

**Etude des mécanismes de germination
de la cristallisation dans un alliage Ni-
Si-B amorphe.**

Thèse présentée à l'Institut de Métallurgie Structurale

Université de Neuchâtel

pour l'obtention du titre de Docteur ès sciences

par

Marc-Henri Zürcher

ing. physicien EPFL

Directeur de thèse: Prof. D.G. Morris

Février 1989

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etude des mécanismes de germination de la
cristallisation dans un alliage Ni-Si-B
amorphe

de Monsieur Marc-Henri Zürcher

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

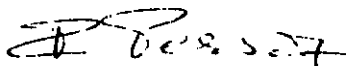
les Professeurs D.G. Morris, W. Form,

H. Beck et M.-T. Mora (Barcelona)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 14 mars 1989

Le doyen:



F. Persoz

A Michèle...

Table des matières

	page
Préambule	1
Justification et but du travail	4
<u>Chapitre 1 : Introduction</u>	7
1.1. Théorie classique de la germination homogène	7
1.2. Théorie de la germination hétérogène	15
1.3. Cristallisation à la surface	19
1.4. Germination dépendant du temps	22
1.5. Distributions de taille	28
1.6. Quantification des cinétiques de germination dans les verres métalliques	33
1.7. Types de cristallisation et croissance dans les verres métalliques	35
<u>Chapitre 2 : Procédure expérimentale et méthodes d'analyse</u>	38
2.1. Elaboration des rubans	38
2.2. Traitements thermiques de recuit	42
2.3. Préparation et observation des échantillons	42
<u>Chapitre 3 : Résultats</u>	46
3.1. Cinétiques de germination et de croissance sur les rubans trempés à 3 vitesses différentes	46
3.2. Cristallisation sur les surfaces	61
3.3. Cristallisation du ruban coulé sous atmosphère partielle d'air	70

3.4. Effets de l'addition des particules dispersées	75
3.4.1. le carbure de tungstène (WC)	80
3.4.2. le carbure de tantalum (TaC)	90
3.4.3. le carbure de titane (TiC)	92
3.4.4. la 2 ^e phase du carbure de tungstène (W ₂ C)	96
3.4.5. l'oxyde de silicium (SiO ₂)	98
3.4.6. Résumé des mesures faites sur les particules dispersées	101
<u>Chapitre 4 : Discussion et interprétation des Résultats</u>	102
4.1. Les rubans originaux coulés à différentes vitesses	102
4.2. Germination sur les particules de WC dispersées	112
4.3. L'expérience sur les particules de SiO ₂ dispersées	116
4.4. Cristallisation sur le ruban oxydé	118
4.5. Cristallisation sur les surfaces des rubans	124
4.6. Les interfaces cristal-particule	128
4.6.1. interface TaC-Ni ₃ B	136
4.6.2. interface WC, face prismatique-Ni ₃ B	137
4.6.3. interface WC, face basale-Ni ₃ B	139
4.6.4. interface W ₂ C-Ni ₃ B	140
4.6.5. interface TiC-Ni ₃ B	140
4.6.6. interface SiO ₂ -Ni ₃ B	142
4.7. Comparaison de la cohérence des différentes interfaces	142
Conclusions	144
Références	148
Remerciements	155

Préambule

Bien que la découverte des verres métalliques remonte à quelques décades, ils ont connu récemment un intérêt accru et un développement considérable avec la mise au point de nouvelles techniques de trempe rapide. Contrairement aux verres à base d'oxydes connus de longue date, les vitesses de refroidissement généralement requises pour obtenir une phase amorphe à partir d'un alliage métallique à l'état liquide sont de l'ordre de 10^2 K/s à plus de 10^6 K/s, et l'on obtient un verre si l'on peut éviter l'apparition de germes cristallins, ou tout au moins leur croissance, pendant le processus de trempe [1,2]. Les différentes propriétés nécessaires à la vérification de cette condition ont conduit à de nombreux travaux sur la capacité d'un alliage à former un verre [3]. Différents critères ont ainsi pu être établis en fonction de la composition [4], des diverses tailles atomiques des éléments constitutifs [5] ou encore de propriétés thermodynamiques telle que la viscosité ou la température réduite de transition vitreuse [6]. D'un autre point de vue, d'autres études ont permis de déterminer la vitesse de refroidissement critique pour l'obtention d'un verre métallique dans des conditions déterminées [7,8]. L'étude et la vérification de ces différents critères montrent actuellement que de nombreux alliages métalliques sont capables de former un verre sur des plages de composition plus ou moins étendues [9]. Ces alliages peuvent être classés en 2 grandes catégories suivant leurs constituants: premièrement ceux formés à partir de 2 ou plusieurs métaux et deuxièmement ceux résultant d'un mélange métal-métalloïde avec plus particulièrement des métaux de transition.

L'attrait des verres métalliques, considérable du point de vue fondamental, ne l'est pas moins du point de vue de leurs possibilités d'application et de leurs propriétés. C'est en

effet leurs propriétés mécaniques, puis magnétiques qui ont tout d'abord suscité un enthousiasme considérable, spécialement avec la découverte d'alliages amorphes à base de fer. On a ainsi pu établir que ce type d'alliages pouvait présenter des propriétés mécaniques intéressantes, telles qu'une dureté et une résistance à la traction élevées, souvent supérieures à l'alliage cristallin correspondant, ou encore une résistance à la corrosion élevée [1,6,9]. L'origine, la mesure, l'amélioration de ces diverses propriétés ont été à la base de nombreuses études récentes. Si les applications pratiques qui en découlent sont pour l'instant limitées [10,11], elles n'en diminuent pas moins l'intérêt et les promesses, non seulement de l'état amorphe en relation avec l'une ou l'autre des propriétés mentionnées, mais aussi de l'état partiellement cristallin dans lequel la cristallisation des surfaces peut être particulièrement exploitée, ou encore de rubans amorphes contenant des particules immiscibles et qui permettent de parvenir à des propriétés que l'on ne pourrait obtenir à partir d'un alliage amorphe homogène.

En parallèle, des études plus fondamentales ont été menées dans le but de déterminer la structure de ces verres métalliques [12,13], la diffusion atomique [14,15,16], mais aussi l'effet d'une relaxation [17,18,19] et leur stabilité thermique [20,21]. Différents modèles ont été proposés sur la base des liaisons interatomiques les plus probables, de la structure atomique et électronique des constituants, mais aussi de mesures spectroscopiques détaillées. Si tous ne sont pas convaincants, ils permettent néanmoins de se faire une bonne image de cette structure particulière, caractérisée par un ordre à courte distance (par opposition à un ordre à longue distance dans les matériaux cristallins) et un volume libre important.

Dans ce contexte, le contrôle de la cristallisation qui apparaît dans le verre à partir d'une température déterminée paraît primordial: tout d'abord, en relation avec les propriétés initiales du verre qui sont modifiées souvent de manière significative suite

à cette transformation, ensuite, de par la limitation de la stabilité thermique du verre qu'elle représente et des restrictions quant à leur utilisation qui en résultent. D'un autre côté, la possibilité de cristalliser un verre est attrayante d'un point de vue fondamental, puisque cette transformation est équivalente à une solidification à basse température associée à une surfusion importante, et qu'elle permet de faire apparaître de nouvelles phases cristallines, difficiles à obtenir par une autre voie, et de contrôler les microstructures par un choix approprié des températures et des temps de recuit. Un autre avantage considérable de cette transformation est que les cinétiques sont généralement suffisamment lentes pour permettre leur mesure et un contrôle des paramètres importants. Si les formules décrivant la cristallisation homogène et hétérogène sont bien établies, la compréhension et la détermination des mécanismes sont parfois plus ardues et nécessitent des études plus approfondies que la simple mesure des cinétiques.

De même, dans bien des cas, il n'est pas évident de faire la distinction entre ces deux types de germination, homogène et hétérogène, et de nombreuses études ont été menées dans le but de provoquer de manière sélective un type de germination bien déterminé. Dans ce sens, les paramètres contrôlant la germination hétérogène peuvent être étudiés de manière plus précise en examinant les cinétiques de cristallisation autour de différents types de particules que l'on a volontairement injectés dans la matrice amorphe. Cette expérience, en permettant d'établir certains critères d'efficacité des particules, doit contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de germination, et par la suite conduire aussi à un contrôle plus précis de la microstructure et des propriétés que l'on désire obtenir.

Justification et but de ce travail

Les renseignements que l'on peut obtenir de diverses expériences de cristallisation sont multiples et d'intérêts divers, tant du point de vue fondamental que technologique. Ainsi, différentes conditions de préparation ont été utilisées, en particulier en variant la vitesse de trempe, mais aussi la densité d'impuretés contenues dans l'alliage. Au moyen de différentes expériences, nous avons également cherché à comprendre la cristallisation en surface qui apparaît et qui a déjà été observée sur d'autres alliages. Enfin, dans le but d'approfondir nos connaissances sur la germination hétérogène, et surtout afin de déterminer les paramètres importants qui la contrôlent, des particules dont l'effet sur la cristallisation peut être mesuré et quantifié ont été dispersées à l'intérieur de nos rubans.

L'examen détaillé des cinétiques de cristallisation, mesurées sur les rubans originaux après différents traitements, mais aussi sur les rubans contenant des particules, doit nous permettre de mieux contrôler la stabilité et la formation de notre alliage amorphe, mais aussi des verres métalliques en général. De plus, l'étude de la cristallisation à partir de l'état amorphe présente l'avantage de pouvoir contrôler et varier les cinétiques de transformation et d'en étudier les paramètres, qui peuvent aussi être utiles dans le cas de la solidification avec une importante surtension.

Un intérêt supplémentaire de cette étude est l'opportunité de distinguer les types de germination possibles, d'en étudier les origines éventuelles et de se faire ainsi une idée plus précise sur les possibilités de germination dans un alliage amorphe donné.

L'explication de la cristallisation accélérée qui apparaît souvent sur les surfaces du ruban revêt une grande importance pour la compréhension globale des mécanismes,

meis aussi en vue du contrôle de la stabilité thermique de l'alliage et par la suite pour l'exploitation pratique de cette cristallisation plus rapide sur les surfaces [22].

Enfin, les renseignements que l'on peut tirer des rubans contenant les différentes particules volontairement dispersées sont précieux, non seulement pour l'interprétation de la germination dans les rubans originaux, mais aussi pour une meilleure compréhension des paramètres contrôlant la germination hétérogène sur les faces des particules. De plus, il y a un intérêt technologique évident à pouvoir former des rubans amorphes "composites" contenant des particules immiscibles, adhérant plus ou moins bien à la matrice, dans le but d'obtenir une microstructure bien déterminée, une stabilité accrue ou encore des propriétés mécaniques ou magnétiques [23,24,25] que l'on ne pourrait obtenir à partir d'alliages amorphes homogènes.

Le choix d'un alliage Ni-Si-B pour l'étude de la cristallisation se justifie tout d'abord par ses propriétés thermiques bien établies, mais aussi par ses propriétés mécaniques ou électriques intéressantes [26,27]. Cet alliage présente en plus l'avantage d'avoir été déjà bien caractérisé: tout d'abord, quelques études portant sur différentes compositions d'alliage ont été réalisées pour lesquelles on examine les différentes phases qui apparaissent, et dans lesquelles on mesure les températures de transformation correspondantes [28,29]; d'autre part, les compositions permettant d'obtenir une phase amorphe par "melt-spinning" ont été reportées [30] de même que les températures de liquidus T_l , les températures de cristallisation T_x (qui sont une grandeur dynamique, souvent déterminées par calorimétrie et qui peuvent varier selon les conditions expérimentales utilisées), et les températures réduites de cristallisation T_x/T_l [28,30]. De plus, des mesures de la cinétique de cristallisation ont été faites pour de nombreuses compositions de même que l'identification des phases cristallines qui apparaissent [31,32,33]. Dans ce contexte, il nous a paru judicieux

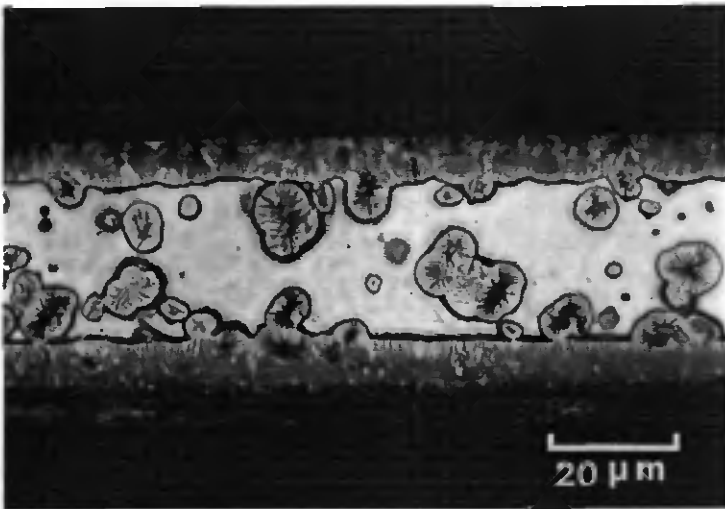
d'étudier une composition donnée de manière plus approfondie en utilisant les résultats généraux établis jusqu'ici.

Pour étudier les différents paramètres pouvant affecter la germination et pour essayer d'atteindre les buts décrits, nous avons choisi d'analyser la cristallisation d'un alliage nickel-silicium-bore (Ni-Si-B) de composition fixe. Cette analyse, essentiellement faite par microscopie, nous a permis de déterminer les cinétiques de germination et de croissance en fonction du temps et de la température de recuit, en mesurant les densités et les tailles des cristaux après différents traitements. Le choix d'une composition bien déterminée, soit 76% atomique de nickel, 7% et de silicium et 17% at. de bore, se justifie par le fait que l'alliage de cette composition est facilement amorphisable et donne lieu à des cinétiques de cristallisation lentes et facilement contrôlables, qui permettent ainsi d'étudier de manière plus détaillée les facteurs pouvant influencer la cristallisation dans un cas précis.

"Le sage est celui qui s'étonne de tout."

André Gide

Chapitre 1 : Introduction



Dans le cadre de cette étude de la cristallisation d'un alliage de nickel-silicium-bore, et compte tenu des objectifs fixés, nous allons tenter de comprendre les mécanismes de germination et de croissance et, à partir de leurs variations, essayer d'en tirer les paramètres importants. Dans ce but, il est important dans un premier temps de se rappeler les principes de base et les théories classiques de la germination, en commençant par la théorie classique de la germination homogène. Ensuite, nous passerons en revue les différents types de germination possibles, de la germination transitoire, dépendant du temps, à la germination hétérogène avec en particulier le cas de la germination en surface. Après avoir brièvement reporté les grandeurs importantes pour la suite de notre travail, et décrit les résultats obtenus s'inscrivant dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons à la croissance en décrivant en termes brefs les cas possibles, les paramètres déterminants et les formules qui en donnent les cinétiques. Nous consacrerons alors un sous-chapitre (§ 1.6) à voir comment ces différentes théories et formules définies dans un cadre général s'appliquent au cas des verres métalliques. Nous présenterons aussi les divers types de cristallisation rencontrés, les formules qui permettent de décrire leurs cinétiques, et quelques facteurs pouvant les influencer, comme la présence d'un temps d'incubation.

§ 1.1. Théorie classique de la germination homogène

Un changement de phase tel que la cristallisation est souvent décrit en séparant la germination de la nouvelle phase et sa croissance. La théorie classique de la germination, basée sur des fluctuations aléatoires dans un système métastable, est due principalement à Volmer et Becker-Döring [34]. La force motrice essentielle pour une

transformation est la différence des énergies libres entre les 2 configurations, c'est-à-dire entre l'état initial et l'état final.

Si l'on considère à titre d'exemple la germination du solide à partir du liquide, cette différence des énergies libres consiste essentiellement en 2 termes : premièrement, la différence ΔG_v entre les énergies libres du liquide G_v^l et du solide G_v^s et deuxièmement l'énergie γ_{sl} liée à la création d'une nouvelle interface solide/liquide.

A une température inférieure à la température de fusion, le premier terme est négatif, tandis que le 2^e est positif, en raison de la haute énergie des atomes de surface. En supposant que le germe formé a une forme sphérique de rayon r et que l'énergie interfaciale est isotrope, on obtient l'expression suivante pour la différence d'énergie libre globale:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{sl} \quad (1.1)$$

Dans une transformation solide-solide, des contraintes pourraient se former autour de la nouvelle phase et ainsi modifier quelque peu la valeur de ΔG_v . Cependant, dans le cas d'un verre métallique qui cristallise à une température relativement élevée (400-600 °C), on peut supposer que la viscosité est suffisamment faible (ou la mobilité des atomes suffisamment grande) pour que la croissance d'un embryon n'entraîne aucune contrainte mesurable, comme c'est d'ailleurs le cas pour une interface solide/liquide. Comme le 1^{er} terme est proportionnel à r^3 et le 2^e à r^2 , il s'ensuit que l'influence du 2^e diminue quand r augmente. Ainsi la courbe de ΔG en fonction de r , illustrée à la figure 1, croît d'abord jusqu'à un maximum, puis diminue ensuite. La position du maximum est donnée par la condition:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad (1.2)$$

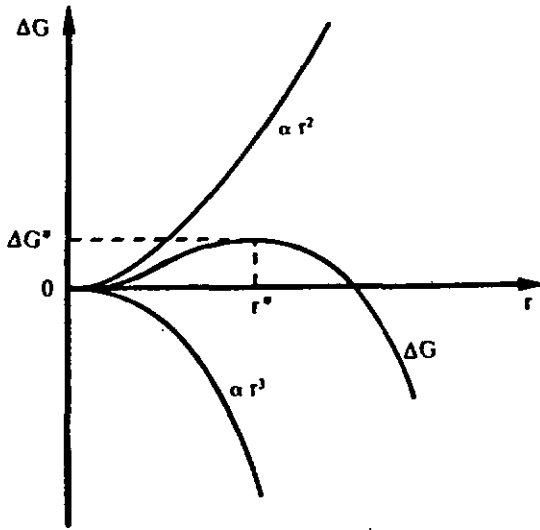


Figure 1: Variation de l'énergie libre lors de la germination homogène en fonction du rayon r d'un germe sphérique. Tiré de Porter et Easterling [35].

Cette dernière relation permet de donner la taille critique r^* à laquelle un embryon devient stable:

$$r^* = \frac{2 \gamma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (1.3)$$

Ainsi, l'énergie nécessaire à la formation d'un germe de taille critique est donnée par l'expression:

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (1.4)$$

Comme le montrera par la suite l'expression de ΔG_v , r^* et ΔG^* diminuent quand la surfusion $\Delta T = T_f - T$ augmente.

A partir de la forme de la courbe ΔG en fonction de r (figure 1), on peut déduire que:

- tous les embryons de taille $r < r^*$ sont en équilibre instable et vont tendre à disparaître, puisqu'une augmentation de leur taille entraîne une augmentation de l'énergie libre du système.
- les germes de taille $r > r^*$ sont stables et vont tendre à croître puisque l'augmentation de leur taille est liée à une diminution de l'énergie libre du système.

Ainsi, pour avoir une germination effective à partir de laquelle les germes commencent à croître, il faut vaincre une barrière d'énergie défavorable. Celle-ci peut être franchie par la présence de fluctuations locales de densité et de concentration qui conduisent à une distribution stationnaire d'embryons. En effet, il faut considérer la possibilité de fluctuations qui conduisent à des transformations locales telles que de petits volumes ne peuvent plus être considérés comme faisant partie de la première phase, mais ont un arrangement atomique correspondant à une nouvelle phase. Ces fluctuations sont responsables de la germination, elles existent aussi dans les phases stables ou homogènes, mais disparaissent à cause de l'augmentation de l'énergie libre.

Dans un système donné, une fluctuation quelconque produit une augmentation d'énergie libre ΔG , et la probabilité qu'elle apparaisse à l'état d'équilibre est proportionnelle à $\exp(-\Delta G/kT)$. Ainsi en 1^{er} approche, le nombre d'embryons N_n contenant n atomes est donné par:

$$N_n = N_v \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right) \quad (1.5)$$

où N_v est le nombre d'atomes dans le système considéré et ΔG_n l'énergie nécessaire à la formation de l'embryon.

La distribution correspondante est représentée à la figure 2 où l'on considère qu'elle est continue en r , comme le propose la théorie de Becker-Döring.

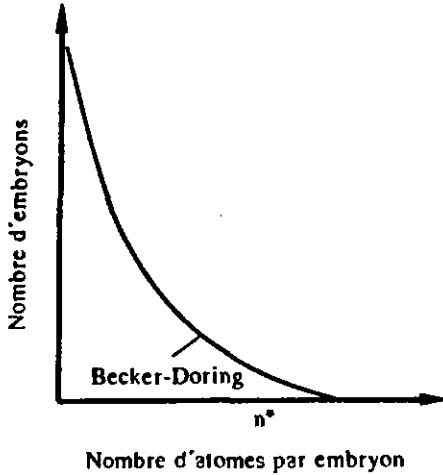


Figure 2: Fonction de distribution des embryons de différentes tailles selon la théorie classique de la germination de Becker-Döring. Tiré de Christian [34]

Ainsi, le nombre N^* de germes de taille critique sera donné par:

$$N^* = N_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.6)$$

Pour obtenir la vitesse de germination, il faut encore tenir compte du mécanisme de croissance des embryons, c'est-à-dire savoir comment on passe d'un embryon E_n contenant n molécules à un embryon E_{n+1} contenant $n+1$ molécules. On fait l'hypothèse raisonnable que durant l'addition d'un atome à un embryon de taille n , l'ensemble passe par des états d'énergie plus élevés que l'état initial et final, comme illustré sur la figure 3.

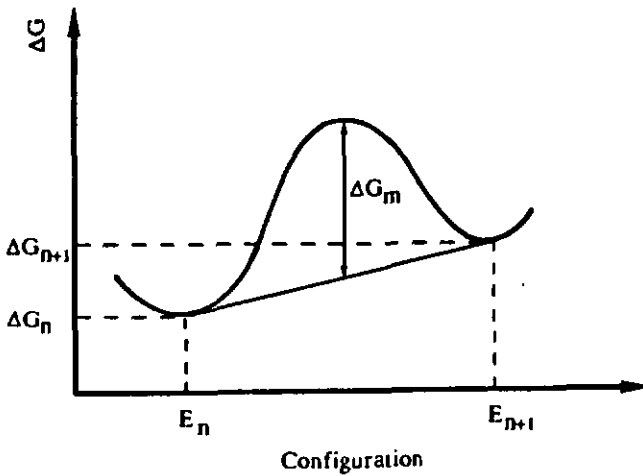


Figure 3: Illustration schématique des états d'énergie libre d'embryons de taille n et de taille $n+1$, avec la barrière d'énergie libre qui les sépare. Tiré de Christian [34]

Ainsi, la vitesse à laquelle un atome s'ajoute à un embryon est caractérisée par une fréquence propre de vibration des atomes ν dont l'amplitude reste à définir, et par un terme exponentiel représentant la probabilité de franchir l'énergie ΔG_m , correspondant à l'énergie libre d'activation nécessaire au transfert d'un atome à travers l'interface. La vitesse de germination homogène I_{homo} peut donc s'écrire sous la forme:

$$I_{\text{homo}} = N_v \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.7)$$

Dans le cas de la théorie de Becker-Döring, la fréquence ν prend la valeur:

$$\nu = \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot \Gamma_z \quad (1.8)$$

où Γ_z est le facteur de Zeldovich.

Des valeurs numériques raisonnables pour des températures proches de la température de fusion (pour de faibles surfusions) donnent une expression simplifiée du type:

$$I_{\text{homo}} \approx 10^{39} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad \left[/m^3 s \right] \quad (1.9)$$

Dans la présentation de la théorie de germination homogène, on suppose que les germes se forment spontanément à l'intérieur du système de manière aléatoire. En pratique, ce n'est bien souvent pas le cas, et les germes se forment plus facilement en surface au contact des parois, sur des atomes étrangers, sur des impuretés ou des défauts structuraux, ce qui donne lieu à une germination hétérogène.

De plus, la théorie de la germination homogène, telle qu'elle a été décrite, est un modèle purement statistique basé sur le fait que chaque atome a une égale probabilité de

former un germe, que la densité atomique est constante et que l'arrangement atomique est parfaitement aléatoire. Or, dans un alliage réel comme dans notre cas la phase amorphe, il est bien connu qu'une telle répartition homogène et régulière n'existe pas. Par contre, on a pu établir l'existence d'ordonnances privilégiées des atomes sur de courtes distances, et de petits volumes libres. Si bien que même dans un alliage d'apparence homogène, de telles inhomogénéités structurales et chimiques existent forcément et sont intrinsèques à l'alliage considéré. En plus de cela, l'alliage en question va forcément contenir une certaine quantité d'atomes d'impuretés en solution.

Dans une telle situation, on ne peut pas parler de germination hétérogène proprement dite puisqu'il n'existe pas dans ce cas de site de germination de taille sur-critique, présentant une surface réelle favorable. Cependant, lors de la cristallisation, on conçoit facilement que la présence de ces arrangements prédisposés favorablement va faciliter la formation de germes sur-critiques et conduire ainsi à des cinétiques beaucoup plus rapides que ne le prévoit la théorie homogène classique. Afin de bien distinguer ce type de germination des cas classiques homogène et hétérogène, nous allons le définir comme uniforme. Cette germination uniforme sera caractérisée par des cinétiques de transformation constantes comme dans le cas homogène et l'apparition des germes sur-critiques sera aléatoire dans le volume, mais étroitement liée à la présence de ces inhomogénéités intrinsèques.

D'autre part, la théorie homogène suppose que dès le début de la transformation, une distribution stationnaire ou quasi-stationnaire d'embryons existe, comme celle représentée à la figure 2. Or, l'établissement d'une telle distribution stable peut prendre un certain temps à s'établir et conduire à une germination dépendant du temps. Ces 2 cas de germination hétérogène et dépendant du temps seront traités dans les sections qui suivent, où l'on introduira les paramètres supplémentaires nécessaires à la modification de la germination homogène.

§ 1.2. Théorie de la germination hétérogène

Le germination homogène décrite par la théorie classique et présentée dans la section (1.1) est en réalité peu probable. En effet, même dans les cas qui seront discutés plus loin [36,37], où un soin particulier a été pris pendant la préparation des alliages, il y a presque toujours des impuretés ou des contacts avec des parois extérieures ou même, à l'état solide, des défauts structuraux ou des régions déformées. A ces endroits, les germes peuvent être formés avec une énergie libre d'activation bien plus faible que dans le cas homogène et représentent des sites privilégiés pour la germination.

La catalyse d'un processus de germination doit dépendre de la réduction de l'énergie de surface nette nécessaire à la formation d'un germe. Cela se passe par exemple si la formation d'un embryon implique la destruction d'une partie d'une surface existante dont l'énergie libre aide à fournir l'énergie libre nécessaire à la formation d'une nouvelle surface. Comme nous allons le voir, c'est la situation qui nous intéressera dans ce travail, où l'interface existante entre une particule donnée et la phase amorphe est remplacée par des interfaces entre un cristal et la particule d'une part, et entre le cristal et la phase amorphe d'autre part.

Nous allons nous intéresser ici au cas général et montrer que le cas hétérogène s'obtient en rajoutant un facteur géométrique au terme ΔG_{homo}^* et en substituant N_v , la densité volumique d'atomes, par N_s , la densité de sites actifs à la surface.

Le principe du calcul se base sur le schéma de la figure 4, où l'on considère la germination d'une nouvelle phase sous la forme d'une section de sphère. En tenant compte de la différence d'énergie entre l'énergie d'interface créée par la germination et l'énergie d'interface gagnée par la présence du substrat, et en exprimant l'équilibre mécanique des 3 interfaces, on obtient facilement le résultat suivant [38]:

$$\Delta G_{\text{hétéro}} = \Delta G_{\text{homo}} \cdot f(\theta) \quad (1.10)$$

$$\text{avec: } f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (1.11)$$

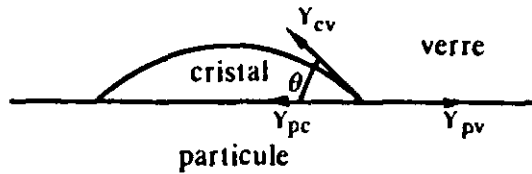


Figure 4: Illustration de la germination hétérogène d'un cristal à la surface d'une particule avec les énergies d'interface correspondantes et l'angle θ formé entre la surface de la particule et le cristal.

La vitesse de germination sur une surface donnée s'obtient alors de la même manière que pour la germination homogène, mais il faut maintenant tenir compte de la densité de sites favorables N_s sur cette surface. On a donc:

$$I_s = N_s v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hétéro}}^*}{kT}\right) \quad (1.12)$$

Ainsi, le seul changement entre les vitesses de germination homogène et hétérogène consiste à substituer N_v par N_s dans le facteur pré-exponentiel et à multiplier ΔG_{homo}^* par la fonction $f(\theta)$.

En considérant l'ensemble des études de cristallisation faites sur les verres métalliques, on constate que la germination hétérogène est très fréquente et elle a été mise en évidence tantôt dans le volume, tantôt en surface.

La germination hétérogène à l'intérieur du volume a été établie le plus souvent sur la base d'observations des cinétiques, ceci en dépit du fait que l'origine exacte de cette germination demeure incertaine. Dès lors, on ne distingue pas les cas où cette germination a lieu sur des particules "étrangères", (telles que des impuretés ou des contaminations), des situations où elle a lieu sur des germes pré-existants dans le verre avant le traitement thermique. La situation la plus favorable est bien sûre lorsqu'on discerne un arrêt de la germination résultant d'une saturation de la densité de cristaux, parfois pour des densités de cristaux encore faibles. Un tel comportement a pu être mis en évidence sur quelques alliages tels que Ni-Ti-B [39] ou Ni-Si-B [32]. Sur d'autres alliages particulièrement faciles à vitrifier, et sur lesquels la germination homogène peut être évitée même pour des vitesses de refroidissement faibles, on a déduit la germination hétérogène en raison des densités de cristaux trop élevées qui ont été mesurées [40].

Il est intéressant de relever que ce type de germination apparaît indépendamment du mode de trempe utilisé. Elle a été remarquée pour des verres différents, par exemple sur des rubans obtenus par "melt-spinning", avec des vitesses de trempe de l'ordre de 10^6 K/s, mais aussi sur des gouttelettes amorphes trempées à des vitesses d'environ $10^2 \cdot 10^3$ K/s, et obtenues par chute libre dans un tube sous atmosphère contrôlée. Cet exemple est frappant puisque l'on cherche précisément à éviter cette germination hétérogène en éliminant tout contact avec une paroi ou une surface externe. Pourtant, elle apparaît encore même dans les cas où des précautions particulières ont été prises comme l'utilisation d'un gaz sec ou un vide poussé (de l'ordre de 10^{-5} torr).

Si aucune saturation due à l'épuisement des sites favorables n'apparaît sur les cinétiques de germination et de croissance, la distinction entre une germination homogène et hétérogène peut devenir délicate, particulièrement en ce qui concerne la germination hétérogène dans le volume qui peut survenir sur des impuretés ou de petites particules de taille nanométrique qui seront très difficiles à détecter quelle que soit la méthode utilisée. Toutefois, dans différents exemples cités ci-dessus, comme celui de la solidification par chute libre dans un tube sous atmosphère contrôlée, et pour lequel les densités de cristaux mesurées sont élevées, on peut raisonnablement se demander si l'on a pas plutôt un type de germination unitaire tel qu'on l'a décrit précédemment, compte tenu des précautions que l'on a prises pour éviter toutes les hétérogénéités possibles.

D'un autre côté, les études où l'on ajoute délibérément des particules ou des impuretés en vue de provoquer volontairement une germination hétérogène sont beaucoup moins nombreuses. On peut citer tout au plus quelques travaux où l'on a testé l'effet de l'oxygène en trempant les échantillons sous différentes atmosphères [41, 42, 43], avec en particulier l'étude faite sur des alliages ($Au_{100-y}Cu_y$)₇₇Slg Ge₁₄ [44], où l'effet de l'oxydation sur les cinétiques de cristallisation ne semble pas être important. Une autre étude examine l'influence de la présence de diverses particules sur la vitesse critique d'amorphisation [45], et arrive à la conclusion suivante: les particules mouillant mal l'alliage, c'est-à-dire celles où l'on mesure un angle θ supérieur à 100° n'ont aucun effet marqué, tandis que celles mouillant bien, avec un angle inférieur à 100°, augmentent sensiblement cette vitesse critique.

Au passage, on peut relever cependant que l'effet d'impuretés ou de particules ajoutées a aussi été examiné en rapport avec d'autres propriétés comme la stabilité thermique [46,47,48], les propriétés mécaniques [49, 50, 51] ou magnétiques [52].

§ 1.3. Cristallisation à la surface

Le recherche d'une stabilité thermique accrue dans les verres métalliques revêt une grande importance technologique en vue de potentielles applications. Or, cette stabilité est limitée dans de nombreux cas par une germination accélérée sur les surfaces qui présentent une résistance plus faible à la cristallisation que le volume. De là surgit l'intérêt de cette étude de la cristallisation en surface, non seulement en ce qui concerne des propriétés telles que la résistance à la corrosion ou le magnétisme, mais aussi pour un contrôle de la microstructure et des phases cristallines.

Comme le littérature en témoigne, cet effet est observé sur de nombreux alliages vitreux obtenus par différentes méthodes. Nous allons limiter notre description essentiellement aux alliages métaux-métalloïdes, où la quantité de métalloïde varie entre 10 et 30% atomique et qui sont obtenus par "melt-spinning", bien que d'autres méthodes comme la solidification par chute libre dans un tube donnent des effets similaires par exemple dans le cas d'alliages $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ [53] ou $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ [40,54].

Même en se limitant au cas des alliages vitreux décrits ci-dessus, les types de cristallisation qui apparaissent sont variés et sont observés tantôt sur le côté du ruban en contact avec la roue du "melt-spinner", tantôt sur le côté libre, mais aussi sur les 2 côtés à la fois. Ces comportements ne sont pas toujours clairement expliqués, et les effets d'un traitement thermique, mécanique ou chimique auquel on soumet la surface sont quelquefois difficiles à comprendre. Les différents alliages étudiés dans la littérature, et les expériences variées réalisées sur ceux-ci, montrent qu'il faut différencier les endroits où la cristallisation en surface apparaît pour donner une explication cohérente.

Les cas où la germination apparaît de préférence du côté libre s'expliquent par la présence favorable de germes pré-existants, situés à la surface du ruban, plus ou moins nombreux, comme cela semble être le cas sur Ni-B ou $\text{Co}_{70}\text{Si}_2\text{B}_{28}$ [55]. La présence de ces germes précisément sur cette surface peut s'expliquer de diverses manières :

Premièrement, par le contact pendant la solidification avec l'atmosphère extérieure, auquel cas on peut obtenir une population de sites favorables indépendants du temps et de la température de recuit, mais aussi de la vitesse de trempe.

La deuxième explication possible est liée au fait que la vitesse de refroidissement sur cette face est plus faible, surtout pour les rubans les plus épais, et qu'il existe donc des embryons favorables pour la cristallisation plus nombreux de ce côté-là. La densité trouvée varierait alors en fonction de la vitesse de trempe et serait plus faible lors de vitesses de refroidissement élevées comme cela a été trouvé sur Fe-Ni-B [56]. La vitesse de refroidissement différente sur les 2 bords du ruban peut aussi conduire à une cristallisation prédominante sur le côté libre sur lequel elle débute plus rapidement, comme cela a été mis en évidence sur un alliage Pd-Si [57].

Si les bords semblent effectivement jouer un rôle de catalyseur pour la germination par la réduction de l'énergie de surface totale créée par la germination [58], cela ne paraît pas suffisant pour expliquer la germination abondante observée dans de nombreux cas. Par contre, cette réduction paraît importante pour expliquer la cristallisation sur le côté en contact avec la roue du "melt-spinner". Il semble bien que dans ce cas, la morphologie et les rugosités créées par la méthode de fabrication, liées à l'état de surface de la roue, aux instabilités, peuvent donner lieu à une germination particulièrement favorable. Les micrographies de ces faces partiellement cristallisées montrent alors que les sites de germination ne sont pas aléatoires, mais suivent

souvent des lignes ou des aspérités dans le sens de la longueur du ruban. Cet aspect est bien mis en évidence par exemple sur $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$ [59] ou $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ [60].

La cristallisation en surface la plus intéressante dans le cadre de notre étude est certainement celle qui apparaît des 2 côtés du ruban. Si l'effet est sensiblement le même des 2 côtés, l'explication n'est certainement pas liée à la méthode de fabrication, au gradient de température pouvant exister pendant la solidification, mais bien à l'alliage lui-même. Cette cristallisation presque symétrique des bords a souvent été observée et apparaît sur quelques alliages comme Pd-Si [57, 61], Fe-Ni-B [56] ou Fe-Si-B [62]. En examinant les études où ce type de cristallisation a été observée, on constate que finalement toutes les analyses et expériences faites sur ces rubans révèlent la présence d'un gradient de composition à la surface.

Celui-ci résulte le plus souvent d'une oxydation préférentielle d'un élément à la surface, plus particulièrement les métalloïdes, qui permet d'obtenir des sites favorables pour la germination par la formation de petites particules d'oxyde, ou par le changement de composition que cela entraîne et qui conduit souvent vers une composition moins stable. Un tel gradient a pu être mis en évidence sur un alliage Pd-Si [61] par spectroscopie Auger et sur lequel il a été possible de montrer qu'il y avait formation de SiO_2 , ainsi qu'une région riche en Pd à la surface.

Sur un alliage Fe-B [55, 63], un changement de composition à la surface a été révélé par l'analyse de la phase cristalline qui apparaît en premier lieu et qui était la phase α du fer. La présence de cette phase s'explique à nouveau par l'oxydation préférentielle du bore. Enfin, des études plus complètes de ce type de cristallisation [56, 60] ont permis de voir comment on pouvait contrôler ou faire varier l'apparition de cette cristallisation, en effectuant des traitements thermiques sous différentes conditions, ou en faisant subir différents traitements à la surface. Par exemple, un polissage électrolytique qui est un processus d'oxydation ne ferait qu'accroître ce gradient de

composition, tandis qu'un bombardement ionique permettrait au contraire d'enlever la couche ségréguée, et de rétablir plutôt la composition d'équilibre à la surface.

