aspect, nous nous sommes attaché à l'étude des approximants de la phase décagonale dans les alliages $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ et $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ (chapitres 5 et 6). Nous avons pu relier la phase décagonale à ses approximants en mettant en évidence les mêmes types d'unités structurales. Ces unités sont définies sur les images électroniques à haute résolution reliant les amas d'atomes de symétrie d'ordre 10. A partir des résultats expérimentaux, nous avons proposé un modèle géométrique basé sur le principe de l'énergie de formation minimale pour expliquer l'origine de la formation des unités structurales et la construction des pavages quasipériodiques ou périodiques.

Nous avons aussi mis l'accent sur la phase de type CsCl qui peut être la structure de base pour toutes les structures quasicristallines et approximantes étudiées dans ce travail. Bien que cette phase ait une

structure cubique simple, elle s'associe de façon très intime avec les quasicristaux et leurs proches approximants. Par exemple, elle croit ensemble avec la phase *i*-Ti₂Fe (chapitre 3) ; elle coexiste et a des relations structurales avec la phase I-AlCuFe [Liu, Schmücker et Köster 1991], la phase D-AlCuCo [Grushko et Urban 1991] et les phases orthorhombiques dans l'alliage Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅ (chapitre 5). Il y a sûrement une liaison subtile entre cette phase et ses dérivés. Dans le chapitre 5, nous avons réussi à définir les sous-réseaux quasipériodiques dans les unités structurales à l'aide de la relation structurale entre la phase CsCl et les phases orthorhombiques. Dans le chapitre 6, nous avons développé le mécanisme du maillage chimique pour tenter d'expliquer la transition de la phase CsCl vers le quasicristal.

Toutefois, ces travaux sont juste à l'orée d'un large domaine de recherche. La question est encore ouverte : pourquoi et comment la phase CsCl se transforme t'elle en approximants cristallins et éventuellement en quasicristal ?.

Bibliographie.

Grushko B. and Urban K., J. Mater. Res., (1991), submitted.

Liu W., Schmücker M., and Köster U., Phys. Stat. Sol. (a), **124**, 75 (1991).

ANNEXE 1 : Liste d'indices de la phase icosaédrique.

Indices icosaedriques avec qperp <1.0

Les indices sont ramenes a la meme unite asymetrique

qpar et qperp sont exprimes en unite $2\pi/a$ avec a parametre du 6-cube

N	M	h	h'	k	k'	l	l'	ni	Cahn-Gratias				qpar	qperp	mult		
2	1	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0.707	0.707	12	
4	4	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1.203	0.743	30	
6	9	1	2	0	1	0	0	1	1	0	0	1	0	1.686	0.398	20	
8	12	2	2	0	0	0	0	1	1	0	-1	1	0	1.946	0.460	30	
10	13	2	2	1	0	0	1	1	1	1	-1	1	0	2.071	0.843	60	
12	16	2	2	0	0	0	2	1	1	1	-1	1	1	2.288	0.874	12	
12	16	1	3	0	1	1	0	1	2	0	0	1	0	2.288	0.874	60	
14	21	2	3	0	0	1	0	1	2	0	-1	1	0	2.575	0.608	60	
16	24	2	3	1	0	1	1	1	2	1	-1	1	0	2.753	0.650	60	
18	29	2	3	0	0	1	2	1	2	1	-1	1	1	2.995	0.167	12	
18	25	1	4	0	1	0	0	1	2	0	0	2	0	2.842	0.960	60	
20	32	2	4	0	0	0	0	1	2	0	-1	2	0	3.150	0.284	30	
20	28	3	3	0	1	1	0	2	2	0	-1	1	0	3.004	0.987	120	
22	33	2	4	1	0	0	1	1	2	1	-1	2	0	3.228	0.762	120	
24	36	2	4	0	0	0	2	1	2	1	-1	2	1	3.371	0.796	60	
24	36	2	4	0	2	0	0	2	2	0	0	2	0	3.371	0.796	20	
26	41	3	4	0	1	0	0	2	2	0	-1	2	0	3.572	0.489	60	
28	44	2	4	0	0	2	2	1	3	1	-1	1	1	3.702	0.540	12	
28	44	3	4	1	1	0	1	2	2	1	-1	2	0	3.702	0.540	60	
30	45	2	5	0	0	1	0	1	3	0	-1	2	0	3.769	0.890	60	
30	45	3	4	2	1	0	0	2	2	2	1	-1	2	-1	3.769	0.890	20
30	45	3	4	0	1	0	2	2	2	1	-1	2	1	3.769	0.890	60	
32	48	2	5	1	0	1	1	1	3	1	-1	2	0	3.893	0.919	120	
32	48	4	4	0	0	0	0	2	2	0	-2	2	0	3.893	0.919	30	
34	53	2	5	0	0	1	2	1	3	1	-1	2	1	4.068	0.671	60	
36	56	3	5	0	1	1	0	2	3	0	-1	2	0	4.183	0.709	120	
38	61	3	5	1	1	1	1	2	3	1	-1	2	0	4.346	0.329	60	
40	64	3	5	0	1	1	2	2	3	1	-1	2	1	4.454	0.402	60	
42	65	4	5	0	0	1	0	2	3	0	-2	2	0	4.510	0.813	60	
44	68	4	5	1	0	1	1	2	3	1	-2	2	0	4.614	0.845	120	
46	73	3	6	0	1	0	0	2	3	0	-1	3	0	4.762	0.565	60	
46	73	4	5	0	0	1	2	2	3	1	-2	2	1	4.762	0.565	60	
48	76	3	6	1	1	0	1	2	3	1	-1	3	0	4.861	0.610	120	
50	77	3	6	2	1	0	0	2	3	1	-1	3	-1	4.912	0.934	60	
50	77	3	6	0	1	0	0	2	3	1	-1	3	1	4.912	0.934	120	
52	84	4	6	0	0	0	0	2	3	0	-2	3	0	5.096	0.176	30	
52	80	4	5	1	0	1	3	2	3	2	-2	2	1	5.007	0.962	60	
52	80	3	6	1	1	2	1	2	4	1	-1	2	0	5.007	0.962	60	
54	85	4	6	1	0	0	1	2	3	1	-2	3	0	5.145	0.729	120	
54	85	3	6	0	1	2	2	2	4	1	-1	2	1	5.145	0.729	60	
56	88	4	6	0	0	0	2	2	3	1	-2	3	1	5.236	0.764	60	
56	88	4	6	0	2	0	0	3	3	0	-1	3	0	5.236	0.764	60	
58	93	4	6	1	2	0	1	3	3	1	-1	3	0	5.368	0.435	60	
60	96	4	6	0	0	2	2	2	4	1	-2	2	1	5.455	0.492	60	
60	96	4	6	2	2	0	0	3	3	1	-1	3	-1	5.455	0.492	20	
62	97	3	7	1	1	1	1	2	4	1	-1	3	0	5.501	0.861	120	
62	97	5	6	0	1	0	0	3	3	0	-2	3	0	5.501	0.861	60	
64	100	3	7	0	1	1	2	2	4	1	-1	3	1	5.586	0.891	120	
64	100	5	6	1	1	0	1	3	3	1	-2	3	0	5.586	0.891	120	
66	105	4	7	0	0	1	0	2	4	0	-2	3	0	5.710	0.633	60	
66	105	4	6	1	0	2	3	2	4	2	-2	2	1	5.710	0.633	60	
68	108	4	7	1	0	1	1	2	4	1	-2	3	0	5.792	0.673	120	
70	113	4	7	0	0	1	2	2	4	1	-2	3	1	5.911	0.242	60	
70	109	4	7	0	2	1	0	3	4	0	-1	3	0	5.835	0.976	120	
70	109	5	6	0	1	2	2	3	4	1	-2	2	1	5.835	0.976	120	
72	116	4	6	0	0	2	4	2	4	2	-2	2	2	5.991	0.334	12	

