République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Jijel

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie des matériaux

جامعة جيجل
مكتبة كلية العلوم والتكنولوجيا
رقم الجرد : M36.01

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

Thème :

Contribution de la Cp à la vitrification de quelques alliages métalliques

Encadré par :

- Prf :Roula Abdelmalek

Préparé par :

- Boudiab Amina
- Kouras Amira

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

Avant tout, nous adressons nos remerciements à ALLAH, le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour la réalisation de ce travail que nous espérons être utiles.

Nos remerciements à notre encadreur Mr. A Roula au département de Génie Des Procédés de l'université de Jijel qui a bien voulu dirigé ce travail, pour tous ces conseils, ses encouragements et la correction de notre travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous exprimons aussi, nos remerciements et nos gratitudes au membre de jury pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Enfin, nos vifs remerciements à tous ceux qui nous ont contribué de prés ou de loin pour la réalisation de ce travail.

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل
مكتبة الكلية
كلية العلوم والتكنولوجيا

Dédicaces

Il est agréable au moment de présenter ce travail d'adresser mes dédicaces à :

Ma très chère mère, que je ne pourrai remercier assez, pour son soutien moral et matériel, sa compréhension, amour, tendresse, et ses sacrifices, qu'Allah lui offre la santé.

Mon cher père pour ses sacrifices,

Mes chers frères

Ma chère sœur « Naila »

Mon fiancé

Qu'Allah leur offre tout ce qui est beaux.

A tous ce que j'aime et qui m'aiment, et ceux qui ont veillé de près ou de loin à l'achèvement de ce travail.

Je dédie ce modeste travail à :

A ma mère et mon père, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour les encouragements, la tendresse et l'amour pour leur soutient tous à la longe de mes études.

A mon unique très cher frère ; Noureddine et sa conjoigne Naima enfant ; anis ; assile ; Hanin ; Mohamed ; Cyrine.

A mes charmantes sœurs ; Naima, Saida, Farida, Rachida, fairouze, Rima, Halima.

Ainsi qu'à mes chers amis ; hadjer ; Chahra, Imane ; Karima ;Amina. Tous les Étudiants de ma promotion.

A tous ceux que j'aime.

Amina.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale 1

Chapitre I : Vitrification, l'aptitude à la vitrification

I.1Généralités 2

I.2 Rappels et définitions 2

I.3 Conditions de vitrification 2

I.4 Méthodes et critères d'évaluation de l'aptitude à la vitrification 3

I.4.1.a Critère de Goldschmidt 3

I.4.1.b Critère de Zachariassen 5

I.4.1.c Critère de Dietzel 8

I.4.2 Critères thermodynamiques 10

I.4.2.a Critère de Sun 10

I.4.2.b Critère de Rawson 13

I.4.3 Critères relatifs (non dimensionnels) 13

I.4.3.a Model structural (structural relative Glass Forming Ability) 13

I.4.3.b Model thermodynamique (Thermo dynamical Relative Glass Forming Ability) 14

Chapitre II : Verres métalliques

I.1 Généralités 15

II.2 Rappels et définitions 15

II.3 Les métaux et leurs propriétés 16

a- Zirconium 16

b- Nickel 17

c- Cuivre 19

II.4 Capacité calorifique des matériaux solides 21

II.4.1 Définition 21

II.4.2 Méthode de mesure de la capacité calorifique 22

II.5 Les critères particuliers de vitrification 24

II.5.1 Critères thermiques 24

II.5.2 Force motrice de cristallisation 25

Chapitre III : Etudes des mélanges

III.1 Méthode de travail 26

III.2 Etude des mélanges Zr-Cu 26

III 2.1 Résultats et analyses 33

III.3 Etude des mélanges Zr-Ni 35

III 3.1 Résultats et analyses 41

III.4 Traitement mathématique des données

III.4.1Généralité 42

III.4.2 rappels et définitions mathématiques 42

a. Matrice de corrélation, corrélation et coefficient 44
b. Equation régression 44

Conclusion générale

Références bibliographiques

Liste des figures

Figures	Description	Pages
	Partie A	
	Chapitre I : Vitrification, l'aptitude à la vitrification	
Figure I.1	Domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordinence N.C. suivant la valeur du rapport r_M/r_O des rayons du cation et de l'anion	4
Figure I.2	Schémas illustrant chacune des règles de Zachariassen	6
Figure I.3	Représentation schématisée de la structure d'un verre oxygéné	7
	Chapitre II : Verres métalliques	
Figure II.1	(a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de cuivre	15
Figure II.2	(a) Diffractogramme RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) Thermo gramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (Tg)	16
Figure II.3	Représentation d'un calorimètre	23
	Chapitre III : Traitement mathématique des données	
Figure III.1	Copie d'écran	26
Figure III.2	Copie d'écran	26
	Partie B	
Figure .1	Variation de la force motrice de cristallisation à 800 K des mélanges dans le système Zr-Cu	27
Figure .2	Banque de données Zr-Cu	30
Figure .3	Extraction de la matrice de corrélation	30
Figure .4	Extraction de l'équation de régression (modèle mathématique)	31
Figure .5	Variation des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction de la fraction molaire du solvant dans le système Zr-Cu	32
Figure .6	Capacité calorifique et masse volumique du mélange en fonction de la fraction molaire du soluté	32
Figure .7	Evolution des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction des	33