On peut aussi relever qu'on a observé un gradient de composition à la surface provoquant une cristallisation accélérée suite à l'évaporation d'un élément, comme par exemple le phosphore dans un alliage Pd-Ni-P [60,64]. D'autre part, on a remarqué que l'apparition de cette cristallisation des surfaces peut dépendre de la composition, comme c'est le cas dans des alliages Fe-Si-B [62] ou Pd-Si [57], pour lesquels la cristallisation est plus abondante pour les alliages riches en Si.

Alors que les explications données jusqu'ici semblent suffisantes pour expliquer la majeure partie des cas de cristallisation en surface, il y a des exceptions comme par exemple l'effet de cristallisation résultant des essais mécaniques faits sur l'alliage $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ [65]. Un autre exemple est la formation d'une couche protectrice de NiO après recuit sous air qui empêche la germination en surface, alors qu'on s'attendrait plutôt à une augmentation de ce type de germination dans ces conditions de recuit [60]. Remarquons aussi qu'aucune étude citée ci-dessus ne permet de déterminer clairement les sites spécifiques de germination dans les cas où cette dernière apparaît de manière uniforme.

§ 1.4. Germination dépendant du temps

Comme il a déjà été dit, les relations ci-dessus s'appliquent seulement aux conditions limites pour lesquelles une distribution quasi-stationnaire d'embryons s'est établie. Toutefois, dans de nombreuses situations, le système considéré passe rapidement d'un état stable à un état métastable, de telle sorte que la distribution d'équilibre n'a pas le

temps de s'établir. La vitesse de germination est alors fonction du temps, jusqu'à ce qu'un état quasi-stationnaire soit établi.

L'importance de l'effet dépend de la durée de la période transitoire et peut devenir grande particulièrement dans certains systèmes où la barrière d'énergie pour la formation d'embryons est élevée, et aux températures de transformation les plus basses. Pour cette raison, il peut être nécessaire de tenir compte de cet effet transitoire pour donner une interprétation exacte des cinétiques de transformation mesurées. D'autre part, la présence de ce temps d'incubation peut jouer un rôle important pendant la trempe rapide en vue d'obtenir un verre. Dans certains systèmes métalliques, on réussit d'ailleurs à obtenir un verre à des vitesses de trempe raisonnables uniquement à cause de cet effet sur la formation de germes. La vitesse critique de refroidissement pour l'amorphisation peut ainsi être abaissée et la capacité d'un alliage à former un verre augmentée. Kelton et Greer dans un article récent [66], reviennent les études faites jusqu'à présent sur l'importance de la période transitoire et montrent les effets sur 3 systèmes différents. Ainsi, pour juger la capacité d'un alliage à former un verre et pour estimer sa stabilité, il est nécessaire d'avoir une bonne idée quantitative de la période transitoire de la germination.

En raison de la complexité des calculs, les descriptions analytiques ne sont qu'approximatives. En effet, l'équation finale à résoudre est du type Fokker-Planck [34] avec des conditions initiales et aux bords déterminées, dont la résolution est complexe. En particulier, pour savoir comment la distribution stationnaire s'établit au cours du temps, il faut des spécifications sur la distribution initiale au temps $t = 0$. L'hypothèse la plus raisonnable est de supposer que le système ne contient aucun embryon au temps initial et que la distribution d'équilibre s'établit au fur à mesure que t croît. C'est l'hypothèse la plus souvent utilisée dans les résolutions analytiques, mais elle conduit évidemment à une surestimation du temps effectif d'incubation τ^* , si

bien que les valeurs obtenues sont plutôt des valeurs supérieures. L'importance de cet effet est discutée dans la référence [67], où l'on remarque que le temps τ^* peut être modifié sans que la germination à l'état stationnaire en soit modifiée.

Pendant la période transitoire, la vitesse de germination I_t est aussi fonction de la taille de l'embryon sur lequel on la mesure. En raison de l'intérêt de la vitesse de germination correspondant à la taille critique $I_{n^*,t}$, c'est la grandeur qui est souvent reportée dans les solutions obtenues analytiquement, qui peuvent être un peu différente de celles mesurées expérimentalement. Dans la même référence [67], l'effet de la taille du germe considéré sur la vitesse transitoire correspondante est discuté, de même que l'effet sur le temps d'incubation effectif τ^* .

Toujours dans la même publication [67], Kelton, Greer et Thompson passent en revue les différentes solutions analytiques proposées et les comparent avec une solution numérique basée sur la simulation des populations d'embryons et leur évolution dans le temps. Leur analyse montre que le premier traitement du problème dû à Zeldovich [34], de même qu'une solution simplifiée proposée par Kantrowitz [34], donnent des solutions erronées conduisant à des temps d'incubation beaucoup trop longs.

Le traitement analytique le plus minutieux est dû à Kashchiev [68,69], qui obtient pour la vitesse de germination $I_{n^*,t}$ dépendant du temps et correspondant à la taille critique, l'expression suivante:

$$I_{n^*,t} = I_{stat} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left(- \frac{m^2 t}{\tau} \right) \right] \quad (1.13)$$

dans laquelle I_{stat} est la vitesse de germination stationnaire donnée par l'équation (1.7), et τ est donné par:

$$\tau = \frac{-24 kTn^*}{\pi^2 k_{n^+}^* \Delta G_v} = \frac{4}{\pi^3 k_{n^+}^* \Gamma_z^2} \quad (1.14)$$

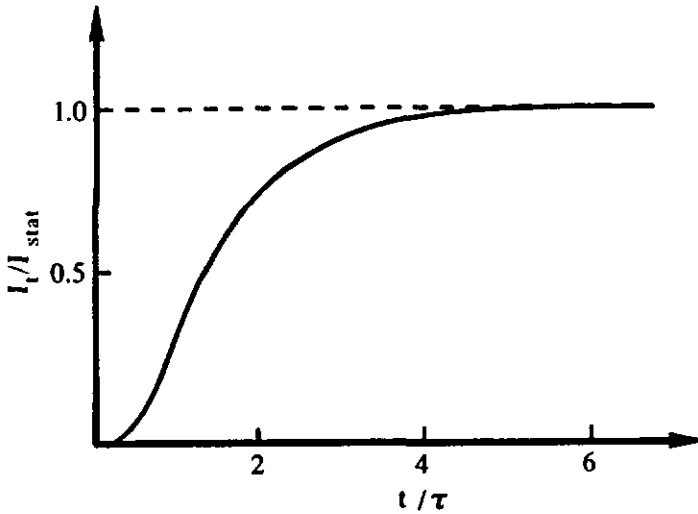


Figure 5: Variation de la germination dépendant du temps t_l , normalisée par la valeur stationnaire I_{stat} en fonction du rapport t/τ . Tiré de [69].

où n^* est le nombre d'atomes dans un germe de taille critique, ΔG_v la différence d'énergie libre entre les 2 phases, $k_{n^+}^*$ la vitesse d'addition d'un atome au germe de taille critique, et Γ_z le facteur de Zeldovich donné par une relation du type:

$$\Gamma_z = \left(\frac{-\Delta G_v}{6\pi kTn^*} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

La vitesse de germination $I_{n^*,t}$ croît pour des temps courts de manière sigmoïdale, jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur stationnaire I_{stat} comme le montre la figure 5.

En intégrant l'équation précédente donnant $I_{n^*,t}$, Keshchiev obtient le nombre de germes de taille sur-critique pour chaque temps $N_{v,t}$, et montre que pour des temps élevés, ce nombre tend vers:

$$N_{v,t} = I_{stat} \left(t - \frac{\pi \tau}{6} \right)^2 \quad (1.16)$$

c'est-à-dire qu'il obtient un temps d'incubation effectif τ^* donné par:

$$\tau^* = \frac{\pi \tau}{6} \quad (1.17)$$

En représentant ce nombre de germes $N_{v,t}$ en fonction du temps, on obtient la valeur de τ^* par prolongement asymptotique de la pente vers l'axe du temps, comme sur la figure 6.

De manière expérimentale, la vitesse de germination pendant la période transitoire peut être difficile à obtenir, et une comparaison avec l'expression obtenue pour $I_{n^*,t}$ n'est pas possible. Cependant, une bonne estimation de la valeur de τ^* peut être obtenue en mesurant le nombre de germes pour des temps plus élevés. Ceci est particulièrement facile quand la vitesse de germination, obtenue à partir de la pente, est constante. Les différentes méthodes expérimentales permettant d'estimer une valeur du temps d'incubation τ^* sont présentées dans une autre publication de Kelton et Greer [70].

Différentes études de la cristallisation ont permis de mettre en évidence la présence d'une période transitoire lors de la germination sur quelques alliages. Par exemple,

dans un alliage $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ recuit à 615 K pendant 3 heures, on a trouvé un temps τ^* de 4800 secondes [71] qui permettait d'ajuster assez exactement la distribution de tailles trouvée expérimentalement. Par la même méthode, des valeurs de τ^* variant de $6.5 \cdot 10^4$ s à 255 °C à 4.5 s à 440 °C ont été mesurées sur un alliage $\text{Co}_{70}\text{B}_{30}$ pendant sa cristallisation [72], ainsi que des valeurs importantes de τ^* sur un alliage $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{10}\text{B}_{25}$ [72, 73]. En utilisant une analyse de Johnson-Mehl-Avrami, on a aussi pu établir des valeurs de τ^* entre 45 et 132 s. pour des températures de recuit de 329 K et 324 K respectivement, sur un alliage $(\text{Au}_{85}\text{Cu}_{15})_{77}\text{Si}_{9}\text{Ge}_{14}$ [66].

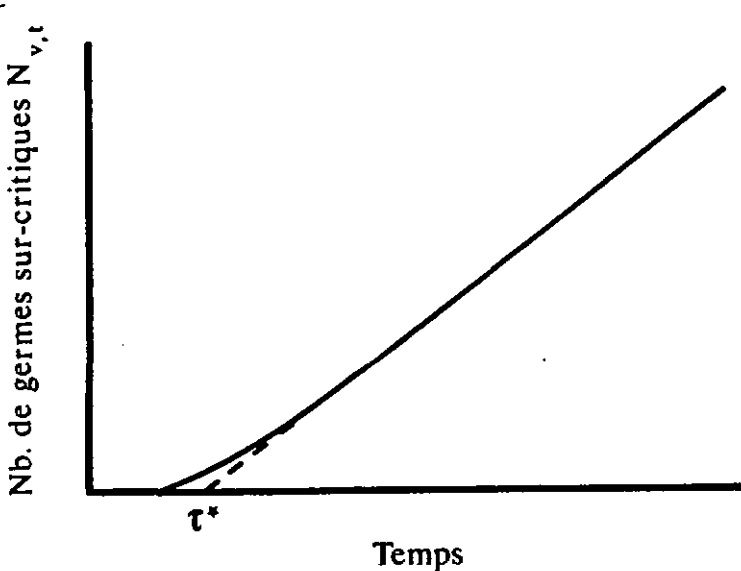


Figure 6: Densité de germes de taille sur-critique N_v en fonction du temps, dans un cas de germination homogène. La valeur du temps d'incubation effectif peut être obtenue par prolongement esymptotique de la pente constante vers l'axe du temps. Tiré de [67].

§ 1.5. Distributions de taille

Les sections précédentes ont permis de montrer que la germination pouvait avoir lieu de manière très diverse, soit homogène ou hétérogène, avec la possibilité d'une période transitoire. De plus, la germination hétérogène peut avoir lieu en surface ou dans le volume. A noter aussi que la cristallisation peut débiter directement par une croissance, lorsqu'il existe des germes pré-existants gelés dans la structure. Toutes ces possibilités font que la distinction du mécanisme de cristallisation n'est pas toujours évidente.

La mesure des cinétiques de germination et de croissance, de même que les densités et les tailles de cristaux trouvées, ne permettent pas toujours de différencier les cas possibles, ceci malgré le fait que l'on peut représenter schématiquement le nombre de cristaux en fonction du temps pour chacun des mécanismes, comme sur la figure 7 [74]. En pratique, les lignes correspondant à l'état stable et à l'état transitoire ne sont bien souvent pas si distinctes l'une de l'autre, et la germination hétérogène n'aboutit pas forcément à une saturation visible avant la fin du processus. De même, dans le cas de la cristallisation sur des germes pré-existants, la courbe n'est bien souvent pas si droite.

Une autre possibilité, souvent utilisée dans les études faites par calorimétrie différentielle [75,76,77,78], pour distinguer les cristallisations homogène et hétérogène, est la détermination du coefficient d'Avrami n donné par une expression de la forme:

$$x = 1 - \exp \left[- (K t)^n \right]$$

où x est la fraction volumique transformée, K un paramètre cinétique dépendant de la température, t le temps de recuit et n l'exposant d'Avrami.

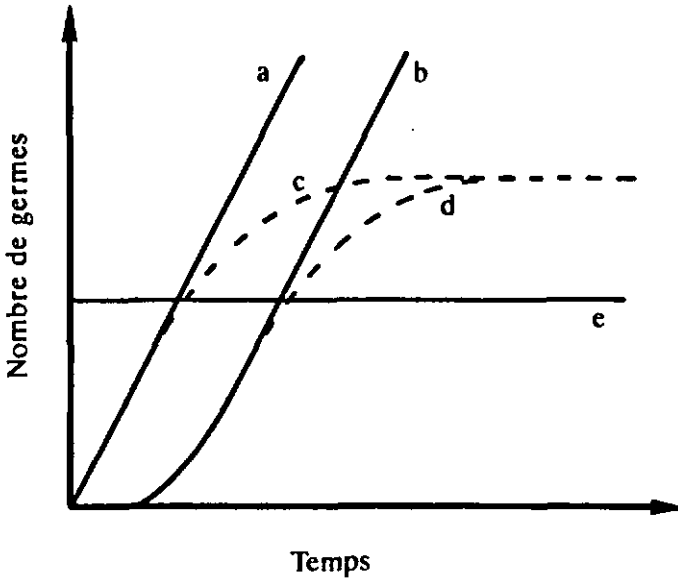


Figure 7: Variation schématique du nombre de cristaux après un traitement thermique isotherme et pour différents types de germination. Tiré de [74]:

- a) germination homogène et stationnaire,
- b) germination homogène avec une période transitoire,
- c) germination hétérogène stationnaire, mais avec une saturation,
- d) germination hétérogène avec une période transitoire et une saturation,
- e) croissance sur des sites actifs, pré-existants et gelés dans la structure.

Pour une transformation polymorphique caractérisée par une croissance volumique constante, la valeur de n varie en fonction du mode de cristallisation et est égal à 3 lorsque le nombre de germes est constant, et à 4 quand la vitesse de germination est constante [75]. Pourtant, dans bien des cas, la valeur de ce coefficient n'est pas si évidente à interpréter, en particulier lorsqu'il donne des valeurs intermédiaires. Dans les situations où apparaît une période transitoire, il faut modifier l'expression ci-dessus pour tenir compte du temps d'incubation τ et obtenir une valeur constante du coefficient n [75].

En regard des difficultés d'interprétation décrites ci-dessus, il paraît important de réunir davantage d'informations pour une interprétation judicieuse. Ceci peut être réalisé en variant des paramètres expérimentaux comme la teneur en impuretés ou la vitesse de trempe, et en étudiant en parallèle les variations de cinétiques et de densités mesurées.

Une autre possibilité à exploiter est l'examen des distributions de tailles observées après des recuits isothermes aux températures considérées. Ces distributions peuvent alors être comparées avec celles qui caractérisent les mécanismes de base, représentées à la figure 8 [79].

Un nombre limité de germes pré-existants qui commencent à croître dès que la température de recuit est atteinte, conduit à une distribution de taille très étroite (figure 8a). La germination homogène va quant à elle conduire à une distribution de taille presque uniforme (figure 8b), puisque le nombre de cristaux qui apparaît et qui croît est constant. En supposant que le nombre de sites pour la germination hétérogène est limité, la distribution va dépendre étroitement de la relation entre vitesse de germination et nombre de sites actifs et pourra donc être plus ou moins étroite (figure 8c).

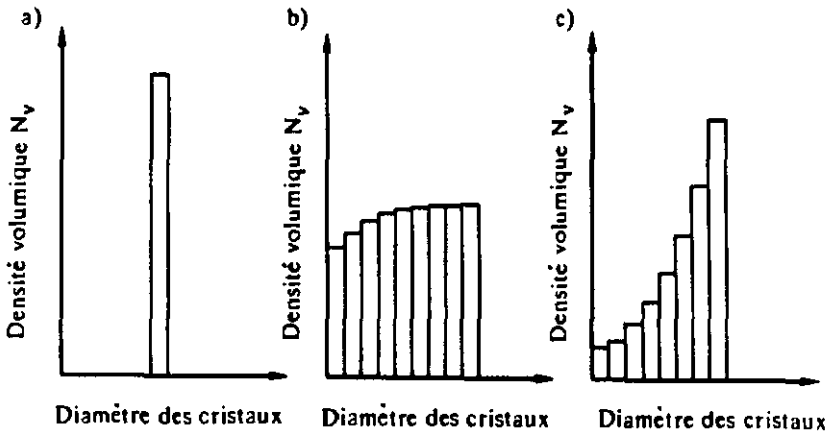


Figure 8: Diagrammes schématiques de différents types de distribution des densités volumiques en fonction de la taille des cristaux. e) pour une croissance sur des sites pré-existants, b) pour une germination de type homogène, c) pour une germination de type hétérogène. Tiré de [79].

Ces distributions apparemment bien distinctes se compliquent dès que l'on tient compte ou qu'il apparaît une période transitoire de germination. Les distributions homogène et hétérogène se modifient alors pour donner une forme analogue à celles de la figure 9 [79], bien qu'à l'état stationnaire, les vitesses de germination et de croissance soient constantes. En particulier, la distribution homogène n'est plus uniforme, puisque la germination est plus lente au début du processus et conduit ainsi à une diminution correspondante du nombre de grands cristaux.

Cela a pour conséquence que les distributions mesurées dans un exemple concret sont souvent moins caractéristiques d'un mode de cristallisation et peuvent conduire à des

conclusions. Néanmoins, ce genre d'expériences peut être utile pour détecter la présence d'une germination transitoire et, le cas échéant, pour déterminer la valeur du temps d'incubation τ^* en recherchant la meilleure correspondance entre la distribution mesurée et celle obtenue par calcul avec différentes valeurs de τ^* . Cette méthode a été utilisée sur les alliages $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ et $\text{Co}_{70}\text{B}_{30}$, comme il a été dit dans la section (1.4) pour déterminer τ^* .

Dans le cas de notre alliage, nous avons utilisé cette possibilité en examinant les distributions obtenues après un recuit isotherme à 450 °C; celles-ci sont représentées dans le chapitre 3 et les enseignements qu'on en tire sont discutés au chapitre 4.

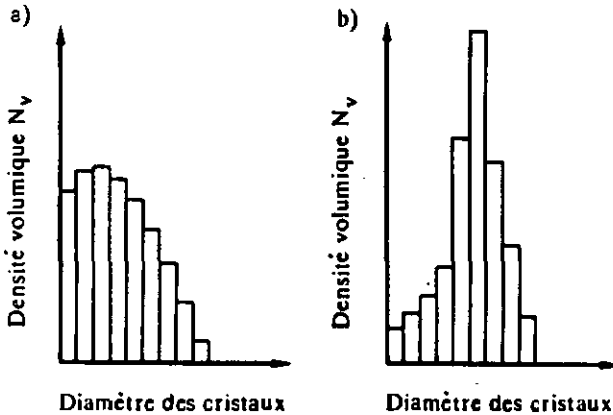


Figure 9: Diagrammes schématiques de différents types de distribution des densités volumiques en fonction de la taille des cristaux, en tenant compte d'un effet transitoire: a) sur une germination de type homogène, b) sur une germination de type hétérogène. Tiré de [79]

§ 1.6. Quantification des cinétiques de germination dans les verres métalliques

Pour les systèmes formant des verres, l'équation (1.7) donnant la vitesse de germination homogène est utilisée sous une forme un peu différente. Si l'on considère que le mouvement des atomes à l'interface est activé thermiquement, la fréquence de germination homogène peut s'écrire [80]:

$$I_{\text{homo}} = \frac{D_n \overline{N_v}}{a_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.19)$$

où D_n est le coefficient de diffusion atomique à travers l'interface à la température T , a_0 le diamètre atomique moyen, et N_v la densité volumique moyenne d'atomes.

Cette dernière équation est plus commode pour estimer quantitativement les cinétiques de germination et pour fixer un ordre de grandeur. Toutefois, le problème essentiel dans le calcul de I_{homo} réside dans la détermination des différents facteurs de l'équation: en particulier le terme ΔG^* est difficile à déterminer exactement. En effet, l'expression de ΔG^* donnée par l'équation (1.4) montre que différents facteurs et grandeurs thermodynamiques doivent être pris en considération, dont les valeurs sont parfois indéterminées ou mal définies aux températures considérées. Il est dès lors évident qu'une détermination exacte de la vitesse de germination expérimentale à l'aide d'une telle formule n'est guère possible, mais elle permet malgré tout de fixer les ordres de grandeur.

Tout d'abord, la valeur exacte de l'énergie d'interface γ est bien souvent approximée dans un cas courant, et on choisit souvent la valeur correspondant à l'interface solide-liquide du métal ou de l'élément le plus abondant dans l'alliage (par exemple, dans notre

cas, on utilise la valeur de l'énergie d'interface entre $Ni_{liquide}$ et Ni_{solide}). Cette approximation est certainement la meilleure possible compte tenu de la similitude des interfaces, mais elle n'en demeure pas moins hypothétique. Ensuite, la détermination de ΔG_v , correspondant à la différence d'énergie libre entre les 2 phases, est aussi délicate. Plusieurs expressions ont été proposées sur la base de modèles plus ou moins simples et elles ont été passées en revue par Dubey et Ramachandrarao [81]. La solution la plus simple a été proposée par Turnbull [82] et représente en fait une approximation linéaire de ΔG_v autour de la température de fusion T_f . Les autres relations proposées par Hoffman [83], Jones et Chadwick [84], Thompson et Spaepen [85], Dubey et Ramachandrarao, reprennent toutes la solution de Turnbull avec différents facteurs de correction ou termes de 2^e et 3^e ordre. Les différences apportées par ces différentes formules peuvent devenir importantes pour de grandes surfusions $\Delta T = T_f - T$ [86].

Lorsque nous avons utilisé la formule (1.19) pour estimer une vitesse de germination ou une énergie d'activation, nous avons utilisé l'expression suivante proposée par Thompson et Spaepen [85], qui donne une approximation adéquate pour des alliages facilement amorphisables:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T}{T_f} \left(\frac{2 T}{T_f + T} \right) \quad (1.20)$$

où ΔH_f est la chaleur latente de fusion que l'on peut approximer dans les systèmes métalliques par: $\Delta H_f = 1.2 R T_f$ [2,31], et $\Delta T = T_f - T$, avec T_f égal à la température de fusion.

§ 1.7. Types de cristallisation et croissance dans les verres métalliques

Nous allons nous intéresser ici à la croissance des germes ou des cristaux, qui ont atteint la taille critique suite à leur germination. En effet, dès que la germination a eu lieu et qu'un germe stable s'est formé, il va ensuite poursuivre sa croissance. On peut alors distinguer différents modes de cristallisation en fonction du type de croissance rencontré, auquel vont correspondre des cinétiques différentes. L'apparition d'une cristallisation spécifique dépend de la composition du verre, ainsi que de la température de recuit. On distingue généralement 3 modes de cristallisation [65,79] qui correspondent tous à une croissance activée thermiquement:

1°) La cristallisation primaire, que l'on rencontre quand le cristal formé n'a pas la même composition que la matrice initiale. Elle est contrôlée par la diffusion volumique et la vitesse de croissance diminue au fur et mesure que le cristal croît, ce qui donne une relation parabolique en fonction du temps. La morphologie des cristaux formés par cristallisation primaire s'écarte souvent de la forme sphérique, à cause de l'instabilité du front de croissance. De plus, cette transformation va forcément être suivie d'une seconde qui conduira à l'apparition d'une 2^e phase. Pour cette raison, elle est observée surtout en début de cristallisation et a été mise en évidence sur différents alliages.

2°) La cristallisation polymorphique, au cours de laquelle aucun changement de composition n'a lieu entre le cristal formé et la matrice. Elle est caractérisée par une vitesse de croissance linéaire qui est contrôlée par les sauts atomiques à l'interface. Elle a été mise en évidence dans quelques alliages de composition stoechiométrique, comme par exemple dans l'alliage $Fe_{75}B_{25}$ où la phase cristalline est Fe_3B [79].

3°) La cristallisation eutectique, caractérisée par la croissance simultanée de 2 phases alternées. Comme la composition globale de la matrice ne varie pas, la cinétique de

croissance cristalline est indépendante du temps et de la fraction transformée, et dépend uniquement de la température. Toutefois, les vitesses de croissance trouvées sont souvent beaucoup plus lentes que lors de la cristallisation polymorphique.

Comme le seul mécanisme rencontré dans ce travail est la croissance polymorphique, nous allons le décrire plus en détail en donnant les formules qui permettent d'estimer la vitesse de croissance. Cette croissance débute immédiatement après la germination, soit dès l'obtention d'un germe de taille sur-critique, et elle est caractérisée par une vitesse u . Dans le cas d'un recuit isotherme, celle-ci est donnée par [80,2] :

$$u = \frac{f \cdot D_g}{a_0} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta G_v}{kT} \right) \right]$$

où f correspond à la fraction de sites à l'interface où la croissance peut avoir lieu (on prend généralement $f = 1$ pour des interfaces rugueuses créées dans les verres métalliques), D_g est le coefficient de diffusion à l'interface, a_0 le diamètre atomique moyen, et ΔG_v la différence d'énergie libre entre les phases.

Cette expression de la vitesse de croissance est bien sûr valable dans les cas précis de cristallisation où la croissance est contrôlée par les sauts atomiques à l'interface, et où elle est donc constante en fonction du temps.

Lorsque l'on désire estimer la vitesse de croissance, on omet souvent le 2^e terme, dont la valeur reste petite, entre 0.3-0.5, et l'on se contente de l'expression simple approchée:

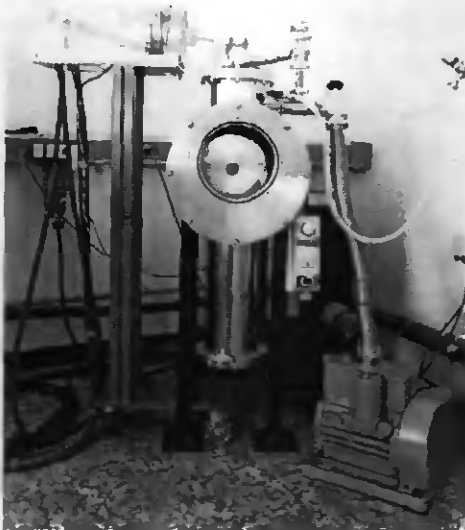
$$u \approx \frac{f D_g}{a_0}$$

On suppose également pour simplifier que $D_n = D_g = D$, qui est le coefficient de diffusion dans le volume [2]. La première égalité $D_n = D_g$ se justifie si le mécanisme

d'addition d'un atome est le même pour un germe de taille sous-critique et sur-critique, alors que la 2^e égalité $D_g = D$ a pu être vérifiée pour différents alliages [14.87.88].

Expérience est mère de science...

Chapitre 2 : Procédure expérimentale et méthodes d'analyse



Ce chapitre est consacré à la description des différentes étapes d'élaboration de nos rubans, à la présentation des conditions de recuit et de préparation métallographique ainsi qu'à une brève description des instruments et moyens utilisés pour les différentes analyses et mesures effectuées sur nos échantillons.

§ 2.1. Elaboration des rubans

Les rubans, entièrement fabriqués par nos soins, ont été obtenus à partir de petits morceaux ou de billettes (de tailles comprises entre 1 et 8 mm) de nickel, de silicium et de bore, fournies par la maison CERAC, de pureté respective 99.9%, 99.999% et 99.8%. Le mélange de ces poudres, de composition 76% atomique nickel, 17% bore et 7% silicium, a été introduit dans un tube en quartz en vue de la fusion. Celle-ci est effectuée à l'aide d'un four à induction sous atmosphère d'hélium, après avoir créé un vide primaire dans le tube, et après plusieurs dégazages successifs des poudres. Le lingot ainsi obtenu est ensuite débité en petits morceaux de 20 g environ, charge utilisée pour la formation d'un ruban.

Ces rubans résultent d'une solidification rapide obtenue par la technique du " melt-spinning" dont le principe est schématisé dans la figure 10 suivante.

L'alliage est introduit dans un tube en quartz dont l'extrémité est percée d'un petit trou (de 0.9 mm de diamètre dans notre cas), placé verticalement au-dessus d'une roue en cuivre de 25 cm de diamètre, dont la vitesse de rotation peut être variée. Le lingot mis en fusion est éjecté du tube par l'application d'une surpression, après quoi le filet de métal liquide est solidifié rapidement au contact de la roue et éjecté de celle-ci sous forme de ruban. Tout le processus se déroule dans une enceinte permettant de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée (dans notre cas sous hélium). Différentes études ont été réalisées en vue de lier les caractéristiques du ruban aux conditions

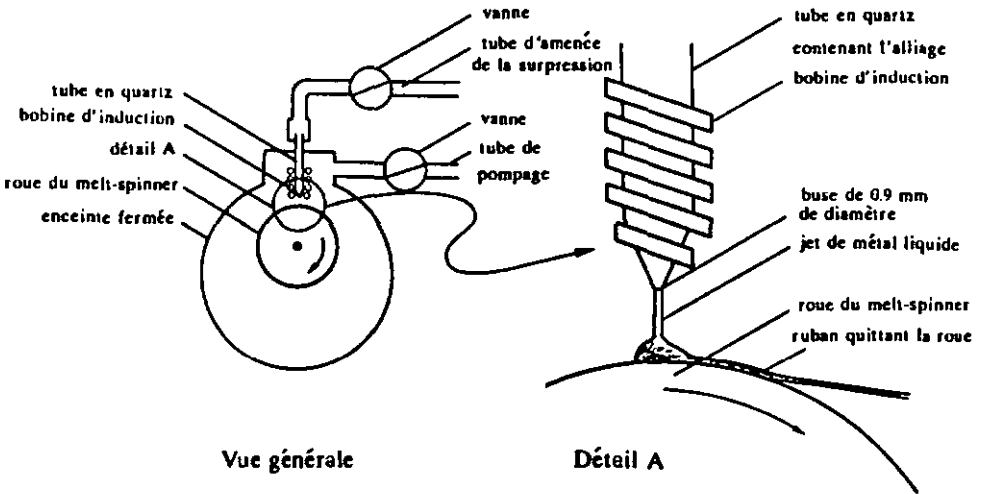


Figure 10: Schéma de l'installation de "melt-spinning" telle que nous l'avons utilisée avec une vue agrandie sur la spire d'induction et la surface supérieure de la roue.

expérimentales, telles que la pression appliquée, la vitesse de rotation de la roue [89,90], sa propreté ou sa rugosité [91], sa composition [92], ainsi que l'atmosphère utilisée.

Pour nos expériences, nous avons utilisé les relations établies par Pavuna [93] et Liebermann [94,95] qui reposent sur le principe simple de la continuité du flux qui arrive sur la roue du melt-spinner et qui est éjecté de celle-ci. En tenant compte de 10 à 20% de perte (gouttelettes perdues ou éclaboussures) lors du contact sur la roue, ce qui est réaliste lorsque le ruban n'adhère pas, on obtient l'égalité suivante:

$$Q_r = 0.8 \cdot 0.9 Q_n \quad (2.1)$$

où Q_n est le flux vertical arrivant sur la roue et Q_r le flux éjecté tangentiellement. Ces 2 flux sont liés aux conditions expérimentales de la manière suivante:

· Le flux vertical de métal dépend de la section S du trou dans le tube en quartz et de la vitesse d'éjection v_m et l'on a :

$$Q_n = S \cdot v_m \quad (2.2)$$

La vitesse d'éjection est directement reliée à la surpression appliquée ΔP par la relation:

$$v_m = \sqrt{\frac{2\Delta P}{d}} \quad (2.3)$$

où d est la densité de l'alliage. Cette relation découle de l'équation de Bernoulli décrivant la dynamique des fluides.

· en supposant que le ruban obtenu a une section rectangulaire de largeur l et d'épaisseur e , et que la vitesse superficielle de la roue est v_r , on a :

$$Q_r = e \cdot l \cdot v_r \quad (2.4)$$

En utilisant les relations (2.2), (2.3) et (2.4) que l'on introduit dans l'équation (2.1), on obtient l'expression suivante:

$$\Delta P = \frac{d}{2} \left(\frac{e \cdot l \cdot v_r}{(0.8 - 0.9)S} \right)^2 \quad (2.5)$$

qui relie tous les paramètres expérimentaux entre eux. Ainsi en choisissant par exemple les dimensions du ruban et en fixant la vitesse de rotation de la roue, il est possible de calculer la surpression correspondante qu'il faut appliquer. Dans le cas de notre alliage Ni-Si-B, la relation (2.5) se vérifie bien: le calcul en vue d'obtenir un ruban de 3 mm de largeur et de 30 μm d'épaisseur avec une vitesse de roue de 26 m/s donne une surpression ΔP de 0.7 bar, lorsqu'on considère une perte de 10%. En utilisant ces conditions expérimentales, le ruban obtenu a les dimensions suivantes: 3.2 mm de largeur et 30 μm d'épaisseur, ceci pour tous les rubans fabriqués dans ces conditions.

A noter que tout au long de ce travail, nous avons conservé strictement les mêmes conditions expérimentales, à savoir une vitesse de roue de 26 m/s, une surpression de 0.7 bar et le melt-spinning effectué sous 1/2 atmosphère d'hélium après avoir créé un vide primaire et purgé plusieurs fois l'enceinte. Seule la vitesse de roue a été variée de 17 m/s à 36 m/s dans une des expériences, afin d'étudier l'influence de la vitesse de solidification sur la cristallisation. Par la suite et pour des raisons pratiques, ces 3 rubans trempés avec des vitesses de roue de 17, 26 et 36 m/s seront simplement appelés rubans V4, V6 et V8 respectivement.

En vue d'étudier l'influence d'impuretés telles que l'oxygène sur la cinétique de cristallisation, nous avons essayé de provoquer une oxydation interne d'un ruban en préparant le lingot par fusion sous 1/2 atmosphère d'air plutôt que sous hélium.

Les rubans contenant les fines particules dispersées dans le volume, soit des carbures, des nitrures ou des oxydes, ont eux-aussi été obtenus dans les mêmes conditions de melt-spinning, les particules ayant été introduites auparavant lors d'une fusion secondaire. Cette fusion est effectuée dans une capsule scellée sous vide dans laquelle on a placé un morceau du lingot primaire avec un peu de poudre des particules choisies. Ce mélange est porté à 1130-1150 $^{\circ}\text{C}$, c'est-à-dire environ 50-70 $^{\circ}\text{C}$ au-dessus du

point de fusion de l'alliage Ni-Si-B, puis il est vigoureusement agité afin de faire pénétrer les particules à l'intérieur du lingot. Ces poudres de carbures, nitrures et oxydes, provenant pour la plupart de la maison H. Starck et de taille variant de 0.8 μm à 10 μm (sauf W_2C) se mélangent et pénètrent très différemment dans l'alliage, quelquefois même l'ensemble des poudres semble rester à l'extérieur. Ce comportement sera décrit plus en détail pour chaque type de particules dans les chapitres suivants.

§ 2.2. Traitements thermiques de recuit

Les différents rubans ainsi obtenus subissent ensuite un recuit isotherme à l'une des 5 températures choisies de 400 °C, 425 °C, 450 °C, 470 °C ou 490 °C pendant des temps variant de plusieurs heures pour la première à quelques dizaines de secondes pour la dernière. Ces traitements thermiques sont effectués dans un four à moufle sous flux d'argon, sauf pour les traitements très courts (moins de 5 min) pour lesquels on a utilisé un four à bain de sel.

§ 2.3. Préparation et observation des échantillons

Les échantillons recuits sont alors préparés métallographiquement en vue de leur observation au microscope optique, ou électronique à balayage (MEB) pour ceux contenant des cristaux de petites tailles. Pour cela, on les enrobe de telle manière à obtenir une vue transversale du ruban, on les polit mécaniquement sur des disques abrasifs de grains de plus en plus fins et finalement on termine le polissage en utilisant un spray contenant des cristaux de diamant de 0.25 μm . Les rubans observés optiquement sont ensuite attaqués chimiquement par immersion dans une solution de 50% HNO_3 , et de 50% H_2O pendant 30 secondes. Le même traitement est utilisé pour

les observations en MEB avec toutefois une attaque plus légère, qui permet d'obtenir par exemple les particules dispersées avec du relief sur lequel les cristaux se distinguent après la disparition de la phase amorphe. Les microscopes utilisés sont de type Polyvar pour les photos optiques, et STEREOSCAN 250 pour les images électroniques où l'on a travaillé avec les électrons secondaires.

Les analyses par spectroscopie Auger (AES) des surfaces ont été faites sur l'installation du laboratoire de métallurgie chimique de l'EPF-Lausanne, avec l'aide de M. le Dr. Matthieu, sur 4 échantillons différents: un ruban original à l'état coulé, le même ruban poli électrolytiquement, un ruban recuit à 450 °C pendant 45 minutes et ce même ruban poli électrolytiquement.