72	116	4	7	1	2	1	1	3	4	1	-1	3	0	5.991	0.334	60
74	117	4	7	2	2	1	0	3	4	1	-1	3	-1	6.032	0.782	60
74	117	4	7	0	2	1	2	3	4	1	-1	3	1	6.032	0.782	60
76	120	4	7	1	0	1	3	2	4	2	-2	3	1	6.110	0.815	120
76	120	5	7	0	1	1	0	3	4	0	-2	3	0	6.110	0.815	120
78	125	5	7	1	1	1	1	3	4	1	-2	3	0	6.223	0.519	120
80	128	4	8	0	0	0	0	2	4	0	-2	4	0	6.299	0.568	30
80	128	5	7	0	1	1	2	3	4	1	-2	3	1	6.299	0.568	120
82	129	4	8	1	0	0	1	2	4	1	-2	4	0	6.339	0.907	120
82	129	4	7	0	0	1	4	2	4	2	-2	3	2	6.339	0.907	60
84	132	4	8	0	0	0	2	2	4	1	-2	4	1	6.413	0.936	60
84	132	4	7	1	0	3	3	2	5	2	-2	2	1	6.413	0.936	60
84	132	4	8	0	2	0	0	3	4	0	-1	4	0	6.413	0.936	60
84	132	5	7	2	1	1	2	3	4	2	-2	3	0	6.413	0.936	60
86	137	4	8	1	2	0	1	3	4	1	-1	4	0	6.521	0.694	120
86	137	5	7	1	1	1	3	3	4	2	-2	3	1	6.521	0.694	60
88	140	4	8	0	0	2	2	2	5	1	-2	3	1	6.593	0.731	60
88	140	4	8	2	2	0	0	3	4	1	-1	4	-1	6.593	0.731	60
90	145	4	7	0	0	3	4	2	5	2	-2	2	2	6.698	0.373	12
90	145	5	8	0	1	0	0	3	4	0	-2	4	0	6.698	0.373	60
92	148	5	8	1	1	0	1	3	4	1	-2	4	0	6.768	0.438	120
94	149	4	8	1	0	2	3	2	5	2	-2	3	1	6.805	0.832	120
94	149	5	8	2	1	0	0	3	4	1	-2	4	-1	6.805	0.832	60
94	149	5	8	0	1	0	2	3	4	1	-2	4	1	6.805	0.832	120
96	152	5	8	1	1	2	1	3	5	1	-2	3	0	6.874	0.863	120
98	157	5	8	0	1	2	2	3	5	1	-2	3	1	6.975	0.592	120
100	160	4	8	0	0	2	4	2	5	2	-2	3	2	7.042	0.635	60
100	160	6	8	0	0	0	0	3	4	0	-3	4	0	7.042	0.635	30
100	160	5	8	1	3	0	1	4	4	1	-1	4	0	7.042	0.635	60
102	165	5	8	2	3	0	0	4	4	1	-1	4	-1	7.141	0.094	20
102	161	6	8	1	0	0	1	3	4	1	-3	4	0	7.078	0.950	120
102	161	5	8	2	1	2	2	3	5	2	-2	3	0	7.078	0.950	60
102	161	4	9	0	0	1	2	2	5	1	-2	4	1	7.078	0.950	60
104	168	5	8	1	1	2	3	3	5	2	-2	3	1	7.207	0.248	60
104	164	5	8	-1	1	2	3	3	5	1	-2	3	2	7.145	0.978	120
104	164	4	9	1	2	1	1	3	5	1	-1	4	0	7.145	0.978	120
104	164	6	8	0	0	0	2	3	4	1	-3	4	1	7.145	0.978	60
104	164	6	8	0	2	0	0	4	4	0	-2	4	0	7.145	0.978	60
106	169	6	8	1	2	0	1	4	4	1	-2	4	0	7.241	0.749	120
108	172	5	9	0	1	1	0	3	5	0	-2	4	0	7.307	0.784	120
108	172	6	8	0	0	2	2	3	5	1	-3	3	1	7.307	0.784	60
108	172	6	8	2	2	0	0	4	4	1	-2	4	-1	7.307	0.784	60
110	177	5	9	1	1	1	1	3	5	1	-2	4	0	7.401	0.469	120
110	177	5	8	0	1	2	4	3	5	2	-2	3	2	7.401	0.469	60
112	180	5	9	0	1	1	2	3	5	1	-2	4	1	7.465	0.522	120
114	181	6	8	1	0	2	3	3	5	2	-3	3	1	7.498	0.879	120
116	184	5	9	2	1	1	2	3	5	2	-2	4	0	7.561	0.909	120
118	189	6	9	0	0	1	0	3	5	0	-3	4	0	7.653	0.657	60
118	189	5	9	1	1	1	3	3	5	2	-2	4	1	7.653	0.657	120
118	189	5	9	1	3	1	1	4	5	1	-1	4	0	7.653	0.657	60
120	192	6	9	1	0	1	1	3	5	1	-3	4	0	7.715	0.696	120
120	192	6	8	0	0	2	4	3	5	2	-3	3	2	7.715	0.696	60
120	192	5	9	2	3	1	0	4	5	1	-1	4	-1	7.715	0.696	60
122	197	6	9	0	0	1	2	3	5	1	-3	4	1	7.805	0.299	60
122	193	4	9	0	0	3	4	2	6	2	-2	3	2	7.747	0.992	60
122	193	6	9	0	2	1	0	4	5	0	-2	4	0	7.747	0.992	120
124	200	6	9	1	2	1	1	4	5	1	-2	4	0	7.865	0.377	120
126	201	5	10	0	1	0	0	3	5	0	-2	5	0	7.897	0.801	60
126	201	5	9	1	1	3	3	3	6	2	-2	3	1	7.897	0.801	60
126	201	6	9	2	2	1	0	4	5	1	-2	4	-1	7.897	0.801	120
126	201	6	9	0	2	1	2	4	5	1	-2	4	1	7.897	0.801	120
128	204	5	10	1	1	0	1	3	5	1	-2	5	0	7.956	0.834	120
128	204	6	9	1	0	1	3	3	5	2	-3	4	1	7.956	0.834	120
130	209	6	9	2	2	1	2	4	5	2	-2	4	0	8.044	0.548	60
132	212	5	9	0	1	3	4	3	6	2	-2	3	2	8.102	0.594	60
132	212	6	9	1	2	1	3	4	5	2	-2	4	1	8.102	0.594	60

134	213	6	9	0	0	1	4	3	5	2	-3	4	2	8.133	0.924	60
134	213	5	10	0	1	2	2	3	6	1	-2	4	1	8.133	0.924	120
134	213	7	9	1	1	1	1	4	5	1	-3	4	0	8.133	0.924	120
136	220	6	10	0	0	0	0	3	5	0	-3	5	0	8.245	0.108	30
136	216	6	9	1	0	3	3	3	6	2	-3	3	1	8.191	0.952	120
136	216	7	9	0	1	1	2	4	5	1	-3	4	1	8.191	0.952	120
136	216	5	10	1	3	0	1	4	5	1	-1	5	0	8.191	0.952	120
138	221	6	10	1	0	0	1	3	5	1	-3	5	0	8.276	0.715	120
138	221	5	10	2	3	0	0	4	5	1	-1	5	-1	8.276	0.715	60
140	224	6	10	0	0	0	2	3	5	1	-3	5	1	8.333	0.751	60
140	224	5	10	1	1	2	3	3	6	2	-2	4	1	8.333	0.751	120
140	224	6	10	0	2	0	0	4	5	0	-2	5	0	8.333	0.751	60
142	229	6	9	0	0	3	4	3	6	2	-3	3	2	8.416	0.412	60
142	229	6	10	1	2	0	1	4	5	1	-2	5	0	8.416	0.412	120
144	232	6	10	0	0	2	2	3	6	1	-3	4	1	8.472	0.472	60
144	232	6	10	2	2	0	0	4	5	1	-2	5	-1	8.472	0.472	60
146	233	5	10	0	1	2	4	3	6	2	-2	4	2	8.502	0.850	120
146	233	6	10	1	2	2	1	4	6	1	-2	4	0	8.502	0.850	120
148	236	6	10	2	2	0	2	4	5	2	-2	5	0	8.557	0.881	120
148	236	6	10	0	2	2	2	4	6	1	-2	4	1	8.557	0.881	120
150	241	6	10	1	0	2	3	3	6	2	-3	4	1	8.638	0.617	120
150	241	7	10	0	1	0	0	4	5	0	-3	5	0	8.638	0.617	60
152	244	6	9	1	0	3	5	3	6	3	-3	3	2	8.693	0.659	60
152	244	7	10	1	1	0	1	4	5	1	-3	5	0	8.693	0.659	120
152	244	6	10	2	2	2	2	4	6	2	-2	4	0	8.693	0.659	60
154	249	6	10	1	2	2	3	4	6	2	-2	4	1	8.773	0.199	60
154	245	7	10	0	1	0	2	4	5	1	-3	5	1	8.722	0.966	120
154	245	7	10	2	1	0	0	4	5	1	-3	5	-1	8.722	0.966	60
154	245	6	10	1	4	0	1	5	5	1	-1	5	0	8.722	0.966	60
156	252	6	10	0	0	2	4	3	6	2	-3	4	2	8.827	0.304	60
156	252	6	10	2	4	0	0	5	5	1	-1	5	-1	8.827	0.304	20
156	248	7	9	0	1	3	4	4	6	2	-3	3	2	8.776	0.993	120
156	248	7	10	1	1	2	1	4	6	1	-3	4	0	8.776	0.993	120
158	253	6	11	0	0	1	0	3	6	0	-3	5	0	8.855	0.770	60
158	253	7	10	0	1	2	2	4	6	1	-3	4	1	8.855	0.770	120
160	256	6	11	1	0	1	1	3	6	1	-3	5	0	8.908	0.803	120
160	256	6	10	0	2	2	4	4	6	2	-2	4	2	8.908	0.803	60
160	256	7	10	1	3	0	1	5	5	1	-2	5	0	8.908	0.803	120
162	261	6	11	0	0	1	2	3	6	1	-3	5	1	8.986	0.501	60
162	261	6	9	0	0	3	6	3	6	3	-3	3	3	8.986	0.501	12
162	261	7	10	2	3	0	0	5	5	1	-2	5	-1	8.986	0.501	60
164	264	6	11	1	2	1	1	4	6	1	-2	5	0	9.039	0.551	120
164	264	7	10	1	1	2	3	4	6	2	-3	4	1	9.039	0.551	120
166	265	6	10	1	0	2	5	3	6	3	-3	4	2	9.066	0.896	120
166	265	6	11	2	2	1	0	4	6	1	-2	5	-1	9.066	0.896	120
166	265	6	11	0	2	1	2	4	6	1	-2	5	1	9.066	0.896	120
166	265	7	10	2	3	0	2	5	5	2	-2	5	0	9.066	0.896	60
168	268	6	11	1	0	1	3	3	6	2	-3	5	1	9.118	0.925	120
168	268	6	10	0	0	4	4	3	7	2	-3	3	2	9.118	0.925	60
168	268	7	10	3	3	0	1	5	5	2	-2	5	-1	9.118	0.925	60
170	273	7	10	0	1	2	4	4	6	2	-3	4	2	9.194	0.680	120
170	273	6	11	2	2	1	2	4	6	2	-2	5	0	9.194	0.680	120
172	276	7	11	0	1	1	0	4	6	0	-3	5	0	9.246	0.717	120
172	276	6	11	1	2	1	3	4	6	2	-2	5	1	9.246	0.717	120
174	281	7	11	1	1	1	1	4	6	1	-3	5	0	9.321	0.347	120
176	284	7	11	0	1	1	2	4	6	1	-3	5	1	9.372	0.416	120
178	285	6	10	1	0	4	5	3	7	3	-3	3	2	9.398	0.820	60
178	285	6	11	2	4	1	0	5	6	1	-1	5	-1	9.398	0.820	60
180	288	6	12	0	0	0	0	3	6	0	-3	6	0	9.448	0.852	30
180	288	7	11	2	1	1	2	4	6	2	-3	5	0	9.448	0.852	120
180	288	7	10	1	1	2	5	4	6	3	-3	4	2	9.448	0.852	60
180	288	6	11	1	2	3	3	4	7	2	-2	4	1	9.448	0.852	60
182	293	6	11	0	0	3	4	3	7	2	-3	4	2	9.522	0.576	60
182	293	7	11	1	1	1	3	4	6	2	-3	5	1	9.522	0.576	120
182	293	7	11	1	3	1	1	5	6	1	-2	5	0	9.522	0.576	120
184	296	7	11	2	3	1	0	5	6	1	-2	5	-1	9.572	0.620	120

