

50376
1992
85

63688

50376
1992
85
N° d'ordre : 917

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Sciences des Matériaux"

par

Najib BENZAKOUR



PHASES STABLES ET METASTABLES

D'UN CRISTAL VITREUX

Soutenue le 7 Mai 1992 devant la Commission d'Examen

B. ESCAIG	Professeur,	U.S.T. Lille I,	Président
M. MORE	Professeur,	U.S.T. Lille I,	Rapporteur
M. BERTAULT	Professeur,	Rennes I,	Rapporteur
J.P. POUGET	Directeur de Recherche C.N.R.S,	Orsay,	Examineur
M. FOULON	Maître de Conférence,	U.S.T. Lille I,	Examineur
M. DESCAMPS	Professeur,	U.S.T. Lille I,	Directeur de thèse



à la mémoire de mon père

à ma mère

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois dans le Laboratoire de Dynamique et de Structure des Matériaux Moléculaires (UA CNRS 801) dirigé par Messieurs les Professeurs H. FONTAINE puis J. LEFEBVRE. Je les remercie des moyens matériels qu'il ont mis à ma disposition pour sa réalisation.

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

Je remercie Monsieur le Professeur B. ESCAIG de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Messieurs les Professeurs M. BERTAULT de l'université de Rennes et M. MORE, de l'université de Lille I, ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. J'en suis très honoré et je les prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Que messieurs J.P. POUGET, Directeur de recherche au CNRS à Orsay, et M. FOULON, Maître de conférence à l'université de Lille I, fassent partie de mon Jury me fait particulièrement honneur et je les en remercie vivement.

J'adresse également un merci sincère à Messieurs G. ODOU, ingénieur CNRS, M. MULLER, ingénieur, et D. PREVOST, pour leur assistance technique et efficace et leurs conseils avisés.

Que tous les collègues du laboratoire soient remerciés pour leur contribution, d'une manière où d'une autre, à ce travail. Je pense en particulier aux membres de l'équipe "cristal vitreux" : J.F. Willart et O.Delcourt.

Un grand merci à Monsieur S. FAUQUEMBERGUE pour la reproduction de cette thèse.

Sommaire

CHAPITRE I

INTRODUCTION

.....	7
-------	---

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE

I - ELABORATION DES ECHANTILLONS :	17
I-A PREPARATION DE LA POUDRE :	17
I-B PREPARATION DU MONOCRISTAL :	17
II - APPAREILLAGE :	19
II-A DETECTEUR MULTICANAL (étude sur poudre) [2]	19
1) Montage expérimental :	19
a) Production des rayons X :	19
b) Goniomètre :	19
c) Détection des rayons X :	19
2) Géométrie du montage :	21
a) Configuration symétrique :	21
b) Configuration dissymétrique :	21
3) Etalonnage du détecteur :	21
a) Procédure d'ajustement :	23
b) Relation de conversion :	23
II-B LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE[3,4] :	25
1) Production des rayons X :	25
2) Un système de détection :	25
3) Un goniomètre mécanique:	25
4) Procédures automatiques:	25
III MESURES EN TEMPERATURE - TREMPE :	27
IV Analyse enthalpique différentielle :	27
Références	29

CHAPITRE III

PHASES STABLES DU CNadm, Cladm, et COMPOSE ASSOCIE (0.25).

A RESULTATS PRELIMINAIRES :	31
I - CYANOADAMANTANE ET CHLOROADAMANTANE :	31
I-1 Cyanoadamantane :	31
a) Phase désordonnée haute température :	31
b) Phase ordonnée basse température :	31
c) Phase désordonnée trempée :	33
α) Analyse enthalpique différentielle :	33
β) Relaxation diélectrique :	33
γ) Relaxation en temps réel du spectre de diffraction des rayons X :	33

I-2 Chloroadamantane :	35
a) Phase désordonnée haute température :	35
b) Phase ordonnée basse température :	37
II - COMPOSE MIXTE (CNadm) _{1-x} (Cladm) _x x=0.25 :	37
II-1 Caractères généraux :	37
II-2 Ordre local et limite d'instabilité :	39
B PHASES STABLES DES COMPOSES (CNadm) _{1-x} (Cladm) _x (x=1, x=0, x=0.25).....	43
I - INDEXATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE :	43
I-1 diagramme de poudre des phases désordonnées :	43
I-2 Diagrammes de poudre des phases ordonnées (composés purs) :	45
a) phase ordonnée (II) du CNadm :	45
α) Condition cinétique d'obtention du spectre :	45
β) Analyse du spectre de la phase ordonnée :	49
b) Phase ordonnée du Cladm (III) :	49
II - IDENTIFICATION DE LA PHASE STABLE BASSE TEMPERATURE DU COMPOSE MIXTE (CNadm) _{1-x} (Cladm) _x (x=0.25) :	51
II-1 Evolution du spectre de rayons X au cours de la transformation de phase (I -> III) (poudre):	51
II-2 Indexation du diagramme de poudre de la phase III :	57
II-3 Caractéristiques de la transition de phase III-I :	59
a) Etude en diffraction X sur monocristal:	59
α) Evolution temporelle (213 K) :	61
β) Evolution au réchauffage :	61
γ) Evolution du profil d'une raie de Bragg du réseau cubique de base.....	63
b) Caractéristiques thermodynamiques de la transition (III-I)	65
α) Fonctionnement et calibrage de l'appareil :	65
β) Résultats expérimentaux :	65
II-4 CONCLUSION	67
Références	73

CHAPITRE IV

PHASE METASTABLE DU COMPOSE MIXTE (CNadm)_{1-x}(Cladm)_x

A - INTRODUCTION :	75
B - MISE EN EVIDENCE DYNAMIQUE :	77
I - CINETIQUE DE TRANSFORMATION A BASSE TEMPERATURE (T < 170K) :	77
I-1 Raies de surstructure :	77
I-2 Raies de Bragg principales :	77
II - CINETIQUES DE TRANSFORMATION AUX TEMPERATURES INTERMEDIAIRES (170K < T < 200K) : ETUDE SUR MONOCRISTAL.....	79

II-1 Evolutions isothermes comparées des différentes raies de surstructure:	79
a) Expérience :	79
α) Raies (1,1.5,-0.5)c et (300)c :	79
β) Raie (121)c :	81
b) Analyse :	83
c) Conclusion partielle :	85
II-2 Influence de la température sur les cinétiques de transformation :	87
a) Expérience :	87
α) Raie (1,1.5,-0.5)c :	87
β) Raie (121)c :	89
γ) Raie (300)c :	89
b) Discussion :	91
II-3 Simulation numérique de cinétiques imbriquées :	95
a) Procédure numérique :	95
α) modèle :	95
β) Evolution après trempe :	95
γ) Quantités mesurées :	97
b) Estimation des paramètres caractéristiques :	97
c) Résultats de simulation :	100

CHAPITRE V

TRANSITION DE PHASE IV \rightarrow I.

I - EVOLUTION DES RAIES DE DIFFRACTION AU RECHAUFFAGE	109
I-1) Réchauffage après recuit à 190K:	109
a) Recuit de 50 minutes (figure V-1-a):	109
b) Recuit de 100 minutes (figure V-1-b) :	111
c) Recuit de 17 heures (figure V-2) :	111
I-2) Réchauffage après différents autres vieillissements :	111
a) Vieillissement d'une heure à 188 K (figure V-3) :	111
b) Vieillissement de 66 heures à 185 K (figure V-4) :	111
c) Vieillissement de 15 heures à 184 K (figure IV- 5) :	113
d) Vieillissement de 30 heures à 183 K (figures V-6-a et V-6-b) :	113
I-3) Discussion :	113
II - ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE :	117
II-1) Résultats expérimentaux :	117
a) TEMPERATURE DE RECUI T _r = 190K :	119
i) Recuit de 15mn :	119
ii) Recuit de 30mn :	119
iii) Recuits d'1h et 2h :	119
b) TEMPERATURE DE RECUI T _r = 185K :	123
i) Réchauffage sans recuit préalable :	123

ii) Recuits de 15mn et de 30mn :	123
iii) Recuit de 10 heures :	123
II-2) Discussion et analyse des résultats :	127

CHAPITRE VI

CONCLUSION

CHAPITRE I

INTRODUCTION



Un grand nombre de cristaux moléculaires présentent à haute température une phase plastique à désordre d'orientation [1]. A l'équilibre, la mise en ordre se produit à plus basse température lors d'une transition de phase du premier ordre. Cependant, dans certains cas, cette phase plastique peut être sous refroidie, et donne, sous trempe, un état désordonné gelé. Suga et al [2] ont montré les premiers dans le cas du cyclohexanol que cette "phase" présente de nombreux caractères propres aux verres issus de la trempe d'un liquide. Elle présente en particulier un saut de chaleur spécifique à une température T_g (transition vitreuse) tout à fait analogue à celui rencontré sur les verres dit fragiles [3]. Ce sont ces caractéristiques particulières (saut de C_p , nécessité de trempe) qui distinguent ces "cristaux vitreux" des autres verres d'orientations moléculaires [4] qui nécessitent pour leur part la dilution d'une "impureté".

Pour ces derniers, dont le prototype est le système mixte KCN KBr [5], la transition de phase du premier ordre n'est pas esquivée par trempe mais supprimée par effet de dilution. La situation est alors assez semblable à celle des verres de spin où le gel est associé à un effet de frustration qui peut être introduit dans l'intégrale d'échange au niveau du Hamiltonien du système. Les conditions de la vitrification sont donc différentes de celles des cristaux vitreux qui peuvent être considérés comme les vrais analogues sur réseau des verres conventionnels.

L'étude de ces systèmes modèles présentent un grand intérêt dans la mesure où ils pourraient permettre de trancher entre les deux explications très controversées de la transition vitreuse. On peut en effet distinguer :

- les approches purement dynamiques, qui attribuent le gel catastrophique à un effet de couplage de modes [6]

- et les théories qui présument l'existence d'une singularité thermodynamique virtuelle située à une température inférieure à T_g [7,3].

Les cristaux vitreux se prêtent beaucoup mieux que les verres de liquides à une exploration de l'espace réciproque du système par diffraction des rayons X ou des neutrons. Les informations sur les corrélations spatiales peuvent en effet être obtenues au travers d'une fonction de structure $S(\overline{Q})$ (\overline{Q} : vecteur) et non $S(|\overline{Q}|)$ moyennée spatialement.

On ne peut bien sûr espérer obtenir une telle information que si des monocristaux de la phase plastique peuvent être trempés. Seuls deux cas ont été évoqués dans la littérature: le cyclohexanol [2] et le cyanoadamantane (CNadm) [8]. La difficulté est surtout technique. Elle provient du fait que ce type de cristaux est souvent très sublimable et doit être placé dans un capillaire pour toute étude. Sous trempe énergétique, les contacts cristal-capillaire peuvent entraîner une dégradation de l'échantillon monocristallin.

Une telle difficulté n'existe pas avec le CNadm étudié depuis quelques temps par notre groupe [9]. L'étude de ce cristal a déjà permis d'obtenir des informations très riches sur la phase vitreuse tant en ce qui concerne la dynamique [10] que les aspects structuraux [11]. Les interprétations sont facilitées par le fait que la structure de la phase plastique a pu être déterminée [12].

L'étude de ce système est potentiellement très intéressante pour une approche plus théorique dans la mesure où le désordre moléculaire est aisément modélisable (le désordre moléculaire qui se gèle correspond à un dipôle s'orientant aléatoirement selon les directions $\langle 100 \rangle$ du cube).

Des études en temps réel par diffraction des rayons X [13], en particulier, ont montré qu'en dessous de T_g , le système n'est pas en équilibre. Des relaxations structurales extrêmement lentes, sans parenté avec la structure stable à basse température (notée II dans la suite [14]), ont été mises en évidence.

Une limite importante à la poursuite des investigations sur ce système vient du fait que la transformation vers la phase stable basse température se produit rapidement pour des températures avoisinant T_g et entraîne une destruction de l'échantillon monocristallin. Tout le domaine métastable (entre T_g et la transition du premier ordre esquivée à la trempe) ne peut être étudié. Cela empêche la poursuite des études cinétiques et par la même de préciser la nature de la mise en ordre observée transitoirement à basse température. Cela interdit également l'étude détaillée de l'approche de la transition vitreuse du côté des températures supérieures à T_g .

Il a été montré, il y a quelque temps que le chloroadamantane (Cladm) et le cyanoadamantane sont solubles en toute proportion et donnent à température ambiante des phases cristal plastique isomorphes (notées I) [15]. Le Cladm ne présente pas de phase cristal vitreux sous trempe et transite inmanquablement vers sa phase stable ordonnée (notée III [16]). Par contre les composés mixtes $(\text{CNadm})_{1-x}(\text{Cladm})_x$ peuvent être trempés

aisément pour $x < .7$

Les études récentes réalisées à l'occasion de la thèse de J.F. Willart [17] ont montré que ces composés mixtes offrent des perspectives d'étude des états hors d'équilibre beaucoup plus étendues : Les études réalisées sur monocristal dans tout le domaine de température supérieur à T_g ne sont jamais interrompues par la destruction du monocristal. Cela a permis de mettre en évidence par diffraction X un ordre local présentant un caractère divergent pour une température T_c légèrement inférieure à celle de T_g . Ce résultat est très important pour deux raisons :

- Il montre qu'il existe effectivement dans ce système une singularité thermodynamique qui peut être à l'origine du déclenchement de la transition vitreuse. Une telle étude aurait été impossible sur un liquide.

- Cette singularité semble être associée à la limite absolue de métastabilité (analogue de la spinodale pour un système à démixtion) de la phase désordonnée. C'est la première fois que cette limite peut être atteinte dans un système non diffusif [18].

Si les propriétés de non équilibre du composé mixte sont très riches, les propriétés d'équilibre elles mêmes ne sont pas connues. Il s'agit par exemple de la connaissance de la structure de la phase stable à basse température. Pour l'interprétation de l'ensemble des données accumulées il est important en effet de répondre aux questions suivantes:

- Les structures stables basse température du $(\text{CNadm})_{1-x} (\text{Cladm})_x$ et du CNadm sont elles semblables ?

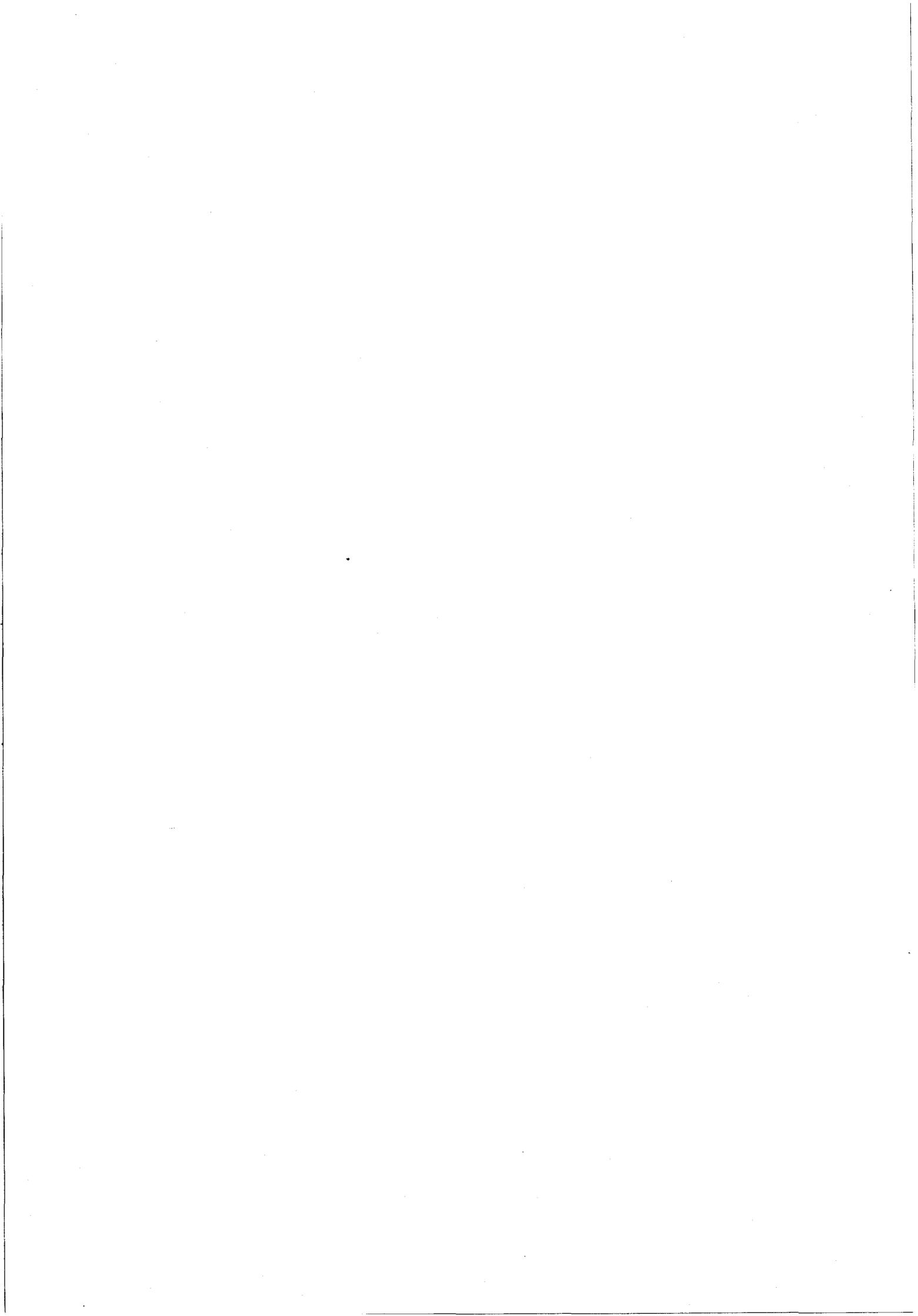
- La mise en ordre lente observée à basse température dans les deux cas a-t-elle un lien avec les structures stables des deux composés ?

- Où est située la transition de phase du premier ordre dont la limite de métastabilité a, semble-t-il, été détectée ?

C'est à l'ensemble de ces questions que nous avons tenté de répondre par une étude en diffraction des rayons X des composés mixtes réalisée sur monocristaux et sur poudre.

Le plan du mémoire est le suivant :

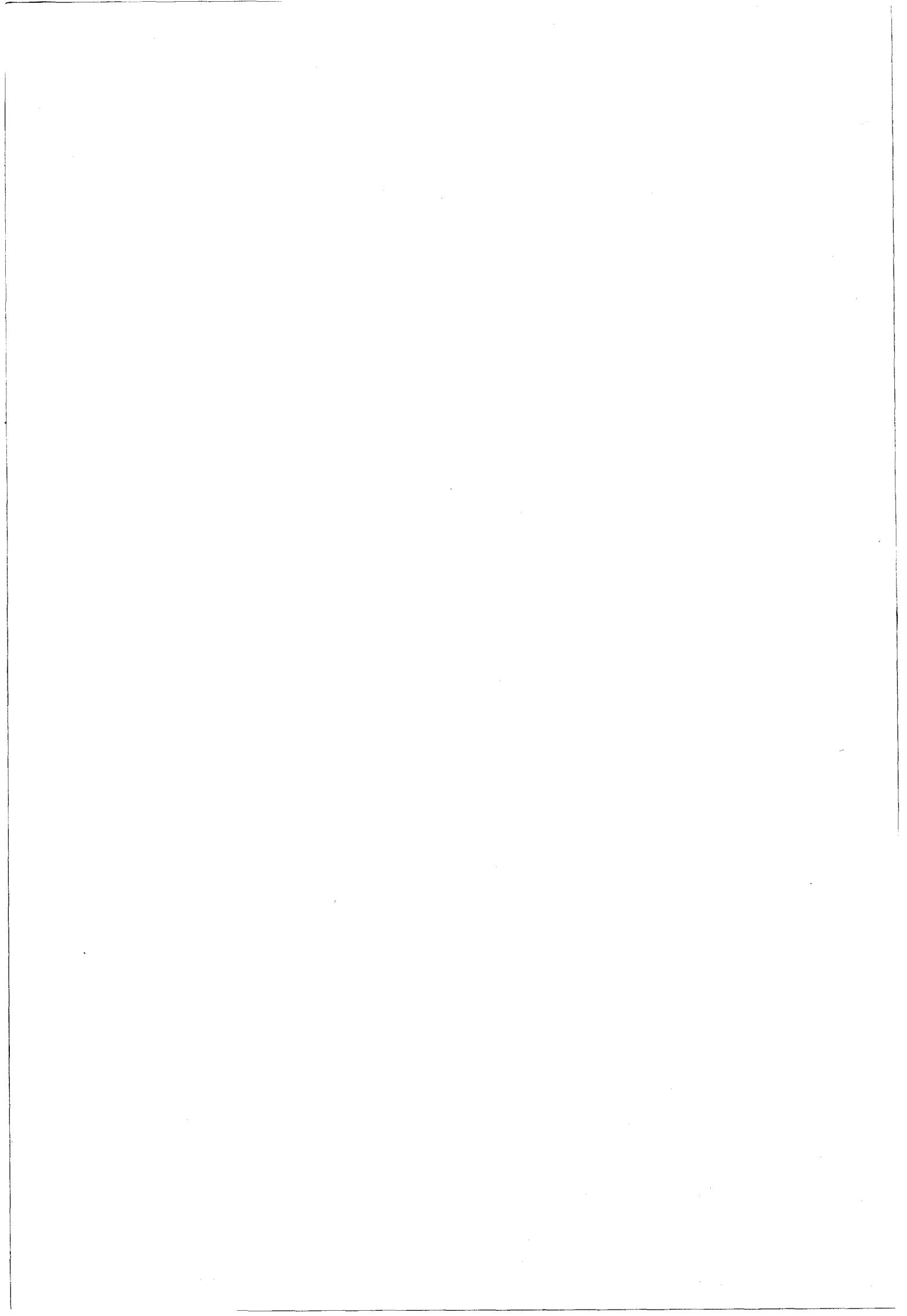
- * dans le chapitre II nous présentons brièvement les détails expérimentaux (préparation des échantillons - techniques de mesure).



* dans le chapitre III nous récapitulons l'ensemble des résultats obtenus sur les composés à base de CNadm dont la connaissance est utile pour situer notre travail et le discuter. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous présentons un ensemble de mesure de diffraction sur poudre des composés CNadm, $(\text{CNadm})_{1-x} (\text{Cladm})_x$, et Cladm qui nous a permis d'identifier la phase stable du composé mixte et de montrer qu'elle est isomorphe à la phase III du Cladm. Cela permet de caractériser la transition de phase III→I (I phase désordonnée plastique).

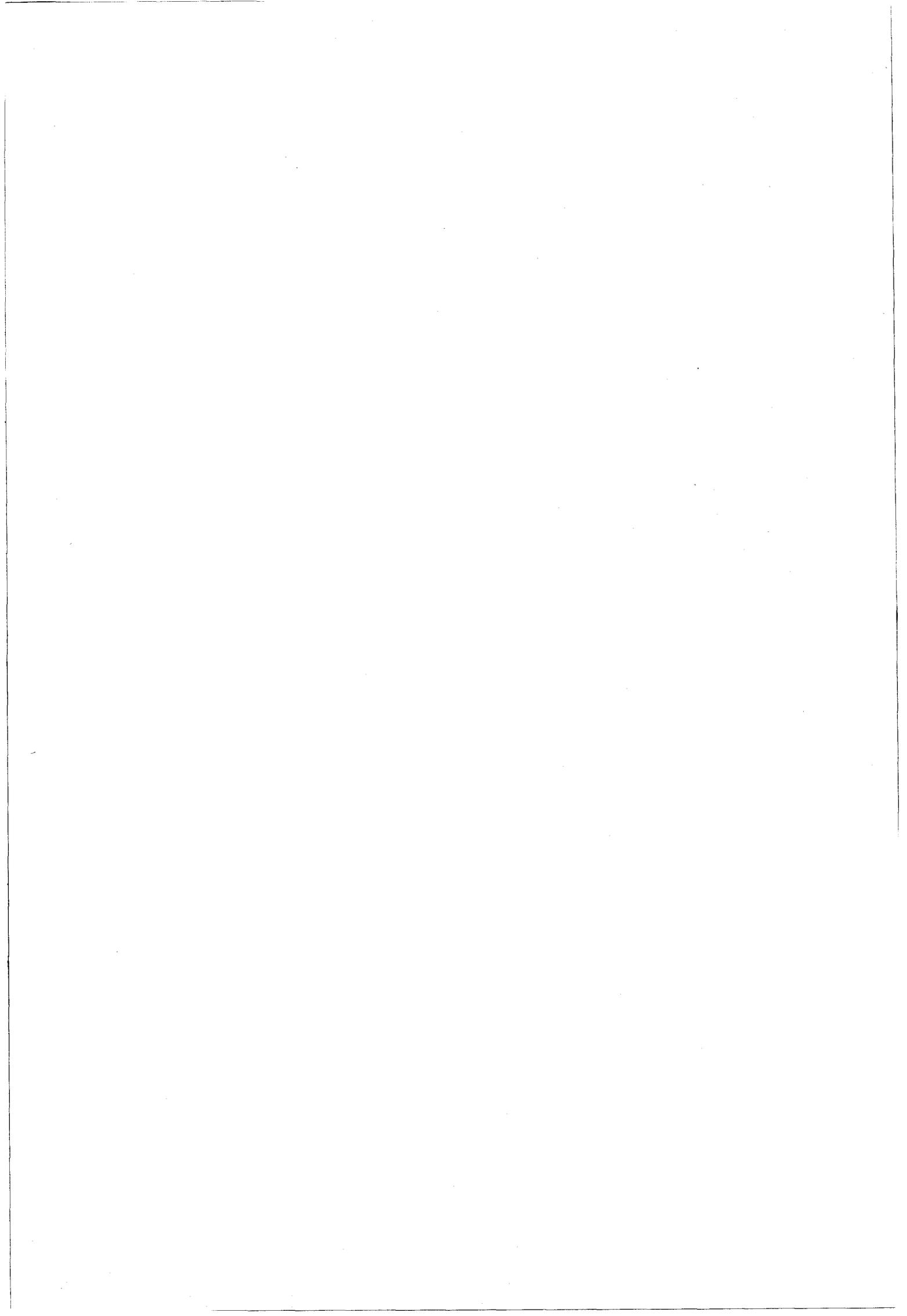
* dans le chapitre IV nous présentons un ensemble de mesures de cinétique de transition de phase sur monocristal dont l'analyse nous a permis de mettre en évidence une phase métastable (notée IV). Ce résultat permet d'interpréter de manière cohérente les cinétiques isothermes obtenues. Elles sont analysées à l'aide d'une simulation numérique d'un processus de cinétique imbriquée.

* dans le chapitre V nous nous intéressons aux transitions de phases entre phases d'équilibre : Les cinétiques de transformation vers les phases III et IV étant caractérisées par des temps propres très différents nous avons pu mettre en évidence de façon assez exceptionnelle la transition IV→I.



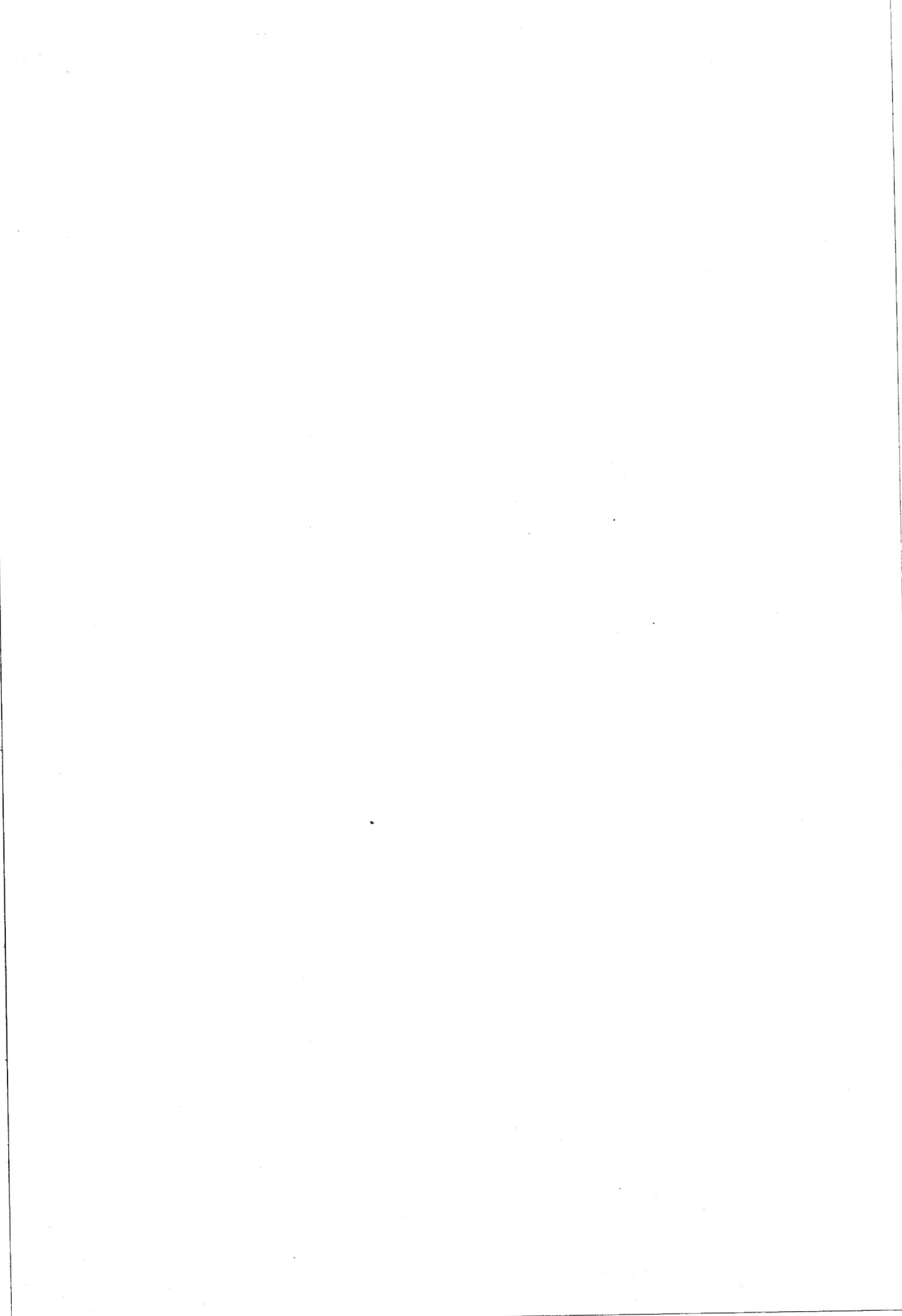
Références

- [1] "The plastically crystalline state ", edited by J.N. Sherwood (Wiley), (1979).
- [2] H. Suga, S. Seki, *J. of non Crystalline Solids*, (1974), 16, 171
- [3] C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids*, (1988) 49, N°8, 863.
- [4] U. T. Hächli, K. Knor, A. Loidl, *Adv. Phys*, (1990), 39 , 405.
- [5] J. W. Rowe, J.J Rush, D.G. Hincks, S. Susman, *Phys. Rev. Lett*, (1979), 43
- [6] W. Götzte : "Aspect of structural glass transition", in "liquids freezing and the glass transition", North-Holland, (1990), J. P. Hansen et al eds.
- [7] * J. Sethna, J.D. Shove, M. Huang, *Phys. Rev.*, (1991), B44 , n°10, 4943.
* J. Souletie, *J. Phys (France)*, (1990), 51, 883.
- [8] M. Foulon, J. P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, and M. Descamps, *J. Phys. C : Solid. State. Phys*, (1983), 16, L265.
- [9] * M. Foulon, J. Lefebvre, J. P. Amoureux, M. Muller and D. Magnier, *J. Phys. (France)*, (1985), 46, 919.
* M. Descamps, C. Caucheteux, G. Odou and J.L. Sauvajol, *J. Phys. Lett*, (1984), 45 , L719.
* J. P. Amoureux, M. Castelain, M.D. Benadda, M. Bee, J.L. Sauvajol, *J. Phys*, (1983), 44 , 513.
*J. Lefebvre, J. P. Rolland, J.L. Sauvajol, B. Hennion, *J. Phys. C. Solid. State. Phys*, (1985), 18 ,241.
- [10] J. P. Amoureux, G. Noyel, M. Foulon, M. Bee, L. Jorat, *Molecular. Phys* (1984), 52 , n°1, 161.
- [11] M. Foulon, Thèse d'Etat , Lille I (1987).
- [12] J. P. Amoureux, J. L. Sauvajol, M. Bee, *Acta Cryst*, (1981), A37, 97.
- [13] M. Descamps, C. Caucheteux, *J. Phys. C, Solid State Phys.*,(1987), 20, 5073.
- [14] M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L Sauvajol, J.P. Cavrot and M. Muller, *J. Phys. C : Solid State Phys*, (1984), 17 , 4213.
- [15] D. Magnier, Thèse de l'Université, Lille I (1986).
- [16] M. Foulon, T. Belgrand, C. Gors and M. More, *Acta Cryst*, (1989), B45 , 404.
- [17] J.F. Willart, Thèse de l'Université, Lille I, (1991).
- [18] K. Binder, *Report Prog. Phys*, (1987), 50 , 783.



CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE



I - ELABORATION DES ECHANTILLONS :

Le cyanoadamantane (CNadm) et le chloroadamantane (Cladm) sont synthésés et purifiés par sublimations successives au laboratoire. Le taux d'impuretés reste inférieur à 2%. Les cristaux du composés mixte $(\text{CNadm})_{1-x} (\text{Cladm})_x$ (avec $x = 0.25$) sont obtenus par évaporation lente (environ 3 ou 4 jours) d'une solution légèrement sous-saturée des deux composés purs dans le méthanol .

Les expériences de diffraction X ont été effectuées d'abord sur poudre à l'aide d'un détecteur multicanal puis sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre automatique .

I-A PREPARATION DE LA POUDRE :

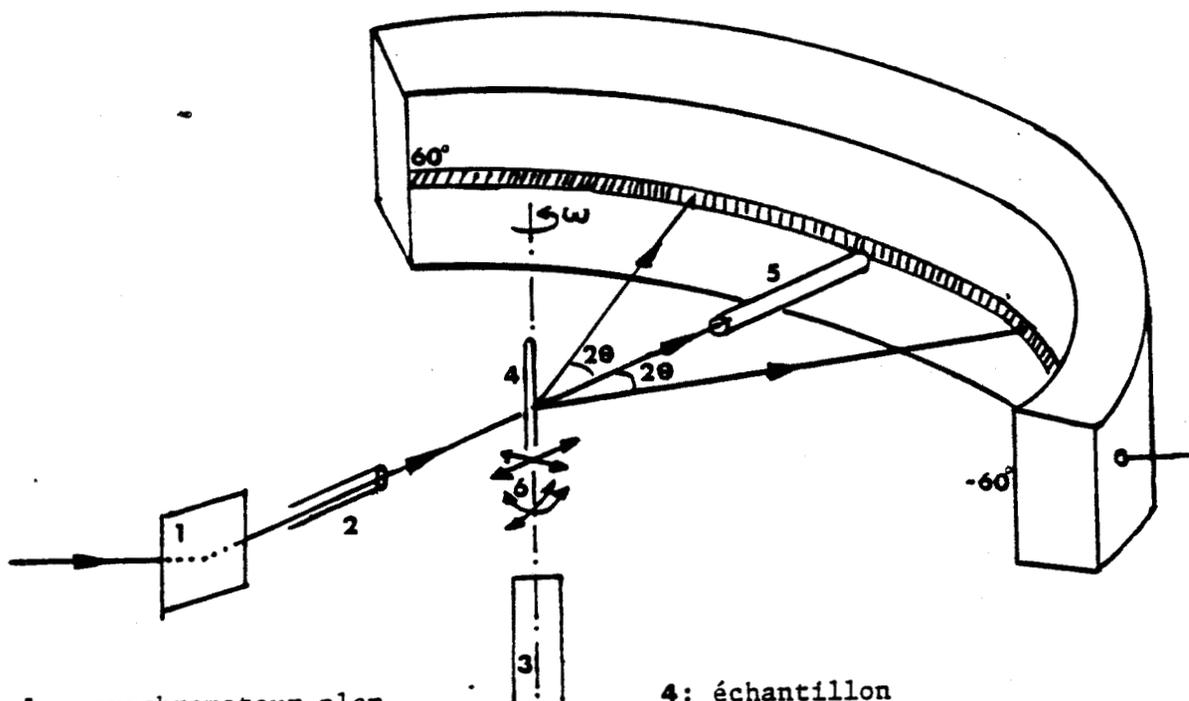
La poudre est obtenue par broyage, dans un mortier en agate, du composé purifié dans le cas du CNadm ou du Cladm. Dans le cas du $(\text{CNadm})_{1-x} (\text{Cladm})_x$ nous avons broyé des monocristaux préparés préalablement.

Pour toutes les mesures de diffraction réalisées, nous avons utilisé des échantillons d'une même poudre calibrée et introduite dans un tube de Lindeman de $\varnothing=0.7\text{mm}$ (coefficient d'absorption des rayons X très faible) qui est ensuite scellé à la flamme .

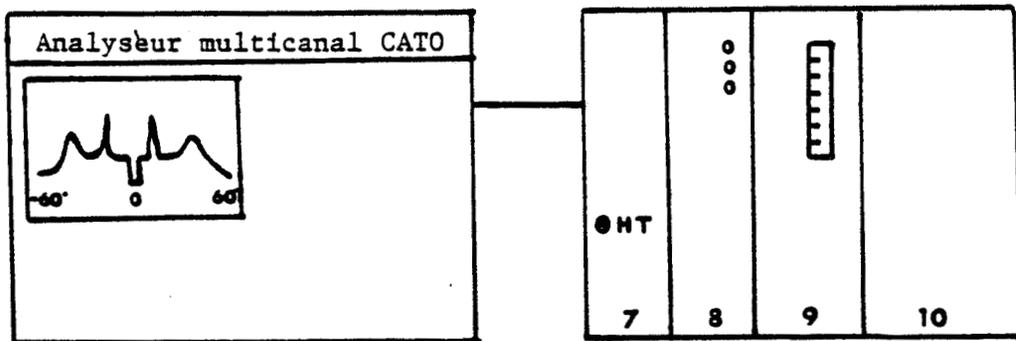
I-B PREPARATION DU MONOCRISTAL :

L'étude sur monocristal concerne uniquement le composé mixte. La composition de chaque monocristal étudié a été vérifiée en deux temps :

* au début de l'étude sur le diffractomètre automatique où le paramètre "a" de la maille cubique est déterminé puis comparé aux valeurs prévues par l'étude cristallographique [1] : Pour un mélange de concentration $x=0.25$ on doit avoir $a=9.83\text{Å}$ à la température ambiante (TA).



- 1 : monochromateur plan
- 2 : collimateur cylindrique
- 3 : moteur (1tour/mn)
- 4 : échantillon
- 5 : puits
- 6 : tête goniométrique



- contrôle des paramètres
 - de visualisation
 - d'acquisition
 - de transfert des données
- 7 : contrôle de la haute tension
- 8 : contrôle du gaz de balayage
- 9 : contrôle de l'intensité
- 10 : contrôle de la ligne à retard.

Figure II-1 : Le dispositif expérimental du détecteur courbe.

* à la fin de l'expérience, où une étude chromatographique permet de déterminer les différentes concentrations avec une précision limitée toutefois par la petite taille du monocristal .

II - APPAREILLAGE :

II-A DETECTEUR MULTICANAL (étude sur poudre) [2]

1) Montage expérimental :

a) Production des rayons X :

Le dispositif expérimental comporte un tube à rayons X, à anticathode de cuivre, alimenté par un générateur dont la puissance est de 800 w (40KV,20mA). Le faisceau incident est monochromaté par réflexion sur une lame de graphite plane.

L'élimination de la raie $K\beta$ donne un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1.54\text{\AA}$. La divergence du faisceau est réduite par un collimateur de diamètre 0.8mm.

b) Goniomètre :

Une platine goniométrique porte l'échantillon et permet, grâce à un système de translation et de rotation, de centrer celui-ci dans le faisceau incident. La platine est reliée à un moteur qui permet sa rotation (1 tour par minute) autour d'un axe vertical passant par son centre (figure II-1).

c) Détection des rayons X :

La détection des rayons X diffractés, est réalisée à l'aide d'un détecteur courbe (CPS120 INEL). Il est constitué par une anode et une cathode placées dans une chambre close balayée par un mélange gazeux d'argon et d'éthane. Quand un photon X interagit avec un atome du gaz, il ionise cet atome. Les électrons extraits sont accélérés par un champ électrique et à leur tour ionisent d'autres atomes. Les charges électriques sont collectées par la cathode qui est connectée à une ligne à retard permettant de localiser les photons ayant

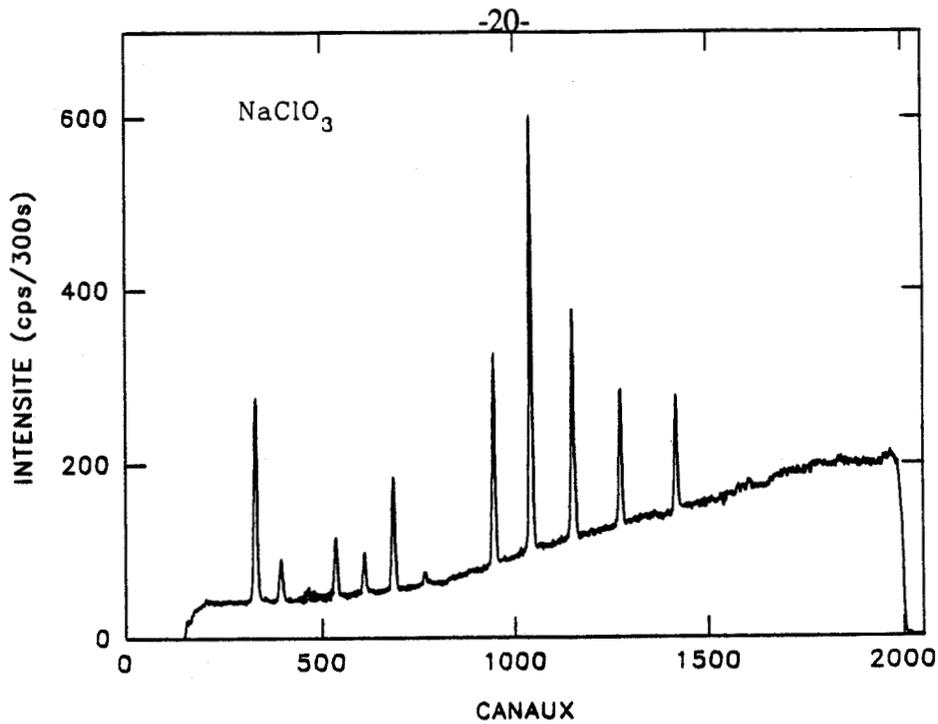


Figure II-2 : Diagramme de poudre obtenu (configuration symétrique) avec le détecteur courbe sur un matériau cristallin (chlorate de sodium NaClO_3). On note que les raies sont assez bien réparties dans une large domaine angulaire pour faire calibrer le détecteur. (la partie symétrique du spectre n'est pas représentée).

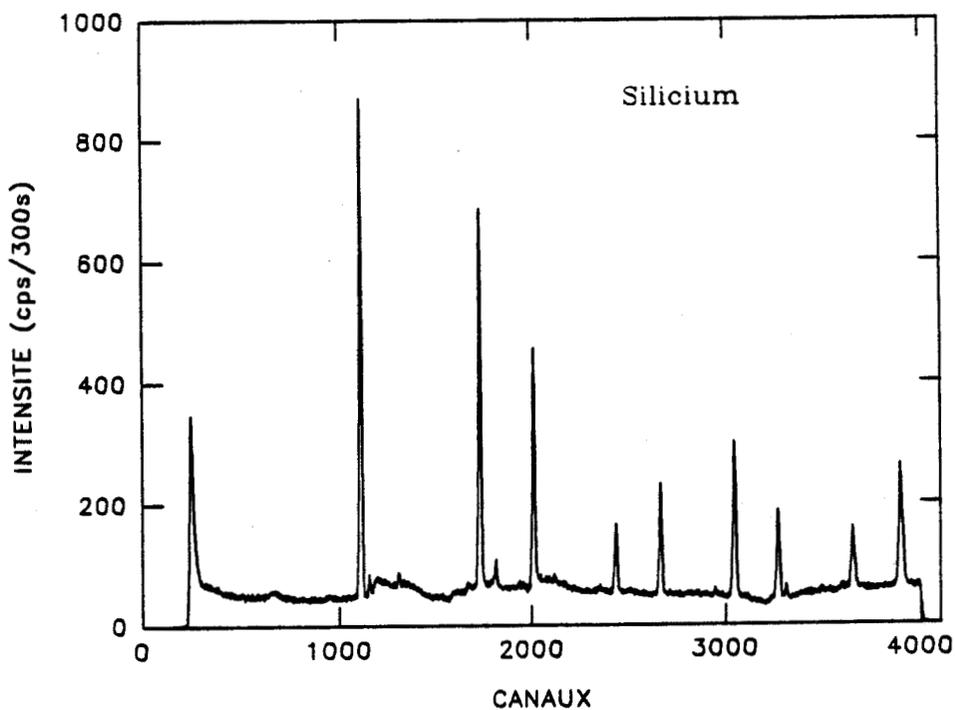


Figure II-3 : Spectre de diffraction X du silicium (configuration dissymétrique).

pénétré à l'intérieur du détecteur. Un système électronique associé au détecteur permet, de transformer ces charges en impulsions de tension, d'amplifier les signaux en minimisant le bruit, et de contrôler la pression du gaz.