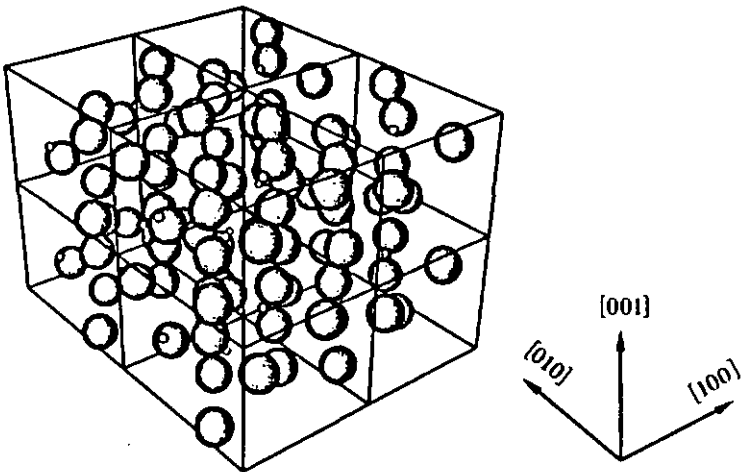
Quelques études ont été faites par microscopie électronique à transmission (MET) sur des appareils Philips EM 300 et CM 12, spécialement pour l'identification des phases cristallines par diffraction électronique, mais aussi pour confirmer l'état amorphe du ruban à l'état coulé et l'absence de petits cristaux gelés et pré-existants dans le volume. Les conditions utilisées pour obtenir des lames minces à partir des rubans partiellement cristallisés sont les suivantes: amincissement dans une solution d'acide perchlorique 10% dans de l'éthanol à -10 °C, avec une tension de 20 V.

Un analyseur d'images de type Quantimet 920 a été utilisé pour la mesure des tailles des cristaux sur les différentes photos et pour obtenir les distributions de taille des cristaux sur quelques échantillons.

Pour l'étude théorique des interfaces qui se forment entre un cristal formé dans le verre et la surface des particules que l'on a injectées, nous avons recherché les plans de coïncidence les plus favorables selon différentes orientations entre les 2 structures cristallines. Afin d'avoir une vision claire des mailles élémentaires de ces structures, parfois assez complexes, et pour repérer la position de chaque atome dans la maille, nous avons utilisé un programme graphique développé par M. le Dr. P. Stadelmann, de

l'IM à l'EPF-Lausanne. Celui-ci permet de visualiser la structure cristalline de diverses manières : par exemple en faisant une projection de la maille élémentaire selon une direction donnée, ou en permettant d'observer la superposition des atomes dans plusieurs plans, ou encore en montrant le résultat d'une coupe dans un plan donné. La figure 11 représente 2 exemples que l'on a obtenus sur la structure orthorhombique Ni_3B , montrant une projection selon la direction $[111]$ et d'autre part une coupe dans la maille perpendiculairement à la direction $[001]$. Les atomes de Ni dont le rayon ionique est de 0.62 \AA sont représentés par les grandes sphères, tandis que les atomes de B de rayon ionique 0.16 \AA sont représentés par les petites sphères.

a)



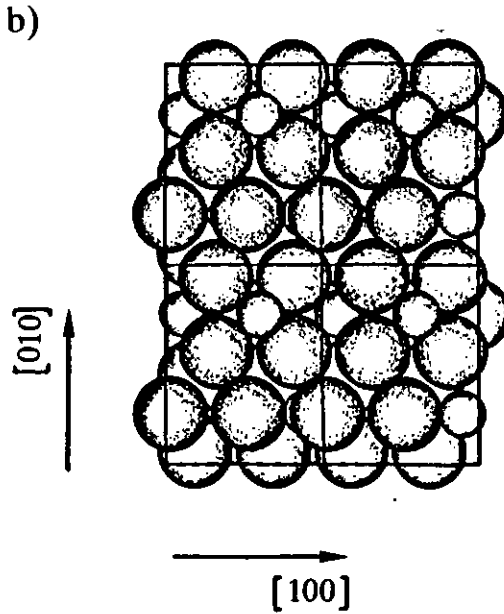
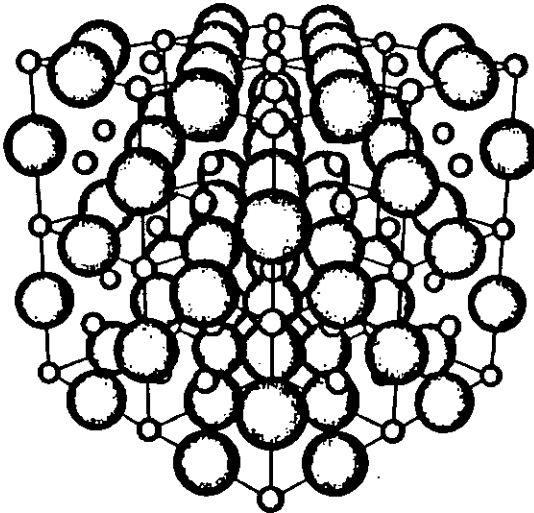


Figure 11: Représentation de 2 possibilités de visualisation de la structure de Ni_3B à l'aide d'un programme graphique. a) vue de la maille élémentaire selon une projection $[111]$, b) vue des atomes dans une coupe perpendiculaire à la direction $[001]$.

Un jour viendra peut-être - qui sait si ce n'est pas aujourd'hui ? - où la science reprendra sa figure normale: source de sagesse et non de puissance, à l'égal de la musique et de la poésie : une interprétation de la Nature, et non une exploitation éhontée.

C. Morgan

Chapitre 3 : Résultats



Vue de la structure de TaC selon [221]

§ 3.1. Cinétiques de germination et de croissance sur les rubans trempés à 3 vitesses différentes

Les 3 rubans décrits dans cette section ont été obtenus en variant les vitesses de trempe auxquelles correspondent des vitesses de roue du melt-spinner de 17, 26 et 36 m/s (qui seront appelées V4, V6 et V8). À l'état coulé, aucun germe ou cristal n'a pu être observé sur ces rubans, que ce soit par microscopie optique ou par microscopie électronique à transmission. Après différents traitements de recuit, les morphologies de cristaux observées sont semblables sur les 3 échantillons, les figures 12 et 13 en sont un exemple pour la vitesse de trempe intermédiaire et pour 2 séries de recuit à 400 °C et 450 °C respectivement. Les 3 temps de recuit reportés dans chaque cas mettent clairement en évidence la croissance des cristaux, mais aussi l'augmentation de leur densité, ce qui permet de comparer les cinétiques de croissance et de germination entre les 2 températures de recuit. Les cristaux apparaissent dans le volume de manière aléatoire, ont une forme ellipsoïdale, sont distribués uniformément dans le volume, et sont accompagnés d'une cristallisation simultanée en surface qui sera décrite au détail par la suite (§ 3.2).

Les vitesses de croissance mesurées à partir des plus grands diamètres visibles pour chaque temps de recuit sont quasiment égales pour les 3 rubans considérés et pour chaque température. La figure 14 a), b), c), d) et e) représente les diamètres maximum mesurés sur l'échantillon trempé à la vitesse intermédiaire à 400 °C, 425 °C, 450 °C, 470 °C et 490 °C respectivement, avec des vitesses de croissance correspondantes de $3.0 \cdot 10^{-11}$, $1.3 \cdot 10^{-10}$, $6.7 \cdot 10^{-10}$, $2.7 \cdot 10^{-9}$ et $9.0 \cdot 10^{-9}$ m/s. Remarquons que pour chaque température de recuit, la vitesse de croissance reste constante tout au long du processus de cristallisation, sauf au début de la transformation où un temps d'incubation peut apparaître. La présence d'une période

transitoire pour la croissance n'est pas évidente à chaque température en raison des incertitudes expérimentales et compte tenu du fait que le premier point mesuré est déjà éloigné de l'origine, si bien qu'une faible variation de la pente permet de faire passer la droite par l'origine. Les différentes cinétiques de croissance mesurées mettent en évidence l'importance d'une activation thermique, et on peut leur associer une énergie d'activation en utilisant une relation de type Arrhénius. Pour les 3 rubans, on obtient des valeurs entre 260 et 280 kJ/mol.

Pour le ruban trempé à la vitesse V6, les vitesses de germination I ont aussi été mesurées aux 5 températures de 400 °C, 425 °C, 450 °C, 470 °C et 490 °C. Ces vitesses sont obtenues à partir des densités volumiques de cristaux N_v reportées sur la figure 15 a), b), c), d) et e). Celles-ci sont données par la mesure des densités de surface N_D directement sur les photos des coupes transversales des rubans, divisées par le diamètre moyen $\bar{\phi}$ de tous les cristaux, c'est-à-dire en utilisant la formule [96]:

$$N_v = \frac{N_D}{\bar{\phi}} \quad (3.1)$$

En liant les points reportés sur les graphiques de la figure 15, on peut tracer une droite avec une bonne corrélation et pour chaque température considérée. Ainsi, la cristallisation de ce ruban est caractérisée par une vitesse de germination constante et uniforme tout au long du processus, après une période initiale transitoire, et quelle que soit la température de traitement. Cependant, on constate une forte augmentation de cette vitesse pour des températures de recuit croissantes, puisqu'elle passe d'une valeur de $1.7 \cdot 10^{10}$ cristaux/m³s à 400 °C à une valeur de $2.6 \cdot 10^{17}$ cristaux/m³s à 490 °C. L'augmentation correspondante de la densité de cristaux se remarque clairement en comparant les photos des figures 12 et 13.

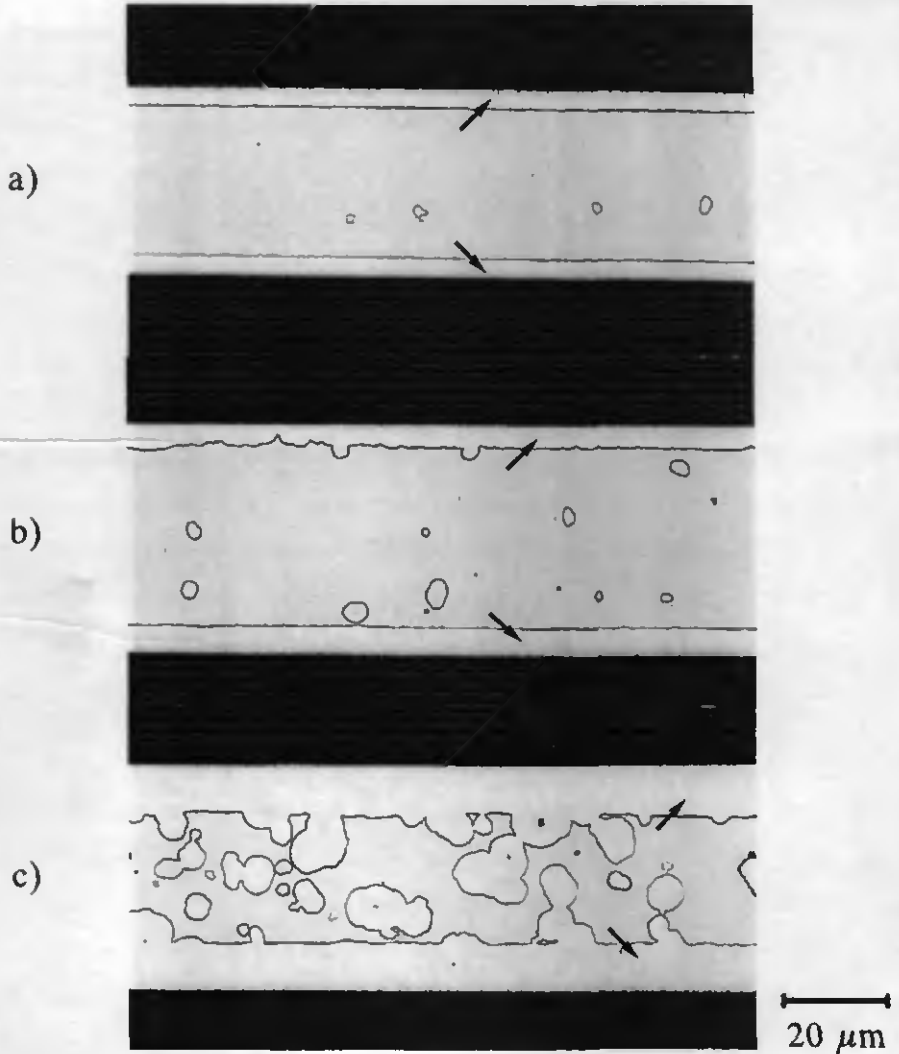


Figure 12: Micrographies optiques montrant des coupes transversales dans le ruban V6 partiellement cristallisé après traitement à 400 °C : a) après 25 h, b) après 40 h, c) après 52 h. Les surfaces cristallisées qui apparaissent comme 2 bandes continues sur les bords du ruban sont indiquées par les flèches.

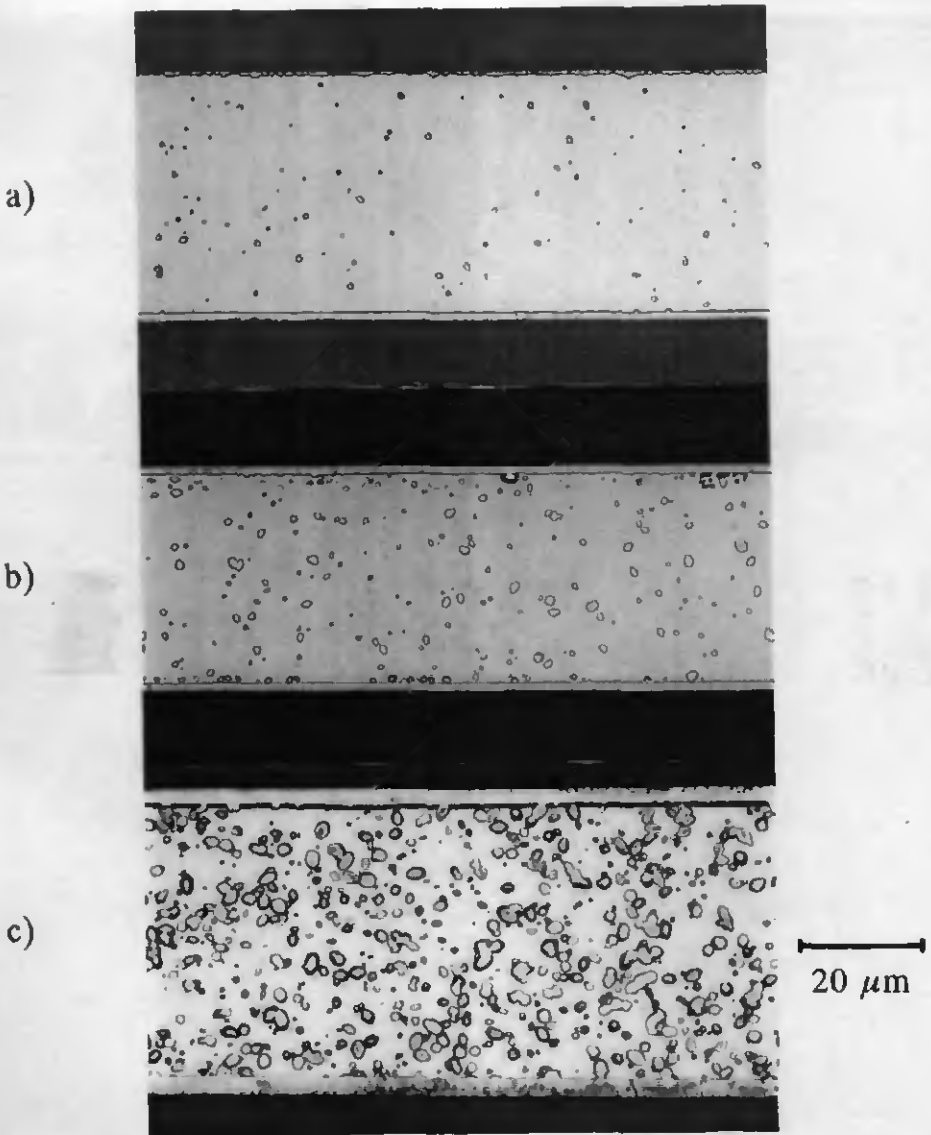
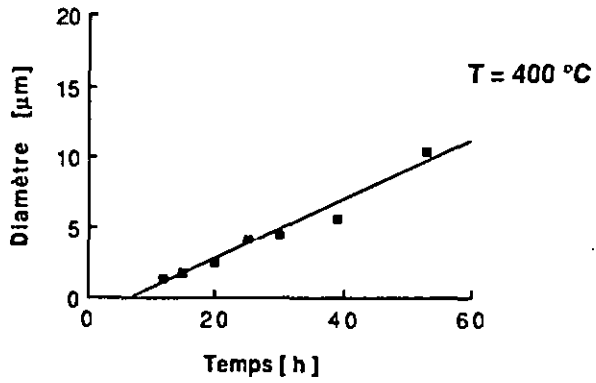
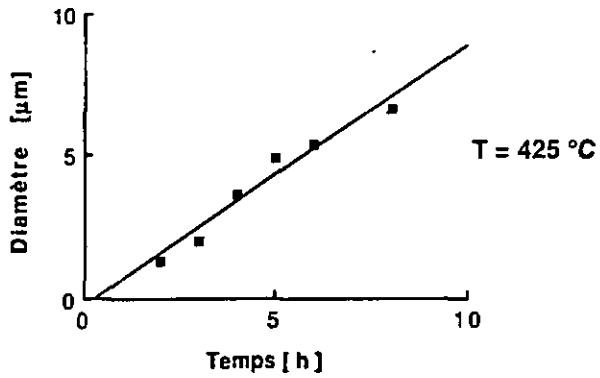


Figure 13: Micrographies optiques montrant des coupes transversales dans le ruban V6 partiellement cristallisé après traitement à 450 °C : a) après 20 minutes, b) après 30 minutes, c) après 40 minutes.

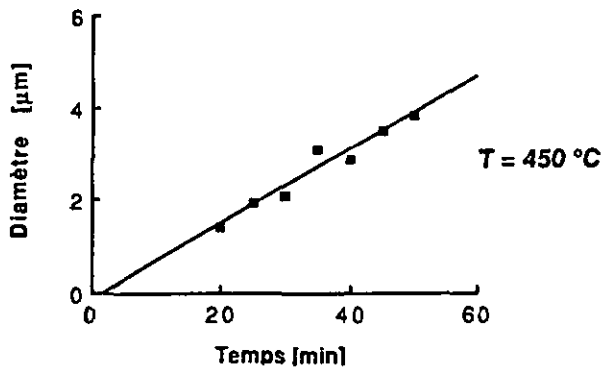
a)



b)



c)



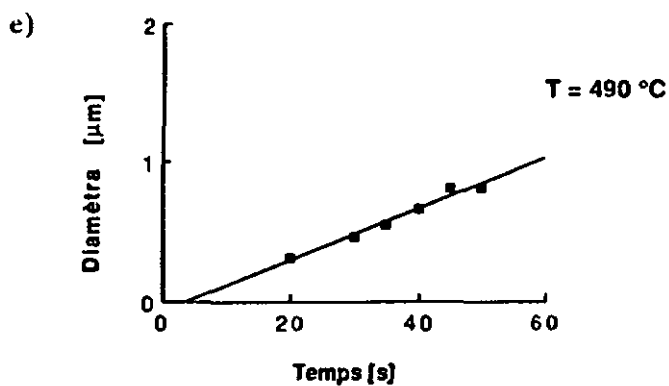
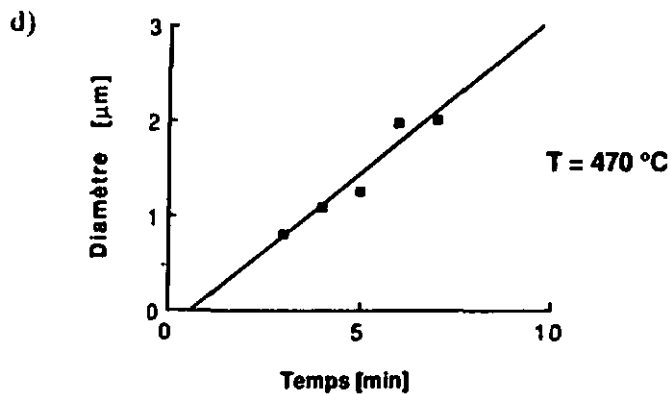
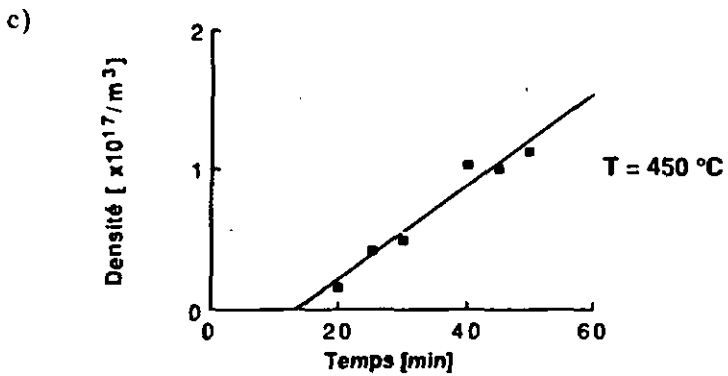
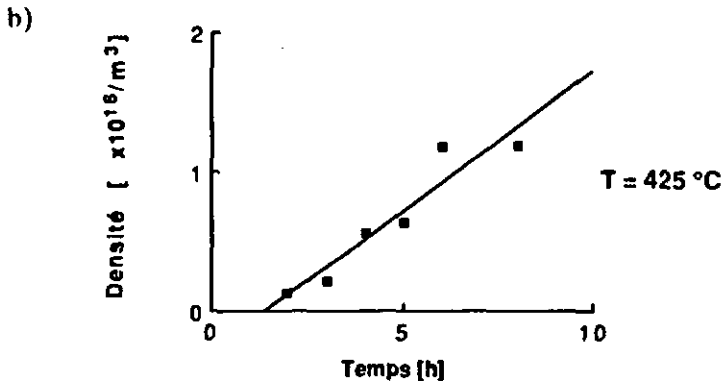
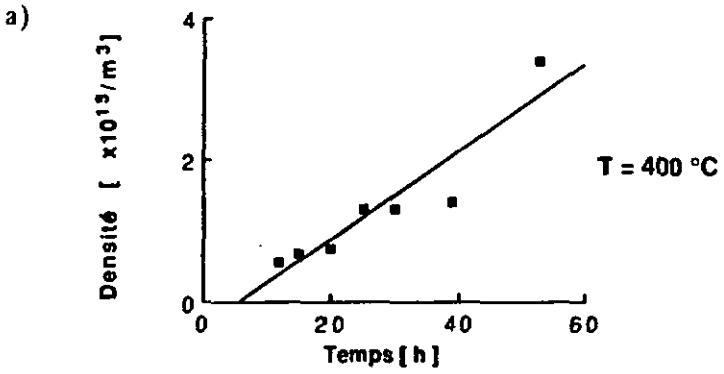
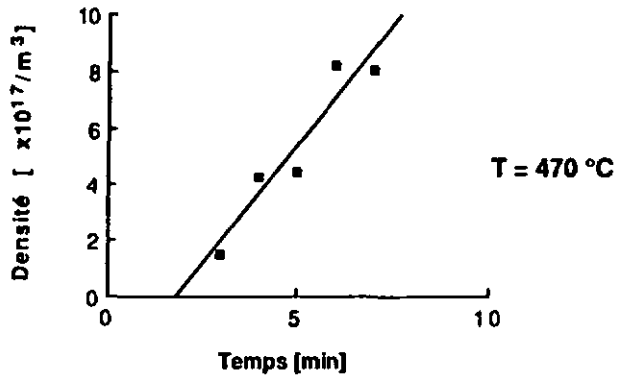


Figure 14: Diamètres maximum des cristaux mesurés sur le ruban V6 en fonction du temps de recuit: a) à 400 °C, b) à 425 °C, c) à 450 °C, d) à 470 °C, e) à 490 °C



d)



e)

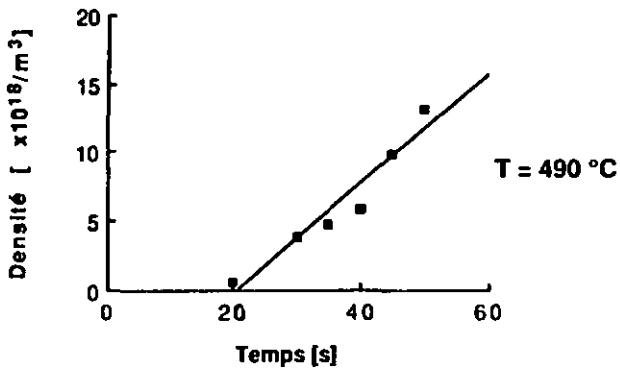


Figure 15: Densités volumiques de cristaux mesurées sur le ruban V6 en fonction du temps de recuit: a) à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) à $425\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) à $470\text{ }^{\circ}\text{C}$, e) à $490\text{ }^{\circ}\text{C}$

Si l'on considère maintenant de la même manière les cinétiques de germination pour les 3 rubans trempés à différentes vitesses, on remarque que l'on obtient des valeurs très proches les unes des autres. Pour les 3 températures de mesure communes, la figure 16 représente les densités volumiques mesurées sur les 3 rubans V4, V6 et V8. On peut noter que pour chacun de ces rubans, on obtient toujours, après une période initiale transitoire, une germination uniforme et continue durant tout le processus de cristallisation et donc une vitesse de germination constante. Bien que les écarts de mesure soient plus grands que pour les vitesses de croissance, les vitesses de germination sur ces 3 rubans diffèrent dans tous les cas de moins d'un facteur deux.

L'ensemble des valeurs obtenues pour les vitesses de germination et de croissance mesurées sur ces 3 rubans et pour les 5 températures de recuit que l'on a considérées sont reportées dans le tableau 1.

Température	Ruban	Vitesse de germination I_v [$m^{-3}s^{-1}$]	Vitesse de croissance U [m/s]
400 °C	V4	$9.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^{-11}$
	V6	$1.7 \cdot 10^{10}$	$3.0 \cdot 10^{-11}$
	V8	$1.7 \cdot 10^{10}$	$2.4 \cdot 10^{-11}$
425 °C	V6	$5.6 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$
450 °C	V4	$1.0 \cdot 10^{14}$	$7.0 \cdot 10^{-10}$
	V6	$5.5 \cdot 10^{13}$	$6.7 \cdot 10^{-10}$
	V8	$9.3 \cdot 10^{13}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$
470 °C	V4	$4.1 \cdot 10^{15}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
	V6	$2.8 \cdot 10^{15}$	$2.7 \cdot 10^{-9}$
	V8	$3.7 \cdot 10^{15}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$
490 °C	V6	$2.6 \cdot 10^{17}$	$9.0 \cdot 10^{-9}$
	V8	$2.0 \cdot 10^{17}$	$9.6 \cdot 10^{-9}$

Tableau 1: Résumé des valeurs mesurées pour les vitesses de germination I et de croissance U sur les 3 rubans originaux V4, V6 et V8 aux différentes températures de recuit.

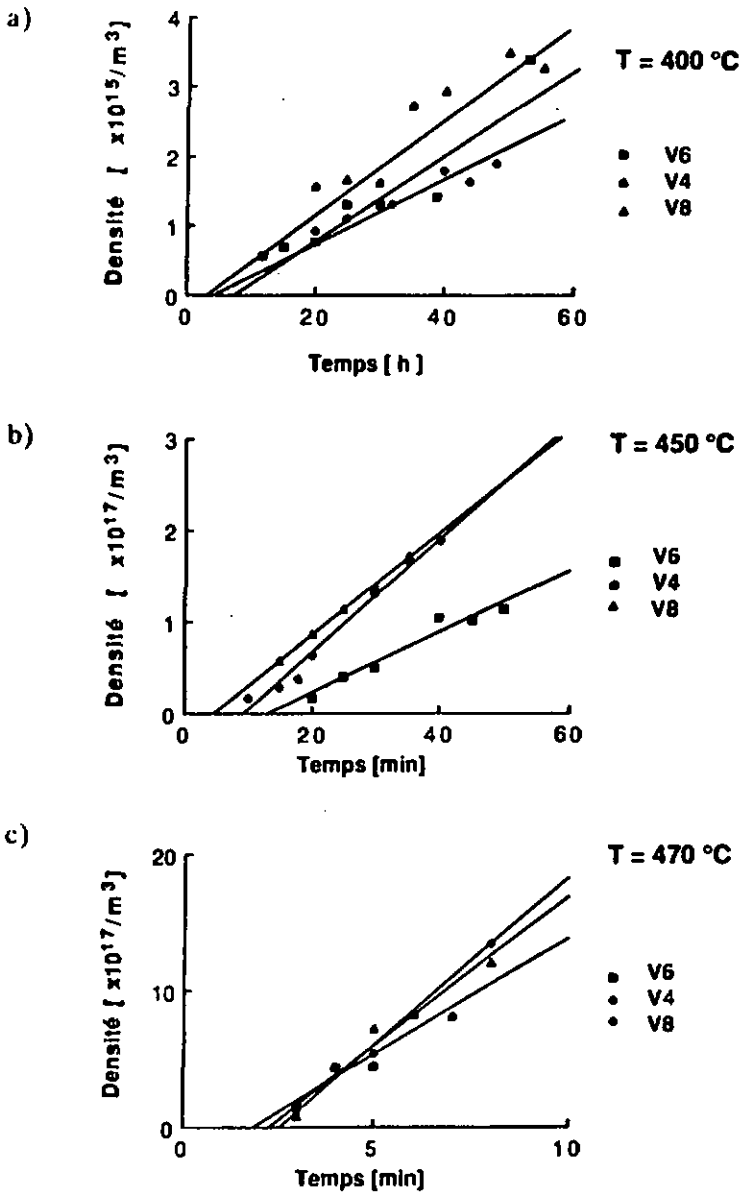


Figure 16: Comparaison des densités volumiques de cristaux mesurées sur les 3 rubans de base V4, V6 et V8 en fonction du temps de recuit: a) à 400 °C, b) à 450 °C, c) à 470 °C

Ainsi, pris dans un contexte global, on peut clairement délimiter des plages étroites, comme le montre la figure 17, dans lesquelles se trouvent toutes les vitesses de germination mesurées aux différentes températures de recuit. Les différences importantes de cinétique entre les 5 températures choisies mettent en évidence le rôle de l'activation thermique, et permettant d'associer une énergie d'activation à la germination, que l'on obtient à partir d'une relation de type Arrhénius. L'énergie d'activation correspondant à la germination sur ces rubans donne des valeurs de 760 à 780 kJ/mol.

Si la densité volumique de cristaux mesurée dans chaque cas permet d'obtenir une vitesse de germination constante à chaque température, nos mesures montrent aussi que ce régime stationnaire nécessite un certain temps initial avant de s'établir. En effet, en examinant la figure 15, on remarque que les droites tracées aux 5 températures considérées ne coupent pas, de manière évidente, l'axe du temps à l'origine. Le temps d'incubation effectif τ^* représente, pour les 5 graphiques reportés sur cette figure, une fraction non négligeable de la transformation totale, et il est plus marqué que pour la croissance. On remarque aussi que ce temps d'incubation prend des valeurs importantes (environ 6 heures) pour la température de recuit la plus basse, et qu'il diminue pour des températures croissantes. La variation de τ^* avec la température peut être associée à une énergie d'activation Q_{τ^*} , que l'on obtient à partir d'une représentation de type Arrhénius, comme celle de la figure 18.

A partir des valeurs mesurées à 5 températures différentes, et en tenant compte des importantes incertitudes expérimentales, on obtient une valeur de $Q_{\tau^*} = 332$ kJ/mol, avec un écart-type de ± 26 kJ/mol. Cette énergie d'activation Q_{τ^*} représente l'énergie nécessaire à un atome pour s'ajouter à un germe, et apparaît dans l'expression (1.14) au travers du terme k^+ , qui est la vitesse d'addition d'un atome à un germe de taille

donnée. L'alignement approximatif des points qui semble indiquer un léger changement de pente de la droite qui les relie, s'explique par la dépendance en température du terme pré-exponentiel dans l'expression de τ (voir la relation 1.14).

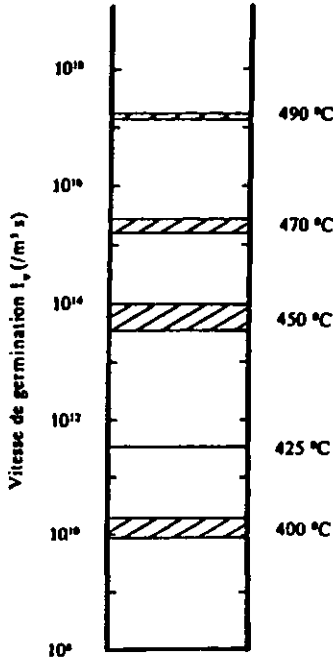


Figure 17: Schéma résumant toutes les vitesses de germination mesurées sur les rubans V4, V6 et V8, montrant que pour une température donnée la bande dans laquelle se trouve toutes les valeurs est étroite. D'autre part, cette figure illustre l'augmentation des vitesses de germination avec la température de recuit. La droite et la bande étroite à 425 °C et 490 °C résultent du fait que, pour ces températures, on a mesuré les cinétiques uniquement sur 1, respectivement 2 rubans.

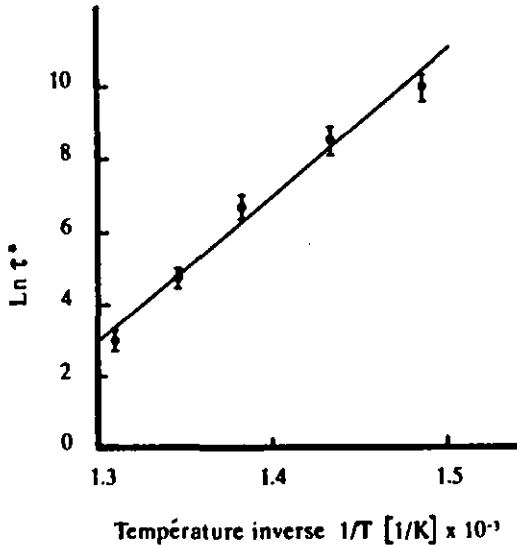


Figure 18: Représentation de type Arrhénius du logarithme du temps d'incubation τ^* en fonction de l'inverse de la température. La pente de la droite correspond à une valeur d'énergie d'activation de 332 kJ/mol.

La valeur obtenue de 332 kJ/mol pour l'énergie d'activation Q_{τ^*} est proche de celle que l'on a obtenu pour l'énergie d'activation correspondant à la croissance $\Delta G_m = 260-280$ kJ/mol et permet de conclure que l'énergie nécessaire à un atome pour franchir l'interface verre-cristal est du même ordre de grandeur, tant pendant la germination que pendant la croissance. Il en résulte que le mécanisme d'addition d'un atome sur un embryon de taille sous-critique est semblable à celui de la croissance par saut à l'interface, comme le confirme d'autres études, notamment sur un alliage Fe-Ni-B [72].

En tenant compte de la présence effective d'un temps d'incubation, nous avons déterminé les distributions de taille pour un échantillon représentatif recuit à 450 °C pendant 45 minutes, en prenant la vitesse de germination constante mesurée à cette température et pour des valeurs de τ^* de 8 et 6 minutes (figure 19 b et c). Ces distributions peuvent être comparées à celle que l'on obtient en mesurant les tailles des cristaux sur notre échantillon et en utilisant la méthode de Schwartz-Saltykov [96] permettant d'obtenir la distribution volumique (figure 19 a). La forme générale de ces distributions de taille peut être comparée à celles présentées en Introduction sur les figures 8 et 9, et l'interprétation en sera donnée au chapitre suivant.

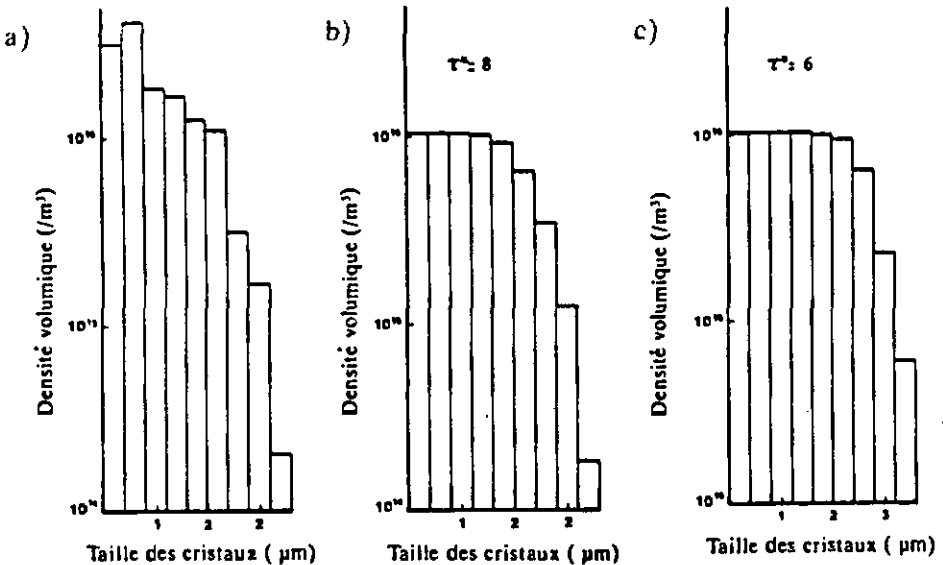


Figure 19: Distributions de la taille des cristaux correspondant à un échantillon recuit 45 minutes à 450 °C. e) distribution mesurée en utilisant le méthode de Schwartz-Saltykov, b) distribution calculée en supposant une période transitoire de $\tau^* = 8$ minutes, c) distribution calculée en supposant une période transitoire de $\tau^* = 6$ minutes.

Enfin, quelques analyses ont été réalisées par microscope électronique à transmission en vue de déterminer les phases cristallines qui apparaissent pendant le processus de cristallisation. En dépit d'une morphologie ressemblant à un eutectique lamellaire (fig. 20a), une seule et unique phase apparaissait et qui e pu être identifiée sur nos cristaux, la phase orthorhombique Ni_3B . L'aspect lamellaire des cristaux résulte de la présence de macles et non d'une seconde phase. Les différentes figures de diffraction analysées (fig. 20b) confirment ce résultat, et la phase identifiée est en accord avec la composition de notre alliage proche de (métal)₇₅ - (métalloïde)₂₅. Ce même type de morphologie a été observée sur des cristaux Fe_3B dans un alliage $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{B}_{20}$ [97].