186	297	8	11	0	0	1	0	4	6	0	-4	5	0	9.598	0.940	60
186	297	6	12	1	2	0	1	4	6	1	-2	6	0	9.598	0.940	120
186	297	6	11	0	2	3	4	4	7	2	-2	4	2	9.598	0.940	60
188	304	6	10	0	0	4	6	3	7	3	-3	3	3	9.693	0.206	12
188	304	7	11	2	3	1	2	5	6	2	-2	5	0	9.693	0.206	60
188	300	8	11	1	0	1	1	4	6	1	-4	5	0	9.647	0.968	120
188	300	6	12	2	2	0	0	4	6	1	-2	6	-1	9.647	0.968	60
188	300	7	11	0	1	1	4	4	6	2	-3	5	2	9.647	0.968	120
188	300	6	12	0	0	2	2	3	7	1	-3	5	1	9.647	0.968	60
190	305	8	11	0	0	1	2	4	6	1	-4	5	1	9.719	0.737	60
190	305	7	11	1	1	3	3	4	7	2	-3	4	1	9.719	0.737	120
190	305	7	11	3	3	1	1	5	6	2	-2	5	-1	9.719	0.737	60
190	305	7	11	1	3	1	3	5	6	2	-2	5	1	9.719	0.737	60
192	308	6	11	1	0	3	5	3	7	3	-3	4	2	9.768	0.772	120
192	308	8	11	1	2	1	1	5	6	1	-3	5	0	9.768	0.772	120
194	313	7	12	0	1	0	0	4	6	0	-3	6	0	9.839	0.448	60
196	316	7	12	1	1	0	1	4	6	1	-3	6	0	9.887	0.504	120
196	316	7	11	0	1	3	4	4	7	2	-3	4	2	9.887	0.504	120
198	317	7	12	2	1	0	0	4	6	1	-3	6	-1	9.912	0.868	60
198	317	7	12	0	1	0	2	4	6	1	-3	6	1	9.912	0.868	120
198	317	6	12	1	2	2	3	4	7	2	-2	5	1	9.912	0.868	120
198	317	8	11	2	2	1	2	5	6	2	-3	5	0	9.912	0.868	120
200	320	6	12	0	0	2	4	3	7	2	-3	5	2	9.960	0.898	60
200	320	7	12	1	1	2	1	4	7	1	-3	5	0	9.960	0.898	120
200	320	7	11	2	1	3	4	4	7	3	-3	4	1	9.960	0.898	60
200	320	6	12	2	4	0	0	5	6	1	-1	6	-1	9.960	0.898	60
200	320	8	11	1	2	1	3	5	6	2	-3	5	1	9.960	0.898	120
202	325	6	11	0	0	3	6	3	7	3	-3	4	3	10.029	0.642	60
202	325	7	12	0	1	2	2	4	7	1	-3	5	1	10.029	0.642	120
204	328	7	12	1	3	0	1	5	6	1	-2	6	0	10.076	0.682	120
206	333	7	11	1	1	3	5	4	7	3	-3	4	2	10.145	0.265	60
206	333	7	12	2	3	0	0	5	6	1	-2	6	-1	10.145	0.265	60
206	329	7	11	-1	1	3	5	4	7	2	-3	4	3	10.101	0.982	120
206	329	7	12	2	1	2	2	4	7	2	-3	5	0	10.101	0.982	120
206	329	8	11	2	4	1	0	6	6	1	-2	5	-1	10.101	0.982	120
208	336	8	12	0	0	0	0	4	6	0	-4	6	0	10.192	0.351	30
208	336	7	12	1	1	2	3	4	7	2	-3	5	1	10.192	0.351	120
210	337	8	12	1	0	0	1	4	6	1	-4	6	0	10.216	0.789	120
210	337	8	11	0	0	3	4	4	7	2	-4	4	2	10.216	0.789	60
210	337	7	12	2	3	0	2	5	6	2	-2	6	0	10.216	0.789	120
212	340	8	12	0	0	0	2	4	6	1	-4	6	1	10.263	0.822	60
212	340	8	12	0	2	0	0	5	6	0	-3	6	0	10.263	0.822	60
212	340	7	12	3	3	0	1	5	6	2	-2	6	-1	10.263	0.822	120
214	345	7	12	0	1	2	4	4	7	2	-3	5	2	10.330	0.531	120
214	345	8	12	1	2	0	1	5	6	1	-3	6	0	10.330	0.531	120
214	345	7	12	2	3	2	2	5	7	2	-2	5	0	10.330	0.531	60
216	348	8	12	0	0	2	2	4	7	1	-4	5	1	10.376	0.578	60
216	348	7	11	0	1	3	6	4	7	3	-3	4	3	10.376	0.578	60
216	348	8	12	2	2	0	0	5	6	1	-3	6	-1	10.376	0.578	60
216	348	7	12	1	3	2	3	5	7	2	-2	5	1	10.376	0.578	60
218	349	6	11	0	0	5	6	3	8	3	-3	3	3	10.400	0.913	12
218	349	7	12	2	1	2	4	4	7	3	-3	5	1	10.400	0.913	120
218	349	8	12	1	2	2	1	5	7	1	-3	5	0	10.400	0.913	120
220	352	7	13	0	1	1	0	4	7	0	-3	6	0	10.446	0.942	120
220	352	8	11	1	0	3	5	4	7	3	-4	4	2	10.446	0.942	120
220	352	8	12	2	2	0	2	5	6	2	-3	6	0	10.446	0.942	120
220	352	8	12	0	2	2	2	5	7	1	-3	5	1	10.446	0.942	120
222	357	7	13	1	1	1	1	4	7	1	-3	6	0	10.512	0.702	120
222	357	8	12	1	0	2	3	4	7	2	-4	5	1	10.512	0.702	120
222	357	7	12	2	5	0	0	6	6	1	-1	6	-1	10.512	0.702	20
224	360	7	13	0	1	1	2	4	7	1	-3	6	1	10.557	0.739	120
224	360	7	12	1	1	2	5	4	7	3	-3	5	2	10.557	0.739	120
224	360	8	12	2	2	2	2	5	7	2	-3	5	0	10.557	0.739	120
226	365	8	12	1	2	2	3	5	7	2	-3	5	1	10.623	0.389	120
228	368	8	12	0	0	2	4	4	7	2	-4	5	2	10.668	0.452	60
228	368	8	12	2	4	0	0	6	6	1	-2	6	-1	10.668	0.452	60