2) Géométrie du montage :

Parmi les configurations possibles deux ont été utilisées.

a) Configuration symétrique :

Le faisceau direct passe au milieu du détecteur courbe. Dans ce cas le spectre enregistré présente deux parties symétriques. Cela permet de déterminer quantitativement et rapidement l'angle θ . C'est la configuration que nous avons utilisé le plus fréquemment.

b) Configuration dissymétrique :

Pour enregistrer des raies aux grands angles $2\theta > 60^\circ$, il faut placer le détecteur de telle façon que le faisceau direct passe à son extrémité au voisinage du canal zéro. Cela permet d'avoir un diagramme de rayons X sur environ 120° en 2θ .

Dans les deux configurations une mesure préalable du faisceau direct est nécessaire pour connaître sa position exacte (correspondant à $\theta=0^\circ$) et sa largeur à mi hauteur.

3) Etalonnage du détecteur :

Le détecteur compte 4096 canaux. La détermination quantitative de l'angle 2θ nécessite un étalonnage : canaux $\rightarrow 2\theta$. Deux composés de référence ont été utilisés pour cela :

le chlorate de sodium (NaClO_3) et le silicium (Si).

* NaClO_3 donne 9 raies fines, séparées et intenses dans le domaine angulaire $[20^\circ, 50^\circ]$ en 2θ . Ce composé est utilisé pour la configuration symétrique.

* Si donne 8 raies ayant les mêmes caractéristiques dans le domaine angulaire $[30^\circ, 110^\circ]$ en 2θ . Ce composé est utilisé surtout pour la configuration dissymétrique.



Les figures (II-2) et (II-3) montrent respectivement un spectre de rayons X du NaClO_3 et du Si dans les configurations symétrique et dissymétrique.

Afin de trouver la relation de conversion entre canal et angle de diffraction θ , le spectre est ajusté pour déterminer précisément le canal associé au maximum de chaque raie

a) Procédure d'ajustement :

Elle consiste à affiner chaque raie du spectre sur une gaussienne d'expression :

$$I(x) = \text{BF}(x) + I_0 \text{EXP}\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{2\Gamma^2}\right\} \quad (\text{II-1})$$

où $I(x)$ est l'intensité mesurée au canal x ,

$\text{BF}(x) = a * x + b$ est le niveau du bruit de fond en x ,

I_0 est la hauteur au pic, x_0 sa position et Γ sa largeur à mi hauteur.

b) Relation de conversion :

Par confrontation des positions angulaires théoriques et des positions en canal de chaque raie (ajustées selon la méthode décrite précédemment) il apparait que dans tout le domaine en 2θ [$0^\circ, 50^\circ$] une relation de conversion linéaire est parfaitement satisfaisante. Elle a la forme:

$$2\theta = f (C_0 - x) \quad (2-2)$$

Une expérience a donné par exemple

$$f = 0.0302 \pm (0.0001) (\text{°/canaux}) \quad C_0 = 2048 \pm (1)$$

Elle montre que le faisceau direct correspond au canal 2048 ce qui est vérifié après réglage du faisceau incident. L'écart absolu entre les valeurs de 2θ théoriques et celles déduites des mesures après utilisation de la relation de conversion est inférieur à 0.04° dans le domaine [$0^\circ, 50^\circ$].

Des logiciels d'automatisation du montage et de traitement des données ont été installés et mis au point par M. More et M. Deleplace récemment, pour réaliser des

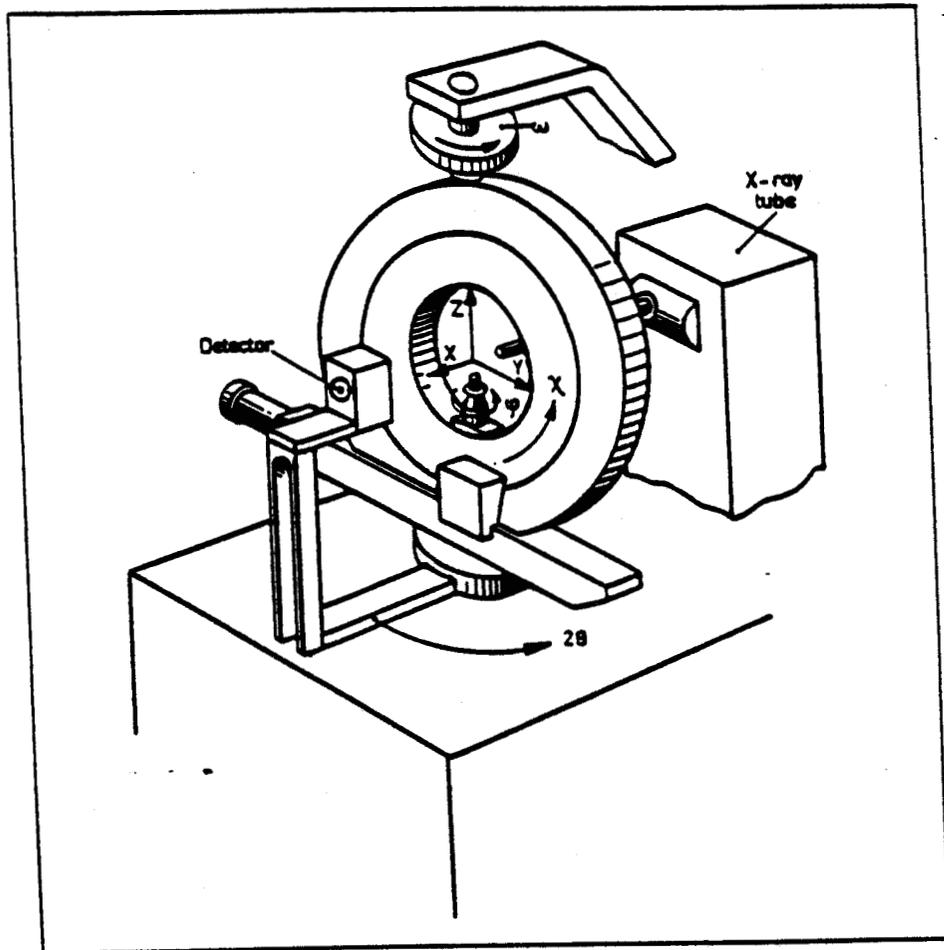


Figure II-4 : Goniomètre à quatre cercles installé sur le diffractomètre Philips (PW1100).

expériences de longue durée, et pour faciliter le dépouillement des résultats.

II-B LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE[3,4] :

Les expériences sur monocristal ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles Philips PW1100 (figure II-4). Celui-ci comporte quatre parties principales.

1) Production des rayons X :

Un tube à rayons X, utilisant une anticathode au molybdène, alimenté par un générateur de haute tension d'une puissance de 1500W (50kv et 30mA), sert à la production des rayons X. Un monochromateur au graphite pyrolitique permet, d'éliminer la radiation $k\beta$, et donne un rayonnement de longueur d'onde moyenne $\lambda_{K\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$. La divergence et le diamètre du faisceau incident sont limités par un collimateur de diamètre $\varnothing = 0.8\text{mm}$.

2) Un système de détection :

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) (figure II-4). Dans nos mesures, les ouvertures angulaires verticale et horizontale ont été fixées à 1° par un jeu de fentes placées sur le devant du détecteur.

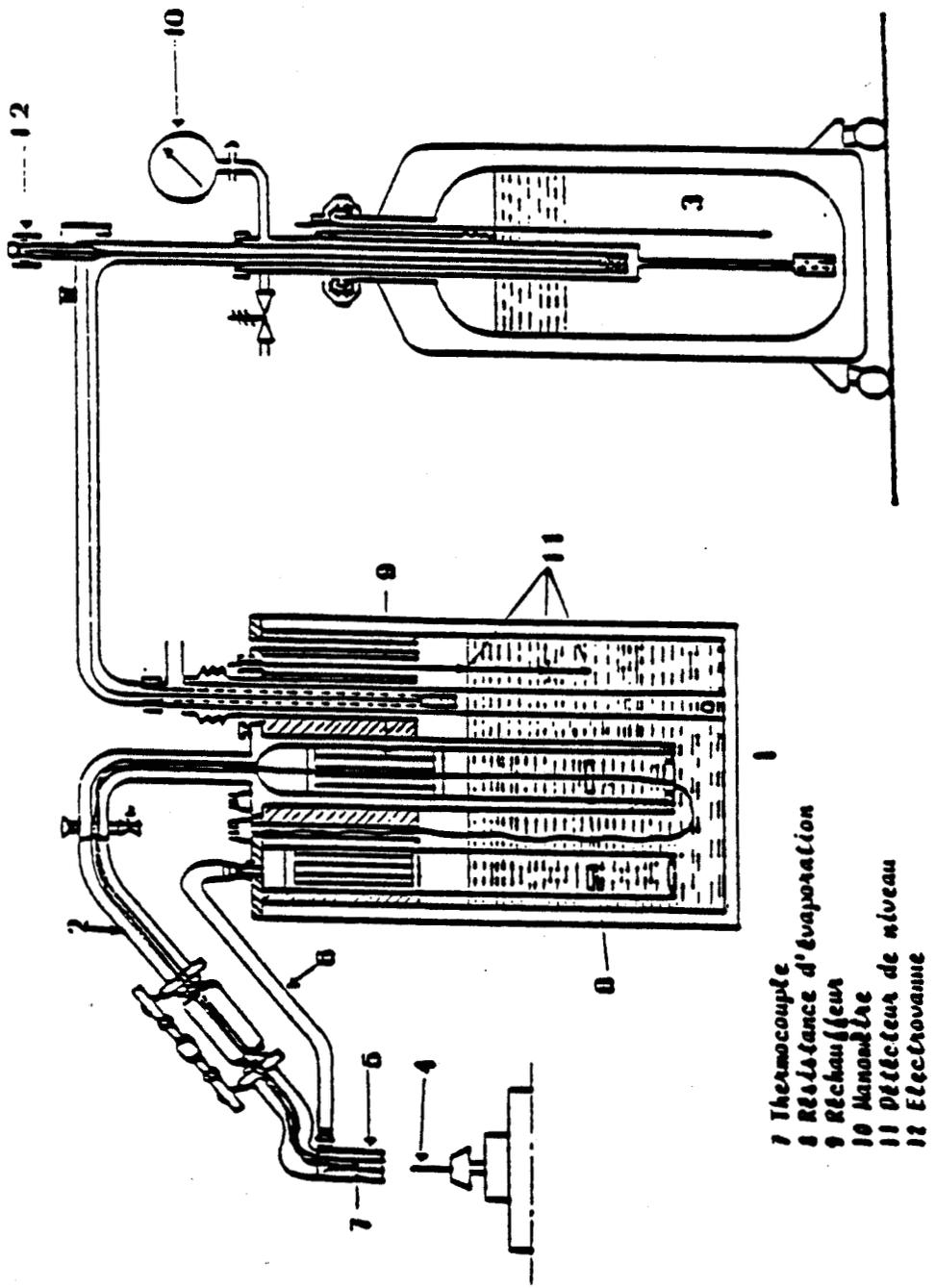
3) Un goniomètre mécanique:

Il 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 plan réticulaires (h,k,l) espacés de d_{hkl} en position de réflexion sélective d'angle θ_0 selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta_0) \quad (\text{II-3})$$

4) Procédures automatiques:

La gestion des rotations, le stockage des données sur papier et sur disque, ainsi que des séquences de mesures préprogrammées sont prises en charge par un certain nombre de logiciels . En particulier, la procédure "Peak Hunting" utilisée immédiatement après la mise en place et le centrage du cristal, détermine les positions de 25 réflexions de Bragg et



12

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

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

Figure II-5 : Chambre basse température.

calcule les paramètres caractéristiques du cristal. 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 2), de sorte que la maille réciproque est divisée dans le même rapport .

III MESURES EN TEMPERATURE - TREMPE :

Que ce soit pour les mesures sur poudre ou monocristaux, nous avons eu recours à une chambre basse température à flux gazeux (Leybold Heraûs) qui permet d'étudier un domaine de température allant de 295 K à 90 K (figure II-5). Un appareil de régulation détermine le débit et la température d'un flux d'azote qui s'écoule dans une canne de transfert jusqu'à l'échantillon sans perturber le fonctionnement du goniomètre. Un second flux d'azote, sec et légèrement supérieur à 0°C, concentrique au premier, évite les risques de givre sur l'échantillon. La température est mesurée grâce à un thermocouple situé à proximité du cristal. Le gradient de température qui existe entre la sonde et l'échantillon limite la précision en température à environ 1K.

Cet appareil présente une vitesse maximale de descente en température de l'ordre de 10 K/min. Pour réaliser des trempes plus rapides, il convient de plonger brusquement l'échantillon dans le flux gazeux préalablement régulé à la température voulue. Cette technique permet une trempe de l'échantillon en moins d'une seconde, étant donnée sa petite taille.

IV Analyse enthalpique différentielle :

L'analyse enthalpique différentielle (A.E.D) a été réalisée à l'aide d'un appareil DSC7 de Perkin Elmer.

Avant toute mesure quantitative, le calorimètre doit être étalonné pour obtenir une constante d'étalonnage en flux de chaleur et pour fixer une échelle de température absolue. Pour cela, nous avons mesuré les températures de transition de composés connus, ayant des transitions de phases solides-solides bien déterminées et situées dans la gamme de température de notre étude : le chloroadamantane ($C_{10}H_{15}Cl$); $T_{tr} = 246K$); l'adamantane

((C₁₀H₁₆); T_{tr}=208.6K) et le succinonitrile ((CH₂-CN)₂; T_{tr}=233K). En vue du traitement numérique des spectres, l'appareil DSC7 est relié à un système de pilotage et d'acquisition de données informatisées. Des logiciels sont disponibles avec l'appareil pour exploiter rapidement les résultats en particulier la détermination des températures de transition et le calcul des aires des pics.

Références

- [1] M. Foulon, Thèse d'état de Lille I (1987).
- [2] Notice technique du détecteur courbe INEL.
- [3] Notice technique du diffractomètre Philips.
- [4] M. Muller, Mémoire Ingénieur CNAM, Lille (1981).

CHAPITRE III

PHASES STABLES
DU CNadm, Cladm ET
COMPOSE ASSOCIE
 $(\text{CNadm})_{1-x} (\text{Cladm})_x (x=0.25)$

La première partie de ce chapitre résume les résultats obtenus préalablement à notre étude, sur les composés purs CNadm et Cladm, et sur le composé mixte (CNadm)_{1-x}(Cladm)_x (x = 0.25). La 2ème partie sera consacrée à l'étude de la phase stable basse température du composé mixte.

A RESULTATS PRELIMINAIRES :

I - CYANOADAMANTANE ET CHLOROADAMANTANE :

Les molécules de CNadm et Cladm sont rigides, de formule respective C₁₀H₁₅CN et C₁₀H₁₅Cl, et de symétrie C_{3v}. Elles possèdent toutes les deux un important moment dipolaire suivant leur axe d'ordre 3: $\mu_D = 3.9$ Debyes pour le CNadm, et $\mu_D = 2.4$ Debyes pour le Cladm (figure III-1).

I-1 Cyanoadamantane :

a) Phase désordonnée haute température :

A température ambiante, la phase plastique (I) est la phase stable. Sa structure moyenne est cubique à faces centrées (figure III-1) [1] et son groupe spatial est Fm3m avec 4 molécules par maille (a = 9.81 Å à T-A=295K). Cette structure est caractérisée par un désordre dynamique des orientations moléculaires, qui provient :

- * du basculement lent ($\tau \approx 3 \cdot 10^{-7}$ s à T-A) [2] de l'axe dipolaire C3 entre 6 positions d'équilibre confondues avec les axes cristallographiques du réseau cubique.

- * de rotations rapides ($\tau \approx 3.5 \cdot 10^{-12}$ s à TA) [2] autour de l'axe dipolaire.

b) Phase ordonnée basse température :

En dessous de la température de transition d'équilibre I-II (T_{tr}=283K), le CNadm présente une phase non rotationnelle stable (notée II) qui est monoclinique de groupe d'espace C2/m (figure III-2) [3]. Elle est caractérisée par un ordre antiferroélectrique des dipôles le long des directions <111> de la maille cubique mère (I) fortement distordue. Cette distorsion entraîne la destruction d'un échantillon monocristallin.

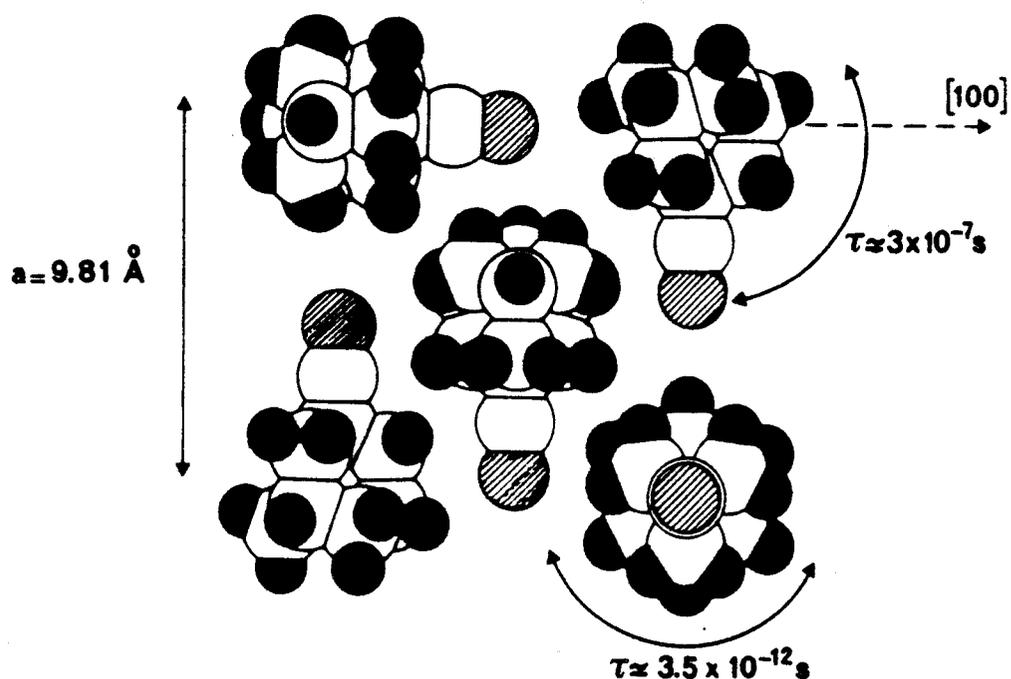


Figure III-1 : Exemple de configuration instantanée de molécules dans le plan [100] en phase plastique. On observe deux types de mouvements : le basculement lent des dipôles entre les axes d'ordre 4 et la rotation rapide autour de l'axe dipolaire (J.P Amoureux et coll. [1]).

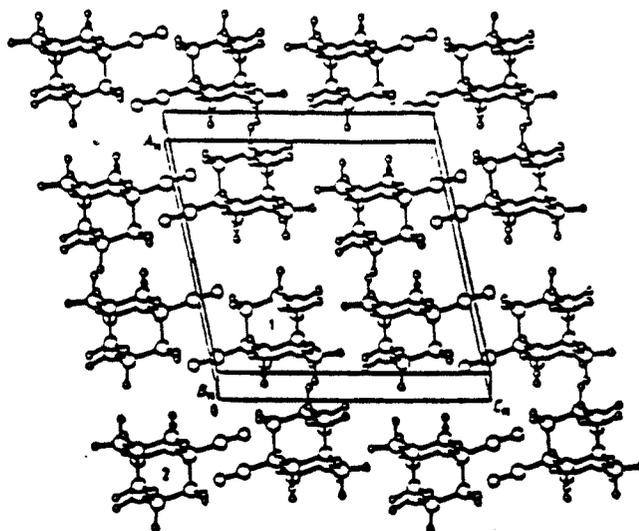


Figure III-2 : CYANOADAMANTANE : Phase II
Arrangement moléculaire dans la maille monoclinique (phase ordonnée et stable à basse température : notée II) (Foulon et coll. [3]).

c) Phase désordonnée trempée :

Une trempe assez profonde et suffisamment rapide de la phase (I), montre qu'il est possible d'éviter la zone de transformation la plus rapide vers la phase (II) [4].

Les expériences de diffraction X sur poudre ou sur monocristal juste après la trempe, montrent, que la structure de la phase trempée n'est pas modifiée, donc que le réseau support cubique subsiste [5,6,11].

Les expériences d'analyse enthalpique différentielle (A.E.D) ainsi que les mesures diélectriques montrent que l'on atteint un état de verre d'orientation vers 170K avec gel des mouvements dipolaires [3,6].

Des expériences de diffraction des rayons X résolues en temps permettent par ailleurs de mettre en évidence des relaxations extrêmement lentes du système [4,7].

α) Analyse enthalpique différentielle :

Le thermogramme de la figure III-3-a [3] obtenue pendant le réchauffage ($T' = 40K/mn$) d'un échantillon de poudre trempé à 90K se caractérise par un saut de chaleur spécifique situé vers 170K. Ce saut de chaleur spécifique est tout à fait analogue à celui que l'on observe dans les verres conventionnels à T_g . En plus du saut, on constate, comme dans les verres de liquides, l'existence d'un pic endothermique qui termine le saut de c_p et qui est d'autant plus haut et étroit que l'échantillon a été recuit à une température inférieure à T_g (figure III-3-b).

β) Relaxation diélectrique :

Des expériences de relaxation diélectrique mettent en évidence un gel des mouvements dipolaires (figure III-4) [2]. Dans un diagramme d'Arrhénius, on peut constater que l'on passe d'un régime de Debye à haute température, à un régime de Vogel-Fülcher-Tamman à basse température, avec une amplification considérable du ralentissement des mouvements moléculaires dans le domaine de température immédiatement supérieur à T_g .

γ) Relaxation en temps réel du spectre de diffraction des rayons X :

Des études de diffraction des rayons X en temps réel [4,7] sur monocristaux trempés à des températures inférieures à T_g ont révélé une manifestation structurale de non équilibre.

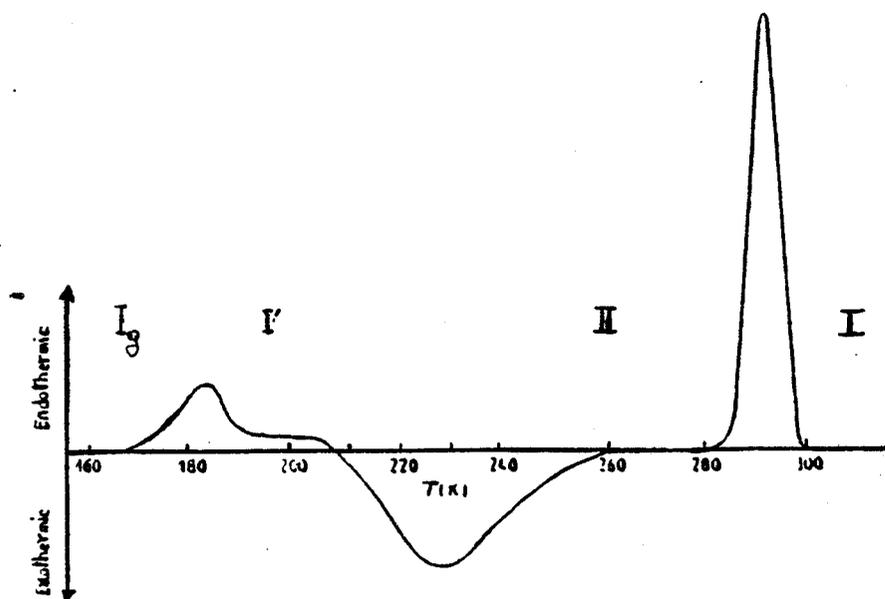


Figure III-3-a : Courbe de A.E.D correspondant à une trempe de 300K à 90K suivie d'un réchauffage (40K/min). Elle présente, une anomalie de chaleur spécifique vers 170 K habituellement observée sur les verres conventionnels, un pic exothermique très étalée correspondant à la recristallisation et enfin le pic endothermique à 283 K qui marque la transition d'équilibre entre la phase ordonnée à basse température et la phase plastique.

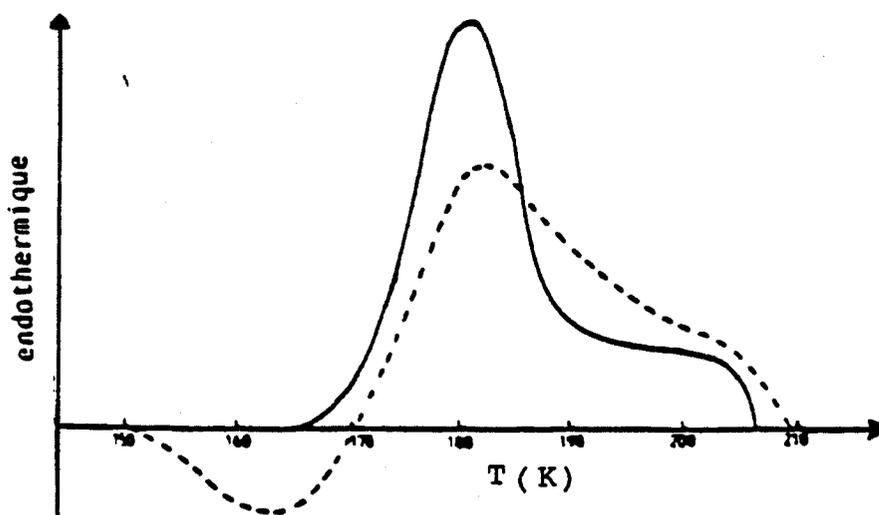


Figure III-3-b : Courbes de A.E.D obtenues pendant le réchauffage après trempe rapide d'un échantillon de poudre n'ayant subi
 (-----) aucun recuit
 (——) 2 heures de recuit à 160 K.

Le pic endothermique de type vitreux dépend considérablement de l'histoire thermique (Foulon et coll. [3]).

Cela se manifeste par la croissance de pics de surstructure en bord de zone de Brillouin (aux points X) qui sont des réflexions interdites du réseau cubique à faces centrées.

L'évolution d'un pic de surstructure traduit une mise en ordre orientationnelle des dipôles moléculaires avec une symétrie plus basse que la symétrie cubique. Par ailleurs, c'est un moyen de mettre en évidence l'existence de réorientations moléculaires avec des temps caractéristiques si long (quelques dizaines d'heures) qu'il ne peuvent être observés par d'autres techniques.

A basse température ($T < 170\text{K}$) l'évolution de l'intensité au pic en fonction du temps (figure III-5) [4] montre que la croissance est immédiate mais extrêmement lente. De plus, elle ralentit progressivement par la suite de sorte qu'un équilibre est loin d'être atteint après huit jours de recuit.

Une étude détaillée de la relaxation du spectre de rayons X est cependant impossible sur un domaine étendu de température. En effet aux températures supérieures à 170K toute expérience est interrompue par la transformation vers la phase stable II. Cela entraîne une destruction rapide de l'échantillon (après 30 minutes à 180 K).

La surstructure qui se manifeste aux points X du réseau réciproque est donc un état métastable. L'apparition de la structure stable II est caractérisée par des raies de bord de zone aux points L. Celles ci peuvent être observées transitoirement [7]

I-2 Chloradamantane :

a) Phase désordonnée haute température :

A température ambiante, le Cladm est dans une phase stable (c.f.c) isomorphe à la phase I du CNadm mais de maille moins compacte ($a=9.97\text{\AA}$ à 295K) [8]. Les positions d'équilibre aléatoires des dipôles moléculaires sont identiques, bien que étroitement localisées le long des axes d'ordre 4 de la maille cubique. De plus les temps de résidence correspondants sont sensiblement plus courts à température ambiante ($\tau = 5 \cdot 10^{-7}\text{s}$ à T_a pour le CNadm [2] et $\tau = 10^{-12}\text{s}$ à 244K pour le Cladm [9]).

C'est probablement en raison de cette dynamique moléculaire plus rapide qu'aucun retard notable ne se manifeste à la transition vers la phase basse température qui survient à $T_{tr}=246\text{K}$.

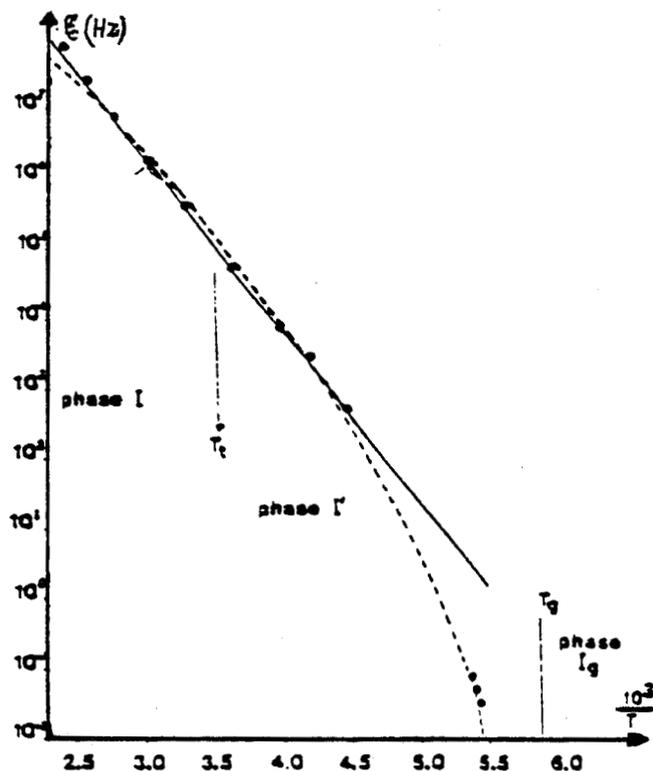


Figure III-4 : Fréquence de réorientation des dipôles en fonction de $1000/T$ (Amoureux et coll. [6]).

- (—) Loi d'Arrhénius
- (----) Loi de Vogel - Fülcher - Tamman

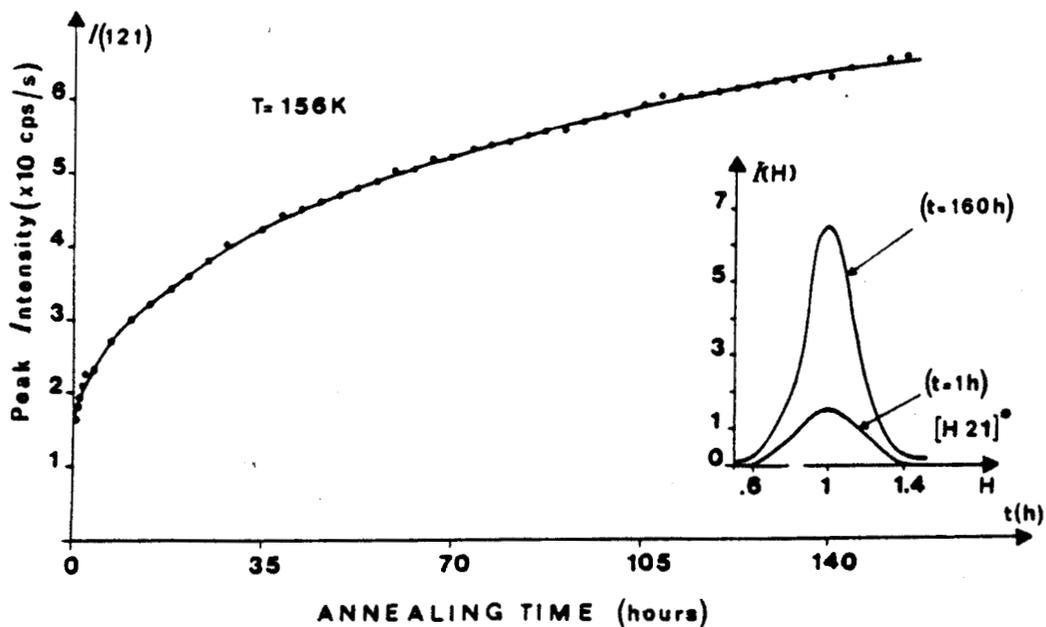


Figure III-5 : Cinétique de l'évolution à 156 K de l'intensité au pic de la raie de surstructure $(121)_c$. Le médaillon présente le profil de cette raie à différents instants du recuit.[4]

b) Phase ordonnée basse température :

La phase d'équilibre à basse température (III) est monoclinique de groupe d'espace P21/c [10]. Les paramètres de la maille mesurés à 210K sur monocristal sont :

$$a = 10.018 \text{ \AA} \quad b = 6.823 \text{ \AA} \quad c = 13.148 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ \pm 0.04^\circ \quad \beta = 90.04^\circ \pm 0.04^\circ \quad \gamma = 90^\circ \pm 0.04^\circ$$

La projection de la structure sur le plan (b,c) montre l'arrangement des molécules en deux plans situés à la côte $x=1/4$ (molécules 1 et 2) et $x=3/4$ (molécules 3 et 4) (figure III-6-a).

Dans chacun des plans, les molécules 1,2 et 3,4 se déduisent l'une de l'autre par une translation et une rotation de $\pi/2$.

La transition de la phase I plastique à la phase ordonnée s'accompagne du blocage des axes dipolaires sur 4 directions au lieu de 6 (figure III-6-b). Les dipôles gardent les orientations privilégiées initiales selon les directions $\langle 100 \rangle$ de la maille cubique faiblement déformée. On passe des deux orientations perpendiculaires dans un plan ($x=1/4$ par exemple) à celles dans le plan $x=3/4$ par rotation de 180° .

Contrairement au CNadm, le Cladm ne présente pas d'état cristal vitreux. Il se transforme très rapidement vers la phase ordonnée ($T < T_{tr} = 246K$) quelque soit la vitesse de trempe réalisable expérimentalement.

II - COMPOSE MIXTE (CNadm)_{1-x}(Cladm)_x x=0.25 :

II-1 Caractères généraux :

Puisque les composés purs ont des structures cubiques isomorphes de paramètre voisin, il n'est pas surprenant que des cristaux mixtes puissent être obtenus à température ambiante [11] sur un large domaine de concentration x . En particulier, les échantillons du composé mixte (CNadm)_{1-x} (Cladm)_x pour $x=0.25$ sont obtenus à la température ambiante par évaporation lente d'une solution dans le méthanol des deux composés purs. Ils syncristallisent parfaitement en une phase plastique I.

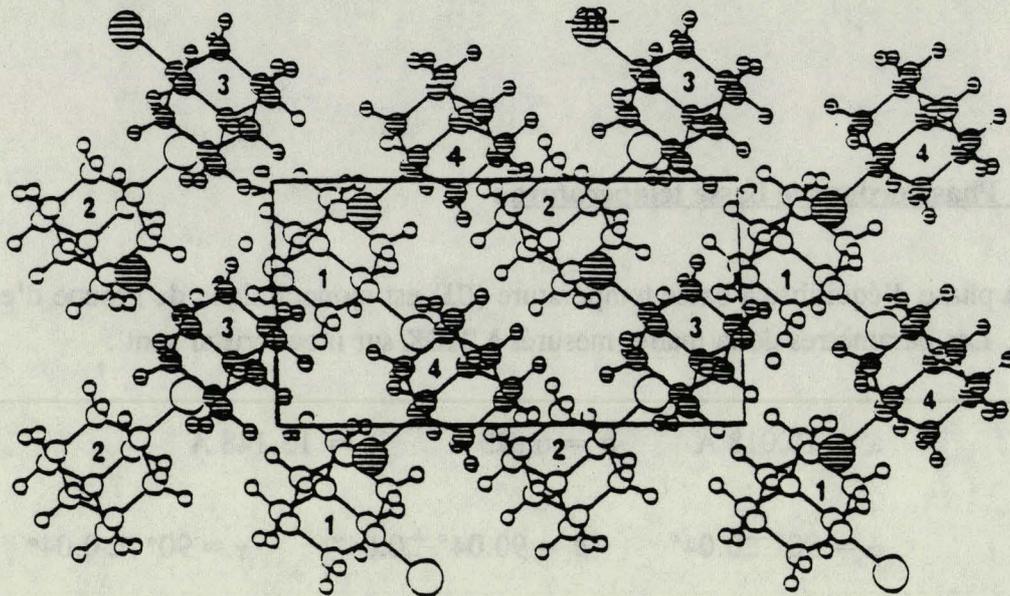


Figure III-6-a : CHLOROADAMANTANE : Phase (III)
 Arrangement moléculaire dans la maille monoclinique (phase ordonnée et stable à basse température). Projection de la structure parallèlement à a : molécules 1 et 2 appartiennent au plan de côte $x=1/4$ (O) ; Molécules 3 et 4 appartiennent au plan $x=3/4$ (⊖) (Foulon et coll. [10]).

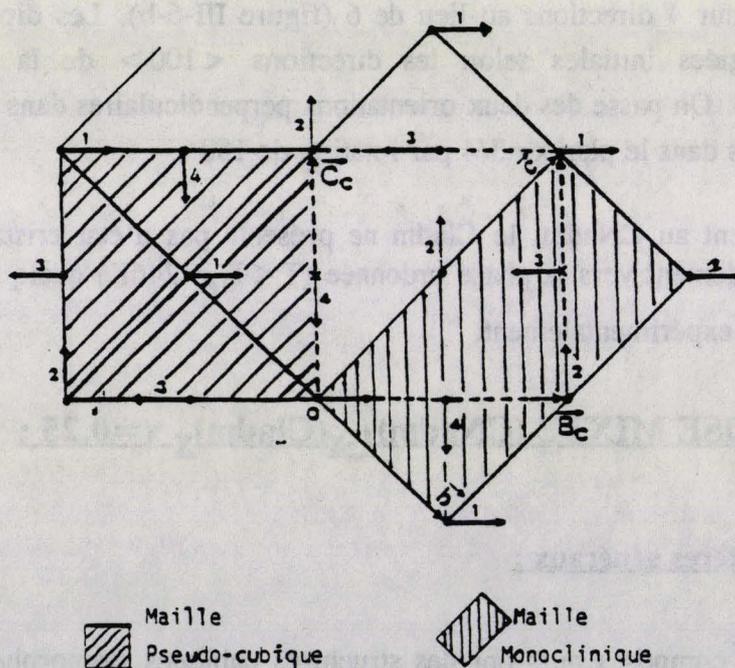


Figure III-6-b : CHLOROADAMANTANE : Orientations des axes dipolaires dans les mailles monoclinique et pseudo-cubique projetées dans le plan (b,c) [10]

* Les orientations 1 et 2 appartiennent au plan de côte $1/4$.

* Les orientations 3 et 4 appartiennent au plan de côte $3/4$.

L'étude expérimentale effectuée par M.Descamps et al [12] à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron montre la grande qualité des cristaux obtenus par ce procédé: La largeur des raies de Bragg ($\Delta\theta = 0.007^\circ$) est comparable à celle que peuvent donner des cristaux parfaits de silicium ou de germanium avec le même appareil.

A température ambiante (T.A), les mélanges obtenus ont des caractères structuraux identiques [8,11] à ceux des composés purs. Il est à noter que le paramètre de la maille est légèrement supérieur à celui du CNadm ($a=9.83 \text{ \AA}$ à 295K). La molécule de Cladm présentant un encombrement stérique inférieur à celle de CNadm, le désordre moléculaire est donc plus important dans le mélange que dans le composé pur ($x=0$).

M.Foulon et D Magnier [8,11] ont montré que dans la mesure où la concentration en Cladm est inférieure à 70%, la phase désordonnée I du mélange peut être trempée à B.T. La structure déterminée alors à 110K [8] est identique à celle de départ à la contraction près des paramètres de la maille.

C.Caucheteux [7] et M.El Adib [13] ont réalisé des études cinétiques du composé mixte ($x=0.25$) trempé aux basses températures ($T < 237\text{K}$).

Comme pour le CNadm pur, ils ont mis en évidence la croissance de pics de surstructure aux points X de la zone de Brillouin correspondant à une structure locale ordonnée pseudo quadratique. Cependant, quelle que soit la température de trempe, aucune recristallisation vers la phase monoclinique (II) observée dans le composé pur n'a été mise en évidence. Cette absence de transition destructive constitue une différence essentielle avec le CNadm pur et permet des investigations cinétiques du domaine de non équilibre beaucoup plus larges, aussi bien en temps qu'en température.

Une question importante, non résolue, est de savoir si la phase stable basse température est associée aux pics de surstructures situés aux points X.

II-2 Ordre local et limite d'instabilité :

Des enregistrements systématiques effectués à T.A. autour des points X situés en bord de zone de Brillouin ont révélé des amas de diffusion large et de faible intensité. Celle ci est relativement plus importante autour des points $\vec{Q} = (121)$ [7,13,14]. Ces diffusions diffuses localisées traduisent l'existence d'un ordre local en phase désordonnée. La figure (III-7-a) montre l'évolution isotherme de l'intensité enregistrée en $\vec{Q} = (121)$ après trempe à 172K. Cette courbe de croissance est caractérisée par un plateau d'intensité initial correspondant à un pic stationnaire qui s'établit rapidement après la trempe. La longueur de

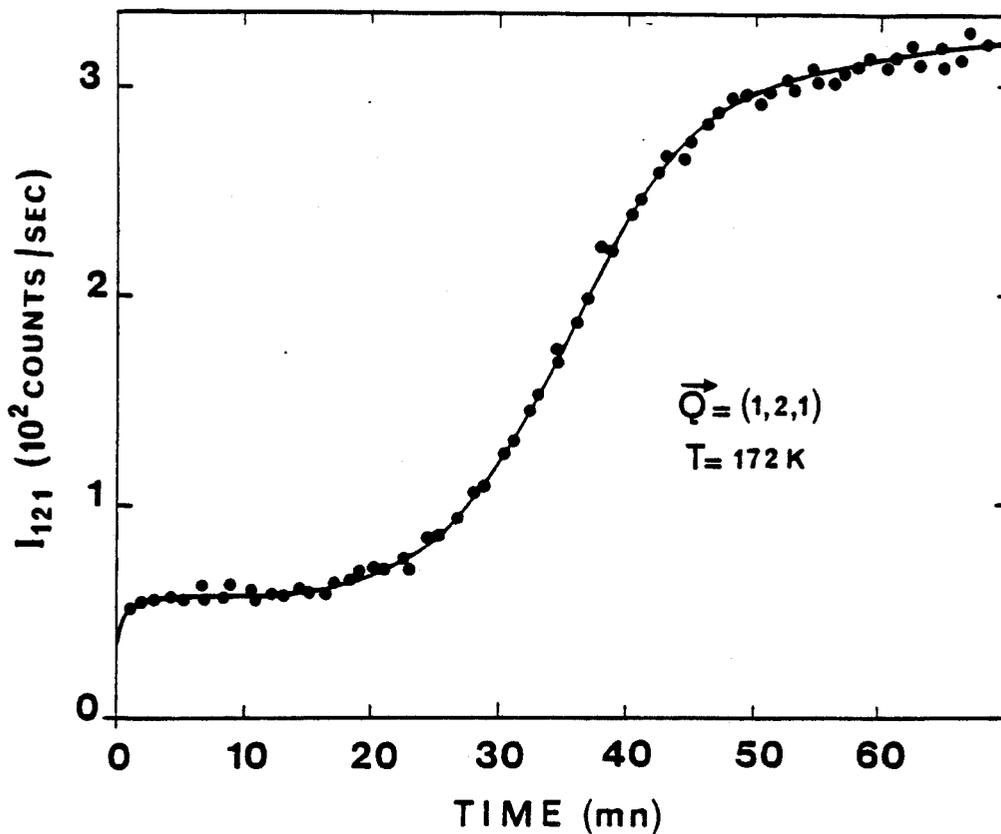


Figure III-7-a : Evolution isotherme de l'intensité au pic de la raie de surstructure 121 après une trempe à 172 K. On note une période d'incubation d'environ 15 minutes pendant laquelle I_{121} est constante, mais non nulle [14].

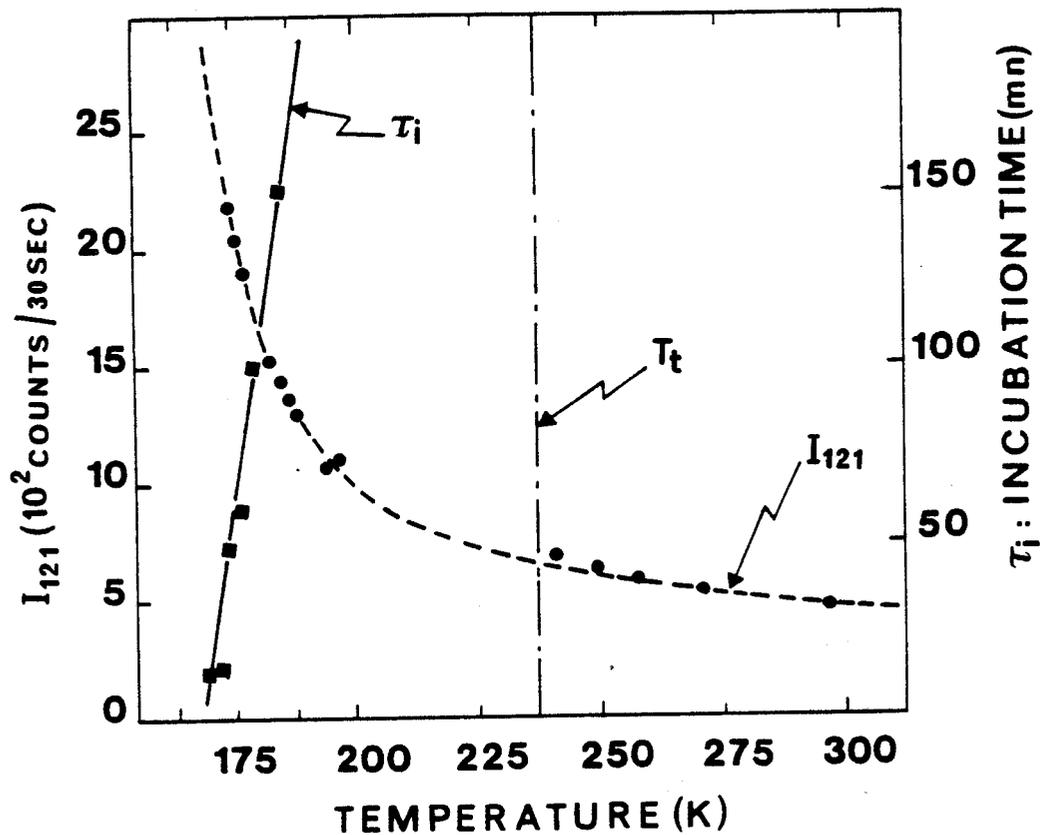


Figure III-7-b : Evolutions parallèles des niveaux d'intensité stables ($T > T_{tr}$) et métastables ($T < T_{tr}$) de la raie (121)c, et du temps d'incubation τ_i avec la température (Willart et coll [14]).

ce plateau [20] correspond à la durée de vie τ_1 de la phase désordonnée métastable, et sa hauteur est associée aux fluctuations d'ordre local [14].

