

N° d'ordre : 338

50376
1989
45

50376
1989
45

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Mostafa EL ADIB

**CINETIQUE DE TRANSFORMATION
D'UN CRISTAL VITREUX**



Soutenu le 24 Mars 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président et Rapporteur :	R.	FOURET	Professeur, U.S.T. Lille Flandres Artois
Rapporteur :	P.	TOLEDANO	Professeur, Université de Picardie, Amiens
Examineurs :	J.P.	SIMON	Directeur de recherche C.N.R.S. L.T.P.C.M.-E.N.S.E.E.G.
	J.	LEFEBVRE	Professeur, U.S.T. Lille Flandres Artois
Directeur de Thèse :	M.	DESCAMPS	Professeur, U.S.T. Lille Flandres Artois

A mes parents.

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, dans le laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires (U.A. 801), dirigé par Monsieur le Professeur H. Fontaine. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. Fouret qui m'a accueilli dans le laboratoire et me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et d'en être rapporteur.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici toute ma reconnaissance envers Monsieur M. Descamps, Professeur, qui par sa compétence et sa participation active à ce travail, en a grandement facilité la réalisation. Je lui dois beaucoup.

Je suis sensible à l'intérêt que Monsieur le Professeur P. Toledano, de l'Université de Picardie, a porté à ce travail afin de le juger. Je l'en remercie infiniment.

Monsieur J. Lefebvre, Professeur à l'Université de Lille I, Monsieur J.P. Simon, directeur de recherche au CNRS L.T.P.C.M.E.N.E.E.G. ont accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Qu'ils en soient ici remerciés.

J'adresse également un merci amical à Monsieur G. Odou, ingénieur CNRS qui m'a appris à utiliser le diffractomètre automatique, à Monsieur M. Muller, ingénieur, dont les conseils pour faire croître de beaux cristaux ont toujours été appréciés et à Monsieur D. Prévost pour avoir synthétisé les produits.

Je tiens à remercier les collègues du laboratoire qui ont participé, d'une manière ou d'une autre, à l'élaboration de ce travail, notamment C. Caucheteux et N. Benzakour.

Que ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, C. Parsy qui a apporté le plus grand soin à la dactylographie du manuscrit, J.M. Raffaud pour les dessins et S. Fauquembergue qui s'est chargé du tirage, reçoivent mes remerciements les plus sincères.

Sommaire

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES	11
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	13
1 - ELABORATION DES ECHANTILLONS	15
2 - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE	16
3 - MESURE DE LA DIFFRACTION ET DE LA DIFFUSION	21
4 - DIFFRACTION PAR DES ECHANTILLONS EN POUDRE "DETECTEUR COURBE MULTICANAL"	22
5 - MESURES EN TEMPERATURE-TREMPE.....	23
REFERENCES	27
CHAPITRE III : RESULTATS PRELIMINAIRES ET DETERMINATION DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU COMPOSE CN_{1-x} CL_x ADM (x=.25).....	29
1 - INTRODUCTION.....	31
2 - RAPPELS DES RESULTATS OBTENUS PREALABLEMENT SUR LE CNADM.....	31
3 - RAPPELS DES RESULTATS OBTENUS PREALABLEMENT SUR LE COMPOSE MIXTE CN _{1-x} CL _x ADM	50
4 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU COMPOSE (x=.25)	54
REFERENCES	61
CHAPITRE IV : CINETIQUE DE TRANSFORMATION DU COMPOSE CN_{1-x} CL_x ADM (x=.25) SUR MONOCRISTAL	63
1 - INTRODUCTION GENERALE	65
2 - THEORIE	66
1. Théories classiques des mécanismes de nucléation et de croissance ...	66
2. Cinétique globale et lois d'échelles	76
3. Durée de vie de l'état métastable	79
3 - RESULTATS RELATIFS AU DOMAINE DES PLUS HAUTES TEMPERATURES 170 K ≤ T < 237 K.....	86
1. Domaine de température 196 K ≤ T < 237 K.....	86
2. Domaine de température 170 K ≤ T < 196 K.....	89

4 - RESULTATS RELATIFS AU DOMAINE DES PLUS BASSES TEMPERATURES T < 170 K	114
1. Courbes de croissance et évolution des profils des raies de surstructures.....	114
2. Effet de la température sur la cinétique et les profils.....	115
3. Evolution temporelle des intensités intégrées des raies principales et de surstructure.....	117
4. Recherche d'une loi d'échelle	117
5 - ANALYSE ET DISCUSSION GLOBALE	139
1. Evolution de la forme des courbes de croissance	139
2. Evolution du temps d'incubation apparent.....	141
REFERENCES	159

CHAPITRE V : CINETIQUE DE TRANSFORMATION DES COMPOSES

CN _{1-x} CL _x ADM (x=.25) SUR POUDRE.....	163
1 - INTRODUCTION GENERALE	165
2 - CINETIQUE ET DIAGRAMME TTT DU COMPOSE (x=0).....	165
1. Introduction.....	165
2. Expérience.....	166
3 - EFFET DE TAILLE DANS CN _{1-x} CL _x ADM (x=.25).....	176
1. Introduction.....	176
2. Expérience.....	176
4 - ANALYSE GENERALE	179
1. Composé mixte (x=.25).....	179
2. Composé (x=0)	180
5 - DISCUSSION	181
1. Effet de taille.....	181
2. Interprétation des résultats.....	183
REFERENCES	193

CHAPITRE VI : CONCLUSION.....	195
REFERENCES	199

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

Un matériau désordonné que l'on trempe rapidement de manière à éviter une transition de mise en ordre est un exemple typique de système hors d'équilibre. Le système évolue alors vers son nouvel état d'équilibre, selon des mécanismes hautement non linéaires, mal compris et qui sont actuellement l'objet de nombreuses investigations .

Deux sujets d'un grand intérêt peuvent alors être abordés, plus spécialement, ce sont :

- 1 - La cinétique du développement de l'ordre [1],
- 2 - Un éventuel comportement vitreux si la trempe est assez profonde [2,3].

Dans le premier cas deux thèmes d'étude émergent particulièrement. D'une part la distinction entre régions instables et régions métastables d'un diagramme de phase [4] et d'autre part la recherche d'une éventuelle universalité dans la description des cinétiques [5]. Une grande partie des études actuelles sur le sujet est consacrée à des simulations numériques sur ordinateur [6,7,8,9] à partir de modèles microscopiques. Les résultats expérimentaux quantitatifs sont plus rares et portent essentiellement sur des études de séparation de phase dans des mélanges liquides [3]. Les alliages métalliques ou les verres [10]. L'étude expérimentale de la cinétique de mise en ordre dans le cas de systèmes non diffusifs est par contre très difficile car intrinsèquement beaucoup plus rapide. C'est le cas des ferroélectriques par exemple [11], qui ne mettent en jeu que de petits déplacements moléculaires. Une telle cinétique ne peut par exemple être suivie en temps réel par les techniques de rayons X conventionnelles, surtout pour les premiers temps des transformations, en particulier dans les régions instables des diagrammes de phases.

En ce qui concerne l'étude des systèmes vitreux (conventionnels - par opposition aux systèmes de type verres de spin), malgré d'importants efforts récents (théorie de "mode-mode coupling") [12], une description unifiée de la transition vitreuse n'a pas encore émergé. Il y a en gros deux points de vue différents pour expliquer la nature de la transition vitreuse. Elle est considérée tantôt comme une transition d'équilibre [13], tantôt comme un phénomène de nature purement cinétique [14] qui diffère alors d'une transition de phase ordinaire. Certaines interprétations théoriques récentes ont tenté d'utiliser les idées développées précédemment dans le cas des verres de spin pour orienter une interprétation. Un des éléments de la difficulté est expérimental, il réside dans le fait que les verres conventionnels sont issus des liquides. Ils ne peuvent par conséquent donner lieu à une analyse structurale tridimensionnelle approfondie.

Pour simplifier les interprétations, l'étude des transitions vitreuses conventionnelles s'est portée récemment sur des systèmes à désordre limité mais présentant

sous trempe toutes les propriétés d'un verre conventionnel [15]. Ce sont le plus souvent des composés moléculaires. On peut schématiquement distinguer les systèmes présentant du désordre de translation et un certain ordre d'orientation : ce sont les cristaux liquides gelés. Il y a d'autre part les systèmes présentant du désordre d'orientation moléculaire sur un réseau support : ce sont les cristaux dits plastiques qui peuvent dans certains cas donner des "cristaux vitreux". Ils sont à distinguer d'autres systèmes moléculaires pouvant donner un verre de type verre de spin. Ces derniers s'obtiennent soit en diluant un composé qui présente du désordre d'orientation, c'est le cas par exemple, des systèmes $(K Br)_{1-x} (KCN)_x$ [16], soit en mélangeant des corps qui possèdent respectivement une phase ferroélectrique et une phase antiferroélectrique, les systèmes RDP-ADP ($(Rb_{1-x} H_2 PO_4) - (NH_4)_x H_2 PO_4$) en sont un exemple [17].

Dans ce mémoire nous allons exposer les résultats d'une étude sur un composé mixte de cyanoadamantane et chloroadamantane, pour la composition $CN_{.75} Cl_{.25}$ ADM. Ce composé est en phase plastique (I) à température ambiante. Il a été montré récemment qu'il donne un cristal vitreux par trempe en-dessous de 165-170 K [18]. Nous rappellerons les propriétés de ce composé, découvertes préalablement à ce travail au chapitre III.

Ce travail fait suite à l'étude par diffraction des rayons X (à l'aide de la technique expérimentale présentée au chapitre II) du cyanoadamantane (CNADM) effectué par C. Caucheteux [19]. Ce dernier a montré qu'il est possible, dans la phase trempée du CNADM, de suivre en temps réel l'évolution d'un ordre local antiferroélectrique métastable (noté III dans la suite). Malheureusement les cinétiques correspondantes ne peuvent être suivies à toutes températures car, après un certain temps, elles sont interrompues par la nucléation de la phase la plus stable, monoclinique (II), qui détruit l'échantillon.

Comme nous le montrerons au chapitre III, cette dernière transformation ne se produit pas avec le composé mixte, cela permet :

- 1) de montrer que la phase stable à basse température est la phase III,
- 2) de localiser la transition de phase du 1er ordre III-I (à la température T_t),
- 3) d'effectuer une exploration complète de tout le domaine de non équilibre ($T < T_t$).

Notre travail a consisté en une étude systématique par diffraction des rayons X en temps réel de tout le domaine de non équilibre de ce composé. Les cinétiques correspondantes effectuées sur monocristaux sont présentées et discutées dans le chapitre IV. Le chapitre V est consacré à l'étude des cinétiques de transformation sur poudre qui nous a permis de mettre en évidence un très important effet de taille de grain sur les cinétiques. Cela fournit des renseignements intéressants sur les mécanismes de nucléation et croissance de la phase basse température.

Dans le cadre des cinétiques de transformations de phase du 1er ordre, on distingue [1] les systèmes pour lesquels le paramètre d'ordre décrivant la transformation est ou n'est pas conservé. S'il est conservé, le paramètre d'ordre local satisfait à une équation de continuité et ne peut décroître en un point qu'en diffusant à travers les régions avoisinantes. Les paramètres d'ordre non conservés, par contre, peuvent varier localement sans "diffuser", et les cinétiques associées sont en général plus rapides que les cinétiques contrôlées par la diffusion.

Un concept familier dans l'étude des phases hétérogènes est celui de ligne spinodale qui délimite les régions métastables et les régions instables du diagramme de phase.

Cette notion de limite intrinsèque de métastabilité vaut également pour les systèmes à paramètres d'ordre non conservés. Mais, jusqu'à présent, du fait du développement rapide des fluctuations dans le domaine d'instabilité, c'est seulement dans les systèmes diffusifs à démixion qu'il a été possible d'effectuer des études détaillées, en particulier des premiers temps des évolutions.

Une des conclusions de notre étude sera de montrer que les cristaux vitreux peuvent servir de systèmes modèles non diffusifs sur lesquels il est possible d'approcher commodément le domaine d'instabilité. Pour aider à clarifier ce point, nous allons rappeler dans le paragraphe suivant les caractères d'une transition du 1er ordre.

TRANSITION DE PHASE DU 1er ORDRE

Nous nous plaçons dans le cadre de la théorie phénoménologique de Landau [20,21]. Pour rendre compte des transitions de phase, Landau a introduit la notion de paramètre d'ordre qui permet de rendre compte du changement de symétrie lors de la transition de phase. Le paramètre d'ordre est nul dans la phase la plus symétrique (désordonnée, haute température dans notre cas).

Pour simplifier nous supposons que le changement de phase est caractérisé par un seul paramètre d'ordre n'ayant qu'une seule composante : η . Pour étudier la variation de ce coefficient au voisinage de la transition, Landau a supposé que le potentiel thermodynamique du cristal peut être développé en fonction des puissances de η

$$F = F_0 + A (T-T_c) \eta^2 + B \eta^3 + C \eta^4 + \dots \quad [1-1]$$

La minimisation de F par rapport au paramètre d'ordre ($\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ et $\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \geq 0$) conduit aux états stables du cristal (de paramètre d'ordre $\bar{\eta}$).

Les différents types de transitions de phase sont décrits par des jeux différents de coefficients. On est amené à distinguer deux types de situations qui donnent lieu aux transitions du 2ème et du 1er ordre.

i) Transition du 2ème ordre

C'est une transition continue. Il est alors nécessaire que $B = 0$ et $C > 0$.

L'évolution du paramètre d'ordre (d'équilibre $\bar{\eta}$) dans la phase basse température est donnée par :

$$\bar{\eta} = \left(\frac{A}{2C} \right)^{1/2} \cdot (T_c - T)^\beta \quad [1-2]$$

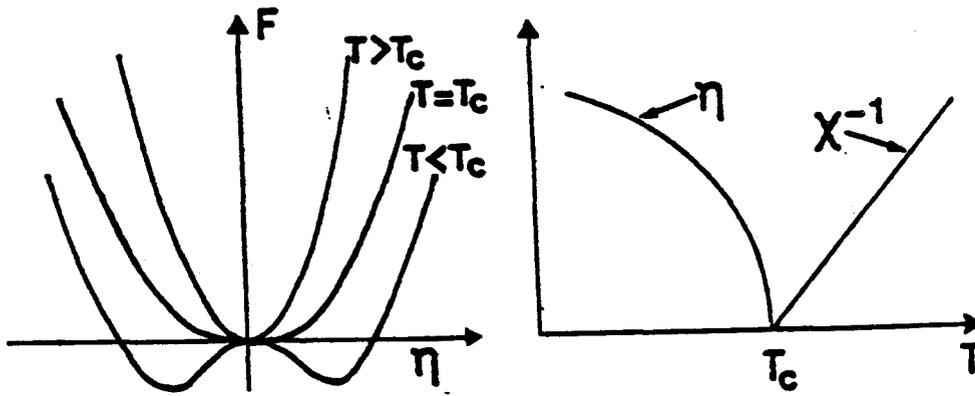
(avec $\beta = 0.5$)

Les évolutions de $F(\eta)$ et $\bar{\eta}$ en fonction de la température sont résumées sur les Figures I-1 et I-2. La transition de phase se produit à $T = T_c$. A chaque température, la fonction $F(\eta)$ ne présente qu'un minimum correspondant à la phase en équilibre à la température considérée.

A l'approche d'une transition du second ordre, le paramètre d'ordre peut avoir des fluctuations de grande amplitude autour de sa valeur d'équilibre. Cela se traduit par une divergence à T_c de la susceptibilité statique définie par :

$$\chi = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right)^{-1} \quad [1-3]$$

χ rend compte des phénomènes prétransitionnels qui correspondent au développement d'un ordre local homogène dans la phase haute température (diffusion critique des rayons X).



Figures I-(1,2) : Transition du second ordre.

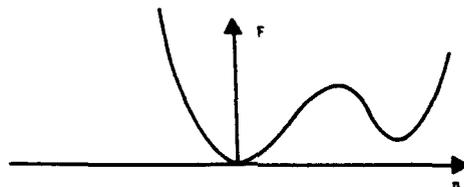
Figure I-1 : Evolution du potentiel thermodynamique F en fonction du paramètre d'ordre η à 3 températures différentes.

Figure I-2 : Variation en fonction de la température du paramètre d'ordre η et de l'inverse de la susceptibilité statique χ^{-1} .

ii) Transition du 1er ordre

C'est une transition qui se produit avec discontinuité de η . Plusieurs jeux de coefficients peuvent conduire à une telle transition. Les deux courbes $F(\eta)$ typiques représentées sur les Figures I-3(a et b) ont été obtenues respectivement pour les valeurs de coefficients suivantes :

$B < 0$ et $C > 0$



$B = 0$ et $C < 0$ avec un terme du type $E \eta^6$ ($E > 0$) ajouté pour assurer la stabilité

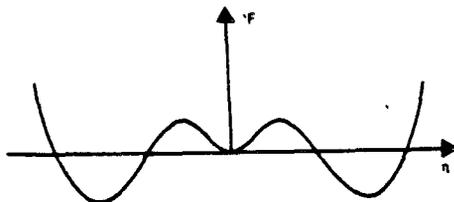
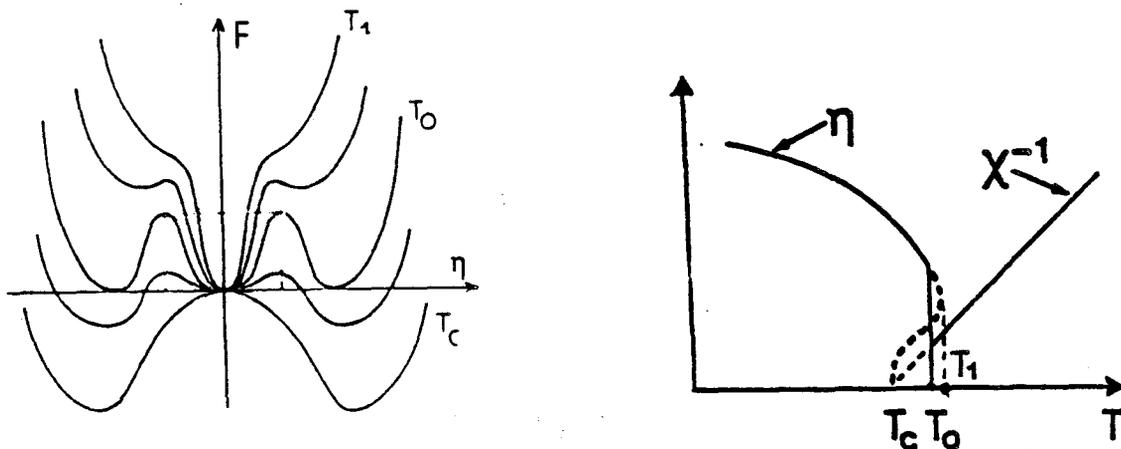


Figure 1-3.b

Les évolutions de $F(\eta)$ et $\bar{\eta}$ sont résumées sur les Figures 1-4 et 1-5.

La transition de phase se produit à une température T_0 supérieure à T_c , alors que le coefficient du terme du 2ème ordre est encore positif :



Figures 1-4 et 1-5

Transition structurale du premier ordre.

Les deux figures montrent respectivement l'évolution en fonction de la température de F , η et χ^{-1} .

Dans le domaine de température $[T_c, T_1]$, la courbe $F(\eta)$ présente deux minimums. Cela traduit l'existence possible de métastabilité. T_c est, dans le cadre de cette théorie, la limite intrinsèque de métastabilité en-dessous de laquelle la mise en ordre ne peut être que continue. Le coefficient du second ordre s'annule à $T=T_c$. En-dessous de cette température, la phase de haute symétrie devient instable.

C'est en T_c que diverge la susceptibilité statique correspondant à l'ordre local homogène qui peut se développer dans la phase de haute symétrie ($\bar{\eta} = 0$).

Cette représentation nous montre que contrairement aux transitions du 2ème ordre, on peut envisager que puisse se développer deux types de fluctuations lors d'une transitions du 1er ordre.

- Les fluctuations par lesquelles η saute localement de la phase stable à la phase métastable (d'un minimum à un autre) représentent les fluctuations hétérophases [22].

- Les fluctuations d'ordre local sont celles associées à la susceptibilité χ . Elles correspondent à des variations autour de la valeur d'équilibre (éventuellement métastable).

Ces deux types de fluctuations peuvent théoriquement coexister dans le domaine de température $[T_c, T_1]$ où l'on a la situation suivante pour les énergies libres d'équilibre.

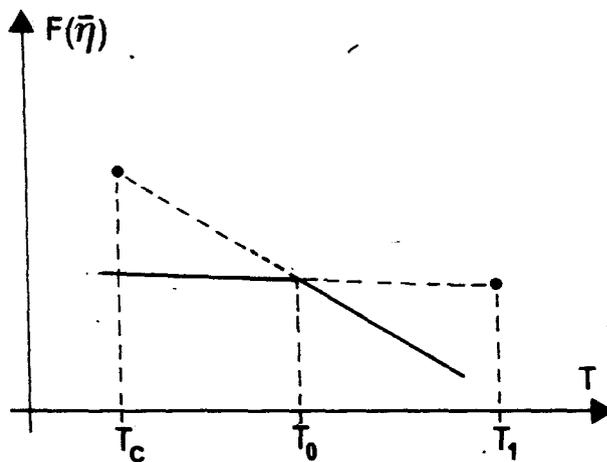


Figure 1-6

Evolution de l'énergie libre d'équilibre $F(\bar{\eta})$ en fonction de la température.

Les fluctuations hétérophases sont celles par lesquelles se développent des germes de la nouvelle phase dans un mécanisme de nucléation.

Cette notion de limite intrinsèque de métastabilité est connue sous le nom de spinodale dans le cas des systèmes à démixtion. La situation est schématisée sur la Figure 1-7.

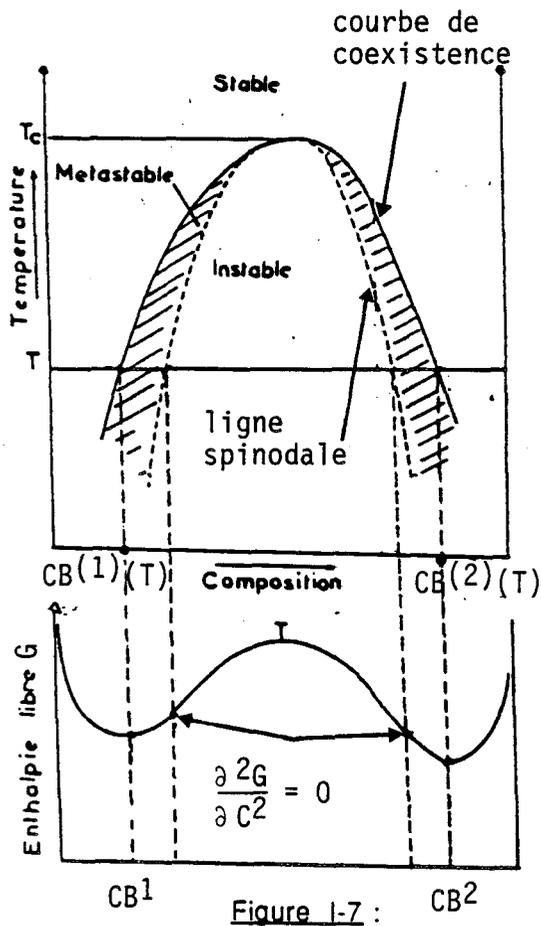


Figure 1-7 : Diagramme de phase schématique d'un alliage avec démixtion

Pour $T < T_c$, il y a un domaine de concentration C_B (en-dessous de la courbe de coexistence) pour lequel l'équilibre consiste en la coexistence de deux phases de concentration $CB^{(1)}(T)$ et $CB^{(2)}(T)$. Le lieu des points où l'énergie libre de Gibbs change de concavité :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} = 0$$

[1-4]

définit la ligne spinodale. Celle-ci sépare le domaine du diagramme en deux régions :

- l'une de métastabilité où la transformation se produit par un mécanisme de nucléation ;
- l'autre d'instabilité où l'on a décomposition spinodale.

C'est surtout dans ce type de système, forcément diffusif, et imposant des réarrangements s'opérant sur des grandes distances, qu'a pu être observé (et dans certains cas favorables seulement) ce changement de régime.

Les systèmes présentant une transition ordre-désordre, imposent des réarrangements locaux plus rapides. Cela explique la difficulté d'étude des deux régimes.

REFERENCES

- [1] J.D. GUNTON, M. SAN MIGUEL and P.S. SAHNI in "Phase Transition and critical phenomena", Vol. 8c Domb and J.L. LEBOWITZ, Academic Press (N.Y.) (1983).
- [2] C.A. ANGEL and M. GOLDSTEIN Eds. Ann. of N.Y. Acad of Sciences (1986) 484.
- [3] S. KOMURA and H. FURUKA, Dynamics of ordering processes in condensed matter, Wa. Edit Plenum (1988).
- [4] K. BINDER and H. MULLER-KRUMBHARR : Phys. Rev. (1974) B9, 2328.
- [5] J.D. AXE and Y. YAMADA, Phys. Rev. (1986) B34, 1599.
- [6] K. BINDER (Ed.) "Monte Carlo Methods in Statical Physics, Springer Verlag, Berlin (1979).
- [7] M.K. PHANI, J.L. LEBOWITZ, M.H. KALOS, O. PENROSE, Phys. Rev. Lett. (1980) 45, 366.
- [8] P.S. SHANI, D.J. SROLOVITZ, G.S. GREEST, M.P. ANDERSON, S.A. SAFRAN, Phys. Rev. B (1983) 28, 2705.
- [9] G.S. GREEST, D.J. SROLOVITZ, M.P. ANDERSON, Phys. Rev. Lett. (1984) 52, 1321.
- [10] A.L. GREER, Acta Metal. (1982) 30, 171.
- [11] J.D. AXE, Jap. Jour. of App. Phys. (1985) V24, Supp 24-2,46.
- [12] U. BENGTZELIUS, W. GOTZE and A. SJOLANDER, J. Phys. C. : Solid State Phys. (1984) 17, 5915.
- [13] J.H. GIBBS, E.A. DI MARZIO, J. Chem. Phys. (1958) 28, 373.
- [14] G.H. FREDRICKSON, H.C. ANDERSEN, Phys. Rev. Lett. (1984) 53, n° 13, 1244.
- [15] H. SUGA, Pure An. Appl. Chem. (1983) 55 n° 3, 427.

- [16] J.W. ROWE, J.J. RUSH, D.G. HINCKS, S. SUSMAN, Phys. Rev. Lett. (1979) 43.
- [17] E. COURTENS, Phys. Rev. Lett. (1984) 52, 69.
- [18] D. MAGNIER, Thèse de l'Université de Lille I (1986).
M. FOULON, Thèse d'état de Lille I (1987).
- [19] C. CAUCHETEUX, Thèse de l'Université de Lille I (1987).
- [20] L.D. LANDAU, Zh. Eksp. Ther. Fiz. (1937) Z, 19.
- [21] J.C. TOLEDANO, P. TOLEDANO, "The Landau theory of phase transitions", World scientific lecture notes in physics (1987) Vol. 3.
- [22] J. FRENKEL, Kinetic theory of liquids (Clarendon, Oxford) p. 374-390 (1946).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 - ELABORATION DES ECHANTILLONS

Le cyanoadamantane (noté CNADM) est un produit commercial élaboré par la Société Aldrich et purifié dans notre laboratoire par sublimations successives (le taux d'impuretés est inférieur à 1 %). De même le chloroadamantane (noté CIADM) est synthétisé au laboratoire.

MONOCRISTAUX

Les cristaux de cyanoadamantane pur ($x = 0$) ou de composé mixte avec le chloroadamantane (noté dans la suite $CN_{1-x}Cl_x ADM$ avec la concentration $x = .25$) ont été obtenus par évaporation très lente d'une solution des produits purs dans le méthanol.

En ce qui concerne les cristaux mixtes, leur composition est vérifiée en deux temps :

- Au début de l'étude sur diffractomètre automatique, la mesure du paramètre a de la maille cubique ($a_{(x=0)} = 9.81 \text{ \AA}$, $a_{(x=.25)} = 9.83 \text{ \AA}$) permet, en se référant au travail cristallographique de Foulon [1], de vérifier si l'on a obtenu un monocristal de composé mixte avec une composition voisine de celle souhaitée pour l'étude.
- Après l'étude, les échantillons sont récupérés et leur composition est mesurée finement par chromatographie. Nous avons pu vérifier ainsi que la méthode de préparation nous a fourni des échantillons de composition très voisine de celle souhaitée : $x = .25 \pm 0,02$.

Les cristaux sont sélectionnés à partir de deux critères : leur volume, et leur qualité :

- * Les cristaux doivent être de taille inférieure à $0.8 \times 0.8 \times 0.8 \text{ mm}^3$ de façon à être baignés entièrement par le faisceau incident de rayon X.
- * D'autre part, nous avons remarqué que la chance de réussite d'une trempe (en particulier pour éviter une transformation vers la phase II dans le cas du composé $x = 0$) dépend de l'état de surface des cristaux. Nous avons donc choisi des cristaux à surfaces très réfléchissantes. De plus, les cristaux se subliment assez rapidement à l'air libre avec altération de l'état de surface. Nous avons donc utilisé les cristaux le plus tôt possible après les avoir retirés de la solution de croissance.

Après sélection, un cristal est collé à l'extrémité d'une très fine baguette de verre. Les problèmes spécifiques à la trempe nous ont conduit à utiliser une colle qui résiste au refroidissement brutal sans nuire au cristal (Araldite rapide) et à utiliser le minimum de colle nécessaire à l'adhérence. Après trempe, le cristal ne se sublime pas et nous n'avons pas dû le protéger spécialement ; il est placé dans la veine d'azote froide.

POUDRES

Nous avons effectué des expériences de diffraction des rayons X sur poudres. Celles-ci sont obtenues par broyage au mortier du composé purifié dans le cas du CNADM. Dans le cas du $CN_{1-x}Cl_x$ ADM, nous avons broyé des monocristaux mixtes préparés préalablement selon la méthode décrite au-dessus.

L'influence considérable de la taille des grains de poudre sur les cinétiques de transformation nous a amenés à mesurer la taille maximum des grains d'une poudre et à estimer la distribution de ces tailles. Cela a été fait par microscopie (photographies présentées au chapitre V - Figure V-10-a et Figure V-10-b.

Une étude ultérieure plus fine de l'effet de taille nécessiterait d'utiliser des poudres calibrées par tamisages successifs.

Pour les mesures de diffraction les poudres ont été placées dans des tubes en verre de Lindeman qui ont un coefficient d'absorption des rayons X très faibles. Les tubes remplis sont scellés à la flamme.

II.2 - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE [2,3]

Les expériences de diffraction des rayons X sur des monocristaux ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100 qui est un système entièrement automatique Figure (II-1).

Celui-ci comporte quatre parties principales.

PRODUCTION DES RAYONS X

Un générateur de haute tension stabilisée alimente un tube à rayons X d'une puissance maximum de 1500 W (50 KV ; 30 mA). Nous avons utilisé une anticathode au Molybdène. Le faisceau incident de rayon X monochromatique (raie K_{α_1} longueur d'onde

moyenne $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) est obtenu par réflexion sur une lame de graphite. Un collimateur permet de limiter le diamètre du faisceau.

DETECTION

Le rayonnement diffracté par le cristal est détecté par un compteur à scintillation tournant autour d'un axe vertical (position repérée par l'angle 2θ). Deux fentes placées avant ce détecteur permettent de limiter l'ouverture angulaire verticale (de 0.3° à 1.5° , et horizontale (de 0.5° à 6°).

Dans nos mesures nous avons toujours utilisé des fentes de largeur ($.5^\circ$ ou 1°) et de hauteur ($.3^\circ$ ou 1°).

GONIOMETRE A QUATRE CERCLES (Figure II-2)

Ce dispositif mécanique permet de faire varier indépendamment quatre paramètres de rotation : trois d'entre eux concernent directement le cristal (angle ω, χ, ϕ), le dernier (angle 2θ) est relatif au détecteur. Ces rotations permettent de placer une famille de plans réticulaires (h,k,l) espacés de $d_{h,k,l}$ en position de réflexion sélective d'angle θ_0 selon la loi de Bragg

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin \theta_0 \quad [II-1]$$

PROCEDURE AUTOMATIQUE

Ce matériel met en oeuvre un certain nombre de logiciels qui permettent de piloter les rotations et d'accumuler les données sur papier et sur bande magnétique. La procédure "Peak Hunting" utilisée immédiatement après la mise en place du monocristal sur la tête goniométrique et son centrage permet en particulier de déterminer automatiquement les paramètres caractéristiques du cristal. Elle débute par l'extrapolation rapide et systématique d'une portion de l'espace définie par les limites angulaires sur ω, χ, θ . Le calculateur cherche et accumule les paramètres de 25 réflexions de Bragg. Il détermine grâce à elles la matrice d'orientation (UB) de la manière suivante :

- Mesure des angles ω, χ, θ correspondant à chaque tâche de diffraction ($\omega = \theta$),
- Passage des coordonnées sphériques aux coordonnées cartésiennes. Figure (II-2)

$$X = 2 \sin\theta \cos\chi \sin\theta$$

$$Y = 2 \sin\theta \cos\chi \cos\phi$$

$$Z = -2 \sin\theta \sin\chi$$

- On peut ainsi bâtir le réseau réciproque du cristal autour de l'origine

$$\vec{a}^* = \begin{vmatrix} a_X^* \\ a_Y^* \\ a_Z^* \end{vmatrix} ; \quad \vec{b}^* = \begin{vmatrix} b_X^* \\ b_Y^* \\ b_Z^* \end{vmatrix} ; \quad \vec{c}^* = \begin{vmatrix} c_X^* \\ c_Y^* \\ c_Z^* \end{vmatrix}$$

On forme ensuite la matrice d'orientation (UB) définie par

$$UB = \begin{vmatrix} a_X^* & b_X^* & c_X^* \\ a_Y^* & b_Y^* & c_Y^* \\ a_Z^* & b_Z^* & c_Z^* \end{vmatrix} \times \frac{1}{\lambda}$$

La connaissance des coordonnées X,Y,Z et de la matrice (UB) définit alors parfaitement les indices de Miller des différentes réflexions par la relation suivante :

$$\begin{vmatrix} X \\ Y \\ Z \end{vmatrix} = (UB) \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix}$$

Les paramètres de la maille sont ensuite déterminés.

On peut ensuite tester la qualité et la mosaïcité du cristal en enregistrant le profil de quelques raies convenablement sélectionnées. Nous présentons sur la figure II-3 le profil de raie enregistré à température ambiante.

Nous avons admis d'autre part que la résolution expérimentale est fournie par la largeur à mi-hauteur $\Delta\theta$ des profils des raies de Bragg enregistrés à la température ambiante. Nous avons mesuré pour la raie 400 une largeur à mi-hauteur $\Delta\theta_{400} = 0.12^\circ$, ce qui correspond à une résolution expérimentale pour cette raie égale à $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (demi-largeur à mi-hauteur) lorsqu'on l'exprime en fonction de (\vec{q}) vecteur du réseau réciproque dont l'origine est le centre de la raie étudiée, avec la convention $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$.

Le diffractomètre Philips PW 1100

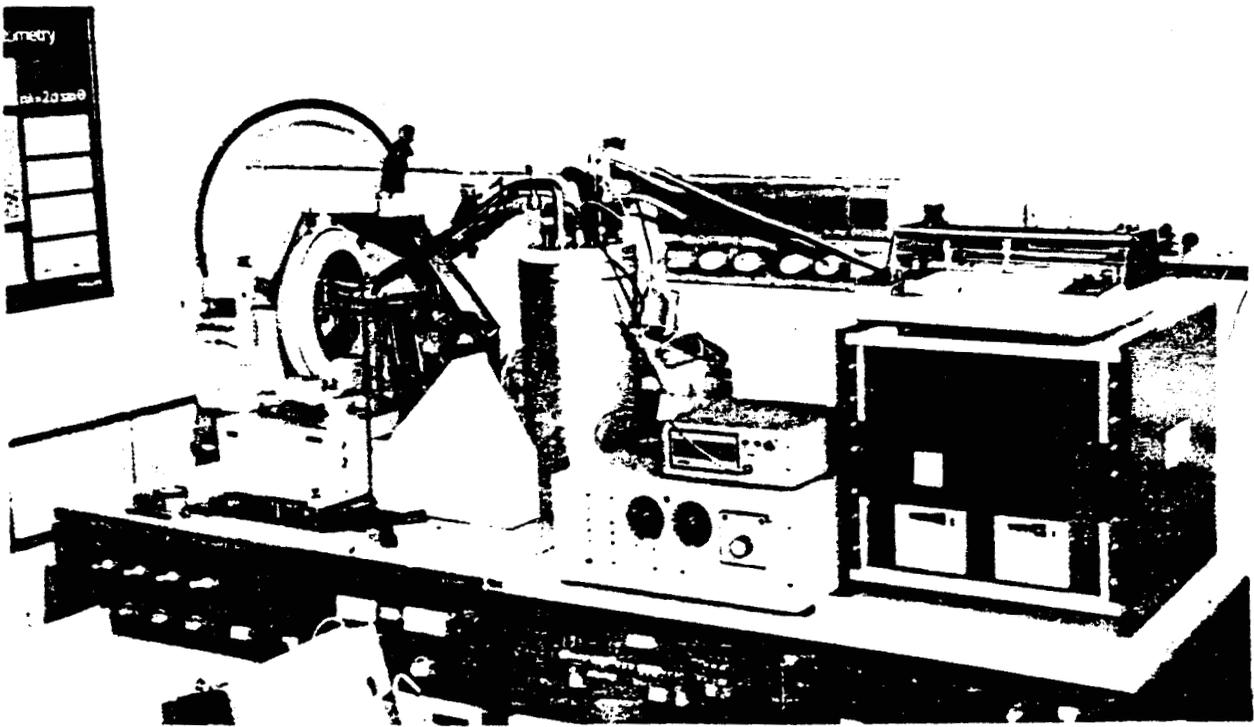
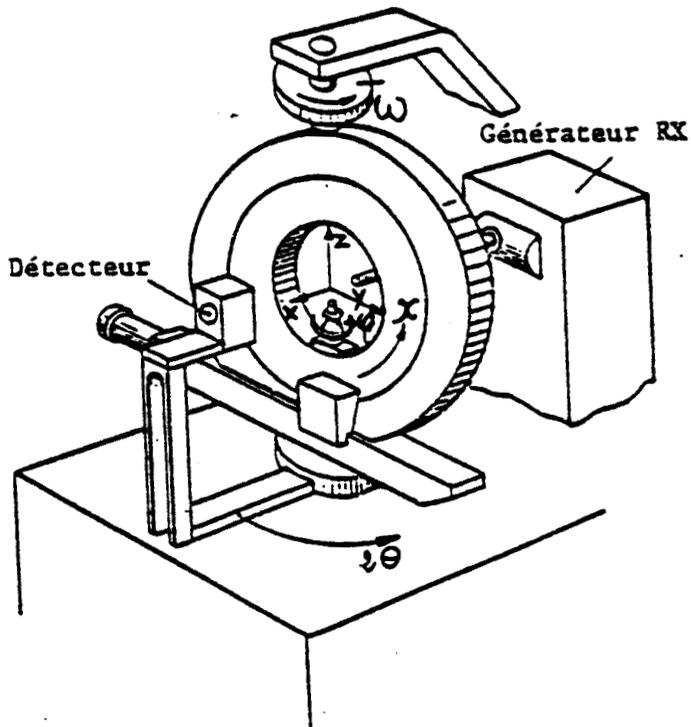


Figure II-1

Vue d'ensemble du dispositif diffractométrique.



Les rotations ω , χ , ϕ

Figure II-2

Goniomètre à quatre cercles.

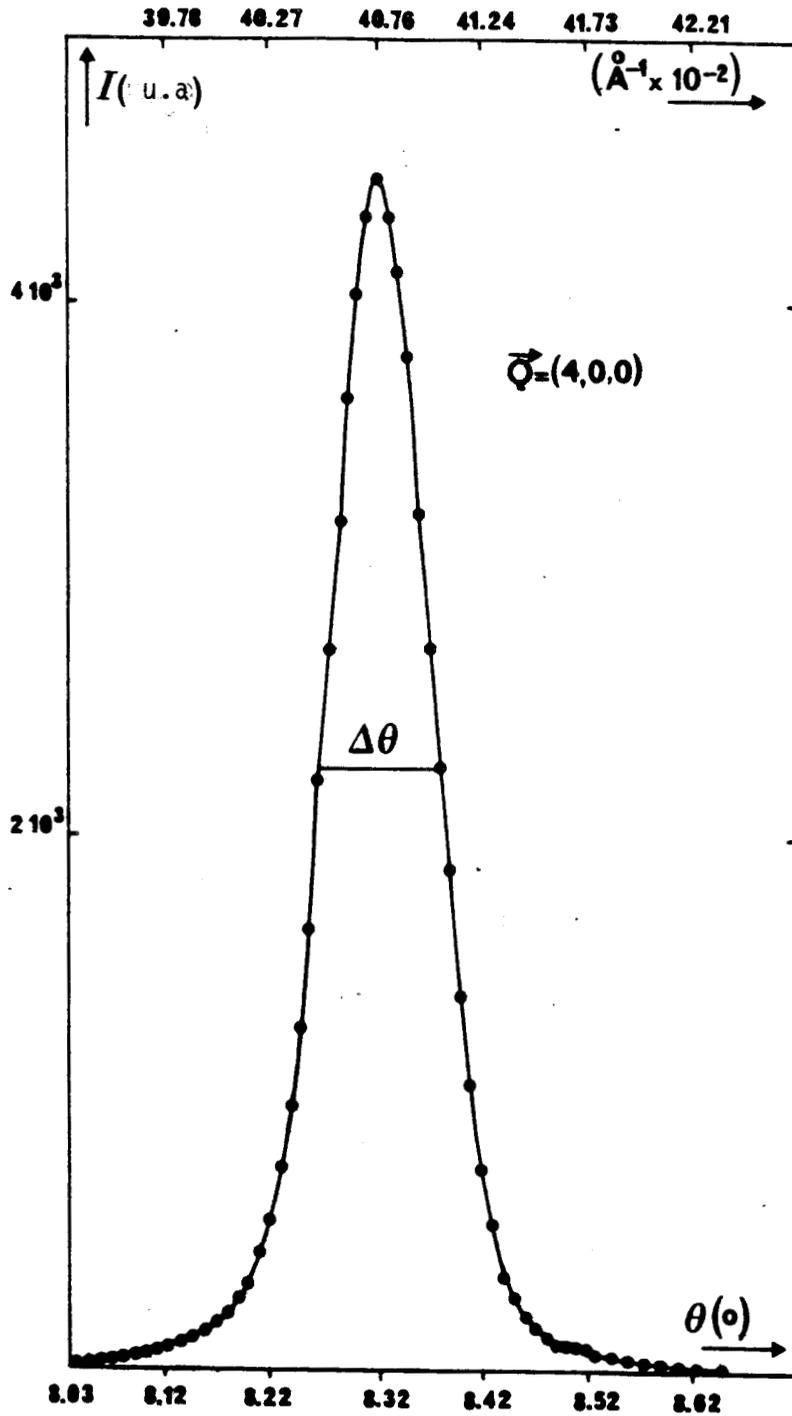


Figure II-3

Profil de raie de Bragg en $\vec{Q} = (4,0,0)$ enregistré à la température ambiante. Nous avons admis que la résolution expérimentale est fournie par la largeur à mi-hauteur de ce profil. Celle-ci est de $2,8 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$ (demi-largeur à mi-hauteur).

II.3 - MESURE DE LA DIFFRACTION ET DE LA DIFFUSION

DIFFRACTION

Une famille de plans réticulaires (h,k,l) espacés de d_{hkl} est placée en position de réflexion sélective avec un angle θ_0 selon la loi de Bragg donnée par l'équation [II-1].

Nous avons toujours enregistré le profil des réflexions avec la technique de balayage θ - 2θ : la rotation du détecteur est dans ce cas couplée à celle du cristal, lorsque ce dernier tourne à vitesse constante entre $\theta_0-\varepsilon$ et $\theta_0+\varepsilon$, le détecteur l'accompagne sur un domaine angulaire double 4ε . ε est de l'ordre du degré.

DIFFUSION

Le diffractomètre automatique est conçu pour des mesures d'intensité aux noeuds du réseau réciproque, c'est-à-dire pour des valeurs entières des indices h,k,l. Pour explorer l'espace réciproque, nous avons mesuré la diffusion en des points d'indices fractionnaires en dilatant artificiellement les paramètres de la maille réelle (le plus souvent nous l'avons multipliée par 20 ou 100), de sorte que la maille réciproque est divisée dans le même rapport.

Aux plus basses températures où les diffusions sont larges, nous avons ainsi obtenu une résolution spatiale suffisante pour déterminer l'évolution des profils de surstructure.

Les expériences de diffusion des rayons X en temps réel au cours du vieillissement isotherme d'un cristal ont consisté à suivre l'évolution de la diffusion le long de directions prédéterminées de l'espace réciproque. Le plus souvent, un balayage a consisté en la mesure successive de l'intensité en 20 points entourant une tâche de surstructure (raie interdite du réseau c.f.c. ; h, k et l de parité mixte) qui pousse au cours du temps.

Nous avons suivi les évolutions en des points du réseau réciproque correspondant à la maille cubique existant à température ambiante. Cela nous permet de suivre le mieux possible les premiers temps des cinétiques car une nouvelle détermination de maille après trempe nécessiterait un minimum de 13 minutes pendant lesquelles nous n'avons aucune information. Cela nous empêche de connaître précisément la localisation du point de surstructure dans la nouvelle maille.

Le temps de comptage en chaque point est choisi de manière à obtenir une résolution temporelle suffisante : il faut d'une part que l'intensité soit assez grande pour obtenir un profil défini avec une bonne précision. Il faut d'autre part que le temps pris pour effectuer un balayage soit assez faible pour que l'évolution de la raie de surstructure pendant le balayage soit négligeable. Les temps de comptage en chaque point étaient le plus souvent de 30 à 100 secondes.

Certaines évolutions rapides (en particulier des réversions) n'ont pu être suivies que de manière semi quantitative sur l'enregistreur. Nous avons dans ce cas manqué de l'intensité nécessaire à des mesures rapides. Il est certain que ces mesures seraient à reprendre avec une source synchrotron.

II.4 - DIFFRACTION PAR DES ECHANTILLONS EN POUDRE DETECTEUR COURBE MULTICANAL

Les expériences sur échantillons en poudre ont été réalisées à l'aide du montage suivant :

* Un générateur de rayons X (fonctionnant sous 40 KV et 20 mA) avec une anticathode en cuivre. Un monochromateur au graphite permet d'éliminer la raie K_{β} du spectre. On dispose donc d'un rayonnement de longueur d'onde moyenne $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$.

* L'échantillon est porté par une platine goniométrique avec système de translation et de rotation pour le centrage. La platine est reliée à un moteur qui permet sa rotation autour de l'axe vertical à la vitesse 1 tour par minute. Cela permet d'obtenir un spectre homogène et symétrique par rapport à la direction du faisceau incident (le faisceau incident est absorbé par un puits en plomb).

* Les mesures de diffraction X sont réalisées à l'aide d'un détecteur courbe multicanal (CPS 120 INEL) couvrant un domaine angulaire de 120° en 2θ et ayant un rayon de courbure de $222 \pm 0,5 \text{ mm}$. Le schéma technique du détecteur est reporté sur la figure II-4. Les 120° sont partagés en 4096 canaux., l'intensité et la position en canal associée à la position angulaire du faisceau diffracté sont enregistrées et visualisées durant la mesure sur un analyseur multicanal. A la fin de chaque mesure, le résultat est transféré sur ordinateur.

La résolution expérimentale correspondant à la largeur à mi-hauteur de la raie (200) du CN ADM cubique est de $\Delta(2\theta) \cong .3^{\circ}$.

II.5 - MESURES EN TEMPERATURES-TREMPE

- CHAMBRE BASSE TEMPERATURE

Nous avons eu recours à une chambre basse température Leybold Heraüs pour explorer un domaine de température compris entre la température ambiante et 110 K - figure II-5.

De l'azote régulé en température et en débit s'écoule dans une canne jusqu'au cristal sans gêner la rotation des 4 cercles du goniomètre. Un second flux d'azote sec plus chaud, concentrique au premier, évite les risques de givre sur l'échantillon. La température est mesurée par thermocouple à proximité du cristal. La précision dépend du gradient de température sonde-cristal et des possibilités de l'appareil de régulation. Elle est de l'ordre du degré. Le système est d'une grande souplesse pour réaliser des trempes.

- REALISATION D'UNE TREMPE EN TEMPERATURE

Elle est effectuée à partir de la température ambiante selon deux méthodes :

- L'une consiste à diriger rapidement au-dessus du cristal, la canne de transfert de l'azote, régulée préalablement à la température voulue. Cette technique permet une trempe du cristal en moins d'une seconde, étant donné sa petite taille.
- La seconde procédure de trempe est la suivante : la température de l'azote est stabilisée à environ 295 K et la canne est positionnée au-dessus de l'échantillon. Ensuite, nous réglons les commandes de l'appareil de régulation sur la température souhaitée. L'inertie du système entraîne une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10°/minute.

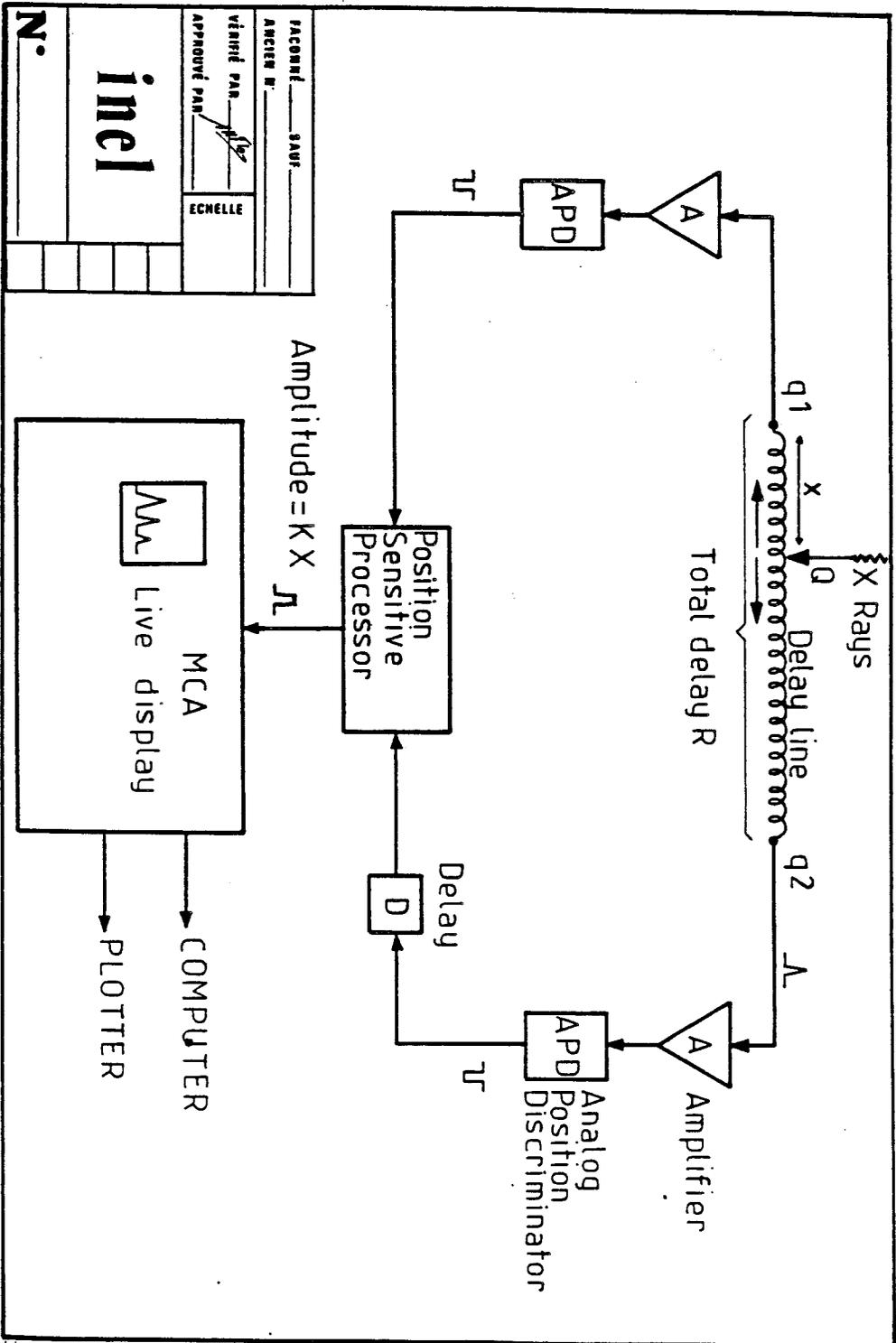
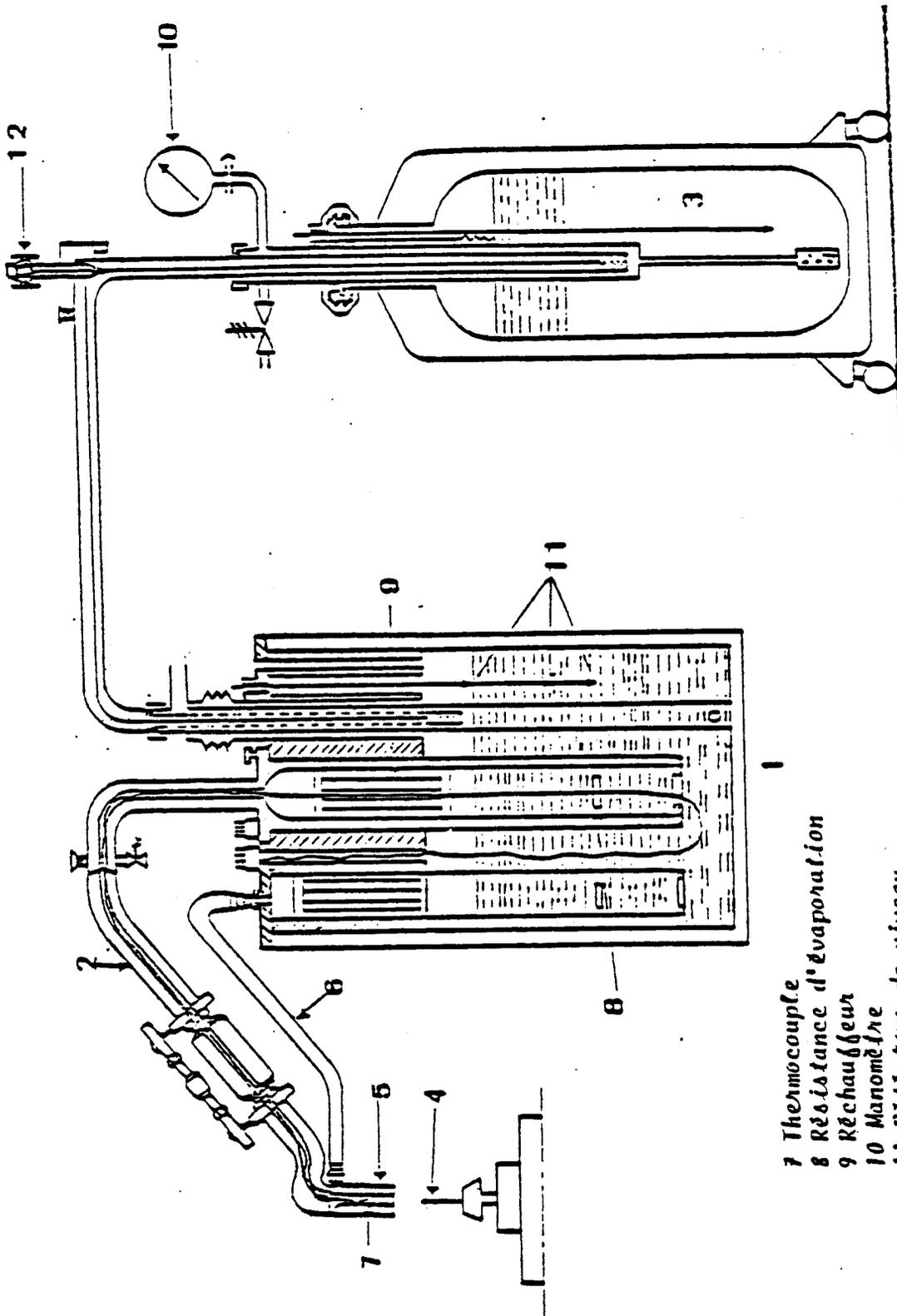


Figure II-4

Schéma du détecteur courbe et de l'analyseur multicanal



- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrode

- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage

Figure II-5

Chambre basse température

REFERENCES

- [1] M. FOULON, Thèse d'état de Lille I (1987).
- [2] Notice technique du diffractomètre Philips PW 1100.
- [3] M. MULLER, Mémoire Ingénieur CNAM, Lille (1981).

CHAPITRE III

RESULTATS PRELIMINAIRES et DETERMINATION DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU COMPOSE CN_{1-x}CL_xADM (x=.25)

III.1 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord les résultats acquis préalablement sur les composés que nous avons étudiés. Ces résultats ont été essentiellement obtenus au laboratoire.

Dans une première partie (paragraphe III-2) il s'agit de rappeler les propriétés physiques du CNADM ($x=0$) dans ses phases d'équilibre ordonnées et désordonnées ainsi que dans des situations de non équilibre obtenues par modification rapide de la température.

Au paragraphe III-3, nous présenterons les propriétés connues des composés mixtes $CN_{1-x} Cl_x ADM$. Ce composé a été beaucoup moins étudié et sera l'objet essentiel de notre travail.

Dans les paragraphes III.2 et III.3 nous nous attarderons sur les expériences de diffusion des rayons X en temps réel effectuées par C. Caucheteux [1,2,3]. Ces études, à la fin desquelles nous avons participé, ont en grande partie inspiré notre travail.

De l'ensemble de ces résultats préalables, nous verrons que le diagramme d'équilibre du composé mixte $CN_{1-x} Cl_x ADM$ ($x=.25$) n'était pas connu au début de cette étude. Aussi dans le paragraphe III-4, nous présenterons une analyse par diffusion des rayons X qui nous a permis d'identifier et de localiser la transformation d'équilibre de ce composé. Cela est un préalable indispensable à l'organisation et à la compréhension de l'étude cinétique dans les états de non équilibre qui est présentée dans les chapitres suivants.

III.2 - RAPPELS DES RESULTATS OBTENUS PREALABLEMENT SUR LE CNADM

La molécule de cyanoadamantane est rigide de formule $C_{10} H_{15} CN$ de symétrie C_{3v} , elle possède un important moment dipolaire $\mu = 3.9$ debye suivant son axe d'ordre 3.

III.2.1 - Phases stables

- PHASE DESORDONNEE A HAUTE TEMPERATURE

A la température ambiante, le CNADM est en phase plastique à désordre orientationnel. Sa structure est cubique à faces centrées de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, la maille cristalline contient 4 molécules [4] et son paramètre $a = 9.81 \text{ \AA}$ à $T = 295 \text{ K}$.

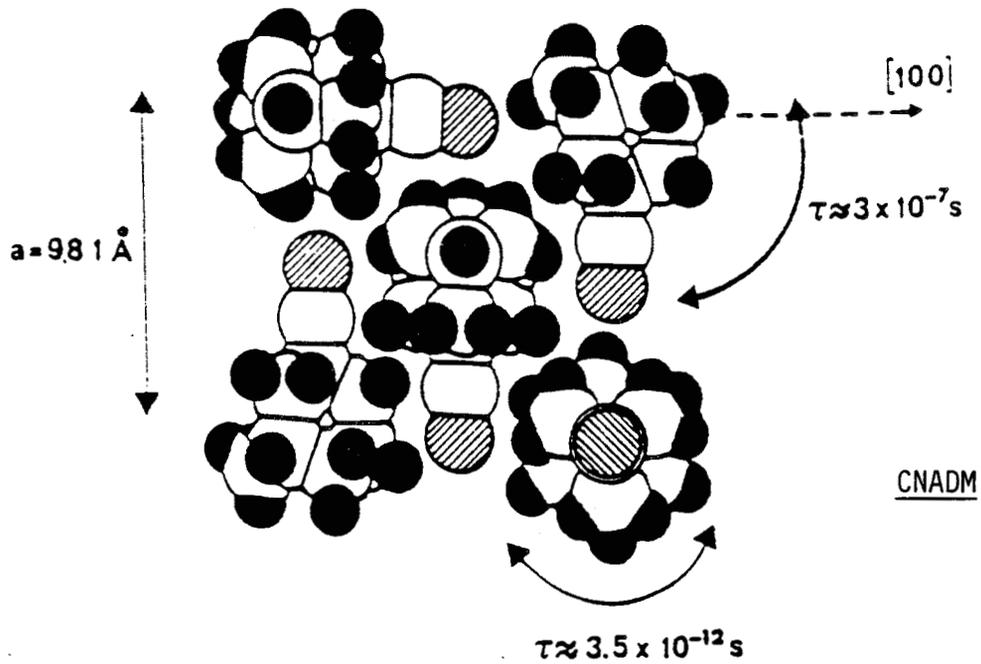


Figure III-1

Exemple de configuration instantannée de molécules dans le plan [100], de la phase plastique I. On observe deux types de mouvements: Le basculement lent des dipôles entre les axes d'ordre 4 et la rotation rapide autour de l'axe dipolaire (d'après Amoureux [4] et coll.).

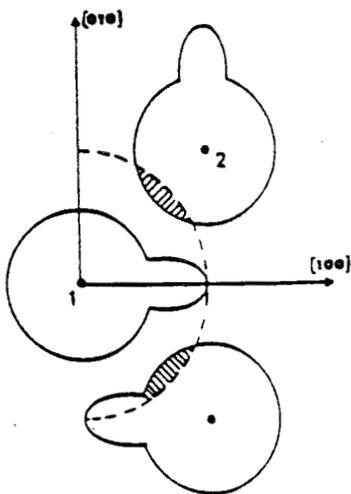


Figure III-2a

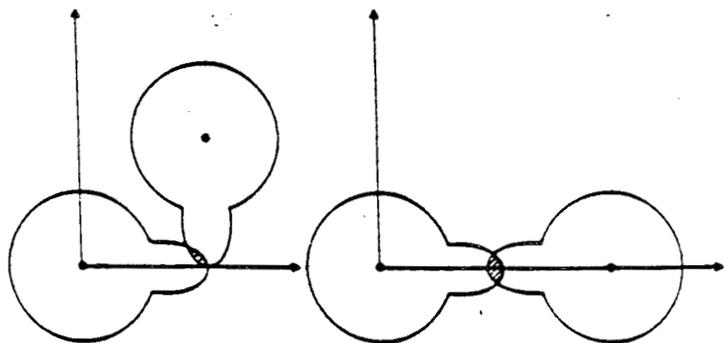


Figure III-2b

Figure III-2

Figure III-2a : Contribution à la détermination du champ cristallin donc de la probabilité d'orientation $P(\Omega)$ avec des maximums localisés dans les directions [100].

Figure III-2b : Restriction d'origine stérique de certaines configurations de molécules 1ères et 2èmes voisines. Cela est à l'origine de modulations de la probabilité double $P(\Omega_1 \Omega_2)$ (d'après Descamps [6]).

L'axe dipolaire de la molécule peut prendre au hasard six orientations étroitement localisées dans les directions $\langle 100 \rangle$ (figure III-1). Les réorientations correspondantes sont lentes avec le temps de résidence $\tau \cong 3 \times 10^{-7} \text{s}$ à $T = 293 \text{ K}$ [5].

D'autre part, des réorientations ont été observées dans un domaine de fréquence beaucoup plus élevé, ces réorientations correspondent à des rotations rapides autour de l'axe dipolaire ($\tau \cong 3,5 \times 10^{-12} \text{s}$) [5].

La figure III-1 nous montre une configuration instantanée possible dans le plan (100). On constate que les effets stériques doivent gêner considérablement les mouvements de basculement dipolaires et imposer des temps de résidence moléculaires inhabituellement long. Les effets stériques sont donc les contraintes principales qui permettent à la phase désordonnée d'être trempée pour donner un verre d'orientation. Leur influence est détaillée sur la figure III-2 [6].

La molécule notée 1 (Figure III-2a) ne peut pas pénétrer dans l'aire hachurée quelque soient les orientations des molécules voisines. Cela correspond à un effet de champs cristallins qui contribue fortement à moduler les probabilités d'orientation $P(\Omega)$ donnant lieu ici, à des puits de potentiel profonds suivant les directions $\langle 100 \rangle$.

De plus, quand les molécules sont dans les directions $\langle 100 \rangle$ (Figure III-2b) il arrive fréquemment que certaines configurations relatives soient complètement interdites du fait des gênes stériques. Ces restrictions peuvent intervenir aussi bien entre molécule 1ère que 2ème voisines.

L'existence de ces répulsions moléculaires a été confirmée par l'étude de l'ordre local qu'elles peuvent créer. Dans une analyse quantitative de la diffusion diffuse $S(\vec{Q})$ du cyanoadamantane, Descamps [7] a montré que les corrélations invoquées induisent une structuration caractéristique du spectre Fig. III-3, structure qui a été confirmée dans tous ces détails par des expériences de diffusion cohérente de neutron par Sauvajol et coll. [8] et des mesures de diffusion diffuse des rayons X (Descamps et coll. [9]).

- PHASE ORDONNÉE A BASSE TEMPERATURE

La phase stable à basse température s'obtient en faisant croître le cristal à une température inférieure à 280 K. Le cristal adopte alors une structure monoclinique notée II, de groupe d'espace $C2/m$ avec 4 molécules par maille [10].

Dans cette phase les dipôles moléculaires ordonnés, sont situés dans les plans (\vec{a}, \vec{c}) (Figure III-4) et s'arrangent selon un ordre antiferroélectrique.

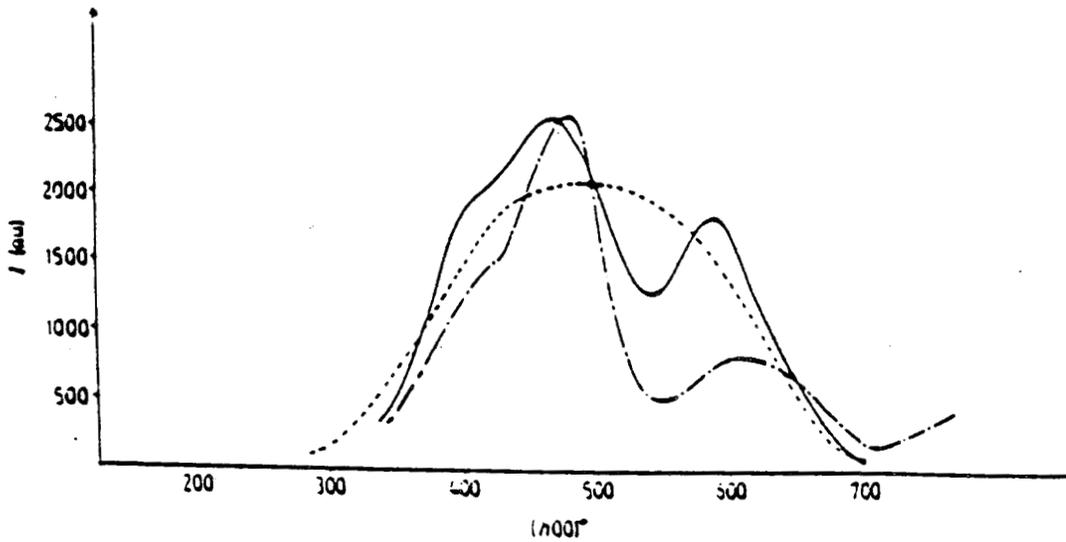


Figure III-3

Diffusion élastique des neutrons le long de l'axe d'ordre 4.
(- - - -) expérimentale ; (---) calculée sans corrélation d'origine stérique ;
(————) calculée avec corrélation d'origine stérique [7].

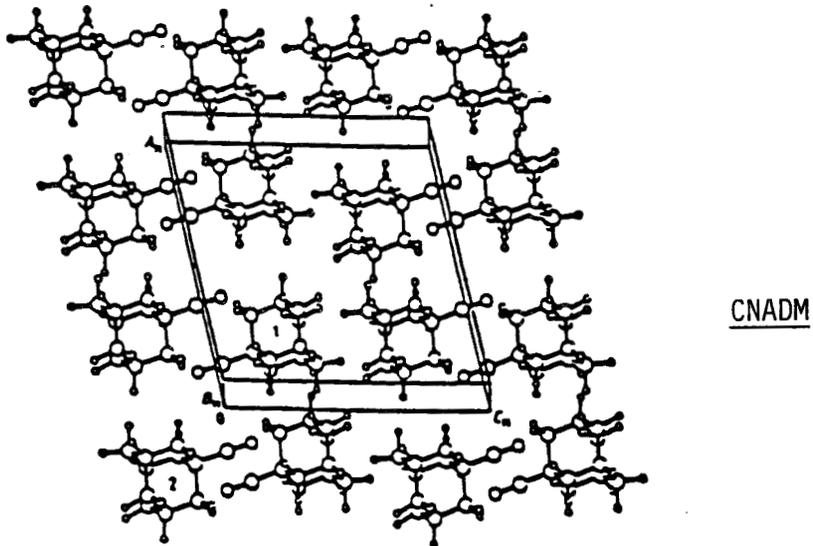


Figure III-4

Arrangement moléculaire dans la phase ordonnée (notée II) à basse température plan (\vec{a}, \vec{c}) .

