



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

Présentée devant l'Université de Nancy I pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

par

Ahmed AHAROUNE

Maître ès Sciences

DEA Sciences et Génie des Matériaux

THERMODYNAMIQUE DE LA RELAXATION STRUCTURALE DE PHASES AMORPHES EN REGIME ANISOTHERME.

Soutenue publiquement le 15 novembre 1991 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Président :	M.T. CLAVAGUERA	: Professeur Université Autonome de Barcelone	(Rapporteur)
Examineurs :	Ch. CUNAT	: Professeur ENSEM - INPL - Nancy	
	M. GERL	: Professeur Université de Nancy I	
	M. HARMELIN	: Directeur de Recherche CNRS - Vitry	
	J. HERTZ	: Professeur Université de Nancy I	
	F.A. KUHNAST	: Docteur ès Sciences Maître de Conférences Université de Nancy I	(Rapporteur)
Invités :	G. HERZER	: Docteur Responsable Service R. et D. Vaccumschmelze - Hanau - R.F.A.	
	M. FRIAS	: Professeur Université de Lisbonne	

AVANT PROPOS

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de NANCY I, Unité Associée au CNRS (URA 1108) sous la direction de Monsieur le Professeur Jean HERTZ.

Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour nous avoir accueilli dans son laboratoire de recherche et pour son soutien tout au long de notre travail. Nous sommes très sensible à l'honneur qu'il nous fait de participer au jury de cette thèse.

Nous sommes très sensible à l'honneur que nous fait Madame M.T. CLAVAGUERA, Professeur à l'Université Autonome de Barcelone en acceptant la charge d'être rapporteur et de présider le jury désigné par l'Université de Nancy I.

Nous tenons à remercier vivement Madame F.A. KUHNAST, Maître de Conférences à l'Université de Nancy I, qui nous a fait bénéficier de ses conseils et qui a quotidiennement contribué à l'aboutissement de ce travail, d'avoir accepté la charge d'être rapporteur.

Nos vifs remerciements à Monsieur Ch. CUNAT, Professeur à L'ENSEM-INPL-Nancy qui a assuré la direction de notre travail de recherche. Il nous a fait bénéficier de ses connaissances, de sa compétence et de sa disponibilité qui ont été très profitables à notre formation de chercheur.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur M. GERL, Professeur à l'Université de Nancy I pour le privilège qu'il nous fait de participer à notre jury de thèse.

Que Mademoiselle M. HARMELIN, Directeur de Recherche au CNRS-Vitry, veuille bien accepter nos remerciements pour avoir examiné notre mémoire et pris part à notre jury.

Nous sommes reconnaissant au Docteur G. HERZER, Responsable du Service Recherche et Développement, secteur alliages amorphes, de la société Vaccumshmelze (Hanau-RFA) pour l'honneur qu'il nous fait en s'intéressant à notre travail et en participant à notre jury.

Je ne saurais oublier tous les chercheurs permanents, Monsieur J.J. KUNTZ Assistant Ingénieur, Madame PIOCHE et tous mes amis du laboratoire pour leur collaboration scientifique ainsi que pour l'ambiance amicale et chaleureuse qu'ils ont su créer quotidiennement. Qu' ils trouvent ici l'expression de mon amitié fidèle.

Je n'oublie pas le service de reprographie qui a assuré le tirage de ce mémoire. Que toutes les personnes concernées trouvent ici l'expression de ma gratitude.

TABLE DES MATIERES

Introduction

1

Techniques expérimentales

I Calorimétrie :	8
I-1 D.S.C.111 SETARAM.....	8
I-1-1 Description du calorimètre	8
I-1-2 Principe théorique du calorimètre.....	11
I-1-2-1 Analyse du signal thermique.....	11
I-1-2-2 Analyse du signal électrique.....	12
I-1-2-3 Bilan thermique.....	12
I-1-3 Etalonnages :.....	14
I-1-3-1 Etalonnage du capteur calorimétrique.....	14
I-1-3-2 Etalonnage de la température.....	18
I-1-4 Principe de mesure et d'exploitation des résultats.....	19
I-1-5 Principe de calcul de chaleur spécifique et de l'enthalpie.	21
I-1-5-1 Analyse en chaleur spécifique.....	21
I-1-5-2 Analyse enthalpique.....	22
I-2 D.S.C.7 PERKIN ELMER.....	23
I-2-1 Description de l'appareil.....	23
I-2-2 Principe théorique.....	25
I-2-3 Etalonnages :.....	27
I-2-3-1 Etalonnage en énergie.....	27
I-2-3-2 Etalonnage de la température.....	28
I-2-4 Ligne de base :.....	29
I-2-5 Principes des différentes méthodes d'analyse.....	29
I-2-5-1 Analyse en chaleur spécifique.....	29
I-2-5-2 Analyse en enthalpie.....	33
II Dilatométrie (TMA 40 METTLER).....	33
II-1 Description et principe de mesure de l'analyseur TMA 40.....	33
II-2 Etalonnages :.....	36
II-2-1 Etalonnage de la longueur.....	36
II-2-2 Etalonnage de la température.....	36
II-2-3 Etalonnage de la force d'application.....	38
II-3 Dilatométrie sous charge statique.....	38
II-4 Dilatométrie sous charge dynamique.....	39
II-5 Analyse de la mesure.....	39

II-5-1 Sous charge statique.....	40
II-5-2 Sous charge dynamique.....	40
III Autres techniques expérimentales.....	41
Bibliographie.....	42

2

Aspects expérimentaux du retour à l'équilibre d'alliages amorphes trempé à base de cobalt.

I Introduction.....	43
II Caractérisation de l'évolution des différents alliages étudiés en régime ($\dot{T}, \sigma_0$).....	47
II-1 Etude calorimétrique ($\dot{T}, \sigma_0=0$).....	47
II-1-1 Analyse des courbes $\Delta C_p(T)$ pour $\dot{T}$ fixée.....	47
II-1-2 Mesure de la chaleur spécifique absolue C_p	54
II-1-3 Effet de la vitesse de chauffage $\dot{T}$ sur les courbes $\Delta C_p(T)$	55
II-1-3-1 Cas de l'alliage N°1.....	55
II-1-3-2 Cas de l'alliage N°4.....	57
II-2 Etude dilatométrique ($\dot{T}, \sigma_0$).....	58
II-2-1 Analyse des courbes $\alpha(T)$ pour $\dot{T}$ et σ_0 fixé.....	58
II-2-2 Effet de la vitesse de chauffage $\dot{T}$ sur les courbes $\alpha(T)$	62
II-2-3 Effet de contrainte σ_0 sur les courbes $\Delta L(T)$	62
III Vieillissement isotherme T_0 sous contrainte σ_0	64
III-1 Vieillissement pour différentes isotherme T_0 sous contrainte σ_0 fixe.....	65
III-2 Vieillissement isotherme T_0 pour différentes contrainte σ_0	67
IV Effet de la contrainte $\dot{\sigma}$ sur l'évolution de l'allongement $\Delta L(T)$	69
IV-1 Régime anisotherme ($\dot{T}, \dot{\sigma}$)	69
IV-2 Régime isotherme ($T_0, \dot{\sigma}$).....	71
V effet du mode d'élaboration.....	73
V-1 Influence des conditions expérimentales.....	73
V-2 Influence de l'orientation de l'échantillon : anisotropie.....	74
VI Effet de l'histoire thermique	77
VI-1 Effet de l'histoire thermique sur les mesures calorimétriques...77	
VI-1-1 Effet d'un recuit isotherme sur la cristallisation	77
VI-1-2 Effet d'un recuit anisotherme sur la relaxation :.....	77

VI-2 Effet de l'histoire thermique sur les mesures dilatométriques...	79
VII Détermination d'énergie d'activation apparente de cristallisation.....	80
VII-1 Méthode de Kissinger.....	80
VII-2 Méthode d'ELDER.....	83
VII-3 Comparaisons des énergies d'activation.....	85
Bibliographie.....	86

3

Présentation du modèle DNLR

I Introduction.....	87
II Bases théoriques du modèle DNLR :.....	89
II-1 Formulation générale d'une loi d'évolution pour un système perturbé.....	89
II-2 Apports de la thermodynamique des processus irréversibles - Rappels-.....	93
II-2-1 Domaine linéaire.....	93
II-2-2 Domaine non-linéaire.....	96
II-2-3 Loi d'évolution.....	98
III Conclusion.....	100
Bibliographie.....	102

4

Analyse du modèle par simulations numériques

I Généralités sur la procédure de calcul-numérique.....	105
II Spectre de relaxation $\delta_j(\tau_j(t))$ et histoire thermique.....	110
II-1 Evolution du spectre au cours de la trempe à partir d'un état d'équilibre	111
II-2 Evolution du spectre lors d'un recuit anisotherme.....	114
II-2-1 Recuit anisotherme directement après la trempe.....	114
II-2-2 Recuit anisotherme après un pré-recuit à $T=450K$ durant 10000 min.	121
II-3 Evolution du spectre lors d'un recuit isotherme à T_a	122
III Chaleur spécifique apparente	125
III-1 Rôle des paramètres intrinsèques du modèle :	125
III-1-1 Effet de l'enthalpie d'activation ΔH^+	125
III-1-1-1 Loi d'Arrhénius	125
III-1-1-2 Loi de Vogel-Fulcher	128
III-1-2 Effet de l'entropie d'activation ΔS^+	129
III-1-3 Effet du facteur de non linéarité K	131

I-2-2 Détermination de ΔS^+	171
I-3 Essais des paramètres et amélioration des estimations.....	171
I-4 Analyse simultanée des 3 anisothermes $q=10,20$ et 40 K/min...	175
I-5 Analyse simultanée des cinq anisothermes $q=2,5; 5; 10; 20$ et 40 K/min.....	179
I-6 Discussion.....	181

7

Conclusions générales

Conclusions générales.....	183
----------------------------	-----

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis quelques décennies, on assiste à une révolution dans l'approche des matériaux : en effet, la tendance actuelle du concepteur d'objets technologiques est de définir à priori les fonctions recherchées. De ces impératifs découlent des propriétés spécifiques requises pour les matériaux choisis. Ainsi assistera-t-on de plus en plus à la conception de matériau "optimal" pour chaque application, pour chaque fonction désirée. Le développement considérable des matériaux composites à matrices organiques ou inorganiques constitue un très bel exemple de cette logique /0-1,0-2/. D'autre part afin d'optimiser au maximum les coûts de production et les performances des matériaux utilisés, on assiste de plus en plus à l'utilisation de produits placés dans des situations hors équilibre du point de vue de la thermodynamique /0-3/. Cette particularité doit retenir l'attention car de telles structures instables ne peuvent qu'évoluer spontanément lors de leur mise en service. Il semble donc important d'essayer de développer un outil théorique en vue de dégager des lois d'évolution déterministes qui conduisent à des prévisions raisonnables. La thermodynamique des processus irréversibles est tout à fait adaptée pour aborder cette problématique. Toutefois pour contourner les limites intrinsèques à l'utilisation d'une telle approche phénoménologique, il apparaît nécessaire d'y associer des concepts de la physique microscopique /0-4/.

Dans la partie expérimentale de ce travail, nous étudierons plus

particulièrement le vieillissement de verres métalliques, de compositions variées, produits par la société Vacuumschmelze (R.F.A). D'une manière habituelle, les verres métalliques sont obtenus par trempe rapide depuis l'état liquide (vitesse de trempe de l'ordre de 10^6 K/s) /0-5/. Bien entendu, malgré leur dénomination, ils restent opaques. Leur nom doit être compris comme caractéristique d'une structure de liquide surfondu figée à basse température, sans que la cristallisation puisse intervenir à l'échelle de temps de l'observation. Nous nous attacherons à caractériser expérimentalement leurs évolutions au cours du temps /0-6/, /0-7/.

Dans la partie réservée à la modélisation, les concepts théoriques qui seront utilisés pour décrire le "vieillissement" prendront toujours en compte la problématique générale posée par la transition vitreuse. Cette transition (gel d'une configuration) ne saurait être l'apanage des verres métalliques /0-8/. En effet dès l'antiquité, l'homme exploite les propriétés des verres en réalisant des objets à base d'oxydes, travaillés à l'état pâteux (liquide surfondu amorphe à très haute viscosité). Beaucoup plus récemment l'apparition des matières dites "plastiques" obtenues à base de polymères refroidis plus au moins rapidement offre une nouvelle catégorie de phases amorphes. La transition vitreuse joue ici un rôle essentiel sur le comportement rhéologique de ces matériaux /0-9/ et de leurs alliages composites /0-1,0-2/. Peut être plus exotique est le cas des cristaux vitreux obtenus pour des systèmes cristallins à motifs complexes /0-10/ susceptibles de contenir un certain désordre d'orientation (cristal dit plastique).

Lorsque l'on gèle le désordre de position, on se trouve en présence d'une phase instable dite cristal vitreux. L'ensemble de ces transitions vitreuses présente les caractéristiques phénoménologiques suivantes :

- un domaine de température de transition (T_g) sensible à la vitesse de balayage en température utilisée ;
- une discontinuité (ou du moins une variation rapide) de la chaleur spécifique dans le domaine de transition ;
- une dérive progressive des grandeurs intégrales (comme l'enthalpie) dans ce domaine ;
- une relaxation spontanée (dissipation) facilement observable dans le domaine $T < T_g$ (cette évolution est souvent baptisée recouvrance par les rhéologues).

Notre travail s'articulera sur ces deux axes :

- 1) Caractérisation expérimentale du vieillissement de verres métalliques.
- 2) Tentative de modélisation du vieillissement des verres à partir de données expérimentales obtenues en microcalorimétrie anisotherme.

Le mémoire sera organisé de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées pour étudier les comportements thermodynamiques et thermiques de quatre alliages de compositions différentes produits industriellement par la société Vaccumschmelze (R.F.A).

- Dans le second chapitre, nous exposerons et commenterons l'ensemble des résultats obtenus avec ces techniques.

- Le troisième chapitre sera consacré à une présentation des bases de l'approche thermodynamique développée antérieurement au Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Nancy I pour modéliser la stabilité temporelle des phases vitreuses/0-4/.

- Dans le quatrième chapitre nous illustrerons par des simulations originales les prévisions du modèle pour divers paramètres et diverses histoires thermiques.

- Le cinquième chapitre sera consacré à la recherche et à la mise au point d'un protocole expérimental qui permette d'atteindre les paramètres ajustables du modèle à partir de quelques analyses de type D.S.C. En effet, le problème est d'importance puisque, à l'heure actuelle, le protocole développé au laboratoire nécessite des mesures isothermes très "consommatrices" de temps expérimental. De plus on se heurte fréquemment au problème de la cristallisation qui rend toute mesure complète impossible. L'avantage des techniques type D.S.C est donc double : il permet, par divers balayages en température (à diverses vitesses), de raccourcir considérablement le temps consacré à l'étude expérimentale et il autorise à priori des analyses complètes malgré une

température de cristallisation commençante (à l'échelle de temps de l'observateur) voisine du domaine de température T_g .

- Le sixième chapitre présentera une tentative de modélisation de la stabilité temporelle de l'alliage $(\text{Se}_{85}\text{Te}_{15})_{90}\text{Ge}_{10}$ à partir de mesures D.S.C. réalisées par Mme Illekova au laboratoire de physique des matériaux, dirigé par Mme le Pr M.T. Clavaguera à l'Université Autonome de Barcelone.

- Le septième chapitre propose une conclusion qui résume les acquis principaux de notre travail, qui souligne les limites pratiques des méthodes développées et qui ouvre quelques perspectives pour de nouveaux travaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 0-1 - R. DAVIAND, C. FILLIAKE, Introduction aux matériaux composites. 1- Matrices organiques. Ecole d'été -Bourbane-oct. 1983. Bd. CNRS -IMC- (1987).

- 0-2 - R. NASLAIN, Introduction aux matériaux composites. 2-Matrices métalliques et céramiques. Ecole d'été - Bourbane- sep. 1979. Bd. CNRS -IMC- (1985).

- 0-3 - J.P. HILGER, I. VILLARROEL, L. AFQIR, B. GOBARD et J. HERTZ, Mem. Sci. Rev. Met.; 78, (1981), 147.

- 0-4 - Ch. CUNAT, article soumis à European J. of Mechanics A/solids.

- 0-5 - Les amorphes métalliques -Ecole d'hiver- Aussois Ed. de Physique (1983).

- 0-6 - F.A. KUHNAST, A. AHAROUNE, Ch. CUNAT, J. of Materials Science and Engineering, A133, (1991), 547.

- 0-7 - A. AHAROUNE, F.A. KUHNAST, Ch. CUNAT, J. of Materials Science, 26 (1991), 4905.

- 0-8 - Ch. CUNAT, Thèse, Nancy (1985)

- 0-9 - J.P. TROTIGNON, M. PIPERAND, J. VERDA et A. DOBRACZYNSKI Ed -AFNOR et NATHAN, Précis de Matières plastiques.

0-10 - O. HAIDA, H. SUGA and S. SEKI, J. Chem. Thermodynamics,
9,(1977), 1133-1148.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous décrivons dans ce chapitre l'ensemble du matériel et des techniques utilisées pour réaliser nos expériences.

Nous rappelons aussi les principes de fonctionnement des différents appareils utilisés :

- calorimètres :
 - DSC 111 SETARAM ;
 - DSC 7 PERKIN ELMER.
- dilatomètre : TMA 40 METTLER.

I Calorimétrie

Le changement d'état physique d'un matériau comme la fusion, la cristallisation, la transition vitreuse etc..., s'accompagne d'un effet thermique, pour un domaine de température donné ; le thermogramme correspondant permet souvent de caractériser l'évolution de l'échantillon.

Dans ce travail, nous utilisons à la fois un microcalorimètre à flux différentiel D.S.C 111 SETERAM et un microcalorimètre à "compensation de puissance " D.S.C 7 PERKIN-ELMER.

I-1 DSC 111 SETARAM

I-1-1 Description du calorimètre

Le bloc calorimétrique est constitué d'une enceinte extérieure maintenue à la température ambiante grâce à un circuit de refroidissement à l'eau (figure 1-1).

- 1- enceinte extérieure maintenue à la température ambiante.
- 2- tube réfractaire mince
- 3- chambre expérimentale
- 4- fluxmètre

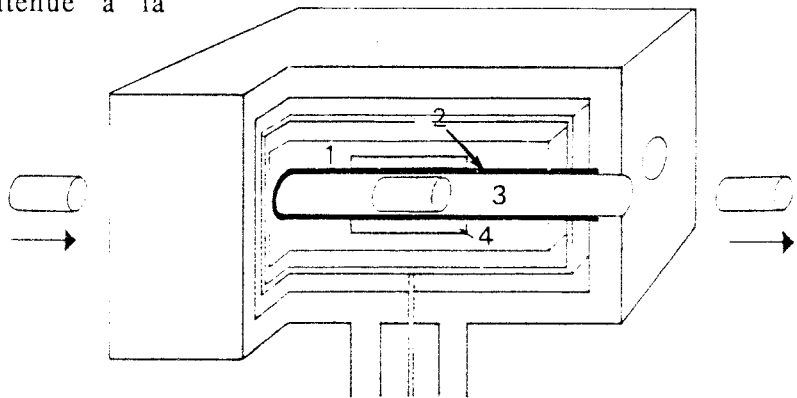


Figure 1-1 :
Schéma du calorimètre D.S.C 111 SETARAM

Le four programmé en température est traversé de part en part, dans le sens de la longueur, par deux tubes cylindriques en alumine, disposés symétriquement.

La partie médiane de chaque tube a une longueur de 10 à 12 mm et un diamètre de 7 mm. Elle est enveloppée de fluxmètres à thermocouples, ce qui permet d'obtenir des mesures fidèles et précises qui ne subissent ni l'influence de la forme géométrique de l'échantillon ni celles de la nature, du débit et de la pression du gaz de balayage présent dans le tube /1-1/.

L'échantillon à étudier est contenu dans un creuset, lequel peut être en alumine, en aluminium, en acier inoxydable, en silice, en platine (ouvert ou étanche) suivant la nature du produit à analyser et les conditions de manipulation.

La disposition symétrique du capteur, permet l'annulation du signal résultant de la mise en opposition de deux fluxmètres (fig 1-2).

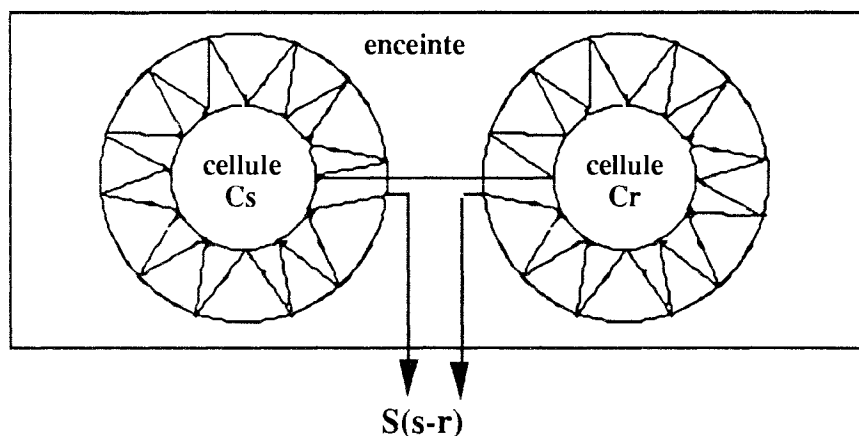


Figure 1-2 :

Schéma du montage en opposition des fluxmètres à thermocouples.

Le signal ainsi mesuré correspond aux effets thermiques dûs à l'échantillon et au témoin placé dans la partie sensible de chaque tube.

La programmation en température est assurée par un programmeur à fonction numérique, qui permet d'avoir :

- * une température constante (isotherme) ;
- * une température linéairement variable : de -100 à 800 °C à des vitesses comprises entre 1 K/h à 20 K/min ;
- * température discontinue : suite de montées linéaires en température (durée 200 sec), suivies d'un palier isotherme (durée 400 sec).

L'ensemble D.S.C 111 comporte aussi un système électronique d'amplification du signal calorimétrique, une régulation de température et de puissance, un dispositif pour un étalonnage par effet joule, ainsi qu'un certain nombre d'accessoires pour effectuer des mesures à basse température et à haute pression.

I-1-2 Principe théorique du calorimètre

La méthode DSC, ou "Différentiel Scanning Calorimetry", est basée sur la mesure de flux de chaleur dans un montage différentiel. Le système divisé en deux parties de contrôle (figure 1-3) est de type TIAN-CALVET /1-2/.

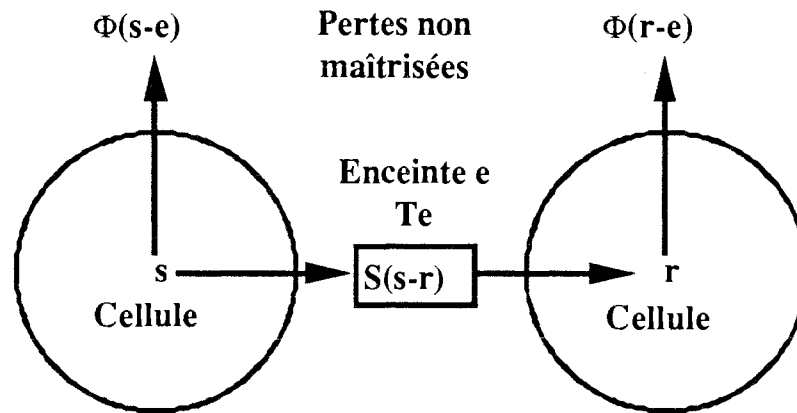


Figure 1-3

Schéma du principe des écoulements de chaleur dans un montage différentiel

I-1-2-1- Analyse du signal thermique

Il n'existe pas de procédé de mesure direct de fraction de chaleur échangée. D'après la loi de Newton, la fraction de chaleur échangée entre la cellule C_i ($i = s$ ou r) à température T_i et celle de l'enceinte e à la température T_e est :

$$Q = \frac{1}{R_{i-e}} (T_i - T_e) \quad (1-1)$$

avec $R_{(i-e)}$, résistance calorifique entre la cellule C_i et l'enceinte e .

Le flux de chaleur échangé $\Phi_{(i-e)}$ entre cellule et enceinte est :

$$\Phi_{(i-e)} = \frac{dQ_{(i-e)}}{dt} \approx \frac{1}{R_{(i-e)}} \frac{d(T_i - T_e)}{dt} \approx \frac{1}{R_{(i-e)} \tau_{(i-e)}} (T_i - T_e) = a_{(i-e)} \cdot (T_i - T_e)$$

où $\tau_{(i-e)}$ représente la constante de temps caractéristique de cet échange.

Soit pour chaque cellule :

$$\Phi_{(s-e)} = a_{(s-e)} (T_s - T_e) \quad (1-2)$$

$$\Phi_{(r-e)} = a_{(r-e)} (T_r - T_e) \quad (1-3)$$

La différence de flux de chaleur échangé entre C_s et C_r est :

$$\Phi_{(s-r)} = a_{(s-e)} \cdot (T_s - T_e) - a_{(r-e)} \cdot (T_r - T_e) \quad (1-4)$$

En tenant compte de la symétrie du calorimètre, on peut admettre que $a_{(s-e)} = a_{(r-e)} = a$ et écrire :

$$\Phi_{(s-r)} = a \cdot (T_s - T_r)$$

I-1-2-2- Analyse du signal électrique

Le signal électrique $S_{(i-e)}$ mesuré est également proportionnel à $(T_i - T_e)$

$$\text{donc} \quad S_{(i-e)} = k_{(i-e)} \cdot (T_i - T_e) \quad (1-5)$$

où $k_{(i-e)}$ est la sensibilité de l'appareil de mesure.

La différence de signal électrique délivré par les deux cellules s et r s'écrit :

$$S_{(s-r)} = S_{(s-e)} - S_{(r-e)} = k_{(s-e)} \cdot (T_s - T_e) - k_{(r-e)} \cdot (T_r - T_e) \quad (1-6)$$

$$S_{(s-r)} = k \cdot (T_s - T_r) \quad \text{avec} \quad k = k_{(s-e)} = k_{(r-e)}$$

I-1-2-3- Bilan thermique du calorimètre

La cellule C_S est considérée comme le siège d'une thermogénèse de puissance instantanée P_S alors que la cellule C_R n'est le siège d'aucune évolution.

Le bilan instantané dans les cellules C_S et C_R , au cours des échanges de chaleurs qui obéissent à la loi de **NEWTON**, permet d'obtenir :

cellule C_S :

$$P_S = \mu_S q_S + \Phi_{(s-e)} + \Phi_S \quad (1-9)$$

cellule C_R :

$$0 = \mu_R q_R + \Phi_{(r-e)} + \Phi_R \quad (1-10)$$

où

Φ_i ($i=s, r$) correspond aux fuites thermiques non maîtrisées échangées entre la cellule i et l'extérieur ;

$\Phi_{(i-e)}$ est la puissance échangée entre la cellule i et l'enceinte ;

$\mu_i q_i$ est la puissance servant à élever la température de la cellule i à la vitesse $q_i = \frac{dT_i}{dt}$.

L'équation du calorimètre est donc :

$$P_S = \mu_S q_S - \mu_R q_R + \Phi_{(s-e)} - \Phi_{(r-e)} + \Phi_S - \Phi_R \quad (1-11)$$

$$T_S = T_R + (T_S - T_R) = T_R + (1/k)S_{(s-r)} \quad (1-12)$$

$$\text{on obtient : } q_S = q_R + (1/k)(dS_{(s-r)}/dt) \quad (1-13)$$

Remarque : soit n le nombre de couples qui forme la thermopile, le

rapport $\Phi_{(s-r)}/S_{(s-r)}=(n*a)/(k*n)=a/k$ est donc indépendant de n .

La différence de flux de chaleur échangée entre C_s et C_r s'écrit :

$$\Phi_{(s-e)} - \Phi_{(r-e)} = a \cdot (T_s - T_r) = \frac{a}{k} S_{(s-r)} \quad (1-14)$$

L'équation (1-11) conduit à l'équation différentielle suivante :

$$P_s = (\mu_s - \mu_r) q_r + \mu_s \frac{1}{k} \frac{dS_{(s-r)}}{dt} + \frac{a}{k} S_{(s-r)} + \Phi_s - \Phi_r \quad (1-15)$$

en notant $\Delta\Phi_{(s-r)} = \Phi_s - \Phi_r$, $\Delta\mu_{(s-r)} = \mu_s - \mu_r$

$$P_s = \Delta\mu_{(s-r)} q_r + \frac{a}{k} \left(\left(\frac{\mu_s}{a} \right) \frac{dS_{(s-r)}}{dt} + S_{(s-r)} \right) + \Delta\Phi_{(s-r)} \quad (1-16)$$

On pose

$$\frac{a}{k} = \frac{1}{L(t)} \quad : \text{ sensibilité de la cellule (W/mV)}$$

$$\mu_s/a = \tau_s \quad : \text{ constante de temps de la cellule } C_s$$

L'équation finale devient :

$$P_s = \Delta\mu_{(s-r)} q_r + \frac{1}{L(t)} \left(\tau_s \frac{dS_{(s-r)}}{dt} + S_{(s-r)} \right) + \Delta\Phi_{(s-r)} \quad (1-17)$$

I-1-3 Etalonnages

I-1-3-1 Etalonnage du capteur calorimétrique

L'étalonnage du capteur de D.S.C 111 est réalisé par effet joule : il consiste à faire deux montées successives en température dans les mêmes conditions expérimentales afin de déterminer la courbe de sensibilité $L(T)$.

* Dans un premier temps, un courant électrique d'intensité constante de 10 mA parcourt les résistances d'étalonnage dans l'une des cellules au cours d'une montée en température.

La variation de la tension $U(T)$ aux bornes de la résistance est suivie par un enregistreur. La puissance délivrée est calculée par la formule : $P_s(T) = U(T) \cdot I(T)$

En même temps, le signal calorimétrique $S_{(s-r)}$ est mesuré puis stocké sous forme numérique à l'aide d'un programme d'acquisition de données.

* Dans un deuxième temps, au cours d'une montée en température sans effet joule, le signal calorimétrique de référence $S'_{(s-r)}$ est enregistré.

D'après l'équation (1-17) on peut écrire pour les deux montées successives :

avec effet joule :

$$\frac{S_{(s-r)}}{L(t)} = P_s - \Delta\mu_{(s-r)} q_r - \frac{\tau_s}{L(t)} \frac{dS_{(s-r)}}{dt} - \Delta\Phi_{(s-r)} \quad (1-18)$$

sans effet joule :

$$\frac{S'_{(s-r)}}{L(t)} = 0 - \Delta\mu_{(s-r)} q_r - \frac{\tau_s}{L(t)} \frac{dS'_{(s-r)}}{dt} - \Delta\Phi'_{(s-r)} \quad (1-19)$$

En négligeant la différence des termes de fuites et les termes de dérives du signal, la sensibilité du calorimètre est alors :

$$L(T) = \frac{S_{(s-r)}(T) - S'_{(s-r)}(T)}{P_s(T)} \quad (1-20)$$

Une fois l'étalonnage en énergie du calorimètre réalisé, il reste à déterminer la loi polynomiale en T^4 qui décrit la sensibilité du capteur en fonction de la température (figure 1-4) à partir d'un certain nombre de points expérimentaux $T, L(T)$:

$$L(T) = \sum_0^4 a_n T^n$$

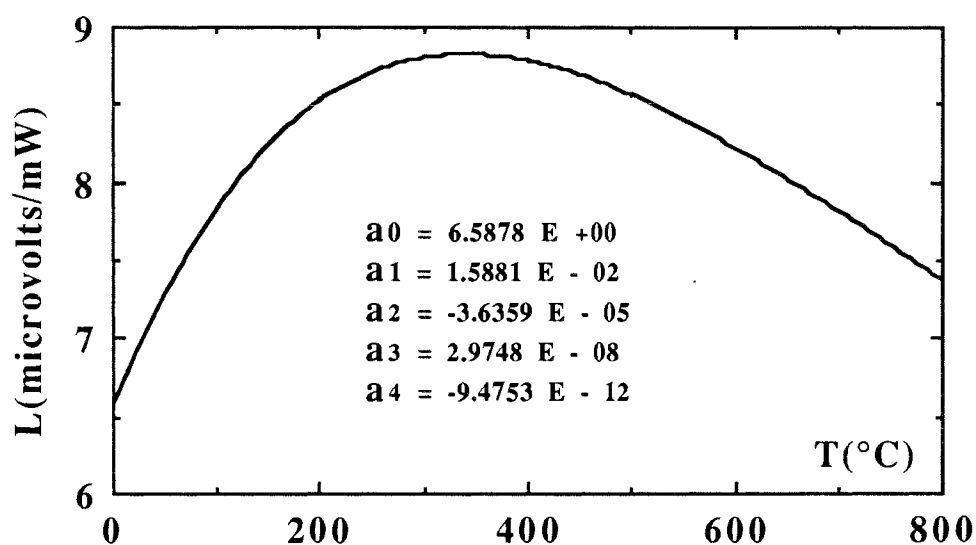


Figure 1-4

Courbe de sensibilité

Les coefficients a_n du polynôme déterminés en appliquant la méthode des moindres carrés sont introduits dans le programme afin de pouvoir transformer tout signal lu en puissance thermique. L'organigramme du programme utilisé est présenté sur la figure (1-5).

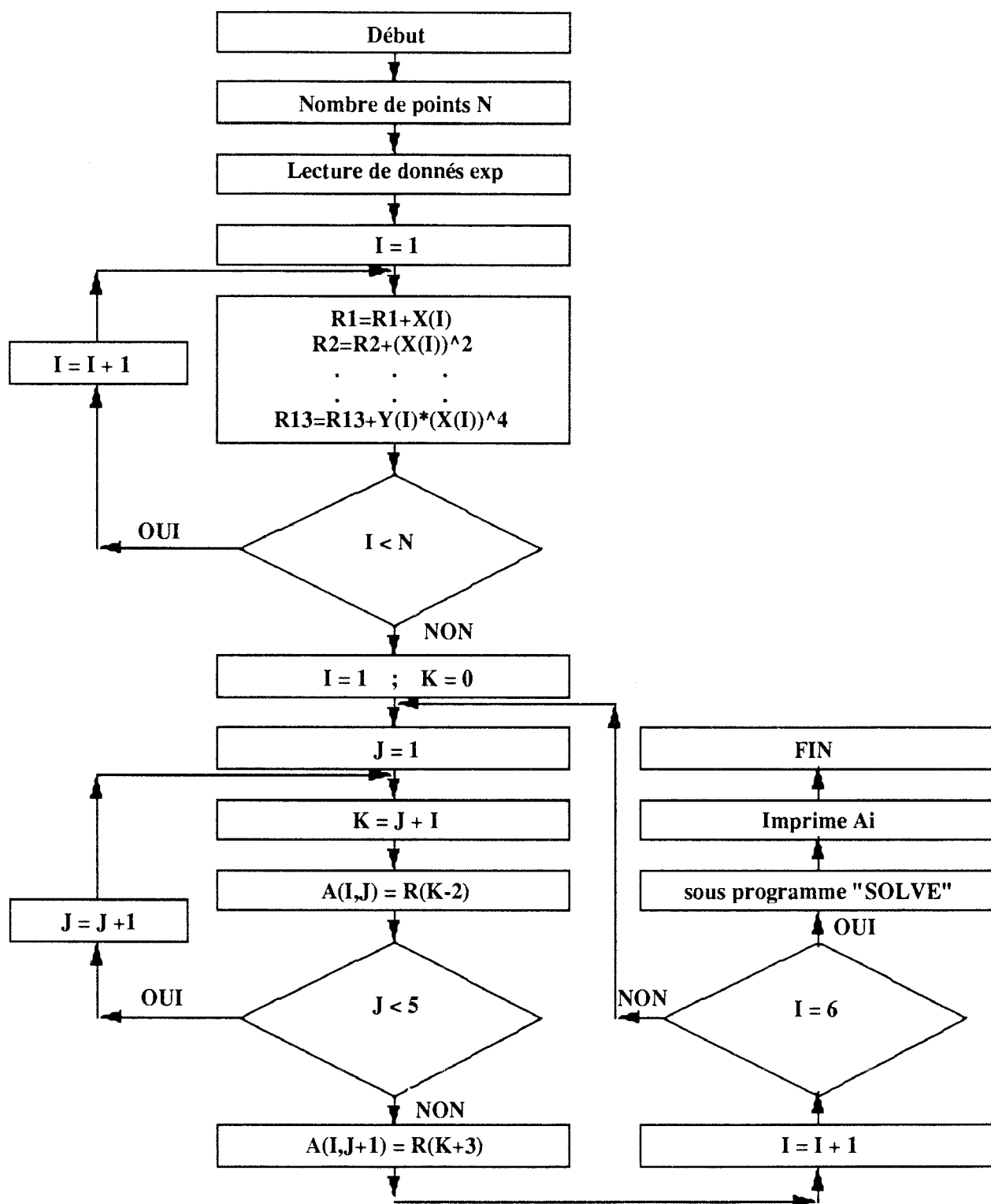


Figure 1-5

Organigramme du calcul des coefficients d'étalonnage par la méthode des moindres carrés

I-1-3-2 Etalonnage de la température

L'étalonnage de température consiste à déterminer la température de fusion de différents corps purs sans introduire de correction. Ces corps purs sont choisis de sorte que leurs températures de fusion se situent dans l'intervalle de température généralement utilisé pour faire les expériences.

L'étalonnage en température du D.S.C 111 a été effectué en deux étapes.

Dans la première étape, nous avons réalisé la fusion de quatre corps purs (Indium, Etain, Plomb et Aluminium) avec une même vitesse de chauffage de : 1 K/min. Nous nous sommes "attelés" ensuite à déterminer, pour chaque corps, la température expérimentale T_{exp} de fusion et son écart avec la température de fusion tabulée ΔT_{exp} . L'intersection de la tangente au point d'inflexion E avec la ligne de base correspond à T_{exp} (figure 1-6).

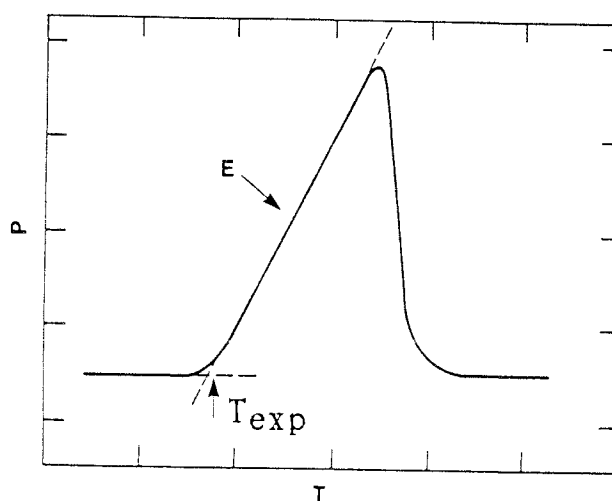


Figure 1-6 :
Exemple de détermination de la température de fusion.

Dans la seconde étape, en revanche, nous étudions la fusion d'un

seul corps pur avec des vitesses de chauffage différentes (0.5, 2 et 5 K/min). Nous avons pris l'étain pour ces expériences. Après quoi, nous avons déterminé, pour chaque vitesse, les deux paramètres suivants :

- la température de fusion T_{exp} ;
- l'écart de température avec la température de fusion tabulée ΔT_{exp} .

La courbe de correction de la température se présente sous la forme suivante :

$$\Delta T = T_0 + A \cdot T + B \cdot q \quad (1-21)$$

avec :

ΔT : correction de la température

T : température

q : vitesse de chauffage

Les coefficients d'étalonnage T_0 , A et B sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs expérimentales T_{exp} , ΔT_{exp} et q . On trouve $T_0 = -0,92$ °C, $A = 0,0107$ et $B = 0,62$ mn.

I-1-4 Principe de mesure et d'exploitation des résultats.

L'échantillon est nettoyé aux ultra-sons dans un bain d'alcool. Ensuite, il est séché à température ambiante, avant d'être mis dans un creuset d'alumine et pesé.

Le creuset contenant l'échantillon et le creuset de référence (creuset d'alumine vide) sont ensuite placés respectivement dans les cellules C_s et C_r du DSC 111, où un balayage d'Argon U de 0,5 bar assure

une atmosphère contrôlée.

Il est nécessaire, avant de déclencher la manipulation, d'attendre que le signal se stabilise. Après quoi, l'échantillon et la référence sont soumis à un traitement thermique. La réalisation d'un deuxième chauffage, dans les mêmes conditions, sans ouvrir le calorimètre, est d'une importance majeure pour l'exploitation des résultats : elle permet leur exploitation quantitative.

Le D.S.C 111 est couplé à un micro-ordinateur CBM 8032, qui assure à la fois l'acquisition des données expérimentales en temps réel et leur traitement /1-3/. La figure (1-7) représente l'installation utilisée :

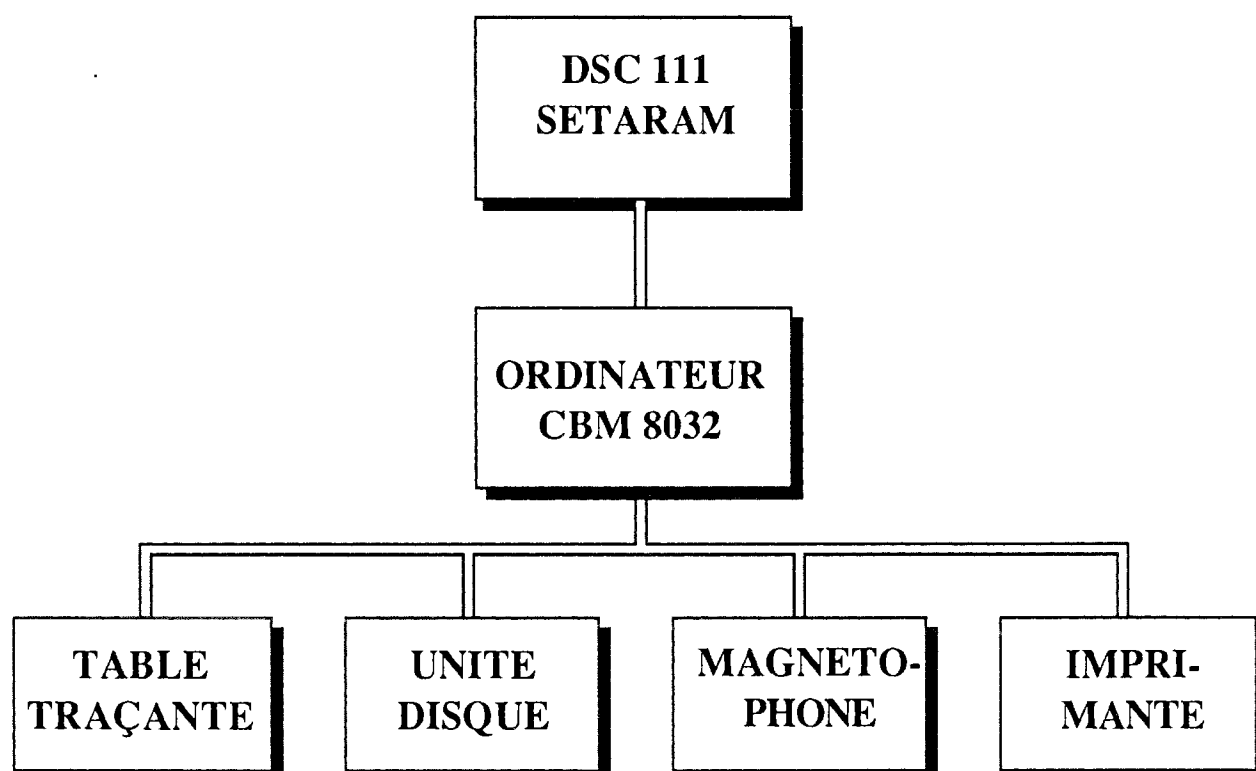


Figure 1-7 :
Diagramme fonctionnel de l'ensemble calorimétrique DSC 111
SETARAM

Une étude minutieuse demande un nombre important de points expérimentaux (T,S), température (T) et le signal thermique (S) correspondant, dans la plage de température à étudier. Il faut donc choisir la fréquence de données F la plus élevée possible. Si I est l'indice de la mesure expérimentale S, alors $t = \frac{I}{F}$ et la température s'écrit pour la vitesse de chauffage q :

$$T = q \cdot t + T_0 \quad (T_0 \text{ température du début de l'expérience}).$$

I-1-5 Principe de calcul de chaleur spécifique et de l'enthalpie.

I-1-5-1 Analyse en chaleur spécifique.

En absence de thermogénèse, l'équation (1-17) devient pour un produit testé M :

$$0 - \Delta\mu_{(s-r)}^M q = \frac{1}{L(T)} \left(\tau_s \frac{dS_{(s-r)}^M}{dt} + S_{(s-r)}^M \right) + \Delta\phi_{(s-r)}^M \quad (1-22)$$

Pour une autre expérience, de référence, faite dans les mêmes conditions avec les cellules s et r vides, le bilan est :

$$0 - \Delta\mu_{(s-r)}^R q = \frac{1}{L(T)} \left(\tau_s \frac{dS_{(s-r)}^R}{dt} + S_{(s-r)}^R \right) + \Delta\phi_{(s-r)}^R \quad (1-23)$$

La différence de capacité calorifique $\Delta\mu_{(s-r)}$ traduit la différence de chaleur spécifique entre la cellule s et la cellule r.

$$\Delta\mu_{(s-r)}^M - \Delta\mu_{(s-r)}^R = m^M C_p^M - m^R C_p^R \quad (1-24)$$

Par soustraction des deux équations (I-22) et (I-23), on obtient :

$$-(\Delta\mu_{(s-r)}^M - \Delta\mu_{(s-r)}^R) q = \frac{1}{L(t)} [(S_{(s-r)}^M - S_{(s-r)}^R) + \tau_s (\frac{dS_{(s-r)}^M}{dt} - \frac{dS_{(s-r)}^R}{dt})] + \Delta\phi_{(s-r)}^M - \Delta\phi_{(s-r)}^R \quad (1-25)$$

Si on néglige les différences de fuites non maîtrisées entre la mesure et la référence et si la différence de dérive de ligne de base entre mesure et référence est nulle, l'équation (1-25) devient :

$$\Delta\mu_{(s-r)}^M - \Delta\mu_{(s-r)}^R = \frac{1}{L(T)q} (S_{(s-r)}^R - S_{(s-r)}^M) \quad (1-26)$$

En tenant compte de relation (1-24), on a :

$$C_p^M = \frac{m^R}{m^M} C_p^R - \frac{1}{m^M L(T)q} (S_{(s-r)}^M - S_{(s-r)}^R) \quad (1-27)$$

Au cours du temps, les produits étudiés dans notre travail sont le siège d'évolutions internes, accompagnées d'échange de chaleur avec le milieu extérieur, la puissance instantanée n'est donc pas nulle. L'exploitation en chaleur spécifique conduit alors à une chaleur spécifique apparente C_p^a .

L'évolution des alliages amorphes peut même conduire à des $C_p^a < 0$, lorsque les évolutions internes donnent lieu à des phénomènes très exothermiques, mettant en évidence l'instabilité de la phase amorphe.

I-1-5-2 Analyse enthalpique.

Lorsque l'on réalise deux chauffages successifs, dans les mêmes conditions, sans même ouvrir le calorimètre, la différence de signal entre premier et deuxième chauffage conduit, dans les conditions d'approximation précédentes, à l'équation :

$$(P^M - P^R) - (\Delta\mu_{(s-r)}^M - \Delta\mu_{(s-r)}^R) q = \frac{1}{L(t)} (\Delta S_{(s-r)}^M - \Delta S_{(s-r)}^R) \quad (1-28)$$

$P^R = 0$ absence de thermogénèse lors du deuxième chauffage.

$\Delta\mu_{(s-r)}^M = \Delta\mu_{(s-r)}^R$: capacités calorifiques inchangées lors des chauffages successifs.

La variation d'enthalpie entre t_0 et t_1 s'écrit :

$$\Delta H = \int_{t_0}^{t_1} P^M dt = \int_{t_0}^{t_1} \frac{1}{L(t)} (\Delta S_{(s-r)}^M - \Delta S_{(s-r)}^R) dt \quad (1-29)$$

I-2 D.S.C.7 PERKIN ELMER

I-2-1 Description de l'appareil

L'ensemble du DSC 7 PERKIN ELMER comporte plusieurs appareils (fig 1-8) : un microcalorimètre à compensation de puissance /1-4, 1-5/ et une station de contrôle, d'acquisition et de traitement des données.

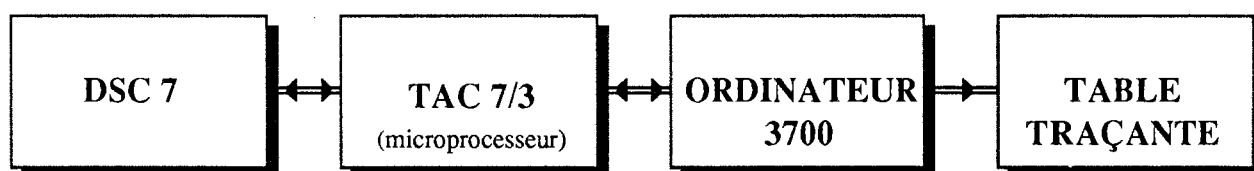


Figure 1-8 :

Diagramme fonctionnel de l'ensemble calorimétrique DSC 7 PERKIN ELMER.

Le microcalorimètre à compensation de puissance est formé de deux fours en platine iridié, qui sont montés sur un bloc d'aluminium dont la fonction est de faire volant thermique vis-a-vis de l'extérieur /1-6,1-7/.

Chaque four est muni d'un "senseur" de platine et d'une résistance de chauffage également en platine /1-6/ (figure 1-9).

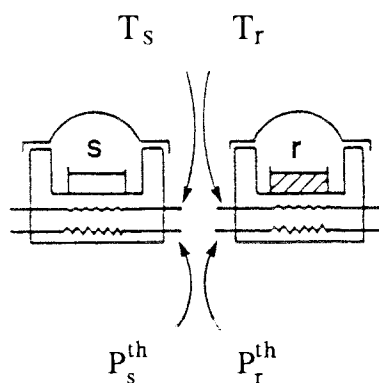


Figure 1-9:

Schéma du système DSC 7 PERKIN ELMER

Le "senseur" de platine assure le contrôle de la température. Lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction exothermique ou endothermique dans l'échantillon), la résistance de chauffage permet d'ajuster la puissance d'entrée de manière à annuler cette différence /1-7/.

Le signal enregistré est ainsi proportionnel à la différence de la chaleur fournie à l'échantillon et à la référence.

La station de données 3700 (ordinateur) permet :

- D'une part, de programmer les deux fours par l'intermédiaire d'un microprocesseur TAC 7/3. Deux modes de programmation sont possibles : programmation linéaire en température avec le logiciel de puissance thermique et celui de chaleur spécifique et programmation isotherme avec le logiciel isotherme. Grâce à l'accessoire de refroidissement à l'azote liquide, la plage de température d'étude s'étend de -70°C à 725°C pour des vitesses de chauffage et de refroidissement s'échelonnant de 0,1 à $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ par pas de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ /1-4/.

- D'autre part, selon l'histoire thermique choisie, l'acquisition des données, puissances thermiques en fonction du temps ou de la température, est faite en temps réel. Une fois l'acquisition terminée, les données sont stockées pour une exploitation éventuelle.

I-2-2 Principe théorique

Considérons la cellule s comme étant le siège d'une thermogénèse de puissance thermique P_s au temps t et la cellule r comme référence (figure 1-10).

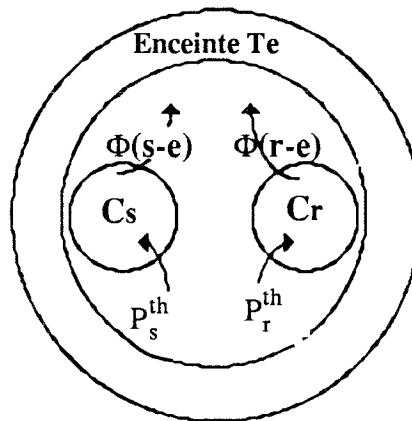


Figure 1-10 :
Schéma illustrant l'écoulement de chaleur dans le montage DSC 7 PERKIN ELMER.

soient :

- (1) P_s^{th} et P_r^{th} les puissances fournies respectivement à la cellule s et à la cellule r pour maintenir à zéro l'écart de température entre les deux cellules.

P_i^{th} ($i = s$ ou r) prend en compte à la fois la compensation due à la différence de capacité calorifique $P_{i,\mu}^{th}$ et la compensation due à la thermogénèse dans une cellule lorsqu'elle existe $P_{i, \text{réaction}}^{th}$:

$$P_i^{th} = P_{i,\mu}^{th} + P_{i,\text{réaction}}^{th}$$

(2) μ_s et μ_r les capacités calorifiques apparentes respectives des cellules C_s et C_r et de leurs accessoires.

(3) $\Phi_{(r-s)}$ et $\Phi_{(s-r)}$ les fractions de flux de chaleur échangées entre les deux cellules à un instant t .

$$(4) \Phi_{(r-s)} = a_{(r-s)}(T_r - T_s); \Phi_{(s-r)} = a_{(s-r)}(T_s - T_r); \Phi_{(r-e)} = a_{(r-e)}(T_r - T_e); \Phi_{(s-e)} = a_{(s-e)}(T_s - T_e) \quad (1-30)$$

Ecrivons comme précédemment les équations bilans des deux cellules s et r :

• Cellule s :

$$P_s = P_s^{th} + \mu_s q_s + \Phi_{(s-r)} + \Phi_{(s-e)} + \Phi_s \quad (1-31)$$

où P_s représente la puissance instantanée liée à la thermogénèse.