J.F. Willart [14] a montré que l'on pouvait localiser avec précision la limite de métastabilité T_C de la phase désordonnée. Cette limite correspond à un effondrement de la barrière de nucléation et elle sépare les domaines :

- de métastabilité ($T > T_C$), où la transformation vers la phase stable s'opère par un mécanisme de nucléation croissance.

- et d'instabilité ($T < T_C$), où la transformation résulte d'une amplification spontanée des fluctuations du paramètre d'ordre. Ce mode de transformation est l'analogue de la décomposition spinodale des systèmes à démixtion.

Dans le cadre des théories de champs moyen, l'approche de T_C (figure III-7-b) se traduit par :

* la divergence de la susceptibilité statique $\chi(\vec{Q})$ déterminée à partir de l'intensité métastable $I(\vec{Q})$ mesurée, pendant la période d'incubation, au point \vec{Q}

$$\chi(\vec{Q}) \approx (T - T_C)^{-1} \approx \frac{I(\vec{Q})}{T} \quad (\text{III-1})$$

* la diminution rapide de la durée de vie τ_1 de l'état métastable.

Dans le mélange $(\text{CNadm})_{1-x}(\text{Cladm})_x$ l'existence d'états métastables bien définis très près de T_C a permis de prolonger dans le domaine métastable (jusqu'à $T = T_C + 14 \text{ K}$) les mesures de susceptibilité réalisées dans le domaine de stabilité. Les mesures effectuées par J.F. Willart montrent que cette limite se situe à 158 K pour le composé $x = 0.25$ [14].

Ce système est tout indiqué pour tester les prédictions théoriques relatives aux transitions du premier ordre. La connaissance exacte du diagramme de phase, et de la structure basse température est donc primordiale.

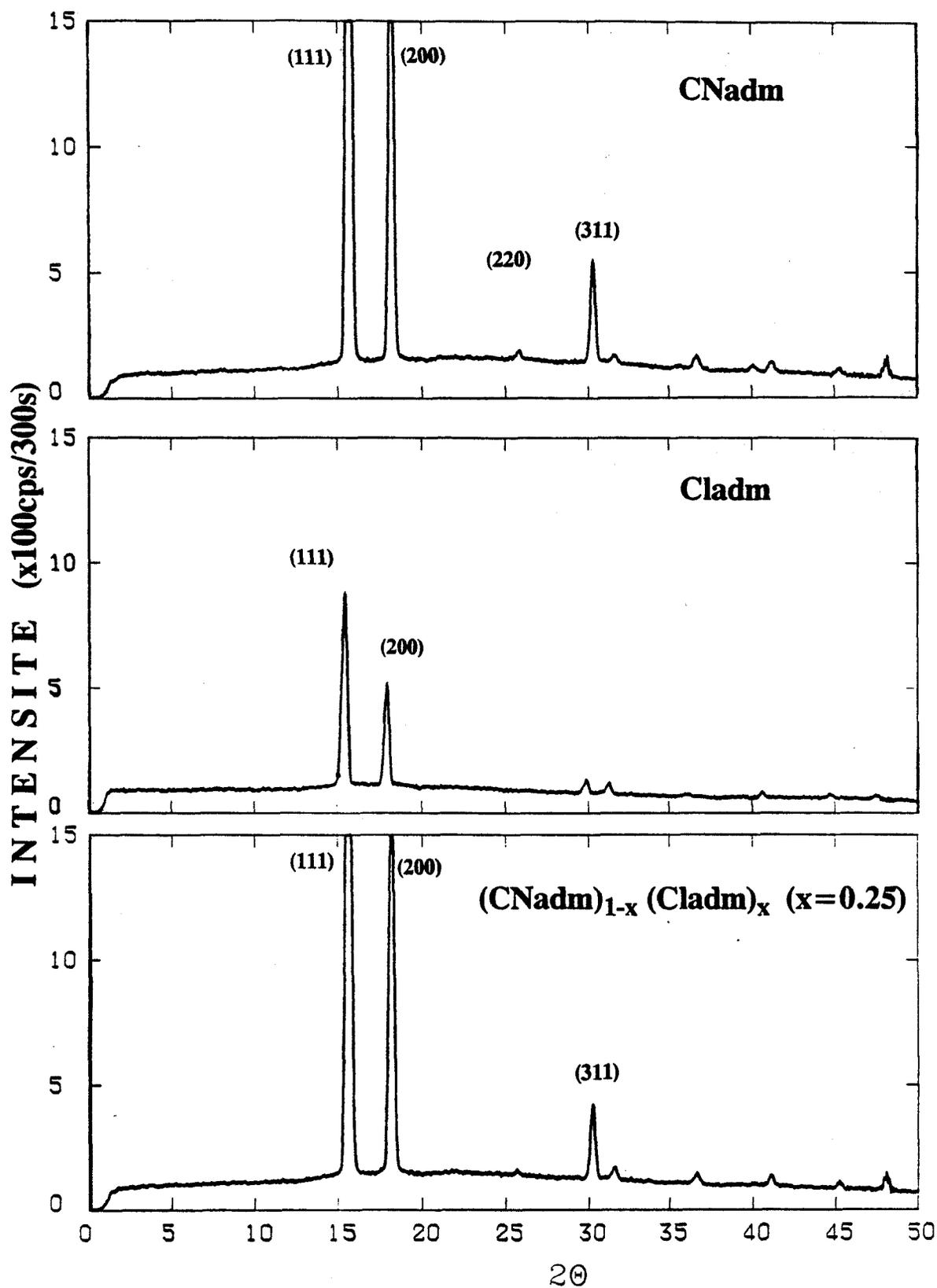


Figure III-8 : Spectres de diffraction X correspondants à la phase désordonnée des composés : $(\text{CNadm})_{1-x}(\text{Cladm})_x$ avec $x=0$; 1 et 0.25. Les trois structures correspondantes sont isomorphes à un réseau cubique à faces centrées (Fm3m).

B PHASES STABLES DES COMPOSES **(CNadm)_{1-x} (Cladm)_x (x = 1, x = 0, x = 0.25) :**

Nous avons déjà signalé que le composé mixte présente la même propension que le CNadm à donner un cristal vitreux. De plus ce composé semble plus simple d'utilisation dans la mesure où les cinétiques de transformation sont plus lentes ce qui autorise des trempes plus faciles. Par ailleurs, contrairement au CNadm aucune destruction d'échantillon monocristallin ne survient brutalement lors d'une étude cinétique effectuée à des températures avoisinant T_g . Nous nous préoccupons ici de l'identification de la structure de la phase stable basse température et du diagramme de phase d'équilibre du composé. Nous avons tenté d'identifier cette phase à partir du spectre de diffraction X sur poudre.

Comme nous le verrons, les diagrammes de poudre correspondants à la phase ordonnée du Cladm et du composé mixte présentent plusieurs similitudes. Nous avons été amenés à étudier d'abord les spectres de diffraction X de poudre des composés purs. Cela a permis en particulier d'identifier la structure de la phase basse température du mélange pour laquelle des monocristaux n'ont pu être obtenus.

L'obtention des phases basses températures est soumise à des conditions cinétiques que nous préciserons en temps utile.

I - INDEXATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE :

I-1 diagramme de poudre des phases désordonnées :

Les spectres de diffraction X (figure III-8) du CNadm, Cladm et du composé mixte sont obtenus sur des échantillons à la température ambiante. L'aspect global des trois spectres est identique. Aux petits angles, les raies sont très intenses et s'affaiblissent fortement lorsque l'angle de diffraction 2θ augmente mais elles restent très fines. La diminution d'intensité des raies aux grands angles par le facteur de Debye Waller, est aussi une caractéristique de la phase plastique désordonnée. Les trois composés cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées. Les spectres correspondants présentent aux petits angles deux réflexions intenses avec des espacements qui sont dans un rapport $\frac{2}{\sqrt{3}}$ caractéristique d'un réseau cubique à faces centrées (c-f-c). Ces raies sont indexées $(111)_c$ et $(200)_c$.

Tableau III-1 : Liste des distances interréticulaires de la phase désordonnée des composés purs : le CNadm et le Cladm, et le composé associé CNadm.75Cladm.25. La confrontation des valeurs calculées à partir des résultats d'affinements de la structure cristalline [1,8,11] ((colonne "cristal") et des valeurs déduites des mesures effectuées sur poudre. Certaines raies sont très faibles n'ont pas été observées signalées par (NO).

hkl	CNadm a= 9.81 Å [1]		Cladm a= 9.97 Å [11]		CNadm.75Cladm.25 a= 9.83 Å [8]	
	d _{hkl} (cristal)	d _{hkl} (poudre)	d _{hkl} (cristal)	d _{hkl} (poudre)	d _{hkl} (cristal)	d _{hkl} (poudre)
1 1 1	5.663	5.670	5.756	5.75	5.675	5.681
2 0 0	4.905	4.898	4.985	4.97	4.915	4.907
2 2 0	3.468	3.460	3.524	N.O	3.475	3.470
3 1 1	2.957	2.951	3.006	2.99	2.963	2.956
2 2 2	2.832	2.832	2.878	2.86	2.837	2.834
4 0 0	2.452	2.446	2.492	N.O	2.457	2.453
3 3 1	2.250	faible	2.287	faible	2.255	faible
4 2 0	2.193	2.199	2.229	2.221	2.198	2.194
4 2 2	2.002	1.997	2.035	2.02	2.006	2.003
5 1 1	1.887	1.887	1.918	1.91	1.891	1.891
3 3 3						

La confrontation des valeurs de d_{hkl} expérimentales à celles déduites des résultats structuraux sur monocristaux [1,8,11] est très satisfaisante (tableau III-1). Dans les trois cas les raies peuvent être identifiées et indexées dans cette structure jusqu'à un ordre élevé (333).

I-2 Diagrammes de poudre des phases ordonnées (composés purs) :

a) phase ordonnée (II) du CNadm :

α) Condition cinétique d'obtention du spectre :

Aux premiers temps suivant une trempe à basse température, le spectre de diffraction X est identique à celui de la phase désordonnée I. On note simplement un léger glissement des raies vers les grands angles dû à la contraction du paramètre de la maille cubique et une augmentation générale de l'intensité des pics due à une diminution de l'agitation thermique.

Si le sous refroidissement est réalisé dans la fenêtre de température [180K, 250K (# $T_{tr}-35K$)], on peut enregistrer par la suite une évolution du spectre qui traduit la transformation vers la phase stable. En dehors de cette fenêtre les évolutions sont beaucoup plus difficiles à suivre en temps réels car elles sont trop lentes :

- pour $T_{tr}-35 < T < T_{tr}$ car "la force de transformation" est trop faible

- et pour $T < 180K$ car le ralentissement des mouvements moléculaires permettant la transformation devient prédominant.

La figure III-9 illustre l'évolution du spectre au cours d'une transformation à 191K. On observe l'apparition de 2 pics $(200)_m$ et $(002)_m$ de la phase ordonnée monoclinique et leur croissance est accompagnée par la chute de la $(111)_c$ cubique. La disparition totale de cette raie marque la fin de la transformation vers la phase II.

L'évolution en fonction du temps de recuit de l'intensité (normalisée à 1) des raies $(111)_c$ de la phase I (métastable) et $(200)_m$ de la phase ordonnée (stable), est présentée sur la figure III-10. Les deux courbes sont symétriques par rapport au point de demi transformation $t_{0,5}$ où elles se croisent ($t_{0,5} = 96$ minutes). Cela indique qu'il y a exacte conservation de la fraction transformée.

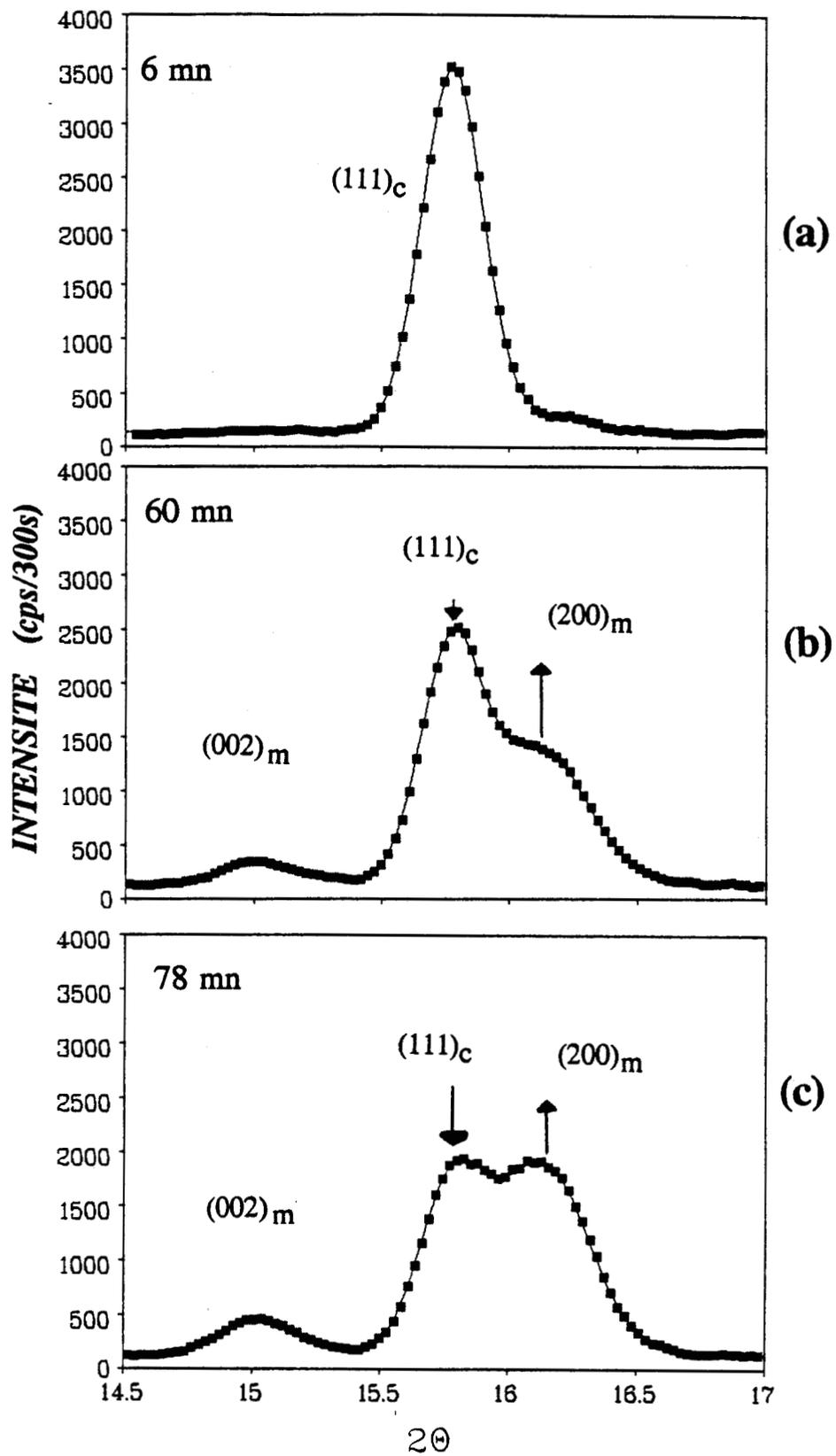


Figure III-9 : Evolution du spectre du CNadm pendant le vieillissement à 191K. La croissance de la nouvelle phase (monoclinique) est accompagnée par la disparition de la phase cubique. (m = phase monoclinique ; c = phase cubique)

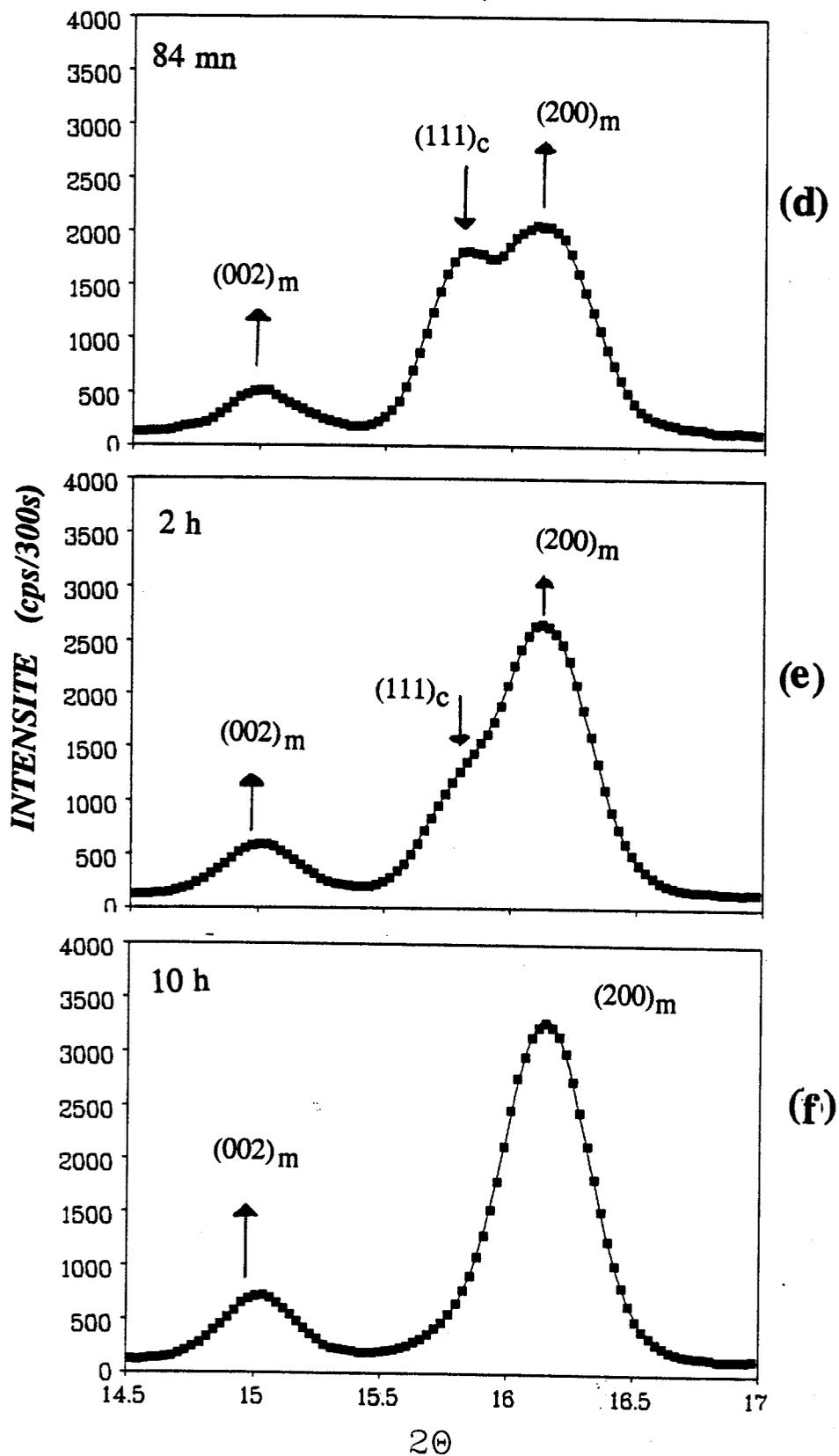


Figure III-9 : Evolution du spectre du CNadm pendant le vieillissement à 191K. La croissance de la nouvelle phase (monoclinique) est accompagnée par la disparition de la phase cubique. (m = phase monoclinique ; c = phase cubique)

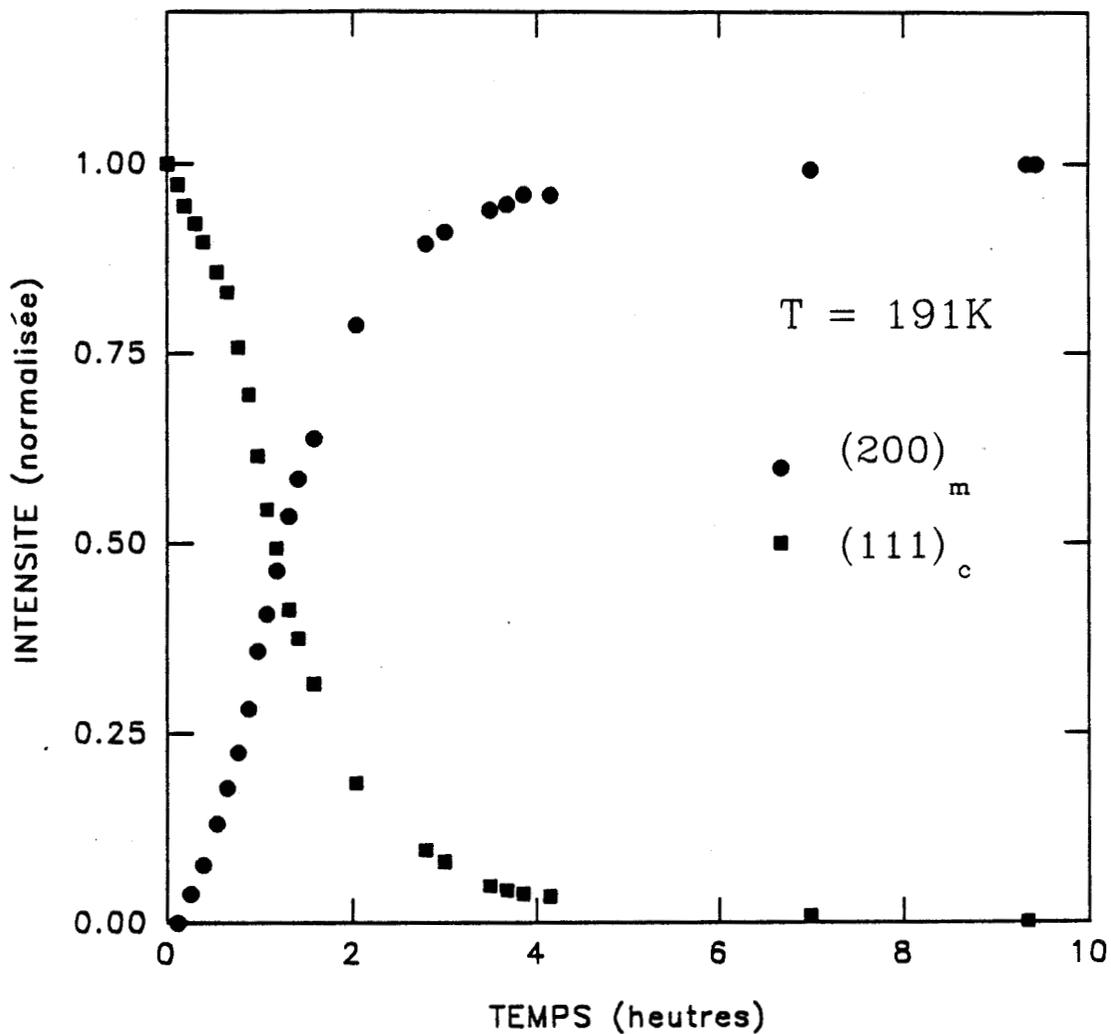


Figure III-10 : Evolution en fonction du temps de l'intensité des raies (111)_c (phase cubique) et (200)_m (phase monoclinique). Cette intensité normalisée à l'unité pour chaque raie, montre que les deux courbes se croisent au point de demi transformation $t_{0.5}$.

β) Analyse du spectre de la phase ordonnée :

Le spectre enregistré en fin de transformation (figure III-11- α) à 205K comporte en particulier un groupe de 3 raies intenses très écartées et réparties sur l'intervalle $[15^\circ, 20^\circ]$ en 2θ . On peut s'aider de la connaissance de la structure basse température déterminée sur monocristaux [2]: C2/m pour indexer le spectre de poudre. Cela a été possible jusqu'à $2\theta = 40^\circ$ ce qui a permis d'identifier 21 raies bien résolues spatialement. Au delà de cette limite, les raies deviennent très faibles et enchevêtrées. Leur indexation n'est pas possible car il y a plusieurs coïncidences fortuites entre les d_{hkl} mesurées (tableau III-2).

β) Phase ordonnée du Cladm (III) :

La transformation vers cette phase est immédiate après trempe en dessous de $T_{tr} = 244K$. Le spectre de diffraction X correspondant à cette phase (figure III-11- β) est obtenu sur un échantillon de poudre à 205K. Comme dans le cas précédent de nombreuses raies bien résolues spatialement sont réparties dans l'intervalle $[0, 40^\circ]$ en 2θ .

L'aspect caractéristique de ce diagramme, qui le distingue de celui du CNadm est en particulier :

- 1) de comporter un groupe de 5 raies intenses au voisinage de 16° en 2θ au lieu de 3 raies pour le CNadm,
- 2) de comporter des raies de faibles intensité aux petits angles notées a, b et c sur la figure.

Les différentes raies sont indexées à partir de la structure connue $P2_1/c$ de cette phase. Comme pour le CNadm, les raies de grands angles ($2\theta > 40^\circ$) sont de faible intensité et trop enchevêtrées pour être indexées sans confusion. Au total 25 raies ont pu être indexées (tableau III-3).

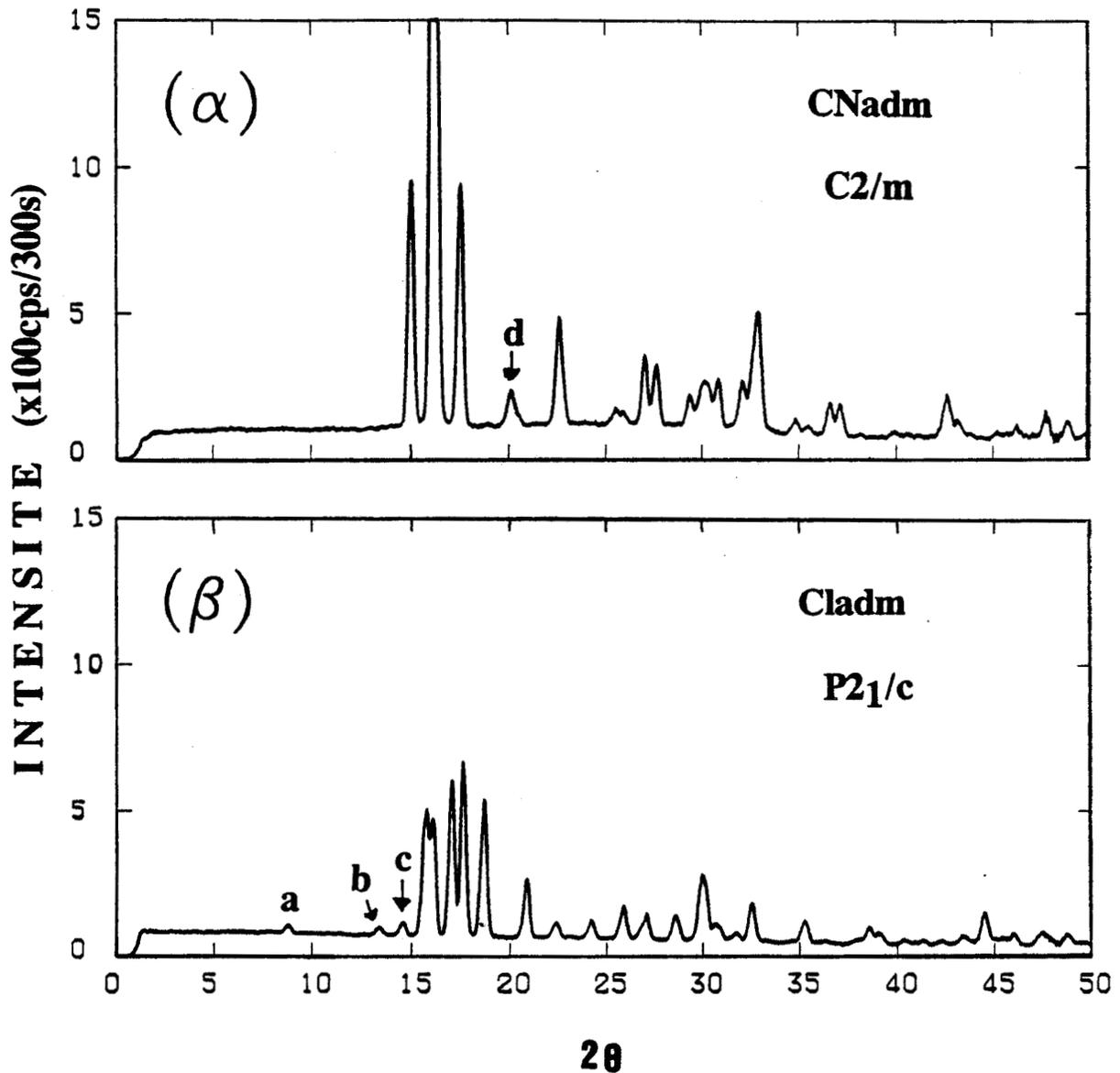


Figure III-11 : Diagrammes de poudre enregistrés à 205K correspondant respectivement aux phases ordonnées du CNadm II (α) et du Cladm III (β). Ces diagrammes diffèrent essentiellement par :

- la présence, aux petits angles, de raies de faible intensité pour le Cladm (a,b,c).
- la présence du pic (d) à 20° en 2θ pour le CNadm.
- la structure du groupe de raies intenses enregistrées entre 15° et 20°.

II - IDENTIFICATION DE LA PHASE STABLE BASSE TEMPERATURE DU COMPOSE MIXTE (CNadm)_{1-x} (Cladm)_x (x=0.25) :

Comme pour le CNadm, le composé mixte présente, au refroidissement, un retard à la transition et peut donner une phase cristal vitreux sous trempe [8,11]. La transformation vers une phase (notée III), qui s'avèrera être la phase stable, est assez rapide dans le domaine de température [205 K, 215 K] [13] et devient lente quand on approche la température de transition I-III ($T_{tr}=237$ K). L'évolution du spectre de poudre au cours de la transformation de phase I-III est décrite au paragraphe 1. L'étude du spectre de diffraction X de la phase III fera l'objet du paragraphe 2; cela permet d'identifier, sa structure non connue au préalable. Le paragraphe 3 sera, quant à lui, consacré aux caractéristiques de la transition III-I, déterminées par comparaison des résultats des mesures de diffraction X sur monocristal et d'analyse enthalpique différentielle.

II-1 Evolution du spectre de rayons X au cours de la transformation de phase (I -> III) (poudre):

Au cours des expériences que nous avons menées après trempe d'un échantillon à basse température, nous avons observé, que les comportements cinétiques lors de la transformation du système dépendent fortement de la température. Nous verrons au chapitre suivant que l'étude cinétique isotherme des spectres de diffraction X, effectuée pour $T < 204$ K, permet de mettre en évidence l'existence d'une phase métastable (notée IV). Une étude cinétique menée à plus haute température permet de suivre uniquement l'installation de la phase III. Le suivi temporel de l'évolution des raies permet de faciliter l'indexation finale. C'est ce que nous allons décrire dans ce paragraphe.

Nous avons suivi, sur échantillon de poudre, une cinétique isotherme à 218 K. La figure III-12 illustre l'évolution en sens contraire des raies des 2 phases I et III. Après une courte période d'incubation (10 minutes), les raies de la nouvelle phase apparaissent (figure.III-12-b). Certaines de ces raies sont superposées avec les raies de la phase cubique, ce qui complique l'étude de l'évolution mais fournit des indications sur la manière d'indexer le spectre après transformation complète.

La disparition progressive de la phase I est la mieux suivie sur les raies intenses $(111)_c$ et $(200)_c$. La position de ces raies est encore nettement marquée après 55 minutes (figure III-12-c), mais l'une comme l'autre commencent à se fondre dans un amas diffus dû à l'apparition de raies de la phase stable pour des angles très voisins. Après 10 heures,

Tableau III-2 : CNadm : Basse température C2/m [3].

Liste des distances interréticulaires calculées à partir des résultats d'affinement de la structure cristalline [3], et des valeurs déduites des mesures effectuées sur le spectre de poudre. Certaines raies très proches n'ont pu être séparées (cf - observation)

Indice de Miller C2/m	d _{hkl} (calculées à partir de [3])	d _{hkl} (déduites du diagramme)	2θ mesurés	Observation	
0 0 2	5.898	5.906	14.999	possibilité de recouvrement	
2 0 0	5.499	5.468	16.208		
1 1 1	5.050	5.050	17.561		
2 0 2	4.437	4.426	20.087		
1 1 2	4.36	4.33	20.492		
1 1 2	3.967	3.944	22.538		
0 0 3	3.932				
2 0 3	3.509	3.494	25.493		
0 2 0	3.450	3.436	25.93		
0 2 1	3.311	3.304	26.98		
3 1 0	3.237	3.233	27.586		
3 1 2	3.048	3.045	29.33		
3 1 1	3.003				recouvrement des 3 pics
0 2 2	2.978	2.962	30.164		
2 0 3	2.958				
2 2 1	2.902	2.897	30.86	raie large	
4 0 1	2.79	2.78	32.119		
2 2 1	2.77			deux d'indexation -----	
4 0 0	2.75	2.74	32.63		
1 1 4	2.739			très faibles	
2 2 2	2.723	2.719	32.94		
3 1 3	2.719				
4 0 1	2.578	2.576	34.82		
1 1 4	2.537	2.530	35.473		
2 2 3	2.460	2.456	36.576		
2 0 4	2.424	2.422	37.120		
5 1 1	2.127	2.123	42.585		

Tableau III-3 : Cladm : phase basse température $P2_1/c$ [10].

Liste des distances interréticulaires calculées à partir des résultats d'affinement de la structure cristalline ($P2_1/c$) [10] et des valeurs déduites des mesures effectuées sur le spectre de poudre.

Indice de Miller $P2_1/c$	d_{hkl} (calculées à partir de [10])	d_{hkl} (déduites du diagramme)	2θ mesurés	Observation
1 0 0	10.018	10.148	8.713	
0 0 2	6.57	6.61	13.384	
0 1 1	6.06	6.09	14.528	
1 1 0	5.64	5.64	15.697	recouvrement
1 0 2	5.50	5.50	16.098	des deux raies
1 1 1	5.18	5.19	17.053	
2 0 0	5.01	5.02	17.660	
0 1 2	4.73	4.74	18.697	
1 1 2	4.28	4.27	20.787	
2 0 2	3.98	3.98	22.313	
0 1 3	3.68	3.68	24.171	
1 1 3	3.46	3.45	25.804	2 possibilités
2 1 2	3.44			(incertitude)
3 0 0	3.34	3.34	26.695	recouvrement
0 2 1	3.30	3.30	27.013	des raies
1 0 4	3.12	3.13	28.546	
0 2 2	3.03	3.00	29.776	2 possibilités
3 1 0	2.99			d'indexation
3 0 2	2.977	2.977	30.016	recouvrement
2 1 3	2.970			des raies
3 1 1	2.923	2.921	30.601	
1 2 2	2.898	2.899	30.848	
1 1 4	2.839	2.823	31.691	raie large:
2 2 0	2.818			recouvrement
2 2 1	2.756	2.754	32.505	2 possibilités
2 0 4	2.748			d'indexation
2 1 4	2.548	2.549	35.215	
3 1 3	2.475	2.478	36.248	
0 2 4	2.367	2.367	38.019	
4 0 2	2.340	2.336	38.530	

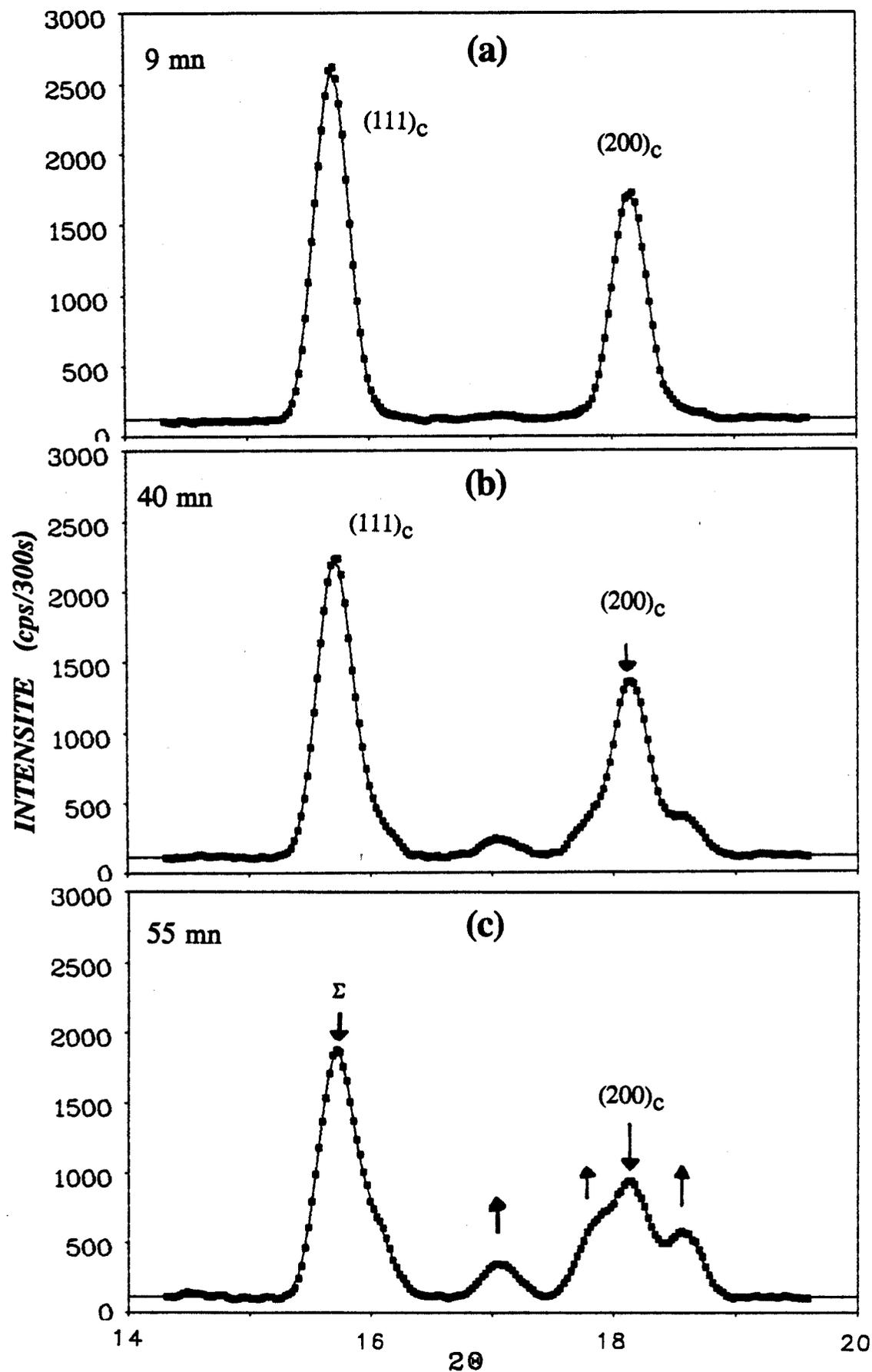


Figure III-12 : Evolution du spectre de diffraction (composé mixte) au cours de la transformation (I → III) à 218K.

(a) : 9 minutes après la trempe, le spectre est identique à celui de la phase I.

(b,c) : début de croissance de la nouvelle phase

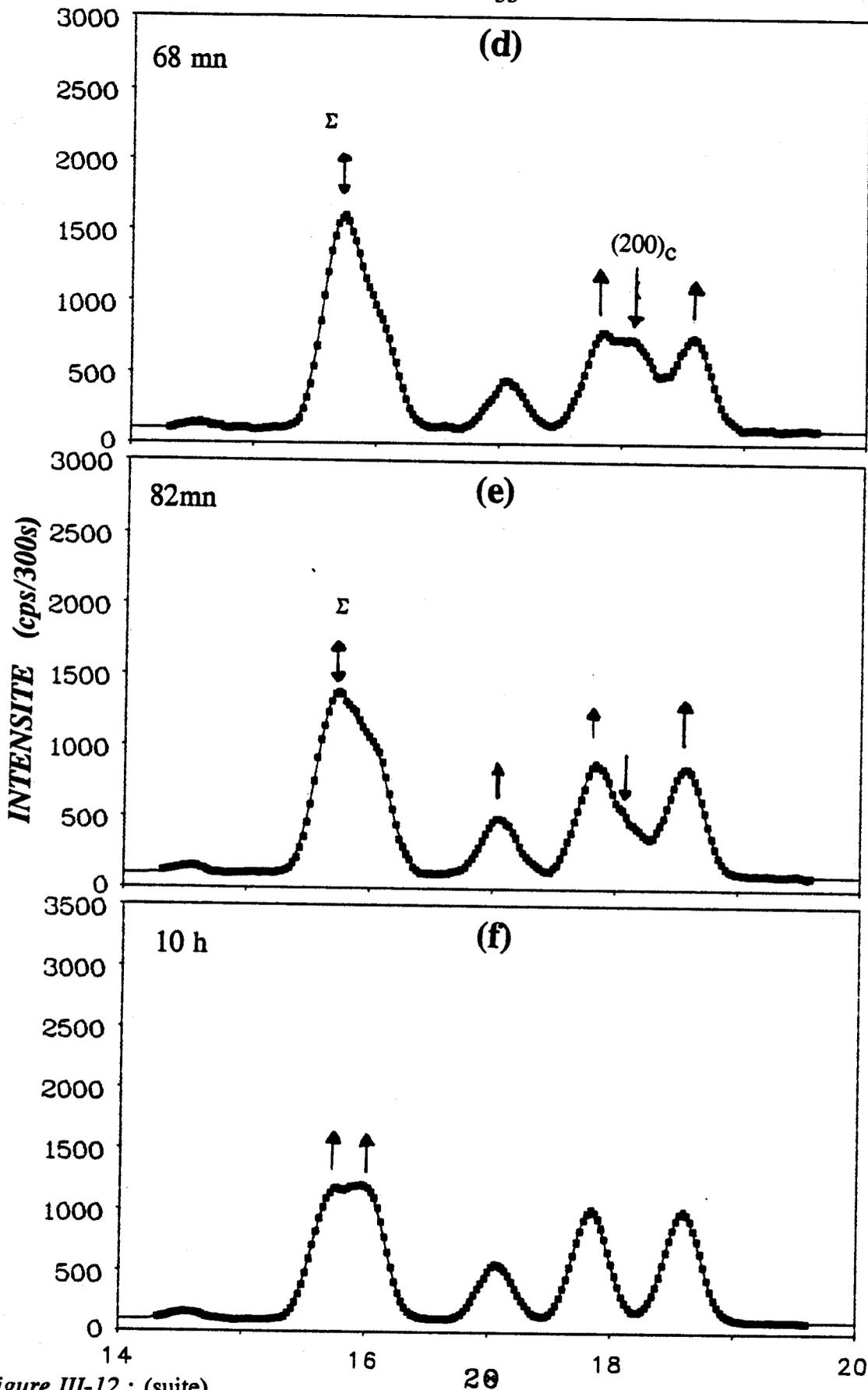


Figure III-12 : (suite)

(d,e) : les raies $(111)_c$ et $(200)_c$ fondent dans des amas diffus dûs à l'apparition des raies de la phase stable.

(f) : transformation complète; la raie $(200)_c$ a disparu complètement.

La raie notée (Σ) dans (c),(d) et (e) est le résultat d'une superposition de la $(111)_c$ qui disparaît à la fin avec une raie de la phase stable. Après transformation complète la diffraction enregistrée autour de $2\theta = 16^\circ$ comporte en tout deux raies.

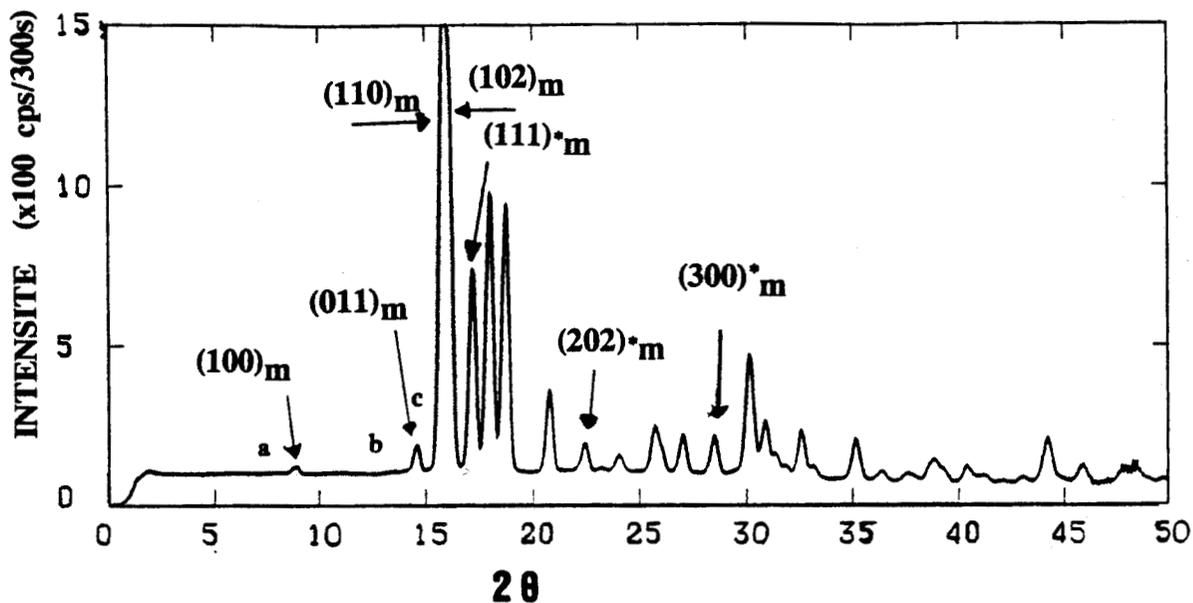


Figure III-13 : Spectre de diffraction X du composé mixte enregistré à 205K correspondant à la phase stable du composé mixte. L'indexation du spectre est effectuée à partir de la structure du Cladm. L'évolution des raies de surstructure $(111)_m$; $(202)_m$ et $(300)_m$ en temps et en température est étudiée plus particulièrement sur monocristal.