Il n'y a pas de relation simple entre la structure cubique et monoclinique. L'axe dipolaire s'oriente dans la direction d'ordre 3 du cube, d'une maille cubique très déformée. Aussi la nucléation de cette phase au sein de la matrice cubique I entraîne la destruction d'un échantillon au départ monocristallin. Au tout début de cette transformation quand on peut supposer qu'il y a encore cohérence partielle entre les réseaux, cela se manifeste par une croissance d'intensité ou voisinage des points L de la zone de Brillouin du réseau c-f-c [3], la structure monoclinique est donc très différente de la structure de la phase métastable (notée III) dont nous détaillerons le mécanisme de transformation dans la suite. Cette dernière se manifeste aux points X de la zone de Brillouin.

Le point de transition d'équilibre entre la phase plastique I et la phase II, s'observe au réchauffage. Cette transition est très fortement du 1er ordre et se produit à $T \approx 283$ K, où l'enthalpie de transformation est $\Delta H = (5.5 \pm 0.2)$ KJ/mole. Par contre partant de la phase I il y a un sous refroidissement ΔT important : un échantillon peut supporter pendant plusieurs jours des sous refroidissements ΔT de l'ordre de 35° .

On étudiera de manière quantitative la cinétique de transformation correspondante au chapitre V, on verra que la vitesse maximum de transformation est obtenue pour des ΔT de l'ordre de $50-60^\circ$.

Si l'on trempe assez rapidement et assez profondément la phase I, on atteint un domaine de température où l'on n'observe plus de transformation vers la phase II après des dizaines d'heures. On peut observer alors certaines propriétés caractéristiques d'un verre.

III.2.2 - Phase désordonnée trempée et caractères de l'état vitreux

a) Analyse enthalpique différentielle

Si un échantillon est refroidi rapidement à basse température, son comportement lors du réchauffage présente toutes les caractéristiques d'une transition vitreuse [11].

La courbe de la figure III-5 est obtenue par analyse enthalpique différentielle, l'échantillon étant préalablement trempé jusqu'à 100 K avec une vitesse de refroidissement de 1,5 K/min, puis réchauffé à une vitesse de 40 K par minute . On observe :

- Une anomalie endothermique vers 170 K qui culmine en un pic à 180-183 K et se prolonge par un plateau. Cet accident présente tous les caractères d'une transition vitreuse conventionnelle et permet de définir un T_g [11].

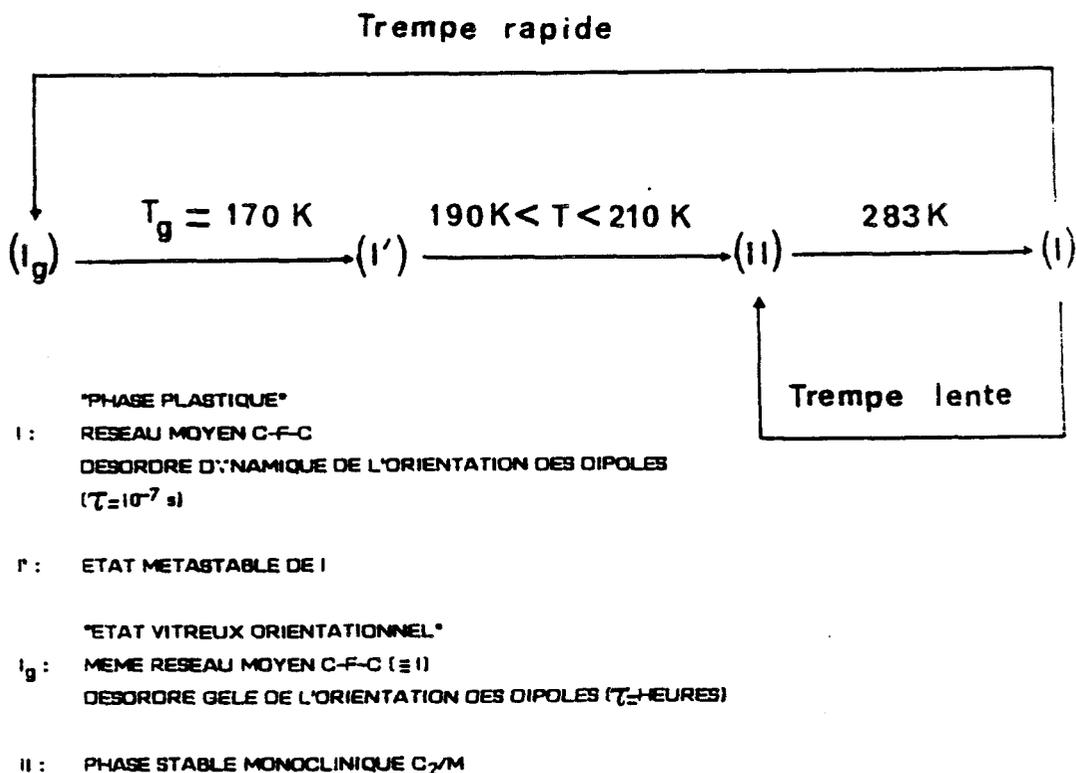
- En poursuivant le réchauffage, on observe la transition irréversible exothermique vers la phase II stable à basse température. Cette recristallisation est extrêmement étalée, commence vers 205 K et présente son extremum à 230 K.

- On observe enfin le pic endothermique à 283 K qui marque la transition d'équilibre (du 1er ordre) entre la phase ordonnée à basse température et la phase plastique.

Ces différents accidents thermiques nous permettent de définir successivement les états I_g (T ≤ 180 K), I', II et I.

Comme nous le verrons, les spectres de rayons X obtenus dans les états I_g et I' sont très semblables à ceux de la phase I d'équilibre - il y a respect de la symétrie cubique en particulier - cela justifie les appellations I_g ≡ I hors d'équilibre et I' ≡ I métastable.

On peut résumer la succession des "phases" que l'on peut rencontrer en fonction de la vitesse et de la profondeur de trempé de la manière suivante :



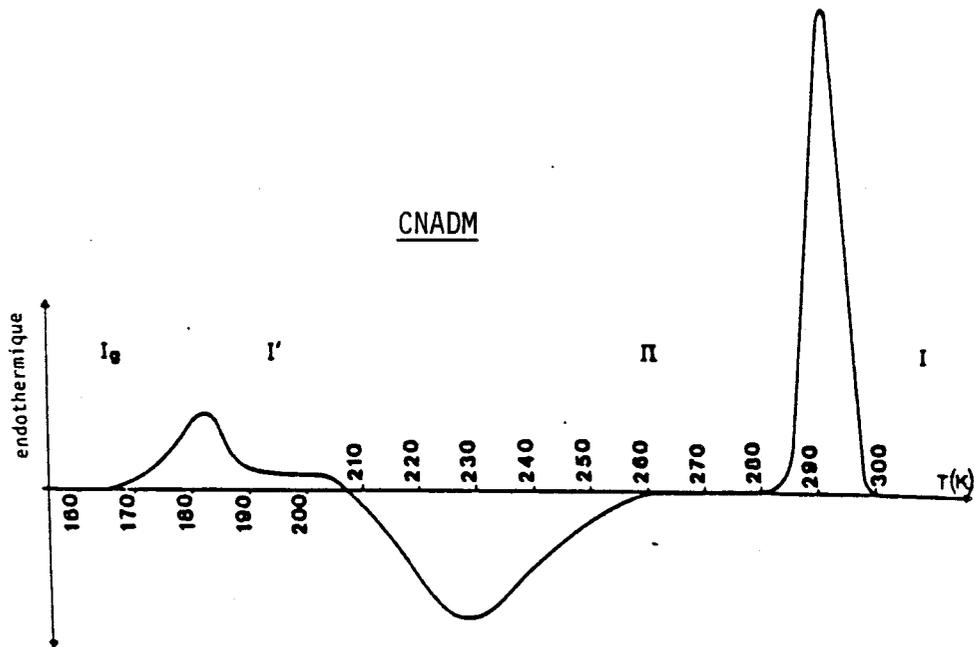


Figure III-5

Courbe de DSC correspondant à une trempe de 300 K à 90 K suivie d'un réchauffage (40K/min).

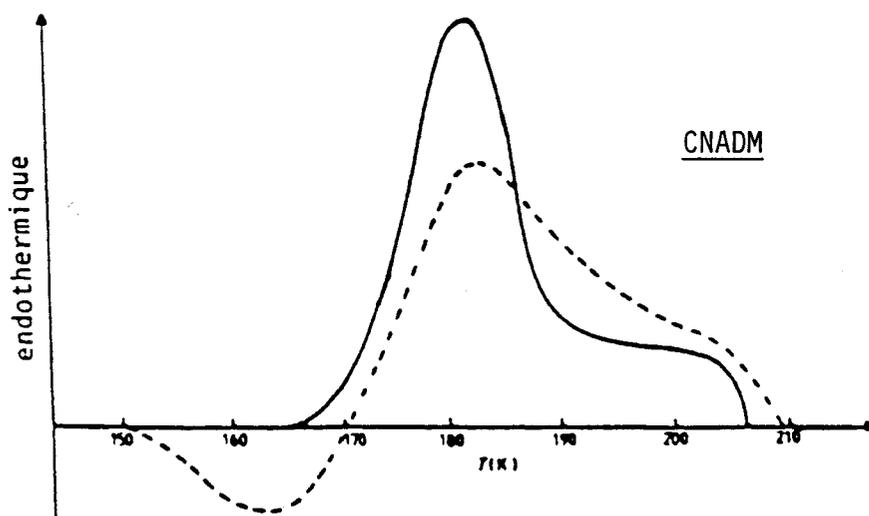


Figure III-6

Courbes de DSC obtenues pendant le réchauffage après trempe rapide d'un échantillon de poudre qui a subi aucun recuit
2 heures de recuit à 160 K.
Cette anomalie de chaleur spécifique est habituellement observée sur les verres (d'après Foulon [10] et coll.).

Un caractère très important du pic endothermique de type vitreux est qu'il dépend de l'histoire thermique de l'échantillon : un vieillissement prolongé de l'échantillon à des températures inférieures à T_g accentue et localise plus précisément le maximum à $T \cong 183$ K (figure III-6).

Ce comportement montre que la "phase" I_g est hors d'équilibre, cette hypothèse a été aussi confirmée par diffraction des rayons X, expériences que nous présenterons dans la suite.

b) Mouvements moléculaires

L'analyse des mouvements moléculaires a été étudiée par différentes techniques expérimentales.

RELAXATION DIELECTRIQUE

Les mouvements de réorientation des dipôles ont été étudiés par relaxation diélectrique [12,13,14]. La molécule rigide de CNADM possède un important moment dipolaire, cela a permis une mesure directe de la fréquence critique f_c des réorientations de ce dipôle pour des températures allant de 77 à 400 K en "phase I" trempée. Pour toutes ces températures, le mouvement de basculement du dipôle est toujours très lent.

- Au-dessus de 220 K, f_c suit une loi d'arrhénius classique avec une énergie d'activation très élevée qui peut être expliquée par l'encombrement stérique très important qui s'oppose au basculement des dipôles

$$f_c = 2.03 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{5940}{T}\right) \quad [III-1]$$

- Entre T_g et 220 K, la fréquence f_c décroît rapidement. Il faut noter que pour $x = 0$, seules trois valeurs de f_c ont été obtenues à 183 K, 184 K, 185 K de sorte qu'il y a un long gap où l'on ne connaît pas les fréquences critiques. De plus, ces mesures ont été faites au réchauffage dans un domaine de température que l'on peut attribuer à la phase I' (figure III-4).

On peut cependant décrire la variation de f_c entre T_g et 400 K par une loi phénoménologique de type Vogel Fùcher Tamman [14]

$$f_c = 6.02 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{2170}{T-107}\right) \quad [III-2]$$

Cette loi de variation est caractéristique des verres conventionnels (figure III-7).

- Dans la phase vitreuse comme dans la phase monoclinique, on n'observe aucun mouvement du dipole à des fréquences supérieures à 10^{-5} Hz. La phase vitreuse correspond donc à un gel des axes dipolaires.

RMN ET DIFFUSION INCOHERENTES DES NEUTRONS

Le second mouvement des molécules est la rotation autour de l'axe moléculaire. La dynamique a été suivie par résonance magnétique nucléaire (RMN) [15] et par diffusion incohérente des neutrons [16]. Ce type de mouvement continue à s'observer à toute température. Il est peu impliqué dans la transition vitreuse. Cependant, il a été noté que les temps sont beaucoup plus distribués en phase vitreuse, ce qui laisse penser que chaque molécule peut voir une grande variété d'environnements [16].

D'autres éléments caractéristiques des verres ont été signalés. Des expériences à très basses températures en particulier (chaleur spécifique, diffusion Brillouin, [17]) ont révélé des anomalies typiques des solides amorphes, associées aux systèmes à deux niveaux.

c) Diffusion et diffraction des rayons X

STRUCTURE DE LA "PHASE" VITREUSE I_g

Des monocristaux de la phase plastique I peuvent être trempés en "phase" I_g. Des clichés de Laüé effectués dans cette phase [1,3] montrent que la symétrie cubique de la phase de départ est préservée. Les détails caractéristiques du cliché effectué à température ambiante se retrouvent en phase trempée. Cela prouve que la structure cristalline et en particulier le désordre des dipôles est pré-servé : la structure cristalline a pu être établie à 110 K [18]. Elle a montré en effet que le groupe d'espace est Fm3m avec une disposition moléculaire moyenne analogue à celle de la phase I et un paramètre $a = 9.66 \text{ \AA}$. Nous avons vu cependant que le désordre dipolaire est quasiment gelé dans cette phase.

MISE EN ORDRE LOCAL : [1,2,7,19,20]

Des balayages systématiques de l'espace du réseau réciproque à l'aide du diffractomètre (PW 1100), ont révélé l'existence en phase vitreuse des taches diffuses localisées autour des réflexions interdites du réseau cubique à faces centrées, c'est-à-dire en bord de zone de Brillouin aux points X (figure III-8).

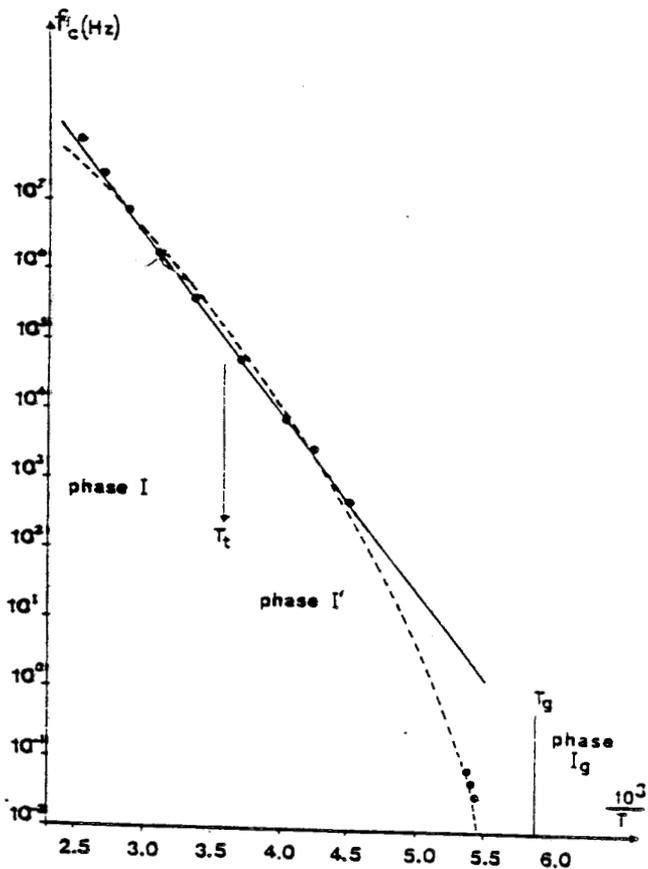


Figure III-7

Fréquence de réorientation des dipôles en fonction de $\frac{1000}{T}$. Le trait continu correspond à la loi d'Arrhénius, les pointillés à la loi de Vogel-Fulcher Tamman (d'après Amoureux [14] et coll.).

CNADM

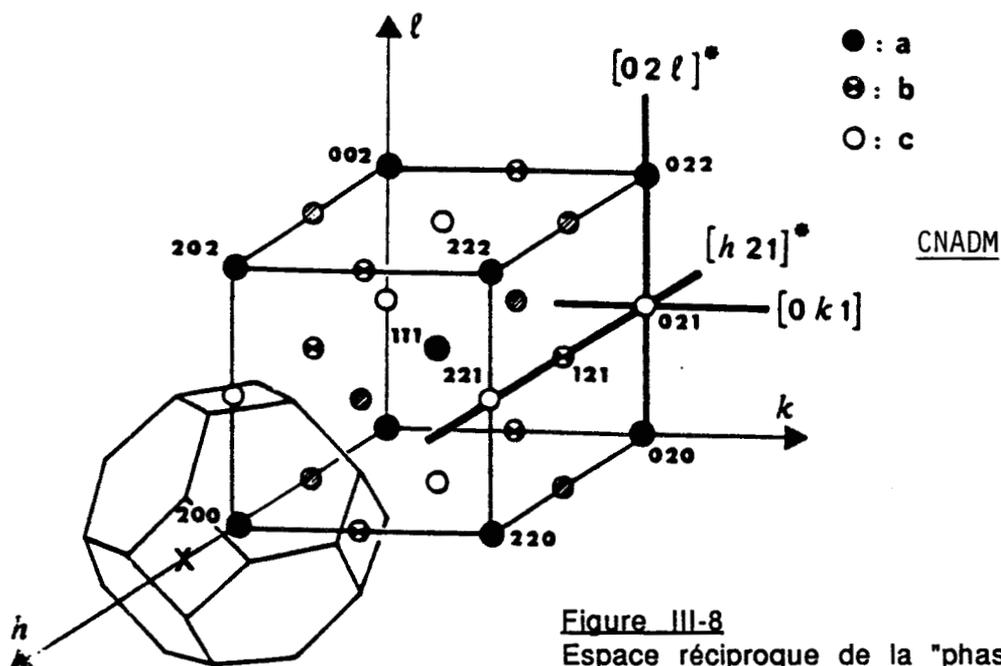


Figure III-8

Espace réciproque de la "phase vitreuse" montrant la localisation des pics diffus observés en bord de zone (aux points X). La répartition en types a, b et c correspond à l'hypothèse d'une structure locale quadratique (d'après Descamps [9] et coll.).

Des balayages analogues, en phase plastique à température ambiante, ne révèlent que des traces très faibles de cette diffusion. La figure III-9 donne un exemple de balayage le long de la direction du réseau réciproque [H21] qui indique la présence de trois taches diffuses pour $H = 0,1$ et 2 . Ces taches correspondent à des points X de la zone de Brillouin centrés respectivement.

L'analyse de l'ensemble des taches de diffusion montre que celles-ci sont liées à l'existence d'un ordre local impliquant très vraisemblablement les axes dipolaires. Ceux-ci s'ordonnent suivant un arrangement local pseudo-quadratique ce qui implique l'existence de trois familles de domaines se développant selon les axes principaux du réseau cristallin (figure III-10).

Deux descriptions différentes de cet ordre local peuvent être envisagées à priori pour rendre compte des résultats expérimentaux.

- Celle d'un ordre local se développant en moyenne de manière identique à partir de chaque molécule du réseau et est caractérisée par une fonction de corrélation du type Ornstein-Zernicke :

$$\langle \mu(\mathbf{0}) \cdot \mu(\vec{r}) \rangle = \frac{\text{EXP}\left(-\frac{r}{2L}\right)}{|\vec{r}|}$$

$\mu(\vec{r})$ est un paramètre caractérisant l'orientation moléculaire au site \vec{r} , L est la longueur de corrélation.

- Celle de micro-domaines de molécules ordonnées plongés dans une matrice de molécules désordonnées du point de vue de leurs orientations.

D'autre part, des expériences de diffusion neutronique [20] ont confirmé l'existence des taches diffuses donc de l'ordre local et ont permis de mettre en évidence le caractère élastique de la diffusion. Cela montre que ce sont les dipôles qui sont impliqués dans la mise en ordre.

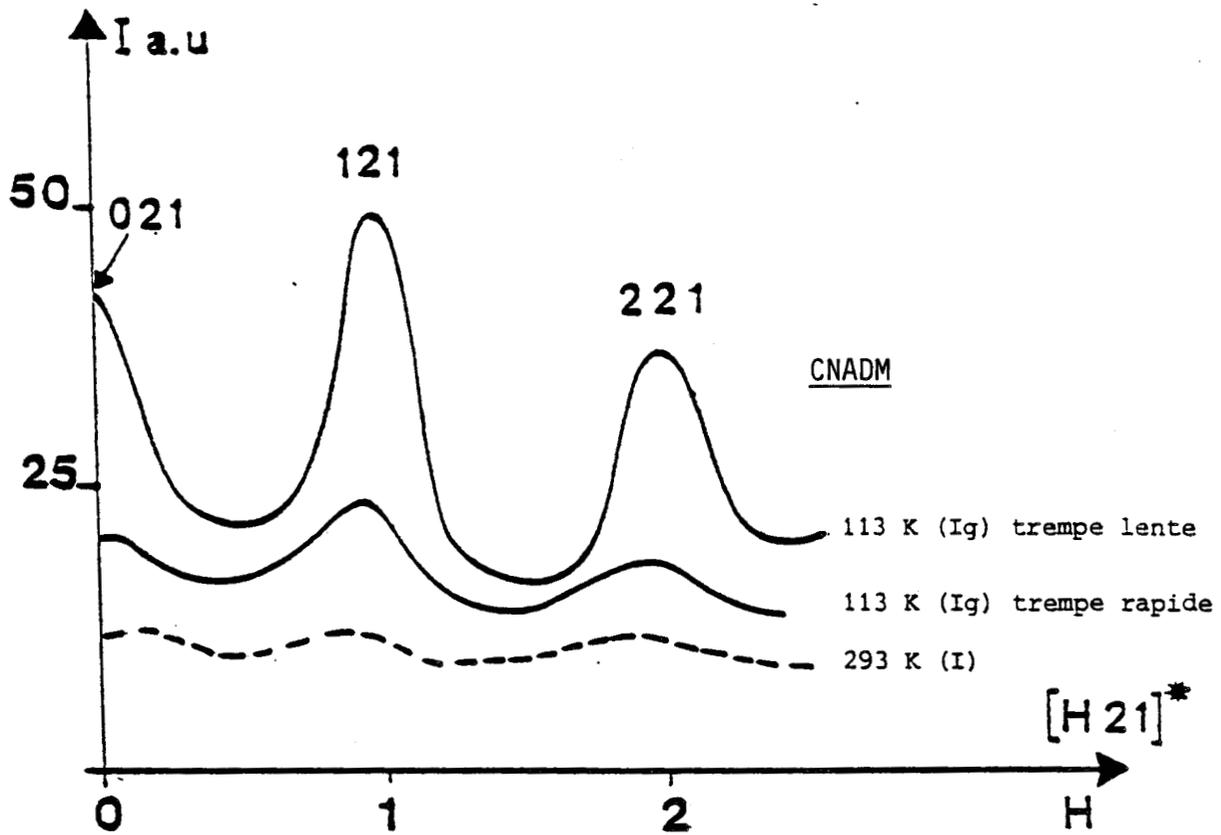


Figure III-9

Balayage de l'espace réciproque selon la direction $[H21]$ en phase plastique (I) et vitreuse Ig du CNADM ($x=0$). Des pics de bord de zone apparaissent en 021, 121 et 221.

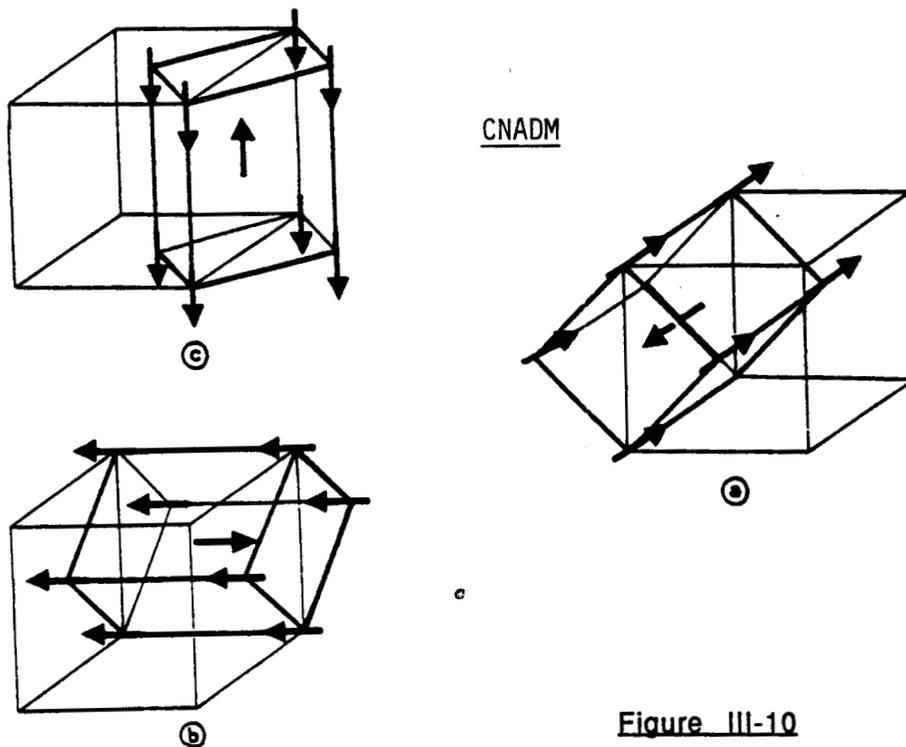


Figure III-10

Orientation des mailles quadratiques locales (a,b,c).

CARACTERE DE NON EQUILIBRE DE LA STRUCTURE LOCALE

1- Influence de la vitesse de trempe [1,19]

La figure III-9 montre des mesures effectuées à la même température sur des échantillons trempés différemment. On constate que l'intensité et la largeur des taches diffuses dépend fortement de la vitesse de trempe : les échantillons trempés rapidement (150°K/min) révèlent des taches diffuses d'intensité relativement faible, donnant un spectre de diffusion à peine plus modulé que celui enregistré à température ambiante. Les mesures effectuées sur des échantillons trempés plus lentement (en 5 minutes environ) montrent des taches plus fines et plus intenses. Ces observations montrent que le spectre diffracté dépend fortement de l'histoire préalable de l'échantillon. Cela permet d'affirmer que la phase vitreuse est hors d'équilibre.

2 - Cinétique de la mise en ordre

a) Courbes d'évolution isotherme

L'étude systématique temporelle et spatiale [19], des raies de surstructure localisées aux points X (figure III-11) a permis de fournir des renseignements sur la cinétique de mise en ordre correspondante.

Les expériences n'ont pu être réalisées que pour des températures inférieures à 180 K car aux températures supérieures, la recristallisation vers la phase monoclinique II entraîne une destruction rapide du monocristal.

Sur la figure III-12 est représentée, pour différentes températures, l'évolution temporelle de la hauteur au pic d'une des raies de surstructure les plus intenses (121), par des balayages systématiques le long de la direction [H21]*. Les caractères essentiels des évolutions sont les suivants :

- $172 \leq T < 180$ K, l'évolution est précédée d'une période "d'incubation" (40 minutes à 177 K) pendant laquelle le pic est perceptible mais peu intense, large et stationnaire. Ce niveau d'intensité est atteint en un temps très bref après la trempe. Par la suite, la cinétique suit une évolution temporelle sigmoïdale. A la fin de l'évolution le profil du pic de surstructure est stable mais de largeur supérieure à la résolution expérimentale. Cela semble indiquer qu'il y a un arrangement métastable de domaines gelés de très petites tailles (diamètre $\cong 55$ Å).

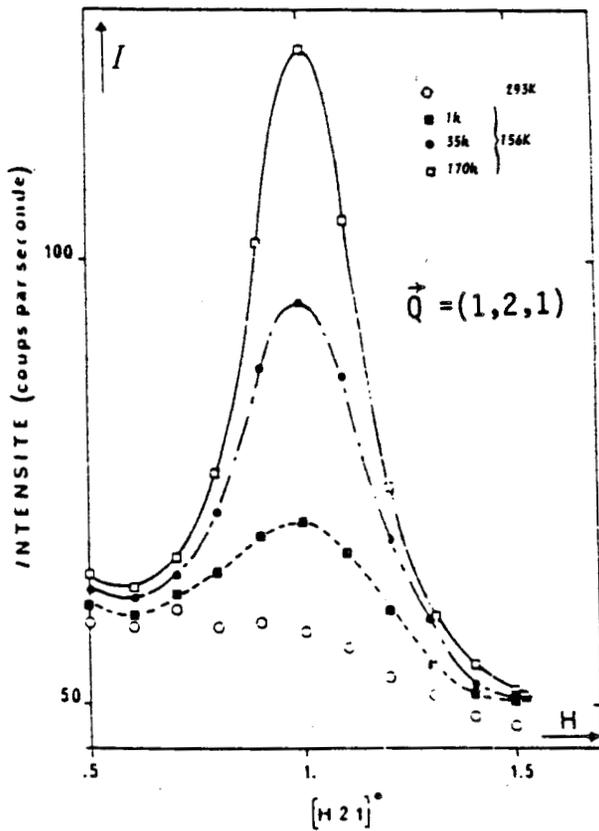
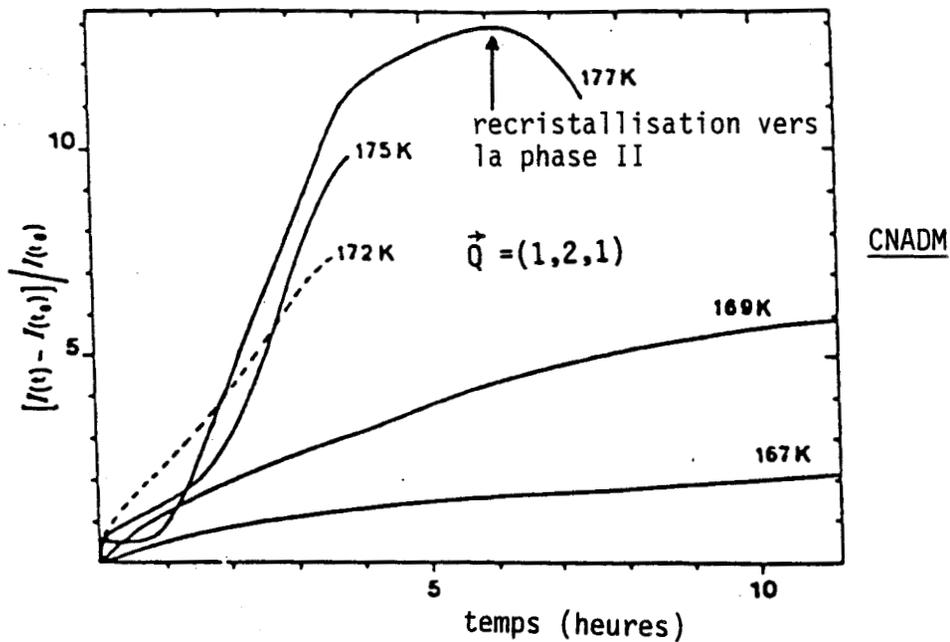


Figure III-11

Exemple d'évolution du profil du pic 121 pendant le vieillissement isotherme. On observe la croissance et l'affinement lent du profil.

CNADM



CNADM

Figure III-12

Cinétique d'évolution de l'intensité au pic du profil 121 pour différentes températures.

On observe pour :

- 1) $T > 172$ K. Régime à haute température (métastabilité) caractérisé par un temps d'incubation ;
- 2) $T \leq 172$ K. Régime à basse température (instabilité), évolution du pic immédiatement après trempe ;
- 3) Recristallisation vers la phase monoclinique II après 6 heures de recuit à $T=177$ K.

- $T < 172$ K. Il n'y a pas de période d'incubation. Au contraire, la vitesse qui est fonction croissante de la température est maximum au début du vieillissement et décroît continuellement ensuite. L'évolution est lente et le temps de relaxation qui lui a été associé est de l'ordre de 40 heures à $T = 156$ K. Une saturation claire n'a jamais pu être atteinte, mais les diamètres des domaines ordonnés n'ont jamais dépassé 40 Å en fin d'expérience.

En fait, la transition vers le régime basse température ($T \leq 172$ K) se fait par réduction progressive du temps d'incubation. Les évolutions instantanées observées dans ce domaine de température peuvent correspondre à un régime d'instabilité [21] de type décomposition spinodale. Par contre, les évolutions temporelles (sigmoïdes) observées à haute température $T > 172$ K suggèrent un processus de nucléation croissance.

D'autre part, sur la figure III-13 est présentée la superposition de 120 fonctions de formes déduites des profils expérimentaux provenant d'enregistrement réalisés durant les 7 jours de vieillissement à 156 K. Elles sont tracées en fonction de la variable réduite $\frac{h}{\Gamma(t)}$ (ou $\Gamma(t)$ est la mi largeur à mi hauteur en U.R.R.) et normées à l'unité au maximum du pic. Cette figure montre que l'existence d'une fonction de forme universelle [19,22], pour le régime à basse température, qui est bien vérifiée sur l'ensemble du domaine temporel exploré. Ce profil s'ajuste bien sur une gaussienne de même largeur.

3 - Réversion des domaines

Si après vieillissement, le cristal est réchauffé à une vitesse de quelques degrés par minute, on observe aux environs de 183 K une évolution rapide et en sens opposé des pics de Bragg et de surstructure (figure III-14), cela montre un rétablissement de l'ensemble du spectre enregistré immédiatement après trempe. Le niveau de la diffusion au point X est même pendant un bref instant inférieur à ce qu'il était et s'élève légèrement ensuite. Si le réchauffage est arrêté, la situation est alors semblable à celle de la période d'incubation caractéristique des vieillissements aux températures supérieures à 172 K.

Cependant, sur plusieurs expériences, il a été montré que la température à laquelle se produit le rétablissement du spectre n'est pas fixe. Elle change un peu avec le vieillissement et apparaît d'autant plus élevée que ce dernier a été poursuivi pendant un temps plus long et à plus haute température. Par ailleurs, il apparaît clairement que la réversion est le mécanisme qui accompagne au réchauffage l'absorption de la chaleur observée à T_g [23].

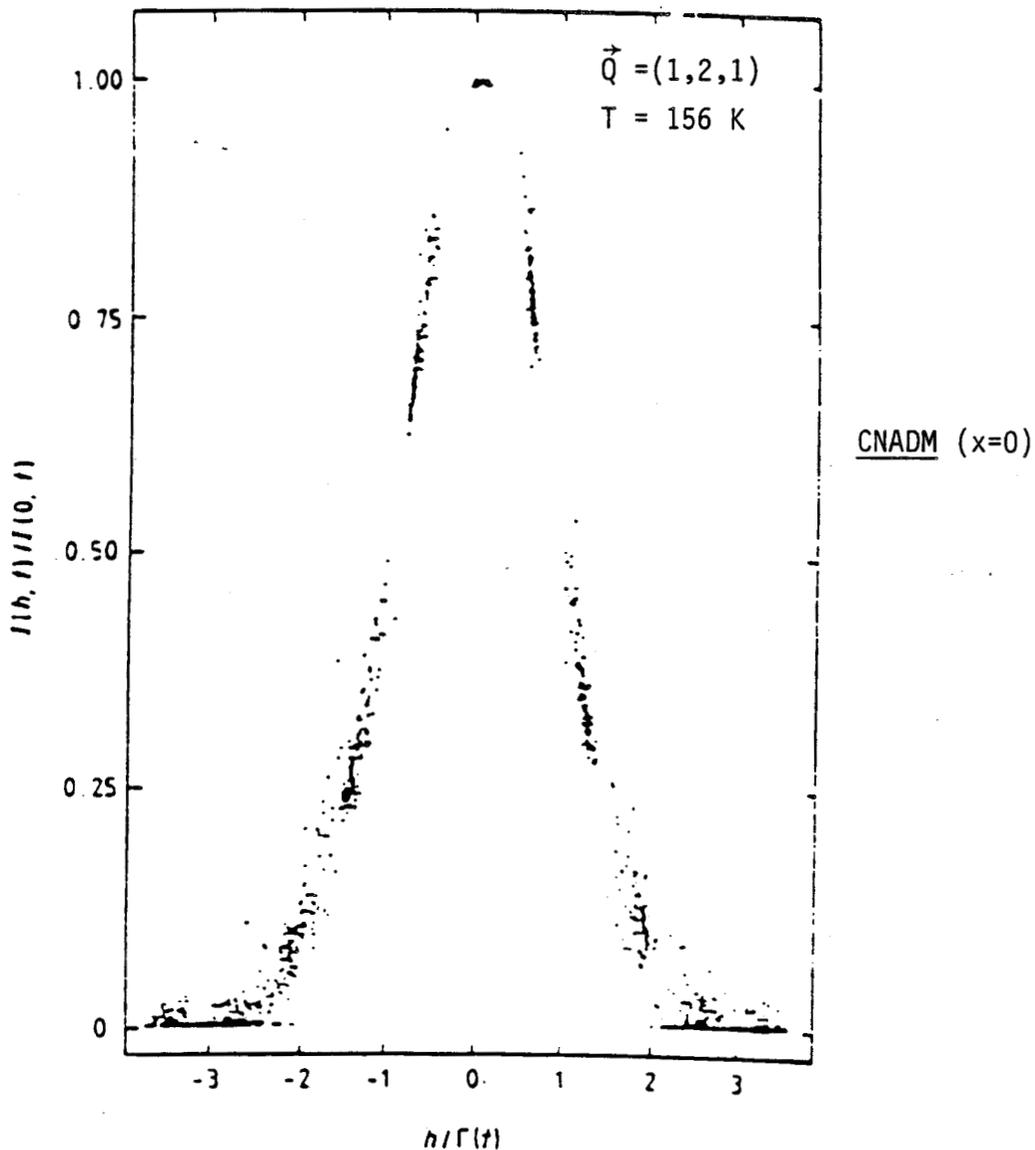


Figure III-13

L'intensité $I(h, t)$ de 120 profils expérimentaux du pic 121, normée à l'unité au sommet du pic, est exprimée en fonction de la variable réduite $\frac{h}{\Gamma(t)}$. Ces profils ont été pris régulièrement au cours du temps pendant 7 jours de vieillissement à 156 K. On constate que l'on a une forme unique et donc que l'évolution du facteur de structure satisfait à une loi d'échelle dynamique avec une longueur caractéristique Γ^{-1} (d'après Descamps et coll. [19]).

Cette réversion présente de nombreux aspects d'une transition de phase. Cependant, l'influence de l'histoire thermique préalable sur sa température laisse penser que c'est un mécanisme de non équilibre. Malheureusement pour le composé ($x = 0$) toute investigation est interrompue par la recristallisation vers la phase II décrite dans le paragraphe suivant. Aucune certitude quand à la nature exacte de cette réversion n'a pu donc être tirée.

RECRISTALLISATION VERS LA PHASE MONOCLINIQUE (II) [3]

Sur la figure III-12 pour $T = 177^\circ\text{K}$, on observe qu'au bout d'un certain temps, environ six heures après la trempe, la cinétique de mise en ordre est interrompue par la chute rapide de l'intensité aux points X. Simultanément, on observe une diminution de l'intensité des raies de Bragg principales et au début tout ou moins, une augmentation d'intensité localisée autour des points L de la zone de Brillouin. Cela traduit la recristallisation vers la phase II monoclinique à cette température (figure III-15) qui entraîne très rapidement la destruction du monocristal qui devient opaque.

Cette recristallisation vers la phase II a été observée également à la fin de l'expérience présentée sur la figure III-14. Après la réversion, l'état métastable (I') reversé n'a pu être suivi que pendant 20 minutes. Après quoi est survenue la chute rapide des intensités des raies de Bragg principales et la destruction du cristal.

Sur ce composé, la nucléation de la phase II empêche donc une étude détaillée de la phase métastable I' et de la cinétique d'évolution de la phase pseudoquadratique III.

Pour le composé ($x=0$), on peut donc schématiser le diagramme d'enthalpie libre en fonction de la température de la manière suivante :

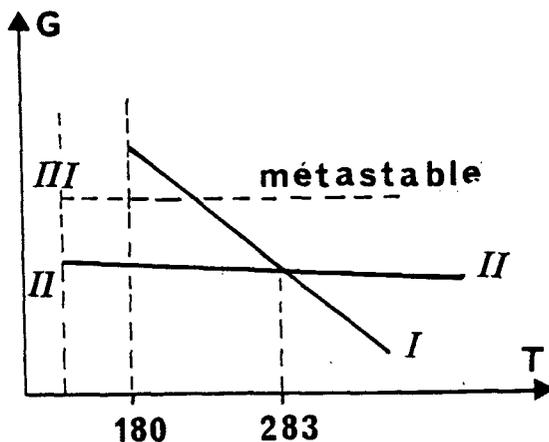
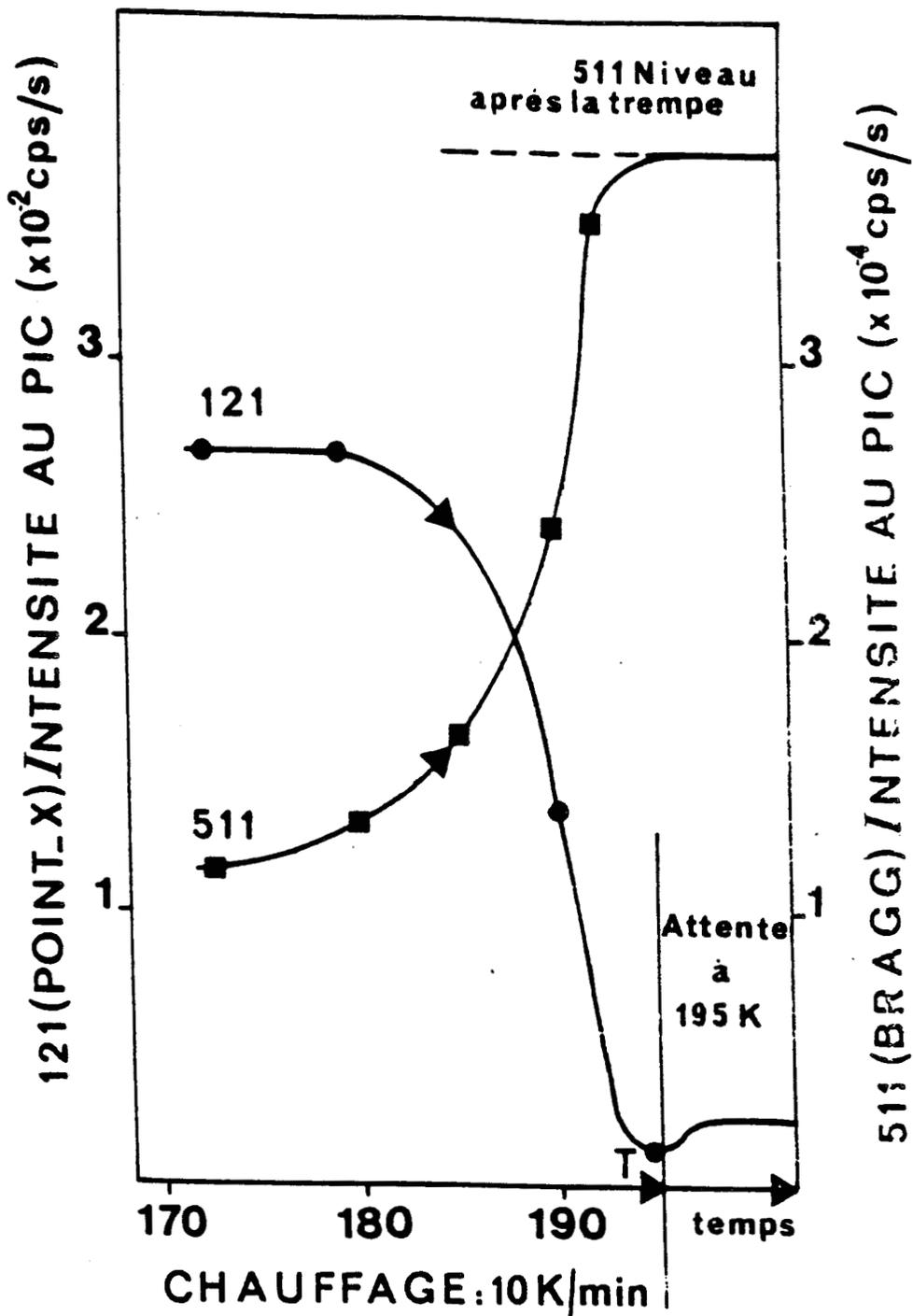


Diagramme enthalpie libre schématisé du composé $x=0$



CNADM ($x=0$)

Figure III-14

Reversion des domaines à la transition vitreuse pendant un réchauffage rapide, lequel est suivi d'un bref recuit à 195 K. On constate un effondrement de la diffusion au point X (121) alors que la raie principale 511 retrouve le profil et le niveau qu'elle avait initialement. Au cours du recuit à 195 K, on remarque que le niveau de la diffusion au point X n'est pas nul.

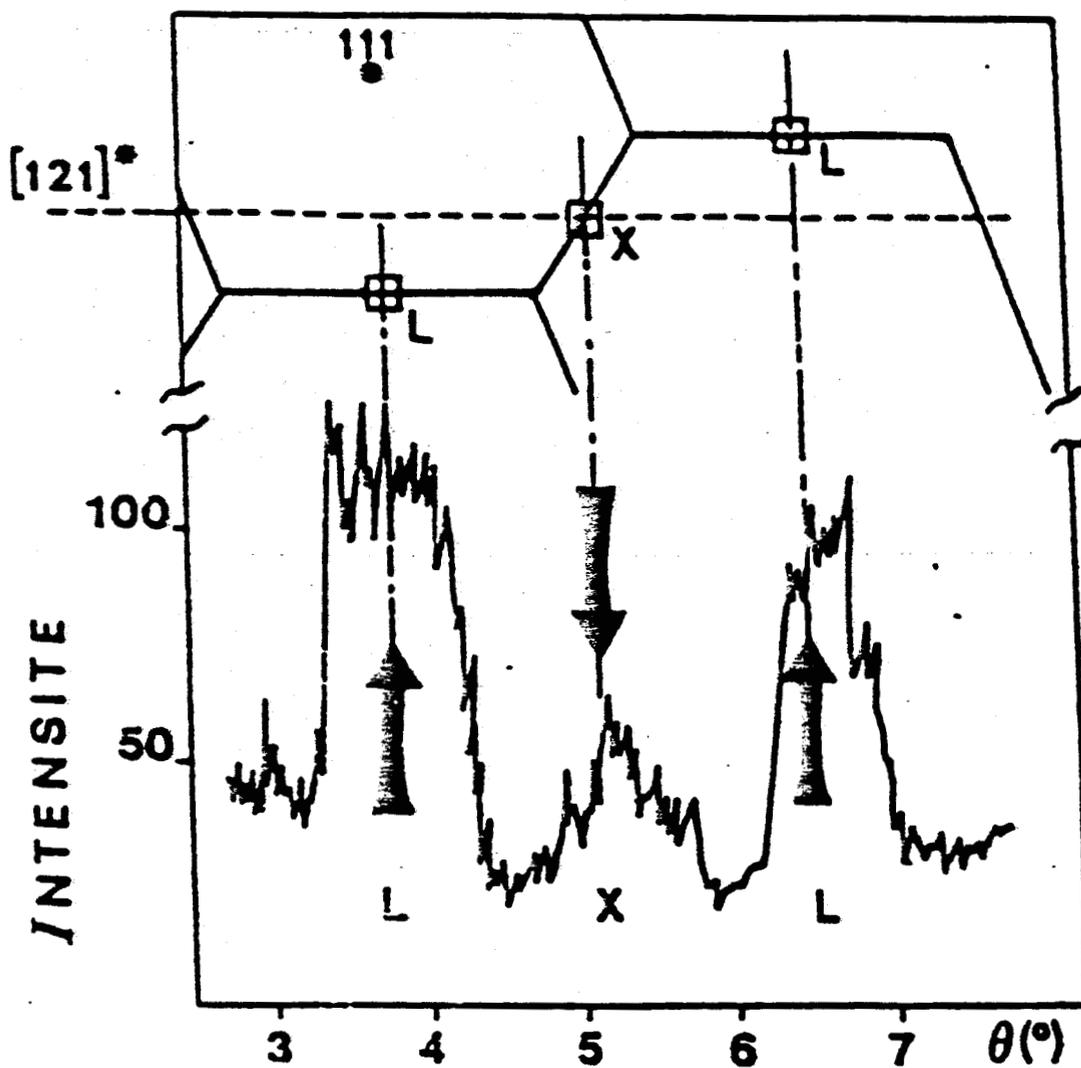


Figure III-15

Le balayage de la direction $[121]^*$ permet d'observer le voisinage de 2 points L. Quand la recristallisation vers la phase II intervient, on observe que le flux diffusé augmente aux points L et diminue aux points X (C. Caucheteux [1]).

- I : Phase cubique désordonnée stable pour $T > 283$ K
- II : Phase monoclinique stable pour $T < 283$ K
- III : Phase métastable pseudoquadratique (observable uniquement pour $T \leq 180$ K).

Nous allons voir que la recristallisation ne survient pas dans le cas de la solution solide du cyanoadamantane (75 %) et du chloroadamantane (25 %), $CN_{1-x} Cl_x$ ADM ($x = .25$).

L'objet de cette thèse est l'étude détaillée de la cinétique associée à la transformation du premier ordre III-I. Cela permettra d'éclaircir ce qui n'a pas pu être observé que partiellement dans le cas du composé ($x = 0$) à savoir : la cinétique, et l'ensemble des problèmes associés à la réversion.

III.3 - RAPPELS DES RESULTATS OBTENUS PREALABLEMENT SUR LE COMPOSE MIXTE

$CN_{1-x} Cl_x$ ADM

III.3.1 - Phase désordonnée à haute température

Le composé pur cyanoadamantane (CNADM) et le chloroadamantane (Cl-ADM) ont la même structure cristalline $Fm\bar{3}m$ à température ambiante [23]. Les phases sont toutes deux caractérisées par un désordre orientationnel des dipôles entre les positions d'équilibre confondues avec les axes d'ordre 4 du réseau cubique. Ce caractère structural est aussi celui des solutions solides de $CN_{1-x} Cl_x$ ADM [23,24]. On note cependant une légère augmentation du paramètre de la maille par rapport au CNADM à température ambiante (pour la concentration $x = .25$, $a = 9.83$ Å).

III.3.2 - Phase désordonnée trempée et problème associé à l'existence de la phase stable à basse température

La phase désordonnée I peut être trempée de la même manière que pour le composé ($x = 0$), cela est possible pour les échantillons dont la concentration en Cl-ADM est inférieure à 70 %. La structure de la phase trempée à basse température ($T = 110$ K) reste identique à la phase de départ à la contraction près des paramètres [23,24].

Dans tout le domaine de concentration où une trempée est possible ($x < 70$ %), le réchauffage après trempée brutale de la phase plastique I a permis de détecter une anomalie endothermique de type transition vitreuse, qui se trouve dans le même domaine de température que pour le composé pur CNADM, c'est-à-dire $T_g \cong 183$ K. Cette dernière dépend beaucoup de l'histoire thermique de l'échantillon [23,24].

Un autre pic endothermique a été observé à plus haute température vers 237 K pour $x = .25$. Ce pic endothermique a été attribué à une transition d'équilibre. Celle-ci était supposée être la transition monoclinique cubique dont la température serait abaissée par le fait du mélange. Les études que nous présentons dans ce mémoire ont permis de clarifier le diagramme d'équilibre en précisant en particulier le caractère structural de la phase d'équilibre à basse température.

III.3.3 - Manifestation de non-équilibre

Les phénomènes décrits dans ce paragraphe, qui marquent le début de cette thèse, ont été obtenus en travaillant conjointement avec C. Caucheteux. En entreprenant une étude par diffraction des rayons X résolue en temps du composé mixte ($x = .25$) trempé sur le modèle de ce qui avait été fait pour le CNADM, nous avons mis en évidence des comportements similaires mais aussi des différences essentielles. Ils peuvent se résumer de la manière suivante :

- MISE EN ORDRE LOCALE DE TYPE III

Les mesures effectuées sur des monocristaux trempés ont révélé la présence de taches diffuses aux points X de la zone de Brillouin qui correspondent à une structure ordonnée locale pseudo-quadratique (III) absolument identique à celle décrite en III.2-2-c pour le CNADM.

- ABSENCE DE RECRISTALLISATION MONOCLINIQUE (II)

Cependant à aucune température nous n'avons pu observer la destruction de l'échantillon qui accompagnait la recristallisation vers la phase II. Nous n'avons pas non plus noté d'accumulation d'intensité autour des points L de la zone de Brillouin analogue à ce qui a été présenté sur la figure III-15. Cela a permis une investigation plus large aussi bien en temps qu'en température.

- CINETIQUE ET REVERSION DE L'ORDRE DE TYPE III

La figure III-16 illustre l'ensemble des phénomènes observés quand on fait subir à l'échantillon préalablement trempé des étapes successives de réchauffage et de vieillissement isotherme. Elle montre l'évolution de l'intensité au point X : 121 qui est le reflet de la mise en ordre de type III en fonction des différents traitements thermiques (notés de 1 à 4).

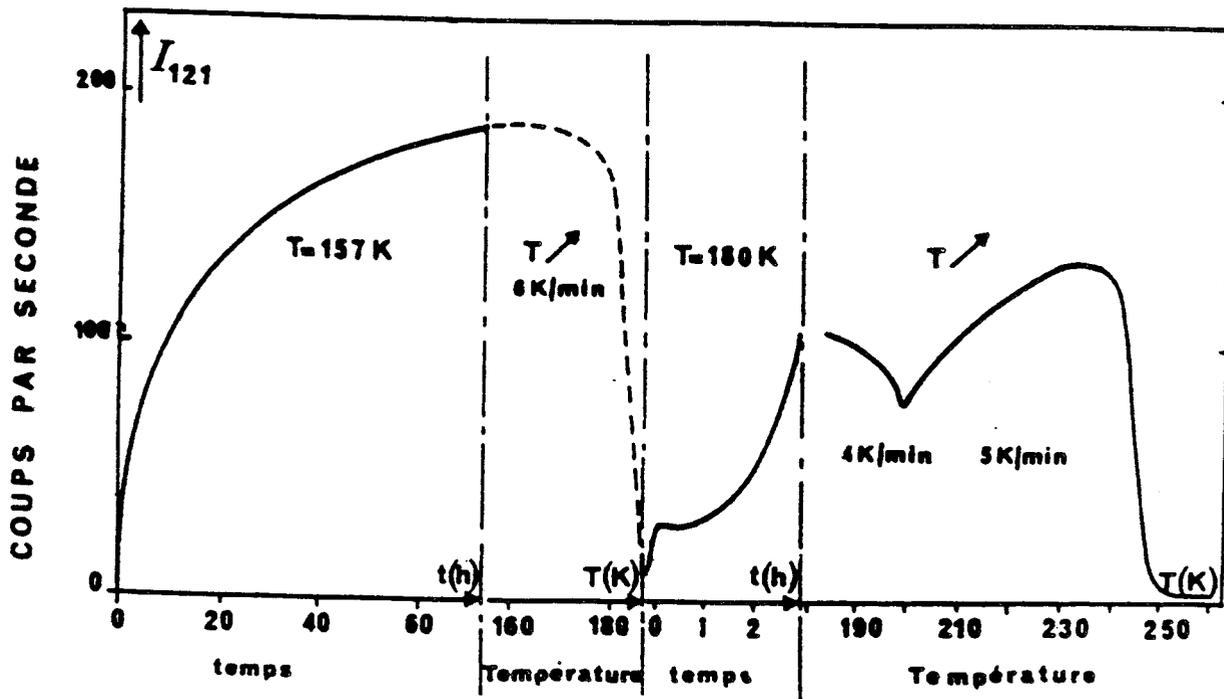


Figure III-16

Evolution de l'intensité au point X 121 qui est le reflet de la mise en ordre de type III en fonction des différents traitements thermiques. On remarque 4 étapes :

- 1) Recuit à 157 K pendant 70 heures,
- 2) Réchauffage, reversion vers 180 K,
- 3) Recuit à 180 K pendant 3 heures,
- 4) Réchauffage : une nouvelle reversion vers 199 K et finalement la transition III-I vers 237-240 K.

1 : Lors du recuit de 60 heures à 157 K, on observe une évolution de l'intensité au pic sans incubation analogue au régime d'évolution à basse température du CNADM.

2 : Si après ce vieillissement on réchauffe rapidement l'échantillon ($dT/dt \cong 6K/min$), on note vers 180 K une diminution rapide d'intensité qui marque la restauration de l'état désordonné homogène. Cela est analogue à la reversion enregistrée sur le CNADM (figure III-14). Dans ce dernier cas lors d'un nouveau vieillissement isotherme à température un peu plus élevée, on ne pouvait observer la survie de la phase métastable reversée que pendant une vingtaine de minutes en raison de la recristallisation vers la phase II.

3 : Dans notre cas lors d'un vieillissement isotherme à 180 K, après une période d'incubation d'une heure environ, on observe une nouvelle croissance du pic donc une nouvelle mise en ordre de type III.

4 : Si après ce vieillissement, on réchauffe le cristal (4K/min), on peut observer une nouvelle reversion partielle à $\cong 199$ K et finalement l'intensité s'annule rapidement et définitivement vers 237-240 K.

La nouvelle croissance d'intensité après reversion observée dans la partie 3 confirme ce qui n'avait pu être pressenti dans le cas du CNADM : la reversion est un mécanisme de non équilibre et non une transition de phase d'équilibre entre la phase III et la phase I. D'après la figure III-16, cette dernière se situerait donc à 237-240 K où la chute finale d'intensité est enregistrée.

Il est à noter que les chutes d'intensités observées à 180 K et 237 K sont parallèles aux pics endothermiques relevés par analyse enthalpique différentielle. Notre étude aux rayons X montre clairement que dans les deux cas c'est la structure de type III associée aux taches de surstructure de point X qui est en cause. En aucun cas n'apparaissent des diffusions aux points L qui sont la manifestation de la structure monoclinique pour le CNADM. Cela permet d'affirmer que 237-240 K ne marque pas une transition II-I mais au contraire, selon la notation précédente, une transition III-I.

La question importante est alors la suivante : est-il possible d'éviter les multireversions de la structure du type III pour ne mettre en évidence que la transition de phase d'équilibre entre la phase III et la phase I ?

Pour conclure ce paragraphe, il est à noter que les vitesses de réchauffage qui ont été utilisées dans les parties 2 et 4 de la figure III-16 et qui ont permis d'observer des

réversions ont été en moyenne de l'ordre de 5K/min. C'est à priori en modifiant la vitesse de réchauffage que l'on peut espérer ne mettre en évidence que la transition.

III.4 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU COMPOSE ($x = .25$)

a) Evolution sous réchauffage très lent (raie 300)

Pour mettre en évidence sans ambiguïté la transition de phase d'équilibre (III-I), nous avons suivi une raie de surstructure lors de réchauffages à vitesses beaucoup plus lentes que celles utilisées dans les étapes 2 et 4 de la figure III-13. Cela afin de nous rapprocher le plus possible de l'équilibre à chaque température.

Ces expériences ont été effectuées après des étapes de vieillissement isotherme à basse température qui feront l'objet par elles-mêmes d'une étude détaillée au chapitre IV.

L'expérience particulière que nous décrivons ici a été obtenue après trempe d'un monocristal à 159 K. L'échantillon a été tout d'abord recuit en imposant des paliers successifs à des températures croissantes : 49 heures à 159 K, 21 heures à 168 K, 3 heures à 172 K, 1 heure à 174 K. Les cinétiques d'évolution correspondantes de l'intensité au point de surstructure 300 sont reportées sur la figure III-17.

L'évolution de la raie 300 a été ensuite suivie lors d'un réchauffage à vitesse lente (de valeur moyenne $\cong 0.06$ K/min). On peut constater sur la figure III-18 que l'intensité ou pic commence à augmenter rapidement vers 187-189 K avec une croissance forte à 199-200 K. L'intensité diminue ensuite très faiblement de $\cong 10$ % entre 199 et 235 K et subit une chute brutale vers 237 K.

Nous voyons par cette expérience qu'en utilisant une vitesse assez lente, on peut éviter les reversions signalées précédemment et l'on n'observe finalement que la transition III-I vers 237. Il est difficile d'analyser les augmentations plus ou moins rapides d'intensité notées lors de la remontée. Des conclusions plus sûres seront tirées des analyses isothermes (chapitre IV).

Le chapitre suivant sera consacré à la cinétique de transformation I \rightarrow III dans tout le domaine de température $T < 237$ K.

b) Caractère 1er ordre de la transition de phase III-I

Afin de caractériser la transition de phase III-I avec plus de précision, nous avons fait une étude de l'évolution de l'intensité d'une raie de surstructure en fonction de la température après recuit prolongé à basse température.

Cette expérience a été réalisée après avoir trempé un échantillon à 198 K. La cinétique d'évolution de la phase III a été suivie pendant 15 heures sur les pics 121 et 300. Elle est représentée sur les figures III-19 et III-20. La cinétique d'évolution de l'intensité elle-même sera discutée avec plus de détails au chapitre IV, le caractère essentiel des courbes de croissance est d'être sigmoïdal. Une saturation est quasiment atteinte après 8 heures. On constate cependant que la raie 300 continue à croître très lentement alors que la raie 121 suit une tendance inverse. Etant assuré d'avoir quasiment atteint un état stationnaire, nous avons suivi les évolutions de la raie (300) en fonction de la température au voisinage de la transition. Ces évolutions sont représentées sur les figures III-(21, 21.a).

Nous avons imposé au cristal un cycle thermique entre 220 K et 235 K qui nous a permis de vérifier que l'intensité diminue quand la température augmente. Ce cycle a duré approximativement une heure. Nous avons noté lors du second passage une légère augmentation globale de l'intensité qui indique que la saturation n'était pas totalement atteinte au préalable. Cela n'affecte pas le sens d'évolution en température. La diminution lente observée au réchauffage est parfaitement reproductible d'une expérience à l'autre et nettement supérieure à ce que l'on attend du seul effet thermique (Debye Weller). Cette diminution s'accélère très nettement entre 234 K et 236 K pour donner une chute brutale en 237 K-238 K. Aux températures supérieures à 239 K on constate que le résidu d'intensité ne s'affaiblit que doucement avec la température. L'annulation complète n'étant obtenue que vers 249 K. Ce profil d'évolution est le signe très caractéristique d'une transition du 1er ordre. Dans le cas d'une transition du 2ème ordre en T_c on attendrait une évolution de l'intensité comme le carré du paramètre d'ordre, c'est-à-dire :

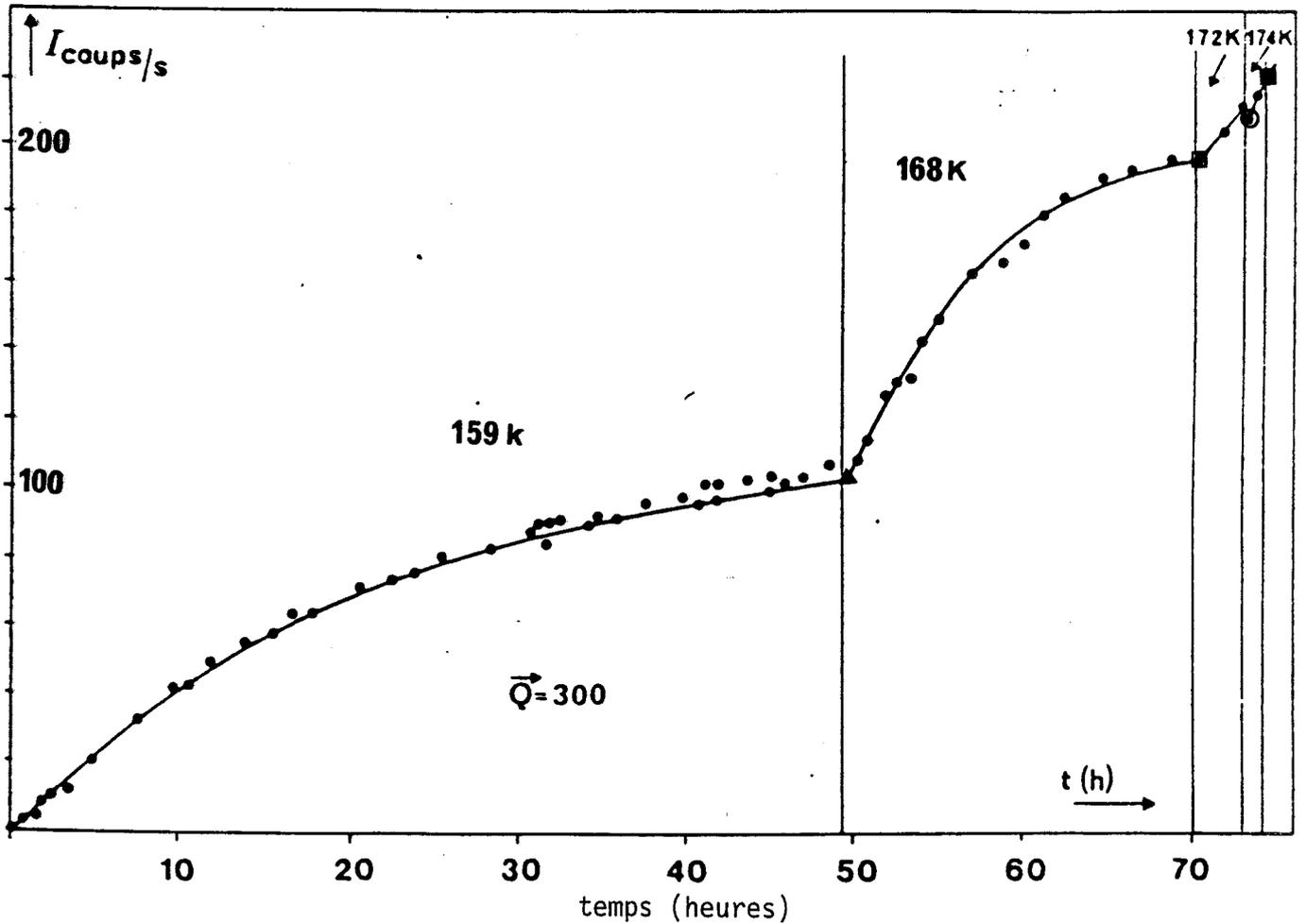
$$I(T) \propto (T_c - T)^{2\beta} \quad [III-3]$$

où β a typiquement une valeur de l'ordre de .33. L'ajustement de l'évolution enregistrée entre 220 et 236 K pour cette valeur de β donnerait un $T_c \cong 320$ K, ce qui est totalement incompatible avec nos résultats.

D'après ces résultats, on peut raisonnablement situer la température de transition d'équilibre du 1er ordre à $T_t \cong 237$ K. Le résidu d'intensité observé aux valeurs supérieures est à attribuer à des effets prétransitionnels. Dans le cas d'une transition du 1er ordre, comme signalé dans l'introduction, il s'agit très vraisemblablement de fluctuations hétérophases, c'est-à-dire des germes de la phase III subsistant dans la matrice I au-dessus de T_t (Figure I-4) .

Nous n'avons pas fait d'étude systématique sur la raie (121) mais nous avons observé que sa chute est parallèle à celle de la raie (300) (médaillon Fig. III-21). Il est à signaler que les mesures d'analyse enthalpique différentielle réalisées par Foulon et Magnier [23],

signalent un pic endothermique ou réchauffage à 237 K pour des concentrations $x \geq 0.4$. Pour les concentrations $x \leq .4$, ce pic n'est pas observé après trempe profonde et réchauffage rapide. Nos expériences indiquent très clairement que la transition est observée si l'on fait suffisamment relaxer l'échantillon au préalable.



$\text{CN}_{1-x}\text{CL}_x\text{ADM}$ ($x=.25$)

Figure III-17

Effet d'un changement de température (après un recuit de 49 heures à 159 K, 21 heures à 168 K, 3 heures à 172 K, 1 heure à 174 K), sur l'évolution de la hauteur du pic 300. Elle est accélérée par le réchauffage.

Les détails de cette expérience en particulier les évolutions des largeurs des profils sont données au chapitre IV Figure IV-4-7.