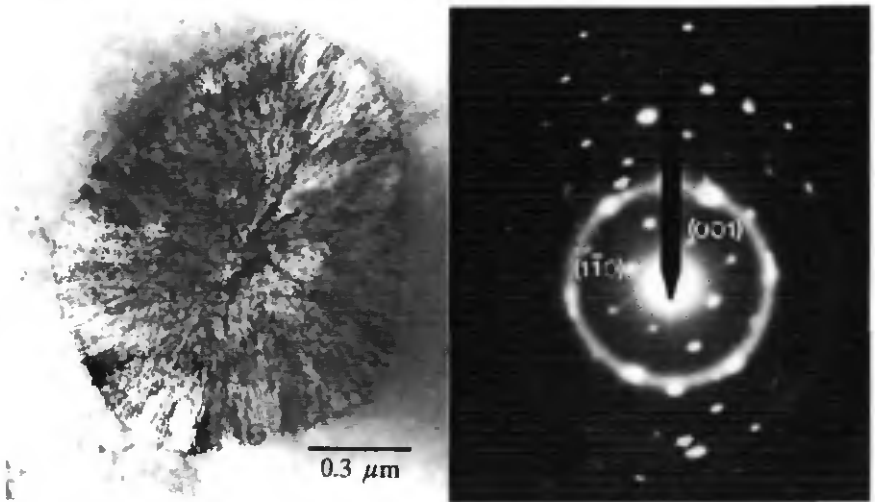


Figure 20: a) illustration de la morphologie d'un cristal de type Ni_3B obtenue par microscopie électronique à transmission, b) figure de diffraction selon l'axe de zone $[110]$ caractéristique de la structure orthorhombique Ni_3B et obtenue sur un cristal semblable à la figure a). Les points indiqués par des flèches correspondent à la phase maclée.

§ 3.2. Cristallisation sur les surfaces

Les coupes transversales des rubans partiellement cristallisés des figures 12 et 13 mettent clairement en évidence l'importante cristallisation des surfaces. Celle-ci est particulièrement visible à la température de recuit de 400 °C, où la germination en surface est beaucoup plus prolifique que dans le volume. L'apparition de cristaux sur la surface débute déjà après des temps de recuit très courts sous la forme de cristaux demi-sphériques, qui très rapidement vont se toucher et finalement se confondre dans une bande cristalline continue. Ainsi, alors que la cristallisation dans le volume se distingue à peine, le front de cristallisation sur les 2 surfaces forme déjà une ligne droite, faisant place à 2 bandes entièrement cristallines de largeur croissante qui apparaissent clairement sur les figures 12 et 13.

La croissance des cristaux en surface, et finalement l'avance du front continu, ont été comparées à la croissance des cristaux dans le volume. Cette croissance est linéaire et continue tant en surface que dans le volume pour les 3 températures de recuit observées, comme le représente la figure 21 a), b) et c). Cette figure permet de comparer la largeur maximum du bord cristallisé avec le diamètre maximum des cristaux dans le volume, et montre que dans chaque cas le rapport entre ces 2 grandeurs est environ de moitié. Ainsi la vitesse d'avance de l'interface cristalline est constante pour une température donnée, et le même mécanisme régit la croissance à la surface et dans le volume.

Il faut aussi noter qu'en début de transformation, on retrouve un léger temps d'incubation pour la croissance volumique, tel que nous l'avions décrit précédemment, et qui n'existe pas pour la croissance des cristaux sur les surfaces. Comme nous allons le voir en détail par la suite, l'absence d'un temps d'incubation mesurable pour la croissance à la surface est représentatif du changement de composition que l'on y

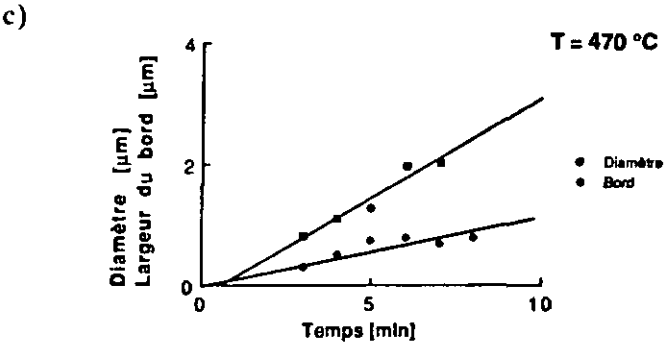
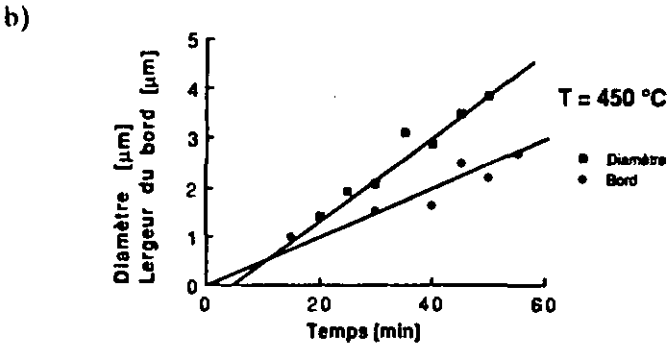
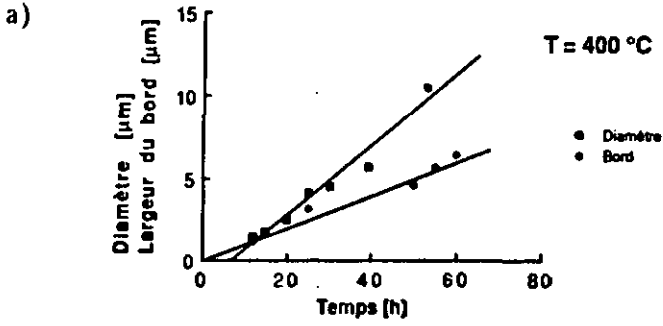


Figure 21: Comparaison entre le diamètre maximum des cristaux dans le volume et la largeur du bord cristallisé mesurés sur le rubans original V6 en fonction du temps de recuit: a) à 400 °C, b) à 450 °C, c) à 470 °C.

observe et qui s'accompagne d'une diminution de la stabilité. Ainsi, sur les surfaces, la germination est beaucoup plus rapide et permet aux cristaux de croître presque instantanément.

On a tenté de déterminer l'origine de cette cristallisation rapide en surface en effectuant différents tests systématiques sur les rubans originaux. Il faut tout d'abord remarquer que sur tous les échantillons discutés ici la cristallisation en surface est presque symétrique sur les 2 bords, et que l'on peut dès lors exclure une contamination provenant par exemple du contact avec la roue du melt-spinner, comme elle a été observée dans certains cas [56,63]. L'influence de l'atmosphère ambiante pendant le traitement thermique a aussi été examinée attentivement. Un morceau provenant du même ruban a été recuit sous 3 atmosphères différentes à 450 °C: premièrement à l'air libre, deuxièmement sous un flux d'argon et troisièmement dans une capsule scellée sous vide de 10^{-3} torr. Aucun effet visible n'a pu être décelé sur l'aspect ou le largeur du bord cristallisé, quel que soit le traitement utilisé. L'état de surface et les possibles contaminations locales résultent du procédé de melt-spinning ont été éliminés de manières diverses: par exemple, en polissant grossièrement la surface de sorte à créer un relief, ou alors en la polissant plus soigneusement de manière à éliminer toute rugosité. Dans ces différents cas, et après traitement thermique, la cristallisation superficielle apparaissait de la même manière qu'auparavant. Finalement, dans le but d'éliminer les effets mécaniques pouvant résulter du processus de fabrication, tels que contraintes ou déformations superficielles, des rubans ont été électropolis jusqu'à la moitié de leur épaisseur puis recuits. D'autres encore ont été fortement déformés par pliage avant le recuit, afin d'examiner l'effet de contraintes appliquées. Toutes ces expériences ont conduit au même résultat, et aucune n'a permis de modifier ou de supprimer la cristallisation sur les surfaces.

Afin d'obtenir des renseignements plus précis sur la composition à la surface et de détecter d'éventuelles contaminations, nous avons analysé nos rubans par spectroscopie électronique Auger. Cette méthode permet de détecter les différents éléments présents à la surface, y compris les éléments légers tels que l'oxygène ou le carbone, et dont le signal nous permet d'obtenir un spectre caractéristique. D'autre part, elle permet d'obtenir des profils de composition en fonction de la profondeur en effectuant un bombardement ionique ("sputtering") de l'échantillon. Comme nos mesures sont qualitatives, il faut considérer davantage le rapport relatif et les variations relatives des éléments l'un par rapport à l'autre, plutôt que la quantité absolue de chaque élément. Ce type d'analyse a été réalisé sur 2 échantillons différents, l'un à l'état coulé et l'autre recuit 45 minutes à 450 °C, en prenant à chaque fois un exemplaire original et un autre électropoli. D'emblée, on peut affirmer que l'effet de l'électropolissage est négligeable sur les résultats obtenus, seules de petites différences de contamination peuvent être relevées.

La figure 22 représente le spectre obtenu directement sur la surface de l'échantillon à l'état coulé. En plus des éléments de base constituant l'alliage soit, Ni, Si et B, on détecte très clairement des pics correspondant au carbone et à l'oxygène. A noter aussi que le pic du silicium est difficile à interpréter dans le sens où l'on ne peut dire s'il correspond à l'élément pur Si ou à un composé tel que le SiO_2 . Le profil de composition en fonction du temps de bombardement ionique est reporté sur les figures 23 a) et b), où l'on tient compte dans le premier cas de la présence de l'oxygène et du carbone, et ensuite où ces 2 éléments sont simplement enlevés et les 3 éléments restants normalisés à 100%. La surface des rubans n'ayant pas été décapée, la présence de l'oxygène et du carbone dans les premières couches atomiques résulte du contact avec l'atmosphère ambiante et avec les huiles des pompes utilisées. Notons que chaque minute de bombardement correspond approximativement à l'élimination d'une

épaisseur de 2 nm. On remarque tout d'abord que la présence des impuretés d'oxygène et de carbone est limitée aux premières couches atomiques, soit jusqu'à une profondeur d'environ 1 nm. Le spectre obtenu après le bombardement ionique confirme qu'on ne trouve plus trace de ces éléments (figure 24). La seconde observation relative à la figure 23 est qu'il existe un gradient de composition bien marqué à la surface sur une profondeur de 2 nm environ. Le couche superficielle est en effet très riche en silicium et appauvrie proportionnellement en nickel et surtout en bore.

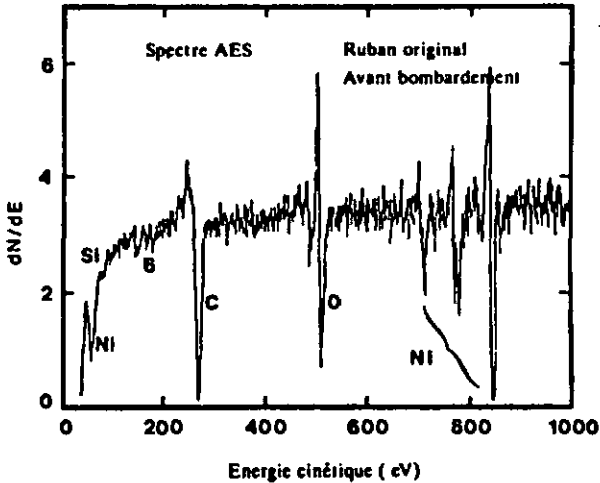


Figure 22: Spectre obtenu par spectroscopie Auger sur la surface originale du ruban à l'état coulé et montrant la présence de contaminants tels que le carbone et l'oxygène en plus des éléments de base.

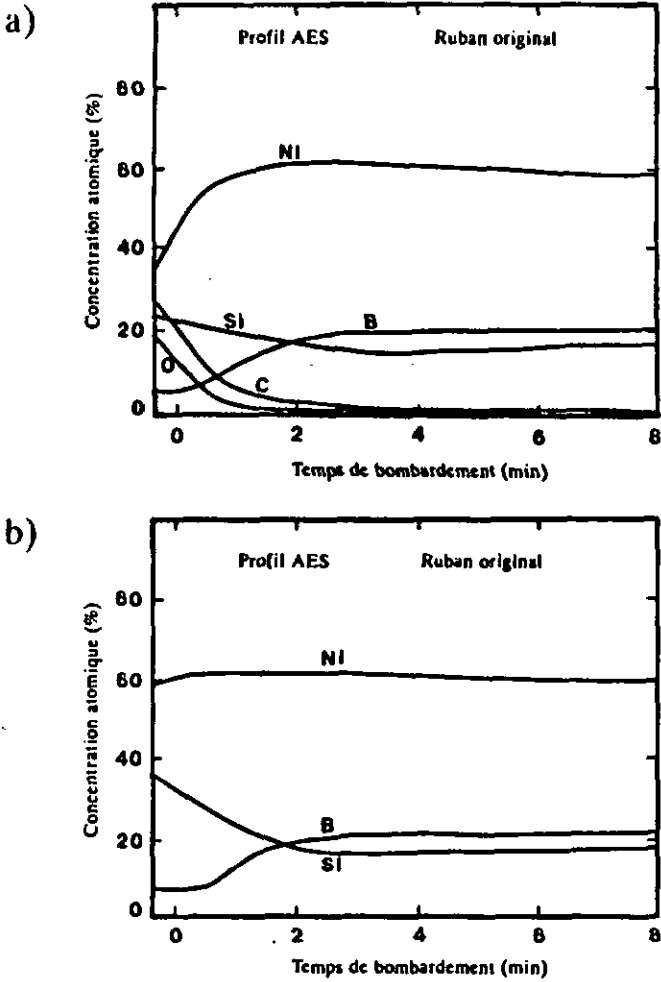


Figure 23: Profils de composition obtenus par spectroscopie Auger pendant le bombardement ionique sur le ruban à l'état coulé (on enlève une épaisseur d'environ 2 nm par minute de bombardement): a) on observe la variation de concentration des éléments constituant de l'alliage ainsi que du carbone et de l'oxygène, b) la variation de concentration des 3 éléments est normalisée sans tenir compte des contaminants.

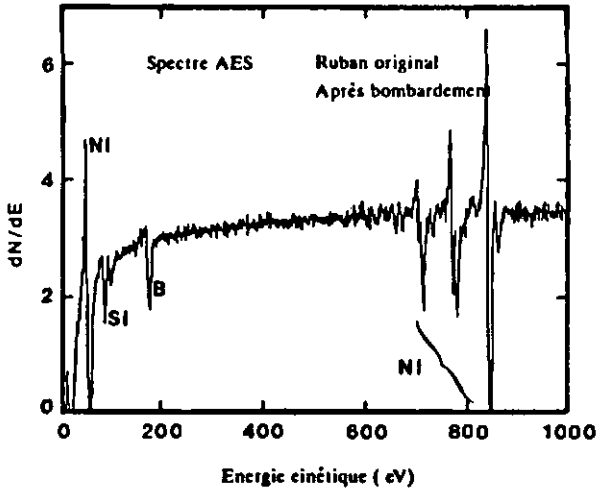


Figure 24: Spectre obtenu après le bombardement ionique sur le ruban original, montrant que tous les contaminants ont maintenant disparu et sur lequel le pic du Si est facilement identifiable.

Sur la figure 25, le spectre Auger de l'échantillon recuit 45 minutes à 450 °C est très semblable à celui du ruban original, avec le pic du Si présentant le même aspect. Après une analyse plus détaillée entre les énergies 0 et 200 eV et en amplifiant le signal du Si, on remarque qu'il est légèrement déplacé vers les basses énergies par rapport au pic de Si pur, et qu'il correspond ici au composé SiO_2 . Si l'on considère maintenant les figures 26 a) et b), qui correspondent aux profils obtenus sur ce même échantillon, on constate que les impuretés ont diffusé vers l'intérieur du ruban et sont détectables jusqu'à une profondeur de 4 à 5 nm. De même, le gradient de composition s'est encore accentué par rapport à l'état coulé et s'étend ici jusqu'à environ 5 nm. La forte

augmentation de la concentration de silicium à la surface est ici compensé en grande partie par la déplétion du nickel.

Ces différents résultats obtenus par spectroscopie Auger, riches en renseignements sur la composition de la surface, seront exploités plus loin pour expliquer et interpréter le comportement de la cristallisation à la surface des rubans.

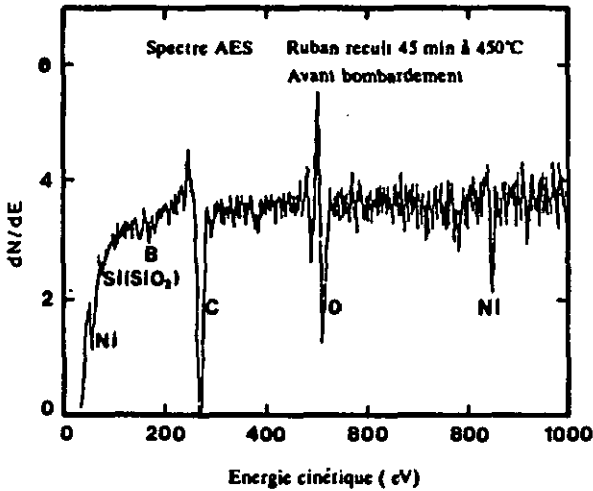


Figure 25: Spectre Auger obtenu sur la surface originale du ruban recuit 45 minutes à 450 °C. Le pic du Si correspond plutôt à un composé tel que SiO₂.

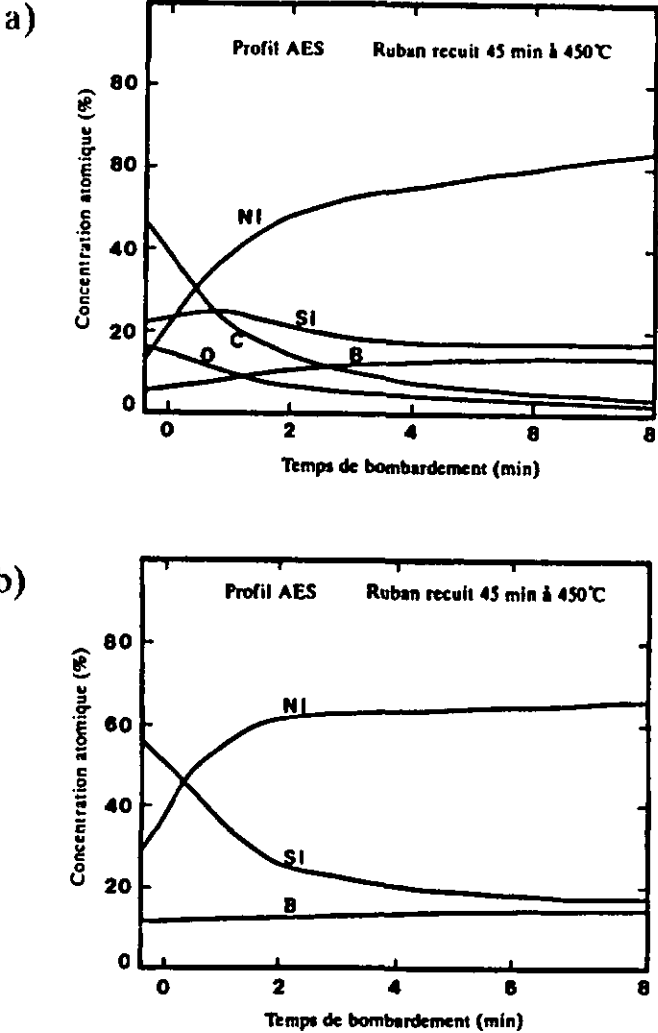


Figure 26: Profils de composition obtenus par spectroscopie Auger pendant le bombardement ionique sur le ruban recuit 45 minutes à 450 °C (on enlève une épaisseur d'environ 2 nm par minute de bombardement). Les impuretés sont détectables sur une profondeur plus grande et le gradient de composition est accentué. a) on observe la variation de concentration des éléments constituant de l'alliage ainsi que du carbone et de l'oxygène, b) la variation de concentration des 3 éléments est normalisée sans tenir compte des contaminants.

§ 3.3. Cristallisation du ruban coulé sous atmosphère partielle d'air

Dans le but d'obtenir davantage de renseignements sur le mode de germination, et plus particulièrement sur le rôle des impuretés dans ce processus, un ruban a été oxydé volontairement dans le volume. Cette oxydation a été effectuée pendant la fusion du lingot, en remplaçant simplement l'atmosphère d'hélium normalement utilisée par 1/2 atmosphère d'air. Les conditions de la trempe quant à elles ne varient pas et le ruban ainsi obtenu présente les mêmes caractéristiques géométriques que les rubans précédents. L'étude de ce nouvel échantillon va nous permettre de considérer de manière plus précise les effets possibles de l'oxygène sur les cinétiques de cristallisation.

L'effet de cette oxydation sur les cinétiques de croissance des cristaux est reporté à la figure 27, pour les 3 températures de recuit usuelles. Afin de montrer clairement l'effet de l'oxygène, les tailles de cristaux mesurées sur ce ruban sont comparées, sur cette figure, à celles du ruban original V6 qui a été trempé avec la même vitesse. Dans chaque cas, l'effet des impuretés conduit à une augmentation importante de la vitesse de croissance originale, de l'ordre de 1.9 à 2.7 fois. La même comparaison peut être faite avec les densités de cristaux, pour lesquelles on observe un effet semblable sur les cinétiques de germination, comme le montre la figure 28, mais avec une augmentation encore plus importante, soit de l'ordre de 3.3 à 5.4 fois.

L'importance des effets dus à la présence de l'oxygène sur les cinétiques de croissance et de germination peut être résumé à l'aide du tableau 2, où l'on reporte pour chaque température le rapport des cinétiques observées sur le ruban oxydé et sur le ruban original.

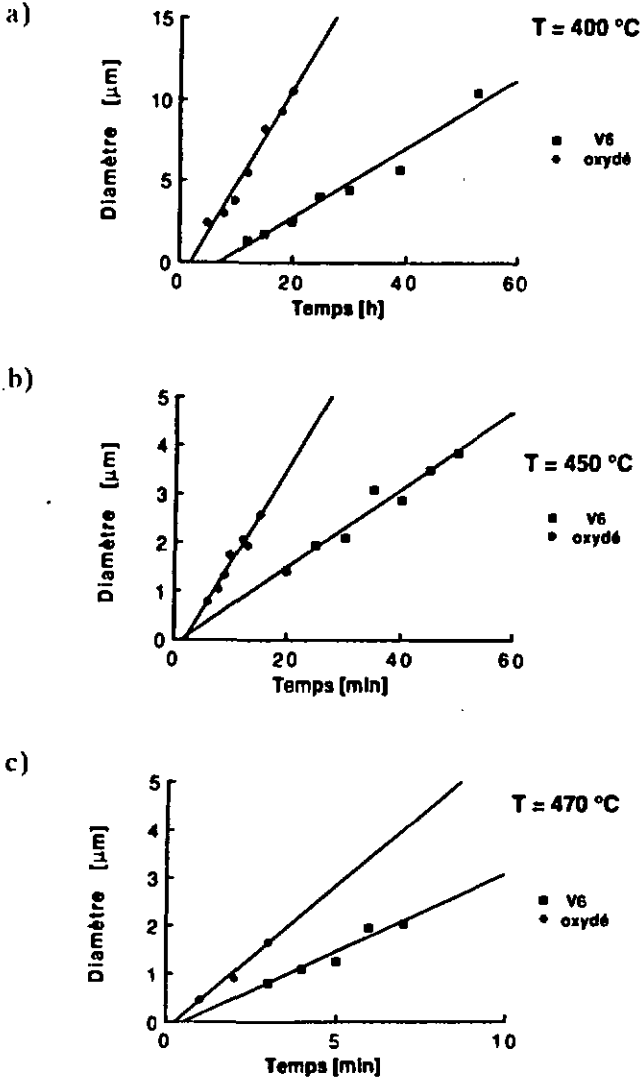


Figure 27: Diamètre maximum des cristaux mesuré sur le ruban oxydé, et comparé avec celui trouvé sur le ruban original, en fonction du temps de recuit à: a) 400 °C, b) 450 °C, c) à 470 °C.

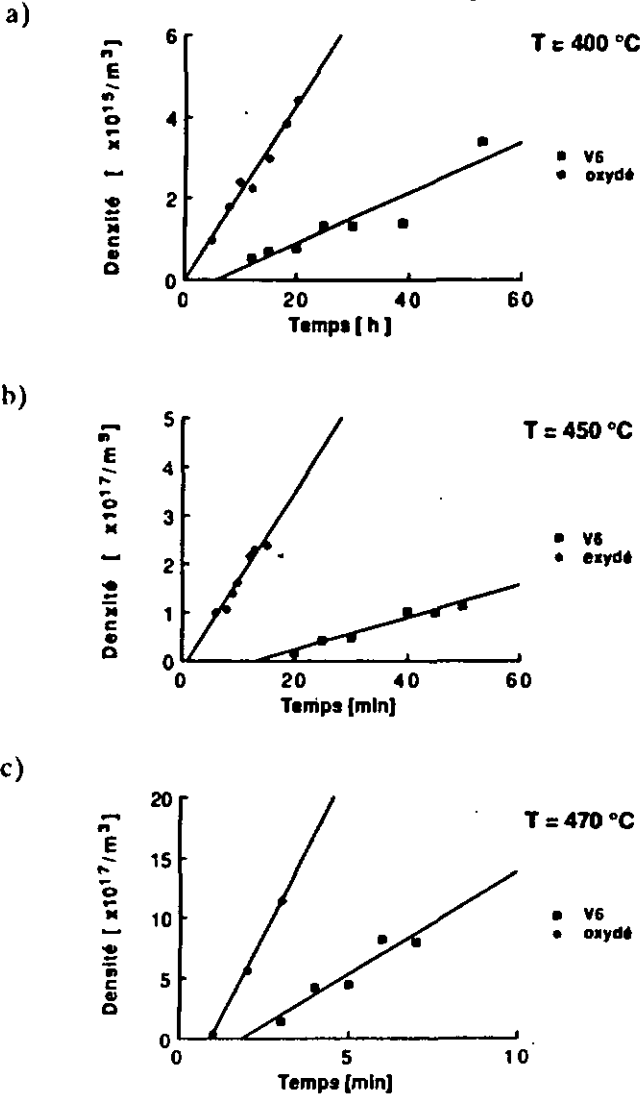


Figure 28: Densité volumique de cristaux mesurée sur le ruban oxydé, comparée avec celle trouvée sur le ruban original, en fonction du temps de recuit à: a) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) à $470\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Température	$I_{\text{oxydé}} / I_{V6}$	$U_{\text{oxydé}} / U_{V6}$
400 °C	3.5	2.7
450 °C	5.4	2.4
470 °C	3.3	1.9

Tableau 2: Rapport des vitesses de germination et de croissance mesurées sur le ruban oxydé et sur le ruban original pour 3 températures de recuit.

Sur la base des figures et du tableau précédents, il est possible de faire les constatations préalables suivantes:

Tout d'abord, les cinétiques de germination, tout comme celles de croissance, se différencient nettement des valeurs trouvées sur les rubans originaux V4, V6 et V8, et les différences observées ne peuvent pas être attribuées à l'incertitude de mesure. En effet, à chaque température le comportement du ruban oxydé par rapport aux 3 rubans originaux peut être schématisé comme à la figure 29. On remarque que la droite correspondant au cas oxydé se distingue bien du secteur dans lequel on mesure tous les points correspondant aux rubans de base.

En ce qui concerne la vitesse de croissance, son augmentation de presque 3 fois est indépendante du mécanisme précis de germination et indique un changement de composition global de ce ruban oxydé. L'interprétation de la cinétique de germination, à savoir si elle a lieu de manière hétérogène, par exemple sur des particules d'oxyde formées à l'intérieur du ruban, ou au contraire si elle est aussi liée à un changement de composition, est plus complexe et nécessite un examen plus approfondi. Une analyse plus détaillée sera faite dans le chapitre suivant, où l'on utilisera aussi, pour la confirmer, d'autres résultats obtenus à partir des particules de SiO_2 dispersées dans le ruban.

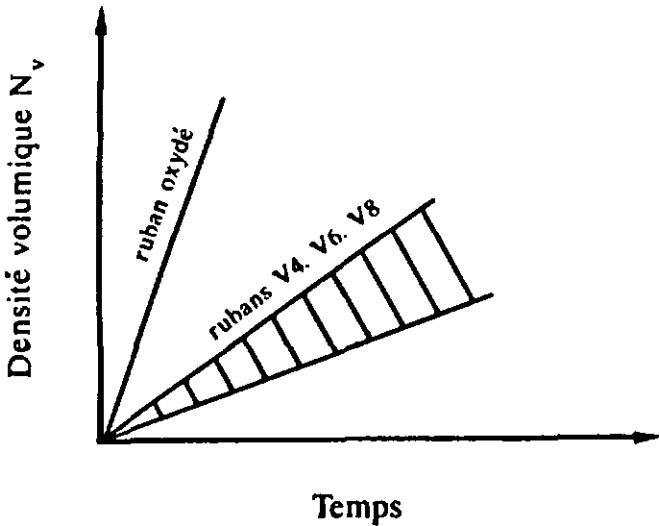


Figure 29: Schéma représentatif de la pente que l'on obtient pour la vitesse de germination ou de croissance sur le ruban oxydé par rapport aux valeurs mesurées sur les 3 rubans originaux qui se trouvent toutes dans la surface hachurée.

Néanmoins, si l'on considère le début de la transformation, on constate que le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire, pour la croissance et pour la germination, a considérablement diminué et tend même à disparaître dans certains cas. Cette diminution de la période transitoire peut certainement être attribuée au changement de composition qui a été relevé, et qui conduit donc (comme nous le confirmerons) à un alliage moins stable, sur lequel la germination est facilitée.

§ 3.4. Effets de l'addition de particules dispersées

Les résultats décrits jusqu'ici, ainsi que les comportements révélés par les différentes expériences effectuées sur nos rubans, illustrent la difficulté d'interpréter l'effet de tel ou tel paramètre sur la germination, et montrent que l'origine et les mécanismes conduisant à cette germination demeurent vagues ou hypothétiques. De même, les paramètres importants régissant et contrôlant cette transformation ne sont pas décelables a priori.

En fait, l'injection de différents types de particules à l'intérieur du ruban vise différents buts: tout d'abord, cette expérience devrait nous permettre d'obtenir des renseignements précieux nous permettant d'interpréter plus précisément les mesures faites jusqu'ici. Ensuite, la possibilité de créer une germination hétérogène contrôlable et dont l'origine soit bien visible est attrayante pour l'étude des différents paramètres qui la contrôlent.

Par un choix varié des différentes poudres injectées, et en observant attentivement la possible germination à leur surface par microscope électronique à balayage, il est possible d'établir des critères permettant de contrôler la germination sur ces particules. La sélection des particules à injecter est dictée par quelques propriétés indispensables pour éviter l'altération des rubans, mais aussi par le souci d'obtenir une palette suffisamment large de particules offrant des caractéristiques différentes. Il est évident qu'en ajoutant ces particules, on ne désire pas changer les propriétés et caractéristiques du ruban de base, en particulier il est absolument indispensable de conserver la composition de base de l'alliage, afin de pouvoir comparer les cinétiques de cristallisation. Cela implique entre autre que la quantité de poudre ajoutée doit rester faible pour conserver la même vitesse de trempe. D'autre part, les propriétés

requisés que nous venons de voir limitent le choix des particules puisqu'elles devront présenter une température de fusion suffisamment élevée, une grande stabilité même aux températures où l'alliage est en fusion, et présenter une solubilité négligeable avec notre alliage Ni-Si-B. Comme le montre la référence [98], certains systèmes carbure-métal présentent des eutectiques à relativement faible température (1200-1300 °C), qui pourraient entraîner un changement de composition de l'alliage de base, pour quelque-uns des systèmes considérés. Une autre caractéristique restrictive de ces poudres est leur granulométrie qui doit être limitée entre environ 1 µm, pour permettre encore une bonne observation au MEB, et 10 µm, compte tenu de l'épaisseur d'environ 30 µm de nos rubans. Les particules injectées étant sous forme de fines poudres de qualité commerciale, elles peuvent présenter des spectres de taille plus ou moins larges.

Les différentes particules considérées dans le cadre de ce travail, accompagnées de quelque-unes de leurs propriétés déterminantes, sont présentées dans le tableau 3. Les renseignements contenus dans ce tableau ont été tirés des références [99,100,101]. En relation avec les impuretés les plus susceptibles d'être trouvées dans le ruban original, notre choix s'est limité à des carbures, des nitrures et des oxydes. Toutefois, le tableau 3 montre que l'on dispose tout de même d'un éventail assez large de propriétés. Par exemple, les densités s'étendent sur une gamme étendue, différentes structures cristallines sont disponibles, et la stabilité, définie ici par l'enthalpie de formation, est très variable.

Cette dernière propriété est a priori très importante puisqu'elle est étroitement liée aux forces de liaison et donc à l'énergie de surface. En effet, une grande stabilité conduit à une énergie de surface élevée, et donc à une faible affinité pour des liaisons externes avec une autre phase. La mauvaise mouillabilité qui en résulte, explique en bonne partie la difficulté expérimentale de faire pénétrer ces particules dans le volume. En

ellel, après avoir testé différentes techniques permettant d'introduire ces poudres à l'intérieur du ruban, nous avons conservé la méthode nous paraissant la plus efficace.

Composés	Temp. de fusion Tf [°C]	Densité [g/cm ³]	Structure	Stabilité [kJ/mol]
WC	2780	15.8	hex.	37.7
TiN	2930	5.4	cub.	336.6
TiC	3065	4.9	cub.	183.8
AlN	>2200	3.3	hex.	318.6
W ₂ C	2730	17.3	orthor.	26.4
Al ₂ O ₃	2050	4.25	hex.	1678
SiO ₂	1726	2.5	am.,hex.,cub.	911
SiC	2700	3.2	hex.,cub.	67.0
TaC	3915	14.5	cub.	143.6
TaN	3090	14.1	hex.	252.4
Mo ₂ C	2690	9.2	hex.	17.6
Cr ₂ O ₃	2266	5.21	hex.	1130
BN	3000	2.27	cub.,hex.	254.1

Tableau 3: Liste de tous les types de particules utilisées, avec quelques-unes de leurs propriétés importantes.

Celle-ci consiste à introduire un lingot de l'alliage de base avec une faible quantité de poudre à l'intérieur d'une capsule qui est alors scellée sous vide. Le tout est alors porté à une température supérieure d'environ 50 °C à la température du liquidus de l'alliage de telle sorte qu'il soit bien liquide, puis il est agité vigoureusement jusqu'à la

solidification complète. Même dans ce cas, certains types de particules se sont avérés très difficiles à faire pénétrer à l'intérieur du volume. Si bien que pour celles-ci, la densité de particules était si faible que la détection d'une seule de ces particules nécessitait l'examen d'une longueur importante de ruban. Les poudres présentant cette singularité, et qui ont donc été éliminées pour l'étude proprement dite, sont les poudres de TiN, de AlN, de Al₂O₃, de TaN, de Cr₂O₃ et de BN.

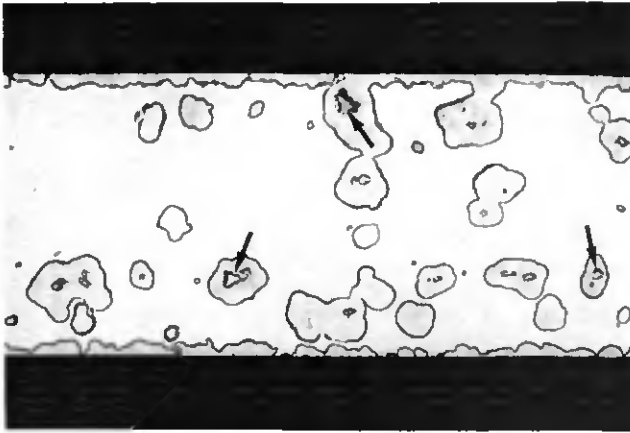
Deux autres types de poudres, SiC et Mo₂C, ont également posé des problèmes lors de leur étude. Ces composés, dont l'enthalpie de formation est faible (moins de 100 kJ/mol), se dissolvent partiellement pendant la préparation du ruban, en raison de la formation d'un eutectique avec l'alliage de base. Cela se vérifie aisément en faisant une microanalyse ponctuelle en des endroits proches de ces particules où l'on détecte par exemple la présence de Mo. On vérifie aussi que, pour ces deux composés, la forme initiale facettée des particules a changé et conduit à des interfaces ciselées.

Ainsi l'étude initialement prévue sur la germination hétérogène provoquée par la présence des particules a finalement porté sur 5 types de poudres: WC, TaC, TiC, W₂C et SiO₂. Les 4 carbures présentent un intérêt considérable puisqu'ils ont des particularités et des propriétés bien différentes l'un de l'autre. Ils représentent par exemple 3 structures cristallines différentes: cubique pour TaC et TiC, hexagonale pour WC et orthorhombique pour W₂C. En outre, la comparaison des cinétiques de cristallisation mesurées autour de TaC et TiC peuvent fournir des renseignements intéressants compte tenu du fait qu'ils ont une stabilité assez proche l'une de l'autre (144 kJ/mol et 188 kJ/mol d'enthalpie de formation respectivement), la même structure cristalline et un paramètre de maille voisin (4.44 Å et 4.35 Å respectivement).

Enfin, l'étude des particules de SiO₂ est de première importance puisqu'il s'agit certainement de l'oxyde le plus intéressant pour notre alliage Ni-Si-B. L'oxyde de

silicium est, comme nous l'avons déjà vu, un des contaminants les plus probables, et l'introduction de ce type de particules devrait nous permettre de décrire plus précisément son effet.