	valeurs de la capacité calorifique des verres Zr-Cu	
Figure .8	Variation de la force motrice de cristallisation à 800 K des mélanges dans le système Zr-Ni	35
Figure .9	Banque de données Zr-Ni	37
Figure .10	Extraction de la matrice de corrélation	38
Figure .11	Extraction de l'équation de régression (modèle mathématique)	39
Figure .12	Variation des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction de la fraction molaire du solvant dans le système Zr-Ni	39
Figure .13	Capacité calorifique et masse volumique du mélange en fonction de la fraction molaire du soluté	40
Figure .14	Evolution des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction des valeurs de la capacité calorifique des verres Zr-Ni	40

Liste des tableaux

Tableaux	Description	Pages
	Partie A	
	Chapitre I : Vitrification, l'aptitude à la vitrification	
Tableau I.1	Valeurs du rapport r_c/r_a d'après Goldschmidt pour quelques oxydes	3
Tableau I.2	Topologie des ions dans un verre d'oxyde	5
Tableau I.3	Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Zachariassen	8
Tableau I.4	Classification des oxydes selon leur Force de champ d'après Dietzel	9
Tableau I.5	Énergie de dissociation, force de liaison et nombre de coordination de différents oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs d'après Sun	11
Tableau I.6	Classification des oxydes d'après Rawson	13
	Chapitre II : Verres métalliques	
Tableau II.1	Propriétés de Zirconium	17
Tableau II.2	Propriétés de Nickel	19
Tableau II.3	Propriétés de Cuivre	20
Tableau II.4		22
Tableau II.5	Résumé des critères quantitatifs proposés pour évaluer la capacité de formation verre des alliages liquides et leurs valeurs dans la situation idéale lorsque $T_g = T_x = T_l$	24
	Partie B	
Tableau .1	Valeurs de la fraction molaire du solvant (Zr) et de la force motrice de cristallisation des mélanges Zr-Cu	28
Tableau .2	''composition – comportement structural'' des mélanges Zr-Cu	29
Tableau .3	Valeurs de la fraction molaire du solvant (Zr) et de la force motrice de cristallisation des mélanges Zr-Ni	36
Tableau .4	Données ''composition – comportement structural'' des mélanges Zr-Ni	37

Symboles & Abréviations

- **CDF** **Cristallisation Driving Force ;** Force Motrice de Cristallisation. [1]
- **AV** Aptitude à la Vitrification. [1]
- **C_p** Capacité calorifique [J/mole.K]
- **E_xO_y $_{(MxOy)}$** Formule générale de l'oxyde de l'élément E(M). /
- **L_{M-O}** Energie de liaison entre le métal M et l'oxygène.
- **V^{MxO}** Volume de la maille cristalline de l'oxyde M_xO_y.
- **$\mathcal{V}c$** La valence du cation. [1]
- **E_d** Energie dissociation [Kcal]
- **T_m** Température de la fusion (melting point [K]
- **I** Vitesse de germination (nombre de germe par unité de volume et de temps) [kg/v.τ]
- **r_c** Vitesse de refroidissement critique.
- **V** Fraction volumique particulière de cristallisation. [1]
- **F** Intensité du champ de Dietzel.
- **T_g** Température de transition vitreuse (Glass Transition Température). [k]
- **StRGFA** Aptitude relative à la vitrification liée à la structure (Structural Relative Glass Forming Ability).
- **ThRGFA** Aptitude relative à la vitrification liée à la thermodynamique (Thermodynamical Relative Glass Forming Ability).
- **GRGFA** Aptitude à la vitrification relative globale (Globale Relative Glass Forming Ability).

Chapitre I : Vitrification

INTRODUCTION GENERALE

Le génie des matériaux est l'ensemble des techniques de production des matériaux. C'est une science technique basée sur l'expérimentation. Très souvent, la recherche dans ce domaine est un travail d'optimisation du procédé technique d'élaboration et/ou de la composition chimique et/ou du traitement physico-chimique du produit obtenu.

Néanmoins, une approche théorique est quelque fois nécessaire dans le but de diminuer le nombre et la durée de ces expérimentations : c'est-à-dire leur prix de revient.

Notre travail rentre dans ce contexte et il consiste à étudier l'influence d'un paramètre thermodynamique (Cp) sur une propriété capitale (l'aptitude à la vitrification) de quelques matériaux nouveaux (verres métalliques).