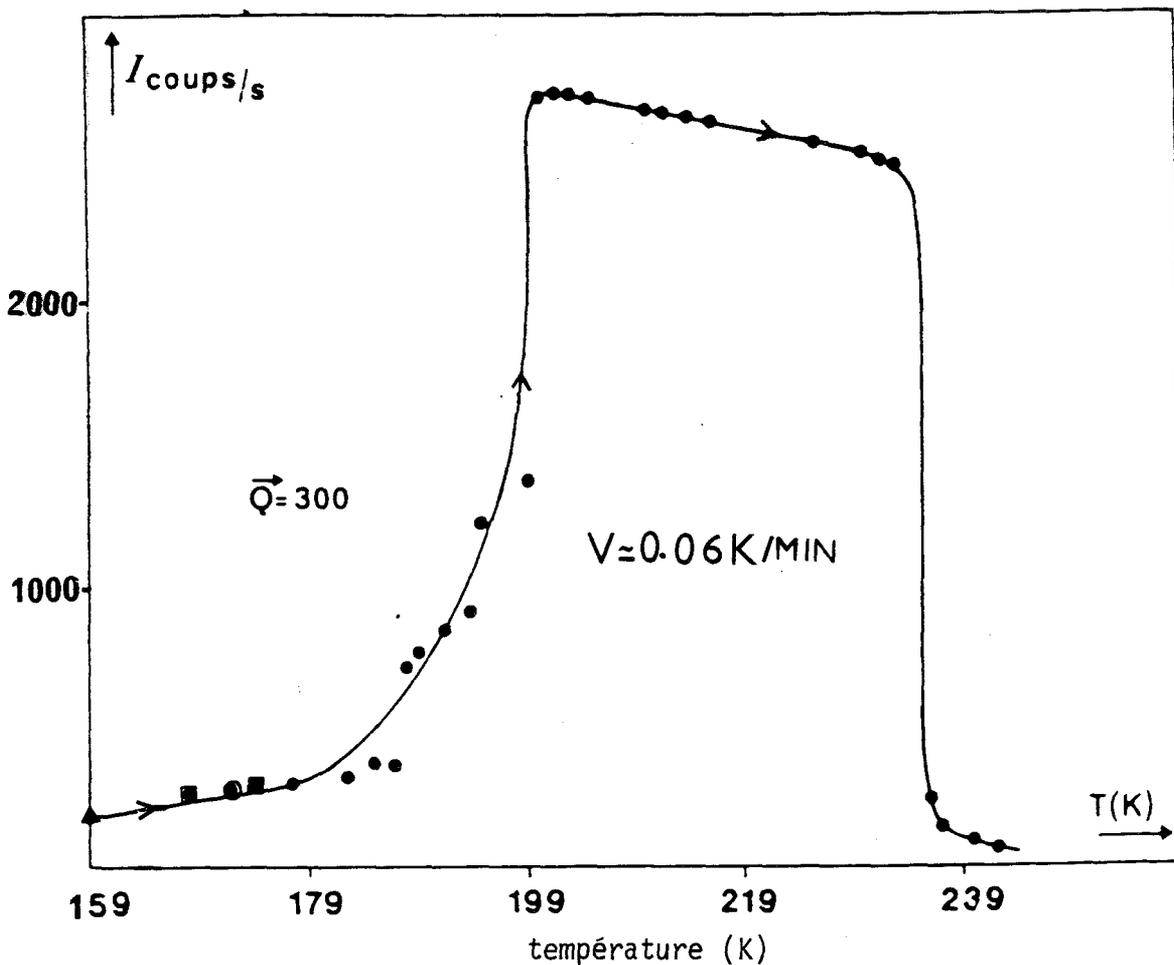


Figure III-18

Evolution du pic de la raie de surstructure 300 en fonction de la température, avec une vitesse de réchauffage très lente $V = 0.06 \text{ K/min}$, après les étapes de recuits représentées sur la Figure III-17. Les premiers points correspondent aux intensités mesurées à la fin des différentes étapes isothermes (Figure III-17).

- 1) Avec cette vitesse lente aucune reversion n'est observée. Cela prouve que la reversion est un pur phénomène de non équilibre,
- 2) On observe la chute du point X aux environs de 237 K. Cela montre que $T_t = 237 \text{ K}$ est la température de transition d'équilibre entre la phase pseudo-quadratique III et la phase cubique I.
- 3) Cette transition de phase est donc différente en nature de celle observée à $\approx 283 \text{ K}$ sur le CNADM (entre les phases monoclinique et cubique).

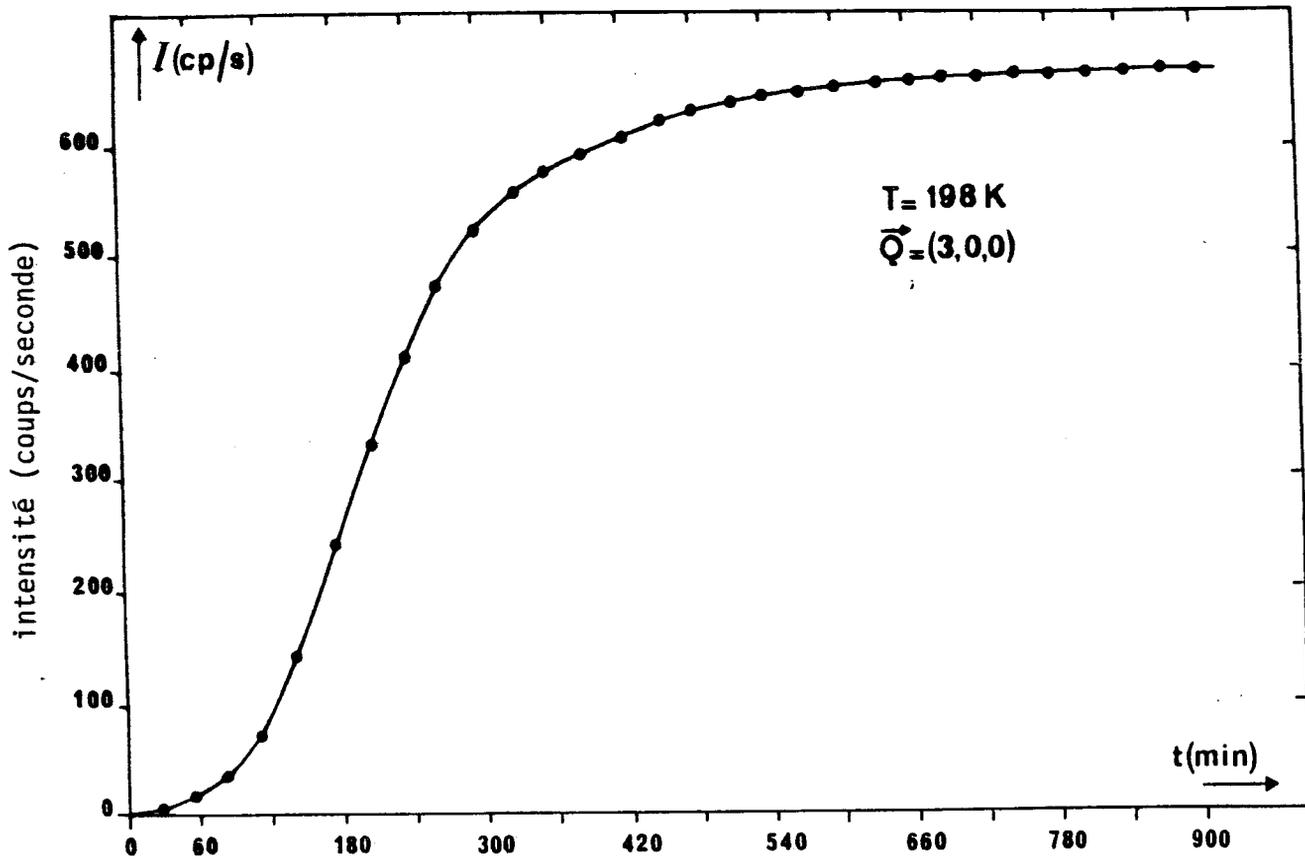


Figure III-19

Recuit à 198 K. Cinétique de la raie de surstructure 300.

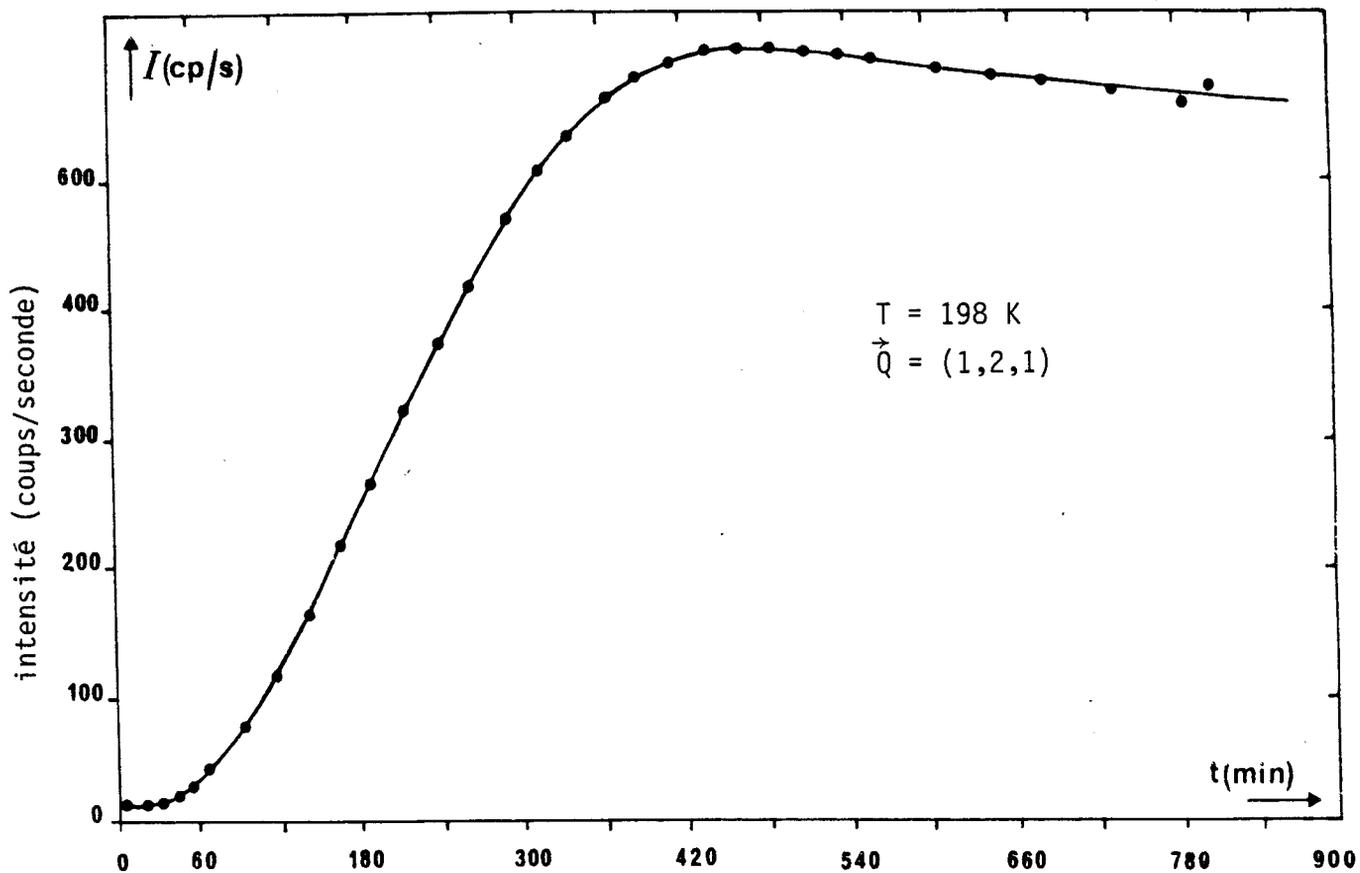


Figure III-20

Recuit à 198 K. Cinétique de la raie de surstructure 121.

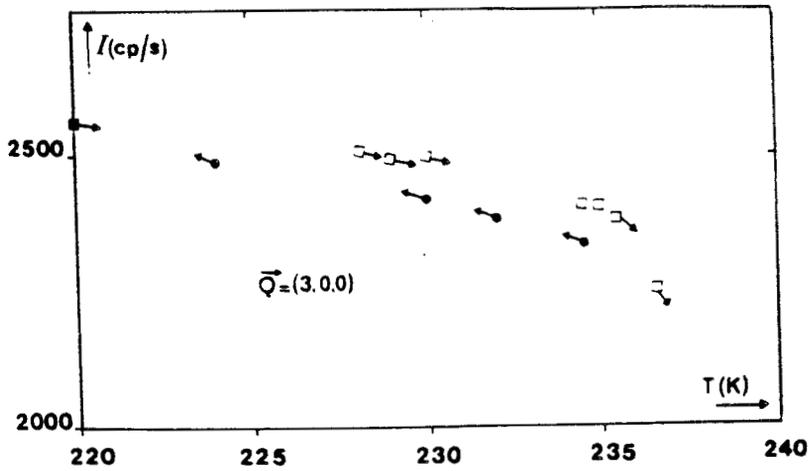


Figure III-21a

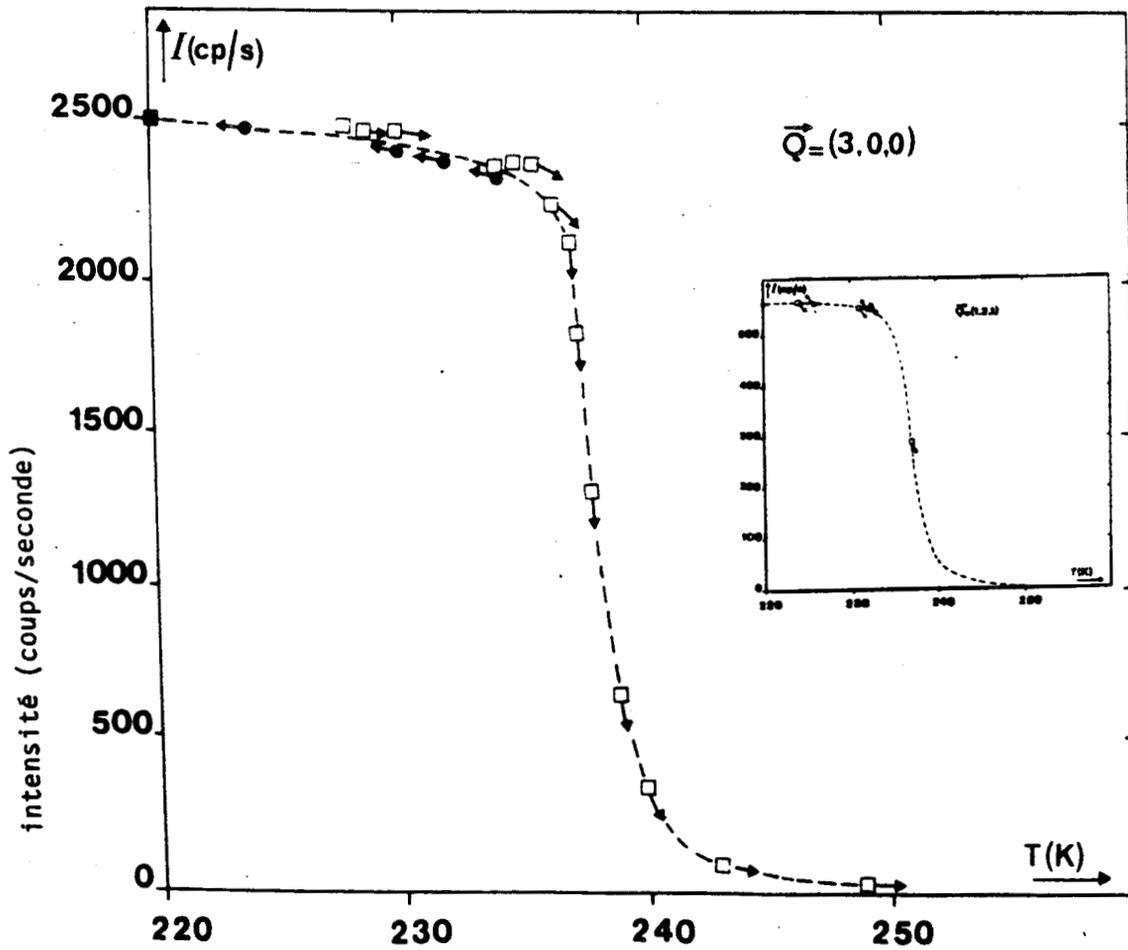


Figure III-21

Evolution de l'intensité au pic de la raie 300 au voisinage de la température de transition. Nous avons imposé au cristal un cycle thermique entre 220 K-240 K. On constate que l'intensité diminue quand T augmente. On remarque lors d'un second passage (Fig. III-21a) une légère augmentation de l'intensité et la chute brutale en 237 K-238 K (transition III-I). La transition a été observée aussi sur (121) (médaillon).

REFERENCES

- [1] M. DESCAMPS, C. CAUCHETEUX, G. ODOU and J.L. SAUVAJOL, J. Phys. Lett. (1984) 45 - L 719-L727.
- [2] M. DESCAMPS and C. CAUCHETEUX, J. Phys. C : Solid State Phys (1987) 20, 5073-5095.
- [3] C. CAUCHETEUX, Thèse de l'Université Lille I (1987).
- [4] J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, M. BEE, Acta Cryst. (1981) A37, 97.
- [5] M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, J. LEFEBVRE, M. DESCAMPS, J. Phys. (1983) C.16, L 265.
- [6] M. DESCAMPS, J. Phys. C Solid State Phys. (1982) 15, 7265.
- [7] M. DESCAMPS, J. Phys. C Solid State Comm. (1984) 51, 10, 773-775.
- [8] J.L. SAUVAJOL, J. LEFEBVRE, J.P. AMOUREUX, M. BEE, J. Phys. C (1982) 15, 6523-6532.
- [9] M. DESCAMPS, G. ODOU, C. CAUCHETEUX, J. Phys. Lett. (1985) 46, L261-L265.
- [10] M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, J.P. CAVROT, M. MULLER, J. Phys. C. Solid State Phys. (1984) 17, 4213.
- [11] J.L. SAUVAJOL, M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J. LEFEBVRE et M. DESCAMPS, Journal de Physique (1982) p C9-521.
- [12] M.D. BENADA, J.C. CARRU, J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, A. CHAPOTON, J. Phys. D : Appl. Phys. (1982) 15, 1477-1489.
- [13] J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, M.D. BENADDA, M. BEE, J.L. SAUVAJOL, J. Phys. (1983) 44, 513-520.

- [14] J.P. AMOUREUX, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE, L. JORAT, *Molecular Physics* (1984) Vol. 52 n° 1, 161-171.
- [15] J.P. AMOUREUX, Thèse d'état Lille I (1980).
- [16] M. BEE, M. FOULON, J.P. AMOUREUX, C. CAUCHETEUX, C. POINSIGNON, *J. of Phys. C : Solid State Phys.* (1987) 20, 337-349.
- [17] R. VACHER, J. PELOUS, J.P. BONNET, M. BOISSIER, J.L. SAUVAJOL, *Proceeding of the XVth European Symposium on Dynamical Properties of Solids*, Leuven (Belgique) (1983).
- [18] M. FOULON, J. LEFEBVRE, J.P. AMOUREUX, M. MULLER, D. MAGNIER, *J. Physique* (1985) 46, 919.
- [19] M. DESCAMPS and C. CAUCHETEUX, *J. Lascombe, Dynamic of molecular crystals*, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam (1987) 333-339.
- [20] J. LEFEBVRE, J.P. ROLLAND, J.L. SAUVAJOL, B. HENNION, *J. Phys. C. Solid State Phys.* (1985) 18, 241.
- [21] J.S. LANGER, M. BAR-ON, H.D. MULLER, *Phys. Rev. A* (1975) 11, 1417.
- [22] M. HENNION, D. RONZAUD and P. GUYOT, *Acta Metall.* (1982) 30, 599-610.
- [23] M. FOULON, Thèse d'état Lille I (1987).
- [24] D. MAGNIER, Thèse d'Université Lille I (1986).

CHAPITRE IV

CINETIQUES DE TRANSFORMATION DU COMPOSE $CN_{1-x}CL_xADM$ ($x=.25$) SUR MONOCRISTAL

IV.1 - INTRODUCTION GENERALE

Nous avons vu que les expériences de mise en ordre quadratique (III) dans le composé pur ($x=0$), (chapitre III), sont interrompues après un certain temps par la nucléation de la phase stable monoclinique (II), qui entraîne une destruction rapide des monocristaux. Cela empêche toute investigation détaillée en particulier au plus hautes températures où cette nucléation survient rapidement (en \approx 1 heure à 180 K et 6 heures à 177 K).

On peut remarquer également sur le diagramme TTT du chapitre (V) que le nez de la transformation correspondante se situe aux environs de 210 K et le temps de demi transformation qui lui correspond est de 6 minutes.

Nous avons montré (chapitre III-3) que dans le cas du composé mixte $CN_{1-x}Cl_x$ ADM ($x=.25$) la transition d'équilibre III-I se situe à 237 K, sans que l'on observe de transformation vers une phase monoclinique. Cela nous a permis d'entreprendre une étude systématique de la cinétique cubique-pseudoquadratique en fonction de la température dans tout le domaine de non équilibre correspondant (pour $T < 237$ K) ; nous avons pu en particulier obtenir des courbes de croissance isotherme après trempe dans tout le domaine des hautes températures auquel on ne peut accéder dans le cas du composé pur $x=0$.

Un de nos objectifs est de préciser l'approche du changement de régime qui semble être observé vers 170 K dans le cas du composé $x=0$ [1,2].

En préalable aux descriptions des expériences nous rappelons au paragraphe IV.2 les résultats essentiels des théories classiques de nucléation et de croissance. Nous insistons en particulier sur les faits qui peuvent donner lieu à un temps d'incubation dans les cinétiques de croissance. Cela nous servira surtout à analyser et discuter les données expérimentales obtenues aux plus hautes températures.

Au paragraphe IV.3 nous décrivons les expériences effectuées dans tout le domaine haute température $170 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$. L'analyse de ces résultats porte en particulier sur l'observation de modifications dans la forme des courbes de croissance et une évolution anormale des temps d'incubation.

Au paragraphe IV.4 nous présentons une série d'expériences réalisée à basse température $T < 170 \text{ K}$.

L'ensemble des résultats est discuté au paragraphe IV.5.

IV.2 - THEORIE

Afin de guider l'analyse et la discussion des expériences de cinétique de transformation que nous allons présenter par la suite, nous présentons ici (IV.2.1), les principes et les résultats principaux des théories classiques de nucléation et de croissance. En IV.2.2, nous rappellerons les résultats des théories phénoménologiques pour les cinétiques globales de transformation. En IV.2.3, nous analyserons plus particulièrement les contributions au temps d'incubation dans cette cinétique globale.

IV.2.1 - Théories classiques des mécanismes de nucléation et de croissance

a) Nucléation

a.1 - Métastabilité et mécanisme de nucléation

Désignons par T_t la température de transition d'équilibre-transition du 1er ordre telle qu'elle est définie au chapitre I entre deux phases I (HT) et II (BT) d'un même corps. Si ce corps en phase I est refroidi en dessous de T_t , il y a une force motrice de transformation vers la phase II ($(G_{II}-G_I) < 0$) et l'on pourrait attendre une transformation spontanée. En fait on peut noter bien souvent des retards importants à la transition ; la phase initiale subsistant dans un état métastable. Cela est d'ailleurs utilisé comme argument par les expérimentateurs pour décréter qu'une transition est du 1er ordre. La raison de ce comportement est que la transformation commence par la formation de très petits noyaux (fluctuation hétérophases) de la phase II au sein de la phase I. La barrière de nucléation est associée à l'énergie libre de l'interface créé entre la matrice et le noyau de la nouvelle phase.

Dans le cas des transitions solide-solide, on a à faire à des énergies d'interface extrêmement anisotropes, cela conduit à l'existence d'orientations de surfaces à développement préférentiel. De plus - et cela est vrai dans tous les cas - l'interface peut être de nature très variée : on peut en effet avoir une interface fine ou au contraire très diffuse.

La prise en compte de toutes ces caractéristiques particulières conduit à des modélisations très diverses du phénomène de nucléation dans les solides [3,4,5]. Nous nous contenterons ici de présenter le modèle le plus simple de nucléation qui contient les faits essentiels. On supposera - comme dans le cas des transformations liquide-solide - que l'interface est isotrope et infiniment fine. De plus nous nous limiterons au cas de la

nucléation homogène pour laquelle le noyau prend naissance au hasard dans la matrice et non de manière hétérogène sur des impuretés ou des défauts qui peuvent (bien souvent) catalyser la nucléation. Nous négligerons pour le moment l'énergie libre élastique, importante quand il y a cohérence entre les réseaux des phases I et II.

Dans le cas d'une transition du 1er ordre, il y a en fait possibilité de formation d'agrégats de la phase II immergés dans la phase I dans tout le domaine de température de métastabilité, là où l'on peut imaginer l'existence de deux puits de potentiels (Figure I-4). Il peut donc exister des noyaux hétérophases pour $T > T_t$.

Considérons, à une température T , une configuration formée de petits agrégats hétérophases II dispersés dans la phase I. Si la distance entre ces domaines est assez grande, on peut considérer qu'ils n'interagissent pas entre eux. A l'équilibre le nombre de domaines de rayon r est proportionnel au facteur de Boltzmann

$$n_r \propto e^{-\varepsilon_r/kT} \quad [IV-1]$$

où ε_r est l'enthalpie libre de formation d'un agrégat de taille r . L'hypothèse classique est que ε_r est la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface. A trois dimensions :

$$\varepsilon_r = - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{I,II} \quad [IV-2]$$

où $\Delta G_v = G_v^I - G_v^{II}$ (enthalpies volumiques des phases)

$$\Delta G_v \equiv L_v \left(\frac{T_t - T}{T_t} \right) = L_v \frac{\Delta T}{T_t} \quad [IV-3]$$

où $T_t - T$ désigne la profondeur de la trempe, L_v est la chaleur latente de transformation par unité de volume et $\gamma_{I,II}$ est l'enthalpie libre d'interface (I/II) ; $\gamma_{I,II} > 0$.

On peut calculer n_r en fonction de r dans les différents cas (Figure IV-1) :

* Pour $T > T_t$, ε_r croît avec r de manière monotone et par conséquent n_r décroît rapidement avec r . Les propriétés physiques sont déterminées par l'existence de petits agrégats microscopiques.

* Par contre, pour $T < T_t$, ΔG_v est positif et la situation est différente. Il y a compétition entre terme de volume et de surface ; ce dernier dominant pour les faibles valeurs de r , il en résulte un rayon critique r^* tel que les agrégats de rayon $r > r^*$ sont favorisés énergétiquement et poussent. Ces agrégats sont à la base du mécanisme de nucléation par lequel l'état métastable disparaît (Figure IV-2).

En différenciant IV-2, on a :

$$r^* = \frac{2\gamma_{l,l}}{\Delta G_v} \cong \left(\frac{2\gamma_{l,l} T_t}{L_v} \right) \times \frac{1}{\Delta T} \quad [IV-4]$$

et

$$\varepsilon_{r^*} = \frac{16\pi \gamma_{l,l}^3}{3(\Delta G_v)^2} \cong \frac{16\pi \gamma_{l,l}^3 T_t^2}{3L_v^2} \times \frac{1}{\Delta T^2} \quad [IV-5]$$

Ces deux quantités décroissent avec le sous refroidissement.

a.2 - Equation différentielle de nucléation

La métastabilité est un problème dynamique qui nécessite de considérer la cinétique de formation des agrégats, en particulier la manière dont ils peuvent atteindre la taille critique. Les premières théories de ce phénomène sont celles de Becker-Döring [6], les versions les plus élaborées sont le sujet d'études actuelles [5,7,8].

Le point de départ de ces théories est une équation cinétique de la concentration d'agrégats de taille r . Cette taille peut aussi bien être caractérisée par le nombre $n(l,t)$ qui est le nombre d'agrégats de taille l ($l \cong r^3$)

l'équation d'évolution du nombre d'agrégats de taille l est

$$\frac{dn(l,t)}{dt} = J_{l-1}(t) - J_l(t) \quad [IV-6]$$

où $J_l(t)$ est la vitesse à laquelle les agrégats de taille l se transforment en agrégats de taille $l+1$. Cette vitesse résulte de deux mécanismes : la condensation d'une particule sur un agrégat de taille l et l'évaporation d'une particule d'un agrégat de taille $(l+1)$. Supposons ces processus respectivement proportionnels à n_l et n_{l+1} on peut écrire :

$$J_l(t) = W(l+1,l) n(l,t) - W(l,l+1) n(l+1,t) \quad [IV-7]$$

où $W(l+1,l)$ est un coefficient cinétique phénoménologique marquant une transition de l à $l+1$.

La solution d'équilibre (n^0_l) est obtenue en appliquant le principe du bilan détaillé, en écrivant qu'alors $J_l=0$, ce qui donne :

$$W(l,l+1) = W(l+1,l) \frac{n^0_l}{n^0_{l+1}} \quad [IV-8]$$

On fait l'hypothèse que même hors équilibre $J_l \neq 0$, les probabilités de transition sont reliées aux concentrations d'équilibre par la relation IV-8. Cela permet d'utiliser une seule variable cinétique ($W(l+1,l) = \beta_l$) qui est la probabilité de capture par un noyau de taille l . Les théories classiques (Becker-Doring [6]) supposent que celle-ci est le produit de la surface de l'agrégat de taille l par la fréquence de saut associée au processus microscopique permettant sa croissance : saut atomique ou dans notre cas rotation moléculaire.

On a alors :

$$J_l = \beta_l n^0_l \left[\frac{n(l,t)}{n^0_l} - \frac{n(l+1,t)}{n^0_{l+1}} \right] \quad [IV-9]$$

où les n^0_l sont donnés par la relation (IV-1).

L'équation [IV-9] peut être approchée par la relation

$$J_l = - \beta_l n^0_l \frac{d(n(l,t)/n^0_l)}{dl} \quad [IV-10]$$

(l grand)

et l'équation différentielle de nucléation [IV-6] devient :

$$\frac{dn(l,t)}{dt} = - \text{div } J_l = \frac{d}{dl} \left[\beta_l n^0_l \frac{d(n(l,t)/n^0_l)}{dl} \right] \quad [IV-11]$$

Physiquement, les processus de nucléation, croissance et coalescence se combinent au cours du processus de transformation de phase. Le processus total est illustré sur la figure IV-3 qui représente l'évolution du nombre de particules en fonction du temps pour une transformation de phase hypothétique.

Les différentes régions sont :

- I : Période d'induction τ nécessaire pour établir le régime stationnaire de nucléation
 - II : Nucléation stationnaire où le nombre de particules augmente linéairement avec le temps
 - III : Vitesse de nucléation décroissante pour diverses raisons (diminution du volume nucléable ou réduction de la supersaturation)
 - IV : Mécanisme de coalescence par lequel le nombre de particules diminue.
- Nous nous intéressons ici au régime I et II.

i) VITESSE DE NUCLEATION EN REGIME STATIONNAIRE (II)

La solution stationnaire de l'équation IV-11 est obtenue aisément par intégration. Elle est telle que

$$J_l = J_{l+1} = J_s \text{ et } \frac{dn(l,t)}{dt} = 0$$

Dans ce régime, il y a flux constant au travers des différentes classes de taille de noyaux. Les concentrations sont indépendantes du temps. La quantité J_s appelée vitesse de nucléation, mesure la vitesse de production d'amas plus gros que la taille critique dans un régime de non équilibre stationnaire. Pour la trouver, on doit spécifier les conditions aux limites qui permettent de maintenir un flux constant : on prend habituellement :

$$\left(\frac{n_l}{n_l^o}\right) \rightarrow 1 \text{ qui fournit une source de noyaux} \quad [IV-12]$$

$$l \rightarrow 0$$

et $\left(\frac{n_l}{n_l^o}\right) \rightarrow 0$ qui permet de retirer les noyaux de taille infinie

$$l \rightarrow \infty$$

L'équation IV-10 peut alors être facilement intégrée pour donner :

$$\int_0^{\infty} \frac{dl}{\beta_1 n_l^o} = -\frac{1}{J_s} \int_1^0 d\left(\frac{n(l,t)}{n_l^o}\right) \quad [IV-13]$$

soit

$$\frac{1}{J_s} = \int_0^{\infty} \frac{dl}{\beta_1 n_l^o} \quad [IV-14]$$

avec n_l^o donné par l'équation IV-1 soit :

$$n_l^o = N \exp\left(-\frac{\epsilon_1^o}{kT}\right) \quad [IV-15]$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume.

Cette intégrale peut être évaluée directement en tenant compte de la forme de la courbe d'énergie libre $\epsilon_1^o(l)$ de formation des noyaux. Cette barrière de potentiel (figure IV-2bis)

présente un maximum pour la taille critique l^* et la plus grande part de l'intégrale provient de la contribution du voisinage de l^* .

On peut remplacer β_l par β_{l^*} et écrire

$$\varepsilon_1^{\circ} = \varepsilon_{l^*} + \frac{(l-l^*)^2}{2} \left(\frac{d^2 \varepsilon_1^{\circ}}{d l^2} \right)_{l^*} \quad [\text{IV-16}]$$

de sorte que la vitesse de nucléation en régime stationnaire est donnée par :

$$J_s = Z \beta_{l^*} N \exp \left(- \frac{\varepsilon_{l^*}}{kT} \right)_{l^*} \quad [\text{IV-17}]$$

où le facteur de Zeldovich Z est donné par :

$$Z = \int_0^{\infty} \left[\exp \left(\frac{(l-l^*)^2}{2kT} \left(\frac{d^2 \varepsilon_1^{\circ}}{d l^2} \right)_{l^*} \right) \right] dl$$

$$\text{d'où} \quad Z = \left\{ - \frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{d^2 \varepsilon_1^{\circ}}{d l^2} \right)_{l^*} \right\}^{1/2} \quad [\text{IV-17}']$$

d'après [IV-16] pour $\varepsilon_{l^*} - \varepsilon_1^{\circ} = kT$, on définit une largeur $\delta = 2(l-l^*)$ telle que :

$$kT = - \frac{\delta^2}{8} \left(\frac{d^2 \varepsilon_1^{\circ}}{d l^2} \right)_{l=l^*}$$

$$\text{soit} \quad \frac{1}{\delta} = \left[- \frac{1}{8 kT} \left(\frac{d^2 \varepsilon_1^{\circ}}{d l^2} \right)_{l=l^*} \right]^{1/2} \equiv Z \quad [\text{IV-18}]$$

Z est donc l'inverse de la largeur δ , mesurée à environ kT en dessous du maximum (Figure IV-2). L'ordre de grandeur est $Z \cong 10^{-2}$. Dans les théories élémentaires, l'ordre de grandeur est $Z=1$, on suppose alors que les concentrations sont celles de l'équilibre et que chaque noyau passant la taille critique continue à grossir sans retour en arrière.

Il faut remarquer que dans l'expression (IV-17) interviennent deux termes au comportement opposé en fonction du sous refroidissement. La probabilité de capture β_{l^*}

comme signalé précédemment a un comportement en température qui peut être considéré comme régi par une loi d'Arrhénius (Figure IV-4). Si la fréquence de saut d'une molécule est

$$f_0 \exp (-A/kT)$$

La probabilité de capture par un noyau critique est

$$\beta_{l^*} = a l^{*2/3} \times f_0 \exp (-A/kT) \quad [IV-19]$$

où $(a l^{*2/3})$ est le nombre de molécules situées sur la surface du noyau critique.

d'après [IV-5] et [IV-17], on peut écrire approximativement la vitesse de nucléation par unité de volume et de temps sous la forme :

$$J_s \cong Z (a l^{*2/3}) N f_0 \exp (-A/kT) \cdot \exp (-K/T \Delta T^2) \quad [IV-20]$$

avec
$$K = \frac{16\pi \gamma^3 \cdot T_t^2}{3L_v^2} \quad [IV-21]$$

où K est un facteur dépendant peu de la température. La deuxième exponentielle prédomine pour les sous refroidissements faibles et entraîne une augmentation rapide de J_s quand $(T_t - T)$ augmente. Aux très basses températures, la première exponentielle l'emporte de sorte que J_s présente un maximum (Figure IV-4).

ii) PERIODE D'INDUCTION (zone I Figure IV-3)

La solution analytique de $n(l,t)$ [IV-11] est extrêmement difficile à obtenir même pour les conditions limites les plus simples. Le procédé habituel est de représenter la vitesse de nucléation dépendant du temps en fonction de J_s et d'une période d'induction τ sous la forme générale

$$J^*(t) = J_s \exp (-\tau/t) \quad [IV-22]$$

La méthode la plus physique pour calculer τ a été développée par Feder et coll. [5] ; puisque le gradient de potentiel est quasiment nul au voisinage de la taille critique l^* . Feder et coll. supposent que pour des tailles voisines de l^* les agrégats changent de taille selon un processus de marche aléatoire (Figure IV-2). Un agrégat de taille $l^* - \delta/2$ se transforme rapidement en monomère, de même un agrégat de taille $l^* + \delta/2$ a une probabilité négligeable de revenir en arrière et de se dissoudre.

Feder et al [9] ont identifié τ avec le temps pris pour former un noyau critique qui donne lieu à une croissance ultérieure et considèrent que cela est obtenu quand il a la taille $l^* + \delta/2$. τ est donc le temps mis pour parcourir une distance δ dans une marche aléatoire plus le temps mis pour passer de la taille d'un monomère à la taille $l^* - \delta/2$. Ils trouvent que la première contribution est largement dominante et donc que :

$$\tau \cong \frac{1}{2Z^2 \beta_{1^*}}$$

D'après [IV-17'], on a également :

$$\tau \cong \frac{\delta^2}{2\beta_{1^*}} \quad \text{[IV-23]}$$

D'après [IV-16], Z^2 varie comme :

$$Z^2 = -\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{d^2 \varepsilon_1^0}{d l^2} \right)_{l=1^*} \cong \frac{1}{2\pi kT} \frac{\varepsilon_{1^*}}{l^{*2}} \cong \frac{(\Delta T)^4}{T} \quad \text{[IV-24]}$$

D'après [IV-19] on a donc :

$$\tau \cong \frac{1}{l^{*2/3}} \frac{1}{(\Delta T)^4 \exp^{-A/kT}} \cong \frac{T}{(\Delta T)^2} \exp \frac{A}{kT} \quad \text{[IV-25]}$$

Comme la vitesse de nucléation, τ reflète les effets antagonistes de la force de transformation et de l'énergie d'activation moléculaire. En pratique τ ne peut devenir important aux sous refroidissements importants que si les temps moléculaires deviennent très longs.

On peut résumer le comportement de J_s et τ en fonction de T sur la Figure IV-5.

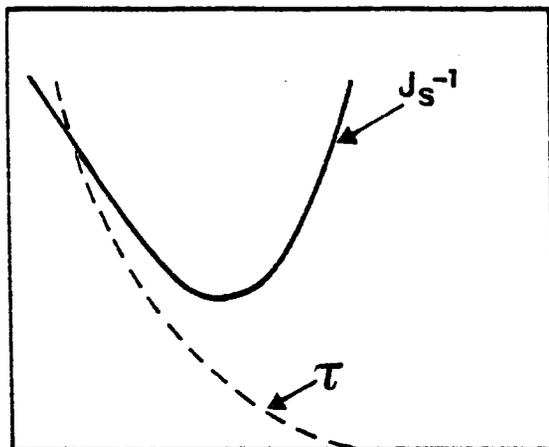


Figure IV-5 :
Comportement de J_s^{-1} et τ
en fonction de la température.

b) Vitesse de croissance

La nucléation est suivie par le stade de croissance du noyau supercritique. Cela est réalisé par le déplacement de l'interface des noyaux avec une vitesse linéaire G .

Pour une transformation polymorphique, la théorie de la croissance a été développée par Turnbull [10] qui imaginait que la transformation implique des sauts atomiques à travers l'interface séparant la phase mère de la nouvelle phase. Nous pouvons aisément adapter ces arguments aux mécanismes de réorientation moléculaire pour obtenir une formule phénoménologique de la vitesse de croissance correspondante.

Sur la figure IV-6 est représenté le mécanisme de réorientation moléculaire tel qu'on peut l'imaginer au niveau d'une interface supposée cohérente (d'après Descamps et coll. [11]). Les mouvements des molécules sont analogues aux basculement des spins sur un site. Le mécanisme thermiquement activé, nécessaire à la formation des noyaux et à leur croissance est essentiellement la réorientation des dipôles à l'interface puisque les expériences de diffraction indiquent que le réseau, en 1ère approximation, est peu affecté.

La figure IV-7 montre quelles sont les relations entre énergies pour le transfert de molécules thermiquement activées à travers l'interface (à une température T inférieure à la température de transition d'équilibre T_t). G_I et G_{II} sont respectivement les énergies libres par unité de volume de la phase mère I à haute température et de la phase II stable à basse température. A et $A + V \Delta G_V$ (où $\Delta G_V = G_I - G_{II}$) sont les énergies libres d'activation correspondant au passage de l'interface respectivement dans le sens I-II et dans le sens II-I. V est le volume d'une molécule.

La fréquence de sauts moléculaires de la phase I vers la phase II est

$$f_{I \rightarrow II} = f_0 \exp - \frac{A}{kT} \quad [IV-26]$$

De même la fréquence de sauts moléculaires de la phase II vers la phase I est

$$f_{II \rightarrow I} = f_0 \exp - \left[\frac{A + V \Delta G_V}{kT} \right] \quad [IV-27]$$

La vitesse G d'avancement de l'interface résulte du bilan de ces deux types de mouvement ; elle a donc la forme suivante :

$$G = f_0 R p \exp - \left[\frac{A}{kT} \right] \cdot \left[1 - \exp - \frac{V \Delta G_V}{kT} \right] \quad [IV-28]$$

où p est la probabilité pour qu'un saut moléculaire se fasse dans le bon sens,
 R est la distance dont se déplace l'interface par le fait d'un saut moléculaire (R est de l'ordre du diamètre moléculaire).

Cette expression montre que la vitesse est nulle à T_t où $\Delta G_v = 0$.

En pratique, on peut distinguer deux situations selon la profondeur de la trempe $\Delta T = (T_t - T)$.

1 - ΔT faible : ΔG_v est positif et proportionnel à ΔT

Pour de faibles abaissements de température $V \Delta G_v \ll kT$, on peut développer l'exponentielle en série

$$G = f_o R p \exp - \frac{A}{kT} \left[1 - 1 + \frac{V \Delta G_v}{kT} - \frac{1}{2} \left(\frac{V \Delta G_v}{kT} \right)^2 + \dots \right] \quad [IV-29]$$

En négligeant les termes de rang supérieur ou égal à deux

$$G = f_o R p \exp - \frac{A}{kT} \cdot \frac{V \Delta G_v}{kT} \cong f_o R p \exp - \frac{A}{kT} \cdot \frac{V L_v \Delta T}{T_t kT} \quad [IV-30]$$

2 - Pour ΔT grand, la force motrice de transformation est très grande, $V \Delta G_v \gg kT$ et $\exp - \frac{V \Delta G_v}{kT} \ll 1$, la vitesse de croissance est uniquement contrôlée par l'énergie d'activation A

$$G = f_o R p \exp - \frac{A}{kT} \quad [IV-31]$$

La loi $G(T)$ est représentée sur la Figure IV-10.

Aux plus basses températures, la croissance des noyaux supercritiques dépend beaucoup de la "viscosité" du milieu. L'interface se déplace donc si les molécules franchissent une barrière de potentiel dépendant uniquement de l'énergie d'activation A , contrairement à ce qui se passe aux températures proches de la température d'équilibre.

En conclusion, on peut remarquer que la vitesse de croissance évolue de la même façon que la vitesse de nucléation, c'est-à-dire qu'elle est petite juste en dessous de T_t et elle

est faible également à basse température où le coefficient de diffusion rotationnel est faible. Elle passe donc par un maximum à une température intermédiaire.

IV.2.2 - Cinétique globale et lois d'échelles

a) Temps caractéristique d'une transformation par nucléation croissance

Indépendamment de tout modèle, la cinétique globale de transformation dépend des deux paramètres définis précédemment.

J_s : la vitesse de nucléation qui est le nombre de noyaux nucléés par unité de volume et de temps

G : la vitesse de croissance linéaire après nucléation.

Dans un espace à d dimensions, ces quantités sont respectivement homogènes à : [L] = longueur ; [t] = temps]

$$[J_s] = [t^{-1} L^{-d}] \quad [IV-32]$$

$$[G] = [t^{-1} \cdot L] \quad [IV-33]$$

Comme l'ont noté Axe [12] et Yamada [13], l'évolution est alors complètement caractérisée par un temps τ_0 :

$$\tau_0 = [J_s \cdot G^d]^{-1/d+1} \quad [IV-34]$$

Selon ce schéma, l'évolution temporelle de n'importe quelle quantité devrait alors être universelle une fois exprimée en fonction de la variable réduite t/τ_0 .

b) Quantité transformée - évolutions aux premiers temps

Un des paramètres importants auquel on peut accéder expérimentalement est la fraction transformée $X(t)$. Nous nous intéressons aux premiers temps d'une transformation après trempe quand on peut supposer valablement qu'il n'y a pas collision possible entre les grains. Nous supposons qu'au temps $t=0$ il n'y a pas de noyaux préexistants. De plus, nous négligeons le volume du noyau critique (r^3) par rapport au volume réel d'un grain pendant sa croissance.

On peut alors écrire :

$$X(t) = \int_0^t [1-X(\tau)] J_s V'(t,\tau) d\tau \quad [IV-35]$$

où $J_s.d\tau$ représente le nombre de noyaux nucléés pendant le temps τ par unité de volume non transformée. $[1-X(\tau)]$ est la fraction volumique non transformée au temps τ .

$V'(t,\tau)$ est le volume au temps t d'un grain qui a nucléé au temps τ . Selon la dimension d du système

$$V'(t,\tau) = D [G.(t-\tau)]^d \quad [IV-36]$$

avec $D = 2,\pi,4\pi/3$ selon que $d = 1,2,3$.

Aux premiers temps de la transformation, on peut négliger l'influence de la quantité déjà transformée sur la vitesse effective de nucléation et écrire :

$$X(t) \cong \int_0^t J_s V'(t,\tau) d\tau = D.J_s \frac{G^d.t^{d+1}}{d+1} \quad [IV-37]$$

On peut remarquer que cette expression satisfait à la loi d'échelle prévue en (a)

$$X(t) = D x \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{d+1} \quad [IV-38]$$

c) Formulation prenant en compte les collisions entre grain

Un certain nombre de formulations ont été développées ; qui prennent en compte la collision entre grains. On peut noter en particulier les travaux de Johnson Mehl [14], Avrami [15], et Kolmogorov [16] (JM,A,K). Ils utilisent des arguments un peu différents pour obtenir tous un résultat dépendant essentiellement de la définition d'un volume "étendu" que nous avons implicitement utilisé en b).

Ce volume étendu est le volume des domaines réels augmenté de celui des domaines qui auraient germé dans les régions transformées si elles ne s'étaient pas transformées. Dans cet espace étendu les germes ne rentrent pas en collision et la fraction transformée X_θ y serait simplement donnée par X .

$$X_e(t) = \int_0^t J_s V'(t,\tau) d\tau . \quad [IV-39]$$

or, JM,A,K ont montré que la variation de la fraction transformée réelle dX est reliée à dX_e par

$$dX = (1-X) dX_e \quad [IV-40]$$

de sorte que

$$X(t) = 1 - \exp \left[-J_s \int_0^t V'(t,\tau) d\tau \right] \quad [IV-41]$$

$$= 1 - \exp \left[-D J_s \frac{G^d t^{d+1}}{d+1} \right] \quad [IV-42]$$

soit
$$X(t) = 1 - \exp \left[-D \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{d+1} \right] \quad [IV-43]$$

qui satisfait la loi d'échelle et redonne $X(t) \cong D [t/\tau_0]^{d+1}$ aux temps petits.

De manière générale, cette formulation suggère que l'on tente d'ajuster les courbes de croissance sur des lois du type

$$\boxed{X(t) = 1 - \exp - \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^n} \quad [IV-44]$$

où τ_0 est à priori fonction de la température où s'opère la cinétique. En particulier une remise à l'échelle par rapport à des temps τ_0 définis de manière unique permettent de montrer si l'on a ou non une fonction universelle caractérisée par un seul exposant n.

A 3 dimensions, pour un mécanisme de nucléation croissance homogène on attend

$$X(t) = 1 - \exp - \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^4 \quad [IV-45]$$

et l'on peut remarquer alors que $\tau_0 = 1.11 t_{1/2}$ (ou $t_{1/2}$ est le temps de demi-transformation). Les courbes expérimentales tracées alors en fonction du temps réduit $X(t/t_{1/2})$ doivent se confondre sur une courbe unique.

On peut noter que l'allure de la courbe $X(t)$ (figure IV-8) est une sigmoïde pour les valeurs de $n > 1$ (la courbe devient de plus en plus symétrique quand n approche 4). Pour $n=1$, on a une relaxation simple, pour $n < 1$, une exponentielle "étirée" (figure IV-9).

IV.2.3 - Durée de vie de l'état métastable

Après une trempe du système à partir de sa phase désordonnée, il peut se passer un certain temps avant qu'une transformation soit détectable. Ce temps d'incubation t_1 (d'induction ou d'attente) est en général fonction du sous refroidissement. Nous supposons dans la suite que le temps nécessaire à la nouvelle mise en équilibre thermique de l'échantillon est négligeable devant celui-ci. Ce temps peut être considéré comme mesurant la durée de vie de l'état métastable. Les valeurs expérimentales de la période d'induction dépendent de la sensibilité de la méthode de détection. Un temps donné n'a de signification que dans le cadre de la méthode expérimentale par laquelle il a été obtenu.

En ce qui concerne une transition solide-solide comme celle à laquelle nous avons affaire, nous pouvons reprendre le point de vue de Wolton [17,18] concernant la cristallisation. On peut distinguer de manière un peu formelle 3 contributions à la période d'induction t_1 .

$$t_1 = \tau + t_n + t_g \quad \text{[IV-46]}$$

où τ est le temps de relaxation nécessaire pour atteindre une distribution stationnaire d'embryons,
 t_n est le temps nécessaire à la formation d'un germe critique,
 t_g est le temps mis par un germe pour croître et devenir un élément détectable de la nouvelle phase.

* Le deuxième terme (t_n) qui est souvent considéré comme étant le terme le plus important est le temps nécessaire à l'élaboration d'un germe critique. Si la vitesse de nucléation est de J_s noyaux par seconde alors évidemment :

$$t_n = \frac{1}{J_s} \quad \text{[IV-47]}$$

où l'expression de J_s a été donnée par l'équation (IV-20) . De sorte que

$$t_n \equiv \exp\left(\frac{A + \epsilon_{r^*}}{kT}\right) \equiv \exp\frac{A}{kT} \cdot \exp\frac{K}{T(\Delta T)^2}$$

Au maximum de la vitesse de nucléation correspond un minimum de la contribution au temps d'induction t_n . Les allongements aux sous refroidissements faibles et importants sont dus

respectivement à l'existence d'une barrière de nucléation élevée et à une augmentation importante de la "viscosité".

* Une théorie simplifiée pour le premier terme τ a été donnée précédemment [5] (théorie de Zeldovich Frenkel)

$$\tau \propto \frac{\exp \frac{A}{kT} \cdot T}{(\Delta T)^2}$$

τ se comporte essentiellement comme la viscosité. La contribution de τ à t_1 peut devenir très importante aux basses températures. En particulier D. Kashchiev [19] a montré que pour les nucléations dans les verres, ce terme peut être la contribution prédominante.

* La troisième contribution au temps d'induction (t_g) peut être confondue avec le plateau initialement prévu par la loi en t^4 de la cinétique globale d'Avrami. La longueur de ce plateau est alors proportionnelle au temps caractéristique de la transformation

$$t_g \propto \tau_0 = [J_s G^3]^{-1/4} \quad [IV-48]$$

Puisque J_s et G présentent tous deux un maximum pour un certain sous refroidissement ; on attend pour t_g la présence d'un minimum. L'augmentation de t_g aux sous refroidissements importants est due ici encore à l'augmentation de la "viscosité".

Il faut remarquer que dans un verre on attend une "viscosité" - dans notre cas diffusion rotationnelle - qui augmente même plus rapidement que suivant une loi d'Arrhénius. On attend empiriquement une loi de Vogel-Fulcher du type

$$\eta \propto \exp \frac{A'}{(T-T_0)} \quad [IV-49]$$

où T_0 est typiquement de l'ordre de $T_0 = \frac{T_t}{2}$. On constate que toutes les contributions à la durée de vie de l'état métastable doivent augmenter pour des sous refroidissements importants. Il faut noter que toutes ces prédictions sont obtenues dans le cadre des théories classiques de nucléation et croissance. C'est-à-dire quand on peut faire l'hypothèse de base qu'il y a une barrière de nucléation [3].

On considère habituellement que ces théories classiques sont vraies quand on peut considérer que cette barrière ΔE_r^* est supérieur à $\cong 30-50$ KT.

Les différents termes contribuant aux temps d'induction sont représentés schématiquement sur la figure IV-10 .

Nous nous sommes placés dans l'hypothèse d'une transition vitreuse conventionnelle avec $T_g \cong \frac{2}{3} T_t$.

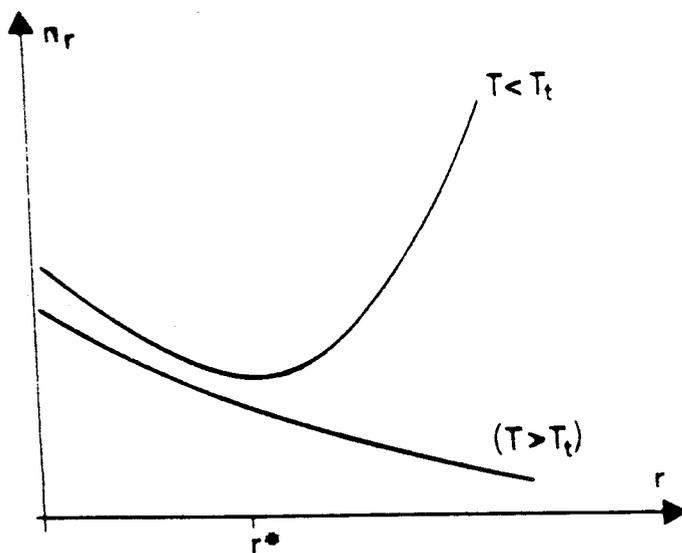


Figure IV-1

Evolution du nombre de domaines en fonction de leur rayon et de la température.

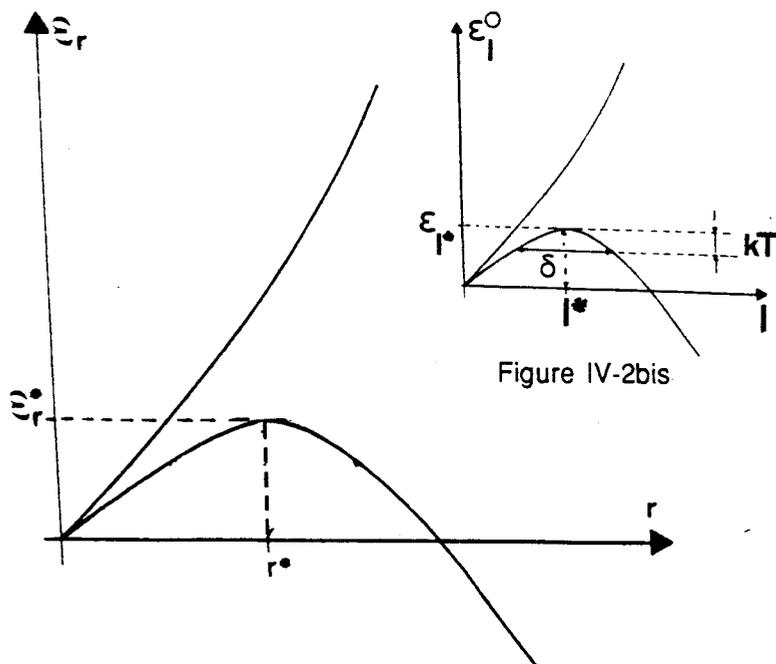


Figure IV-2

Enthalpie libre associée à la nucléation homogène d'une sphère de rayon r pour une température donnée. La Figure IV-2bis représente ϵ_l^0 en fonction du nombre de molécules d'un noyau. δ mesuré à kT du sommet est l'inverse du facteur de Zeldovich Z défini dans le texte.

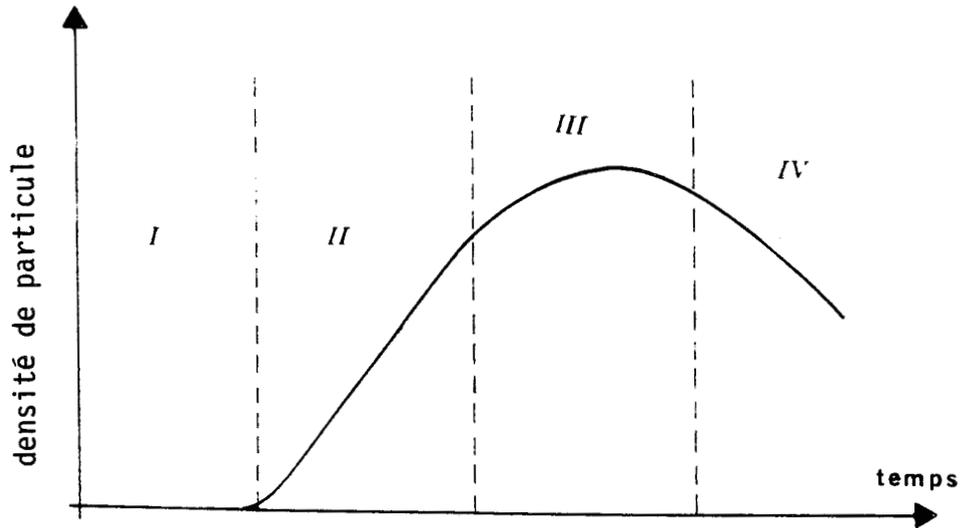


Figure IV-3

Représentation schématique de l'évolution temporelle de la densité de particule transformée au cours d'une transformation de phase.

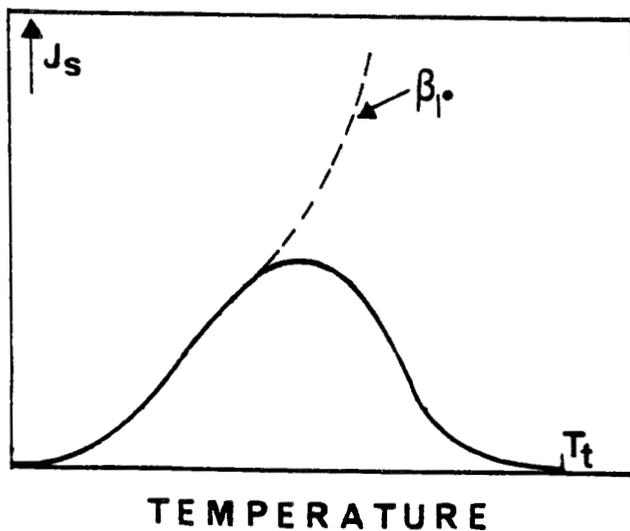


Figure IV-4

Evolution de la vitesse de nucléation J_s et de la probabilité de capture β_1 en fonction de la température. J_s présente un maximum en-dessous de la transition et s'annule à T_t .

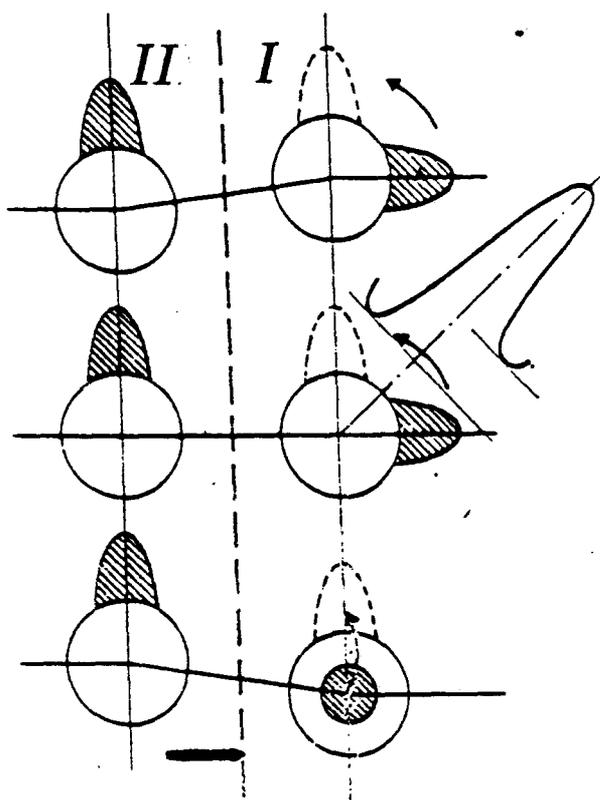


Figure IV-6

Processus de réorientation des dipôles moléculaires au niveau d'une interface cohérente [11].

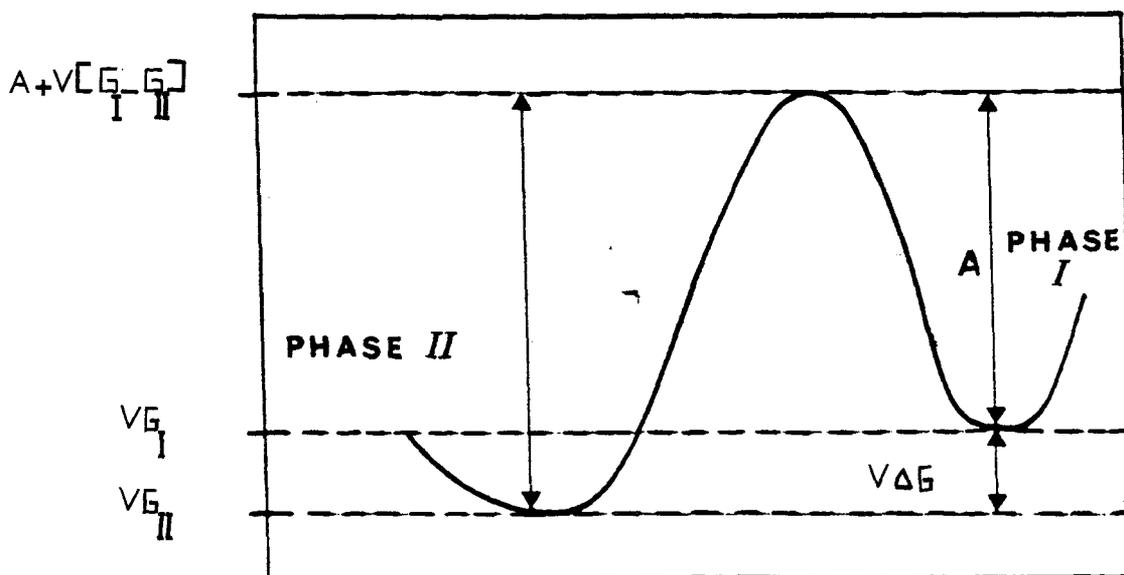


Figure IV-7

Relation entre la barrière d'énergie d'activation à l'interface et la variation d'énergie libre, accompagnant le mouvement des molécules à travers l'interface. G_{II} et G_I sont les énergies libres d'activation par unité de volume des phases II et I.

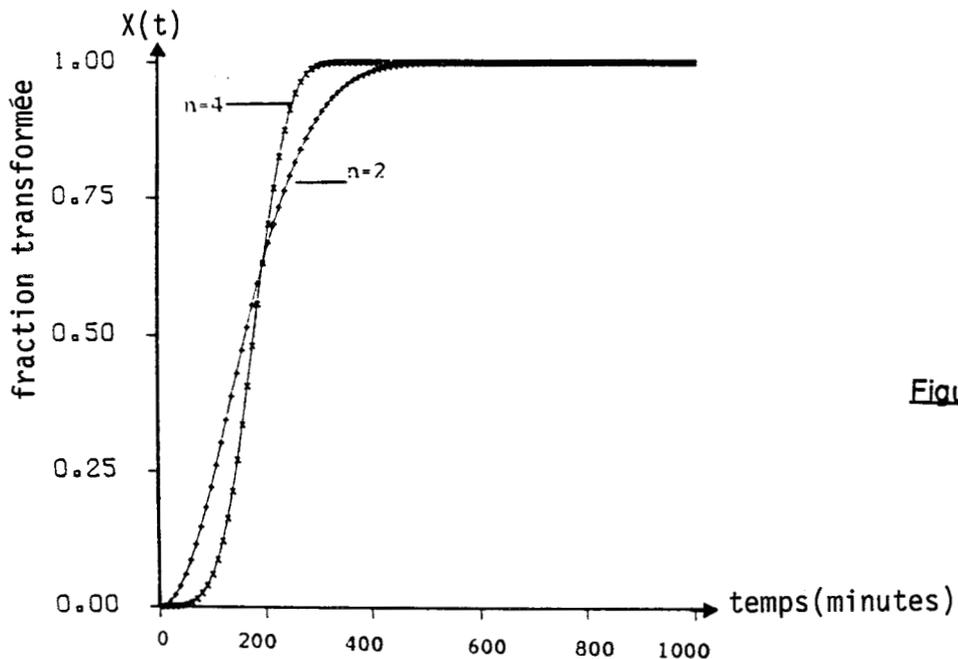


Figure IV-8

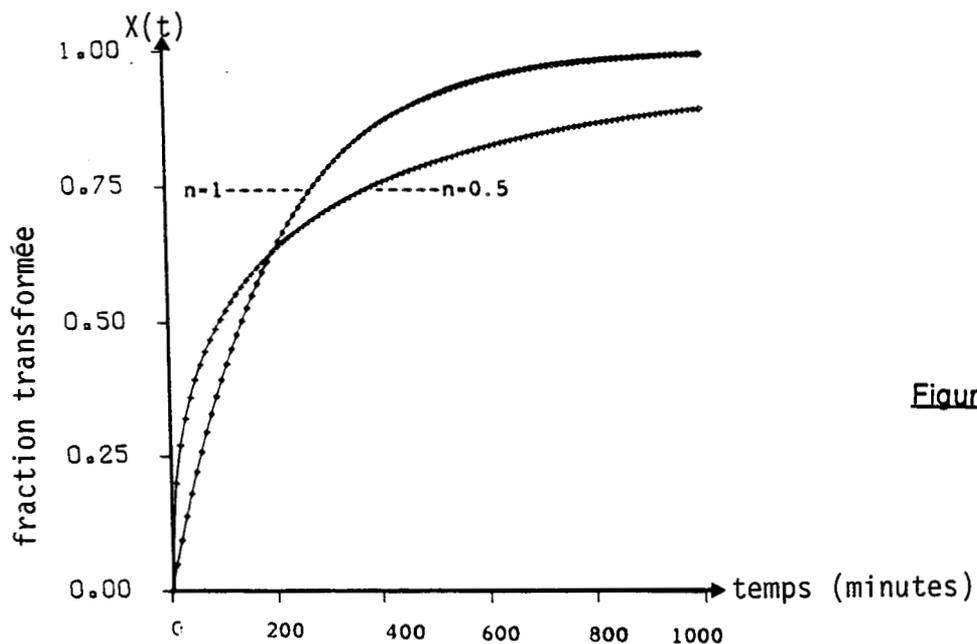


Figure IV-9

Courbes théoriques correspondant à une loi d'Avrami (formule IV-44) d'évolution temporelle de la fraction transformée pour différentes valeurs de l'exposant n et le même temps caractéristique $\tau_0 = 200$ min. On a une sigmoïde pour $n > 1$, une exponentielle étirée pour $n < 1$.