Parmi les 5 composés cités ci-dessus, WC et TaC ont présenté les plus grandes facilités expérimentales. Ils permettent d'obtenir aisément une densité de particules suffisante pour l'étude, et donnent une dispersion régulière et homogène de particules à l'intérieur du ruban. La figure 30 est une photo obtenue par microscopie optique, qui donne une bonne vue d'ensemble de la dispersion des particules de WC dans le volume du ruban, et autour desquelles on distingue une cristallisation déjà avancée après un recuit de 50 heures à 400 °C.



20 μm

Figure 30: Photo en microscopie optique, obtenue à partir d'une coupe transversale d'un ruban contenant des particules de WC dispersées, et autour desquelles la cristallisation apparaît de manière très prononcée après un traitement de 50 heures à 400 °C.

Les 3 derniers composés, TiC, W₂C et SiO₂, présentent davantage de complications expérimentales en vue d'obtenir une densité de particules suffisante. Ainsi, leur densité dans les rubans que nous avons utilisés est beaucoup plus faible que précédemment. Pour TiC et SiO₂, la raison en est leur stabilité élevée, comme pour les autres particules précédemment décrites, tandis que pour W₂C, il s'agit d'une question de taille, ces poudres de W₂C ayant en effet une granulométrie beaucoup plus grossière que les autres et seul un faible pourcentage de particules tombe dans le domaine limité par notre étude.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons décrire successivement les observations, les mesures et les cinétiques observées sur chaque type de particule:

3.4.1. le carbure de tungstène (WC)

Les poudres de WC utilisées ont une taille moyenne de 0.85 µm, et ce carbure a une structure hexagonale avec des paramètres de maille de $a = 2.91 \text{ \AA}$ et $c = 2.84 \text{ \AA}$. En raison de la position des atomes de carbone dans la maille, (1/3, 2/3, 1/2), la forme d'équilibre de ces particules peut être un prisme de base hexagonale ou triangulaire [102] comme représenté schématiquement à la figure 31. Ces formes se retrouvent effectivement sur la plupart de nos particules de WC, comme le montre la vue générale de la figure 32, obtenue par microscopie électronique à balayage. La photo de la figure 32 a été obtenue à partir d'un ruban dans lequel on a dispersé des particules de WC (selon la méthode décrite au paragraphe § 2.1), et qui a ensuite été poli mécaniquement et finalement attaqué chimiquement pour mieux faire ressortir les particules de la matrice. Ainsi, les faces planes de ces particules sont clairement visibles et permettent l'observation et la quantification de la cristallisation.

Comme les particules de WC présentent l'opportunité de permettre de mesurer de manière fiable les vitesses de germination et de croissance de même que l'angle de germination θ (voir figure 4), nous les avons étudiées à 4 températures différentes, afin de pouvoir en déduire une énergie d'activation correspondant à la germination hétérogène sur ces particules. Cette valeur est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de déduire l'énergie d'activation correspondant au cas homogène, en utilisant les relations (1.10) et (1.11), et dans lesquelles on a pu déterminer $\Delta G_{\text{hétéro}}$ et θ à partir des mesures sur les particules. Cette valeur calculée pour la germination homogène peut alors être utilisée en la comparant avec celle obtenue sur le ruban original, ce qui permet de préciser ainsi les types de germination possibles dans le volume sans particule ajoutée.

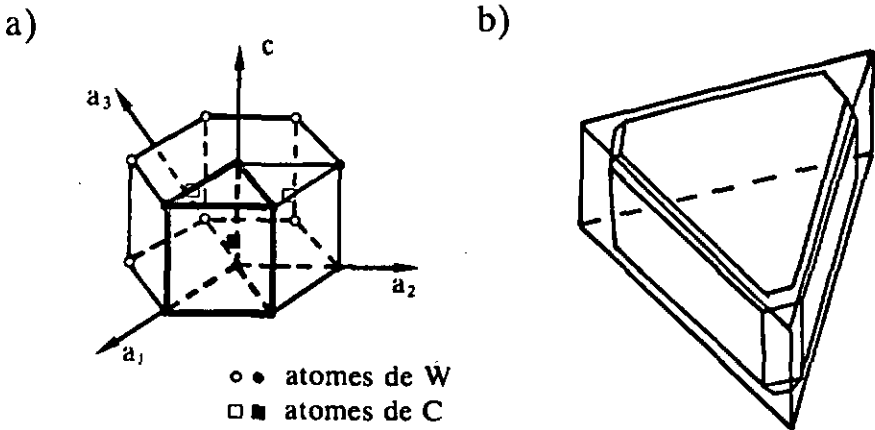


Figure 31: a) Maille élémentaire de WC avec les directions principales et la position des atomes, b) Schéma de la forme d'équilibre des particules de WC.

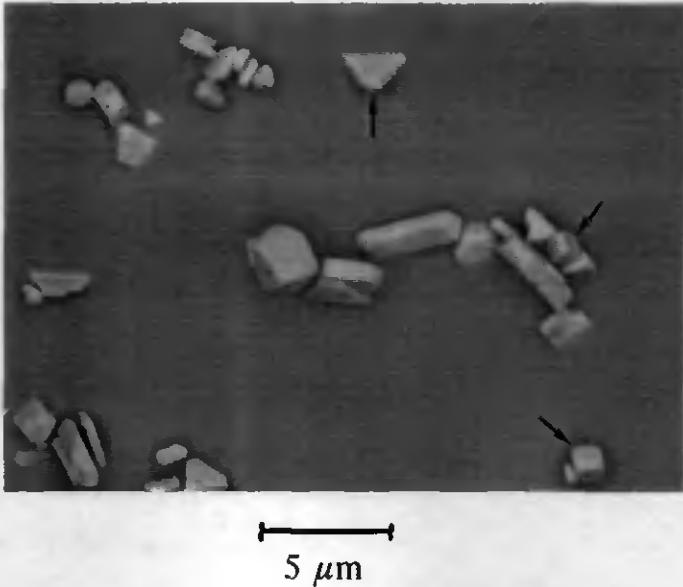


Figure 32: Photo montrant la dispersion de particules de WC de forme caractéristique (flèches) dans un ruban à l'état coulé, et obtenue par MEB (électrons secondaires).

Les 3 photos de la figure 33 montrent les cristaux qui apparaissent sur les faces prismatiques des particules de WC à des stades plus ou moins avancés de la cristallisation, et pour 3 températures de recuit différentes: 400 °C, 425 °C et 450 °C. Les 3 exemples de cette figure montrent que l'on peut assez facilement mesurer la taille et le nombre de cristaux qui apparaissent sur les faces visibles. En répétant cette opération pour différents temps de recuit, il est alors possible de déterminer les cinétiques de germination et de croissance. Ces photos ont été obtenues de la même manière que celle de la figure 32 en polissant mécaniquement le ruban contenant la dispersion de particules, et en lui faisant subir ensuite une légère attaque chimique dans le but d'extraire un peu les faces de ces particules. Des mesures faites dans les

mêmes conditions sur des échantillons non-attaqués et attaqués comme sur la figure 33, montrent que les cristaux ne sont pas touchés par cette attaque et qu'ils gardent les mêmes dimensions.

Une autre grandeur utile que l'on peut mesurer sur ces particules de WC est l'angle θ entre la surface de la particule et le bord du cristal formé, comme schématisé à la figure 4.

La technique utilisée pour la mesure réelle de cet angle est la suivante: on considère un cristal qui n'a pas été coupé par le polissage et on cherche à le placer dans une position favorable, où l'effet de projection peut être négligé. Ceci peut être fait en faisant subir une rotation ou en inclinant l'échantillon dans le MEB, afin de pouvoir mesurer convenablement l'angle créé entre le cristal et la surface de la particule. Cette mesure a été répétée sur environ 40 cristaux et la valeur moyenne trouvée pour l'angle θ est de 70° , avec un écart-type de $\pm 4.5^\circ$.

Sur la figure 34 a), b), c) et d), on a reporté les densités de cristaux mesurées sur les faces prismatiques de WC aux températures de recuit de 400°C , 425°C , 450°C et 470°C respectivement. Il faut noter que le plage de mesure est très restreinte dans certains cas, car alors qu'aux temps de recuit courts on ne voit encore aucun cristal, on atteint très rapidement un temps où les cristaux se superposent et où la mesure devient difficile. Les grandes barres d'erreur reportées sur le graphique proviennent de cette difficulté de mesure, mais aussi des différences marquées que l'on observe d'un cristal à l'autre. Compte tenu de ces incertitudes, on remarque que pour les 4 températures considérées, le nombre de cristaux augmente de manière continue et linéaire, aussi longtemps qu'ils sont dénombrables, et ceci sans que l'on puisse noter un temps d'incubation significatif au début du processus. Le fait qu'il n'apparaisse pas de temps d'incubation notable pour la germination sur ces particules de WC indique que la formation des germes se fait ici de manière beaucoup plus rapide que dans le volume du

ruban, où l'absence de sites favorables conduit à des temps d'incubation importants. Ainsi, on a un processus de germination qui diffère un peu d'un cas à l'autre: dans les rubans originaux, l'établissement d'une vitesse de germination stationnaire est lent puisque les embryons doivent être créés, alors que dans le cas des rubans contenant des particules, celles-ci facilitent la formation d'embryons et permettent une germination constante plus rapidement.

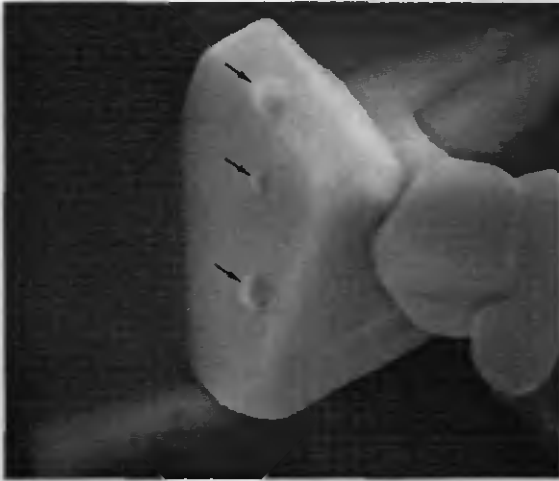
De plus, aucune saturation n'a pu être mise en évidence durant le processus de germination, si bien qu'à chaque température la transformation est caractérisée par une vitesse de germination constante. Celle-ci passe d'une valeur de $7.5 \cdot 10^7$ cristaux/m²s à 400 °C à $1.9 \cdot 10^{11}$ cristaux/m²s à 470 °C.

De même, la figure 35 a), b), c) et d) représente les tailles maximum des cristaux mesurées à 400 °C, 425 °C, 450 °C et 470 °C respectivement. On retrouve ici aussi une croissance continue et constante, dont la vitesse passe de $1 \cdot 10^{-11}$ m/s à 400 °C à $2 \cdot 10^{-9}$ m/s à 470 °C. Ces cinétiques de croissance concordent bien avec les valeurs que l'on avait mesurées sur les rubans originaux (dans les limites de la précision expérimentale), et prouvent ainsi que la composition de base de notre alliage n'a pas été modifiée.

Comme pour le ruban original, en utilisant une relation d'Arrhénius, c'est-à-dire en représentant le logarithme de la vitesse de germination et de croissance en fonction de l'inverse de la température, on obtient une énergie d'activation apparente décrivant ces cinétiques. Pour la germination à la surface de WC, on obtient une valeur de 457 kJ/mol, tandis que la croissance est caractérisée par une valeur de 310 kJ/mol.

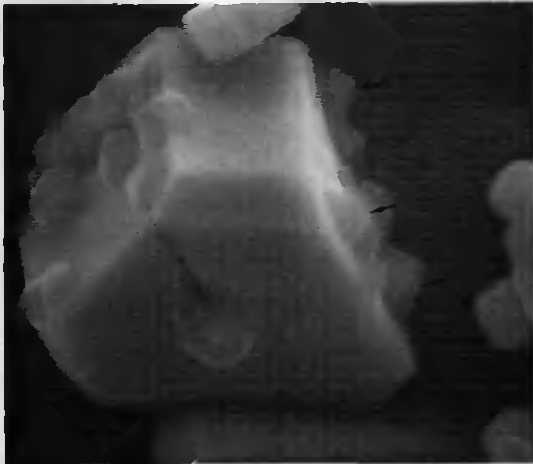
Comme on peut le relever clairement sur les photos de la figure 33, ces particules de structure hexagonale présentent un effet considérable d'anisotropie de la cristallisation. Les cinétiques sur la face basale étant beaucoup plus lentes, il a fallu

a)



1 μm

b)



1 μm

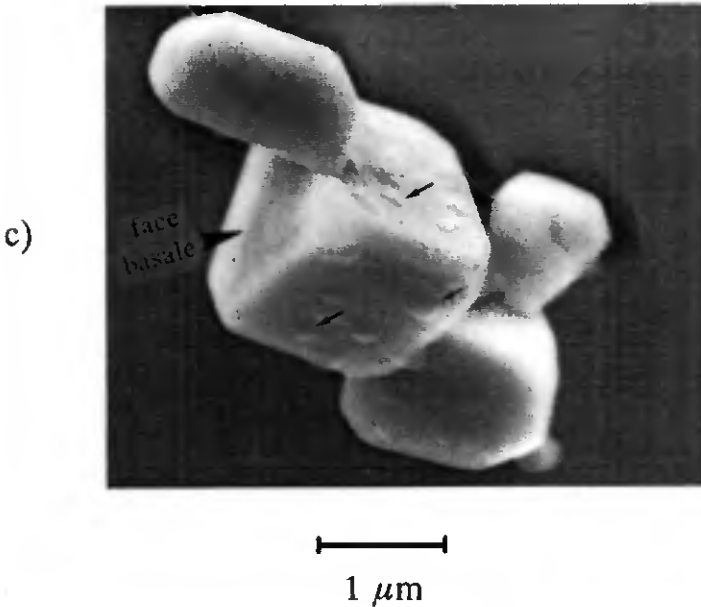
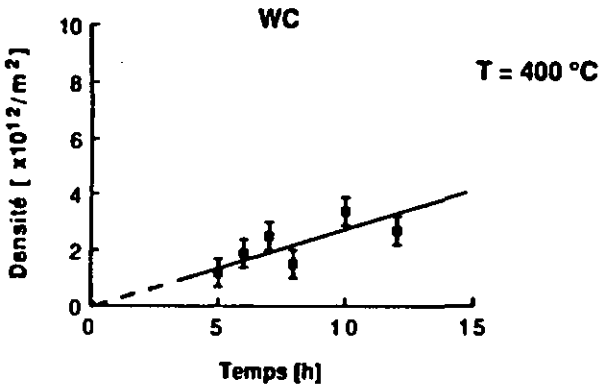


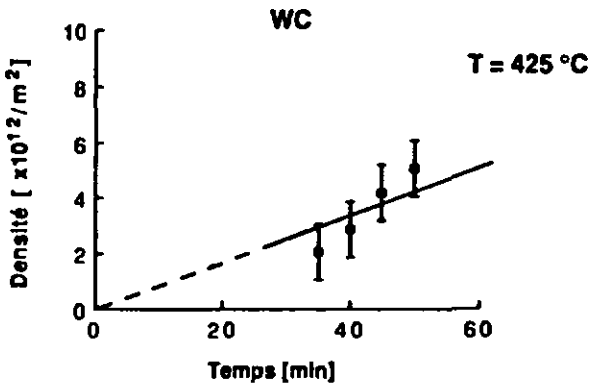
Figure 33: Photos à plus fort grossissement de particules de WC obtenues par MEB (électrons secondaires) et sur lesquelles on aperçoit les cristaux indiqués par des flèches.

- e) Après 5 heures à 400 °C: tout début de la cristallisation, on distingue nettement 3 cristaux sur les faces prismatiques.
- b) Après 50 min. à 425 °C: cristallisation plus avancée, certains cristaux permettent de mesurer un angle θ .
- c) Après 5 min. à 450 °C: cristallisation uniforme sur les faces prismatiques, alors que sur la face basale (triangulaire) on n'aperçoit aucun cristal.

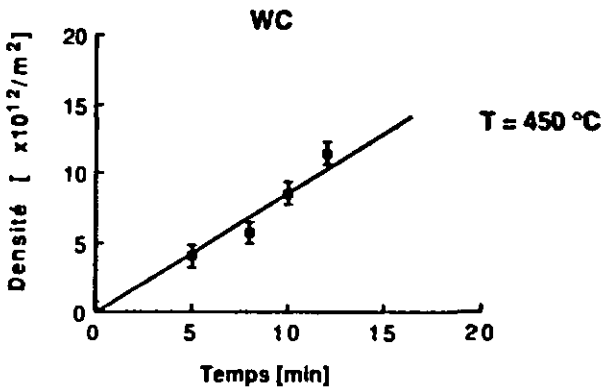
a)



b)



c)



d)

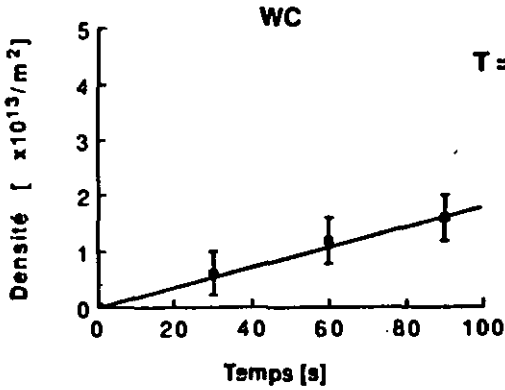
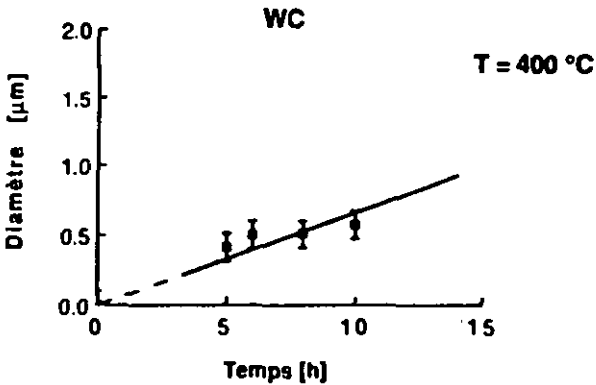


Figure 34: Densité surfacique de cristaux, mesurée sur les faces prismatiques de WC en fonction du temps de recuit, aux températures de: a) 400 °C, b) 425 °C, c) 450 °C, d) 470 °C.

a)



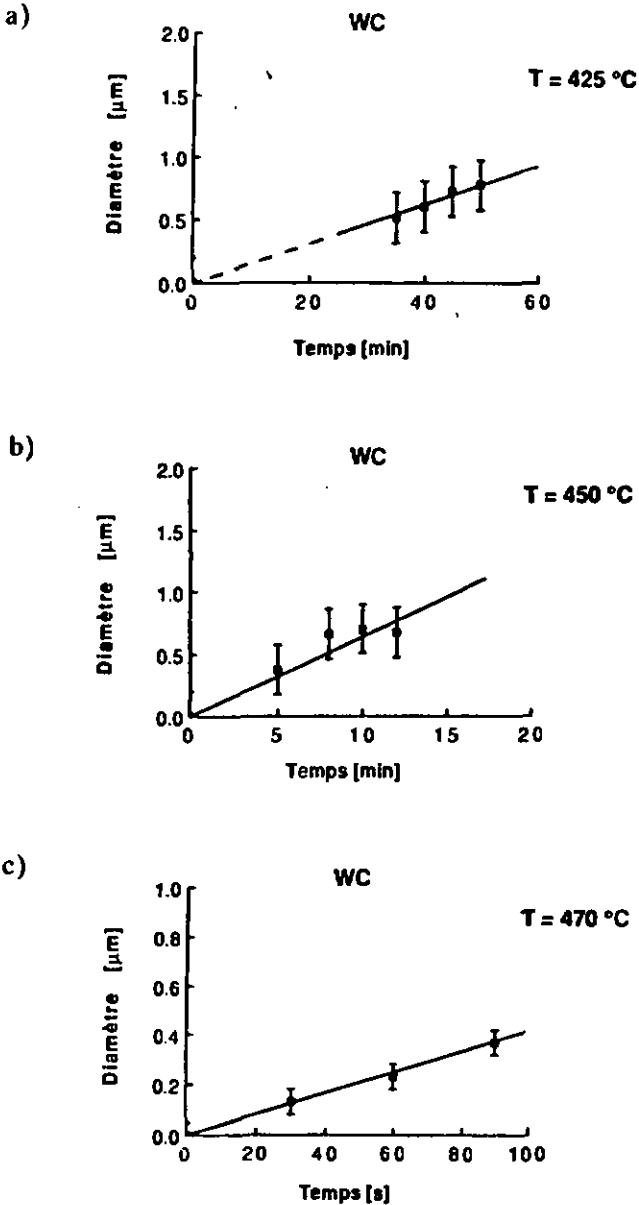


Figure 35: Diamètre maximum des cristaux qui apparaissent sur les faces prismatiques de WC pour différents temps de recuit, aux températures da: a) 400 °C, b) 425 °C, c) 450 °C, d) 470 °C.

avoir recours à des traitements thermiques beaucoup plus longs, de l'ordre de 20 à 30 minutes à 450 °C, pour réaliser les mêmes mesures que sur les faces prismatiques. Pour des temps aussi longs, ces dernières sont déjà complètement cristallisées et les cristaux formés sur ces faces débordent sur les faces basales.

La cinétique de germination sur ces faces n'a été déterminé qu'à 450 °C, afin de pouvoir la comparer avec la cinétique des faces prismatiques. Les valeurs obtenues sur ces faces basales reflètent un échantillonnage moins grand et un nombre de mesures plus faible et sont donc entachées d'une plus grande incertitude. Néanmoins, les ordres de grandeur trouvés sont bien représentatifs. La vitesse de germination calculée sur l'ensemble de ces faces donne une valeur de $2 \cdot 10^8$ cristaux/m²s, soit environ 2 ordres de grandeur plus lente que la vitesse mesurée sur les faces prismatiques. La raison de cette grande différence entre les cinétiques de germination sur les faces prismatiques et basales sera expliquée plus loin, lorsqu'on examinera les interfaces qui se forment entre les plans de ce type de particule et le cristal formé Ni₃B.

3.4.2. Le carbure de tantale (TaC)

Les poudres de TaC dont nous nous sommes servi ont un spectre de taille étroit, avec une valeur moyenne de 0.9 µm. Leur forme est bien facétée et se situe entre un cube et un parallépipède rectangle; elles se présentent souvent dans le ruban sous forme de petits agglomérats. La figure 36 est une illustration de cette dispersion de particules de TaC telle qu'on la trouve dans le volume du ruban à l'état coulé. Leur structure cristalline est cubique, avec un paramètre de maille de $a = 4.44 \text{ \AA}$ et correspond à un réseau cristallin pareil à la structure de NaCl.

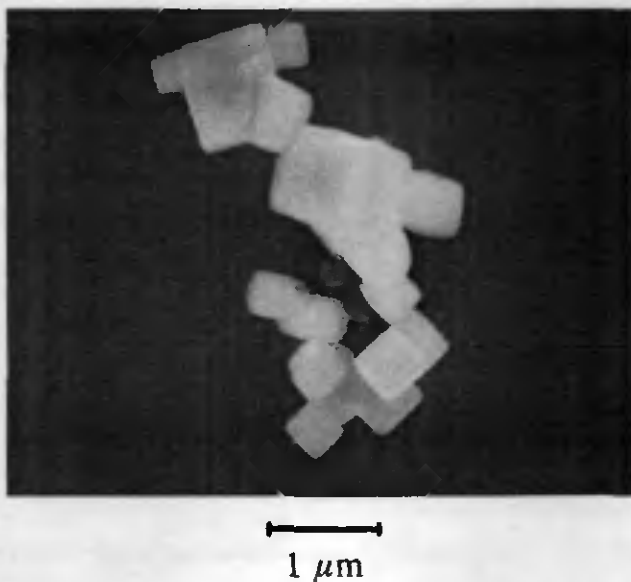


Figure 36: Photo obtenue par MEB (électrons secondaires) et montrant la dispersion de particules de TaC de forme caractéristique dans un ruban à l'état coulé que l'on a attaqué chimiquement pour extraire un peu les particules.

Deux exemples de cristallisation autour de ces particules de TaC pour la température de recuit de 450 °C sont donnés à la figure 37 e) et b). Dans ce cas aussi, il faut remarquer que les temps de recuit permettent une mesure adéquate des cristaux sont très restreints, ce qui nous impose de choisir des points très rapprochés. Par exemple, un recuit de 12 minutes à 450 °C crée déjà un bord continu cristallisé autour des particules où les cristaux se confondent.

A 450 °C, la densité de cristaux apparents à la surface et leur taille maximale sont reportées sur la figure 38 a) et b). Les vitesses de germination et de croissance correspondantes sont constantes et ne laissent apparaître aucune saturation en fin de

processus. A cette température de recuit, la densité maximale de cristaux atteint $3 \cdot 4 \cdot 10^{13}$ cristaux / m^2 , et la vitesse de germination donnée par la pente de la droite correspond à une valeur de $6 \cdot 10^{10}$ cristaux / $m^2 \cdot s$. La vitesse de croissance est quant à elle conforme aux valeurs trouvées précédemment puisqu'on obtient ici $4,5 \cdot 10^{-10}$ m/s.

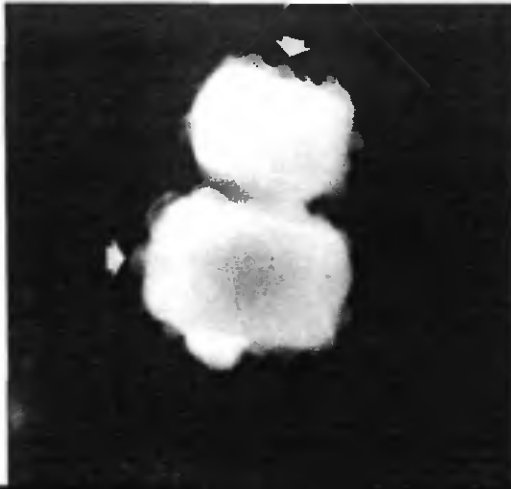
Comme précédemment sur les particules de WC, il a été possible de mesurer l'angle θ entre les cristaux et la face des particules TaC. Cette mesure a été faite sur quelques cristaux bien distincts et placés dans une situation favorable. La valeur moyenne obtenue est de $\theta = 66^\circ$.

Remarquons encore pour terminer cette description qu'aucun effet d'anisotropie n'est visible sur ce type de particules, et que chaque face donne une germination régulière et uniforme.

3.4.3. Le carbure de titane (TiC)

Comme déjà relevé plus haut, les particules de TiC présentent quelques analogies avec celles de TaC. Tout d'abord, elles ont la même structure cubique avec un paramètre de maille très proche de 4.32 Å. D'autre part, leurs enthalpies de formation sont voisines avec 188 kJ/mol pour TiC, contre 144 kJ/mol pour TaC. Cependant, fait important, selon l'analyse faite par le fournisseur, la quantité d'oxygène peut atteindre pour cette taille de poudre de 1.3 μm en moyenne, une valeur maximale de 0.6% poids. Cette quantité élevée d'oxygène, que l'on peut supposer être localisée en partie à la surface, doit être prise en considération dans l'interprétation des résultats qui sera faite par la suite. Notons encore que la taille de ces poudres de TiC est moins bien définie que pour

a)



b)



1 μm

Figure 37: 2 exemples de cristellisation après un recuit de 8 minutes à 450 °C sur des particules de TaC dispersées dans le ruban et que l'on a légèrement attaqué chimiquement, observés à fort grossissement dans le MEB (électrons secondaires). Quelques cristaux sont indiqués par des flèches.

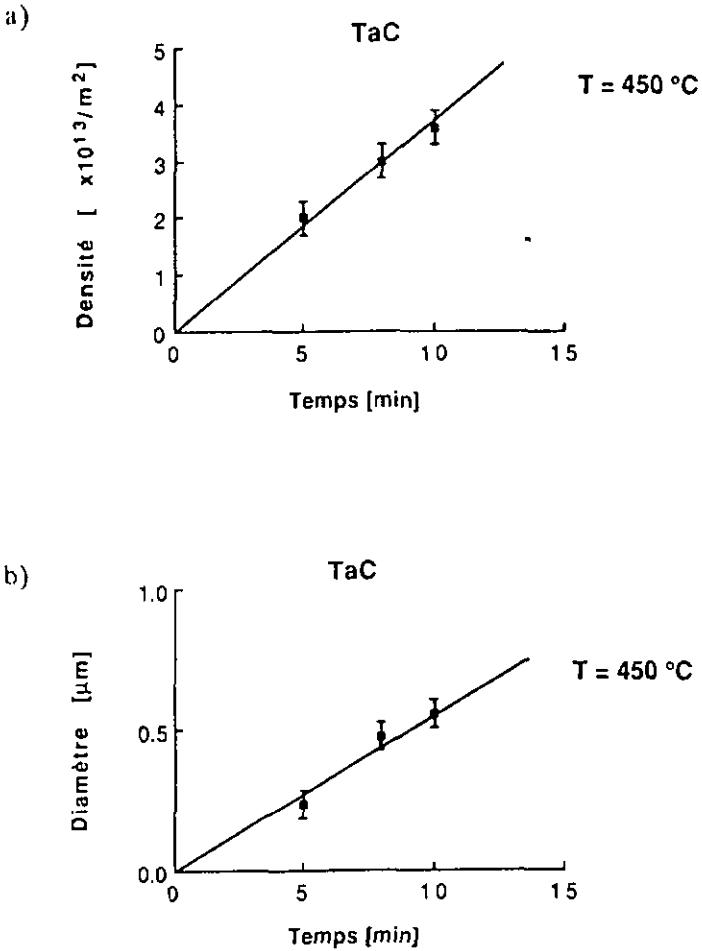


Figure 38: a) Densité surfacique de cristaux observée sur la face de particules de TaC pour différents temps de recuit à 450 °C.

b) Diamètre maximum des cristaux observés sur TaC en fonction du temps de recuit à 450 °C.

TaC ou WC, avec des particules très fines et des morceaux plus grossiers. Dans le ruban, ces poudres apparaissent sous forme très arrondie, où les angles vifs ont disparus et les interfaces formées sont bien souvent moins distinctes qu'auparavant. Un exemple représentatif de la morphologie observée est reporté à la figure 39, où cette particule a été observée au MEB dans le volume du ruban à l'état coulé. Cette figure est instructive lorsqu'on la compare avec la figure 36 représentant les particules de TaC, et nous sera utile pour expliquer les différences de cinétique de cristallisation observées entre ces 2 types de particules qui ont pourtant des paramètres cristallographiques voisins. On peut aussi remarquer que la forme ellipsoïdale de ces particules de TiC prête à confusion avec les cristaux qui apparaissent dans le volume du ruban. De plus, les cristaux formés à leur surface sont eux-mêmes moins distincts. Notons d'emblée que les cinétiques trouvées sont beaucoup plus lentes que sur TaC, particulièrement la vitesse de germination. Les tailles des cristaux mesurées après recuit à 450 °C pendant 15 à 50 minutes sont indiquées à la figure 40 a). La vitesse de croissance correspondante est de $2 \cdot 10^{-10}$ m/s, soit environ 2 à 3 fois plus lente que celle mesurée sur TaC et WC.

En raison des difficultés expérimentales évoquées ci-dessus, la densité de cristaux n'a pu être mesurée raisonnablement que pour 2 temps de recuit. Ces 2 points sont reportés sur la figure 40 b), et la densité maximale mesurée se situe à environ $6 \cdot 10^{12}$ cristaux/m². En supposant que la vitesse de germination est constante, comme c'était le cas précédemment et comme le laisse entrevoir la position de ces 2 points, on peut tracer une droite reliant ces points à l'origine et en déduire une valeur de la vitesse de germination. Le calcul donne $5 \cdot 10^9$ cristaux/m²s, ce qui est plus d'un ordre de grandeur plus lent que sur les particules de TaC.

Sur ces particules, aucune situation favorable permettant la mesure de l'angle θ n'a été trouvée.

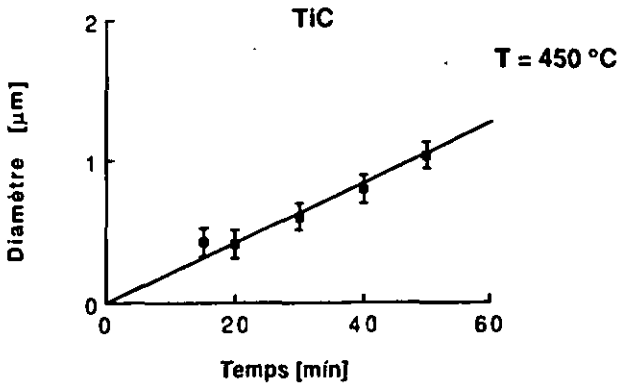
3.4.4. La 2^e phase du carbure de tungstène (W_2C)

Les poudres de W_2C utilisées dans ce travail présentent la particularité d'être de grande taille, soit en moyenne entre 80 et 100 μm , mais avec cependant un faible pourcentage de taille plus petite. Ainsi, les particules de taille utile et permettant d'être comparées avec les précédentes sont très rares dans notre ruban. De plus, les formes rencontrées semblent moins caractéristiques et plus diverses que dans WC.



Figure 39: Exemple représentatif de la forme d'une particule de TiC telle qu'on la trouve dans le ruban à l'état coulé (photo au MEB avec le signal des électrons secondaires).

a)



b)

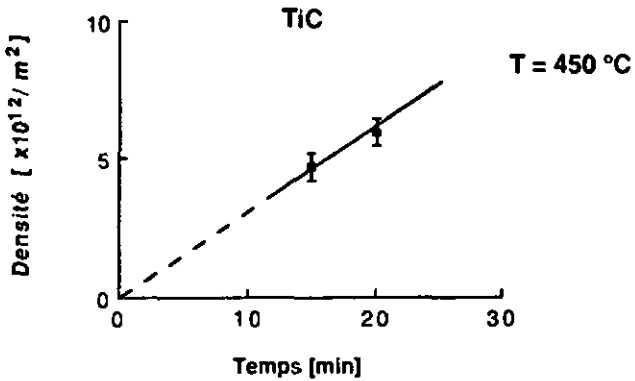


Figure 40: a) Diamètre maximum des cristaux observés sur TIC en fonction du temps de recuit à 450 °C.

b) Densité surfacique de cristaux observée sur les faces des particules de TIC pour différents temps de recuit à 450 °C.

Cette phase du carbure de tungstène a une structure orthorhombique dont les paramètres de maille sont $a = 4.72 \text{ \AA}$, $b = 6.03 \text{ \AA}$ et $c = 5.18 \text{ \AA}$ et dont la maille élémentaire contient 12 atomes.

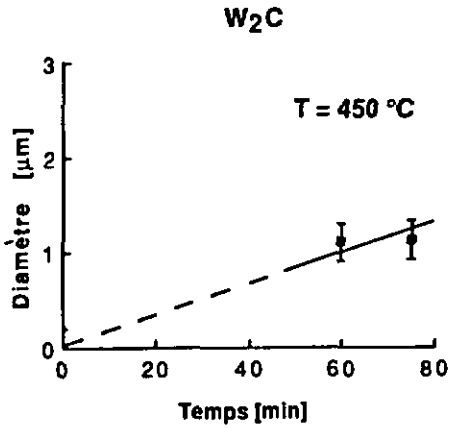
On se trouve à nouveau dans une situation proche de TiC où les cinétiques sont lentes et où les temps favorables à la mesure sont très restreints. Néanmoins, par analogie avec les mécanismes décrits sur d'autres particules et en raison de la linéarité des vitesses de croissance et de germination trouvées jusqu'ici, les 2 points reportés sur la figure 41 a) et b) sont suffisants pour avoir une bonne approximation des cinétiques. Sur la figure 41 a), la droite tracée entre l'origine et les 2 tailles de cristaux mesurées donne une vitesse de croissance de $3 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$. De même, sur la figure 41 b), la pente de la droite correspond à une vitesse de germination de $6 \cdot 10^8 \text{ cristaux/m}^2\text{s}$, ce qui est environ 20 x plus lent que sur WC.

Pour ces particules aussi, l'explication des cinétiques que l'on reporte ici sera donnée plus loin en relation avec l'étude des interfaces des cristaux Ni_3B avec les plans de W_2C .

3.4.5. L'oxyde de silicium (SiO_2)

L'étude de la cristallisation sur des particules de SiO_2 bien observables est importante en rapport avec les expériences décrites précédemment. La mesure de l'efficacité de ces particules en tant que sites de germination hétérogène nous fournira des renseignements précieux pour l'interprétation des cinétiques mesurées sur les rubans sans particules, et plus particulièrement sur le ruban oxydé. En effet, si la

a)



b)

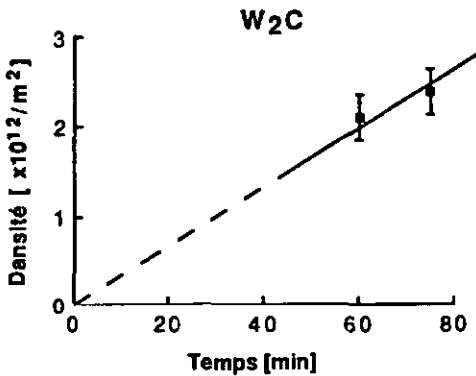


Figure 41: a) Diamètre maximum des cristaux observés sur W₂C en fonction du temps de recuit à 450 °C.

b) Densité surfacique de cristaux observée sur les faces des particules de W₂C pour différents temps de recuit à 450 °C.

germination avait lieu de manière hétérogène sur ces rubans, on peut penser a priori que des impuretés d'oxydes telles que le SiO_2 seraient des sites privilégiés. Ainsi, connaissant l'efficacité de ces particules et les cinétiques de germination qu'on y trouve, on pourrait alors estimer la densité volumique de ces impuretés nécessaire pour expliquer les densités de cristaux que l'on a mesurées dans le volume des rubans. Dans ce but, deux types de poudre de SiO_2 provenant de fournisseurs différents ont été utilisés pour être injectés dans les rubans. Elles sont caractérisées par des tailles différentes, jusqu'à $40 \mu\text{m}$ dans un cas, alors que l'autre contient 90% de particules plus fines que $6 \mu\text{m}$. Les 2 types ont cependant la même structure hexagonale correspondant au " low quartz ".