Les outils mathématique et informatique sont nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل
مكتبة الكلية
كلية العلوم والتكنولوجيا

I.1. Généralités

La vitrification est la transformation d'une substance en verre. Habituellement, elle est réalisée par un refroidissement rapide d'un liquide via sa transition vitreuse. Certaines réactions chimiques peuvent aussi entrainer la formation de verres. Une des plus importantes applications est la vitrification de liquide antigel dans le processus de cryoconservation. La vitrification est caractéristique des matériaux amorphes ou des systèmes désordonnés, et se produit lorsque la liaison entre deux particules élémentaires (atomes, molécules, ...) dépasse en énergie un certain seuil. Les fluctuations thermiques brisent ces liaisons, ainsi plus la température est basse, plus le degré de connectivité est élevé. À cause de ce phénomène, les matériaux amorphes ont une température-seuil caractéristique appelée température de transition vitreuse (T_v) : en dessous de T_v, les matériaux amorphes sont vitreux, au-dessus ils sont liquides. Dans un sens plus large, l'encastrement d'un matériau dans une matrice de verre est aussi appelé vitrification. Une importante application dans ce sens est la vitrification des déchets, notamment dans le cadre de déchets nucléaires, afin d'obtenir un composé stable et plus pratique à stocker. **[1]**

I.2 Rappels et définitions

La vitrification est une technique de congélation ultra-rapide qui consiste, pour tout échantillon biologique (embryons, ovocytes...), à faire passer l'eau intracellulaire de la phase liquide a un état dit vitreux qui est un état solide, amorphe. Elle permet, à la différence de la congélation Lente, d'empêcher la formation de cristaux de glace intracellulaires (phase cristalline) conduisant à la lyse des cellules, puisqu'ils provoquent une augmentation de l'osmolarité (agression mécanique).

Pour atteindre cet état vitreux et éviter la phase cristalline, on utilise :

– de fortes concentrations d'agents cryoprotecteurs, ce qui a pour conséquence d'augmenter la viscosité

– ainsi qu'une vitesse de refroidissement ultra-rapide. **[1]**

I.3 Condition de vitrification

Pour bien comprendre c'est quoi l'état vitreux ; il convient de revernir sur l'évolution d'un liquide lorsque sa température décroit. En effet, la vitrification des liquides n'est pas un phénomène inéluctable, celle-ci se produit aisément pour un liquide polymère ou bien formé d'un mélange d'oxydes riche en SiO2.Elle est par contre particulièrement difficile, voire inaccessible, pour la plupart des métaux. [11]

Certains liquides (matériaux) peuvent être refroidis au-dessous de leur point de fusion pour formes des verres. On a cru que seulement quelques systèmes, comme ceux basées sur des silicates et des borates pourraient être induits à la formation du verre. Epandant, ces dernières années une

large variété de systèmes a démontré que la possibilité de formation du verre n'est pas aussi limitée. En effet, des verres ont été même formés d'une série de systèmes métallique.

I.4 Méthodes et critères d'évaluation de l'aptitude à la vitrification des oxydes

De nombreuses études ont été faites pour expliquer l'aptitude à la formation vitreuse ou autrement dit : aptitude à la vitrification (que nous noterons par abréviation AV). On peut les classer en deux catégories : quelques-unes sont fondées sur des concepts structuraux alors que d'autres sont basés sur des considérations thermodynamiques ou cinétiques.

I.4.1. Critères généraux et structuraux

I.4.1.a. Critère de Goldschmidt

La première idée émise par Goldschmidt en 1926 est basée sur ses propres observations de verres d'oxydes simples E_xO_y. Pour chercher les conditions de vitrification pour les oxydes simples de formule stœchiométrique E_xO_y, Goldschmidt a cru que le critère pouvait être le rapport ($r_G = r_c/r_a$) des rayons ioniques du cation et de l'oxygène, Celui-ci suppose qu'un oxyde peut donner facilement un verre si le rapport des rayons du cation et de l'oxygène, r_G est compris entre 0,2 et 0,4.

Pour des valeurs de r_G supérieure à 0.4 on observe que la vitrification est plus difficile. Cet intervalle proposé impliqué une coordination tétraédrique. Cependant, Ce critère est vérifié par B_2O_3, SiO_2, P_2O_5 et GeO_2 mais pas du tout par BeO qui respecte la règle mais jamais ne vitrifie. [2]

r_c/r_a	Vitrification
0.53	Difficile
0.45	Difficile
0.39	Difficile
0.28	Aisée
0.20	Aisée
0.23	Aisée
0.20	Difficle
0.19	Aisée

Tableau I.1. Valeurs du rapport r_c/r_a d'après Goldschmidt pour quelques oxydes.

Or d'après les considérations classiques de cristallochimie, pour des structures ioniques le rapport (r_c/r_a) est en relation directe avec le nombre de coordination de cation central. Ceci implique en fait que la coordinence du métal soit faible (3 ou 4).