230	369	7	13	1	1	1	3	4	7	2	-3	6	1	10.691	0.839	120
230	369	8	11	0	0	3	6	4	7	3	-4	4	3	10.691	0.839	60
230	369	7	13	1	3	1	1	5	7	1	-2	6	0	10.691	0.839	120
232	372	6	12	0	0	4	6	3	8	3	-3	4	3	10.735	0.870	60
232	372	7	13	2	3	1	0	5	7	1	-2	6	-1	10.735	0.870	120
232	372	8	12	0	2	2	4	5	7	2	-3	5	2	10.735	0.870	120
232	372	8	12	2	4	0	2	6	6	2	-2	6	0	10.735	0.870	60
234	377	8	13	0	0	0	0	4	7	0	-4	6	0	10.800	0.602	60
234	377	8	12	3	4	0	1	6	6	2	-2	6	-1	10.800	0.602	60
236	380	8	13	1	0	1	1	4	7	1	-4	6	0	10.844	0.644	120
236	380	7	12	1	1	4	5	4	8	3	-3	4	2	10.844	0.644	60
236	380	7	13	2	3	1	2	5	7	2	-2	6	0	10.844	0.644	120
236	380	8	12	2	2	2	4	5	7	3	-3	5	1	10.844	0.644	60
238	385	8	13	0	0	1	2	4	7	1	-4	6	1	10.908	0.143	60
238	381	8	12	1	0	2	5	4	7	3	-4	5	2	10.867	0.957	120
238	381	7	13	1	1	3	3	4	8	2	-3	5	1	10.867	0.957	120
238	381	8	13	0	2	1	0	5	7	0	-3	6	0	10.867	0.957	120
238	381	7	13	3	3	1	1	5	7	2	-2	6	-1	10.867	0.957	120
238	381	7	13	1	3	1	3	5	7	2	-2	6	1	10.867	0.957	120
238	381	9	12	2	3	0	0	6	6	1	-3	6	-1	10.867	0.957	60
240	388	8	13	1	2	1	1	5	7	1	-3	6	0	10.951	0.271	120
240	384	8	13	1	2	-1	1	5	6	1	-3	7	0	10.910	0.984	120
240	384	8	12	0	0	4	4	4	8	2	-4	4	2	10.910	0.984	60
240	384	9	12	1	1	2	3	5	7	2	-4	5	1	10.910	0.984	120
240	384	8	12	4	4	0	0	6	6	2	-2	6	-2	10.910	0.984	20
242	389	8	13	2	2	1	0	5	7	1	-3	6	-1	10.974	0.757	120
242	389	8	13	0	2	1	2	5	7	1	-3	6	1	10.974	0.757	120
242	389	8	12	1	2	2	5	5	7	3	-3	5	2	10.974	0.757	60

ANNEXE 2 : Liste d'indices de la phase décagonale.

a = 4.507 Å c = 12.270 Å

n1	n2	n3	n4	n5	D	Q//	QPER	M	Q//X	Q//Y	Q//Z
0	0	0	0	0	0.00000	0.00000	0.00000	2	0.0000	0.0000	0.0000
0	0	0	0	1	12.27000	0.51208	0.00000	10	0.0000	0.0000	1.0000
0	0	0	1	0	10.07796	0.62346	1.00000	50	0.3090	-0.9511	0.0000
0	0	0	1	1	7.78781	0.80680	1.00000	50	0.3090	-0.9511	1.0000
0	0	1	1	0	6.22852	1.00878	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	0.0000
0	0	0	0	2	6.13500	1.02415	0.00000	10	0.0000	0.0000	2.0000
0	0	1	1	1	5.55392	1.13131	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	1.0000
1	1	2	1	0	5.29830	1.18589	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	0.0000
0	0	0	1	2	5.24037	1.19900	1.00000	50	0.3090	-0.9511	2.0000
1	1	2	1	1	4.86418	1.29172	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	1.0000
0	0	1	1	2	4.37079	1.43754	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	2.0000
0	0	0	0	3	4.09000	1.53623	0.00000	10	0.0000	0.0000	3.0000
1	1	2	1	2	4.00991	1.56691	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	2.0000
0	1	2	1	0	3.84944	1.63223	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	0.0000
0	0	0	1	3	3.78980	1.65792	1.00000	50	0.3090	-0.9511	3.0000
0	1	2	1	1	3.67293	1.71068	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	1.0000
0	0	1	1	3	3.41880	1.83783	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	3.0000
0	1	2	2	0	3.27453	1.91881	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	0.0000
0	1	2	1	2	3.26071	1.92694	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	2.0000
1	1	2	1	3	3.23758	1.94070	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	3.0000
0	1	2	2	1	3.16380	1.98596	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	1.0000
0	0	0	0	4	3.06750	2.04831	0.00000	10	0.0000	0.0000	4.0000
0	0	0	1	4	2.93457	2.14109	1.00000	50	0.3090	-0.9511	4.0000
1	2	3	1	0	2.89839	2.16782	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	0.0000
0	1	2	2	2	2.88879	2.17502	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	2.0000
1	2	3	1	1	2.82076	2.22748	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	1.0000
0	1	2	1	3	2.80315	2.24147	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	3.0000
0	0	1	1	4	2.75187	2.28324	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	4.0000
1	1	2	1	4	2.65468	2.36683	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	4.0000
1	2	3	1	2	2.62065	2.39757	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	2.0000
0	1	2	2	3	2.55621	2.45801	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	3.0000
0	1	3	2	0	2.49419	2.51913	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	0.0000
0	0	0	0	5	2.45400	2.56038	0.00000	10	0.0000	0.0000	5.0000
0	1	3	2	1	2.44420	2.57065	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	1.0000
0	1	2	1	4	2.39897	2.61911	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	4.0000
0	0	0	1	5	2.38433	2.63520	1.00000	50	0.3090	-0.9511	5.0000
0	2	3	2	0	2.37908	2.64101	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	0.0000
1	2	3	1	3	2.36480	2.65696	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	3.0000
0	2	3	2	1	2.33559	2.69020	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	1.0000
0	1	3	2	2	2.31054	2.71936	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	2.0000
0	0	1	1	5	2.28318	2.75195	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	5.0000
0	1	2	2	4	2.23866	2.80667	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	4.0000
1	1	2	1	5	2.22675	2.82168	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	5.0000
0	2	3	2	2	2.21814	2.83264	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	2.0000
0	1	3	3	0	2.17033	2.89504	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	0.0000
0	1	3	3	1	2.13715	2.93998	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	1.0000
0	1	3	2	3	2.12946	2.95060	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	3.0000
1	2	3	1	4	2.10672	2.98245	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	4.0000
0	1	2	1	5	2.06928	3.03641	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	5.0000
0	2	3	2	3	2.05648	3.05531	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	3.0000
0	1	3	3	2	2.04607	3.07086	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	2.0000
0	0	0	0	6	2.04500	3.07246	0.00000	10	0.0000	0.0000	6.0000
1	3	4	2	0	2.02377	3.10469	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	0.0000
0	0	0	1	6	2.00416	3.13508	1.00000	50	0.3090	-0.9511	6.0000
1	3	4	2	1	1.99679	3.14664	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	1.0000
1	3	4	1	0	1.98416	3.16667	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	0.0000
0	1	2	2	5	1.96375	3.19959	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	5.0000

1	3	4	1	1	1.95871	3.20781	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	1.0000
0	0	1	1	6	1.94296	3.23383	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	6.0000
0	1	3	2	4	1.93521	3.24678	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	4.0000
0	2	4	2	0	1.92472	3.26447	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	0.0000
1	3	4	2	2	1.92190	3.26925	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	2.0000
0	1	3	3	3	1.91713	3.27739	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	3.0000
1	1	2	1	6	1.90782	3.29338	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	6.0000
0	2	4	2	1	1.90147	3.30439	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	1.0000
1	3	4	1	2	1.88788	3.32817	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	2.0000
0	2	3	2	4	1.87994	3.34223	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	4.0000
1	2	3	1	5	1.87287	3.35485	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	5.0000
0	2	4	2	2	1.83646	3.42135	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	2.0000
1	3	4	2	3	1.81386	3.46398	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	3.0000
0	1	2	1	6	1.80597	3.47911	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	6.0000
0	2	4	3	0	1.79130	3.50761	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	0.0000
1	3	4	1	3	1.78518	3.51964	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	3.0000
0	2	4	3	1	1.77251	3.54479	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	1.0000
0	1	3	3	4	1.77172	3.54638	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	4.0000
0	0	0	0	7	1.75286	3.58454	0.00000	10	0.0000	0.0000	7.0000
0	1	3	2	5	1.74928	3.59188	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	5.0000
0	2	4	2	3	1.74152	3.60788	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	3.0000
0	1	2	2	6	1.73453	3.62241	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	6.0000
0	0	0	1	7	1.72693	3.63835	1.00000	50	0.3090	-0.9511	7.0000
0	3	4	3	0	1.72152	3.64979	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	0.0000
0	2	4	3	2	1.71950	3.65407	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	2.0000
0	2	3	2	5	1.70814	3.67838	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	5.0000
0	3	4	3	1	1.70482	3.68554	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	1.0000
1	3	4	2	4	1.68925	3.71950	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	4.0000
0	0	1	1	7	1.68731	3.72378	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	7.0000
1	2	3	1	6	1.67095	3.76025	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	6.0000
1	3	4	1	4	1.66601	3.77139	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	4.0000
1	1	2	1	7	1.66415	3.77561	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	7.0000
1	3	5	3	0	1.65931	3.78663	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	0.0000
0	3	4	3	2	1.65750	3.79076	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	2.0000
1	3	5	3	1	1.64434	3.82110	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	1.0000
0	2	4	3	3	1.64083	3.82927	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	3.0000
0	2	4	2	4	1.63036	3.85387	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	4.0000
0	1	3	3	5	1.62574	3.86482	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	5.0000
1	3	5	3	2	1.60176	3.92269	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	2.0000
0	1	2	1	7	1.59526	3.93867	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	7.0000
0	3	4	3	3	1.58670	3.95992	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	3.0000
0	1	3	2	6	1.58141	3.97316	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	6.0000
1	3	4	2	5	1.56133	4.02426	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	5.0000
0	2	3	2	6	1.55081	4.05154	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	6.0000
0	2	4	3	4	1.54687	4.06188	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	4.0000
0	1	2	2	7	1.54537	4.06580	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	7.0000
1	3	4	1	5	1.54292	4.07227	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	5.0000
1	4	5	2	0	1.54149	4.07604	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	0.0000
1	3	5	3	3	1.53759	4.08639	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	3.0000
0	0	0	0	8	1.53375	4.09662	0.00000	10	0.0000	0.0000	8.0000
1	4	5	2	1	1.52947	4.10808	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	1.0000
0	2	5	3	0	1.52377	4.12344	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	0.0000
0	0	0	1	8	1.51629	4.14379	1.00000	50	0.3090	-0.9511	8.0000
0	2	4	2	5	1.51447	4.14877	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	5.0000
0	2	5	3	1	1.51216	4.15512	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	1.0000
0	3	4	3	4	1.50126	4.18527	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	4.0000
1	2	3	1	7	1.49990	4.18908	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	7.0000
1	4	5	2	2	1.49502	4.20273	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	2.0000
0	0	1	1	8	1.48926	4.21899	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	8.0000
0	1	3	3	6	1.48837	4.22153	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	6.0000