Les indices de ces trois raies, dans le réseau cubique de référence sont respectivement : $(1,1.5,-0.5)$; (121) et (300) . Elles sont signalées par (*).

l'évolution est terminée. La situation est très emmêlée au voisinage de $16^\circ(2\theta)$ où l'on pourrait penser que subsiste la raie $(111)_C$ de la phase cubique, ce qui indiquerait que la transformation n'est pas terminée. En fait sur les figures d, e et f il apparaît que l'on peut discerner plus facilement l'évolution de la raie $(200)_C$ qui a complètement disparue en (f) après 10 heures.

Les deux raies avoisinant 16° en 2θ sont donc deux raies de la phase nouvelle dont une est quasiment confondue avec la $(111)_C$ initiale. Cela explique la décroissance apparente très lente d'intensité au point noté Σ sur la figure III-12.

Un balayage en température effectuée à la fin de cette cinétique, ne met en évidence aucune modification du spectre dans tout le domaine (100 K, 235 K). Cela montre que la phase III est la phase stable basse température.

II-2 Indexation du diagramme de poudre de la phase III :

Le spectre de diffraction X (figure III-13) correspondant à cette phase est obtenu à 205K à la fin de transformation I-III. La comparaison de ce spectre avec les diagrammes des composés purs permet de dégager les ressemblances et les divergences qui existent entre eux.

* aux petits angles, deux raies de faible intensité sont situées respectivement à 8.8° et à 14.8° en 2θ . Ces deux raies ont été observées également sur le diagramme du Cladm quasiment aux mêmes positions : elles correspondent aux raies notées (a) et (c) dans la figure (III-11- β). La raie (b) observée dans le cas du Cladm est beaucoup moins intense mais discernable dans le cas du mélange.

* Un groupe de 5 raies intenses réparties sur l'intervalle $[15^\circ, 20^\circ]$ en 2θ . Ce groupe de raies apparaît en détail sur la figure (III-12-f). On retrouve là un reflet du spectre du Cladm.

Les spectres du composé mixte et du CNadm (figure III-11- α) sont par contre très différents :

Dans le premier cas, le nombre de raies est supérieur et les espacements entre les raies ne sont pas comparables à ceux du CNadm. De plus, on peut noter dans le diagramme du CNadm, la présence de la raie $(202)_m$ notée (d) dont on ne retrouve pas d'équivalente dans le spectre du mélange.

La grande analogie entre les spectres du Cladm et du mélange permet d'indexer le spectre basse température de ce dernier à partir de la structure cristalline de la phase III du Cladm. C'est à dire dans l'hypothèse d'un groupe monoclinique $P2_1/c$ [10]. Pour juger de

Tableau III-4 : Composé miste CNadm.75Cladm.25 : phase basse température

Liste des distances interréticulaires calculées à partir des paramètres donnés dans le texte avec l'hypothèse $P2_1/c$ et des valeurs déduites des mesures effectuées sur le diagramme de poudre.

Indice de Miller $P2_1/c$	d_{hkl} (calculée) hypothèse $P2_1/c$	d_{hkl} (déduite du diagramme)	2θ mesuré	Observation
1 0 0	9.959	9.959	8.879	
0 0 2	6.595	----		très faible
0 1 1	6.086	6.088	14.550	
1 1 0	5.608	5.628	15.746	recouvrement
1 0 2	5.499	5.519	16.059	de deux raies
1 1 1	5.161	5.181	17.113	
2 0 0	4.979	4.956	17.898	
0 1 2	4.754	4.757	18.651	
1 1 2	4.272	4.278	20.761	
2 0 2	3.974	3.964	22.431	
2 1 1	3.828	3.831	23.220	très faible
0 1 3	3.702	3.701	24.043	
1 1 3	3.460	3.472	25.672	recouvrement des
2 1 2	3.420	3.432	25.972	raies.
3 0 0	3.320			3 possibilités
0 2 1	3.319	3.303	27.009	d'indexation
0 0 4	3.297			
1 2 1	3.135	3.135	28.466	2 possibilités
1 0 4	3.130			d'indexation
0 2 2	3.043	2.986	30.000	recouvrement
3 1 0	2.970	2.967	30.189	2 possibilités
3 0 2	2.965			d'indexation
1 2 2	2.899	2.903	30.828	raie très large
3 1 1	2.897			
1 1 4	2.843	2.857	31.340	
2 2 0	2.804	2.811	31.800	
2 0 4	2.749	2.752	32.549	
0 2 3	2.704	2.705	33.128	
2 1 4	2.544	2.557	35.113	raie large
4 0 0	2.490			
3 1 3	2.461	2.474	36.318	
1 1 5	2.387	2.399	37.527	
0 2 4	2.377	2.377	37.900	
3 2 0	2.367			

la possibilité d'indexer les raies sur ce groupe nous avons opéré de la manière suivante :

- Nous avons identifié et indexé dans ce groupe les raies les plus intenses $\{(110)_m, (102)_m, (111)_m, (200)_m, (012)_m \text{ et } (112)_m\}$.

- Nous avons calculé à partir des distances interréticulaires d_{hkl} correspondants les paramètres de la maille par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2(\beta)} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2(\beta)} - \frac{2hl \cos(\beta)}{ac \sin^2(\beta)}}} \quad (\text{III-2})$$

Cela fournit les valeurs suivantes (T=205 K) :

$$a = 9.96\text{\AA} \quad b = 6.86\text{\AA} \quad c = 13.19\text{\AA} \quad \beta = 90.89^\circ$$

Les distances interréticulaires de toutes les raies possibles dans le domaine $[0^\circ, 40^\circ]$ en 2θ ont été calculées à partir de ces paramètres et comparées aux valeurs mesurées (Cf tableau III-4).

La grande similitude entre les deux séries de valeurs met clairement en évidence la valeur de l'identification. Une identification plus précise nécessiterait cependant un ajustement systématique à l'aide de programme d'analyse de H.M. Rietveld [15].

II-3 Caractéristiques de la transition de phase III-I :

a) Etude en diffraction X sur monocristal:

L'étude de la transition III-I n'est pas possible sur poudre, car le temps de mesure est très long. Elle a pu être effectuée sur monocristal car, comme nous le verrons, la transformation n'entraîne pas une destruction totale de l'échantillon monocristallin - C'est une différence notable avec le CNadm. Dans cette étude, nous avons suivi l'évolution de l'intensité de 3 raies de surstructure en fonction de la température après recuit suffisant à 213K. Les trois raies étudiées sont, en indexation pseudo-cubique : $(121)_c$, $(300)_c$ et la $(1,1.5,-0.5)_c$. Elles correspondent aux raies marquées d'une étoile (*) dans le diagramme de poudre (figure III-13). Nous verrons par la suite la justification de cette indexation .

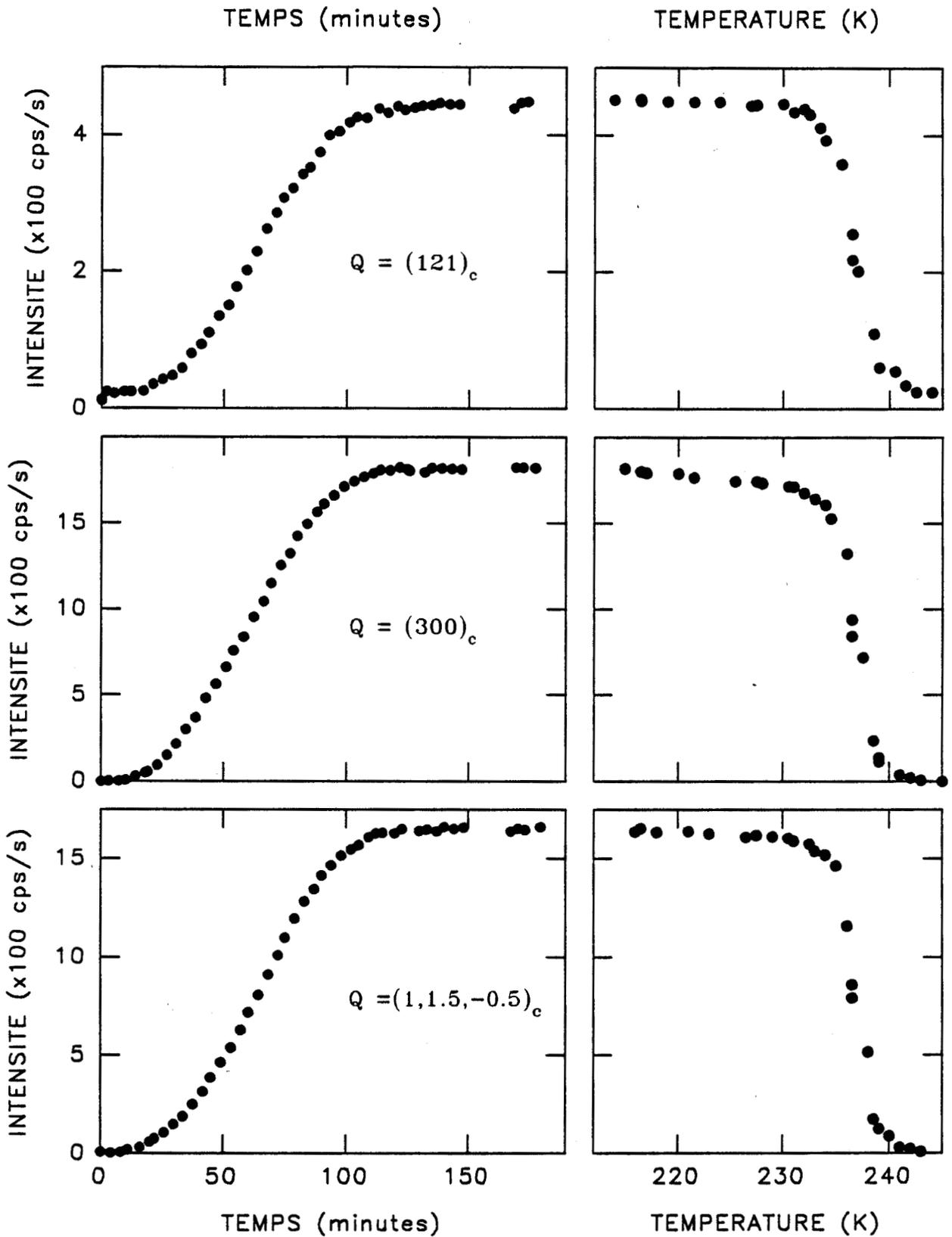


Figure III-14 : Evolutions en temps et en température, pendant un vieillissement de 3 heures à 213K puis au cours d'un réchauffage jusqu'à la température ambiante, de l'intensité des raies de surstructure $(121)_c$, $(300)_c$ et $(1, 1.5, -0.5)_c$. On note une chute brutale d'intensité des trois raies vers la température 237K. Les temps de demi transformation ($t_{0.5}$) mesurés sont relativement très voisins : $t_{0.5}(121) = 63\text{min}$; $t_{0.5}(300) = 62\text{min}$ et $t_{0.5}(1, 1.5, -0.5) = 68\text{min}$.

a) Evolution temporelle (213 K) :

La cinétique d'évolution (III-I) après trempe à 213K a été suivie pendant 3 heures. Les résultats sont reportés sur la figure III-14. La saturation est quasiment atteinte après 2 heures. Les courbes de croissance correspondantes présentent les caractéristiques suivantes:

* Une courte période d'incubation (10 minutes) avec une intensité nulle au niveau des raies $(300)_c$ et $(1,1.5,-0.5)_c$. L'intensité du plateau initial de la raie $(121)_c$ n'est pas nulle. Elle correspond à un pic stationnaire qui s'établit rapidement après la trempe et que l'on observe également à la température ambiante mais avec une intensité beaucoup plus faible. Ce pic de diffusion situé en bord de zone de Brillouin (point X) traduit l'existence d'un ordre local dont la longueur de corrélation croît avec le sous refroidissement. Son évolution en température a été étudié par J.F. Willart [14] (Cf Chap IV § II).

* Une allure sigmoïdale typique d'un régime de nucléation croissance tel qu'il est décrit par les lois phénoménologiques d'Avrami Kolmogorov [16,17].

* Les trois courbes correctement normalisées sont superposables (figure III-15) et s'ajustent parfaitement sur une loi d'Avrami de la forme :

$$\frac{I}{I_s} = 1 - \text{EXP} - \left(\frac{t}{\tau}\right)^n \quad (\text{III-3})$$

avec $n = 2.9$; (I_s : intensité à saturation).

Cette similitude de comportement indique que l'évolution des trois raies reflète de la même manière l'évolution de la fraction transformée. Cette uniformité de comportement n'est pas observée à basse température $T < 204$ K. Cela nous permettra de mettre en évidence une phase métastable.

Dans le cadre de la mise en évidence de cette phase métastable il est important de noter des à présent que les intensités à la saturation des raies $(121)_c$ et $(300)_c$ sont telles que :

$$I_{(300)_c} > I_{(121)_c}$$

b) Evolution au réchauffage :

Etant assuré d'avoir atteint un état stationnaire, nous avons suivi les raies, lors d'un réchauffage à vitesse lente (de valeur moyenne 0.45 K/min). Les évolutions représentées sur la figure III-14, sont caractérisées toutes par une chute rapide d'intensité vers 237K-238K. Cependant on note dans les trois cas la présence d'un reliquat d'intensité qui diminue lentement pour $T > 237$ K. L'étalement de la transition et l'existence d'un

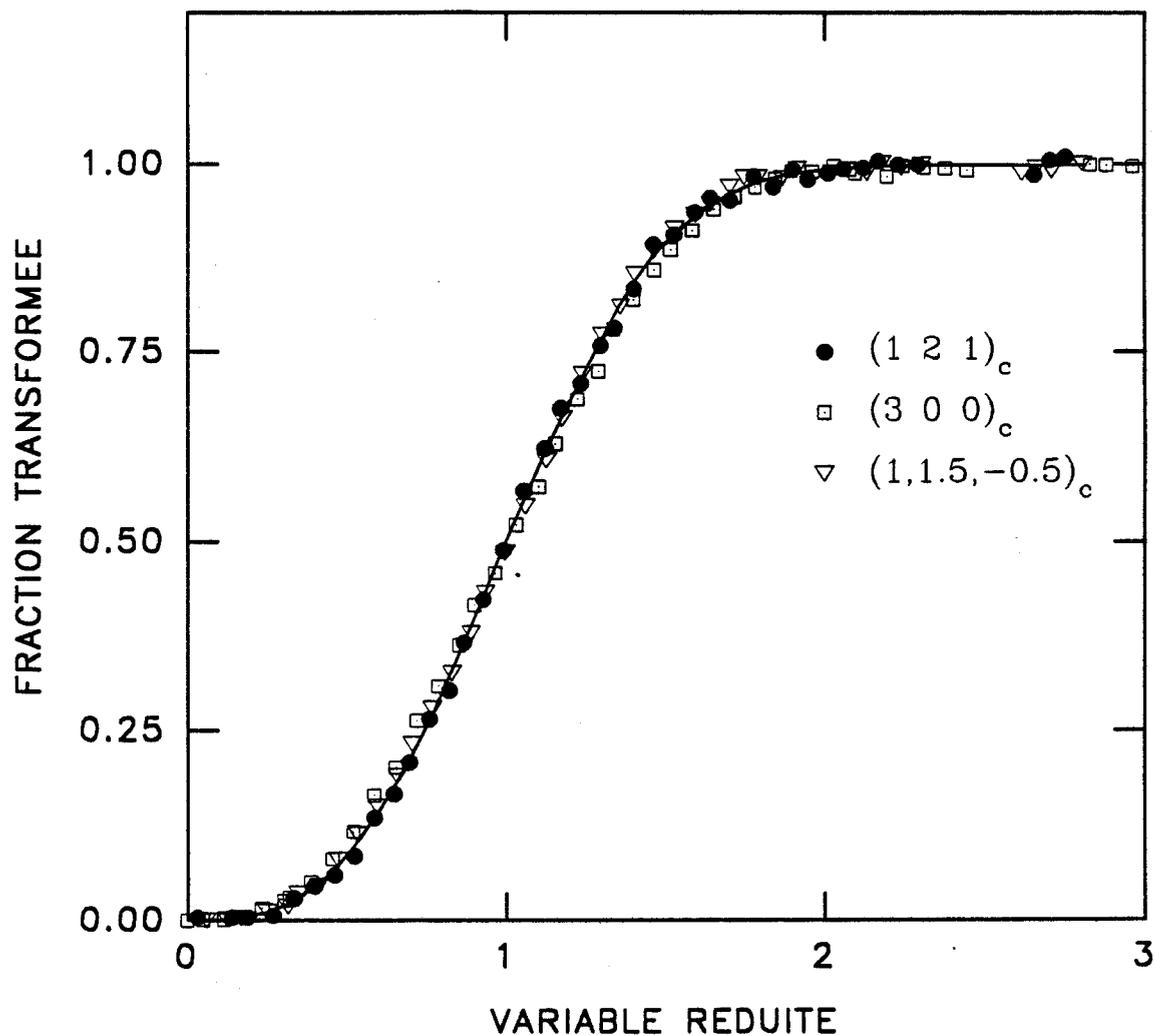


Figure III-15 : Les courbes de croissance des trois raies de surstructure présentées séparément sur la figure III-14 sont tracées ici en fonction de la variable réduite $\tau = \frac{t}{t_{0.5}}$

et normalisées en intensité. Les trois courbes se superposent et s'ajustent sur une loi d'Avrami de la forme :

$$x(t) = 1 - \exp -(\tau)^n \text{ avec } n = 2.9$$

résidu d'intensité décroissant lentement pour $T > 237\text{K}$ semblent avoir une origine cinétique. Nous aurons confirmation de ce point dans l'étude en analyse enthalpique différentielle qui montre dans certaines expériences la présence de pics endothermiques résiduels aux températures supérieures à 237K . Sous un nouveau refroidissement on ne note pas d'augmentation d'intensité à 240K : Il y a à nouveau retard à la transition. On ne note pas non plus de réversibilité des évolutions faibles enregistrés au chauffage à 240K . Cela prouve que les intensités correspondantes ne sont pas associées à un effet prétransitionnel. Elles sont probablement dues à des noyaux hétérophases (III) résiduels.

γ) Evolution du profil d'une raie de Bragg du réseau cubique de base

La figure III-16 représente les profils d'une raie de Bragg principale enregistrée à différentes étapes du traitement thermique décrit précédemment (balayage en $\theta - 2\theta$).

* A température ambiante (a), avant le cycle thermique, la largeur du pic est limitée par la résolution de l'appareil: ($\Delta\theta_{511} = 0.12^\circ$). Des expériences effectuées à l'aide du rayonnement Synchrotron sur des monocristaux de même provenance ont mis en évidence la perfection des cristaux utilisés ($\Delta\theta_{(511)} = 0.007^\circ$).

* Le profil enregistré à 213K après le recuit de 3 heures (b) est considérablement élargi et met en évidence un dédoublement. On note en effet la présence d'un épaulement très net aux plus grands angles.

* Au réchauffage, le profil obtenu à 247K (c) montre la disparition de l'épaulement signalé précédemment qui est donc caractéristique de l'établissement de la phase III. A la transition (III-I) la raie principale augmente d'intensité et tend à se relocaliser sur la position $(511)_c$ initiale. Cependant la raie est beaucoup plus large qu'avant le cycle. Cela montre que le cristal a subi des détériorations irréversibles probablement associées à l'installation incohérente de la phase III au sein de la phase I.

Il faut noter cependant que la destruction n'est pas totale comme dans le cas de la transition (I-II) du CNadm. Cela est probablement associé au fait que les distorsions du réseau sont beaucoup moins importantes. C'est cette relative préservation du réseau cubique qui permet de suivre correctement la transition même sur monocristaux.

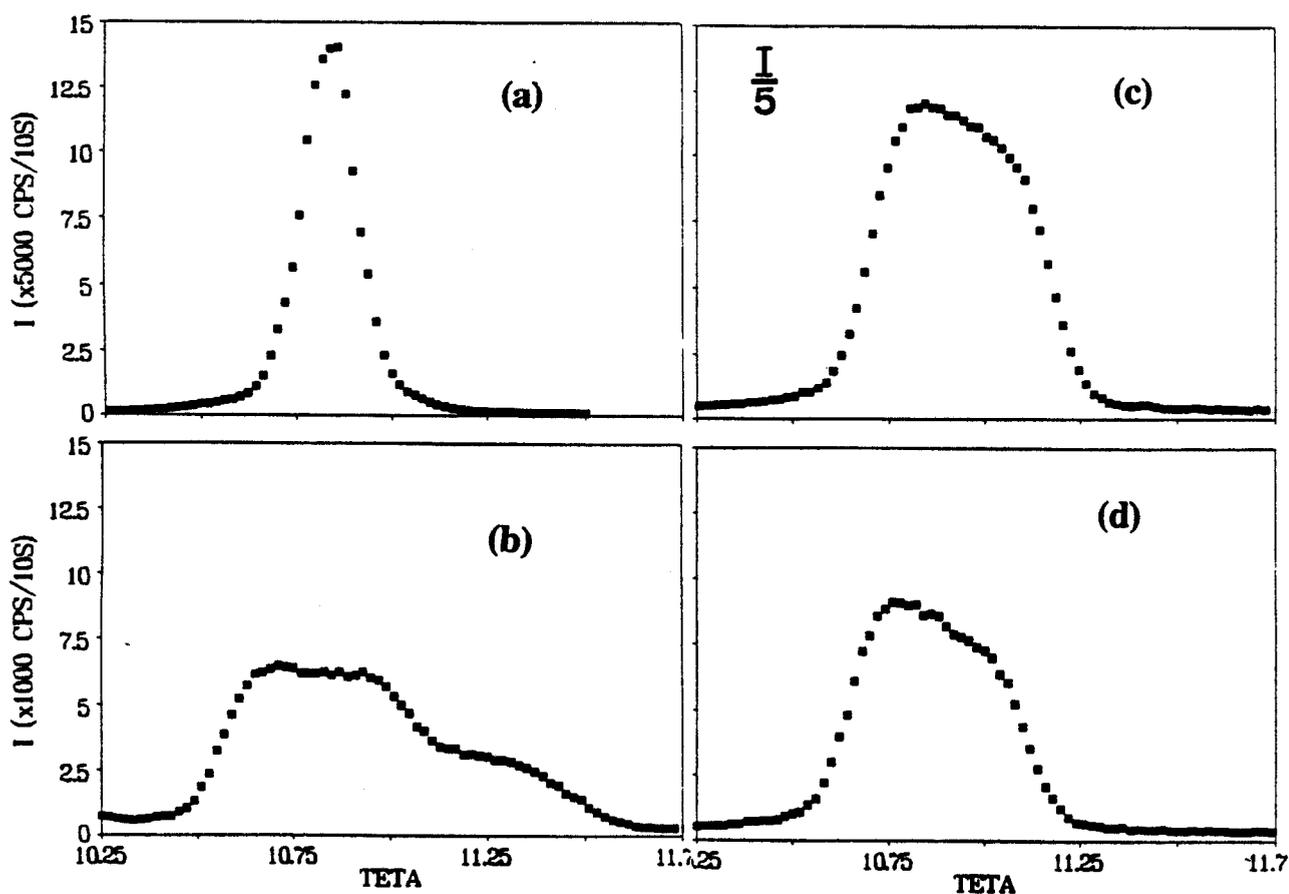


Figure III-16 : Profil de la raie de Bragg (511) du réseau cubique de référence, enregistré à différentes étapes du traitement thermique.

- a) à température ambiante (T.A) ;
- b) à 213 K après vieillissement de 2 heures.
- c) au réchauffage à 247K ;
- d) enregistré au réchauffage à T.A

b) Caractéristiques thermodynamiques de la transition (III-I)

L'analyse enthalpique différentielle (A.E.D) a été réalisée à l'aide d'un appareil DSC7 de Perkin Elmer.

α) Fonctionnement et calibrage de l'appareil :

Avant toute mesure quantitative, le calorimètre doit être étalonné pour obtenir une constante d'étalonnage en flux de chaleur et pour fixer une échelle de température absolue (Cf II-IV).

β) Résultats expérimentaux :

Les mesures sont effectuées sur un échantillon de poudre ($m = 17.48$ mg). Celui-ci est trempé rapidement de 295K à 208K avec une vitesse apparente de 130K/mn, et maintenu 3 heures à cette température. Le thermogramme présenté sur la figure III-17 est obtenu lors d'un réchauffage avec une vitesse de 10K/mn. Aucun pic exothermique n'est observé : Cela indique que l'échantillon s'est transformé entièrement pendant le vieillissement à 208K. Le pic endothermique observé vers 238K caractérise la transition de phase III-I. La température et l'enthalpie de transition mesurées sont :

$$T_{tr} = (238 \pm 1) \text{ K} ; \quad \Delta H_{tr} = (25.8 \pm 0.5) \text{ J/g.}$$

A titre de comparaison Les paramètres de la transition des composés purs sont :

$$\text{CNadm (II} \rightarrow \text{I)} : T_{tr} = 280\text{K}; \quad \Delta H_{tr} = 34\text{J/g [3]}$$

$$\text{Cladm (III} \rightarrow \text{I)} : T_{tr} = 246\text{K}; \quad \Delta H_{tr} = 35.15\text{J/g [18].}$$

Les températures de transition du composé mixte et du Cladm sont voisines : elles mettent en jeu des phases isomorphes. Ces températures sont nettement inférieures à celles de la transition II-I du CNadm.

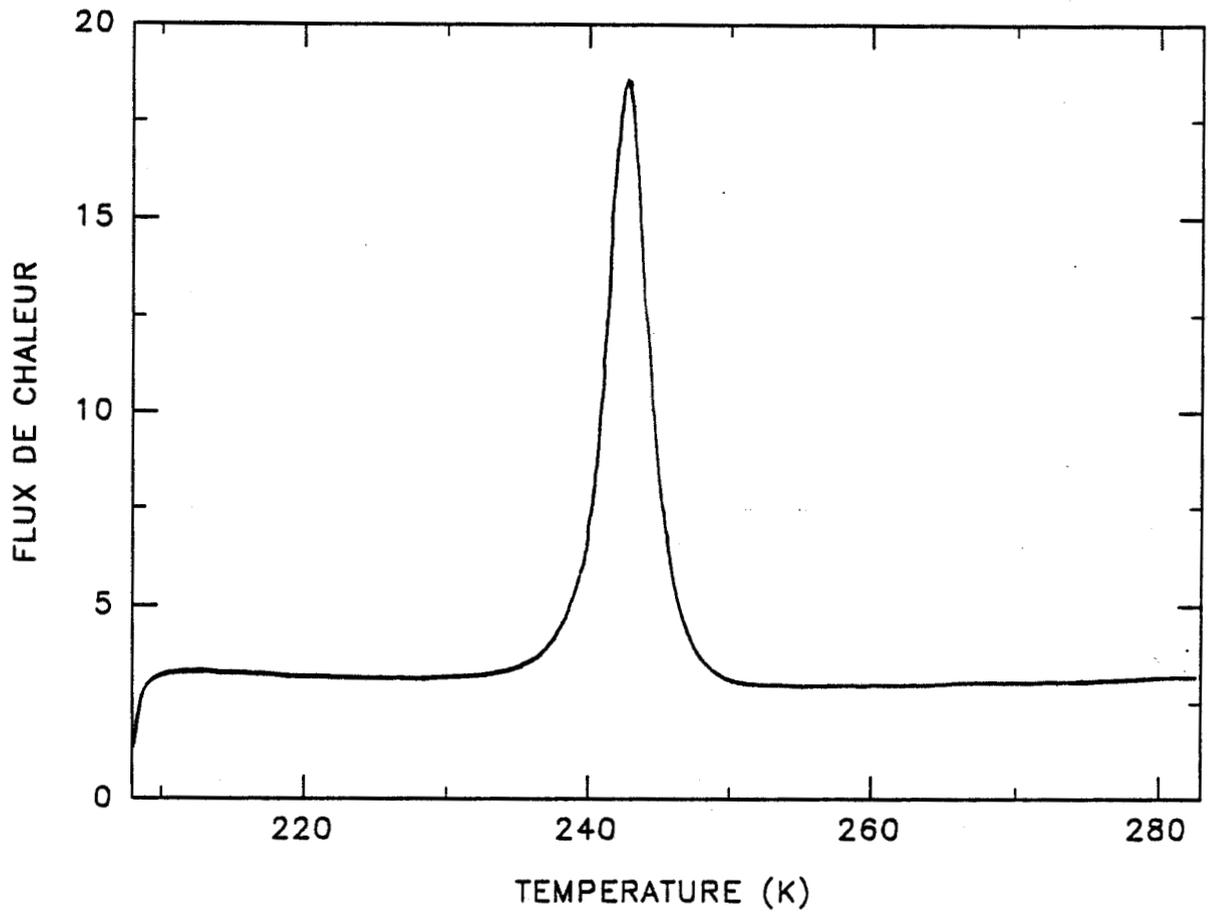


Figure III-17 : Thermogramme obtenu au réchauffage avec une vitesse $v=10\text{K/mn}$, après un vieillissement de 3 heures à 208K. La recristallisation n'est pas observée car toute la matière s'est transformée pendant le recuit. Le pic de transition est observé à la température $T_{\text{tr(III}\rightarrow\text{I)}} = 238\text{K}$ avec $\Delta H_{\text{tr}} = 25.8 \text{ J/g}$

II-4 CONCLUSION

Le résultat essentiel obtenu est que la phase stable basse température du composé mixte $(\text{CNadm})_{1-x} (\text{Cladm})_x$ est isomorphe à celle du Cladm : $P2_1/c$. Cela justifie à posteriori la numérotation de la phase (III) qui est identique à celle donnée par M. Foulon et al [10] pour caractériser la phase basse température du Cladm. Comme on le voit sur le tableau récapitulatif, présenté ci dessous, le composé mixte partage avec le CNadm la capacité de donner un cristal vitreux sous trempe et avec le Cladm le mode d'arrangement ordonné stable à basse température.

	CNadm	Cladm	$(\text{CNadm})_{.75}$ $(\text{Cladm})_{.25}$
H.T	I Fm3m	I Fm3m	I Fm3m
T_{tr} 1 ^{er} ordre	283 K	246 K	238 K
B.T Phase stable	monoclinique (II) $C2/m$	monoclinique (III) $P2_1/c$	monoclinique (III) $P2_1/c$
cristal vitreux	OUI	NON	OUI

On peut donc imaginer que l'on a une structure du type de celle présentée sur la figure (III-6-b) à la répartition aléatoire près des molécules de CNadm et Cladm. Les dipôles moléculaires s'arrangent dans des plans perpendiculaires à l'axe b. Chaque plan est caractérisé par un ordre orthogonal des dipôles.

Contrairement à la phase II du CNadm, cette arrangement structural conserve les

orientations moléculaires privilégiées de la phase mère cubique qui est très peu déformée. Les raies de surstructure correspondantes peuvent être indexées en maille pseudo-cubique.

Il y a dégénérescence en plusieurs types de domaines selon la nature du plan cubique $(100)_c$ dans lequel les dipôles se mettent en ordre. Pour un domaine correspondant à un arrangement dans un plan perpendiculaires à l'axe (a) la règle de passage des indices monoclinique à cubique est la suivante :

$$\begin{pmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_c \\ K_c \\ L_c \end{pmatrix}$$

Cela met en évidence que les raies de surstructure associées à la phase basse température sont de deux sortes :

* les raies interdites du réseau c.f.c localisées aux points X de bord de zone de Brillouin (telles que les raies $(211)_c$ et $(300)_c$).

* des raies d'indices cubique demi entier du type $(1, 1.5, -0.5)_c$.

La parenté étroite entre le réseau monoclinique de type III et le réseau cubique I permet de comprendre que la transformation ne détruit pas totalement un monocristal.

La possibilité de tremper ou non un échantillon est reliée à la vitesse de transformation en dessous de la température de transition d'équilibre. Le Cladm transite instantanément. Le CNadm et le $(CNadm)_{.75}(Cladm)_{.25}$ transitent vers leurs phase stable beaucoup plus lentement. Cependant les cinétiques d'évolution correspondantes, sont assez différentes d'un composé à l'autre. A 213 K (Cf figure III-14), quand il faut ≈ 100 minutes pour transformer totalement un monocristal du composé mixte, quelques minutes seulement suffisent pour convertir un monocristal de CNadm et le détruire.

Le principe général d'une transformation par nucléation croissance est rappelé en Annexe. Il en ressort que, pour expliquer les différences de comportement cinétique des trois composés, il faut prendre en compte les éléments suivants :

- Chaleur latente de transformation

$$\Delta H_{I,III}(x=.25) < \Delta H_{I,III}(x=1) \approx \Delta H_{I,II}(x=0)$$

- temps de relaxation dipolaires

à température ambiante en phase I :

$$\tau(x=.25) \approx 10^{-8}s \quad \tau(x=0) \approx 3.10^{-7}s \quad \tau(x=1) \approx 10^{-12}s$$

Clairement si un sous refroidissement n'est pas observé pour le Cladm ($x=1$) c'est que les temps de relaxation sont beaucoup plus petits pour ce composé.

La longueur inhabituelle des temps de résidence moléculaires des composés ($x=0$) et ($x=.25$) est la cause principale de la lenteur des transformations. La gêne orientationnelle qui l'induit est très vraisemblablement d'origine stérique dans les deux cas. Il est plus difficile de justifier la différence de comportement de ces deux composés eux-mêmes. Nous pouvons simplement mettre en évidence quelques éléments numériques devant entrer dans une telle discussion.

A la base, la facilité de nucléation est associée à la hauteur de la barrière (cf. Annexe)

$$\epsilon^* = \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \cong \frac{\gamma^3 T_{tr}^2}{\Delta H^2 \Delta T^2}$$

où γ est l'énergie interfaciale, ΔT le sous refroidissement et ΔG_V est la force de transformation. Si l'on adopte les caractéristiques thermodynamiques connues des composés on peut estimer qu'à 213K,

$$\frac{\epsilon^*(0.25)}{\epsilon^*(0)} \cong 10 \frac{\gamma_{I-III}^3}{\gamma_{I-II}^3}$$

La lenteur relative de la transformation du composé mixte peut être justifiée par ce rapport de barrières de nucléation si γ_{I-III} n'est pas sensiblement plus faible que γ_{I-II} .

En phase III les molécules gardent les orientations préférentielles de la phase I. En phase II par contre les molécules s'alignent selon des axes $\langle 111 \rangle$ de la maille pseudo-cubique très distordue. Il est certainement plus facile d'accommoder avec la phase mère I, un germe de la phase III qu'un germe de la phase II. En terme d'énergie d'interface cela s'exprime par :

$$\gamma_{I-III} < < \gamma_{I-II}$$

Un facteur 2 entre ces deux valeurs pourrait être suffisant pour inverser les rapports des barrières de nucléation et justifier d'une transformation plus rapide dans le composé mixte.

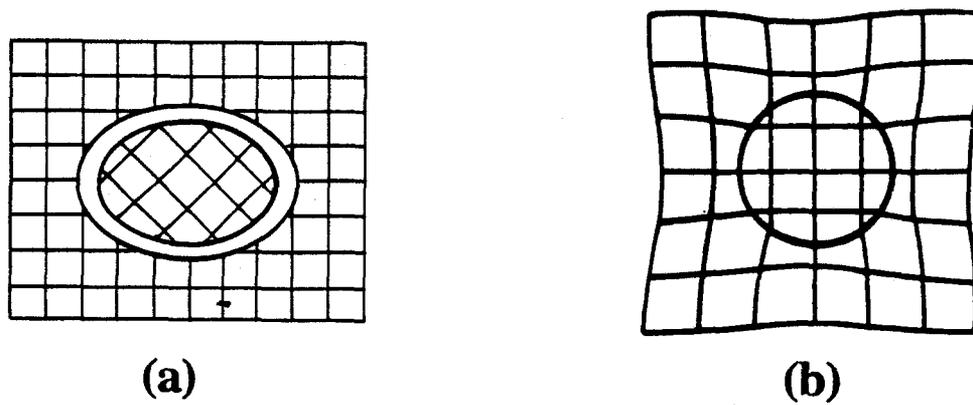


Figure III-18 : Schéma simplifié de l'entourage d'un germe dans les deux cas suivants :
(a) nucléation incohérente : les structures du germe et de la matrice sont très différentes (transformation I→II).
(b) cohérence partielle du germe et de la matrice (transformation I→III). Les effets élastiques diminuent la barrière de nucléation.

Que ce phénomène ne se produise pas alors que la dynamique moléculaire est un peu plus rapide dans ce composé, est probablement à attribuer à la plus grande cohérence entre germe et matrice dans ce dernier cas (figure III-18).

En effet si les structures du germe et de la matrice sont très différentes (cas I → II), la nucléation est incohérente, il n'y a pas d'adaptation d'un réseau à l'autre ce qui n'introduit pas d'effet élastique : la destruction d'un monocristal au cours de cette transformation en est une preuve. Par contre tout indique qu'il y a cohérence partielle lors de la transformation I → III (Les raies de Bragg sont élargies mais le cristal n'est pas détruit).

Le bilan énergétique lors de la formation d'un noyau de volume V et de surface S s'écrit alors [19] :

$$\begin{aligned}\Delta G &= -V.\Delta G_V + S.\gamma + V.\Delta G_{el} \\ &= -V.(\Delta G_V - \Delta G_{el}) + S.\gamma\end{aligned}$$

L'introduction de l'énergie élastique $V\Delta G_{el}$ proportionnelle au volume du germe entraîne une diminution effective de la force de transformation ΔG_V . Elle peut avoir pour effet de compenser les effets d'énergies d'interface et pourrait être un élément déterminant pour justifier que les transformations soient plus lentes dans le composé mixte. Une discussion plus approfondie semble difficile car les énergies d'interface sont en pratique impossible à estimer ab-initio.



Références

- [1] J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, M. BEE, Acta Cryst. (1981) A37,97.
- [2] J.P. Amoureux, G. Noyel, M. Foulon, M. Bee, L. Jorat, Molecular Physics, (1984), 52 , n°1,161.
- [3] M. Foulon, J.P. Amoureux, J.L. Sauvajol, J.P. Cavrot, M. Muller, J.Phys. C. Solid state Phys., (1984), 17, 4213
- [4] * M. Descamps, C. Caucheteux, J. Phys. C. : Solid State., (1987), 20, 5073.
*M.Descamps, C. Caucheteux, J. Lascombe, Dynamics of Molécular Crystals, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, (1987), 333.
- [5] M. Descamps, C. Caucheteux, G. Odou and J.L. Sauvajol, J.Phys. Lett.,(1984), 45- L 719.
- [6] M. Foulon, J.P Amoureux, J.L. Sauvajol, J. Lefebvre, and M. Descamps, J. Phys. C : Solid. State. Phys, (1983), 16, L265.
- [7] C. Caucheteux, Thèse d'Université : Lille I (1987).
- [8] M. Foulon, Thèse d'Etat, Lille I (1987).
- [9] M. Bee, J.P. Amoureux, (1983), Molecular Physics, (1983), 48, n° 1, 68.
- [10] M. Foulon, T. Belgrand, C. Gors and M. More, Acta. Cryst, (1989). B45, 404.
- [11] D. Magnier, Thèse. d'Université : Lille I (1986).
- [12] M. Descamps, J.F. Willart, G. Odou, J. Phys (France) à paraître.
- [13] M. El. Adib, Thèse d'Université : Lille I (1989)
- [14] J.F. Willart, Thèse d'Université : Lille I (1991).
- [15] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst, (1969), 2, 65.
- [16] M Avrami, J. Chem. Phys (1939) 7, 1103. (1940) 8, 212 ; (1941) 9, 177
- [17] A.N. Kolmogorov, Bull. Acad Sci. URSS, PhY. Ser. (1938) 3, 355.
- [18] T. Clarck, T.McO. Knock, H. Mackle, and M.Mc. Kervey, (1977), J.C.S., Faraday Trans. 73 , 1224.
- [19] * N. Hamaya, Y. Yamada, J.D. Axe, D.P. Belanger, and S.M. Schapiro, Physical. Review, (1986), 33, 11, 7770.
* J.D. Eshelly, in Solid State Physics, Edited by F. Seitz and D. Turnbull, Acadeemic, London, (1956), 3, 79.
- [20] K. Binder, Theory of first order, Phase Transitions, (1987), Report Prog. Phys. 50, 783.

CHAPITRE IV

**PHASE METASTABLE DU
COMPOSE MIXTE
(CNadm)_{1-x} (Cladm)_x (x=0.25)**

A - INTRODUCTION :

La phase stable à basse température a été caractérisée au chapitre précédent. Par rapport à la maille cubique initiale, la mise en ordre correspondante est caractérisée par l'apparition de raies aux points X (réflexions interdites du réseau c-f-c) telles que $(121)_c$ et $(300)_c$. Nous avons suivi par ailleurs des raies intenses d'indices fractionnaires telles que $(1,1.5,-0.5)_c$. Les intensités des trois raies évoquées précédemment, dans le domaine de température $T > 204$ K, sont dans les rapports suivant :

$$I(300)_c > I(1,1.5,-0.5)_c > I(121)_c$$

Lors d'expériences de vieillissement réalisées à plus basse température [1, 2 et 3], en particulier dans le domaine d'instabilité (où les évolutions ne sont pas précédées par un temps d'induction (figure IV-1)), il a été trouvé des rapports d'intensités très différents pour ces pics.

Seules les raies de surstructure situées aux points X apparaissent alors mais avec des rapports d'intensité clairement inversés.

$$I(121)_c > I(300)_c$$

Ce résultat curieux nous a incité à étudier avec plus de détail, sur monocristal, les cinétiques d'évolution dans un domaine de température intermédiaire. Nous nous sommes attachés à suivre les évolutions des 3 raies mentionnées précédemment qui semblent révélatrices d'un changement de comportement. Cette étude nous a permis de mettre en évidence une phase métastable qui sera caractérisée à la fois par sa cinétique d'apparition et par ses propriétés d'équilibre.

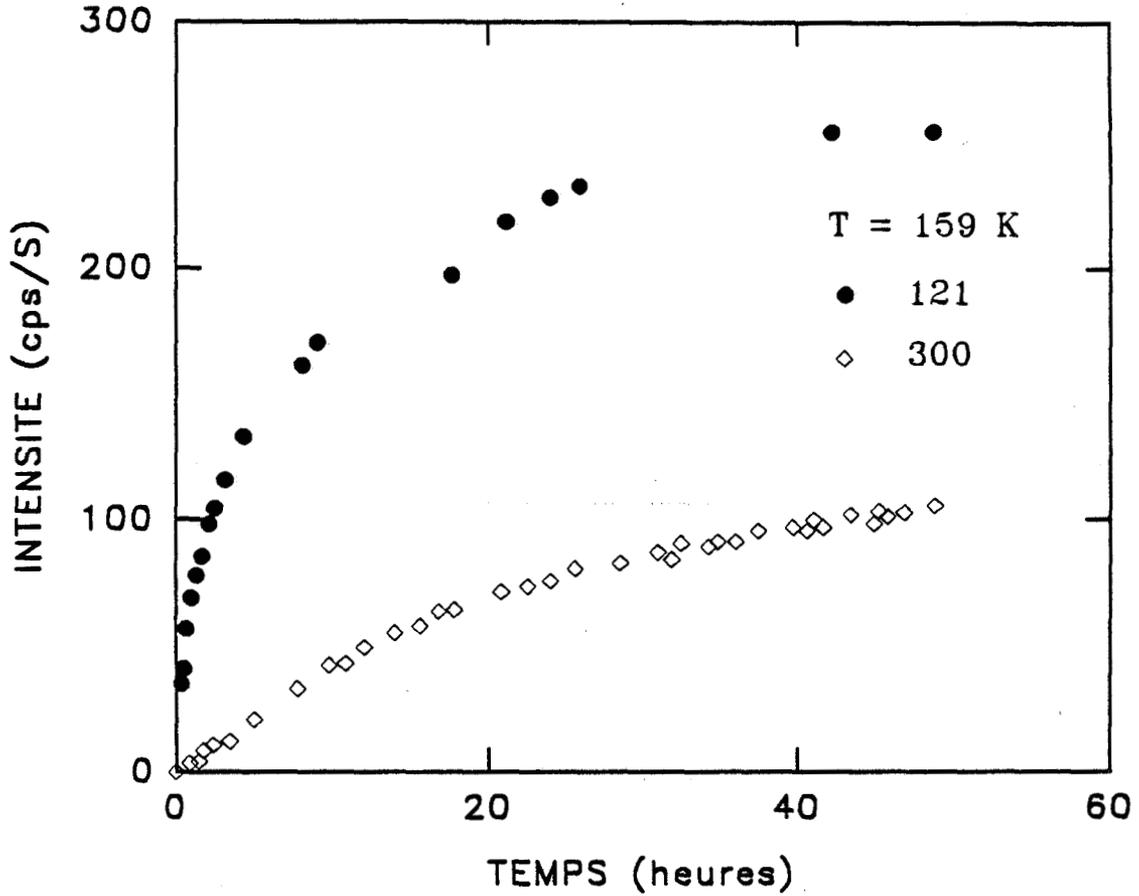


Figure IV-1 : Evolution isotherme de l'intensité au pic des raies de surstructure (121)_c et (300)_c à 159K. On note que la croissance est immédiate après la trempe et que le niveau d'intensité de la raie (121)_c reste supérieur à celui de la raie (300)_c durant toute la cinétique. Après 50 heures le rapport $\frac{I(121)_c}{I(300)_c} = 2.5$

B - MISE EN EVIDENCE DYNAMIQUE :

I - CINETIQUE DE TRANSFORMATION A BASSE TEMPERATURE (T < 170K) :

I-1 Raies de surstructure :

L'étude cinétique sur monocristal dans ce domaine de température a fait l'objet de plusieurs études antérieures à la notre [2]. La figure IV-1 [1] présente l'évolution isotherme comparée de l'intensité au pic d'une raie (121)_c et d'une raie (300)_c après trempe à 159K. On constate que les courbes de croissance sont très différentes de celles que nous avons obtenues à haute température (figure III-14).