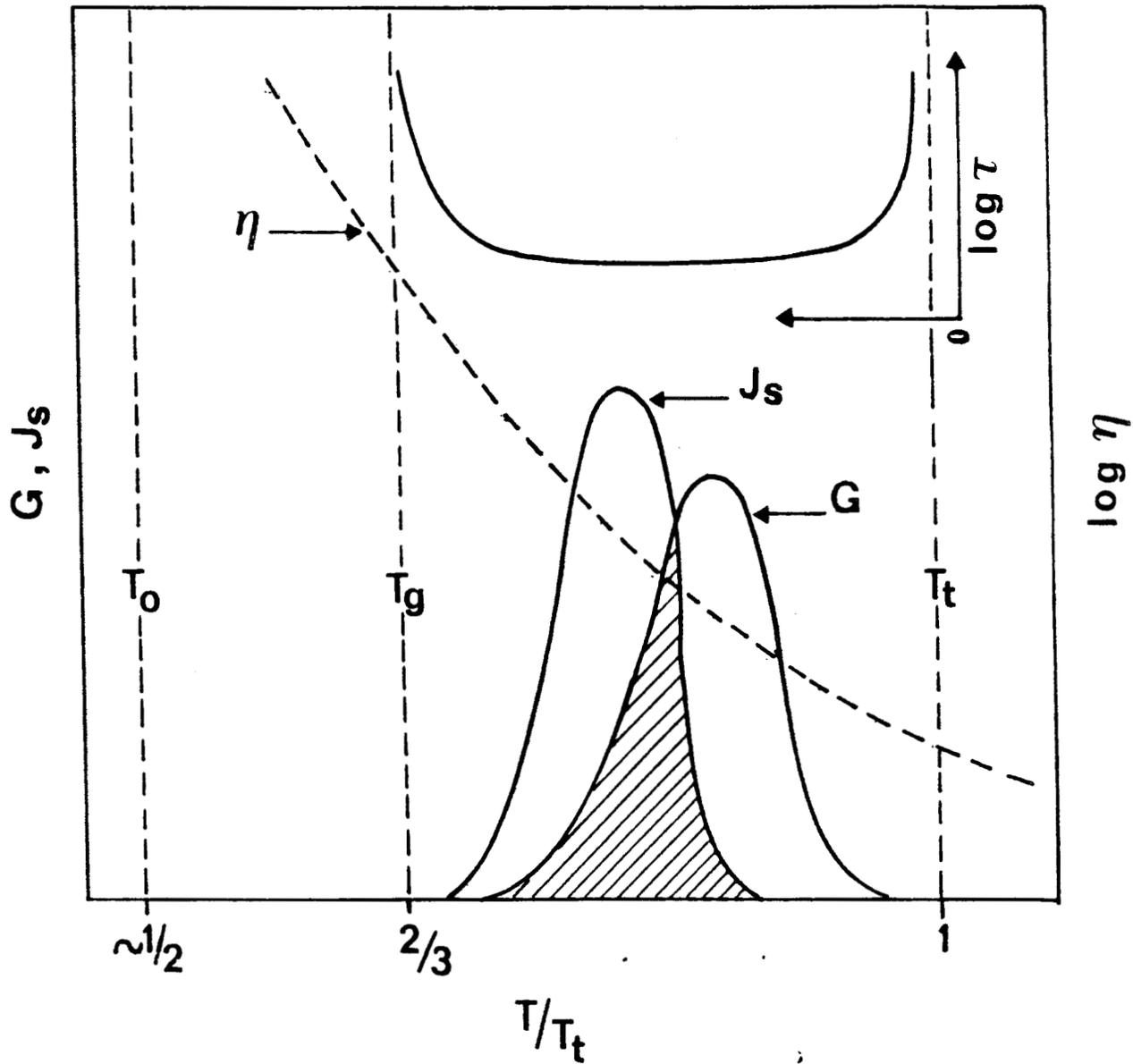


Figure IV-10

Représentation schématique du comportement des différents termes qui peuvent contribuer au temps d'incubation t_1 . La zone hachurée, du fait des diverses contributions à t_1 , est celle de transformation la plus favorable.

J_s : vitesse de nucléation stationnaire

G : vitesse de croissance

η : coefficient de viscosité

τ : se comporte essentiellement comme la viscosité

T_g : température de transition vitreuse

T_0 : température de "gel" intervenant dans la loi de Vogel-Fulcher pour la

viscosité $\eta \equiv \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right)$.

Les contributions à t_1 sont τ ; $t_n = \frac{1}{J_s}$, $t_g = [J_s G^3]^{-1/4}$.

IV.3 - RESULTATS RELATIFS AU DOMAINE DES PLUS HAUTES TEMPERATURES $170 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$

Au cours des expériences systématiques que nous avons menées, nous avons observé des modifications des courbes de croissance en fonction de la température. Ces modifications concernent en particulier la forme des courbes.

Pour classer nos résultats, nous distinguons des plages de températures qui, comme nous le montrerons, se distinguent par la forme des courbes de croissance et des évolutions en température différentes des temps caractéristiques des transformations.

IV.3.1 - Domaine de température $196 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$

Dans ce domaine de température nous avons suivi des cinétiques isothermes aux températures suivantes 196 K, 198 K, 208 K, 210 K, 218 K et 232 K.

Nous avons également effectué des mesures à 199 K et 201 K mais des problèmes techniques (coupures de courant en particulier) ne nous ont permis de déterminer que des caractéristiques partielles des cinétiques à ces températures..

Nous avons réalisé une expérience à 235 K ($\cong T_{\uparrow-2}$) et pendant trois jours de recuit nous n'avons remarqué aucune évolution tant au point de surstructure (300) que pour les raies de Bragg. Nous n'avons donc à cette température qu'une valeur minimum de la durée de vie de l'état métastable. Mais cette expérience montre clairement que les temps caractéristiques de la transformation s'accroissent de manière considérable à l'approche de la transition d'équilibre.

Pour toutes les expériences de cinétiques isothermes que nous allons présenter dans ce paragraphe, nous avons suivi l'évolution au pic de la raie de surstructure $\vec{Q} = (3,0,0)$. A 198 K et 210 K nous avons suivi en parallèle l'évolution de la raie 121 et de la raie (300). Un exemple d'évolution de profil expérimental en 300 à différents instants de vieillissement à $T = 218 \text{ K}$ est représenté sur la figure (IV-3-1). Sur la même figure nous avons reporté le niveau de la diffusion à température ambiante. Dans ce domaine de température $196 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$ nous n'avons pas pu noter d'évolution de la largeur à mi-hauteur car nous sommes limités par la résolution expérimentale. Sur la figure IV-3-1, les mi largeurs des profils (HWHM) à $t = 15,20$ minutes et $t = 27$ minutes sont de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ qui est la mi largeur de la résolution que nous avons annoncée au chapitre II. Il nous a cependant semblé observer une diminution des largeurs des profils au tout début des expériences de

cinétique. Mais, à ce moment les pics sont mal dessinés et les cinétiques sont rapides, ce qui nous a empêché de contrôler cette évolution.

Les courbes de croissance aux points de surstructure pour les différentes températures d'études sont reportées individuellement sur les figures IV-3- (2,3,4,5,6,7,8,9,10,11).

On peut constater que toutes ces courbes ont une allure sigmoïdale typique. L'accroissement d'intensité au point X est précédé par une période d'incubation pendant laquelle l'intensité est nulle. L'intensité augmente ensuite rapidement et la vitesse de croissance diminue à l'approche d'une saturation.

On peut remarquer cependant que si une saturation est nettement atteinte aux plus hautes températures ($T \geq 200$ K), cette saturation est moins nette à 196 K et 198 K et l'on a une évolution très lente de la raie (300) dans la phase finale. L'expérience effectuée à 198 K nous révèle que cette évolution se manifeste en sens inverse sur la raie 121. Nous n'avons pas d'explications à ces évolutions en sens opposé mais on peut suspecter un léger glissement des pics de surstructures au cours du temps. Nos mesures qui se réfèrent au réseau de la maille haute température peuvent alors suivre effectivement des points de l'espace réciproque qui changent légèrement de position.

On peut estimer que dans toutes les expériences effectuées dans ce domaine de température, le maximum de la vitesse de croissance est atteint après un temps proche du temps de demi transformation ($t_{1/2}$).

La partie plate observée au démarrage de toutes les courbes de croissance isotherme indique que la forme cubique désordonnée homogène de départ est maintenue après trempé dans un état métastable.

Pour comparer finalement les courbes de croissance, nous avons reporté sur la même figure (IV-3-12) les évolutions de la raie 300 après les avoir normalisées à l'intensité maximum observée.

On peut associer à ces courbes de croissance isotherme un certain nombre de temps caractéristiques que nous reportons dans le tableau 1. Il y a respectivement :

i) le temps d'incubation qui est une mesure de la durée de vie de l'état métastable. Ce temps est difficile à définir avec précision en particulier quand il n'y a pas de saturation. Quand il y a une saturation nette, on peut prendre par exemple le temps nécessaire pour réaliser un faible taux de transformation. Dans le tableau 1, nous donnons à chaque

température le temps estimé pour 5 % de transformation ($t_{(5\%)}$) ainsi que le temps t_1 où expérimentalement nous avons observé, sur les données, un début de croissance.

ii) le temps de 1/2 transformation $t_{1/2}$. Quand il n'y a pas de saturation nette, nous avons indiqué les temps $t'_{1/2}$ relatifs aux maxima d'intensité enregistrés à la fin de chaque expérience. Cela nous amène à sous estimer le temps de demi transformation $t_{1/2}$.

iii) le temps de saturation t_s à partir duquel l'intensité au pic est stationnaire, quand la saturation est claire.

Température (°K)	Temps d'incubation		Temps de demi transformation $t_{1/2}$ (min)	Temps de saturation t_s (min)
	t_1 (min)	$t_{(5\%)}$ (min)		
196	50	≥ 114	≥ 264 ($t'_{1/2}$)	> 528
198	25	> 73	≥ 200 ($t'_{1/2}$)	> 450
199	35	75 imprécis	165 imprécis	300 imprécis
201	14	33' imprécis	55 imprécis	200 imprécis
208	5	12	36	100
210	7	12	16	100
218	7	23	45	104
232	74	90'	195	300
235	> 3 jours	> 3 jours		

Tableau 1 : Temps caractéristiques des transformations isothermes
(définis dans le texte), définis à partir des mesures effectuées
aux points $\vec{Q} = (3,0,0)$

Sur la figure IV-3-13 sont reportés les temps de 1/2 de transformation. Afin de prolonger les données vers les basses températures, nous avons reporté également les temps $t'_{1/2}$ relatifs aux expériences de croissance à 191 K et 185 K. La figure IV-3-14 est un diagramme TTT (température-temps-taux de transformation) pour les taux de transformation 5 % et 50 % pour $196 \leq T < 237$ K.

Les temps d'incubation t_1 sont reportés sur la figure IV-3-24.

Il résulte de l'observation de ces figures que tous les temps caractéristiques présentent un minimum marqué au voisinage de 210 K où les transformations sont les plus rapides. Cela localise le nez de la transformation I → III dans les diagrammes TTT. C'est le domaine de

température qu'il faut franchir le plus rapidement possible lors d'une trempe si l'on veut éviter une recristallisation.

Remarque concernant les courbes de croissance en $\vec{Q} = 1,2,1$

Nous n'avons que peu de données concernant les courbes de croissance en ce point. A $T \cong 210$ K (figure IV-3-9), on remarque que globalement l'allure de la courbe est analogue à celle mesurée en $\vec{Q} = (3,0,0)$ à la même température. Cependant la période d'incubation correspond à un niveau d'intensité non nul : on observe pendant l'incubation la présence d'un pic faible mais stationnaire. Si l'on se réfère à ce niveau d'intensité pour mesurer le temps d'incubation on constate qu'il est légèrement supérieur à celui mesuré en $\vec{Q} = (3,0,0)$:

à 198 K

$$t_1(121) = 40 \text{ minutes} ; \quad t_1(300) = 25 \text{ minutes}$$

à 210 K

$$t_1(121) = 10 \text{ minutes} ; \quad t_1(300) = 7 \text{ minutes.}$$

L'évolution de $t_1(121)$ en fonction de la température est cependant analogue à celui de $t_1(300)$.

IV.3.2 - Domaine de température $170 \text{ K} < T < 196 \text{ K}$

Dans ce domaine de température nous avons suivi des cinétiques isothermes au point de surstructure 300 pour les températures suivantes :

170 K, 175 K, 180 K, 185 K, 191 K

(les données à 180 K sont limitées à 15 heures, temps pour lequel on est très loin d'une saturation éventuelle).

Nous avons des résultats obtenus sur d'autres échantillons au point de surstructure 121 pour les températures suivantes :

170 K, 176 K et 180 K.

Ces courbes de croissance sont reportées individuellement sur les figures IV-3-(15,16,17,18,19,20,21,22). Les courbes représentant l'évolution au pic de la raie de surstructure (300) sont regroupées sur la figure IV-3-23. Pas plus que pour le domaine des hautes températures nous n'avons disposé de la résolution suffisante pour analyser l'évolution des profils eux mêmes. Comme pour le domaine des plus hautes températures décrit précédemment, les courbes de croissance se caractérisent par un temps d'incubation qui peut atteindre plusieurs heures à 185 K avant que ne commence la croissance du pic. Celle-ci est rapide ensuite mais la vitesse maximum de croissance est atteinte plus

rapidement que dans les expériences précédentes. Les cinétiques sont beaucoup plus trainantes dans leur phase finale, qu'elles ne le sont à haute température. Cette tendance est à peine marquée à 191 K. Elle s'accroît considérablement aux plus basses températures. On peut remarquer que la vitesse d'évolution qui suit la période d'incubation passe par un minimum à 185 K et augmente vers les plus basses températures.

Il faut noter que de ce fait à aucune des températures d'expériences de ce domaine nous n'avons pu atteindre une saturation nette. Si l'on veut déterminer les temps caractérisant les différentes étapes de transformations en les associant à une fraction transformée (par exemple $t'_{5\%}$ et $t'_{1/2}$ comptés par rapport aux maxima enregistrés dans l'expérience) cela nous amène à sous estimer fortement les temps réels correspondants.

La connaissance de $t'_{1/2}$ nous sera cependant utile pour mettre en évidence les évolutions de profil : en ce qui concerne le temps d'incubation, il est cependant plus raisonnable de le déterminer à partir des données brutes (t_1).

Ces temps caractéristiques sont reportés dans le tableau 2.

Température (°K)	Temps d'incubation t_1 (min)	Temps de demi transformation $t'_{1/2}$ (min)
170	35	105
175	50	289
180	100	indéterminé
185	150	1056
191	80	549

Tableau 2 : Temps caractéristiques des transformations isothermes
(définies dans le texte) définies à partir des mesures
effectuées aux points $\vec{Q} = (300)$

Remarque concernant les courbes de croissance en $\vec{Q} = (1,2,1)$

Dans ce domaine de température les différences de comportement entre raies 121 et 300 signalées précédemment s'accroissent. En particulier le niveau d'intensité correspondant à la période d'incubation semble croître quand la température décroît. Cet effet est important pour 170 K (figure IV-3-16) de sorte qu'il devient difficile de définir un plateau initial comme cela a pu être fait à 198 K (figure IV-3-4). Le régime sigmoïdal apparaît toujours cependant dans un deuxième temps et les périodes d'incubation définies à partir du plateau t_1 (121) suivent une évolution en température analogue à celle observée en (300).

IV.3.3 - Durée de vie de l'état métastable $170 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$

Nous avons noté qu'aux basses températures, il est impossible d'estimer correctement le temps de demi-transformation $t_{1/2}$. Par contre, il est possible d'évaluer le temps d'incubation t_1 à toutes températures. Ce temps d'incubation est une mesure de la durée de vie de l'état métastable cubique homogène après la trempe.

L'évolution de t_1 (tracée en échelle semi-logarithmique) en fonction de la température dans tout le domaine des hautes températures $170 \text{ K} \leq T < 237 \text{ K}$ est représenté sur la figure IV-3-24. En partant de la température de transition vers les plus basses températures, on remarque le comportement suivant :

Lors d'une expérience à 235 K, nous n'avons pas observé d'augmentation d'intensité après 3 jours. Par contre t_1 , diminue rapidement aux plus basses températures $t_1 \cong 74 \text{ min}$ à 232 K pour atteindre des valeurs de l'ordre de quelques minutes à $T \cong 208 \text{ K}$. Il augmente ensuite et suit un comportement d'arrhénius en température avec une énergie d'activation proche de celle des mouvements de rotation moléculaires telle qu'on les observe dans les expériences de relaxation diélectrique [20], [21] $E \cong 6640 \text{ K}$. t_1 passe ensuite par un maximum de 150 minutes à 185 K avant de décroître pour s'annuler vers 165 K. Dans le domaine des plus hautes températures, on constate que $t_{5\%}$ et $t_{1/2}$ ont le même comportement que t_1 , avec minimum vers 208 K et présentent une divergence très prononcée à l'approche de la température de transition de phase d'équilibre. Cette divergence se produit apparemment dans un domaine très restreint $230 < T < 237$ de température.

Nous ne disposons malheureusement pas du temps d'expérience ni de la précision en température suffisante pour étudier en détail la loi d'évolution $t_1(T)$ à ces températures. Cette étude pourrait être envisagée pour tester les lois d'échelle [22] prédites théoriquement au voisinage de la transition ; loi de la forme $t_1 \cong (T_T - T)^{-n}$. Dans le paragraphe IV.5.2 nous concentrerons la discussion sur la non monotonie de la courbe $t_1(T)$ présentant un minimum et un maximum.

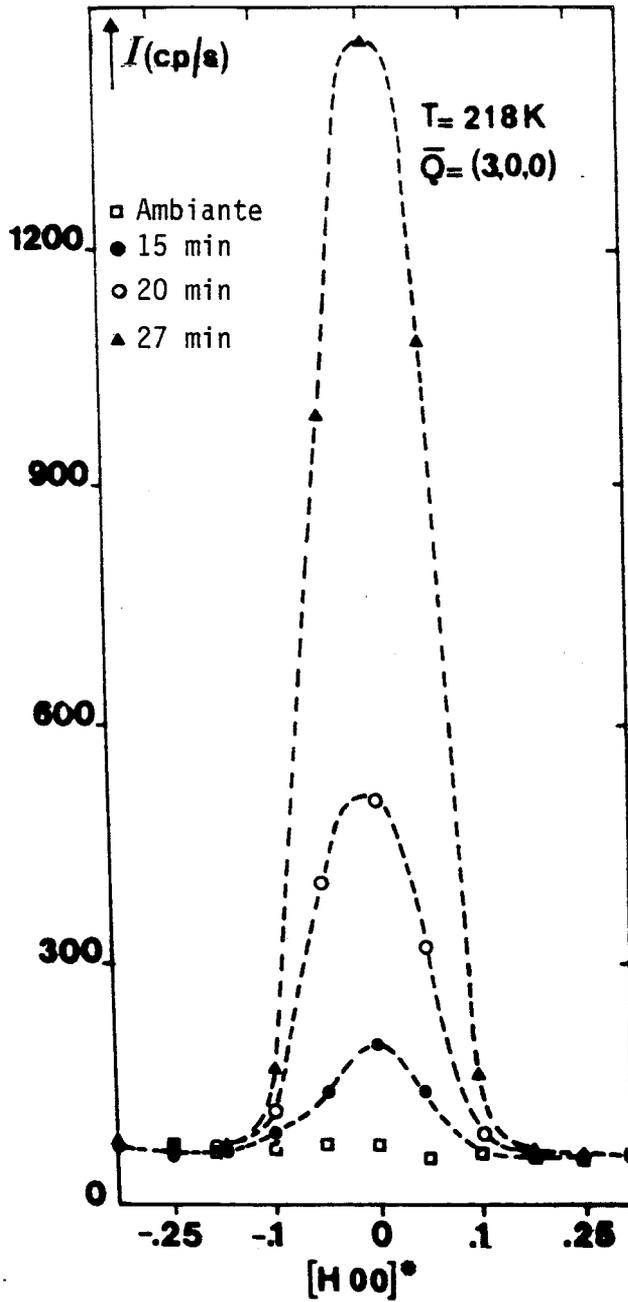


Figure IV-3-1

Exemple d'évolution d'un profil de diffusion en $\vec{Q} = (3,0,0)$ à différents instants de vieillissement à $T = 218 \text{ K}$. On remarque la croissance rapide du pic sans variation de la largeur à mi hauteur. Celle-ci reste de l'ordre de la résolution expérimentale ($\text{HWHM} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Sur la même figure nous avons reporté le niveau de la diffusion à température ambiante.

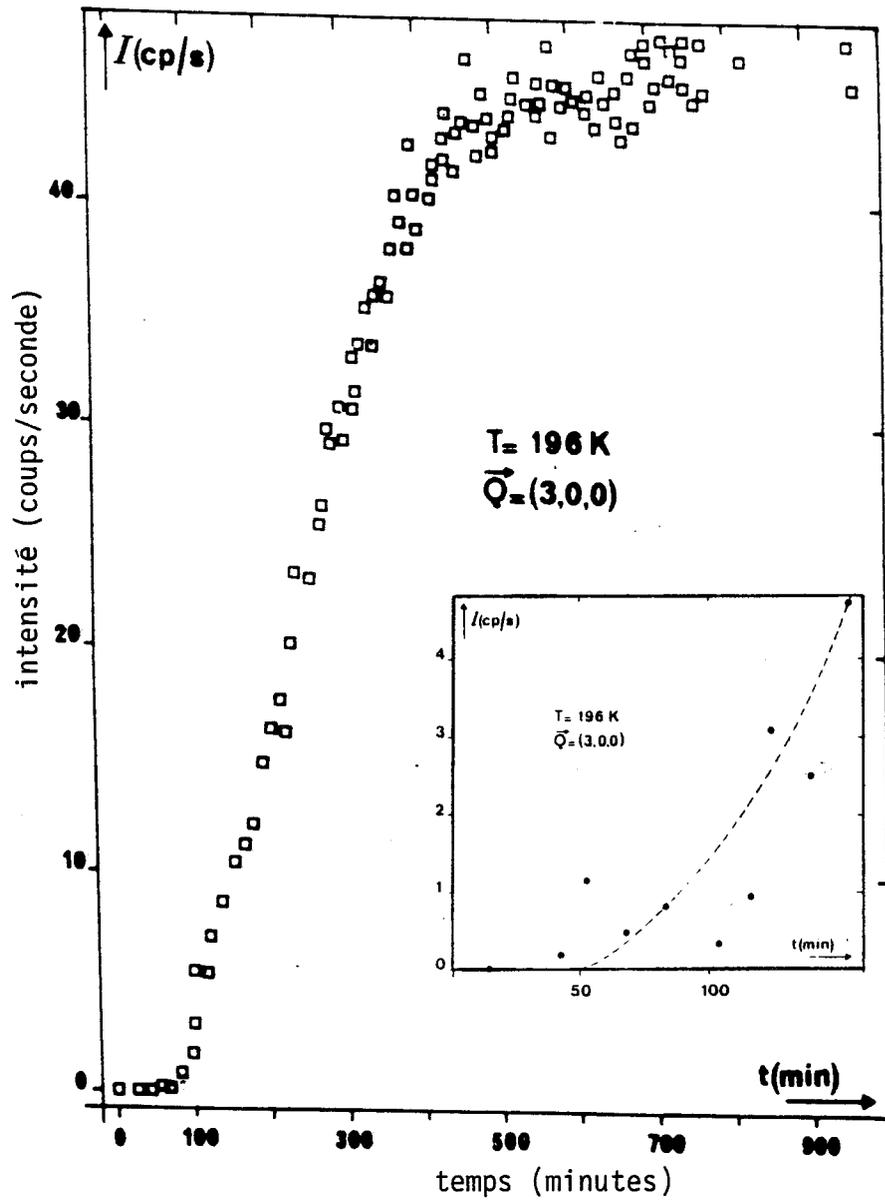


Figure IV-3-2

Evolution isotherme du pic de bord de zone $[300]^*$ lors du recuit à 196 K. L'évolution au premiers temps de recuit présente une période d'incubation de 50 minutes (médaillon).

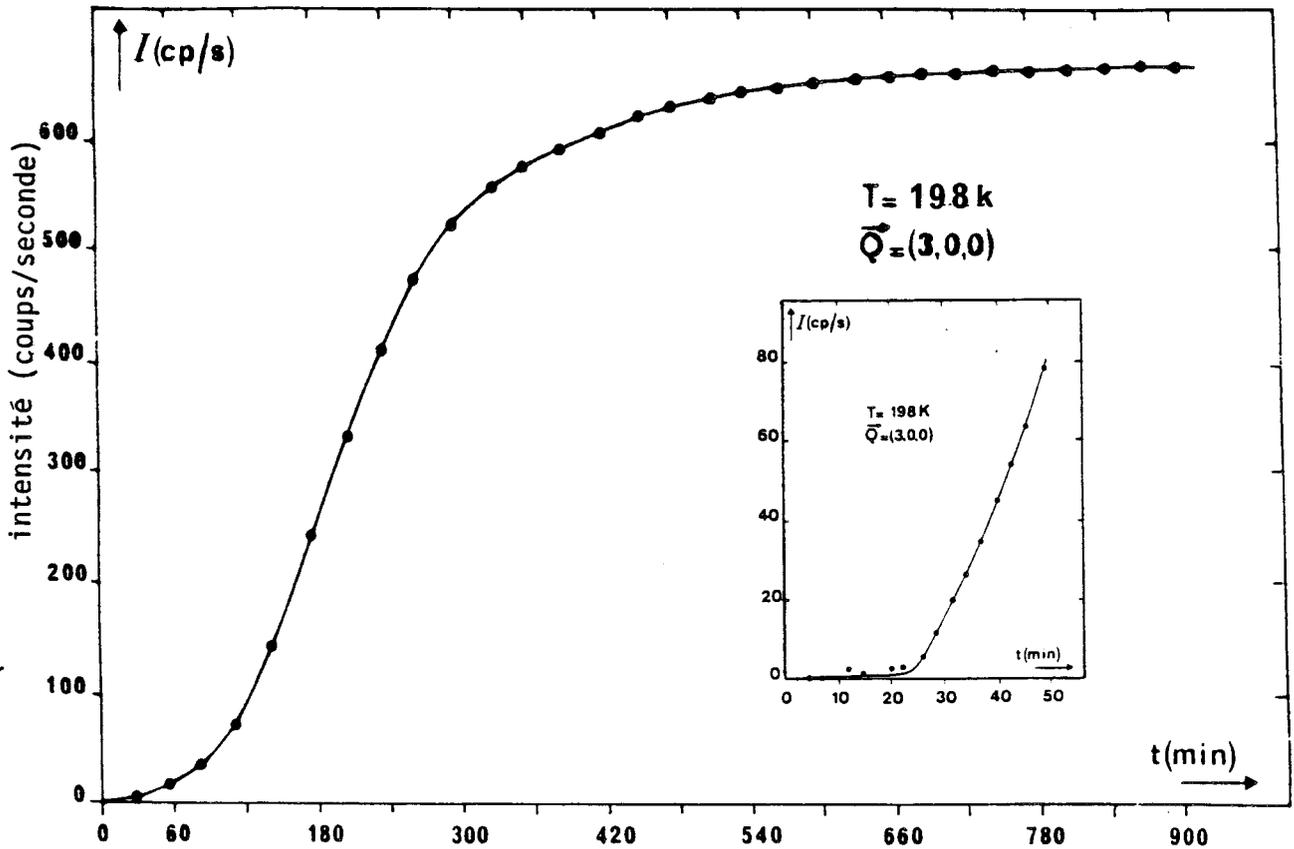


Figure IV-3-3

Vieillissement à $T = 198 \text{ K}$. La cinétique au pic de la raie (300) présente (médaillon) une période d'incubation d'environ 25 minutes. On observe une légère augmentation de l'intensité à la fin de cette cinétique.

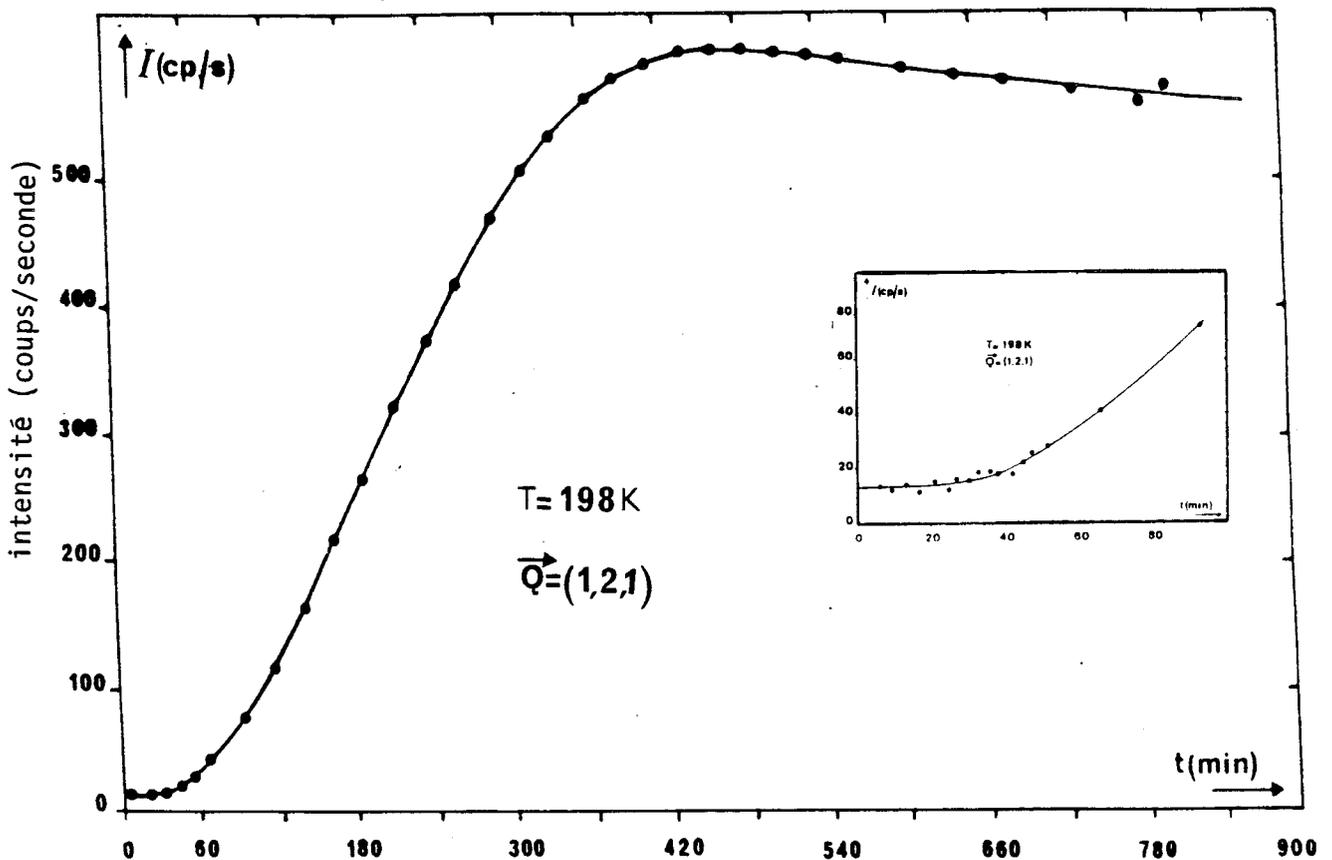


Figure IV-3-4

Recuit à $T = 198 \text{ K}$. La cinétique du pic (121) présente une période d'incubation de l'ordre de 40 minutes. On observe une diminution de l'intensité à la fin de cette cinétique.

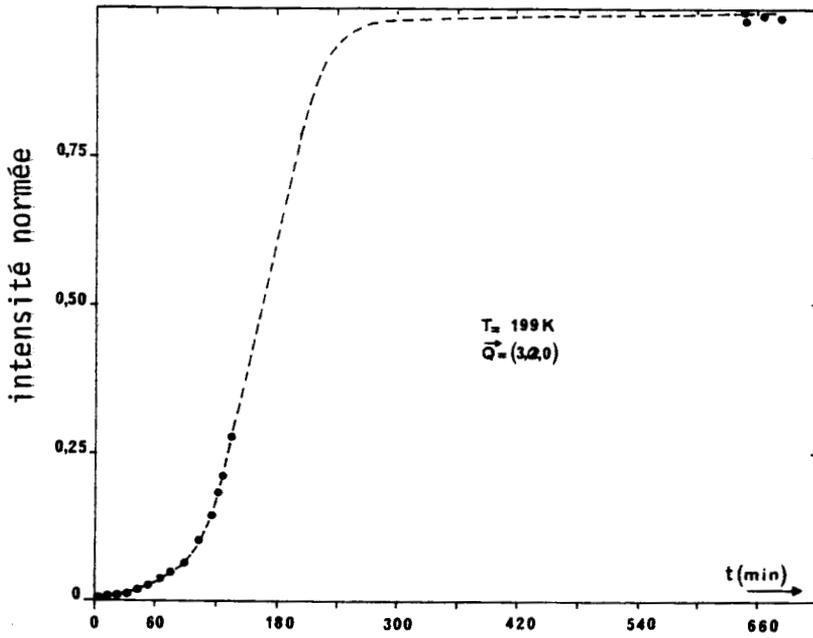


Figure IV-3-5

Recuit à 199 K, évolution au cours du temps de la diffusion au point $\vec{Q} = 3,0,0$ (cette cinétique a été interrompue par une coupure de courant).

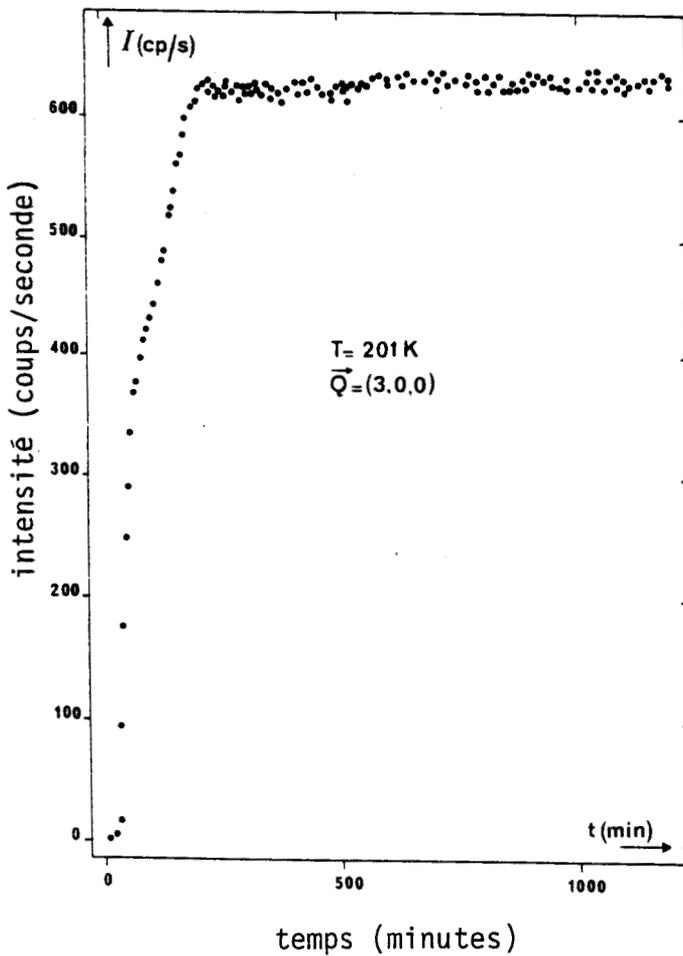


Figure IV-3-6

Vieillessement à 201 K. Cinétique du pic de surstructure 300.

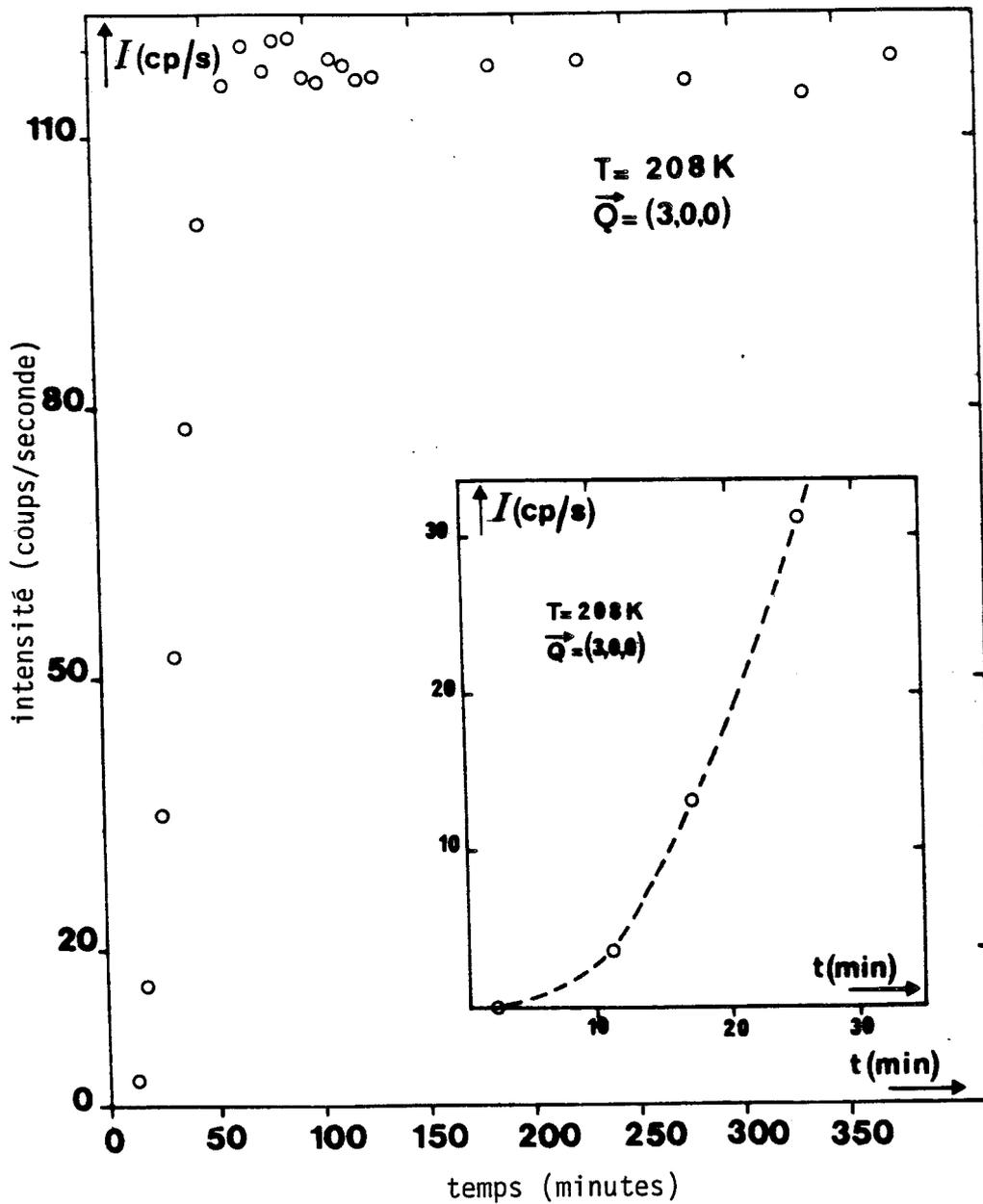


Figure IV-3-7

Recuit à 208 K : cinétique du pic (300). Le début de l'évolution présente une période d'incubation courte de l'ordre de 5 minutes. L'intensité est stable après 100 minutes de recuit.

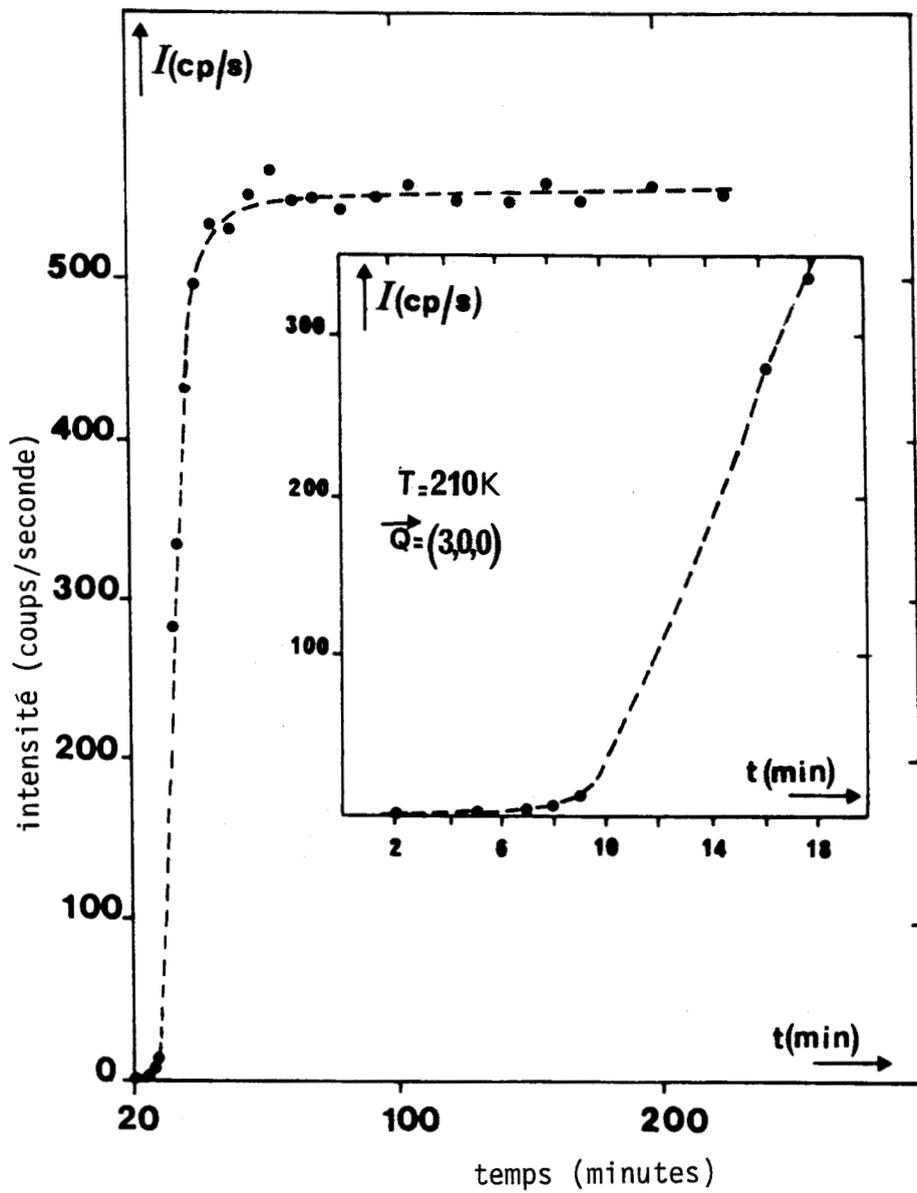


Figure IV-3-8

Recuit à 210 K : cinétique du pic 300. Le début de l'évolution présente une période d'incubation de 7 minutes. Le niveau de la diffusion est stable après 100 minutes de recuit.

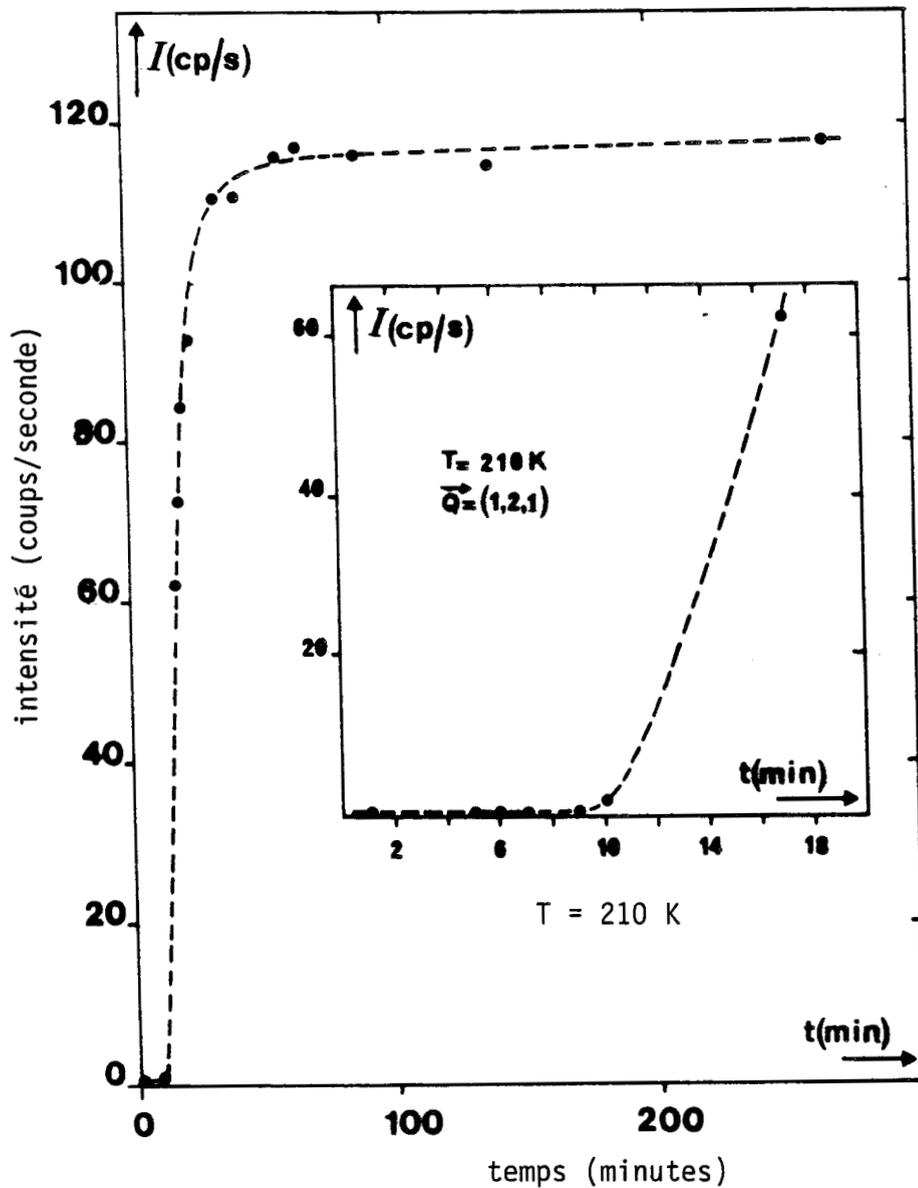


Figure IV-3-9

Evolution isotherme du pic de bord de zone $[121]^*$ lors d'un recuit à 196 K. Le debut de cette évolution présente une période d'incubation de l'ordre de 10 minutes (médaillon) et se stabilise après 100 minutes de recuit.

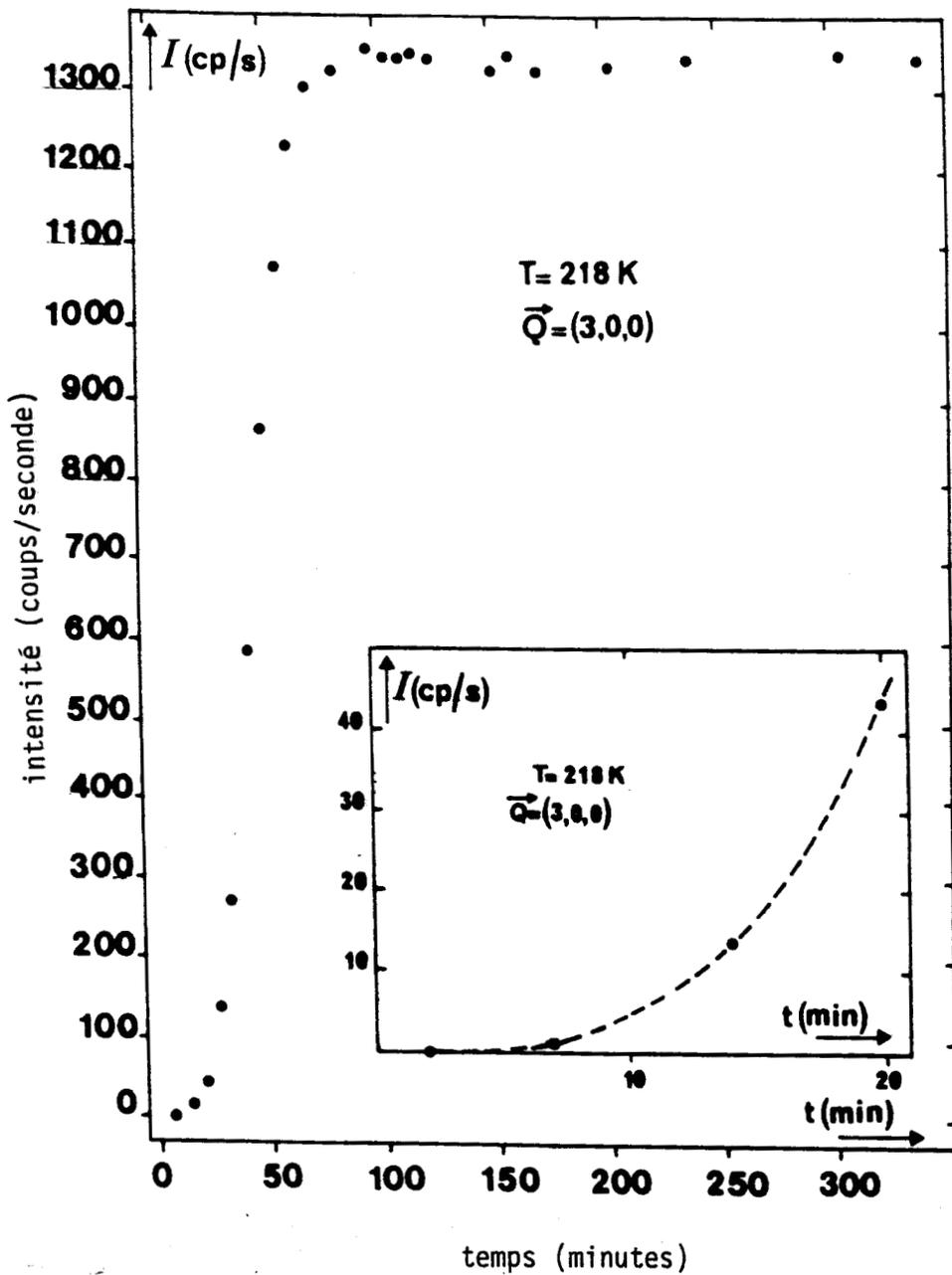


Figure IV-3-10

Recuit à 218 K : Evolution au cours d'un temps de l'intensité du pic 300. Le début de cette évolution présente une période d'incubation de l'ordre de 7 minutes. La saturation est atteinte après 104 minutes de recuit.

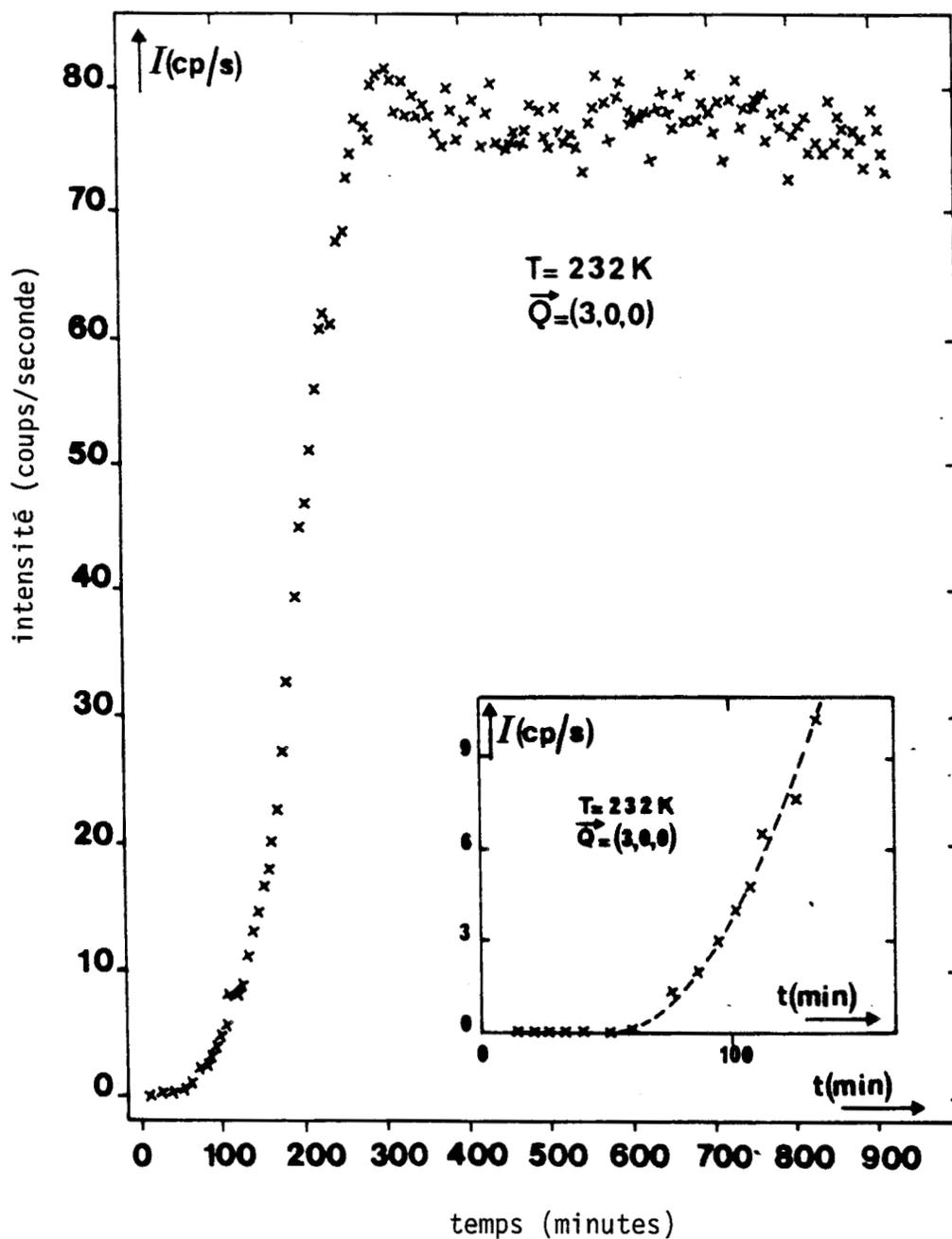


Figure IV-3-11

Recuit à 232 K : évolution au cours du temps de l'intensité du pic 300. Le début de cette évolution est caractérisé (médaillon) par une période d'incubation de 74 minutes, la saturation est atteinte après 195 minutes.

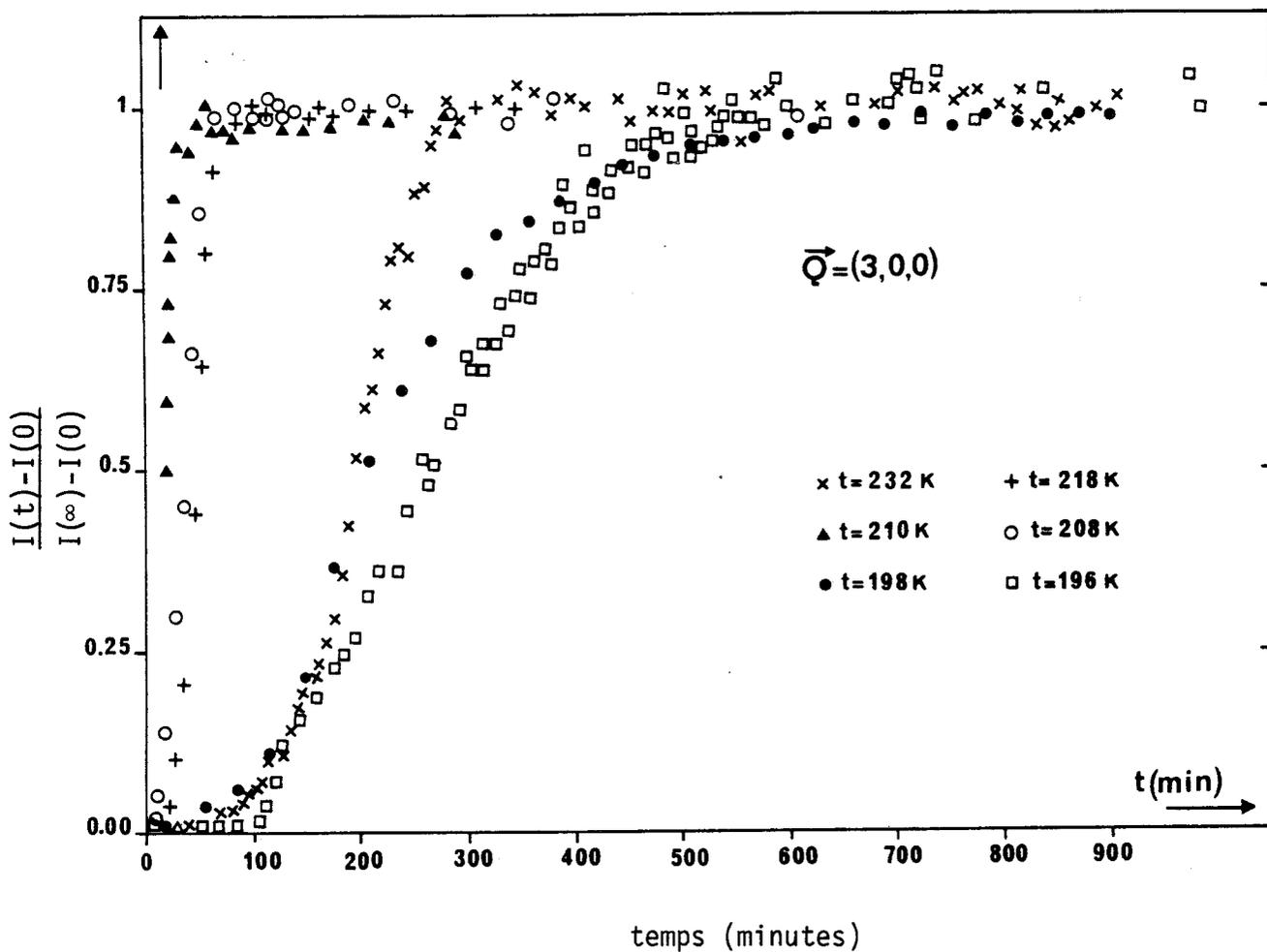


Figure IV-3-12

Evolutions, au cours du temps de l'intensité du pic 300 pour différentes températures. Dans chaque cas l'intensité est normalisée par rapport à son niveau de saturation. On remarque que le temps d'incubation augmente de part et d'autre de 210 K. On observe d'autre part que l'allure générale de ces évolutions est sigmoïdale.

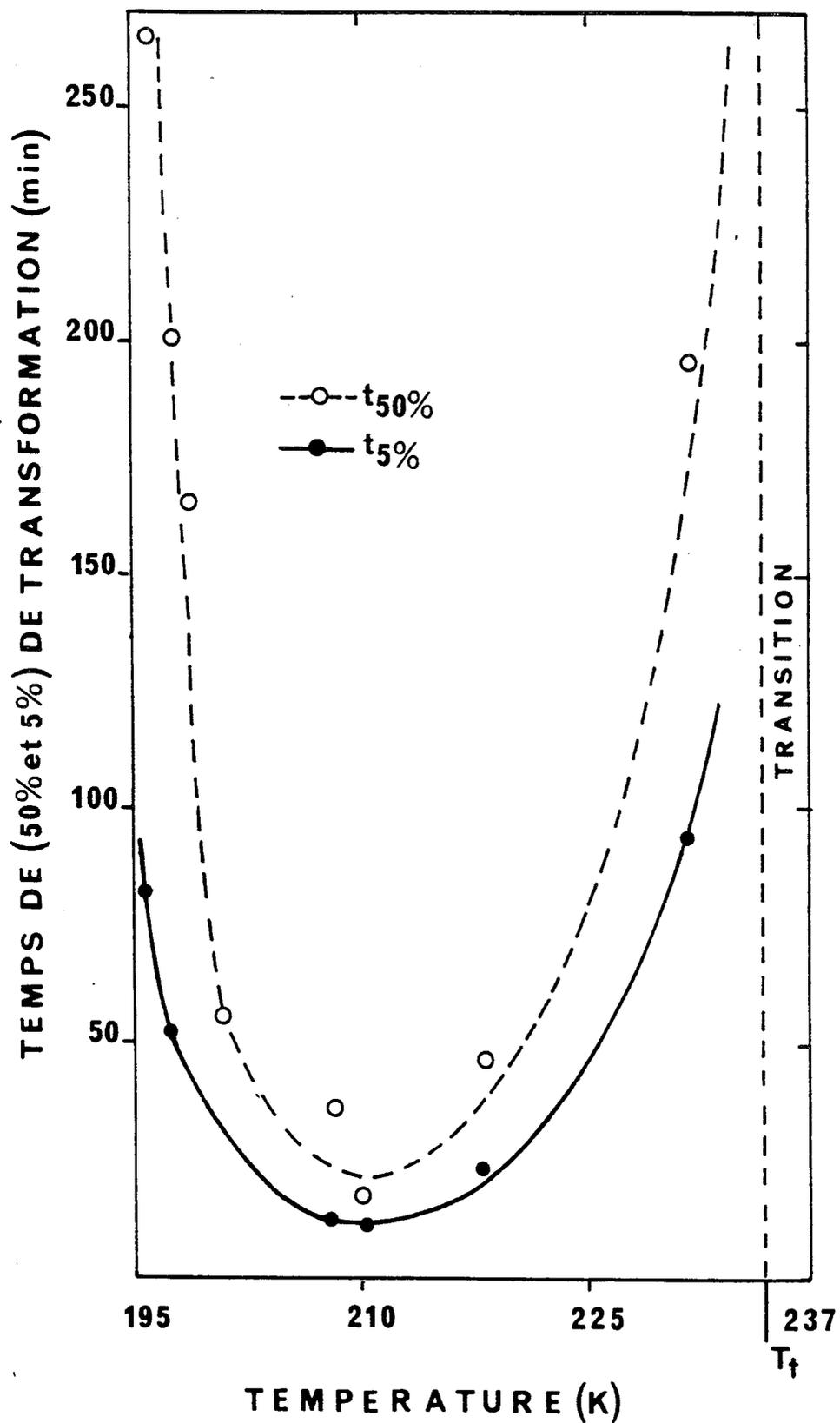


Figure IV-3-14

Evolution du temps de demi ($t_{50\%}$) transformation et celui de ($t_{5\%}$) de transformation en fonction de la température. Les deux courbes présentent un minimum marqué au voisinage de 210 K où les transformations sont les plus rapides. Cela localise le nez de la transformation (I-III) (Diagramme TTT, Figure V-1).

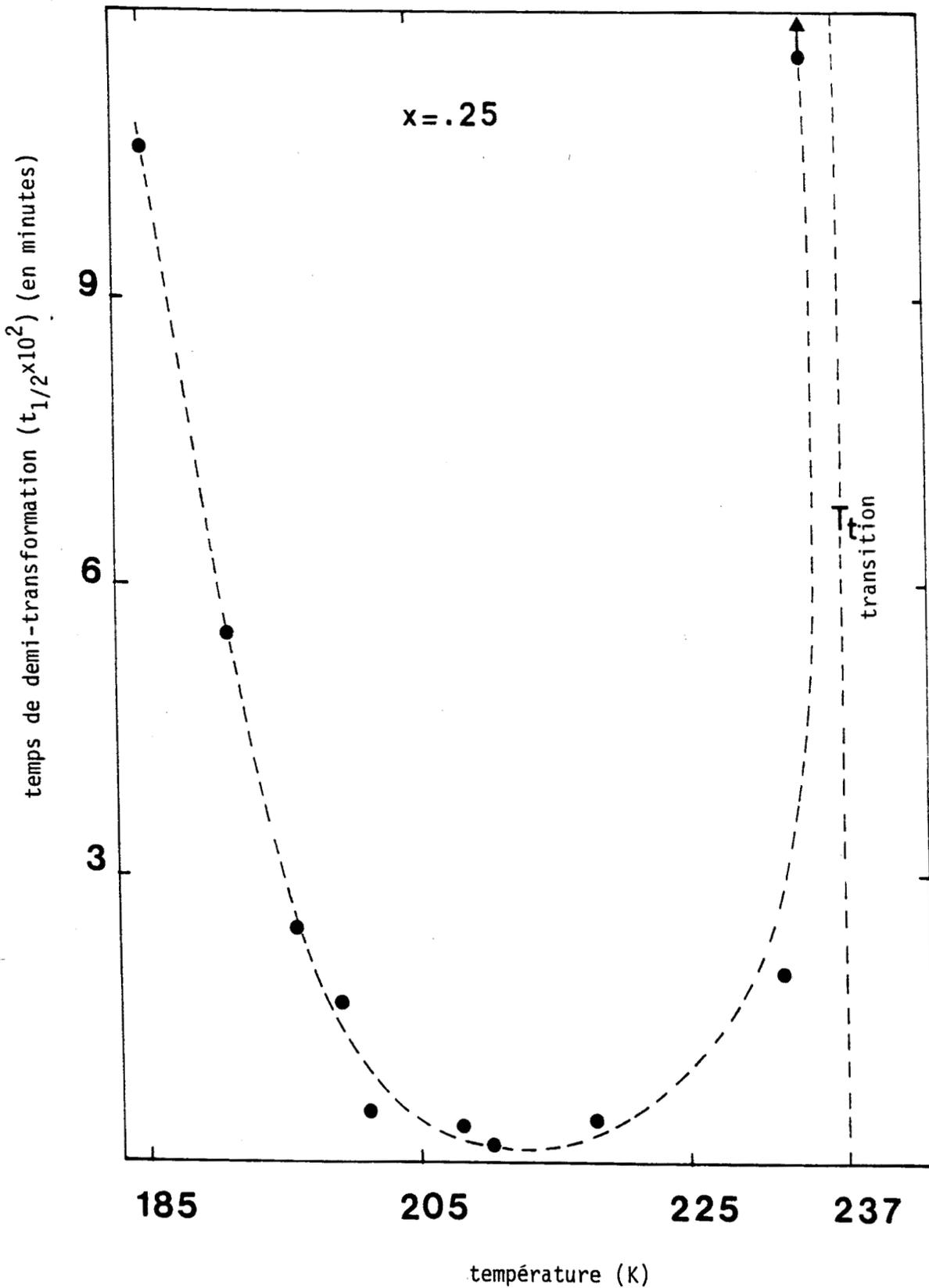


Figure IV-3-13

Evolution du temps de demi transformation en fonction de la température. Pour les basses températures (185 K et 191 K) nous avons reporté le temps $t_{1/2}$ relatif au maxima d'intensité enregistré à la fin de la cinétique. On observe un minimum au voisinage de 210 K et augmentation de part et d'autre de cette température.

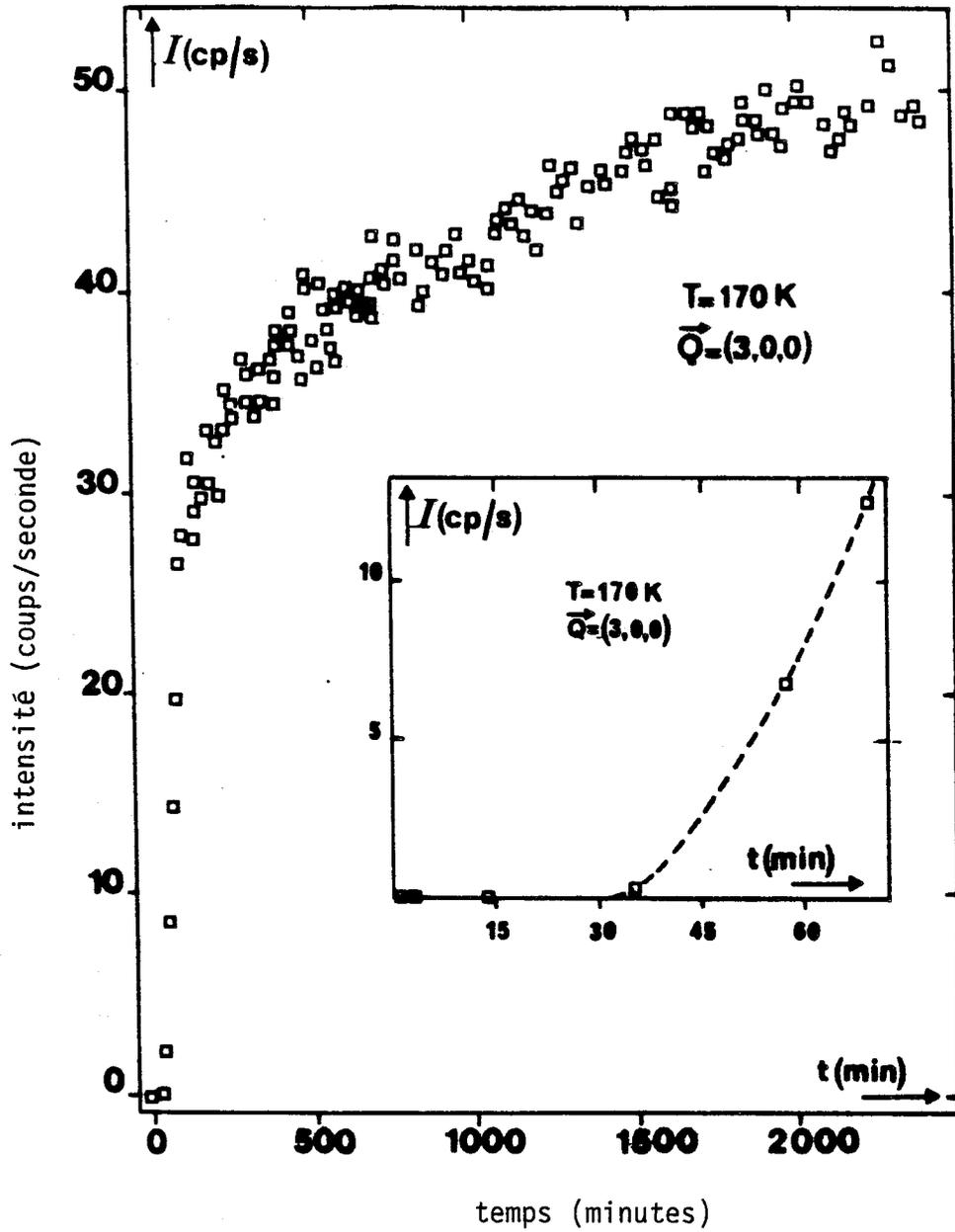


Figure IV-3-15

Evolution, en fonction du temps à 170 K du pic de la raie de surstructure 300. Le début de cette évolution présente une période d'incubation d'environ 35 minutes. On note la dissymétrie très prononcée du profil de croissance.