0	2	5	3	2	1.47884	4.24872	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	2.0000
1	1	2	1	8	1.47326	4.26481	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	8.0000
0	3	5	3	0	1.47035	4.27325	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	0.0000
0	3	5	3	1	1.45991	4.30382	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	1.0000
1	3	5	3	4	1.45946	4.30513	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	4.0000
0	2	4	3	5	1.44684	4.34268	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	5.0000
1	4	5	2	3	1.44245	4.35592	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	3.0000
1	3	4	2	6	1.43847	4.36797	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	6.0000
0	1	3	2	7	1.43412	4.38120	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	7.0000
0	3	5	3	2	1.42986	4.39426	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	2.0000
0	2	5	3	3	1.42789	4.40032	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	3.0000
0	1	2	1	8	1.42482	4.40981	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	8.0000
1	3	4	1	6	1.42404	4.41224	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	6.0000
0	2	5	4	0	1.41681	4.43474	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	0.0000
0	2	3	2	7	1.41119	4.45240	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	7.0000
0	3	4	3	5	1.40932	4.45831	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	5.0000
0	2	5	4	1	1.40746	4.46421	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	1.0000
0	2	4	2	6	1.40158	4.48294	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	6.0000
0	3	5	4	0	1.39468	4.50510	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	0.0000
0	1	2	2	8	1.38894	4.52372	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	8.0000
0	3	5	4	1	1.38576	4.53411	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	1.0000
0	3	5	3	3	1.38366	4.54100	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	3.0000
0	2	5	4	2	1.38047	4.55147	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	2.0000
1	4	5	2	4	1.37736	4.56176	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	4.0000
1	3	5	3	5	1.37457	4.57101	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	5.0000
0	2	5	3	4	1.36467	4.60417	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	4.0000
0	1	3	3	7	1.36365	4.60762	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	7.0000
0	0	0	0	9	1.36333	4.60869	0.00000	10	0.0000	0.0000	9.0000
0	3	5	4	2	1.35998	4.62004	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	2.0000
1	2	3	1	8	1.35564	4.63484	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	8.0000
0	0	0	1	9	1.35103	4.65067	1.00000	50	0.3090	-0.9511	9.0000
0	2	4	3	6	1.34746	4.66298	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	6.0000
1	4	6	3	0	1.34134	4.68428	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	0.0000
0	2	5	4	3	1.33876	4.69329	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	3.0000
1	4	6	3	1	1.33339	4.71218	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	1.0000
0	0	1	1	9	1.33180	4.71780	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	9.0000
0	3	5	3	4	1.32590	4.73880	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	4.0000
1	3	4	2	7	1.32496	4.74216	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	7.0000
1	1	2	1	9	1.32032	4.75882	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	9.0000
0	3	5	4	3	1.32005	4.75982	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	3.0000
0	3	4	3	6	1.31700	4.77085	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	6.0000
1	3	4	1	7	1.31366	4.78296	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	7.0000
1	4	6	4	0	1.31127	4.79167	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	0.0000
1	4	6	3	2	1.31038	4.79493	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	2.0000
0	1	3	2	8	1.30650	4.80919	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	8.0000
1	4	5	2	5	1.30533	4.81349	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	5.0000
1	4	6	4	1	1.30385	4.81895	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	1.0000
0	2	4	2	7	1.29597	4.84827	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	7.0000
0	2	5	3	5	1.29452	4.85369	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	5.0000
0	2	3	2	8	1.28909	4.87414	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	8.0000
1	3	5	3	6	1.28851	4.87633	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	6.0000
0	2	5	4	4	1.28624	4.88493	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	4.0000
0	1	2	1	9	1.28512	4.88920	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	9.0000
0	3	6	3	0	1.28315	4.89670	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	0.0000
1	4	6	4	2	1.28231	4.89990	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	2.0000
0	3	6	3	1	1.27619	4.92341	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	1.0000
1	4	6	3	3	1.27454	4.92975	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	3.0000
0	3	5	4	4	1.26962	4.94888	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	4.0000
0	3	5	3	5	1.26128	4.98159	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	5.0000
0	1	2	2	9	1.25861	4.99218	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	9.0000

0	3	6	3	2	1.25597	5.00266	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	2.0000
0	2	4	3	7	1.25283	5.01520	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	7.0000
0	1	3	3	8	1.25255	5.01633	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	8.0000
1	5	6	3	0	1.25076	5.02350	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	0.0000
1	4	6	4	3	1.24867	5.03191	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	3.0000
1	5	6	3	1	1.24431	5.04953	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	1.0000
1	5	6	2	0	1.24124	5.06204	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	0.0000
1	5	6	2	1	1.23493	5.08788	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	1.0000
1	2	3	1	9	1.23367	5.09308	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	9.0000
1	4	5	2	6	1.23095	5.10432	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	6.0000
1	4	6	3	4	1.22898	5.11253	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	4.0000
0	3	4	3	7	1.22823	5.11565	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	7.0000
0	0	0	0	10	1.22700	5.12077	0.00000	10	0.0000	0.0000	10.0000
0	2	5	4	5	1.22699	5.12079	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	5.0000
0	3	6	4	0	1.22628	5.12379	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	0.0000
1	5	6	3	2	1.22555	5.12684	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	2.0000
0	3	6	3	3	1.22431	5.13203	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	3.0000
1	3	4	2	8	1.22237	5.14017	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	8.0000
0	2	5	3	6	1.22187	5.14226	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	6.0000
0	3	6	4	1	1.22020	5.14931	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	1.0000
0	0	0	1	10	1.21801	5.15858	1.00000	50	0.3090	-0.9511	10.0000
1	5	6	2	2	1.21659	5.16461	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	2.0000
1	3	4	1	8	1.21347	5.17785	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	8.0000
0	3	5	4	5	1.21254	5.18184	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	5.0000
1	4	6	4	4	1.20573	5.21111	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	4.0000
1	3	5	3	7	1.20502	5.21416	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	7.0000
0	0	1	1	10	1.20386	5.21919	0.61803	50	-0.5000	-1.5388	10.0000
0	3	6	4	2	1.20249	5.22514	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	2.0000
0	2	4	2	8	1.19949	5.23823	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	8.0000
0	1	3	2	9	1.19629	5.25224	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	9.0000
1	5	6	3	3	1.19608	5.25315	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	3.0000
1	1	2	1	10	1.19536	5.25629	1.17557	20	-1.8090	-0.5878	10.0000
0	3	5	3	6	1.19381	5.26314	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	6.0000
0	4	6	4	0	1.18954	5.28202	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	0.0000
1	5	6	2	3	1.18774	5.29002	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	3.0000
0	4	6	4	1	1.18399	5.30679	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	1.0000
0	3	6	3	4	1.18375	5.30785	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	4.0000
0	2	3	2	9	1.18288	5.31178	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	9.0000
1	4	6	3	5	1.17699	5.33835	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	5.0000
0	3	6	4	3	1.17462	5.34913	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	3.0000
0	1	2	1	10	1.16905	5.37461	0.38197	30	-2.1180	-1.5388	10.0000
0	4	6	4	2	1.16779	5.38039	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	2.0000
0	2	4	3	8	1.16504	5.39311	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	8.0000
0	2	5	4	6	1.16461	5.39509	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	6.0000
1	5	6	3	4	1.15818	5.42505	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	4.0000
1	4	5	2	7	1.15755	5.42798	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	7.0000
1	4	6	4	5	1.15652	5.43283	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	5.0000
0	1	3	3	9	1.15446	5.44255	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	9.0000
0	3	5	4	6	1.15223	5.45306	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	6.0000
1	5	6	2	4	1.15061	5.46075	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	4.0000
0	2	5	3	7	1.14999	5.46367	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	7.0000
0	1	2	2	10	1.14899	5.46846	0.72654	40	-1.8090	-2.4899	10.0000
0	3	4	3	8	1.14518	5.48664	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	8.0000
0	4	6	4	3	1.14221	5.50089	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	3.0000
0	3	6	4	4	1.13866	5.51804	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	4.0000
0	3	6	3	5	1.13709	5.52569	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	5.0000
1	3	4	2	9	1.13070	5.55690	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	9.0000
1	2	3	1	10	1.12992	5.56073	0.95385	40	-3.4271	-0.5878	10.0000
0	3	5	3	7	1.12650	5.57759	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	7.0000
1	3	5	3	8	1.12630	5.57861	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	8.0000