En effet, les molécules constituant le verre forment des polyèdres dont la forme dépend de la composition chimique des molécules qui le compose. La façon dont se construisent ces polyèdres dépend souvent du rapport des rayons cations-anions (voir tableau I.A.2 et fig.I.A.1)

Trois anions O, de rayon r_a=1 [A°], forment, quand ils sont en contact, un triangle, au milieu duquel un cation de rayon r_c=0.155 trouver place. La structure qui s'écrit donc [EO_3] est un triangle avec (r_c/r_a) =0.1555. Si le cation a un plus grand rayon, la structure correspondante à cette coordination s'élargit jusqu'à ce que (r_c/r_a) =0.225, la prochaine possibilité stable de coordination se construire, savoir le tétraèdre [EO_4]. Cette coordination se conserve à son tour jusqu'au rapport des rayons (r_c/r_a) = 0.414 : il y a alors place autour du cation pour six anions aux sommets d'un octaèdre [EO_6]. A partir d'un rapport (r_c/r_a) = 0.732, c'est l'hexaèdre (cube) qui devient stable [EO_8], et, au-delà de 0.904, c'est l'icosaèdre [EO_{12}].

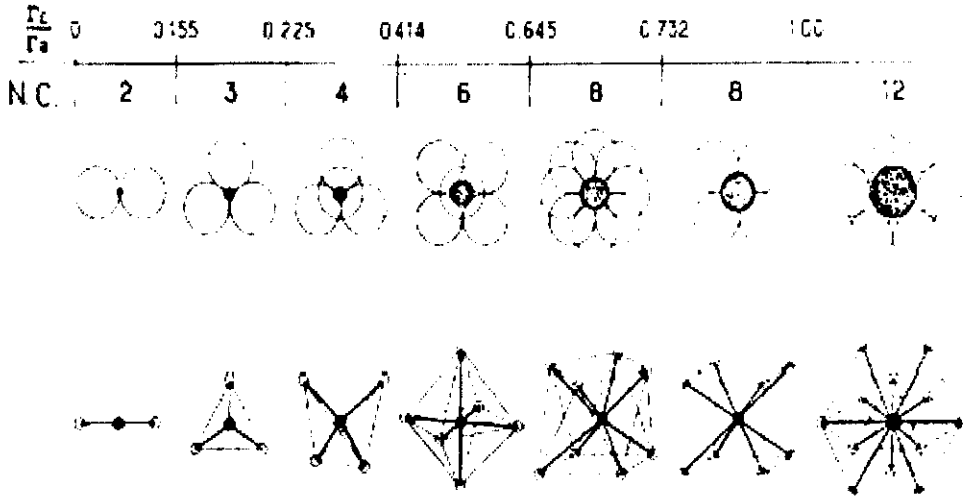


Figure I. 1. Domaine de stabilité des polyèdres de coordination de nombre de coordinence N.C. suivant la valeur du rapport r_E/r_O des rayons du cation et de l'anion.

	Triangle		Tétraèdre		Octaèdre		Hexaèdre	
Coordinence	3		4		6		8	
min $\frac{r_{cation}}{r_{anion}}$ max	0,15	0,225	0,225	0,414	0,414	0,732	0,732	1,37
min r_{cation} (Å) max (anion = O^{2-})	0,21	0,315	0,315	0,58	0,58	1,03	1,03	1,93
Rayons des cations (Å)	B^{3+}	0,25	P^{5+}	0,31	P^{3+}	0,58	Cd^{2+}	1,03
			Si^{4+}	0,40	As^{3+}	0,72	Ca^{2+}	1,14
			Be^{2+}	0,41	Sb^{5+}	0,74	Na^{+}	1,16
			As^{5+}	0,47	Ti^{4+}	0,74	Sr^{2+}	1,32
			V^{5+}	0,49	Nb^{5+}	0,78	Pb^{2+}	1,33
			Al^{3+}	0,53	V^{3+}	0,78	Ba^{2+}	1,49
			Ge^{4+}	0,53	Mg^{2+}	0,86	K^{+}	1,52
					Zr^{4+}	0,86	Rb^{+}	1,66
					Zn^{2+}	0,88	Cs^{+}	1,81
					Li^{+}	0,90		
					Sb^{3+}	0,90		

Tableau.I.2. : Topologie des ions dans un verre d'oxyde.

I.4.1.b. Critère de Zachariassen

Un examen plus complet d'un grand nombre d'oxydes simples fut mené par Zachariassen dans les années trente et la conduit à affiner l'idée de Goldschmidt. Il a brillamment montré que le critère de Goldschmidt est insuffisant (le cas d'oxyde BeO par exemple qui portant satisfait au critère mais impossible à vitrifier).

Il a repris le problème, élaboré un raisonnement empirique, fondé sur les considérations suivantes :

* Les forces de liaisons interatomiques, les propriétés mécaniques et la densité dans le verre et dans le cristal doivent être semblable.