Dans les 2 cas, la densité de particules que l'on trouve à l'intérieur du ruban est très faible, et le comportement face à la cristallisation est le même. De plus, la forme arrondie et souvent ellipsoïdale de ces particules, de même que l'absence d'élément caractéristique de la particule que l'on ne trouve pas dans le ruban de base, ne facilite pas leur détection. Malgré ces difficultés expérimentales, plusieurs particules de SiO_2 ont pu être mises en évidence sur des échantillons recuits à $450 \text{ }^\circ\text{C}$. En observant successivement des rubans traités de plus en plus longtemps, et même pour des stades déjà avancés de la cristallisation volumique, aucun cristal germiné de manière hétérogène à la surface de ces particules n'a pu être observé. Dans ces conditions, nous avons choisi un traitement thermique le plus long possible, pour lequel nous avons observé un maximum de particules, ceci dans le but de donner une limite supérieure indicative pour la germination. En supposant que dans ce cas on observe au plus un cristal, et compte tenu de la surface totale mesurée, on peut affirmer que la vitesse de germination dans le cas de SiO_2 est de toute façon inférieure à $5 \cdot 10^6$ cristaux/ m^2s . En l'absence de valeur plus précise, cette borne supérieure nous fournit tout de même une indication importante sur la faible qualité de germination de ces particules de SiO_2 .

§ 3.4.6. Résumé des mesures faites sur les particules dispersées

Ainsi, les cinétiques de germination et de croissance de même que l'angle θ qui ont été mesurés sur ces différentes particules à 450 °C peuvent être résumés à l'aide du tableau 4 suivant.

Particule	Vitesse de germination I_g [$m^{-3}s^{-1}$]	Vitesse de croissance U [m/s]	Angle θ
WC face prismatique	$1.4 \cdot 10^{10}$	$5.5 \cdot 10^{-10}$	$70^\circ \pm 4.5^\circ$
WC face basale	$2.3 \cdot 10^6$	---	$66^\circ \pm 6^\circ$
TaC	$6.0 \cdot 10^{10}$	$4.7 \cdot 10^{-10}$	---
TiC	$5.0 \cdot 10^9$	$3.5 \cdot 10^{-10}$	---
W ₂ C	$5.6 \cdot 10^6$	$2.7 \cdot 10^{-10}$	---
SiO ₂	$\leq 5 \cdot 10^6$	---	---

Tableau 4: Résumé des valeurs trouvées pour les vitesses de germination I et de croissance U , ainsi que pour l'angle θ dans les cas où la mesure était possible sur les différentes particules injectées dans le ruben.

*Nous connaissons la vérité, non
seulement par la raison, mais encore
par le coeur.*

Pascal

Chapitre 4 : Discussion et Interprétation des Résultats



§ 4.1. Les rubans originaux coulés à différentes vitesses

L'étude de base de la cristallisation de l'alliage Ni-Si-B a porté sur 3 rubans de même composition, mais qui ont été obtenus à partir de vitesses de trempe différentes correspondant à des vitesses de roue du melt-spinner de 17, 26 et 36 m/s. Les cinétiques de cristallisation de ces rubans ont été examinées après traitement thermique à différentes températures situées entre 400 °C et 490 °C. Dans chaque cas, nous avons mesuré la taille et la densité des cristaux pour divers temps de traitement, cela afin de déterminer les vitesses de croissance et de germination à chaque température. Comme le montrent les figures 14, 15 et 16 du chapitre précédent, on obtient pour les 3 rubans, et à chaque température étudiée, une relation linéaire entre la densité ou la taille des cristaux et le temps. Cela signifie que dès le moment où le régime stationnaire s'est établi, les vitesses de germination et de croissance sont constantes tout au long du processus de cristallisation et quelle que soit la température considérée. Le tableau 1 du chapitre précédent résume toutes les valeurs obtenues pour la vitesse de germination I et la vitesse de croissance U . Il faut remarquer que l'on observe bien quelques écarts ou incertitudes dus à l'erreur expérimentale d'une part, mais aussi de légères variations de cinétique d'un ruban à l'autre provenant de la préparation. Ces imprécisions sont surtout remarquées sur les mesures des densités, et plus particulièrement aux températures les plus basses. Mais, placées dans le contexte général de la cristallisation aux différentes températures, on constate que toutes les valeurs obtenues à partir de ces 3 rubans se situent dans des plages bien délimitées et relativement étroites, comme cela est représenté à la figure 17. Par exemple, dans la situation la plus défavorable, pour une température donnée, deux points mesurés varient au plus du simple au double, c'est-à-dire que la pente donnant les vitesses peut varier au plus d'un facteur deux entre les différents rubans. Par contre, aucune variation logique ne peut être établie en fonction de la vitesse de trempe, c'est-à-dire que la vitesse de trempe la plus lente ne donne pas forcément lieu à la densité de cristaux la plus élevée ou vice-versa.

Le fait qu'il n'existe pas de corrélation distincte entre la vitesse de trempe et les cinétiques de cristallisation, mais aussi le fait qu'aucune saturation n'apparaît en tin de processus, permet d'exclure une germination sur des sites qui auraient été créés pendant la trempe et seraient gelés dans la structure. En effet, si la germination avait lieu sur de tels germes intrinsèques, étroitement liés à la structure de l'alliage, on s'attendrait à observer une variation nette de la densité avec la vitesse de trempe, comme représentée à la figure 42 a) dans le cas d'une densité élevée de sites disponibles, ou comme à la figure 42 b) dans le cas d'une faible densité qui peut s'épuiser avant la fin de la transformation.

Par contre, si la germination a lieu sur des impuretés ou inhomogénéités liées aux conditions de préparation, telles que l'atmosphère environnante ou la pureté des poudres utilisées, le nombre de cristaux ne va pas varier avec la vitesse de trempe. Dans le cas d'une telle germination hétérogène, il n'est pas possible de la distinguer du cas homogène sur la base des vitesses constantes de germination et de croissance que l'on a obtenues. Comme nous le verrons par la suite, d'autres expériences sont nécessaires pour clairement distinguer ce cas hétérogène extrinsèque du cas homogène. Pourtant, une première indication importante nous est fournie par les valeurs des temps d'incubation τ^* que nous avons obtenues sur les différents rubans examinés, avec et sans particules ajoutées. En effet, les valeurs importantes de τ^* que l'on avait relevées sur les rubans originaux (voir figure 15), qui varient de 20 s. à 490 °C à 21600 s. à 400 °C, permettent d'exclure une germination sur des impuretés ou des particules qui seraient des sites favorables, puisque dans ce cas, comme nous l'avons vu pour la germination à la surface de WC, les valeurs de τ^* sont très faibles ou même nulles. Cette différence observée au début du processus indique bien que dans le cas de la germination volumique, l'embryon cristallin doit être formé, comme dans le cas de la germination homogène, et que l'établissement d'une population stable de germes sur-critiques nécessite un temps τ^* important, compte tenu de la stabilité de notre alliage. Par contre, on a pu constater que cette période initiale transitoire était raccourcie ou disparaissait dès qu'on pouvait favoriser la germination, soit par une diminution de

stabilité (par exemple un changement de composition), soit par l'introduction de particules favorables à une germination hétérogène.

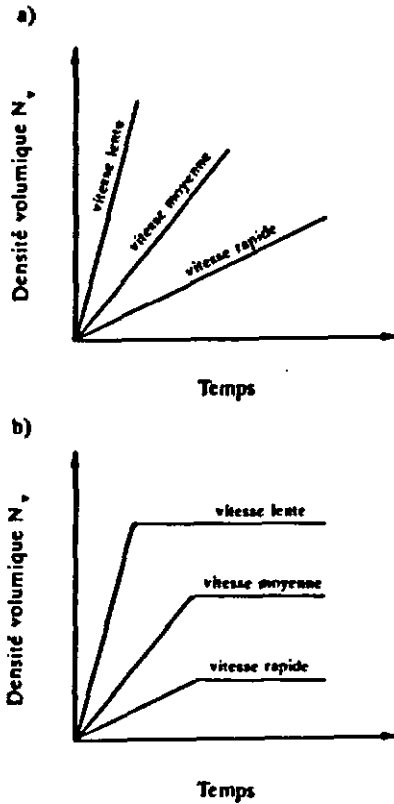


Figure 42: a) Variation de la densité volumique de cristaux si la germination avait lieu sur des sites pré-existants, formés pendant le trempe et dépendent de la vitesse de refroidissement. Leur nombre est suffisamment grand pour obtenir une germination continue sans saturation.

b) Variation de la densité volumique de cristaux si la germination avait lieu sur des sites pré-existants, formés pendant le trempe, mais en nombre limité, donnant lieu à une saturation lorsque ces sites sont épuisés.

L'utilisation des diagrammes de distribution de tailles pour distinguer une germination homogène ou hétérogène est délicate et n'amène que peu de renseignements. Un tel diagramme de distribution, représentatif de ceux que l'on obtient pour d'autres traitements et d'autres températures, est représenté à la figure 19 a). Son interprétation est rendue plus complexe en raison de la présence d'un temps d'incubation τ' en début de transformation, pendant lequel une distribution stable de germes se forme, et donc pendant lequel la vitesse de germination est dépendante du temps et croît jusqu'à sa valeur stationnaire. La présence d'un tel temps d'incubation dans le cas de notre germination sur Ni-Si-B est évidente, si l'on considère les graphiques donnant la densité volumique de cristaux en fonction du temps pour le ruban V6 (figure 15). Comme nous l'avons déjà relevé, à chaque température, on remarque que la droite obtenue coupe l'axe du temps non pas à l'origine, mais en un temps caractéristique qui augmente quand la température diminue. Ainsi le nombre des premiers cristaux qui apparaissent est diminué par rapport au cas stationnaire, et la distribution des tailles qui en résulte est modifiée. Cette modification par rapport à une distribution homogène classique est représentée sur la figure 19 b) et c), où l'on a utilisé des temps d'incubation de 6 et 8 minutes respectivement. Si ces "fittings" permettent bien de retrouver la forme générale de la distribution réelle obtenue, il apparaît toutefois que l'information que l'on peut tirer d'une telle distribution n'est pas suffisamment précise pour pouvoir distinguer sans équivoque une germination hétérogène et une germination homogène comprenant une période transitoire.

Les vitesses constantes de germination et de croissance que l'on a obtenues à chaque température montrent que le mécanisme de cristallisation est caractérisé par l'absence de changement global de la composition chimique entre la phase vitreuse et la phase cristalline. On a donc affaire soit à une cristallisation de type eutectique, caractérisée par une diffusion chimique limitée, soit à une cristallisation de type polymorphique, auquel cas la cinétique de transformation est contrôlée par le mouvement des atomes à l'interface. Toutefois, une étude approfondie de nos cristaux par microscopie électronique à transmission ne nous a permis de mettre en évidence qu'une seule phase.

la phase orthorhombique Ni_3B (voir figure 20). L'aspect particulier des cristaux résulte de la présence de nombreuses macles, qui ont pu être mises en évidence par analyse des figures de diffraction, et qui prouvent que la phase reste la même, mais avec un certain degré de désorientation d'un endroit à l'autre. Ainsi, notre cristallisation est belle et bien de type polymorphique.

Notons aussi que dans la gamme de températures étudiées, soit de 400 °C à 490 °C, les vitesses de germination et de croissance augmentent avec des températures de traitement croissantes comme le montrait la figure 17. Le processus de transformation est donc activé thermiquement, et peut être caractérisé par une énergie d'activation que l'on obtient à partir d'une relation de type Arrhénius. Par conséquent, en représentant le logarithme de la vitesse de germination I en fonction de l'inverse de la température, on obtient, à partir de la pente, la valeur de la somme ΔG_m et ΔG^* , soit respectivement l'énergie nécessaire à un atome pour franchir l'interface et l'énergie nécessaire à la formation d'un germe de taille critique. La valeur de ΔG_m peut être obtenue en utilisant le même type de représentation pour la vitesse de croissance. Le tableau 5 résume les valeurs obtenues à partir de nos mesures des cinétiques pour les 3 rubans trempés aux différentes vitesses. A noter que les valeurs reportées dans ce tableau ne correspondent pas à un même nombre de mesures: par exemple, le ruban trempé à la vitesse intermédiaire, et que l'on va utiliser dans la suite de cette interprétation des résultats, a été étudié à 5 températures différentes. Pour les rubans trempés à vitesse rapide et à vitesse lente, on s'est contenté respectivement de 4 et de 3 températures de mesure. Comme on pouvait s'y attendre conformément aux cinétiques mesurées sur chacun des rubans, les valeurs obtenues tant pour la germination que pour la croissance sont très proches l'une de l'autre et montrant une fois de plus que le même mécanisme régit la cristallisation dans les 3 rubans.

Type du ruban	$\Delta G_m + \Delta G^*$ [kJ/mol] avec l'écart-type	ΔG_m [kJ/mol] avec l'écart-type	ΔG^* [kJ/mol] avec l'écart-type
V4	766 ± 17	262 ± 9	504 ± 19
V6	781 ± 56	274 ± 10	507 ± 57
V8	761 ± 37	280 ± 13	481 ± 39

Tableau 5: Ensemble des énergies d'activation mesurées pour la germination et la croissance sur les 3 rubans de base V4, V6 et V8.

Des valeurs de cet ordre de grandeur ont souvent été reportées dans la littérature pour la cristallisation des verres métalliques [103,79] et la croissance des cristaux [104,78]. De plus, un travail récent sur un alliage Ni-Si-B de composition proche à celui-ci, étudié par calorimétrie différentielle a conduit à une valeur de 490 kJ/mol pour la transformation globale [105]. Cette valeur est un peu supérieure à celle que l'on obtient pour la transformation globale à partir de nos mesures de germination et de croissance. En effet, en utilisant la relation suivante [104] qui permet d'obtenir l'énergie d'activation ΔG_c de la transformation globale à partir des énergies d'activation de germination $\Delta G_m + \Delta G^*$ et de croissance ΔG_m (lorsque la croissance et la germination sont linéaires):

$$\Delta G_c = \frac{1}{4} \left\{ (\Delta G_m + \Delta G^*) + 3 \Delta G_m \right\}$$

On obtient avec nos mesures une valeur de $\Delta G_c = 400$ kJ/mol.

Toutefois, cette analyse appelle le commentaire suivant: Une relation de type Arrhénius ne s'applique de manière stricte uniquement si les termes pré-exponentiels U_0 et I_0 , de même que les termes d'énergie ΔG_m et ΔG^* , sont indépendants de la température. Or, dans le cas de la germination et de la croissance, cette condition n'est pas strictement vérifiée puisqu'il existe une dépendance en température au travers du

terme pré-exponentiel de fréquence, de l'énergie d'interface γ et du terme ΔG_v contenu dans ΔG^* . Cependant, si l'on applique la loi d'Arrhénius de manière locale, sur une plage de température restreinte, l'influence de ces termes dépendant de la température sur la courbe obtenue sera faible et permettra donc d'en déduire un bon ordre de grandeur de l'énergie d'activation. Par contre, toute extrapolation sur une plage de températures plus étendue n'est pas permise et peut conduire à des résultats erronés en raison de cette dépendance. En particulier, il n'est pas possible dans ce cas de déduire une valeur du terme pré-exponentiel à laquelle on puisse donner une signification physique. Il faut aussi remarquer que les valeurs d'énergie d'activation mesurées correspondent à la transformation globale et ne permettent pas de détecter ou de décrire la présence (la superposition) de plusieurs mécanismes. Dans ce cas, la théorie classique de la germination donnerait une description simplifiée des cinétiques et il se pourrait que d'autres mécanismes soient compris dans le processus global.

Le ruban V6, que l'on va utiliser par la suite pour le comparer avec les rubans contenant les particules, a été étudié à 5 températures différentes, et la valeur de l'énergie d'activation associée à la transformation peut être obtenue à partir de la figure 43. Compte tenu des erreurs de mesure qui entachent chacun des points (les barres d'erreur sur la figure correspondent à l'écart-type sur les vitesses), on remarque qu'il est possible de tracer une droite approximative les liant et dont la pente correspond à une énergie d'activation de 781 kJ/mol, soit l'énergie d'activation correspondant à la germination. Les mesures analogues des vitesses de croissance aux 5 températures considérées permettent d'obtenir une valeur pour l'énergie d'activation de croissance (voir figure 44) de 274 kJ/mol. De ces 2 valeurs on peut déduire la valeur de l'énergie d'activation ΔG^* nécessaire à la formation d'un germe de taille critique: celle-ci vaut 507 kJ/mol pour la germination sur ce ruban.

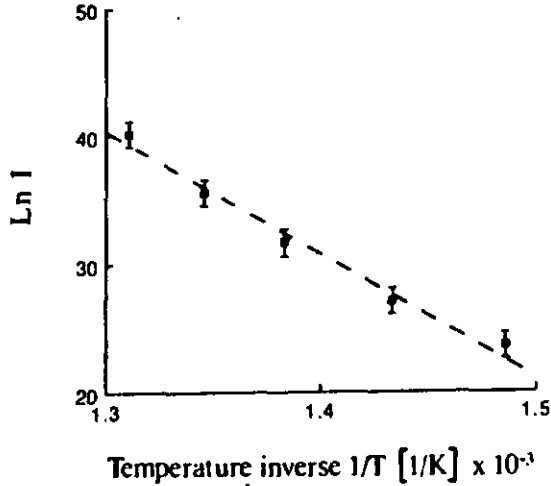


Figure 43: Représentation de type Arrhénius du logarithme de la vitesse de germination I mesurée sur le ruban V6 en fonction de l'inverse de la température. Le pente de la droite donne la valeur de $(\Delta G^* + \Delta G_m)/R$ qui correspond dans ce cas à une énergie d'activation de 781 kJ/mol.

Sur la figure 43, indépendamment des erreurs reportées, on remarque que les points ne sont pas parfaitement alignés. Cette déviation par rapport à la loi d'Arrhénius (idéale) s'explique par le fait que ΔG^* varie quelque peu avec la température T . En effet, ΔG^* peut s'écrire dans le cas de la germination homogène:

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

où les 2 termes γ et ΔG_v sont fonctions de la température, comme le montrent les expressions proposées par Thompson et Spaepen [85]:

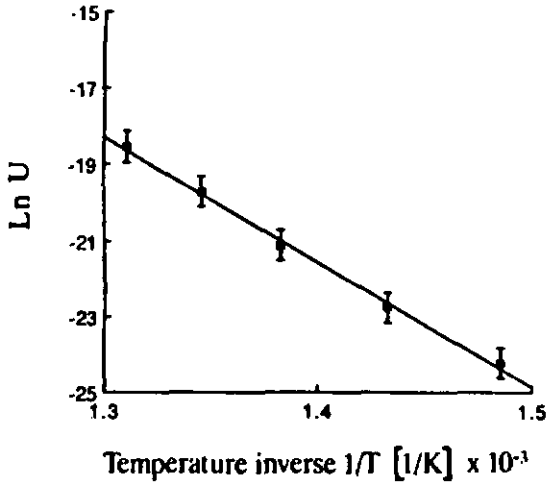


Figure 44: Représentation de type Arrhénius du logarithme de la vitesse de croissance U mesurée sur le ruban V6 en fonction de l'inverse de la température. La pente de la droite correspond à une valeur d'énergie d'activation de 274 kJ/mol.

$$\gamma = \frac{\alpha_m \Delta H_f}{\sqrt[3]{N\bar{V}^2}} T_r$$

$$\Delta G_v = \frac{2 \Delta H_f \Delta T_r T_r}{T_r + 1}$$

- avec:
- α_m = facteur numérique dépendant de la structure
 - N = nombre d'Avogadro
 - \bar{V} = volume molaire
 - ΔH_f = chaleur latente de fusion molaire
 - $T_r = T / T_f$
 - $\Delta T_r = (T_f - T) / T_f$

En prenant $\alpha_m = 1$, $\bar{V} = 6.25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ et $\Delta H_f = 1.2 R_c T_f$, on obtient grâce à ces formules une valeur moyenne de ΔG^* sur l'intervalle de 400 °C - 425 °C qui est de 271 kJ/mol, tandis que sur l'intervalle 470 °C - 490 °C, on obtient 393 kJ/mol. Ces valeurs sont inférieures à celles que l'on avait obtenues par nos mesures (480-510 kJ/mol), ce qui s'explique par les différentes approximations que l'on fait dans ce calcul. Ainsi, l'expression utilisée dans ce calcul montre que pour ces 2 intervalles, séparés par environ 70 K, la valeur de ΔG^* pour les températures supérieures est augmentée par un facteur 1.45 ou encore d'environ 120 kJ/mol. Il est dès lors évident que si l'on choisit des températures de mesure rapprochées, et compte tenu des inévitables incertitudes de mesure, cette différence liée à la variation avec la température va devenir invisible. En tenant compte de ce rapport entre les valeurs de ΔG^* à basse température et à haute température, on peut alors tracer 2 segments de droite, tels que ceux de la figure 45, qui rendent compte de cette variation et qui permettent d'expliquer la courbure obtenue.

Ces mesures faites sur une plage de température de $\Delta T = 90 \text{ K}$ mettent en évidence une fois de plus la prudence avec laquelle on doit utiliser une loi de type Arrhénus qui, de manière stricte, ne s'applique pas si le terme d'énergie dans l'exponentielle varie avec la température. Elle permet cependant de donner une bonne valeur approximative de manière localisée et sur des domaines de température restreints. D'ailleurs, cette dépendance de ΔG^* avec la température est dans bien des cas négligée ou n'apparaît pas clairement en raison du domaine restreint d'étude ou des incertitudes expérimentales.

Ces constatations préalables nous conduisent à prendre les précautions suivantes lors de l'utilisation des énergies d'activation: Tout d'abord, les valeurs calculées seront toujours accompagnées d'un écart-type assez important pour rendre compte des variations possibles. Par ailleurs, lorsqu'on désire comparer les mécanismes se déroulant sur différents échantillons, il est impératif de prendre les énergies d'activation obtenues à partir de mesures faites à des températures semblables.

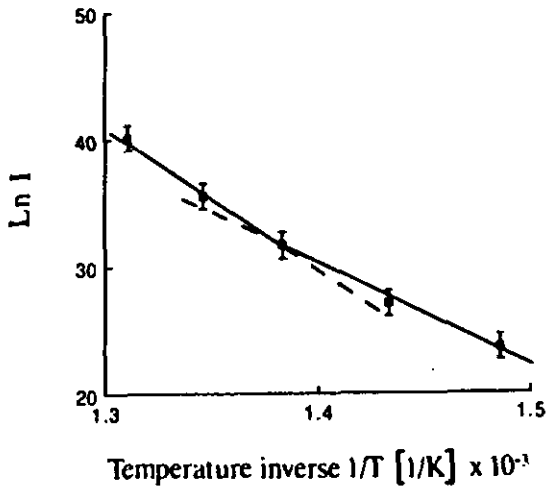


Figure 45: Même représentation qu'à la figure 43, mais où les 2 segments de droite tracés résultent de la variation de ΔG^* avec la température et expliquent la légère courbure observée.

§ 4.2. Germination sur les particules de WC dispersées

Compte tenu des remarques faites, il est maintenant possible d'exploiter les expériences qui ont été réalisées sur les particules de WC. L'introduction de ces fines poudres permet en effet de provoquer une germination hétérogène à l'intérieur du ruban dont on maîtrise tous les paramètres, à savoir les cinétiques de germination et de croissance et l'angle θ défini plus haut. A partir de ces cinétiques, les énergies d'activation de germination et de croissance ont été déterminées comme auparavant à

partir des mesures faites à 4 températures différentes: 400 °C, 425 °C, 450 °C et 470 °C.

Premièrement, l'énergie d'activation pour la croissance autour de ces particules de WC est de 310 kJ/mol avec un écart-type de 27 kJ/mol, ce qui est tout à fait comparable à la valeur de 274 kJ/mol obtenue sur le ruban original. Cette similitude montre bien que le mécanisme de croissance n'a pas varié d'un cas à l'autre, et en particulier que la composition dans le volume du ruban n'a pas changé suite à l'introduction des particules.

Deuxièmement, l'énergie d'activation globale pour la germination est de 455 kJ/mol avec un écart-type de 20 kJ/mol, ce qui nous permet de tirer la valeur de ΔG^* sur WC. On obtient:

$$\Delta G_{\text{hétéro}}^*(\text{WC}) = 145 \text{ kJ/mol} \pm 34 \text{ kJ/mol}$$

or $\Delta G_{\text{hétéro}}^* = f(\theta) \Delta G_{\text{homo}}^*$, ce qui nous permet d'établir la valeur de ΔG_{homo}^* correspondant à la germination homogène connaissant $f(\theta)$. Or l'angle θ a pu être mesuré valablement sur 40 cristaux et donne la valeur moyenne:

$$\theta_{\text{WC}} = 70^\circ \pm 4.5^\circ$$

$$\text{d'où } f(\theta_{\text{WC}}) = 0.253 \pm 0.05$$

Ce qui conduit à la valeur:

$$\Delta G_{\text{homo}}^* = 573 \text{ kJ/mol}$$

avec une incertitude considérable puisqu'elle est obtenue à partir de l'écart-type sur $\Delta G^*(\text{WC})$ que l'on doit aussi diviser par $f(\theta)$. On obtient ainsi une valeur supérieure de 860 kJ/mol, et une valeur inférieure de 365 kJ/mol. Sur le ruban original (V6).

les cinétiques, mesurées aux quatre mêmes températures que sur WC, donnent une énergie d'activation globale de 713 kJ/mol, qui nous permet de déduire:

$$\Delta G_{\text{original}}^* (\text{V6}) = 439 \text{ kJ/mol} \pm 54 \text{ kJ/mol}$$

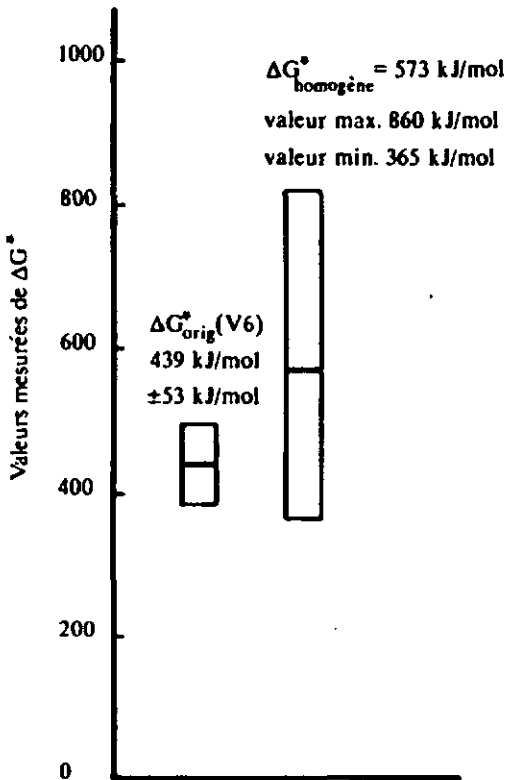


Figure 46: Schéma représentant les valeurs obtenues pour ΔG^* sur le ruban original V6 et pour ΔG^* dans le cas homogène, déterminé à partir des mesures sur WC.

Ainsi, même si les 2 valeurs obtenues pour ΔG_{homo}^* et $\Delta G_{\text{original}}^*$ (V6) sont bien différentes et l'écart entre elles de 134 kJ/mol, les conclusions que l'on peut tirer de cette expérience sont quelque peu limitées par les grandes incertitudes qui accompagnent ces valeurs. En effet, comme le montre la figure 46, le domaine des valeurs possibles pour $\Delta G_{\text{original}}^*$ (V6) tombe entièrement dans la gamme des valeurs possibles pour ΔG_{homo}^* . En dépit de cette situation, on peut tirer des renseignements utiles à partir de cette étude sur les particules de WC qui nous permet de resserrer les cas possibles de germination. En considérant toujours les domaines d'incertitude de ΔG^* sur la figure 46, on constate que même dans le cas extrême où la vraie valeur de $\Delta G_{\text{original}}^*$ serait très basse (dans le domaine possible) et inversement la vraie valeur de ΔG_{homo}^* très élevée, de l'ordre de 800 kJ/mol, on obtiendrait un rapport de $\Delta G_{\text{original}}^*$ sur ΔG_{homo}^* de l'ordre de 0.5. Une telle valeur correspondrait à un angle θ caractéristique de la germination de l'ordre de 90° , valeur minimale possible associée à la germination sur le ruban original. Cet angle θ égal ou supérieur à 90° est notablement plus élevé que ceux mesurés sur des particules de carbures telles que WC ou TeC. Il est dès lors possible d'exclure toute germination hétérogène sur de tels sites qui conduiraient à de faibles angles θ . Par contre, à supposer que la germination soit effectivement hétérogène, on peut alors affirmer que cette valeur élevée de θ correspond bien à un composé dont la qualité en tant que germe est faible. En effet, cette valeur élevée de θ équivaut à une valeur faible de $\cos \theta$ c'est-à-dire à une faible différence entre les énergies d'interface, d'une part de la phase amorphe avec la particule et d'autre part du cristal formé avec la particule. Cette situation est uniquement possible si l'interface cristal-particule est très désordonnée, du même type que le désordre régnant à l'interface amorphe-particule. Un tel type d'interface est surtout envisageable si la structure du site de germination est compliquée et ne permet pas de trouver des plans de coïncidence entre les 2 structures. En examinant tous les sites de germination potentiels pouvant se trouver dans notre ruban et

présentant ce genre de structure, on pense naturellement aux oxydes qui ont une stabilité élevée pour 2 éléments, le Si et le B, composant notre alliage.

Les résultats obtenus à partir de la présente expérience sur WC ne nous permettent cependant pas de trancher de manière définitive entre une germination homogène et une germination hétérogène sur des sites de faible qualité avec un angle de germination correspondant élevé et qui conduirait donc à des énergies d'activation proches du cas homogène. Ceci nous amène à examiner et à analyser les résultats obtenus sur le ruban contenant les particules de SiO_2 dispersées et sur le ruban ayant subi une oxydation et qui vont nous permettre de mieux cerner l'origine de notre germination.

§ 4.3. L'expérience sur les particules de SiO_2 dispersées

Afin de mieux situer l'efficacité des petites impuretés d'oxydes qui pourraient effectivement se trouver à l'intérieur du ruban, nous avons injecté volontairement de petites particules de SiO_2 . En essayant de quantifier la germination à la surface de ces particules, comme nous l'avons fait sur WC, nous pourrions alors donner une bonne estimation de la densité d'impuretés qui serait nécessaire pour expliquer la densité volumique de cristaux que nous avons mesurée dans le ruban original, en supposant que la germination est hétérogène. Remarquons d'emblée que même en utilisant une quantité élevée de poudre pour faire le mélange, seule une faible densité de particules de SiO_2 a pénétré dans l'alliage et a pu être observée. Ceci montre à quel point il est difficile de faire pénétrer et de maintenir de telles particules à l'intérieur du lingot et nous montre déjà que la densité d'impuretés ou de petites particules de ce type dans le ruban original doit être faible. De plus, pour qu'elles puissent être considérées comme sites de germination hétérogène, il faut que ces impuretés aient une taille minimum au moins égale au rayon critique du germe. Mais leur taille maximale doit être malgré tout limitée puisqu'elles n'ont pu être mises en évidence par microscopie électronique à transmission.

Ainsi, comme dans le ruban contenant du WC, nous avons recherché des particules de SiO_2 bien visibles, et essayé d'observer des cristaux à leur surface après différents traitements thermiques. Malheureusement, même après des traitements de longue durée, il n'a pas été possible d'observer clairement et sans équivoque un cristal ayant germé de manière hétérogène sur ces particules. Par conséquent, nous n'avons pas pu établir une vitesse de germination de manière précise, ni pu mesurer un angle θ sur ces particules comme cela a été fait sur WC par exemple. Néanmoins, les observations faites sur les particules de SiO_2 dispersées permettent d'affirmer que les cinétiques de germination γ sont très lentes. En observant la surface d'un bon nombre de particules après des traitements à 450°C , on a pu fixer une limite supérieure pour la densité de cristaux à $N_S = 9.0 \cdot 10^9 / \text{m}^2$, valeur qui correspond à une vitesse de germination de $I_S = 5 \cdot 10^6 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$. Même en l'absence de valeurs clairement déterminées pour la vitesse de germination, on obtient ainsi une indication précieuse sur la faible qualité de SiO_2 comme site de germination. En prenant comme densité de cristaux sur SiO_2 le cas le plus favorable, à savoir cette valeur maximale $N_S = 9.0 \cdot 10^9 / \text{m}^2$, on peut montrer que même dans ces conditions la densité volumique de cristaux mesurée sur les rubans originaux ne peut s'expliquer par une germination sur de petites particules nanométriques de SiO_2 . En effet, en reprenant l'hypothèse faite auparavant que l'on dispose de petites particules de SiO_2 de environ 1 nm de diamètre dans le ruban, on peut alors calculer le nombre de cristaux par particule en multipliant sa surface S par la densité surfacique de cristaux N_S mesurée sur les faces de SiO_2 , d'où:

$$S \cdot N_S \leq 4\pi (0.5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 9.0 \cdot 10^9 \text{ cristaux/part.} \leq 2.8 \cdot 10^{-8} \text{ cristaux/part.}$$

Or, la densité de cristaux maximale dans le volume et à 450°C était d'environ $2 \cdot 10^{17}$ cristaux/ m^3 , pour laquelle aucune saturation n'était visible. Donc si la germination a lieu effectivement sur des sites hétérogènes, on peut estimer que leur densité est d'au moins $6 \cdot 10^{17}$ sites/ m^3 et pour expliquer la densité volumique de cristaux que l'on observe, il faudrait une densité volumique de particules d'au moins:

$$6 \cdot 10^{17} / 2.8 \cdot 10^{-8} \geq 2 \cdot 10^{25} \text{ part. / m}^3$$

En estimant qu'une de ces particules d'une taille de 1 nm contient 30 molécules de SiO₂, cette densité représenterait une quantité plus grande ou égale à $6 \cdot 10^{26}$ atomes de Si sous forme de SiO₂. Sur le nombre total d'atomes de Si contenu dans l'alliage par unité de volume, ce nombre représenterait une proportion égale ou supérieure à 9% des atomes de Si formant l'oxyde SiO₂. Cette proportion, nécessaire si elle devait expliquer la germination volumique, est nettement trop élevée par rapport à la faible densité de particules que l'on pourrait avoir piégées lors de la fabrication du ruban. Inversement, nous dirons plutôt que si une faible densité de particules de SiO₂ est effectivement contenue dans nos rubans, et compte tenu de leur faible efficacité en temps que germes, elles doivent jouer un rôle négligeable sur la transformation globale.

Ainsi, comme la densité volumique de cristaux mesurée sur les rubans originaux ne peut être expliquée par une germination sur des particules de type SiO₂, en raison de leur faible efficacité, la germination sur ces rubans serait compatible avec une germination homogène.

§ 4.4. Cristallisation sur le ruban oxydé

Les mesures faites sur le ruban obtenu à partir de l'alliage coulé sous atmosphère partielle d'air, dans le but de provoquer une oxydation interne, nous permettent de tirer des conclusions à partir des indications et mesures suivantes:

- 1°) la phase cristalline qui apparaît;
- 2°) les vitesses de croissance mesurées aux différentes températures;
- 3°) les vitesses de germination mesurées aux différentes températures;
- 4°) l'énergie d'activation que l'on peut associer à ces processus de germination et de croissance.

Tout d'abord, en examinant par microscopie électronique à transmission les cristaux qui apparaissent dans ce ruban, on remarque que leur morphologie n'a pas varié par rapport au ruban original. Ensuite, en analysant ces cristaux par diffraction électronique nous avons retrouvé la même phase Ni_3B de structure orthorhombique, présentant un aspect fortement maclé. Ainsi, quelque ait été l'effet de l'oxygène sur notre ruban, et même s'il y a un faible changement de composition, la phase cristalline qui apparaît reste inchangée, et surtout aucune deuxième phase, telle qu'un oxyde par exemple, n'a pu être mise en évidence.

Les cinétiques de germination et de croissance, mesurées dans le cas de ce ruban à 3 températures de recuit différentes, sont dans tout les cas plus rapides que celles trouvées sur le ruban original trempé à la même vitesse. Les rapports des vitesses de germination et de croissance entre le ruban oxydé et le ruban original sont reportés dans le tableau 3. En faisant une moyenne sur les 3 températures considérées (ce qu'on peut faire puisqu'il n'y a pas de variation continue avec la température), on constate que la vitesse de germination est multipliée par un facteur 4.1, alors que la vitesse de croissance est augmentée quant à elle d'un facteur 2.3. Comme le montre la figure 29, ces cinétiques plus rapides ne peuvent pas être attribuées à l'incertitude expérimentale, et les droites correspondantes se situent nettement au-dessus des valeurs obtenues pour les 3 rubans originaux trempés à différentes vitesses.

En se rappelant que la phase cristalline obtenue dans ce ruban est la même que sur les rubans précédents, l'augmentation de vitesse de croissance observée ne peut être attribuée à un nouveau type de cristallisation qui reste polymorphique. Cependant, elle peut se comprendre en considérant les perturbations et les modifications provoquées sur la composition et l'arrangement atomique par la présence de l'oxygène. Pour juger de l'effet de l'oxygène introduit dans l'alliage à haute température, il faut examiner la réaction chimique qu'il peut provoquer avec, par exemple, le Si en solution dans la matrice de Ni, pour former un composé tel que SiO_2 . L'oxyde de silicium SiO_2 étant un composé très stable, son énergie libre de formation est élevée, de l'ordre de

$\Delta G_{\text{formation}} = - 620 \text{ kJ/mol}$ à la température considérée de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, si bien que la réaction:



est fortement déplacée vers la droite. Ceci implique que l'introduction d'oxygène dans notre système de coulée entraîne forcément la formation de molécules de SiO_2 . Ces petites particules qui se forment dans l'alliage à l'état liquide ont de toute évidence une faible affinité avec les éléments métalliques en raison de leur grande stabilité. D'autre part, différentes expériences portant sur l'étude des interfaces céramiques-métaux montrent que l'énergie d'interface correspondante est élevée et en particulier que les oxydes mouillent très mal les métaux [106,107,108]. Notre propre expérience, où l'on a tenté d'injecter différents types de particules à l'intérieur du volume de notre ruban (voir tableau 3), confirme la difficulté qu'il existe à maintenir des oxydes de stabilité élevée à l'intérieur du ruban. Ces différents arguments nous conduisent à affirmer que dès leur formation, les molécules ou fines particules de SiO_2 vont être rejetées vers la surface extérieure ou vont surnager sur la surface supérieure en raison de leur faible densité.