* La croissance est immédiate et ralentit considérablement ensuite, de sorte qu'au lieu d'être sigmoïdales, les courbes de croissance s'ajustent correctement sur une exponentielle étirée:

$$I(t) = I_0 (1 - \text{EXP} - (\frac{t}{\tau})^\beta) \text{vec } \beta < 1 \quad (\text{IV-1})$$

Dans cette expérience t est le temps écoulé après la trempe à la température de vieillissement.

Sur un intervalle de temps assez grand, elles sont également bien décrites par des lois de puissances $I(t) = t^n$ avec $n = 0.3$.

* Les intensités des raies sont dans un rapport inverse à celui observé à haute température.

$$\text{Après 50 heures à 159K : } \frac{I(121)_c}{I(300)_c} = 2.5$$

A haute température (expérience à 213 K) ce rapport est de l'ordre de 0.25 (Cf figure III-14)

Par ailleurs à basse température on n'observe pas d'évolution en (1,1.5,-0.5)_c.

I-2 Raies de Bragg principales :

L'évolution isotherme du réseau support dans ce domaine de température a été suivie par Descamps et al [4]. Parallèlement à la croissance des pics de surstructure (figure IV- 2) ils ont observé :

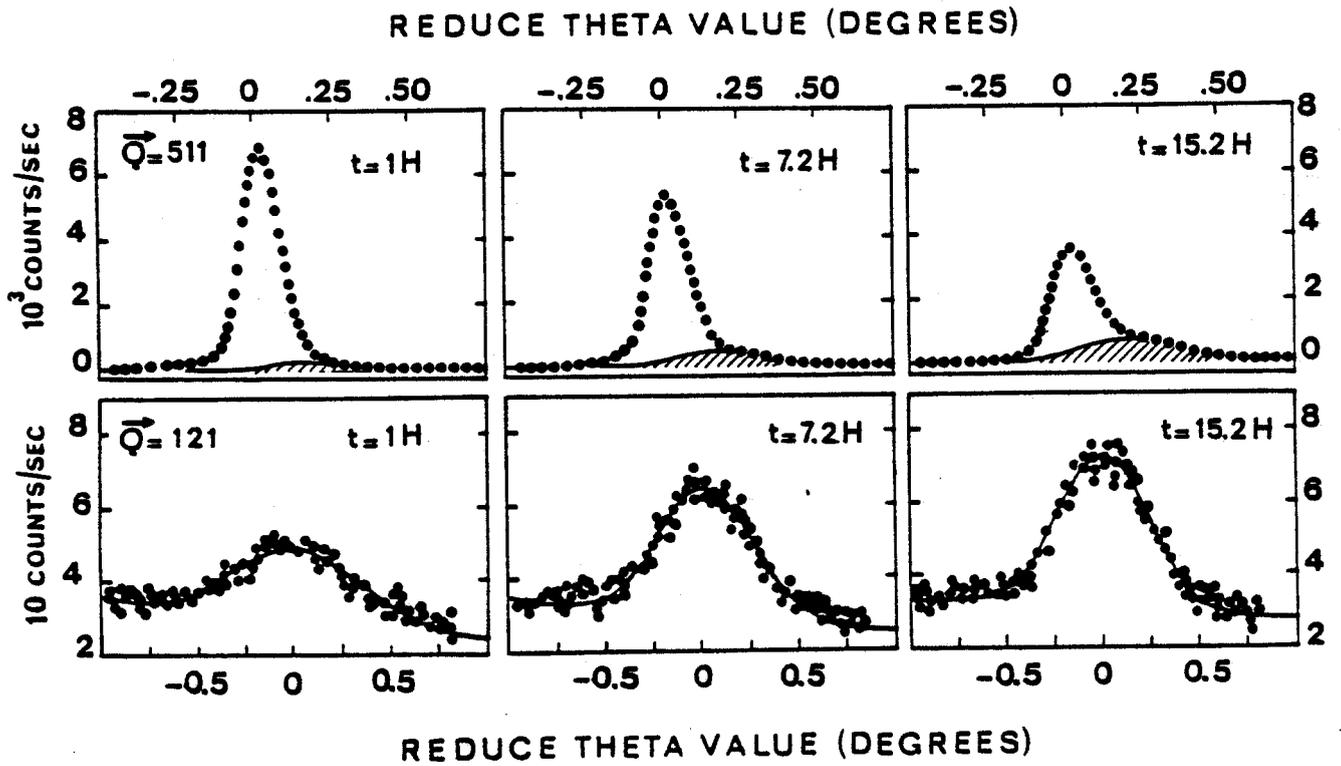


Figure IV-2 : Evolution isotherme après trempe à 160 K de la raie de Bragg (511) et de la raie de surstructure (121). L'aire hachurée correspond à la croissance du niveau de diffusion observé sur l'aile de la raie de Bragg.

* la croissance d'un pic large au voisinage de la raie de Bragg vers les grands angles. La cinétique de croissance correspondante est parallèle à la cinétique observée en bord de zone de Brillouin.

* Cette évolution s'accompagne de la décroissance du pic principal qui par ailleurs, ne change pas de largeur.

Ces évolutions de centre de zone de Brillouin ont été attribuées à une évolution cohérente du réseau support (de type ferroélastique) couplée à l'amplification des fluctuations de mise en ordre orientationnelle des molécules.

II - CINÉTIQUES DE TRANSFORMATION AUX TEMPÉRATURES INTERMÉDIAIRES ($170\text{K} < T < 200\text{K}$) : ÉTUDE SUR MONOCRISTAL

II-1 Evolutions isothermes comparées des différentes raies de surstructure:

a) Expérience :

Dans ce domaine de température les cinétiques de croissance des 3 raies de référence sont différentes tant en ce qui concerne les formes des courbes que les temps caractéristiques que l'on peut associer à chacune d'elles. On ne retrouve plus l'universalité de comportement (sigmoïdal) du domaine haute température (cf chapitre III B-II-3) ni le comportement basse température en exponentielle étirée des raies $(121)_c$ et $(300)_c$.

Cela apparaît clairement sur les figures (IV-3a), (IV-3b) et (IV-3c) où sont reportées les cinétiques isothermes des raies, $(300)_c$, $(1,1.5,-0.5)_c$ et $(121)_c$ enregistrées après trempe à 185K et sur les figures (IV-4a) (IV-4b) et (IV-4c) où sont reportés les premiers temps de ces cinétiques d'évolution .

α) Raies $(1,1.5,-0.5)_c$ et $(300)_c$:

L'aspect général des courbes de croissance est sigmoïdal (figures IV-3a et IV-3b). Elles atteignent toutes les deux un niveau de saturation après 66 heures. Ces courbes présentent cependant des différences notables surtout aux premiers temps (figures IV-4a et IV-4b). Dans les deux cas la croissance est nette après un temps d'induction τ_i . Pour la raie $(300)_c$ ce temps est inférieur à 2 heures alors qu'il est supérieur à 6 heures pour la raie $(1,1.5,-0.5)_c$. Au niveau de la courbe globale cela se traduit par une légère modification du temps de demi transformation lui même.

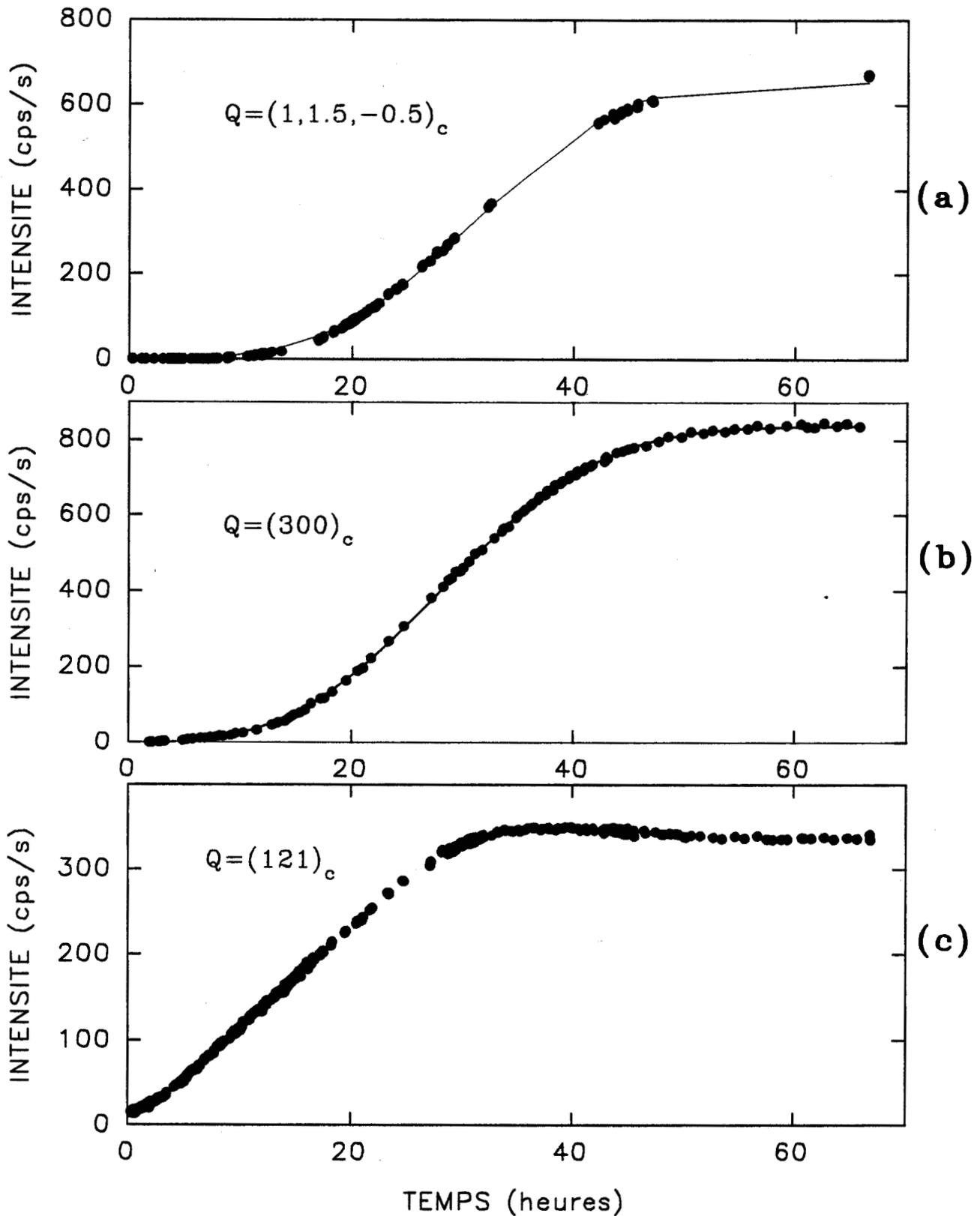


Figure IV-3 : Evolution isotherme de l'intensité au pic des raies de surstructure $(1,1.5,-0.5)_c$, $(300)_c$ et $(121)_c$ après une trempe à 185K.

a et **b** : courbes de croissance des raies $(1,1.5,-0.5)_c$ et $(300)_c$ ajustées sur une loi sigmoïdal. Cet ajustement est présenté en trait plein sur les deux figures.

c : courbe de croissance de la raie $(121)_c$. Celle ci ne s'ajuste pas correctement sur une sigmoïde. On note une diminution d'intensité de 5% à la fin de la cinétique.

$$(3\ 0\ 0)_c : t_{0.5} = 28.56 \text{ (heures)}$$

$$(1,1.5,-0.5)_c : t_{0.5} = 31.00 \text{ (heures)}$$

B) Raie (121)_c :

La courbe de croissance de cette raie (figure IV-3c) est très différente des précédentes. Aux premiers temps (figure IV-4c), on constate l'existence d'un pic stationnaire. Il correspond à l'ordre local en phase I métastable étudié par J.F. Willart [3]. Après un temps d'induction de 100 minutes qui, comme pour la raie (300)_c est bien inférieur à celui noté pour la raie (1,1.5,-0.5)_c, on observe une croissance franche. L'intensité maximum est atteinte après 33 heures environ, bien avant que les raies (300)_c et (1,1.5,-0.5)_c n'aient atteint leur saturation. Le temps de demi transformation correspondant à cette partie de la courbe est de l'ordre de $t_{0.5} = 15$ heures; soit un temps deux fois plus court que ceux trouvés précédemment. Cette première portion de la courbe est d'allure sigmoïdale.

Le trait caractéristique de l'évolution est que l'on observe, par la suite une décroissance lente de l'intensité sur 16 heures. L'intensité finale est inférieure de 5% au maximum d'intensité observé au cours de la croissance.

Aux premiers temps, les intensités des raies sont dans l'ordre que l'on observe lors d'enregistrements effectués à basse température c'est à dire :

$$I(121)_c > I(300)_c > I(1,1.5,-0.5)_c = 0$$

Après 25 heures l'intensité de la raie (300)_c devient plus importante que celle de la raie I(121)_c. Après 66 heures les intensités sont dans l'ordre de celles mesurées à haute température et qui caractérise la phase stable c'est à dire :

$$I(300)_c > I(1,1.5,-0.5)_c > I(121)_c$$

Les rapports d'intensités sont alors de l'ordre de grandeur de ceux trouvés dans les expériences haute température.

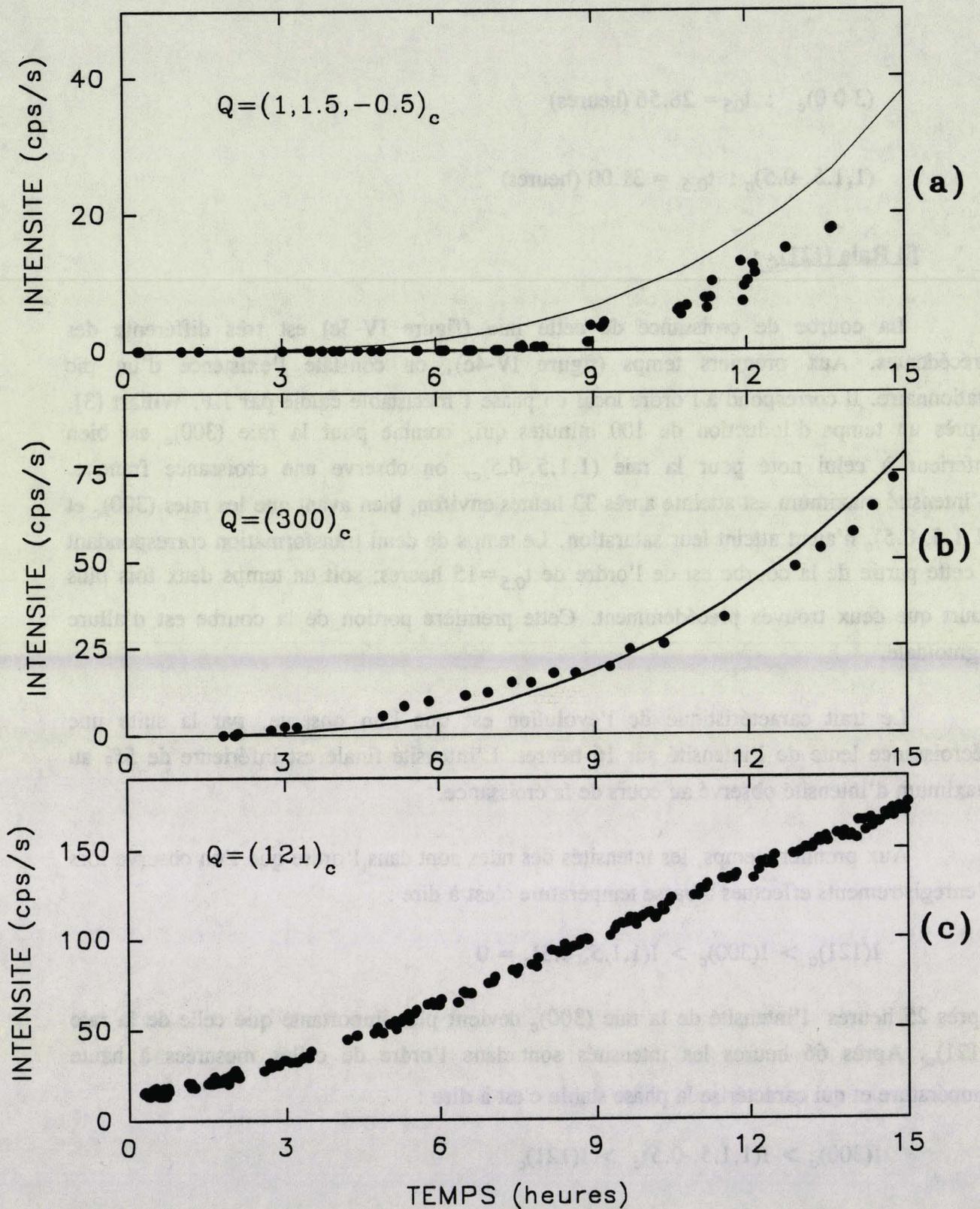


Figure IV-4 : Débuts des courbes de croissance présentées sur la figure précédente IV-3. On note une longue période d'incubation de la raie $(1,1.5,-0.5)_c$ (a) par rapport aux deux autres raies. On note également sur l'évolution des raies $(1,1.5,-0.5)_c$ et $(300)_c$, des écarts sensibles entre les points expérimentaux et le meilleur ajustement (en trait plein) obtenu sur une sigmoïde.

à basse température (T=185 K) : $\frac{I(121)_c}{I(1,1.5,-0.5)_c} = 0.5$ et $\frac{I(300)_c}{I(1,1.5,-0.5)_c} = 1.13$

à haute température (T=213K) : $\frac{I(121)_c}{I(1,1.5,-0.5)_c} = 0.3$ et $\frac{I(300)_c}{I(1,1.5,-0.5)_c} = 1.12$

On remarque cependant que l'intensité de la raie $I(121)_c$ est un peu plus importante .

b) Analyse :

Les différences entre les courbes de croissance des raies $(300)_c$ et $(1,1.5,-0.5)_c$ apparaissent clairement quand on tente de les ajuster sur une loi de la forme :

$$I(t) = I_0 \left\{ 1 - \text{EXP} - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (\text{IV-2})$$

(ici t représente le temps compté à partir de la trempe)

Une telle loi est attendue pour décrire l'évolution temporelle de la fraction transformée dans un mécanisme de nucléation croissance (cf Annexe) [5,6,7].

Les meilleurs ajustements (figure IV-3) ont donnés :

$n = 3.0$ $\frac{(300)_c}{\tau = 32.44 \text{ (heures)}}$	$n = 3.6$ $\frac{(1,1.5,-0.5)_c}{\tau = 34.55 \text{ (heures)}}$
--	---

On peut noter cependant que des écarts sont observés (figures IV-4-a et IV-4-b) par rapport à l'ajustement en particulier aux premiers temps de l'évolution. Cela indique qu'avec l'origine des temps choisie il n'y a pas de comportement universel d'Avrami, c'est à dire un seul exposant (n) et un seul temps caractéristique (τ) pour chaque courbe. Par ailleurs les écarts constatés sont en sens contraire pour les 2 raies :

* pour la raie $(300)_c$ (figure IV-4-c) les points expérimentaux sont aux premiers temps systématiquement situés au dessus de la courbe en S. Ils croisent cette courbe après 10 heures et l'ajustement n'est correct qu'après 20 heures environ (figure IV-3-c).

* En ce qui concerne la raie $(1,1.5,-0.5)_c$, les points des premiers temps (figure IV-4-a) sont situés systématiquement en dessous de l'ajustement qui n'est correct lui aussi qu'après 20 heures (figure IV-3-a). L'écart par rapport à une courbe d'Avrami est cette fois

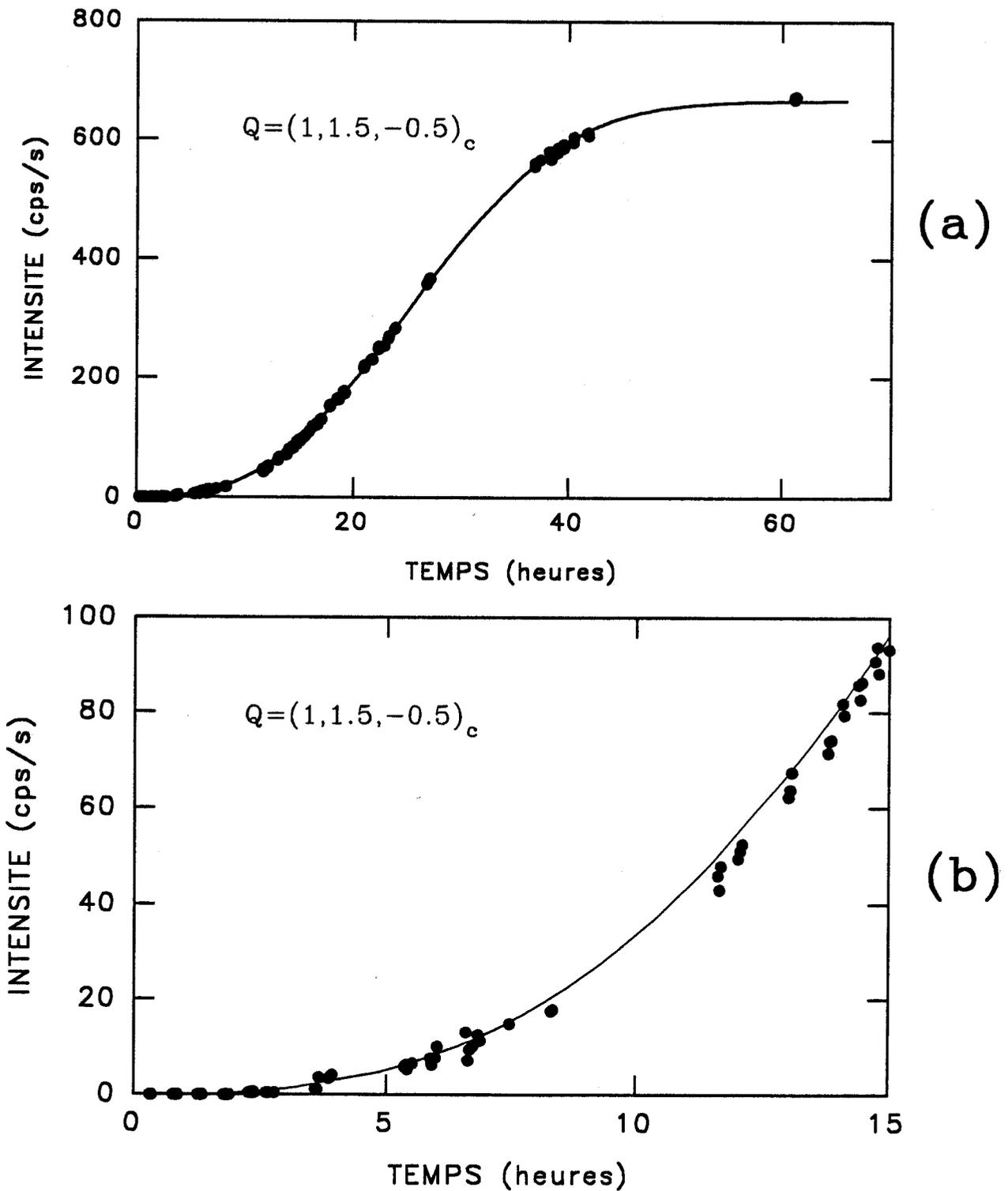


Figure IV-5 : Courbe de croissance de la raie $(1,1.5,-0.5)_c$ tracée en prenant une origine des temps postérieure $\Delta t_0 = 5$ heures. L'ajustement sur une fonction sigmoïdal est considérablement amélioré, en particulier au début d'évolution (b). Les paramètres de cet ajustement sont:

- $n = 2.64$
- $\tau = 29.60$ heures
- $\Delta t_0 = 5$ heures

toujours de même signe. Il est possible dans ce dernier cas d'améliorer considérablement la qualité de l'ajustement en prenant une origine des temps Δt_0 postérieure à celle de la trempe. Le meilleur accord (figure IV-5) a été trouvé pour :

$$\Delta t_0 = 5.3 \text{ heures}$$

$$n = 2.73$$

$$\tau = 29.60 \text{ heures} \quad \text{soit} \quad t_{0.5} = 26.20 \text{ heures}$$

En raison du caractère hésitant de la courbe $(300)_c$ en ses premiers temps il est impossible d'améliorer l'ajustement en décalant l'origine des temps (dans un sens ou un autre).

L'ajustement sur une loi d'Avrami de la première partie de la courbe correspondant à la raie $I(121)_c$ ne donne pas un accord satisfaisant .

c) Conclusion partielle :

Des résultats précédents, on peut conclure que l'évolution de la raie $(1,1.5,-0.5)_c$ est compatible avec une cinétique de transformation I-III du type de celle rencontrée à haute température. Cependant un ajustement sur une loi d'Avrami nécessite de retarder le démarrage de la cinétique.

Les évolutions observées sur les deux autres raies $(121)_c$ et $(300)_c$ ne traduisent pas une évolution aussi simple bien qu'à la fin les rapports d'intensité soient compatibles avec ceux observés en phase III.

Le caractère hésitant des cinétiques observé dans ces 2 derniers cas et le fait que ces raies aient des intensités dans des rapports inverses en basse et haute température ainsi qu'en début et fin de transformation, (aux températures intermédiaires), laisse penser que l'on observe en fait des cinétiques imbriquées de transformation. Celles ci seraient révélatrices de l'existence d'une phase IV moins stable que la phase III mais dont l'apparition est cinétiquement plus facile à basse température. On peut penser que selon la température on suive en fait les évolutions suivantes :

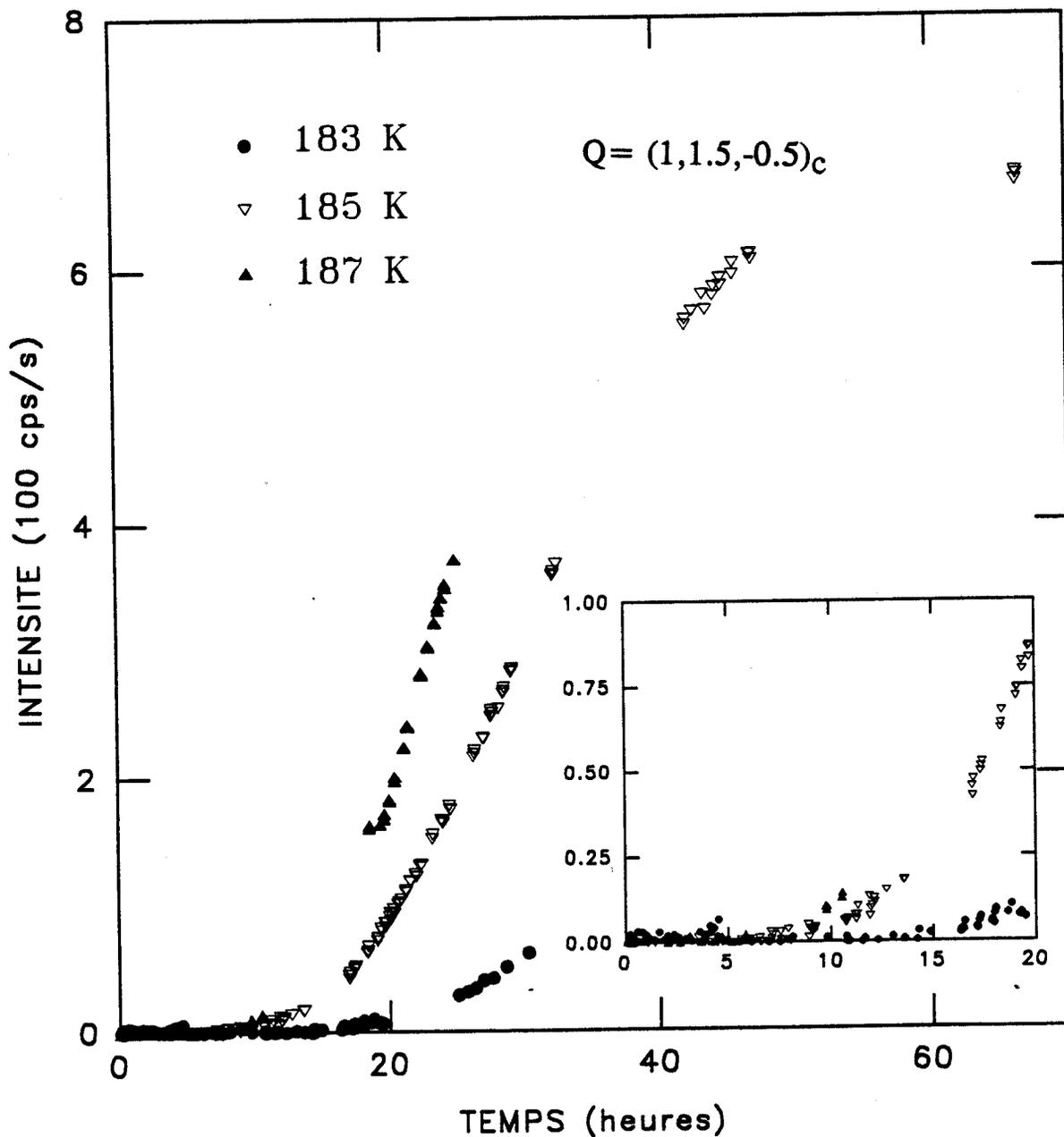


Figure IV-6 : Evolution isotherme de l'intensité au pic de la raie de surstructure $(1,1.5,-0.5)_c$ à différentes températures. On note que le temps d'induction τ_i , pris arbitrairement pour un taux d'évolution $\approx 1\%$, augmente quand la température de recuit décroît (médaillon).

à haute température I — > III

à basse température I —> IV

aux températures intermédiaires* I —> IV —> III

Dans ce dernier cas pendant le temps d'induction τ_1 de la transformation I->III on observerait l'évolution pure I-> IV.

Dans l'analyse des résultats expérimentaux présentés par la suite nous serons soucieux de cette possibilité. Dans le paragraphe (III) nous présenterons les résultats d'une simulation numérique d'un mécanisme de cinétiques imbriquées qui permet de justifier qualitativement les différences observées dans les formes des courbes de croissance des différentes raies.

II-2 Influence de la température sur les cinétiques de transformation :

a) Expérience :

Nous avons suivi les cinétiques de transformation à 183K, 185K, 187K et 190K sur des cristaux différents. Les cinétiques à des températures autres que 185K n'ont été suivies que partiellement mais les résultats permettent de tirer des conclusions intéressantes quant à l'influence de la température de vieillissement.

Les résultats pour les 3 types de raies sont reportés sur les figures (IV-6), (IV-7) et (IV-8).

a) Raie (1,1.5,-0.5)_c :

On constate que la vitesse de croissance diminue et que le temps d'induction apparent augmente fortement quand la température décroît. Les temps d'induction (τ_1 défini arbitrairement comme le temps correspondant à une transformation de 1%) observés (figure IV-6) sont :

* Dans ce dernier cas il n'est pas à exclure qu'il y ait simultanément une part de transformation directe I—>III. Mais aux températures envisagées ($T \cong 185K$) deux éléments semblent montrer que ce mécanisme n'est pas celui qui domine :

- la nécessité de retarder le démarrage de la transformation vers la phase III pour obtenir un fit d'Avrami correcte de l'évolution de la raie (1,1.5,-0.5)_c semble montrer qu'il faut amorcer cette transformation par l'existence d'une phase intermédiaire.
- la simulation présentée par la suite qui est fondée sur la seule hypothèse d'imbrication peut rendre compte en détail des évolutions.

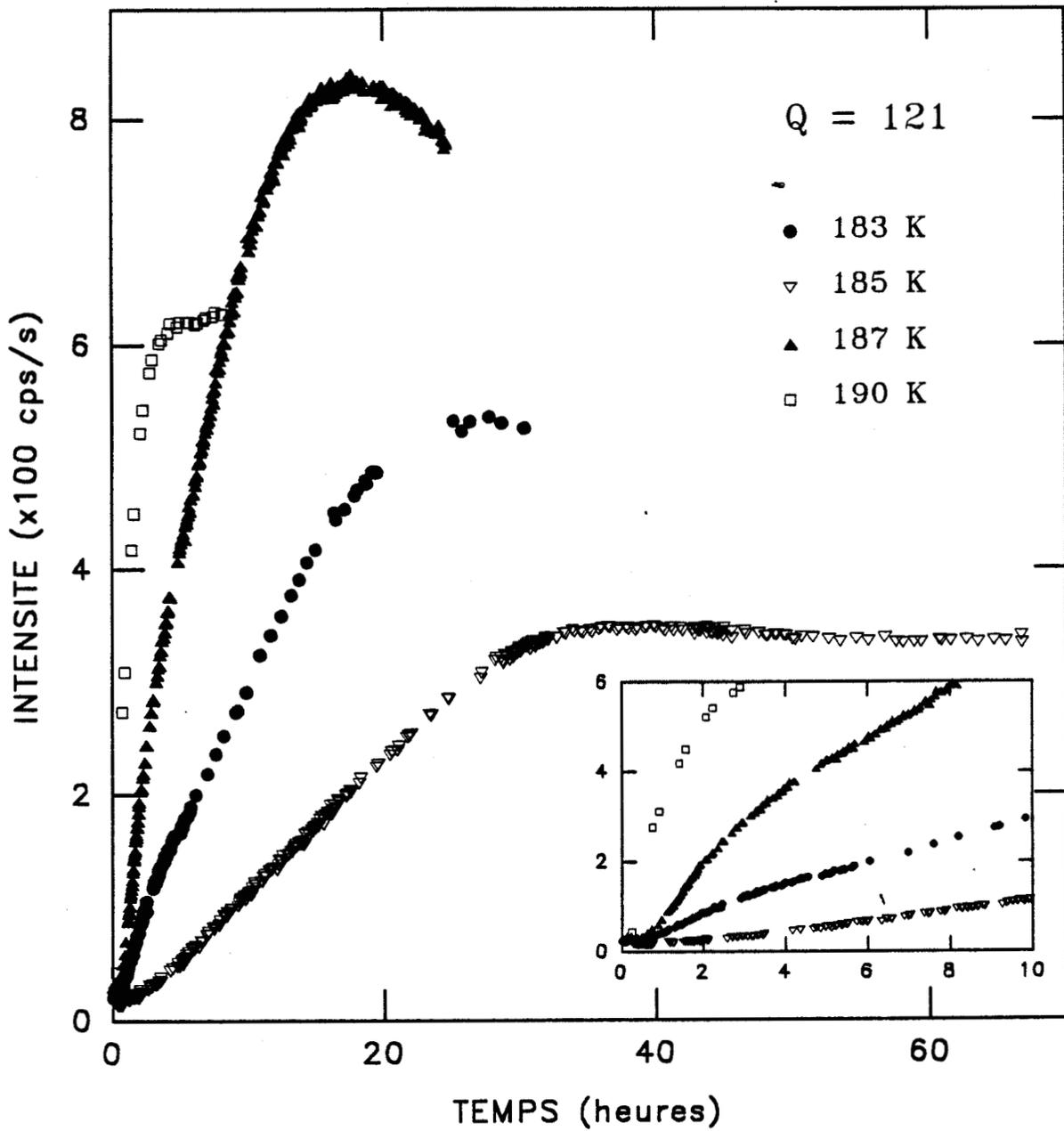


Figure IV-7 : Evolution isotherme de la raie (121)_c à différentes températures. De part et d'autre de la température 185 K, le maximum d'intensité est atteint plus rapidement. Le médaillon présente le début de cette évolution à chaque température et montre que le temps d'induction est le plus long à 185 K.

$$\tau_1(187K) = 3 \text{ heures}$$

$$\tau_1(185k) = 6 \text{ heures}$$

$$\tau_1(183k) = 15 \text{ heures}$$

Ce comportement prolonge les observations faites à plus haute température [3].

f) Raie (121)_c :

L'allure générale des courbes de croissance enregistrées aux différentes températures est identique à celle observée à 185K (figure IV-7). Elle est caractérisée en particulier par la présence d'un maximum intermédiaire. Les temps d'induction sont nettement plus petits que ceux observés aux mêmes températures pour la raie (1,1.5,-0.5)_c. Par ailleurs on note que ce temps est maximum à 185K.

g) Raie (300)_c :

Bien que les intensités des différentes raies ne soient pas renormalisées, car nous n'avons que des enregistrements partiels de cette raie, on note deux modes d'évolution différents : en début et en fin de vieillissement (figure IV-8).

Aux temps longs ($t > 20$ heures) la tendance est celle observée sur la raie (1,1.5,-0.5)_c c'est à dire une augmentation de la vitesse de transformation avec la température.

Aux temps courts, la tendance est celle observée sur la raie (121)_c c'est à dire que la vitesse de transformation est maximum à 185K.

La comparaison des évolutions d'intensité aux premiers temps, sur les deux raies (121)_c et (300)_c (figures IV-7 et IV-8) indique que les temps d'induction sont semblables. On peut noter (cf médaillon de la figure IV-8) qu'à toutes températures la courbe de croissance de la raie (300)_c présente un léger changement de courbure aux premiers temps d'évolution ce qui empêche un bon ajustement sur une loi d'Avrami.

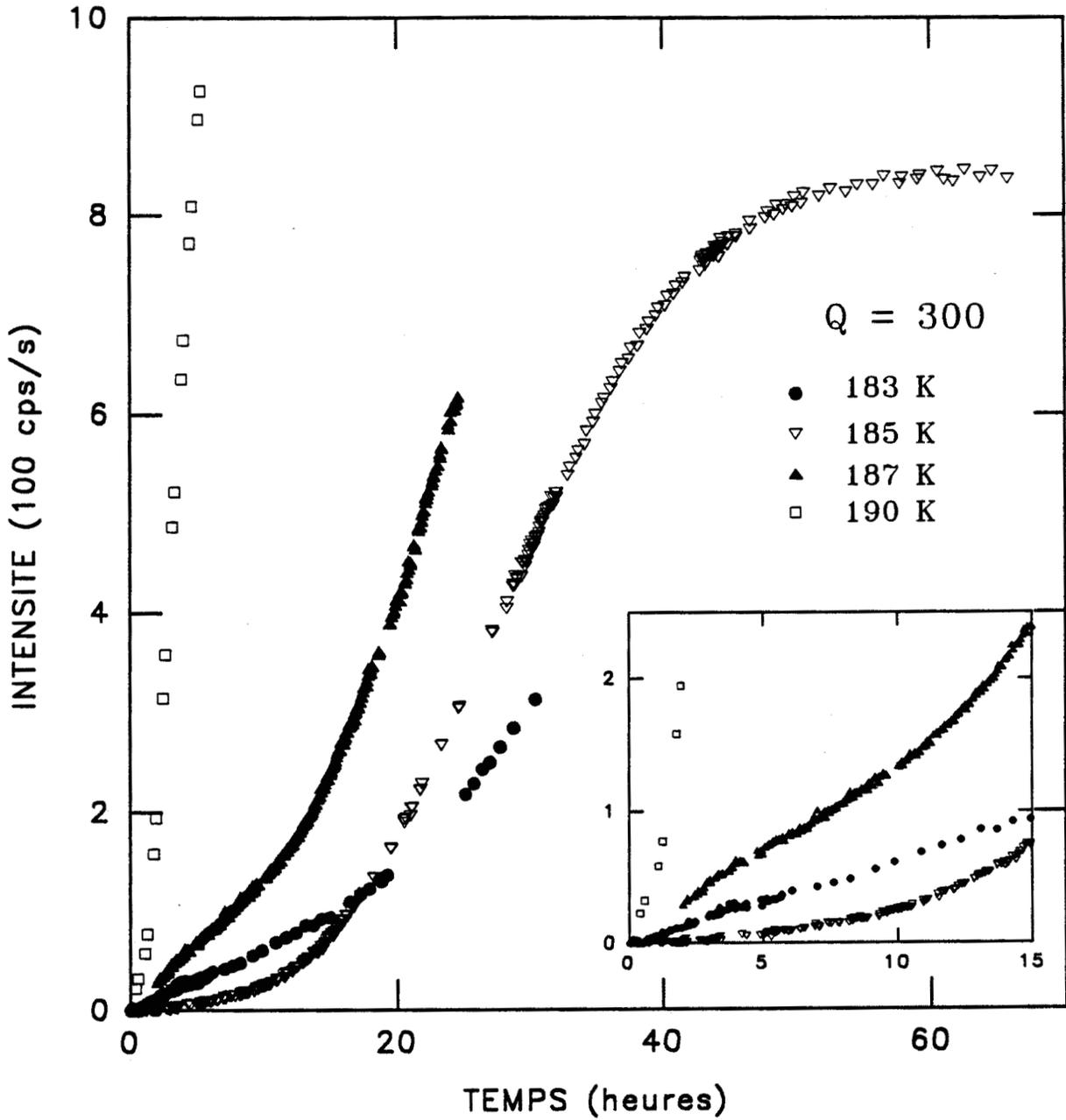


Figure IV-8 : Evolution isotherme de l'intensité au pic de la raie $(300)_c$ à différentes températures. Le début d'évolution (présenté sur le médaillon) montre que cette évolution est plus rapide de part et d'autre de $T=185$ K. Aux temps longs ($t > 20$ heures) on retrouve la même tendance que celle enregistrée sur la raie $(1,1.5,-0.5)_c$.

b) Discussion :

Ces résultats confirment ceux obtenus à 185K en ce qui concerne la différence dans la forme des courbes de croissance des 3 raies. En particulier le maximum dans l'évolution de la raie (121)_C, le changement de courbure dans celle de la raie (300)_C, et la différence de vitesse d'évolution de la raie (1,1.5,-0.5)_C.

L'existence de deux transformations successives semble confirmée par cette étude en température qui montre par ailleurs que les cinétiques successives ont des évolutions en température différentes. On peut situer les résultats de manière cohérente sur le diagramme T.T.T (Température - temps - taux de transformation) de la figure IV-9. Sur ce diagramme sont reportés en fonction de la température (en échelle semi log) les temps d'incubation correspondant aux trois raies étudiées.

On peut constater :

- qu'à 213 K les trois temps d'incubation sont égaux et correspondent à la valeur la plus petite enregistrée aux cours de nos expériences : $\tau_1 \approx 10$ minutes.

- que le temps d'incubation propre à l'évolution de la raie (1,1.5,-0.5)_C a un comportement monotone. Sa croissance quand la température décroît indique que, dans le domaine de température exploré (180K < T < 213K) la cinétique de transformation vers la phase III qui est associée à cette raie est pilotée par les temps moléculaires et non par la force motrice de transformation. Ce comportement est tout à fait en accord avec le fait qu'à ces températures on approche la transition où l'on attend un gel des mouvements de basculement dipolaires [8].

Les temps d'induction des raies (121)_C et (300)_C, dont les évolutions aux premiers temps révèlent l'installation de la phase IV, ont un comportement en température très nettement différent. Ils présentent tous les deux un maximum pour $T \approx 185$ K. Les temps propres à la raie (300)_C sont faiblement mais systématiquement plus longs que ceux de la raie (121)_C. Cela est dû essentiellement au fait que le facteur de structure propre à cette raie (300)_C en phase IV est faible ce qui conduit à repousser artificiellement le temps pour lequel une augmentation nette d'intensité est observée.

Aux basses températures le temps d'induction diminue rapidement et il y a exacte prolongement des résultats obtenus par J.F. Willart qui a réalisé une étude cinétique fine du comportement de la raie (121)_C dans ce domaine de température (Cf figure III-7).

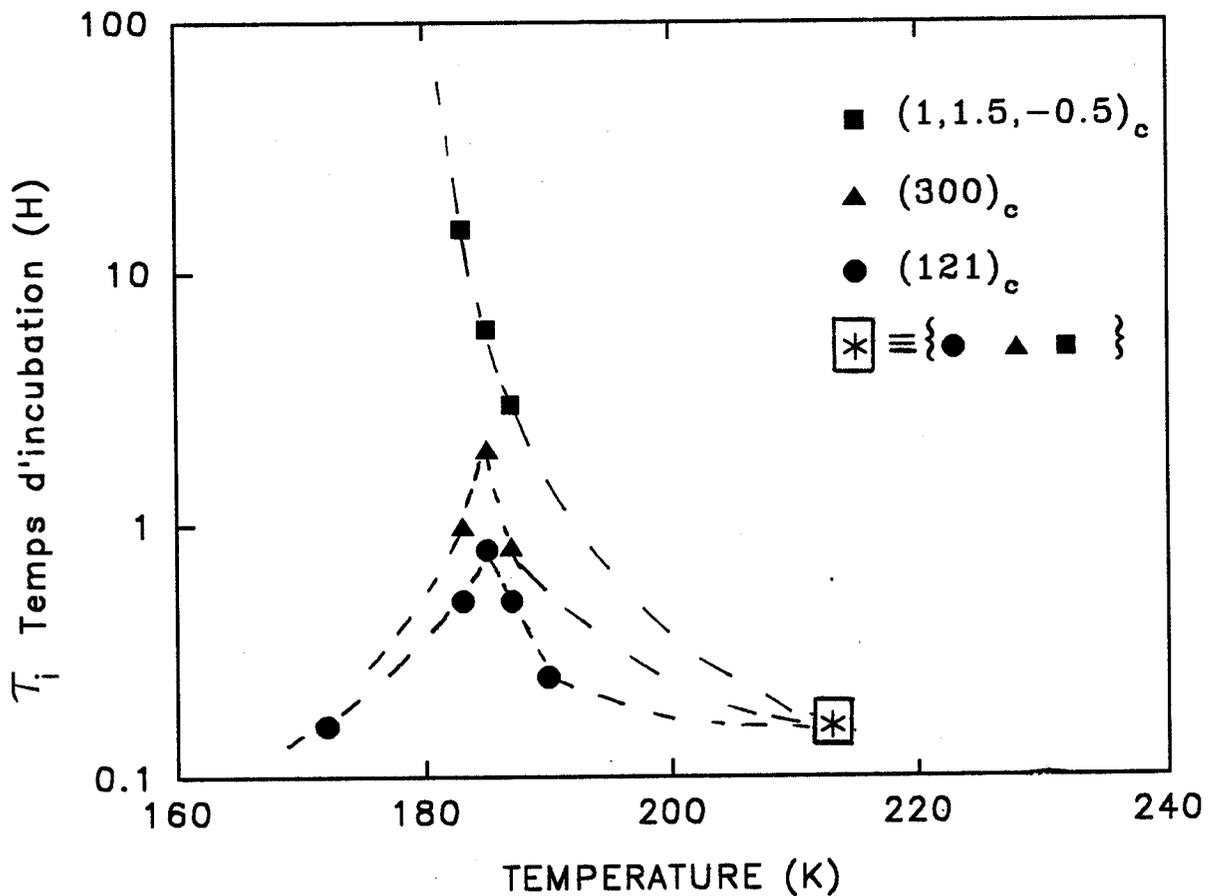


Figure IV-9 : Evolution du temps d'induction τ_i en fonction de la température correspondant aux raies $(1,1.5,-0.5)_c$, $(300)_c$ et $(121)_c$. A 213K les temps d'induction correspondant aux trois raies sont identiques. A plus basse température on note une divergence du temps τ_i correspondant à la raie $(1,1.5,-0.5)_c$. Par contre les temps τ_i associés aux deux autres raies présentent un maximum à 185K .