• Cellule r :

$$0 = P_r^{th} + \mu_r q_r + \Phi_{(r-s)} + \Phi_{(r-e)} + \Phi_r \quad (1-32)$$

Par comparaison avec le D.S.C. 111 Setaram, nous introduisons ici une puissance thermique de compensation P_i^{th} fournie de l'extérieur de façon à maintenir la température des cellules identiques $T_r = T_s$.

De plus, nous identifions des termes de fuites directes entre les deux cellules $\Phi_{(r-s)}$ et $\Phi_{(s-r)}$ non prises en compte dans le montage de Setaram puisque chacune des cellules est noyée indépendamment de l'autre dans l'enceinte calorimétrique.

Dans notre cas $a_{(s-r)} = a_{(r-s)}$, $a_{(s-e)} = a_{(r-e)}$ et $(T_r - T_s)$ est maintenu à zéro

par ajustement de P_s^{th} et P_r^{th} donc $T_r = T_s = T$, ce qui entraîne :

$$q_r = \frac{dT_r}{dt} = q_s = \frac{dT_s}{dt} = q = \frac{dT}{dt}.$$

Pour le montage différentiel, on peut donc écrire :

$$P_s = P_s^{\text{th}} - P_r^{\text{th}} + (\mu_s - \mu_r) q + \Phi_s - \Phi_r \quad (1-33)$$

Le signal S mesuré est donné par la relation :

$$S = P_s^{\text{th}} - P_r^{\text{th}} = P_s - (\mu_s - \mu_r) q - (\Phi_s - \Phi_r) = (P_{s, \text{réaction}}^{\text{th}} - P_{r, \text{réaction}}^{\text{th}}) + (P_{s, \mu}^{\text{th}} - P_{r, \mu}^{\text{th}}) \quad (1-34)$$

I-2-3 Etalonnages :

I-2-3-1 Etalonnage en énergie

Intégrons l'équation (1-34)

$$\int_{t_0}^{t_1} P_s dt = \int_{T_0}^{T_1} \frac{P_{s, \text{réaction}}^{\text{th}} - P_{r, \text{réaction}}^{\text{th}}}{q} dT + \int_{T_0}^{T_1} \frac{P_{s, \mu}^{\text{th}} - P_{r, \mu}^{\text{th}}}{q} dT + \int_{T_0}^{T_1} \left(\Delta\mu_{(s-r)} + \frac{(\Phi_s - \Phi_r)}{q} \right) dT \quad (1-35)$$

* $\int_{t_0}^{t_1} P_s dt$ énergie dégagée ou absorbée par l'échantillon au cours d'une transformation entre t_0 et t_1 .

* $\int_{T_0}^{T_1} \frac{P_{s, \text{réaction}}^{\text{th}} - P_{r, \text{réaction}}^{\text{th}}}{q} dT$ énergie mesurée

* $\int_{T_0}^{T_1} \frac{P_{s, \mu}^{\text{th}} - P_{r, \mu}^{\text{th}}}{q} dT = - \int_{T_0}^{T_1} \left(\Delta\mu_{(s-r)} + \frac{(\Phi_s - \Phi_r)}{q} \right) dT$ compensation pour les

différences de capacité calorifique et pour les pertes.

$$\text{Soit } \int_{T_0}^{T_1} \frac{P_{s, \text{réaction}}^{\text{th}} - P_{r, \text{réaction}}^{\text{th}}}{q} dT = \Delta H_m^{\text{réf}} \quad (1-36)$$

Comme la mesure directe sur les appareils fournit une quantité A proportionnelle à cette intégrale, on obtient :

$$\int_{t_0}^{t_1} P_s dt = K A = \Delta H_m^{\text{réf}} \quad (1-37)$$

$$\text{soit } K = \frac{\Delta H_m^{\text{réf}}}{A} \quad \text{J/unité d'aire} \quad (1-38)$$

$\Delta H_m^{\text{réf}}$ est l'enthalpie de fusion (connue) d'un métal de grande pureté. Le métal le plus couramment utilisé pour l'étalonnage en énergie est l'indium ($\Delta H_m^{\text{réf}}(\text{fusion}) = 6,80 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$). A l'aide du logiciel de puissance thermique, en ayant donné initialement la valeur 1 à la constante K , on peut déterminer expérimentalement la surface du pic de fusion (surface A), puis calculer la valeur de K qui sera ensuite introduite dans le fichier d'étalonnage.

I-2-3-2 Etalonnage de la température

La procédure est la même que pour le D.S.C 111 mais nécessite seulement les fusions de l'étain et du zinc à une vitesse de 10 K/min.

Les températures ainsi déterminées ont été introduites dans le fichier d'étalonnage.

D'après le constructeur, l'étalonnage de la température est légèrement dépendant de la vitesse de chauffage. Il propose l'équation suivante :

$$T_{\text{réel}}(q) = T_{\text{réel}}(q_{\text{étalonnage}}) - C q + D \quad (1-39)$$

$T_{\text{réel}}(q)$: température réelle de la transition à une vitesse q ;

$T_{\text{réel}}(q_{\text{étalonnage}})$: température réelle de la transition pour un étalonnage effectué à une vitesse $q_{\text{étalonnage}}$;

q : Vitesse de chauffage en degrés par minute ;

C, D : constantes avec C voisine de 0,06.

Pour un étalonnage effectué à $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$:

$$D = C \cdot q_{\text{étalonnage}} = 0,6$$

$$\text{alors } T_{\text{réel}}(q) = T_{\text{réel}}(10) - 0,06 q + 0,6$$

I-2-4 Ligne de base :

La ligne de base du D.S.C 7 peut être optimisée manuellement grâce aux deux potentiomètres "balance" et "slope". Le réglage "balance" permet de minimiser la courbure de la ligne de base. Le réglage "slope" permet d'ajuster la pente.

La ligne de base, une fois qu'elle est optimisée dans la plage de température où se dérouleront la plupart des expériences, est stockée dans le fichier pour une exploitation ultérieure.

I-2-5 Principes des différentes méthodes d'analyse

I-2-5-1 Analyse en chaleur spécifique

En l'absence de thermogénèse, on peut écrire :

$$P_{s, \text{ réaction}}^{\text{th}} = P_{r, \text{ réaction}}^{\text{th}} = 0$$

$$\text{soit } S = P_{s, \mu}^{\text{th}} - P_{r, \mu}^{\text{th}} \quad (\text{équation 1-34})$$

L'équation calorimétrique s'écrit :

$$0 = S + (\mu_s - \mu_r) q + \Phi_s - \Phi_r$$

$$\text{avec } \mu_s = mC_p + \mu_{s, \text{ appareil}}$$

où C_p représente la capacité calorifique de l'échantillon.

On a donc :

$$(mC_p) q = -S - (\mu_{s, \text{ appareil}} - \mu_{r, \text{ appareil}}) q - (\Phi_s - \Phi_r)$$

$$(mC_p) q = -S - (\mu_{s, \text{ appareil}} - \mu_{r, \text{ appareil}}) q - (\Phi_s - \Phi_r)$$

Pour tenir compte des pertes non maîtrisées, une correction du signal mesuré est effectuée automatiquement par extrapolation des isothermes T_i et T_f (fig 1-11).

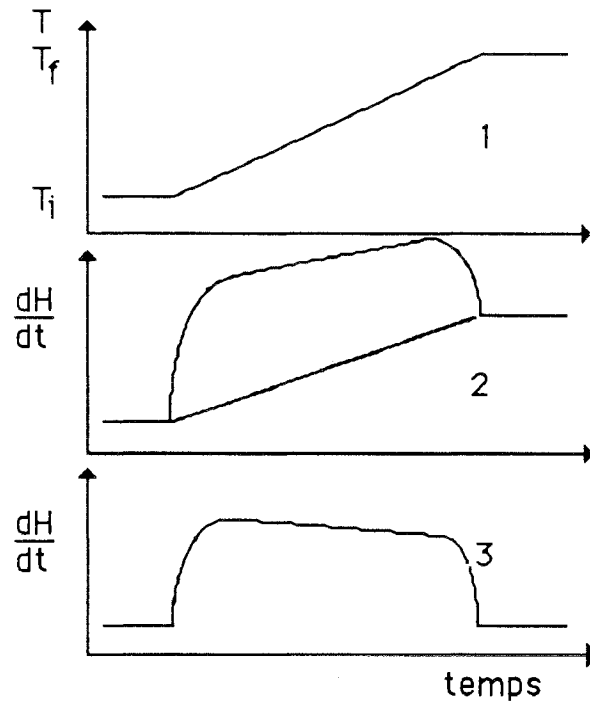


Figure 1-11

- 1 programme de température
- 2 puissance thermique avant correction
- 3 puissance thermique après correction

$$\text{à } T=T_i \quad q = 0 \quad S = -(\Phi_s - \Phi_r)_{T_i}$$

$$\text{à } T=T_f \quad q = 0 \quad S = -(\Phi_s - \Phi_r)_{T_f}$$

$$\text{à } T \quad S(T) = -mC_p q - (\mu_{s, \text{appareil}} - \mu_{r, \text{appareil}}) q - (\Phi_s - \Phi_r)_T$$

On peut admettre en première approximation la loi linéaire :

$$(\Phi_s - \Phi_r)_T = (\Phi_s - \Phi_r)_{T_i} + \frac{T - T_i}{T_f - T_i} [(\Phi_s - \Phi_r)_{T_f} - (\Phi_s - \Phi_r)_{T_i}]$$

Le logiciel de traitement fourni par PERKIN ELMER corrige la courbe brute de ce terme de fuites non maîtrisées.

Pour s'affranchir de l'appareillage (terme $(\mu_{s, \text{appareil}} - \mu_{r, \text{appareil}}) q$) il suffit de faire la différence entre deux montées en température consécutives

avec et sans échantillon.

Pour déterminer la chaleur spécifique C_p d'un échantillon par la méthode dite des ratios [1-9], trois manipulations dans les mêmes conditions de programmation sont nécessaires (figure 1-12) :

expérience 1 : coupelle d'aluminum vide (référence et échantillon) ;

expérience 2 : échantillon de masse m ;

expérience 3 : saphir de masse m' .

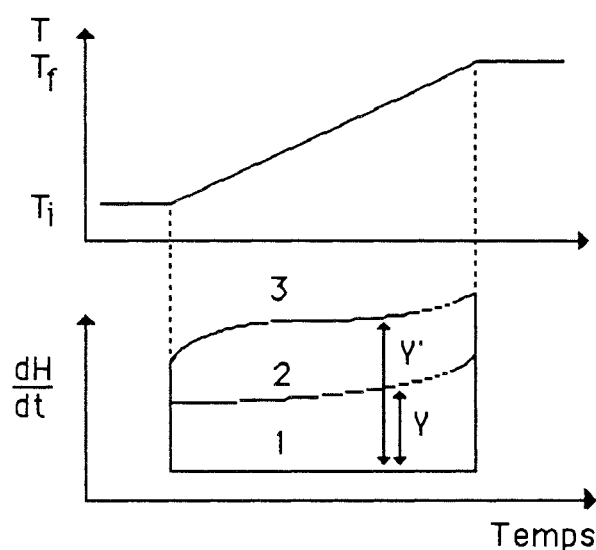


Figure 1-12

Détermination des chaleurs spécifiques par méthode des ratios. O'Neil/1-8/
1- ligne de base, 2- échantillon, 3- saphir

A partir de la courbe de puissance thermique de l'échantillon et celle du saphir, on aura à chaque température T (le couple de valeurs Y , Y' (figure 1-12) nécessaires pour obtenir le rapport des C_p de l'échantillon et C'_p du saphir.

$$K \cdot Y = m \cdot C_p q$$

$$K \cdot Y' = m' \cdot C'_p q$$

K est la constante d'étalonnage en énergie déterminée au § I-2-3-1.

$$C_p(t) = \frac{Y(t) \cdot m'}{Y'(t) \cdot m} C'_p(t)$$

Dans le cas général d'une thermogénèse, tel que nous le rencontrerons dans nos expériences, on peut écrire :

$$P_s = S + (\mu_s - \mu_r) q + \Phi_s - \Phi_r$$

Définissons ΔC_p^a par la relation :

$$m \Delta C_p^a q = P_s$$

On obtient alors :

$$(mC_p - m\Delta C_p^a) q = mC_p^a q = -S - (\mu_{s, \text{appareil}} - \mu_{r, \text{appareil}}) q - (\Phi_s - \Phi_r)$$

Ce résultat généralise l'écriture précédente. C_p^a représente alors la chaleur spécifique apparente de l'échantillon en cours de transformation.

I-2-5-2 Analyse en enthalpie

Par l'intégration de la différence des puissances thermiques après soustraction de la ligne de base (dans notre cas, un deuxième chauffage dans les mêmes conditions), on accède aux enthalpies réactionnelles :

$$\Delta H = \int_{t_0}^{t_1} P_s dt = \int_{t_0}^{t_1} (\text{Signal}^S - \text{Signal}^R) dt$$

II Dilatométrie (TMA 40 METTLER)

II-1 Description et principe de mesure de l'analyseur TMA 40

L'analyseur thermomécanique METTLER est composé d'un appareil de commande et d'analyse (le processeur TA 3000) et de la cellule de mesure (TMA 40), auxquels sont associés une imprimante et un

ordinateur pour le stockage des données (figure 1-13).

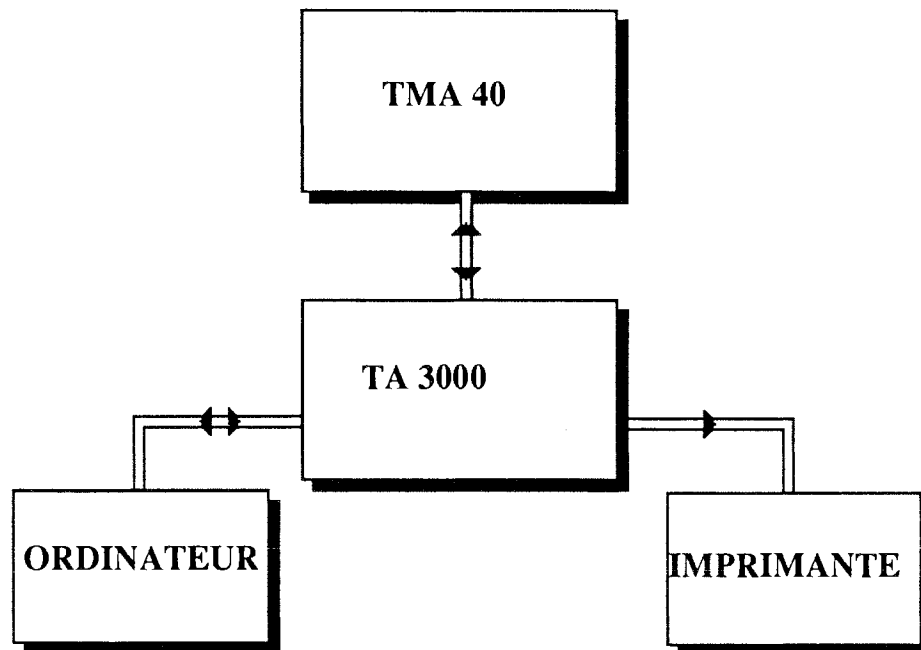


Figure 1-13 :
Diagramme fonctionnel de l'ensemble TMA 40

Le processeur TA 3000 est un système d'une utilisation relativement simple. Il pilote différents protocoles expérimentaux. Il est d'une grande polyvalence. Il commande et règle la température du four et de la cellule de mesure. Il commande la force appliquée soit dans un montage en compression soit dans un montage en traction. Il saisit les données de mesure qu'il mémorise et exploite selon différentes méthodes /1-10/.

Le transducteur différentiel linéaire (LVdt) constitue le capteur de mesure du TMA 40, conjointement avec la commutation de gamme qui se déclenche automatiquement. Son noyau est directement relié à la sonde de mesure sur laquelle est exercée une force, à l'aide d'un moteur linéaire (fig 1-14) de telle sorte que chaque modification de la longueur de l'échantillon provoque le décalage du noyau par rapport à la bobine

et génère un signal électrique proportionnel à la déviation /1-10/.

- a : sonde de mesure
- b : porte échantillon
- c : gaz de balayage
- d : transducteur différentiel
- e : bobine du moteur linéaire
- f : stateur

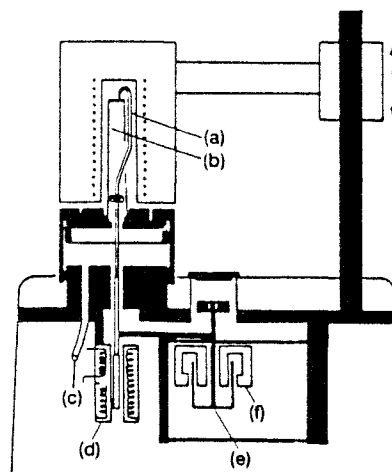


Figure 1-14

Schéma du principe de fonctionnement du dilatomètre TMA
40 METTLER

La sonde de mesure peut se déplacer de ± 5 mm autour de la position zéro.

De manière à utiliser pleinement la dynamique de la cellule de mesure, le domaine de mesure est subdivisé en trois sous-domaines de sensibilité différente présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1-1

Les trois sous-gammes de mesure et leurs sensibilités

sous-gamme	sensibilité
± 5 mm	≈ 100 nm
± 1 mm	≈ 20 nm
$\pm 0,2$ mm	≈ 04 nm

Le chauffage du four se fait par effet joule. la température peut varier de l'ambiante jusqu'à 1000°C à des vitesses allant jusqu'à $100^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ (selon le constructeur).

Des mesures à basse température sont réalisables dans un domaine compris entre -100°C et 300°C , avec un complément basse température utilisant l'azote liquide /1-10/.

II-2 Etalonnages :

II-2-1 Etalonnage de la longueur

La mesure de longueur est calibrée sur la base d'un élément sûr et précis : l'épaisseur des cales d'étalonnage. L'appareil étant conçu pour trois gammes de mesure différentes, deux cales d'étalonnage sont utilisées (pièce de précision à surfaces polies) :

- la cale d'étalonnage $0,300 \pm 0,001$ mm, pour les gammes $\pm 0,2$ mm et ± 1 mm ;
- la cale d'étalonnage $4,000 \pm 0,0004$ mm, pour la gamme ± 5 mm.

Celles-ci ne doivent être utilisées que si elles sont à la fois propres et planes.

Les valeurs caractéristiques obtenues pour le calcul de la longueur sont stockées dans la mémoire centrale du processeur TA 3000.

II-2-2 Etalonnage de la température.

Le calibrage en température est effectué à partir de la fusion de trois métaux purs : l'aluminium, l'argent et l'étain.

Ceux-ci sont intercalés entre des rondelles d'alumine, comme le montre la figure (1-15).

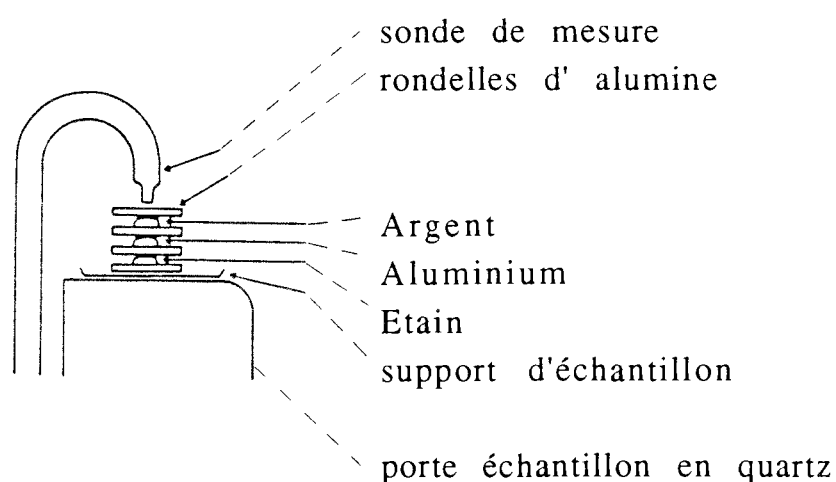


Figure 1-15

Schéma du dispositif d'étalonnage de température

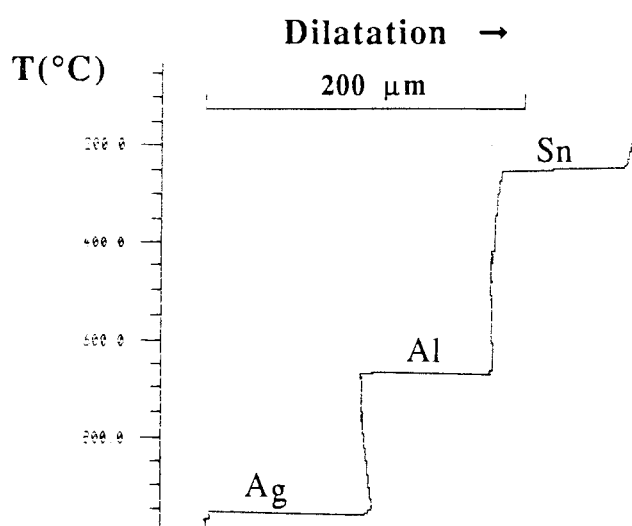


Figure 1-16

Diagramme de température de fusion des trois métaux étalons

Lors de la fusion, ces dernières, comprimées par la sonde de mesure, entraînent brutalement le rapprochement des rondelles d'où l'observation des trois paliers (figure 1-16) caractéristiques des températures de fusion. Ces températures servent à déterminer les valeurs A, B et C de la courbe caractéristique du thermomètre à résistance Pt 100, définie par un polynôme en T^2 /1-6/.

$$R(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2$$

Ces valeurs, obtenues par calcul automatique, sont transférées dans la liste des caractéristiques techniques de fonctionnement et mémorisées par le processeur TA 3000.

II-2-3 Etalonnage de la force d'application

Le poids de la totalité de la partie mobile de mesure reliée à la sonde de mesure s'élève à 100 g /1-10/.

Lors de la mise en circuit de l'appareil, la force électro-magnétique nécessaire pour la compensation de ce poids est déterminée et réglée automatiquement.

Cet étalonnage doit être réalisé après chaque changement de la sonde de mesure (traction ou compression).

II-3 Dilatométrie sous charge statique

Cette méthode consiste à soumettre simultanément un échantillon donné à une force uniaxiale comprise entre 0 et 0,5 N et à un cycle de température programmé.

Le dispositif de traction, particulièrement bien adapté à l'étude de rubans ou de fils, permet d'appliquer cette charge dans le sens de la longueur de l'échantillon (figure 1-17).

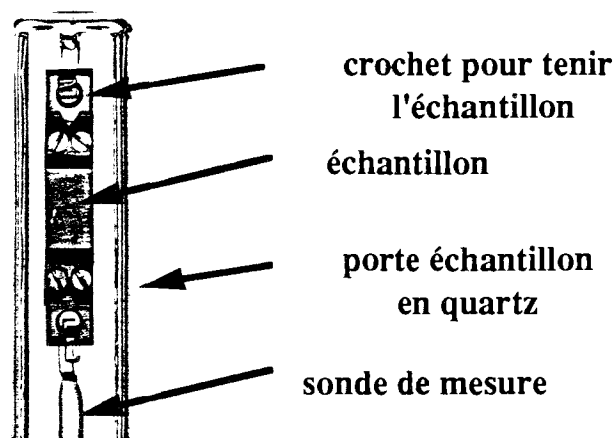


Figure (1-17)

Dispositif de mesure d'allongement en traction.

La comparaison des résultats de différentes manipulations nécessite l'application de la même contrainte : soit même charge, même longueur et même largeur. Les dimensions de l'échantillon sont calibrées grâce à deux cales imposant une longueur de 10 mm et une largeur de 4 mm. La dilatométrie sous charge statique est mise en œuvre en régimes anisotherme et isotherme.

Dans le cas de l'isotherme, elle permet d'étudier le vieillissement en suivant l'évolution de la longueur en fonction du temps. En régime anisotherme, on peut suivre à la fois, l'évolution de la longueur et du coefficient de dilatation apparent, en fonction de la température.

II-4 Dilatométrie sous charge dynamique

Cette méthode consiste à superposer une composante dynamique, de période 12 secondes, à la force d'application permanente. Il est ainsi possible, parallèlement à la modification de la longueur, d'enregistrer également des modifications du module d'élasticité.

II-5 Analyse de la mesure

II-5-1 Analyse sous charge statique

La variation de la longueur découle d'un double effet : celui de la température (T) et celui de la contrainte (σ). $L[T(t)]$ représente la longueur de l'échantillon à la température T en l'absence de toute contrainte mécanique ; ΔL_σ représente la variation de la longueur sous l'effet de la contrainte σ à la température considérée.

$$L(t) = L[T(t)] + \Delta L_\sigma$$

$$\alpha(t) = \frac{1}{L(t)} \frac{dL(t)}{dT} = \frac{1}{L(t)} \frac{dL[T(t)]}{dT} + \frac{1}{L(t)} \frac{d\Delta L_\sigma}{dT}$$

Si le terme $\frac{1}{L(t)} \frac{d\Delta L_\sigma}{dT}$ est négligeable par rapport à $\frac{1}{L(t)} \frac{dL[T(t)]}{dT}$, alors les valeurs numériques de la dérivée $\alpha(t)$ peuvent raisonnablement être attribuées au coefficient de dilatation thermique.

De plus, dans notre cas, les matériaux étudiés étant le siège de réorganisations internes, le coefficient α est considéré comme apparent.

II-5-2 Analyse sous charge dynamique

L'application d'une contrainte cyclique peut permettre de calculer à chaque instant la valeur du module d'Young. Encore faudrait-il que le milieu soit d'une élasticité parfaite et que la section soit constante.

Dans l'hypothèse de l'élasticité linéaire (loi de Hooke) le module d'Young s'écrit :

$$E(t) = \frac{\Delta F}{S} \frac{L(t)}{\Delta(\Delta L(t))}$$

avec : $\Delta F = F_{\max} - F_{\min}$

$$\Delta(\Delta L(t)) = \Delta L_{\max} - \Delta L_{\min} \quad \text{"donnée par la mesure expérimentale"}$$

Remarque:

A défaut de pouvoir réaliser un "blanc", il devient pratiquement impossible d'éliminer la variation dimensionnelle des dispositifs de mesure.

C'est pourquoi nous parlerons de l'évolution du coefficient de dilatation apparent α et du module d'Young apparent.

III Autres techniques expérimentales :

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé la diffraction des rayons X.

Conjointement nous avons examiné les échantillons en microscopie électronique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - 1 - Notice du calorimètre D.S.C 111 SETARAM.
- 1 - 2 - E. CALVET et H. PRAT.
Microcalorimétrie, Paris, MASSON, (1956). 30.
- 1 - 3 - Ch. CUNAT, J. CHARLES
Mém. et Et. Sc. Rev. de métallurgie. Avril. (1982). 177.
- 1 - 4 - MICHAEL E. BROWN. Introduction to Thermal Analysis
Techniques and application, Ed. CHAPMAN AND HALL,
(1988), 28.
- 1 - 5 - Y. S. TOULOUKIAN, C. y. HO
Specific heat of solids
Hemisphere publishing Corporation (1988). 397.
- 1 - 6 - Notice du calorimètre D.S.C 7 PERKIN ELMER
- 1 - 7 - J. L. MC NAUGHTON ET C. T. MORTIMER
Physical Chemistry series 2, vol. 10, (1975).
- 1 - 8 - O' NEILL, M. J. Anal. chem., (1966). 38, 1331.
- 1 - 9 - O. A. DITMARS, S. ISHIHARA, S. S. CHANG, G. BERNSTEIN
J. of Research of the National Bureau of standards, april (1982),
87, 159.
- 1 - 10 - Notice METTLER (D.S.C 30 ET T.M.A 40)

ASPECTS EXPERIMENTAUX DU RETOUR
A L'EQUILIBRE D'ALLIAGES AMORPHES
TREMPEES A BASE DE COBALT.

ASPECTS EXPERIMENTAUX DU RETOUR A L'EQUILIBRE D'ALLIAGES AMORPHES TREMPES A BASE DE COBALT

I Introduction

Depuis les travaux de F. Simon (1930) /2-1/ il a été largement démontré que l'état vitreux est un état thermodynamiquement hors équilibre. Les variables thermodynamiques usuelles ne suffisent plus pour caractériser de tels systèmes. Ainsi le concept de température fictive T_f introduit par Tool (1946) /2-2/ a pu être généralisé par Davies et Jones (1953) /2-3/ qui proposent de manière alternative l'utilisation d'une pression fictive P_f pour décrire le comportement des verres. Ces variables jouent le rôle des variables cachées introduites beaucoup plus récemment en mécanique des milieux continus pour définir les potentiels de dissipation en plasticité et en viscoplasticité.

En fait l'introduction plus ou moins artificielle de ces grandeurs quelque peu mystérieuses vise simplement à prendre en compte l'effet de la variable temps t .

Dans les différents protocoles expérimentaux que nous avons explorés au laboratoire, nous avons la maîtrise de deux "forces" de perturbation possible, à imposer au système : la température T et la contrainte σ . La technologie des appareils permet de maîtriser à la fois :

$$T \text{ et } \dot{T} = \frac{dT}{dt} \text{ (vitesse de chauffage)}$$

$$\sigma \text{ et } \dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt} \text{ (contrainte dynamique)}$$

La réponse mesurée après application de ces "forces" de perturbation dépendra de la variable "état structural actuel de l'échantillon" non "maîtrisable" par le dispositif expérimental. Cet état sera bien entendu fonction de l'histoire antérieure du matériau.

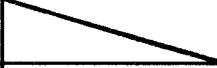
Le paramètre temps t permettra de repérer ces évolutions. Comme en rhéologie des milieux vieillissants, la réponse R sera une fonction $R(T, \sigma, \dot{T}, \dot{\sigma}, t)$ dépendante de ces paramètres.

Ainsi les expériences menées pour des histoires thermomécaniques complexes reflètent-elles bien souvent des situations biaisées.

Nous analyserons dans ce chapitre quelques uns des comportements caractéristiques enregistrés en calorimétrie ou dilatométrie sur nos échantillons.

Le tableau 2-1 indique les grandes familles de traitements thermomécaniques étudiées dans ce travail.

Tableau 2-1

Conditions expérimentales d'étude.			
	température	anisotherme	isotherme
contrainte		$\dot{T}$	T_0
statique	σ_0	1	2
dynamique	$\dot{\sigma}$	3	4

Nous présenterons d'abord les effets observés en régime anisotherme à $\dot{T}$ constante sous contrainte σ_0 constante (différente ou non de zéro) (cas N° 1 du le tableau 2-1). Nous porterons une attention particulière au rôle de la vitesse $\dot{T}$ sur les réponses enregistrées. Puis nous traiterons les conditions isothermes T_0 sous contrainte $\sigma_0 \neq 0$ (case numérotée 2 dans le tableau 2-1). Ensuite, nous étudierons le cas d'une charge oscillante $\dot{\sigma} \neq 0$ en régime anisotherme $\dot{T} \neq 0$ (cas n° 3 du tableau 2-1). Enfin nous examinerons les résultats obtenus en régime isotherme T_0 pour $\dot{\sigma} \neq 0$ (cas n° 4 du tableau 2-1).

Pour être plus complet dans l'analyse expérimentale, nous présentons également dans ce chapitre des observations concernant le rôle d'une part du mode d'élaboration et d'autre part de prétraitements thermiques sur le comportement des alliages.

Dans le cas des verres (métalliques ou non), le retour vers un état d'équilibre thermodynamique vrai peut se faire en empruntant différentes voies :

- une "simple" relaxation structurale qui, à la limite, conduit au liquide surfondu métastable (en véritable équilibre interne) ;
- une ou plusieurs cristallisations qui aboutissent à des phases stables ou métastables ;
- relaxation et cristallisation qui peuvent se produire sous l'influence d'un traitement thermique approprié. Il est souvent difficile de dissocier les deux phénomènes, parfois la relaxation structurale est considérée comme un début de cristallisation.

Une approche un peu plus détaillée de la "cinétique" de cristallisation a été conduite en vue de la détermination de l'énergie d'activation apparente.

Dans ce chapitre, nous allons essayer de caractériser le vieillissement de quatre alliages amorphes à base de Cobalt à l'aide des deux techniques citées dans le premier chapitre, à savoir : la calorimétrie ($\dot{T}, T_0, \dot{\sigma}=0, \sigma_0=0$) et la dilatométrie ($\dot{T}, T_0, \dot{\sigma}, \sigma_0$) [2-6, 2-7]. Ces alliages sont élaborés par trempe par la société Vaccumschmelze (RFA).

Les compositions des quatre alliages, sur lesquels nous avons travaillé, sont données dans le tableau (2-2). Le choix de ces compositions était dicté par des considérations purement industrielles

relatives aux propriétés magnétiques attendues pour de tels matériaux. Il ne nous sera donc pas possible de comparer entre eux les comportements de ces alliages dans le but de construire une représentation raisonnée des diverses évolutions observées.

Tableau (2-2)

Composition chimique des différents alliages étudiés

Alliage	Formule chimique
1	(CoFeMo) ₇₃ (SiB) ₂₇
2	(CoFeNi) ₇₈ (SiB) ₂₂
3	(CoFeMn) ₈₀ (SiB) ₂₀
4	(CoFeMoMn) ₇₈ (SiB) ₂₂

L'état initial a été contrôlé par deux techniques différentes : la diffraction des Rayons X et la diffraction électronique : pour l'alliage N° 1 par exemple, les figures (2-1-a et b) montre que l'alliage présente les caractéristiques de l'état amorphe.

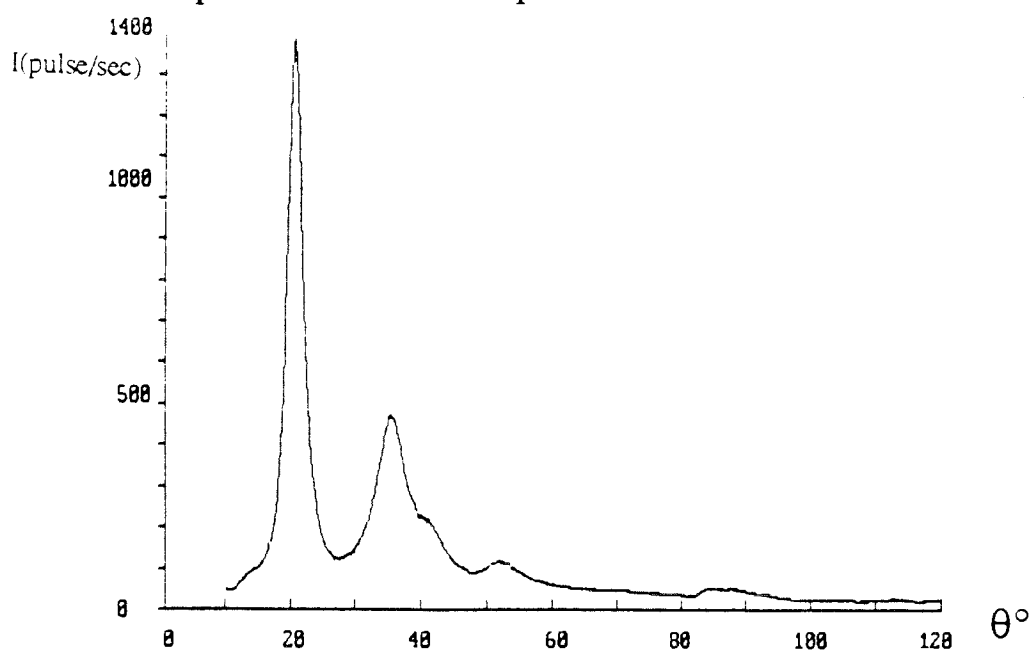


Figure (2-1-a)

Diagramme de diffraction des Rayons X de l'alliage N° 1 à l'état brut de trempe (λMoK_α).

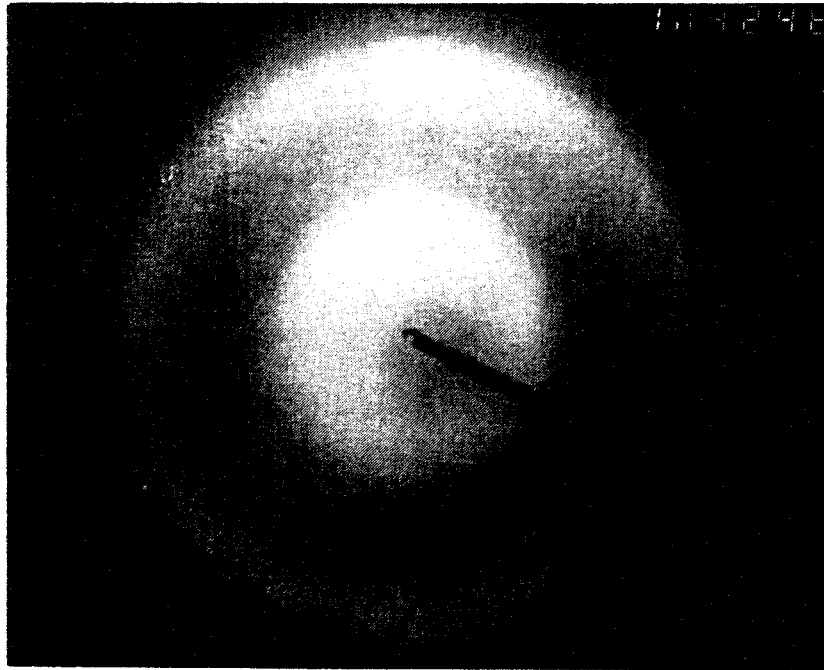


figure (2-1-b)

Cliché de diffraction électronique de l'alliage N° 1 à l'état
brut de trempe

II Caractérisation de l'évolution des différents

alliages étudiés en régime $(\dot{T}, \sigma_0)$: cas 1

II-1 Etude calorimétrique $(\dot{T}, \sigma_0=0)$

II-1-1-Analyse des courbes $\Delta C_p(T)$ pour $\dot{T}$ fixée

Les courbes de chaleurs spécifiques apparentes ΔC_p représentées sur la figure (2-2), résultent de la soustraction de deux séries de mesures conduites dans les mêmes conditions expérimentales : d'une part, la courbe de première montée en température obtenue à partir de l'état brut d'amorphisation ; d'autre part, la courbe de seconde montée en température après cristallisation : $\Delta C_p(T) = C_p(T)^{\text{amorphe}} - C_p(T)^{\text{cristal}}$.

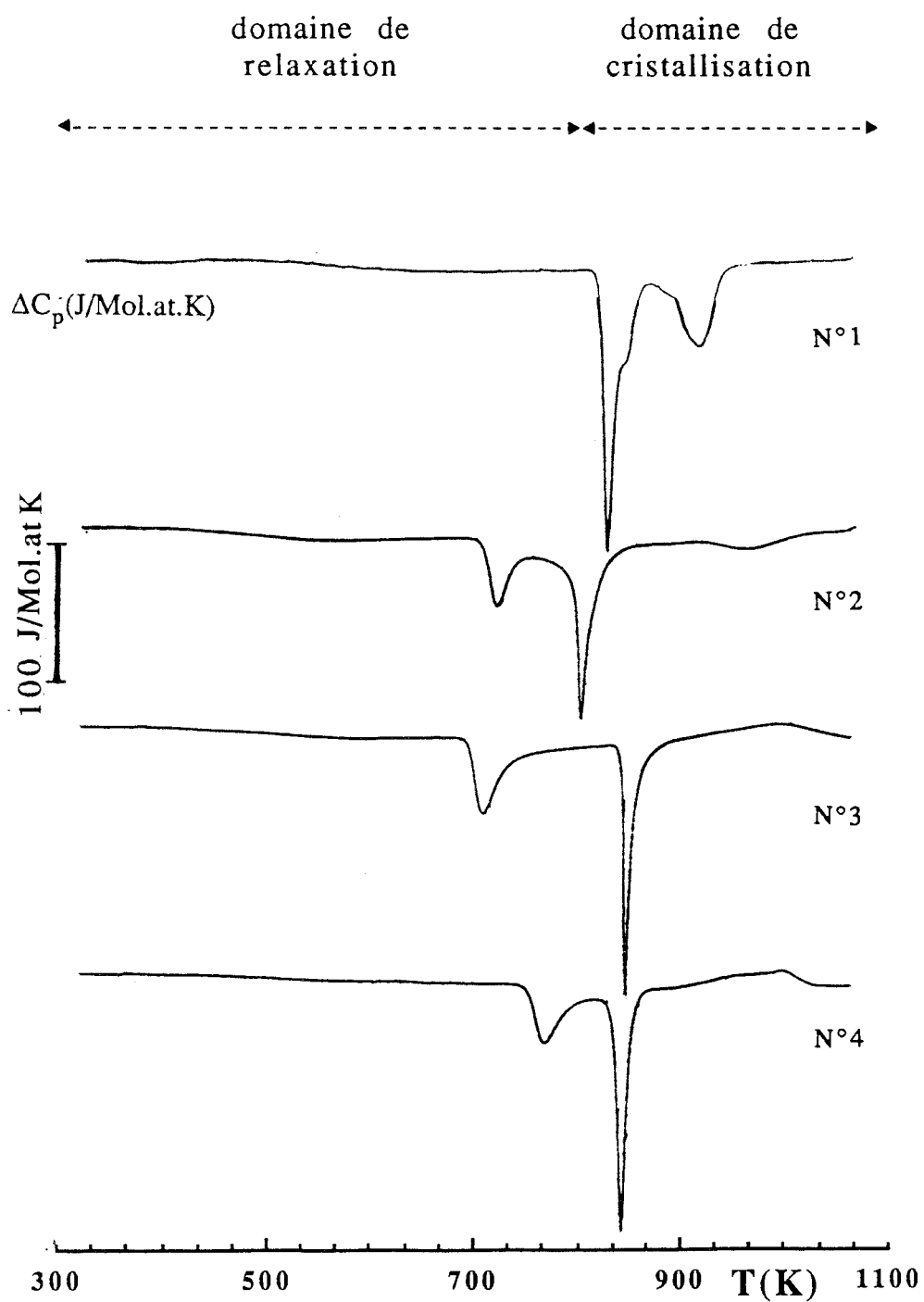


Figure (2-2)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p relative à divers échantillons en fonction de la température pour la vitesse de chauffage 10 K/min (DSC 111).

Sur ces thermogrammes on peut distinguer deux domaines de température qui caractérisent l'évolution de ces quatre alliages.

Dans le premier domaine, on observe un faible effet exothermique irréversible, étalé en température, qui reflète la relaxation structurale et qui libère ainsi une énergie comprise entre 900 et 1500 J/Mol.at selon l'alliage considéré.

Dans le deuxième domaine, on observe au contraire de fortes manifestations exothermiques irréversibles sous la forme de deux ou trois pics dûs à la cristallisation, selon les alliages :

- pour l'échantillon N°1, trois pics au moins sont observés dont deux se superposent ;
- pour l'échantillon N°2, trois pics sont observés dont le dernier est plus étalé ;
- pour les alliages N°3 et 4, on observe essentiellement deux pics de cristallisation.

L'intégration de la chaleur spécifique apparente ΔC_p entre les températures T_i et T_f (respectivement température de début et température de fin de transformation) permet de calculer l'énergie dégagée au cours de chaque transformation. Nous résumons dans le tableau (2-3) les enthalpies calculées à partir des différents accidents thermogénétiques des quatre alliages étudiés.

Observons que la relaxation produit toujours un effet exothermique très inférieur à celui engendré par la cristallisation.

Tableau (2-3)

Enthalpie de relaxation et de cristallisation.

* pour les alliages 2, 3, 4 la vitesse de chauffage est 10 K/min
pour l'alliage 1 la vitesse de chauffage est 20 K/min pour obtenir une meilleur
résolution des pics.

	DH(J/Mol.at)			
Alliage	1 (*)	4(*)	3(*)	2(*)
relaxation	-900	-1200	-1400	-1000
1 ^{ier} pic	-2200	-1900	-2300	-1500
2 ^{ème} pic	-1500	-2900	-2300	-3500
3 ^{ème} pic	-2800			-800

Afin de visualiser l'évolution de l'enthalpie des alliages vitreux lors d'une expérience anisotherme, nous avons reporté sur la figure(2-3)

l'évolution $\int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT$ de l'alliage N°1 obtenue pour une vitesse de

chauffage de 10K/min. L'enthalpie du verre s'écrit :

$$H^g(T) = H^g(0) + \int_0^{T_0} C_p^g dT + \int_{T_0}^T C_p^g dT$$

De même, pour le cristal on peut écrire :

$$H^c(T) = H^c(0) + \int_0^{T_0} C_p^c dT + \int_{T_0}^T C_p^c dT$$

Si, d'une part, La température T_0 est inférieure à la température d'apparition de la relaxation T_r et d'autre part si on admet qu'à basse température $T < T_0$, la chaleur spécifique du verre et du cristal est la même, alors, on peut écrire :

$$H^g(T) - H^c(T) \approx H^g(0) - H^c(0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

ou encore :

$$[H^g(T) - H^c(T)] - [H^g(0) - H^c(0)] \approx \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

soit :

$$\Delta H^{g/c}(T) - \Delta H^{g/c}(0) \approx \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

Remarquons que pour toute température, $T \leq T_r$:

$$\Delta H^{g/c}(T) - \Delta H^{g/c}(0) = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \approx 0$$

On retrouve cette valeur voisine de zéro sur la figure(2-3-a) pour $T \leq T_r$, au delà, on observe la relaxation suivie de la cristallisation.

Cette courbe expérimentale est à comparer avec la représentation schématique (figure 2-3-b) souvent rencontrée dans la littérature.

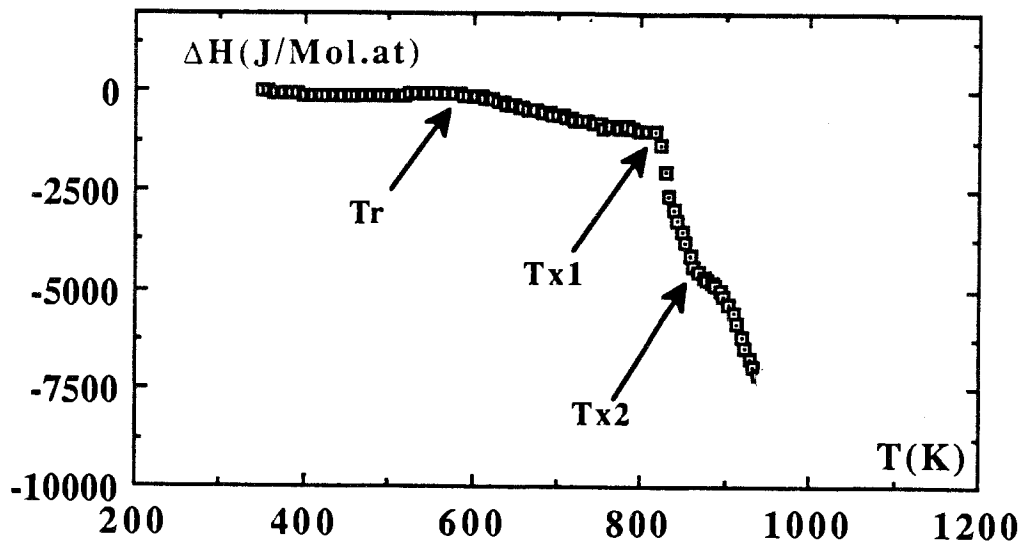


Figure (2-3-a)

Evolution d'enthalpie en fonction de la température (cas de l'alliage N°1) vitesse = 10K/min (DSC 111)

T_r début de relaxation
 T_{x1} 1^{ière} cristallisation
 T_{x2} 2^{ème} cristallisation

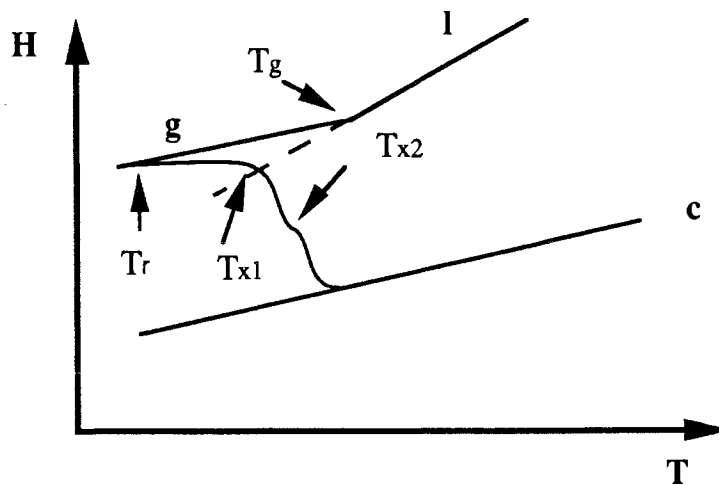


Figure (2-3-b)

Représentation schématique de l'enthalpie en fonction de la température lors de la transformation amorphe → cristal.

La sensibilité du DSC 7 Perkin Elmer permet de déceler la présence de points de Curie. A titre d'exemple, sur l'alliage N°4 nous avons réalisé une analyse de la puissance thermique pour un chauffage à 50 K/min. Sur la figure (2-4) est représentée la différence des puissances thermiques des 1^{er} et 2^{ème} chauffages en fonction de la température. Nous notons ici la présence d'un faible effet endothermique dans le domaine de relaxation qui correspond au point de Curie.

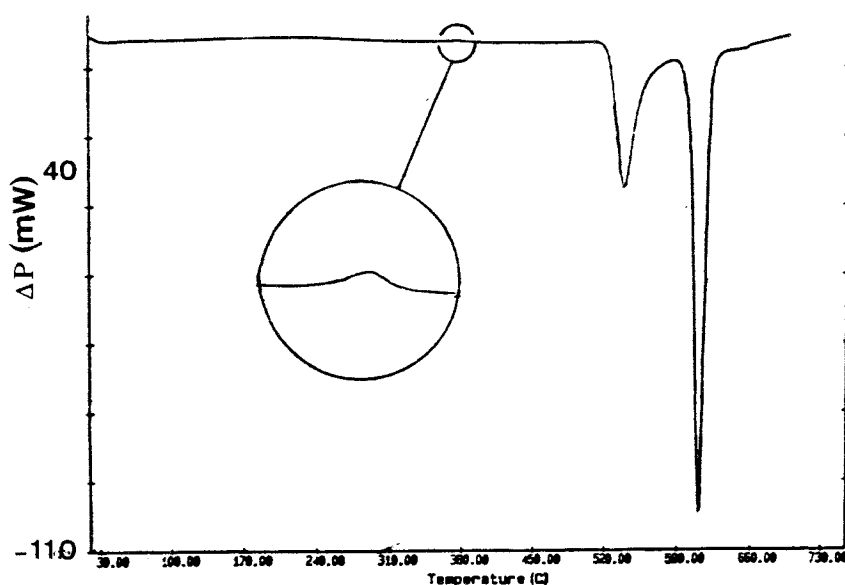


Figure (2-4)

Evolution de la puissance thermique ΔP d'alliage N°4 à la vitesse de chauffage 50 K/min (DSC 7).

En résumé, nous vérifions l'aptitude de la microcalorimétrie à détecter des évolutions à faible manifestations thermiques même lorsque le calibrage de l'appareil est choisi de manière à détecter et à

quantifier des transitions du premier ordre : la température de Curie, transition du deuxième ordre, peut être repérée sur le thermogramme qui suit la cristallisation (transition du premier ordre) (figure.2-4).

Nous avons reproduit à partir de données primaires de type DSC, le diagramme enthalpique qui doit être associé aux diverses évolutions des verres métalliques : relaxation et cristallisations multiples.

Il est également clair qu'aucun de ces alliages ne présente de manifestations endothermiques traduisant la transition vitreuse, telle qu'elle apparaît dans de nombreux autres systèmes : la cristallisation commence dès que la cinétique des réorganisations internes est suffisante et dans ce cas, elle précède la transition vitreuse.

II-1-2 Mesure de la chaleur spécifique absolue C_p .

Sur la figure (2-5) nous avons reporté des mesures de chaleur spécifique absolue C_p déterminées avec la méthode des ratios, décrite dans le paragraphe 2-5-1 du chapitre techniques expérimentales.

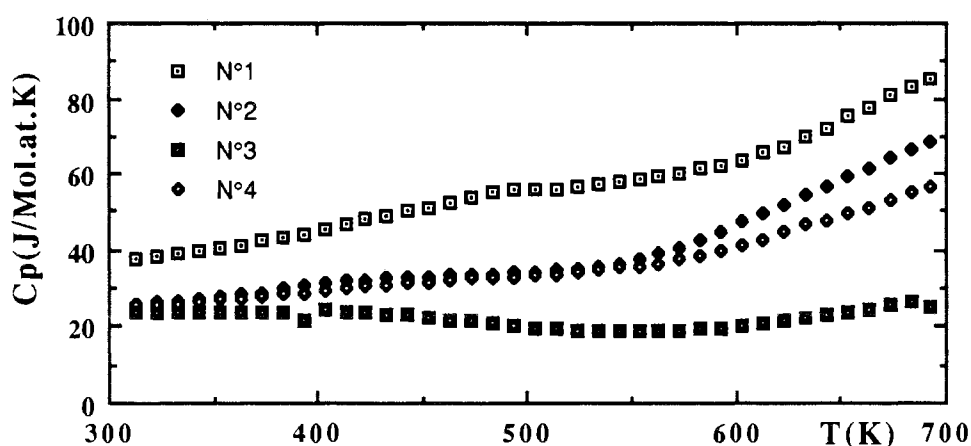


Figure (2-5)

Chaleur spécifique absolue C_p en fonction de la température pour une vitesse de chauffage 20K/min (DSC 7).