La formation de SiO_2 dans les rubans originaux coulés sous atmosphère contrôlée est certainement marginale en raison de la faible concentration d'oxygène, et ne va pas modifier la composition de base de notre alliage. Par contre, pour l'alliage coulé sous 1/2 atmosphère d'air, la plus grande quantité d'oxygène disponible peut entraîner une formation de SiO_2 plus importante, et provoquer ainsi un appauvrissement de l'alliage de base en Si. Le changement de composition qui en résulte, même s'il est léger, permet d'expliquer le changement de vitesse de croissance constaté sur le ruban coulé sous air. En effet, cette variation de composition va se répercuter sur l'arrangement atomique de notre alliage, et la mobilité des atomes en sera bien sûr affectée. Dans le cas présent, cette mobilité est facilitée puisque la vitesse de croissance, contrôlée ici par la mobilité des atomes à l'interface, est augmentée par un facteur 2.3. Remarquons que d'autres études, portant sur la cristallisation d'un système d'alliages dont les

d'autres études, portant sur la cristallisation d'un système d'alliages dont les compositions sont voisines, ont permis de mettre en évidence la sensibilité de la vitesse de croissance des cristaux avec la composition de l'alliage [32,39].

Ce changement de composition occasionné par la formation de SiO_2 va aussi avoir une incidence sur la stabilité thermique de notre alliage. Celle-ci est mesurable au travers de la facilité de germination: pour l'alliage $\text{Ni}_{76}\text{Si}_{17}\text{B}_{17}$ qui nous occupe, la diminution de la concentration de Si provoque une augmentation de la vitesse de germination par un facteur 4.1, et diminue donc la stabilité thermique de l'alliage original. Ce comportement est conforme aux études réalisées par Donald et Davies [30] sur le système ternaire Ni-Si-B, pour lequel ils ont déterminé les températures de cristallisation T_x .

Le changement de composition nécessaire pour provoquer une telle variation des cinétiques peut être estimé de la manière suivante: Dans le cas d'une germination constante et croissante en fonction du temps, la fraction volumique transformée X (lorsqu'elle est faible) suit une relation du type :

$$X \propto t \nu^3 t^4$$

Ainsi, pour les cinétiques de germination et de croissance rapides que l'on rencontre sur ce ruban, la cristallisation d'une fraction donnée de volume est obtenue environ 3 fois plus rapidement que sur le ruban original. Pour obtenir des cinétiques semblables sur les 2 rubans, il faudrait augmenter la température de recuit du ruban original de 8 °C environ, compte tenu des variations de cinétiques que l'on a mesurées avec la température. En utilisant le diagramme ternaire proposé par Donald et Davies, on remarque que la diminution de 1% atomique de la concentration de Si suffirait à expliquer une baisse de 8 à 10° de la température de cristallisation. Ce changement de composition de 1% atomique de Si, conduisant à un alliage contenant 6% atomique de silicium, paraît tout à fait compatible avec l'expérience réalisée et montre que l'effet de l'oxygène peut être bien prononcé.

Selon cette interprétation, l'augmentation des vitesses de germination et de croissance par des facteurs respectivement de 4.0 et 2.6 est due uniquement au changement de composition provoqué par la formation d'oxyde et correspond à la germination dans un ruban appauvri en métalloïde. Contrairement à ce qui était initialement prévu, le mécanisme de germination n'est pas modifié par rapport au ruban original dans le sens où les petites particules d'oxyde qui se forment ne participent pas à la germination en tant que sites privilégiés. Le fait que l'on trouve le même type de germination sur les 2 rubans se reflète dans les énergies d'activation calculées: en effet, la valeur de ΔG^* trouvée sur le ruban oxydé est de 461 kJ/mol et peut être considérée comme semblable à celle de 439 kJ/mol correspondant au ruban original, la différence ne pouvant en aucun cas être significative, compte tenu des incertitudes expérimentales.

Dans l'analyse faite ici, nous n'avons pas tenu compte des 2 facteurs suivants: premièrement du rôle que pourrait jouer l'oxygène restant en solution dans l'alliage, et deuxièmement du fait que les particules de SiO_2 qui se forment n'ont peut-être pas le temps de s'échapper vers la surface de l'alliage en raison de la vitesse de trempe élevée. Dans les sections qui suivent, nous allons montrer qu'aucun de ces facteurs ne permet d'expliquer la densité maximale de cristaux observée à la température de traitement la plus élevée.

Connaissant l'énergie libre de formation du composé SiO_2 , on peut évaluer la concentration d'oxygène en équilibre avec le silicium et le silica dans la matrice de nickel. A la température de formation de notre alliage, soit environ 1300 °C, on trouve une concentration maximale d'oxygène en solution de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10}$ à partir de la relation:

$$\frac{X(\text{SiO}_2)}{X(\text{Si}) X^2(\text{O})} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{formation}}}{RT}\right)$$

Si l'on trempe maintenant ce lingot rapidement par melt-spinning, on obtient un ruban sursaturé en oxygène, puisque cette concentration de $3 \cdot 10^{-10}$ est bien supérieure à la

concentration d'équilibre à température ambiante. Pendant les traitements thermiques entre 400 °C et 490 °C, ces atomes d'oxygène en solution qui représentent une densité volumique d'environ $3 \cdot 10^{19}$ atomes/m³ vont précipiter. Comme la sursaturation est la plus élevée par rapport au silicium, il pourra alors se former des molécules de SiO₂ qui vont s'associer entre elles pour former de petits précipités plus stables. On remarque alors finalement que quelle que soit leur taille, leur densité volumique sera toujours inférieure à 10^{18} /m³. Ainsi, en se rappelant le calcul fait dans la section précédente, qui montrait qu'il fallait une densité de particules d'au moins $2 \cdot 10^{25}$ /m³ pour expliquer la densité volumique mesurée sur les rubans originaux, il est évident que la densité d'oxydes obtenue à partir de l'oxygène en solution est trop faible pour expliquer notre germination, compte tenu de l'efficacité médiocre de ces précipités que nous avons établie dans la section précédente.

Après avoir discuté les résultats obtenus à partir de ces expériences successives, quelles sont finalement les conclusions que l'on peut tirer sur le mécanisme de germination ? Rappelons tout d'abord, selon la suite logique de nos expériences, quels sont les différents cas que nous avons pu exclure. Tout d'abord, les rubans trempés à différentes vitesses nous ont enseigné que la germination n'est pas due à des germes pré-existants, gelés dans la structure. Ensuite, les mesures faites sur les particules de WC nous ont permis d'établir une valeur d'énergie d'activation correspondant au cas homogène, et qui s'est avérée être proche ou égale à la valeur mesurée sur le ruban original. Enfin, les expériences réalisées sur le ruban oxydé et sur celui contenant des particules de SiO₂ ont montré que l'effet de l'oxygène, soit en solution dans l'alliage soit sous forme d'oxyde, ne permettait pas d'expliquer l'origine de la densité volumique de cristaux mesurée sur nos rubans.

Ainsi, nous pouvons maintenant exclure toute possibilité de germination hétérogène sur des embryons ou des particules de taille sur-critique dont les surfaces seraient les sites privilégiés pour la germination. De tels sites n'ont d'ailleurs jamais pu être mis en évidence sur nos rubans, ni par microscopie électronique, ni par mesure des

cinétiques qui ne présentent aucune saturation. Dans le cas de nos rubans, nous parlerons donc de germination uniforme, dans le sens où les cristaux apparaissent macroscopiquement de manière aléatoire et uniformément distribués dans le volume, mais aussi dans le sens où les cinétiques de germination et de croissance sont constantes, après une période initiale transitoire, à chaque température considérée. De plus, nous délinissons une germination uniforme pour bien la distinguer de la germination homogène telle que la définit la théorie classique de Becker-Döring ou Volmer [34]. Car, même si aucun site sur-critique n'est responsable de la germination, cela ne signifie pas que chaque atome a une égale probabilité de former un germe comme le prévoit la théorie classique. Dans un matériau réel, tel que celui que l'on obtient par solidification rapide, on s'éloigne de toute évidence de ce modèle idéal, car on ne peut prétendre que la distribution des atomes est suffisamment uniforme et aléatoire pour que chaque atome soit un site équiprobable pour la germination. En fait, dans l'arrangement global des atomes, on pourra toujours trouver localement un ordre à courte distance où la disposition des atomes est plus favorable à un réarrangement cristallin. De plus, comme nous l'avons vu, notre ruban contient un certain nombre d'impuretés de taille atomique ou moléculaire qui pourront jouer un rôle de catalyseur difficilement quantifiable pour la germination, bien qu'elles soient de taille inférieure au rayon critique. Pour ces différentes raisons, nous parlerons plutôt de germination uniforme que de germination homogène au sens classique.

§ 4.5. Cristallisation sur les surfaces des rubans

Comme il a été montré sur les figures 12 et 13 du chapitre précédent, la cristallisation dans le volume est accompagnée d'une cristallisation importante sur les 2 surfaces du ruban. Cet effet de cristallisation prononcée à la surface de rubans amorphes a été observé pour de nombreux systèmes et de manières diverses, soit sur l'un des bords seulement, ou sur les deux simultanément, comme nous l'avons relevé en

détail dans l'introduction. Dans le cas de notre alliage Ni-Si-B, elle apparaît de manière très régulière et pratiquement symétriquement sur les 2 faces du ruban. Elle apparaît le plus clairement à la température de recuit de 400 °C, température à laquelle la germination dans le volume est lente et où les cristaux en surface sont proportionnellement beaucoup plus nombreux. Ainsi que nous les avons décrites dans le chapitre des résultats, plusieurs expériences ont été réalisées sur nos rubans afin de comprendre l'origine de cette abondante germination en surface. Si elles se sont avérées négatives dans le sens où elles n'ont pas permis d'influencer la cristallisation, elles nous ont toutefois permis d'exclure les possibles influences de la procédure expérimentale telles que l'effet de la roue du melt-spinner ou de l'atmosphère ambiante pendant le traitement thermique, et elles ont prouvé que l'origine du phénomène ne pouvait être imputée à des contraintes internes ou à des effets mécaniques.

En fait, l'explication de ce phénomène nous est fournie en analysant les résultats obtenus par spectroscopie électronique Auger (voir les figures 22 à 26). L'examen d'échantillons avant et après un traitement thermique de 45 minutes à 450 °C, nous a permis de suivre l'évolution de la surface et de noter les éventuelles différences. Les spectres d'énergie contenant les pics correspondant aux différents éléments détectés à la surface, de même que le profil de composition de ces éléments dans le volume du ruban, nous permettent de faire ressortir les 2 faits importants suivants: Premièrement, les spectres obtenus sur les surfaces brut permettent de voir que le pic du silicium correspond certainement à un composé tel que SiO₂, puisqu'il est décalé très légèrement par rapport à l'élément pur (ceci se voit mieux sur le spectre de l'échantillon traité thermiquement). Deuxièmement, les profils obtenus par bombardement ionique mettent en évidence la présence d'un gradient de composition à la surface, qui se limite aux premières couches atomiques dans le cas des échantillons à l'état coulé, mais qui s'étend de manière marquée sur quelques nanomètres pour les échantillons à l'état partiellement cristallin. Ces 2 observations sont de manière évidente liées l'une à l'autre, dans le sens où le gradient de composition est provoqué

par le déplacement des atomes de silicium proches de la surface vers celle-ci, mouvement causé par la présence de l'oxygène.

Ainsi, compte tenu de cette nouvelle configuration à la surface, la cristallisation rapide sur les bords peut s'expliquer soit par la présence des nombreuses particules de SiO_2 qui se sont formées, soit par le changement de composition très localisé. En utilisant les renseignements acquis sur la germination provoquée par la présence de particules de SiO_2 , on peut alors proposer l'interprétation suivante, qui est en parfait accord avec les observations précédentes. En effet, nous avons pu établir la faible qualité du SiO_2 en tant que site de germination en examinant la germination hétérogène autour des particules de SiO_2 dispersées dans le ruban. Or, les photos obtenues à partir des coupes transversales à travers le ruban (figure 12) montrent que la germination sur les bords est très prolifique et donne lieu à une densité de cristaux très élevée, qui se superposent rapidement et forment une bande cristallisée de chaque côté du ruban. Une telle rapidité de la cristallisation est incompatible avec une germination hétérogène uniquement provoquée par les particules de silice, et doit être liée à la nouvelle composition créée à la surface. Celle-ci doit être moins stable, et permet donc une cristallisation plus facile surtout à basse température. De plus, comme tout ou partie du silicium est absorbé pour la formation de composés SiO_2 , cette composition doit se rapprocher de celle d'un alliage formé uniquement de nickel et de bore. Cette diminution de stabilité avec la quantité de silicium contenue dans l'alliage est confirmée par les études de Donald et Davies [30]. Dans leur travail sur la stabilité et la formation des alliages de Ni-Si-B, ils proposent un diagramme ternaire où l'on remarque qu'il est de plus en plus difficile d'obtenir un alliage amorphe pour des compositions appauvries en silicium, la plage de composition pour les alliages Ni-B devenant même très restreinte.

La vitesse d'avance des bords cristallisés qui correspond à la croissance des cristaux a été mesurée, et elle est reportée à la figure 21. On constate que pour les 3 températures considérées, elle correspond environ aux vitesses de croissance trouvées dans le volume, c'est-à-dire que les diamètres maximums des cristaux mesurent

environ le double de la largeur des bords. Cette similitude prouve que le mécanisme de croissance est le même tant à la surface que dans le volume et montre ainsi que le changement de composition est très localisé et que l'on retrouve très rapidement la composition globale du volume, raison pour laquelle la cinétique de croissance n'a pas varié. Il faut encore relever que l'effet de surface décrit ici se retrouve de manière très similaire sur d'autres systèmes d'alliages contenant du silicium [62], en particulier sur des alliages à base de Pd-Si [61]. Dans le cadre d'un de ces travaux [61], une analyse semblable à la notre, faite par spectroscopie Auger sur la surface, a permis d'aboutir aux mêmes conclusions, à savoir que la formation de particules de SiO_2 en surface conduit à un changement de composition superficiel responsable de la germination accélérée sur les bords.

§ 4.6. Les interfaces cristal-particule

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la germination hétérogène peut être caractérisée par une fonction géométrique $f(\theta)$ dépendant uniquement de l'angle de germination θ . Comme celui-ci est directement lié à l'équilibre des énergies d'interface formées par la particule, la phase vitreuse et le cristal, il est intéressant de chercher si l'on peut établir une relation entre les cinétiques de germination mesurées et les interfaces qui se forment entre le cristal et la particule.

Dans de nombreuses études sur les interfaces métal-céramique [109,110,111], on détermine un angle θ en posant une goutte de métal liquide sur la surface d'une céramique, comme le représente la figure 47 b). Dans ce cas, la 3^e phase qui intervient étant un gaz, la composante dominante et fortement variable sera γ_{S1} . Il est alors possible d'établir une relation linéaire entre l'angle θ et l'énergie d'interface. Ainsi, plus l'énergie d'interface est élevée, plus l'angle θ devient grand. Or, pour un

métal donné, cette énergie dépend de la stabilité de la céramique et donc de son enthalpie (ou de son énergie libre) de formation ΔH_f , si bien que l'on peut établir une nouvelle relation entre l'angle θ et l'enthalpie de formation [110,111].

Dans notre cas, comme le montre le figure 48, sur laquelle on a reporté les vitesses de germination mesurées à 450 °C en fonction de l'enthalpie de formation des particules, aucune relation évidente n'apparaît entre ces grandeurs, et l'on peut tout au plus remarquer que le SiO_2 , qui a une stabilité beaucoup plus élevée que les autres particules injectées, présente une cinétique de germination bien plus lente. En particulier, on constate qu'il faut un critère supplémentaire, outre que chimique, pour expliquer les variations de cinétique de germination observées sur les 4 carbures.

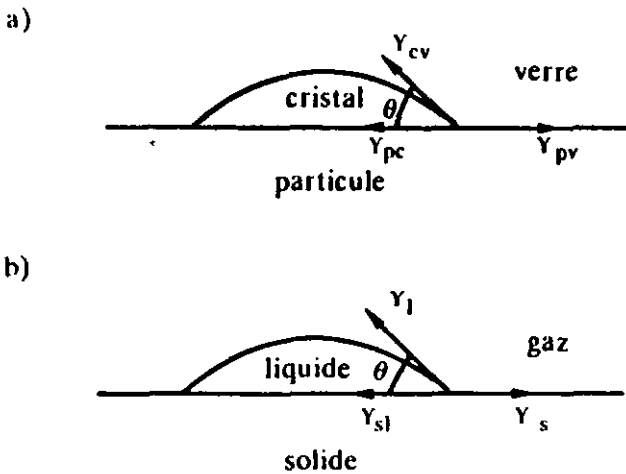


Figure 47: a) Illustration de la germination hétérogène d'un cristal à la surface d'une particule, avec les énergies d'interface correspondantes et l'angle θ formé entre la surface de la particule et le cristal.

b) Schéma comparatif montrant l'expérience utilisée pour déterminer l'angle de mouillabilité θ entre un métal et une céramique.

En fait, dans le cas de germination qui nous occupe, le problème est plus complexe, et il faut considérer les 2 énergies d'interface γ_{pc} et γ_{pv} telles qu'elles ont été représentées sur la figure 47 a), puisque toutes les 3 phases sont condensées. Donc le paramètre prédominant pour la germination et pour l'angle θ caractéristique sera la différence d'énergie entre l'interface particule-verre et l'interface particule-cristal: plus cette différence est grande et plus la germination à la surface d'une particule sera aisée. Or, cette différence entre les énergies γ_{pv} et γ_{pc} sera d'autant plus grande que le valeur de γ_{pc} est faible, c'est-à-dire que l'interface entre le cristal et la particule est ordonnée. Par conséquent, ceci nous amène à rechercher les interfaces les plus favorables, susceptibles de se former entre les différentes particules utilisées et le cristal Ni_3B . En comparant la cohérence des interfaces que l'on obtient sur chaque type de particules, nous allons tenter d'expliquer les variations de cinétique de germination qui ressortent de la figure 48.

Nous allons donc rechercher pour les 5 types de particules que nous venons d'examiner, l'interface la plus favorable, soit la mieux ordonnée, en superposant 2 plans atomiques, l'un appartenant au cristal et l'autre à la particule. Pour les particules où certaines orientations peuvent être déterminées, nous allons considérer les plans de bas indices qui sont les plus probables. En ce qui concerne la phase Ni_3B , rappelons qu'elle a une structure orthorhombique et que sa maille primitive contient 16 atomes. Pour cette structure, nous allons effectuer des coupes selon des plans de bas indices et qui contiennent un arrangement régulier d'atomes. On s'aperçoit d'ailleurs que sur des plans d'orientation plus compliqués, les atomes ne se trouvent plus dans un même plan, et que leur espacement ne correspond plus à celui que l'on pourrait trouver sur les plans de structures simples des particules.

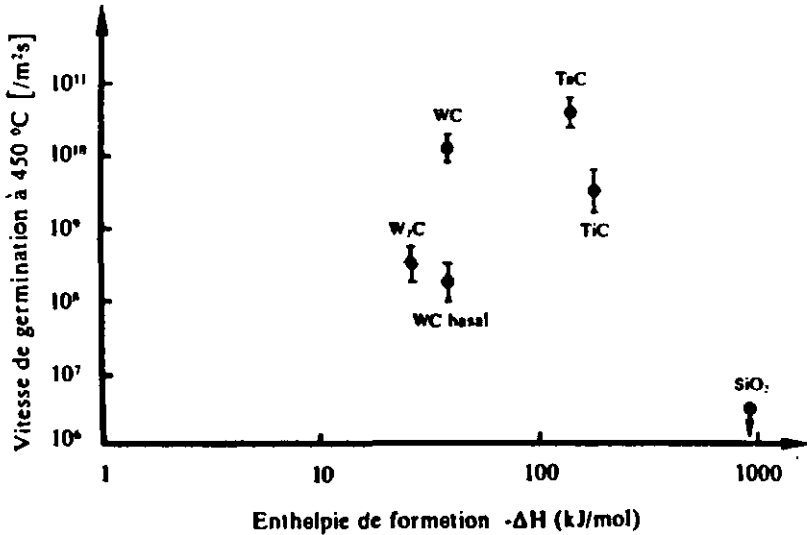


Figure 48: Vitesse de germination mesurée à 450 °C sur les différentes particules et reportée en fonction de leur enthalpie de formation.

A partir de la figure 49, qui représente les 3 projections simples de type $\langle 100 \rangle$ de 4 mailles élémentaires de Ni₃B, nous allons indiquer les coupes de plan que nous avons effectuées. Celles-ci sont indiquées sur la figure par des droites traitillées qui représentent la trace du plan considéré dans le plan de la feuille:

-coupe 1: dans un plan de type $(1\bar{1}0)$ et qui passe par les coordonnées $(3/4 a_0, -3/4 b_0, 0)$

-coupe 2: dans un plan de type (001) et qui passe par les coordonnées $(0, 0, 3/4 c_0)$

-coupe 3: dans un plan de type (010) et qui passe par les coordonnées $(0, 0, 44 b_0, 0)$

-coupe 4: dans un plan de type (010) et qui passe par les coordonnées $(0, 1/4 b_0, 0)$

coupe 5: dans un plan de type (031) et qui passe par les coordonnées (0,0.84 b₀,0.45 c₀)

Pour les particules de structure cubique telles que TaC et TiC, nous avons fait des coupes dans les plans cubiques (100), mais aussi dans les plans d'indice {110} et {111}. Pour le WC de structure hexagonale et dont la forme permet d'identifier les faces, nous avons pris simplement des coupes de la face basale (001) et des faces prismatiques (210) ou (120). Dans le cas de W₂C orthorhombique, nous avons réalisé différentes coupes selon les plans (100), (110) et (120) dans la maille, comme indiquées sur la figure 50 par des droites:

1: coupe dans un plan (120)

2: coupe dans un plan de type (010) passant par les coordonnées (0, 0.375 b₀, 0)

3: coupe dans un plan de type (100) passant par les coordonnées (1/4 a₀, 0, 0)

4: coupe dans un plan de type (001) passant par les coordonnées (0, 0, 1/2c₀)

Finalement, pour SiO₂ qui se présente avec la structure du "low quartz" de structure hexagonale, nous avons fait une projection selon la direction (001), représentée sur la figure 51 a), dans laquelle les atomes sont répartis sur 3 plans de coordonnée (00z) où z = 0, 1/3 et 2/3. Sur cette projection, on remarque qu'il y a 3 directions équivalentes pour les faces prismatiques, dans lesquelles l'arrangement atomique est semblable à celui représenté sur la figure 51 b).

A noter que dans chaque cas, les écarts mesurés entre les positions des atomes sur chacune des particules et le cristal, sont obtenus en faisant la différence entre la distance inter-atomique d sur la particule et sur le cristal, divisée par la distance inter-atomique sur la particule, soit par exemple:

$$\frac{d(\text{particule}) - d(\text{cristal})}{d(\text{particule})} = \text{écart en \%}$$

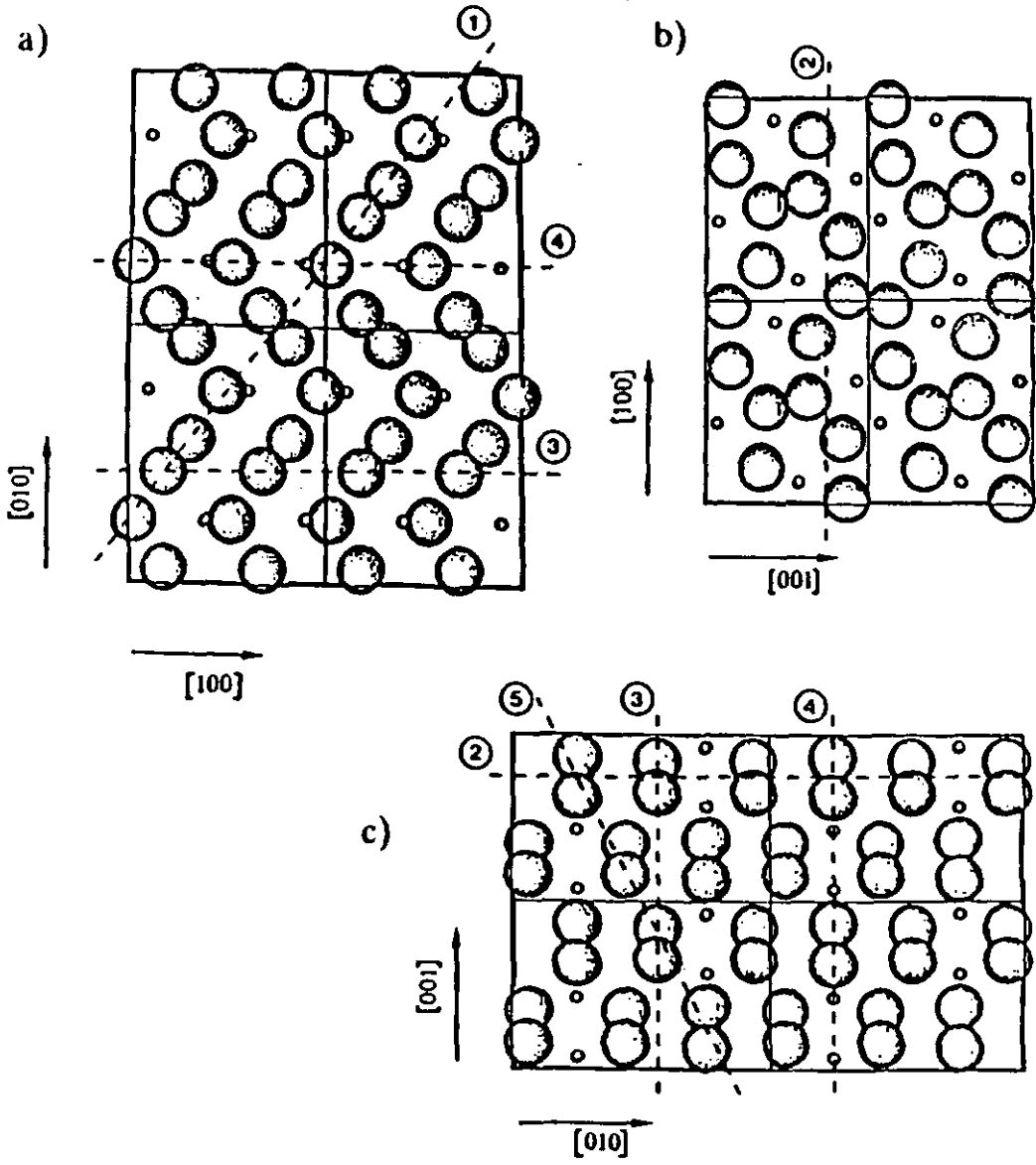


Figure 49: Projections de type $\langle 100 \rangle$ de la structure orthorhombique de Ni₃B :

a) plan (001), b) plan (010), c) plan (100).

Les droites en traitillé représentent les coupes que l'on a effectuées dans la maille et selon lesquelles on a examiné l'arrangement atomique.

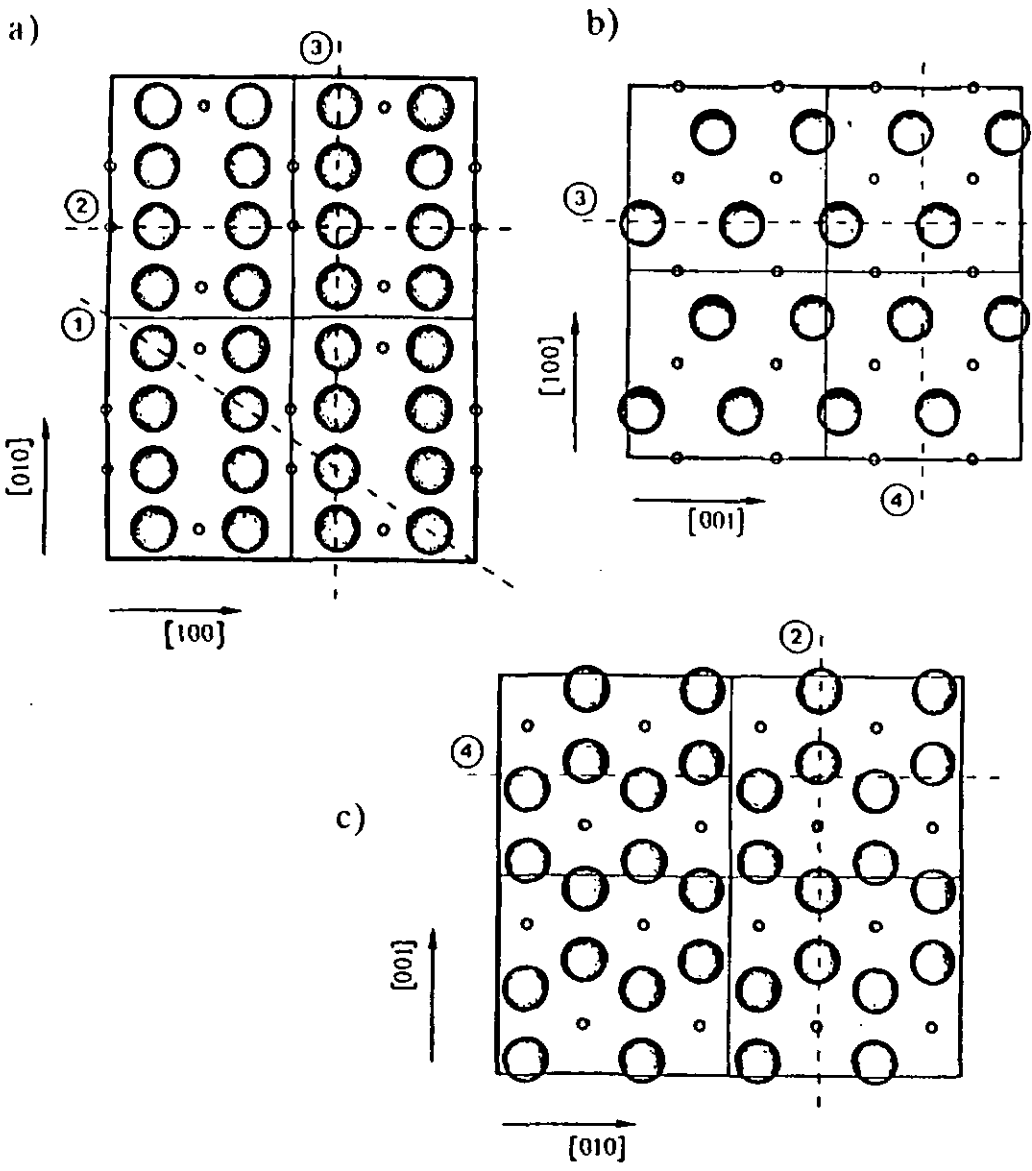


Figure 50: Projections de type $\langle 100 \rangle$ de la structure orthorhombique de W_2C :

a) plan (001), b) plan (010), c) plan (100).

Les droites en traitillé représentent les coupes que l'on a effectuées dans la maille et selon lesquelles on a examiné l'arrangement atomique.

Petites sphères = atomes de C, grandes sphères = atomes de W

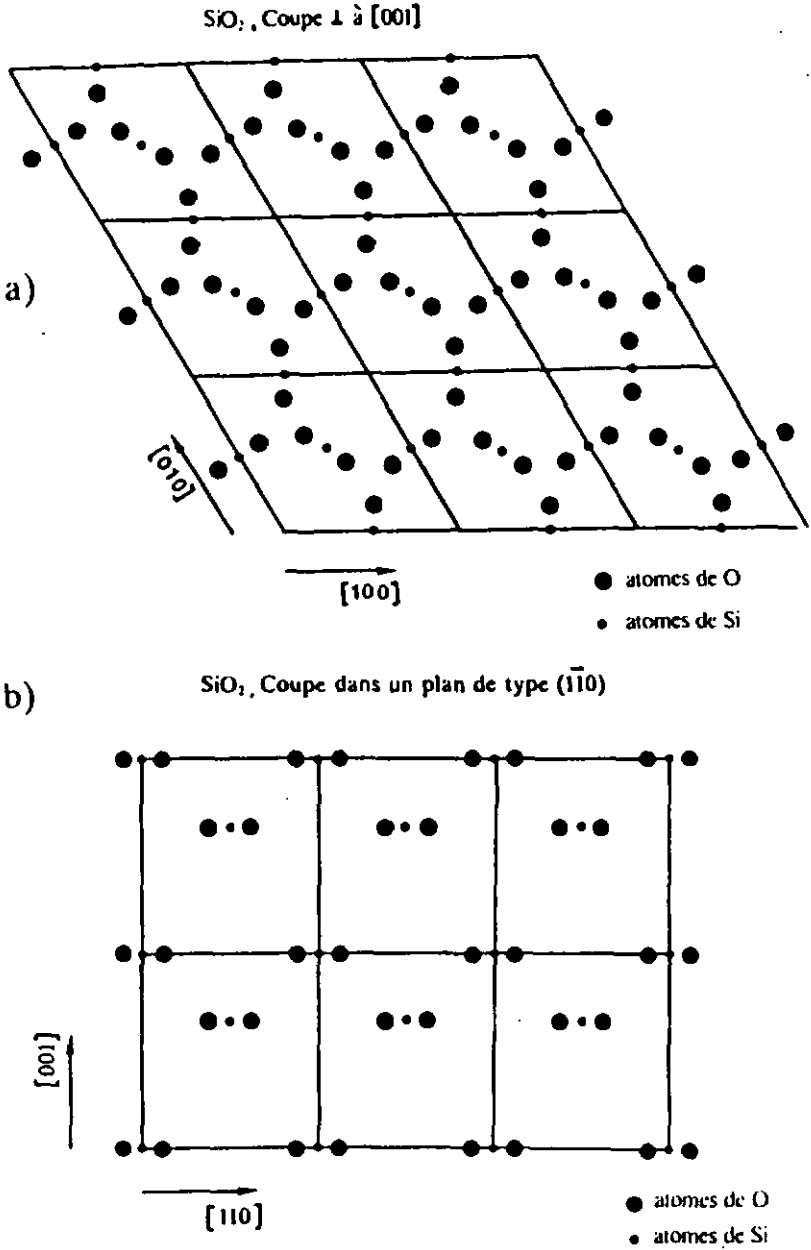


Figure 51: a) Projection selon la direction $[001]$ de la structure hexagonale de SiO_2 .

Les atomes représentés sont situés dans 3 plans différents selon l'axe z.

b) Coupe dans un plan de type $(\bar{1}\bar{1}0)$.

En cherchant les meilleures coïncidences entre 2 plans atomiques obtenus à partir de ces coupes, on obtient les résultats suivants:

4.6.1. L'interface TaC-Ni₃B:

La meilleure coïncidence trouvée est reportée sur la figure 52, et elle est obtenue entre un plan cubique (100) de TaC et un plan de type (1 $\bar{1}$ 0) de Ni₃B, passant par les coordonnées (3/4 a₀, -3/4 b₀, 0) qui correspond à la coupe 1 de la figure 49. Ces 2 plans présentent une correspondance optimale quand l'axe [001] de Ni₃B est placé

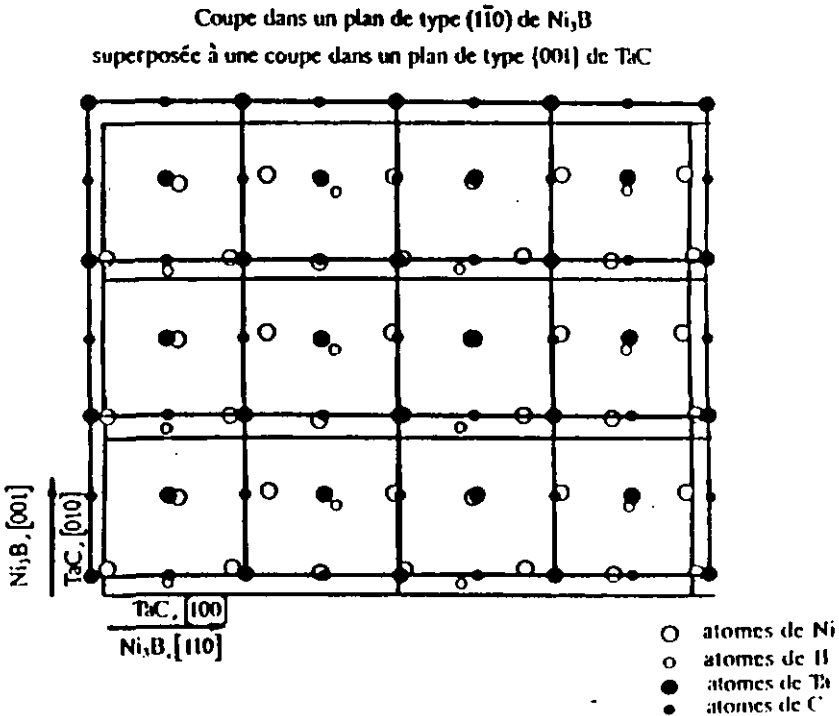


Figure 52: Meilleur liting d'interface obtenu entre les particules de TaC et le cristal Ni₃B. Correspond à la superposition d'un plan (100) de TaC et d'un plan de type (1 $\bar{1}$ 0) de Ni₃B passant par les coordonnées (3/4 a₀, -3/4 b₀, 0).

parallèlement à l'axe $[010]$ de TaC. On remarque que la correspondance des atomes dans la direction $[001]$ de Ni_3B est presque parfaite, avec un écart de l'ordre de 1 %. Dans la direction perpendiculaire, l'écart mesuré entre 2 atomes équivalents de mailles voisines de Ni_3B est de 5.2 %.