Pour $T > 185\text{K}$ on constate donc que la cinétique de transformation vers la phase IV est, comme pour la phase III, pilotée par les temps moléculaires très longs. Par contre pour $T < 185\text{K}$, la diminution rapide de τ_i , est corrélée à l'approche de la limite absolue de métastabilité de la phase I : l'effondrement des barrières de nucléation associé domine le comportement cinétique alors même que les temps moléculaires sont considérablement ralentis.

Le résultat important fourni par nos expériences est donc le suivant :

- puisqu'aucune inversion du comportement en température de l'induction de la phase III n'est observé on ne se trouve pas, à basse température dans un domaine où la barrière de nucléation associée ($\epsilon^*_{\text{I} \rightarrow \text{III}}$) s'effondre. La limite absolue de métastabilité mise en évidence sur la figure III-7 est donc celle d'une transition du premier ordre mettant en jeu les phases IV et I et non les phases III et I. La température de transition d'équilibre $T_{\text{tr}(\text{III} \rightarrow \text{I})}$ a été identifiée ($T_{\text{tr}} = 238\text{K}$) (cf Chapitre III § B-II). Cela indique qu'il existe une transition virtuelle (IV-I). Nous montrerons dans le chapitre suivant que dans certaines conditions de traitement thermique cette transition peut être effectivement observée.

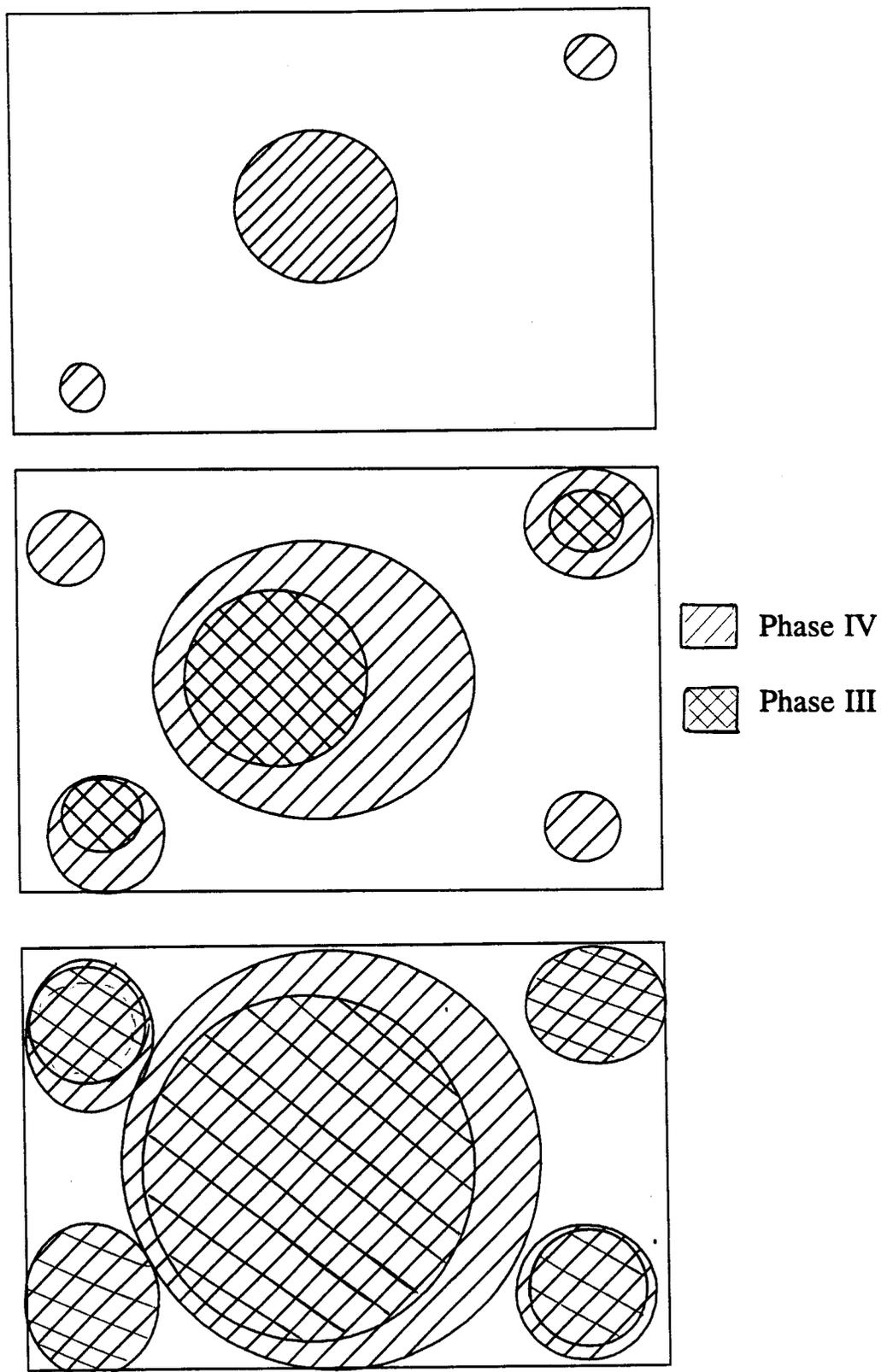


Figure IV-10 : Scéma très simplifié de la transformation d'une phase dans l'autre. A la fin de transformation la phase stable envahi tout le système.

II-3 Simulation numérique de cinétiques imbriquées :

En accord avec ce que l'on peut soupçonner dans le $(CNadm)_{1-x} (Cladm)_x$, nous avons imaginé des transformations pouvant se réaliser dans l'ordre $I \rightarrow IV \rightarrow III$. Nous n'avons pas pris en compte la transformation directe $I \rightarrow III$. Nous avons supposé que pour chaque étape, la transformation se fait par nucléation croissance (Cf Annexe). Cela nécessite de définir les deux paramètres suivants :

N : 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 le cas des cinétiques imbriquées, il est nécessaire à priori d'envisager deux jeux de vitesse de nucléation (N) et de croissance (G).

$I \rightarrow IV \quad N_{IV}, G_{IV}$

$IV \rightarrow III \quad N_{III}, G_{III}$

Le schéma à 2 dimensions de la transformation est présenté sur la figure IV-10.

a) Procédure numérique :

Nous avons utilisé un automate cellulaire de ce modèle dérivé de celui décrit par Delcourt [9] pour un mécanisme de nucléation croissance se produisant en géométrie contrainte. Son principe est le suivant :

α) modèle :

On considère la transformation d'un système discret à 2 dimensions de $nt=400 \times 400$ sites transformables avec des conditions périodiques aux limites. L'état du site est représenté par la valeur S du spin qui l'occupe. Cette valeur indique la phase dans laquelle se trouve le site. ($S=I$ pour la phase initiale I, IV pour la phase métastable et III pour la phase stable.

β) Evolution après trempe :

La transformation s'opère par répétition d'un cycle constitué de deux étapes :

-une étape de nucléation où $N \cdot nt$ sites tirés au hasard sont identifiés comme des sites potentiels de nucléation. Les sites transformés ($S=IV$) dans un cycle antérieur ne sont

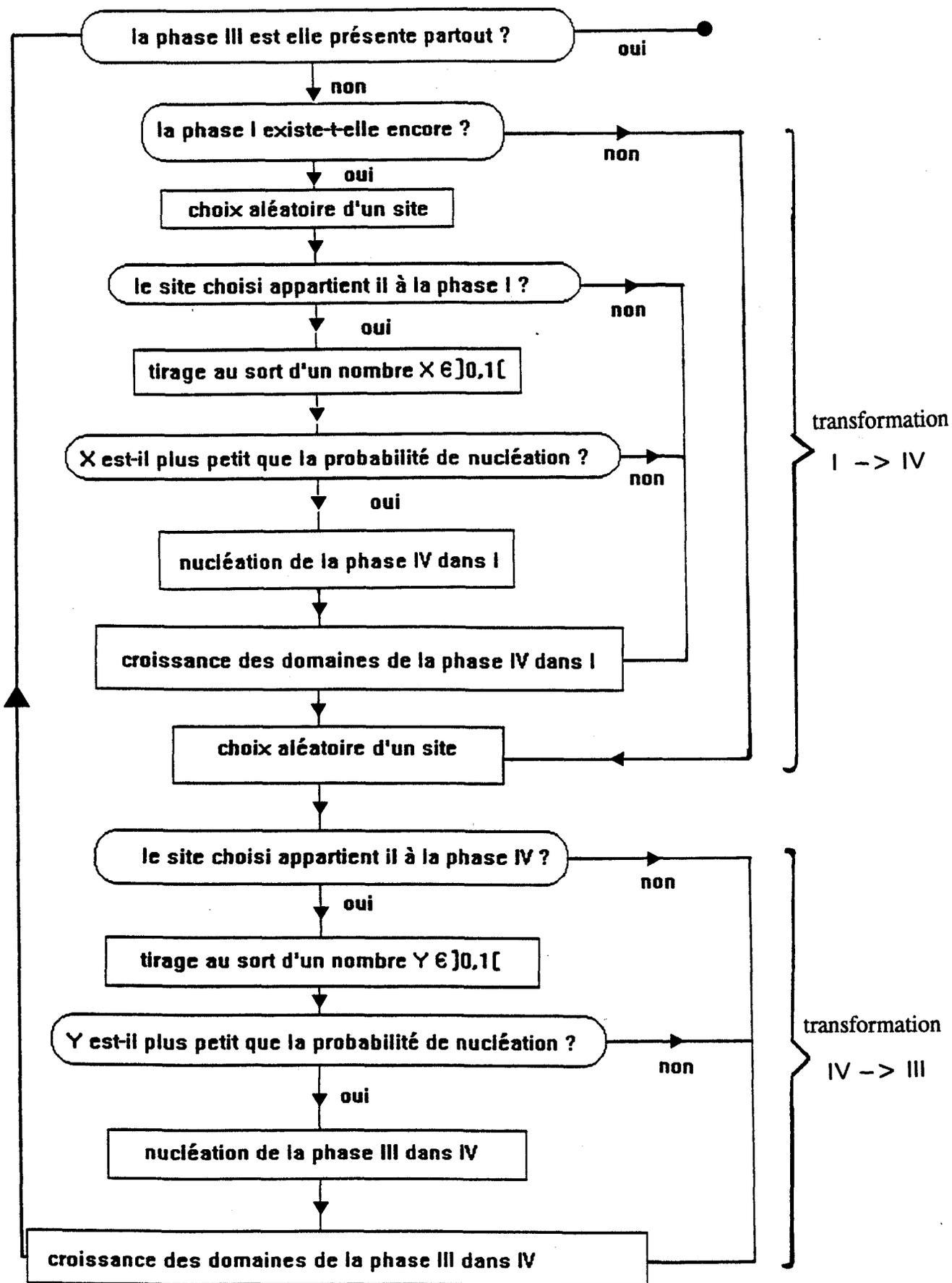


Figure IV-11 : Algorithme de cinétiques imbriquées

plus susceptibles d'être retransformés en I par la suite.

-une étape de croissance où chaque grain (issu d'un site nucléé $S=IV$) croît par envahissement des sites voisins inoccupés ($S=I$) les plus proches avec une vitesse linéaire G donnée.

Cette automate a été généralisé de manière à introduire un deuxième cycle de transformation pour lequel ne peuvent transiter que les sites ($S=IV$) transformés précédemment dans le premier cycle.

Dans la configuration initiale tous les sites sont dans la phase I. Les sites transformés au cours du premier cycle avec des vitesses N_{IV} et G_{IV} sont dans la phase IV. Seuls ces sites peuvent se transformer dans la phase III avec les vitesses N_{III} et G_{III} .

Nous avons présenté sur la figure IV-11 un schéma simplifié de l'algorithme utilisé.

γ Quantités mesurées :

Le nombre n_s de sites transformés dans l'état S permet de déterminer la fraction transformée $x_s(t)$ correspondante. Le nombre total de sites étant $nt=400 \times 400$, $x_s(t)$ peut s'écrire :

$$x_s(t) = \frac{n_s(t)}{nt} \quad (IV-3)$$

où l'unité de temps choisie "t" correspond à un cycle complet de nucléation croissance pour les deux transformations. Les résultats présentés sont moyennés sur 20 simulations effectuées sur un ordinateur Micro Vax. A titre indicatif, le temps de calcul nécessaire pour les 20 simulations d'un système $(400)^2$ est de 3 heures.

b) Estimation des paramètres caractéristiques :

Dans un espace à d-dimensions les vitesses de nucléation (N) et de croissance (G) sont respectivement homogènes [5] à :

$$[N] = [T^{-1} L^{-d}]$$

$$[G] = [T^{-1} L]$$

$$([L] = \text{longueur} ; [T] = \text{temps})$$

ce qui fait que l'évolution est parfaitement définie par un temps caractéristique τ_0 .

$$\tau_0 = [N G^d]^{-\frac{1}{d+1}} \quad (IV-4)$$

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 (cf Annexe). En particulier la loi d'évolution temporelle de la fraction transformée $X(t)$ s'exprime [5,6,7] de la manière suivante :

$$X(t) = 1 - \text{EXP} \left\{ - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (IV-5)$$

de sorte que à trois dimensions on a $n=4$ et $\tau = \left[\frac{\pi N G^3}{3} \right]^{-\frac{1}{4}} = \tau_0 \left[\frac{\pi}{3} \right]^{-\frac{1}{4}}$. [10].

On peut remarquer alors que : $\tau \approx 1.11 \cdot t_{0.5}$ où $t_{0.5}$ est le temps de demi transformation.

Puisque n'importe quelles valeurs de N et G combinées de manière à donner la même valeur de τ conduisent à des courbes $X(t)$ identiques, la comparaison de deux cinétiques de transformation revient à comparer les deux temps caractéristiques.

La simulation de la transformation par nucléation croissance implique un choix de N_{IV} et G_{IV} et de N_{III} et G_{III} . Cependant l'important dans une transformation imbriquée est le rapport des valeurs de τ_{IV} et τ_{III} pour chacun des deux cycles.

Pour démarrer une simulation avec des paramètres assez proches de ceux de l'expérience, nous avons tiré des résultats expérimentaux un ordre de grandeur des temps caractéristiques en nous fondant sur l'image de transformations imbriquées proposée précédemment.

L'évolution de la première raie est très rapide au début de la cinétique. On peut supposer qu'elle est essentiellement affectée par le développement de la phase IV et permet à priori d'estimer τ_{IV} . L'évolution de la raie $(1,1.5,-0.5)_C$ est compatible avec une cinétique de transformation IV->III. Elle permet de déterminer approximativement le temps τ_{III} .

Etant donné l'expression (IV-4), nous avons imposé $G_{IV} = G_{III}$ et pris des valeurs de N_{IV} et N_{III} dans un rapport compatible avec le rapport $\frac{\tau_{III}}{\tau_{IV}}$. Puisque la simulation a été réalisée à 2 dimensions, le rapport des vitesses de nucléation est alors donné par la relation suivante :

$$\frac{N_{IV}}{N_{III}} = \left(\frac{\tau_{III}}{\tau_{IV}}\right)^3 \quad (IV-6)$$

Bien que les dimensions de l'expérience ($d=3$) et de la simulation ($d=2$) soient différentes, il est raisonnable de penser que les rapports des vitesses de nucléation obtenus de cette manière soient d'un ordre de grandeur correct pour démarrer une simulation.

Partant des résultats expérimentaux obtenus à 185 K (figure IV-3) nous avons estimé que $\frac{\tau_{III}}{\tau_{IV}} = 1.7$ ce qui correspond à une valeur $\frac{N_{IV}}{N_{III}} = 5$. (Les temps τ_{III} et τ_{IV} sont mesurés à partir de l'instant initial juste après la trempe).

c) Résultats de simulation :

Avec les valeurs définies précédemment, les évolutions temporelles des fractions transformées individuelles x_{IV} et x_{III} simulées sont représentées sur la figure IV-12-a. On peut remarquer que x_{IV} atteint un maximum dans son évolution en $t_{\max} = 100$ unités de temps. Ce maximum correspond à un taux de transformation de 94%. $x_{IV}(t)$ décroît ensuite plus lentement et parallèlement à la croissance de $x_{III}(t)$. L'allure de cette dernière courbe est sigmoïdale mais ne peut être ajustée parfaitement sur une loi d'Avrami. Cela n'est pas étonnant puisque cette courbe ne correspond pas à une transformation pouvant se produire à partir de n'importe quel point de l'échantillon de départ.

Nous avons tenté d'expliquer la forme des courbes de croissance obtenues à 185 K pour les différentes raies $(121)_c$ et $(300)_c$ et $(1,1.5,-0.5)_c$. Expérimentalement les raies $(121)_c$ et $(300)_c$ ont des intensités dans des rapports très différents dans les deux phases attribuées à IV et III (cela est certainement associé à des différences de facteurs de structures).

L'intensité intégrée d'une raie est proportionnelle à la fraction transformée $x(t)$. Si $x_{IV}(t)$ et $x_{III}(t)$ désignent respectivement les fractions transformées relatives aux phases IV et III, l'évolution des intensités globales des raies sont proportionnelles aux combinaisons suivantes des fractions transformées individuelles.

$$I_{121} \propto I_{121}^{IV} \cdot x_{IV}(t) + I_{121}^{III} \cdot x_{III}(t) \quad (IV-7)$$

$$I_{300} \propto I_{300}^{IV} \cdot x_{IV}(t) + I_{300}^{III} \cdot x_{III}(t) \quad (IV-8)$$

$$I_{1,1.5,-0.5} \propto I_{1,1.5,-0.5}^{III} \cdot x_{III}(t) \quad (IV-9)$$

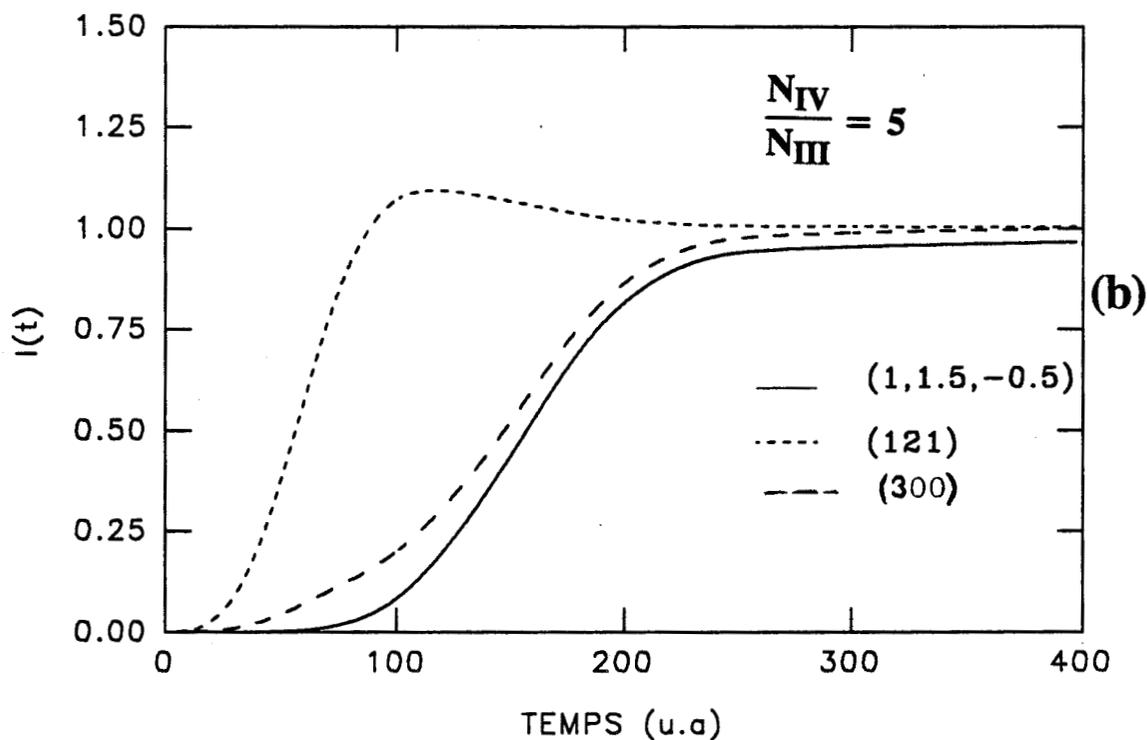
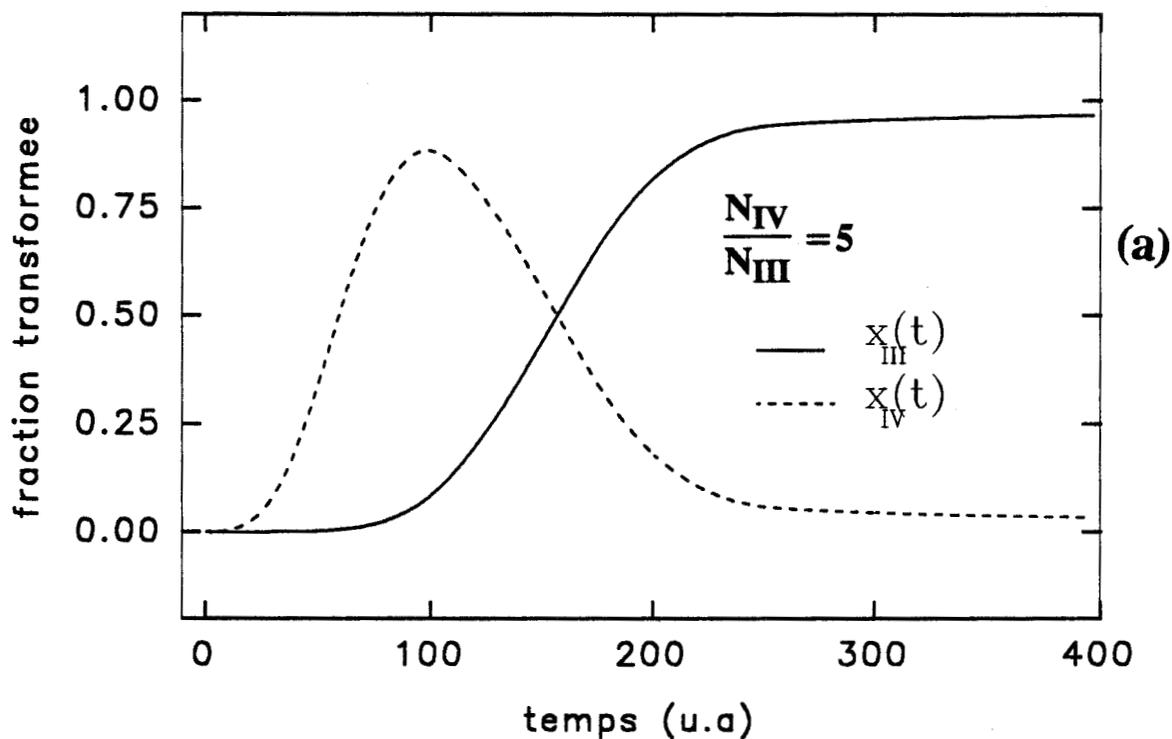


Figure IV-12 : Les résultats obtenus par simulation.

(a) les évolutions temporelles des fractions transformées x_{IV} et x_{III} obtenues avec un rapport $N_{IV}/N_{III} = 5$.

(b) les évolutions temporelles des intensités I_{121} , I_{300} et $I_{1,0.5,-0.5}$ données par des combinaisons des fractions transformées x_{IV} et x_{III} . (I_{121} et I_{300} sont renormalisées à 1).

où I_{hkl}^{IV} ; I_{hkl}^{III} sont respectivement les intensités de la raie (hkl) dans les phases IV et III, pour un échantillon totalement converti dans la phase envisagée.

Posons pour chaque raie (hkl) $m_{hkl} = \frac{I_{hkl}^{IV}}{I_{hkl}^{III}}$. Ces combinaisons s'écrivent alors

$$I_{121} \propto m_{121} x_{IV}(t) + x_{III}(t) \quad (IV-10)$$

$$I_{300} \propto m_{300} x_{IV}(t) + x_{III}(t) \quad (IV-11)$$

$$I_{1,1.5,-0.5} \propto x_{III}(t) \quad (IV-12)$$

Expérimentalement on ne peut avoir d'estimation des coefficients m car la transformation vers la phase IV n'est jamais totale. Nous avons donc cherché s'il est possible de trouver un couple de valeurs m_{121} et m_{300} susceptible de donner une évolution des trois raies semblables aux résultats expérimentaux et par la même confirmer l'hypothèse d'imbrication. Nous avons par ailleurs cherché à ajuster au mieux le rapport $\frac{N_{IV}}{N_{III}}$. Le test porte sur la forme des courbes individuelles et le rapport des temps caractéristiques de chacune des courbes de croissance en particulier les temps d'induction propre à chaque raie.

D'après l'équation (IV-12) l'évolution de $x_{III}(t)$ (donnée sur la figure IV-12-a) est proportionnelle à celle de l'intensité en $(1,1.5,-0.5)_c$.

La figure IV-12-b reproduit les évolutions correspondant aux trois équations (IV-10;11 et 12) pour les meilleures estimations des coefficients m_{121} et m_{300} .

Expérimentalement la courbe de croissance de la raie $(121)_c$ présente un "overshoot". Notre modèle ne peut en rendre compte que si $m_{121} > 1$. La diminution d'intensité relative expérimentale de 5% suivant cet overshoot est obtenue pour $m_{121} = 1.58$.

Une courbe de croissance semblable à celle de la raie $(300)_c$, c'est à dire : qui ne présente pas d "overshoot" dans son évolution et malgré tout un temps d'induction analogue à celui de la raie $(121)_c$, est obtenu pour $m_{300} < 1$. Le temps de demi transformation $t_{0.5}$ de la courbe en S obtenu alors est peu sensible à la valeur de m. Par contre le temps

d'incubation y est très sensible. Nous avons cherché la valeur de m_{300} pouvant rendre compte le mieux possible des rapports d'incubation expérimentaux :
$$\frac{\tau_i(1,1.5,-.5)}{\tau_i(300)} = 3.6$$

La valeur de m_{300} permettant de reproduire ce rapport est égale à $m_{300}=0.125$

On peut constater que compte tenu de ces quelques hypothèses compatibles avec les résultats expérimentaux, il y a un bon accord global entre simulation et expérience, quand à la forme des différentes raies et à leur position relatives. On peut noter un léger désaccord entre simulation et expérience concernant la position relative de l'overshoot de la raie $(121)_c$ par rapport aux autres raies.

Pour un parfait accord, il faudrait probablement ajuster également la valeur du rapport $\frac{N_{IV}}{N_{III}}$ ce qui consommerait beaucoup de temps de calcul.

Le résultat de cette simulation fondé sur les résultats d'analyse qualitatif du paragraphe précédent (IV-B-II) confirme fortement l'imbrication de deux cinétiques et l'existence d'une phase IV moins stable que la phase III mais de développement cinétique plus facile. Les résultats expérimentaux suggèrent que $m_{121} > 1$ et $m_{300} < 1$. La simulation, par une simple confrontation des cinétiques permet de préciser les valeurs de ces rapports d'intensité dans les deux phases. On ne peut avoir directement accès à ces quantités puisqu'on ne peut obtenir un échantillon à l'équilibre totalement converti en phase IV.

Références :

- [1] C. Caucheteux, Thèse de l'Université, Lille I, (1987).
- [2] M. El Adib, Thèse de l'Université, Lille I, (1989).
- [3] J.F. Willart, Thèse de l'Université, Lille I, (1991).
- [4] M. Descamps, J.F. Willart, G. Odou, à paraître.
- [5] A. N. Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. USSR., Phys. Ser, (1937), 3, 555.
- [6] M. Avrami, J. Chem.Phys, (1939), 7, 1103 ; (1940), 8, 212 ; (1941), 9, 177.
- [7] W.A. Johnson and F.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng, (1939), 135, 416.
- [8] J.P. Amoureux, G. Noyel, M. Foulon, M. Bee, L. Jorat, Molecular Physics, (1984) 52, n°1, 161.
- [9] O. Delcourt, M. Descamps, H.J. Hilhorst, Ferroelectrics, (1991), 124, 109.
- [10] J.D Axe, Jap. J. Appl. Phys, (1985), 24, suplement 24-2, 46.



CHAPITRE V

TRANSITION DE PHASE IV \rightarrow I

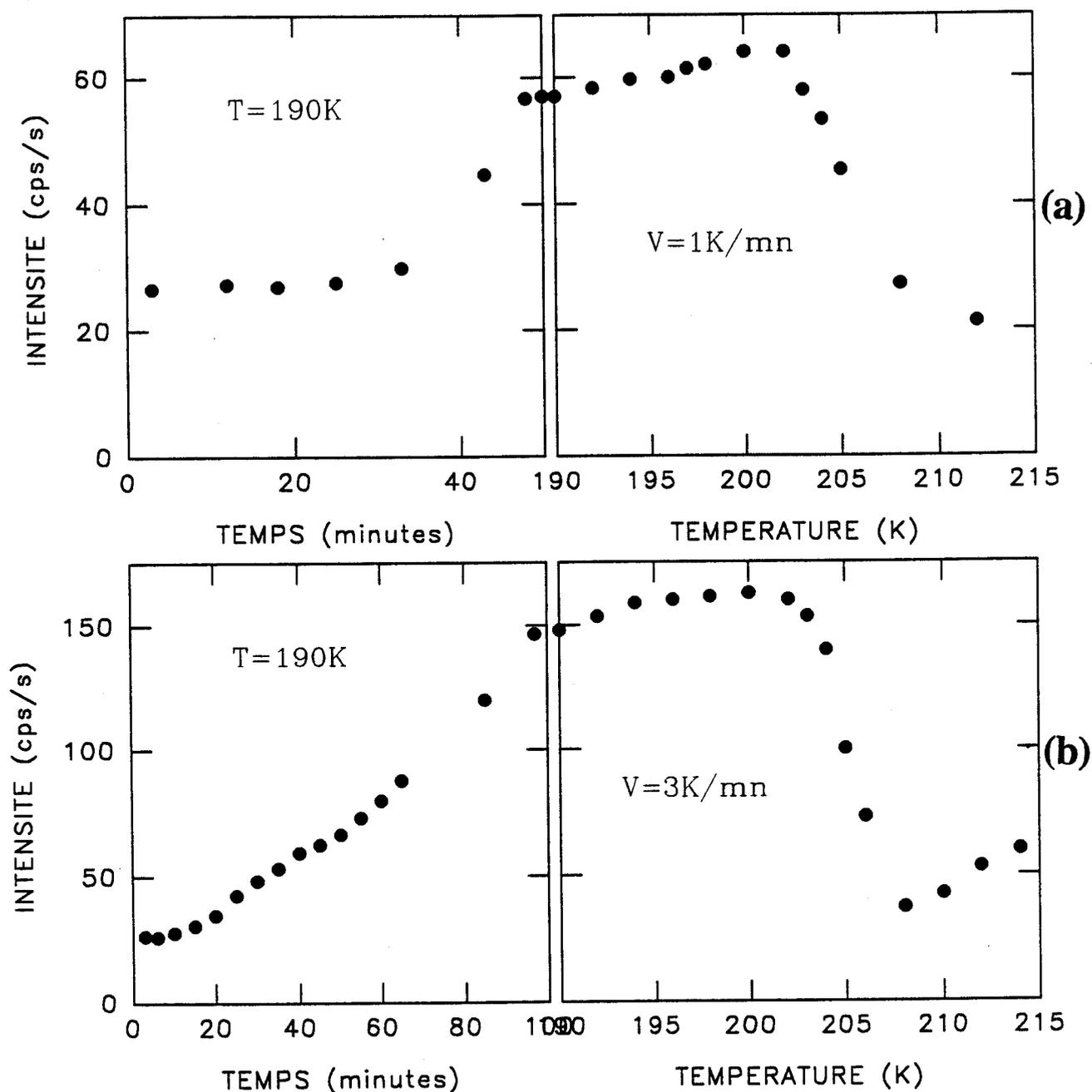


Figure V-1 : Evolution isotherme de l'intensité de la raie $(121)_c$ pendant un recuit, (a) de 50 minutes, et (b) de 100 mn, à 190 K suivie d'une évolution en fonction de la température lors d'un réchauffage.

On note dans les deux cas une chute brutale d'intensité vers 204 K. Le niveau d'intensité atteint alors, dans le premier cas, est légèrement inférieur à celui correspondant à la période de recuit. Il lui est par contre sensiblement supérieur dans le 2ème cas.

I - EVOLUTION DES RAIES DE DIFFRACTION AU RECHAUFFAGE

Les expériences décrites dans ce paragraphe vont montrer que l'évolution des raies de surstructure au réchauffage sont très dépendantes de l'histoire thermique préalable. Elles ont été réalisées sur des échantillons monocristallins à l'aide du diffractomètre automatique.

I-1) Réchauffage après recuit à 190K:

Cette expérience est très révélatrice des comportements observés en général . Les figures (V-1-a, -b) et (V-2) représentent chacune une cinétique isotherme de la raie 121 suivie de son évolution au réchauffage à une vitesse de quelques degrés par minute. Elles correspondent respectivement à des vieillissements de 50 min, 100 min et 17 heures réalisées sur le même monocristal. Après chaque expérience, l'échantillon a été réchauffé brutalement à température ambiante et retrempé à 190K. Ce cycle de température a pour objet d'éviter une transformation complète vers la phase III qui endommagerait trop le cristal. Cela nous a permis d'utiliser le même échantillon pour les trois expériences. Nous avons remarqué cependant que d'expérience en expérience, le temps d'induction propre à un recuit isotherme à la même température diminuait légèrement mais systématiquement (Cf 1ère partie des figures V-1 et V-2). Cela indique que très vraisemblablement le traitement thermique brutal subi par l'échantillon induit des défauts (dislocations...) qui donnent lieu par la suite à des mécanismes de nucléation plus hétérogènes et donc de vitesse plus grande.

Le détail des résultats est le suivant:

a) Recuit de 50 minutes (figure V-1-a):

Pendant un temps d'incubation de 30 minutes environ, le pic 121 est stationnaire. La transformation entraîne ensuite l'augmentation d'intensité qui est multipliée par 2 après les 50 minutes .

Au réchauffage on observe une légère augmentation d'intensité vers 200K correspondant sans doute à l'accélération de la transformation. Celle ci est suivie d'une chute brutale d'intensité qui s'annonce à 202K. Il en résulte que l'intensité enregistrée à 210K est inférieure à celle mesurée pendant l'incubation à 190K. Elle correspond au niveau

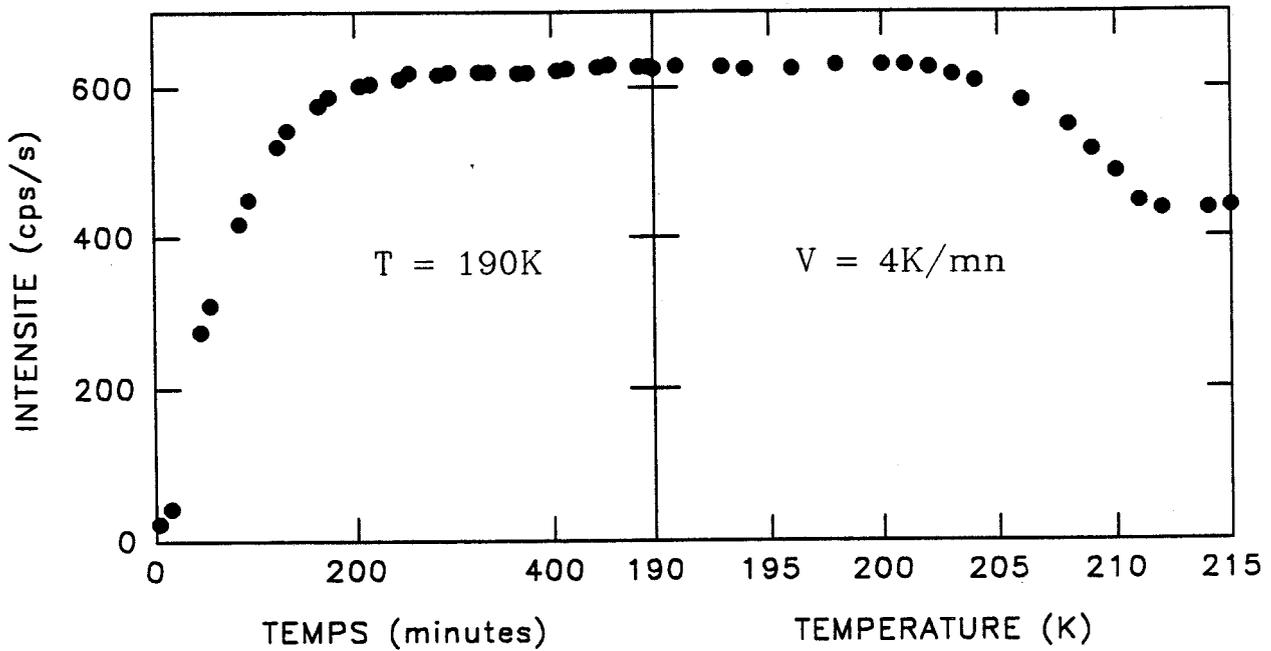


Figure V-2 : Début d'évolution isotherme de l'intensité de la raie (121)_c pendant un recuit de 17 heures à 190 K suivie d'une évolution en fonction de la température lors d'un réchauffage avec une vitesse de 4 K/mn. Le niveau d'intensité atteint après la transition à 204 K est très supérieur à celui de l'instant initial.

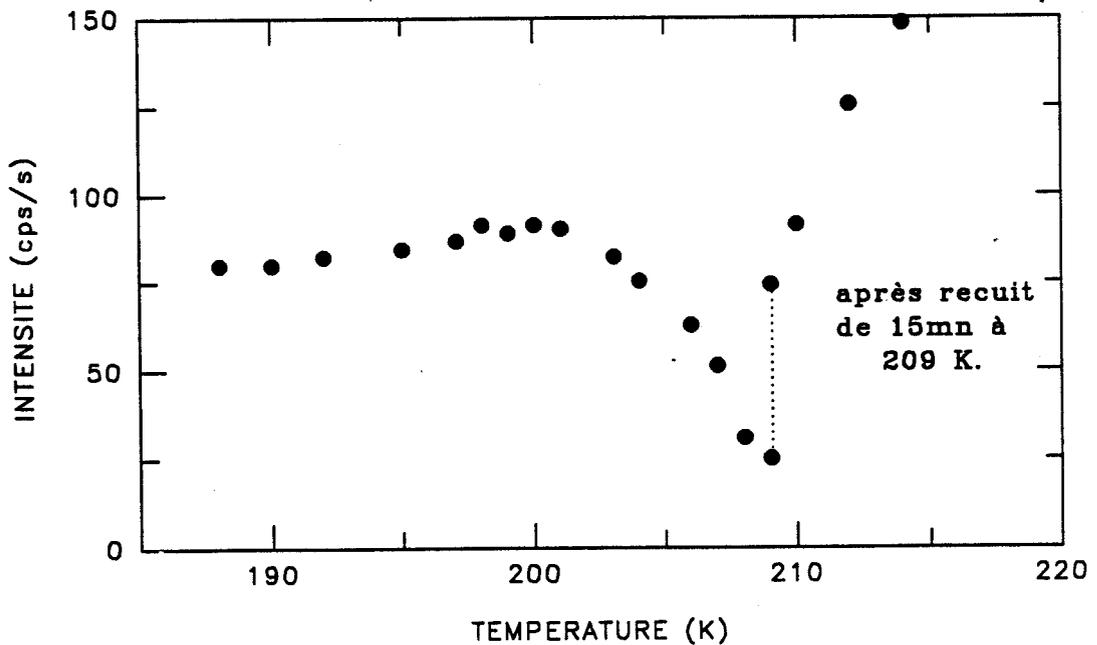


Figure V-3 : Evolution de l'intensité de la raie (121)_c au réchauffage après un recuit d'une heure à 188 K. Après une chute brutale d'intensité vers 204K, on note une nouvelle croissance qui se produit à 209 K et qui se poursuit au réchauffage.

d'ordre local attendu à cette température en phase I métastable [1]* .

b) Recuit de 100 minutes (figure V-1-b) :

Après un vieillissement de 100 minutes l'intensité atteinte est 5 fois celle de la période d'incubation (I_i). Au réchauffage on note encore la chute brutale d'intensité autour de 204K mais l'intensité minimum atteinte est légèrement supérieure à I_i , par conséquent la phase I métastable n'est pas entièrement restaurée. L'intensité recommence à croître immédiatement .

c) Recuit de 17 heures (figure V-2) :

Il s'agit du vieillissement déjà reproduit sur la figure (IV-7). Après 17 heures de recuit à 190 K l'intensité atteint apparemment un niveau stationnaire de l'ordre de 20 fois l'intensité initiale (I_i). Bien que nous n'ayons pas suivi systématiquement l'évolution d'autres raies, nous avons noté que le niveau d'intensité atteint par la raie (300) est nettement plus élevé ($I_{(300)} = 2.25 \times I_{(121)}$). Cela indique que la proportion de la phase III est supérieure à celle de la phase IV. Au réchauffage la chute d'intensité à 204 K est beaucoup plus limitée (de l'ordre de 25%) .

I-2) Réchauffage après différents autres vieillissements :

a) Vieillissement d'une heure à 188 K (figure V-3) :

Comme dans le cas du vieillissement limité à 190K on constate à $T=204K$ une chute importante d'intensité après quoi l'intensité croît rapidement lors d'un recuit à 209K. Dans cette expérience nous avons vérifié que pendant le recuit il n'y a pas eu de croissance détectable en $(1,1.5,-0.5)_C$. Selon l'interprétation donnée au chapitre IV, cela indique qu'il n'y a pas eu de transformation préalable en phase III mais uniquement en phase IV.

b) Vieillissement de 66 heures à 185 K (figure V-4) :

Après ce long vieillissement (évolution isotherme décrite au chapitre IV figure IV-3) toutes les raies, dont la $(1,1.5,-0.5)_C$, ont atteint apparemment un niveau de saturation. Cela indique que l'échantillon est très majoritairement en phase III. Aucun

* [1] J.F. Willart , Thèse de l'Université, Lille I, (1991).