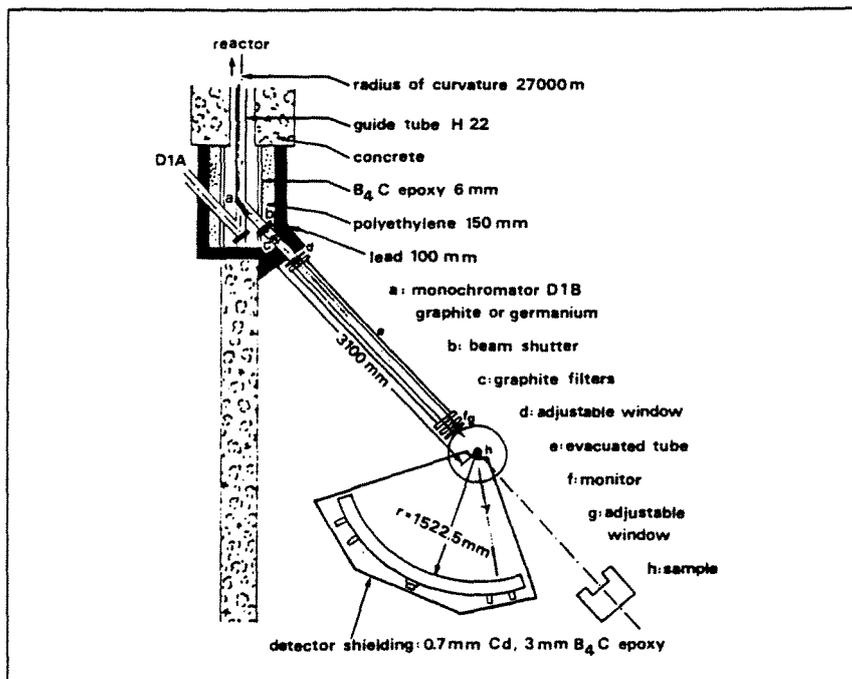
1	3	4	1	9	1.12365	5.59177	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	9.0000
1	4	6	3	6	1.12160	5.60201	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	6.0000
1	5	6	3	5	1.11436	5.63836	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	5.0000
0	2	4	2	9	1.11252	5.64773	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	9.0000
0	4	6	4	4	1.10907	5.66527	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	4.0000
1	5	6	2	5	1.10761	5.67273	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	5.0000
1	4	6	4	6	1.10384	5.69211	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	6.0000
0	2	5	4	7	1.10187	5.70227	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	7.0000
0	1	3	2	10	1.10099	5.70686	0.82083	60	-2.6180	-3.0777	10.0000
0	3	6	4	5	1.09695	5.72789	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	5.0000
0	3	5	4	7	1.09137	5.75715	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	7.0000
0	2	3	2	10	1.09051	5.76170	0.23607	30	-3.4271	-2.4899	10.0000
1	4	5	2	8	1.08725	5.77896	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	8.0000
0	3	6	3	6	1.08690	5.78081	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	6.0000
0	2	4	3	9	1.08487	5.79166	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	9.0000
0	2	5	3	8	1.08098	5.81249	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	8.0000
0	4	6	4	5	1.07041	5.86987	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	5.0000
0	3	4	3	9	1.06878	5.87886	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	9.0000
0	1	3	3	10	1.06812	5.88248	1.19904	80	-2.3090	-4.0287	10.0000
1	5	6	3	6	1.06701	5.88860	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	6.0000
1	4	6	3	7	1.06523	5.89842	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	7.0000
0	3	5	3	8	1.06140	5.91970	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	8.0000
1	5	6	2	6	1.06108	5.92151	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	6.0000
1	3	5	3	9	1.05338	5.96478	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	9.0000
0	3	6	4	6	1.05169	5.97438	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	6.0000
1	4	6	4	7	1.04999	5.98406	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	7.0000
1	3	4	2	10	1.04922	5.98844	0.44903	20	-4.7361	-1.5388	10.0000
1	3	4	1	10	1.04358	6.02081	1.09619	40	-5.0451	-0.5878	10.0000
0	2	5	4	8	1.04072	6.03732	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	8.0000
0	3	6	3	7	1.03538	6.06849	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	7.0000
0	2	4	2	10	1.03464	6.07281	0.76393	30	-4.2361	-3.0777	10.0000
0	3	5	4	8	1.03186	6.08918	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	8.0000
0	4	6	4	6	1.02824	6.11063	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	6.0000
1	4	5	2	9	1.02123	6.15257	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	9.0000
1	5	6	3	7	1.01814	6.17126	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	7.0000
0	2	5	3	9	1.01603	6.18408	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	9.0000
1	5	6	2	7	1.01298	6.20268	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	7.0000
0	2	4	3	10	1.01229	6.20690	0.58951	60	-3.9271	-4.0287	10.0000
1	4	6	3	8	1.00968	6.22292	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	8.0000
0	3	6	4	7	1.00480	6.25317	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	7.0000
0	3	5	3	9	0.99972	6.28496	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	9.0000
0	3	4	3	10	0.99918	6.28834	0.85410	30	-4.7361	-3.4410	10.0000
1	4	6	4	8	0.99667	6.30415	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	8.0000
1	3	5	3	10	0.98657	6.36874	1.05426	40	-5.2361	-3.0777	10.0000
0	4	6	4	7	0.98429	6.38347	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	7.0000
0	3	6	3	8	0.98415	6.38435	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	8.0000
0	2	5	4	9	0.98238	6.39586	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	9.0000
0	3	5	4	9	0.97492	6.44484	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	9.0000
1	5	6	3	8	0.96931	6.48212	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	8.0000
1	5	6	2	8	0.96486	6.51203	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	8.0000
1	4	5	2	10	0.96001	6.54495	0.50730	40	-6.3541	-1.5388	10.0000
0	3	6	4	8	0.95778	6.56014	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	8.0000
1	4	6	3	9	0.95615	6.57134	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	9.0000
0	2	5	3	10	0.95568	6.57458	1.12132	60	-4.7361	-4.6165	10.0000
1	4	6	4	9	0.94508	6.64832	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	9.0000
0	3	5	3	10	0.94207	6.66955	0.14590	30	-5.5451	-4.0287	10.0000
0	4	6	4	8	0.93997	6.68446	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	8.0000
0	3	6	3	9	0.93438	6.72441	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	9.0000
0	2	5	4	10	0.92752	6.77416	1.18459	60	-4.4271	-5.5676	10.0000
1	5	6	3	9	0.92165	6.81730	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	9.0000

0	3	5	4	10	0.92123	6.82042	0.88613	60	-5.2361	-4.9798	10.0000
1	5	6	2	9	0.91782	6.84575	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	9.0000
0	3	6	4	9	0.91173	6.89153	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	9.0000
1	4	6	3	10	0.90535	6.94008	0.74105	40	-6.8541	-3.0777	10.0000
0	4	6	4	9	0.89632	7.00998	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	9.0000
1	4	6	4	10	0.89593	7.01301	0.96494	40	-6.5451	-4.0287	10.0000
0	3	6	3	10	0.88680	7.08520	1.14590	30	-6.3541	-4.6165	10.0000
1	5	6	3	10	0.87590	7.17341	0.27751	20	-7.6631	-2.4899	10.0000
1	5	6	2	10	0.87261	7.20045	1.03779	40	-7.9721	-1.5388	10.0000
0	3	6	4	10	0.86736	7.24400	0.67748	60	-6.0451	-5.5676	10.0000
0	4	6	4	10	0.85407	7.35677	0.47214	30	-6.8541	-4.9798	10.0000

D1B INSTRUMENT DETAILS

Beam tube:	H22 (thermal neutron guide tube)
Monochromator Bragg angle:	44.22°
Monochromators:	Pyrolytic graphite (002) Germanium (311)
Incident wavelength:	$\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$
Maximum flux at sample position:	$6.5 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ $0.4 \times 10^6 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
Maximum beam size at sample position:	$5 \times 2 \text{ cm}^2$
Resolution:	see fig. 11.
Angular ranges:	$-60^\circ < 2\theta < 144^\circ$ $0^\circ < \omega < 360^\circ$
Detector:	$^3\text{He/Xe}$ multidetector containing 400 cells (height = 100 mm, width $\approx 5.3 \text{ mm}$)
- angular range:	$80^\circ (2\theta)$, i.e. 5 cells per degree 2θ
- radius of curvature:	1.5225 m
Efficiency:	60% at 2.52 \AA
Volume available around the sample position:	Maximum diameter = 600 mm Beam-axis - goniometer table = 390 mm (maximum = 500 mm, by special arrangement)
Sample environment:	Cryostat 1.7 to 300 K Furnace up to 1600°C Furnace up to 2500°C by special arrangement Electromagnet to 1.0 Tesla with 22 mm vertical or horizontal gap Eulerian cradle (ϕ and χ rotations) Supermirror polariser π coil

Figure 10
Schematic view of D1B.



Responsibles: C. Ritter, J. Soubeyrou **Technician:** K. Ben-Saidane

D1B TWO-AXIS POWDER DIFFRACTOMETER WITH MULTIDETECTOR

The instrument (fig. 10) gives both a high flux and a good resolution at low angles and the use of a multiscaler with 400 cells makes it a very versatile instrument. The most common problems studied with D1B include:

- magnetic structure determination,
- phase transitions (in particular if only small samples are available or if very small intensity changes are expected),
- adsorption studies,
- kinetic studies (chemical reactions, crystallisation, intercalation processes),
- textures.