On observe à la température ambiante, des chaleurs spécifiques voisines de 25 J/Mol.at.K qui correspondent à la loi de Dulong et Petit pour les alliages 2, 3 et 4. Pour l'alliage N°1, cette valeur raisonnable de 25 J/Mol.at.K n'est plus observée ; la chaleur spécifique apparaît comme anormalement élevée.

Dans chaque cas, lorsque la température s'élève, les mesures révèlent des faibles manifestations exothermiques qui traduisent les phénomènes de dissipation associés à la relaxation structurale des échantillons.

II-1-3 Effet de la vitesse de chauffage $\dot{T}$ sur les courbes $\Delta C_p(T)$

II-1-3-1 Cas de l'alliage N°1

La figure (2-6) représente la variation de ΔC_p en fonction de la température, pour différentes vitesses de chauffage. On remarque que :

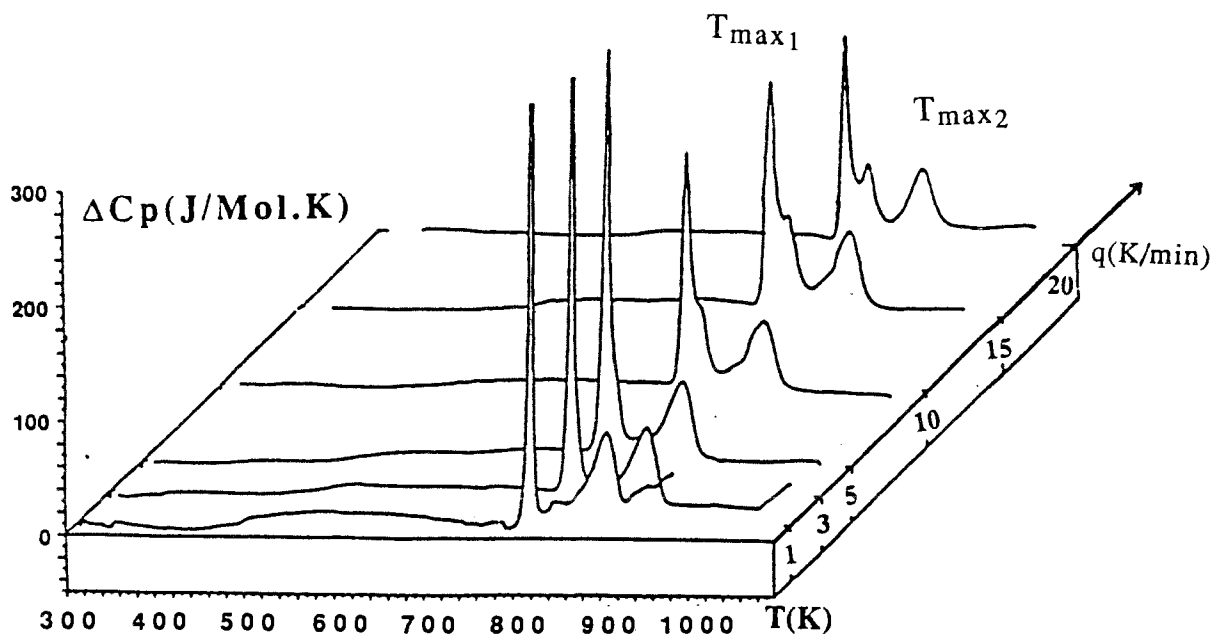


Figure (2-6)

Chaleur spécifique apparente ΔC_p de l'alliage N° 1 pour diverses vitesses de chauffage (DSC 111).

Pour la cristallisation :

- Dès les basses vitesses, un petit épaulement situé entre les deux premiers pics, se déplace sous l'effet de la vitesse pour aller se loger dans le dernier pic.

- A partir de 10 K/min apparaît sur le 1^{er} pic un épaulement très remarquable qui se déplace vers les hautes températures pour des vitesses de chauffage croissantes entraînant un dédoublement du premier pic à partir de 15 K/min.

Sur la figure (2-7) sont reportées les températures caractéristiques des principaux pics de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffage.

Les températures T_x des pics de cristallisation se déplacent vers les plus hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente.

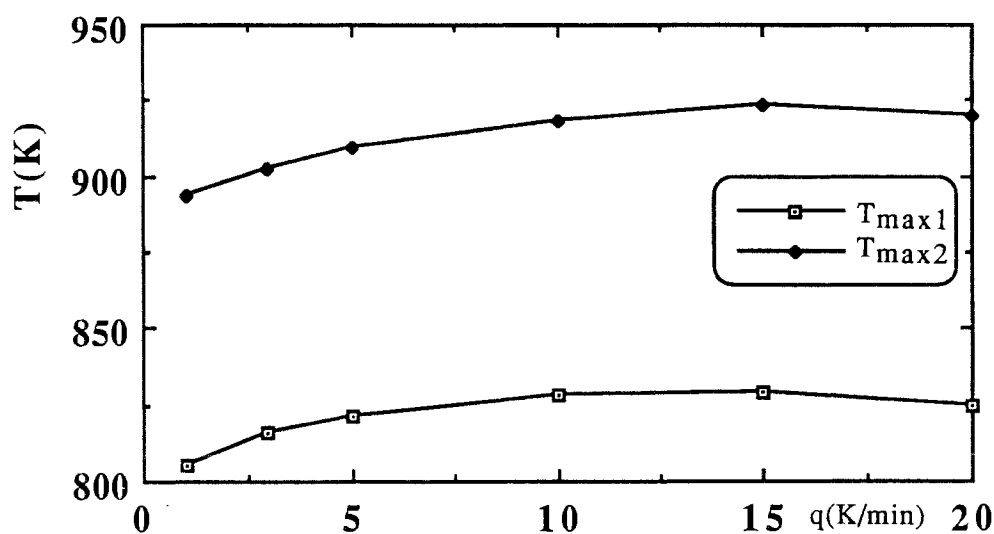


Figure 2-7

Température du maximum des pics de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffage pour l'alliage N°1

Dans le domaine de relaxation :

le rôle de la vitesse de chauffage sur ΔC_p est mis en évidence sur la figure (2-8) pour l'alliage N°1 ; les processus de relaxation sont conditionnés par la vitesse de chauffage et évoluent régulièrement en fonction de sa valeur : plus la vitesse de chauffage est faible plus les manifestations de la relaxation apparaissent à basse température et plus elles se traduisent par un phénomène exothermique marqué. Nous verrons ultérieurement (chapitre 4) que le modèle que nous utilisons permet de prévoir ces évolutions de ΔC_p sous l'effet de q .

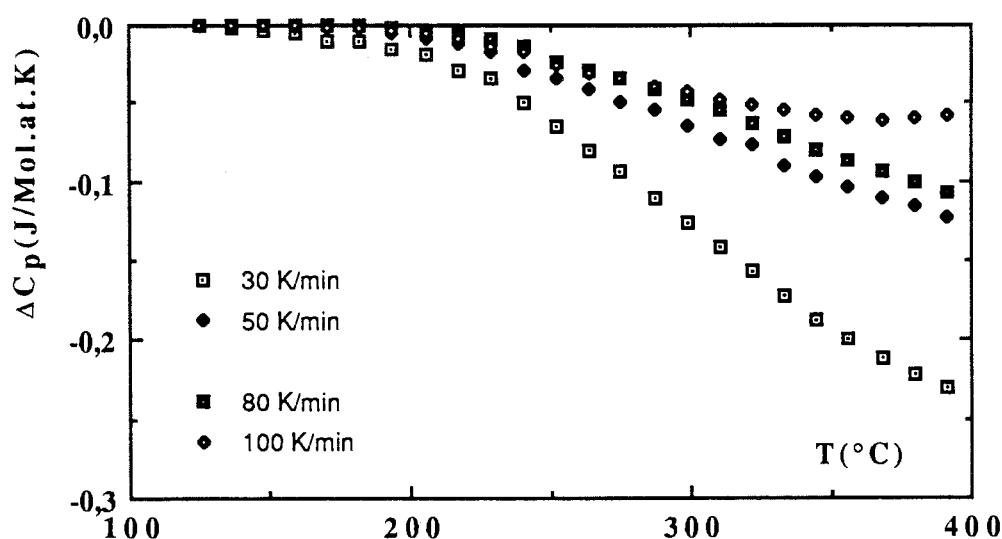


Figure (2-8)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p dans le domaine de relaxation pour diverses vitesses de chauffage (alliage N° 1) (DSC 7).

II-1-3-2 cas de l'alliage N°4

Sur la figure (2-9) sont reportées les températures des maximums des pics de cristallisation et la température de Curie, en fonction de la vitesse de chauffage.

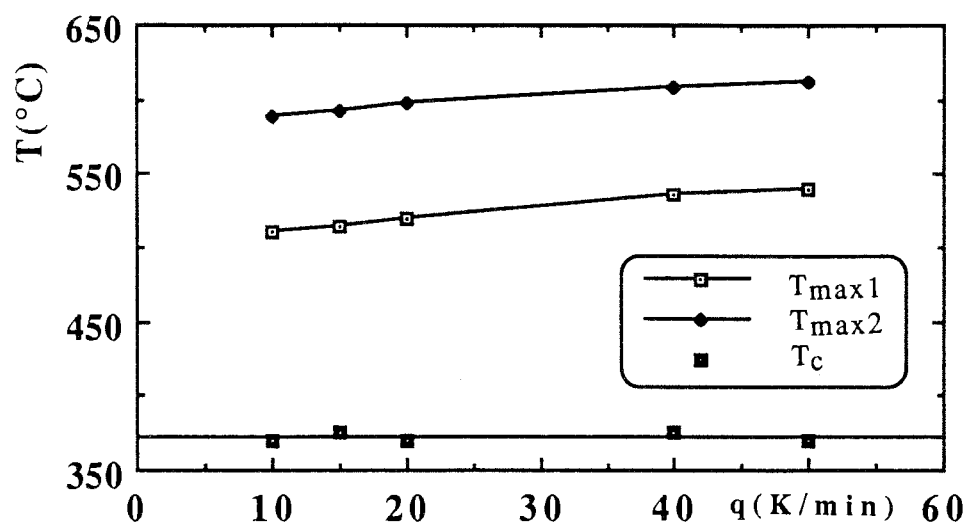


Figure (2-9)

Evolution de la température des maxima des pics de cristallisation et de la température de Curie en fonction de la vitesse de chauffage pour l'alliage N° 4.

Contrairement à la température de cristallisation, qui correspond à une transition hors équilibre et qui dépend de la vitesse de chauffage q , la température de Curie quand à elle reste indépendante de q avec une précision de quelques degrés. Nous vérifions ainsi que la température de Curie correspond à une véritable transition d'équilibre thermodynamique dont la température est insensible à la vitesse de balayage utilisée.

II-2 Etude dilatométrique ($\dot{T}, \sigma_0$)

II-2-1 Analyse des courbes $\alpha(T)$ pour $\dot{T}$ et σ_0 fixé

L'étude des échantillons conduite en calorimétrie est complétée par une analyse thermomécanique : nous avons suivi la variation de l'allongement Δl d'un échantillon sous charge statique ($\sigma=1,08$ MPa), pour une vitesse de chauffage de 10K/min. Sur la figure (2-10) sont reportées les données primaires Δl . La figure (2-11) représente les variations correspondantes du coefficient de dilatation apparent α à 10K/min.

Ces deux figures (2-10 et 2-11) font apparaître des effets très distincts :

- dès les basses températures se produit une contraction non réversible, étalée en température; cette contraction est due à la relaxation structurale ;
- la cristallisation, qui intervient avant même que la relaxation ne soit terminée, provoque également dans tous les cas, une première contraction plus importante que lors de la relaxation. Les étapes suivantes de la cristallisation se traduisent soit par des contractions ou des dilatations.

Remarquons pour l'échantillon N°1 la similitude entre les observations reportées sur la figure(2-10) traduisant l'évolution de longueur de l'échantillon et les valeurs calculées de l'enthalpie lors du recuit anisotherme (figure 2-3).

De même, les données primaires en chaleurs spécifiques de la figure(2-2) peuvent être comparées aux dérivées des données dilatométriques reportées sur la figure (2-11).

Notons que l'analyse thermomécanique fournit une information complémentaire par rapport à la microcalorimétrie, puisque l'on peut observer des transitions qui correspondent soit à des accélérations, soit à des ralentissements de la dilatation de l'échantillon en température croissante.

Une investigation à plus haute température est reportée sur la figure (2-12). A partir de 800 °C (1073 K) on observe une importante dilatation qui correspond au fluage.

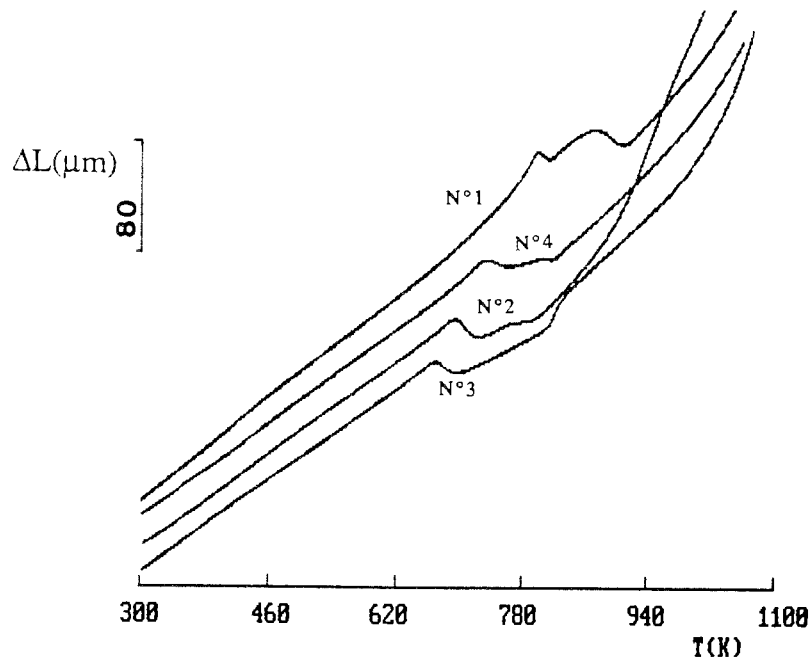


Figure (2-10)

Evolution de l'allongement ΔL en fonction de la température au cours d'un chauffage à une vitesse de 10 K/min sous charge statique $\sigma_0 = 1,08$ Mpa.

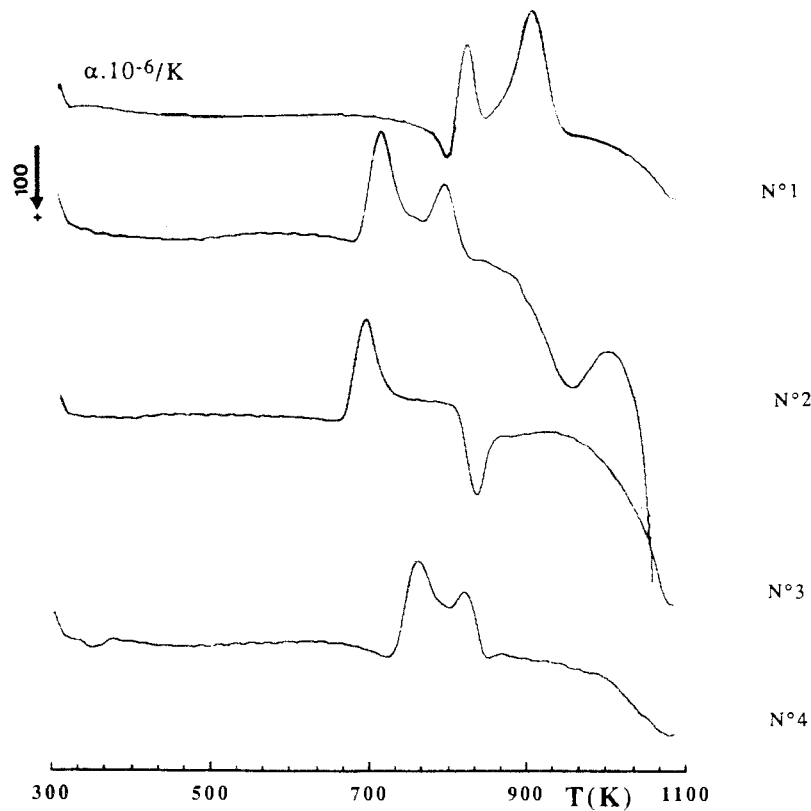


Figure (2-11)

Coefficients de dilatation apparent α des alliages N° 1, 2, 3 et 4 en fonction de la température (vitesse de chauffage 10 K/min).

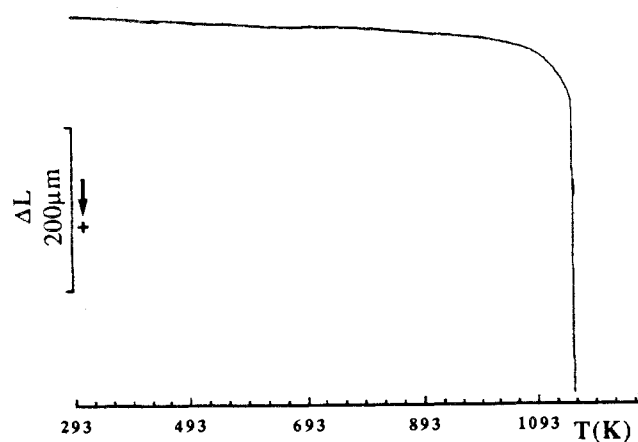


Figure (2-12)

Allongement ΔL en fonction de la température pour une vitesse de chauffage 10 K/min (alliage N° 1).

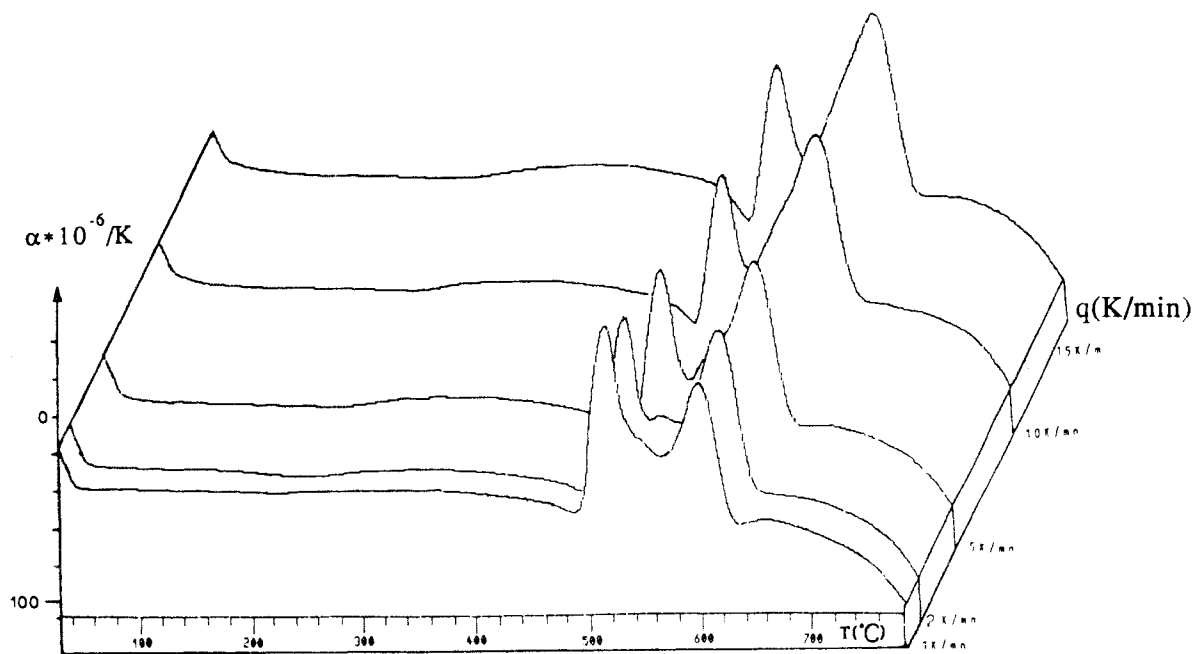


Figure (2-13)

Coefficients de dilatation apparents α en fonction de la température pour diverses vitesses de chauffage (alliage N° 1).

II-2-2 Effet de la vitesse de chauffage $\dot{T}$ sur les courbes $\alpha(T)$

L'étude de l'évolution du coefficient de dilatation apparent de l'alliage N°1 à des vitesses variées (1, 2, 5, 10 et 15 K/min) (figure 2-13) met en évidence des phénomènes comparables à ceux observés en calorimétrie pour la chaleur spécifique apparente (figure 2-6) : relaxation suivie de cristallisations multiples.

II-2-3 Effet de contrainte σ_0 sur les courbes $\Delta L(T)$.

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, la variation de la longueur mesurée à un instant t est la somme de deux termes :

- $L(T)$ longueur de l'échantillon à la température T , en l'absence de toute contrainte mécanique externe.
- $\Delta L_{\sigma(t)}$ variation de la longueur due à l'effet de la contrainte externe σ :

$$L(t) = L_T(t) + \Delta L_{\sigma(t)} .$$

Pour étudier l'effet du terme $\Delta L_{\sigma(t)}$ nous avons effectué plusieurs mesures anisothermes (dans les mêmes conditions expérimentales) avec des charges différentes non nulles.

L'application d'une charge minimale sur l'échantillon étudié est nécessaire pour éliminer l'effet des vibrations essentiellement dûes au système de refroidissement.

L'effet de la contrainte a été testé sur l'échantillon N°1 à une vitesse de chauffage de 10K/min entre 30 et 700 °C. Les résultats sont rassemblés sur la figure (2-14).

Nous avons rassemblé les valeurs des différences d'allongement entre la fin (T_e) et le début (T_x) de chacune des deux cristallisations en fonction de la contrainte correspondante dans le tableau (2-4) et sur la figure (2-15).

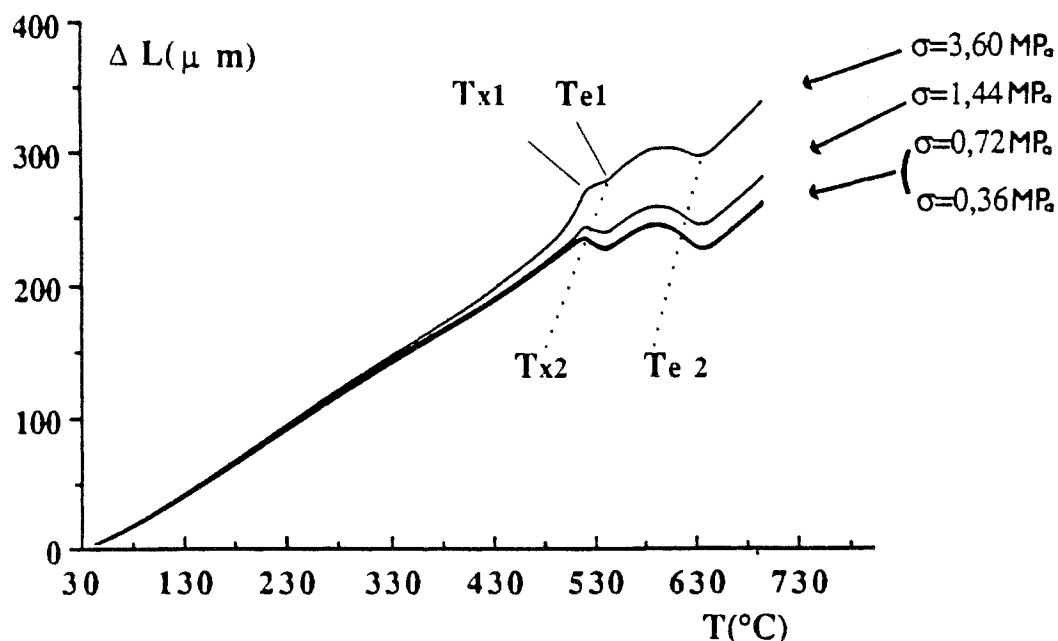


Figure (2-14)

Variation de l'allongement ΔL de l'alliage N° 1 en fonction de la température ($q = 10$ K/min) pour diverses contraintes σ_0 .

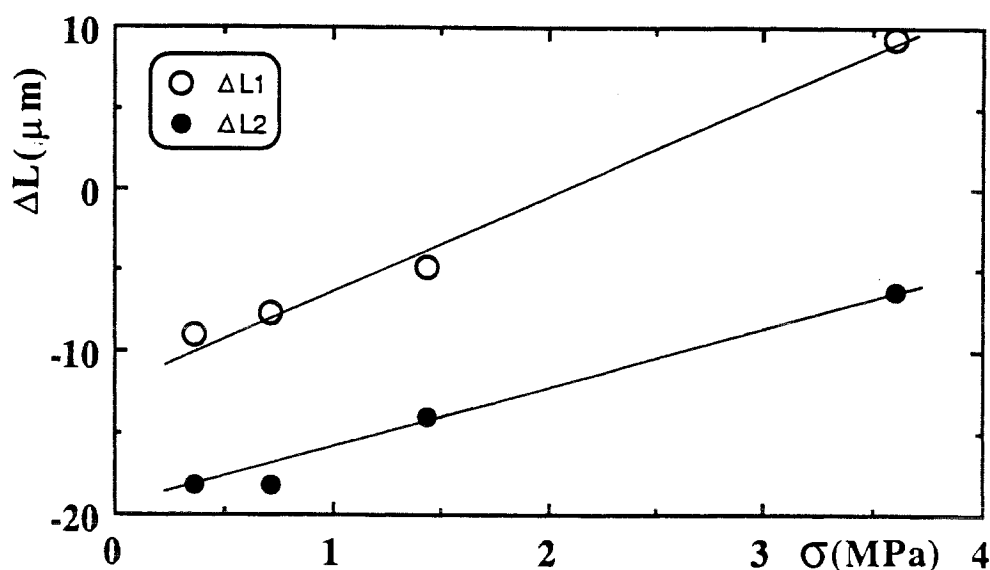


Figure (2-15)

Evolution de la contraction ΔL propre à chaque cristallisation en fonction de la contrainte σ_0 .

Tableau (2-4)

Allongements pour chaque cristallisation en fonction de la contrainte au cours de chauffages à 10 K/min pour l'alliage N°1

F(N)	σ (MPa)	cristallisation	
		1 ^{er} étape	2 ^{ème} étape
		$\Delta L_1(\mu\text{m})$	$\Delta L_2(\mu\text{m})$
0,50	3,60	+9,26	-6,376
0,20	1,44	-4,87	-14,00
0,10	0,72	-7,74	-18,17
0,05	0,36	-9,04	-18,17

L'examen de ces résultats nous a permis de noter que :

- a - la température de cristallisation n'est pas influencée par la variation de la contrainte (figure(2-14)) ;
- b - la contraction propre à chaque cristallisation augmente lorsque la contrainte de traction diminue ;
- c - la variation de la contraction en fonction de la contrainte est plus importante pour le 1^{er} pic de cristallisation que pour la 2^{ème} (figure(2-15)). La première cristallisation rend l'alliage plus compact donc moins sensible à la faible contrainte externe appliquée pour les cristallisations suivantes ;
- d - la contraction caractéristique de la deuxième cristallisation n'est plus sensible à la contrainte externe, à partir d'une certaine valeur ($\sim 0,72$ MPa), c'est à dire que $\Delta L_{\sigma(t)}$ devient négligeable devant $L_{T(t)}$ (tableau 2-4).

III-Vieillissement isotherme T_0 sous contrainte σ_0 : cas 2

Dans le cas du régime (T_0, σ_0) , différentes expériences ont été effectuées en dilatométrie :

- * $300 < T_0 < 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $\sigma_0 = 1,08 \text{ MPa}$
- * $T_0 = 330 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $0,05 < \sigma_0 < 0,45 \text{ MPa}$

Nous avons suivi au cours de ces expériences l'allongement L en fonction du temps (figure (2-16)). L'exploitation de telles données expérimentales peut être réalisée en introduisant le taux de transformation ou propriété réduite P_r :

$$0 \leq P_r = \frac{L(t) - L(0)}{L(\infty) - L(0)} \leq 1$$

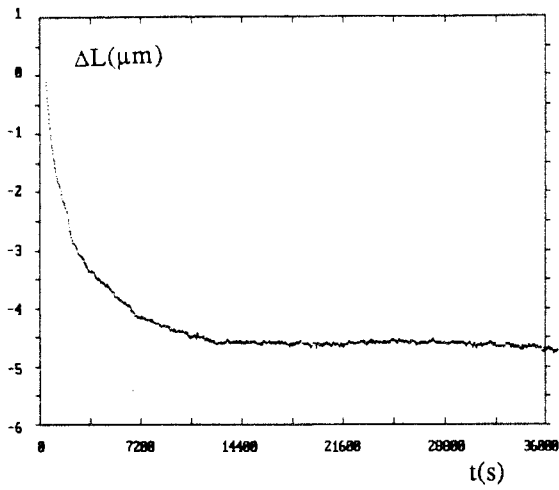
On doit donc déterminer pour chaque courbes $L(t)$ la limite $L(\infty)$. Pour estimer la valeur $L(\infty)$, nous portons les données primaires $L(t)$ en fonction de $1/t$, la figure (2,17) est un exemple de cette évaluation.

III-1 Vieillissement pour différentes isothermes T_0 sous contrainte σ_0 fixe.

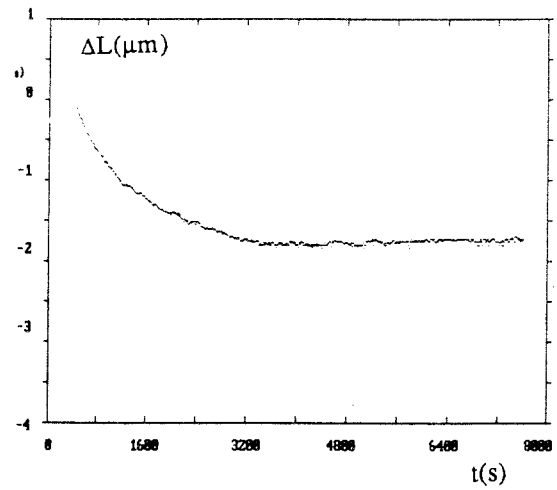
Nous portons sur la figure (2-18) la variation de la propriété réduite P_r de l'alliage N°2 en fonction de $\log(t(s))$ pour différents isothermes comprises entre 300 et 380°C.

Pour les basses températures on observe un déplacement classique des courbes $P_r(\log(t))$ vers les temps les plus courts, ce qui est globalement en accord avec la loi d'Arrhenius. Mais de 360 jusqu'à 370°C on note une inversion sur le déplacement de courbe. Cette "anomalie" a déjà été observée lors d'une étude de relaxation magnétique sur le même type d'échantillon /2-4/.

L'explication théorique de telle données a déjà été réalisée au laboratoire par M. BOUROUKBA /2-5/ sur la base du modèle DNLR que nous rappelons au chapitre suivant.



$T_0 = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_0 = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figure (2-16)

Exemples de l'évolution de l'allongement ΔL en fonction du temps au cours de recuits isothermes.

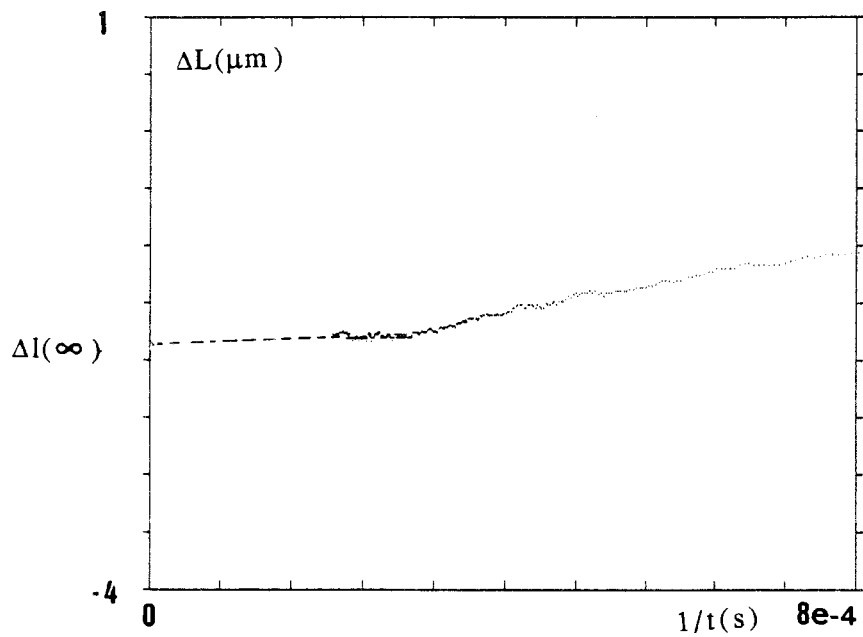


Figure (2-17)

Exemple de détermination de $\Delta L(\infty)$ ($T_0 = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$).

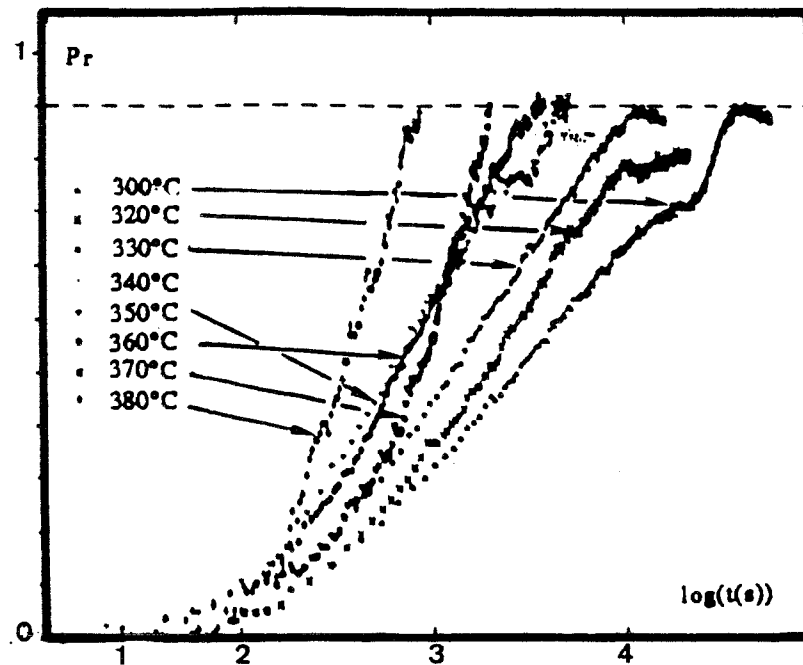


Figure (2-18)

Taux d'avancement Pr du processus de relaxation pour diverses isothermes.

III-2 Vieillissement isotherme à T_0 pour différentes contrainte σ_0

Sur la figure (2-19) nous comparons les évolutions isothermes relatives à trois échantillons identiques sous différentes contraintes. Nous observons que :

- la contraction est plus importante lorsque la contrainte diminue ; cette observation s'explique aisément puisque la relaxation structurale correspond à une diminution de l'excès de volume libre, donc à une contraction de l'échantillon ; la contrainte de tension σ_0 imposée par le dispositif expérimental produit donc un effet opposé à celui de la relaxation structurale ;
- l'analyse de ces résultats en propriété réduite Pr figure (2-20) montre l'effet de la force de traction sur la cinétique de relaxation : la cinétique semble accélérée pour les charges plus élevées.

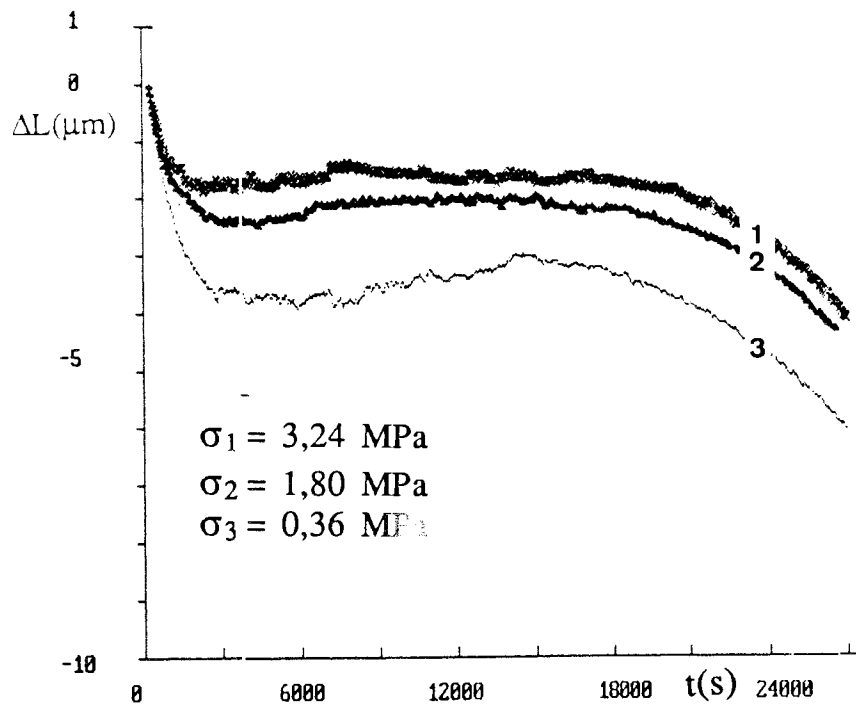


Figure (2-19)

Effet de la contrainte σ_0 sur l'évolution de l'allongement ΔL à $T_0 = 330^\circ\text{C}$.

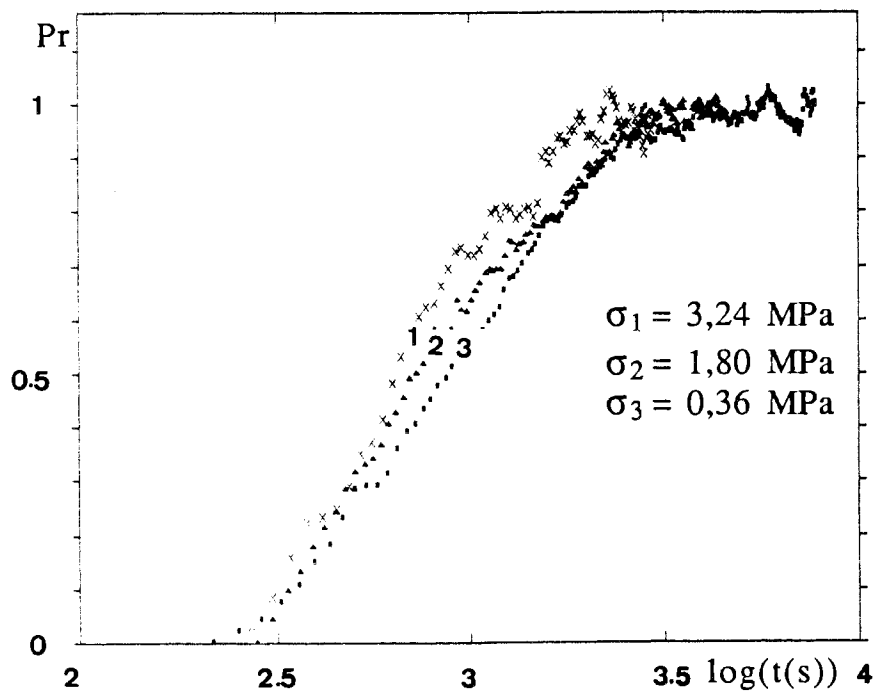


Figure (2-20)

Effet de la contrainte σ_0 sur le taux d'avancement Pr ($T_0 = 330^\circ\text{C}$).

IV Effet de la contrainte $\dot{\sigma}$ sur l'évolution de l'allongement $\Delta L(T)$: cas 3 et 4

IV-1 Régime anisotherme $(\dot{T}, \dot{\sigma})$: cas 3

Si on se place dans le domaine de l'approximation de l'élasticité linéaire (loi de Hooke), le module d'Young E est calculé à partir de la relation :

$$E = \frac{l_0 \Delta F}{S \Delta l}$$

La figure (2-21) illustre le principe de la mesure du module d'Young en dilatométrie sous charge oscillante.

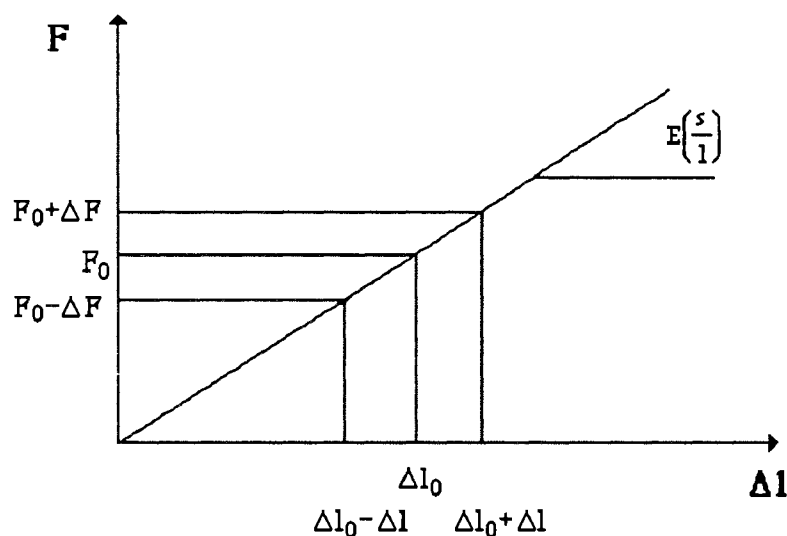


Figure 2-21

Principe de mesure du module d'Young en appliquant une charge oscillante.

Le dilatomètre T.M.A 40 METTLER permet de superposer une charge dynamique $\pm \Delta F$ à la charge statique F_0 . On mesure alors l'allongement $2\Delta l$ en fonction de la température, cela permet ainsi de remonter au module d'Young E et à son évolution.

La figure (2-22) représente les résultats des effets conjugués de la température et de la contrainte cyclique pour une vitesse de chauffage de 10K/min pour l'alliage N°1. L'effet de la température est le même

que celui observé pour l'analyse sous charge statique (figure (2-10)). De plus on observe une nette diminution de $2\Delta l$ liée à l'effet de la charge oscillante, notamment dans le domaine de relaxation de l'échantillon.

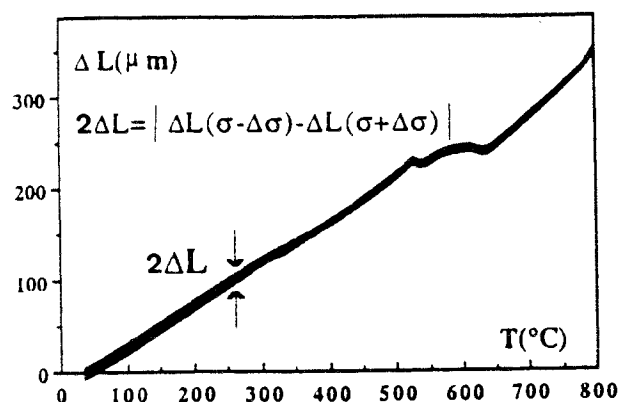


Figure (2-22)

Allongement ΔL de l'alliage N° 1 sous charge oscillante au cours d'un chauffage à 10 K/min.

A toute température, dans le domaine amorphe, on peut calculer le rapport :

$$\frac{\Delta l(660)}{\Delta l(T)} \approx \frac{E(T)}{E(660)}$$

$E(T)$ est de module d'Young apparent à la température T

$E(660\text{ °C})$ est de module d'Young apparent de l'alliage cristallisé à 660 °C .

Les résultats sont présentés sur la figure (2-23), on observe une légère augmentation de $\frac{E(T)}{E(660)}$ au cours de la relaxation.

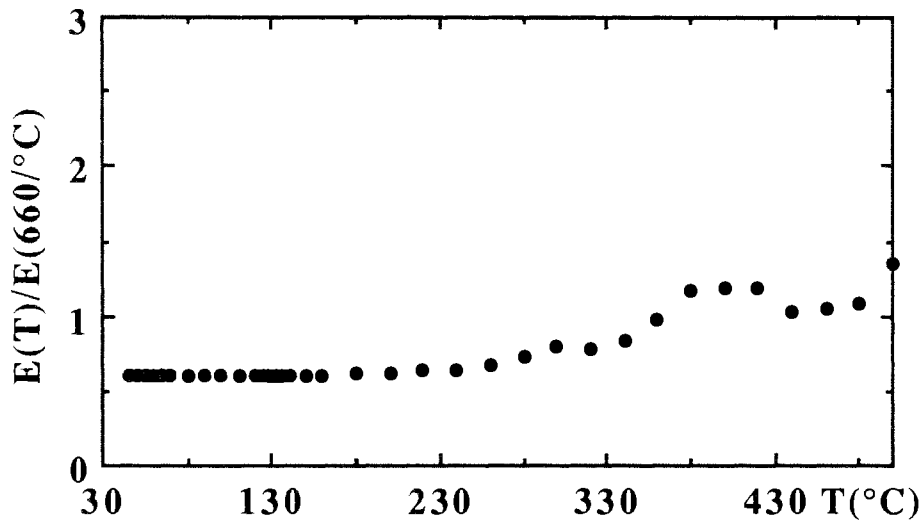


Figure 2-23

Evolution du rapport $\frac{E(T)}{E(660)}$ avec la température au cours d'un chauffage à 10K/min

IV-2 Régime isotherme ($T_0, \dot{\sigma}$): cas 4

Une approche complémentaire de l'évolution du module d'Young E est envisagée pour un recuit isotherme : nous avons placé l'échantillon (alliage N°1) sous contrainte cyclique [$F_0 \pm \Delta F$ ($F_0=0,25N$, $\Delta F=0,20N$)] pendant 4 heures à la température $T=350^\circ C$. Nous portons sur la figure (2-24) les données primaires $\Delta l(t)$.

Le rapport des modules ($E(t)$) de l'amorphe non relaxé et de l'amorphe totalement relaxé ($E(t=14400 \text{ s})$) (figure 2-25) est calculé à partir de ces données. Nous constatons une augmentation du module d'Young apparent de 30% par rapport à l'amorphe relaxé.

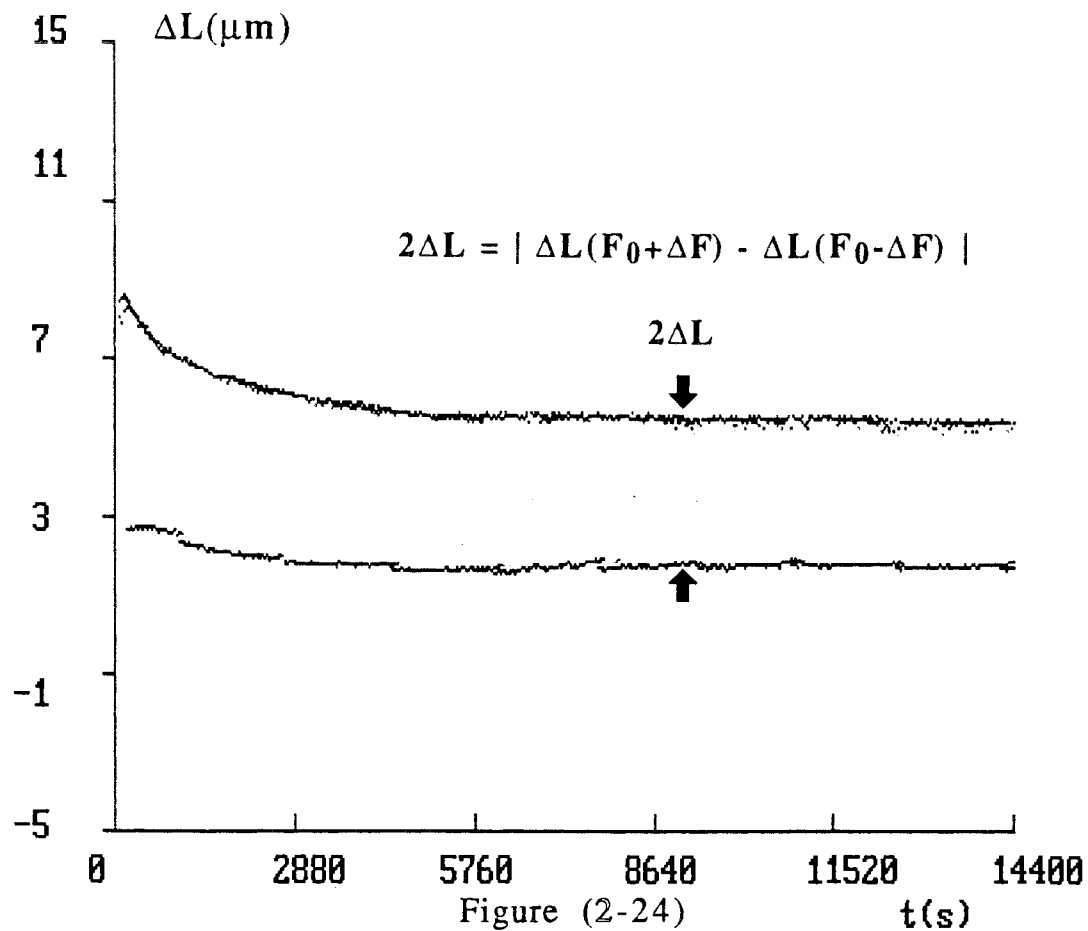


Figure (2-24)
Variation de l'allongement ΔL en fonction du temps au cours d'un recuit isotherme ($T_0 = 350^\circ\text{C}$) sous charge oscillante (alliage N° 1).

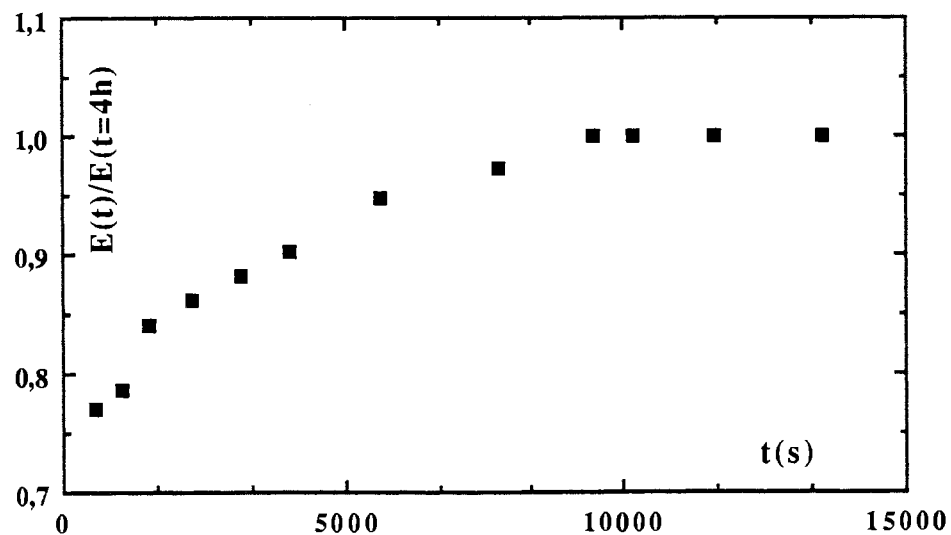


Figure (2-25)
Evolution du rapport $E(t)/E(t=4\text{ h})$ en fonction du temps au cours d'un recuit à une température $T_0 = 350^\circ\text{C}$.

V Effet du mode d'élaboration.

V-1 Influence des conditions expérimentales

Nous étudierons ici l'effet du mode d'élaboration sur deux alliages de même composition chimique, qui diffèrent par leur rapport Br/Bs (champ rémanent et champ à saturation) (tableau II-3) caractérisant leurs propriétés magnétiques.

Tableau 2-3

alliage	Br/Bs
2 - a	0,36
2 - b	0,99

A partir des diagrammes de Rayons X caractéristiques de l'état amorphe (figure (2-26)), en normalisant les intensités des deux premiers pics, il apparait une différence d'amplitude des seconds pics : le plus intense correspond à l'alliage 2-a dont Br/Bs égal à 0,36.

La variation de l'allongement ΔL en fonction de la température (figure (2-27)) permet d'observer un décalage de la température de cristallisation de l'ordre de 15 degrés entre les deux alliages.

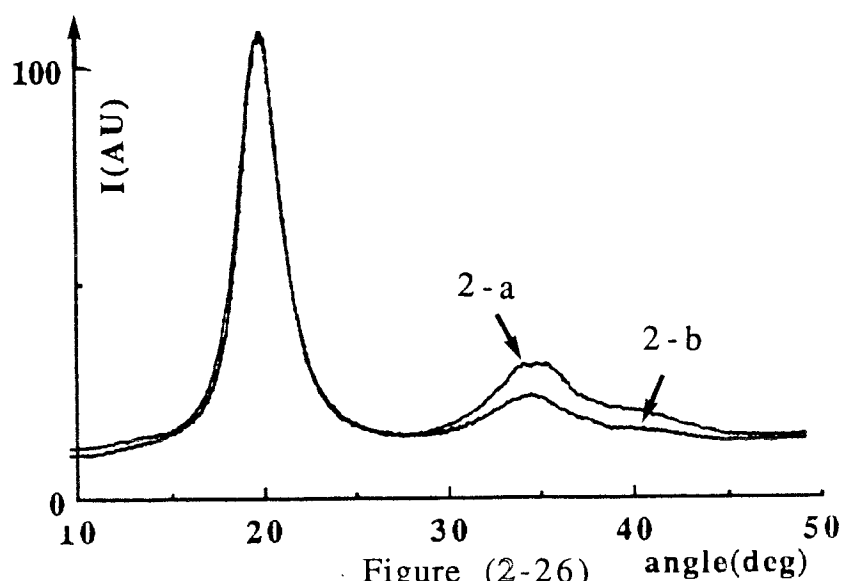


Figure (2-26) Diagramme de diffraction des Rayons X des alliages 2-a et 2-b.