* Comme les cristaux, la structure vitreuse repose sur un réseau tridimensionnel étendu de petites unités structurales liées entre elles aléatoirement.

Il a analysé la structure des verres en termes de polyèdres de coordination en cherchant comment on pouvait arranger ces polyèdres pour former un réseau tridimensionnel relativement proche du cristal.

Pour les silicates, les tétraèdres [SiO_4] sont ordonnés régulièrement dans le cristal, tandis qu'ils constituent dans le verre un réseau désordonné. **[2]**

Il en a déduit quatre règles qui ont eu un grand retentissement sur l'industrie verrière. Ce modèle repose sur le fait qu'un composé simple (à la base un oxyde) ne peut conduire à l'obtention d'un verre que si les quatre règles suivantes sont respectées :

- Le nombre d'oxygènes entourant le cation doit être petit, traditionnellement : 3 ou 4, et en tous cas inférieur à 6(ce qui rejoint le critère de Goldschmidt qui énonçant que le rapport des rayons ioniques du cation et de l'oxygène doit être compris entre 0,2 et 0,4, ce qui correspond à des coordinences triangulaire ou tétraédriques).
- Les ions oxygène sont reliés au plus à deux cations. Cette règle permet l'instauration d'un désordre.
- Les polyèdres construits par les ions oxygène ne peuvent partager que leurs sommets et non leurs arêtes ou leurs faces. De même que la règle, cette règle permet un plus grand degré de liberté pour bâtir une structure désordonnée relativement ouverte.
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent appartenir en même temps à d'autres polyèdres. Cette condition permet d'assurer l'établissement d'un réseau tridimensionnel de polyèdres.

Les quatre règles sont illustrées sur la figure (I.2). Elles constituent la première description phénoménologique de la vitrification.

Ainsi, il est apparu que :

a- Les oxydes de formule E_2O ou EO ne peuvent satisfaire aux règles précédentes et ne devraient donc pas former de verres. Et effectivement, aucun des oxydes des éléments des groupes 1 et 2 ne forme de verres. Les règles 2,3 et 4 sont satisfaites :

b- Pour les oxydes E_2O_3 lorsque les oxygènes forment des triangles autour des atomes E.

c- Pour les oxydes EO_2 et E_2O_5 lorsque les oxygènes forment des tétraèdres,

d- Pour les oxydes EO_3, E_2O_7 lorsqu'ils forment des octaèdres.

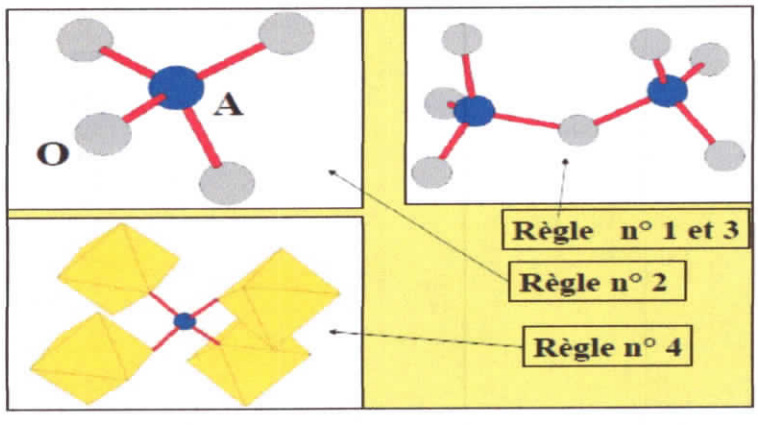


Figure.I.2. Schémas illustrant chacune des règles de Zachariassen.

Sur la Fig. I.2, le polyèdre de base est un tétraèdre EO_4. Dans le cas de la règle n° 4 (bas de la figure) il partage ses sommets avec quatre octaèdres oxygénés Ne connaissant pas d'exemple de formation de verre dans ce groupe, Zachariassen a conclu que seuls les arrangements triangulaires et tétraédriques satisfont de la règle 1 qu'il a rendue plus spécifique :

Bien que les règles de Zachariassen soient un peu trop restrictives, En examinant systématiquement les propriétés de coordinence des cations dans différents oxydes cristallisés, Zachariassen a conclu que seuls B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_3, Sb_2O_5, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5 étaient susceptibles de se rencontrer sous la forme vitreuse.