The detector is a curved multidetector (radius ≈ 1.5 m) filled with $^3\text{He/Xe}$; it contains a system of multi-electrodes with 400 active elements covering $2\theta = 80^\circ$. The dispersion of efficiency of the cells is about 5% but the stability of each cell is better than 0.5% over a period of 2 months. The detector is calibrated with a vanadium sample at the beginning of every reactor cycle. The multidetector is not sensitive to γ -rays and its background noise (reactor shut down) is about 5 counts/cell hour. The resolution curve at 2.52 \AA is given in fig. 11.

D1B is controlled by a PDP 11 computer and connected to the central VAX computer. Different programs of data acquisition (with a monitor or time preselection) are available: standard, φ scan, χ scan, φ/χ scan, χ/φ scan, translation. The additional option of polarised neutrons ($\lambda = 2.52 \text{ \AA}$) is now available with use of a supermirror

polariser and π -flipper. For kinetic experiments, the dead-time between two measurements can be reduced to about 350 ms. An increase in flux by a factor of 4 at $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ was achieved by installing two additional focussing graphite monochromators, reducing the typical time to obtain a good pattern ($\Delta 2\theta = 80^\circ$) to less than an hour (sample: $h = 50$ mm, $\varnothing = 8 - 10$ mm). A set of easy programs for users is supplied for data reduction either at the instrument computer (GRAFIC display, integrated intensities, peak positions) or at the VAX computer.

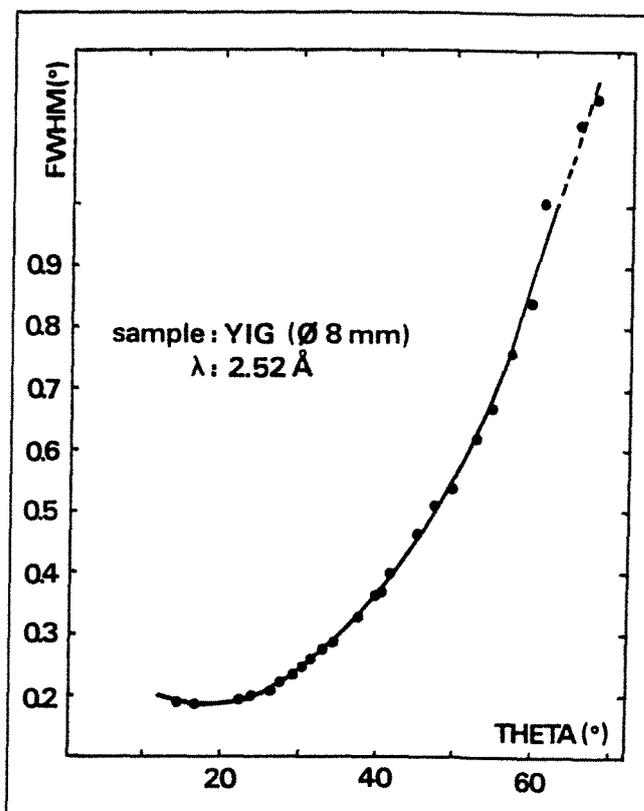
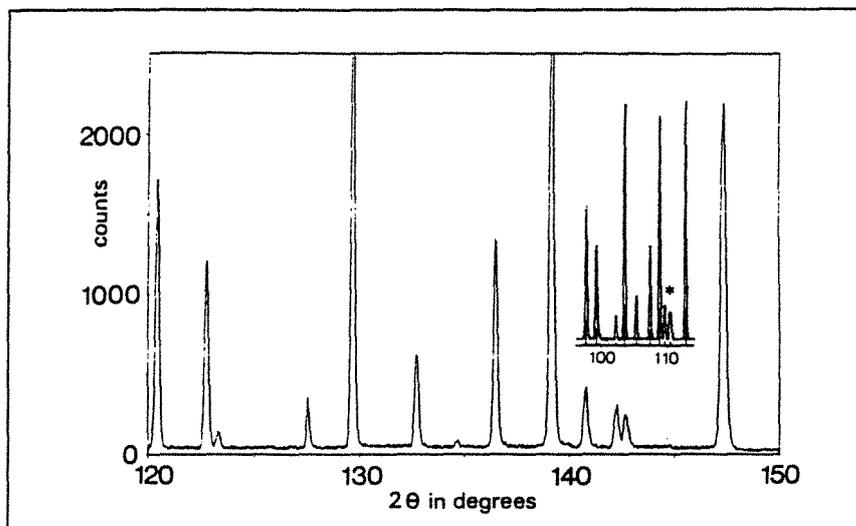


Figure 11
Resolution curve of D1B.

D2B INSTRUMENT DETAILS

Guide tube:	H11 (thermal beam - cut-off 0.60 Å)				
Take-off angle:	135°				
Monochromator:	28 Ge[115] 1 cm x 1 cm x 5 cm crystals				
Wavelengths:	Ge [hkl]	λ(Å)			
	557	1.051			
	337	1.277			
	551	1.464			
	335	1.594 (Optimum λ)			
	331	2.398 *			
	113	3.152 *			
* Not normally usable due to λ/n contamination					
No graphite-filters					
Beam size at sample:	20 mm x 50 mm				
Resolution (FWHM as a function of 2θ, measured with Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂)					
2θ(°)	30	60	90	120	140
FWHM(°) (No α ₁ or α ₂)	0.44	0.40	0.33	0.31	0.52
FWHM(°) (α ₁ =5', α ₂ =10')	0.21	0.17	0.16	0.16	0.20
(No α ₁ and α ₂ =10' gives a similar resolution function upto 100°)					
Angular range :	5° < 2θ < 165°				
	0° < ω < 360°				
Detectors:	64 ³ He				
Background without sample :	5 cpm				
Sample environment:					
Cryostat 1.5 K to 300 K	Cryofurnace 1.5 K to 600 K				
Furnace 200 to 1000°C	Cryomagnet by special arrangement				
Dilution cryostat 50 mK to 4 K by special arrangement					
Pressure cell 20 kbar, 4 K to 300 K by special arrangement					
Soller slit collimator between monochromator and sample by special arrangement					

Figure 12
Standard Al₂O₃
pattern at 1.6 Å.
The complete
diagram from 10°
to 170° was collec-
ted in only 100
minutes. The inset
shows the same
section on DIA at
1.38 Å.



Responsibles: A. Hewat, T. Vogt **Technician:** J. Davies

D2B HIGH-RESOLUTION POWDER DIFFRACTOMETER

This machine is a high resolution, high intensity version of D1A and is installed on the thermal beam H11. Incident Soller collimation of 5', instead of the 19' guide tube collimation of D1A (at 1.9 Å), is well matched to the 5' collimators in front of the 64 detectors. The larger focussing monochromator (300 mm) and elimination of guide tube losses, means that the intensity and the resolution are better. In practice, the incident Soller collimators are removed to give a large increase in neutron flux while maintaining a resolution similar to that of D1A. The lack of graphite filters on the instrument is a severe handicap in using the longer wavelengths available from the Ge monochromator and generally prevents the indexing of unknown structures. In practice, the most useful wavelength will probably be 1.6 Å, corresponding to the usual 1.9 Å of D1A. Higher order contamination ($\lambda/3$) of the wavelength is the main disadvantage in moving from the guide tube position of D1A, which cuts out such short wavelength neutrons.

Special features:

- A large take-off angle of 135°, to obtain

resolution in backscattering down to $\Delta d/d = 5 \times 10^{-4}$.

- A bank of 64 x 5' collimators and counters, at intervals of 2.5° covering the full 160° scattering range.

- A very large anisotropically squashed germanium monochromator, focussing a 300 mm beam on to 50 mm.

- A wide choice of wavelengths, from 1.05 Å to 1.59 Å (longer wavelengths may be available in the future).

D2B was designed for the Rietveld profile refinement of structures with typically monoclinic cell volumes of up to 2000 Å³ and up to 250 structural parameters. This covers a large proportion of crystallography.

Due to problems with the present monochromator, a replacement has been ordered. Recent tests with secondary collimation between monochromator and sample show a dramatic improvement in the instrument resolution with a corresponding decrease in flux (see table).

High resolution patterns in keeping with the instrument design were obtained in about 12 hours. The instrument is mainly used at present in its high flux mode where the resolution is similar to that of D1A.

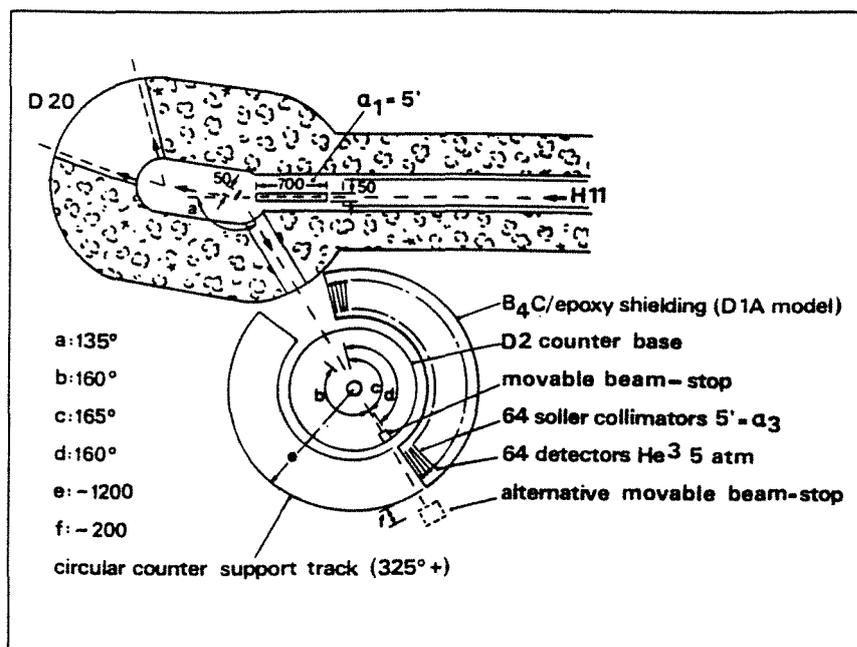


Figure 13
D2B on H11 thermal beam.