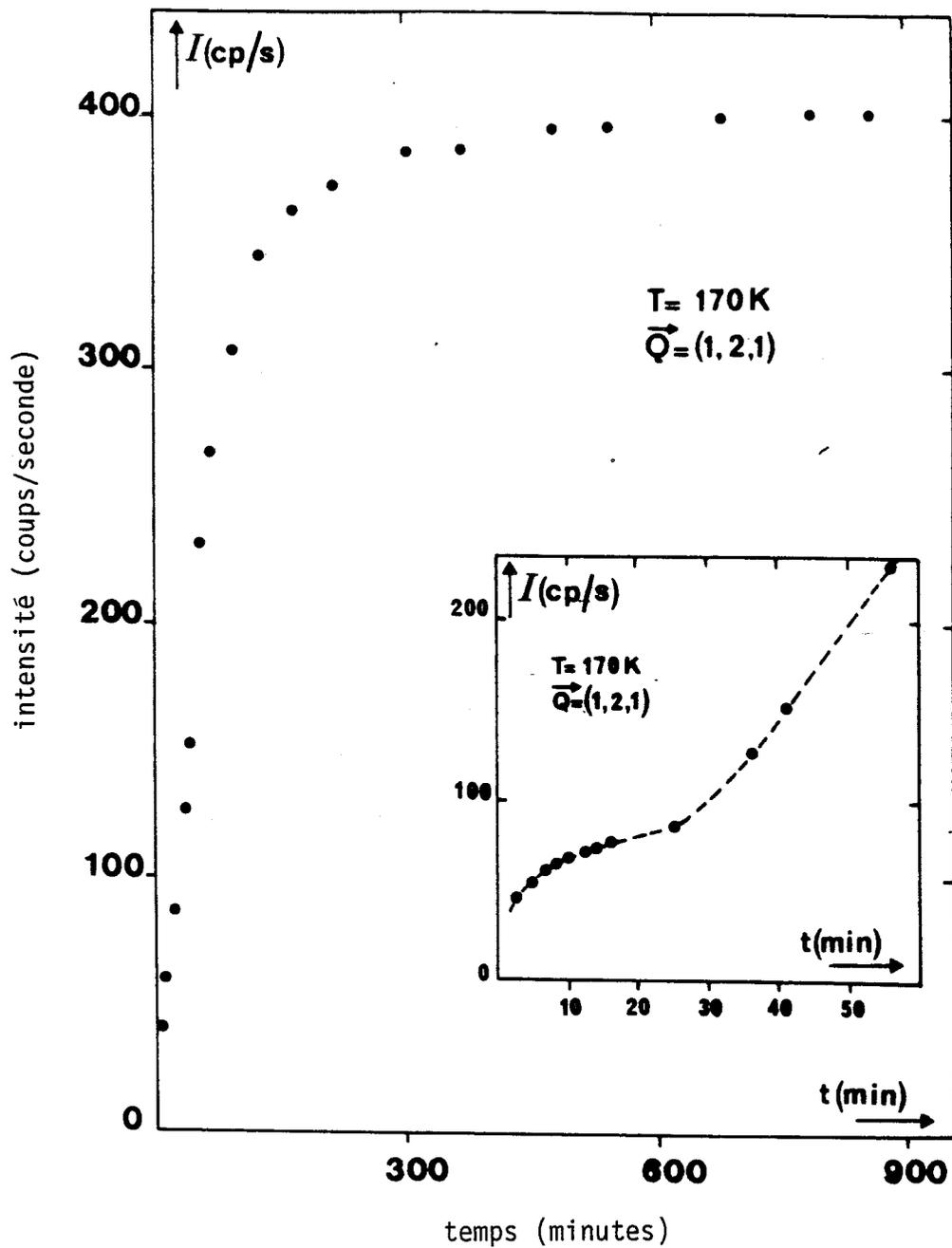


Figure IV-3-16

Evolution du pic de surstructure 121 pendant un vieillissement à $T = 170 \text{ K}$. Le début de cette évolution (médaillon) montre que le niveau d'intensité correspondant à la période d'incubation semble croître à cette température.

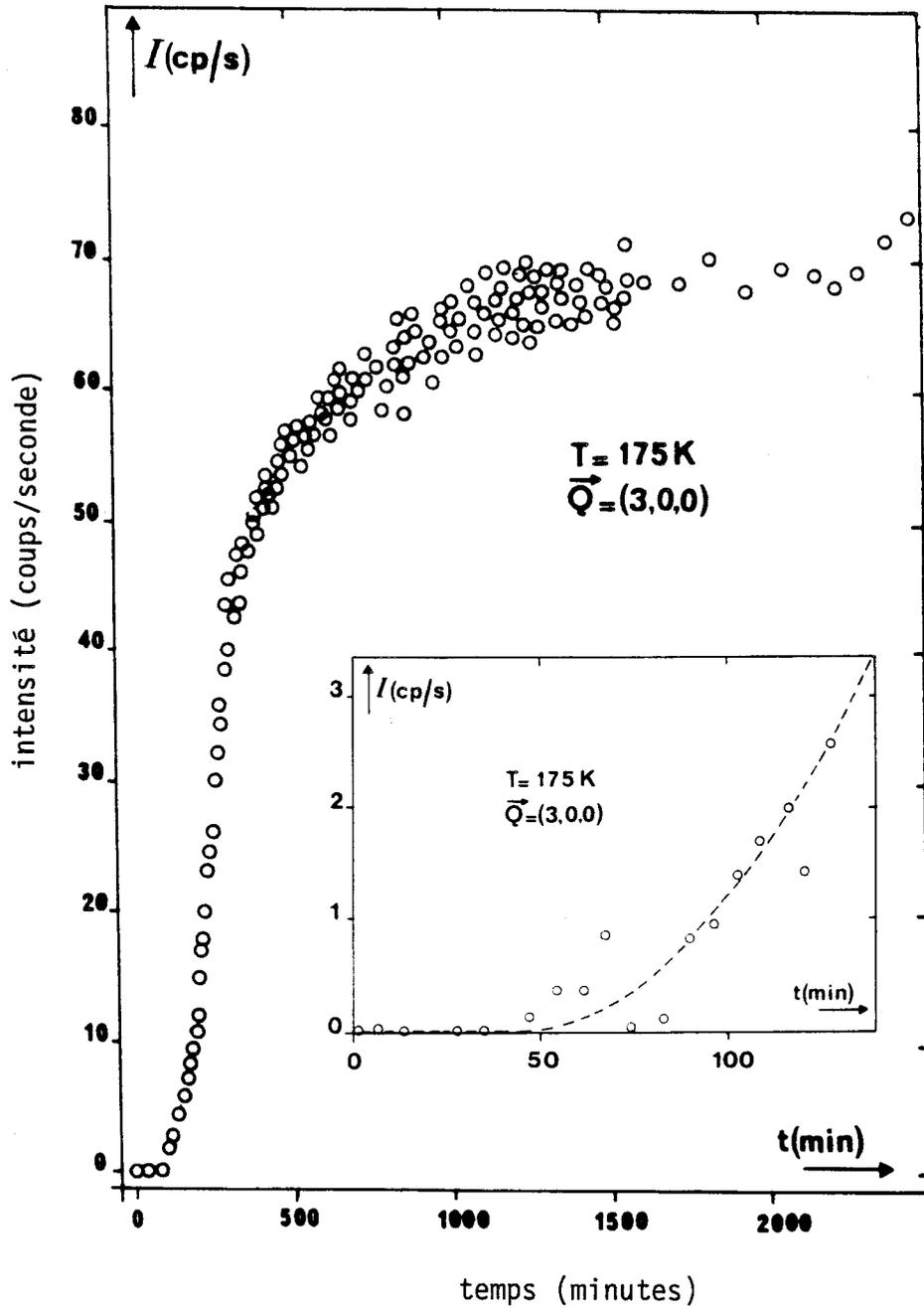


Figure IV-3-17

Cinétique de l'évolution du pic 300 à $T = 175\text{ K}$, le temps d'incubation est de 50 minutes.

On note la dissymétrie très prononcée du profil.

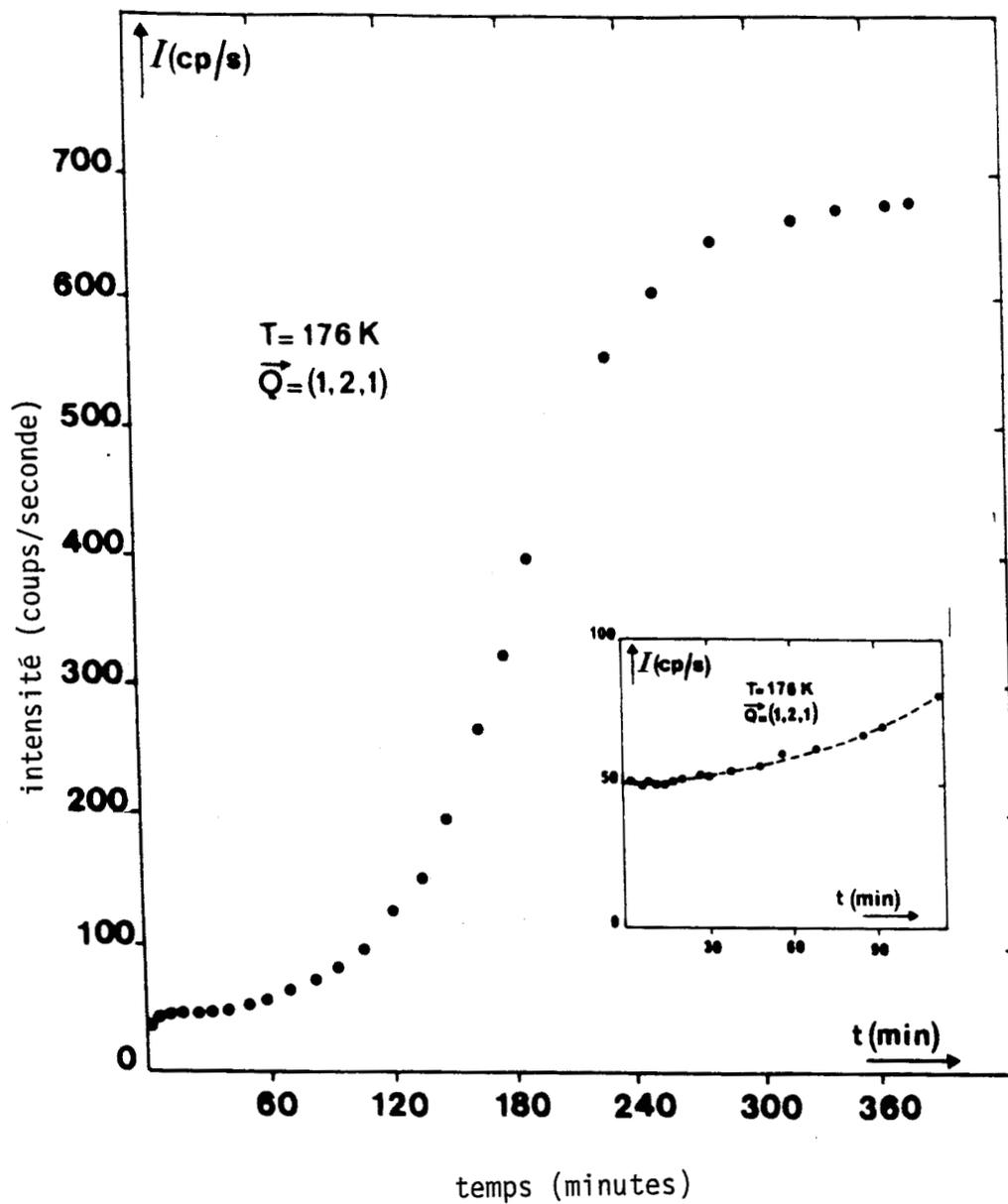


Figure IV-3-18

Cinétique de l'évolution à 176 K du pic de surstructure 121.

On note un temps d'incubation d'environ 30 minutes.

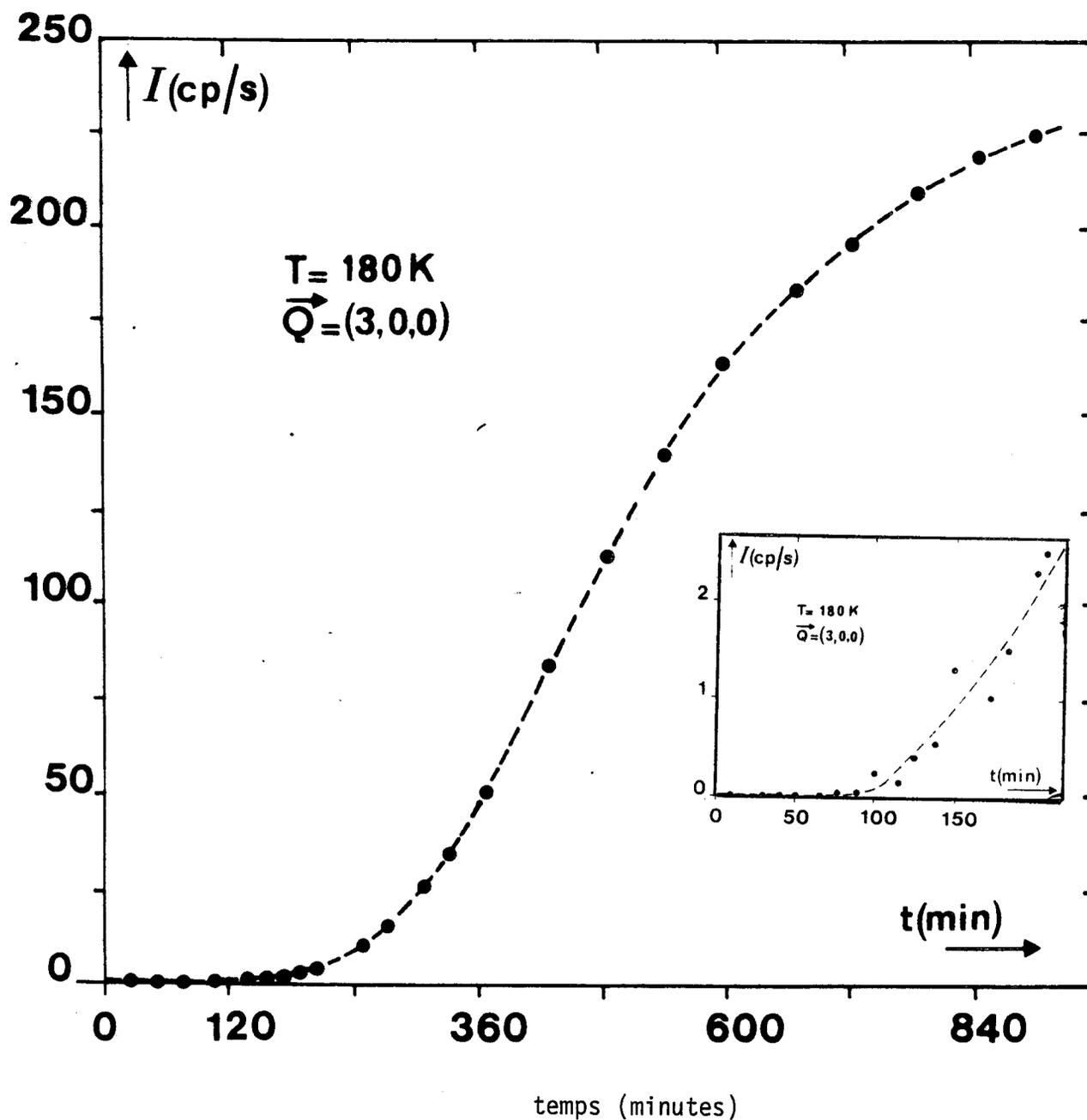


Figure IV-3-19

Recuit à 180 K, l'évolution du pic 300 est précédée d'une période d'incubation de l'ordre de 100 minutes.

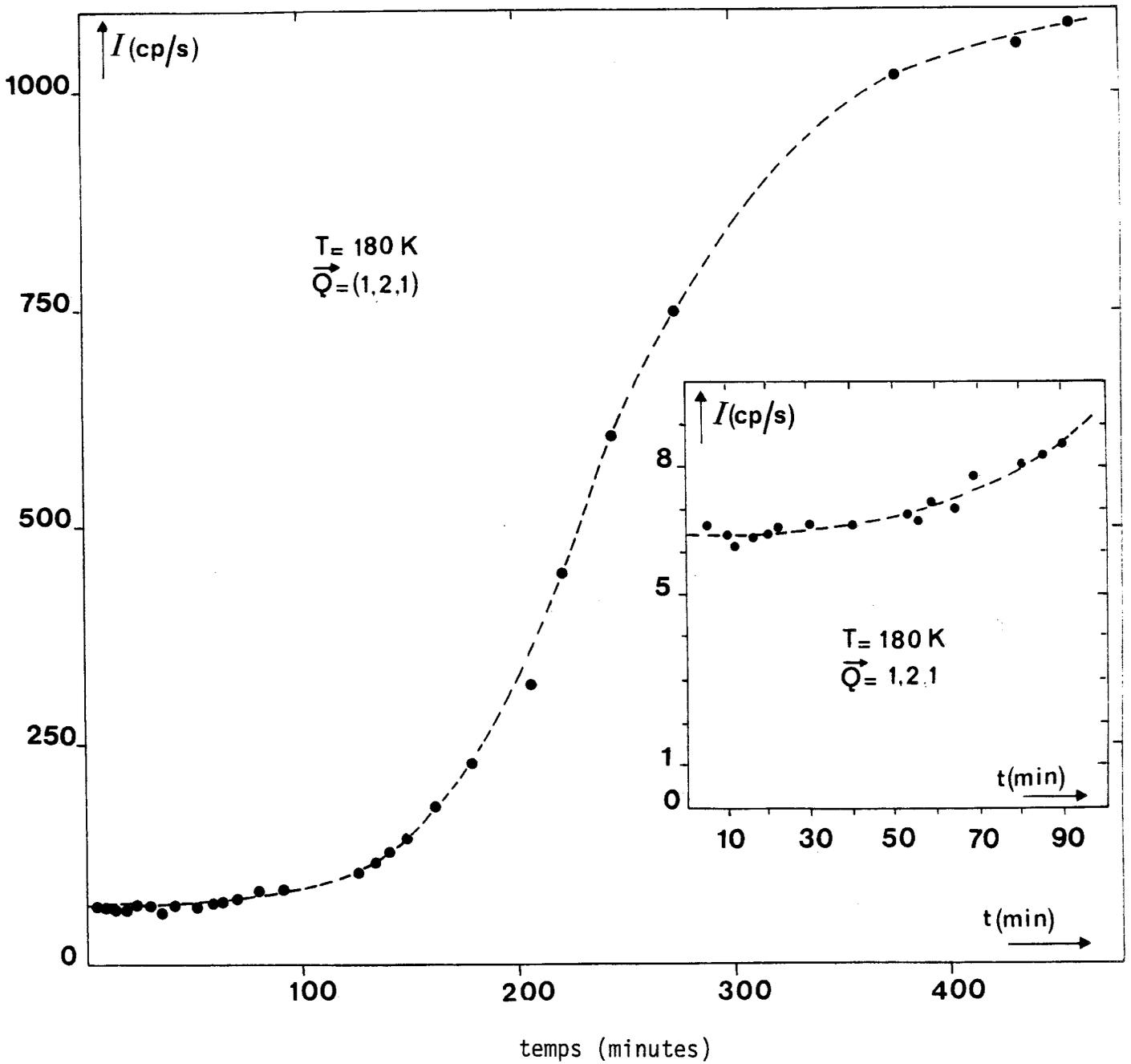


Figure IV-3-20

Cinétique de l'évolution de l'intensité au pic du profil (121) à $T = 180$ K.

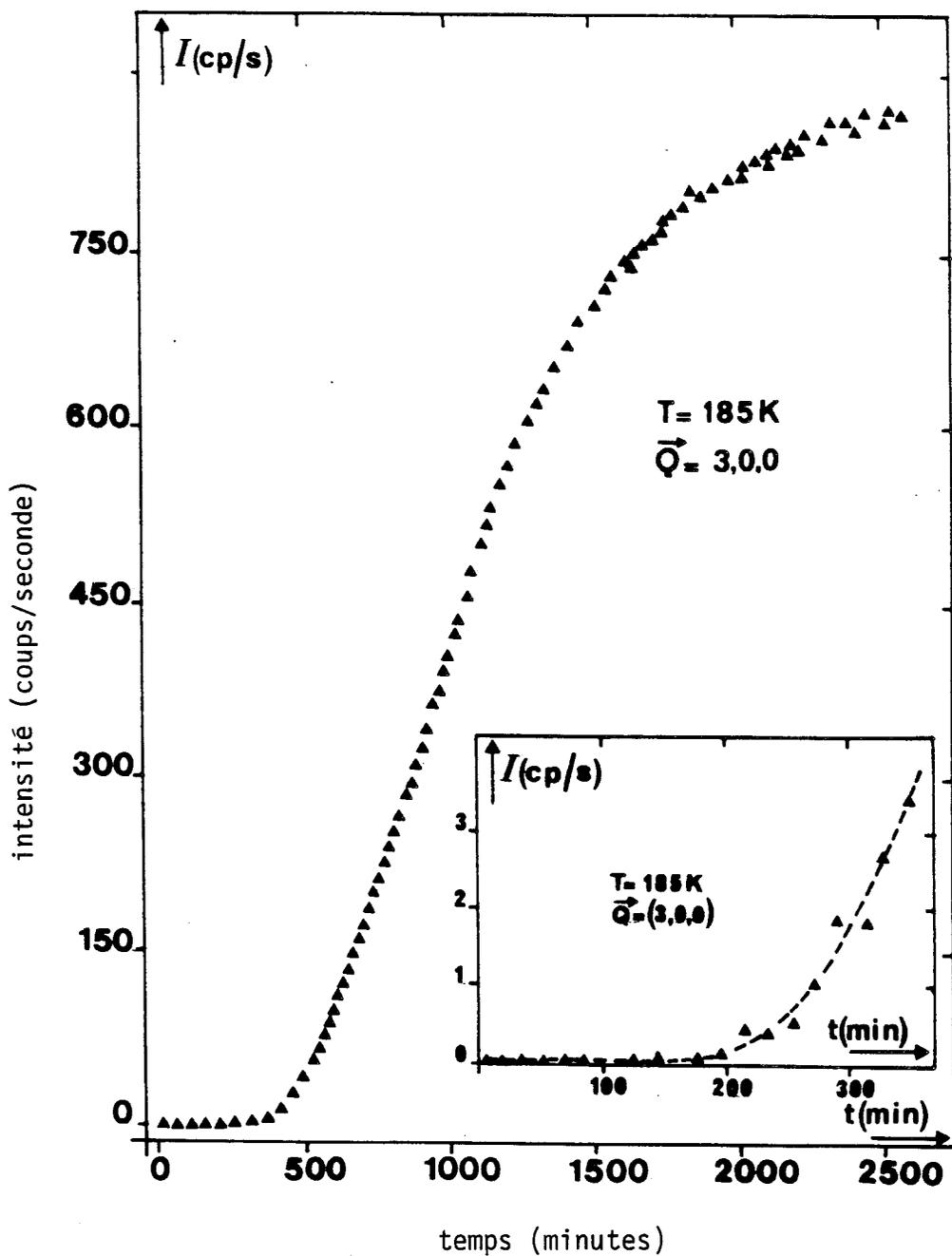


Figure IV-3-21

Vieillessement à 185 K. Cinétique d'évolution du pic 300.
On observe un temps d'incubation très grand d'environ 150 minutes.

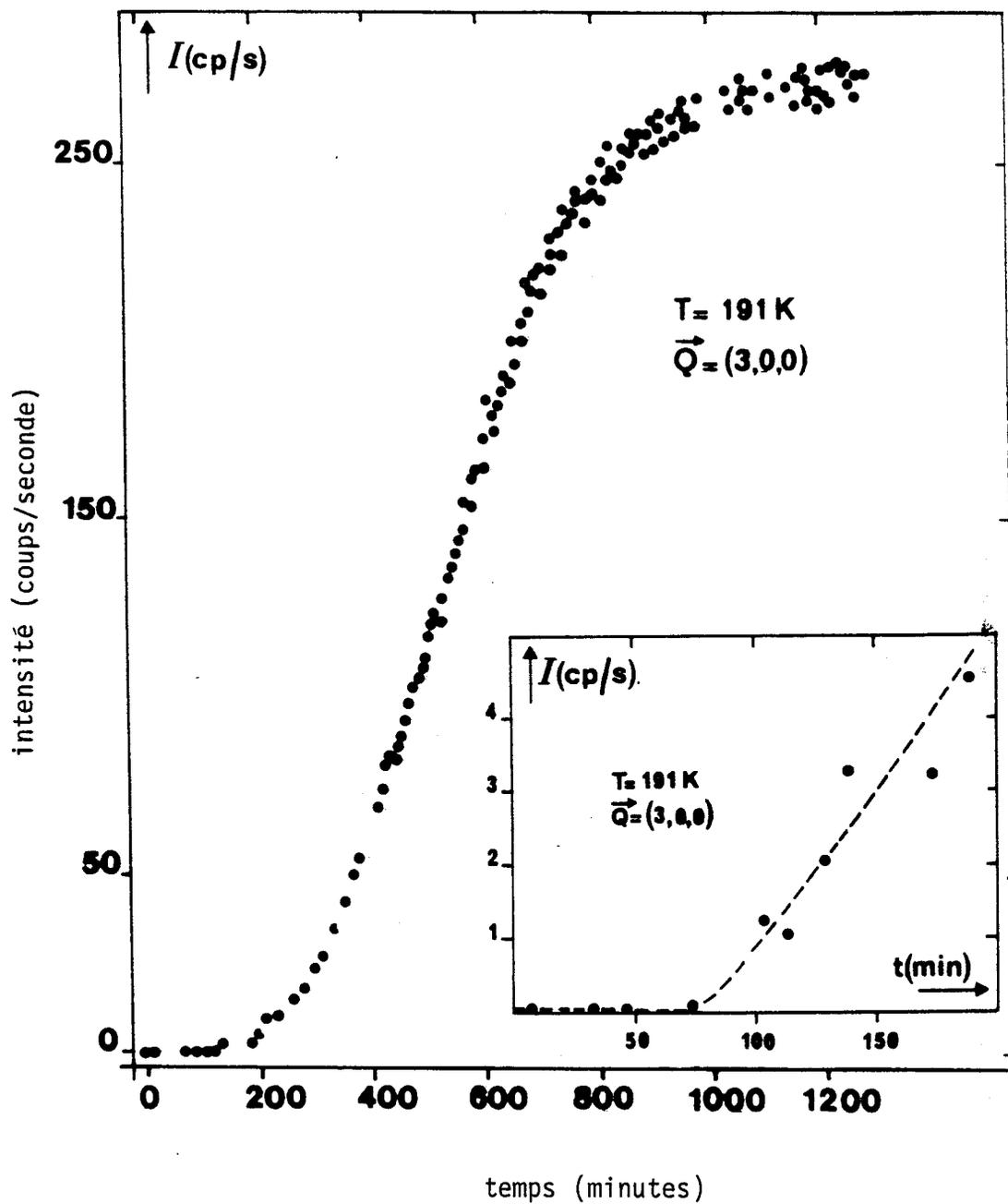


Figure IV-3-22

Recuit à 191 K : cinétique de l'intensité de la diffusion mesurée au point X 300.

On observe une période d'incubation de 80 minutes.

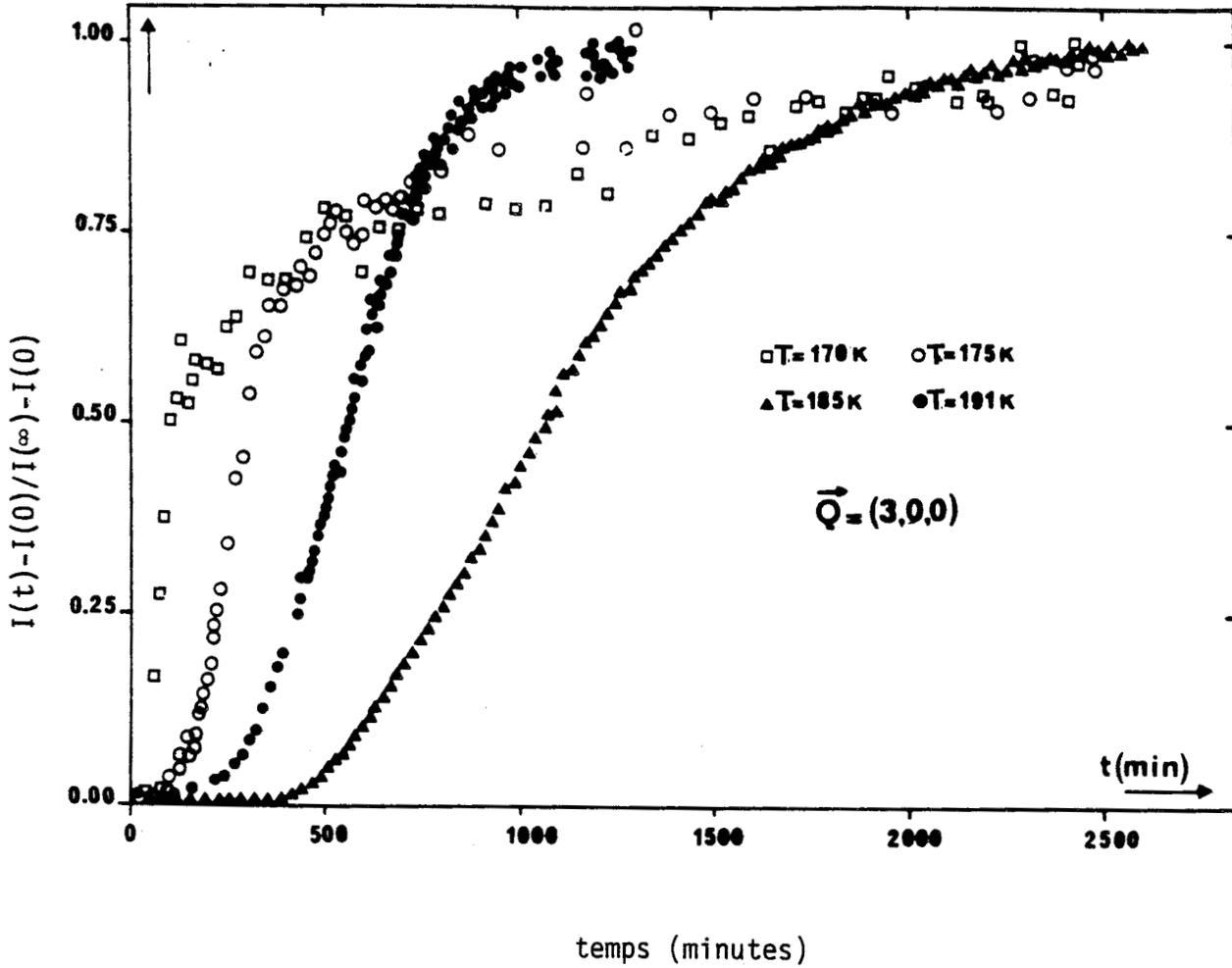


Figure IV-3-23

Cinétique d'évolution du pic de surstructure 300 à différentes températures. Ces courbes sont normées par rapport au point le plus haut atteint lors de la cinétique. On observe de part et d'autre de $T = 185\text{ K}$, une diminution du temps d'incubation. On peut remarquer que les cinétiques sont de plus en plus trainantes au temps long, quand la température diminue.

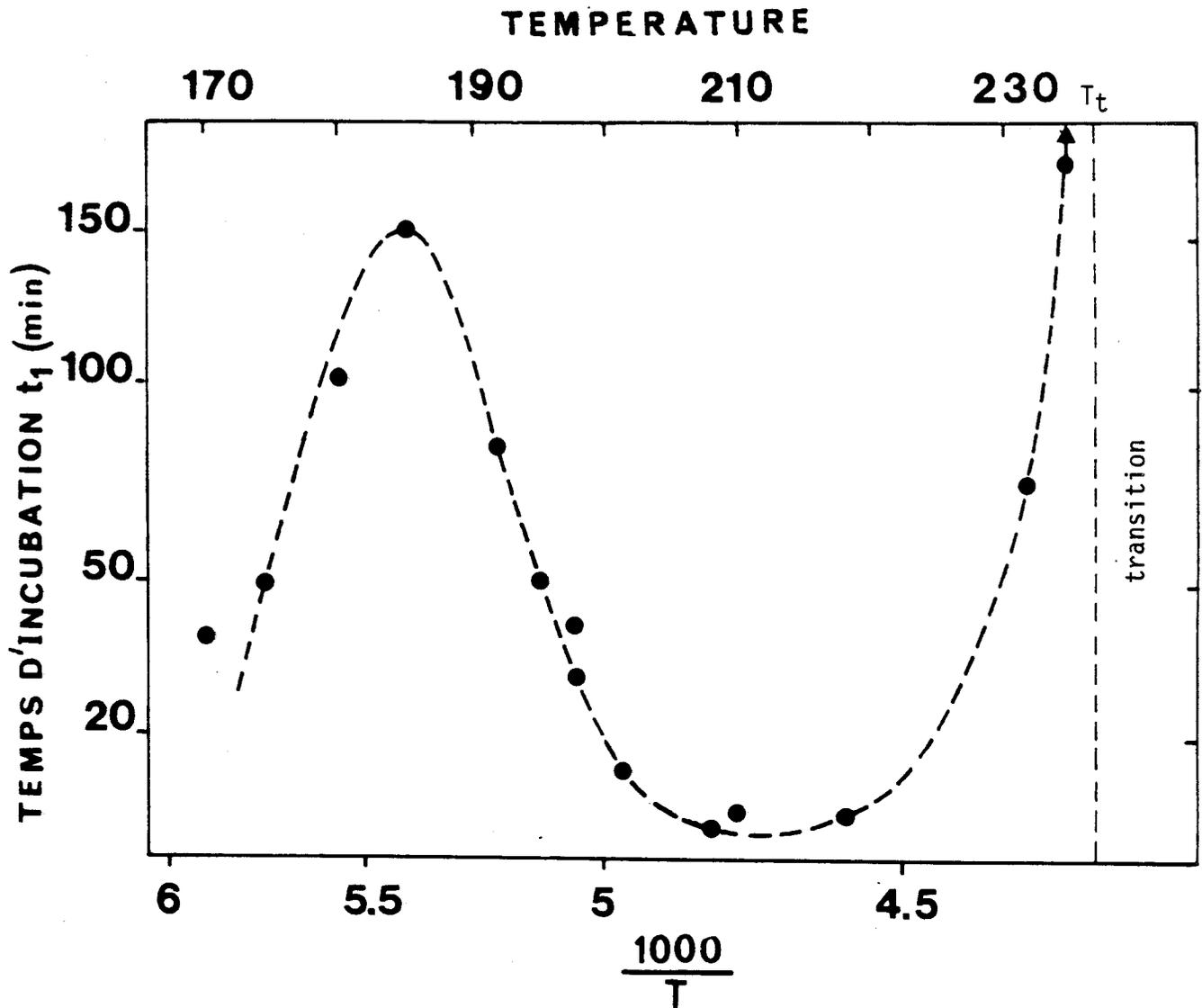


Figure IV-3-24

Evolution du temps d'incubation t_1 en fonction de la température. Près de la transition d'équilibre t_1 diverge, ensuite diminue en passant par un minimum aux environs de 210 K et réaugmente ensuite pour passer par un maximum de 150 minutes à 185 K. Enfin, il décroît progressivement pour s'annuler vers 165 K.

IV.4 - RÉSULTATS RELATIFS AU DOMAINE DES PLUS BASSES TEMPÉRATURES $T < 170$ K

IV.4.1 - Courbes de croissance et évolution des profils des raies de surstructures

Contrairement aux études effectuées à plus haute température, nous avons pu observer des évolutions sensibles des largeurs des raies. Les expériences que nous allons présenter ont été réalisées à $T = 156$ K, 159 K et 166 K après trempe rapide ($150^\circ\text{K}/\text{min}$) sur des échantillons différents. Les cinétiques ont été suivies sur les raies de surstructure $\vec{Q} = (1,2,1)$ et $\vec{Q} = (3,0,0)$ par un balayage systématique le long des directions [H21] et [H00].

* Pour la température $T = 156$ K, nous avons suivi la cinétique pendant 20 heures. Pour la raie (121), nous avons remarqué que, immédiatement après la trempe, l'intensité au pic augmente (figure IV-4-1) et la largeur à mi-hauteur diminue progressivement (figure IV-4-2). Après 106 minutes de trempe, la largeur à mi-hauteur corrigée de la résolution expérimentale est de 0.28 URR et de 0.18 URR après 420 minutes.

Nous avons également suivi l'évolution de la raie (300) en parallèle avec celle de la raie (121) pendant les premiers temps de recuit. Sur la figure IV-4-3 nous avons représenté l'évolution temporelle de cette raie. On remarque qu'il y a des fluctuations considérables mais l'allure générale montre que l'évolution est analogue à celle de la raie (121). La présence des fluctuations est due à la petite taille de l'échantillon que nous avons utilisé $\cong (0,5 \text{ mm})^3$.

A partir de l'évolution de ces deux raies, on peut conclure qu'il n'y a aucune période d'incubation traduisant l'existence d'un état métastable à basse température, au contraire la vitesse d'évolution est maximum au début du vieillissement et décroît ensuite continûment.

* A la température $T = 159$ K, nous avons suivi l'évolution des deux raies (1,2,1) (figure IV-4-4) et (3,0,0) (figures IV-4-(5,6)). Nous n'avons remarqué aucune période d'incubation et après 49 heures de vieillissement, aucune saturation n'a été observée. Sur la figure IV-4-7 nous avons reporté l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la raie (3,0,0), on observe une diminution très rapide dans les premiers temps. Sur les figures IV-4-(6,7), nous avons reporté également les évolutions après divers changements de température ; cela fera plus spécialement l'objet du paragraphe suivant (IV.4.2).

* Pour la température $T = 166$ K, nous avons réalisé deux expériences de durées différentes sur deux échantillons différents.

Dans la première expérience, nous avons suivi uniquement l'évolution de la raie (3,0,0) pendant un recuit de 56 heures. Sur les figures IV-4-(8,9), nous avons reporté

respectivement les évolutions en fonction du temps de la hauteur au pic et la largeur à mi-hauteur. Les évolutions observées ont toutes le comportement des cinétiques des basses températures, c'est-à-dire croissance immédiate et rétrécissement de la largeur à mi-hauteur. Le détail de la courbe de croissance aux premiers temps est sur la figure IV-4-10. Dans la deuxième expérience, sur un autre échantillon nous avons suivi l'évolution des raies (121) et (300) pendant cinq heures.

- Par comparaison des figures IV-4-(8,10 et 11), on peut remarquer que les évolutions de la raie (300) sont absolument identiques : elles montrent une croissance immédiate à partir d'une valeur nulle. On peut noter cependant que les tous débuts des courbes de croissance développent une portion avec concavité vers le haut ; cela n'avait pas été observé à température plus basse.

- La raie 121 (figure IV-4-12) elle, croît à partir d'une valeur non nulle et ne présente pas de concavité vers le haut.

L'ensemble des expériences effectuées dans le domaine de températures $T < 170$ K, présentent le même caractère : il n'y a aucune période d'attente au contraire, il y a évolution immédiatement après trempe ; cette situation suggère que nous n'avons pas un phénomène de nucléation croissance qui traduit un régime de métastabilité mais plutôt un régime du type décomposition spinodale, comme nous l'avons défini dans l'introduction chapitre I .

La partie concave qui a été remarquée dans la courbe de croissance $T = 166$ K semble indiquer que nous sommes à cette température dans un domaine de transition entre les 2 régimes.

IV.4.2 - Effet de la température sur la cinétique et les profils

i) ENERGIE APPARENTE D'ACTIVATION

En comparant les courbes de croissances à différentes températures (figures IV-4-(6,7)), on peut remarquer que la vitesse d'évolution de l'intensité de la raie de surstructure et sa largeur est fonction croissante de la température. Nous avons étudié plus spécifiquement cet effet après l'expérience de cinétique isotherme que nous avons réalisée à 159 K (figures IV-4-(6,7)). Nous avons effectué des réchauffages par pallier qui nous ont permis de suivre les cinétiques à 168 K, 172 K et 174 K. Nous pouvons remarquer que la vitesse d'évolution augmente avec la température . Cela est vrai aussi bien pour la croissance des pics que pour la largeur de ceux-ci. Des changements de pente aux diverses températures, on peut déduire une énergie d'activation apparente :

L'énergie déduite des courbes de croissance du pic au passage 159 K-168 K est :

$$E = 6600 \text{ K}$$

L'énergie correspondant au passage 168-172 K est

$$E = 6560 \text{ K}$$

L'énergie déduite des évolutions de largeur au passage 159-168 K est

$$E = 6500 \text{ K}$$

On constate donc qu'une même énergie d'activation apparente semble décrire les changements.

ii) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES LARGEURS DE RAIES

Dans le domaine de température étudié nous avons vu que les raies s'affinent nettement au cours du temps dans chaque cinétique isotherme. Bien qu'une saturation ne soit jamais clairement atteinte à chaque température, l'évolution ralentit considérablement en fin de recuit (figure IV-4-7). Cette figure montre au passage 159 K-168 K un saut net dans l'évolution. Il est difficile d'associer une largeur limite à chaque température puisque temps et température sont constamment deux paramètres.

Nous avons cependant représenté sur la figure IV-4-13 les largeurs minimum observées à chaque température dans l'expérience de réchauffage précédente. On remarque que les incertitudes sont très importantes mais les largeurs sont constamment supérieures à la résolution et l'on observe une diminution de (2Γ) quand T augmente, ce qui révèle une augmentation des tailles caractéristiques (d'après l'équation [IV-16]) :

$$D = 95 \text{ \AA} \quad \text{à} \quad T = 200 \text{ K}$$

Nota : nous avons poursuivi cette expérience de réchauffage jusqu'à la transition (chapitre III-4) et même à haute température les raies de surstructure sont restées plus larges que la résolution. Ce résultat est contraire à ce que nous avons toujours observé lors des cinétiques isothermes effectuées à haute température après trempé directe. Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène qui semble montrer qu'un traitement thermique préalable à basse température limite l'extension spatiale des domaines.

IV.4.3 - Evolution temporelle des intensités intégrées des raies principales et de surstructure

Nous avons mesuré les intensités intégrées des raies de Bragg suivantes (511,200) ainsi que celles des raies de surstructures (121,300) pendant des recuits à $T = 159$ K et 166 K. Ces intensités ont été enregistrées systématiquement toutes les heures durant le recuit. Les mesures ont été réalisées par des balayages en θ - 2θ . Ces mesures ont nécessité d'imposer au diffractomètre une largeur et une vitesse de balayage que nous avons choisies respectivement de 2° pour la largeur et $0,01^\circ/\text{s}$ pour la vitesse.

Sur les figures IV-4-(14 et 15), sont représentées les évolutions temporelles correspondantes. On peut remarquer que les intensités intégrées des raies de diffusion (121) et (300) c'est qu'elles évoluent de la même façon que l'intensité aux pics : il n'y a aucune période d'incubation mais croissance juste après la trempe et le niveau de saturation n'a jamais été atteint.

Les intensités intégrées des raies de Bragg, augmentent immédiatement après la trempe (augmentations par rapport aux mesures faites à températures ambiantes). Cette variation de l'intensité est due simplement à la réduction de l'agitation thermique, cependant, aucune variation du profil n'est décelable, il y a uniquement un glissement vers les grands angles de Bragg dans le repère de la phase à haute température. Au cours du temps, cette intensité diminue progressivement, cette évolution est corrélée à celle de l'intensité diffusée aux points X.

IV.4.4 - Recherche d'une loi d'échelle

a) Diffusion par un cristal désordonné

On peut [23] montrer que l'expression de l'intensité diffusée en un point \vec{Q} de l'espace du réseau réciproque au temps t , pour un système à désordre orientationnel est la suivante :

$$S(\vec{Q}, t) \propto N T_r \left[\bar{F}^T(\vec{Q}) \cdot \chi(\vec{q}, t) \right] \quad \text{[IV-50]}$$

avec $\vec{Q} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$

où \vec{S} et \vec{S}_0 sont les vecteurs unitaires dans les directions incidentes et diffusées.

λ est la longueur d'onde et N est le nombre de molécules.

$\bar{F}(\vec{Q})$ est une matrice dont les éléments sont indépendants du temps, ils sont fonction des facteurs de formes moléculaires pour les différentes orientations possibles $f_\alpha(\vec{Q})$.

$$F_{\alpha\beta}(\vec{Q}) = f_{\alpha}(\vec{Q}) \cdot f_{\beta}(\vec{Q}) \quad [IV-51]$$

$\chi(\vec{q}, t)$ est la matrice de susceptibilité statique ; \vec{q} est le vecteur d'onde réduit pris avec origine au point X correspondant. Les éléments de cette matrice sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélations orientation-orientation au même instant.

$$G_{\alpha\beta}(r, t) = \langle u_{\alpha}(0, t) \cdot u_{\beta}(r, t) \rangle - \langle u_{\alpha}(0, t) \rangle \langle u_{\beta}(r, t) \rangle \quad [IV-52]$$

où $\vec{u}(r, t)$ spécifie l'orientation moléculaire au site r et à l'instant t.

b) Principe de l'analyse par loi d'échelle

Du point de vue théorique, les formules [IV-50] et [IV-51] permettent de calculer l'expression de la diffusion si l'on dispose d'un modèle d'interaction.

Dans la réalité, l'évolution d'un pic de surstructure résulte de la superposition complexe de diffractions par des zones plus ou moins ordonnées à différentes étapes d'évolution. Du point de vue de l'analyse expérimentale, on peut utiliser ces formules pour analyser la croissance des pics en utilisant le concept de loi d'échelle comme l'ont fait Descamps et Caucheteux [1] pour le composé pur ($x=0$).

Si pendant un certain temps, l'évolution globale est caractérisée par l'évolution d'une seule longueur caractéristique du système $L(t)$ et si la fonction de corrélation $G(r, t)$ est une fonction homogène de r et L alors :

$$\begin{aligned} G(r, t) &= G(r, L(t)) \\ &= L(t)^y \cdot g\left(\frac{r}{L(t)}\right) \end{aligned} \quad [IV-53]$$

Cela signifie qu'à un changement d'échelle près $G(r, L(t))$ dépend de la distance intermoléculaire par l'intermédiaire unique d'une fonction $g(z)$ dont la variable z est le rapport de r à la longueur de corrélation $L(t)$.

Cette hypothèse d'homogénéité qui suppose qu'une seule longueur caractéristique décrit le système, à son analogue dans l'expression de la susceptibilité statique $\chi(\vec{q}, t)$, transformée de Fourier de $G(r, t)$.

A trois dimensions, par exemple :

$$\begin{aligned} \vec{\chi}(\vec{q}, t) &= \int G(\vec{r}, t) \cdot \exp(i 2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}) \cdot dV_r \\ &= L(t)^y \int g\left(\frac{\vec{r}}{L(t)}\right) \exp(i 2\pi \vec{q} \cdot \vec{r}) \cdot dV_r \end{aligned}$$

Si on pose $\vec{z} = \frac{\vec{r}}{L}$ et $z = |\vec{z}|$

$$\vec{\chi}(\vec{q}, t) = 2.L^{y+3} \int_0^\infty g(z) \frac{\sin 2\pi qLz}{q.L} z.dz$$

$$\vec{\chi}(\vec{q}, t) \equiv L(t)^{y+3} \cdot \tilde{\chi}(q.L(t))$$

[IV-54]

avec $x = y+3$.

La susceptibilité dépend alors de q par la seule fonction $\tilde{\chi}$ de la variable $(q.L(t))$, $\tilde{\chi}$ est une fonction de forme ("Scaling function") universelle.

Exemples :

- Ordre local homogène

L'ordre local est décrit par une fonction de corrélation d'Ornstein-Zernicke (Paragraphe III-2-2-c).

$$G(\vec{r}, t) = \frac{\exp\left[-\frac{2r}{L(t)}\right]}{r}$$

[IV-55]

Cette hypothèse prédit une évolution de l'intensité au pic de diffusion, comme le carré de l'inverse de la largeur du profil ($x=2$) et la fonction de forme universelle est une lorentzienne

$$\hat{S}(q.L) = \frac{1}{1 + (\Pi Lq)^2}$$

[IV-56]

d'où $S(q,L) \propto L^2(t) \frac{1}{1 + (\Pi Lq)^2}$

[IV-57]

La demi largeur à mi-hauteur HWHM Γ (en unité du réseau réciproque U.r.r.) de cette courbe donne la longueur de corrélation (en unité du réseau direct).

$$L(t) = \frac{1}{\pi} \Gamma^{-1}(t) \quad [IV-58]$$

- Microdomaines indépendants

Cette hypothèse (Chapitre III-2) revient à imaginer la croissance de domaines ordonnés dans une phase métastable désordonnée. L'ordre dans les domaines est un ordre à longue portée. Les taches de diffusion sont donc des réflexions de Bragg de domaines d'extension limitée, qui de ce fait sont faibles et élargies.

Dans ce cas, pour N domaines sphériques, la fonction d'interférence est :

$$\hat{S}(q,L) = \left\{ \frac{3 [\sin(\pi qL) - \pi qL \cos(\pi qL)]}{(\pi qL)^3} \right\}^2 \quad [IV-59]$$

Pour des valeurs assez petites de $q.L$, cette expression peut être assimilée à la Gaussienne [24] :

$$\hat{S}(q,L) = \exp - \left(\frac{\pi^2 q^2 L^2}{5} \right) \quad [IV-60]$$

Le diamètre des domaines est alors :

$$L(t) \cong 0.58 \Gamma^{-1} \quad [IV-61]$$

L'exposant x de $L(t)$ dépend du processus de croissance :

- * $x = 6$. Lorsque les domaines poussent librement en nombre constant.
- * $x = 3$. Les domaines se développent au détriment de leurs voisins par simple déplacement de l'interface (coalescence).
- * $x > 6$. Le mécanisme de transformation est essentiellement contrôlé par la nucléation. Le nombre de domaines augmente au cours du temps.

c) Recherche d'une loi d'échelle pour la cinétique de $CN_{1-x}Cl_x$ ADM ($x=.25$)

La figure (IV-4-16) présente la superposition de 110 fonctions de formes déduites des profils expérimentaux provenant d'enregistrements réalisés durant 56 heures de

vieillessement à $T = 166$ K. L'inverse de la demi largeur à mi-hauteur expérimentale a été retenu comme longueur caractéristique d'essai. Les fonctions ont été normées à l'unité au maximum du pic.

On constate que l'existence d'une fonction de forme universelle est bien vérifiée sur l'ensemble du domaine temporel exploré. La gaussienne et la lorentzienne de même hauteur et de même largeur à mi-hauteur sont reportées pour situer le résultat expérimental par rapport aux modèles limites présentés précédemment. Le profil universel est très proche d'une gaussienne bien qu'ayant un peu plus d'aile. Nous avons noté cependant que le profil expérimental est dissymétrique du fait de l'élévation simultanée des pics voisins (2,0,0) et (4,0,0), ce qui entraîne un chevauchement des ailes et une légère augmentation du bruit de fond apparent le long de la direction réciproque [HOO]*. Cela implique une incertitude dans la détermination du bruit de fond.

Afin de déterminer l'exposant x (équation [IV-54]), nous avons tracé en échelle log log l'intensité au pic $I(q=0,t)$ en fonction de l'inverse de la demi largeur à mi-hauteur $(\Gamma)^{-1}$ (Figure IV-4-17). Ce tracé montre qu'il y a une partie linéaire au début du recuit, elle traduit une augmentation rapide de l'intensité au pic et l'affinement du profil. La pente que nous avons déduite de cette partie linéaire est ($x=12$). Les renseignements tirés de cette évolution sont les suivants :

* L'allure gaussienne des profils semble montrer que l'on a affaire à l'évolution de microdomaines assez bien ordonnés. Leur taille est cependant très limitée puisque les valeurs déduites de (équation [IV-61]) sont respectivement (après correction de la résolution) :

début du recuit	$L(t) \cong 56.8 \text{ \AA}$
fin du recuit	$L(t) \cong 71 \text{ \AA}$

La valeur très élevée de l'exposant x montre cependant que l'on ne peut se rattacher à un modèle qui n'envisage que la croissance de microdomaines. Une valeur de $x \gg 6$ indique que l'on a très vraisemblablement une multiplication spontanée de microdomaines de même taille. C'est-à-dire un mécanisme préférentiel de nucléation dont la taille critique r^* des noyaux serait au minimum la valeur trouvée au début du recuit.

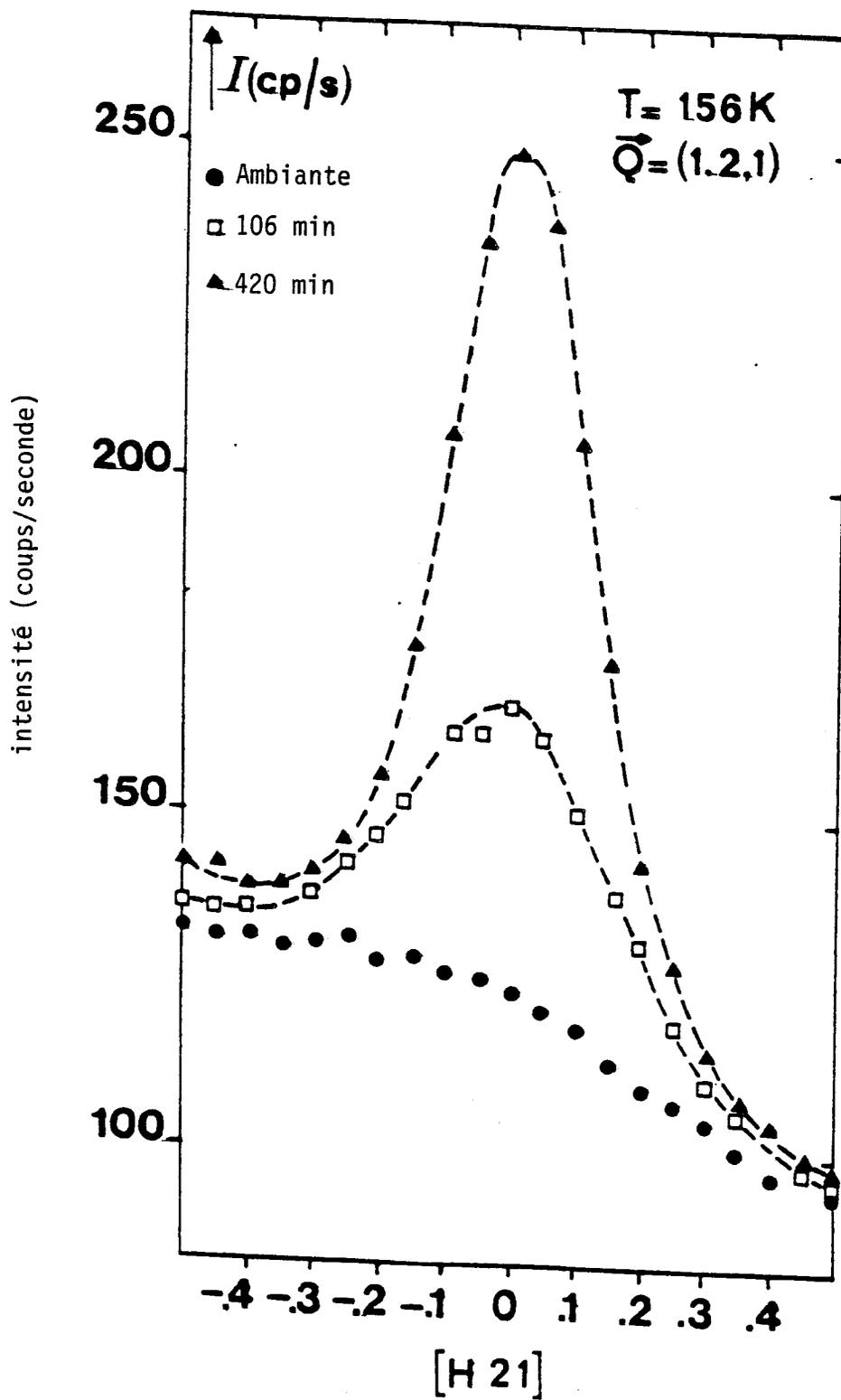


Figure IV-4-1

Exemples d'évolution d'un profil de diffusion en $\vec{Q} = (1, 2, 1)$ à différents instants de vieillissement, à $T = 156\text{ K}$. On observe la croissance et l'affinement lent du profil.

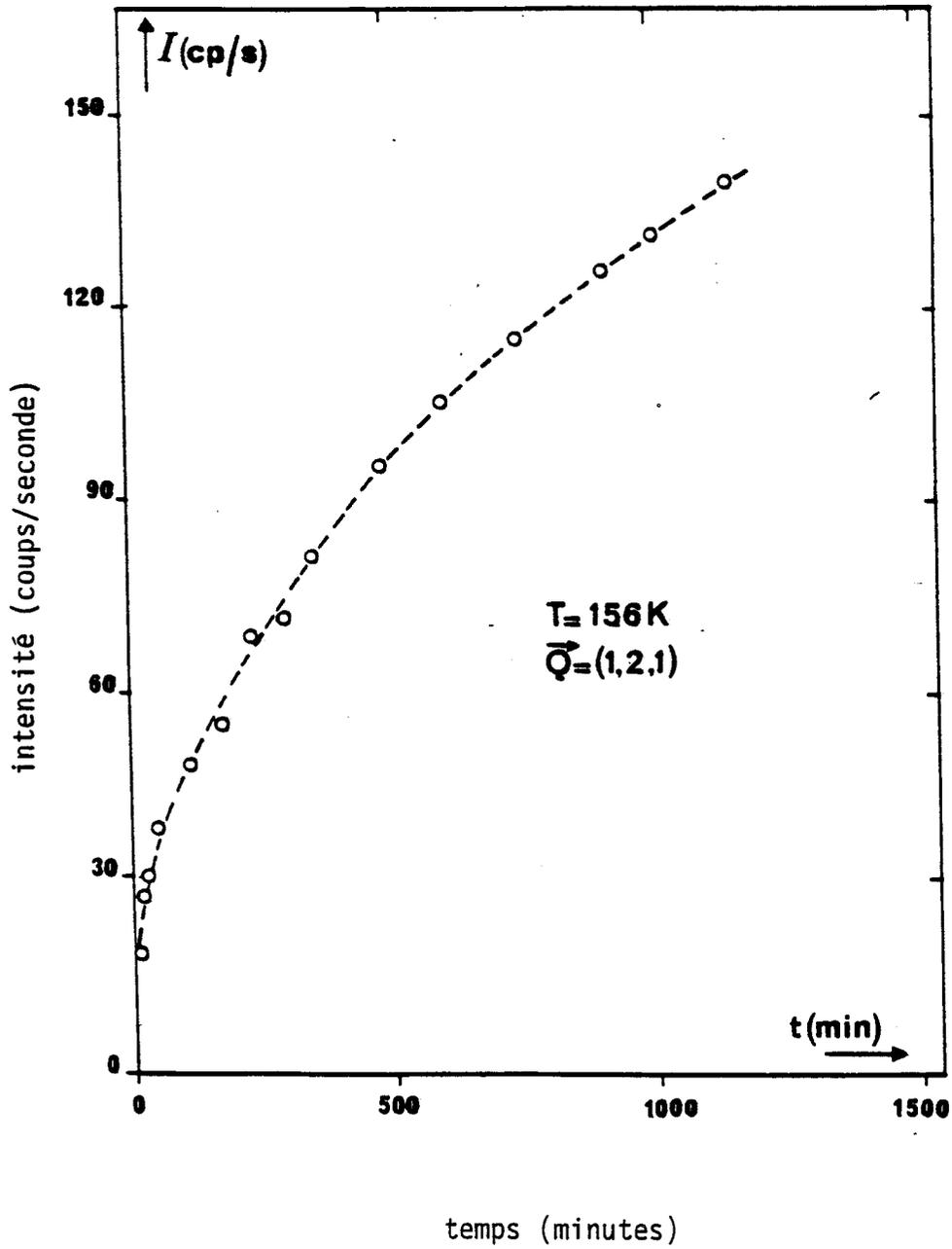


Figure IV-4-2

Vieillissement à $T = 156 \text{ K}$, cinétique du pic de surstructure $\vec{Q} = (1,2,1)$.

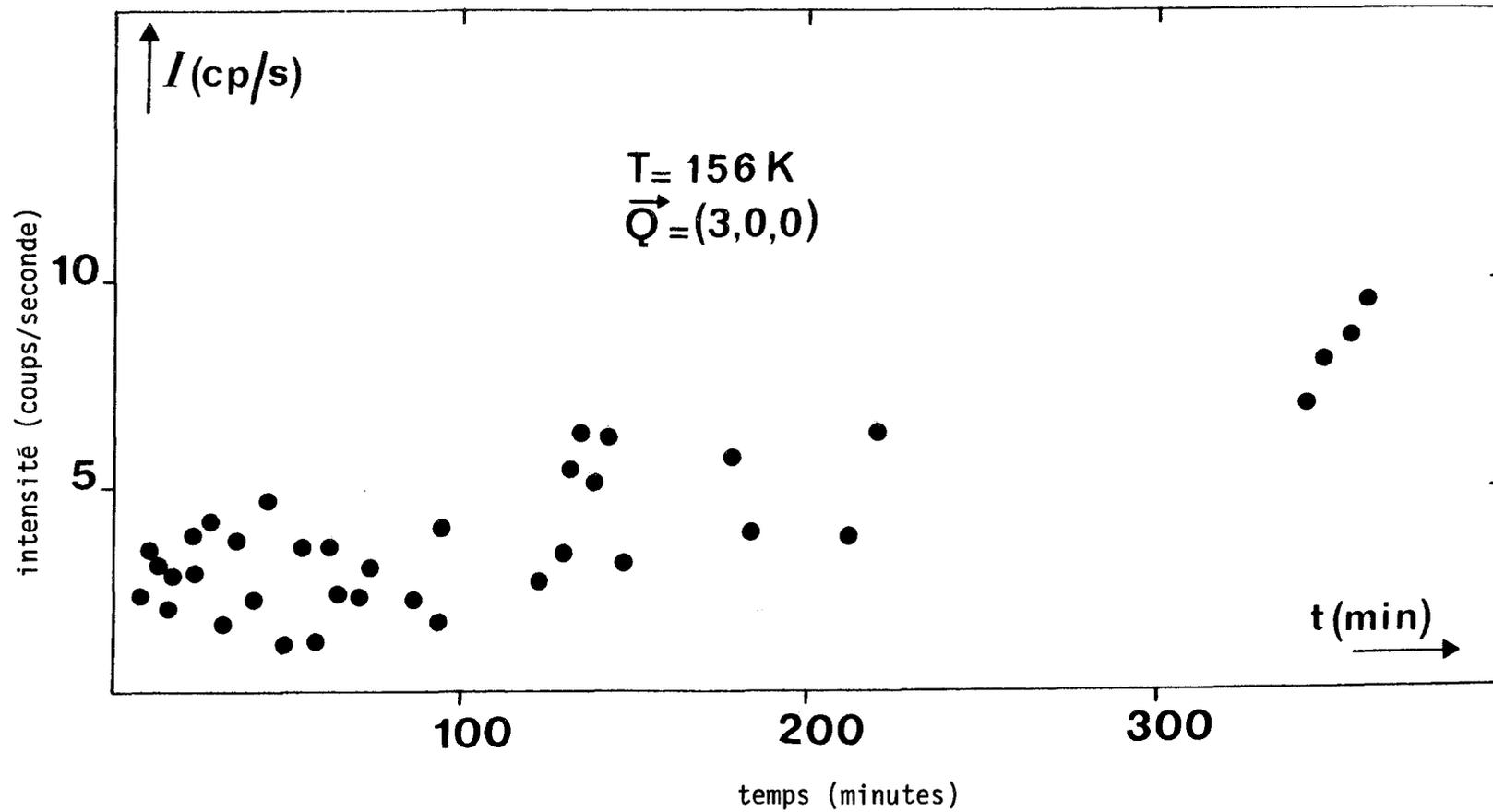


Figure IV-4-3

Recuit à 156 K, évolution au cours du temps du pic 300.

On remarque qu'il y a des fluctuations considérables mais l'allure générale montre qu'il y a croissance.

Les fluctuations sont dues à la petite taille de l'échantillon que nous avons utilisé $(0,5 \text{ mm})^3$.

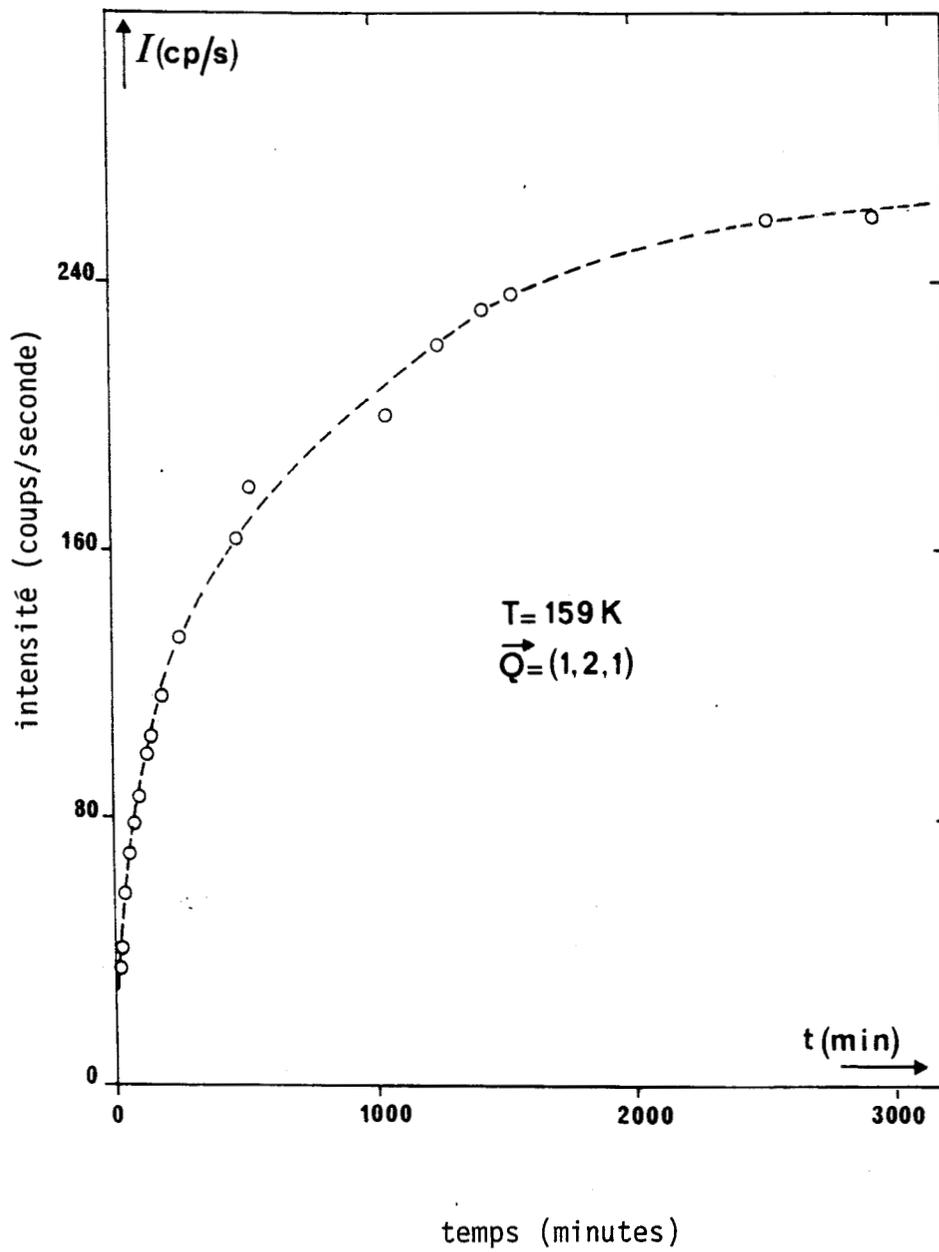


Figure IV-4-4

Vieillessement à $T = 159 \text{ K}$. Evolution au cours du temps du pic de surstructure 121.