L'analyse en chaleur spécifique apparente ΔC_p confirme ce décalage observé sur la température de cristallisation par T.M.A (figure 2-28) et met en évidence l'importance de la relaxation pour l'alliage 2-a. La mesure de l'enthalpie de relaxation donne :

$$\Delta H_{rel} = H(373^\circ\text{C}) - H(27^\circ\text{C})$$

$$\Delta H_{rel} = -1400 \text{ J/Mol.at pour l'alliage 2-a}$$

$$\Delta H_{rel} = -1000 \text{ J/Mol.at pour l'alliage 2-b}$$

Les processus de relaxation sont accompagné d'une dissipation supérieure pour l'alliage présentant le rapport $Br/Bs=0,99$.

V-2 Influence de l'orientation de l'échantillon : anisotropie

L'étude de l'anisotropie des verres métalliques en feuilles ou en rubans est rendue possible grâce à l'analyse thermomécanique. Des échantillons N°2-b, pris dans le sens longitudinal ou le sens transversal du ruban par rapport à la direction de production, sont examinés sous traction pour des recuit isothermes ou anisothermes/0-6/.

-Au cours de la transformation amorphe cristal des différences apparaissent sur le coefficient de dilatation apparent pour les deux direction d'observation (figure 2-29).

- Dans le domaine de relaxation, pour des recuits isothermes à 300°C , nous comparons la propriété réduite Pr en fonction de $\log(t)$ pour les directions longitudinale et transversale (figure 2-30) : un retard pour la direction longitudinale met en évidence l'influence de l'orientation de l'échantillon sur la cinétique de relaxation.

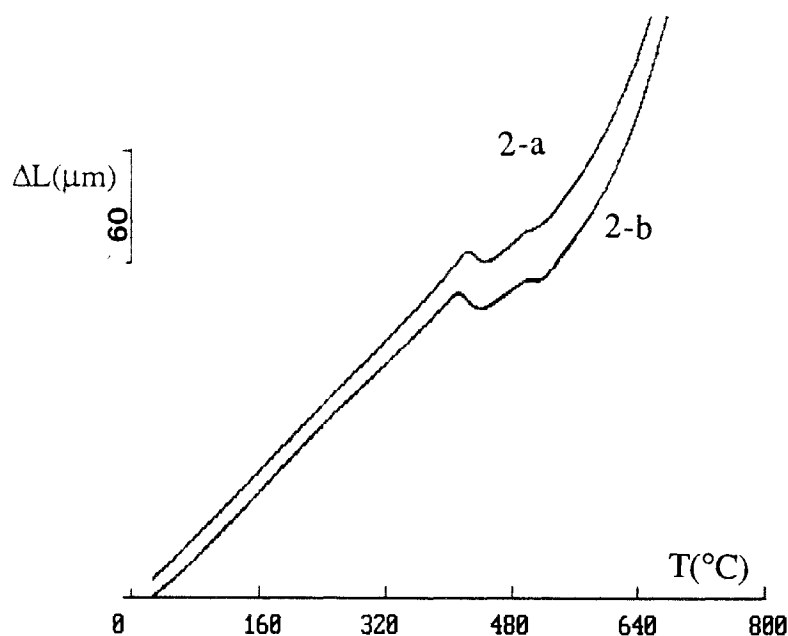


Figure (2-27)

Evolution de l'allongement ΔL des alliages 2-a et 2-b en fonction de la température à une vitesse de chauffage 10 K/min.

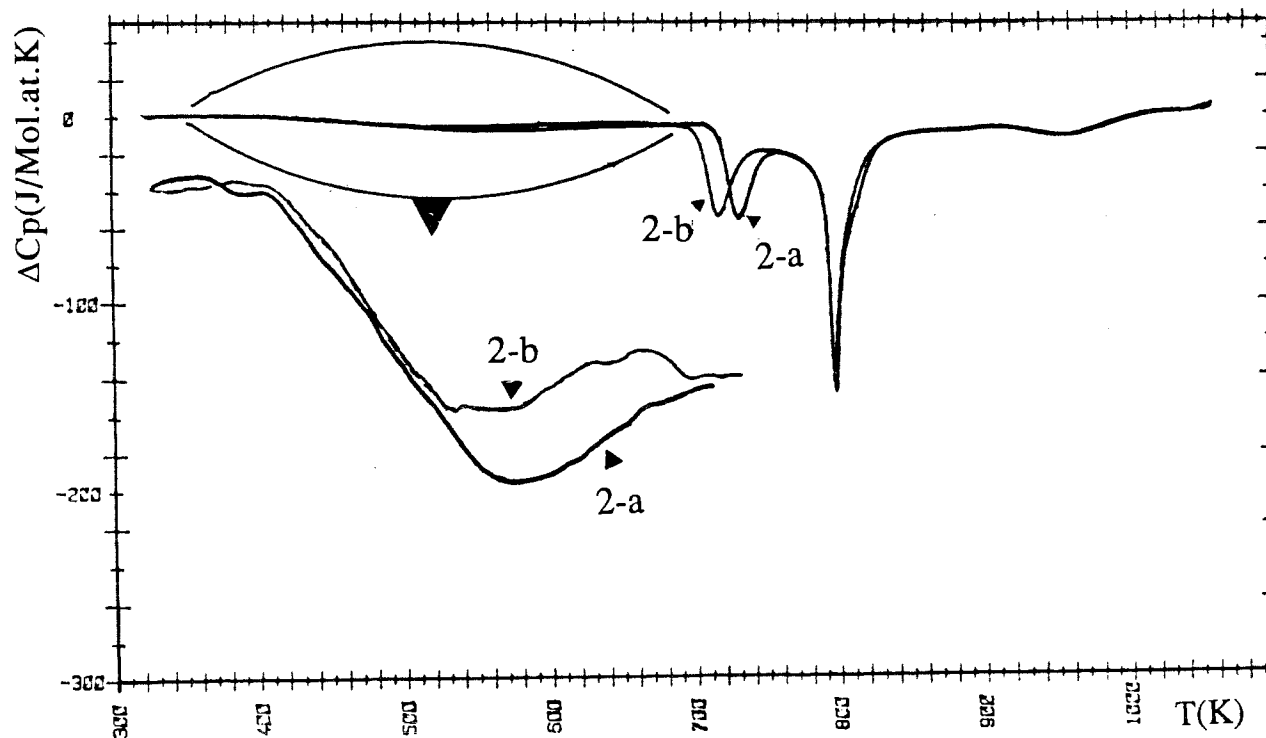


Figure (2-28)

Chaleurs spécifiques apparentes ΔC_p des alliages 2-a et 2-b en fonction de la température à une vitesse de chauffage 10 K/min.

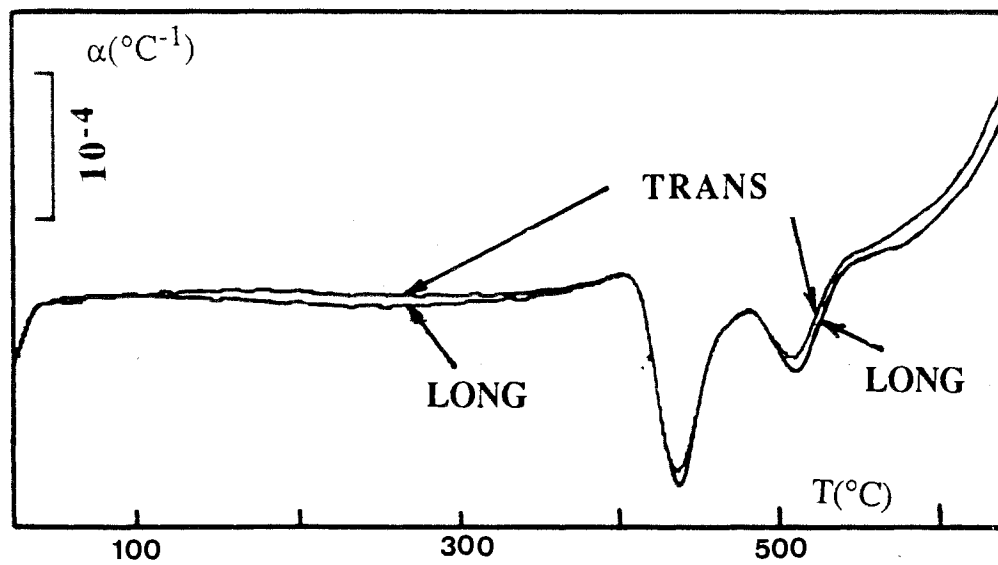


Figure (2-29)

Coefficient de dilatation apparent α en fonction de la température pour l'échantillon N° 2-b dans les deux sens longitudinal (LONG) et transversal (TRANS) ($q = 10$ K/min).

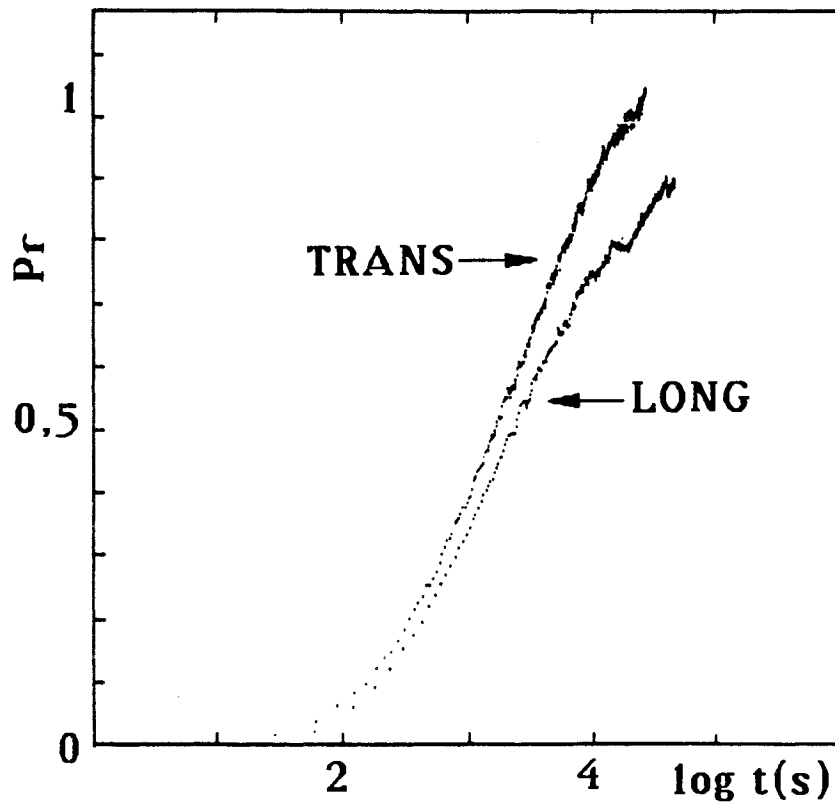


Figure (2-30)

Variation du taux d'avancement Pr en fonction de $\text{Log } t(s)$ dans le cas de l'alliage N° 2 pour les deux sens longitudinal (LONG) et transversal (TRANS) ($T_0 = 300^\circ\text{C}$).

Différents auteurs ont observé, pour certains rubans amorphes, ce phénomène d'anisotropie [2-6, 2-7]. Le comportement anisotrope est une conséquence du mode d'élaboration : la technologie utilisée (trempe à la roue) induit des directions privilégiées d'évacuation de la chaleur lors du refroidissement.

VI Effet de l'histoire thermique

VI-1 Effet de l'histoire thermique sur les mesures calorimétriques

VI-1-1 Effet d'un recuit isotherme sur la cristallisation

Sur l'alliage N°1, nous avons pratiqué un recuit de douze heures à 780K, température et temps suffisants pour éliminer la première cristallisation (premier pic). Puis un recuit anisotherme conduit à 20K/min dans le calorimètre nous permet d'observer le comportement de l'alliage.

Les courbes A (alliage brut de trempe) et B (alliage prérecuit) (figure 2-31) mettent en évidence un décalage du dernier pic vers les hautes températures : on peut penser que le recuit isotherme ne favorise pas les processus de germination correspondant à la deuxième cristallisation.

VI-1-2 Effet d'un recuit anisotherme sur la relaxation :

Des expériences basées sur la réalisation de cycles de chauffage/trempe cumulés, mettent en évidence la présence d'effets de mémoire qui se manifestent en particulier par un "pic" endothermique lors du dernier chauffage. On note donc que des traitements thermiques anisothermes peuvent révéler des évolutions complexes habituellement observées pour des traitements thermiques isothermes. Indiquons ici que la modélisation développée au chapitre 4 retrouve ce résultat.

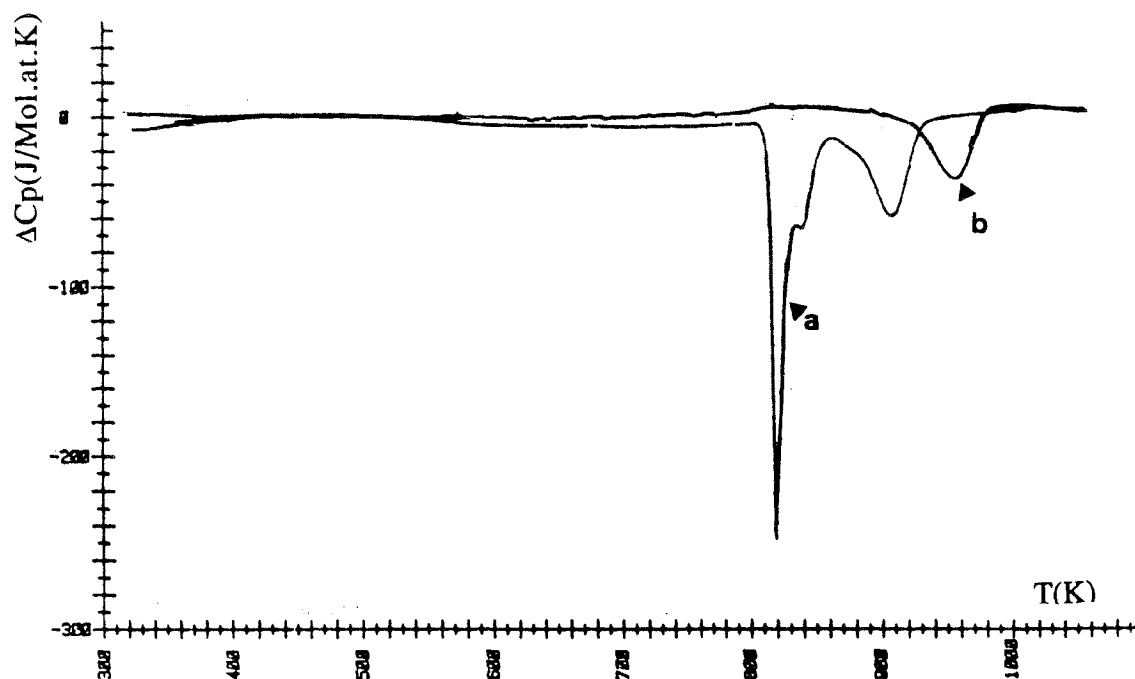


Figure (2-31)

Chaleur spécifique apparente ΔC_p de l'alliage N° 1
en fonction de la température à une vitesse de chauffage 10 K/min (DSC 111).

a : brut de trempe

b : après un séjour de 12 h à $T = 780$ K.

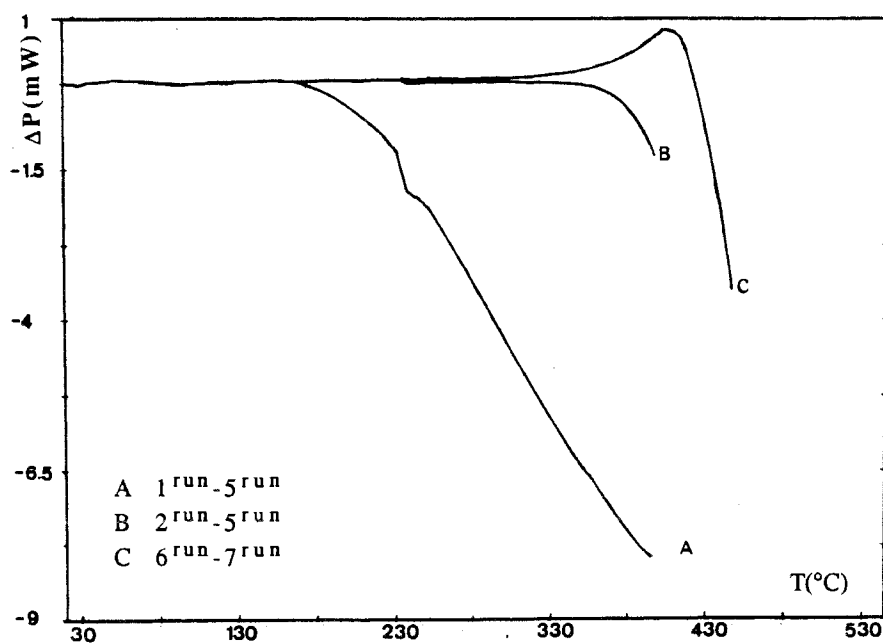


Figure (2-32)

Puissance thermique ΔP en fonction de la température
pour diverses histoires thermiques à une vitesse de chauffage 50 K/min
(alliage N° 1) (DSC 7).

VI-2 Effet de l'histoire thermique sur les mesures dilatométriques.

Nous avons effectué sur l'alliage N°2 des pré-recuits à des températures différentes durant des temps suffisants pour obtenir une relaxation complète de l'échantillon. L'échantillon subit alors une montée en température à une vitesse de 20 K/min sous une contrainte de traction de 1,08 MPa.

Sur la figure (2-33) sont représentés les coefficients $\alpha(T)$ pour différents pré-recuits :

- la comparaison entre le coefficient $\alpha(T)$ de l'échantillon brut de trempe et de l'échantillon soumis à différents pré-recuits montre une évolution vers un état relaxé plus stable ;
- le premier pic de cristallisation apparaît à plus basse température pour les échantillons préalablement recuits. (on a probablement amorcé la phase de germination de la première cristallisation au cours de ces recuits).

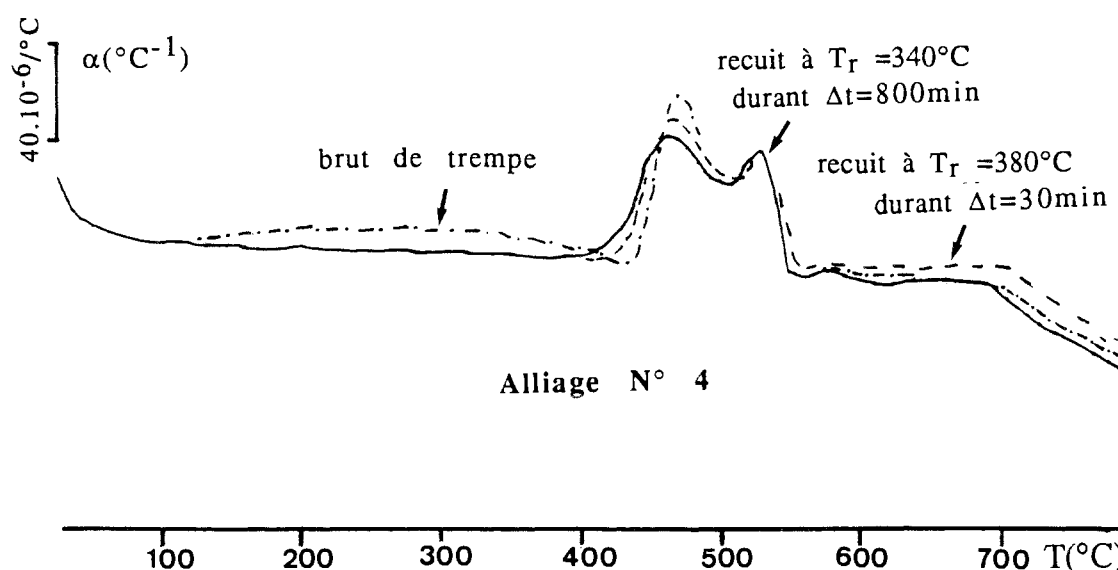


Figure (2-33)

Coefficients de dilatation apparent α en fonction de la température pour diverses histoires thermiques (alliage N° 4).

VII Détermination des énergies d'activation apparente liées aux cristallisations.

La détermination de l'énergie d'activation apparente E_a est effectuée d'une part par la méthode de Kissinger [2-8] et d'autre part par la méthode d'Elder [2-9].

L'étude a été effectuée sur les alliages N° 1 et N°4.

VII-1 Méthode de Kissinger :

Le principe de la méthode est basé sur l'équation :

$$\frac{dX}{dt} = K(T) F(X) \quad (2-1)$$

dans laquelle t est le temps, X la fraction de matériau transformé, T la température absolue.

$K(T)$ une constante cinétique qui suit une loi de la forme :

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-2)$$

E_a étant l'énergie d'activation apparente du processus, K_0 est le facteur de fréquence.

La fonction $F(X)$ s'écrit :

$$F(X) = (1-X)^n, \quad n \text{ est l'ordre de la réaction.}$$

Les constantes n , E_a et K_0 sont des paramètres caractérisant des réactions gouvernées par un seul processus.

Nous définissons $X(T)$ par la relation suivante :

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \Delta C_p(T) dT}{\int_{T_0}^{T_f} \Delta C_p(T) dT} \quad (2-3)$$

T_0 et T_f sont les températures de début et de la fin de cristallisation.

En dérivant l'équation (2-1) par rapport à la température, on peut écrire :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dX}{dT} \right)_{T=T_{\max}} = 0 \quad (2-4)$$

où $T_{\max}$ représente la température du maximum du pic de cristallisation.

on aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{E_a q}{R T_{\max}^2} = K_0 n (1-X)^{n-1} \exp \left(- \frac{E_a}{R T_{\max}} \right) \quad (2-5)$$

D'après Murray et White /2-10/ l'intégration de l'équation (2-1) conduit à :

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-X)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{K_0 R T^2}{E_a q} \left(1 - \frac{2 R T}{E_a} \right) \exp \left(- \frac{E_a}{R T} \right) \quad (2-6)$$

avec n différent de 1

si l'on choisit $T=T_{\max}$, tenant compte de l'équation (2-5), nous trouvons:

$$n [1-X(T_{\max})]^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2 R T_{\max}}{E_a} \quad (2-7)$$

donc

$$n [1-X(T_{\max})]^{n-1} = n - (n-1) \left(1 - \frac{2 R T_{\max}}{E_a} \right) \quad (2-8)$$

E_a est de l'ordre de 10^5 et $T_{\max}$ de 10^2 ce qui permet de dire que

$1 - \frac{2 R T_{\max}}{E_a}$ est donc voisin de l'unité.

en conséquence, $n [1-X(T_{\max})]^{n-1}$ est aussi voisin de l'unité.

L'équation (2-6) devient alors :

$$\frac{E_a q}{K_0 R T_{\max}^2} = \exp\left(-\frac{E_a}{R T_{\max}}\right) \quad (2-9)$$

soit

$$\ln\left(\frac{q}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E_a}{R T_{\max}} + \ln\left(\frac{K_0 R}{E_a}\right) \quad (2-10)$$

l'équation (2-5) conduit directement à ce résultat lorsque $n=1$.

Ainsi l'énergie d'activation E_a est déterminée à partir de la relation 2-10

en portant $\ln\left(\frac{q}{T_{\max}^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_{\max}}$ figure(2-34-a et b)

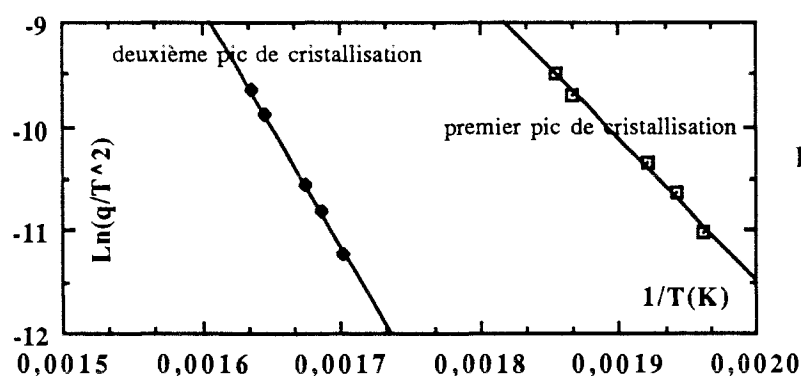


Figure (2-34-a)
Représentation de $\text{Log}(q/T^2)$
en fonction de $1/T$
(cas de l'alliage N° 4).

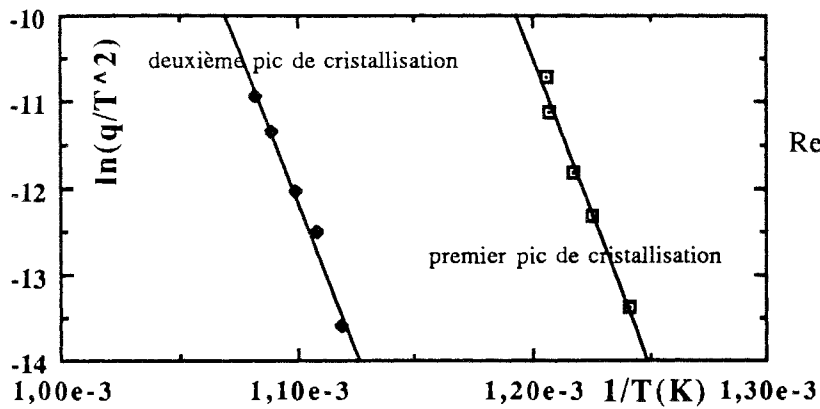


Figure (2-34-b)
Représentation de Log (q/T²)
en fonction de 1/T
(cas de l'alliage N° 1).

VII-2 Méthode d'ELDER

ELDER propose une forme de la relation de Kissinger [2-9/

$$\frac{dX}{dt} = K(T) T^m F(X) \quad (2-11)$$

m exposant lié aux basses températures.

En dérivant cette équation par rapport à la température :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dX}{dT} \right) q = \frac{dX}{dT} \left\{ \frac{E_a}{R T^2} + \frac{m}{T} + K(T) T^m F'(X) q \right\} \quad (2-12)$$

à $T = T_{\max}$ on obtient

$$\frac{q}{T_{\max}^{m+2}} = - \frac{R}{m R T_{\max} + E_a} K(T_{\max}) F'(X(T_{\max})) \quad (2-13)$$

ou

$$\ln \left(\frac{q}{T_{\max}^{m+2}} \right) = \ln \left(- \frac{R F'[X(T_{\max})]}{m R T_{\max} + E_a} \right) + \ln (K(T_{\max})) \quad (2-14)$$

D'après J. P. Edler la théorie prévoit une valeur de m égale à 1 [2-9/.

Dans ce cas l'équation (2-14) devient :

$$\ln \left(\frac{q}{T_{\max}^3} \right) = \ln \left(\frac{R K_0}{E_a} \right) + \ln \left\{ \frac{n[1-X(T_{\max})]^{n-1}}{\frac{R T_{\max}}{E_a} + 1} \right\} - \frac{E_a}{R T_{\max}} \quad (2-15)$$

le terme $1 + \frac{2 R T_{\max}}{E_a} \approx 1$ de même pour $n[1-X(T_{\max})]^{n-1}$.

Dans ce cas la détermination de E_a se fait par la linéarisation de $\ln \left(\frac{q}{T_{\max}^3} \right)$

en fonction de $\frac{1}{T_{\max}}$ (figure 2-35-a et b).

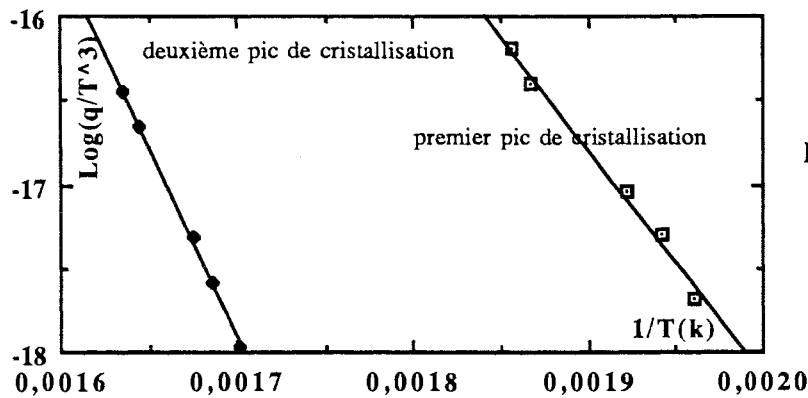


Figure (2-35-a)
Représentation de $\text{Log}(q/T^3)$
en fonction de $1/T$
(cas de l'alliage N° 4).

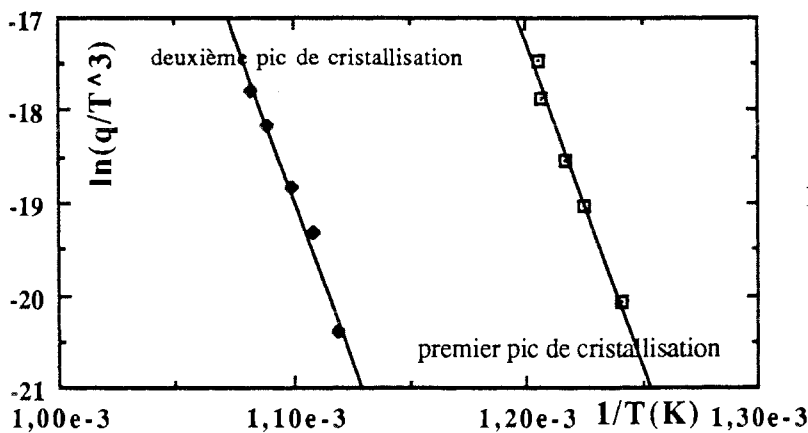


Figure (2-35-b)
Représentation de $\text{Log}(q/T^3)$
en fonction de $1/T$
(cas de l'alliage N° 1).

VIII-3 Comparaisons des énergies d'activation calculées selon les approches de Kissinger et Elder

Tableau (2-4)

	Méthode de Kissinger	Méthode d'Elder
	E_a (KJ/Mol)	E_a (KJ/Mol)
1 pic de cristallisation (N°4)	114	111
2 pic de cristallisation (N°4)	192	189
1 pic de cristallisation (N°1)	615	622
2 pic de cristallisation (N°1)	590	580

Les calculs des énergies d'activation pour les méthodes de Kissinger et Edler conduisent à des résultats bien corrélés. A cause de la complexité des phénomènes étudiés, les énergies d'activation ne sont pas considérées comme des grandeurs physiques intrinsèques aux matériaux mais plutôt comme des paramètres phénoménologiques qui permettent de comparer les effets de la température sur les cinétiques de cristallisation de divers alliages.

BIBLIOGRAPHIE

- 2- 1 F. SIMON, *Ergeb. Exact. Naturw.* 9, (1930), 222.
- 2- 2 A.J. TOOL, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 29, (1946), 240.
- 2- 3 R. O. DVIES and G. O. JONES, *Adv. Phys. (Phil. Mag. suppl.)* 2, (1953), 370.
- 2- 4 H. WARLIMONT and H.R. HILZINGER *Prod. 4th. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai)*, (1981), 1167.
- 2- 5 M. BOUROUKBA, *Thèse de l'Université de Nancy I*, 1989.
- 2- 6 H.R. SINNING, L. LEONARDSSON, R.W. CAHN. *International Journal of Rapid Solidification*. 1. (1984-85) 175.
- 2- 7 H. FRIEDRCHS and H. NEUHAUSER. *J. Phys. Condens. Matter* I (1989) 8319.
- 2- 8 H.E. KISSINGER, *Anal. Chem.* vol. 29 (11), (1957), 1702.
- 2- 9 J.P. ELDER *J. of Thermal. Analysis*. vol. 30 (1985), 657.
- 2- 10 P. MURRAY, J. WHITE, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 54, (1955), 204.

PRESENTATION DU MODELE DNLR

PRESENTATION DU MODELE DNLR

I Introduction

Nous avons souligné dans le chapitre d'introduction générale de ce mémoire la très grande diversité des transitions vitreuses et des relaxations qui se produisent dans la nature.

Lorsque l'on parcourt la littérature "côté métallurgie", on rencontre de nombreuses expériences de relaxations réalisées sur des verres métalliques et conduites pour des propriétés variées : évolution de la température de Curie, du coefficient de magnétostriction, de l'anisotropie magnétique induite, de la résistivité électrique, du volume, de l'enthalpie..., (/3-1/ à /3-6/, /0-5, 0-8/). L'ensemble de ces résultats a été acquis depuis les années 1960, date à laquelle Duwez et ses collaborateurs découvraient fortuitement les verres métalliques /3-7/.

Par ailleurs, si l'on s'intéresse aux travaux relatifs aux polymères, une littérature abondante décrit les multiples aspects de la transition vitreuse et de la relaxation : les premières interprétations de Simon /2-1/ publiées vers les années 1930 semblent à l'origine des développements actuels les plus complets et les plus performants. L'importance de ces analyses s'est trouvée accrue par la production massive d'objets à base de polymères (/0-1, 0-9, 3-8, 3-9, 3-10, 3-11/).

Il est usuel en science des matériaux /3-8/ de proposer une

"classification" en trois grandes familles aux frontières souvent floues :

- les métaux ;
- les polymères ;
- les céramiques.

Nous venons de rappeler l'existence d'une littérature abondante pour étudier les problèmes de transition vitreuse et de relaxation associés aux deux premiers groupes. Il est donc intéressant de compléter ce rappel en indiquant que les céramiques sont également largement étudiées de ce point de vue. En particulier, le travail théorique de Tool (1946) /2-2/ qui s'appuie sur les évolutions de borosilicates observées expérimentalement par J.B. Saunders (1939) /3-12/ apporte un éclairage tout à fait original et performant sur la relaxation structurale. En effet, dans son approche empirique, Tool introduit implicitement les fondements de l'analyse thermodynamique irréversible non-linéaire que nous allons développer ici. Les travaux de Moynihan et al (1976) /3-13/, de Narayanaswamy (1971) /3-14/ portent également sur l'analyse d'oxydes. Soulignons ici que le travail théorique de Narayanaswamy revêt une importance considérable : il introduit une réduction de l'échelle de temps (linéarisation du comportement) pour analyser l'évolution spontanée des verres selon le principe de superposition de Boltzmann (1874) largement utilisé en viscoélasticité linéaire.

Ce travail, couplé aux observations expérimentales de Struick (1978) /3-15/, selon lesquelles la réponse en fluage d'une grande variété de matériaux (polymères, métaux,...) peut être réduite sur une

seule courbe après glissements appropriés des échelles de complaisance $J(t)$ et de temps (ou plus exactement $\log(J(t))$ et $\log(t)$) a permis le développement au laboratoire d'une approche thermodynamique "unifiée". Cette approche repose sur une étude de la distribution statistique des processus actifs lors de la régression spontanée d'une fluctuation par rapport à l'équilibre /3-16, 3-17, 3-18, 0-4/

II Bases théoriques du modèle DNLR :

(Distribution of Non-Linear Relaxations)

II-1 Formulation générale d'une loi d'évolution pour un système perturbé.

Considérons un système en véritable équilibre interne à la température T et à la pression atmosphérique. Mesurons une de ses propriétés physiques $P^{eq}(T)$ telle que son volume V , son enthalpie H , son indice de réfraction n , ...

Rappelons que la valeur $P^{eq}(T)$ représente en fait la valeur moyenne associée aux fluctuations caractéristiques de l'équilibre à T . En effet, tout système en équilibre peut être traité comme le résultat d'un équilibre dynamique entretenu par l'agitation thermique. Toute fluctuation locale autour de la configuration d'équilibre s'évanouira spontanément au cours du temps. Prigogine /3-19/ a montré que la régression spontanée d'une fluctuation peut se faire en empruntant simultanément plusieurs "chemins". Toutefois, chacun de ces chemins devra créer la même quantité d'entropie à l'intérieur du système soit $(-R/2)$ (théorème de l'équipartition de l'entropie créée). Ecrivons ici le bilan de la variation d'entropie :

$$dS = d_e S + d_i S \quad (3-1)$$

dS variation totale (bilan) de l'entropie

$d_e S$ entropie échangée avec l'extérieur

$d_i S$ création d'entropie à l'intérieur du système. La deuxième loi de la thermodynamique impose :

$$d_i S \geq 0$$

tel que $d_i S = 0$ évolution réversible

$d_i S > 0$ évolution irréversible spontanée.

Appliquons maintenant une perturbation Y sur ce système en équilibre (un changement de température, de pression, ...). Si la propriété P est sensible à la perturbation, on observe un écart à l'équilibre $\delta(Y, t)$

$$\delta(Y, t) = P(Y, t) - P_{eq} \quad (3-2)$$

pour simplifier l'écriture, on notera :

$$\delta(Y, t) = \delta(t) = \delta$$

où t représente le temps (alternativement, on pourra utiliser pour l'état d'équilibre soit P_{eq} soit $P(t=\infty) = P(\infty)$). Si l'on admet que l'écart δ est une fonction des deux variables Y et t , on écrira la loi d'évolution de la propriété P sous la forme différentielle :

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\partial \delta}{\partial Y} \frac{dY}{dt} + \frac{\partial \delta}{\partial t} \quad (3-3)$$

par la suite, nous noterons :

$$\frac{dY}{dt} = q_Y = q$$

Dans la relation (3-3), le premier terme du membre de droite représente la réponse instantanée du système à la perturbation imposée de l'extérieur. (Dans ce travail, nous étudierons plus spécialement les effets des variations de température imposées de l'extérieur soit $Y = T$).

Le second terme $\frac{\partial \delta}{\partial t}$ de la relation (3-3) traduit l'évolution spontanée irréversible vers l'équilibre interne :

- lorsque cette dissipation est nulle, le système suit de manière parfaitement réversible les chemins imposés par $\frac{\partial \delta}{\partial Y} q_Y$. Dans ce cas, les réorganisations internes spontanées doivent être considérées comme complètement gelées pour l'échelle de temps considérée ;
- lorsque, à l'opposé, la dissipation est quasi-instantanée, le terme $\frac{\partial \delta}{\partial t}$ compense exactement la perturbation $\frac{\partial \delta}{\partial Y} q_Y$ et le système évolue de façon réversible en état de parfait équilibre interne apparent pour l'expérimentateur (les échelles de temps de l'application de la perturbation et de l'observation ne sont pas comparables avec celle des réorganisations internes qui conduisent à l'équilibre).

Remarques :

a - Si l'on étudie l'évolution de l'enthalpie ($P=H$) lors de changements de la température ($Y=T$), on obtient

$$\frac{d\Delta H}{dt} = \Delta C_p \cdot q_T + \frac{\partial \Delta H}{\partial t} \quad (3-4)$$

où $\Delta H = \delta = H(t) - H^{eq}$ et $\Delta C_p = C_p^g - C_p^{eq}$

(C_p^g et C_p^{eq}) sont les deux valeurs extrêmes des chaleurs spécifiques des phases liquides gelées et des phases liquides en véritable équilibre interne à T .

b - Si l'on étudie la variation de longueur ΔL d'un échantillon lors de changements de température ($Y = T$), on peut écrire :

$$\frac{d\Delta l}{dt} = \Delta \alpha \cdot q_T + \frac{\partial \Delta l}{\partial t} \quad (3-5)$$

où $\Delta L = \delta = L(t) - L^{eq}$ et $\Delta \alpha = \alpha^g - \alpha^{eq}$

(α^g et α^{eq}) représentent les coefficients de dilatation linéaires des phases liquide gelé et liquide en véritable équilibre interne à T .

c - Si, lors d'un essai de traction uniaxial, l'on suit la contrainte σ subie par un matériau soumis à une vitesse de déformation

constante $\frac{d\epsilon}{dt} = q_\epsilon$, on obtient :

$$\frac{d\Delta \sigma}{dt} = E \cdot q_\epsilon + \frac{\partial \Delta \sigma}{\partial t} \quad (3-6)$$

avec $\Delta \sigma = \sigma^g - \sigma^{eq}$ (L'équilibre thermodynamique vrai est

atteint après relaxation complète des contraintes internes, c'est à dire pour $\sigma^{eq} = 0$).

E représente le module d'Young pour un matériau isotrope et continu.

II-2 Apports de la thermodynamique des processus irréversibles -Rappels-

II-2-1 Domaine linéaire.

Classiquement, on cherche à exprimer la production d'entropie de tout processus irréversible comme la somme de produits de variables associées :

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_j X_j J_j \quad (3-7)$$

X_j - variables "forces" qui déterminent l'évolution du système

J_j - variables "flux" associées aux forces X_j .

En particulier, on peut écrire selon le formalisme de De Donder :

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_j \frac{A_j}{T} \frac{dz_j}{dt} \quad (3-8)$$

où $A_j = - \frac{\partial G}{\partial z_j}$ représente l'affinité ("force") du processus j et

$\frac{dz_j}{dt}$ le flux associé. La variable z_j correspond au paramètre d'avancement du processus j (paramètre d'ordre pour les physiciens ou variable interne associée à A_j pour les mécaniciens des milieux continus).

Au voisinage de l'équilibre, c'est-à-dire pour les systèmes faiblement perturbés, on peut raisonnablement écrire en développant au premier ordre :

$$A_j = \sum_k \frac{\partial A_j}{\partial z_k} (z_k - z_k^{eq}) \quad (3-9)$$

$$\frac{dz_j}{dt} = \sum_k L_{jk} \frac{A_k}{T} \quad (3-10)$$

L_{jk} -coefficients cinétiques de Onsager

En 1949, Meixner /3-22/ montrait que, dans ces conditions, il est toujours loisible d'effectuer un changement de base approprié, de façon à découpler les processus les uns des autres. On peut donc toujours écrire pour chaque isotherme :

$$\frac{dz_j}{dt} = L_{jj} \frac{A_j}{T} \quad (3-11)$$

et
$$A_j = \frac{\partial A_j}{\partial z_j} (z_j - z_j^{eq}) \quad (3-12)$$

soit
$$\frac{dz_j}{dt} = - \frac{(z_j - z_j^{eq})}{\tau_j} \quad (3-13)$$

avec
$$\tau_j = - \frac{T}{L_{jj} \left(\frac{\partial A_j}{\partial z_j} \right)} \quad (3-14)$$

τ_j appelé temps de relaxation du processus j qui est ici une constante au cours du temps. Ainsi, chaque "sous-système indépendant"

obéit à une cinétique du premier ordre.

Il est intéressant de donner un sens physique à τ_j en le reliant à la théorie cinétique de l'état transitoire activé : pour qu'un événement se produise, il faut que l'environnement configurationnel soit favorable d'une part et que la fréquence de saut associée à ce mouvement soit suffisante d'autre part. On obtient :

$$\tau_j = \frac{1}{v_j p_j} \quad (3-15)$$

v_j fréquence de saut,

p_j probabilité d'atteindre une configuration favorable,

$$\text{avec } p_j = \exp\left(-\frac{\Delta G_j^+}{RT}\right) \quad (3-16)$$

$\Delta G_j^+ = G_j^+ - G_j$ l'enthalpie libre d'activation associée à j ,

G_j^+ l'enthalpie libre du col d'activation (fig.3-1)

Il paraît raisonnable d'approcher v_j par la relation

$$v_j = v = \frac{kT}{h}$$

On peut donc écrire :

$$\tau_j = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H_j^+}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_j^+}{R}\right) \quad (3-17)$$

où ΔH_j^+ et ΔS_j^+ sont respectivement les enthalpie et entropie d'activation.

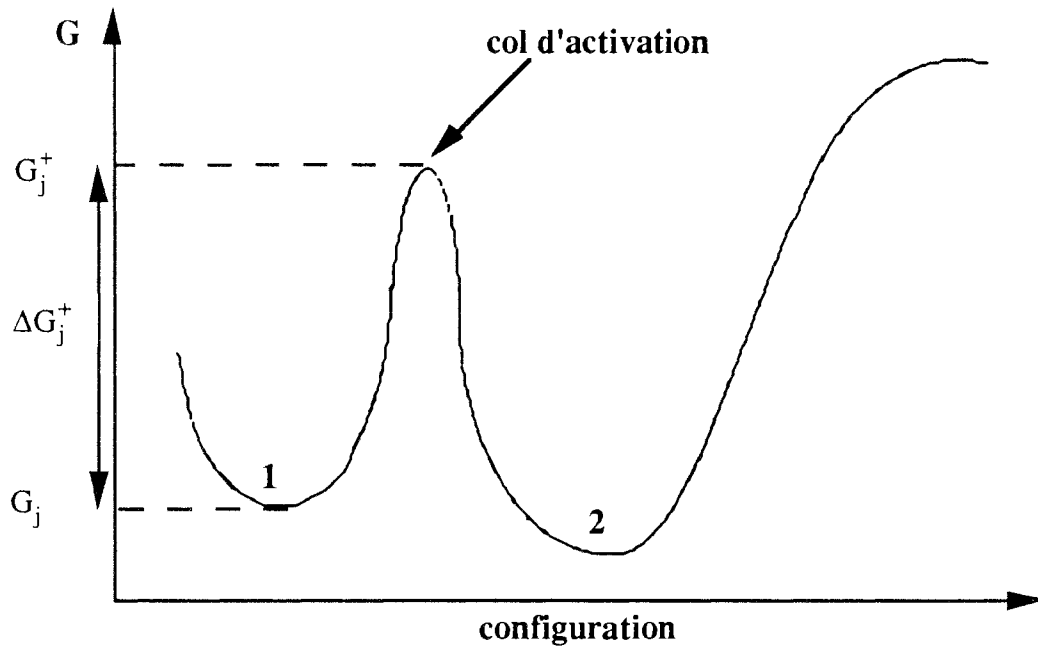


Figure (3-1)
Représentation schématique de l'enthalpie libre en fonction
des configurations

Remarquons que le découplage des processus obtenu par Meixner doit être à priori modifié à chaque température. Toutefois, si l'enthalpie d'activation ΔH_j^+ est la même pour toutes les réorganisations internes ($\Delta H_j^+ = \Delta H^+$) alors, tous les temps de relaxation sont affectés de la même manière et on conserve l'indépendance de chaque sous système.

II-2-2 Domaine non-linéaire

Loin de l'équilibre, les approximations linéaires précédentes ne peuvent plus être maintenues. Il est donc nécessaire d'utiliser des développements d'ordres supérieurs. Kovacs /3-21/ propose un formalisme alternatif en introduisant une dépendance temporelle des temps de relaxation introduits dans le domaine linéaire $\tau_j = \tau_j(t)$. En

d'autres termes, L_{jj} et $\frac{\partial A_j}{\partial z_j}$ se retrouvent couplés avec les autres

processus. Qu'en est-il alors du découplage caractéristique du domaine linéaire ? Comme une simple approximation d'ordre supérieur par rapport à la linéarité, Kovacs utilise la relation :

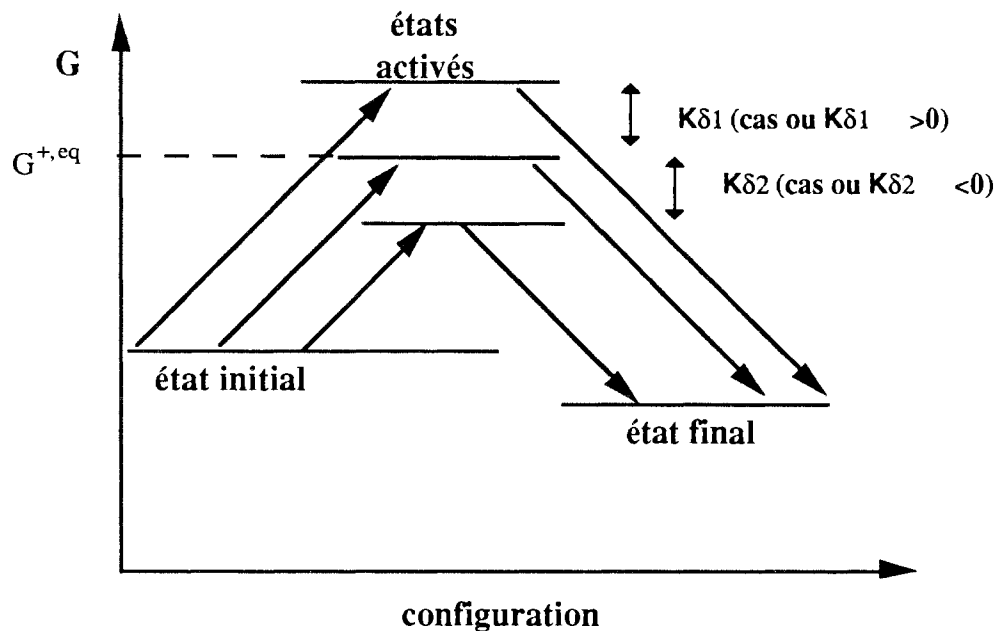
$$\tau_j(t) = a(t) \tau_j^{\text{ref}} \quad (3-18)$$

où τ_j^{ref} sert de temps de réorganisation interne de référence et $a(t)$ est un facteur de réduction de l'échelle de temps identique pour tous les processus impliqués dans la relaxation.

Deux hypothèses extrêmes peuvent être retenues :

- tous les facteurs de réduction de l'échelle de temps $a_j(t)$ sont indépendants et distincts à priori les uns des autres ; l'évolution de chaque sous-système reste alors complètement découplée des autres sous-systèmes, même pour les fortes perturbations ;
- les manifestations non linéaires réintroduisent un couplage "unique" entre les divers processus en accord avec la relation $a_j(t) = a(t)$ postulée par Kovacs ; dans son travail Kovacs utilise le concept de la température fictive développé par Tool [2-2] et propose une interprétation en terme de volume libre.

Dans le modèle DNLR l'hypothèse $a_j(t) = a(t)$ est conservée, mais la formulation du facteur $a(t)$ se réfère à la théorie de l'état transitoire activé : le niveau du col d'activation est sensible à l'écart à l'équilibre figure (3-2).



Figure(3-2)

Représentation schématique de la théorie de l'état transitoire activé : (état initial → état activé → état final)

Pour tenir compte de ces évolutions un simple développement de ΔG^+ au premier ordre en fonction de δ est utilisé :

$$\Delta G^+(t) = \Delta G^{+,eq}(T) + K\delta(t)$$

avec K facteur de non linéarité.

II-2-3 Loi d'évolution

La loi d'évolution 3-4 ;

$$\frac{d\Delta H}{dt} = \Delta C_p q_T + \frac{\partial \Delta H}{\partial t}$$

s'écrira alors :

$$\frac{d\Delta H}{dt} = \Delta C_p q_T + \sum_j \frac{\partial \Delta H_j}{\partial t} \quad (3-19)$$

avec

$$\frac{\partial \Delta H_j}{\partial t} = - \frac{\Delta H_j(t)}{\tau_j^{\text{eq}}(T) \exp\left(\frac{K\Delta H(t)}{RT}\right)}$$

où

$$\Delta H(t) = \sum_j \Delta H_j(t)$$

et

$$\Delta H_j(t) = g_j(t) \Delta H(t)$$

$g_j(t)$ représente le poids du processus j sur l'écart total à l'équilibre soit

$$\frac{d\Delta H(t)}{dt} = \Delta C_p q_T - \frac{\Delta H(t)}{\exp\left(\frac{K\Delta H(t)}{RT}\right)} \sum_j \frac{g_j(t)}{\tau_j^{\text{eq}}(T)} \quad (3-20)$$

Cette équation n'a pas de solution analytique. Seule une procédure d'intégration numérique peut conduire à la forme de $\Delta H(t)$ ou de

$$\Delta C_p^a(t) = \frac{1}{q_T} \frac{d\Delta H(t)}{dt} \quad (\text{évolution de la chaleur spécifique apparente pendant}$$

la relaxation étudiée).

Pour traiter ce problème, il est bien entendu nécessaire de connaître :

- les conditions initiales, c'est à dire ici $\Delta H(t=0)$, T_0 (température initiale) et la forme du spectre $g_j(t=0)=f(\tau_j(t=0))$;
- les paramètres $\Delta C_p(T) = C_p^g(T) - C_p^{eq}(T)$ et q_T .

En première approximation, nous admettrons usuellement lors de nos simulations $\Delta C_p(T) = \Delta C_p$ dans le domaine de température étudié.

Ces paramètres peuvent être obtenu à priori à partir de données expérimentales directes, exceptée la forme du spectre de relaxation $g_j(T_0) = f(\tau_j^{eq}(T))$.

Pour aborder ce problème, considérons un liquide en véritable équilibre interne à une température T_0 . Imposons alors un incrément de température ΔT . La configuration d'équilibre à T_0 se trouve momentanément gelée à T . Elle peut être considérée comme une fluctuation d'équilibre à T .

Selon le théorème d'équipartition de l'entropie crée, chaque chemin de régression possible devra produire la même quantité d'entropie. L'application de cette propriété permet d'écrire /3-22/ :

$$g_j(T,0) = B \sqrt{\tau_j^{eq}(T)} \quad (3-21)$$

(en fait, on admet ici que la régression de la fluctuation est gouvernée

par un seul " type de réaction « chimique » interne " : $\frac{\partial A_j}{\partial z_j} = Z \quad \forall j$).