CHAPITRE 3

1. " A New Icosahedral Quasicrystal in Rapidly Solidified FeTi₂ "
C. Dong, Z. K. Hei, Q. H. Song, L. B. Wang, Y. K. Wu, and K. H. Kuo,
Scripta Met., **20**, 1155 (1986).
2. " Quasicrystalline Eutectic Growth and Metastable Phase Orientation Relations in Rapidly Solidified Fe-Ti Alloys "
C. Dong, K. Chattopadhyay and K. H. Kuo,
Scripta Met., **21**, 1307 (1987).
3. " TEM Study of the Icosahedral Quasicrystal in Rapidly Solidified FeTi₂ Alloy "
C. Dong, K. H. Kuo and K. Chattopadhyay,
Proc. Int. Workshop on Quasicrystals, Beijing, P. R. China,
30/8-5/9/1987,
Materials Science Forum, **22-24**, 555-564 (1987)
4. " An Investigation to Improve the Spatial Resolution in EDS Micro-analysis "
J. Li and C. Dong,
Proc. 2th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, Oct., (1987).

CHAPITRE 4

5. " Real Time Study of the Growth of Al-Cu-Fe Quasicrystals "
C. Dong, M. de Boissieu, J. M. Dubois, J. Pannetier and C. Janot,
J. Mater. Sci. Lett., **8**, 827-830 (1989).
6. " Neutron Diffraction Study of the Peritectic Growth of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ Icosahedral Quasicrystal "
C. Dong, J. M. Dubois, M. de Boissieu, C. Janot and J. Pannetier,
J. Physics: Condensed Matter, **2**, 6339-6360 (1990).
7. " The Reversible Crystal-Quasicrystal Transitions in Icosahedral Al-Cu-Fe Alloys "
J. M. Dubois, C. Dong, C. Janot, M. de Boissieu and M. Audier,

3ème Colloque sur Transitions de Phases, Djerba, Tunisie, 18-25/3/1990,

Phase Transition, **32**, 3-28 (1991).

8. " Growth of Stable Al-Pd-Mn Icosahedral Phase "
C. Dong, J. M. Dubois, M. Boissieu and C. Janot,
J. Mater. Res., **6**, in press (1991).
9. " The Structure of the Icosahedral AlPdMn Quasicrystal "
M. Boudard, M. De Boissieu, C. Janot, J. M. Dubois & C. Dong,
Phil. Mag. Lett., **64**, 197 (1991).
10. " Single Crystal X-ray Diffraction Study of AlPdMn Icosahedral Quasicrystal "
C. Janot, M. De Boissieu, M. Boudard, H. Vincent, M. Durand, J. M. Dubois & C. Dong,
J. Non Cryst. Solids, in press (1991).

CHAPITRE 5

11. " The Orthorhombic Approximant Phases of the Decagonal Phase "
C. Dong, J. M. Dubois, S. S. Kang and M. Audier,
Phil. Mag., **63**, in press (1991).
12. " Quasicrystals and Crystalline Phases in Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅ Alloy "
C. Dong and J. M. Dubois,
J. Mater. Sci., **26**, 1647-1654 (1991).
13. " Phase Transformations and Structure Characteristics of the Al₆₅Cu_{17.5}Co_{17.5} Decagonal Phase "
C. Dong, J. M. Dubois, M. Boissieu and C. Janot,
J. Physics: Condensed Matter, **3**, 1665-1673 (1991).
14. " Phase Transformations and Structure Characteristics of Al-Cu-Co(-Si) Decagonal Phase "
C. Dong, J. M. Dubois, S. S. Kang, M. Boissieu, M. Audier and C. Janot,
MOSPOQ'91, Balaton, Hungary, 20-24/8/1991,
to appear in Phase Transition.
15. " The Reversible Transition From Decagonal to Orthorhombic Approximant Phase "
C. Dong and J. M. Dubois,
3ème Colloque sur Transitions de Phases, Djerba, Tunisie, 18-25/3/1990,

Phase Transition, **32**, 119-124 (1991).

16. " Decagonal Phases: Non-Quasicrystalline Microcrystalline State in an Al-Cu-Co-Si Alloy "

P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, C. Dong, J. M. Dubois and M. Lambert,

Europhys. Lett., **13**, 629-634 (1990).

17. " Al-Co-Cu and Al-Co-Cu-Si Phases of Pseudo-Decagonal Symmetry and Polycrystalline State "

M. Audier, P. Launois, F. Dénoyer, M. Lambert, C. Dong and J. M. Dubois,

J. Micr. Spectr. Elec., **1**, 417-422 (1991).

CHAPITRE 6

18. " A 2D Geometrical Model of the Decagonal Phase Based on Minimum Formation Energy Principle "

C. Dong and J. M. Dubois,

submitted to Phys. Rev. B (1991).

DIVERS

19. " A Friauf-Laves (Frank-Kasper) Phase Related Quasicrystal in Rapidly Solidified Mn_3Ni_2Si Alloy "

K. H. Kuo, C. Dong, D. S. Zhou, Y. X. Kuo, Z. K. Hei and D. X. Li,
Scripta Met., **20**, 1695 (1986).

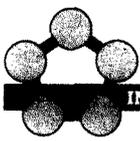
20. " Decagonal Phase in Rapidly Solidified Al_6Co Alloy "

C. Dong, G. B. Li and K. H. Kuo,

J. Phys. F: Metal Phys., **17**, L189-L192 (1987).

21. " Three Dimensional Modulated Structure in Rapidly Solidified Transition-Metal-Silicon Alloys "

Y. C. Feng, D. S. Zhou, D. X. Li, C. Dong, G. ven Tendeloo and K. H. Kuo,
Phil. Mag. Lett., **55**, 221 (1987).



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur MANGIN Philippe, Professeur, Université de Nancy I,
Monsieur BANCEL Peter, Directeur, CECM Vitry -sur -Seine.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur DONG Chuang

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
intitulée :

**"Structure et formation des quasicristaux et des phases cristallines approximantes
dans les alliages Ti-Fe, Al-Cu-Fe(-Cr), Al-Cu-Co(-Si) et Al-Pd-Mn"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX"

Fait à Vandoeuvre le, 27 Novembre 1991

Le Président de l'INPL

M. GANTOIS



Structure and Formation of Quasicrystals and Approximant Crystalline Phases in Ti-Fe, Al-Cu-Fe(-Cr), Al-Cu-Co(-Si) and Al-Pd-Mn alloys.

Abstract

We have analysed by using transmission electron microscopy and neutron diffraction the following quasicrystalline alloys : Ti_2Fe , $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, $Al_{65}Cu_{17.5}Co_{17.5}$ and $Al_{63}Cu_{17.5}Co_{17.5}Si_2$. All our work deals with two different aspects of these alloys : the quasicrystalline phases and their crystalline approximants.

First of all, we have studied the structure and the formation mechanism of the icosahedral phases Ti-Fe, Al-Cu-Fe and Al-Pd-Mn. These quasicrystals are characterized by their very slow growth velocities as compared with those of the crystals.

Second, we have investigated the decagonal phase approximants in alloys $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ and $Al_{63}Cu_{17.5}Co_{17.5}Si_2$. We have been able to relate the decagonal phase with its approximants by pointing out the existence of the same kinds of structure units. We have also put emphasis on the CsCl type of phase which may be the basic structure for all the quasicrystalline and crystalline approximants studied in the present work.

RESUME

Nous avons analysé par microscopie électronique à transmission et par diffraction des neutrons les alliages quasicristallins suivants : Ti_2Fe , $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, $Al_{65}Cu_{17,5}Co_{17,5}$ et $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$. Toutes ces études abordent deux aspects différents de ces alliages : les phases quasicristallines et leurs approximants cristallins.

Dans le premier aspect, nous avons étudié la structure et la formation des phases icosaédriques Ti-Fe, Al-Cu-Fe et Al-Pd-Mn. Les mécanismes de croissance ont été identifiés. Les vitesses de croissance de ces quasicristaux sont très faibles par rapport à celles des cristaux.

En ce qui concerne le deuxième aspect, nous nous sommes attaché à l'étude des approximants de la phase décagonale dans les alliages $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$ et $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$. Nous avons pu relier la phase décagonale à ses approximants en mettant en évidence les mêmes types d'unités structurales. Nous avons aussi mis l'accent sur la phase de type CsCl qui peut être la structure de base pour toutes les structures quasicristallines et cristallines étudiées dans ce travail.

MOTS CLEFS :

- Quasicristal
- Microscopie électronique à transmission
- Diffraction des neutrons
- Trempe rapide depuis l'état liquide
- Alliages à base d'aluminium
- Structure des composés intermétalliques