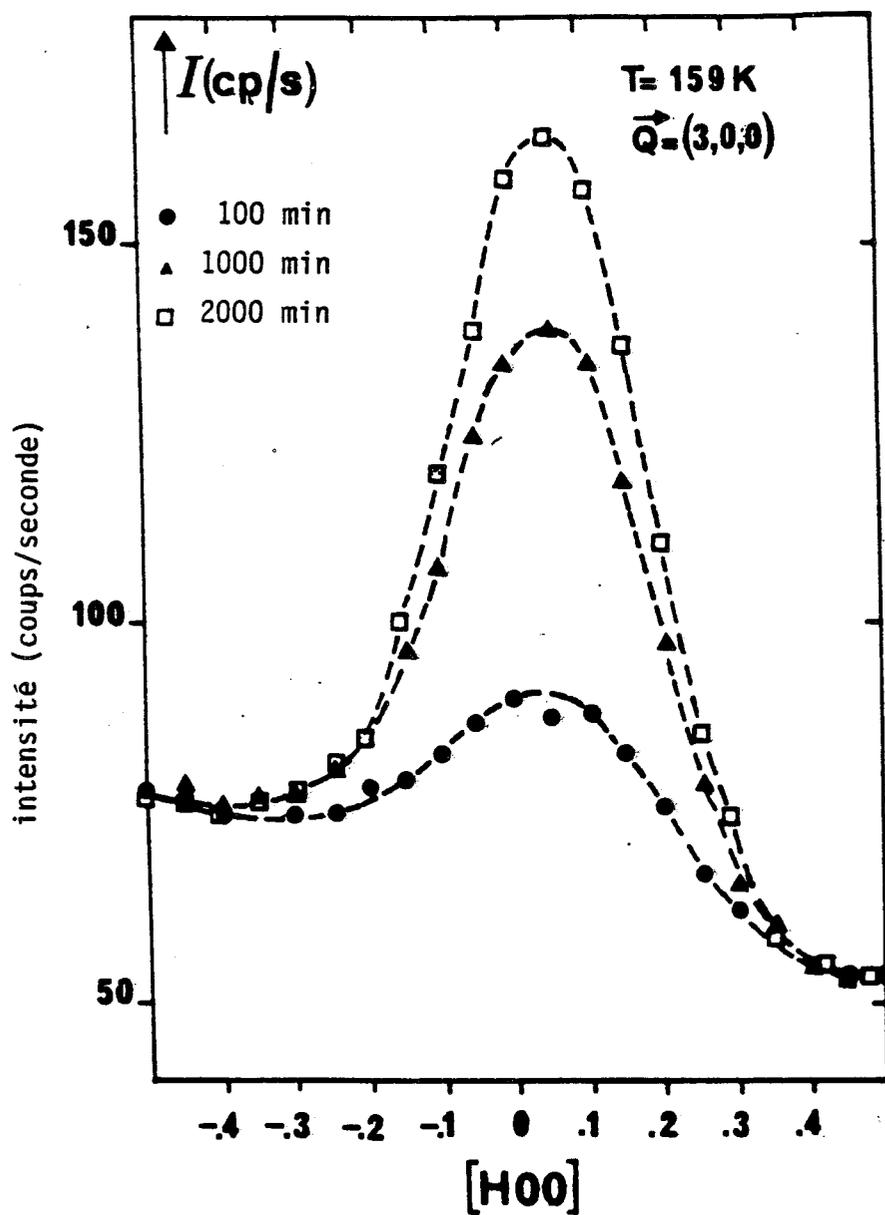


Figure IV-4-5

Evolution au cours du temps du profil de diffusion en $\vec{Q} = (3,0,0)$ après trempe à $T = 159 \text{ K}$.
On observe la croissance et l'affinement lent du profil.

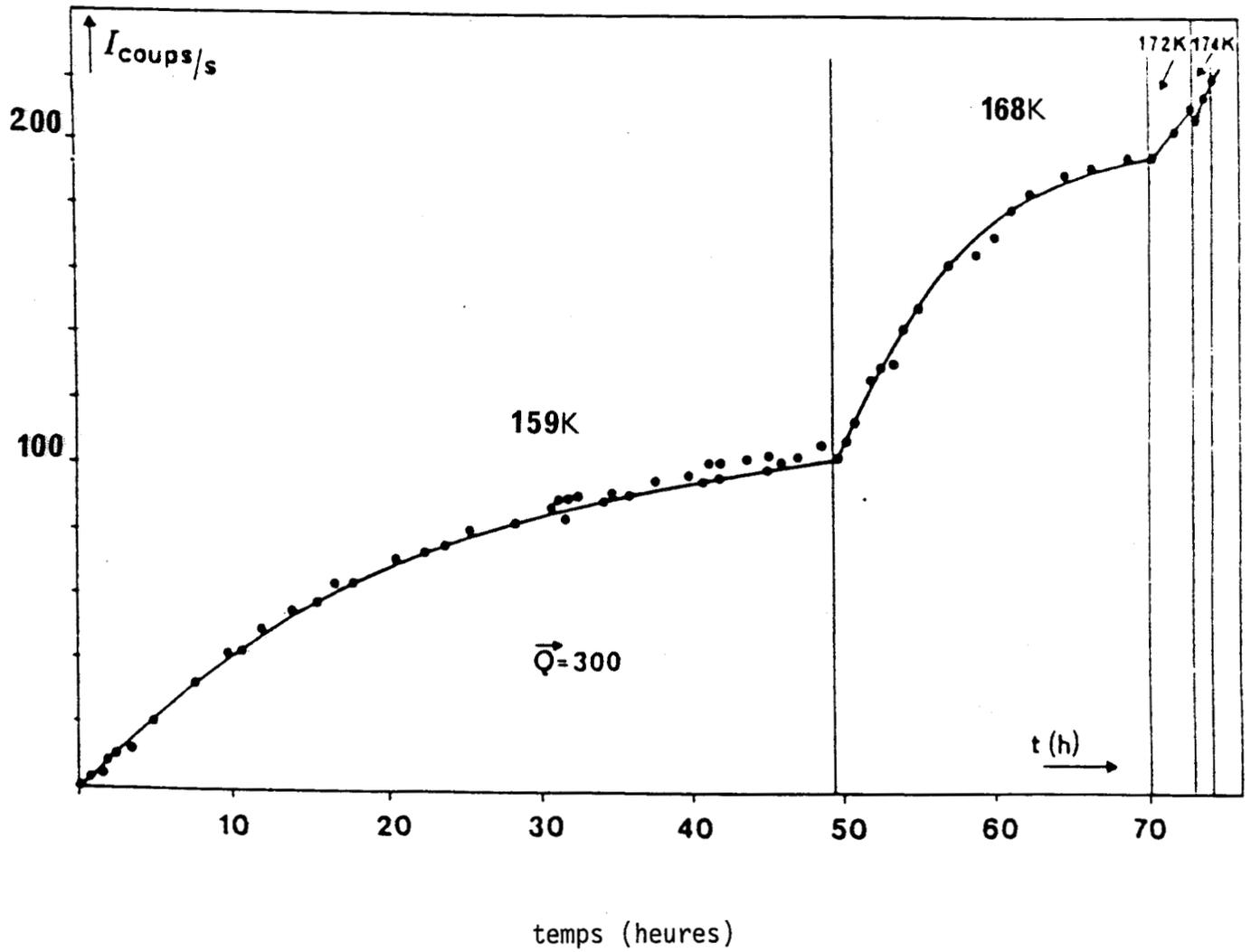


Figure IV-4-6

Influence de la température sur la cinétique du pic de surstructure (3,0,0) après vieillissement à 159 K, 168 K, 172 K et 174 K. On remarque que la vitesse d'évolution augmente avec la température.

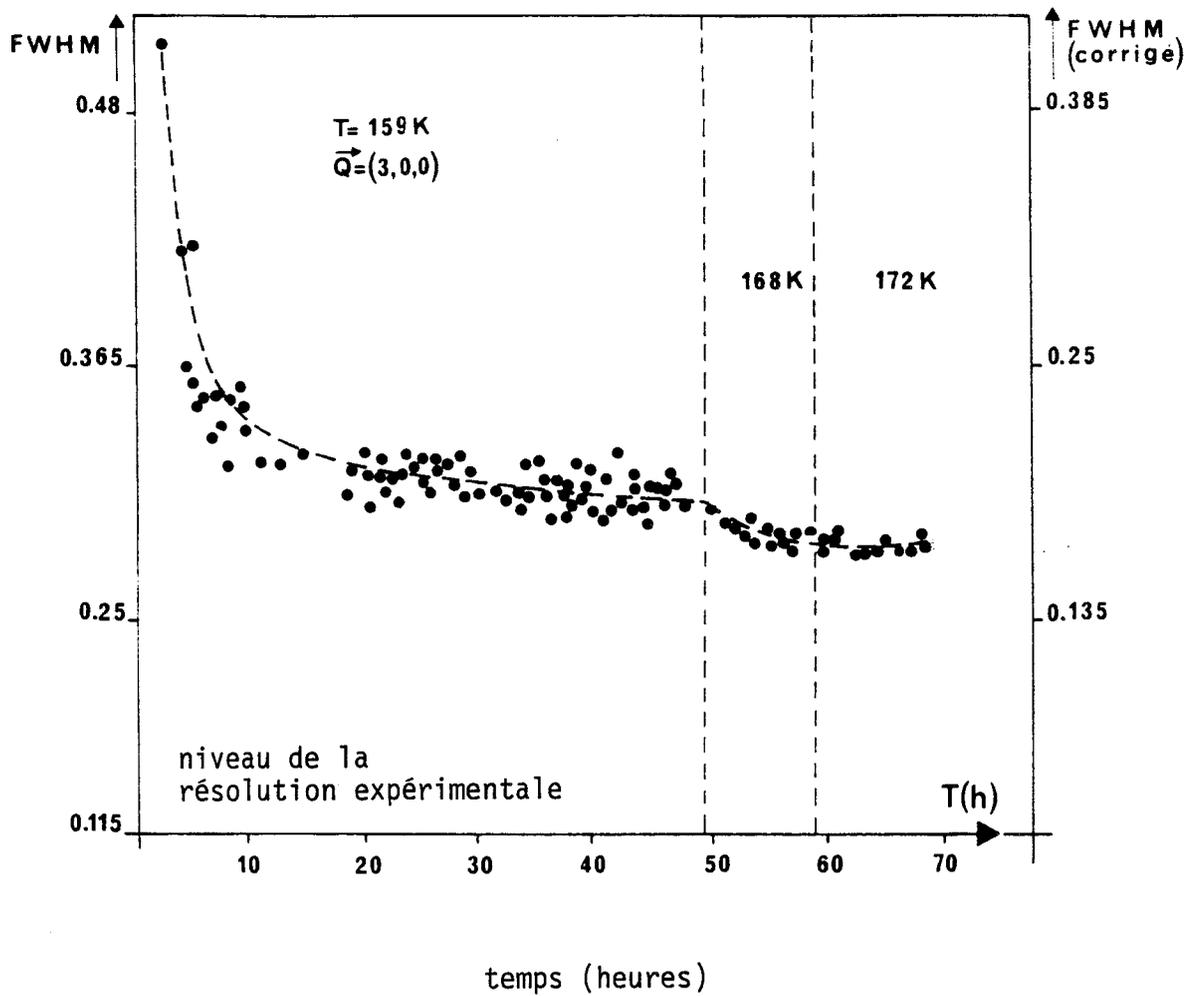


Figure IV-4-7

Effet de la température sur la largeur à mi hauteur du profil de diffusion au point $\vec{Q} = (3,0,0)$ après recuit à 159 K, 168 K, et 172 K. A 168 K on observe une accélération de l'évolution de la largeur du pic. Sur la même figure nous avons reporté le niveau de la résolution expérimentale.

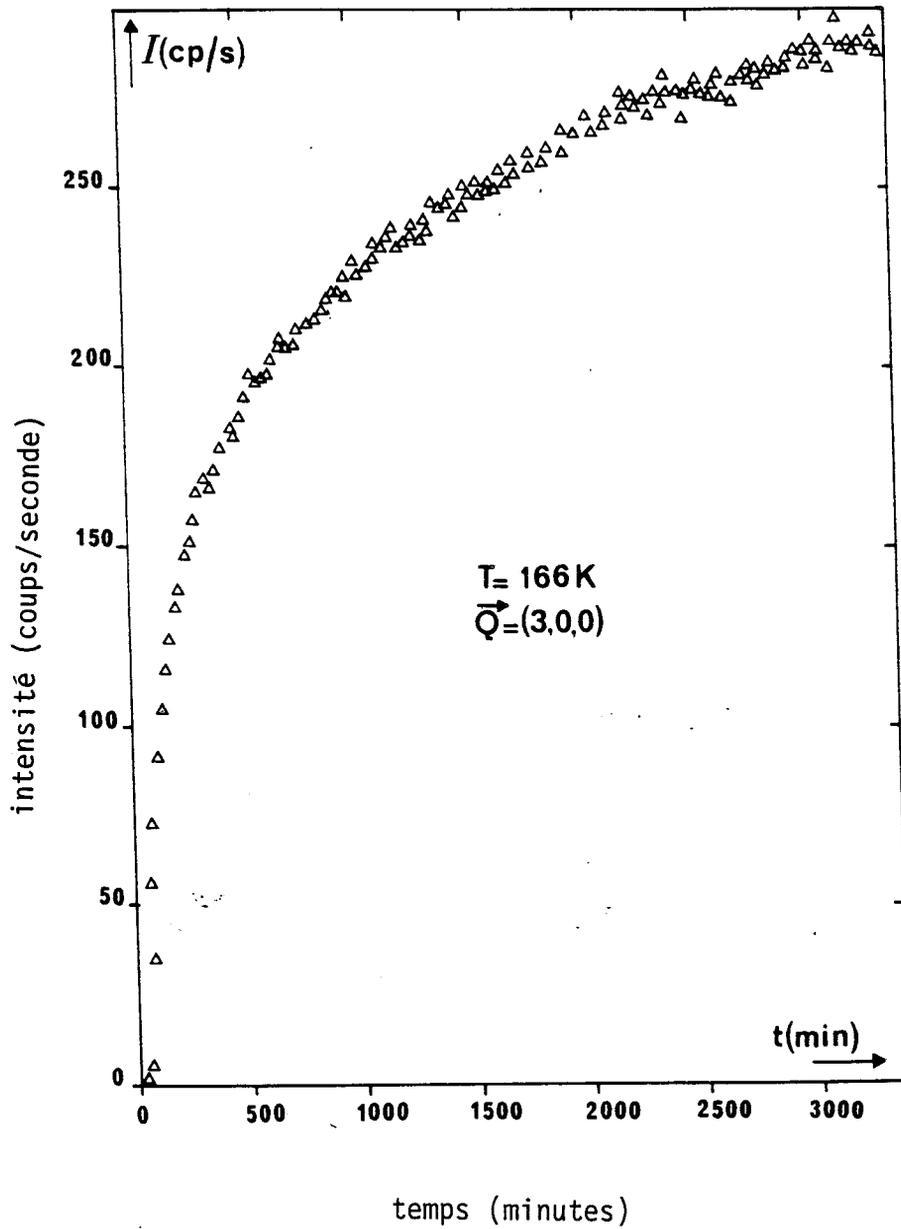


Figure IV-4-8

Recuit à 166 K : cinétique de l'intensité de la diffusion en $\vec{Q} = (3,0,0)$.

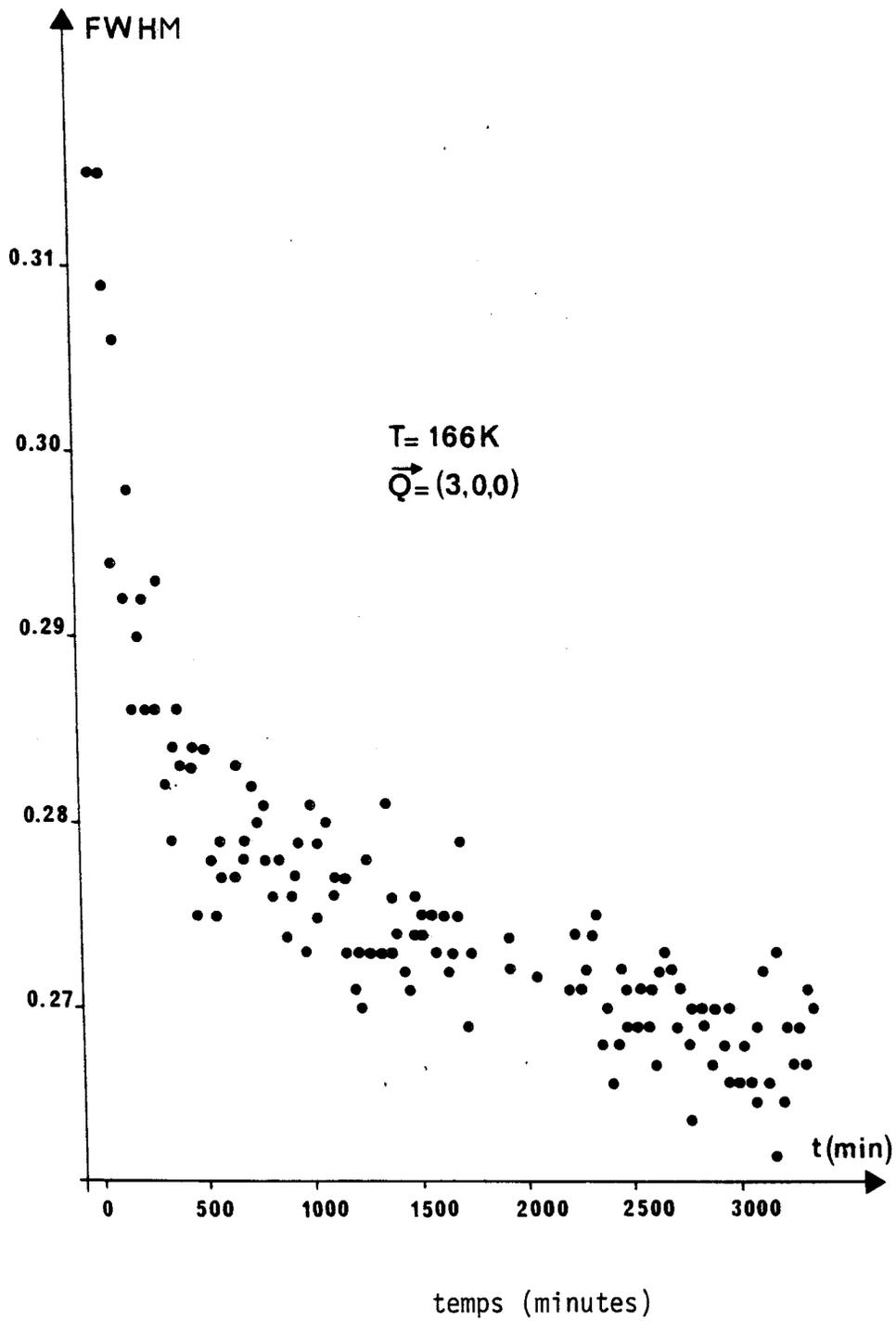


Figure IV-4-9

Evolution au cours du temps de la largeur à mi hauteur du profil de surstructure (3,0,0).

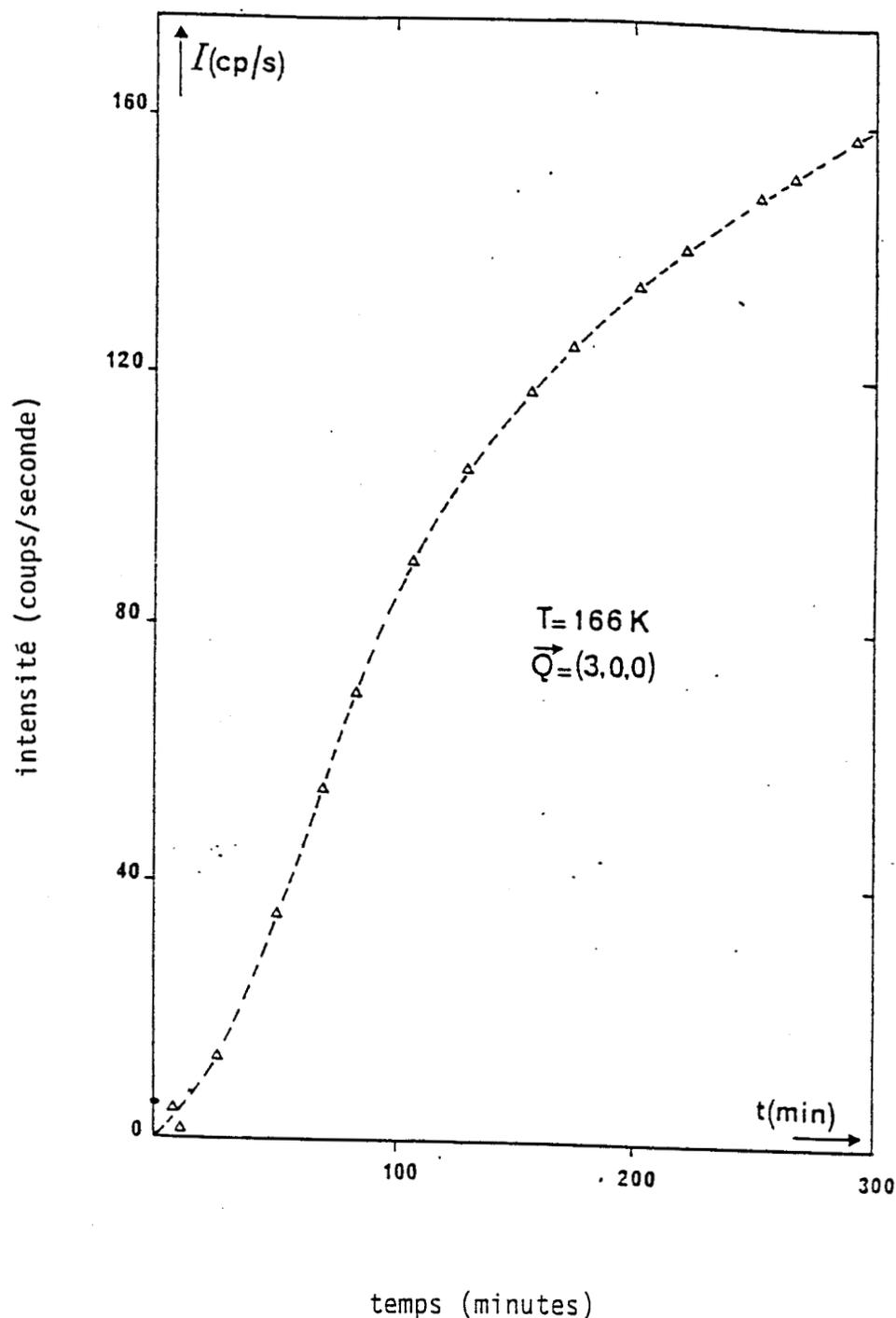


Figure IV-4-10

Début de la courbe de croissance de la figure IV-4-8 qui présente une partie concave vers la haut. Cela semble indiquer que nous sommes à cette température $T = 166 \text{ K}$ dans un domaine de transition entre les deux régimes (métastabilité, instabilité).

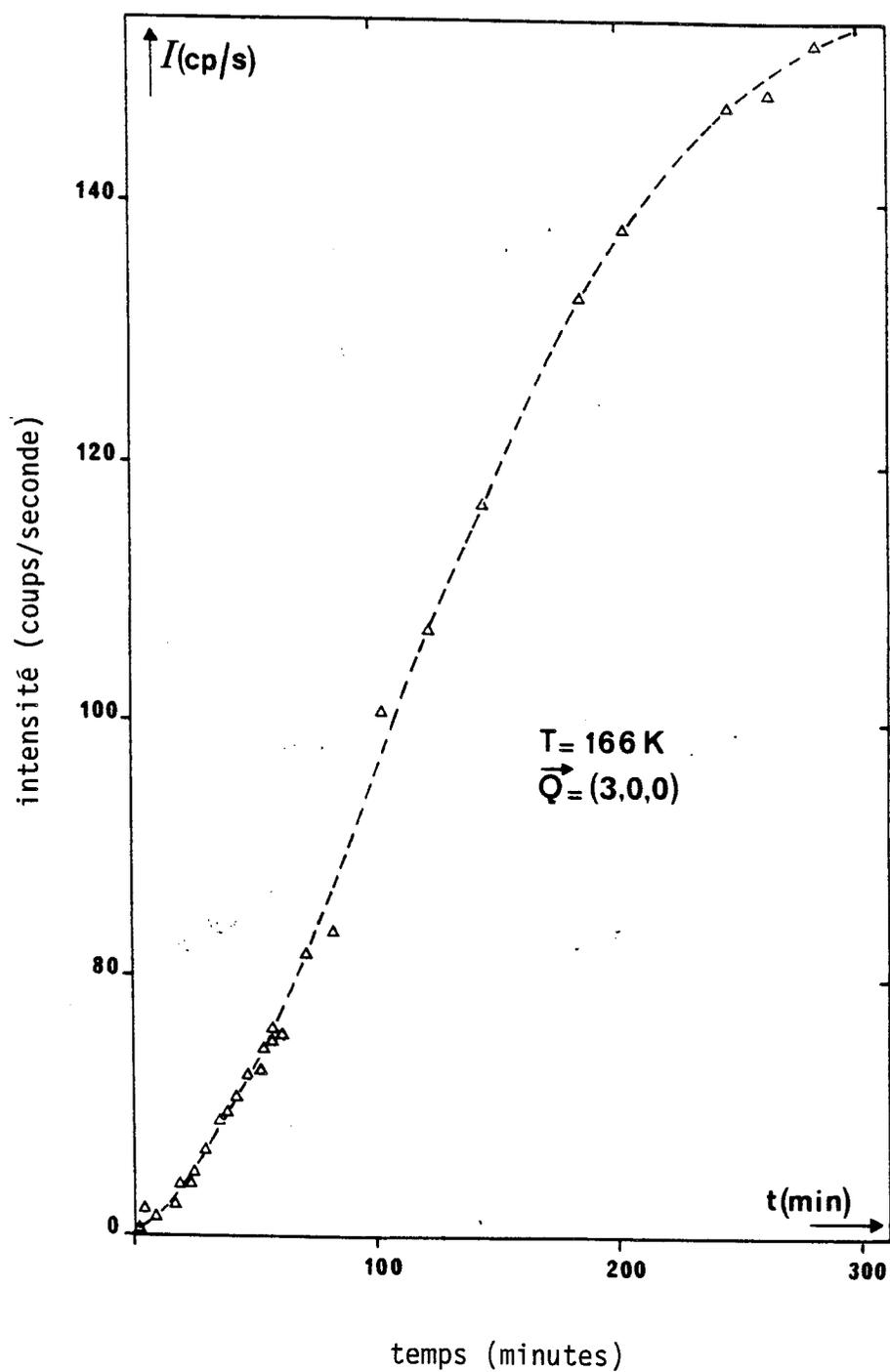


Figure IV-4-11

Vieillessement à $T = 166 \text{ K}$, évolution au cours du temps du pic 300. On observe tout au début du recuit la présence d'une partie concave vers le haut. Cela semble indiquer que nous sommes à cette température dans un domaine de transition entre les deux régimes.

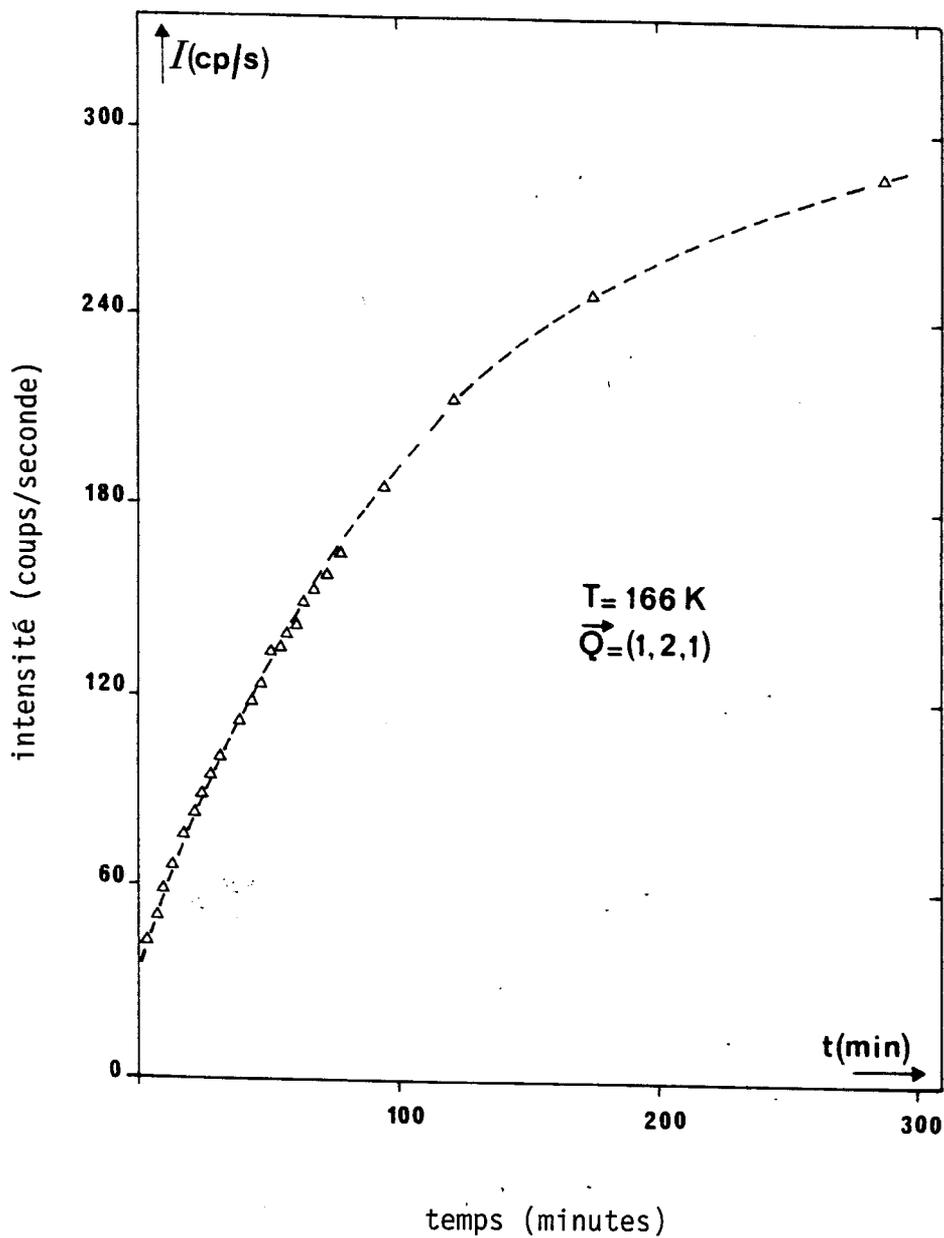


Figure IV-4-12

Vieillessement à 166 K, cinétique de l'intensité de la diffusion mesurée au point X₁₂₁.

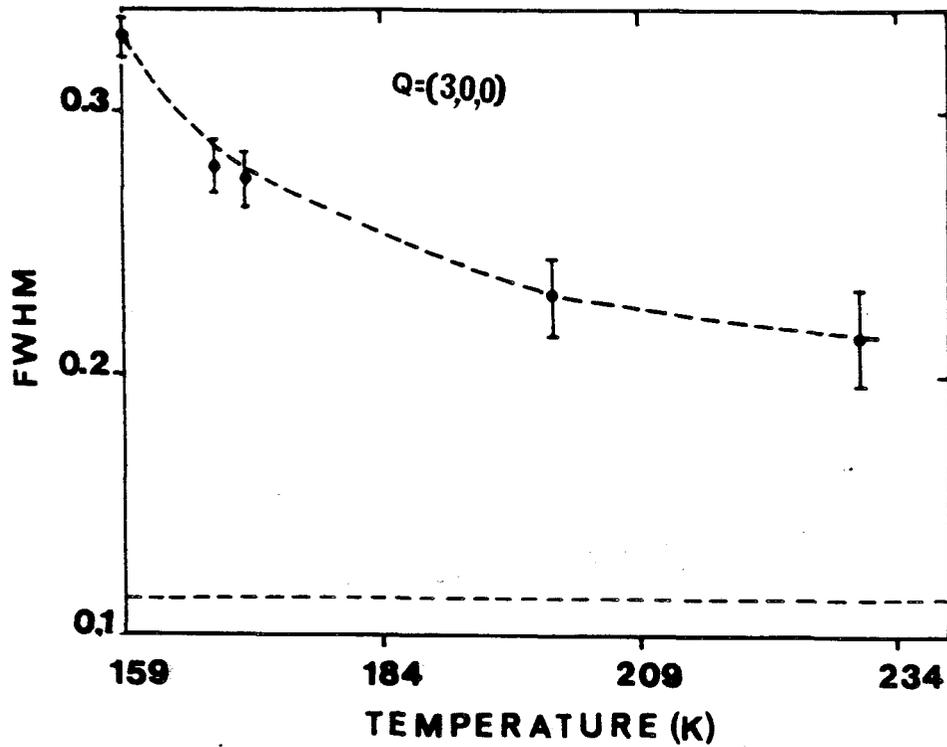


Figure IV-4-13

Influence de la température sur la largeur à mi hauteur de la raie 300. Le réchauffage a été effectué après un recuit de 49 heures à $T = 159$ K. On observe une diminution de la largeur à mi hauteur quand la température augmente. On remarque que les incertitudes sont importantes mais les largeurs sont constamment supérieures à la résolution expérimentale.

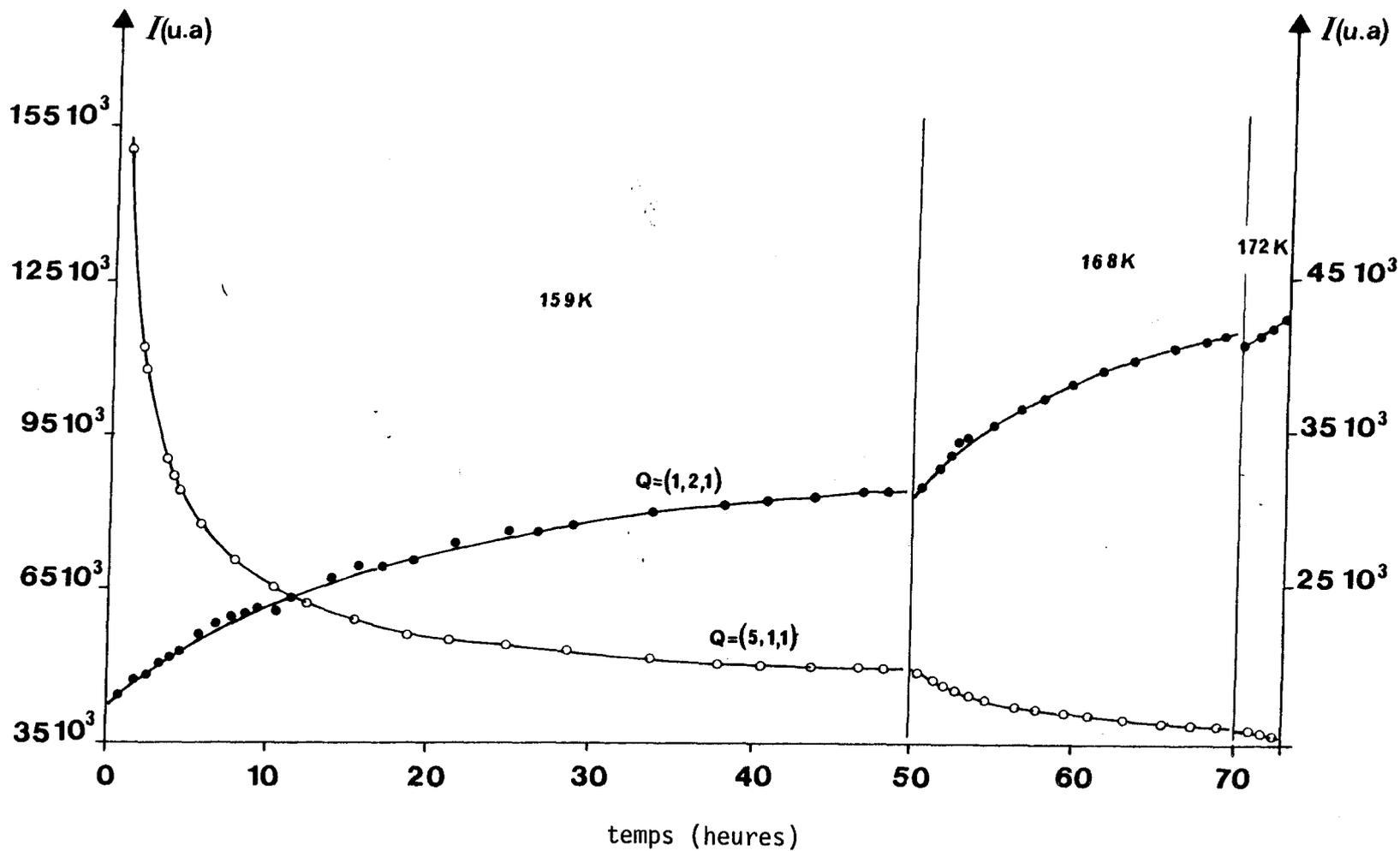


Figure IV-4-14

Cinétique de l'évolution de l'intensité intégrée de la raie de surstructure 121 et de celle de la raie principale (511).
On note la corrélation entre les deux enregistrements pour les différentes températures (159 K, 168 K, 172 K).

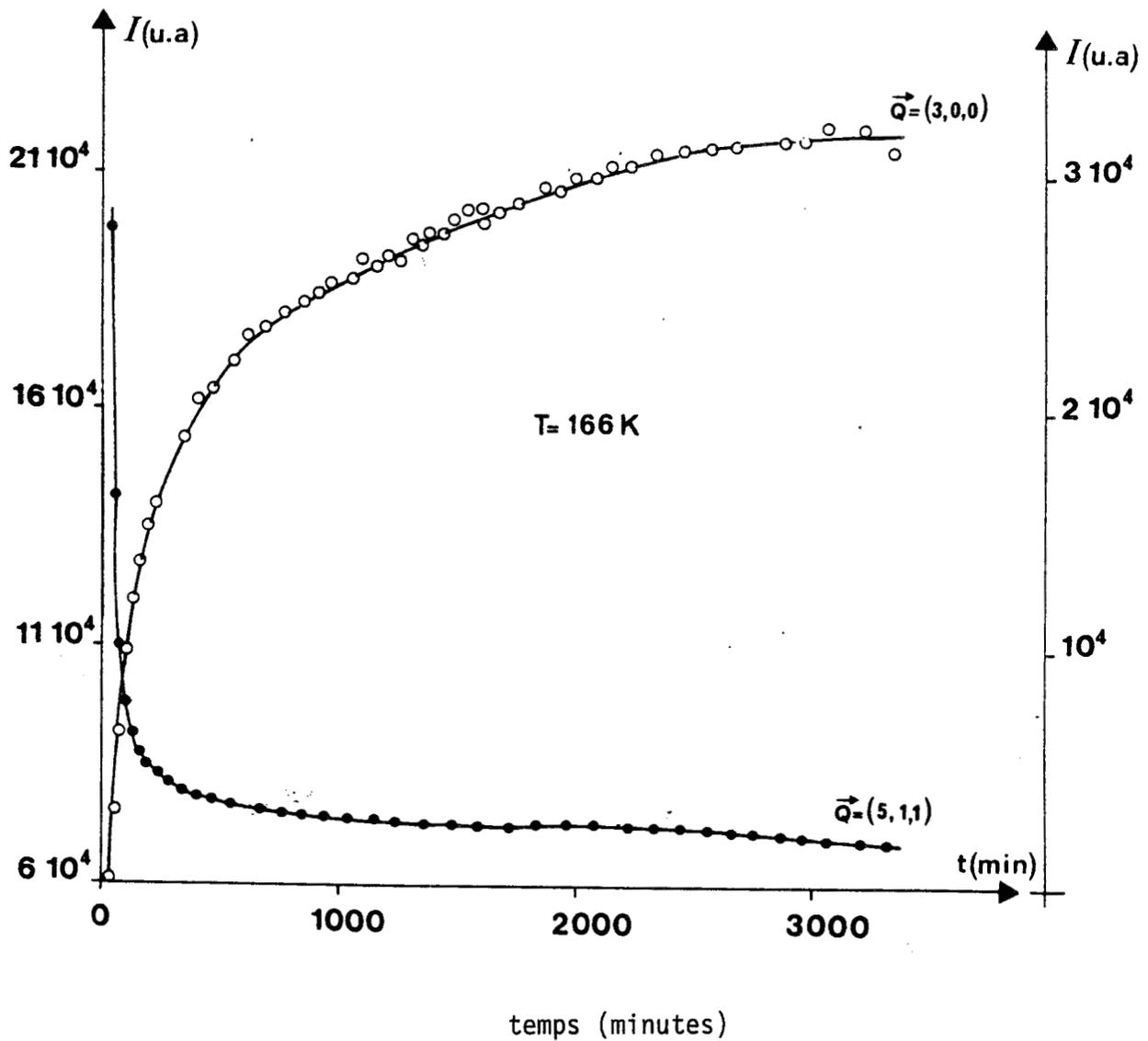


Figure IV-4-15

Cinétique de l'évolution de l'intensité intégrée de la raie de surstructure (300) et celle de la raie principale 511, après trempe à $T = 166 \text{ K}$. On note la corrélation entre les deux enregistrements.

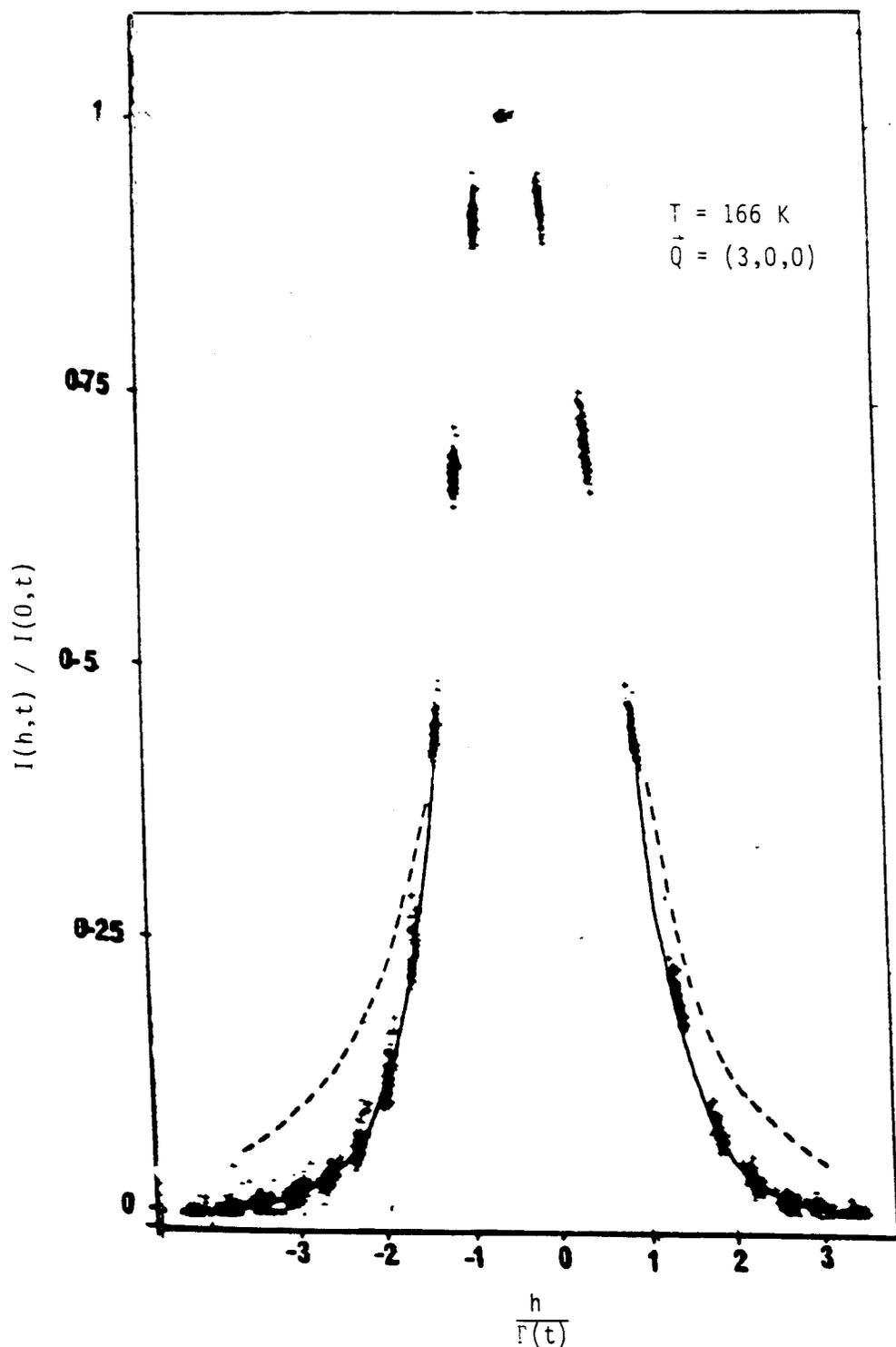


Figure IV-4-16

Superposition de 110 fonctions de formes déduites des profils expérimentaux provenant d'enregistrements réalisés durant 56 heures de vieillissement à $T = 166 \text{ K}$. On constate que l'existence d'une fonction de forme universelle est bien vérifiée sur l'ensemble du domaine temporel exploré. Sur la même figure sont reportées la gaussienne et la lorentzienne de même largeur. On note que le profil universel est très proche d'une gaussienne.

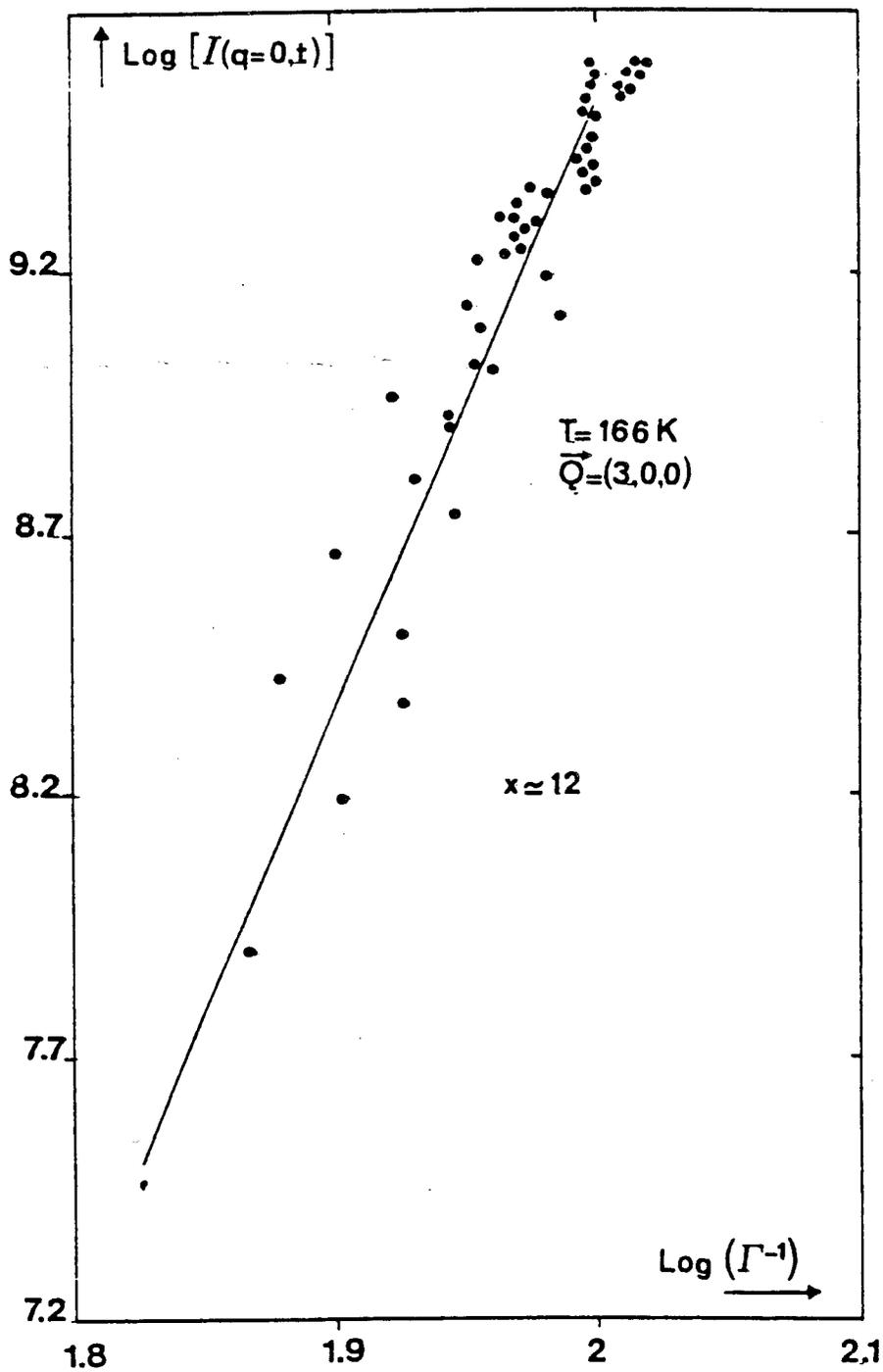


Figure IV-4-17

Tracé en échelle log-log de l'intensité au pic $I(q=0,t)$ en fonction de l'inverse de la demi largeur $\Gamma^{-1}(t)$ à partir des profils utilisés pour la figure IV-4-16. On déduit une pente ($X=12$) (formule IV-54).

IV.5 - ANALYSE ET DISCUSSION GLOBALE

L'analyse des résultats précédents va porter sur deux points :

- L'évolution de la forme des courbes de croissance avec la température ;
- La variation avec le sous refroidissement du temps d'incubation.

IV.5.1 - Evolution de la forme des courbes de croissance

L'allure sigmoïdale des courbes de croissance évoque le comportement prédit par la loi d'Avrami (équation IV-45). Afin de préciser ce point, nous avons tracé les courbes de croissance en $\vec{Q} = (3,0,0)$ aux différentes températures en fonction de la variable réduite $\tau = t/t_{1/2}$. Les deux domaines de températures séparés au paragraphe précédent se distinguent très nettement par le comportement des courbes de croissance remises à l'échelle qui sont reportées respectivement sur les figures (IV-5-1) et (IV-5-2).

Aux plus hautes températures ($T \geq 196$ K), l'ensemble des courbes de croissance se superposent assez bien et sont pratiquement symétriques par rapport au point de demi transformation $S(\tau=1)$. Ce comportement correspond exactement aux prédictions de la loi d'Avrami pour la fraction transformée.

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^n\right)$$

où $\tau_0 \cong 1.10 t_{1/2}$ avec un exposant $n = 4$. Cette fonction est tracée en trait plein sur la figure IV-5-1. Cela laisse penser que l'on a affaire à un mécanisme de transformation de phase régi par la nucléation et la croissance de noyaux quasiment isotropes de la phase III au sein de la phase I. La résolution expérimentale limitée dont nous disposons ne nous permet malheureusement pas d'obtenir de renseignement sur l'évolution de la taille et de la distribution de taille de grain au cours de la transformation. Il serait intéressant de pouvoir préciser la taille critique r^* qui doit caractériser le début du mécanisme ; ainsi que les distributions de tailles quand se produisent les rencontres de grains à l'approche de la saturation. Si l'on regarde plus attentivement l'ensemble de ces courbes, on constate que le comportement d'Avrami avec $n = 4$ est parfaitement vérifié aux températures les plus élevées (218 K et 232 K). Aux températures inférieures 210 K-196 K, on peut observer une légère assymétrisation des courbes qui se manifestent par un raccourcissement apparent (en échelle réduite) de la période d'incubation et des cinétiques plus trainantes aux temps longs. Ainsi la courbe de croissance à 196 K s'ajuste très correctement sur une loi d'Avrami mais pour un exposant $n = 2.93$ (figure IV-5-3).

Si l'on admet que les hypothèses d'Avrami sont correctes, ce qui entraîne que n est associé à un mode de croissance à dimension d avec $n = d+1$, un abaissement de l'exposant pourrait vouloir dire qu'il y a un changement du mode de croissance des noyaux. Ce dernier devenant essentiellement bidimensionnel. En fait, cette diminution de l'exposant ne fait que traduire l'amorcé d'une dissymétrisation beaucoup plus prononcée pour les sous refroidissements $\Delta T = (T_t - T)$ importants.

Aux basses températures ($170 \text{ K} \leq T \leq 191 \text{ K}$) (figure IV-5-2)

A 191 K il est encore possible d'ajuster approximativement la courbe de croissance avec un exposant unique non entier $n \neq 3.28$ (figure IV-5-4). Mais les courbes deviennent extrêmement dissymétriques quand ΔT augmente. Il n'est alors plus possible d'ajuster les courbes de croissance sur une loi d'Avrami, même d'exposant très faible. Il n'est possible d'ajuster correctement les courbes que par portion en définissant un exposant n_e pour les premiers temps d'évolution et un autre exposant n_t pour l'étape finale (Figures IV-a,b). Les résultats de ces ajustements sont rassemblés dans le tableau suivant :

Température °K	n_e	n_t
170	2.6	0.213
175	3.84	0.8
185	4	2.17
191	3.38	2.86

On constate que l'on a toujours $n_e > n_t$ mais l'écart relatif $\frac{n_e - n_t}{n_e}$ croît considérablement avec ΔT (Figure IV-5-5), de sorte qu'à 170 K on peut décrire la majeure partie de la cinétique avec un exposant $n_t = 0.213$ qui bien sûr ne peut absolument pas être compatible avec les hypothèses d'Avrami.

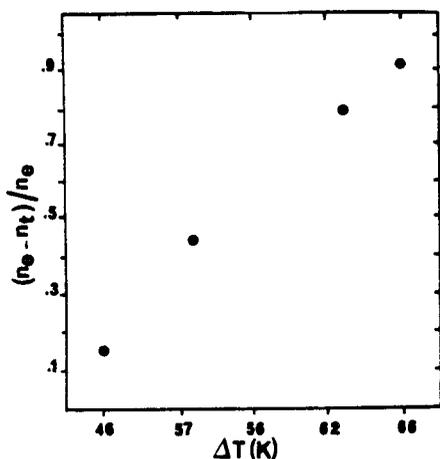


Figure IV-5-5

Evolution de l'écart relatif $\frac{n_e - n_t}{n_e}$ en fonction du degré de surrefroidissement ΔT .

On remarque que $\frac{n_e - n_t}{n_e}$ croît considérablement avec ΔT .

IV.5.2 - Evolution du temps d'incubation apparent

Dans le domaine des plus hautes températures nous avons constaté que le temps d'incubation, ainsi que le temps de demi transformation présentent une concavité très nette dans leur dépendance en température ; avec un minimum vers 200-210 K.

Nous venons de noter que dans ce domaine de température, les courbes de croissances ont l'allure caractéristique d'un mécanisme de germination (J_s) croissance (G).

Puisque les théories conventionnelles de ce mécanisme de transformation prévoient des maximums pour $J_s(T)$ et $G(T)$ on peut penser que l'extremum expérimental est associé à leur combinaison dans l'évolution du temps caractéristique de la transformation :

$$\tau_o (T) \equiv [J_s(T) G^d(T)]^{-1/d+1}$$

Nous avons tenté d'évaluer G et J_s en fonction des paramètres thermodynamiques et structuraux connus.

- Evaluation de la vitesse de croissance G

Nous faisons l'hypothèse d'une interface infiniment fine. La valeur de G (équation IV-28) dépend de la connaissance des paramètres suivants :

* ΔG_v est obtenu à partir de la formule [IV-3] connaissant la chaleur latente (molaire) de la transformation $L_m \equiv 3080$ J/mole [25].

* Selon le domaine de température, le coefficient de diffusion rotationnel des molécules est

- aux hautes températures une loi d'Arrhénius [26] (équation [III-1])

$$f = 2,03 \times 10^4 \exp - \frac{5940}{T}$$

- aux plus basses températures une loi de Vogel Fulcher [26], (équation [III-2])

$$f = 6.10^{10} \exp - \frac{2170}{T-107}$$

* Dans notre cas les molécules en phases cubiques prennent six orientations au hasard (chapitre III.2.1). La probabilité pour que la molécule se fige dans une orientation déterminée correspondant à la structure du grain est $p = 1/6$.

* Le diamètre moléculaire ($V^{1/3} = R$)

$$V^{1/3} \cong \left(\frac{(9.8)^3}{4} \right)^{1/3} \times 10^{-10} \cong 6 \times 10^{-10} \text{ m .}$$

Admettant la loi de Vogel Fulcher :

la vitesse de croissance varie avec la température selon la loi représentée sur la figure IV-5-6. Elle présente un maximum vers 230 K (soit un sous-refroidissement $\Delta T \cong 7$ K). On constate donc que dans le domaine de températures que nous avons exploré expérimentalement, la variation de G est surtout gouvernée par l'activation thermique des molécules. En son maximum $G_{\max} = 56 \text{ \AA/s}$.

- Evolution de la vitesse de nucléation J_s

Cette grandeur est beaucoup plus difficile à évaluer à partir des formules présentées précédemment car elle nécessite de connaître l'énergie d'interface γ . Cette grandeur est en général déduite de J_s , nous devons donc nous contenter d'estimation plausibles.

Comme nous le verrons au chapitre V où nous avons étudié l'évolution de la cinétique de transformation en fonction de la taille de grain à 218 K, nous pouvons estimer une valeur maximum de la vitesse de nucléation à cette température. Les estimations du chapitre V donnent une valeur effective maximum de l'ordre de :

$$J_s \cong 10^{10} \text{ noyaux/m}^3 \cdot \text{s à } T = 218 \text{ K .}$$

Dans ce domaine de températures assez élevé où l'on attend des tailles critiques assez grandes, cette valeur peut correspondre en fait à une nucléation partiellement hétérogène donc beaucoup plus rapide que la vitesse homogène réelle. De cette valeur on peut cependant déduire une valeur extrême de l'énergie d'interface qui permette d'estimer les vitesses de nucléation homogènes aux autres températures. On peut connaître les autres paramètres intervenant dans l'expression de J_s (équation IV-20) compte-tenu de l'expression du facteur de Zeldovich en fonction de l'énergie d'interface.

Pour juger l'influence de la valeur choisie, nous avons déterminé les énergies d'interfaces donnant à 218 K des vitesses de nucléation dans une gamme de valeur étendue autour de la vitesse extrême plausible. Les résultats sont les suivants .:

Vitesse de nucléation à 218 K (noyaux/m ³ .s)	Energie d'interface (J/m ²).10 ⁻²
10	0.3378
10 ⁵	0.3221
10 ¹⁰	0.3004
10 ¹⁵	0.2750

Les variations en températures des différentes vitesses de nucléation correspondant aux énergies d'interfaces calculées sont représentées sur la figure IV-5-6. Ces valeurs correspondent à une hypothèse de Vogel Fulcher. Les valeurs obtenues à partir de l'hypothèse classique d'une diffusion rotationnelle arrhénienne ne donnent des résultats sensiblement différents qu'aux très basses températures.

On constate que pour ce large éventail de valeurs, J_s présente un maximum qui se situe toujours dans le domaine 175-195 K. Les courbes ont une allure suffisamment voisine pour que l'on puisse bâtir à partir de l'une d'elles un raisonnement correct quant à l'évolution en températures des cinétiques.

Les évolutions en températures correspondantes des rayons critiques (r^*), barrière de nucléation $\frac{E_i^*}{KT}$ et facteur de Zeldovich sont reportées respectivement sur les figures IV-5-(7,8 et 9).

- Cinétique globale

La prise en compte simultanée de J_s et G dans l'expression de τ_0 (pour la dimension $d=3$) donne les évolutions en températures représentées sur la Figure IV-5-10 .

Dans tous les cas τ_0 présente un minimum très accusé au voisinage de 200 K qui peut donc être attribué à la compétition entre la force de transformation et l'énergie d'activation. En ce qui concerne les valeurs absolues de τ_0 au minimum, les valeurs calculées varient entre 30 et 400 s. Ces valeurs sont comparables bien qu'inférieures aux valeurs expérimentales $\tau_0^{\min}(J_s = 10^{10}) = 80$ s à $T = 202$ K.

* Aux températures $T > 200$ K, il y a accord entre τ_0 et le temps de 1/2 transformation mesuré à 218 K pour $\gamma = 0.275 \cdot 10^{-2}$ J/m² ($\tau_{1/2} \cong 45$ min.), la valeur expérimentale à 232 K est cependant nettement plus courte que n'importe quelle valeur prédite par le calcul.

L'ensemble de ces observations laisse penser que la nucléation dans le domaine 218 K-237 K est hétérogène. La vitesse de nucléation homogène est certainement inférieure à celle que nous avons estimée à 218 K. Expérimentalement, cela est compatible avec le fait qu'aux plus

hautes températures, on observe assez rapidement une détérioration des profils des pics de Bragg. Entre 215 et 237 K, nous sommes dans un domaine de températures où les calculs montrent que le rayon critique de nucléation croît de manière catastrophique (Figure IV-5-7). Cela donne certainement lieu à une incohérence entre la phase mère et la phase qui se développe, incohérence qui peut être à l'origine du développement de défauts d'homogénéité.

* Aux températures inférieures à 200 K, tout au moins pour $170 < T < 200$ K, les temps caractéristiques calculés croissent selon un comportement d'arrhénius comme on peut le constater sur le graphe en échelle semi-logarithmique (Figure IV-5-11) . Quelques soient les hypothèses relatives à l'énergie d'interface, la pente est la même ($E = 7000$ K) et correspond à l'énergie d'activation de diffusion rotationnelle (arrhénienne). Cette pente est compatible avec la valeur expérimentale reportée sur la figure IV-3-24 $A = 6640$ K, aussi bien pour le temps de 1/2 transformation que le temps d'incubation apparent. Cependant, dans ce domaine de températures, nous avons vu que la forme des courbes de croissance s'écarte progressivement d'un comportement classique, de plus expérimentalement, le temps d'incubation (le temps de 1/2 transformation n'est plus accessible) passe par un maximum vers 185 K pour décroître à des ΔT plus importants.

D'après les résultats calculés de la figure IV-5-10, cela ne peut être expliqué par l'évolution du palier initial d'une loi d'Avrami qui devrait théoriquement évoluer parallèlement au temps de 1/2 de transformation et donc augmenter continûment avec ΔT pour $T < 200$ K.

Pour expliquer cette évolution du temps d'incubation, nous avons envisagé toutes les autres contributions possibles dans le cadre d'un mécanisme de nucléation (§ IV.2). Nous utilisons la notation (§ IV.2.2).

D'après les évolutions de J_s reportées sur la figure IV-5-6, il est clair que si t_n peut être important aux ΔT faibles, il ne doit pas apporter de contribution au temps d'incubation, même à assez basse température. En effet, à 140 K, du fait de la force de transformation, la vitesse de nucléation est encore de l'ordre de 10^{10} noyaux/m³.s.

Nous avons évalué la contribution de τ (équation [IV-25]) "temps de relaxation" nécessaire pour atteindre un régime stationnaire de vitesse de nucléation à partir des valeurs plausibles d'énergie interfaciale. Alors que ce temps est parfaitement négligeable dans le domaine 190-235 K (Figure IV-5-12)

$$\tau_{190 \text{ K}} \cong 3,5 \text{ s} \quad ; \quad \tau_{235 \text{ K}} \cong .3 \text{ s} .$$

Aux ΔT plus importants, la gêne rotationnelle entraîne un accroissement considérable de sa valeur qui devient égale à :

$$\tau_{170\text{ K}} \cong 10^4 \text{ s} .$$

Cela confirme que nous pouvons attendre un comportement analogue à celui qui a été décrit pour les verres conventionnels [27]. En effet, il a été montré récemment que l'on peut attendre des valeurs de τ de l'ordre de plusieurs milliers de secondes lors d'une recristallisation.

Pour $T < 185\text{ K}$, les théories de nucléation prédisent donc toutes un accroissement considérable de l'induction et l'on ne peut en aucune façon expliquer la diminution du temps observé pour $T < 185\text{ K}$.

Une autre éventualité serait celle d'un mécanisme athermique [28] à basse température : Pendant la trempé tous les noyaux seraient formés et l'on aurait un pur phénomène de croissance avec vitesse de nucléation nulle. Les théories d'Avrami prévoient alors une cinétique de croissance en t^3 qui donnent une partie concave prononcée incompatible avec les résultats.

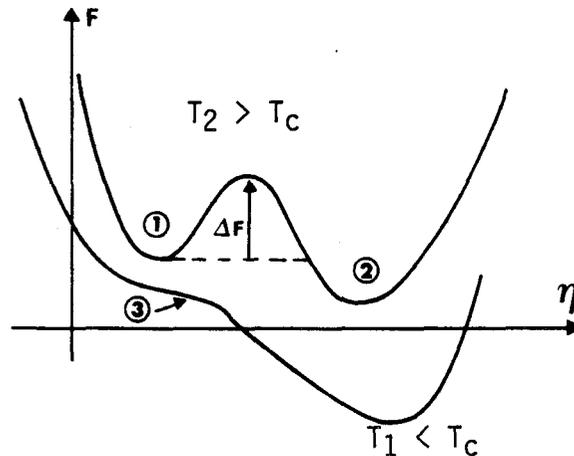
Limite de métastabilité

Il faut observer cependant que les théories classiques évoquées précédemment ne sont valables [3] que si la barrière de nucléation ϵ_{I^*} est de l'ordre de plusieurs dizaines de kT , l'ordre de grandeur de ϵ_{I^*} attendu pour que les théories classiques soient applicables est $\epsilon_{I^*} \geq 50\text{ kT}$; (Figure IV-5-8).

Nos calculs montrent que l'on peut estimer très correctement être dans ce domaine de valeurs pour des températures supérieures à 210 K , température à partir de laquelle la valeur de ϵ_{I^*} croît très vite. Les barrières de nucléation estimées aux températures inférieures à 200 K sont inférieures à 10 kT pour valoir :

$$\epsilon_{I^*} \cong 5\text{ kT} \text{ à } 160\text{ K}.$$

Les théories conventionnelles de nucléations sont construites dans l'hypothèse à priori d'un état métastable et de phases en coexistence selon le schéma suivant :



Evolution de l'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre η .

On remarque pour $T_2 > T_c$:

- 1 - phase métastable obtenue par trempe de la phase mère,
- 2 - phase stable en cours de nucléation,

Pour $T_1 < T_c$:

- 3 - état instable

T_c = température de limite de métastabilité.

On ne peut donc espérer définir une limite de métastabilité dans le cadre d'une théorie de nucléation. La limite de métastabilité correspond, dans le cadre d'une théorie de champ moyen, à la disparition du puits initial et de la barrière ΔF . Une limite nette entre métastabilité et instabilité est seulement un concept du champ moyen. Cette hypothèse postule la possibilité de tracer une courbe d'énergie libre même pour les états hors d'équilibre.

Les théories les plus récentes [29,30,31] définissent un domaine de transition entre métastabilité et instabilité où la barrière de nucléation est typiquement de l'ordre de 5 à 10 kT. Notre estimation de ϵ_1^* aux grands sous refroidissements est certainement erronée du fait de l'hypothèse métastable, mais nous indique cependant que pour $T < 200$ K, nous sommes à des valeurs très inférieures aux valeurs classiques. Aux basses températures $T < 165$ K, les croissances bien que très lentes sont immédiates et montrent que le système est instable après la trempe.

Notre interprétation de l'ensemble des phénomènes observés est que nous atteignons la limite intrinsèque de métastabilité relative à la transition du premier ordre dans le domaine de températures 165 K-190 K. C'est à notre avis la seule manière de pouvoir expliquer l'évolution anormale du temps d'incubation et la dissymétrisation progressive des courbes de croissance. Ces dernières abandonnent leur allure sigmoïdale vers 160 K, cette température peut être considérée comme la limite extrême du domaine de métastabilité.