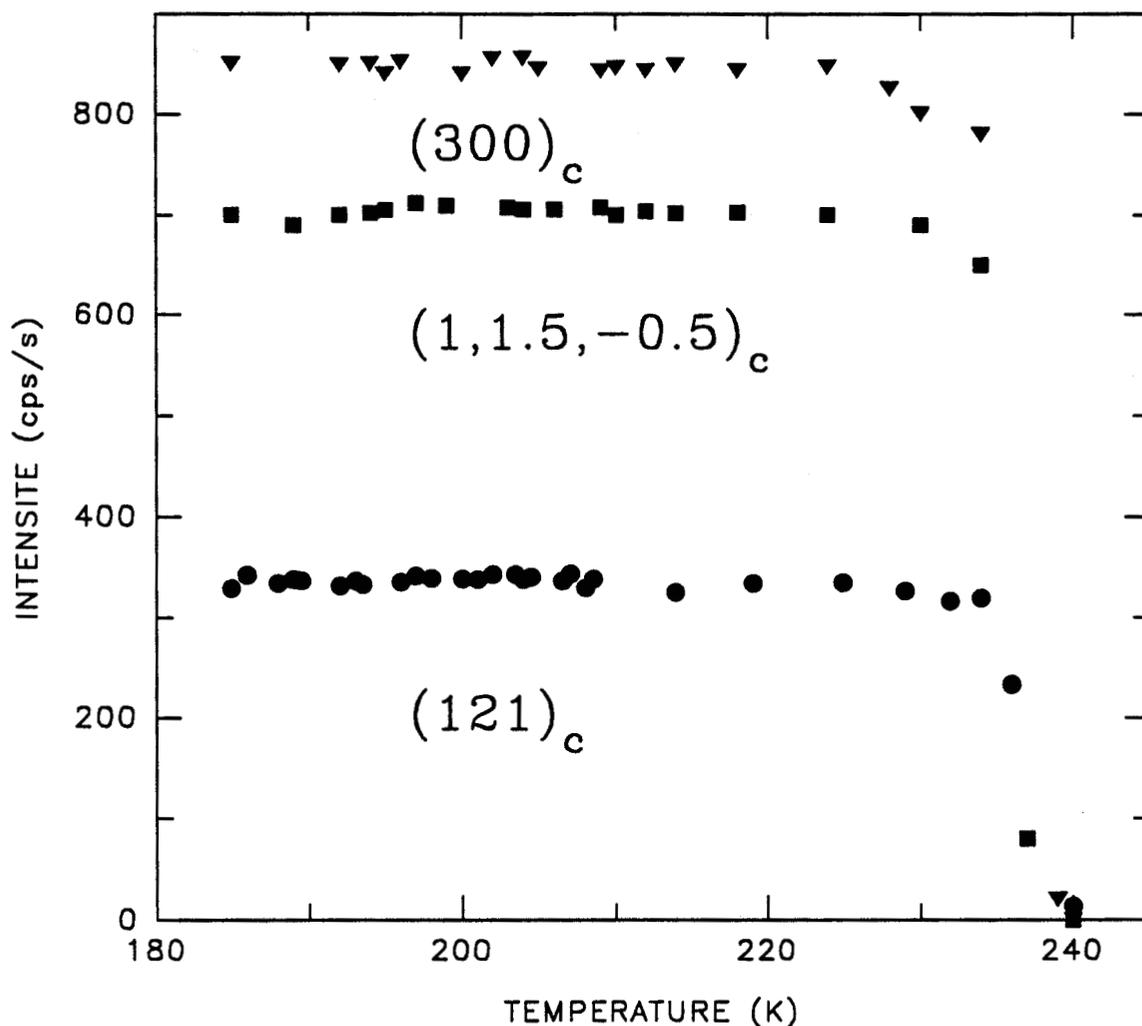


Figure V-4 : Evolution de l'intensité des raies $(121)_c$, $(300)_c$ et $(1,1.5,-0.5)_c$ au réchauffage après un long vieillissement de 66 heures à 185 K. On observe dans ce cas uniquement une chute brutale d'intensité des trois raies vers 237 K et qui correspond à la transition d'équilibre III-I.

accident important n'est observé au réchauffage vers 200K-210K . On note simplement une légère inflexion vers le bas de la courbe. Par contre la transition d'équilibre III-->I se manifeste clairement à 239K par la chute brutale d'intensité des raies de surstructure.

c) Vieillessement de 15 heures à 184 K (figure V- 5) :

Dans cette expérience l'échantillon, après trempe à 197 K, a subit un refroidissement jusqu'à 168K suivi d'un réchauffage jusqu'à 215K. Ce réchauffage a été interrompu par un recuit à 184 K pendant 15 heures. Les évolutions de l'intensité des raies $(121)_C$ et $(300)_C$ en fonction de la température, au cours de ce traitement thermique sont présentés sur les figures (V-5-a et V-5-b). L'évolution isotherme à 184K n'est pas présentée. Les niveaux d'intensité relatif des raies $(121)_C$ et $(300)_C$ sont $\frac{I_{121}}{I_{300}} \cong 2 > 1$ indiquent que la phase IV est très majoritaire. Au réchauffage on observe bien la chute simultanée et totale des deux raies. Cette chute est donc attribuée à la disparition de la phase IV et non à une évolution des facteurs de structure.

d) Vieillessement de 30 heures à 183 K (figures V-6-a et V-6-b) :

Le vieillissement isotherme a été décrit au Chapitre IV (figure IV-7). A la fin de ce recuit la raie $(1,1.5,-0.5)_C$, qui signale l'installation de la phase III, s'est développée notablement sans avoir atteint de saturation, par contre la raie $(121)_C$ a atteint son maximum d'intensité et amorce une décroissance. Cela indique que la conversion IV—>III n'est pas totalement terminée. Dans cette expérience nous avons suivi l'évolution au réchauffage des trois raies de surstructure $(121)_C$, $(300)_C$ et $(1,1.5,-0.5)_C$. Le comportement de la raie $(121)_C$, au réchauffage (figure V-6-a) est semblable à celui obtenu après vieillissement de 17 heures à 190K. C'est à dire une chute partielle d'intensité à 204K suivie d'une nouvelle croissance. Cette chute d'intensité est accompagnée par contre, par une augmentation rapide de l'intensité des autres raie $(300)_C$ et $(1,1.5,-0.5)_C$.

I-3) Discussion :

Une discussion infaillible aurait nécessité d'effectuer des expériences systématiques en suivant les différents types de raies dans de plus nombreuses conditions de vieillissement (température, temps). Les résultats sont suffisants cependant pour avancer des explications cohérentes. On peut situer les résultats précédents en s'aidant des observations du chapitre

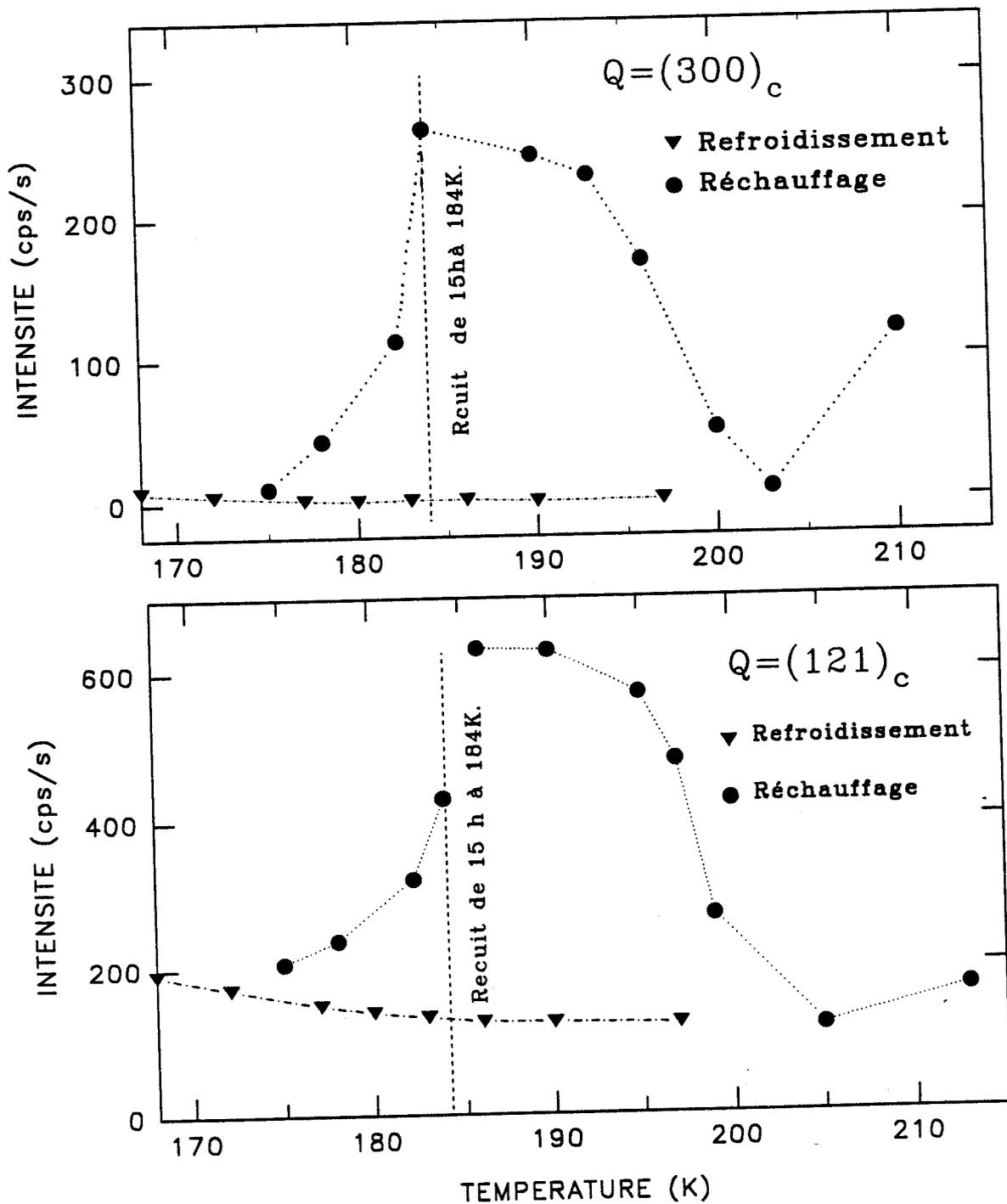


Figure V-5 : Evolutions de l'intensité des raies (a) $(121)_c$ et (b) $(300)_c$ en fonction de la température. Au réchauffage l'échantillon est vieilli à 184K pendant 15 heures. Les niveaux d'intensité à la fin de ce recuit sont $\frac{I_{121}}{I_{300}} \approx 2$.

IV et l'apparition d'une phase IV métastable.

* Après un long vieillissement la phase III est installée. On observe la transition III→I à 239K. La situation est analogue à celle présentée sur la figure III-14 : recuit à 213K et réchauffage.

* Après un vieillissement très limité seule la phase IV est partiellement installée. Au réchauffage on observe sa disparition totale à 204K. La phase I est rétablie transitoirement. Un nouveau recuit entraîne la transformation vers la phase III et finalement la transformation III→I se produit à 239K.

* Après un vieillissement de durée moyenne, au cours duquel l'échantillon doit être partiellement transformée en phase IV et III, on n'observe qu'un rétablissement partiel de la phase I à 204K (exemple typique : figure V-1-b). Ce dernier mécanisme est très probablement à attribuer à la disparition de la phase IV métastable. L'intensité résiduelle est associée aux pics de la phase III.

* L'interprétation d'une expérience telle que celle représentée sur la figure (V-6) (réchauffage avec recuit assez prolongé) est difficile à interpréter de manière unique car une chute partielle d'intensité de la raie $(121)_c$ peut être due :

(a) à une diminution de la fraction transformée en phase IV par reconversion en phase I

ou (b) à une conversion IV→III qui induit une diminution de facteur de structure de la raie.

Si la conversion IV→I est le seul mécanisme observé on doit observer simultanément une décroissance de la raie $(300)_c$, ici on observe une simple inflexion (signalée par * sur la figure V-6-b). Cette inflexion est absente sur l'évolution de la raie $(1,1.5,-0.5)_c$. L'interprétation est donc la suivante : à 204K on note la conversion IV→I de la faible part subsistante en phase IV et simultanément une augmentation de la vitesse de transformation vers la phase III.

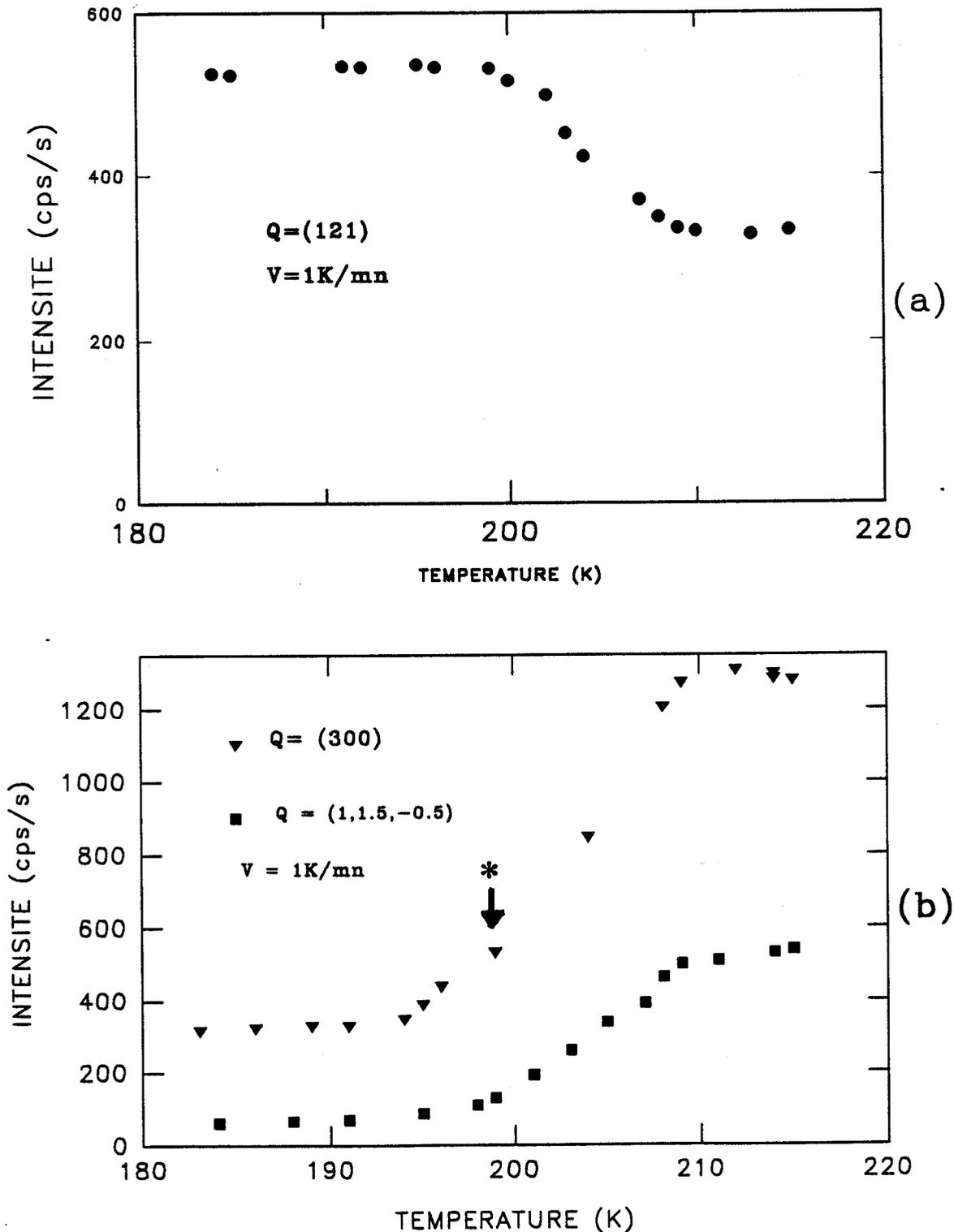


Figure V-6 : Evolution de l'intensité des raies de surstructure $(121)_c$, $(300)_c$ et $(1,1.5,-0.5)_c$ au réchauffage après un vieillissement de 30 heures à 183 K.
a) raie $(121)_c$ on note une chute d'intensité qui s'annonce à 204K.
b) pour les raies $(300)_c$ et $(1,1.5,-0.5)_c$ on observe une forte augmentation de l'intensité entre 200 K et 210 K. On remarque cependant une inflexion (*) dans l'évolution de la raie $(300)_c$, inflexion absente dans l'évolution de la raie $(1,1.5,-0.5)_c$.

II - ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE :

II-1) Résultats expérimentaux :

Une étude a été entreprise en fonction du temps de recuit à basse température pour suivre l'évolution du comportement thermodynamique de l'échantillon au réchauffage.

Dans cette étude, nous avons procédé de la manière suivante :

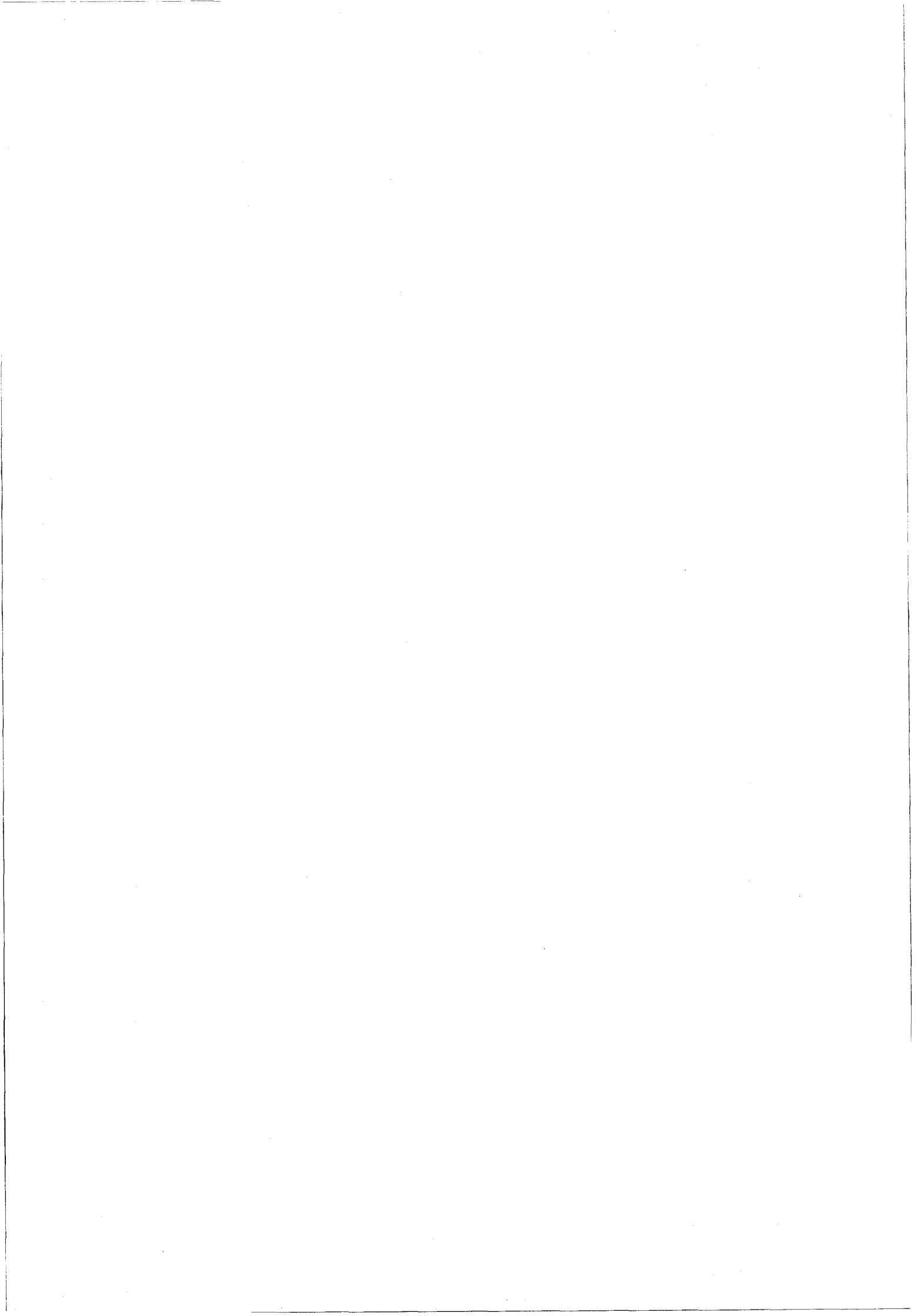
* L'échantillon de poudre est trempé à partir de la température ambiante (T_a) jusqu'à T_r à la vitesse de 200K/mn. (Nous avons dans chaque cas, utilisé un nouvel échantillon).

* On le laisse vieillir à cette température pendant un temps t .

* On enregistre le thermogramme à la remontée en température de T_r à T_a à la vitesse de 5K/mn.

Nous avons effectué des recuits de durée différente à deux températures 190K et 185K. Nous n'avons pas pu effectuer une investigation parallèle à celle menée en diffractométrie (§ I) car il est impossible en pratique d'effectuer des recuits de plus de quelques heures.

Les thermogrammes sont représentés par la suite (figure V-7 à V-10). Les données numériques principales correspondant aux aires de pics enregistrés sont données dans le tableau V-1. Les accidents enregistrés, dont les évolutions seront discutées par la suite, consistent en deux pics endothermiques en général bien définis situés vers 204K et 239K que nous caractériserons par la température de "onset" et un accident exothermique, situé entre les deux derniers, beaucoup plus large, que nous caractériserons par la position de son extremum.



a) TEMPERATURE DE RECUI T_r = 190K :

A cette température, quatre recuits ont été effectués, de durées $t=15\text{mn}$, 30mn , 1h et 2h .

i) Recuit de 15mn :

Le thermogramme (figure V-7-a) montre la présence de 3 pics. Le premier, situé au voisinage de la température 204K , est endothermique et très faible. Celui-ci est suivi d'un 2ème pic, exothermique et étalé entre 210K et 235K . Ce dernier pic correspond à la recristallisation vers la phase stable (III). La position du pic est située à 224K . L'aire sous le pic est $\Delta H \approx 4\text{J/g}$.

Le 3ème pic, endothermique est observé à $T_t=240\text{K}$. Il caractérise la transition d'équilibre III-I (Cf figure III-17). L'aire sous le pic représente l'enthalpie de transition. Dans ce cas on mesure $\Delta H = 4.12\text{ J/g}$.

On peut constater qu'il y a quasi égalité des aires correspondant à ces deux derniers pics. Cela montre que la quantité de matière transitant à T_t est celle qui s'était transformée durant le réchauffage pour T appartenant à $[210\text{K}, 235\text{K}]$.

ii) Recuit de 30mn :

Dans ce cas le thermogramme (figure V-7-b) montre très clairement le premier pic signalé précédemment. Il est situé à $T \approx 205\text{K}$. L'enthalpie correspondante est égale à 3.96 J/g . Il est suivi du pic de recristallisation dont la position de l'extremum est à 218K . On note alors un glissement de 6K vers les basses températures de ce pic exothermique par rapport à l'expérience précédente. Le pic de transition III-I est situé à $T=240\text{K}$. Il est nettement plus intense avec une enthalpie $\Delta H = 8.57\text{J/g}$. L'enthalpie de recristallisation que l'on peut estimer est du même ordre de grandeur ($\Delta H \approx -7.8\text{J/g}$). Malgré la difficulté de détermination d'une ligne de base fiable. Il semble que l'enthalpie de recristallisation soit inférieure à celle de transition.

iii) Recuits d'1h et 2h :

Les thermogrammes correspondants sont présentés sur les figures (V-8-a) et (V-8-b). Ils confirment les tendances observées précédemment, c'est à dire une augmentation de l'enthalpie de transition associée aux deux pics endothermiques en

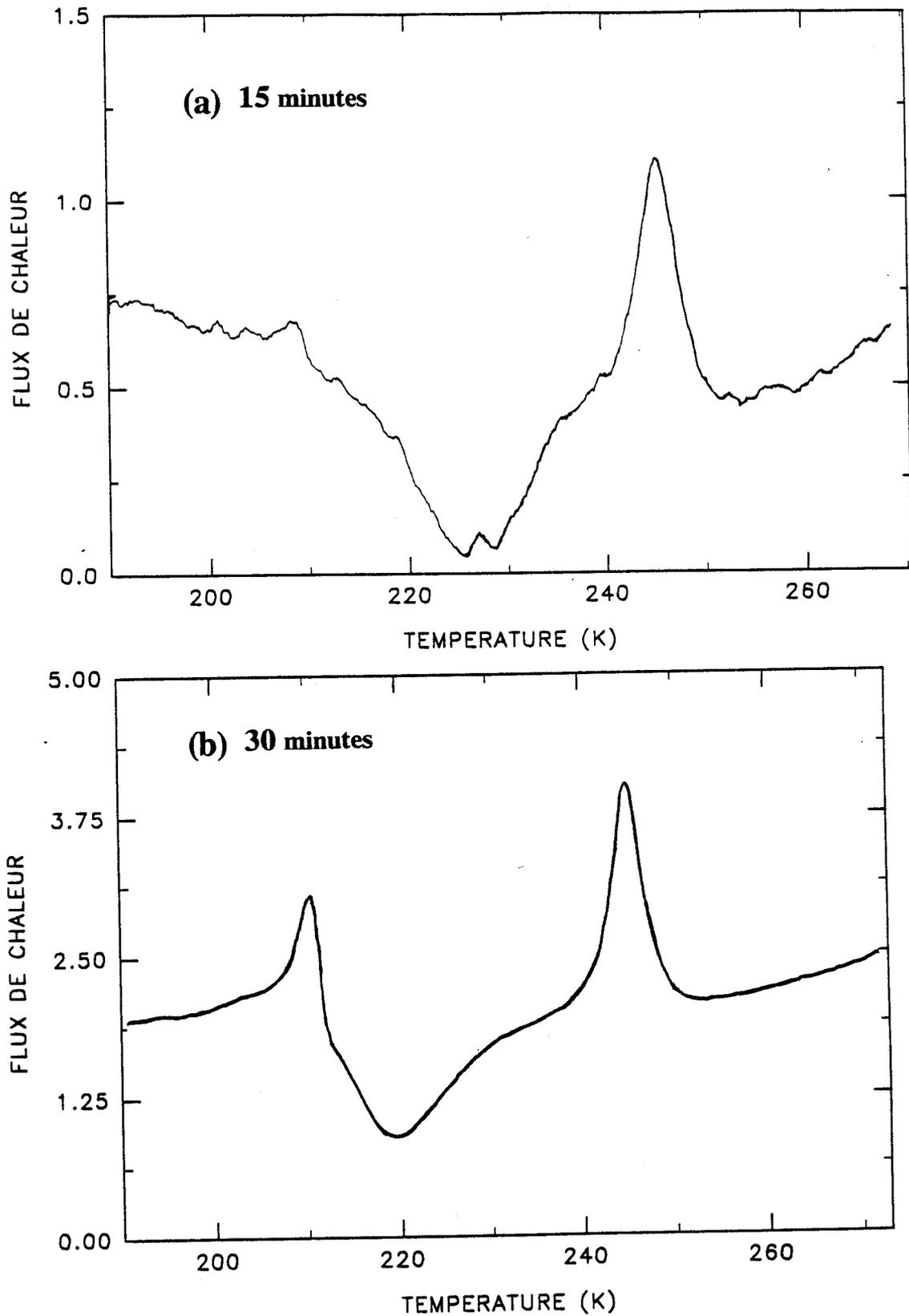


Figure V-7 : Thermogrammes obtenus au réchauffage de 190 K à 273 K avec une vitesse de 5 K/mn après un vieillissement (a) de 15 minutes et (b) de 30 minutes. L'apparition d'un pic endothermique vers 204 K est bien défini après 30 minutes de recuit. Le pic exothermique de recristallisation est très étalé entre 210 K et 230 K sur le premier enregistrement. On note un glissement de 6° de la position de ce pic entre les deux cas.

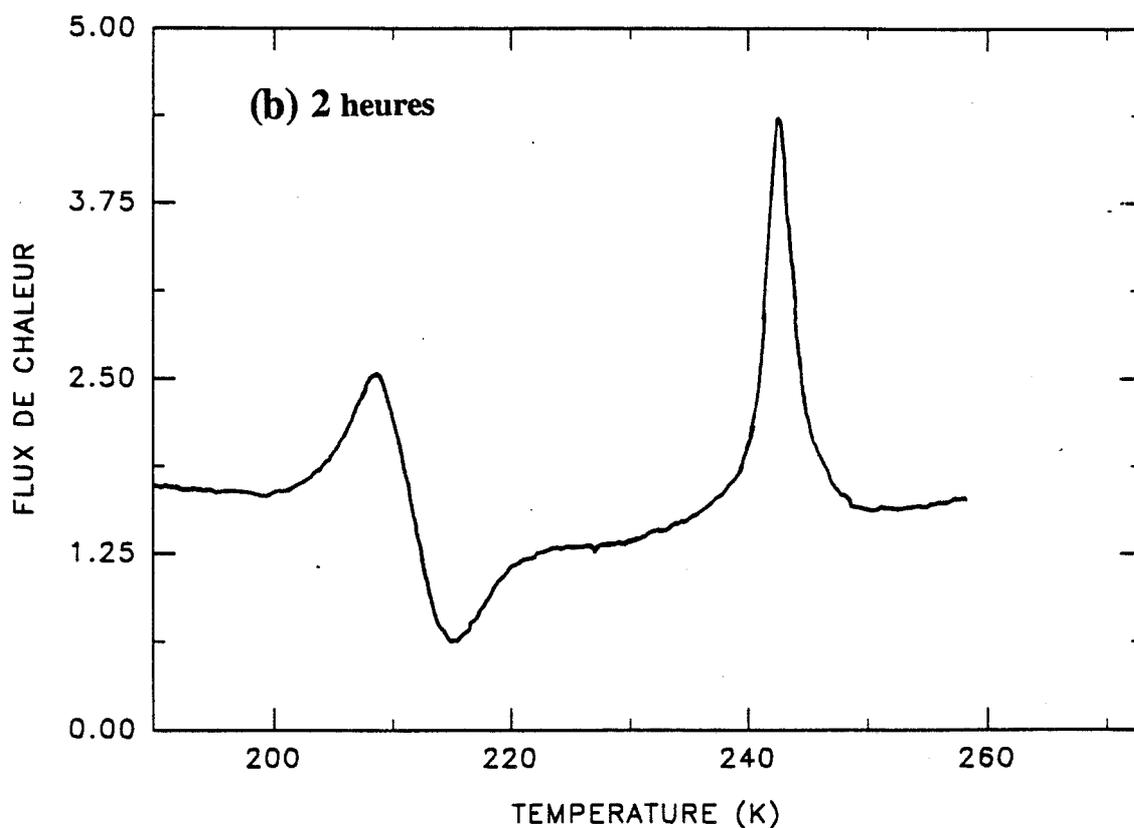
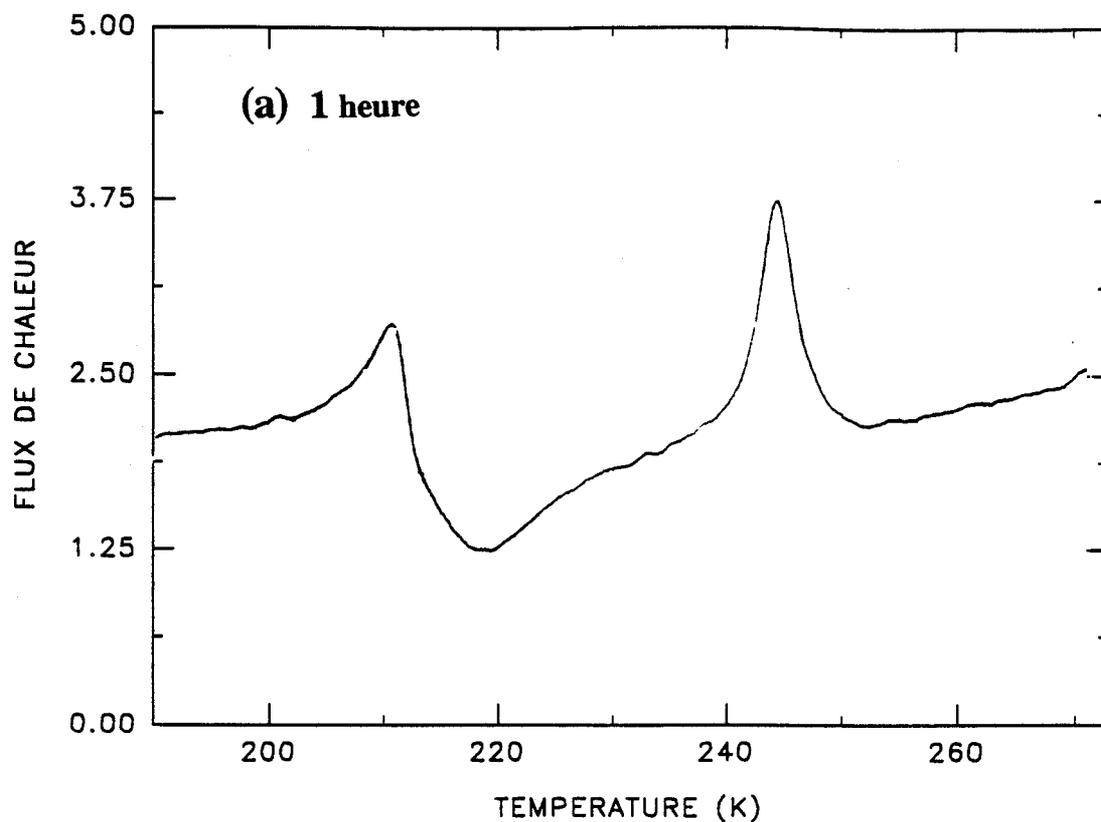


Figure V-8 : Thermogrammes obtenus au réchauffage de 190 K à 273 K avec une vitesse de 5 K/mn après un vieillissement (a) de 1 heure et (b) de 2 heures. Les températures de transition des pics endothermiques sont respectivement 204 K et 239 K pour les deux enregistrements. On note une diminution apparente de l'aire du pic de recristallisation dans le dernier cas.



fonction du temps de recuit. Ils montrent aussi que la température correspondant à chacun des deux pics reste pratiquement constante (à 204K et à 240K). De plus la surface apparente du pic de recristallisation semble diminuer légèrement et la position du pic glisse de plus en plus vers les basses températures. Cela rend plus difficile la mesure précise des enthalpies associées aux deux premiers accidents de la courbe.

b) TEMPERATURE DE RECUIT $T_r = 185K$:

A cette température nous avons effectués quatre expériences correspondants à des durées de recuit de $t=0$, 15mn 30mn et 10 heures.

i) Réchauffage sans recuit préalable :

Le thermogramme (figure V-9-a) présente un premier pic exothermique très faible, caractérisant la recristallisation vers la phase III à 222K suivi d'un pic faible, endothermique caractérisant la transition III-I vers 240K. Dans ce cas aucune transition autour de 204 K n'a été enregistrée. Les surfaces de ces deux pics sont sensiblement de même valeur.

ii) Recuits de 15mn et de 30mn :

Les thermogrammes correspondants (figures V-9-b et V-10-a) montrent l'apparition du premier pic endothermique à $T=204K$ et l'augmentation de son enthalpie en fonction du temps de recuit. Les pics de la recristallisation vers la phase III et de la transition III-I augmentent de la même manière. On note que les températures de transition associées aux deux pics endothermiques ne varient pas avec la température de recuit.

iii) Recuit de 10 heures :

La figure (V-10) montre toujours les trois pics observés précédemment. On note cependant que les enthalpies correspondant aux pics endothermiques sont plus importantes. La position du pic de recristallisation est à 214K, soit un glissement de 10K vers les basses températures. Un léger glissement (de 2K) de la position du premier pic est observée.

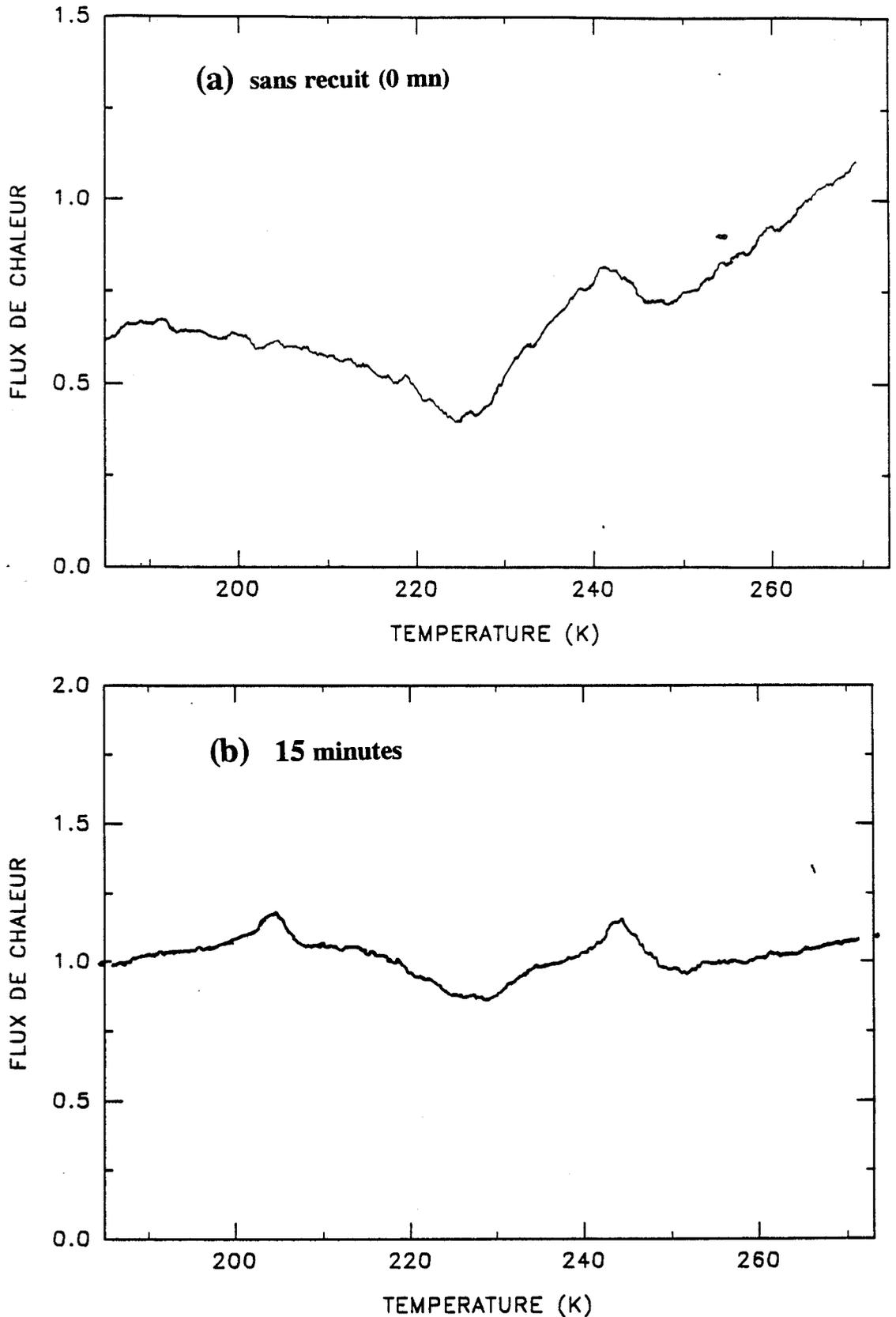


Figure V-9 : Thermogrammes obtenus au réchauffage de 185 K à 273 K avec une vitesse de 5 K/mn (a) sans recuit préalable ; (b) après un vieillissement de 15 minutes à 185 K. Le premier thermogramme montre uniquement deux pics très faibles de recristallisation et de transition d'équilibre III-->I. Le second montre en plus l'apparition du pic endothermique à 204 K.

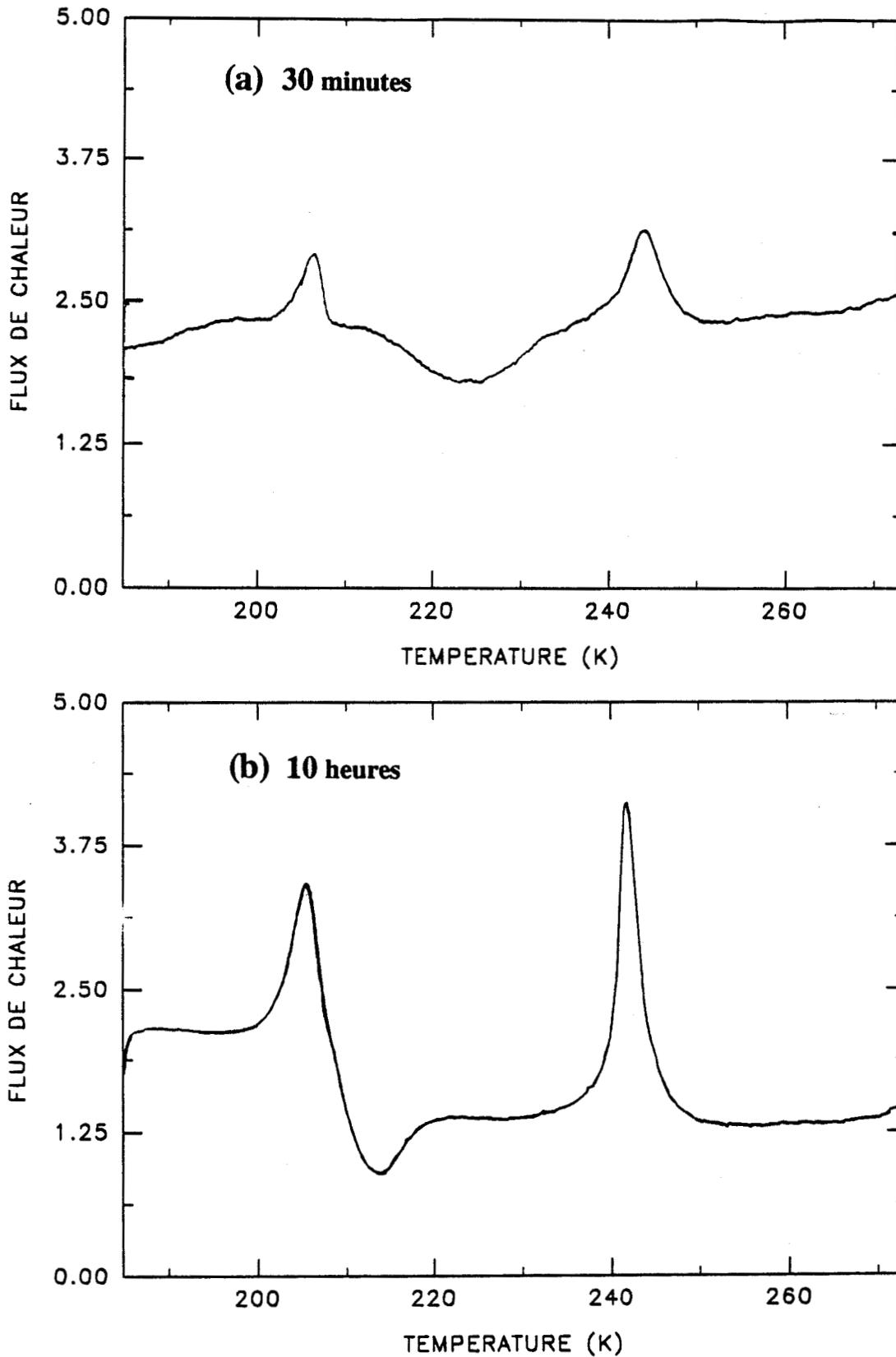


Figure V-10 : Thermogrammes obtenus au réchauffage de 185 K à 273 K avec une vitesse de 5 K/mn après un recuit de 30 minutes (a) et 10 heures à 185K (b). Les deux pics endothermiques sont très intenses dans le dernier cas. Les températures de transition correspondantes sont respectivement 204 K et 238 K.

Tableau V-1 : Les mesures expérimentales de la température et de l'enthalpie de transition des différents pics enregistrés.

		premier pic (endothermique)		2ème pic (exothermique)		transition III—>I (endothermique)	
Température de recuit	temps de recuit	T _{tr} (K) (onset)	ΔH(J/g)	T(K) extremum	ΔH(J/g)	T _{tr} (K) (onset)	ΔH(J/g)
T _r =185K	0	non détectable		224	faible	241	faible
	15 min	203	0.4	224	faible	241.2	0.83
	30 min	204.9	1.75	224	-5.34	240.7	5.4
	10 heures	202	6.32	214	-5.43	239.6	10.07
T _r =190K	15 min	203	faible	224	-4.03	240	4.12
	30 min	205.4	3.96	218	-7.86	240.5	8.57
	1heure	204	4.85	217	-6.16	239.97	8.27
	2heures	203	4.36	214	-4.8	239.56	10.29

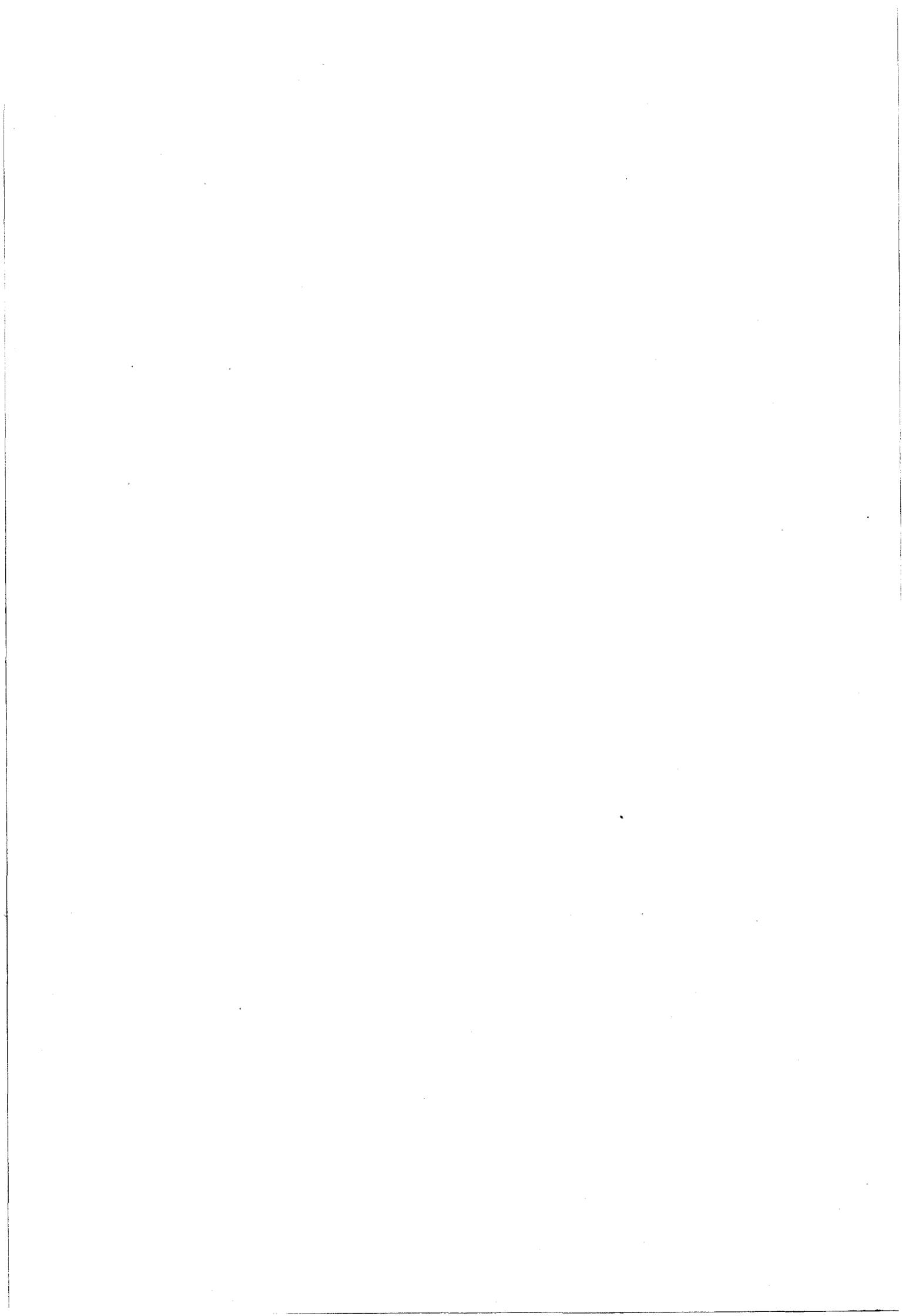
II-2) Discussion et analyse des résultats :

Il est apparu dans toutes les mesures que les trois accidents thermodynamiques interviennent sur un intervalle de température assez étroit ($\Delta T \approx 35K$). Le pic exothermique est toujours très étalé. Il consiste en fait en un effondrement de la ligne de base entre les deux pics endothermiques. Sa structure un peu particulière est sans aucun doute dû à des phénomènes cinétiques dont l'analyse isotherme a été présentée directement dans les chapitres précédents. L'étalement beaucoup plus limité des pics endothermiques reflète l'étalement de la transition observée en diffraction des rayons X. Il a très probablement une origine cinétique. Ces caractéristiques particulières du thermogramme rendent une analyse quantitative difficile. Ces difficultés sont accrues dans le cas de vieillissements peu prolongés donnant lieu à des pics peu développés au réchauffage.