Ces oxydes connus pour conduire seuls à la formation des verres, appelés oxydes **formateurs de réseaux.**

La deuxième règle fait mention des groupements structuraux où le nombre d'atome d'oxygène entourant l'atome central E est faible : 3 et 4. Ces groupements sont respectivement BO_3, PO_4, SiO_4, BeO_4, AsO_4, VO_4, AlO_4, et GeO_4. Tous ces groupements sont caractérisés par des liaisons très covalentes entre l'atome central et l'atome d'oxygène et l'état vitreux ne détruit pas ces liaisons. En s'associant entre eux, ces groupements peuvent former des ensembles plus ou moins étendus dans une ou plusieurs directions de l'espace. Les oxydes d'éléments tels que E sont donc des oxydes formateurs de verre et les atomes d'oxygène communs à deux groupements voisins seront considérés comme formant un pont entre ces groupements d'où leur nom d'atome d'oxygène pontant. Il existe un consensus pour adopter le terme de ''réseau formateur''. La notion de réseau doit être prise dans le sens de connexion et de continuité des éléments constitutifs et non dans le sens de la ''disposition régulière des atomes au sein d'un cristal''. **[3]**

L'introduction d'oxyde basique dans un système vitreux tels que Na_2O, K_2O, CaO, SrO, BaO, etc., va avoir pour effet la rupture de liaisons portantes au sein de la charpente covalente, d'où la formation de liaisons 0oxygène ioniques. Ces oxydes à l'origine de la modification de la charpente covalente seront appelés **oxydes modificateurs.**

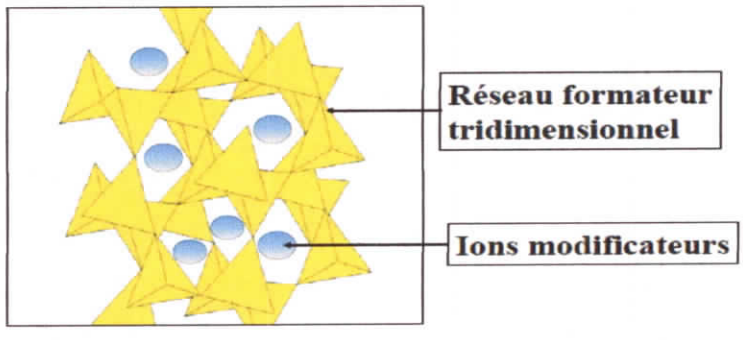


Figure.I.3. Représentation schématisée de la structure d'un verre oxygéné. **[4]**

Les oxydes présentant des liaisons métal-oxygène dont la covalence est intermédiaire entre celles des deux groupes précédents, par exemple les oxydes d'éléments de transition, pourront donc

s'intégrer dans la structure vitreuse soit comme formateurs (TiO_2, Nb_2O_5, etc.) soit plus rarement comme modificateurs ou les deux, par exemple dans le cas de cations pouvant présenter plusieurs coordinences.

Ainsi l'ion Al^{3+} qui peut être entouré de quatre à six atomes d'oxygène peut être considéré comme cation formateur dans le premier cas et modificateur dans le second.

De ce fait, l'image la plus simple que l'on peut avoir de la structure d'un verre oxygéné se résume en l'existence d'une charpente plutôt covalente (réseau formateur) laissant des espaces plus ou moins volumineux dans lesquels peuvent s'introduire les ions modificateurs.

Les règles de Zachariassen font apparaître trois types d'ions métalliques (pour les systèmes d'oxydes) comme ils sont indiqués dans le tableau (I.3). Le tableau (I.3) donne la classification des principaux oxydes importants dans la pratique :

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO_2 ; GeO_2	Li_2O ; Na_2O	Al_2O_3; PbO
B_2O_3 ; P_2O_5	K_2O ; CaO	ZnO; CdO
As_2O_3 ; As_2O_5	BaO	TiO_2
V_2O_5		

Tableau.I.3. Classification des oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs selon Zachariassen.

I.4.1.c. Critère de Dietzel.

Un certain nombre de règles semi-empiriques a cherché à relier l'aptitude à la vitrification et la nature des liaisons inter atomiques mises en jeu. Parmi elles, l'approche qui a reçu le plus de succès repose sur le critère de Dietzel (1942). Il est fondé sur un modèle ionique qui fait intervenir la charge et la taille des différents ions (et donc leur pouvoir polarisant). **[6]**

Dietzel a introduit un paramètre dit ''intensité de champ'' qui semble donner une classification bien tranchée entre modificateurs et formateurs.

L'énergie d'interaction entre deux ions s'écrit : **[7]**

$$U = \frac{Z_1.Z_2.e^2}{L} \quad [\frac{(eV)^2}{A^\circ}] \qquad (I.1)$$

Où : Z_1e_1 et Z_2e_2 sont les charges respectives des ions 1 et 2 et L est la distance entre ces derniers.

Dietzel remplace l'énergie U par l'intensité de champ :

$$F = \frac{Z_1.Z_2.e^2}{L^2} \quad [\frac{(eV)^2}{(A^\circ)^2}] \qquad (I.2)$$

Soit Z_c la valence d'un cation et L la distance à laquelle se trouve l'ion oxygène : L est égal à la somme des rayons ioniques du cation et de l'oxygène et dépend de la coordinence. Dans une série homologue, telle que les oxydes, on peut se contenter de :

$$F = \frac{Zc}{l2} = \frac{Zc}{(rc+r0-2)2}[1/A°2] \qquad (I.A.3)$$

La grandeur Z_c/L^2 est appelée force de champ. Il est d'usage d'attribuer le qualificatif de fort ou de faible aux cations de grande ou de petite force de champ. Dans ce modèle, la liaison covalente est associée aux valeurs élevées de force de champ tandis que la liaison ionique est associée avec les plus faibles.