III- Conclusion :

La relation (3-20)

$$\frac{d\Delta H(t)}{dt} = \Delta C_p q_T - \frac{\Delta H(t)}{\exp\left(\frac{K\Delta H(t)}{RT}\right)} \sum_j \frac{g_j(t)}{\tau_j^{eq}(T)}$$

peut être intégrée dès l'instant où les conditions initiales sont connues.

Pour cela, il suffit de choisir pour l'instant $t=0$, un état d'équilibre pour lequel :

$$\Delta H(T, t=0) = 0$$

$$g_j(T, 0) = B \sqrt{\tau_j^{eq}(T)}$$

La connaissance des paramètres du modèle :

- $\Delta C_p = C_p^g - C_p^{eq}$
- ΔH^+ enthalpie d'activation commune à tous les processus.
- ΔS^+ entropie d'activation du processus le plus lent.
- K facteur de non linéarité commun à tous les processus.

détermine alors à chaque instant la valeur de $\Delta H(t)$ et de $\Delta C_p^a(t)$.

$\Delta C_p^a(t)$. correspond à la chaleur spécifique apparente qui peut être directement observée par calorimétrie DSC.

BIBLIOGRAPHIE

- 3-1 A. INOUE, T. MASUMOTO and H.S. CHEN, unpublished research, (1984).
- 3-2 H.S. CHEN, J. Non-Cryst. Solids, 27 (1978), 257.
H.S. CHEN, J. Non-Cryst. Solids, 46 (1981), 289.
- 3-3 E. ILLEKOVA, A. AHAROUNE, F.A KUHNAST, Ch. CUNAT, J.M FIORANI
and P. DUHAJ, Key Engineering Materials. V 40 & 41, (1990) 173.
- 3-4 M. HARMELIN and col, J. Non-Cryst. Solids. 61 & 62, (1984), 931.
- 3-5 C. BEATRICE, F. VINAI, Liquid And Amorphous Metals RQ6
Processing, (1988), 341-345.
- 3-6 H.R. HILZINDER, G. HERZER and R. WENGERTER
Rapidly Quenched Metals S. steeb, H. Warlimont (eds.)
Elsevier Science Publishers B.V., (1985) 1263.
- 3-7 J.W. KLEMENT, R.H. WILLENS and P. DUWEZ, Nature, 187, (1960), 869.
- 3-8 KURZ, J.P. MERCIER, G. ZAMBELLI Introduction à la science des matériaux. Ed.
Presses polytechniques Romandes, W. (1987).
- 3-9 A.J. KOVACS, Fotchr. Hochpolym-forsch, Bd 3., (1963), 394.
- 3-10 A.M. DOOLITTLE, J. of appl. Phys. Vol. 22, N12, (1951), 1471.
- 3-11 J.H. GIBBS and A. DIMARZIO, J. Chem. Phys., 28, (1958), 373.
- 3-12 J.B. SAUNDERS, J. Research Nat. Bur Standards, 23, [1], (1939), 179.
- 3-13 M.A. DEBOLT, A.J. EASTEAL, P.B. MACEDO and C.T. MOYNIHAN, J. of the
Am Ceram. Soc., Vol. 59, n° 1-2, (1976), 16.

-
- 3-14 O. S. NARAYANASWAMY, J. Am. Ceram. Soc., 54 [10], (1971), 491.
- 3-15 STRUICK, L.C.E., "Physical aging in amorph. polymers and other mat." (Elsevier) 1978.
- 3-16 Ch. CUNAT, Liquid And Amorphous Metals RQ6 Processing, (1988), 425.
- 3-17 Ch. CUNAT, Mater. Sci. Eng., 97 (1988), 497.
- 3-18 Ch. CUNAT, Liquid And Amorphous Metals RQ6. Processing, (1988), 419.
- 3-19 Ch. CUNAT, Internal report-Vacuumschmelze, A critical review of some relaxation model (1987), 1-134.
- 3-20 J. MEIXNER, Z. Naturforschg. 4a, (1949), 494.
- 3-21 KOVACS, J.M. HUTCHINSON and J.J. AKLONIS
The Structure of Non Crystalline Matériaux
P.H. GASKELL, Ed. Taylor and Francis Pub., (1977), 153.
- 3-22 Ch CUNAT, Proc. Sixth Int. Conf. on Liquid, Amorphous Metals
Garmisch-Partenkirchen, (1986)
Zeit. für Phys.Chem. Neue Folge, 157, (1988), 419.

ANALYSE DU MODELE PAR
SIMULATIONS NUMERIQUES

Analyse du modèle par simulations numériques.

I- Généralités sur la procédure de calcul-numérique.

Dans ce chapitre, nous cherchons à établir un protocole expérimental qui permette d'atteindre les paramètres caractéristiques de la loi d'évolution proposée dans le modèle exposé précédemment :

$$\Delta C_p^a(t) = \frac{1}{q} \left(\frac{d\delta(t)}{dt} \right) = \Delta C_p^* - \frac{\delta(t)}{q \exp\left(\frac{K\delta(t)}{R T(t)}\right)} \sum_{j=1}^N \frac{g_j(t)}{h \frac{1}{kT(t)} \exp\left(\frac{\Delta H^+ - T(t)\Delta S_j^+}{R T(t)}\right)} \quad (4-1)$$

$\Delta C_p^a(t)$ représente la chaleur spécifique apparente déduite à chaque instant des mesures expérimentales de la puissance thermique instantanée développée au sein du microcalorimètre.

$\delta(t) = [H(t) - H(\infty)]$ où H est l'enthalpie du matériau étudié.

On peut rappeler ici la présence de quatre paramètres ajustables intrinsèques au matériau testé :

◦ $\Delta C_p^* = C_p^g - C_p^l$ indépendant de T dans une première approche.

- C_p^g Liquide gelé hors relaxation : état hors équilibre.

- C_p^l Liquide relaxé : état d'équilibre vrai.

◦ ΔH^+ enthalpie d'activation commune à tous les processus.

◦ ΔS_j^+ entropie d'activation du processus j .

- K facteur de non linéarité commun à tous les processus.

Le paramètre q représente la vitesse de balayage en température à chaque instant. En principe, l'expérimentateur peut maîtriser cette donnée.

En fait, pour traiter ce problème, il faut résoudre l'équation différentielle écrite avec la variable $\delta(t)$, donc intégrer l'expression $\frac{d\delta(t)}{dt}$.

En pratique, on écrit :

$$\Delta\delta(t) = \left\{ q\Delta C_p^* - \frac{\delta(t)}{\exp\left(\frac{K\delta(t)}{R T(t)}\right)} \sum_{j=1}^N \frac{g_j(t)}{h \frac{1}{kT(t)} \exp\left(\frac{\Delta H^+ - T(t)\Delta S_j^+}{R T(t)}\right)} \right\} \Delta t \quad (4-2)$$

et

$$\delta(t + \Delta t) = \delta(t) + \Delta\delta(t, t+\Delta t)$$

En effet, une telle équation ne peut être résolue de façon analytique, seule une approche numérique permet de traiter ce problème.

Kovacs /4-1/, qui a résolu une équation semblable, propose de choisir l'incrément Δt avec beaucoup de prudence. En effet, un pas de calcul trop grand conduit à une solution fautive et un pas de calcul trop faible à des temps de calcul prohibitifs. Suite à une analyse empirique du problème, il propose d'adapter le pas de calcul à la plus faible valeur instantanée de tous les temps de relaxation actifs, soit $\Delta t = 0,1\tau_{\min}(t)$.

Si la procédure est tout à fait acceptable en terme de temps de

calcul en régime isotherme, il est évident qu'elle devient peu adaptée pour les régimes anisothermes. En effet, l'utilisation d'une loi d'Arrhenius pour décrire l'évolution de $\tau_{\min}(T)$ conduit rapidement à des constantes de temps très faibles lorsque la température augmente. Le temps de calcul nécessaire devient alors difficilement conciliable avec l'utilisation usuelle de micro-ordinateur compatible PC de type 386 cadencé à 33 MHz et équipé de coprocesseur arithmétique.

Nous avons conservé la procédure proposée par Kovacs pour les simulations en régime isotherme ; en régime anisotherme, nous avons retenu un incrément Δt constant à toute température (en fait nous utilisons un pas de calcul fixe dans l'échelle des incréments de température, soit $\Delta T = 0,01$ K par exemple).

La figure (4-1) montre la forte influence de l'incrément ΔT sur la réponse simulée. Toutefois, lors des études préliminaires visant à approcher la réponse du système de façon grossière, nous utilisons un pas de 0,1 K afin de raccourcir le temps de calcul au prix d'un "sacrifice" raisonnable sur la réponse simulée. On note sur cette figure, que la valeur $\Delta T = 0,01$ K peut être retenue avec les paramètres

$$\Delta H^+ = 185000 \text{ J/mole at.}$$

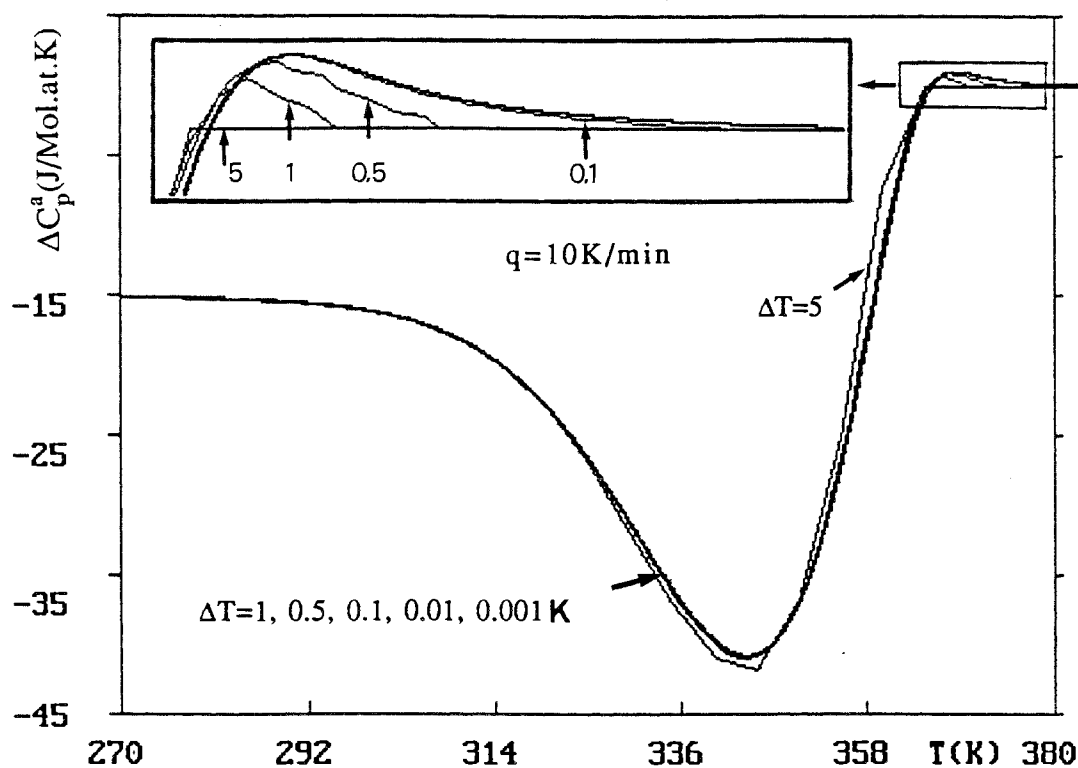
$$\Delta S^+ = \Delta S_N^+ = 240 \text{ J/mole.at.K (associé à } \tau_{\max}^{\text{eq}}(T))$$

$$K = -3,29$$

$$\Delta C_p^* = 15,2 \text{ J/mole.at.K}$$

Rappelons que ces simulations ne peuvent être pas réalisées sans la connaissance des conditions initiales. Nous choisissons donc de nous placer à haute température, c'est-à-dire dans un domaine où les temps

de relaxation sont suffisamment courts devant les vitesses de refroidissement choisies ; de sorte que, dans ce domaine de température, l'écart à l'équilibre reste nul.



Figure(4-1)

Effet du pas de calcul ΔT sur la courbe réponse $\Delta C_p^a(T)$.

Pour fixer la distribution initiale des processus, nous avons retenu arbitrairement un spectre à 50 constantes de temps distribuées de manière régulière sur l'échelle $\log \tau$ dans un intervalle de 6 décades. Le poids de chaque processus étant donné par les deux relations ci-dessous (chapitre 3).

$$g_j^{\text{eq}} = B \sqrt{\tau_j^{\text{eq}}}$$

$$\sum_{j=1}^N g_j^{\text{eq}} = 1$$

Il a déjà été vérifié antérieurement que la réponse isotherme n'est pas influencée par le nombre de constantes de temps lorsque celui-ci dépasse 10 et que ces constantes sont "équi-réparties" sur 6 décades de l'échelle de temps /0-8/.

La figure (4-2) reproduit le spectre utilisé dans cette étude.

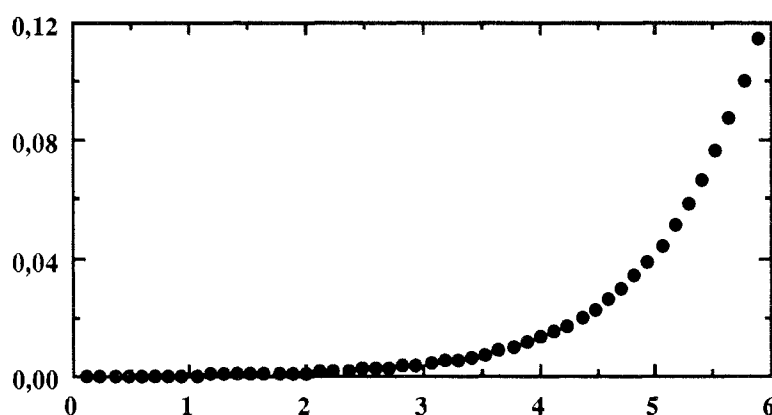


Figure (4-2)

Spectre de distribution des fluctuations à l'équilibre,
obtenu avec 50 constantes de temps
étalées sur 6 décades de l'échelle de temps.

La figure (4-3) compare les réponses anisothermes simulées avec les paramètres précédents en utilisant 2, puis 5, puis 10, puis 50, puis 100, puis 500 constantes de temps (réparties de manière équidistante sur 6 décades de l'échelle $\log(\tau)$).

Il apparaît clairement que le choix de 50 constantes de temps est justifié pour optimiser le temps de calcul.

Pour la suite de ce chapitre, nous conserverons le spectre décrit sur la figure (4-2) et le pas du calcul sera compris entre 0,1 et 0,01 selon la "finesse" des résultats numériques escomptés.

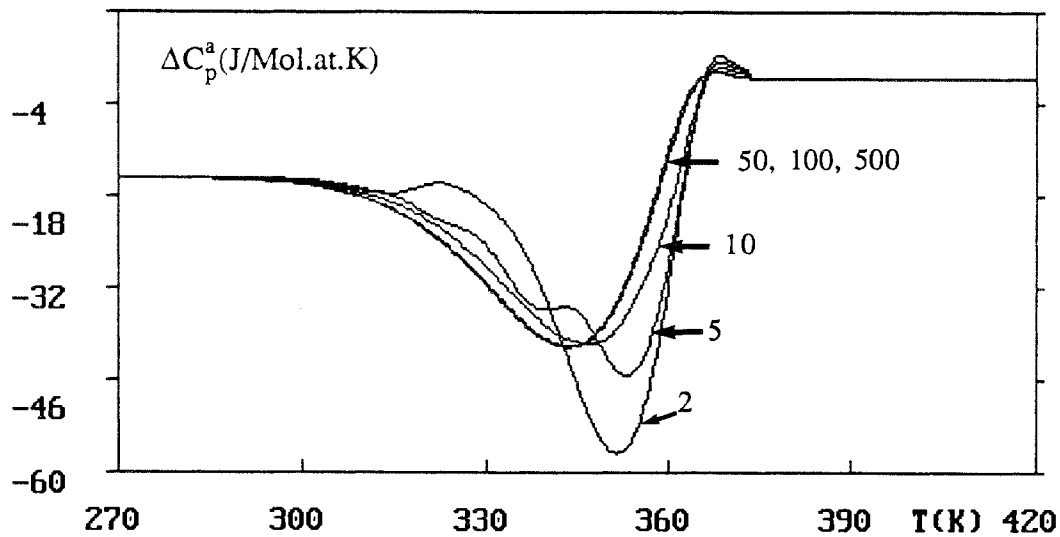


Figure (4-3)

Effet du nombre de constantes de temps sur la réponse $\Delta C_p^a(T)$.

En particulier, nous traiterons l'effet des divers paramètres du modèle sur les réponses simulées et nous rechercherons un protocole d'histoires thermiques diverses conduisant, après analyse, aux paramètres ΔC_p^* , ΔH^+ , ΔS^+ et K .

II- Spectre de relaxation $\delta_j(\tau_j(t))$ et histoire thermique.

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les évolutions isothermes et anisothermes simulées en utilisant des représentations multidimensionnelles :

- en régime anisotherme : $[\Delta C_p^a(t), \delta_j(t), T(t), \log(\tau_j(t))]$;
- en régime isotherme : $[\delta(t), \delta_j(t), \log(\tau_j(t))]$

Les paramètres du modèle utilisés dans ce paragraphe sont les suivants :

$$\Delta H^+ = 180000 \text{ J/mole at.}$$

$$\Delta S^+ = 80 \text{ J/mole.at.K}$$

$$K = -8$$

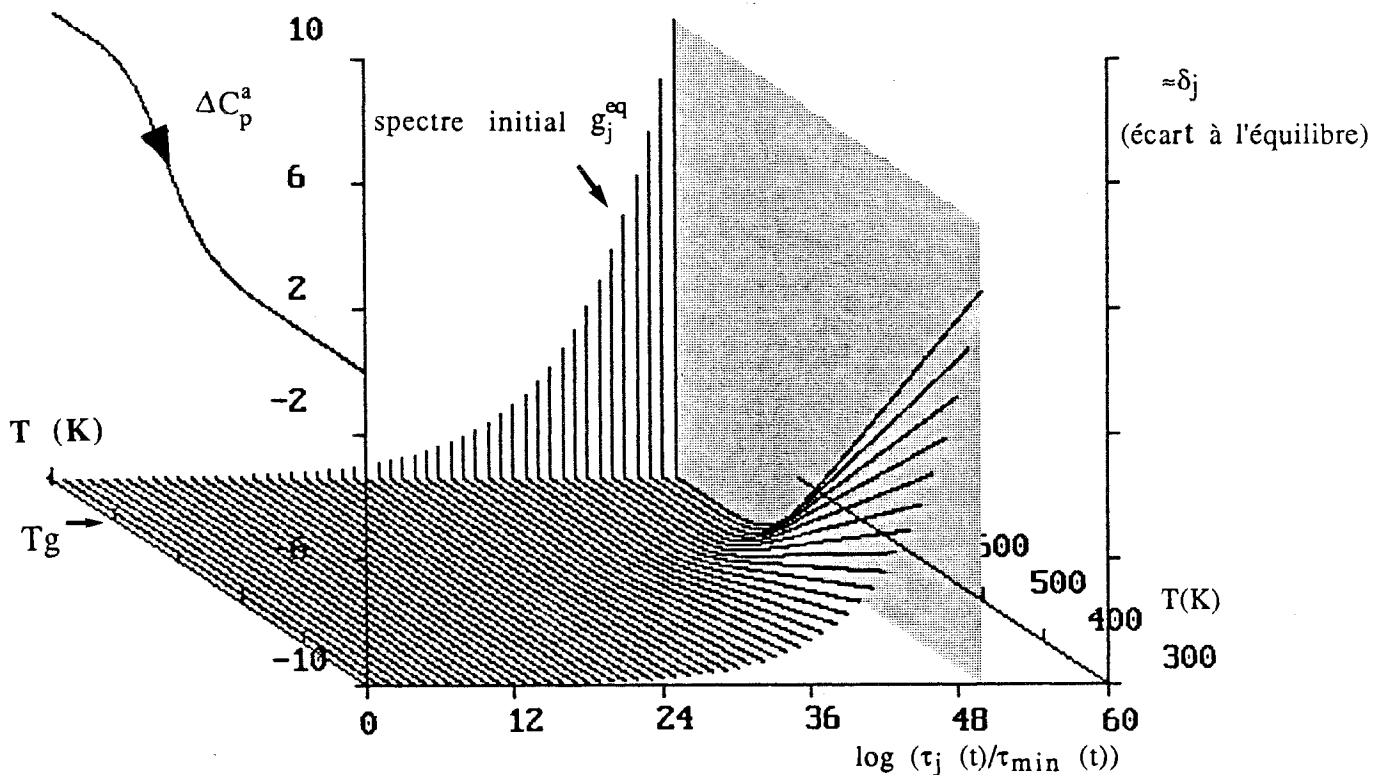
$$\Delta C_p^* = 5 \text{ J/mole.at.K}$$

II-1 Evolution du spectre au cours de la trempe à partir d'un état d'équilibre.

Les figures (4-4-a) et (4-4-b) décrivent le comportement des

paramètres $\Delta C_p^a(t)$, $\delta_j(t)$, $\log\left\{\frac{\tau_j(t)}{\tau_{\min}}\right\}$ (figure 4-4-a) et $\Delta C_p^a(t)$, $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t))$

(figure 4-4-b) en fonction de la température au cours d'une trempe simulée à 10^6 K/min.



Figure(4-4-a)

Evolutions de $\Delta C_p^a(T)$, $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t)/\tau_{\min}(t))$
au cours d'une trempe simulée.

Dans le plan (C_p, T) , à gauche de la figure (4-4-a), est représentée la décroissance de la chaleur spécifique apparente liée à la trempe.

En arrière plan, pour les températures élevées, lorsque l'écart à l'équilibre reste nul, on reconnaît le spectre de relaxation assurant la

régression spontanée des fluctuations liées à l'agitation thermique.

Le plan marqué en gris sur la droite de la figure délimite la position du 50^{ème} processus impliqué dans la cinétique de refroidissement. L'échelle $[\log(\tau_j(t)/\tau_{\min}(t))]$ élimine la non-linéarité

exprimée par $a(t) = \frac{\tau_j(t)}{\tau_{eq}}$ ainsi que le glissement induit par la loi

d'Arrhenius. En pratique, cette représentation est équivalente à un repérage par numérotation des processus utilisée dans la simulation.

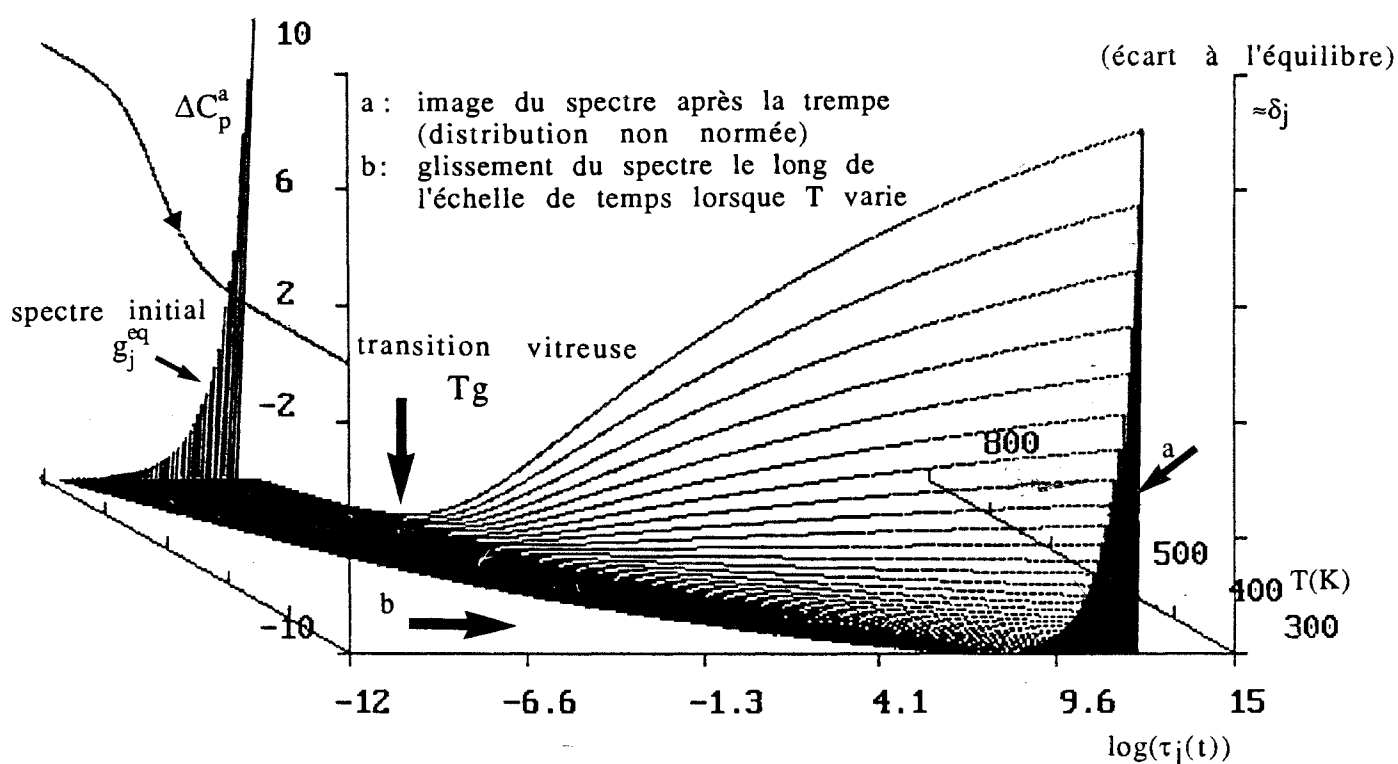
Chaque plan vertical $[\delta_j, \log(\tau_j(t)/\tau_{\min}(t))]_T$ montre le rôle de chaque processus dans l'écart à l'équilibre constaté à T : à haute température, cet écart reste nul pour tous j . A partir de T_g , on observe l'apparition des écarts δ_j qui affectent progressivement les processus les plus rapides du spectre. A basse température, on retrouve une forme du spectre de relaxation du système figé très voisine de celle utilisée en conditions initiales (équilibre du système).

En résumé, les écarts à l'équilibre de chaque processus j au cours de la trempe restent nuls jusqu'à l'instant où le système quitte l'équilibre (état liquide en véritable équilibre interne). Ce moment "privilegié" correspond à la transition vitreuse si l'on associe cette dernière à l'apparition de la dissipation (production d'entropie non nulle).

Afin de mettre en évidence le glissement du spectre le long de l'échelle des temps de relaxation au cours de la trempe, nous utilisons la représentation $(\log(\tau_j(t)), \delta_j(t), T(t))$ figure (4-4-b). En effet la représentation $\log \tau_j(t)$ ne "gomme" plus l'influence de la non-linéarité

sur la position du spectre sur l'échelle de temps. Le glissement se produit vers les temps les plus longs lorsque la température décroît. La modélisation avec une loi d'Arrhenius conduit à une telle évolution. Par contre les effets non-linéaires "jouent" en sens contraire. L'évolution observée montre bien que l'effet de la loi d'Arrhenius "l'emporte" sur l'effet de la non-linéarité.

Observons qu'une telle trempe provoque un glissement du spectre sur environ 15 décades de temps entre 800 K et 300 K.



Figure(4-4-b)

Evolutions de $\Delta C_p^a(T)$, $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t))$
au cours d'une trempe simulée
à 10^6 K/min.

Commentaire :

Sur ces deux figures, on voit nettement que la transition vitreuse se manifeste d'abord par une dissipation effective sur les processus j les plus lents qui n'ont plus la possibilité de "remettre" à zéro l'écart à l'équilibre induit par le terme $g_j \Delta C_p^* q$.

A ce moment précis, la loi d'évolution liée au processus le plus lent $j=N$ s'écrit :

$$\frac{d\delta_N}{dt} = g_N \Delta C_p^* q - \frac{\delta_N}{\tau_N} \quad (4-3)$$

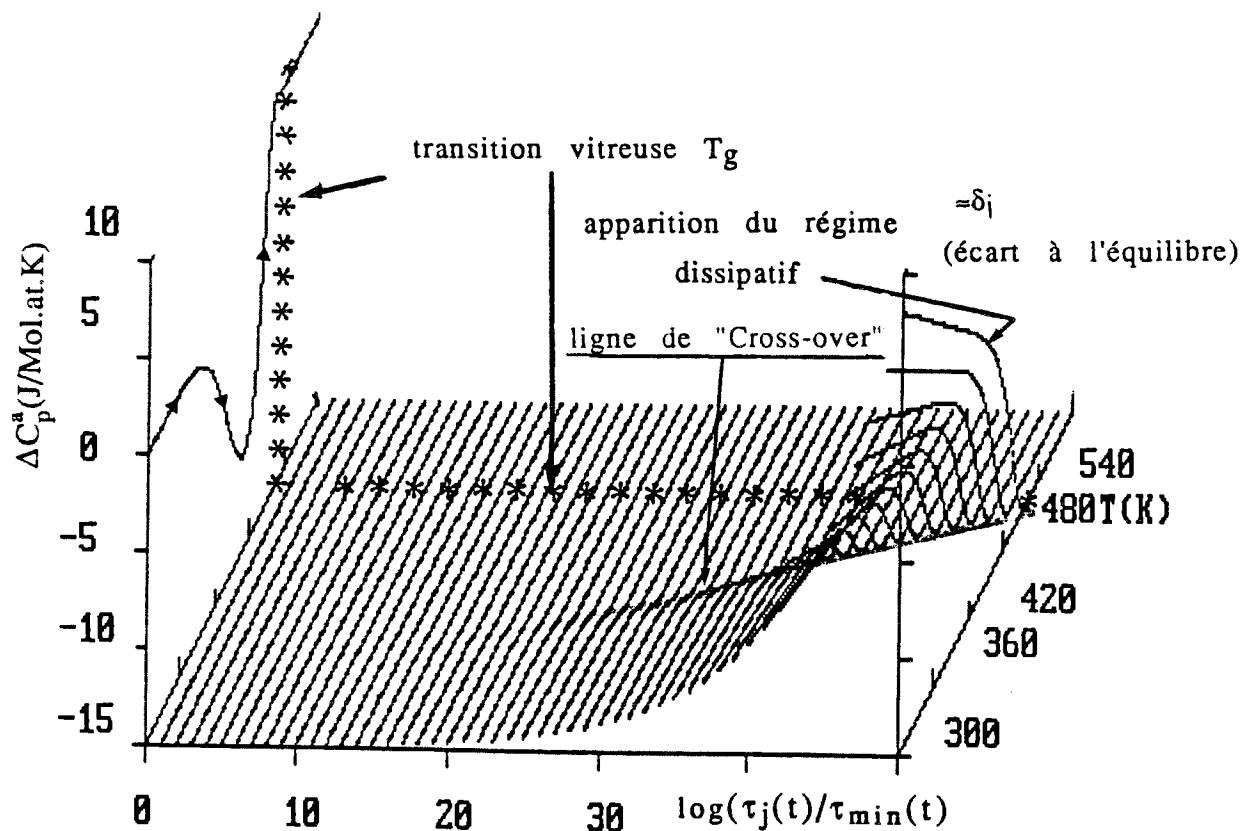
$$\text{avec} \quad |g_N \Delta C_p^* q| > \left| \frac{\delta_N}{\tau_N} \right| \quad (4-4)$$

Dès lors, on observe un gel progressif des divers processus et une augmentation graduelle de la valeur de l'écart à l'équilibre qui leur est associée.

II-2 Evolution du spectre lors d'un recuit anisotherme.

II-2-1 Recuit anisotherme directement après la trempe.

La figure (4-5) montre l'évolution du spectre au cours d'un recuit anisotherme à la vitesse de 1K/min. Au début du chauffage, les écarts δ_j sont différents de zéro et prennent approximativement l'allure de $A\sqrt{\tau_j^{\text{eq}}}$ pour atteindre une valeur nulle à la fin de relaxation à haute température (état liquide métastable).



Figure(4-5)

Evolutions de $\Delta C_p^a(T)$, $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t)/\tau_{\min}(t))$ au cours d'un recuit anisotherme simulé à 1 K/min.

La relaxation se manifeste d'abord sur les processus les plus rapides et on peut tracer sur la figure (4-5) une ligne dans le plan $[T(K), \log(\tau_j(t)/\tau_{\min}(t))]$ que l'on pourrait qualifier de "Cross-over" anisotherme qui matérialise le pseudo-retour à l'équilibre. En effet, le retour à l'équilibre métastable à partir du système gelé se produit toujours avec une inversion de signe sur δ , on passe donc par un état correspondant à $\delta_j=0$ bien que l'équilibre ne soit pas atteint pour cette réorganisation interne j : cela correspond au phénomène de Cross-over observé en régime isotherme lorsque l'on pratique des pré-recuits.

Ici, en situation de recuit, la transition vitreuse doit correspondre au retour à l'équilibre pour le processus le plus lent (les symboles "*")

utilisés sur la figure 5-5, forment une "ligne de rappel" qui montre que le dernier écart à l'équilibre disparaît lorsque C_p^a prend la valeur de C_p^l).

On peut également noter un changement de régime sur la courbe

$\delta_j(T)$ lorsque le régime dissipatif apparaît (c'est à dire lorsque $-\frac{\delta_j}{\tau_j}$

n'est plus négligeable devant l'effet de la température seule).

Ainsi, à l'aide du modèle DNLR on comprend bien quels types de réversibilités on peut observer :

(i) de part et d'autre du domaine de dissipation détectable par l'expérimentateur figure (4-6), la production d'entropie $\frac{d_i S}{dt}$ est trop faible pour être observée : tout cycle en température empruntera à chaque instant un chemin réversible.

Dans le système parfaitement gelé (cycle AB) figure (4-6), la production d'entropie est nulle pour des raisons cinétiques $-\frac{\delta_j}{\tau_j} = 0 \forall j$:

τ_j est petit devant δ_j , donc le terme "flux" $-\frac{\delta_j}{\tau_j}$ est négligeable.

Pour l'état d'équilibre (au dessus de T_g : cycle A'B'), l'écart à l'équilibre est réduit à zéro à chaque instant, lorsque la température change, parce que la cinétique de retour à l'équilibre est très rapide comparée à l'échelle de temps de l'observateur (ici c'est donc le terme de "force" δ_j qui est nul à chaque instant.) ;

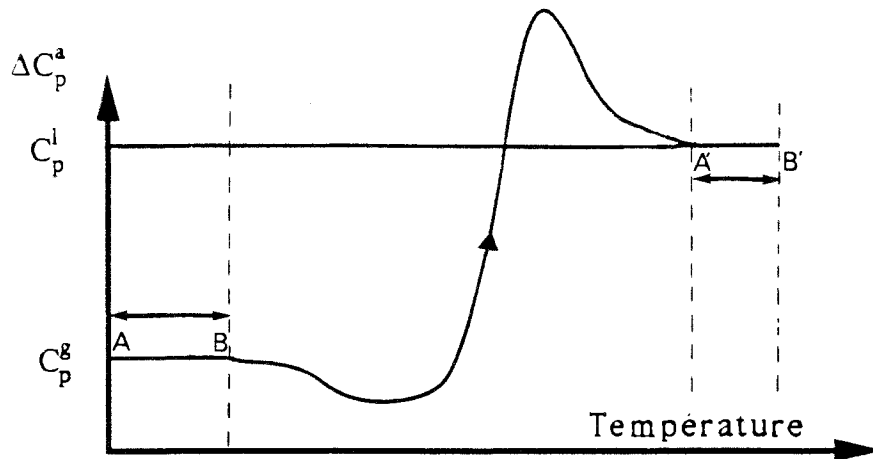


Figure (4-6)

Schématisme de la courbe de la chaleur spécifique apparente en fonction de la température. (AB) et (A'B') représentent les domaines où la production d'entropie est nulle.

(ii) l'évolution cyclique de l'état gelé A à l'état d'équilibre B figure(4-7) passe par des phases de dissipation mais conduit tout de même à des états reproductibles lorsque l'on suit rigoureusement le même protocole expérimental. Certains auteurs parlent alors d'évolutions réversibles. On devrait plutôt évoquer des changements d'état de A vers B et B vers A qui se produisent en empruntant des chemins différents. La figure (4-7) illustre ce propos.

La représentation proposée sur la figure (4-8) met en évidence le glissement des temps de relaxation qui se fait vers les temps les plus courts. On observe deux domaines de glissement caractérisés par la

pende $\left(\frac{dT}{d \log(\tau_j)} \right)$ dans le plan $T, \log \tau_j(t)$:

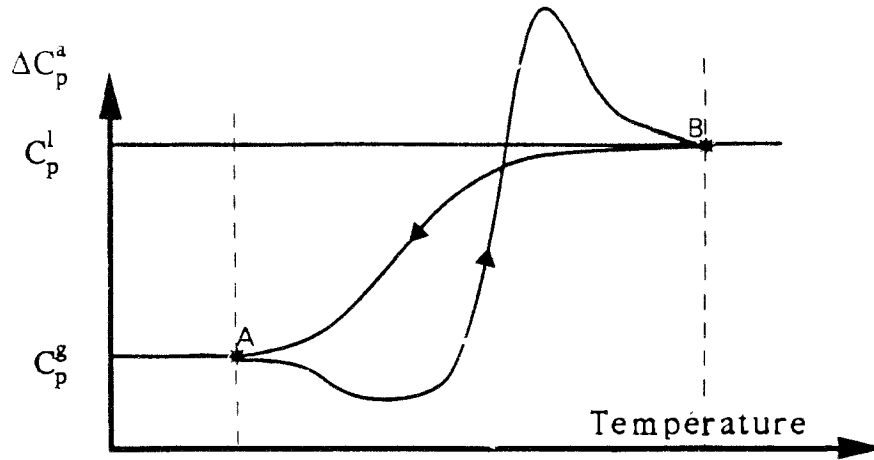


Figure (4-7)

Schématisation de la courbe de la chaleur spécifique apparente en fonction de la température. (AB) représente le domaine où la production d'entropie est différente de zéro.

- le premier domaine se situe à des températures inférieures à T_g ;

la pente $\left(\frac{dT}{d \log(\tau_j)} \right)$ varie progressivement.

- le deuxième domaine correspond à des températures supérieures

à T_g , la pente $\left(\frac{dT}{d \log(\tau_j)} \right)$ évolue différemment.

Dans ce dernier cas, seul le facteur d'Arrhenius intervient dans l'évolution du spectre (absence de non-linéarité). En effet, la constante du temps instantanée j peut être formulée ainsi :

$$\tau_j(t) = \frac{h}{kT(t)} \exp\left(\frac{\Delta H^+ - T(t)\Delta S_j^+}{R T(t)} \right) \exp\left(\frac{K \delta(t)}{R T(t)} \right) \quad (4-5)$$

Au cours d'un recuit anisotherme, deux facteurs interviennent donc sur le glissement du spectre le long de l'échelle temps :

- le facteur $\left(\exp\left(\frac{K \delta(t)}{R T(t)}\right) \right)$ a un effet accélérateur lorsque débute le recuit anisotherme juste après la trempe. Ce facteur introduit un couplage collectif entre processus et une non-linéarité au sens de la thermodynamique des processus irréversibles, il disparaît au delà de T_g ;

- le facteur $\left(\frac{h}{kT(t)} \exp\left(\frac{\Delta H^+ - T(t) \Delta S_j^+}{R T(t)}\right) \right)$ a également un effet accélérateur lorsque la température augmente, il correspond à des évolutions linéaires (voisinage de l'équilibre) et reste "actif" au delà de T_g .

Il est également intéressant d'examiner les pentes $\left(\frac{d\delta_j}{dT} \right)$ pour ces deux domaines.

(1) au dessus de T_g la pente $\left(\frac{d\delta_j}{dT} \right) \approx 0$ car $\delta_j \approx 0 \forall j$ (équilibre vrai) ;

(2) en dessous de T_g , on note deux domaines distincts :

(a) à basse température, lorsque la relaxation n'est pas active, on observe une pente $\left(\frac{d\delta_j}{dT} \right)$ relativement faible ;

(b) à plus haute température, lorsque l'effet exothermique apparaît, on observe une brusque augmentation de $\left| \frac{d\delta_j}{dT} \right|$ associée à la dissipation.

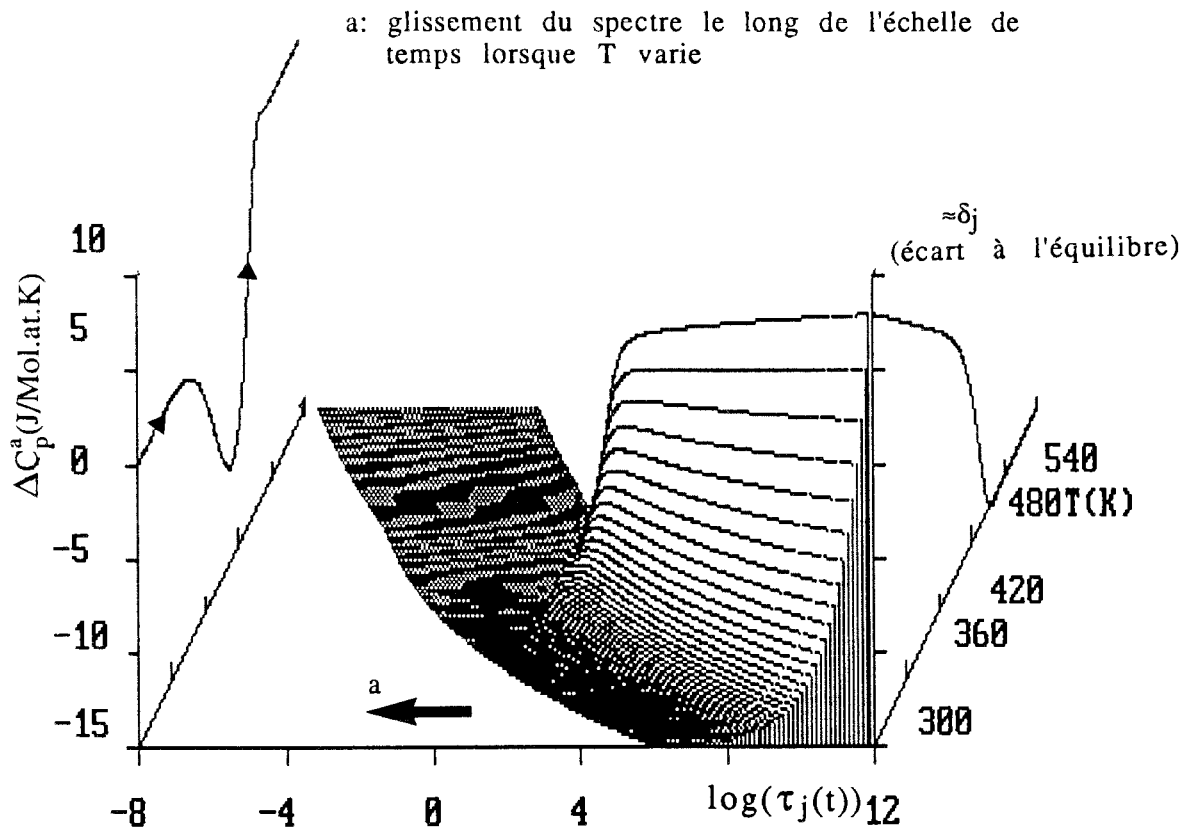


Figure (4-8)

Evolutions de $\Delta C_p^a(T)$, $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t)/\tau_{\min}(t))$
au cours d'un recuit anisotherme simulé à 1 K/min.

Pour mieux observer l'effet de la non linéarité (effet du paramètre K) sur le glissement du spectre, nous avons "expérimenté" plusieurs simulations en faisant varier ce paramètre K . Nous portons sur la figure (4-9) les valeurs de $\log(\tau_N)$ calculées en fonction de la température. La courbe en trait discontinu décrit la variation de la constante de temps à l'équilibre $\log(\tau_N^{\text{eq}})$ en fonction de la température, (comportement d'Arrhenius : $K=0$). Tous les autres paramètres gardent les valeurs déjà citées. On observe que des valeurs de K négatives diminuent la valeur de τ_N comparée à $\tau_N(K=0)$, ce qui vérifie l'effet accélérateur produit par la non-linéarité introduite dans le modèle DNLR.

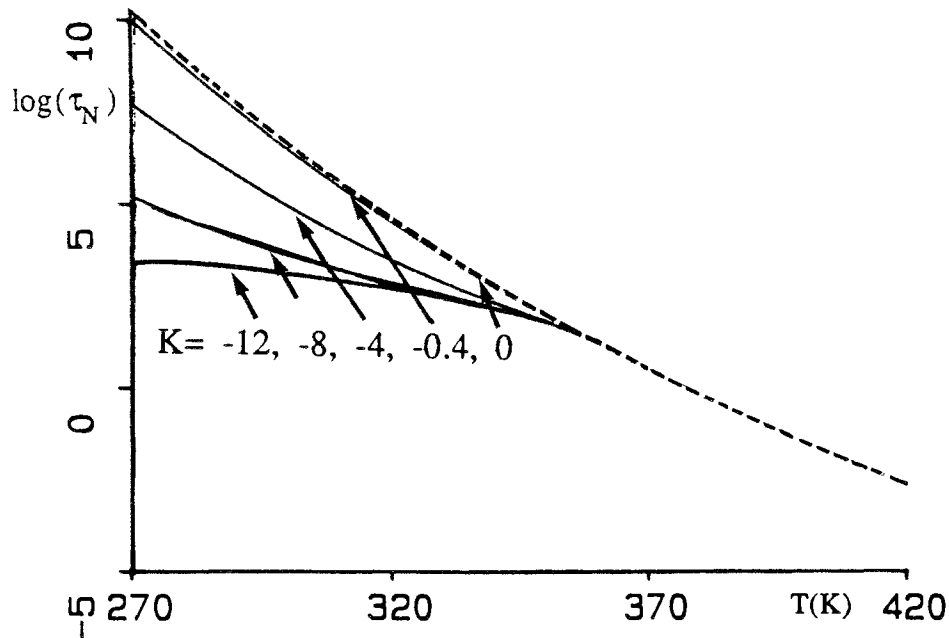


Figure (4-9)

Effet du paramètre de non-linéarité K sur le glissement du spectre.

II-2-2 Recuit anisotherme après un pré-recuit à $T=450\text{K}$ durant 10000 min.

La figure (4-10) présente les résultats d'une simulation anisotherme à 1K/min après un recuit isotherme à 450 K durant 10000 min.

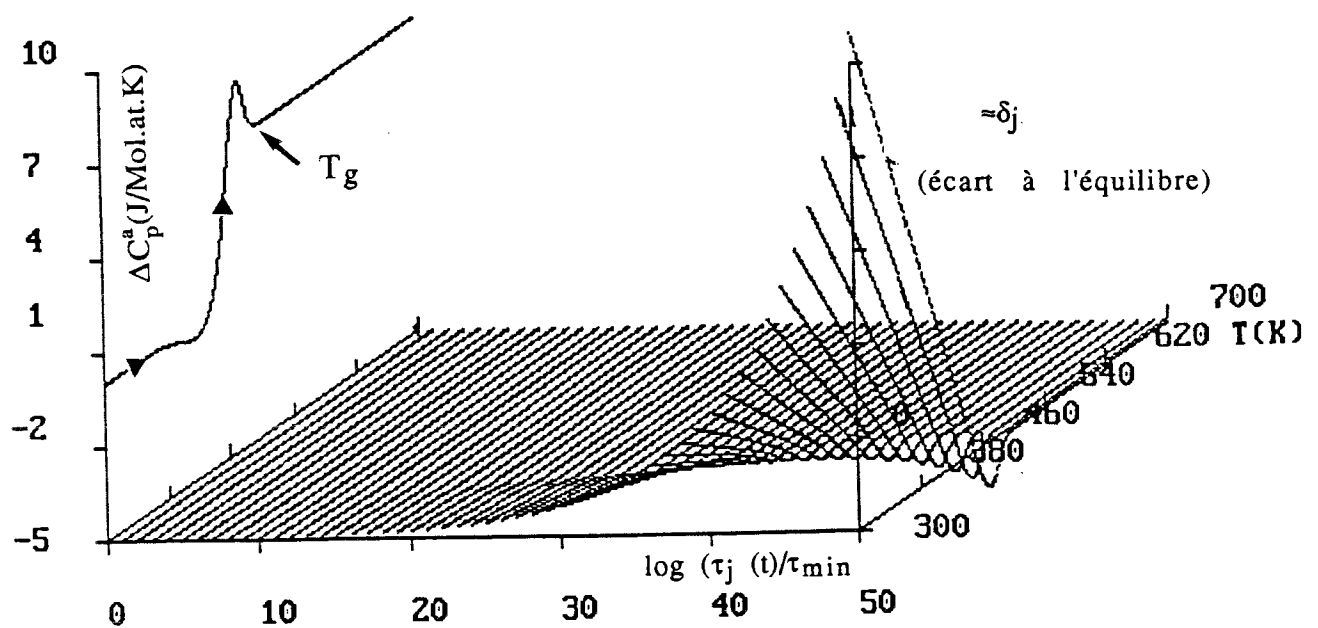


Figure (4-10)

Evolutions de $\Delta C_p^a(T)$, $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t)/\tau_{\min}(t))$ au cours d'un recuit anisotherme simulé à 1 K/min (après un recuit isotherme à 450 K durant 10000 min).

Comparés aux résultats des simulations précédentes (recuit anisotherme directement après trempe figure (4-5)) on retrouve des évolutions comparables. La différence essentielle tient dans la disparition quasi-totale du pic exothermique sur le graphe $\Delta C_p^a(T)$ et la présence beaucoup plus marquée de l'effet endothermique au voisinage de T_g .

On note par comparaison des évolutions sensibles dans la distribution des processus au cours du recuit. En particulier, on observe la présence très nette de valeurs négatives pour $\delta_j(t)$. Ces valeurs négatives sont les manifestations anisothermes des effets de retard appelés "Cross-over".

II-3 Evolution du spectre lors d'un recuit isotherme à T_a .

Lors du recuit isotherme à $T_a=400$ K, nous avons suivi les écarts à l'équilibre δ_j de chaque processus j en fonction du temps figure(4-11-a). Sur cette figure, on présente la recouvrance globale sur le plan (δ, t) situé à gauche de la représentation ; on observe la diminution progressive de l'écart à l'équilibre. La représentation dans le plan $(t, \ln \tau_j(t))$ met en évidence le glissement des temps de relaxation $\tau_j(t)$ en fonction de l'avancement de la recouvrance. De même, dans les plans $(\delta_j, \ln \tau_j(t))$ sont représentées les évolutions successives du spectre de relaxation à chaque instant.

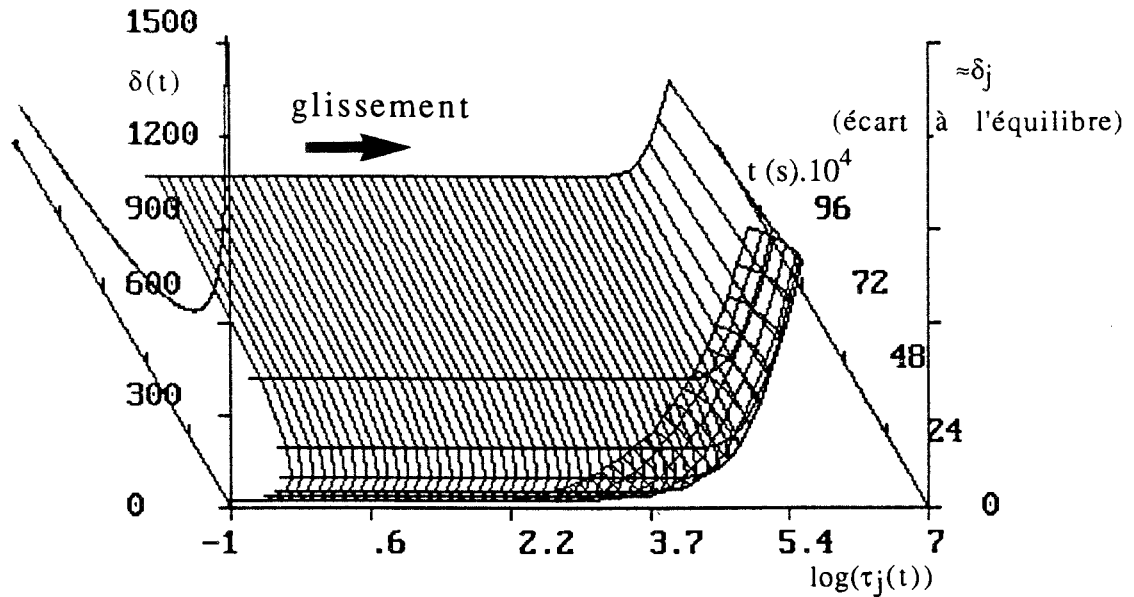


Figure (4-11-a)

Evolutions de $\delta(t)$, $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t))$ au cours d'un recuit isotherme simulé ($T_a=400K$).

En résumé, nous observons deux évolutions particulières :

(i) un glissement du spectre lié à la non linéarité (paramètre K) en fonction du temps (donc du taux de relaxation de Pr). La figure (4-11-b) montre ce comportement pour chaque processus avec une coupe de $\delta_j(t)$, $\log(\tau_j(t))$, $Pr=0,01; 0,5; 0,95$.