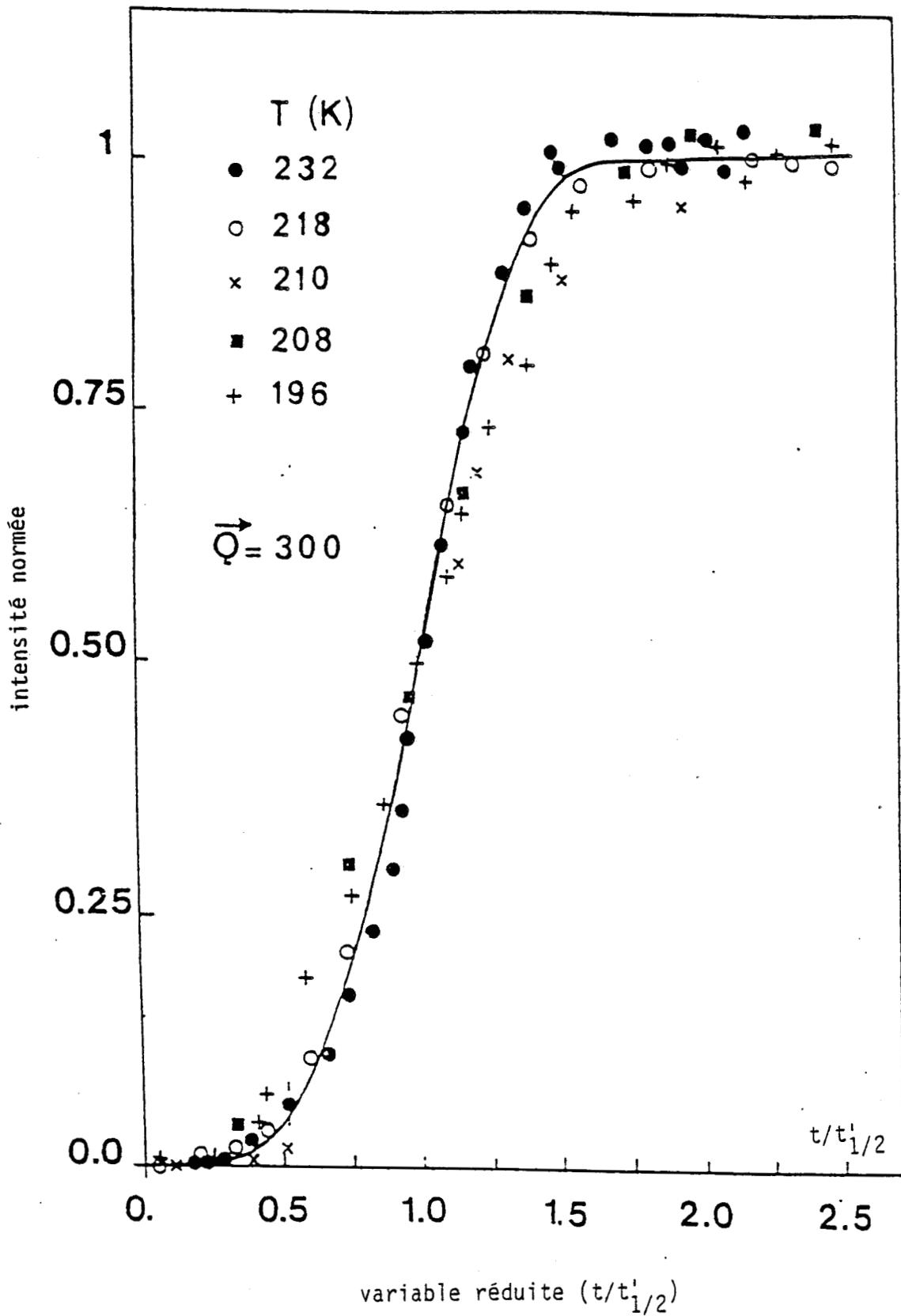


Figure IV-5-1

Tracé des courbes de croissance du pic de surstructure $\vec{Q} = (3,0,0)$ aux différentes températures en fonction de la variable réduite $t/t'_{1/2}$ [22]. Ces courbes se superposent assez bien et sont pratiquement symétriques par rapport au point de demi transformation $S(\tau=1)$. De plus, elles s'ajustent bien sur une courbe d'Avrami ($n=4$) (tracé en trait plein).

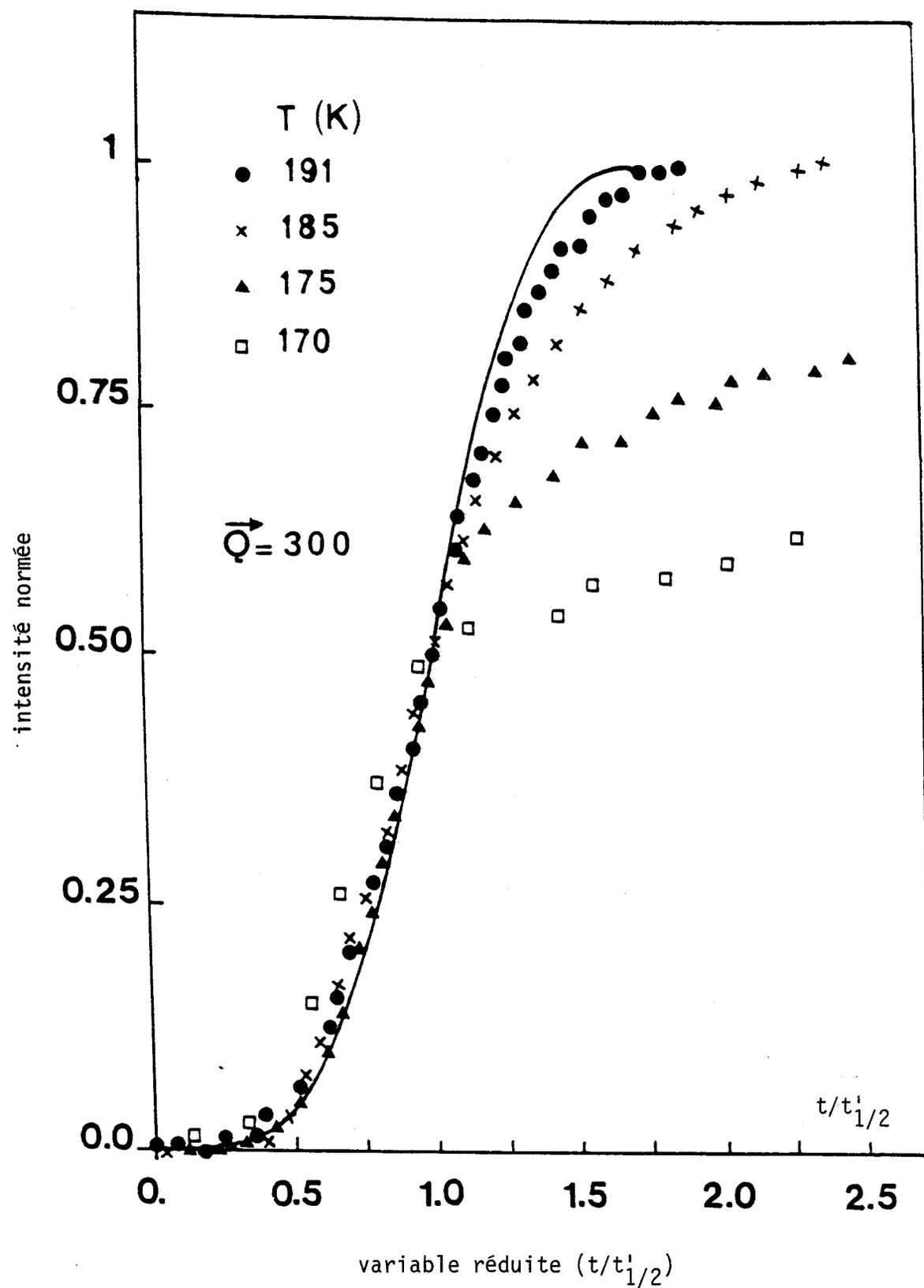


Figure IV-5-2

Courbes de croissance du pic 300, tracées en fonction de la variable réduite $t/t_{1/2}^i$. Ces courbes ne s'ajustent plus sur une loi d'Avrami (tracé en trait plein) elles deviennent extrêmement dissymétriques quand la température décroît.

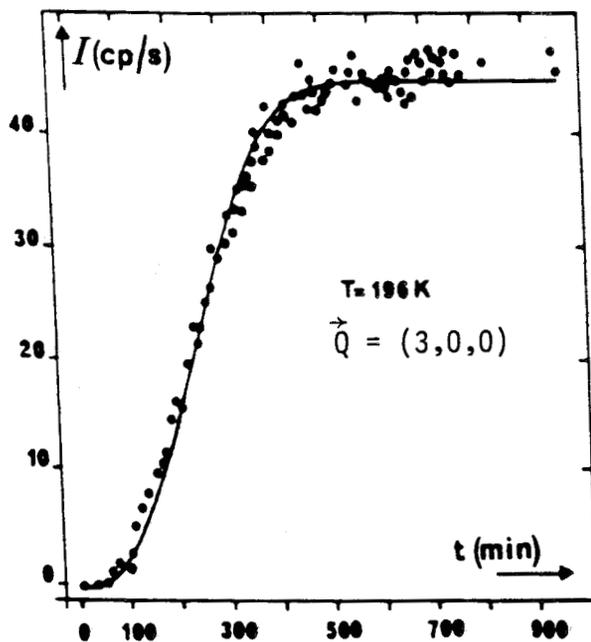


Figure IV-5-3

Recuit à 196 K : ajustement de la courbe de croissance (300) sur une loi d'Avrami ($n \cong 2.93$).

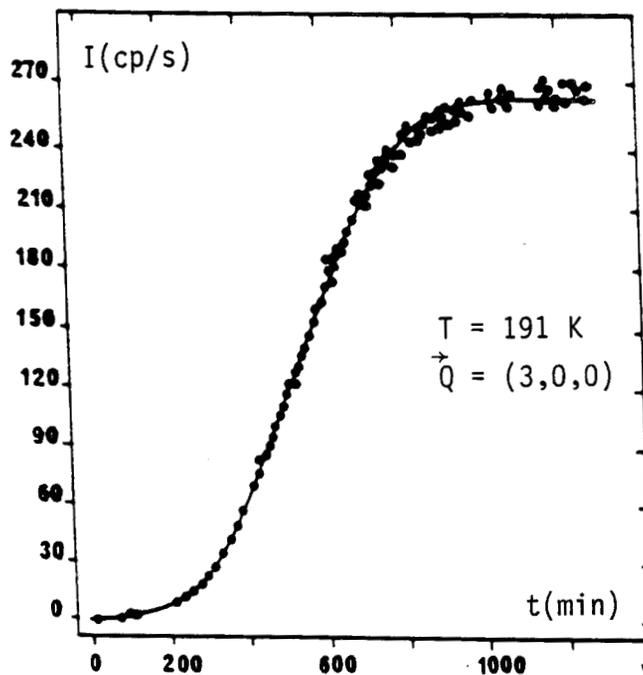


Figure IV-5-4

Courbe de croissance à $T = 191 \text{ K}$, elle s'ajuste bien sur une loi d'Avrami avec un exposant $n \cong 3.28$.

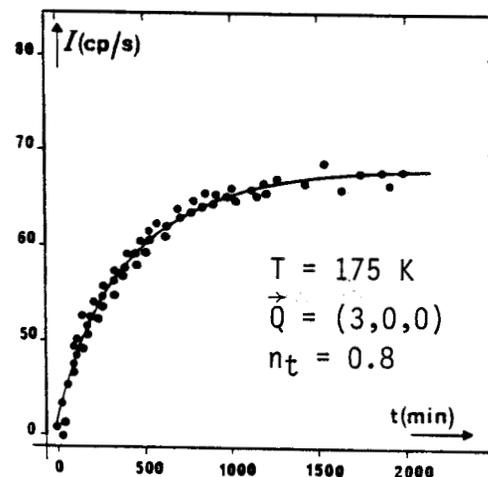
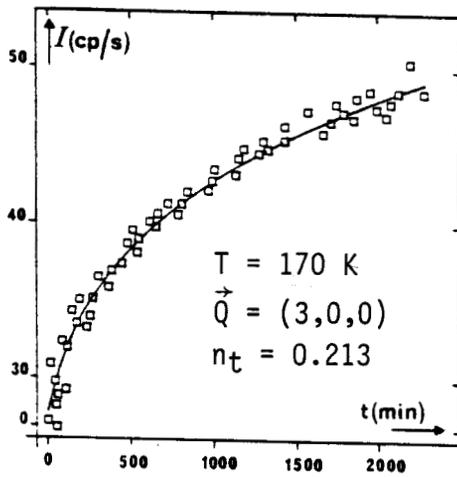
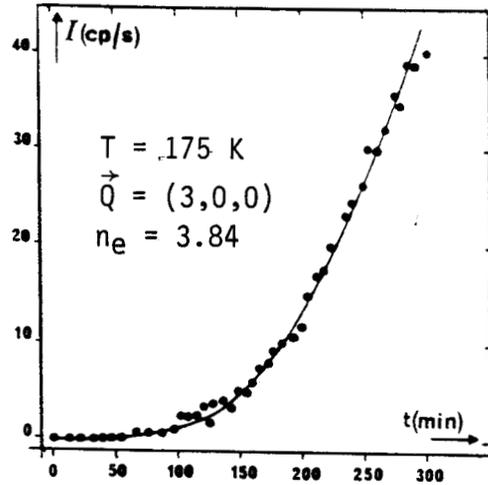
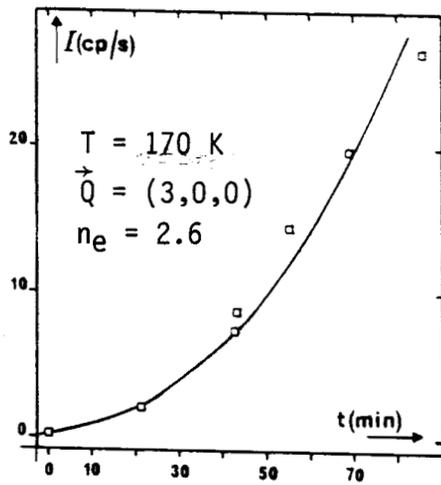


Figure IV-5-5a

Ajustement sur une loi d'Avrami par portion des courbes de croissance (170 K, 175 K), l'exposant pour les premiers temps d'évolution est n_e , celui de l'étape finale est n_t .

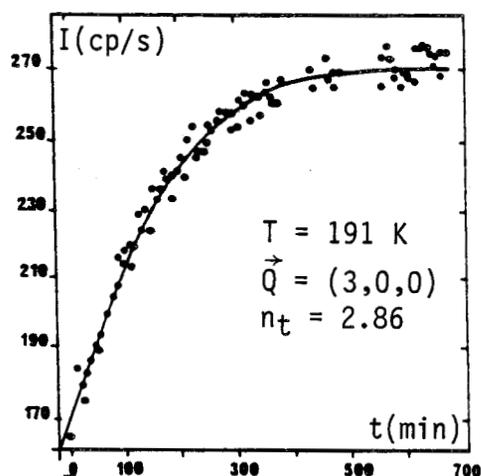
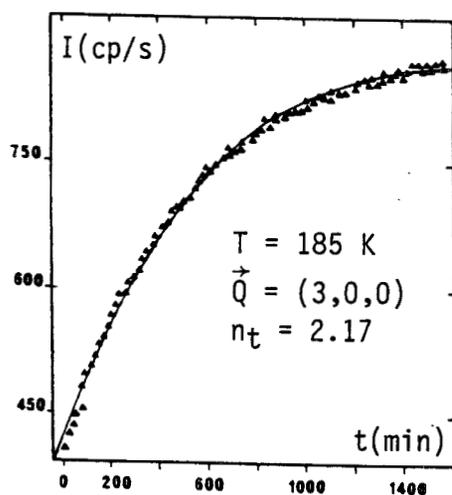
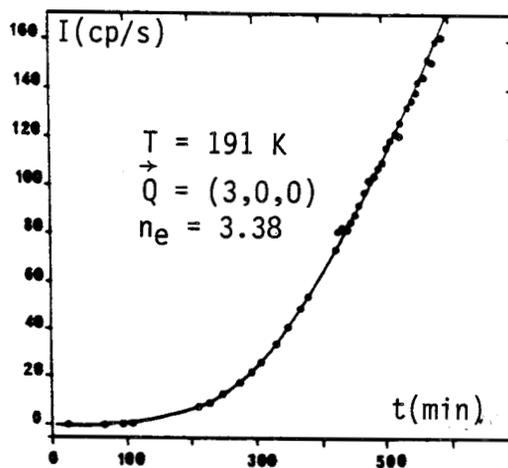
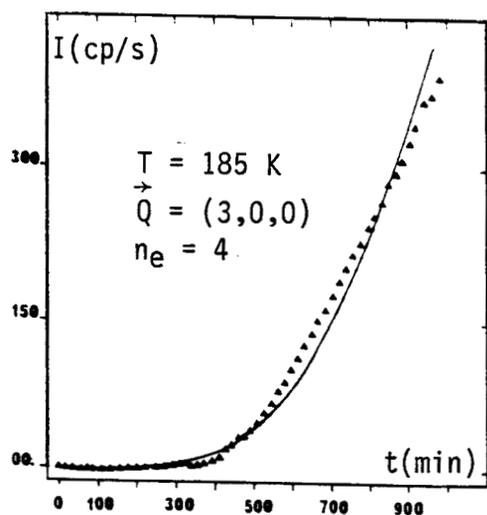


Figure IV-5-5b

Ajustement sur une loi d'Avrami par portion des courbes de croissance (185 K, 191 K), l'exposant pour les premiers temps d'évolution est n_e , celui de l'étape finale est n_t .

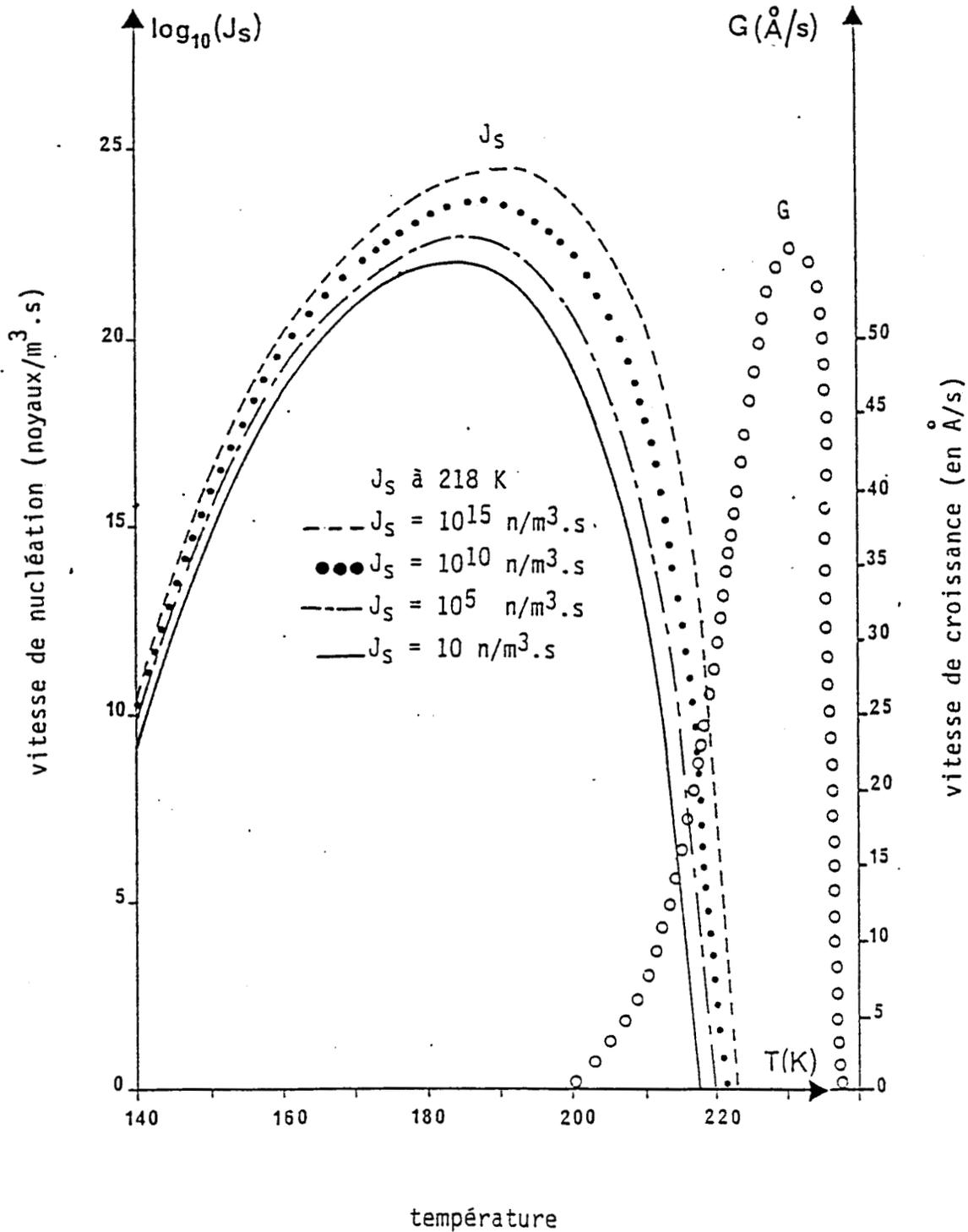


Figure IV-5-6

Evolution de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance en fonction de la température. Cette dernière présente un maximum de l'ordre de 56 \AA/s situé à 230 K. Les variations en températures des différentes vitesses de nucléation correspondent aux énergies d'interfaces calculées (équation IV-20) pour différentes hypothèses plausibles de vitesse de nucléation à 218 K.

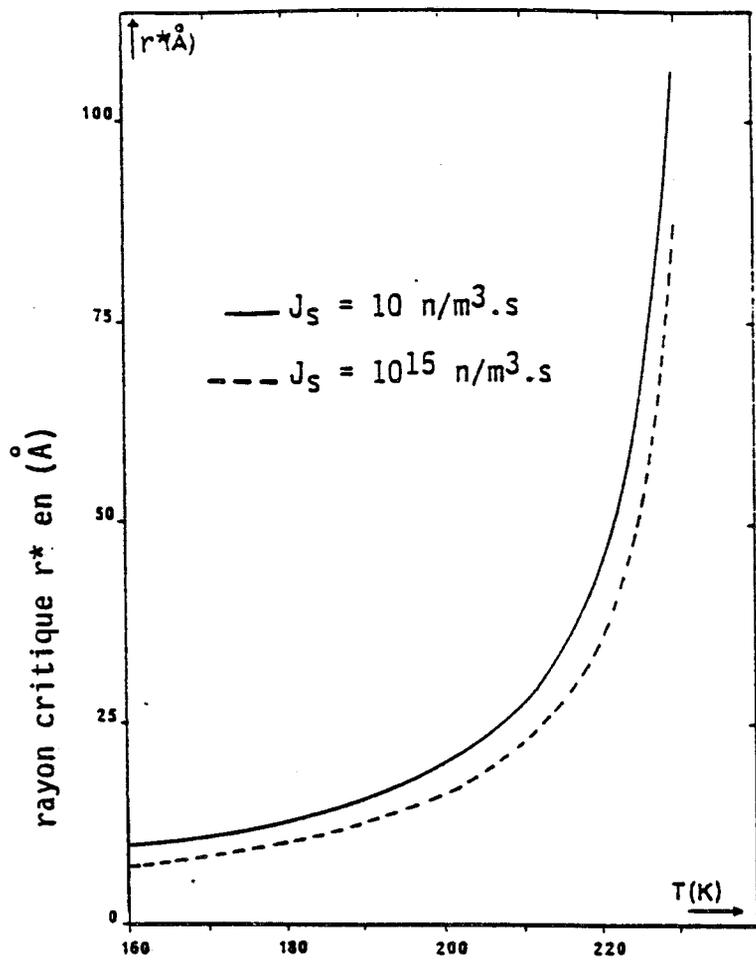


Figure IV-5-7

Evolution du rayon critique en fonction de la température. Les deux courbes correspondent aux énergies d'interfaces calculées (équation IV-20) pour les valeurs extrêmes plausibles de vitesse de nucléation à 218 K. On note que le rayon critique croît de manière catastrophique dans le domaine 215 K-237 K.

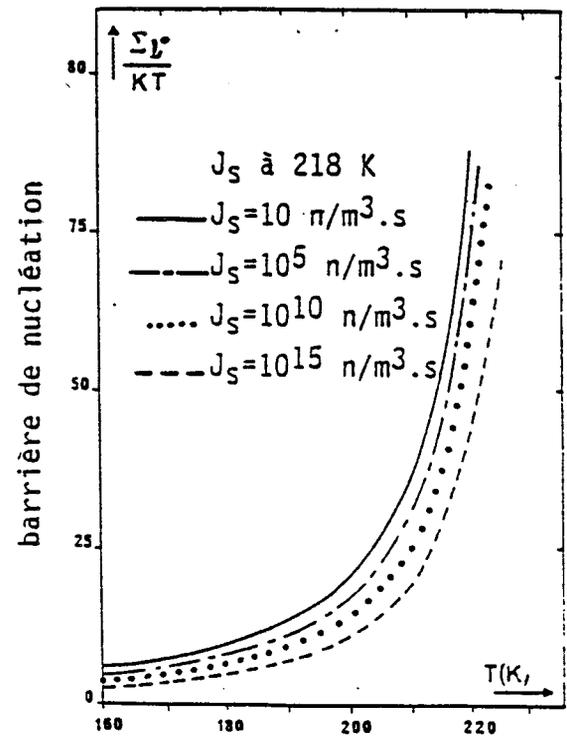


Figure IV-5-8

Comportement de la barrière de nucléation en fonction de la température.

A 160 K $\Sigma J^* = 5 \text{ kT}$.

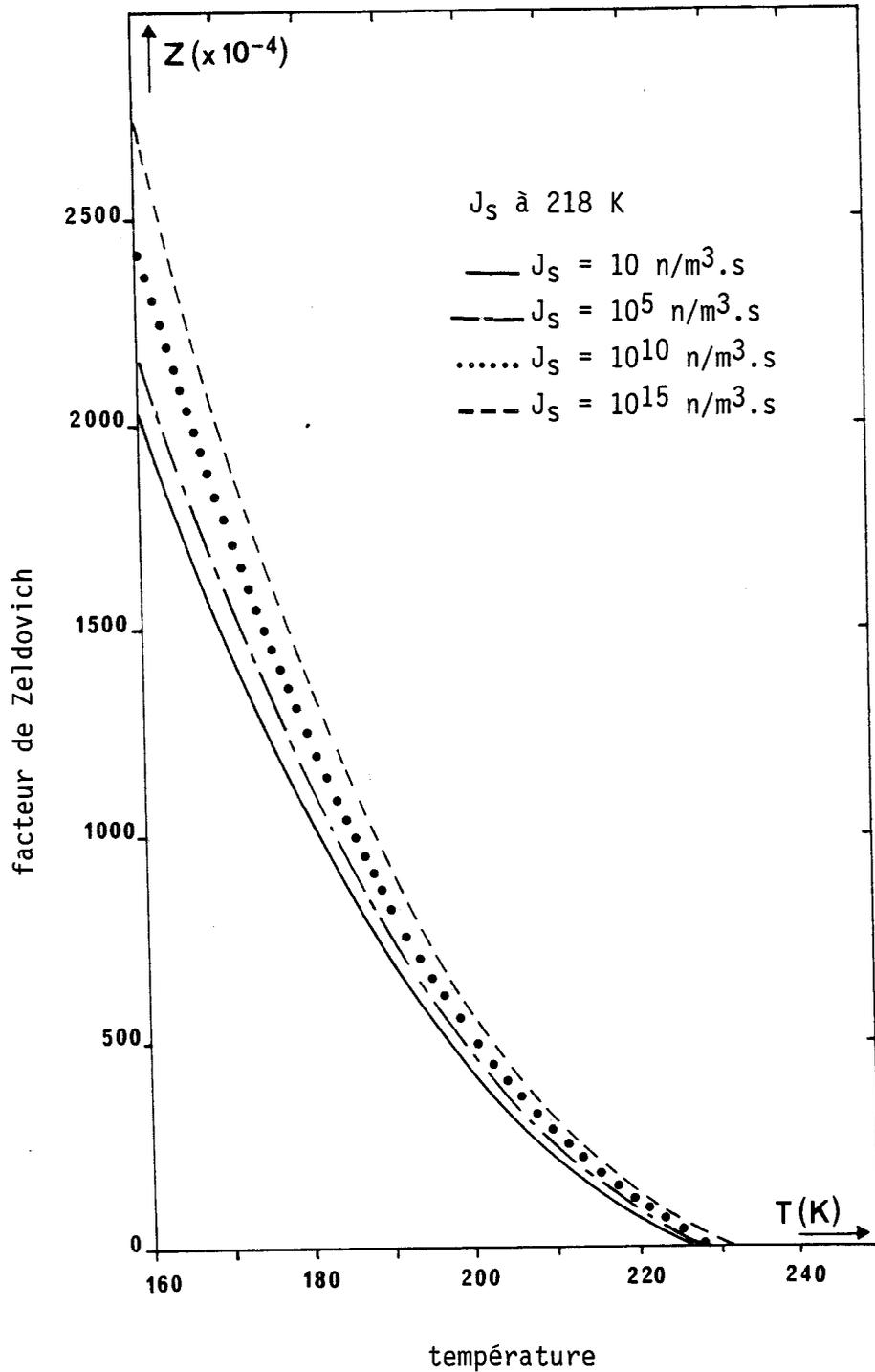


Figure IV-5-9

Evolution du facteur de Zeldovich en fonction de la température. Ce paramètre est faible pour les hautes températures proches de la transition et devient important pour les basses températures. Les différentes courbes correspondent aux énergies d'interfaces calculées (eq. IV-20).

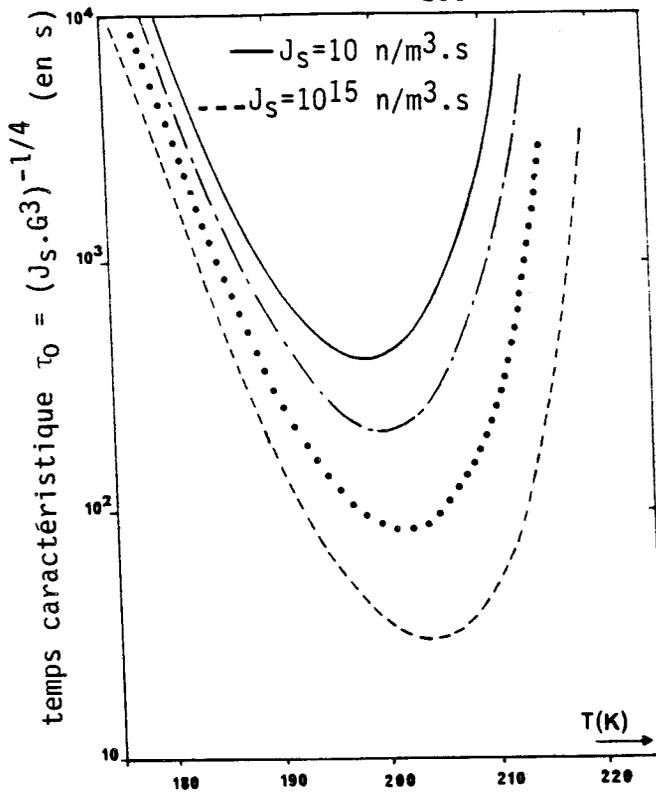


Figure IV-5-10

Tracé en échelle semi-logarithmique du temps caractéristique $\tau_0 = [J_s \cdot G^3]^{-1/4}$ en fonction de la température. Les différentes courbes correspondent aux énergies d'interfaces calculées (eq. IV-20). Dans tous les cas τ_0 présente un minimum très accusé au voisinage de 200 K.

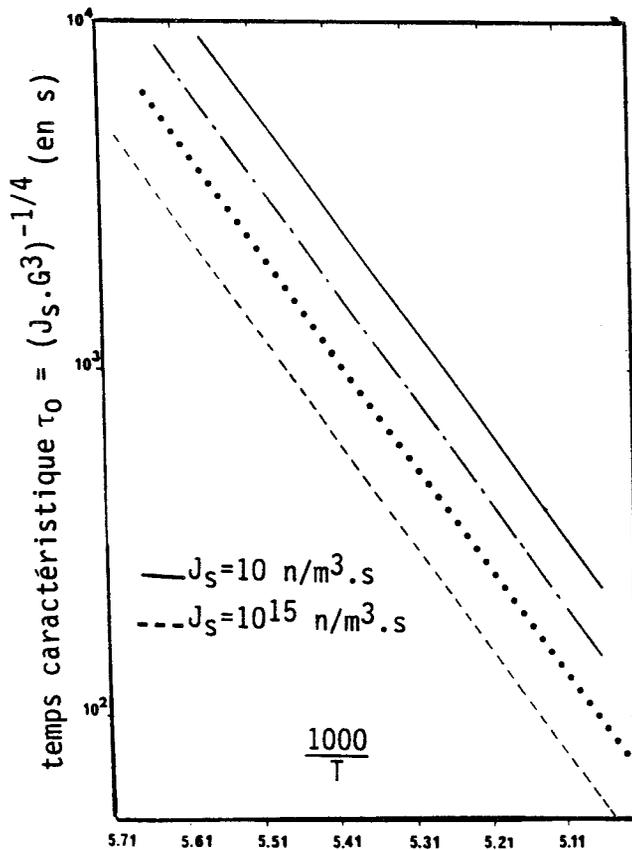


Figure IV-5-11

Tracé en échelle semi-logarithmique du temps caractéristique $\tau_0 = [J_s \cdot G^3]^{-1/4}$ en fonction de $1000/T$. Les différentes droites correspondent aux énergies d'interfaces calculées (eq. IV-20). Quelles soient les hypothèses relatives à l'énergie d'interface, la pente des droites est la même ($E \cong 7000$ K).

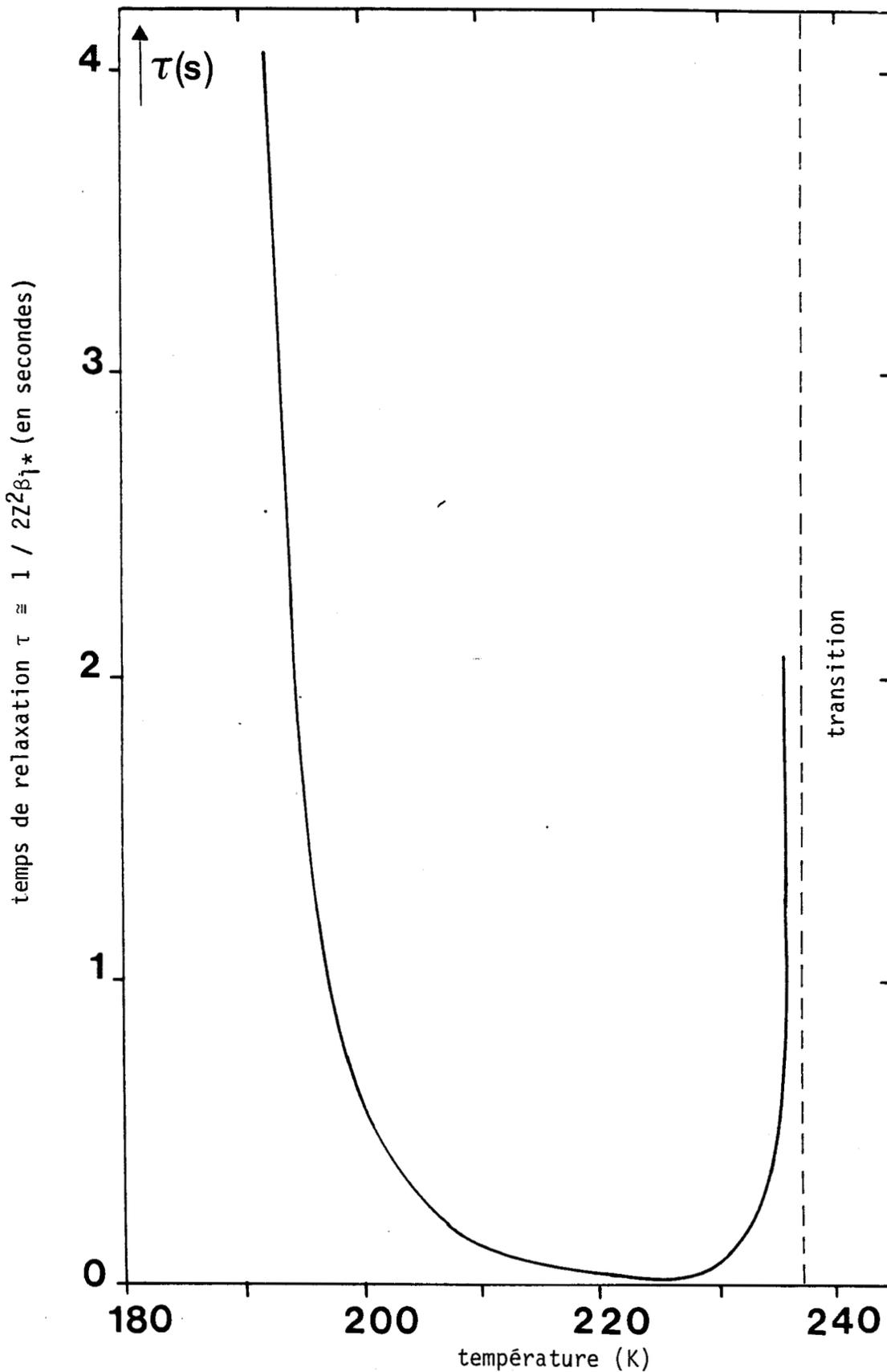


Figure IV-5-12

Temps de relaxation "nécessaire pour atteindre un régime stationnaire de nucléation" en fonction de la température. Ce temps [$\tau = \delta^2 / 2\beta_1^*$ (eq. IV-23)] est parfaitement négligeable dans le domaine 190 K-235 K, il devient important aux plus basses températures et près de la transition.

REFERENCES

- [1] M. DESCAMPS and C. CAUCHETEUX, J. Phys. C. : Solid State Phys. (1987) 20, 5073-5095.
- [2] C. CAUCHETEUX, Thèse de l'Université Lille I (1987).
- [3] K.C. RUSSEL, Nucléation in Solids : the induction and study state effects, adv. in colloid and interface science (1980) 13, 205.
- [4] I. GUTZOW, Contem. Phys. (1980) 21, 121.
- [5] J.D. GUNTON, M. DROZ, Introduction to the theory of metastable and unstable states Lecture notes in physics "Springer Verlag" (1983), 183.
- [6] R. BEKER, W. DORING, Ann. Phys. (1935) 24, 719.
- [7] K. BINDER and D. STAUFFER, Adv. Phys. (1976) 25, 343.
- [8] J.D. GUNTON, M. SAN MIGUEL and P.S. SAHNI in "Phase and critical phenomena" Vol. 8c. Domb and J.L. LEBOWITZ, Academic Press (N.Y.) 1983.
- [9] J. FEDER, K.C. RUSSEL, J. LOTHE and G.M. POUND, Adv. Phys. (1966) 15,111.
- [10] D. TURNBULL, Solid State Phys. (Academic Press N.Y.) (1956) n° 3.
- [11] M. DESCAMPS, C. CAUCHETEUX and G. ODOU, Journal de Physique (1985), C8 n° 12, 46, 329.
- [12] J.D. AXE, Proceeding of the sixth international meeting on ferroelectricity, Japanese Journal of applied physics (1985) 24, supplément 24-2,46.
- [13] - Y. YAMADA, N. HAMAYA and J.D. AXE, S.M. SHAPIRO, Physical Reviews Letters (1984) 53, 17, 1665.
- N. HAMAYA, Y. YAMADA and J.D. AXE, D.P. BELANGER, S.M. SHAPIRO, Physical Review B (1986) 33, n° 11, 777.
- J.D. AXE, Y. YAMADA, Physical Review B (1986) 34, 3, 1599.

- [14] W.A. JOHNSON and R.F. MEHLI, *Tran. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* (1939) 135, 416.
- [15] M. AVRAMI, *J. Chem. Phys.* (1939) 7, 1103 ; (1940) 8, 212 ; (1941) 9, 177.
- [16] A.N. KOLMOGOROV, *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.* (1938) 3, 355.
- [17] A.G. WALTON, *Nucleation in liquids and solutions in nucleation*, E.D.A.C. Zettlemoyer (Dekker, New York) (1969), p. 225.
- [18] H.E. LUNDAGER MADSEN, *Journal of Crystal growth* (1987) 80, 371-377.
- [19] I. GUTZOW and D. KASHCHIEV, *Advances in nucleation and crystallization in glasses*. Edited by L.L. HENCH and S.W. FREIMAN (American Ceramic Society) (1971) p. 116.
- [20] M.D. BENADA, J.C. CARRU, J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, A. CHAPOTON, *J. Phys. D. : Appl. Phys.* (1982) 15, 1477-1489.
- [21] J.P. AMOUREUX, M. CASTELAIN, M.D. BENADA, M. BEE, J.L. SAUVAJOL, *J. Phys.* (1983) 44, 513-520.
- [22] K. KAWASAKI, M.C. YOLAKIC, J.D. GUNTON, *Phys. Review A* (1978) 17, 455.
- [23] M. DESCAMPS, *J. Phys. C : Solid State Phys.* (1982) 15, 7265-7282.
- [24] A. GUINIER, "Théorie et technique de la radiocristallographie" Dunod Paris (1956).
- [25] M. FOULON, Thèse d'état Lille I (1987).
- [26] J.P. AMOUREUX, G. NOYEL, M. FOULON, M. BEE, L. JORAT, "Low Frequency Dielectric Properties of 1-cyanoadamantane" *Molecular physics* (1984) vol. 52 n° 1, 161-171.
- [27] D. KASHCHIEV, *Surf. Sci.* (1969) 14, 209.
- [28] M.E. FINE, *Introduction to phase transformation in condensed systems* (1965).

- [29] K. BINDER, Phys. Review (1973) B8, 3423.
- [30] C. BILLOTET and K. BINDER, Z. Physik (1979) B32, 195.
- [31] K. BINDER, H.L. FRISCH and J. JACKLE, J. Chem. Phys. (1986) 85 (3), 1505.

CHAPITRE V

CINETIQUE DE TRANSFORMATION DES COMPOSES $CN_{1-x}CL_xADM$ ($x=0$; $x=.25$) SUR POUDRE

V.1 - INTRODUCTION GENERALE

Nous avons signalé en (III.2) que la phase I du CNADM peut être largement sous refroidie même en travaillant sur un monocristal. Cela a permis [1] de suivre partiellement la cinétique de transformation vers la phase III, pseudo-quadratique. Sur le composé pur $x=0$, la cinétique de formation de cette phase ne peut être étudiée que pendant la période d'incubation relative à la formation de la phase II monoclinique.

Cette transformation se produit en 1 heure environ à 180 K et entraîne la destruction de l'échantillon monocristallin de départ. Il est donc impossible de suivre la cinétique de transformation de I vers II sur monocristal. Il est cependant important de la connaître pour déterminer les conditions optimums de trempe qui permettent d'atteindre l'état vitreux. Cela nécessite en particulier de localiser le nez de la transformation dans un diagramme TTT (où la vitesse de transformation est maximum). Ce nez indique le domaine de température où l'on doit séjourner le moins longtemps possible dans une trempe (Figure V-1).

Faute de pouvoir travailler sur monocristal, nous avons effectué cette étude sur une poudre.

D'autre part, nous avons repris sur poudre les études de cinétique de I vers III qui avaient été effectuées sur un monocristal du composé mixte ($x=.25$) (IV-3). Ces deux séries d'expériences nous ont permis de mettre en évidence une influence considérable de la taille de l'échantillon sur la cinétique.

Cela se manifeste d'une part sur les temps de transformation et d'autre part sur la forme des courbes de croissance.

Ces observations sont fondamentales pour comprendre les facteurs contrôlant la nucléation et la croissance. Elles permettent d'autre part d'établir de meilleures conditions opératoires pour former un cristal vitreux.

V.2 - CINETIQUE ET DIAGRAMME TTT DU COMPOSE ($x=0$)

V.2.1 - Introduction

La température de transition d'équilibre a été déterminée par analyse enthalpique différentielle ou réchauffage (chapitre III-1) Foulon [2]. Elle se manifeste par un pic

endothermique à $T \cong 283$ K. Nous avons vu aussi que cette transition est très fortement du 1^{er} ordre avec ($\Delta H = 5.5 \pm 0.2$ KJ/mole). Au refroidissement, le retard est considérable et sur les échantillons de poudre utilisés dans les expériences de A.E.D. le pic exothermique est étalé sur (50°C) avec un retard minimum de 40°C.

Cela apparaît de manière claire sur les clichés de Guinier Simon (Figure V-2) (réalisés à notre demande par Dr. N.B. Chanh) qui montrent que la phase I peut être refroidie considérablement même en diminuant la température à vitesse très réduite ($\cong 1$ heure) : la rupture de métastabilité apparente survient à 230 K environ mais il est clair que l'échantillon n'est alors que partiellement transformé, les raies de la phase cubique continuent à exister conjointement avec celles de la phase monoclinique et cela sans modification notable d'intensité pendant la descente en température ultérieure, Amoureux et al. étaient arrivés à la même conclusion par A.E.D. [3]. Cette persistance d'une partie importante non transformée est intrigante. On peut se demander si c'est une propriété intrinsèque du composé ou s'il y a une influence du mode de préparation des échantillons.

Les expériences sur poudre que nous avons effectuées et qui seront décrites ci-après sur le CNADM et sur le composé mixte, nous ont permis de répondre nettement à cette question.

V.2.2 - Expérience

a) Caractère des spectres de diffraction X

Nous avons suivi l'évolution isotherme du spectre de diffraction obtenu à l'aide du détecteur courbe multicanal après trempe brutale.

L'échantillon de poudre est obtenu par broyage. En raison d'un important effet de taille décrit par la suite, les expériences à différentes températures ont été réalisées avec des échantillons issus d'une même poudre. Cela permet d'affirmer que l'on a pour chaque expérience la même distribution de taille de grains.

Le temps de comptage doit être suffisamment long pour avoir une bonne résolution des spectres et assez court pour qu'il n'y ait pas d'évolution notable du spectre pendant les mesures. Il a été de 5 minutes pour les mesures effectuées immédiatement après trempe, quand les évolutions sont les plus rapides. Il a été d'une heure à la fin des évolutions quand on approche une saturation. La Figure V-3 représente le spectre de diffraction X enregistré à deux temps d'une expérience réalisée à $T = 217$ K respectivement après 30 minutes (Figure

V-3.a) et 130 minutes (Figure V-3.b). On constate que certaines raies sont bien séparées, la 200 monoclinique et la 200 cubique alors qu'il y a enchevêtrement des raies du spectre au voisinage de la raie 111 cubique. Nous avons suivi les cinétiques isothermes sur les raies les mieux résolues.

b) Résultats expérimentaux

Nous avons suivi les cinétiques d'évolution après trempe rapide aux températures suivantes : 191 K, 217 K, 230 K, 232 K et 198 K, 203 K, 210 K, 223 K.

L'évolution des raies est le reflet de la transformation. En effet, la quantité transformée est déterminée de la manière suivante :

$$X(t) = \frac{I(t) - I(0)}{I(\infty) - I(0)} = \frac{I'(\infty) - I'(t)}{I'(\infty) - I'(0)}$$

où $I(t)$ et $I'(t)$ sont respectivement les intensités de la phase métastable et de la phase stable au temps t après la trempe.

Afin de déterminer avec plus de précision la limite au temps $t = \infty$, nous avons suivi la décroissance d'une des raies de la phase cubique métastable $(200)_I$; qui fournit la quantité non transformée : $1 - X(t)$.

A la température 232 K, des évolutions typiques en différents points du spectre sont présentées sur les Figures V-4a et V-4b : sur la Figure V-4b est représentée la croissance de la raie 200 monoclinique alors que la Figure V-4a représente simultanément la croissance de la raie monoclinique et la décroissance de la raie cubique 200. Cette évolution présente les caractères généraux trouvés dans tout le domaine de températures exploré. On ne note pas de période d'incubation nette : l'évolution est immédiate après la trempe.

Dans cette expérience, on constate que la fin de l'évolution est extrêmement trainante. Après plus de 60 heures, on peut estimer que 70 % seulement de l'échantillon est transformé. On retrouve le caractère de transformation partielle déjà observée sur l'enregistrement photographique (Figure V-2).

b.1) *Influence de la température* [4], [5]

Plusieurs courbes de croissance caractéristiques, enregistrées à 232 K, 230 K, 217 K, 191 K, sont reportées sur la Figure V-5. Ces courbes nous révèlent les traits essentiels de l'évolution en température des cinétiques.

On constate que la cinétique est la plus rapide à une température intermédiaire (217 K) où une saturation est atteinte en 120 minutes. Elle est plus lente à 232 K et à basse température (191 K).

Les courbes de croissance mesurées à haute température ont nettement une allure exponentielle sans incubation après trempe. La croissance à 191 K ne présente pas non plus de plateau net d'incubation, cependant la courbe prend une allure légèrement sigmoïdale. Elle est caractérisée d'autre part par une partie finale extrêmement trainante, le taux de transformation n'est que de 70 % après 180 minutes de recuit.

La cinétique effectuée à 232 K met en évidence un ralentissement considérable de l'évolution quand on approche la transition de phase.

b.2) Diagramme TTT

On peut caractériser les cinétiques par le temps de demi transformation $t_{1/2}$. Les valeurs de $t_{1/2}$ que nous avons obtenues sont reportées dans le tableau ci-dessous

T(K)	232	230	223	217	210	203	198	191
$t_{1/2}$ (min)	2400	63	45	30	6	14	27	93

Ces résultats sont tracés sur la Figure V-6 qui représente un diagramme température-temps-taux de transformation (T-T-T). Cela montre la présence d'un nez de transformation qui se trouve aux environs de 210 K où la vitesse de transformation est la plus rapide. On note d'autre part que $t_{1/2}$ augmente considérablement et diverge à l'approche de la température de transition d'équilibre, cela montre que la nucléation de la phase ordonnée II devient très difficile lorsqu'on se rapproche de la température d'équilibre (II-I). Aux plus basses températures en-dessous de 210 K, $t_{1/2}$ augmente quand la température décroît. On peut noter que ce ralentissement semble se produire quand on approche la transition vitreuse ($T_g \cong 170-180$ K).

Il semble donc que, comme dans le cas des expériences effectuées sur monocristal avec le composé $x=.25$ (chapitre IV-3), on aurait, dans notre cas, un effet de compétition entre la force de transformation et la mobilité moléculaire. Cela donne un nez dans le diagramme TTT ; il se situe à une température voisine de celle notée pour le composé $x=.25$ (Figure IV-3-14).

b.3) Influence de la taille des grains

Nous avons noté à une même température, une grande incohérence entre courbes de croissance obtenues à partir de poudres broyées différemment. Cela nous a amenés à

considérer l'influence de la taille des grains sur la cinétique. La figure V-7 donne des courbes de croissance enregistrées à la même température $T = 223 \text{ K}$ pour des poudres de finesse différente. On constate que les cinétiques relatives aux poudres les plus fines sont les plus lentes. Les temps de demi-transformation en fonction de la taille sont :

	L ₁	L ₂	L ₃
Taille (μm)	15	25	60
$t_{1/2}$ (min)	imprécis $t \gg 300'$	160	8

Le broyage des poudres implique l'augmentation du nombre de défauts, on pouvait donc penser que la nucléation devenait plus hétérogène, et plus rapide après broyage. On observe le phénomène inverse. Cela montre que la taille en elle-même est le paramètre fondamental. Son effet compense largement une éventuelle augmentation de la vitesse de nucléation associée aux hétérogénéités.

Nous avons surtout étudié cet effet de taille sur des poudres de composé mixte et nous présentons cette étude dans le paragraphe suivant.

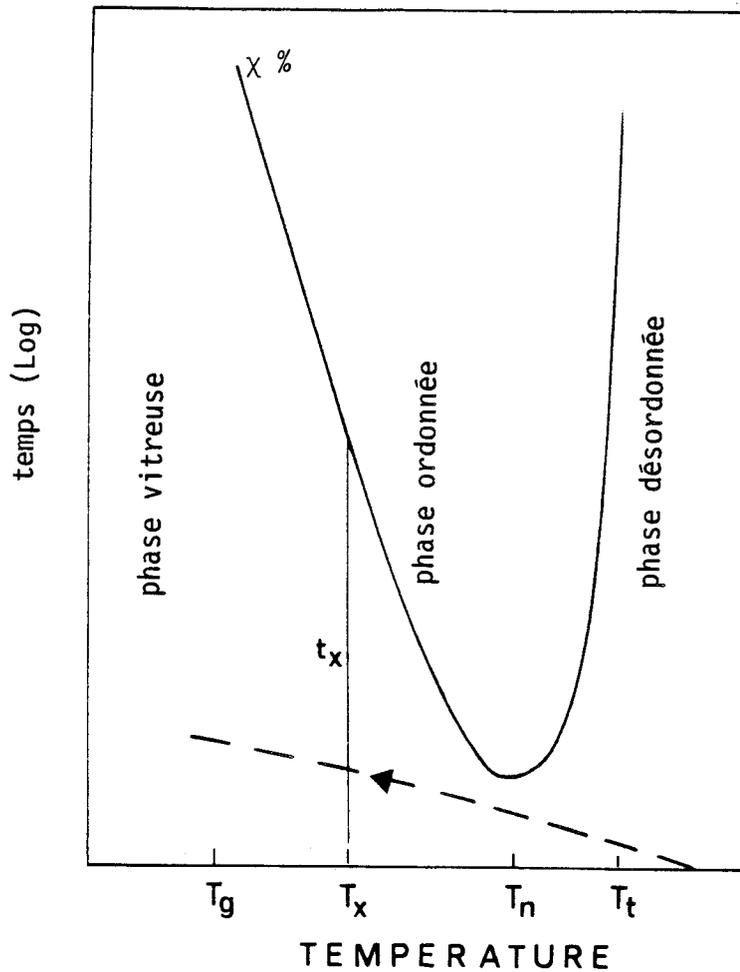


Figure V-1

Diagramme TTT (Température, Temps, Taux de Transformation). Il est important de connaître la cinétique de transformation (phase désordonnée-phase ordonnée) pour déterminer les conditions optimums de trempe qui permettent d'atteindre l'état vitreux. Cela nécessite en particulier de localiser le nez de la transformation (T_n).

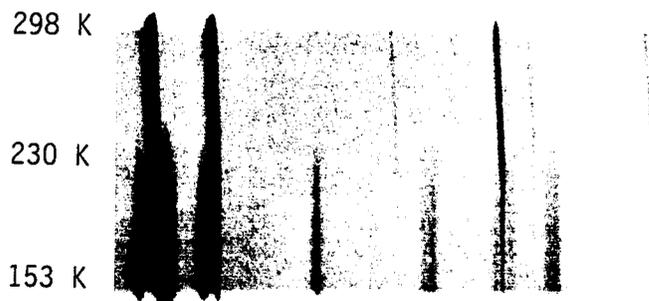


Figure V-2

Clichés de GUINIER SIMON (Dr CHANH) qui montrent que la phase I ($x=0$) peut être refroidie considérablement, même en décroissant la température à une vitesse très réduite ($\cong 1$ heure). La rupture de métastabilité apparente survient à 230 K environ.

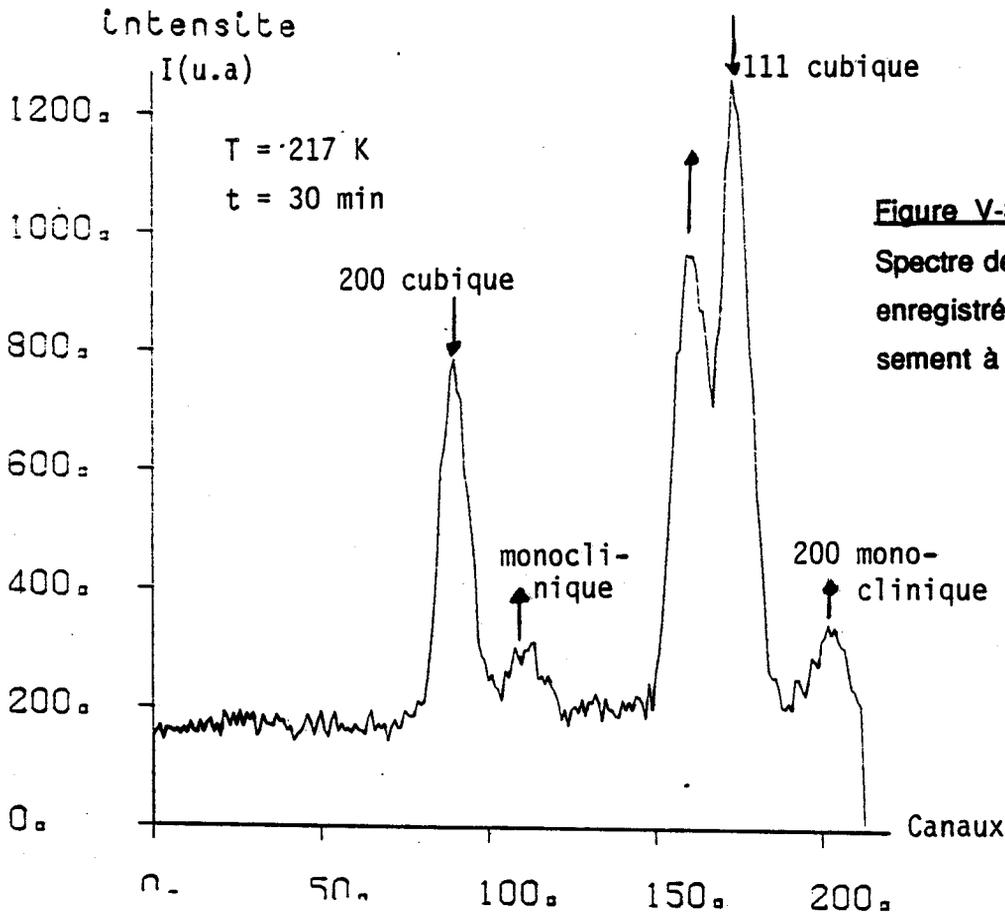


Figure V-3a

Spectre de diffraction des rayons X, enregistré après 30 min de vieillissement à T = 217 K (x=0).

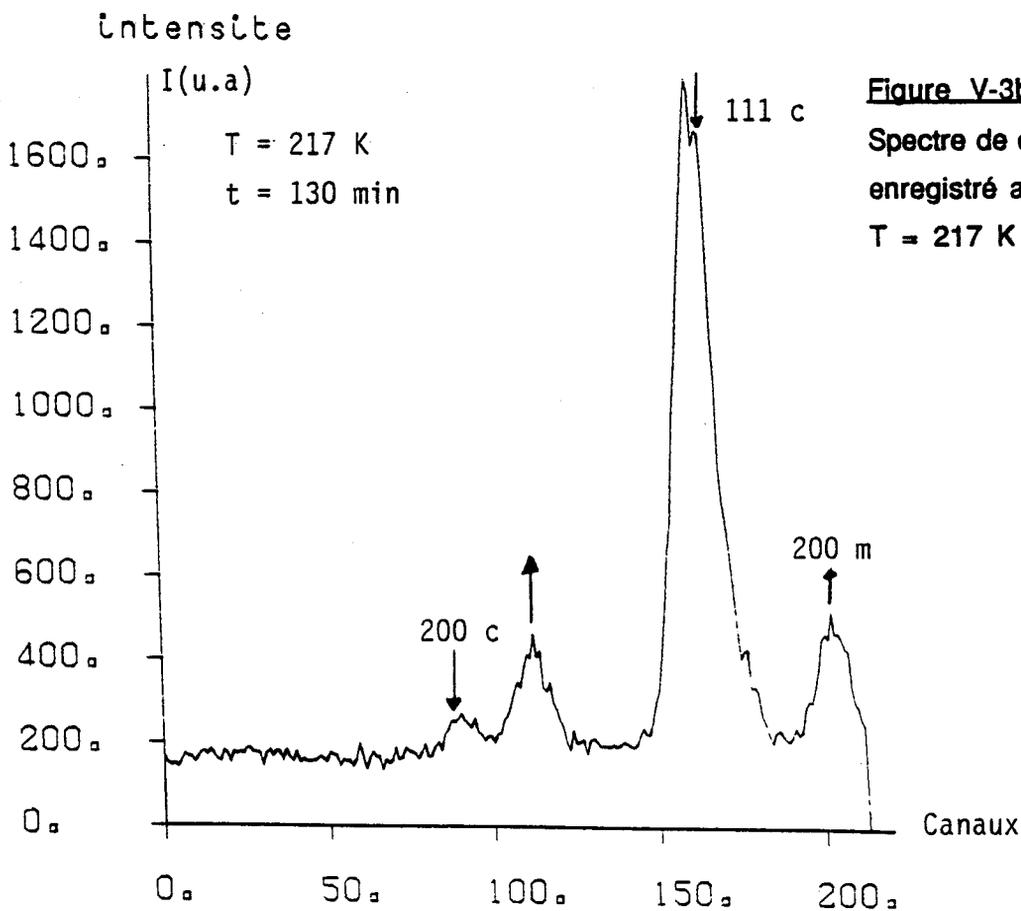


Figure V-3b

Spectre de diffraction des rayons X, enregistré après 130 min de recuit à T = 217 K (x=0).

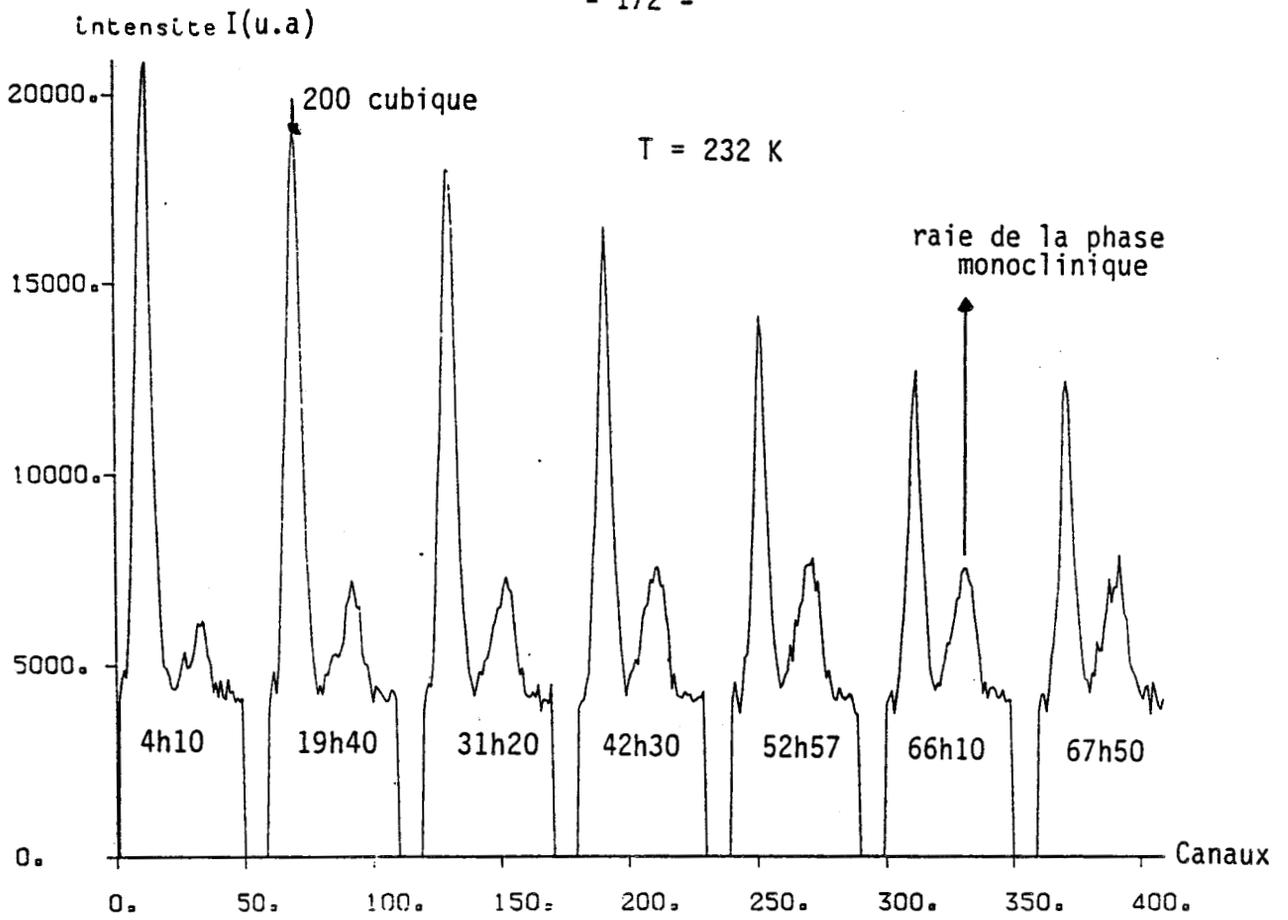


Figure V-4a

Croissance et décroissance simultanée d'une raie monoclinique et d'une raie cubique (200)₁ à différents instants de vieillissement, à T = 232 K (x=0).

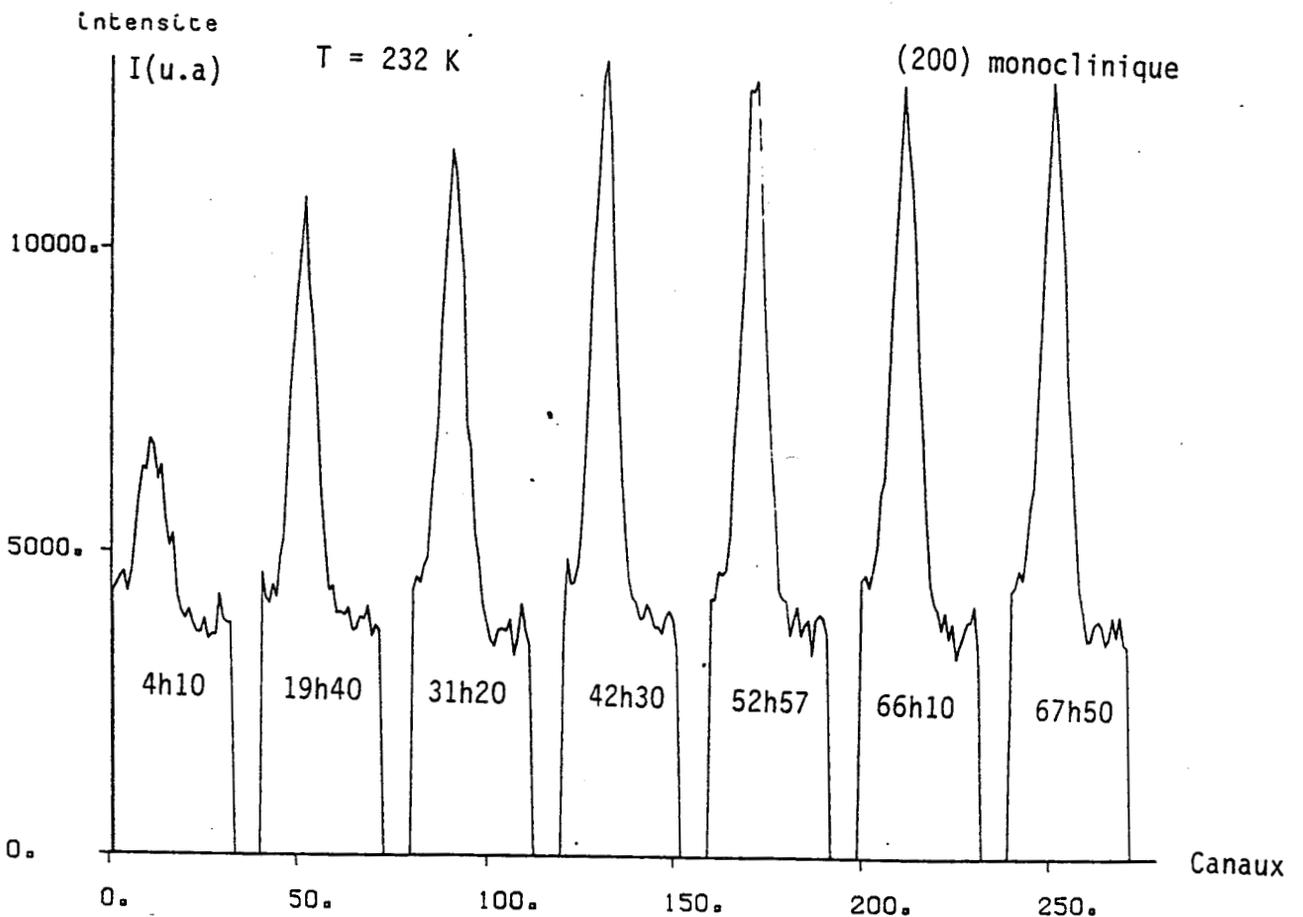


Figure V-4b

Croissance de la raie monoclinique (200) à différents instants de vieillissements

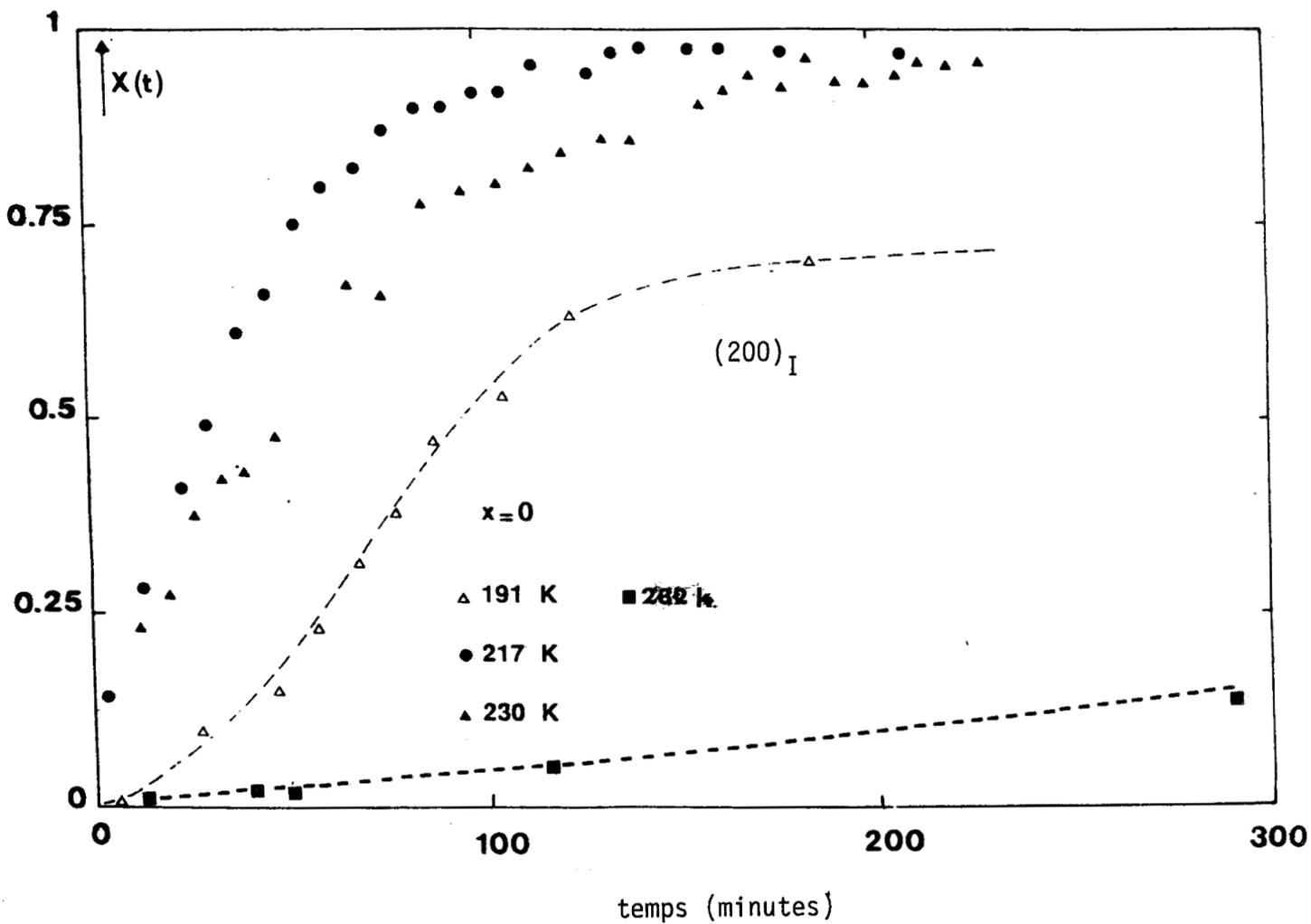


Figure V-5

Evolution de la quantité transformée du composé pur ($x=0$) à des températures différentes. Ces courbes sont obtenues en suivant la décroissance d'une raie de la phase métastable cubique $(200)_I$.