Donc on peut classer les oxydes selon Dietzel :

✓ Les formateurs ont un rayon ionique faible et une coordinence de 3 ou 4 ce qui fait que l'intensité de champ correspondante sera moyenne (entre 1 et 2).

✓ Les modificateurs sont au contraire des ions de faible charge et de fort rayon ionique. L'intensité de champ correspondante sera faible (inférieure à 0,4), (voir Tableau (I.A.4.).

✓ On peut dire que les intermédiaires ont un intervalle de 0,4 à 1. (En angström).

Groupes	Eléments	Z_C	r_C (Å)	$F = \frac{Z_C}{(r_C + r_o)^2}$ (A°)
Formateurs	P	5	0,31	1,710
	V	5	0,49	1,400
	Si	4	0,40	1,235
	B	3	0,25	1,102
	Sb	5	0,74	1,092
	Ge	4	0,55	1,074
Intermédiaires	Ti	4	0,74	0,873
	Al	3	0,53	0,805
	Zr	4	0,86	0,783
	Be	2	0,41	0,610
	Mg	2	0,86	0,392
	Zn	2	0,88	0,385
Modificateurs	Ga	2	1,14	0,310
	Pb	2	1,33	0,268
	Li	1	0,90	0,189
	Na	1	1,16	0,153
	K	1	1,52	0,117

Tableau.I.4. : Classification des oxydes selon leur Force de champ d'après Dietzel. **[6]**

I.3.2. Critères thermodynamiques Ces considérations sont généralement basées sur les valeurs de l'énergie thermique (température de fusion) ou sont liées à d'autres paramètres thermodynamiques telles que la force de liaison chimique. Un certain nombre de règles semi-

empiriques ont été proposées pour relier l'aptitude à la vitrification à la force de liaison interatomique. On peut citer à titre d'exemples :

I.3.2.a. Critère de Sun En 1947, Sun introduit une idée nouvelle en considérant qu'au moment de la solidification d'un liquide sur fondu, la formation d'un cristal nécessite le réarrangement d'un certain nombre de liaisons. L'aptitude à la vitrification serait alors liée à la non-possibilité de casser ces liaisons. Sun a tenté d'établir une corrélation entre la force de ces liaisons et l'aptitude des oxydes à vitrifier.

La grandeur caractéristique est le rapport E_d/I (kcal/mole), E_d étant l'énergie de dissociation de l'oxyde et I, la coordinence du cation dans l'oxyde cristallin. E_d a été évalué à partir des mesures spectroscopiques. **[8]**

Appelons F_L la force de liaison simple E-O d'un oxyde EO_X obtenue en divisant l'énergie de dissociation E_d de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état de vapeur par le nombre des atomes d'oxygène entourant l'atome E dans le cristal (ou dans le verre), c'est-à-dire par le nombre de coordination (la coordinence du cation).

$$AVSun = FlSun = \frac{Ed}{I}[KCAL/mole] \qquad (I.4)$$

On peut constater sur les valeurs portées au Tableau. II.B.1 (Énergie de dissociation, force de liaison et nombre de coordination de différents oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs, d'après Sun) que :

* les oxydes formateurs ont des liaisons fortes (338 kj/mole < F_L < 496 kj/mole) ;

* les oxydes intermédiaires correspondront à des valeurs de liaisons (248 kj/mole < F_L < 253 kj/mole) ;

* les oxydes modificateurs ont des liaisons faibles et inférieurs à (39 kj/mole < F_L < 252 kj/mole) ;

A noté également, les valeurs très élevées de (E_d/I) pour les oxydes de terre rare). En effet, la valence III de ces espèces, ainsi que leurs rayons ioniques élevé rend leurs liaisons avec l'oxygène plus énergétiques que pour les modificateurs alcalins ou alcalino-terreux. Cela leur confère, un comportement différent de ces derniers en diminuant leur mobilité dans le matériau.

Enfin, l'aluminium est bien un élément intermédiaire pouvant être formateur en coordinence 4 (79<E_d/I<101 Kcal/mole) (selon Sun), mais plutôt modificateur en coordinence 5 et 6 (63 < E_d/I < 80 Kcal/mole et 53 < E_d/I < 67 Kcal/mole, respectivement).