Le glissement se fait vers les temps les plus longs pour rejoindre le spectre associé aux fluctuations d'équilibre à la température du recuit : chaque constante tend à prendre sa valeur d'équilibre

$$\tau_j^{eq}(T_a) = \frac{h}{kT_a} \exp\left(\frac{\Delta H^+ - T_a \Delta S_j^+}{R T_a}\right).$$

(ii) Une chute rapide des valeurs de $\delta_j(t)$ en fonction du temps (donc du taux de relaxation Pr). La figure (4-11-c) montre ce comportement pour chaque constante de temps utilisée.

En pratique, le facteur de non linéarité joue un rôle majeur sur la cinétique isotherme du retour à l'équilibre. La figure (4-12) présente diverses simulations ($\log \tau_N, t$) pour des valeurs de K variables et négatives : l'augmentation de $|K|$ accélère considérablement la cinétique de relaxation isotherme, surtout à ses débuts.

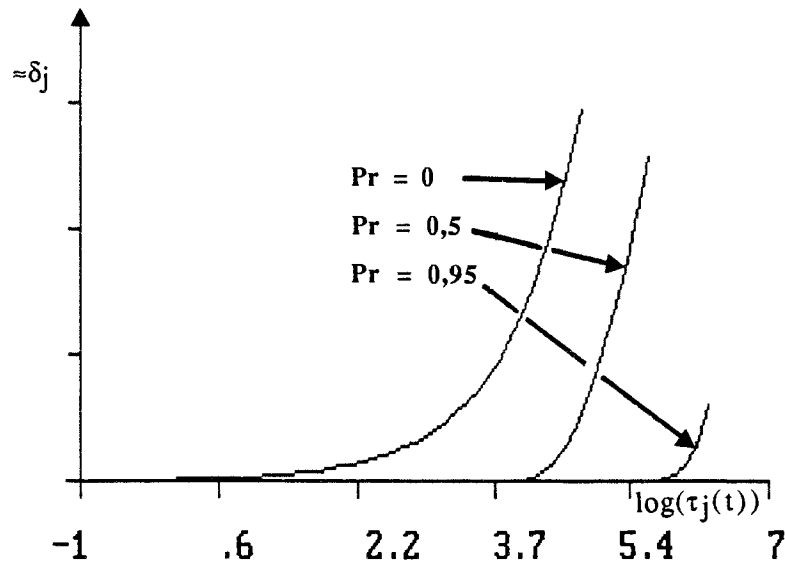


Figure (4-11-b)

Projection de quelques spectres sur le plan $\delta_j, \log(\tau_j(t))$ au cours d'un recuit isotherme.

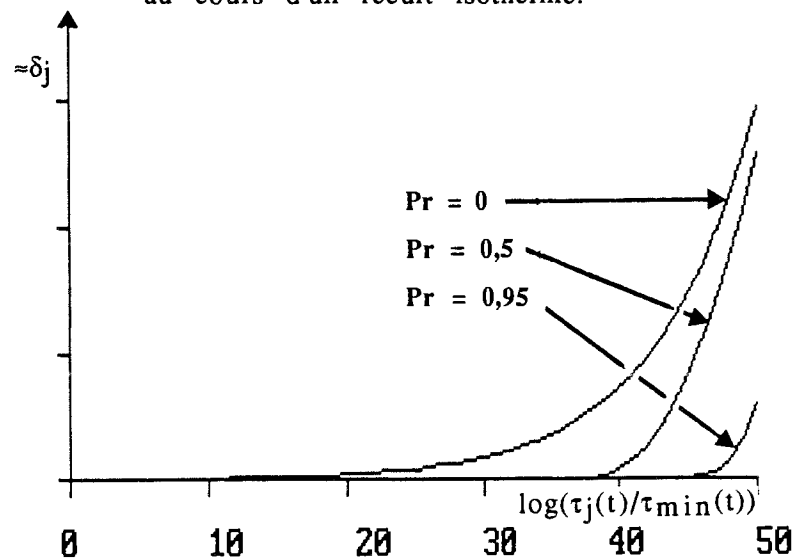


Figure (4-11-c)

Projection de quelques spectres sur le plan $\delta_j, \log(\tau_j(t))$ au cours d'un recuit isotherme.

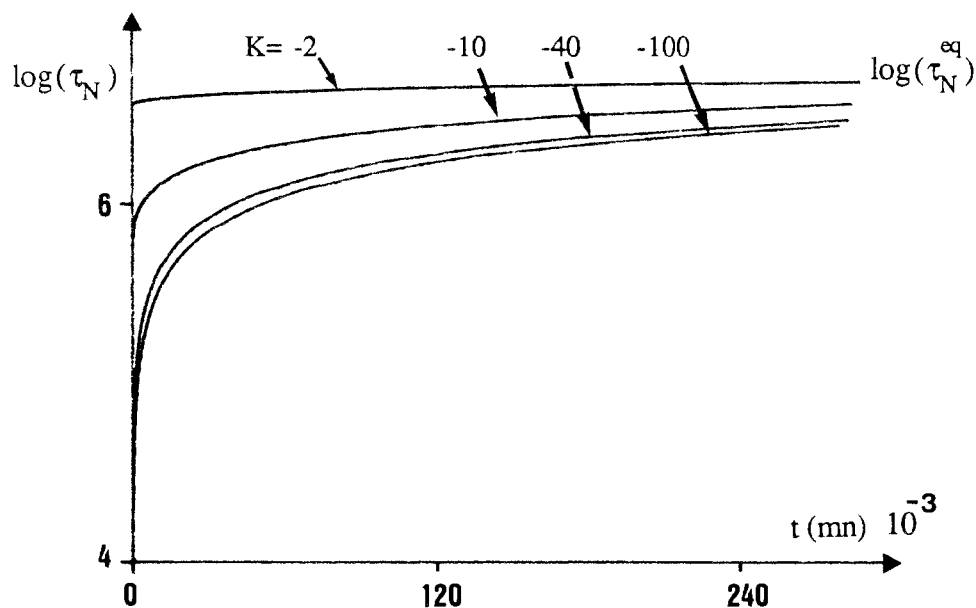


Figure (4-12)

Effet du paramètre de non-linéarité K sur le glissement du spectre au cours d'un recuit isotherme.

III- Chaleur spécifique apparente.

Après les représentations multidimensionnelles du paragraphe précédent, nous allons porter notre attention sur la forme de la "réponse" en chaleur spécifique apparente $\Delta C_p^a(t)$ lorsque l'on modifie les valeurs des divers paramètres du modèle.

III-1 Rôle des paramètres intrinsèques du modèle :

Dans ce paragraphe, nous allons montrer, par simulation, l'effet des paramètres du modèle au cours d'un recuit anisotherme pour une vitesse donnée $q=10$ K/min. Nous faisons varier un seul paramètre à la fois.

III-1-1 Effet de l'enthalpie d'activation ΔH^+ .

III-1-1-1 Loi d'Arrhenius

Nous regarderons d'abord le comportement général du modèle lorsque l'on choisit une loi d'Arrhenius pour décrire l'activation des

processus. Dans un second temps, nous regarderons par comparaison les conséquences de variations possibles de l'enthalpie d'activation ΔH^+ avec la température. Nous retiendrons ici une loi de type Vogel-Fulcher /4-2, 4-3/.

$$\frac{\Delta H^+}{T} = \frac{\Delta H_{\text{Arrhénius}}^+}{T - T^*}$$

$$\text{soit } \Delta H^+ = \frac{\Delta D}{1 - \frac{T^*}{T}}$$

où ΔD et T^* sont des paramètres ajustables.

Remarquons que pour $T^* = 0$, on retrouve la loi d'Arrhenius. Par ailleurs, observons que T^* doit rester inférieur à T si l'on veut garder le sens physique d'une enthalpie d'activation positive.

Les figures (4-13-a) et (4-13-b) présentent l'évolution de la chaleur spécifique apparente $\Delta C_p^a(t)$ et de l'enthalpie instantanée $\delta(t) = H(T, t) - H^{eq}(T, t = \infty)$ en fonction de la température avec les paramètres suivants :

$$\Delta H^+(i) = 160000 + 10000 \cdot i \quad \text{J/mole at.}$$

$$\Delta S^+ = 80 \quad \text{J/mole.at.K}$$

$$K = -10$$

$$\Delta C_p^* = 5 \quad \text{J/mole.at.K}$$

i est un nombre entier ($1 \leq i \leq 8$).

Pour ces simulations, nous choisissons comme état initial un

liquide métastable à 1000K. Nous imposons une trempe simulée à 10^6 K/min.

On constate que les variations de ΔH^+ induisent un glissement de la réponse en chaleur spécifique vers les hautes températures quand ΔH^+ augmente, figure (4-13-a). Parallèlement, on note une déformation de la courbe $\Delta C_p^a(t)$: plus ΔH^+ est élevée, plus le domaine exothermique est large, ce qui traduit en fait une quantité de chaleur dégagée plus grande, conformément à une valeur de T_g plus élevée lors de la trempe.

Le dernier point est clairement mis en évidence sur la figure (4-13-b) qui représente un diagramme $H(T)$.

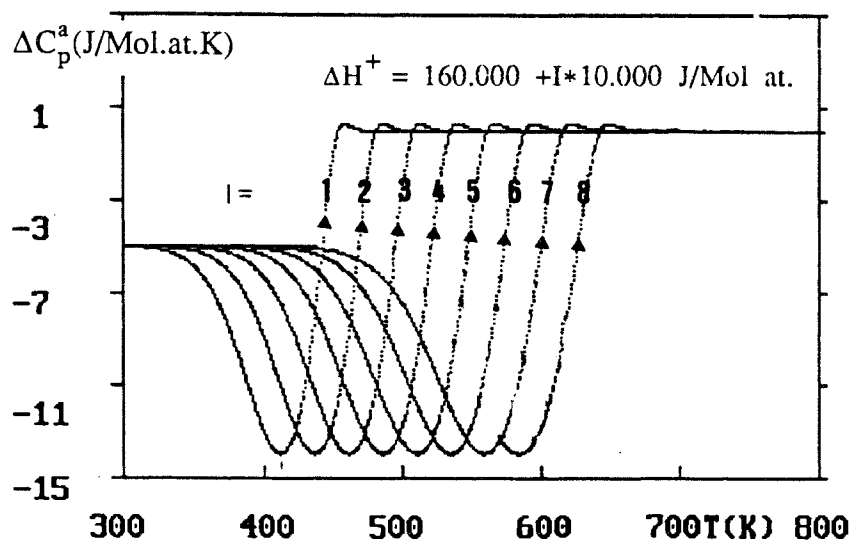


Figure (4-13-a)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a au cours d'un recuit à 10 K/min et pour diverses valeurs de ΔH^+ .

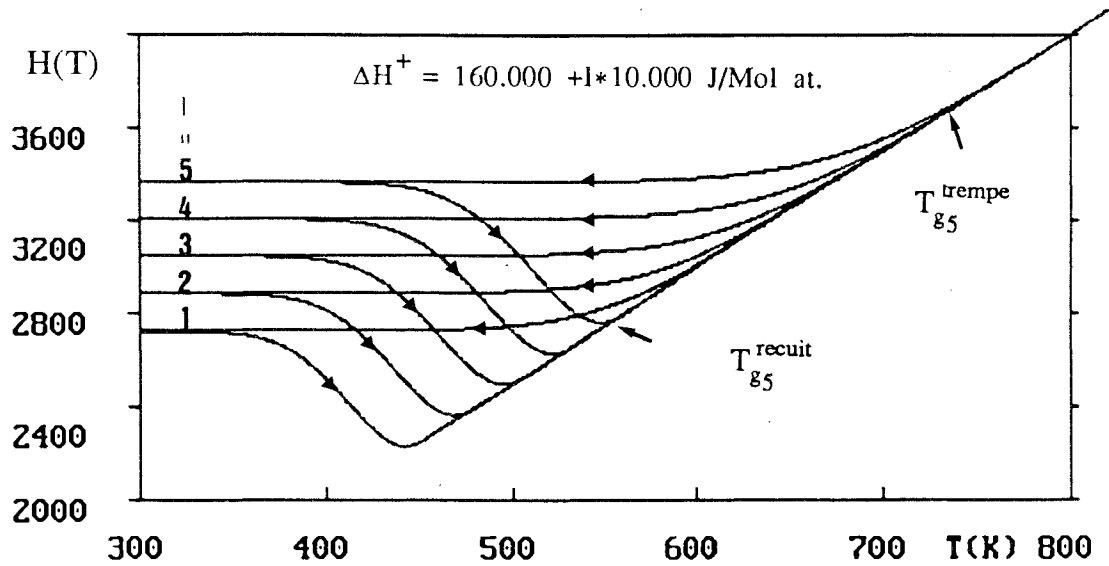


Figure (4-13-b)

Evolution de l'enthalpie $H(T)$ au cours d'un chauffage à 10 K/min pour diverses valeurs de ΔH^+ .

III-1-1-2 Loi de Vogel-Fulcher

Nous regardons ici l'incidence éventuelle d'une variation de ΔH^+ avec la température selon le modèle empirique de Vogel-Fulcher :

$$\Delta H^+ = \Delta H_{\text{Arrhénius}}^+ \left(\frac{1}{1 - \frac{T}{T^*}} \right)$$

La figure (4-14) montre un comportement global comparable à l'effet observé précédemment pour diverses valeurs de ΔH^+ (figure 5-13-a) : la réponse en $\Delta C_p^a(t)$ est déplacée vers les hautes températures lorsque le paramètre ajustable T^* augmente. Nous notons aussi une évolution dans l'intensité du "pic" exothermique lors du recuit, ce qui n'apparaît pas avec un modèle d'Arrhenius.

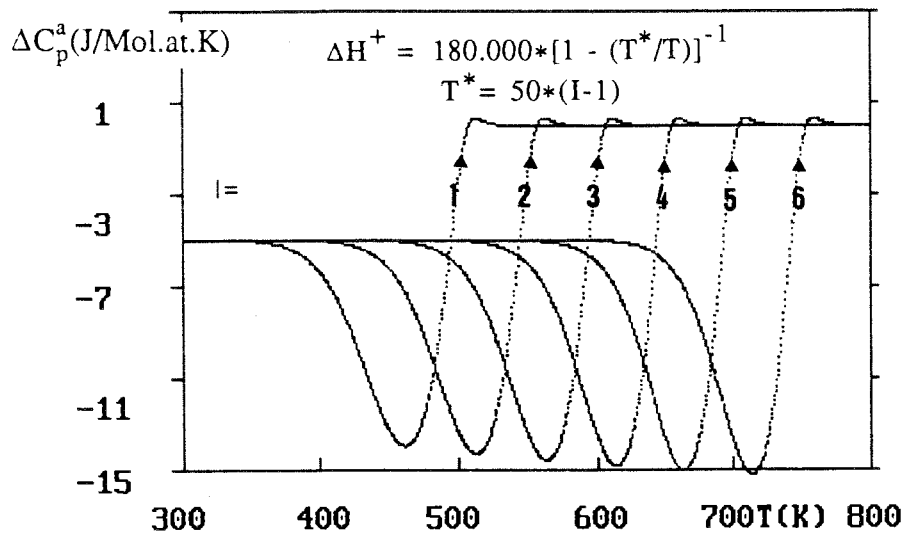


Figure (4-14)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
au cours d'un chauffage à 10 K/min pour diverses valeurs de ΔH^+ .

III-1-2 Effet de l'entropie d'activation ΔS^+ .

Sur les figures (4-15-a) et (4-15-b) sont présentés les résultats de simulations à une vitesse de 10 K/min avec les paramètres suivants :

$$\Delta H^+ = 180000 \text{ J/mole at.}$$

$$\Delta S^+ = 10 + 20 \cdot i \text{ J/mole.at.K}$$

$$K = -10$$

$$\Delta C_p^* = 5 \text{ J/mole.at.K}$$

ΔS^+ joue un rôle comparable à celui de ΔH^+ : aux plus faibles valeurs de ΔS^+ correspondent les valeurs de T_g les plus élevées.

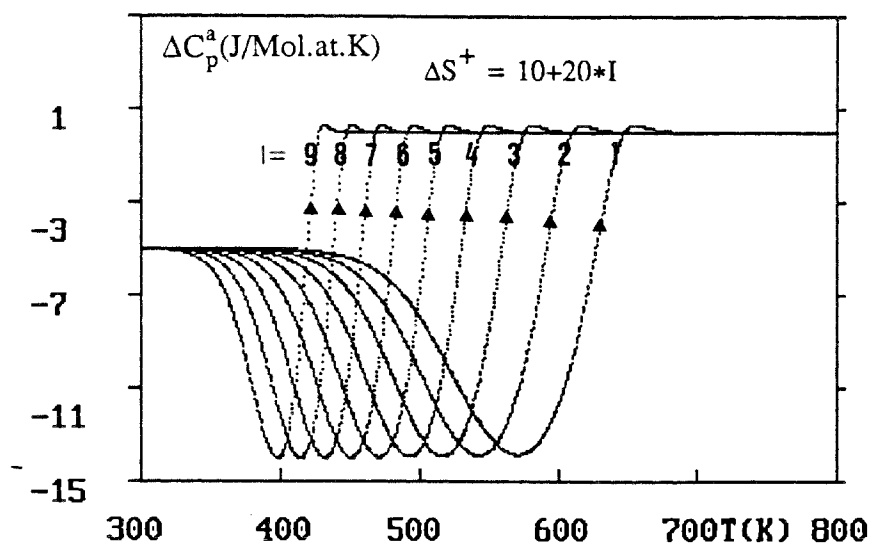


Figure (4-15-a)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a au cours d'un chauffage à 10 K/min pour diverses valeurs de ΔS^+ .

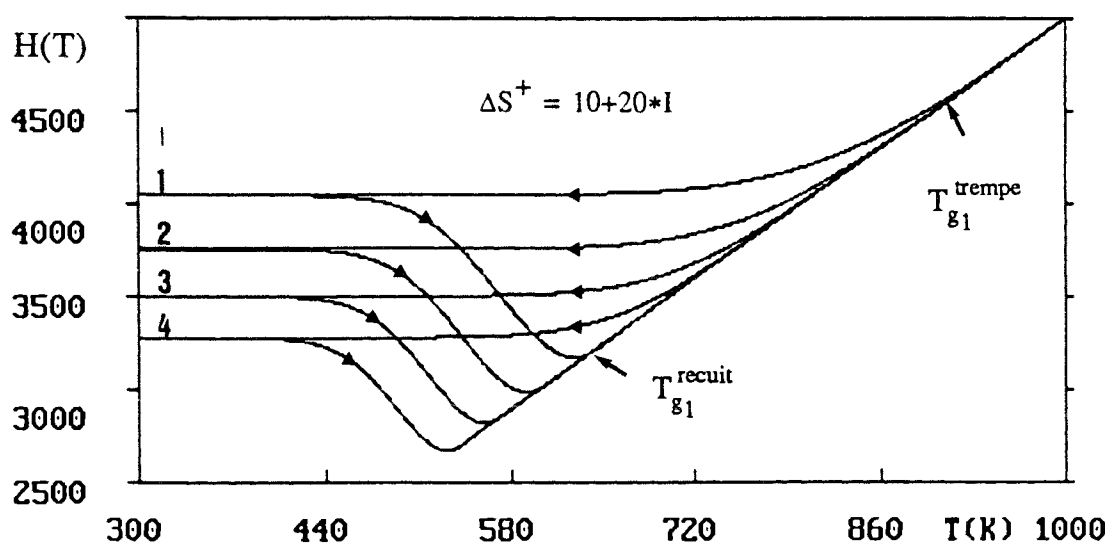


Figure (4-15-b)

Evolution de l'enthalpie $H(T)$ au cours d'un chauffage à 10 K/min pour diverses valeurs de ΔS^+ .

III-1-3 Effet du facteur de non linéarité K.

Nous simulons, de la même manière que précédemment, des recuits anisothermes à une vitesse de 10 K/min avec les paramètres suivants :

$$\Delta H^+ = 180000 \text{ J/mole at.}$$

$$\Delta S^+ = 80 \text{ J/mole.at.K}$$

$$K = -4 \cdot i$$

$$\Delta C_p^* = 5 \text{ J/mole.at.K}$$

Les résultats sont reportés sur les figures (4-16-a) et (4-16- b).

Observons que :

- La température de transition vitreuse est bien indépendante de K : la non linéarité se manifeste par un glissement collectif des temps de relaxation selon la relation $\tau_j = a \tau_j^{\text{eq}}$ avec $a = \exp\left(\frac{K\delta(t)}{RT(t)}\right)$ (or à Tg, la valeur de δ est nulle).

- Plus $|K|$ augmente, plus la relaxation se manifeste sur un large domaine de température : le glissement des temps de relaxation vers les temps courts est responsable de cette observation.

- Les valeurs des minima liés à l'effet exothermique (intensité du pic) diminuent lorsque $|K|$ augmente : en effet, le système doit dissiper pratiquement la même énergie dans un domaine de température plus large (voir figure (4-16-a))

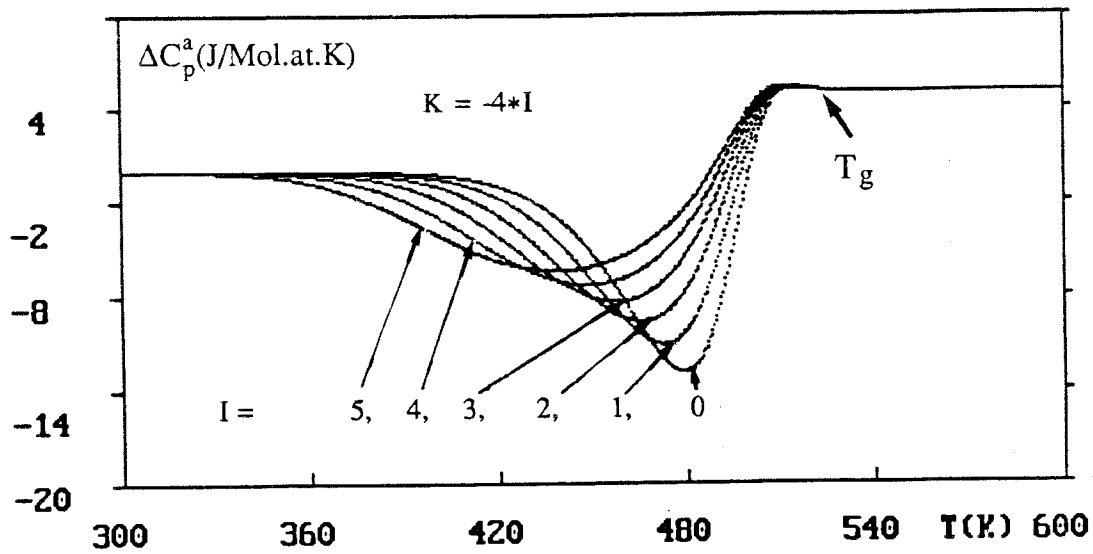


Figure (4-16-a)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
au cours d'un chauffage à 10 K/min pour diverses valeurs de K .

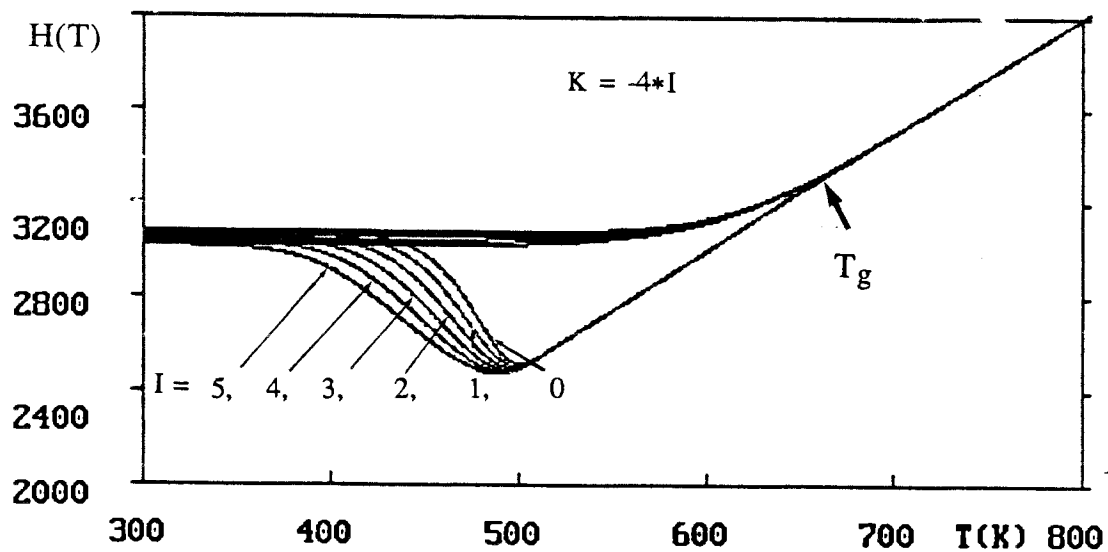


Figure (4-16-b)

Evolution de l'enthalpie $H(T)$
au cours d'un chauffage à 10 K/min pour diverses valeurs de K .

III-1-4 Effet de ΔC_p^*

Nous examinons divers cas de figure pour les valeurs de ΔC_p^*
 $(\Delta C_p^* = C_p^g - C_p^l)$

III-1-4-1 $\Delta C_p^* = \text{cste}$

Jusqu'à présent, nous avons choisi $\Delta C_p^*(T) = \Delta C_p^*$ dans tout le domaine étudié et nous avons fixé arbitrairement une valeur de 5 J/mol.at.K.

En outre, le comportement simulé de ΔC_p^a pour diverses valeurs de ΔC_p^* indépendantes de la température est représenté sur la figure (4-17).

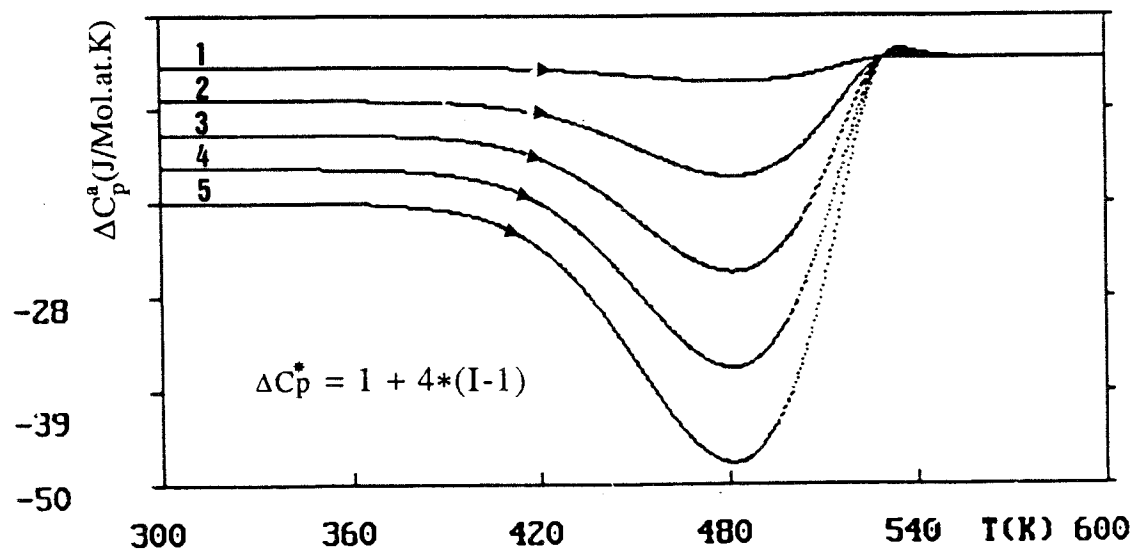


Figure (4-17)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
 au cours d'un chauffage à 10 K/min pour diverses valeurs de ΔC_p^* .

III-1-4-2 ΔC_p^* variable en fonction de la température

Toutefois, rappelons qu'il n'est pas physiquement admissible de

conserver cette approximation jusqu'à 0 K. En effet, quel serait le sens d'une chaleur spécifique non nulle à 0 K ? Par ailleurs, on se heurterait alors au paradoxe de Kauzman /4-4/ qui souligne l'impossibilité d'assurer des extrapolations conduisant à des valeurs négatives de l'entropie.

Diverses solutions ont été proposées dans la littérature pour résoudre ce paradoxe /0-8, 4-5/. En particulier, Ch. Cunat montre qu'il est possible de résoudre ce paradoxe de façon "naturelle" dès que l'on admet la présence de polymérisations thermiques progressives lorsque la température du liquide décroît. Nous avons schématisé ce comportement à l'aide d'une représentation avec des lignes brisées (figure 4-18)) à des fins de simplification dans la programmation et l'utilisation seulement quatre nouveaux paramètres ajustables : T_1 , T_2 , T_3 et C_{pmax} .

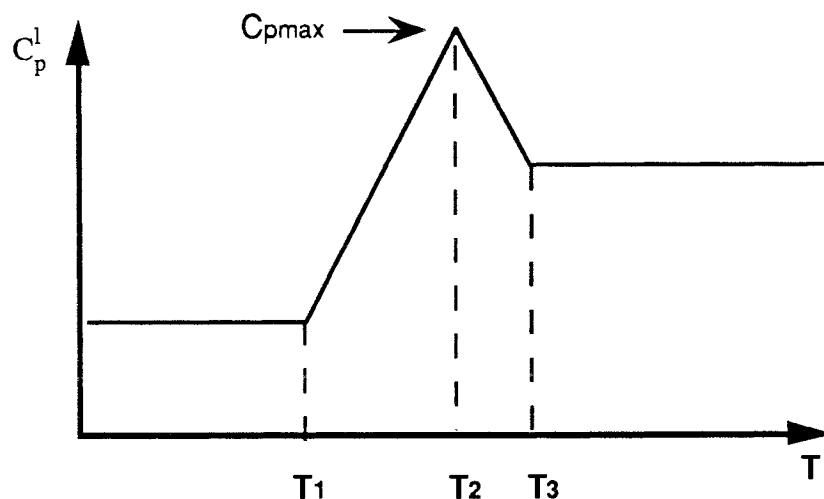


Figure (4-18)

Schématisation du C_p^l utilisé dans les simulations.

Les figures (4-19) explicitent le rôle de ces évolutions de $C_p^*(T)$ en permettant une comparaison entre les réponses $\Delta C_p^a(T)$ calculées avec les hypothèses $\Delta C_p^* = \text{constante}$ (courbes en traits discontinus) et ΔC_p^* variable selon le schéma précédent (courbes en traits continus).

Dans tous les cas de figures étudiées où nous avons examinés divers groupes de valeurs T_1 , T_2 , T_3 et $C_{p\max}$, cet effet produit une déformation plus au moins importante de la réponse par rapport au calcul à $\Delta C_p^* = \text{constante}$.

Cette déformation, lorsqu'elle n'est pas négligeable, correspond globalement à une "accélération" de la relaxation.

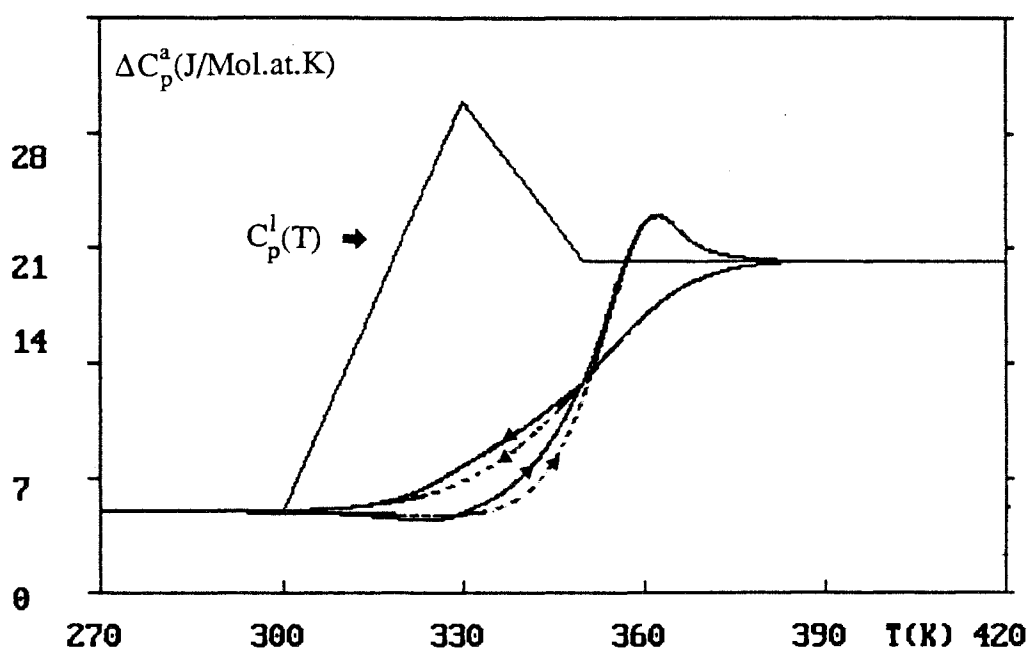


Figure (4-19-a)
Comparaison des résultats simulés au cours d'un recuit
à 10 K/min pour les deux hypothèses suivantes :

$$\Delta C_p^* = \text{Cst} \quad (-----)$$

$$\Delta C_p^* = \text{variable} \quad (——)$$

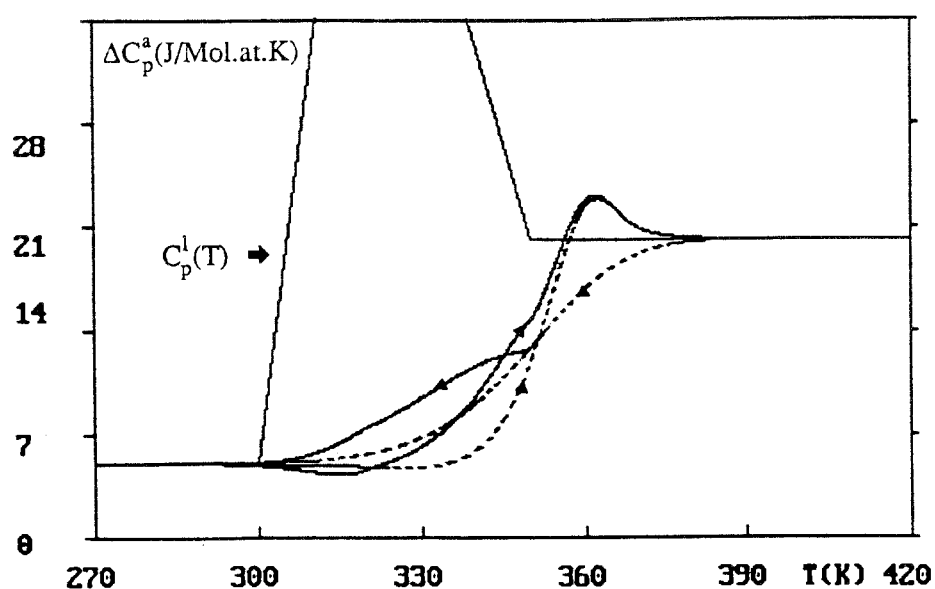


Figure (4-19-b)

Comparaison des résultats simulés au cours d'un recuit
à 10 K/min pour les deux hypothèses suivantes :

$$\Delta C_p^* = \text{Cst} \quad (-----)$$

$$\Delta C_p^* = \text{variable} \quad (——)$$

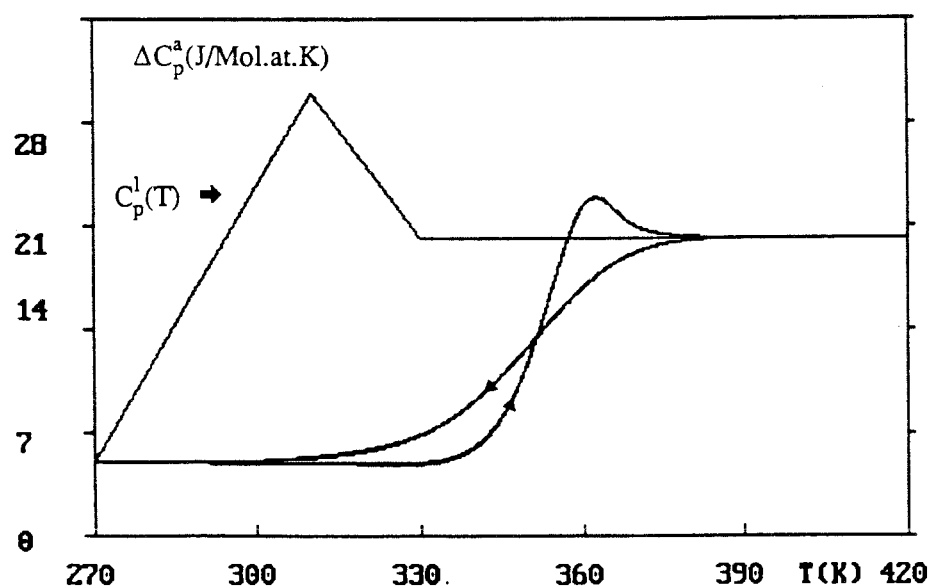


Figure (4-19-c)

Comparaison des résultats simulés au cours d'un recuit
à 10 K/min pour les deux hypothèses suivantes :

$$\Delta C_p^* = \text{Cst} \quad (-----)$$

$$\Delta C_p^* = \text{variable} \quad (——)$$

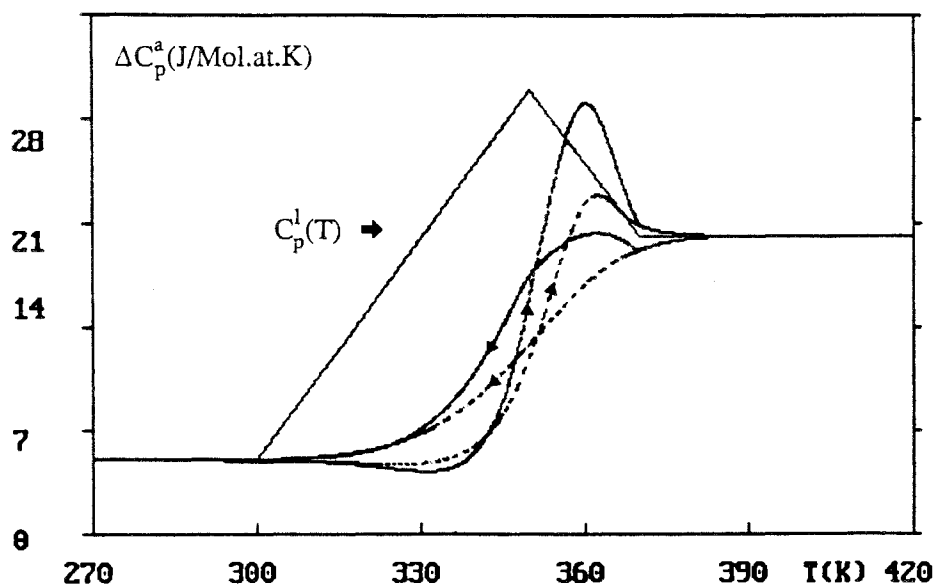


Figure (4-19-d)

Comparaison des résultats simulés au cours d'un recuit
à 10 K/min pour les deux hypothèses suivantes :

$$\Delta C_p^* = \text{Cst} \quad (-----)$$

$$\Delta C_p^* = \text{variable} \quad (——)$$

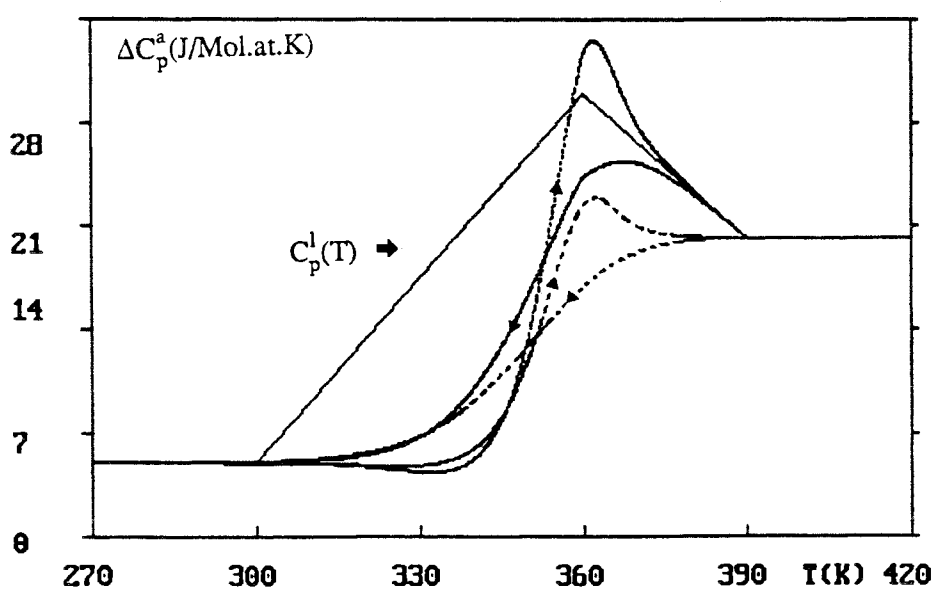


Figure (4-19-e)

Comparaison des résultats simulés au cours d'un recuit
à 10 K/min pour les deux hypothèses suivantes :

$$\Delta C_p^* = \text{Cst} \quad (-----)$$

$$\Delta C_p^* = \text{variable} \quad (——)$$

III-2 Rôle de l'histoire thermique.

III-2-1 Effet de la vitesse q sur la réponse (ΔC_p^a).

III-2-1-1 Effet de la vitesse de trempe.

Nous simulons plusieurs trempes à des vitesses différentes comprises entre 10^{-4} et 10^{+7} K/min et nous présentons les valeurs de $\delta(T \text{ ambiante}) = H^g(T \text{ ambiante}) - H^l(T \text{ ambiante})$ en fonction du logarithme de la vitesse de trempe sur la figure (4-20).

Dans cette représentation, on observe un comportement quasi-linéaire. L'écart à l'équilibre est d'autant plus important que la vitesse de trempe est élevée : le système n'a pas eu le temps "d'évacuer" l'excès du volume libre "piégé" dans le liquide gelé lors de la trempe ; la température de gel T_g est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est grande.

La figure (4-21) montre la variation de la chaleur spécifique apparente pour diverses vitesses de refroidissement : on observe effectivement que T_g décroît lorsque la vitesse de trempe décroît figure(4-21).

Ainsi, l'état vitreux ou amorphe ne peut pas être considéré comme thermodynamiquement défini lorsque l'on ne connaît pas le détail de son histoire.

III-2-1-2 Effet de la vitesse de chauffage.

Ici nous présentons les simulations de recuits anisothermes réalisées pour diverses valeurs de la vitesse q (5, 10, 20, 40, 60, 100 K/min) sur un produit trempé depuis 1000 K à 10^6 K/min. Les figures (4-22) et (4-23) rassemblent nos résultats.

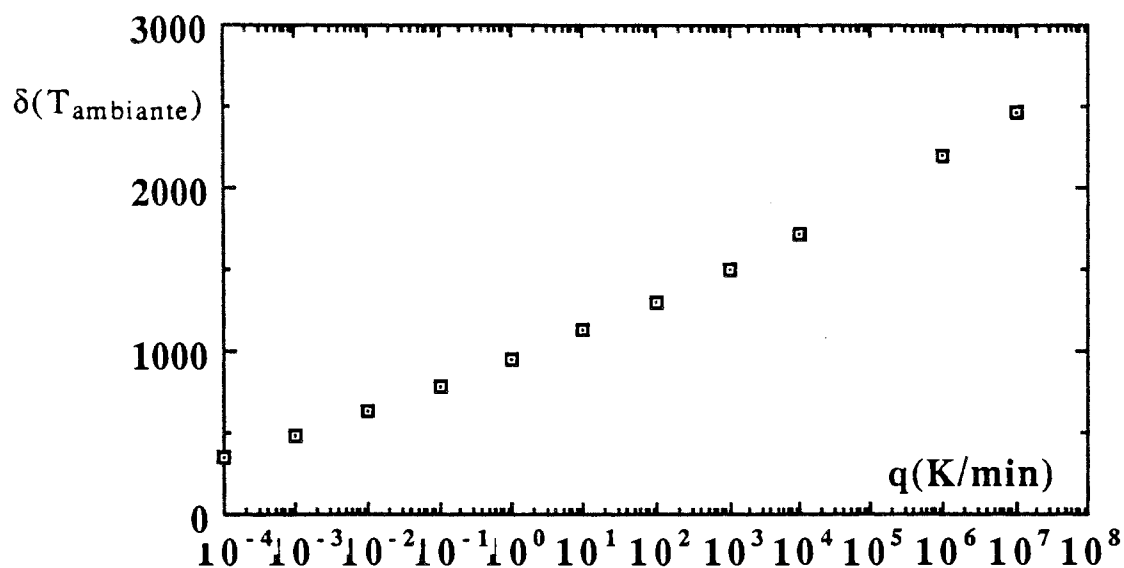


Figure (4-20)

Variation de l'écart à l'équilibre δ en fonction de la vitesse de trempe.

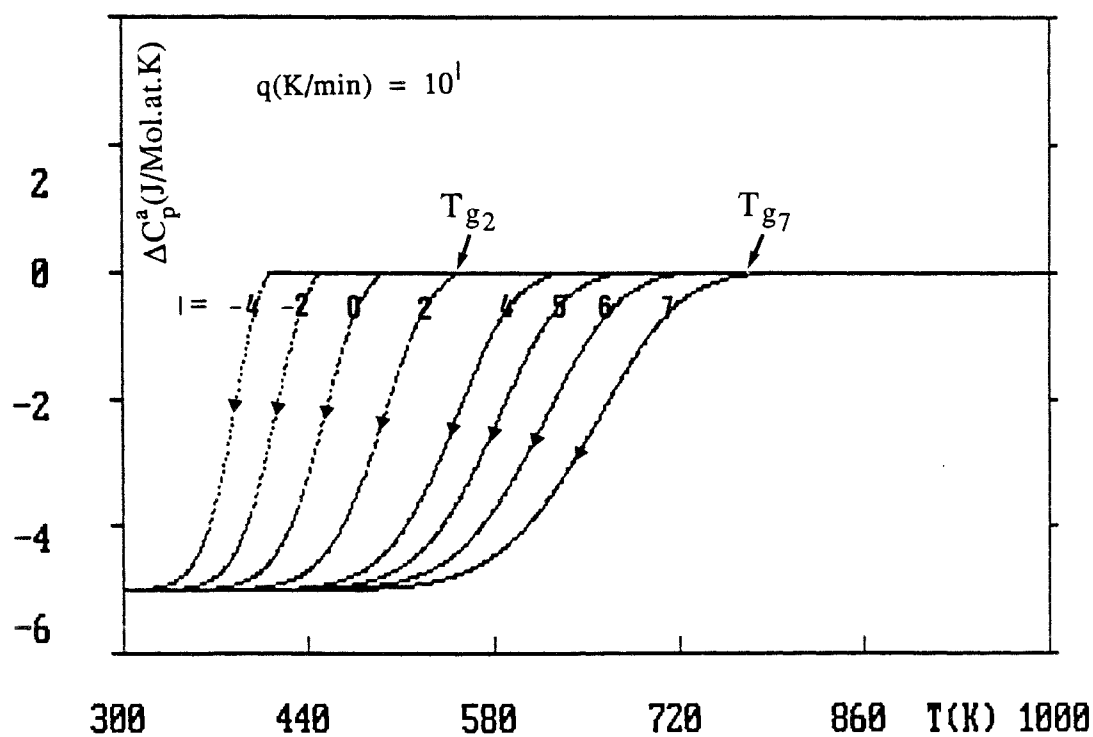


Figure (4-21)

Variation de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
pour différentes vitesses de trempe.

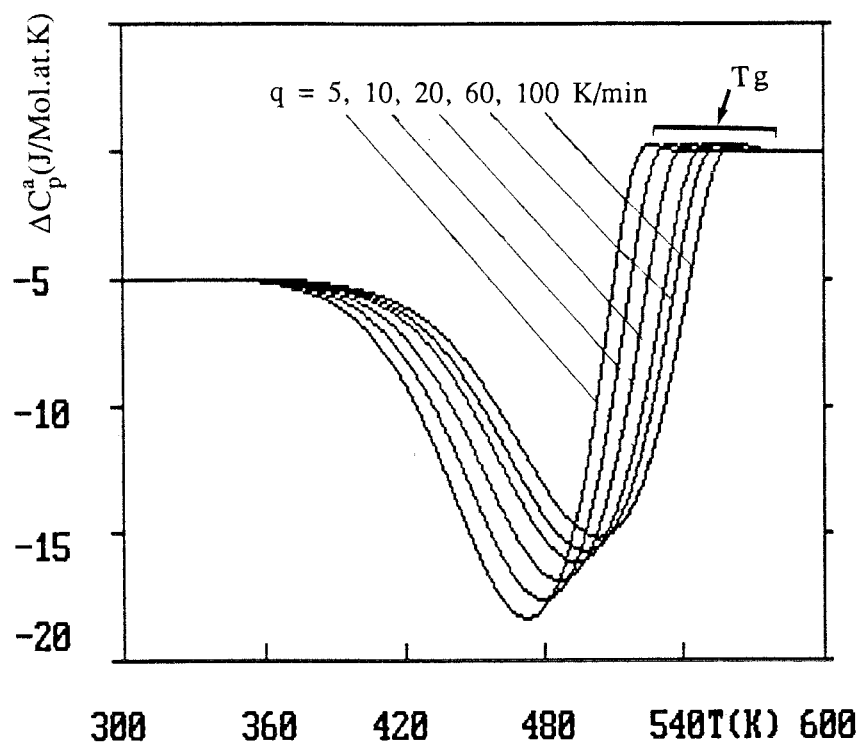


Figure (4-22)

Evolution de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
en fonction de la température pour diverses vitesses de chauffage.

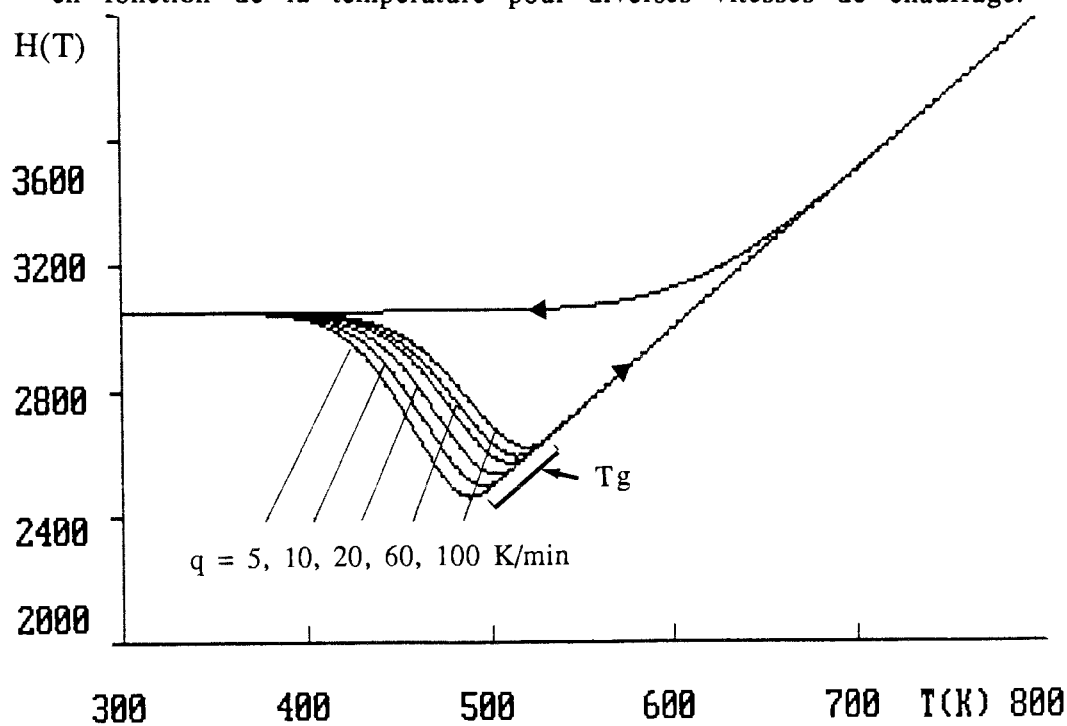


Figure (4-23)

Evolution de l'écart à l'équilibre $H(T)$ en fonction de la température
pour diverses vitesses de chauffage.

On visualise ici le déplacement de T_g avec q . Soulignons que nous avons observé expérimentalement une évolution comparable des courbes de chaleur spécifique (figure 2-8 page 57)

III-2-2 Effets de différents recuits sur la réponse anisotherme

III-2-2-1 Recuits isothermes.

Nous examinons ici le rôle des pré-recuits isothermes à la température T_a pendant un temps t_a sur la relaxation et le comportement ultérieur de la chaleur spécifique apparente.

Nous considérerons deux cas de figure :

- (1) T_a fixé et t_a variable.
- (2) T_a variable et t_a fixé.

Les figures (4-24) correspondent au premier cas (1). Nous "voyons" apparaître progressivement un pic endothermique secondaire lorsque t_a augmente. Pour des temps de recuit (t_a) intermédiaires, le pic endothermique secondaire est bien différencié du pic endothermique "principal". Le pic secondaire correspond au domaine qualifié de "sub-sub T_g " par Chen /4-6/.

En fait, nous assistons ici à une manifestation des phénomènes dits de "Cross-Over" : les processus les plus rapides ont déjà dissipés leur part d'énergie stockée pendant la trempe ($\delta_j^{\text{trempe}} = H_j - H_j^{\text{eq}} > 0$).