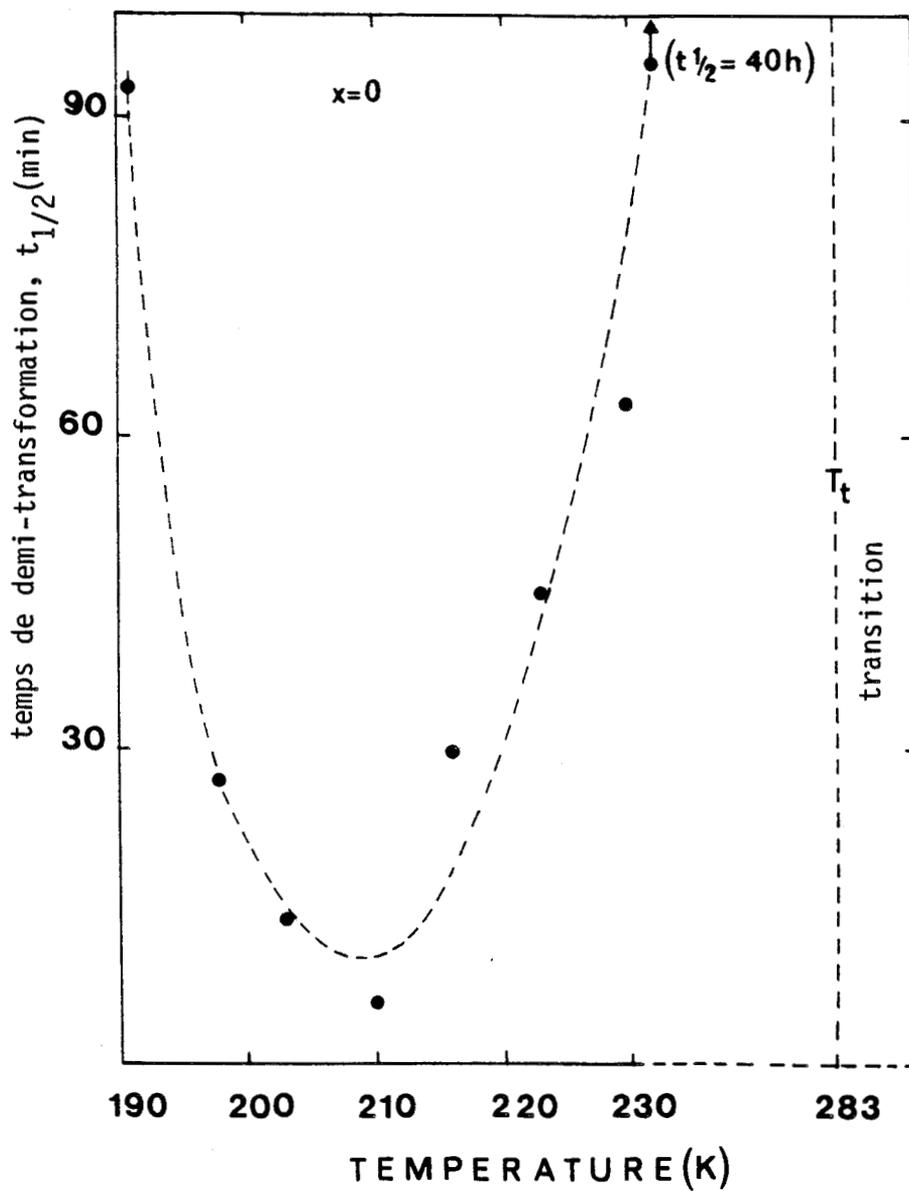


Figure V-6

Evolution du temps de demi transformation en fonction de la température ($x=0$). On observe que $t_{1/2}$ augmente de part et d'autre d'un minimum qui se situe à une température voisine de celle notée pour le composé mixte (Figure IV-3-14) 210 K.

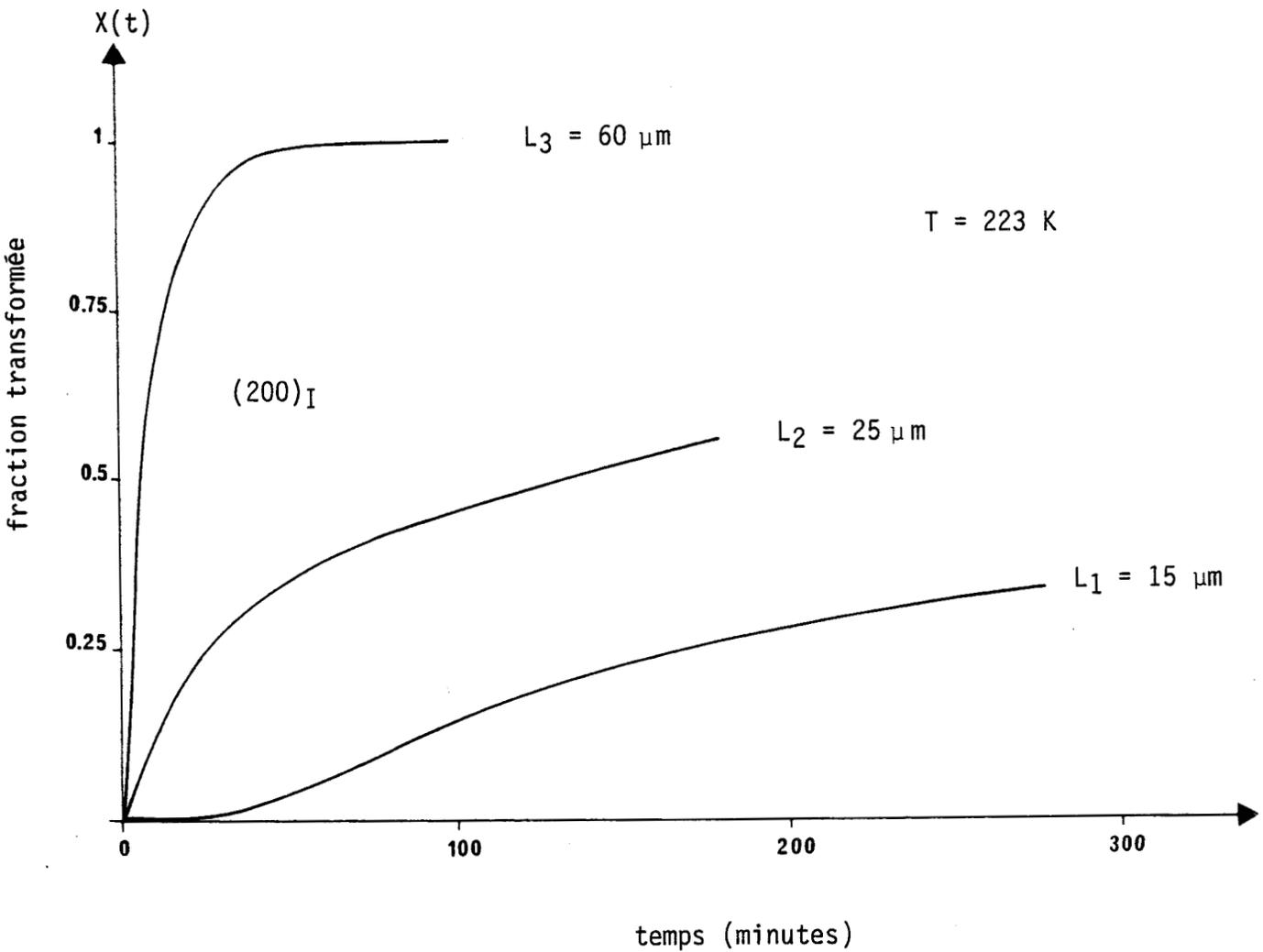


Figure V-7

Courbes de croissance enregistrées à la même température ($T = 223 \text{ K}$) pour des poudres de finesse différente ($x=0$). On constate que les cinétiques relatives aux poudres les plus fines sont les plus lentes.

V.3 - EFFET DE TAILLE DANS CN_{1-x} CL_x ADM (x=.25) [4], [5]

V.3.1 - Introduction

Lors d'expériences de diffraction des rayons X en temps réel effectuées sur des poudres du mélange de cyanoadamantane et de chloroadamantane (x=.25), nous avons noté, comme dans le cas du composé pur x=0, des variations considérables des cinétiques de transformation en fonction de la taille des grains.

En particulier à température donnée, les temps caractéristiques sont nettement supérieurs à ceux enregistrés sur monocristal.

Comme nous l'avons signalé précédemment, les phases en transformation des composés x=0 et x=.25 sont différentes et donnent des spectres de rayons X différents. Les spectres de la phase cubique et de la phase basse température du composé (x=.25) sont plus faciles à différencier que dans le cas x=0. D'autre part, nous connaissons les cinétiques de transformation sur monocristaux.

Nous avons donc pu effectuer une étude plus systématique de l'effet de taille dans le cas du composé mixte. Ces expériences ont été effectuées lors de vieillissements après trempe à 218 K à partir d'échantillons de granulométries différentes. Les résultats expérimentaux sont décrits ci-dessous. L'analyse est faite au paragraphe V.4.

V.3.2 - Expériences

V.3.2.1 - Caractère des spectres de diffraction X

- Température ambiante

Comme c'est en général le cas pour les phases très désordonnées - en particulier les phases "plastiques" - le spectre de diffraction X ne présente qu'un nombre très limité de raies intenses. Dans notre cas, les raies (200)_I et (111)_I émergent considérablement (spectre enregistré à température ambiante (Figure V-8)) pour des valeurs angulaires $2\theta \cong 18^{\circ}45'$ et $2\theta \cong 16^{\circ}$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

- Echantillon trempé

L'échantillon précédent étant trempé à 218 K, nous avons suivi l'évolution du spectre pendant 1000 minutes. Les figures V-9-a et V-9-b donnent les enregistrements effectués après 53 minutes et 991 minutes. Après 53 minutes, les raies de la nouvelle phase (III) commencent à apparaître. Une raie en particulier apparaît très distinctement pour $2\theta \cong 16^{\circ}55'$ entre les raies $(200)_I$ et $(111)_I$. Ces deux dernières s'affaissent au cours de la transformation mais subsistent notablement après 991 minutes (Figure V-9-b). Après ce temps de vieillissement, on distingue cependant de nombreuses raies. Deux raies intenses (notées A et B sur la figure V-9-b) avoisinant les raies intenses de la phase I. Nous n'avons pas cherché à indexer les raies de la phase III. Le spectre présenté sur la figure V-9-b montre la difficulté que l'on a à observer une transformation complète. Il est par conséquent difficile de suivre l'évolution de la fraction transformée $X(t)$ sur une raie de la nouvelle phase dont on ne peut connaître la valeur limite de l'intensité. Nous avons donc suivi également la disparition d'une raie cubique (en pratique $(200)_I$) qui nous donne avec plus de précision la fraction transformée par l'intermédiaire de $1-X(t)$. La croissance de la raie B dans l'aile de la raie $(200)_I$ impose de déconvoluer ces deux raies.

V.3.2.2 - Taille des grains

Par un broyage plus ou moins fort, nous avons obtenu des poudres dont les grains ont des distributions de tailles différentes. Après chaque expérience, nous avons mesuré la taille des grains utilisés à l'aide d'un microscope. Des photos ont été prises Figures V-10-a et V-10-b qui permettent d'observer la distribution de taille.

En plus des résultats sur monocristaux présentés au chapitre IV.3, nous avons effectué des études sur trois poudres de granulométrie différentes. Nous avons estimé les tailles moyennes de grains correspondant à chacune de ces poudres à environ $L_1 \cong 70 \mu\text{m}$, $L_3 \cong 13 \mu\text{m}$ et $L_1 < L_2 < L_3$. Les photographies (Figures V-10-a et V-10-b) ont rapport respectivement aux poudres les moins fines et les plus fines. Ces photographies montrent qu'il y a une distribution de taille. Les tailles que nous donnons ne sont en fait qu'un ordre de grandeur.

Une étude plus systématique nécessiterait de contrôler parfaitement la taille des grains en délimitant étroitement la distribution de taille.

V.3.2.3 - Description des résultats expérimentaux

Nous présentons ici les détails de quelques expériences de vieillissement isotherme. Des échantillons de différentes tailles de grains ont été trempés rapidement à la même température $T = 218$ K. Les évolutions de la fraction transformée déduites de V.2.2 sont pour chaque taille tracées dans le même repère sur la Figure V-11. L'évolution suivie sur un monocristal est celle décrite au § IV.3 du chapitre IV. Elle est obtenue en suivant la raie de surstructure (300). Elle présente une période d'incubation faible de l'ordre de 5 minutes où le pic est stationnaire et nul. Ensuite, il y a évolution très rapide et la saturation est atteinte en moins de 100 minutes. Nous rappelons que l'allure de cette courbe est sigmoïdale et symétrique par rapport au temps de demi transformation avec $t_{1/2} = 45$ minutes.

Les expériences effectuées sur poudre présentent une moins bonne résolution temporelle rendant l'analyse moins précise : les temps de comptage minimums utilisables en pratique sont de 300 secondes. Bien que cela soit difficile à discerner toutes les cinétiques effectuées sur une poudre présentent une période d'incubation du même ordre de grandeur ≈ 5 minutes quelle que soit la taille.

Pour l'échantillon de poudre de taille de grains L_1 , la vitesse de transformation est maximum à $t = 100$ minutes, ensuite, elle diminue progressivement. La saturation est atteinte après 180 minutes de recuit avec un temps de demi transformation de l'ordre de 47 minutes.

L'évolution temporelle $X(t)$ de l'échantillon de taille de grain L_2 , montre que le taux de transformation atteint son niveau maximum après 300 minutes de trempe avec un temps de demi transformation de l'ordre de $t_{1/2} = 70$ minutes.

Pour l'échantillon de poudre très fine de taille de grains $L_3 \approx 13 \mu\text{m}$, la cinétique est très nettement plus lente que dans le cas précédent. La courbe de croissance est cependant une sigmoïde dont la partie finale est extrêmement trainante. Contrairement aux cas précédents, l'inversion de courbure se produit quand le taux de transformation est encore très faible (environ 25-30 %), soit 300 minutes après la trempe. Le niveau est si faible pendant les premières 100 minutes qu'il est difficile d'estimer un temps d'incubation. Il semble malgré tout que la durée d'incubation pendant laquelle $X(t)$ est strictement nul n'est guère supérieur aux temps d'incubations observés pour les autres cas [6]. Le niveau de saturation n'a pas pu être atteint, le taux de transformation est de 70 % après 23 heures de recuit et le temps de demi transformation est de 490 minutes environ.

V.4 - ANALYSE GENERALE

V.4.1 - Composé mixte (x=.25)

Les changements observés sur la Figure V-11 pour les différentes tailles de grains sont de deux types.

On note :

1) *Une modification de la forme des courbes.* Celles-ci deviennent de plus en plus dissymétriques quand la taille de grain diminue avec développement très trainant de la partie terminale.

2) *Une évolution de la durée globale de transformation.* Si l'on caractérise cette durée par le temps de demi transformation ($t_{1/2}$), on note un accroissement considérable de $t_{1/2}$ quand la taille de grain diminue.

Taille	Monocristal 0,8 mm	$L_1=70 \mu\text{m}$	$L_1 < L_2 < L_3$	$L_3 \cong 13 \mu\text{m}$
$t_{1/2}(\text{min})$	45	47	70	490

Comme nous l'avons noté précédemment, une telle évolution est bien attribuable en premier lieu à la taille elle-même. Les défauts qu'un broyage peut introduire ne peuvent que rendre la nucléation plus hétérogène donc plus rapide [7].

En raison de la forme sigmoïdale des courbes, nous avons cherché à les analyser dans le cadre des modèles phénoménologiques d'Avrami (J.M.A.K.) [8], décrit précédemment (§ IV.2.2) par la loi du type :

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n$$

Les tentatives d'ajustement sur une loi de ce type pour les différentes tailles sont reportées sur les Figures V-12-a,b,c.

Rappelons que dans le cas du monocristal, nous avons trouvé un exposant égal à 4 qui traduit la nucléation et croissance à trois dimensions.

Pour les échantillons de poudre, les exposants sont largement inférieurs à 4. Cela reflète les dissymétries observées. Les meilleurs ajustements ont donné

	L_1	L_2	L_3
Taille (μm)	70	$L_1 < L_2 < L_3$	13
n	2	2,16	0,93

Il faut noter cependant que les ajustements sur une loi à un seul coefficient ne sont pas parfaits : il y a des écarts notables à un comportement d'Avrami en particulier au temps long où les cinétiques traînent systématiquement davantage. Pour mettre en évidence cette évolution de la forme des courbes, nous les avons reportées en échelle réduite ($t/t_{1/2}$) sur la Figure V-13. Nous avons également représenté $1-X(t)$ en échelle semi-logarithmique. Cela devrait permettre de voir si dans un certain interval de temps, la cinétique de transformation est commandée par un mécanisme du 1er ordre ($X(t) \cong 1 - \exp(-\frac{t}{\tau})$). Les courbes correspondant aux différentes tailles sont reportées sur les Figures V-14-a,b,c.

On constate qu'effectivement les étapes finales de transformations donnent une droite. Dans tous les cas, cela est bien vérifié après 50 minutes, ce qui semble indiquer que l'on a alors affaire à un même mode de transformation très différent de celui enregistré sur monocrystal.

V.4.2 - Composé x=0

La représentation des évolutions temporelles en échelle logarithmique (Figure V-15) montre que toutes les transformations comportent une importante partie linéaire. Les pentes varient en fonction de la température, de la même manière que le temps de demi transformation. Ce type de comportement suggère ici encore que la cinétique de transformation est essentiellement commandée par un mécanisme du premier ordre. L'évolution de la fraction transformée est bien décrite par une exponentielle, c'est-à-dire une loi d'Avrami [8] avec exposant $n=1$.

$$X(t) = 1 - \exp - \frac{t}{\tau}$$

où τ est le temps caractéristique de la transformation.

V.5 - DISCUSSION

V.5.1 - Effet de taille

Si une transformation se produit par mécanisme de nucléation et croissance (caractérisé par une vitesse de nucléation homogène J_s et une vitesse de croissance G) on peut en fait concevoir deux situations extrêmes schématisées sur la Figure V-16.

i) L'échantillon est monocristallin et gros (Figures V-16.a,c)

C'est en fait la situation dans laquelle nous nous sommes implicitement placés (§ IV.2.2) dans le cas des cinétiques phénoménologiques d'Avrami. Dans ce cas la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance interviennent dans la définition du temps caractéristique de transformation

$$\tau_A = (J_s G^3)^{-1/4}$$

et la fraction transformée évolue selon la "loi sigmoïdale"

$$X(t) = 1 - \exp - \left(\frac{t}{\tau_A} \right)^4$$

τ_A est indépendant de la taille de l'échantillon.

ii) Si l'on imagine que l'échantillon (Figures V-16.b,d) pour un même volume global que le précédent, est en fait formé d'un ensemble de très petits grains (de dimension L), l'évolution de $X(t)$ est très différente même si les paramètres J_s et G sont inchangés. En effet, pour une taille suffisamment petite, un grain porteur d'un germe de taille critique r_c est très vite envahi par croissance. La croissance s'arrête aux frontières du grain microscopique. Dans ce cas, la fraction transformée au temps t est la fraction de grains nucléés au temps t .

soit \mathcal{N} le nombre de grains nucléés

\mathcal{N}_T le nombre total de grains

Pendant dt la proportion de grains nucléés est :

$$d\mathcal{N} = (\mathcal{N}_T - \mathcal{N}) \times L^3 \cdot J_s dt \quad [V-1]$$

où $(\mathcal{N}_T - \mathcal{N}) \cdot L^3$ est le volume dans lequel peut se produire une nucléation au temps t .

La fraction transformée s'écrit :

$$dX = d \left(\frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}_T} \right) = (1-X) \cdot L^3 J_s dt \quad [V-2]$$

d'où

$$X(t) = 1 - \exp - \frac{t}{(J_s L^3)^{-1}} \quad [V-3]$$

On a alors un mécanisme du 1er ordre avec un temps caractéristique uniquement déterminé par la vitesse de nucléation

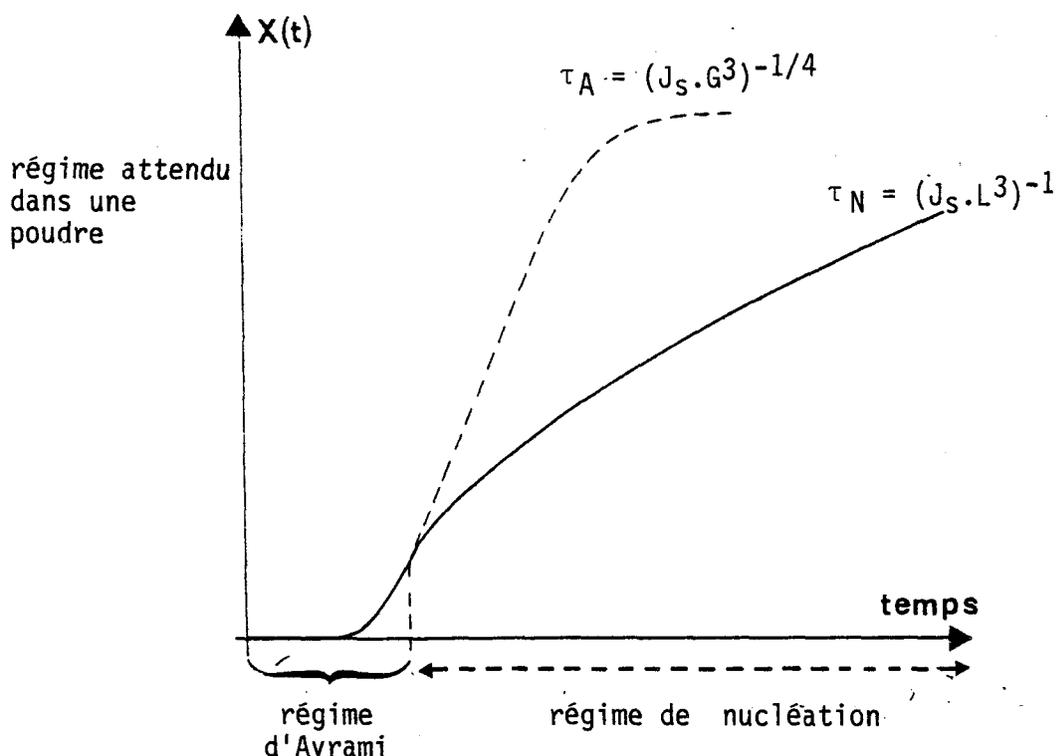
$$\tau_N = (J_s L^3)^{-1} \quad [V-4]$$

contrairement à τ_A , τ_N est indépendant de la vitesse de croissance et très dépendant de la taille de l'échantillon. Contrairement à une cinétique d'Avrami où J_s et G sont mêlés, une cinétique en régime de nucléation permet théoriquement, si L est connue de déterminer la valeur de J_s .

On constate donc que par le seul effet de la réduction de la taille de grain, le mode de transformation change et devient essentiellement déterminé par la vitesse de nucléation, les conséquences envisageables sont les suivantes.

- En échantillon massif , on attend le régime universel d'Avrami, sigmoïdal, indépendant de la taille. Mais au cours du temps, pendant la transformation, le volume resté libre, diminue et se fractionne, on se rapprochera donc petit à petit de la situation envisagée précédemment avec évolution vers un régime exponentiel de temps caractéristique τ_N .

- Dans le cas de poudres fines, on attend un régime sigmoïdal au début suivi d'une évolution exponentielle d'autant plus développée que la taille est petite.



Il faut noter que cet effet de taille ne peut être visible que si les paramètres J_S et G ne sont pas modifiés par le mécanisme de réduction de taille. Une modification de J_S , par introduction de défaut, modifie bien sur le schéma présenté ci-dessus. L'analyse théorique de ce phénomène (Descamps et al. [9]) montre le rôle prédominant de la dimension caractéristique implicite ξ [10] contenue dans la définition de J_S et G

$$\xi = \left[\frac{G}{J_S} \right]^{\frac{1}{d+1}} \quad [V-5]$$

V.5.2 - Interprétation des résultats

- Echantillon du composé $x=0$

Une cinétique du 1er ordre est observée dans les expériences sur poudre effectuées sur le composé $x=0$ (Figure V-15) et suggère que la nucléation est le mécanisme déterminant de transformation. Nous avons eu confirmation de ce fait en observant que, sur monocristal, l'apparition de la phase II en fonction du temps se fait très brutalement, après une nucléation tout se passe comme si l'échantillon cristallin une fois nucléé, est immédiatement transformé. Malheureusement, cette transformation détruit le cristal.

- Echantillon du composé x=.25

Le changement continu de régime est vu plus facilement sur ce composé : la présence d'une longue queue exponentielle dans les cinétiques a été mise en évidence très nettement dans l'analyse des résultats (Figure V-13).

Pour l'échantillon avec poudre très fine (L_3), la cinétique devient vite très lente et nous n'avons pas pu la suivre plus d'une journée ($X(22h) \cong 70\%$). Pour vérifier parfaitement la loi exponentielle, plusieurs jours auraient été nécessaires. Pour cette taille de grain, nous ne pouvons donc estimer qu'une valeur minimum du temps de relaxation $\tau_N(L_3)$.

L'évolution de la forme des courbes de croissance et l'augmentation de $t_{1/2}$ quand L décroît est expliqué par les équations V-3 et V-4.

Si l'on admet que les parties terminales décrites sur les Figures V-14.a,b,c sont exponentielles, on peut obtenir les temps caractéristiques suivants :

Taille (μm)	$L_1 \cong 70 \mu\text{m}$	$L_1 < L_2 < L_3$	$L_3 \cong 13 \mu\text{m}$
Temps caractéristique (min)	30'	40'	≥ 1000

On constate que, étant donnée la valeur très approximative de la taille moyenne de grain, les temps de relaxation vérifient approximativement la relation prédite pour un régime de nucléation.

$$\frac{\tau_{L_A}}{\tau_{L_B}} = \frac{(J_s L_A^3)^{-1}}{(J_s L_B^3)^{-1}} = \frac{L_B^3}{L_A^3} \quad [V-6]$$

En particulier l'expérience avec la taille L_3 où l'effet est le plus net, permet d'obtenir une estimation de la vitesse de nucléation : $\tau_N \geq 1000$ min pour un échantillon de taille moyenne $13 \cdot 10^{-6}$ m. La vitesse de nucléation à $T = 218$ K peut être estimée à :

$$J_s = \frac{1}{L_3^3 \tau_N} \cong \frac{1}{(13 \cdot 10^{-6})^3 \times 60 \times 1000} \cong 10^{10} \text{ noyaux/m}^3 \cdot \text{s}$$

C'est la valeur limite que nous avons utilisée dans la discussion du chapitre IV.

Il apparaît que ce composé est un système très intéressant pour étudier l'effet de la taille sur une cinétique de transformation. Des investigations expérimentales systématiques seraient cependant nécessaires sur des échantillons ayant une taille et une distribution de taille contrôlées.

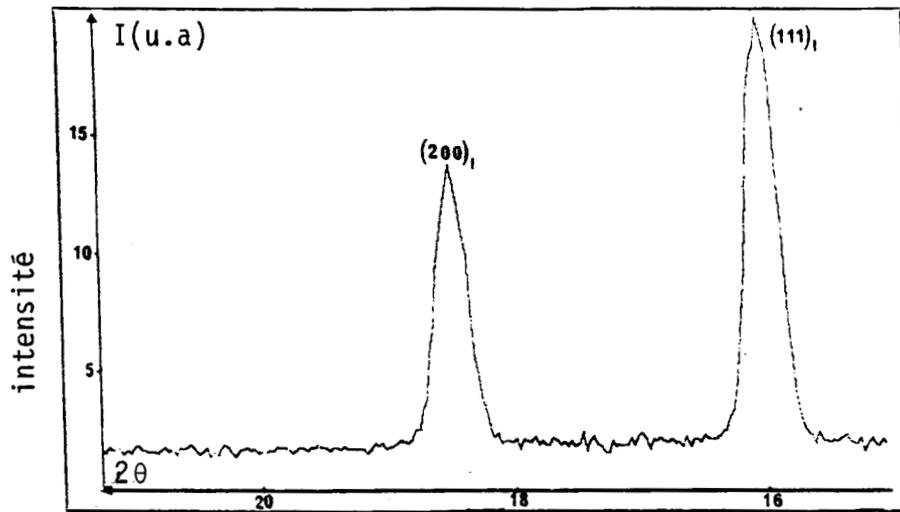


Figure V-8

Spectre de diffraction des rayons X, enregistré à température ambiante dans la phase plastique de $CN_{1-x}CL_x$ ($x=.25$). Les raies les plus intenses sont la $(200)_I$ et $(111)_I$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

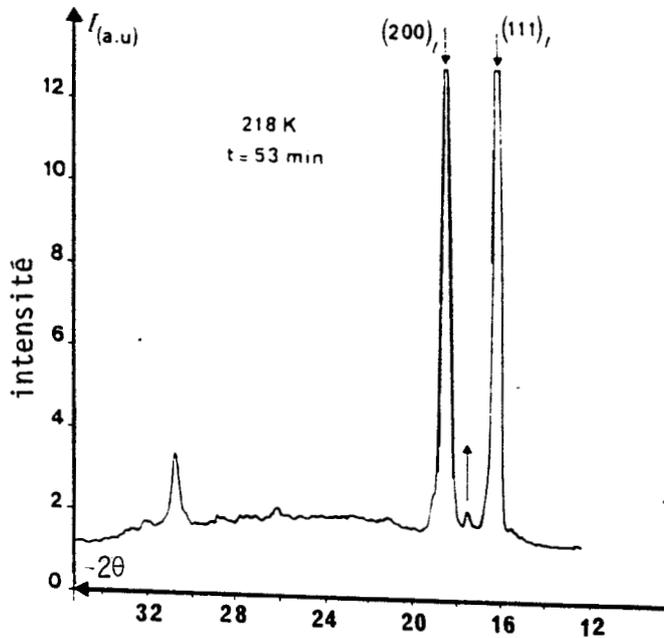


Figure V-9a

Enregistrement du spectre de diffraction des rayons X, effectué après 53 minutes de recuit à $T = 218 \text{ K}$. Les raies de la nouvelle phase commencent à apparaître ($x=.25$).

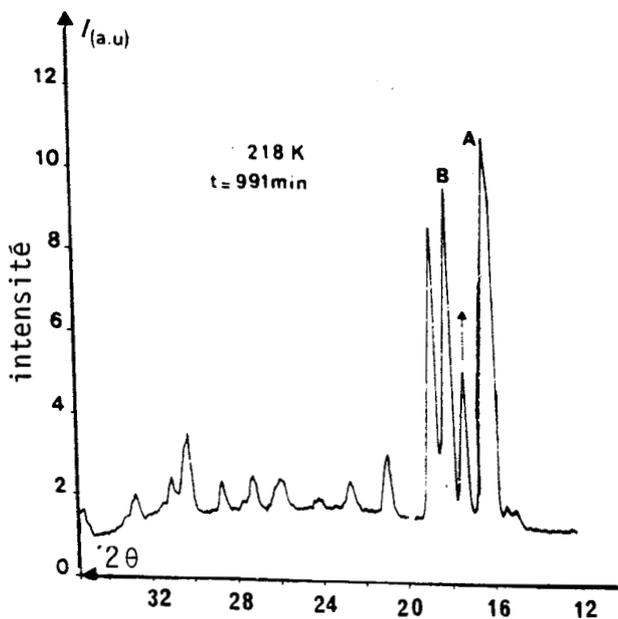


Figure V-9b

Enregistrement du spectre de diffraction des rayons X, effectué après 991 min de vieillissement à 218 K : on distingue de nombreuses raies intenses ($x=.25$).

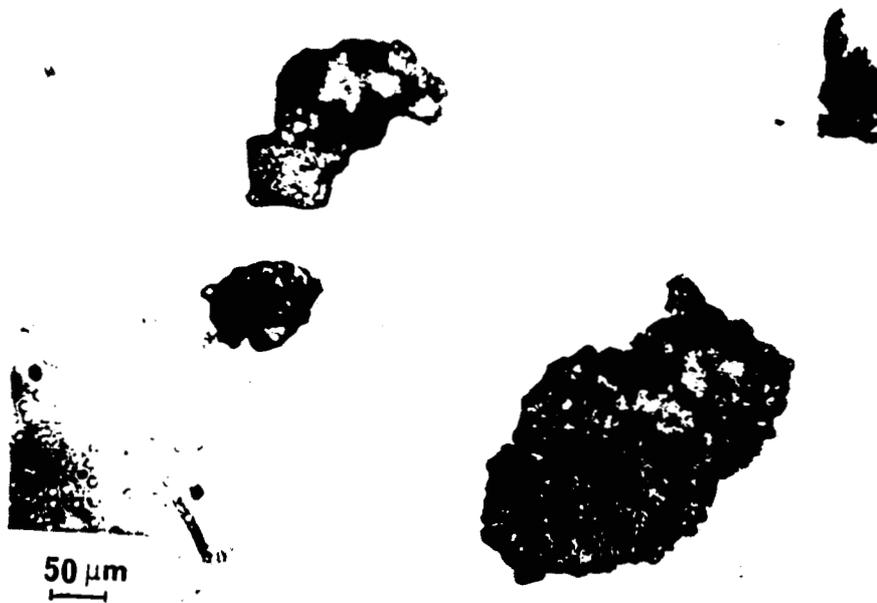


Figure V-10a

Distribution de tailles de grains d'une poudre moins fine.
On déduit une taille moyenne $L_1 \cong 70 \mu\text{m}$ ($x=.25$).



Figure V-10b

Distribution de tailles de grains d'une poudre fine ($x=.25$). On déduit une taille moyenne $L_3 \cong 13 \mu\text{m}$ (les taches claires sur les 2 photographies sont liées à des défauts sur l'objectif du microscope).

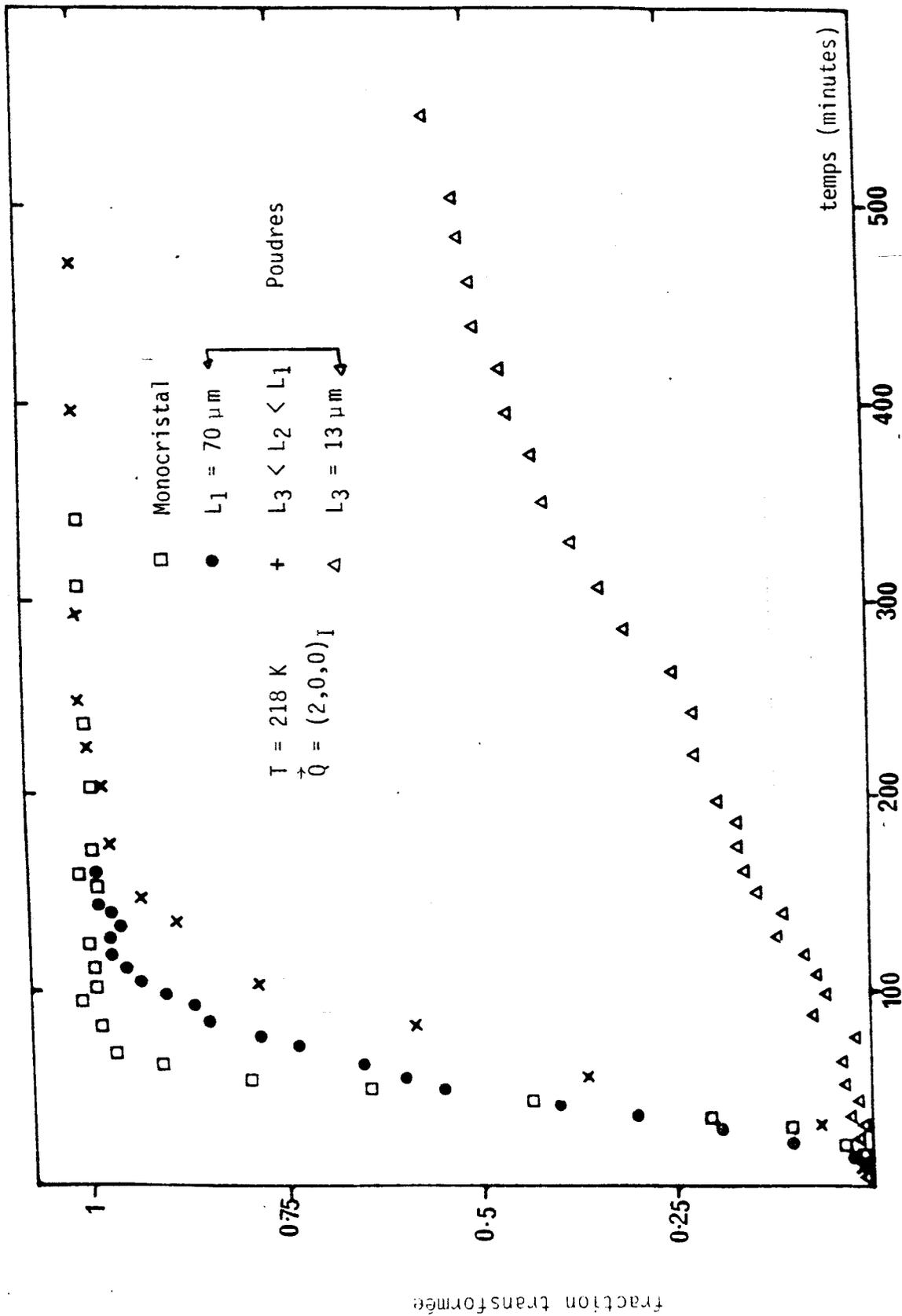


Figure V-11

Evolution de la fraction transformée au cours du temps pour différentes tailles de grains après trempe à $T = 218 \text{ K}$. Les échantillons monocristallin, poudres de tailles L_1 et L_2 atteignent une saturation nette respectivement après 100 min, 100 min et 300 min de recuit. Cependant pour la poudre fine de taille L_3 , nous n'avons pu observer de saturation dans les temps raisonnables ($x=25$).

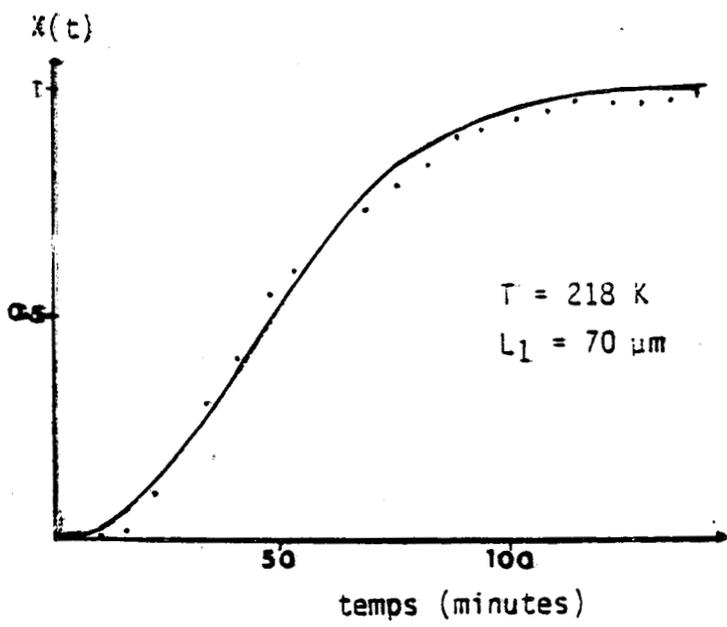


Figure V-12a
Tentative d'ajustement sur
une loi d'Avrami ($n \approx 2$).

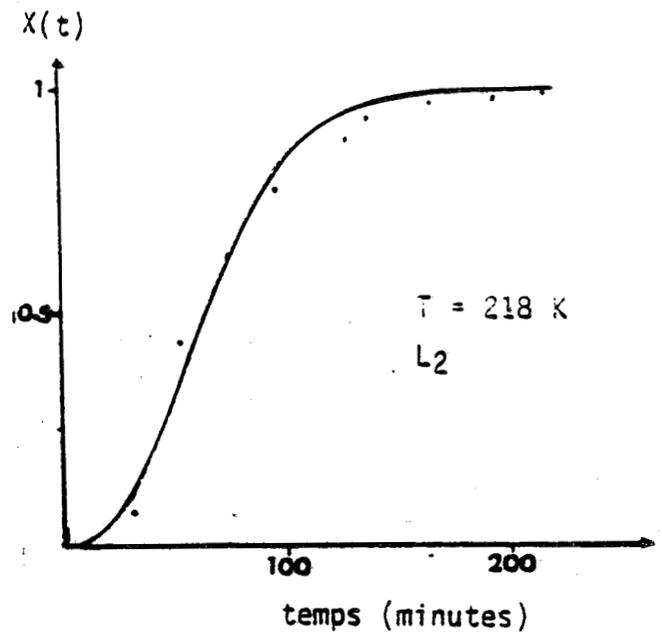


Figure V-12b
Tentative d'ajustement sur
une loi d'Avrami ($n \approx 2.16$).

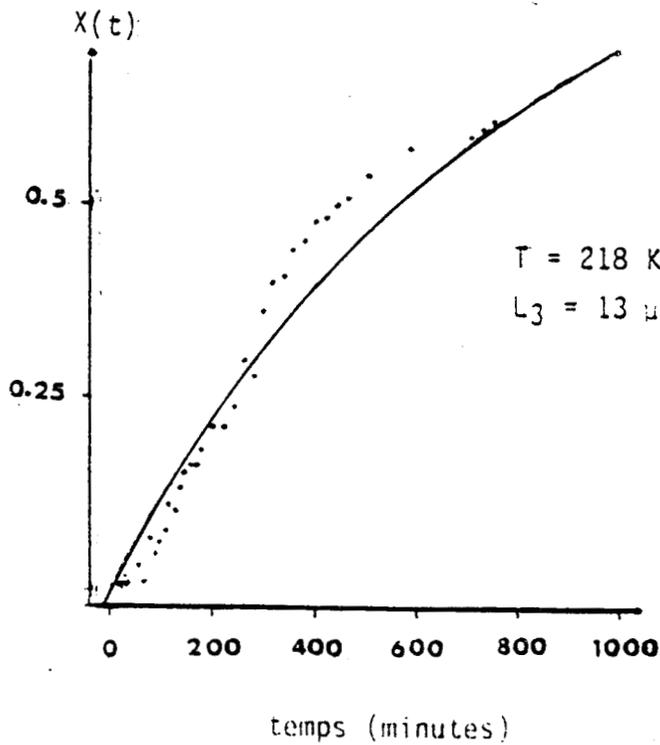


Figure V-12c
Tentative d'ajustement sur une loi d'Avrami. On trouve ($n \approx 0.93$)

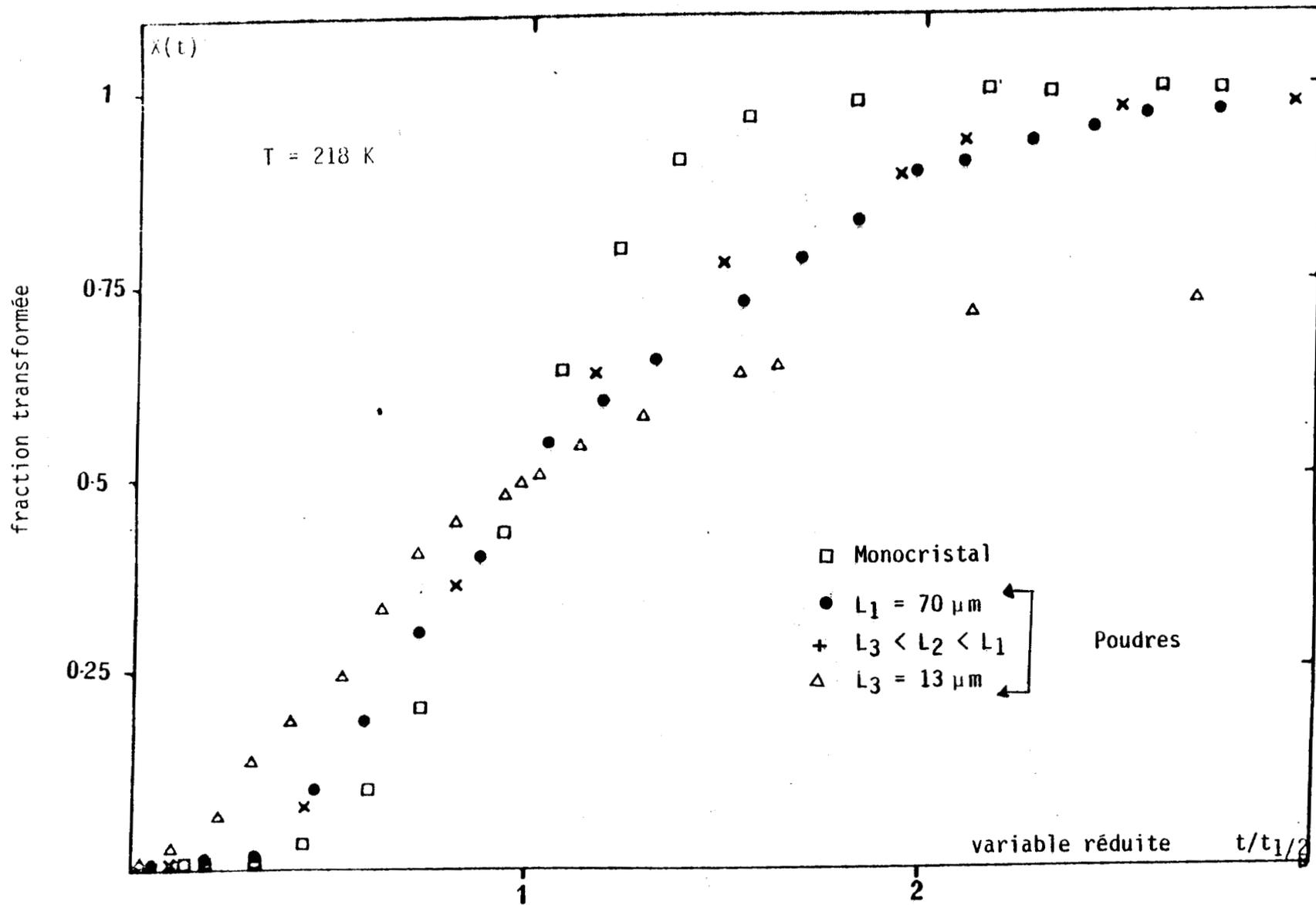


Figure V-13

Evolution de la fraction transformée en fonction de la variable réduite $t_{1/2}$.

On constate qu'une dissymétrie apparaît de plus en plus nettement lorsque la taille décroît ($x=0.25$).

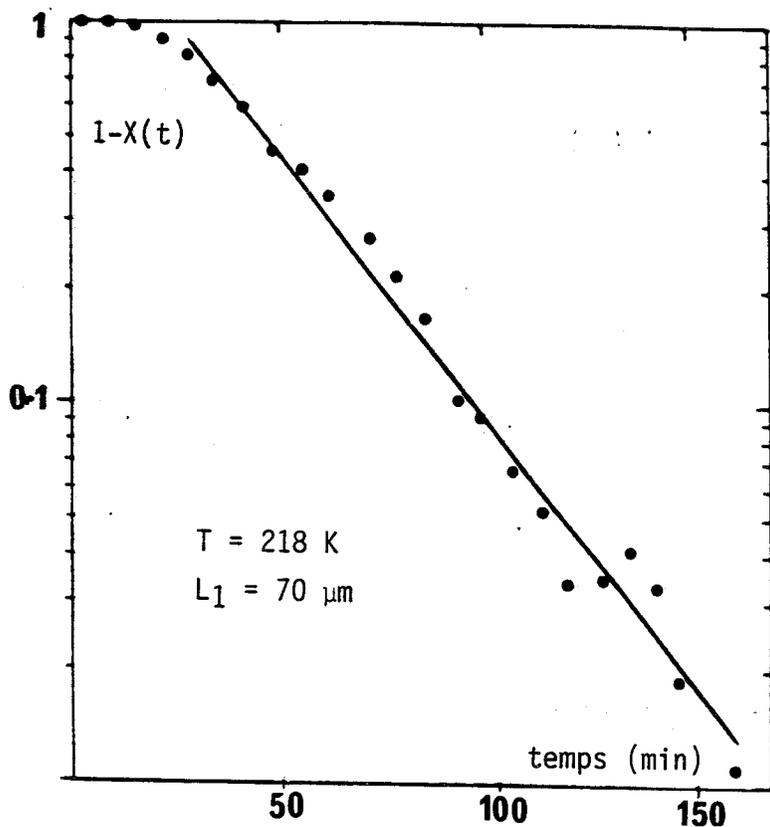


Figure V-14a

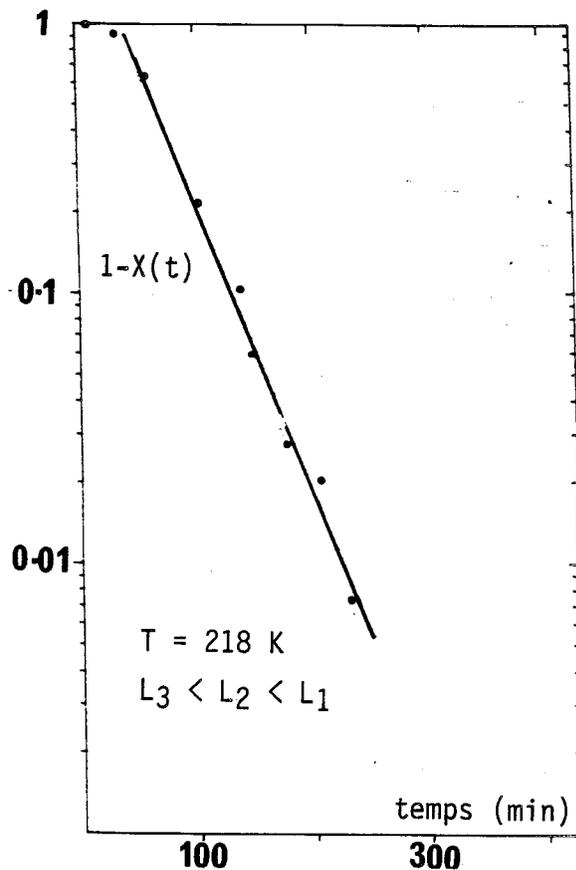


Figure V-14b

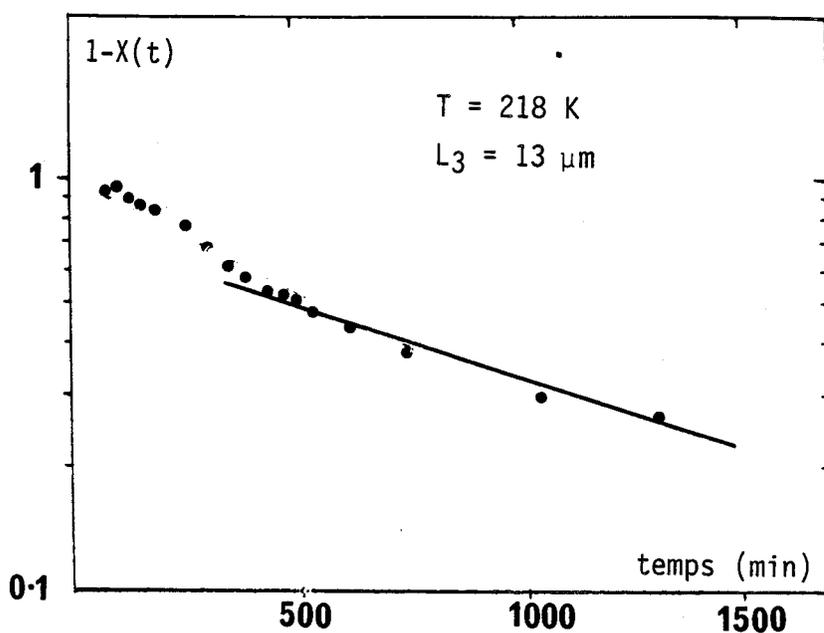


Figure V-14c

Tracé de $(1-X(t))$ en échelle semi logarithmique ; il montre que toutes les étapes finales donnent une droite. On note donc que la cinétique de transformation est commandée par un mécanisme du 1er ordre qui n'est pas le cas sur le monocristal ($x=.25$).

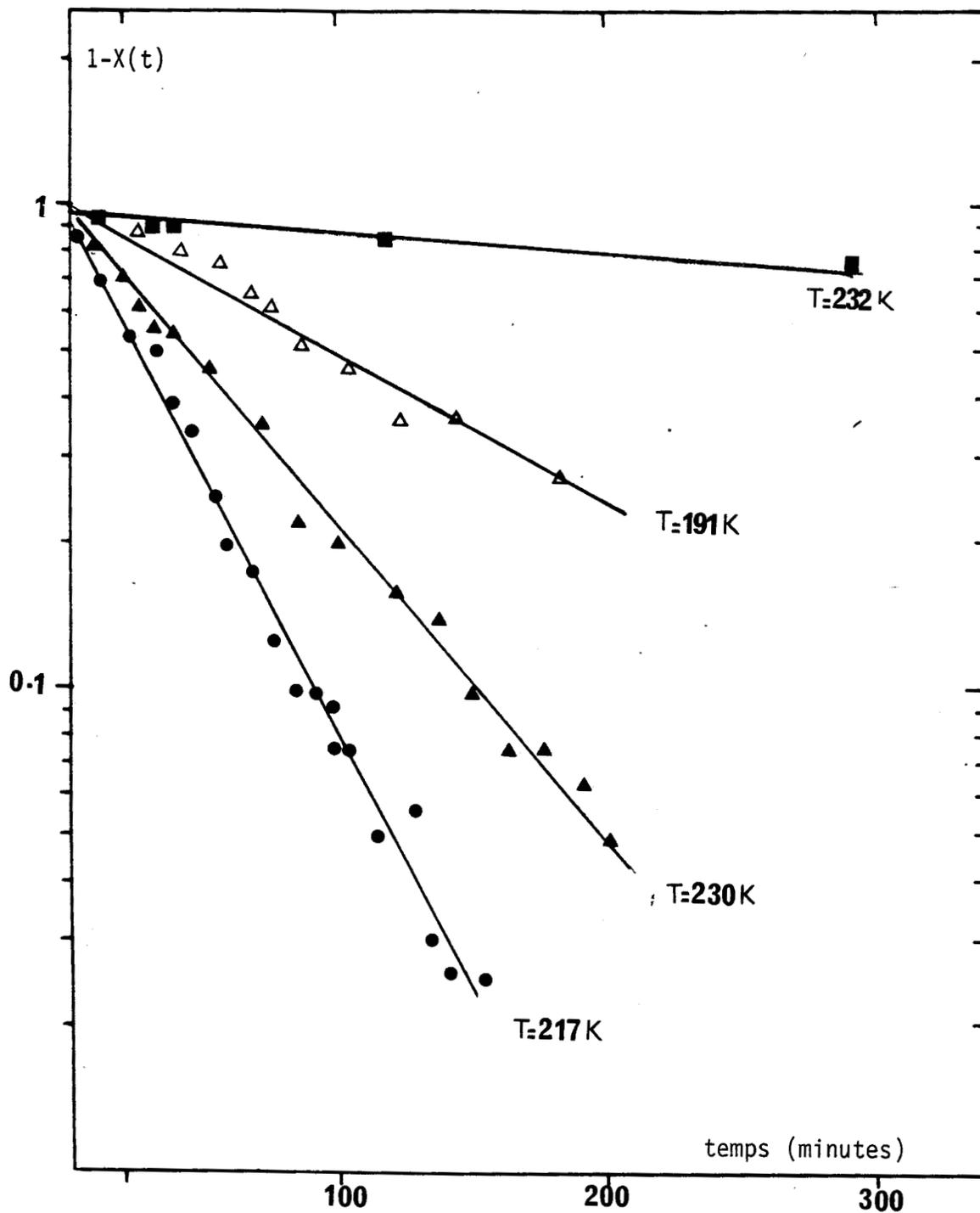


Figure V-15

Représentation des évolutions temporelles (dans le composé pur $x=0$) en échelle semi logarithmique qui montre que toutes les transformations comportent une partie linéaire. Ce type de comportement suggère (comme dans le composé mixte) que la cinétique de transformation est commandée par un mécanisme du 1er ordre.

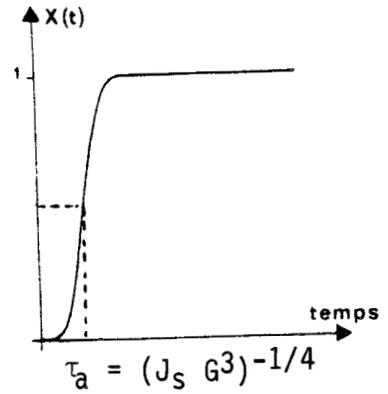
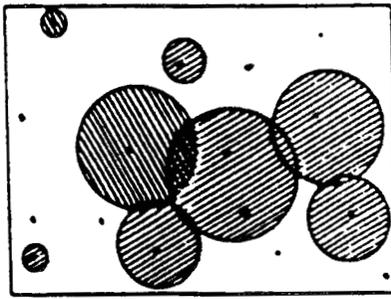
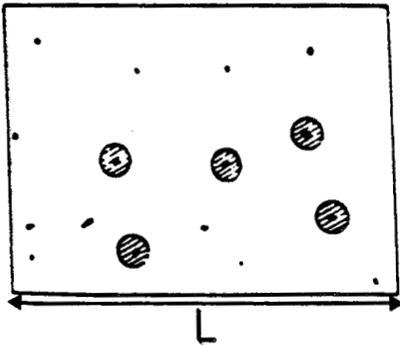


Figure V-16a

Figure V-16c

Echantillon monocristallin

Echantillon monocristallin

"Régime d'Avrami"

La fraction transformée dans le cas d'un monocristal évolue selon la "loi sigmoïdale d'Avrami"

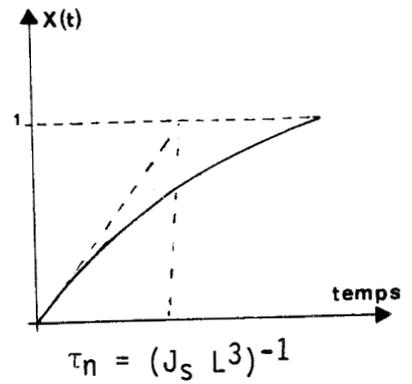
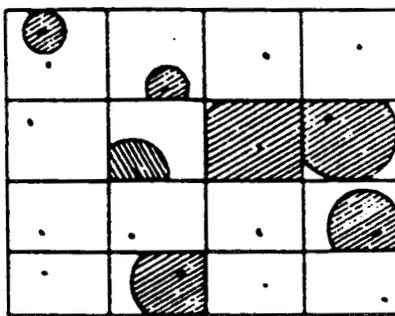
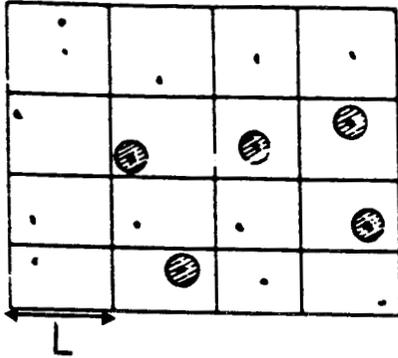


Figure V-16b

Figure V-16d

Poudre fine

Poudre fine

"Régime de nucléation"

L'évolution temporelle de la fraction transformée dans le cas d'une poudre fine donne un comportement différent de celui d'Avrami.

REFERENCES

- [1] M. DESCAMPS and C. CAUCHETEUX, J. Phys. C. : Solid State Phys. (1987) 20, 5073-5095.
- [2] M. FOULON, J.P. AMOUREUX, J.L. SAUVAJOL, J.P. CAVROT, M. MULLER, J. Phys. C., Solid State Phys. (1984) 17, 4213.
- [3] Rapport final pour le Contrat avec la DRET "Transition vitreuse et évolution spontanée des phases métastables du cyanoadamantane", Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires UA 801, Lille I (1985).
- [4] M. EL ADIB, M. DESCAMPS, N.B. CHANH, "IV Colloque Diffraction X", CNRS Meudon Bellevue, 18-19 Octobre 1988.
- [5] M. EL ADIB, M. DESCAMPS, N.B. CHANH, Phase Transition (1989), Vol. 14, 85-96.
- [6] J.P. DUMAS, J. Phys. C. : Solid State Phys. (1979), Vol. 12, 2225.
- [7] K.C. RUSSEL, Nucleation in Solids : The Induction and Steady State Effects, Adv. in Colloid and Interface Science (1980), 13, 205.
- [8] M. AVRAMI, J. Chem. Phys. (1939) 7, 1103 (1940) 8, 212 (1941) 9, 177.
- [9] M. DESCAMPS, H. HILHORST, à paraître.
- [10] Y. YAMADA, N. HAMAYA and J.D. AXE, S.M. SHAPIRO, Physical Reviews Letters (1984) 53, 17, 1665.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

Nous allons passer en revue les apports originaux de cette étude par diffraction des rayons X en temps réel d'un cristal plastique trempé.

A la suite des travaux référencés en [1], consacrés au cyanoadamantane, nous avons surtout étudié le composé mixte avec du chloroadamantane : $CN_{1-x} Cl_x$ ADM ($x=.25$). Magnier et Foulon avaient montré préalablement [2,3] qu'il est possible de tremper la phase plastique de ce composé et que l'analyse enthalpique différentielle révèle au réchauffage deux pics endothermiques vers 170 K et 237 K.

1) Nous avons montré que contrairement au composé pur ($x=0$), la phase stable qui se développe à basse température ("phase III") est associée à la croissance de pics de diffraction en bord de zone de Brillouin au point X. Par réchauffage nous avons pu suivre la disparition de ces raies à la transition de phase à $T_t = 237$ K. Cela donne une idée de l'évolution du paramètre d'ordre au voisinage de cette transition du 1er ordre. Les phases basses températures des composés $x=0$ (II) et $x=.25$ (III) sont donc différentes, respectivement associées aux points de bord de zone L et X. La phase III n'existe que de manière métastable dans le composé $x=0$.

Lors d'un réchauffage rapide du cristal trempé puis recuit, on peut observer le rétablissement de la phase métastable I homogène par disparition transitoire des raies de point X à $T \cong 183$ K. Cette réversion du spectre a été observée sur les composés $x=0$ [1] et $x=.25$.

En réchauffant extrêmement lentement le cristal, nous avons pu montrer qu'il est possible d'échapper à cette réversion en n'observant que la transition à $T_t = 237$ K. Cela permet de prouver définitivement que la réversion observée est un pur phénomène de non équilibre : il faut noter qu'elle est la signature de l'anomalie endothermique observée en A.E.D [2] et attribuée à la transition vitreuse.

2) Nous avons suivi systématiquement la cinétique isotherme d'évolution d'une raie de surstructure ($\vec{Q} = 300$) après trempe à différentes températures dans le domaine $150 \text{ K} < T < 237 \text{ K}$.

Les différentes courbes de croissance ont été analysées à l'aide de lois d'échelle. La modification de la forme des courbes, associée à une évolution anormale de la durée de vie de l'état métastable, laisse penser que l'on approche la limite intrinsèque de métastabilité vers 165-170 K. Cela est confirmé par le calcul de la barrière de nucléation à partir de valeurs

plausibles d'énergie d'interface (I-III) qui montre que l'on attend des valeurs de l'ordre de quelques kT dans ce domaine de température.

Ce sont les temps de résidence moléculaires exceptionnellement lents de ce système non diffusif qui permettent d'atteindre cette limite.

3) Par une étude analogue sur poudre des composés $x=0$ et $x=.25$, nous avons pu mettre en évidence un important effet de la taille des cristaux : plus les grains sont de petite dimension, plus les courbes de croissance sont dissymétriques et plus le temps de transformation est long. Cela rend compte d'une influence croissante du mécanisme de nucléation sur le mécanisme de croissance.

Ce travail devrait se prolonger :

- 1) par une analyse plus théorique et quantitative de la transition de phase (I-III), et de sa cinétique,
- 2) par une étude systématique et quantitative de l'effet de taille.

REFERENCES

- [1] C. CAUCHETEUX, Thèse d'Université Lille I (1987).
- M. DESCAMPS and C. CAUCHETEUX, J. Phys. C. : Solid State Phys. (1987) 20,
5073-5095.
- [2] M. FOULON, Thèse d'état, Lille I (1987).
- [3] D. MAGNIER, Thèse d'Université, Lille I (1986).

Résumé

L'étude par diffraction des rayons X en temps réel de la phase plastique trempée du composé mixte $CN_{1-x}CL_x$ ADM ($x=.25$), montre que la phase stable qui se développe à basse température (III) est associée à la croissance de pic de diffraction en bord de zone de Brillouin au point X. Par réchauffage on observe la disparition définitive de ces raies à la transition de phase d'équilibre $T_t = 237$ K ; transition qui est nettement du premier ordre. Les phases basses températures des composés $x=0$ et $x=.25$ sont donc différentes, et respectivement associées aux points de bord de zone L et X. La phase III n'existe que de manière métastable dans le composé $x=0$.

Le réchauffage rapide d'un cristal trempé puis recuit voit, temporairement le rétablissement des pics de Bragg principaux et la disparition des taches de surstructure. Cette reversion du spectre a été observée dans les deux composés ($x=0$, $x=.25$). Dans le cas du composé mixte, par contre, seul un réchauffage très lent permet d'éviter cette reversion, la transition d'équilibre est observée à T_t . Cela permet de prouver que la reversion est un pur phénomène de non équilibre.

Les différentes courbes de croissance d'une raie de surstructure $\vec{Q} = (3,0,0)$, obtenues après trempe à différentes températures, dans le domaine de non équilibre ont été enregistrées sur monocristaux et analysées à l'aide de lois d'échelle. Le changement de la forme des courbes de croissance associé à une évolution anormale de la durée de vie de l'état métastable a montré que l'on approche la limite intrinsèque de métastabilité vers 165-170 K. Cela a été confirmé par le calcul de la barrière de nucléation qui est de l'ordre de quelques kT dans ce domaine de température.

Une étude analogue sur poudres des composés ($x=0$, $x=.25$) a permis de mettre en évidence un important effet de taille des grains sur les cinétiques de transformation. Par le seul effet de réduction de la taille de grain, le mode de transformation change et devient essentiellement déterminé par la vitesse de nucléation.

Mots clés

Cyanoadamantane-Choloroadamantane - cristal plastique - cristal vitreux - diffusion des rayons X - cinétique - nucléation-croissance - lois d'échelle - effet de taille.