Dans tous les cas il est difficile de définir une ligne de base fiable . Cependant cette étude confirme les constatations faites dans la première partie de ce chapitre concernant l'apparition de la phase IV. Elles permettent de localiser et de préciser les conditions d'apparition de la transition de phase du premier ordre de III—>I. Par ailleurs, ces résultats confirment l'existence d'une transition de phase IV—>I. Leur examen permet d'éclaircir quelques points particuliers :

- Pour des temps de recuits assez courts (par exemple 15mn à $T_r=190K$), on constate que les enthalpies correspondant aux pics (exothermiques) de recristallisation vers la phase III et (endothermiques) de la transition III-I sont sensiblement égales. Cela montre qu'aucune fraction de matière n'a été transformée vers III pendant le recuit. Par ailleurs, pour ces temps courts, la surface du pic endothermique à 204 K augmente avec le temps de recuit. Cela montre aussi que pendant le vieillissement une partie de l'échantillon s'est transformée vers la phase IV. La nature endothermique du pic à 204 K est caractéristique d'une transition d'une phase ordonnée vers une phase désordonnée, c'est à dire IV—>I.

- Pour les recuits plus longs, l'enthalpie du pic endothermique de transition III-I est sensiblement supérieure à celle du pic exothermique de recristallisation. Cela indique qu'une partie de l'échantillon a déjà transité vers la phase III pendant le vieillissement à T_r : La fraction transformée en IV à T_r transite vers I à 204K. Bien qu'une étude systématique avec des temps de vieillissement longs n'ait pas été réalisée, il semble (2heures à 190K) que cette fraction diminue pour des temps de recuits assez longs. Cela est corrélé à la diminution très nette de l'enthalpie de recristallisation et montre qu'une partie de la fraction



transformée en IV se transforme en III avant le réchauffage. Cela explique l'augmentation de l'enthalpie du pic de transition III-I et la non conservation entre les enthalpies endothermique et exothermique des deux pics situés le plus bout en température.

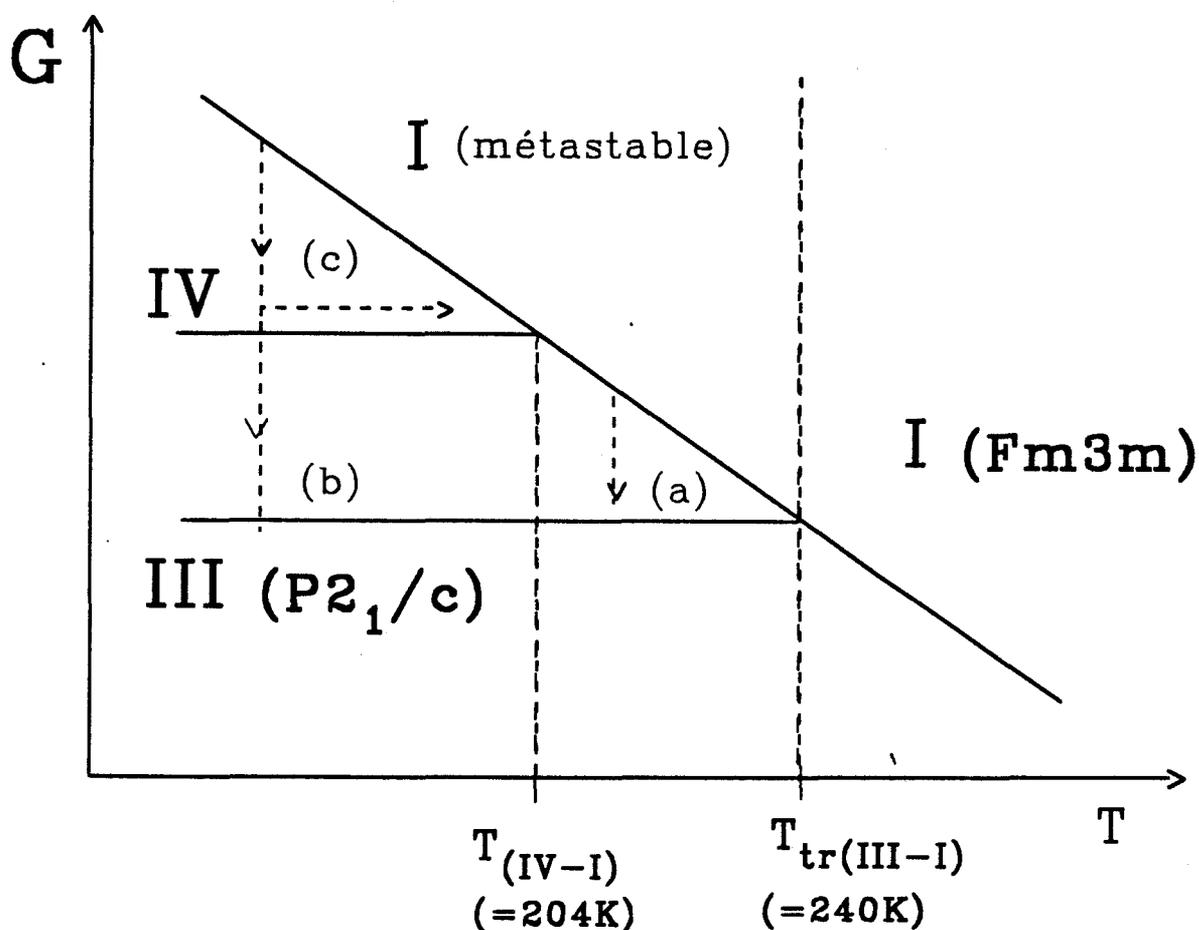
Par ailleurs, le glissement de la position du pic de recristallisation quand le temps de recuit augmente, c'est à dire quand la phase IV s'est développée, laisse penser qu'une partie de l'échantillon transformée en IV à T_r , puis en I à 204K donne lieu à une recristallisation vers III plus rapide que celle se produisant à partir de la phase I métastable (situation correspondant à la figure V-9-a). Contrairement aux pics endothermique dont les positions sont pratiquement indépendantes des recuits, le glissement du pic exothermique est d'origine purement cinétique.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

A l'occasion de ce travail nous avons pu préciser le diagramme de phase d'équilibre de composés mixtes $(\text{CNadm})_{1-x}(\text{Cladm})_x$ ($x \approx 0.25$) susceptibles de donner un état cristal vitreux sous trempe et nous avons caractérisé leurs dynamiques de mise en ordre.

Le diagramme de phase, donnant l'enthalpie libre des différentes phases en fonction de la température, peut être résumé schématiquement sur le diagramme suivant :



Lors d'études cinétiques par diffraction des rayons X effectuées après trempes dans le domaine $[T_{IV-I}, T_{tr}]$ qui consistent à suivre l'évolution de raies de surstructure de la phase stable et la disparition de raies caractéristiques de la structure $Fm3m$ (trajectoire a) nous avons pu établir que la phase stable est isomorphe à celle du Cladm ($P2_1/c$). Par analyse avec ce dernier composé nous avons caractérisé cette phase par l'indexe III. Bien que ne possédant pas la structure stable du CNadm II ($C2/m$), le composé mixte partage avec ce dernier composé la capacité de former un cristal vitreux sous trempe. La cinétique de transformation $I \rightarrow III$ est plus lente que la cinétique de transformation $I \rightarrow II$ ce qui facilite les opérations de trempe. Par ailleurs, les informations structurales obtenues sur le Cladm [1] nous apprennent qu'à la différence de la phase II, le cristal garde en phase III de

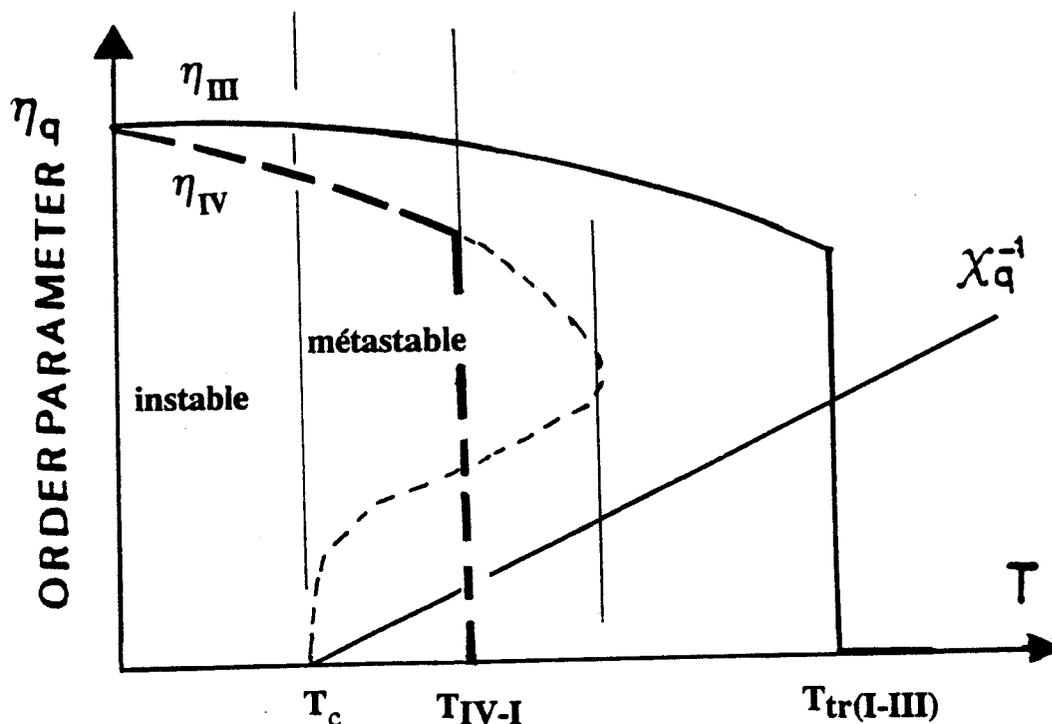
nombreux caractères structuraux de la phase mère I : maille pseudo-cubique, orientation préservée des dipôles moléculaires selon les axes d'ordre 4 de la maille pseudo cubique etc.

Cela explique qu'un monocristal du composé mixte ne soit pas détruit même par un recuit prolongé. Cela facilite l'exploitation du diagramme de non équilibre. C'est en exploitant cette possibilité d'investigation que nous avons mis en évidence une phase IV métastable. Cela a été fait à l'occasion d'une série d'expériences de diffraction X en temps réel permettant de suivre les cinétiques isothermes de transformation (de type (a) où (b) sur la figure selon que l'expérience a été réalisée au dessus ou en dessous de la température de branchement $T_{IV-I}=204K$).

Selon la trajectoire (b), les cinétiques (I—>IV—>III) sont imbriquées et complexes. Elles conduisent à des évolutions différentes des raies de surstructure. Nous avons pu expliquer toutes ces évolutions de manière cohérente en prenant en considération les différences de comportement cinétiques I—>IV et IV—>III ainsi que les différences de facteurs de structure des raies dans les phases IV et III. Nous les avons reproduites par une simulation numérique prenant en compte ces différents paramètres.

* Nous avons pu montrer que, dans des conditions particulières de traitement thermique, (en évitant une transformation complète vers la phase III), il est possible, de manière inhabituelle, de mettre en évidence la transition de phase IV—>I qui est du premier ordre (trajectoire c).

En faisant l'hypothèse que les paramètres d'ordre associés aux phases III et IV (η_{III} et η_{IV}) sont des scalaires, on peut donc représenter schématiquement leur évolution de la manière suivante.



Les courbes d'énergie libre en fonction des paramètres d'ordre sont alors du type de celles représentées sur la figure VI-1. Les forces de transformation, à une température donnée sont telles que :

$$\Delta F_{I,III} > \Delta F_{I,IV}$$

Les noyaux de la phase la moins stable ont leur développement facilité cinétiquement par le fait que les énergies d'interfaces sont dans le rapport inverse

$$\eta_{I,IV} \ll \eta_{I,III}$$

Ces derniers résultats sont particulièrement intéressants car ils permettent de compléter l'étude réalisée précédemment par J.F. Willart. Celui-ci a pu montrer [2] que la

susceptibilité statique $\chi(\vec{Q}) = \frac{I(\vec{Q})}{T}$ ($I(\vec{Q})$: intensité mesurée en $\vec{Q} = (121)$)

pendant la période d'incubation (Cf figure III-7), présente un comportement divergent à l'approche d'une température $T_c \approx 158K$. Cette température a été interprétée comme la limite absolue de métastabilité ("spinodale") de la phase I. Cette limite de métastabilité est à associer à une transition de phase du premier ordre d'équilibre. Nos résultats montrent que la transition du premier ordre dont la spinodale a été observée est en fait celle qui est relative à la transition IV-I et non III-I. Les évolutions de l'énergie libre $F_{(I,IV)}$, en association avec l'évolution du paramètre d'ordre η_{IV} sont données sur la figure VI-2. Cela est clairement mis en évidence sur la figure (IV-9) où l'on peut constater que l'inversion d'évolution des temps d'incubation, attendu à l'approche de la spinodale, ne se produit que pour les raies de surstructure propre à la phase IV. Cette observation est faite pendant l'induction de la phase III qui elle augmente considérablement sous l'effet du gel moléculaire mais ne ressent pas l'approche d'une limite de métastabilité.

L'approche d'une limite absolue de métastabilité n'avait jamais été possible dans un système non diffusif : Les précisions apportées par notre travail seront sans doute utilisées pour un modèle théorique de la transition et de son comportement hors équilibre.

La question en suspend à la fin de ce travail est celle de la structure de la phase IV. Nous avons vu que son existence n'est que transitoire, on ne peut donc espérer obtenir des monocristaux de cette phase à basse température. Un certain nombre de mesures (A.E.D en particulier) n'ont été effectuées que de manière qualitative. Maintenant que le comportement global du système est compris, il serait utile de reprendre ces mesures de manière systématique en contrôlant tous les paramètres.

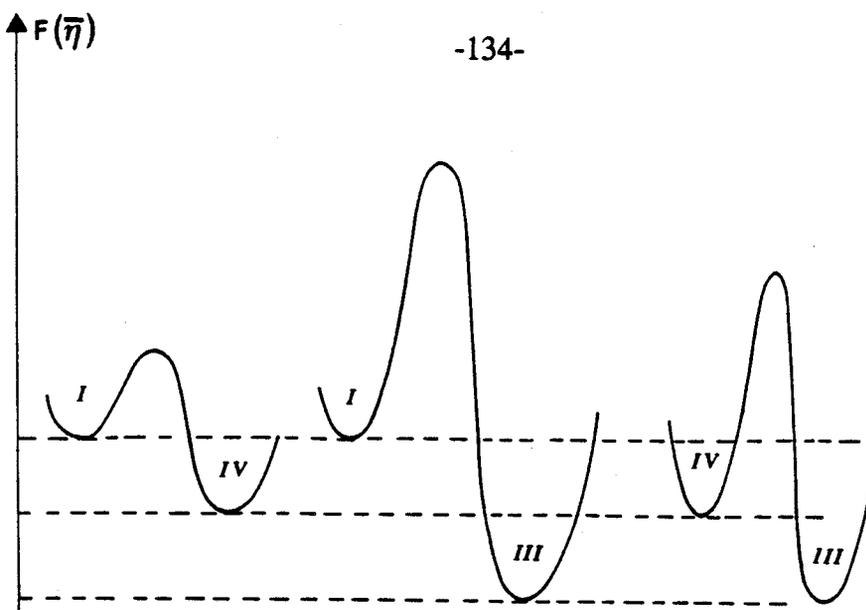


Figure VI-1 : Représentation schématique des courbes d'énergie libre $F(\eta)$ correspondant aux différentes phases.

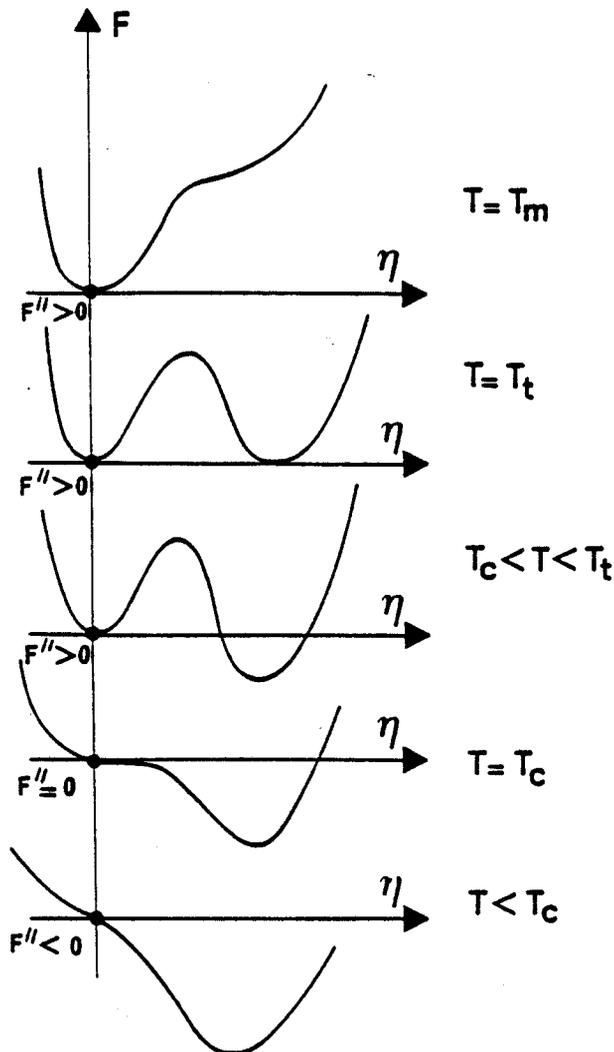
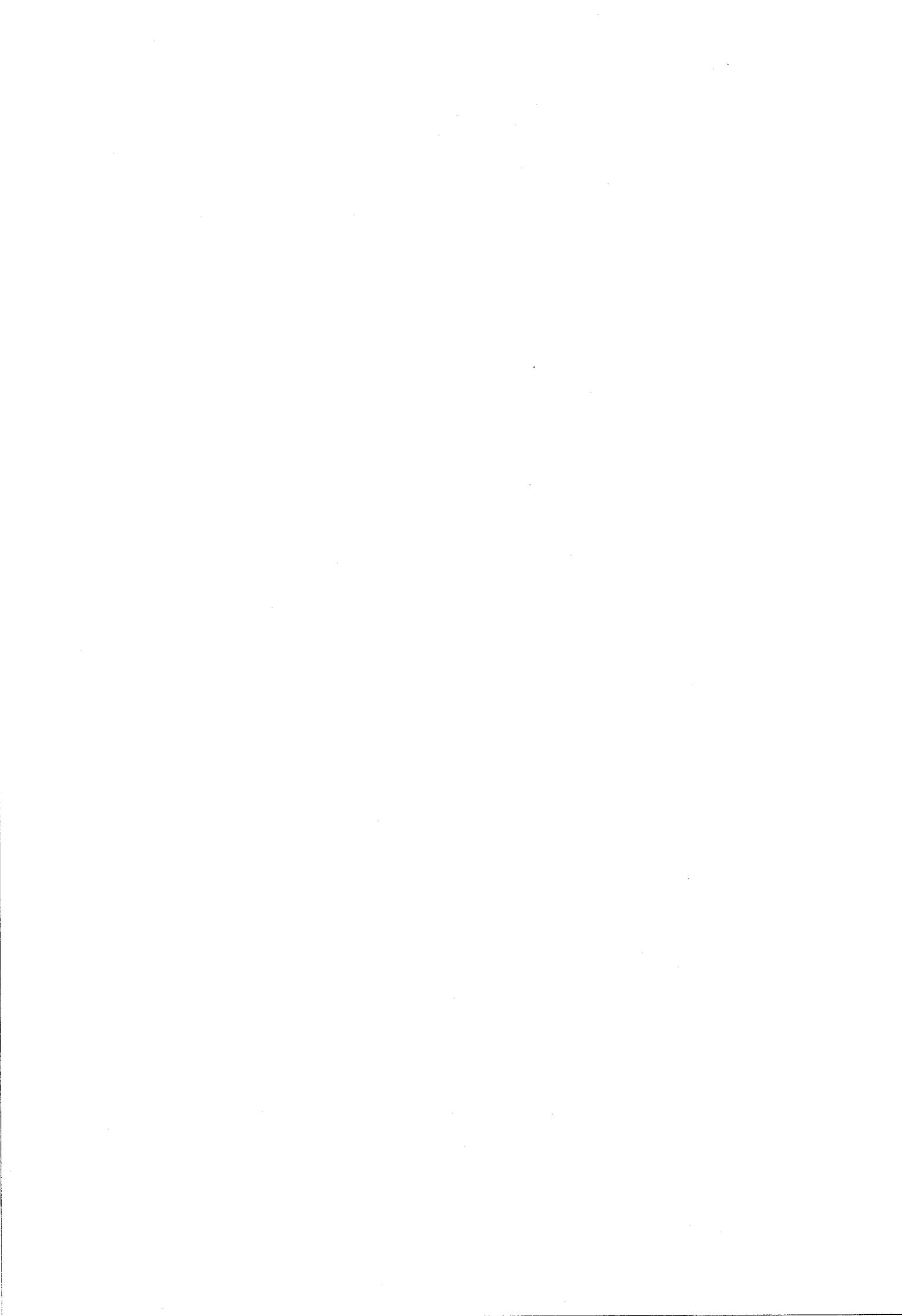


Figure VI-2 : Evolutions de l'énergie libre $F_{I-IV}(\eta)$, en fonction du paramètre d'ordre η , avec la température pour une transition du premier ordre. T_m est la limite métastable de la phase basse température, T_c est la limite métastable de la phase haute température, T_t est la température de transition IV-I.

Références

- [1] M. Foulon, T. Belgrand, C. Gors and M. More, Acta.Cryst, (1989). B45, 404.
- [2] J.F. Willart, Thèse de l'Université, Lille I , (1991).



ANNEXE



THEORIE CLASSIQUE DES MECANISMES DE NUCLEATION CROISSANCE

I METASTABILITE ET MECANISME DE NUCLEATION

Désignons par T_t la température de transition d'équilibre-transition du premier ordre entre deux phases I(H.T) et II(B.T) 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. La raison de ce comportement est que la transformation commence par la formation de très petits noyaux (fluctuations 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.

La prise en compte de toutes ces caractéristiques particulières conduit à des modélisations très divers du phénomène de nucléation dans les solides [1,2,3]. Nous nous contenterons ici de présenter le modèle le plus simple de nucléation qui contient les faits essentiels. On supposera que l'interface est isotrope et infiniment fine. De plus 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.

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. 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 grandes, on peut considérer qu'ils n'interagissent pas entre eux. A l'équilibre le nombre de domaine de rayon r est proportionnel au facteur de Boltzmann

$$n_r \propto \exp \left(-\frac{\epsilon_r}{kT} \right) \quad (1)$$

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 :

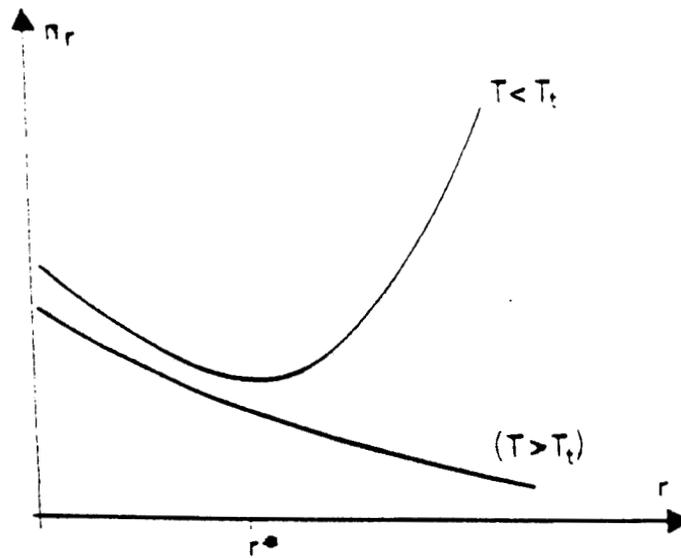


Figure 1 : Evolution du nombre de domaines en fonction de leur rayon et de la température.

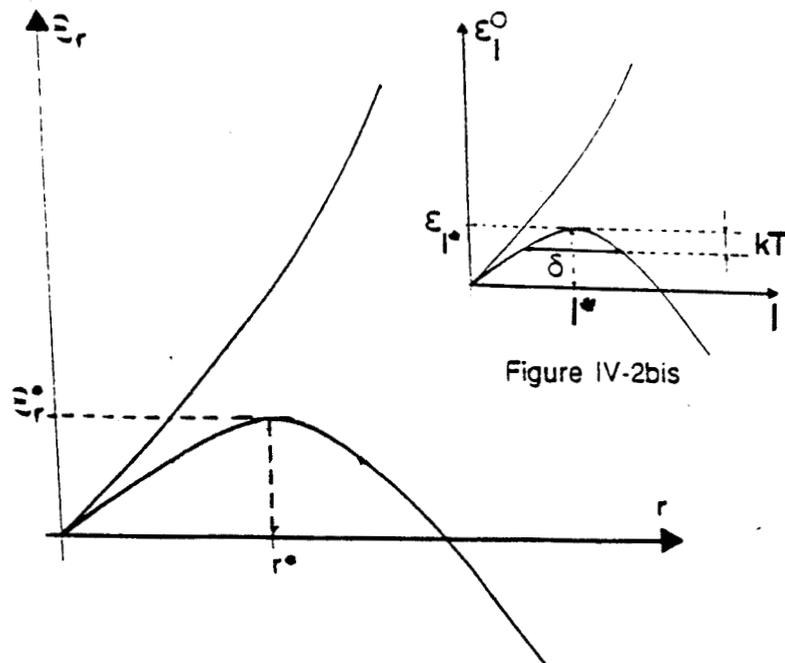


Figure 2a : Enthalpie libre associée à la nucléation homogène d'une sphère de rayon r pour une température donnée.

$$\epsilon_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{I,II} \quad (2)$$

où $\Delta G_v = G_v^I - G_v^{II}$: force de transformation (volumique)

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

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 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 (figures 2-a,b). Ce processus se réalise par la réorientation des molécules à l'interface agrégat - matrice ; la vitesse de réorientation moléculaire sur un site est une fonction de la température et il lui correspond une énergie d'activation A. En différentiant (2), on a :

$$r^* = \frac{2\gamma_{I,II}}{\Delta G_v} \cong \left(\frac{2\gamma_{I,II} \cdot T_t}{L_v} \right) \times \frac{1}{\Delta T} \quad (4)$$

et

$$\epsilon_r^* = \frac{16\pi\gamma_{I,II}^3}{3(\Delta G_v)^2} \cong \left(\frac{16\pi\gamma_{I,II}^3 \cdot T_t^2}{3L_v^2} \right) \times \frac{1}{\Delta T^2} \quad (5)$$

ϵ_r^* est appelée barrière thermodynamique de nucléation.

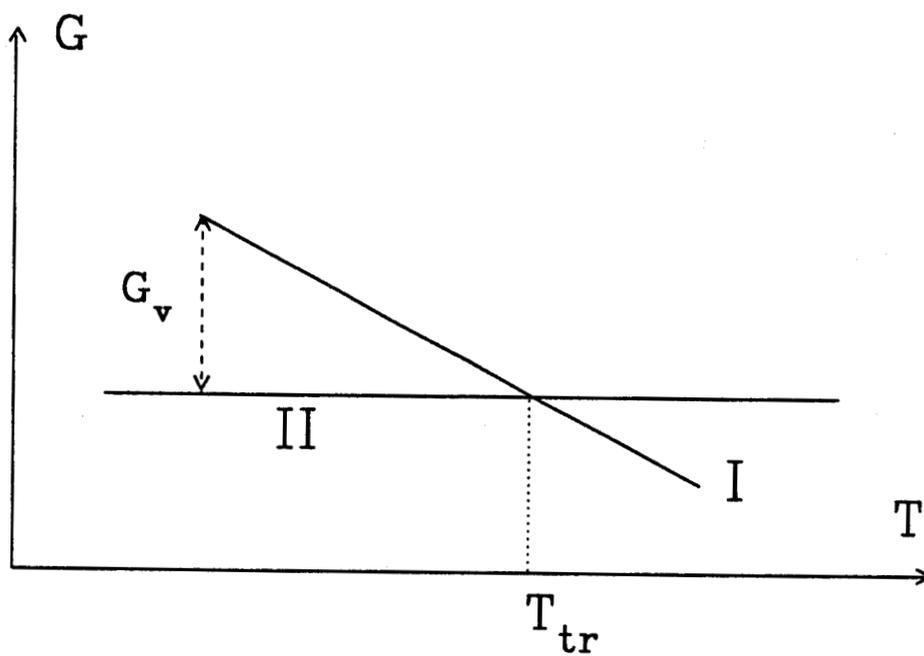


Figure 2-b : Variation schématique de l'enthalpie libre en fonction de la température. ΔG_v est la force motrice de transformation.

Ces deux quantités décroissent avec le sous refroidissement.

La vitesse de nucléation N qui exprime le nombre de noyaux ayant atteint la taille critique par unité de temps et par unité de volume est alors représentée par une loi de la forme :

$$N = N_0 \exp\left(\frac{-A}{KT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-KT}{\Delta T^2}\right) \quad (6)$$

avec
$$K = \frac{16\pi\gamma^3 \cdot T_{tr}^2}{3L_v^2}$$

où K est un facteur dépendant peu de la température, et A l'énergie libre d'activation correspondant au passage de l'interface (I-II). La deuxième exponentielle prédomine pour les sous refroidissements faibles et entraîne une augmentation rapide de N quand $(T_t - T)$ augmente. Aux très basses températures, la première exponentielle l'emporte de sorte que N présente un maximum (figure 3).

II 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 développée par Turnbull [4] 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 réorientations moléculaires pour obtenir une forme phénoménologique de la vitesse de croissance correspondante.

La figure 4 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_{tr}). G_I et G_{II} sont respectivement les énergies libres par unité de volume de la phase mère I et de la phase stable II. 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.

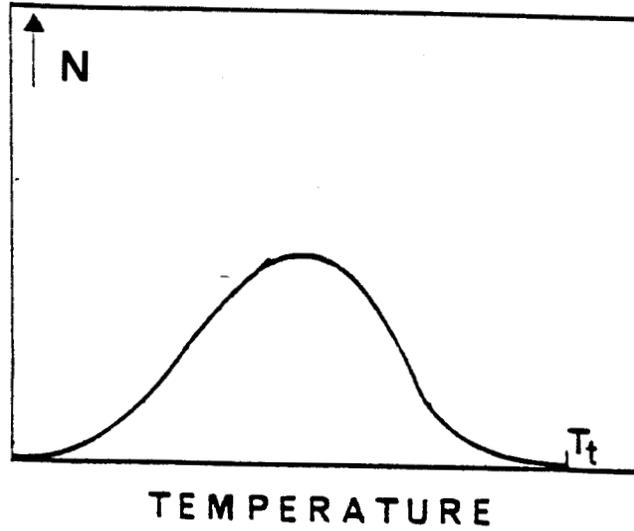


Figure 3 : Evolution de la vitesse de nucléation N en fonction de la température. Elle présente un maximum en dessous de la transition et s'annule à T_t .

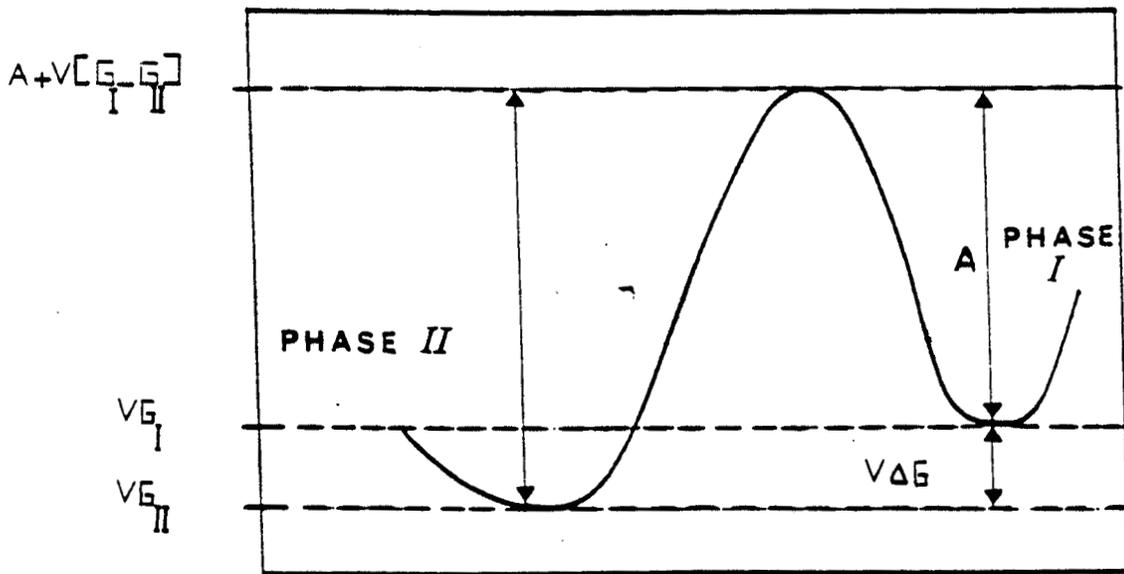


Figure 4 : Relation entre la barrière d'énergie d'activation et la variation d'énergie libre, accompagnant le mouvement des molécules à travers l'interface. G_{II} et G_I sont les énergies libres d'activation par unité de volume des phases II et I.

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

$$f_{I \rightarrow II} = f_0 \exp\left(\frac{-A}{KT}\right) \quad (7)$$

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

$$f_{II \rightarrow I} = f_0 \exp\left(\frac{A + V\Delta G_V}{KT}\right) \quad (8)$$

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

$$G = f_0 R p \exp\left(-\frac{A}{KT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{KT}\right)\right] \quad (9)$$

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).

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 à basse température. Elle passe donc par un maximum à une température intermédiaire.

III CINETIQUE GLOBALE ET LOIS D'ECHELLES

1) Temps caractéristique d'une transformation par nucléation croissance

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

N : la vitesse de croissance 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)

$$[N] = [T^{-1}.L^{-d}] \quad [5] \tag{10}$$

$$[G] = [T^{-1}.L] \quad [5] \tag{11}$$

Comme l'on noté Axe [5] et Yamada [6], l'évolution de n'importe quelle quantité devrait alors être universelle une fois exprimée en fonction de la variable réduite τ_0 :

$$\tau_0 = [N.G^d]^{-\frac{1}{d+1}} \tag{12}$$

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 .

2 Quantité transformée :

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 :

$$X(t) = \int_0^t [1-X(\tau)] N V'(t,\tau) d\tau \tag{13}$$

où $N.d\tau$ 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

$$V'(t,\tau) = D [G(t-\tau)]^d \quad (14)$$

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 :

$$X(t) \cong \int_0^t N V'(t,\tau) d\tau = D \cdot N \frac{G^d \cdot t^{d+1}}{d+1} \quad (15)$$

On peut remarquer que cette expression satisfait à la loi d'échelle prévue en (1)

$$X(t) = D \cdot \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{d+1} \quad (16)$$

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 [8], Avrami [9] et Kolmogorov [10] (JM,A,K). Ils utilisent des arguments un peu différents pour obtenir tous un résultat dépendant essentiellement de la définition d'un volume "étendu". C'est le volume des domaines réels augmenté de celui des domaines qui auraient germé dans les régions transformées. Dans cet espace étendu les germes ne rentrent pas en collision et la fraction transformée X_e y serait simplement donnée par :

$$X_e(t) = \int_0^t N V'(t,\tau) d\tau \quad (17)$$

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

$$dX = (1-X) dX_e \quad (18)$$

de sorte que

$$X(t) = 1 - \exp \left[-N \int_0^t V'(t,\tau) d\tau \right] \quad (19)$$

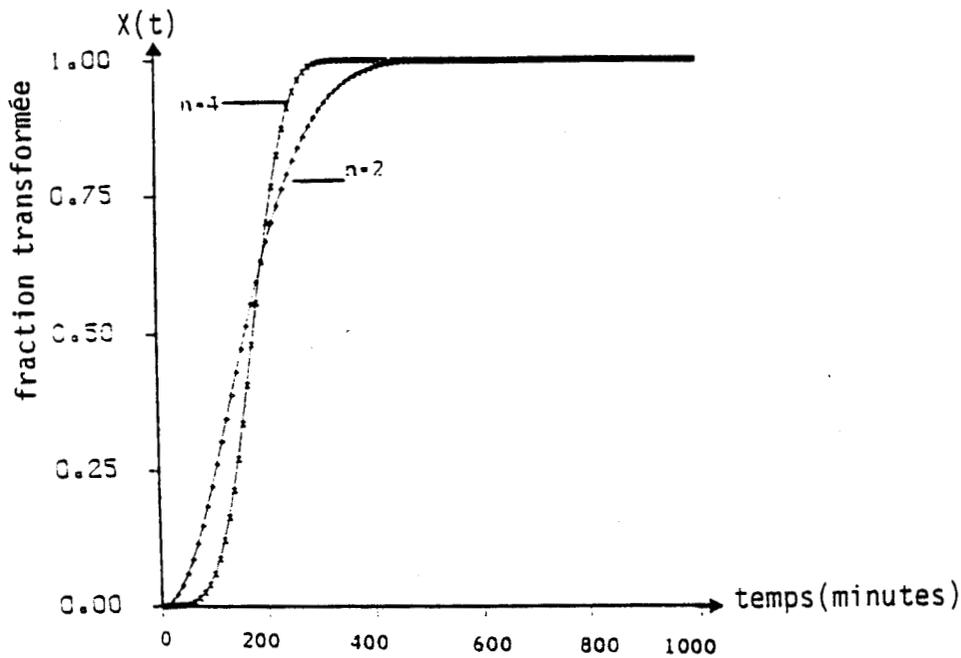
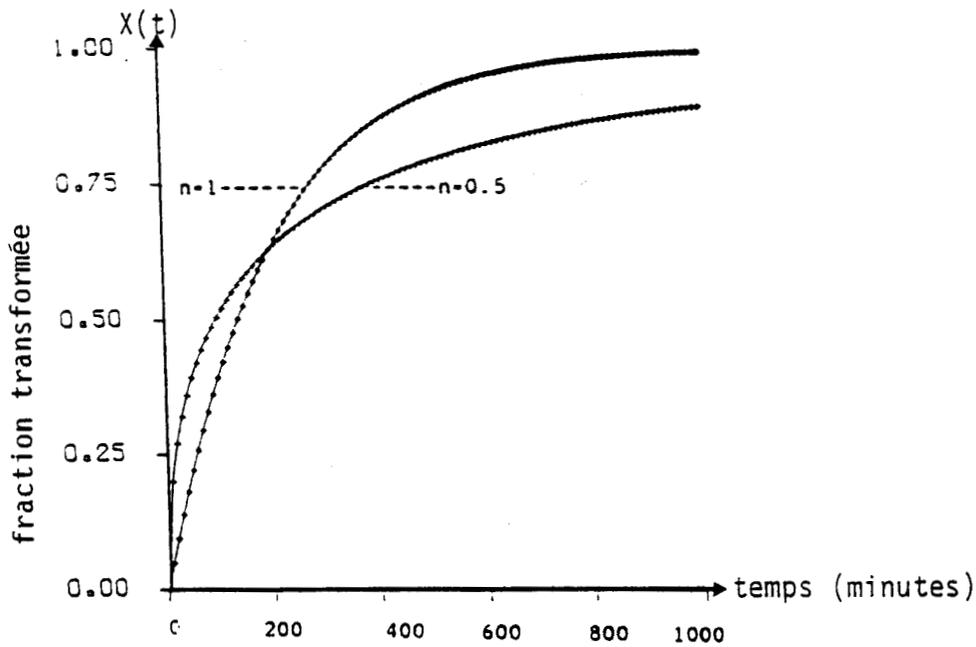


Figure 5 : Courbes théoriques correspondant à une loi d'Avrami d'évolution temporelle de la fraction transformée pour différentes valeurs de l'exposant n et le même temps caractéristique $\tau = 200\text{min}$. On a une sigmoïde pour $n > 1$, une exponentielle étirée pour $n < 1$.

$$X(t) = 1 - \exp \left[-D.N \frac{G^d.t^{d+1}}{d+1} \right] \quad (20)$$

Soit $X(t) = 1 - \exp -D \left[\frac{t}{\tau_0} \right]^{d+1}$ (21)

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

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

$$X(t) = 1 - \exp - \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \quad (22)$$

où τ 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 définis de manière unique permettent de montrer si l'on a ou non une fonction universelle caractérisée par un seul exposant n .

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

$$X(t) = X(t) = 1 - \exp - \left(\frac{t}{\tau} \right)^4 \quad (23)$$

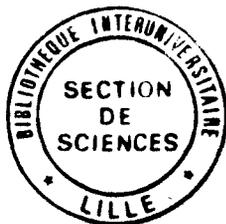
avec $\tau = \tau_0 (\pi N G^3 / 3)^{-1/4}$

et l'on peut remarquer alors que $\tau = 1.11 t_{0.5}$ (où $t_{0.5}$ est le temps de demi-transformation). Les courbes expérimentales tracées alors en fonction du temps réduit $X(\tau/t_{0.5})$ doivent se confondre sur une courbe unique.

On peut noter que l'allure de la courbe $X(t)$ (figure 5-a) est une sigmoïde pour les valeurs de $n > 1$ (la courbe devient de plus en plus symétrique quand on n approche 4). Pour $n=1$, on a une relaxation simple, pour $n < 1$, une exponentielle "étirée" (figure 5-b).

Références

- [1] K.C Russel, Nucléation in Solids : The induction and study state effects, adv. in colloïd and interface science (1980), 13, 205.
- [2] I. Guitzow, Contem. Phys. (1980), 21, 121.
- [3] J.D. Gunton, M. Droz, Introduction to the teory of metastable and unstagestates , Lecture notes in physics "Springer Verlag" (1983), 183.
- [4] D. Turnbull, Solid State Phy. (Academic Press N.Y.) n°3.
- [5] A.N Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. USSR., (1937), 3, 555.
- [6] J.D. Axe, Jap. J. Appl. Phys, (1985), 24 , suplement 24-2, 46.
- [7]} - Y. Yamada, N. Hamaya and J.D. Axe, S.M. Shapiro, Physical Reviews Letters (1984), 53, n°17, 1665.
- N. Hamaya, Y. Yamada and J.D Axe, D.P. Belanger, S.M. Shapiro, Review B (1986) 33, n°11, 777.
- J.D. Axe, Y. Yamada, Physical review B (1986), 34, 3, 1599.
- [8] A. N. Kolmogorov, Bull. Acad. Sci. USSR., Phys. Ser, (1937), 3, 555.
- [9] M. Avrami, J. Chem.Phys, (1939), 7, 1103 ; (1940), 8, 212 ; (1941), 9, 177.
- [10] W.A. Johnson and F.F. Mehl, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng, (1939), 135, 416.



Résumé

En trempant la phase désordonnée de certains cristaux moléculaires on peut atteindre l'état "cristal vitreux". Dans cette situation de non équilibre seuls certains degrés de liberté sont gelés (orientations par exemple) alors que le réseau support est essentiellement non perturbé par la trempe. Ce sont de ce fait des systèmes modèles pour étudier les relaxations lentes de mise en ordre en relation avec la transition vitreuse et la transition du premier ordre esquivée lors de la trempe. Les composés mixtes à base de cyanoadamantane (CNadm) et de chloroadamantane (Cladm) offrent de ce point de vue des perspectives d'étude exceptionnelles.

L'étude par diffraction des rayons X et analyse enthalpique différentielle d'un de ces composés (CNadm)_{0.75}(Cladm)_{0.25} a permis d'en déterminer le diagramme de phase d'équilibre et de caractériser sa dynamique de mise en ordre. Il a été établi que la phase stable (III) à basse température est isomorphe à celle du Cladm (P2₁/c).

L'analyse en temps réel de la croissance des raies de surstructure a permis de mettre en évidence l'installation d'une phase métastable (IV), moins stable que la phase (III), mais de développement cinétique plus rapide. Dans un certain domaine de température, les temps caractéristiques associés à ces deux transformations (I → IV) et (IV → III) sont tels qu'il est possible d'observer l'imbrication de leur cinétique. Ce mécanisme complexe a pu être analysé par la simulation numérique d'un modèle bidimensionnel prenant en compte les paramètres caractéristiques des évolutions et les différences de facteur de structure des raies dans les deux phases stable et métastable. Il permet de reproduire d'une façon qualitative les courbes de croissance des raies de surstructure.

Dans des conditions particulières de traitement thermique il est possible, de manière inhabituelle, de mettre en évidence la transition entre la phase métastable et la phase désordonnée (IV → I). Ce dernier résultat permet de préciser la nature des effets prétransitionnels détectés dans des travaux précédents.

Mots clés : Cyanoadamantane - Cristal plastique - Cristal vitreux - Cinétique - Nucléation croissance - Diffraction X - Analyse enthalpique différentielle - Transition de phase.