On constate que cette superposition correspond à de bonnes conditions d'épitaxie, où chaque atome trouve un correspondant à travers l'interface, qui, de plus, est proche de la position d'équilibre dans la structure. Cette interface entre TaC et le cristal Ni_3B est d'ailleurs la plus cohérente qui ait été trouvée sur l'ensemble des particules.

4.6.2. L'interface WC, face prismatique- Ni_3B :

La meilleure coïncidence entre ces plans d'indices (210) est obtenue avec un plan de type (001) de Ni_3B passant par les coordonnées $(0, 0, 3/4 c_0)$ qui correspond à la coupe 2 sur la figure 49. On place ensuite ces 2 plans de telle sorte que la direction $[100]$ de Ni_3B soit parallèle à la direction $[001]$ de WC, comme sur la figure 53. Dans cette dernière direction, on obtient un écart entre la position des atomes d'environ 8.5 %, tandis que dans la direction perpendiculaire, cet écart est de 14.4 %. Il faut remarquer ici que cet écart n'est pas régulier, et que dans la direction $[010]$ de Ni_3B la correspondance possible se limite à 5 rangées atomiques de Ni_3B . Comparativement à l'interface obtenue sur TaC, la cohérence est ici notablement plus faible, et les écarts entre atomes superposés plus importants. Il faut cependant tenir compte du fait que pour les 2 plans utilisés ici, certains atomes ne se trouvent pas exactement dans le même plan, et qu'ils pourront vraisemblablement s'ajuster plus facilement pour minimiser les écarts, surtout lorsqu'il s'agit d'atomes de petites tailles.

Coupe dans un plan de type (001) de Ni_3B
superposée à une coupe \perp à $[210]$ de WC

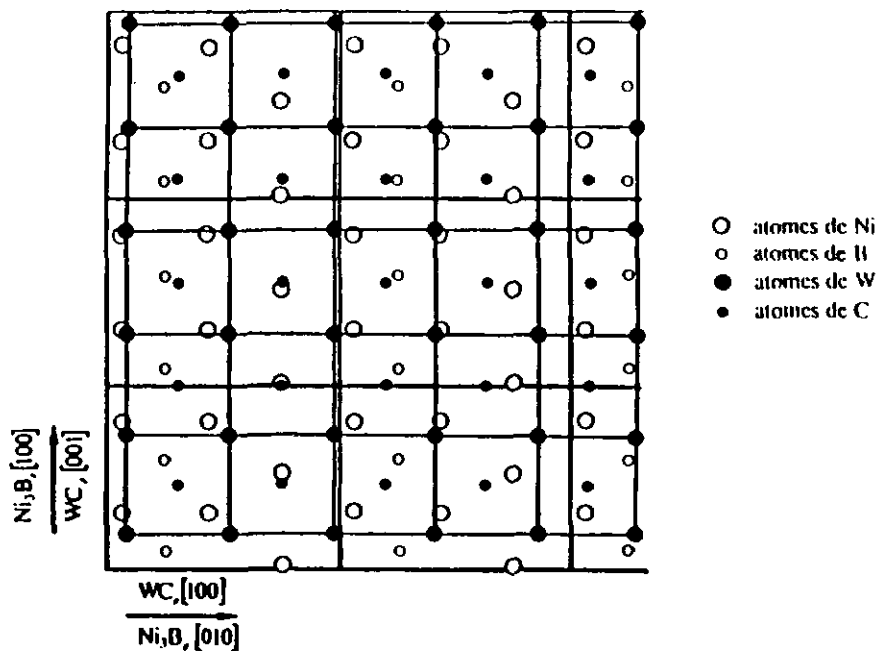


Figure 53: Meilleur fitting d'interface obtenu entre les faces prismatiques des particules de WC et le cristal Ni_3B . Correspond à la superposition d'un plan (210) de WC et d'un plan de type (001) de Ni_3B passant par les coordonnées $(0, 0, 3/4 c_0)$

4.6.3. L'interface WC, face basale-Ni₃B:

Pour ce type de plan (001) de WC, il devient difficile de trouver une cohérence satisfaisante. La meilleure solution s'obtient en lui superposant un plan de type (1 $\bar{1}$ 0) de Ni₃B passant par les coordonnées (3/4 a₀, -3/4 b₀, 0), le même que celui utilisé pour TaC (coupe 1). Dans ce cas, l'écart entre les atomes est irrégulier et il peut

Coupe dans un plan de type (1 $\bar{1}$ 0) de Ni₃B
superposée à une coupe \perp à [001] de WC

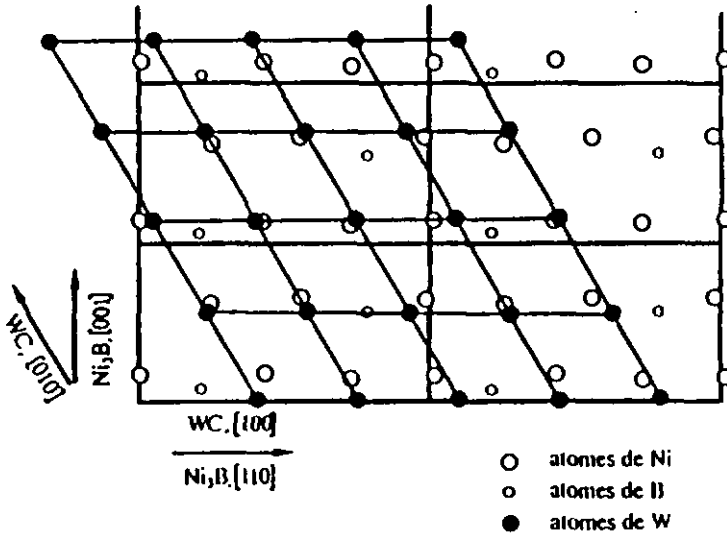


Figure 54: Meilleur fitting d'interface obtenu entre les faces basales des particules de WC et le cristal Ni₃B. Correspond à la superposition d'un plan (001) de WC et d'un plan de type (1 $\bar{1}$ 0) de Ni₃B passant par les coordonnées (3/4 a₀, -3/4 b₀, 0)

varier très fortement. Pour cette raison, il vaudrait mieux considérer le nombre d'atomes avec une distortion maximale donnée. Toutefois, si l'on considère uniquement les plus proches voisins d'un atome, on obtient (voir figure 54) : dans la direction [100] de WC un écart de 14.1 % et dans la direction [010] 9.8 %. On remarque, pour cette interface, que la cohérence autour d'un atome arbitrairement choisi est très limitée et disparaît déjà pour les seconds voisins.

4.6.4. L'interface W_2C-Ni_3B :

La meilleure correspondance entre les atomes des 2 structures est obtenue entre un plan de type (120) pour W_2C (correspondant à la coupe 1 sur la figure 50) et un plan de type (010) de Ni_3B passant par les coordonnées (0, 0.44 b_0 , 0), (correspondant à la coupe 3 sur la figure 49), que l'on superpose de telle sorte que les 2 directions [001] soient parallèles (figure 55). On constate que, selon les 2 axes, la distance inter-atomique dans Ni_3B est trop courte, ce qui donne un écart de 15.3 % selon [001] et 7 % selon [100] de Ni_3B .

4.6.5. L'interface $TiC-Ni_3B$:

Il faut rappeler tout d'abord que ces particules ont une structure CFC, très semblable à celle de TaC avec un paramètre de maille $a_0 = 4.32 \text{ \AA}$ (contre 4.44 \AA pour TaC), si bien qu'on peut utiliser le même modèle d'interface que pour TaC. De plus, comme on peut le voir sur la figure 52, la correspondance avec le réseau de TiC serait encore meilleur. Pourtant la cinétique de germination mesurée est notablement plus faible sur cette dernière particule (voir figure 48). Cette différence s'explique par la nature et la morphologie des particules de TiC utilisées. En effet, toutes les particules observées

Coupe dans un plan de type (010) de Ni_3B
superposée à une coupe dans un plan de type (120) de W_2C

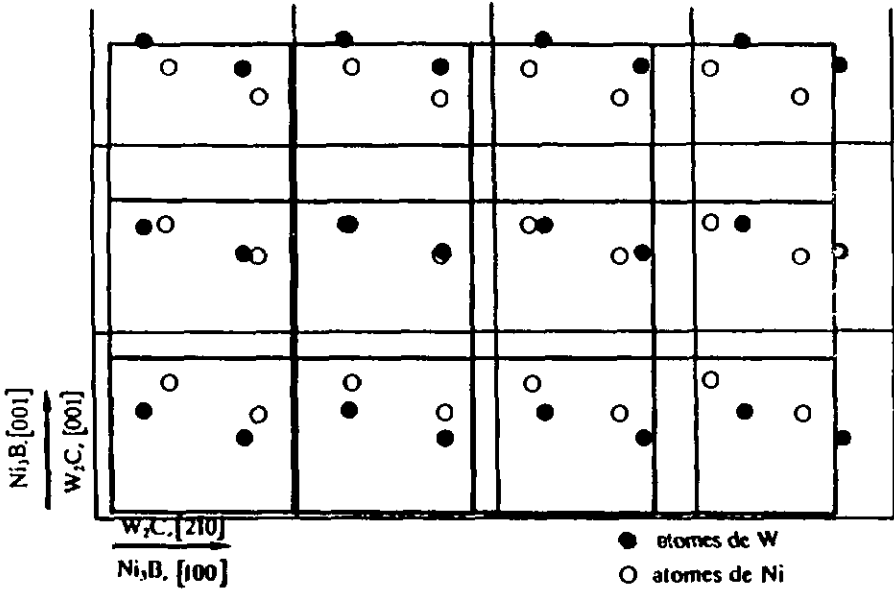


Figure 55: Meilleur fitting d'interface obtenu entre les particules de W_2C et le cristal Ni_3B . Correspond à la superposition d'un plan de type (120) de W_2C et d'un plan de type (010) de Ni_3B passant par les coordonnées $(0, 0.44 b_0, 0)$.

dans le ruban ont des formes beaucoup plus arrondies que celles de TaC. Elles ressemblent souvent davantage à des ellipsoïdes qu'à des cubes, comme on peut s'en convaincre en comparant les figures 36 et 39 où l'on note une nette différence avec les particules de TaC. Sur aucune il n'a été possible de mettre en évidence une surface carrée pouvant correspondre à une face cubique.

Les poudres originales ont aussi un aspect irrégulier dans leur forme, et ressemblent souvent à des copeaux ou à des débris plutôt qu'à des particules bien caractérisées. Cet aspect particulier de TiC pourrait provenir de la présence d'oxygène, nos poudres de TiC en contenant environ 4 fois plus que les poudres de TaC. D'ailleurs, la littérature confirme cette possibilité et nous fournit les renseignements suivants [102]: Le TaC forme des interfaces planes avec Ni si la teneur en carbone est environ stoechiométrique, et que les grains apparaissent comme des cubes presque idéals, avec des coins et arêtes légèrement arrondis. Le TiC, au contraire, forme des grains dont la forme est plus sensible à la teneur en carbone et aux impuretés d'oxygène. On constate de plus que dans les alliages commerciaux, TiC a souvent une forme arrondie. Une autre étude de Exner, Santa Marta et Petzow [112] montre que la teneur en oxygène détermine la forme des cristaux de TiC, et que l'effet de l'oxygène est causé en partie par la décarburation et la formation de TiO_2 .

Ainsi, dans notre cas, on pourrait très bien avoir en surface un mélange TiC + TiO_2 qui nous éloigne des bonnes conditions d'interface trouvées pour TaC, et qui donne une situation intermédiaire entre un carbure et un oxyde.

4.6.6. L'interface SiO_2-Ni_3B :

En utilisant les projections de la figure 51, on peut vérifier rapidement qu'il n'est pas possible de retrouver un tel arrangement atomique sur l'une des coupes effectuée dans la maille de Ni_3B . En fait, il semble bien que l'interface formée entre ces 2 structures, quelle qu'elle soit, va être fortement incohérente. Ceci explique la faible qualité en tant que germes de ces particules, comparativement aux précédentes.

§ 4.7. Comparaison de la cohérence des différentes interfaces

Afin d'avoir un critère comparable mesurant la cohérence de ces interfaces, on peut compter le nombre d'atomes présentant un écart maximum fixé, par exemple 15%.

autour d'un atome central arbitraire. Les résultats obtenus à partir de l'étude de ces interfaces particules-cristal Ni₃B sont résumés dans le tableau 6, où ils sont donnés en parallèle avec les cinétiques de germination que l'on avait mesurées sur ces particules.

Particule	Ecart selon 2 axes perpendiculaires	Nombre d'atomes avec un écart < 15%	Vitesse de germination I_0 à 450 °C
TaC	1% et 5.2%	> 100	$6.0 \cdot 10^{10}$
WC face prismatique	8.5% et 14.4%	30-40	$1.4 \cdot 10^{10}$
WC face basale	9.8% et 14.1%	10-12	$2.3 \cdot 10^8$
W ₂ C	15.3% et 7%	env. 15	$5.6 \cdot 10^9$
SiO ₂	pas de cohérence	- - -	$< 5 \cdot 10^6$

Tableau 6: Etats de cohérence trouvés entre les particules et le cristal Ni₃B, ainsi que les vitesses de germination mesurées sur ces particules.

Ce dernier tableau permet de voir qu'il existe une bonne corrélation entre la cohérence de l'interface et la cinétique de germination. Ainsi, sans développer des modèles d'interface sophistiqués, on peut expliquer qualitativement les diverses variations de cinétiques que l'on avait notées à la figure 48. Cette corrélation se vérifie bien dans tous les cas, pour autant que les plans de coïncidence utilisés soient effectivement présents à la surface des particules. Comme nous l'avons vu, ceci n'est visiblement pas le cas pour TiC, dont la surface est partiellement contaminée par l'oxygène et qui ne présente pas de plans cubiques tels qu'on les trouve sur la structure de base.

Conclusions

Cette étude détaillée de la cristallisation de rubans amorphes Ni-Si-B obtenus par melt-spinning nous a permis d'approfondir et de compléter nos connaissances sur les mécanismes de germination et de croissance. Sur la base de différentes expériences réalisées sur des rubans de composition semblable, nous avons pu exclure peu à peu certains cas de germination, et ainsi proposer une interprétation qui nous permette d'expliquer toutes les cinétiques mesurées sur les rubans après différents traitements de recuit isothermes.

Ainsi, il a été établi que la vitesse de trempe, pour autant qu'elle permette d'obtenir un ruban amorphe, n'a que très peu d'influence sur les cinétiques de germination et de croissance dans le cas de notre alliage. Cette constatation permet donc d'exclure toute germination sur des sites pré-existants, de taille sur-critique, dépendant de la vitesse de refroidissement et résultant par exemple d'une trempe trop peu efficace. Les mesures des densités volumiques et des tailles des cristaux sur ces rubans de base ont conduit à des vitesses de germination et de croissance constantes, qui nous permettent d'évaluer une énergie d'activation. Celle-ci peut alors être comparée avec l'énergie d'activation correspondant au cas homogène, que l'on a pu estimer à partir des mesures faites de la germination hétérogène à la surface de particules de WC, ce qui nous a permis de voir que les 2 valeurs sont proches ou égales. Enfin, les expériences réalisées sur le ruban coulé sous atmosphère partielle d'air et sur celui contenant des particules de SiO₂ ont montré, d'une part, les effets d'un changement de composition sur les cinétiques de germination et de croissance à la surface ou dans le volume du ruban, et d'autre part que l'effet de l'oxygène, soit en solution dans l'alliage, soit sous forme d'oxyde, ne permettait pas d'expliquer l'origine de la densité volumique de cristaux sur nos rubans.

Ces expériences successives nous permettent donc d'exclure toute possibilité de germination hétérogène sur des particules ou impuretés de taille suffisante pour offrir une surface permettant la germination d'un embryon de taille critique. Mais, d'autre

part, la pureté des éléments de base, les conditions expérimentales utilisées, de même que les connaissances acquises sur la structure des alliages amorphes, nous permettent néanmoins de douter que la germination est homogène dans le sens classique. En effet, si a priori les cinétiques de germination et de croissance trouvées sur les rubans originaux sont entièrement compatibles avec cette dernière, il ne paraît pas raisonnable de prétendre que la germination a lieu de manière totalement aléatoire dans un alliage amorphe tel que celui étudié dans le cadre de ce travail. Les études antérieures portant sur la structure des phases amorphes ont permis de mettre en évidence un certain ordre à courte distance qui montre bien qu'il existe forcément des inhomogénéités intrinsèques, en plus des impuretés inévitables, qui vont influencer ou favoriser la germination localement, mais de manière difficilement quantifiable. Afin de bien marquer ces différences, nous avons défini une germination uniforme, qui peut se confondre du point de vue des cinétiques de transformation avec le cas homogène, mais qui en diffère quant à son origine, puisqu'elle est liée à la structure plutôt qu'à un modèle statistique.

Placé dans le contexte plus général des études de la cristallisation des alliages amorphes, ce travail se caractérise par l'effort qui a été porté sur la compréhension des mécanismes de base, et sur l'étude des paramètres permettant d'influencer cette cristallisation. Alors que trop souvent on se contente de faire uniquement la distinction entre le cas homogène et hétérogène sur la base d'une étude par calorimétrie ou par microscopie, nous avons tenté dans cette étude de cerner l'origine exacte de notre germination, en réalisant diverses expériences dont chacune nous a permis d'avancer d'un pas vers la conclusion finale.

L'originalité de ce travail se situe aussi au niveau de la démarche suivie: en effet, pour la première fois à notre connaissance, il a été possible d'observer une germination hétérogène sur des sites bien caractérisés, non spéculatifs, et qui nous permettent de tirer des conclusions, dans les limites de la précision de nos mesures, sur la germination ayant lieu dans les rubans originaux et sur la germination homogène. De plus, les renseignements obtenus à partir des mesures sur différentes particules

injectées dans le ruban sont utiles à 2 niveaux: Dans un premier temps, pour l'interprétation générale de la germination volumique dans nos rubans, et, dans un deuxième temps, pour l'étude des paramètres contrôlant la germination hétérogène. Une telle étude est particulièrement intéressante puisque dans la plupart des cas où l'on a détecté précédemment une germination hétérogène, il n'a pas été possible d'identifier exactement les sites de germination et encore moins de quantifier leur efficacité. Notre expérience sur ces différentes particules permet de donner quelques critères pour le choix de sites efficaces, et l'étude des interfaces montre l'importance du facteur cristallographique, de la qualité de l'épitaxie, sur les cinétiques de germination qui en résultent.

Si l'intérêt d'un tel travail est en premier lieu d'ordre fondamental, il n'en revêt pas moins une importance plus générale dans le cadre des études sur la solidification et sur les paramètres qui le contrôlent. Dans ce sens, l'étude de la cristallisation à partir de l'état amorphe est particulièrement étonnante, puisque, dans bien des cas, les cinétiques de transformation sont contrôlables et permettent d'examiner et de varier les paramètres qui la régissent. Ainsi, les résultats que nous avons obtenus, mais également les paramètres importants que nous avons pu déterminer pour le contrôle de la cristallisation, soit dans le volume soit sur les particules, s'appliquent sans doute à d'autres systèmes métalliques.

Dans le cadre d'une étude plus appliquée, nos résultats pourraient être exploités en vue d'obtenir une microstructure bien déterminée avec des tailles de grains que l'on peut varier, une stabilité thermique accrue de la phase amorphe permettant, d'une part des applications à des températures plus élevées, mais d'autre part permettant aussi d'obtenir des rubans amorphes plus épais, ou encore des propriétés mécaniques améliorées. Ainsi, par exemple, d'un point de vue pratique, l'explication de l'apparition d'une cristallisation privilégiée sur les surfaces, mais aussi son contrôle, sont importants puisque suivant l'utilisation qu'on désire en faire, elle peut s'avérer désavantageuse puisqu'elle limite la stabilité du ruban, ou au contraire elle peut être exploitée, par exemple, lorsqu'on désire mettre les surfaces sous contrainte.

Dans cet ordre d'idée, les informations recueillies des rubans contenant les particules injectées peuvent être exploitées, non seulement parce que ces particules permettent une étude plus approfondie de la germination hétérogène, mais aussi parce que la possibilité de former un ruban amorphe "composite" contenant des particules immiscibles est attrayante d'un point de vue technologique. En effet, ce type de ruban amorphe offre de réelles perspectives pour de nouvelles applications et de meilleures propriétés mécaniques, telles qu'une bonne résistance à l'ébrosion ou à diverses contraintes. Ces possibles applications exigent cependant une parfaite maîtrise des paramètres contrôlant l'adhésion des particules dans la matrice amorphe, mais aussi des effets de catalyse ou de stabilisateur qu'elles peuvent exercer sur la cristallisation. Ainsi, l'analyse détaillée que nous avons faite de nos différentes expériences nous permet de tirer des informations utiles à deux niveaux, comme nous venons de le voir en détail ci-dessus: tout d'abord, pour la compréhension des mécanismes de germination dans notre ruban et dans les alliages amorphes en général, et ensuite aussi pour de potentielles applications des matériaux amorphes qui nécessitent inévitablement un bon contrôle des paramètres étudiés.

Références

- [1] R.W.Cahn, dans "Physical metallurgy", éds. R.W.Cahn et P.Haasen, 3^e édition, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, 1983, Chap. 28.
- [2] H.A.Davies, Phys. and Chem. of Glasses, Vol. 17, N°5, oct. 1976, 159.
- [3] R.W.Cahn, dans "Proc. of the 5th Int. Conf. on the Phys. of Non-Crystalline Solids", Montpellier, Juillet 1982.
- [4] T.P.Massalski, dans "Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", Vol. 1, éds. T.Masumoto et K.Suzuki, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, 203.
- [5] T.Egami et Y.Waseda, J. of Non-Crystalline Solids 64, 1984, North-Holland, Amsterdam, 113-134.
- [6] F.Spaepen et D.Turnbull, Ann. Rev. Phys. Chem. 1984, 35, 241-263.
- [7] D.R.Uhlmann, J. of Non-Crystalline Solids, N°7, 1972, 337.
- [8] M.Hagiwara, A.Inoue et T.Masumoto, Metall. Transactions A, Vol. 12A, Juin 1981, 1027.
- [9] R.W.Cahn, Contemp. Phys., 1980, Vol. 21, N°1, 43-75.
- [10] F.H.Froes et R.Carbonare, J. of Metals, Fév. 1988, 20.
- [11] D.Raskin et C.H.Smith, dans "Amorphous Metallic Alloys", éd. par F.E.Luborsky, Butterworths, Londres, 1983, Chap. 20.
- [12] D.E.Polk, Scripta Met., Vol.4, 1970, 117-122.
- [13] H.Warlimont, Z. Metallkunde, Bd. 75, 1984, H9, 679.
- [14] B.Cantor et R.W.Cahn, dans "Amorphous Metallic Alloys", éd. par F.E.Luborsky, Butterworths, Londres, 1983, Chap. 25.
- [15] F.E.Luborsky et F.Bacon, dans "Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éds. T.Masumoto et K.Suzuki, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, 561.
- [16] D.Akhtar, B.Cantor et R.W.Cahn, Acta Met. 30, 1982, 1571.

- [17] H.S.Chen, dans "Amorphous Metallic Alloys", éd. par F.E.Luborsky, Butterworths, Londres, 1983, Chap. 11.
- [18] A.I.Taub et F.Spaepen, Acta Met. 28, 1980, 1781.
- [19] M.R.J.Gibbs, J.E.Evetts et J.A.Leake, J. of Mat. Sci. 18, 1983, 278-288.
- [20] H.A.Davies, J.Aucote et J.B.Hull, Scripta Met., Vol. 8, 1974, 1179-1190.
- [21] T.Masumoto et R.Maddin, Met. Sci. and Eng., 19, 1975, 1-24.
- [22] H.Warlimont, dans "Proc. of the 6th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éds. par R.W.Cochrane et J.O.Ström-Olsen, Elsevier Applied Science Publishers, Londres et New-York, 1988, Vol. 3, 1-11.
- [23] W.-N.Myung, S.Yang, H.Kimura et T.Masumoto, dans "Proc. of the 6th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éds. par R.W.Cochrane et J.O.Ström-Olsen, Elsevier Applied Science Publishers, Londres et New-York, 1988, Vol. 1, 259.
- [24] J.Latuszkiewicz, P.G.Zielinski et A.Zeluske, dans "Proc. of the 6th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éds. par R.W.Cochrane et J.O.Ström-Olsen, Elsevier Applied Science Publishers, Londres et New-York, 1988, Vol. 1, 181.
- [25] A.Inoue, M.Oguchi, K.Metsuzaki, Y.Harakawa et T.Masumoto, J. of Mat. Sci. 21, 1986, 260-268.
- [26] T.Komatsu, Y.Tenaka, R.Yokota et K.Matusita, J. of Mat. Sci. 22, 1987, 2185-2191.
- [27] D.G.Morris, J. of Mat. Sci. 20, 1985, 331-340.
- [28] I.W.Donald et H.A.Davies, dans "Proc. of the third Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éd. B.Centor, Metals Society, Londres, 1978, 273.
- [29] A.Inoue, T. Masumoto, M.Kikuchi et T.Minemura, J. of Japan Inst. Metals, 42, 1978, 294.
- [30] I.W.Donald, H.A.Davies, J. of Mat. Sci. 15, 1980, 2754-2760.
- [31] D.G.Morris, Acta Metall. Vol. 31, N°10, 1983, 1479-1489.
- [32] D.G.Morris, Acta Metall. Vol. 32, N°6, 1984, 837-849.

- [33] O.Pitz et P.L.Ryder, dans "Proc. of the 5th Int. Conf. on Rapid Quenched Metals", éds. Steeb et Warlimont, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985, 377.
- [34] J.W.Christian, "The theory of transformations in metals and alloys", 1^o partie, 2^o édition, 1975, Pergamon Press, Oxford.
- [35] D.A.Porter et K.E.Easterling, "Phase transformations in metals and alloys", Van Nostrand Reinhold, Wokingham (UK), 1981.
- [36] C.V.Thompson, A.L.Greer et A.J.Drehman, dans "Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éds. T.Masumoto et K.Suzuki, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, 743.
- [37] A.J.Drehman et D.Tumbull, Scripta Metall. Vol. 15, 1981, 543-548.
- [38] W.Kurz et D.J.Fisher, "Fundamentals of Solidification", Trans Tech. Publications, Aedermannsdorf (CH), 1984.
- [39] N.Merk, D.G.Morris et P.Stadelmann, Acta Metall. Vol. 35, N^o9, 1987, 2213-2225.
- [40] A.J.Drahmen et A.L.Greer, Acta Metall. Vol. 32, N^o3, 1984, 323-332.
- [41] A.Calka et A.P.Radlinski, Acta Metall. Vol. 35, N^o7, 1987, 1823-1829.
- [42] J.P.Cheveller, Y.Calvayrac, A.Quivy, M.Hermelin et J.Bigot, Acta Metall. Vol. 31, N^o3, 1983, 465-471.
- [43] D.E.Polk, C.E.Dube et B.C.Glessen, dans "Proc. of the third Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éd. B.Cantor, Metals Society, Londres, 1978, 220.
- [44] C.V.Thompson, A.L.Greer et F.Spæpen, Acta Metall. Vol. 31, N^o11, 1983, 1883-1894.
- [45] P.I.K.Onorato et D.R.Uhlmann, J. of Non-Crystalline Solids 22, 1976, 367-378.
- [46] J.L.Walter, Mat. Sci. and Eng., 50, 1981, 137-142.
- [47] Z.Altounian, E.Batalla, J.O.Strom-Olsen et J.L.Walter, J. Appl. Phys. 61 (1), Jan. 1987, 149-155.
- [48] J.Ajao et S.Hamar-Thibault, J. of Mat. Sci. 23, 1988, 1112-1125.

- [49] H.Kimura et T.Mesumoto, *Sci. Rep. Ritu, A-Vol. 32, N°2, Mars 1985, Sendai.*
- [50] H.Kimura, B.Cunningham et D.G.Ast, dans "Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", Vol 1, éds. T.Mesumoto et K.Suzuki, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, 1385.
- [51] H.Kimura, T.Masumoto et D.G.Ast, *Acta Metall. Vol. 35, N°7, 1987, 1757-1765.*
- [52] D.M.Nathasingh, *J. Appl. Phys. 55 (6), 15 Mars 1984, 1793.*
- [53] C.S.Kimnami et P.R.Sahm, *Acta metall. Vol. 34, N°11, 1986, 2129-2137.*
- [54] R.F.Cochrane, P.V.Evans et A.L.Greer, dans "Proc. of the 6th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éda. par R.W.Cochrane et J.O.Ström-Olsen, Elsevier Applied Science Publishers, Londres et New-York 1988, Vol. 2, 99.
- [55] U.Köster, *Z. Metallkunde, Bd. 75 (1984) H.9, 691.*
- [56] U.Herold, "Kristallisation von Fe-Ni-B Gläsern", *Dr.-Ing. Thesis, Bochum 1982.*
- [57] A.Calka et A.P.Radlinski, *J. of Mat. Sci. 21, 1986, 1786-1792.*
- [58] U.Köster et U.Herold, dans "Topics in Applied Physics", Vol. 46, éds. par H.J.Guntherodt et H.Beck, Springer-Verlag, Berlin, 1981, 225.
- [59] M.A.Gibson et G.W.Delamore, *J. of Mat. Sci. 23, 1988, 1164-1170.*
- [60] A.Garcia Escorial et A.L.Greer, *J. of Mat. Sci. 22, N°12, 1987, 4388.*
- [61] K.F.Kelton et F.Spaepen, *Acta Metall. Vol. 33, N°3, 1985, 455-464.*
- [62] M.A.Gibson et G.W.Delamore, *J. of Mat. Sci. 22, 1987, 4550-4557.*
- [63] U.Köster, dans "Amorphous Metals and non-equilibrium processing", éd. par M. von Allmen, Les Editions de Physique, Paris, 1984.
- [64] A.L.Greer et A.Garcia Escorial, dans "Current topics on Non-Crystalline Solids, éds. par M.D.Baro et N.Clavaguera, World Scientific, Singapour, 1986, 237.
- [65] K.Müller et M. von Heimendahl, *J. of Mat. Sci. 17, 1982, 2525-2532.*
- [66] K.F.Kelton et A.L.Greer, *J. of Non-Crystalline Solids 79, 1986, 295-309.*

- [67] K.F.Kelton, A.L.Graer et C.V.Thompson, J. Chem. Phys. 79 (12), 15 Déc. 1983, 6261-6276.
- [68] D.Kashchiv, Surfacta Sci. 14, 1969, 209.
- [69] I.Gutzow, D.Kashchiv et I.Avramov, J. of Non-Crystalline Solids 73, 1985, 477-499.
- [70] K.F.Kelton et A.L.Graer, dans "Rapidly Quenched Metals", éds. S. Staeb et H.Warlimont, 1985, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 223.
- [71] P.V.Evans, A.Garcie-Escorial, P.E.Donovan et A.L.Graer, dans "Phase transitions in condensed systems - Experiments and Theory", éds. par G.S. Kargill III, F. Spaepen et K.-N. Tu, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 57, 1987, 239.
- [72] H.Blanke et U.Köster, dans "Rapidly Quenched Metals", éds. S. Staeb et H.Warlimont, 1985, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 227.
- [73] U.Köster et U.Harold, dans "Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éds. T.Masumoto et K.Suzuki, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, 717.
- [74] A.L.Graer, dans "Amorphous Metals and Semiconductors", éds. P.Haasen et R.I.Jalla, Pergamon, Londres, 1986, 94-107.
- [75] A.L.Graer, dans "Rapidly Quenched Metals", éds. S. Staeb et H.Warlimont, 1985, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 215.
- [76] Q.C.Wu, M.Harmelin, J.Blgol et G.Martin, J. of Mat. Sci. 21, 1986, 3581-3589.
- [77] M.G.Scott, J. of Mat. Sci. 13, 1978, 291-296.
- [78] A.L.Graer, Acta metall. Vol. 30, 1982, 171-192.
- [79] U.Köster, dans "Phase Transformations in Crystalline and Amorphous Alloys", éd. par B.L.Mordike (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, 1983), 113.
- [80] D.R.Uhlmann, Mat. Sci. et Res., New-York Plenum, 1969, Vol.4, Chap. 9, 172-195.

- [81] K.S.Dubey et P.Ramachandraseo, Acta metall. Vol. 32, N°1, 1984, 91-96.
- [82] D.Turnbull, J. of Appl. Phys. 21, 1022, 1950.
- [83] J.D.Hollman, J. Chem. Phys. 29, 1958, 1192.
- [84] D.R.H.Jones et G.A.Chadwick, Phil. Mag. 24, 1971, 995.
- [85] C.V.Thompson et F.Spaepen, Acta Metall. Vol. 27, 1979, 1855.
- [86] L.Battezzati et E.Gerrone, Z. Metallkunde, Bd. 75, 1984, H.4, 305.
- [87] D.G.Morris, Acte Metall., Vol. 29, 1981, 1213.
- [88] U.Köster, U.Herold et A.Becker, dans "Proc. of the 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", Vol. 1, éds. T.Masumoto et K.Suzuki, Japan Institute of Metals, Sendai, 1982, 587.
- [89] E.Vogt et G.Frommeyer, dans "Rapidly Quenched Metals", éds. S.Steeb et H.Warlimont, 1985, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 63.
- [90] H.A.Davies, dans "Rapidly Quenched Metals", éds. S.Steeb et H.Warlimont, 1985, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 101.
- [91] J.M.Robertson, M.Brouhe, H.H.Stel et A.J.C. van der Borst, dans "Rapidly Quenched Metals", éds. S.Steeb et H.Warlimont, 1985, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 79.
- [92] R.P.I.Adler et S.C.Hsu, J. of Mat. Sci. 23, 1988, 25-34.
- [93] D.Pavuna, J. of Mat. Sci. 16, 1981, 2419.
- [94] H.H.Liebermann, Mat. Sci. Eng. 43, 1980, 203.
- [95] H.H.Liebermann et C.D.Graham, IEEE Transactions on Magnetics. Vol. MAG-12. N°6, Nov. 1976, 921.
- [96] E.E.Underwood, dans "Quantitative Microscopy", éds. par R.T.DeHoff et Rhines, Mc Graw-Hill, New-York, 1968, Chap. 6.
- [97] J.L.Waller et S.F. Bartram, dans "Proc. of the third Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", éd. B.Cantor, Metals Society, Londres, 1978, 307.
- [98] R.Warren et C.H.Andersson, Composites, Vol. 15, N°2, Avril 1984, 101.
- [99] Smithells Metals Reference Book, 6^e édition, éd. par E.A.Brandes, Butterworths, Londres, 1983.

- [100] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, par P.Villars et L.D.Calvert, ASM, Ohio, 1985.
- [101] W.D.Kingery, N.K.Bowen et D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2^e édition, John Wiley and Sons, New-York, 1976.
- [102] H.E.Exner, Int. Met. Rev., 1979, N°4, 149.
- [103] J.M.Legresy, "Phénoménologie et cinétique des transformations de phase dans des verres AlNiSi obtenus par solidification rapide", Thèse, Grenoble, 1987.
- [104] M. von Heimendahl et G.Kuglstatler, J. of Met. Sci. 16, 1981, 2405-2410.
- [105] M.D.Baro, N.Clevaguera et S.Surinach, Mat. Sci. et Eng. 97, 1988, 333-336.
- [106] F.Delanney, L.Froyen et A.Deruytere, J. of Mat. Sci. 22, 1987, 1-16.
- [107] M.Humenik et W.D.Kingery, J. of the American Ceramic Society, Vol. 37, N°1, 18-23.
- [108] N.Eustathopoulos, Int. Metals Reviews, 1983, Vol. 28, N°4, 189-210.
- [109] M.Humenik et N.M.Parikh, J. of the Am. Ceramic Soc., Vol. 39, N°2, Fév. 1956, 60-63.
- [110] L.Ramqvist, Jernkontorets Ann. 153, 1969, 159-179.
- [111] L.Ramqvist, Int. J. of Powder Metallurgy 1 (4), 1965, 2-21.
- [112] H.E.Exner, E.Senta Marta et G.Petzow, dans "Modern developments in powder metallurgy", Vol. 4, éd. H.H.Heusner, 1971, 315-325, New-York, Plenum Press.

Remerciements

En tout premier lieu, je tiens à remercier sincèrement M. le Prof. D. G. Morris, directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a témoignée. Je lui exprime toute ma gratitude pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués, pour les discussions enrichissantes dont j'ai pu bénéficier. J'aimerais aussi le remercier pour sa grande disponibilité et pour l'enthousiasme qu'il a porté à ce travail durant lequel j'ai pu profiter au maximum de sa grande expérience et de ses nombreuses connaissances.

J'adresse de sincères remerciements à M. le Prof. W. Form, directeur de l'Institut de métallurgie structurale, pour son accueil chaleureux et pour son aimable soutien.

Je remercie également Mme Dr. M. A. Morris pour son aide tout au long de ce travail et particulièrement pour ses précieux conseils lors de l'utilisation des microscopes électroniques.

Je remercie M. Dr. P. Stadelmann de l'I²M de l'EPFL pour sa collaboration et pour l'utilisation de son programme qui m'a été d'une grande aide. J'exprime aussi ma gratitude à M. Dr. Matthieu de l'EPFL qui nous a permis de réaliser les analyses Auger sur ses Installations.

J'aimerais également remercier Mme la Prof. M. T. Clavaguera de l'Université de Barcelone, M. le Prof. Beck de l'Université de Neuchâtel, membres du jury, d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu y porter.

Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à tous mes collègues et amis de l'IMS pour leurs contributions diverses, pour leur soutien et leur aide.