Le chauffage imposé crée donc à leur niveau des équilibres partiels qui se traduisent maintenant par $\delta_j^{\text{recuit}} > 0$ au delà du "point de Coss-Over" ($\delta_j^{\text{recuit}} = 0$).

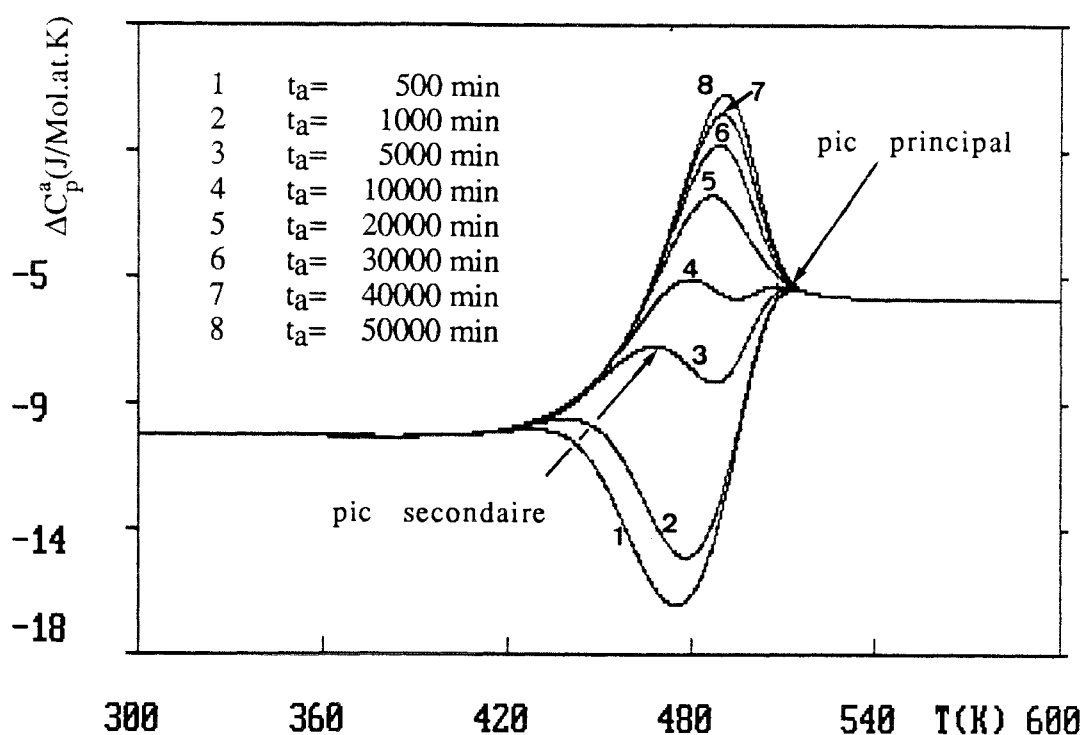


Figure (4-24)

Simulation de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
 en fonction de la température à une vitesse $q = 10$ K/min
 après des recuits isothermes à $T_a = 400$ K durant des temps t_a variables.

L'expérimentateur ne peut observer que le comportement global du système qui intègre tous les processus et rend ainsi compte de la compétition entre les $\delta_j > 0$ et $\delta_k < 0$.

La figure(5-25) montre quelques résultats obtenus pour $t_a = 10$ min et des températures de recuit comprises entre 400 et 470 K.

Notons que lorsque T_a est relativement proche de T_g^{recuit} ($T_a = 460$ K, 470 K) on observe d'abord un épaulement puis un élargissement du pic endothermique principal (figure(4-25)). Certains auteurs parlent alors du domaine "sub- T_g ".

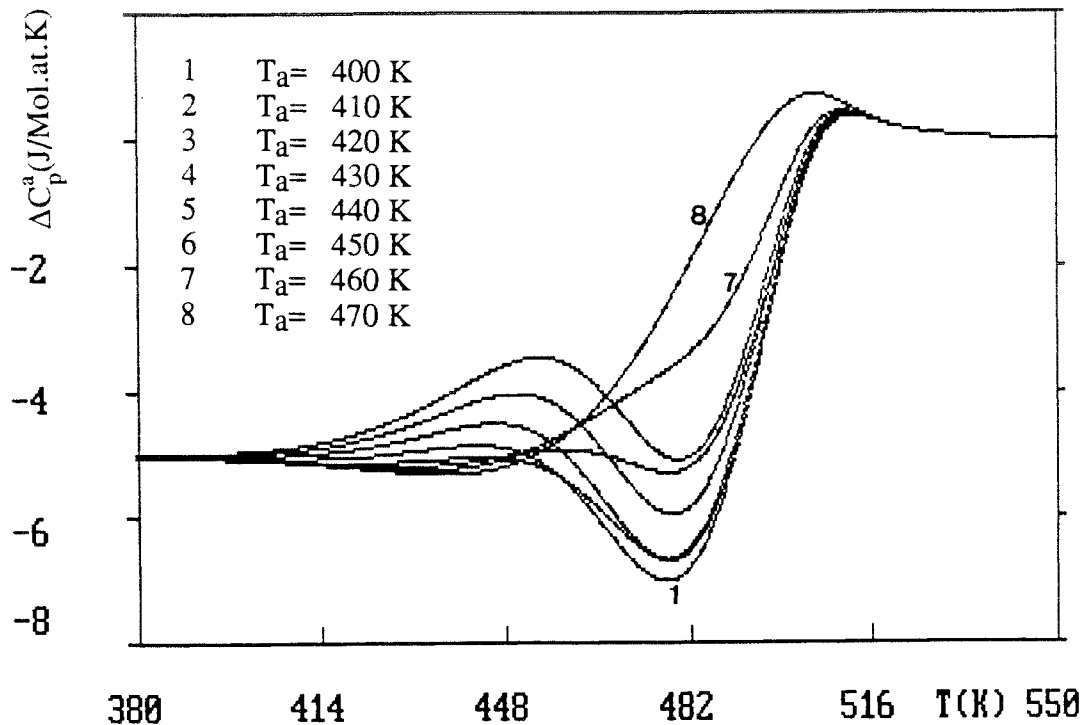


Figure (4-25)

Simulation de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a en fonction de la température à une vitesse $q = 10$ K/min après un recuit isotherme à une température T_a variable durant un temps $t_a = 10$ min.

III-2-2-2 Cycles de recuits anisothermes.

Regardons maintenant les effets prévisibles des pré-recuits anisothermes (ΔC_p^a).

La figure (4-26) montre le comportement de ΔC_p^a pour diverses histoires thermiques successives (recuits anisothermes suivis de trempes : la température maximale de recuit augmente après chaque trempe).

On observe l'irréversibilité des évolutions puisque l'effet exothermique se manifeste de plus en plus tard au fur et à mesure que le nombre de traitements (recuit/trempe) augmente. On peut même

dans certains cas, voir apparaître un effet endothermique, (figure 4-27). Nous avons mis expérimentalement en évidence ce phénomène au paragraphe VI-1-2 du chapitre consacré aux résultats expérimentaux (figure 2-32).

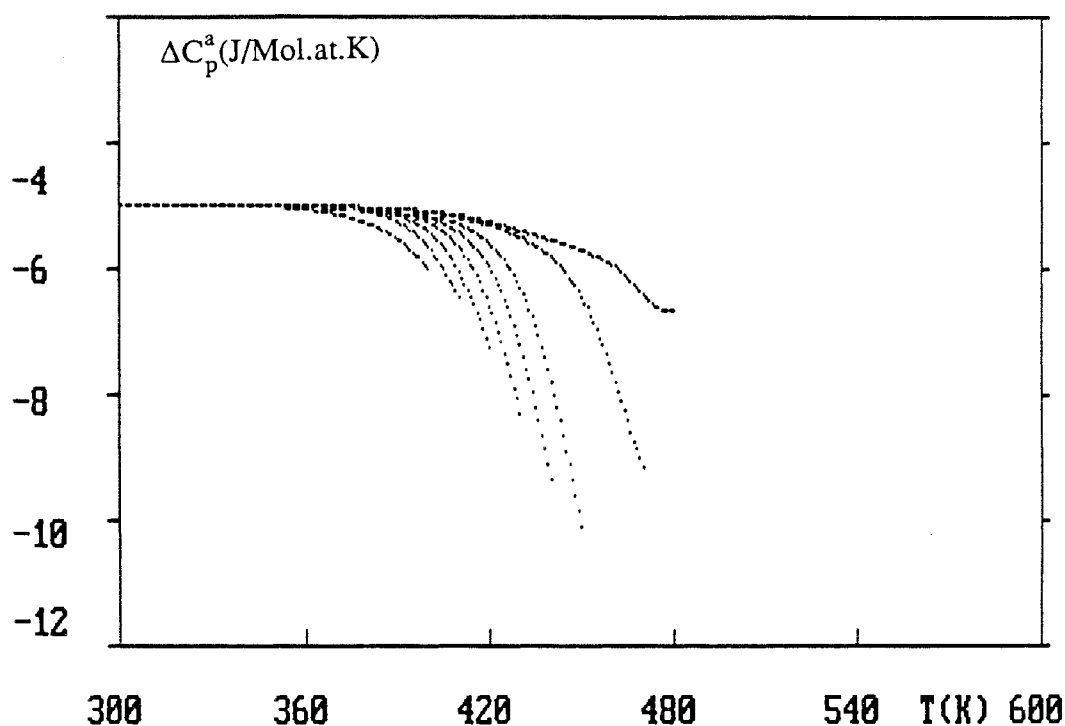


Figure (4-26)

Simulation de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a en fonction de la température à la vitesse $q = 10$ K/min au cours de diverses histoires thermiques.

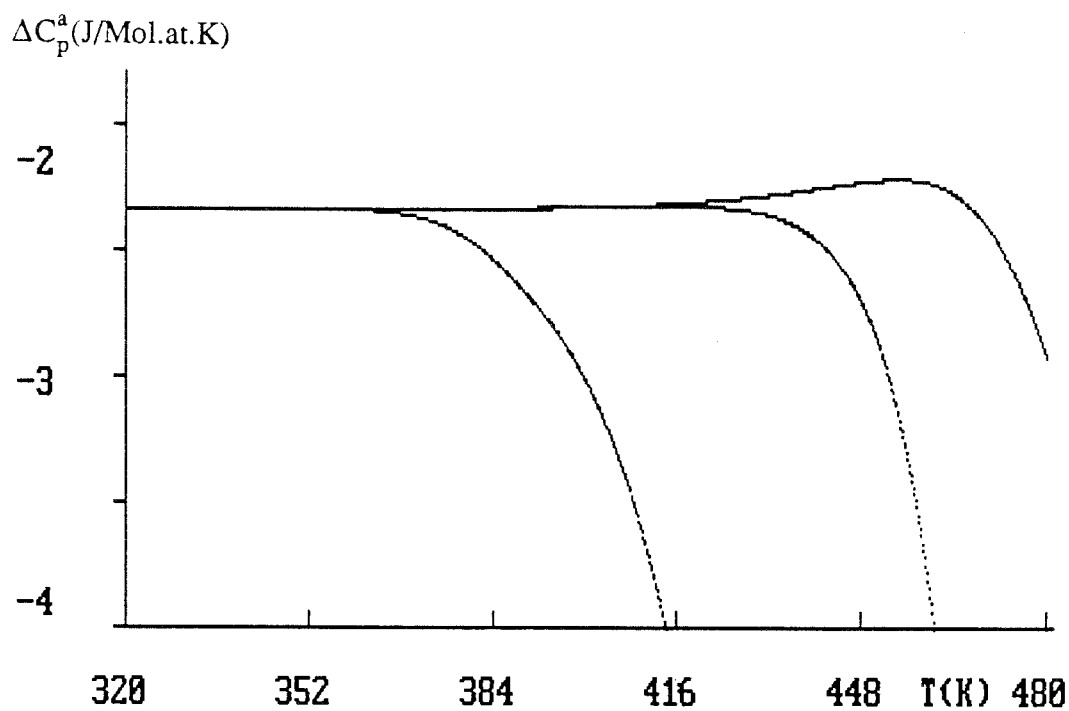


Figure (4-27)

Simulation de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
en fonction de la température pour diverses histoires thermiques
à la vitesse $q = 10$ K/min.

BIBLIOGRAPHIE

- 4-1 A.J. KOVACS, J.J. AKLONIS, J.M. HUTCHINSON, A.R. RAMONS J.of
polymer science : polymer physique ed, V 17, (1979), 1079.
- 4-2 H. VOGEL, Physik. Z., 22, (1921), 645.
- 4-3 G. S. FULCHER, J. Am. Ceram. Soc., 8, (1925), 339
- 4-4 W. KAUZMANN, Chem. Rev., 43, (1948), 219.
- 4-5 J. H. GIBBS and E. A. DIMARZIO, J. Chem. Phys., 28, (1958), 373.
- 4-6 H.S. CHEN, J. of Non Cryst. Solids, 46, (1981), 289.

RECHERCHE ET OPTIMISATION
DES PARAMETRES DU MODELE
PAR SIMULATION NUMERIQUE

Recherche et optimisation des paramètres du modèle par simulation numérique.

I- Méthode de détermination des paramètres du modèle.

I-1 Approche générale

Dans ce paragraphe, nous cherchons une procédure qui permette d'identifier les paramètres intrinsèques du modèle dans sa version simplifiée :

- $\Delta C_p^* = C^{ste} \quad \forall T$
- $\Delta H^+ = C^{ste} \quad \forall T$
- $\Delta S^+ = C^{ste} \quad \forall T$
- $K = C^{ste} \quad \forall T$

Nous n'essayerons pas ici d'affiner ces hypothèses restrictives en modélisant, par exemple, d'éventuelles dépendances avec la température. En premier lieu, soulignons que le paramètre ΔC_p^* peut être qualifié de "thermodynamique" : il caractérise une différence de chaleur spécifique entre un système gelé et un liquide en véritable équilibre interne.

Comme ΔH^+ , les paramètres ΔS^+ et K sont eux de nature purement cinétique ; pour mémoire rappelons que :

- ΔH^+ correspond à l'enthalpie d'activation commune à chaque processus.
- ΔS^+ (égal à ΔS_N^+) représente l'entropie d'activation du processus N le plus lent.
- K est un paramètre de non-linéarité qui traduit la dépendance du niveau du col d'activation avec la

structure actuelle du système.

Ces trois constantes permettent de calculer l'enthalpie libre d'activation du processus le plus lent :

$$\Delta G^+(T,t) = \Delta H^+ - T\Delta S^+ + K\delta(T,t) \quad (5-1)$$

qui elle même fixe la valeur du temps de relaxation τ_N correspondant

$$\tau_N(T,t) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G^+(T,t)}{RT(t)}\right). \quad (5-2)$$

Il est donc important de chercher à connaître quelques points particuliers pour lesquels la dépendance temporelle de $\delta(T,t)$ ne se fait pas sentir. Dans ce cas $\Delta G^+(T,t)$ ne sera pas sensible au paramètre temps par l'intermédiaire des dissipations qui seront alors inexistantes. Cherchons donc à décrire $\delta(T,t)$. Partons de la loi d'évolution :

$$\frac{d\delta(T,t)}{dt} = \frac{\partial\delta(T)}{\partial T}q - \delta \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} \quad (5-3)$$

soit

$$\frac{1}{q} \frac{d\delta(T,t)}{dt} = \frac{\partial\delta(T)}{\partial T} - \frac{\delta}{q} \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} \quad (5-4)$$

lorsque $\delta \equiv H$, on obtient

$$\Delta C_p^a(T,t) = \Delta C_p^*(T) - \frac{\delta}{q} \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} \quad (5-5)$$

Après intégration nous obtenons :

$$\delta(T_1, t) - \delta(T_0, t=0) = \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p^a(T, t) dT = \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p^* dT - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta}{q} \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} dT \quad (5-6)$$

soit

$$\delta(T_1, t) = \delta(T_0, t=0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p^a(T, t) dT = \delta(T_0, t=0) + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p^* dT - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta}{q} \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} dT \quad (5-7)$$

avec $\Delta C_p^* = C^{ste} \forall T$, on trouve :

$$\delta(T_1, t) = \delta(T_0, t=0) + \Delta C_p^*(T_1 - T_0) - \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta}{q} \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} dT \quad (5-8)$$

Le dernier terme de cette relation peut être exprimé en fonction de ΔC_p^a et ΔC_p^* (relation 5-5)

$$- \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta}{q} \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} dT = \int_{T_0}^{T_1} (\Delta C_p^a(T, t) - \Delta C_p^*(T)) dT \quad (5-9)$$

avec $\Delta C_p^a(T, t) = C_p^g(T, t) - C_p^l(T)$

et $\Delta C_p^*(T) = C_p^{*,g} - C_p^l(T) = C^{ste}$

$C_p^{*,g}$: chaleur spécifique du verre non relaxé.

on obtient alors

$$- \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta}{q} \sum_{j=1}^N \frac{g_j}{\tau_j} dT = \int_{T_0}^{T_1} (C_p^a(T,t) - C_p^{*,g}) dT \quad (5-10)$$

Finalement on peut écrire :

$$\delta(T_1,t) = \delta(T_0,t=0) + \Delta C_p^*(T_1-T_0) + \int_{T_0}^{T_1} (C_p^a(T,t) - C_p^{*,g}) dT \quad (5-11)$$

Sous cette forme, on fait apparaître trois contributions distinctes à la valeur de l'écart instantané $\delta(T_1,t)$:

- $\delta(T_0,t=0)$ écart initial à l'équilibre.
- $\Delta C_p^*(T_1-T_0)$ variation due au changement de température, en l'absence de dissipation (système gelé).

$$- \int_{T_0}^{T_1} (C_p^a(T,t) - C_p^{*,g}) dT \text{ effet de la dissipation dû à la relaxation lors du recuit.}$$

Or on peut caractériser la cinétique par

$$\Delta G^+(T,t) = \Delta H^+ - T \Delta S^+ + K \delta(T,t)$$

C'est à dire :

$$\Delta G^+(T,t) = \Delta H^+ - T \Delta S^+ + K \delta(T_0,t=0) + K \Delta C_p^*(T - T_0) + K \int_{T_0}^T (C_p^a(T',t) - C_p^{*,g}) dT' \quad (5-12)$$

Cherchons maintenant à simplifier cette relation en examinant deux situations particulières :

(1) le dernier terme $K \int_{T_0}^T (C_p^a(T',t) - C_p^{*,g})dT'$ est négligeable ;

cette situation se rencontre quand la relaxation ne peut pas se produire car $C_p^a = C_p^{*,g}$:

$$\Delta G^+(T,t) = \Delta H^+ - T \Delta S^+ + K \delta(T_0, t=0) + K \Delta C_p^*(T - T_0)$$

(2) la relaxation est totale (à T_g) et le terme de dissipation

$$K \int_{T_0}^T (C_p^a(T',t) - C_p^{*,g})dT' \text{ compense exactement les deux}$$

contributions $K \delta(T_0, t=0)$ et $K \Delta C_p^*(T - T_0)$ alors

$$\Delta G^+(T,t) = \Delta H^+ - T \Delta S^+.$$

I-2 Informations spécifiques contenues dans le début de la relaxation à la température T_s

Remarquons que l'on peut souvent observer sur les thermogrammes le début de la manifestation (exothermique ou endothermique) de la dissipation à la température T_s . On a alors :

$$K \int_{T_0}^{T_s} (C_p^a(T',t) - C_p^{*,g})dT' \approx 0 \quad (5-13)$$

et

$$\delta(T_s, t) \approx \delta(T_0, t=0) + \Delta C_p^*(T_s - T_0). \quad (5-14)$$

La figure (5-1) illustre cette remarque.

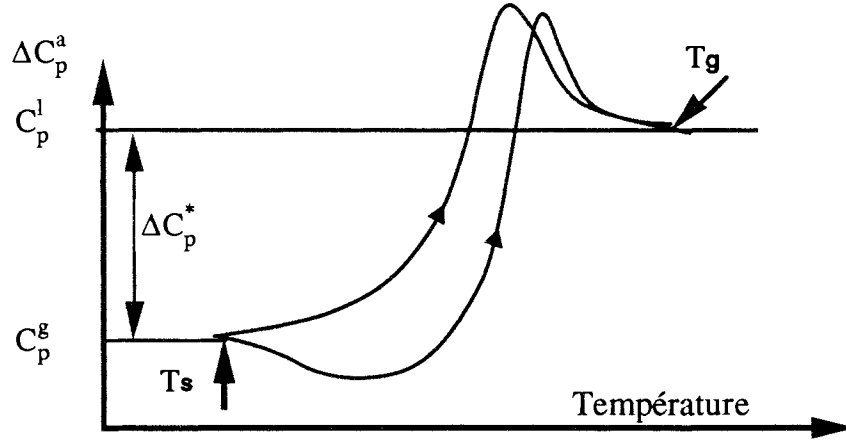


Figure (5-1)

Thermogramme schématique de $\Delta C_p^a(T)$.

Ainsi à cette température T_s , nous pouvons écrire :

$$\Delta G^+(T_s) = \Delta H^+ - T_s \Delta S^+ + K \delta(T_0, t=0) + K \Delta C_p^*(T_s - T_0) \quad (5-15)$$

soit :

$$\Delta G^+(T_s) = [\Delta H^+ + K \delta(T_0, t=0) - K \Delta C_p^* T_0] - T_s [\Delta S^+ - K \Delta C_p^*] \quad (5-16)$$

Pour cette température T_s , ΔG^+ présente une variation linéaire avec T_s .

$$\Delta G^+(T_s) = A + B T_s \quad (5-17)$$

Essayons de tirer parti de cette linéarité pour atteindre les coefficients A et B par confrontation du modèle avec l'expérience.

Puisque, pour toute valeur de $T \leq T_s$, la dissipation reste bloquée, la forme du spectre initial reste la même (mis à part un glissement collectif sur l'échelle de temps). On peut donc retenir à priori la forme du spectre d'équilibre pour initier la simulation du recuit (figure(4-2) page 109). Dans cette approximation, tout ensemble de paramètres ΔH^+ , ΔS^+ et K

qui conduit à l'apparition de la dissipation à T_s (pour une vitesse donnée), conduit également à une valeur raisonnable de ΔG^+ associée au processus le plus lent. On peut donc construire l'ensemble $\{\Delta G^+ ; T_s ; q\}$ par confrontation directe entre simulations pour diverses valeurs de ΔG^+ et expériences. Selon le modèle, on devrait observer une relation linéaire entre $\Delta G^+(T_s)$ et $T_s(q)$.

Examinons les simulations effectuées dans les conditions suivantes :

a) paramètres utilisés pour construire les courbes "pseudo-expérimentales" (figure (5-2))

- $\Delta C_p^* = 5 \text{ J/Mol.at.K}$
- $\Delta H^+ = 180\,000 \text{ J/Mol.at.}$
- $\Delta S^+ = 45 \text{ J/Mol.at.K}$
- $K = -1$
- $\delta(T_0, t=0) = 2000 \text{ J/Mol}$

les valeurs $T_s(q)$ observées sur ces courbes sont répertoriées dans le tableau (5-1)

Tableau (5-1)

q (K/min)	T_s
5	386,5
10	398,5
20	403,8
40	409,4
60	418,4
100	422,7

b) Estimations de $\Delta G^+(T_s)$

A titre d'exemple, la figure(5-3) reproduit quelques unes des tentatives effectuées pour optimiser $\Delta G^+(T_s)$ pour $q=10 \text{ K/min.}$

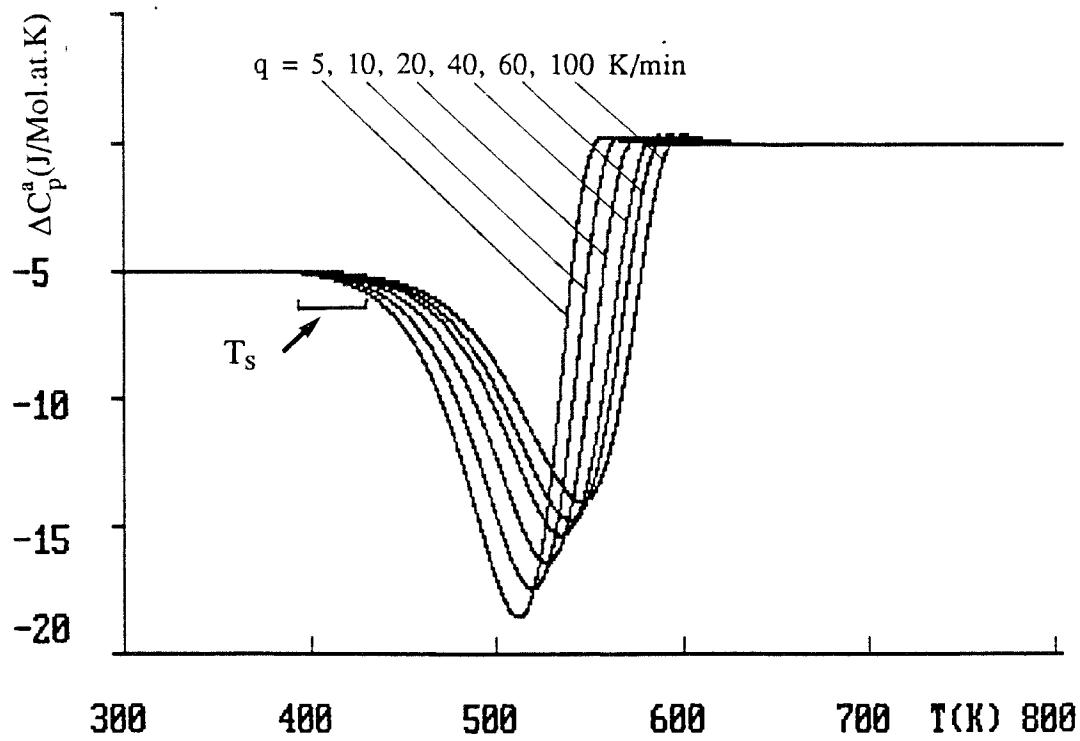


Figure (5-2)

Courbes de chaleur spécifique apparentes ΔC_p^a
utilisées comme courbes "pseudo-expérimentales".
 $q = 5, 10, 20, 60, 100$ K/min.

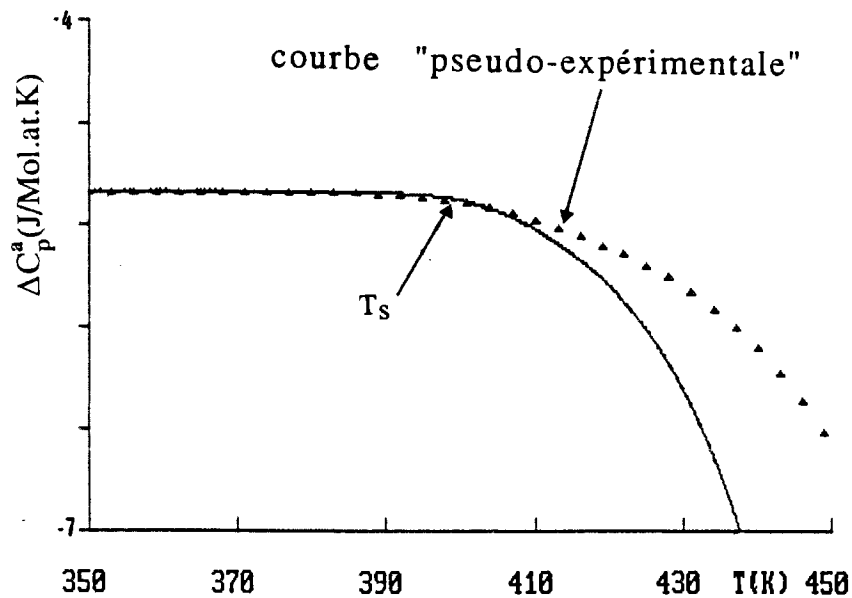


Figure (5-3)

Tentative de détermination de l'enthalpie libre d'activation ΔG^+ par
simulation, cas d'un recuit à 10 K/min.

Le tableau (5-2) rassemble les valeurs de ΔH^+ , ΔS^+ et K utilisées pour retrouver cette température T_s .

Tableau (5-2)

ΔH^+ (J/Mol.at)	241160
ΔS^+ (J/Mol.atK)	200
K	0

La figure (5-4) regroupe l'ensemble des couples $\Delta G^+(T_s)$ ainsi obtenus.

Conformément à notre analyse, ces points s'alignent sur une droite :

$$\Delta G^+(T_s) = A + B T_s$$

avec $A = 176780$

$B = -40$

Nous disposons alors de deux équations :

$$A = (\Delta H^+ + K \delta(T_0, t=0) - K \Delta C_p^* T_0) \quad (5-18)$$

$$B = - (\Delta S^+ + K \Delta C_p^*) \quad (5-19)$$

et dans le cas général nous avons cinq inconnues

- ΔC_p^*	= 5 J/Mol.at.K
- ΔH^+	= 180 000 J/Mol.at
- ΔS^+	= 45 J/Mol.at.K
- K	= -1
- $\delta(T_0, t=0)$	= 2000 J/Mol.at

Bien évidemment nous ne pouvons pas résoudre ce système.

Toutefois, on peut raisonnablement envisager des situations expérimentales où deux de ces paramètres peuvent être estimés indépendamment. Par exemple lorsque l'on peut atteindre T_g , il est

possible de connaître ΔC_p^* et la détermination de ΔH^+ est également possible par l'analyse de $\text{Log}(q)=f(1/T_g)$ (voir paragraphe suivant).

Lorsqu'au contraire, on ne peut pas observer T_g à cause de la cristallisation par exemple, il est tout de même parfois possible d'estimer ΔC_p^* et $\delta(T_0, t=0)$ par intégration de la courbe expérimentale $\Delta C_p^a(T)$ figure (5-5) en application de la relation (5-11) :

$$0 \approx \delta(T_g^{\text{estimé}}, t) = \delta(T_0, t=0) + \Delta C_p^*(T_g^{\text{estimé}} - T_0) + \int_{T_0}^{T_g^{\text{estimé}}} (C_p^a(T, t) - \Delta C_p^{*, g}) dT$$

T_g , T_0 , ΔC_p^* , et l'intégrale sont estimés à partir des expériences.

Quoiqu'il en soit, on peut donc essayer de traiter le cas où il reste seulement trois inconnues dans notre système de deux équations.

Nous proposons donc d'exprimer deux de ces inconnues en fonction de la troisième, cette dernière sera alors considérée comme un paramètre test.

Nous utilisons l'ensemble des points expérimentaux des courbes "pseudo expérimentales" $\Delta C_p^a(T)$ pour optimiser ce paramètre test. Par exemple nous avons choisi de traiter ici le cas où $\delta(T_0, t=0)$ et ΔC_p^* sont connus.

La figure (5-6) montre en illustration l'accord observé entre "pseudo-expérience" et optimisation après avoir obtenu la convergence par itération sur les paramètres ΔH^+ , ΔS^+ et K (tableau 5-3)

tableau (5-3)

paramètres "pseudo-expérience"	paramètres obtenus par optimisation
$\Delta H^+ = 180000 \text{ J/Mol.at}$	$\Delta H^+ = 180140 \text{ J/Mol.at}$
$\Delta S^+ = 45 \text{ J/Mol.at.K}$	$\Delta S^+ = 44,8 \text{ J/Mol.at.K}$
$K = -1$	$K = -0,95$

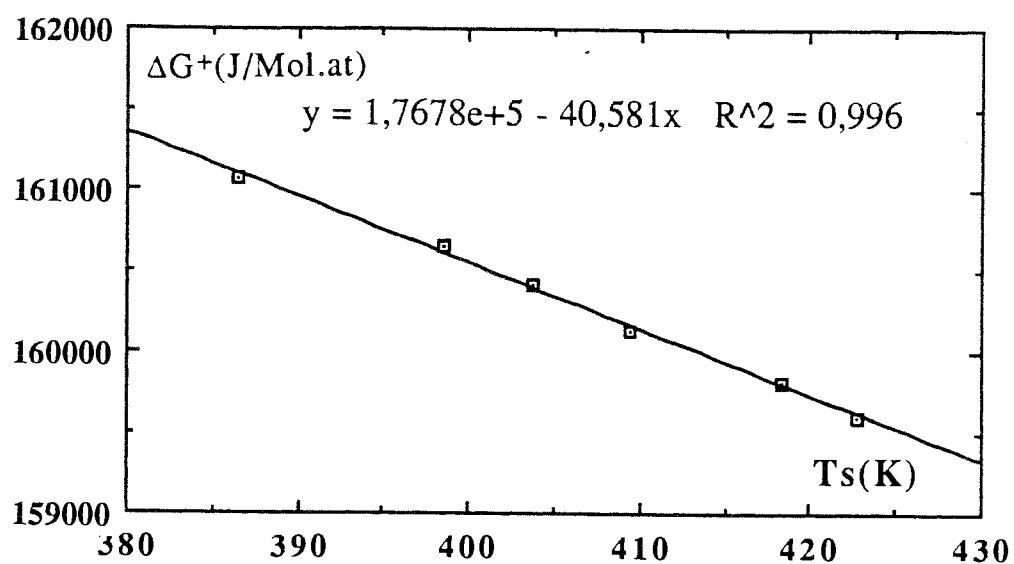


Figure (5-4)

Représentation d'enthalpie libre d'activation ΔG^+ en fonction de T_s .

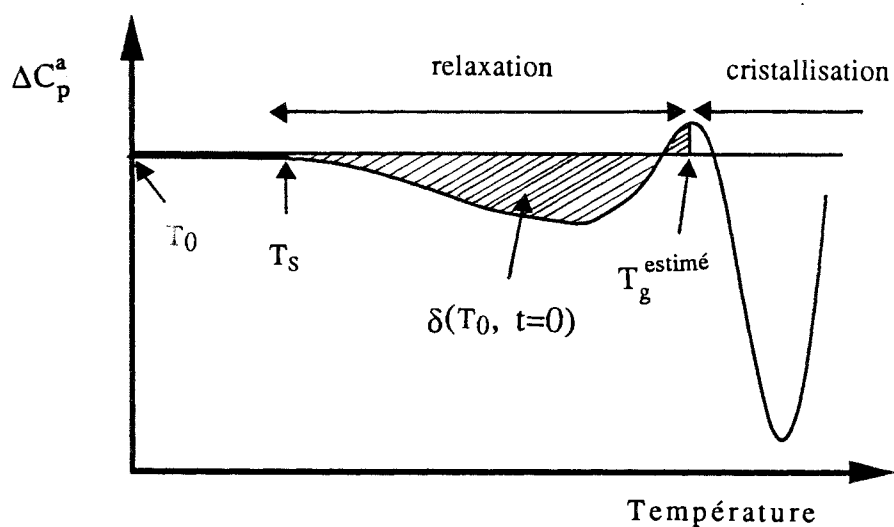


Figure (5-5)

Schématisation de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a dans la zone de relaxation et de cristallisation.

L'accord est tout à fait satisfaisant. La méthode semble donc valable sur le plan de l'analyse du modèle. Nous verrons toutefois que la confrontation avec l'expérience n'est pas aussi aisée dans la mesure où $T_s(q)$ est obtenue avec une faible précision comparée aux variations de T_s avec q .

I-3 Informations spécifiques contenues dans la fin de la relaxation à la température T_g .

I-3-1 Déterminations de ΔH^+ et ΔS^+ par ajustement de ΔG^+ à T_g .

Comme nous l'avons déjà indiqué, la relation générale :

$$\Delta G^+(T,t) = \Delta H^+ - T \Delta S^+ + K \delta(T_0, t=0) + K \Delta C_p^*(T - T_0) + K \int_{T_0}^T (C_p^a(T',t) - C_p^{*,g}) dT' \quad (5-12)$$

devient à T_g :

$$\Delta G^+(T_g) = \Delta H^+ - T_g \Delta S^+ \quad (5-20)$$

avec
$$\tau_N(T_g) = \frac{h}{k T_g} \exp\left(\frac{\Delta G^+(T_g)}{R T_g}\right) \quad (5-21)$$

Physiquement, pour une vitesse de trempe q donnée, T_g^{trempe} correspond au moment où le processus le plus lent ne peut plus compenser l'écart à l'équilibre imposé par la trempe.

De même, lors d'un recuit à la même vitesse q , T_g^{recuit} correspond au retour à l'équilibre pour le processus le plus lent.

On doit donc s'attendre à ce que T_g^{trempe} et T_g^{recuit} soient identiques pour la même vitesse imposée q .

Nous avons vérifié cette identité $T_g^{\text{trempe}} = T_g^{\text{recuit}}$ (à q identique) avec les paramètres suivant

- ΔC_p^* = 10 J/Mol.at.K
- ΔH^+ = 200 000 J/Mol.at
- ΔS^+ = 60 J/Mol.at.K
- K = -3
- $\delta(T_0, t=0)$ = 2000 J/Mol.at

Le tableau (5-4) consigne les résultats observés.

Tableau (5-4)

$ q $ (K/min)	$T_g^{\text{trempe}} = T_g^{\text{recuit}}$ (K)
5	603
10	613
20	624
40	635
60	642
70	645

Cette remarque est importante : en effet, il est aisé de transposer à T_g la méthode exposée au paragraphe précédent pour le début de la relaxation T_s : partant de la forme connue du spectre d'équilibre, on cherchait la valeur de ΔG^+ à T_s par analyse de la position du spectre de relaxation sur l'échelle de temps ; de même on peut conduire une analyse comparable à partir de la trempe simulée en observant T_g . La figure (5-7) résume ces deux approches.

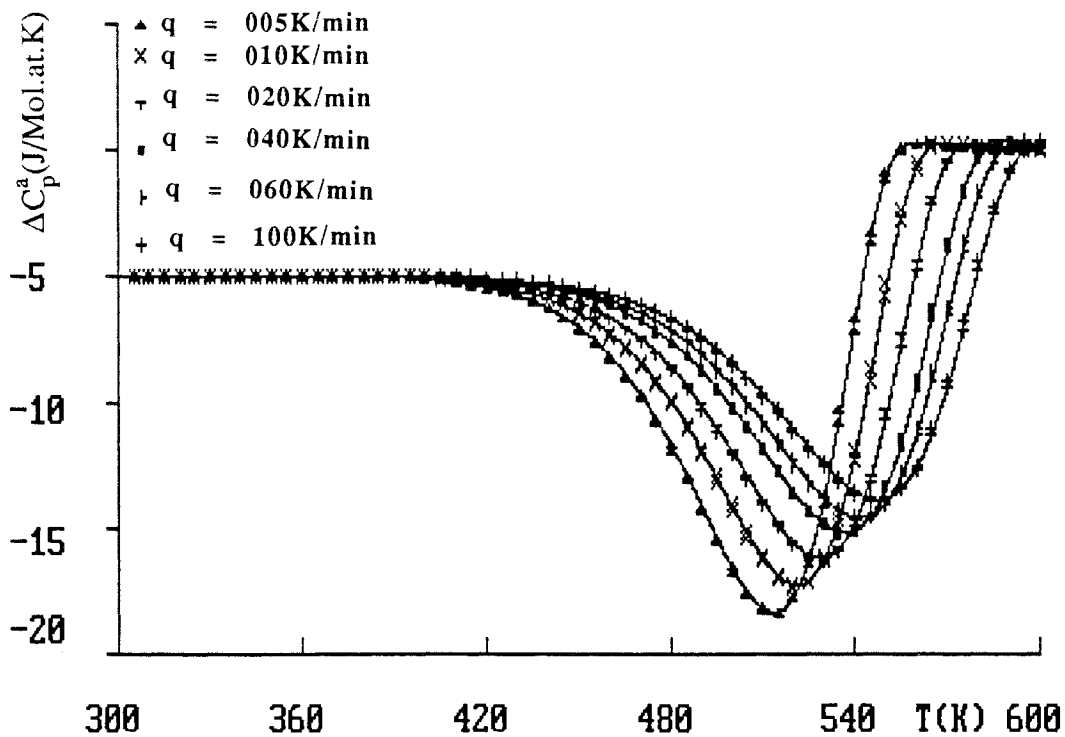


Figure (5-6)

Chaleur spécifique apparente ΔC_p^a
 en fonction de la température :
 courbes "pseudo-expérimentales" (Δ $\times$ τ $\blacksquare$ $\star$ $+$)
 courbes théoriques. (—)

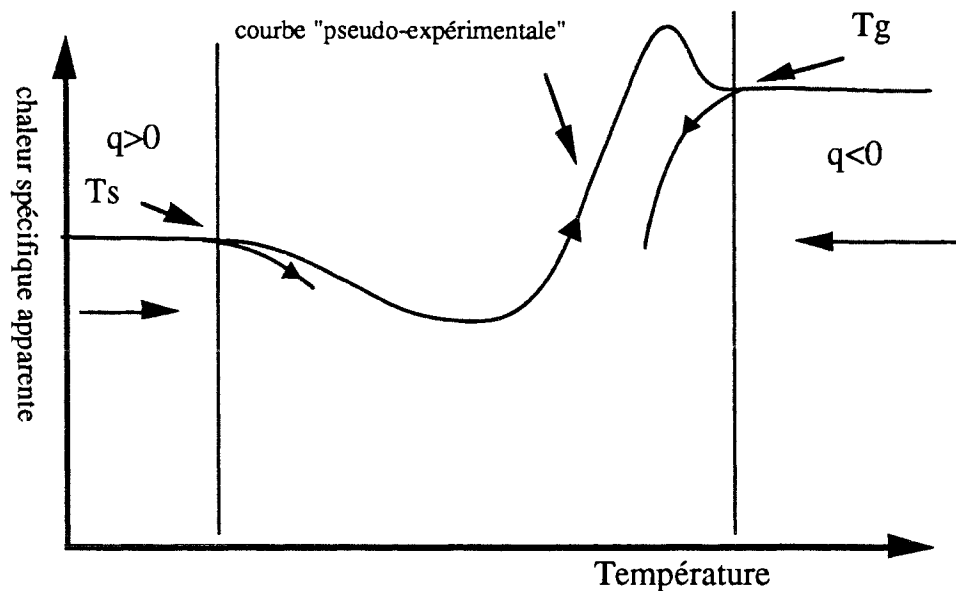


Figure (5-7)

Représentation schématique des principaux températures utilisées pour
 déterminer les paramètres du modèle DNLR.

Nous avons choisi arbitrairement

$$\begin{aligned} - \Delta C_p^* &= 5 \text{ J/Mol.at.K} \\ - \Delta S^+ &= 200 \text{ J/Mol.at.K} \\ - K &= 0 \end{aligned}$$

et ajusté ΔH^+ de façon à retrouver les températures de transitions vitreuses modélisées précédemment.

La figure (5-8) montre le diagramme $\Delta G^+(T_g(q))$ ainsi obtenu.

Les coefficients de la droite s'identifient directement à ΔH^+ et ΔS^+

$$\begin{aligned} - \Delta H_{\text{cal}}^+ &= 200\,680 \text{ J/Mol.at} \\ - \Delta H^+ &= 200\,000 \text{ J/Mol.at (utilisé pour construire } T_g^{\text{recuit}}) \\ - \Delta S_{\text{cal}}^+ &= 61 \text{ J/Mol.at.K} \\ - \Delta S^+ &= 60 \text{ J/Mol.at.K (utilisé pour construire } T_g^{\text{recuit}}) \end{aligned}$$

I-3-2 Détermination de l'enthalpie d'activation ΔH^+ par analyse de $T_g(q)$

Partons de l'équation cinétique (5-1) :

$$\Delta C_p^a(t) = \frac{1}{q} \left(\frac{d\delta(t)}{dt} \right) = \Delta C_p^* - \frac{1}{q \exp\left(\frac{K\delta(t)}{R T(t)}\right)} \sum_{j=1}^N \frac{\delta_j(t)}{h \frac{1}{kT(t)} \exp\left(\frac{\Delta H^+ - T(t)\Delta S_j^+}{R T(t)}\right)} \quad (5-22)$$

A la température de transition vitreuse ($T=T_g$), nous avons

$$\Delta C_p^a(T_g) = 0 \text{ et } \delta(T_g) = 0 \text{ (figure (5-9))}$$

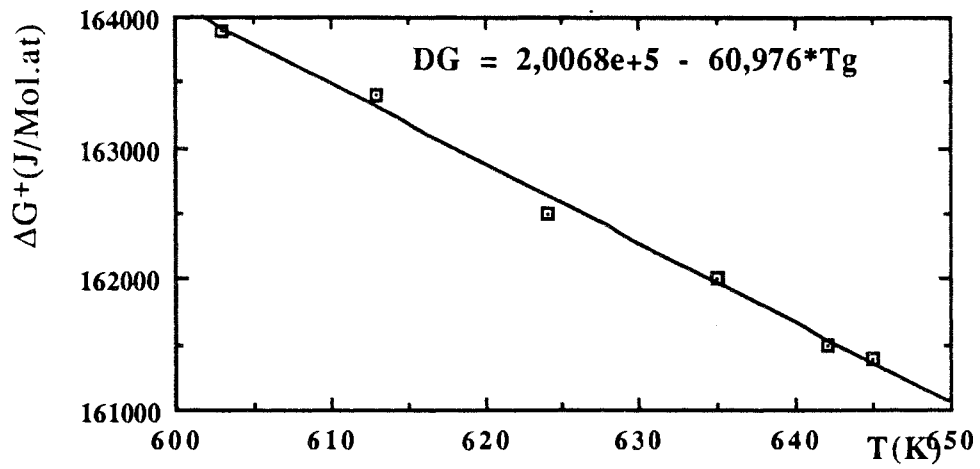


Figure (5-8)

Représentation d'enthalpie libre d'activation ΔG^+ en fonction de T_g .

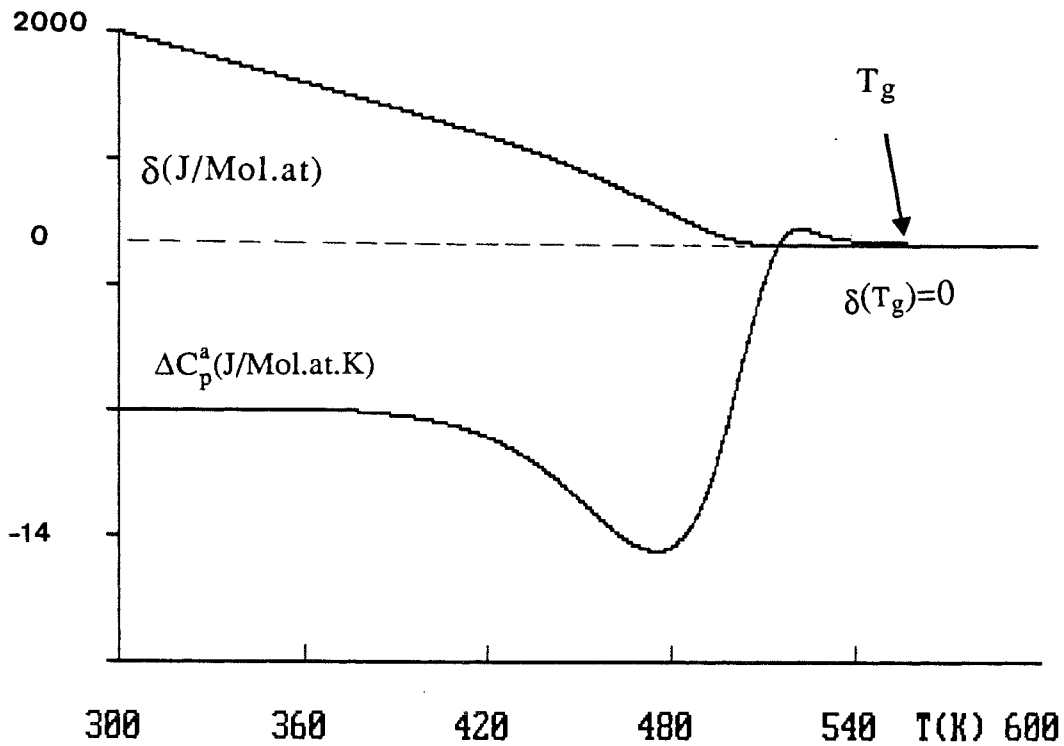


Figure (5-9)

Schématisation de l'écart à l'équilibre δ

et de la chaleur spécifique apparente ΔC_p^a , en fonction de la température.

L'équation (5-22) devient alors :

$$0 = \Delta C_p^* - \frac{1}{q} \sum_{j=1}^N \frac{\delta_j(T_g)}{\frac{h}{kT_g} \exp\left(\frac{\Delta H^+ - T_g \Delta S_j^+}{R T_g}\right)} \quad (5-23)$$

Par transformation logarithmique nous obtenons :

$$\text{Log}(\Delta C_p^*) + \text{Log}(q) = -\text{Log}\left(\frac{h}{k}\right) - \text{Log}\left(\frac{1}{T_g}\right) - \frac{\Delta H^+}{R T_g} + \text{Log}\left(\sum_{j=1}^N \frac{\delta_j(T_g)}{\exp\left(\frac{-\Delta S_j^+}{R}\right)}\right) \quad (5-24)$$

En pratique, on prend :

$$\frac{\Delta S_j^+}{R} = \frac{\Delta S^+}{R} - \text{Log} \frac{\tau_j^{\text{eq}}(T_g)}{\tau_N^{\text{eq}}(T_g)} \quad (5-25)$$

($\Delta S^+ = \Delta S_N^+$ correspond au processus j le plus lent que l'on a déjà baptisé processus N)

En tenant compte de l'équation (5-25), dérivons la relation (5-24) par rapport à $\text{Log}(q)$:

$$1 = -\frac{d\text{Log}\left(\frac{1}{T_g}\right)}{d\text{Log}(q)} - \frac{\Delta H^+}{R} \frac{d\left(\frac{1}{T_g}\right)}{d\text{Log}(q)} + \frac{d\text{Log} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\delta_j(T_g)}{\tau_j^{\text{eq}}(T_g)}\right)}{d\text{Log}(q)} \quad (5-26)$$

$$\Delta H^+ = -R \frac{\left[1 + \frac{d\text{Log}\left(\frac{1}{T_g}\right)}{d\text{Log}(q)} - \frac{d\text{Log} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\delta_j(T_g)}{\tau_j^{\text{eq}}(T_g)} \right)}{d\text{Log}(q)} \right]}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} \quad (5-27)$$

Nous portons sur le tableau (5-5) les valeurs (calculées par simulation)

de $\sum_{j=1}^N \left(\frac{\delta_j(T_g)}{\tau_j^{\text{eq}}(T_g)} \right)$ en fonction de la vitesse q à T_g . Nous constatons que ce terme reste sensiblement constant, sa dérivée est donc quasiment nulle.

Tableau (5-5)

$q(\text{K/min})$	$\sum_{j=1}^N \left(\frac{\delta_j(T_g)}{\tau_j^{\text{eq}}(T_g)} \right) * 10^5$
1	1,450
5	1,503
10	1,735
20	1,609
40	1,522
50	1,598
80	1,466
100	1,544

Par ailleurs Le terme $\frac{d\text{Log}\left(\frac{1}{T_g}\right)}{d\text{Log}(q)}$, de l'ordre de 10^{-2} (figure (5-10)) sera négligeable et nous obtenons finalement :

$$\Delta H^+ \approx -R \frac{d\text{Log}(q)}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} \quad (5-28)$$

La figure (5-11) représente le graphe $\text{Log}(q) = f(1/T_g)$. Pour une valeur de $\Delta H^+ = 240\,000$ J/Mol.at introduite arbitrairement lors du calcul, nous retrouvons une pente ΔH^+ voisine de 244 000 J/Mol.at.

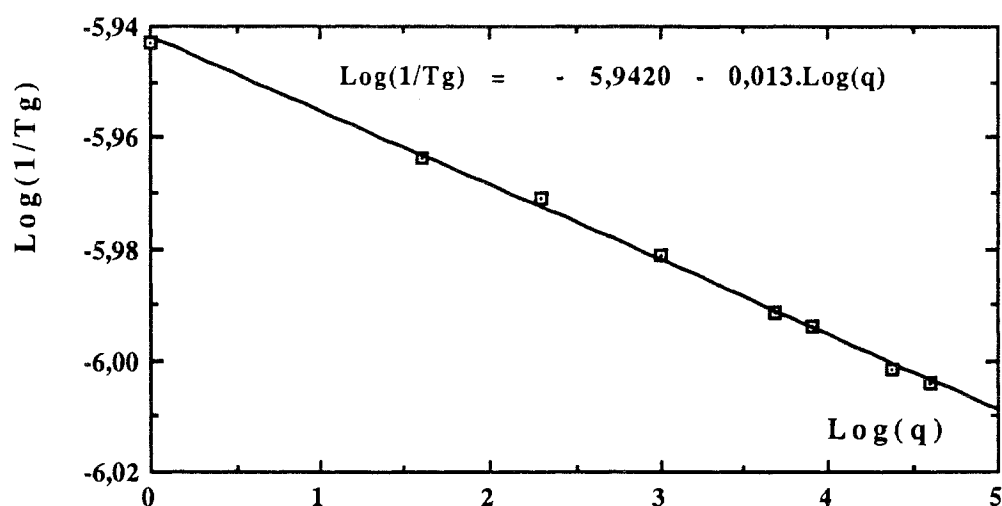


Figure (5-10)
Représentation de $\text{Log}(1/T_g)$ en fonction de $\text{Log}(q)$.

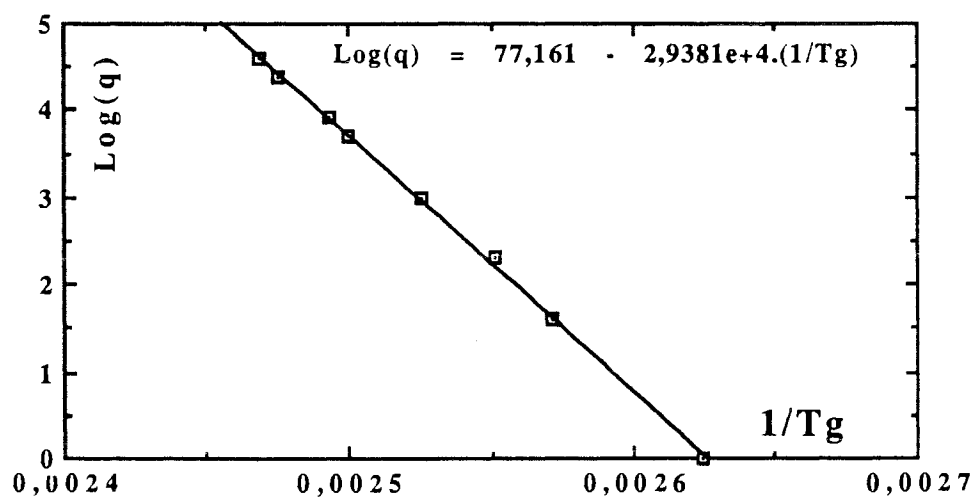


Figure (5-11)
Représentation de $\text{Log}(q)$ en fonction de $1/T_g$.

Cette formulation de ΔH^+ était déjà proposée antérieurement par d'autres auteurs, à partir d'approches différentes (/0-8, 5-1/).

Les simulations démontrent que la connaissance des valeurs de T_g obtenues pour plusieurs vitesses de chauffage q permet de déterminer l'enthalpie d'activation ΔH^+ . Pour ce faire, il est donc indispensable d'atteindre expérimentalement ces valeurs de T_g avec une bonne précision.

Soulignons que les verres métalliques sont souvent le siège de phénomènes de cristallisation au voisinage de T_g . Dans ce cas, cette transition de phase masque la transition vitreuse et la méthode n'est plus applicable. Les verres métalliques étudiées dans la partie expérimentale de ce mémoire en sont une illustration.

BIBLIOGRAPHIE

- 5 - 1 A.J. KOVACS, J. Appl. Polymer Sci. Special Issue on Physical Aging Processes in Molecular and Atomic Glasses. Ed. W.M. Prest, Jr., 12th NATAS Conference, Sept. 1983, 25-29, Williamsburg, Va.

TENTATIVE DE MODELISATION
DU COMPORTEMENT DE LA
CHALEUR SPECIFIQUE
APPARENTE $\Delta C_p(T,t)$ POUR UN
ALLIAGE (Se₈₅Te₁₅)₉₀Ge₁₀

**Tentative de modélisation du comportement de la chaleur
spécifique apparente $\Delta C_p^a(T,t)$ pour un alliage
(Se₈₅Te₁₅)₉₀Ge₁₀**

Il ne nous a pas été possible de modéliser le comportement des verres métalliques étudiés expérimentalement dans ce travail en appliquant cette méthode : la cristallisation de ces alliages masque la transition vitreuse.

L'analyse du paragraphe précédent montre bien la difficulté d'obtenir, à partir d'informations expérimentales incomplètes, les paramètres du modèle. La validité du principe de la méthode proposée, a été vérifiée à partir de données "pseudo-expérimentales exactes" et complètes.

En pratique cependant, la très grande incertitude expérimentale sur la détermination des températures T_s et T_g , conduit seulement à des ordres de grandeurs des paramètres recherchés.

Ainsi lorsque ΔC_p^ , $\delta(T_0, t=0)$ et $T_g(q)$ ne peuvent pas être obtenus indépendamment de la méthode basée sur l'observation de $T_s(q)$, il est malheureusement impossible dans l'état actuel du travail d'accéder aux paramètres du modèle à partir d'analyses anisothermes.*

Nous avons eu l'opportunité de traiter des expériences calorimétriques, plus favorables, réalisées sur l'alliage (Se₈₅Te₁₅)₉₀Ge₁₀. Ces mesures ont été obtenues avec un D.S.C 7 Perkin Elmer par Mme E. Illekova lors d'un stage dans le laboratoire "Grup de Fisica dels Materials" dirigé par Mme le Pr M.T. Clavaguera et Mr le Pr D. Baro à l'Université de Barcelone.

Pour ces alliages, la cristallisation est suffisamment séparée de la relaxation : il est possible d'observer les diverses valeurs de $T_g^{\text{recuit}}(q)$ et de pratiquer des cycles réversibles trempes/recuits de part et d'autre de T_g . La figure (6-1) montre les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons préalablement recuit au delà de T_g puis trempés dans le microcalorimètre à la vitesse de 20 K/min.

I Estimation des paramètres du modèle.

I-1 Détermination de ΔC_p^*

Une simple "lecture" directe sur les données expérimentales conduit à $\Delta C_p^* = 15,2 \text{ J/Mol.at.K}$.

I-2 Analyse de $T_g(q)$.

I-2-1 Détermination de ΔH^+ .

La précision du D.S.C 7 sur la mesure de C_p est de l'ordre de $\pm 2\%$. Pour la valeur $C_p^a = 42 \text{ J/Mol.at.K}$ à T_g , l'imprécision probable est donc de l'ordre de $\pm 1 \text{ J/Mol.at.K}$. La détermination de T_g se fera avec une approximation qui conduira à une barre d'erreur voisine de 10 K. Les estimations de ΔH^+ et ΔS^+ seront donc très difficiles par cette voie.

Toutefois pour approcher ΔH^+ et ΔS^+ nous exploitons ici la relation

$$\Delta H^+ \approx - R \frac{d\text{Log}(q)}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)}$$

la figure (6-2) montre la grande dispersion des résultats expérimentaux sous la forme $\text{Log}(q)=f(1/T_g)$.

La pente de la droite moyenne est estimée à $\Delta H^+ = 150\,000 \text{ J/mol at.}$

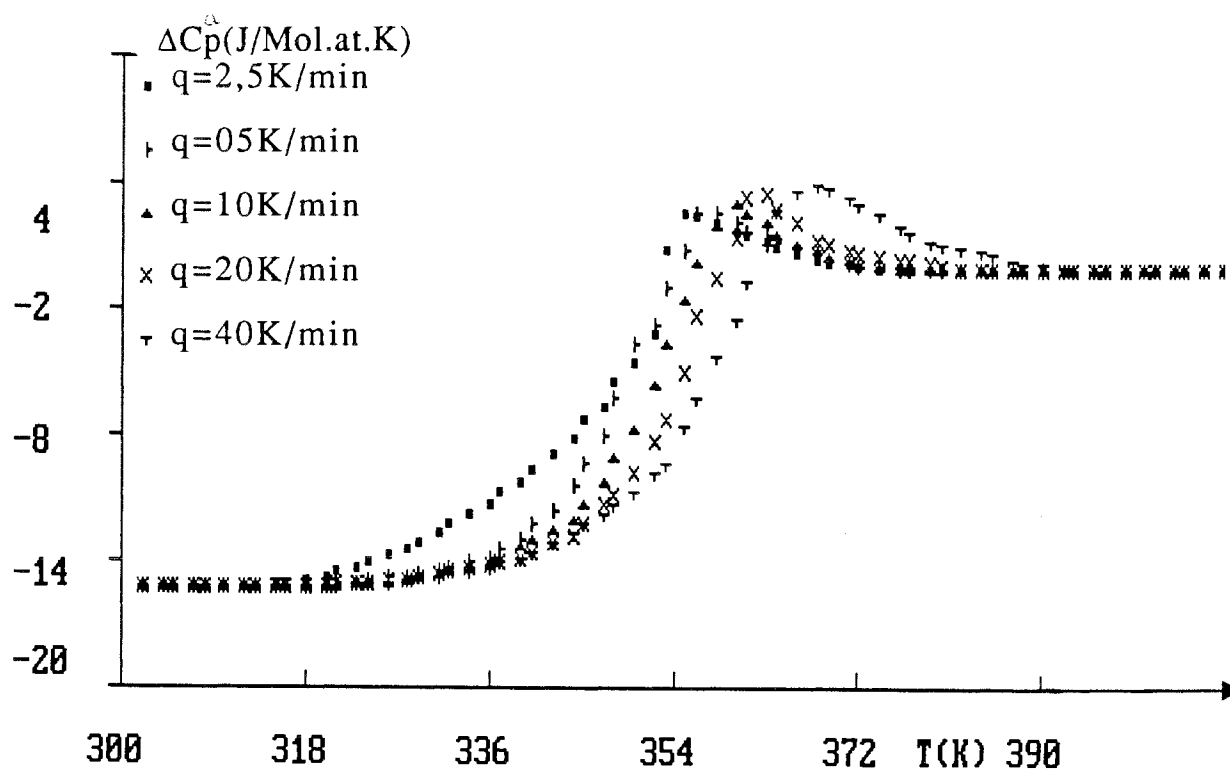


Figure (6-1)

Résultats expérimentaux :
chaleur spécifique apparente de l'alliage $(\text{Se}_{85}\text{Te}_{15})_{90}\text{Ge}_{10}$.

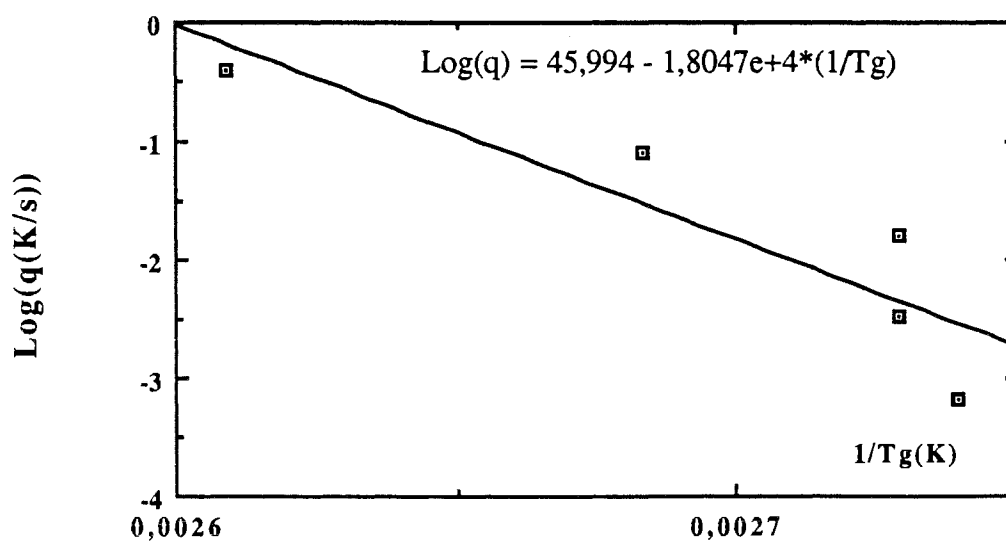


Figure (6-2)

Détermination de ΔH_{L}^+ à partir de la droite $\log(q) = f(1/T_g)$

I-2-2 Détermination de ΔS^+

Nous utilisons ici la méthode qui consiste à rechercher les valeurs de $\Delta G^+(T_g(q))$ qui, lors d'une trempe simulée, conduisent à la valeur de $T_g^{\text{recuit}}(q)$ expérimentale.

La figure (6-3) montre le diagramme $\Delta G^+(T_g(q))$ ainsi obtenu. Ici également il est clair que la faible précision ne permet pas de fixer avec certitude les coefficients de la droite.

Nous trouvons :

$$\Delta H^+ = 145\,000 \text{ J/mol.at}$$

$$\Delta S^+ = 143 \text{ J/mol.at K}$$

I-3 Essais des paramètres et amélioration des estimations

Malgré l'incertitude sur ces coefficients, nous tentons une première simulation avec :

$$\begin{aligned} - \Delta C_p^* &= 15,2 \text{ J/Mol.at.K} \\ - \Delta H^+ &= 145\,000 \text{ J/Mol.at} \\ - \Delta S^+ &= 143 \text{ J/Mol.at.K} \\ - K &= 0 \end{aligned}$$

Le choix à priori de $K=0$ ne doit pas affecter les valeurs de T_g puisque la non-linéarité s'évanouit au voisinage de l'équilibre. La figure(6-4) permet de comparer les simulations aux expériences.

Si les valeurs de $T_g(q)$ présentent globalement un accord satisfaisant (excepté pour un chauffage à 40 K/min) l'ensemble des réponses simulées est en désaccord total avec l'expérience.

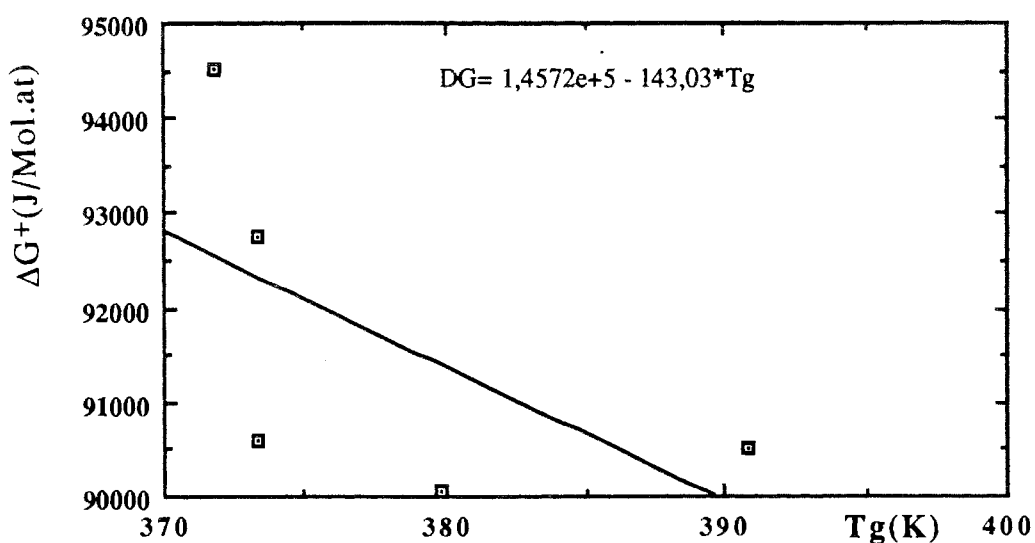


Figure (6-3)

Evolution de l'enthalpie libre d'activation ΔG^+ , simulée, en fonction de la température de transition vitreuse T_g .

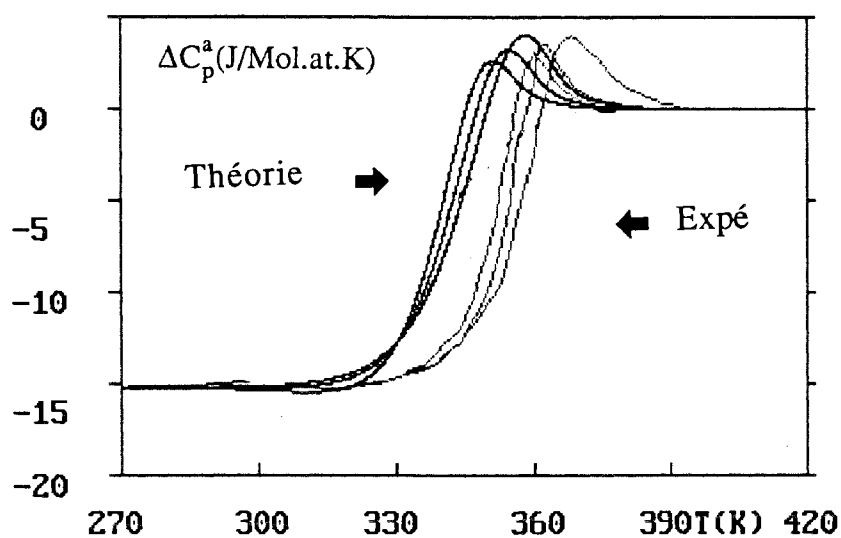


Figure (6-4)

Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques, calculés avec les paramètres suivants :

$$\Delta H^+ = 145000 \text{ J/mol.at}, \Delta S^+ = 143 \text{ J/mol.at.K et } K = 0.$$

Toutefois remarquons que les intensités calculées des pics endothermiques sont compatibles avec l'expérience. Remarquons également sur la figure (6-5) représentant $\Delta G^+(T_g)$ que nos informations "expérimentales" sont très "groupées" au voisinage de 380 K. De plus elles présentent une dispersion importante liée à la difficulté d'estimer T_g avec précision à partir des mesures calorimétriques. Dans ces conditions le choix des paramètres ΔS^+ et ΔH^+ par une méthode de moindre carré peut conduire à des résultats erronés. Ceci explique le désaccord enregistré pour les simulations déduites de ces calculs.

Toutefois la zone $\Delta G^+(T_g(q))$ caractérisée à la fois par les valeurs expérimentales de $T_g(q)$ et par les valeurs de $\Delta G^+(T_g(q))$ simulées lors du refroidissement à la vitesse q , constitue une sorte de "pivot" raisonnable pour la droite

$$\Delta G^+(T_g(q)) = \Delta H^+ - T_g(q) \Delta S^+$$

Choisissons par exemple la valeur "limite" $\Delta H^+ = 225000$ J/mol at, les données $\Delta G^+(T_g(q))$ conduisent alors à $\Delta S^+ = 355$ J/mol.at K.

La figure (6-6) présente les simulations réalisées avec ces paramètres. Comme on pouvait le prévoir, les valeurs de T_g sont toujours raisonnables et les courbes $\Delta C_p^a(T,t)$ se trouvent au voisinage des courbes expérimentales. Observons ici que le maximum du pic endothermique pour la courbe simulée à $q = 40$ K/min dépasse la valeur expérimentale de 2 J/Mol at. Nous avons retenu à priori une incertitude expérimentale ± 1 J/mol.at.K. Nous cherchons donc à améliorer ce résultat en diminuant la valeur de ΔH^+ .

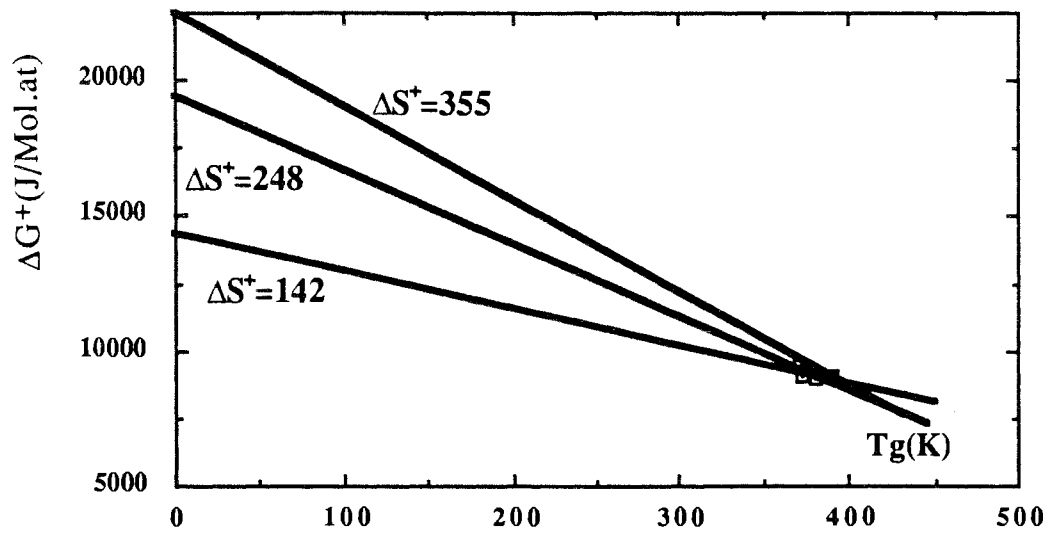


Figure (6-5)

Estimations de ΔH^+ et ΔS^+ en utilisant les points $(\Delta G^+, T_g)$ comme pivot pour la droite.

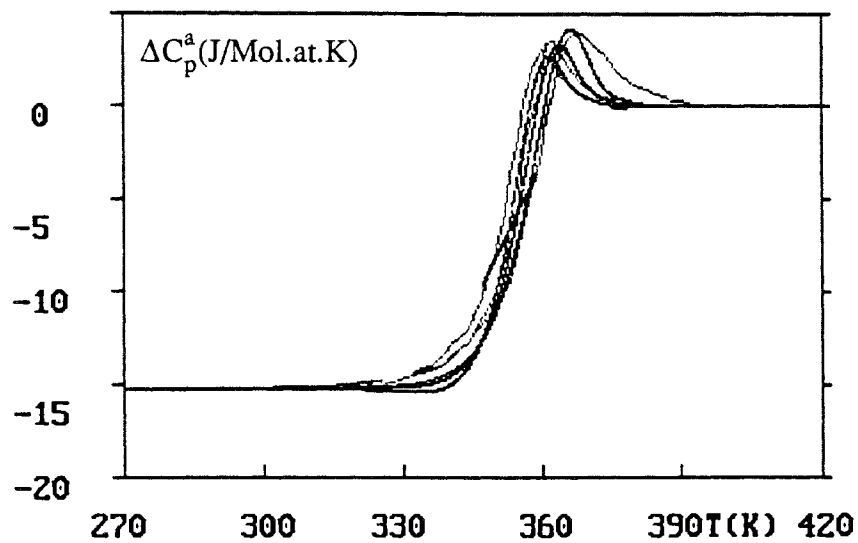


Figure (6-6)

Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques, calculés avec les paramètres suivants :

$$\Delta H^+ = 225000 \text{ J/mol.at}, \Delta S^+ = 355 \text{ J/mol.at.K et } K = 0.$$

I-4 Analyse simultanée des 3 anisothermes q=10,20 et 40 K/min

Nous avons choisi ici de ne pas prendre en compte les expériences réalisées à 2,5 et 5 K/min car elles présentent "à priori" des évolutions intuitivement inattendues par rapport aux évolutions observées pour les trois vitesses précédentes. En effet on s'attendait à priori à un glissement relatif des courbes de ΔC_p^a plus progressif lorsque q varie, notamment pour les basses valeurs. Par ailleurs l'auteur des expériences, le Dr E. Illekova, accorde un crédit moindre à ces mesures.

Il semblerait optimal de retenir (après essais) les paramètres :

$$- \Delta H^+ = 185\,000 \text{ J/Mol.at}$$

$$- \Delta S^+ = 248 \text{ J/Mol.at.K}$$

pour K =0

La figure (6-7) montre les simulations obtenues dans ce cas.

L'accord n'est pas encore satisfaisant entre les données à 10, 20 et 40 K/min et les simulations correspondantes.

Pour affiner les valeurs de ΔH^+ et ΔS^+ , nous avons donc choisi de réaliser des simulations avec diverses valeurs au voisinage de :

$$- \Delta H^+ \approx 185\,000 \text{ J/Mol.at}$$

$$- \Delta S^+ \approx 250 \text{ J/Mol.at.K}$$

Après optimisation par itérations à partir de ces données, le choix final est opéré sur la base d'une analyse de l'écart quadratique moyen entre 270 et 420 K pour l'ensemble des trois courbes expérimentales q = 10, 20 et 40 K/min. Le pas de calcul utilisé est de 0,1 K. La procédure itérative est la suivante : on choisit "arbitrairement" ΔS^+ par exemple et

on optimise alors ΔH^+ et K par boucles itératives imbriquées. On poursuit ensuite l'essai avec d'autres valeurs de ΔS^+ .

En pratique, on utilise quelques tests annexes qui permettent de ne pas explorer totalement chacune des trois boucles imbriquées dès que l'écart quadratique s'avère trop élevé ou que la position des courbes en température s'avère trop décalée par rapport à l'expérience. L'optimum est atteint en moins de 12 heures sur un micro-ordinateur IBM PC cadencés à 20 MHz avec coprocesseur arithmétique.

L'écart quadratique moyen $\langle \Delta(\Delta C_p) \rangle$ est inférieur à 0,5 J/mol at.K. Nous retenons les valeurs :

$$\begin{aligned} - \Delta C_p^* &= 15,2 \text{ J/Mol.at.K} \\ - \Delta H^+ &= 184\,000 \text{ J/Mol.at} \\ - \Delta S^+ &= 239 \text{ J/Mol.at.K} \\ - K &= -1,3 \end{aligned}$$

La figure (6-8) compare les simulations et les expériences pour $q=10, 20$ et 40K/min . La figure (6-9) permet de visualiser la "qualité" des simulations par rapport aux expériences et aux erreurs expérimentales qui leur sont associées. L'accord est tout à fait satisfaisant.

Présentons maintenant les comparaisons des courbes simulées pour les vitesses 5 et $2,5\text{K/min}$ avec les mesures expérimentales correspondantes figure (6-10). L'accord n'est pas très bon : le calcul reproduit un effet exothermique non conforme à l'expérience.

Notons que si l'on prend en compte l'ensemble des cinq expériences anisothermes, l'écart quadratique moyen $\langle \Delta(\Delta C_p) \rangle$ reste voisin et inférieur à 1 J/Mol.at.K avec cet ensemble de paramètres.

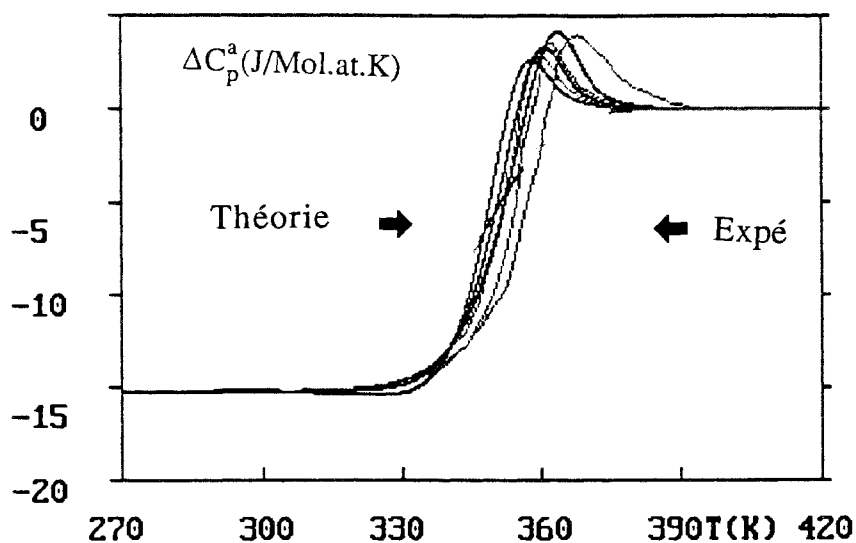


Figure (6-7)

Comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques, calculés avec les paramètres suivants :

$$\Delta H^+ = 185000 \text{ J/mol.at, } \Delta S^+ = 248 \text{ J/mol.at.K et } K = 0.$$

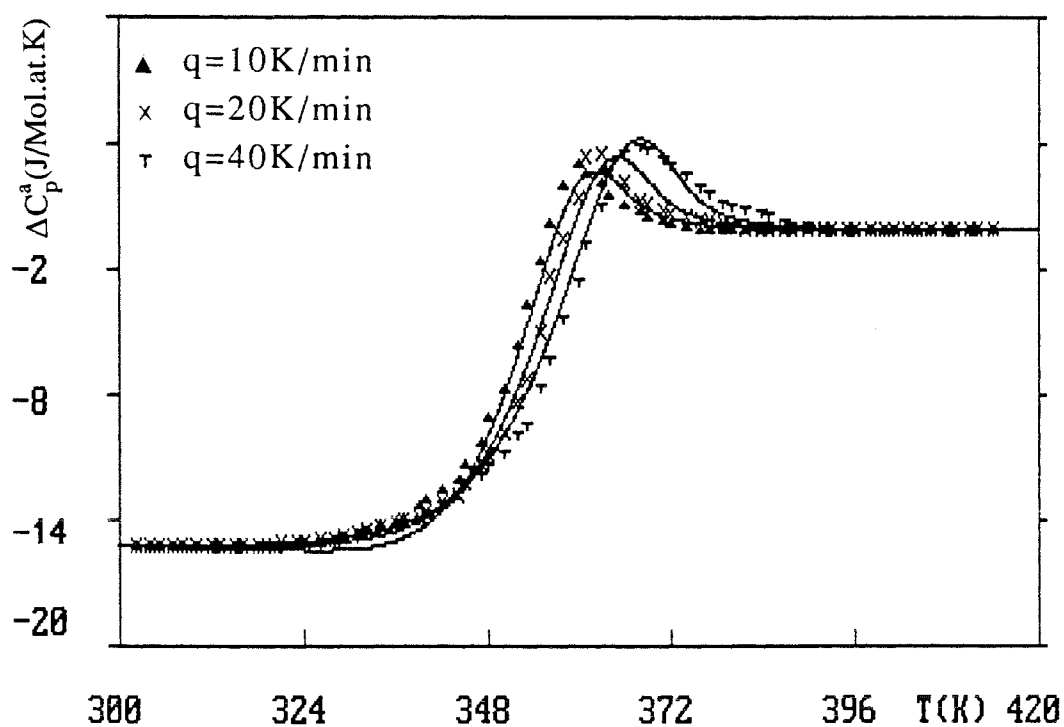


Figure (6-8)

Comparaison entre les résultats expérimentaux ($\Delta \times \tau$) et théoriques (—), calculés avec les paramètres suivants :

$$\Delta H^+ = 184000 \text{ J/mol.at, } \Delta S^+ = 239 \text{ J/mol.at.K et } K = -1,3.$$

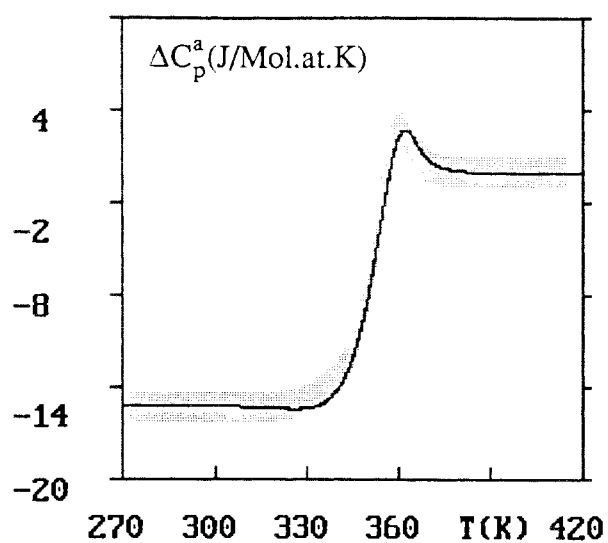
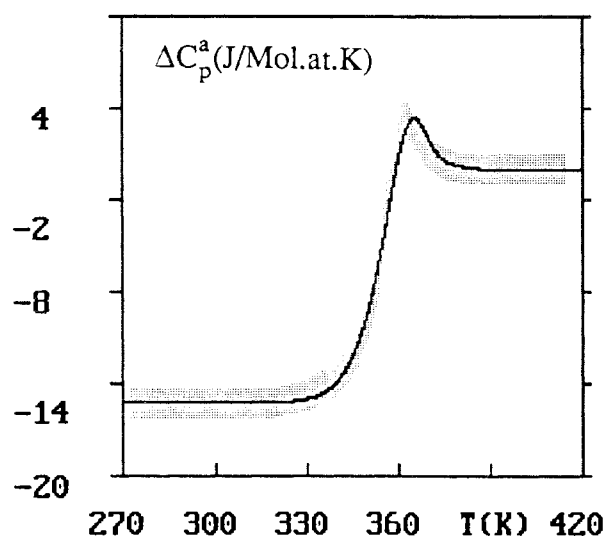


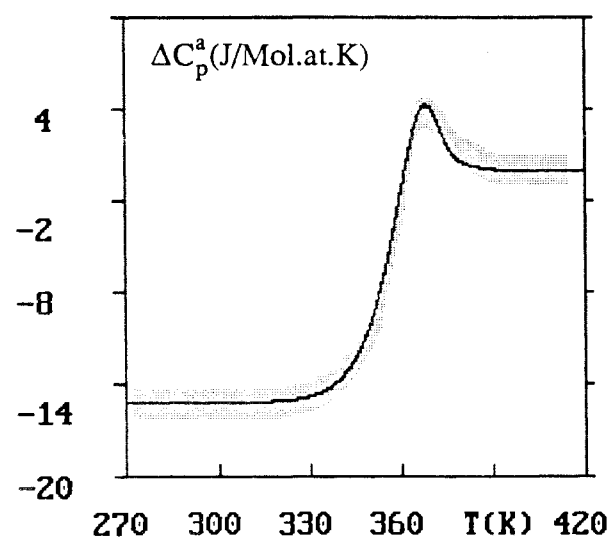
Figure (6-9)

Chaleur spécifique apparente ΔC_p^a :
comparaison des résultats
expérimentaux, en tenant compte de
leur incertitude avec les prévisions
théoriques
($\Delta H^+ = 184000 \text{ J/mol.at, K} = -1,3$ et $\Delta S^+ = 239 \text{ J/mol.at.K}$).

← $q = 10 \text{ K/min}$



← $q = 20 \text{ K/min}$



← $q = 40 \text{ K/min}$

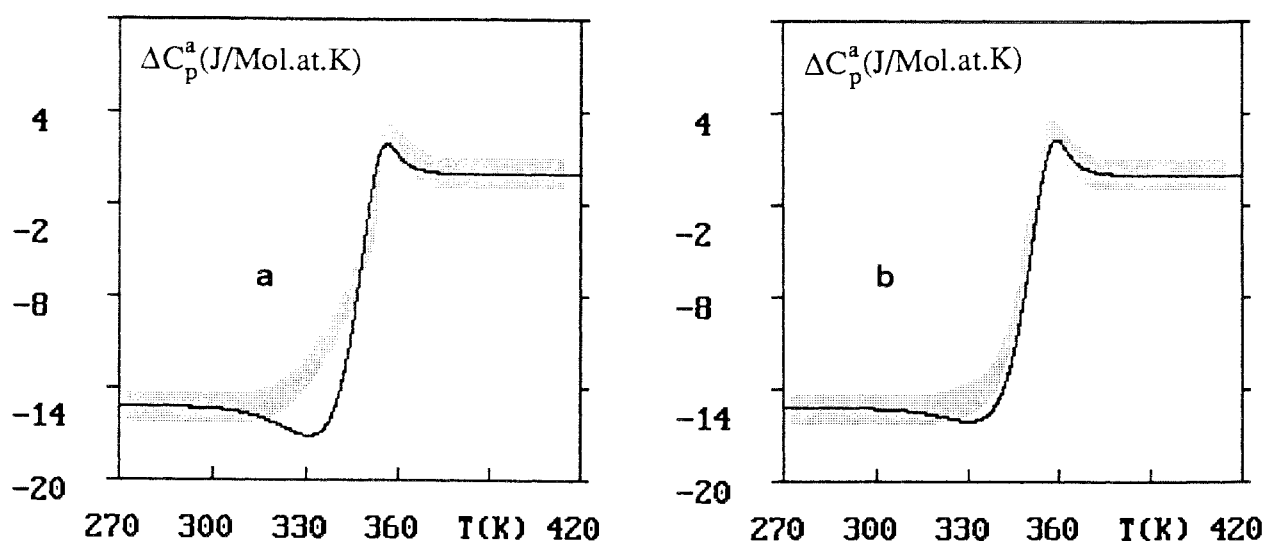


Figure (6-10)

Chaleur spécifique apparente ΔC_p^a : comparaison des résultats expérimentaux, en tenant compte de leur incertitude avec les prévisions théoriques

($\Delta H^+ = 184000$ J/mol.at, $K = -1,3$ et $\Delta S^+ = 239$ J/mol.at. K).

(a) $q=2,5$ K/min, (b) $q=5$ K/min

I-5 Analyse simultanée des cinq anisothermes $q=2,5$; 5 ; 10 ; 20 et 40 K/min

Reprenant la même procédure de calcul, nous obtenons les paramètres

$$\begin{aligned}
 -\Delta C_p^* &= 15,2 \text{ J/Mol.at.K} \\
 -\Delta H^+ &= 156\,560 \text{ J/Mol.at} \\
 -\Delta S^+ &= 162 \text{ J/Mol.at.K} \\
 -K &= 0
 \end{aligned}$$

L'écart quadratique moyen $\langle \Delta(\Delta C_p) \rangle$ reste ici encore voisin et inférieur à 1 J/Mol at. les figures (6-11-a, b, c, d et e) comparent expériences et simulations.

Il semblerait que les courbes ainsi simulées rendent moins bien compte de la réalité expérimentale, bien que leur forme reste globalement la même, en particulier on observe toujours la présence d'un effet exothermique à 2,5 K/min.

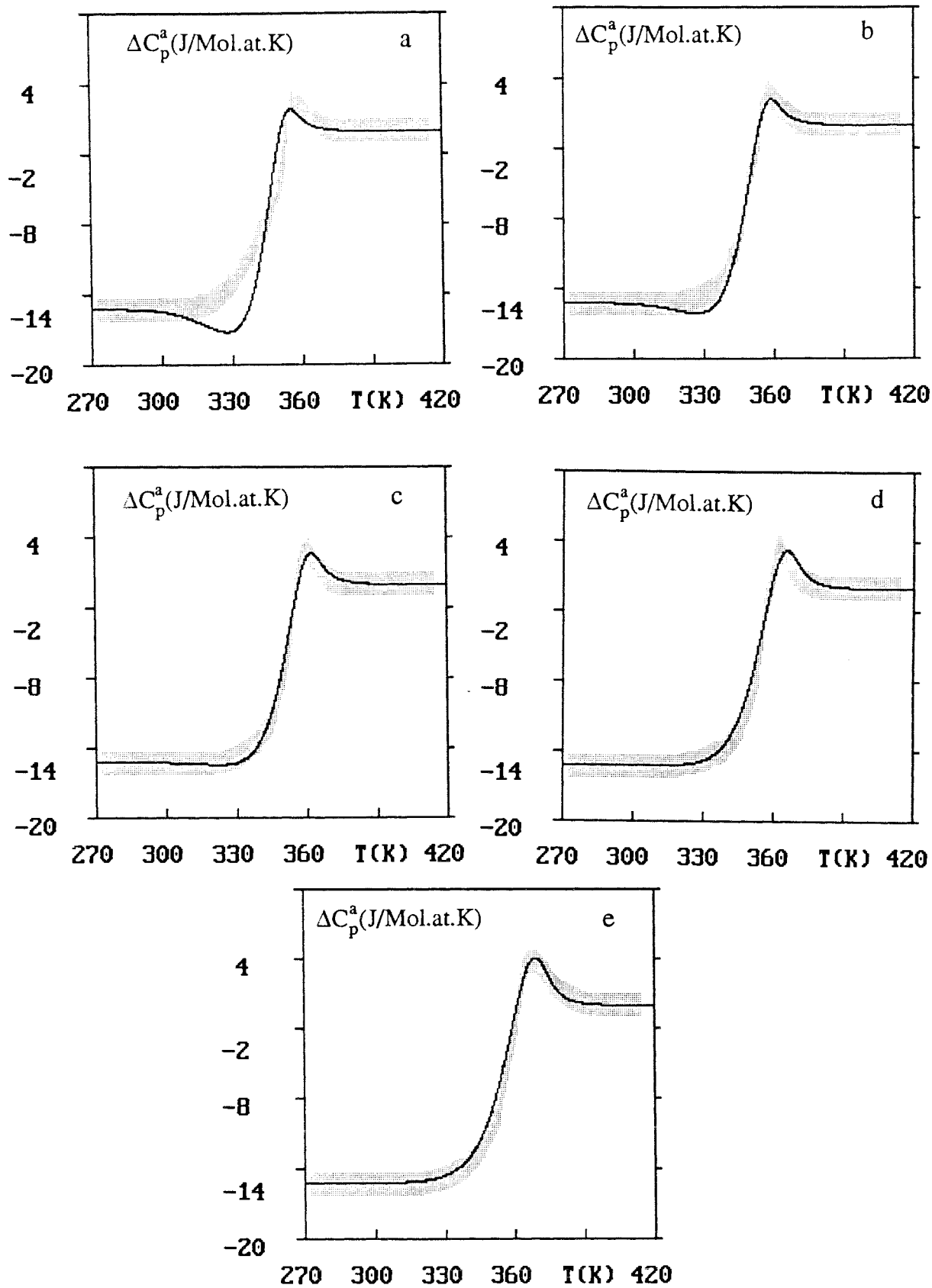


Figure (6-11)

Chaleur spécifique apparente ΔC_p^a : comparaison des résultats expérimentaux, en tenant compte de leur incertitude avec les prévisions théoriques

($\Delta H^+ = 156\,560$ J/mol.at, $K = 0$ et $\Delta S^+ = 162$ J/mol.at.K).

(a) $q = 2,5$ K/min, (b) $q = 5$ K/min, (c) $q = 10$ K/min,

(d) $q = 20$ K/min, (e) $q = 40$ K/min.

En effet dans ce cas l'optimisation sur $\langle \Delta(\Delta C_p) \rangle$ se traduit par un glissement de chacune des courbes $\Delta C_p^a(T)$, sur l'axe des températures et la qualité de l'ajustement pour les vitesses de 10, 20 et 40 K/min est moins bonne alors que la qualité de l'ajustement pour $q=2,5$ et 5 K/min n'est pas, "physiquement" réellement améliorée.

I-6 Discussion

Nous suggérons donc de retenir les paramètres suivants :

- ΔC_p^* = 15,2 J/Mol.at.K
- ΔH^+ = 184 000 J/Mol.at
- ΔS^+ = 239 J/Mol.at.K
- K = -1,3

Toutefois nous ne pouvons pas modéliser quantitativement l'ensemble des observations de Mme E. Illekova. En particulier, pour les faibles vitesses de trempe, les simulations conduisent à un effet exothermique non observé expérimentalement.

En fait, la forme de la courbe obtenue à 2,5 K/min, avec la présence d'un épaulement aux voisinage de 330 K, nous fait penser à un échantillon ayant subi un pré-recuit. Nous avons pu par simulations trouver des conditions de précuit qui permettent de reproduire l'expérience ; à titre d'exemple, nous pouvons retenir :

- T_a = 315 K
- t_a = 40 min

La figure (6-12) montre l'accord obtenu. Cependant cette solution ne doit pas correspondre à la réalité puisque les échantillons n'ont pas quitté le DSC 7 Perkin Elmer entre la trempe et le recuit.

Peut-être pouvons nous imaginer qu'une variation de ΔC_p^* avec la température pourrait influencer sur la réponse de façon à produire ces résultats.

Nous n'avons pas cherché dans cette direction car cela nécessiterait au moins l'utilisation de quatre boucles d'itérations supplémentaires pour optimiser l'ensemble des paramètres (ces quatre boucles seraient liées à l'intensité du pic, à la position du début, du maximum et de la fin du pic).

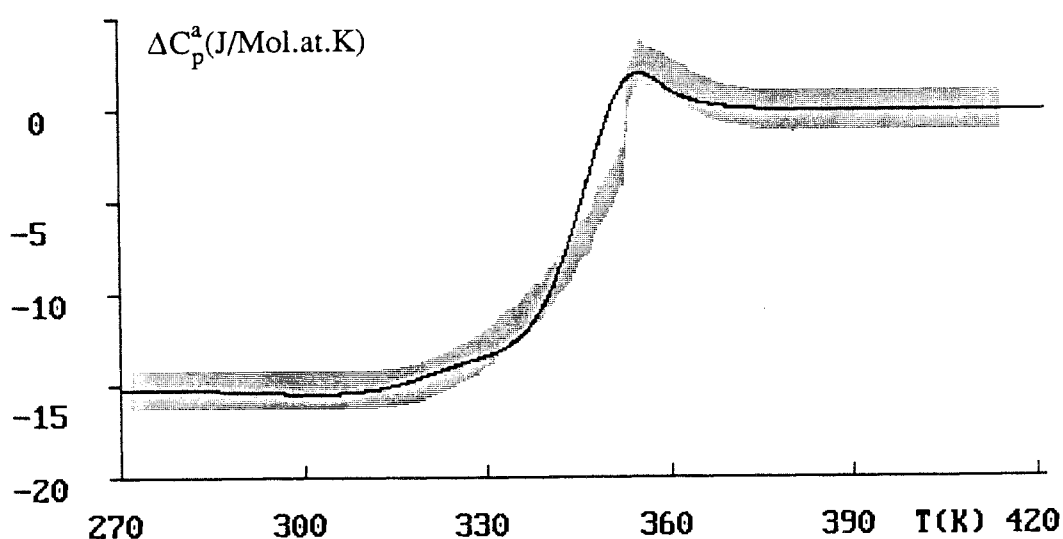


Figure (6-12)

Comparaison entre la courbe ΔC_p^a expérimentale à 2,5 K/min avec un résultat simulé après un recuit à $T_a = 315$ K durant $t_a = 40$ min. ($\Delta H^+ = 184\,000$ J/mol.at, $K = -1,3$ et $\Delta S^+ = 239$ J/mol.at.K).

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous allons essayer de dégager les principaux apports de ce travail à la connaissance du comportement des structures hors équilibre.

Ils peuvent être classés selon les deux thèmes suivants :

- (1) modélisation du comportement des structures thermodynamiquement instables à partir d'études expérimentales conduites en régime anisotherme ;
- (2) approche expérimentale du vieillissement de verres métalliques produits industriellement par trempe sur roue.

L'un de nos objectifs a donc consisté à rechercher par une "expérimentation numérique" un protocole d'analyse DSC anisotherme pour atteindre les paramètres intrinsèques du modèle DNLR développé antérieurement par Ch. Cunat au laboratoire. Des simulations numériques systématiques conduites à partir du modèle ont permis de suivre l'évolution de la chaleur spécifique ou de l'enthalpie en fonction de la température. Une méthodologie théorique, a été proposée pour optimiser les paramètres du modèle par "expérimentation numérique".

Les résultats expérimentaux (microcalorimétrie DSC) obtenus par E. Illekova à Barcelone sur l'alliage $(\text{Se}_{85}\text{Te}_{15})_{90}\text{Ge}_{10}$ préparés par trempe, sont confrontés aux résultats de "l'expérimentation numérique". Une telle confrontation reste délicate, en effet les grandeurs tirées de l'expérience réelle, comme les températures T_s (température de début de relaxation) et T_g (température de retour à l'équilibre) et surtout leur

dépendance avec la vitesse de balayage en température q , ne peuvent être obtenues avec la précision nécessaire à une détermination sans ambiguïté des paramètres accessibles à partir de ces informations. Nous avons procédé à une détermination plus précise de ces paramètres en leur imposant des variations au voisinage de valeurs présélectionnées et en procédant à une analyse de l'écart quadratique moyen entre les chaleurs spécifiques apparentes pour l'ensemble des histoires thermiques étudiées. L'accord obtenu entre modélisation et expérience est encourageant compte tenu de la complexité des phénomènes étudiés.

Pour les verres métalliques, produits industriellement par la société Vaccumschmelze (RFA), que nous avons étudié par calorimétrie et dilatométrie, la cristallisation "masque" la transition vitreuse à l'expérimentateur. Or le "protocole expérimental" proposé pour atteindre les paramètres du modèle en condition anisotherme nécessite la caractérisation rigoureuse de T_g . Il ne nous a donc pas été possible d'appliquer notre méthodologie pour modéliser le comportement de ces alliages à partir de nos mesures en calorimétrie DSC.

L'étude expérimentale de ces alliages qui constituait notre **deuxième objectif** a tout de même permis de vérifier l'apparition d'un effet endothermique prévu par la modélisation pour une succession d'anisothermes. Elle a également confirmé le glissement des courbes de chaleur spécifique en fonction de la vitesse de recuit prévu par les simulations.

Par ailleurs, l'utilisation corrélée des deux techniques DSC et TMA

apporte une connaissance plus approfondie de ces alliages et une approche de leur vieillissement précieuse d'un point de vue industriel.

Une étude détaillée des différents paramètres de contrôle température, vitesse de chauffage, charge statique, charge dynamique, temps, contribue à la caractérisation expérimentale de la relaxation et de la cristallisation.

Une évolution parallèle entre l'enthalpie et la longueur de l'échantillon est observée lors des étapes de relaxation et de cristallisation anisotherme.

La température de Curie n'est pas affectée par la vitesse de balayage choisie alors que toutes les autres transitions (qui correspondent à des retours à l'équilibre) sont influencées par la vitesse de chauffage.

L'observation des thermogrammes met en évidence le rôle de l'histoire thermique : des pré-recuits peuvent modifier la relaxation et la cristallisation.

L'étude sous charge oscillante, conduite en régime isotherme et anisotherme, révèle et quantifie la variation du module d'Young associé à la relaxation structurale.

L'anisotropie fréquente des verres métalliques obtenus par trempe est observée par analyse thermomécanique sur les rubans étudiés.

Pour conclure, il nous paraît intéressant de resituer ce travail dans la stratégie développée au laboratoire pour l'étude du comportement, au cours du temps, des structures instables.

Il y a quelques années un modèle baptisé DNLR était proposé par

le groupe. Le degré de son développement ne permettait alors que des prévisions qualitatives tant en régime isotherme, qu'anisotherme.

Dans un second temps une méthode de dépouillement des isothermes permettait d'atteindre les paramètres du modèle, on vérifiait alors l'aptitude de ce modèle à simuler quantitativement le comportement des alliages amorphes étudiés pour des histoires complexes (pré-recuits isothermes). La difficulté expérimentale majeure consistait en la durée excessive des études isothermes pour les basses températures (domaine de relaxation).

Le désir d'exploiter directement les informations apportées par les expériences en régime anisotherme, qui minimisent la durée des mesures, a été l'objectif essentiel du travail théorique présenté dans ce mémoire.

Il nous semble qu'il devrait actuellement être possible d'exploiter quantitativement le patrimoine de mesures isothermes et anisothermes acquis pour les quatre alliages industriels étudiés dans ce travail : bien que les informations fondamentales contenues dans les courbes DSC au voisinage de T_g , ne nous sont pas accessibles à cause de la cristallisation, en confrontant simulations isothermes/anisothermes avec les expériences correspondantes on doit pouvoir les atteindre. Cette recherche pratique pourrait faire l'objet d'un travail fructueux, si toutefois, aujourd'hui, ces alliages particuliers présentent toujours un intérêt économique pour le monde industriel.

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : MONSIEUR AHAROUNE AHMED

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
EN SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le - 7 NOV. 1991 n° 487

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



THERMODYNAMIQUE DE LA RELAXATION STRUCTURALE DE PHASES AMORPHES EN REGIME ANISOTHERME.

RESUME

L'analyse du comportement des structures hors équilibre a porté sur la modélisation de l'évolution de structures thermodynamiquement instables, à partir d'études expérimentales conduites en régime anisotherme et sur l'approche expérimentale du vieillissement de verres métalliques produits industriellement par trempe sur roue.

L'un de nos objectifs a consisté à rechercher par une "expérimentation numérique" un protocole d'analyse DSC anisotherme pour atteindre les paramètres intrinsèques du modèle DNLR développé antérieurement par Ch. Cunat au laboratoire. Des simulations numériques systématiques conduites à partir du modèle ont permis de suivre l'évolution de la chaleur spécifique ou de l'enthalpie en fonction de la température. Une méthodologie théorique, a été proposée pour optimiser les paramètres du modèle par "expérimentation numérique". Les résultats expérimentaux (microcalorimétrie DSC) obtenus par E. Illekova à Barcelone sur l'alliage (Se₈₅Te₁₅)₉₀Ge₁₀ préparés par trempe, sont confrontés aux résultats de "l'expérimentation numérique". Une telle confrontation reste délicate, en effet les grandeurs tirées de l'expérience réelle, comme les températures T_s (température de début de relaxation) et T_g (température de retour à l'équilibre) et surtout leur dépendance avec la vitesse de balayage en température q , ne peuvent être obtenues avec la précision nécessaire à une détermination sans ambiguïté des paramètres accessibles à partir de ces informations. L'accord obtenu entre modélisation et expérience est encourageant compte tenu de la complexité des phénomènes étudiés.

L'étude expérimentale de verres métalliques constituait notre deuxième objectif. Elle a permis de vérifier l'apparition d'un effet endothermique prévu par la modélisation pour une succession d'anisothermes. Elle a également confirmé le glissement des courbes de chaleur spécifique en fonction de la vitesse de recuit prévu par les simulations. Par ailleurs, l'utilisation corrélée des deux techniques DSC et TMA apporte une connaissance plus approfondie de ces alliages et une approche de leur vieillissement précieuse d'un point de vue industriel. Une étude détaillée des différents paramètres de contrôle température, vitesse de chauffage, charge statique, charge dynamique, temps, contribue à la caractérisation expérimentale de la relaxation et de la cristallisation. Une évolution parallèle entre l'enthalpie et la longueur de l'échantillon est observée lors des étapes de relaxation et de cristallisation anisotherme. La température de Curie n'est pas affectée par la vitesse de balayage choisie alors que toutes les autres transitions (qui correspondent à des retours à l'équilibre) sont influencées par la vitesse de chauffage. L'observation des thermogrammes met en évidence le rôle de l'histoire thermique : des pré-recuits peuvent modifier la relaxation et la cristallisation. L'étude sous charge oscillante, conduite en régime isotherme et anisotherme, révèle et quantifie la variation du module d'Young associé à la relaxation structurale. L'anisotropie fréquente des verres métalliques obtenus par trempe est observée par analyse thermomécanique sur les rubans étudiés.

MOTS CLES

Amorphe métallique - calorimétrie - cinétique - Co,Fe,Mn,Si,B - Co,Fe,Mo,Si,B - Co,Fe,Mo,Mn,Si,B - Co,Fe,Ni,Si,B - dilatométrie - hors équilibre - liquide - modélisation - Se,Te,Ge - thermodynamique - transition vitreuse - verres - vieillissement.