Oxyde	**Énergie E_d de dissociation pour l'unité EO_X (Kj/mole)**	**Nombre de coordination (I)**	**Force de Liaison $B_{E-O}=E_d/I$ (Kj/mole)**
Formateurs			

B_2O_3	1489	4	496
SiO_2	1774	4	443
GeO_2	1803	4	450
P_2O_5	1849	4	462
V_2O_5	1879	4	469
Al_2O_3	1504	4	376
As_2O_5	1460	4	365
Sb_2O_5	1418	4	354
ZrO_2	2029	6	338
Composés Intermédiaires			
ZrO_2	2029	8	253
TiO_2	1820	6	303
ZnO	602	2	301
PbO	606	2	303
ThO_2	2159	8	269
BeO	1046	4	261
CdO	498	6	248
Modificateurs			
Sc_2O_3	1514	6	252
Y_2O_3	1669	8	208
SnO_2	1163	6	193
La	1697	6	242
Ga	1107	6	184
In	1082	6	180
ThO_2	2159	12	179
PbO_2	970	6	161
$MgOLiO_2$	929	6	154
PbO	602	4	150
ZnO	606	4	151
BaO	602	4	150
CaO	1088	8	135
SrO	1075	8	134
CdO	1071	8	133
NaO	498	4/6	124/82
K_2O	502	6	83
Rb_2	491	9	53
Cs_2	481	10	48
	447	12	39

Tableau.I.5. Énergie de dissociation, force de liaison et nombre de coordination de différents oxydes formateurs, intermédiaires et modificateurs d'après Sun. **[8-9]**

I.4.2. b. Critère de Rawson

Cette idée a été reprise et précisée par **Rawson** (1967) qui a amélioré le critère de Sun en remarquant que pour relier la faculté de vitrifier à la possibilité de rompre des liaisons à la

température de fusion, il faut non seulement prendre en considération la force de liaison mais aussi tenir compte de la quantité de l'énergie thermique disponible pour la rompre au point de fusion T_f. **[10]**

La température de fusion (ou celle du liquidus) constitue une mesure de la quantité d'énergie disponible. Rawson a proposé de considérer comme critère de formation des verres le paramètre obtenu en divisant la force de liaison (F_l) par la température de fusion (T_f) exprimée en K.

$$AVRawson = \frac{Fl}{Tf}[Kcal.mol - 1.k - 1] \qquad (I.5)$$

Le rapport (F_l / T_f) donne une mesure de l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons par rapport à l'énergie disponible. Pour un formateur, ce rapport sera grand et supérieur à 0 ,05 kcal/mol. S'il est petit, la solidification conduira facilement à un cristal.

Le calcul du paramètre de Rawson qui n'est autre que le paramètre de Sun divisé par la température de fusion de l'oxyde s'est avéré plus adapté à décrire les différences entre certains oxydes formateurs et modificateurs, même si quelques exceptions demeurent. Il nous donne pour le silicium, le bore, le paramètre vaut 0,053 ; 0,122 (Kcal/mole. K), respectivement. Cette nouvelle classification sépare mieux un formateur tel que SiO_2 pour lequel la force de liaison au sens de Sun est 106 $Kcal.mol^{-1}$ et ZrO_2 avec 81 $Kcal.mol^{-1}$, mais qui à cause de son point de fusion élève possède un paramètre de Rawson inférieur et qui ne forme pas des verres. On peut noter la valeur particulièrement élevée de ce paramètre pour B_2O_3, très difficile à cristalliser. Comme celui de Sun, le critère de Rawson souffre cependant de nombreuses exceptions. **[10]**

Tous ces critères donnent à peu près la même classification de cations formateurs, modificateurs et intermédiaires qui est rappelée dans le Tableau.I.A.6. Ils nous ont aidés dans le choix des compositions verrières simplifiées pour prédire si les verres que nous envisagions avaient des chances d'exister et d'être homogènes. Le tableau suivant représente le paramètre de Rawson de quelques oxydes.

Oxydes	Force de liaison F_{E-O}	Point de fusion T_f (K)	Paramètre de Rawson (F_l/T_f)	
			(Kcal/mole. K)	(Kj/mole. K)

	(Kcal/mole)			
B_2O_3	119 - 89	723	0,164 ou 0,122	0,686 ou 0,510
SiO_2	106	1993	0,053	0,221
GeO_2	108	1388	0,078	0,326
P_2O_5	88-111	843	0,104-0,131	0,435-0,548
V_2O_5	90-112	943	0,095-0,119	0,397- 0,497
TiO_2	73	2123	0,034	0,142
ZrO_2	81	2923	0,023	0,096
MoO_3	92	1068	0,086	0,359
WO_3	103	1748	0,059	0,246
TeO_2	68	1006	0,067	0,280
MgO	37	2913	0,013	0,054
CaO	32	2773	0,011	0,046
BaO	33	2193	0,015	0,062

Tableau. I.6. Classification des oxydes d'après Rawson.

I.4.3. Critères relatifs (non dimensionnels)

Après une large recherche bibliographique, une synthèse/analyse critique du point de vue de l'analyse mathématique non dimensionnelle, N. Boubata et A. Roula **[4]** ont proposé deux modèles mathématiques, le premier : structural (StRGFA), le deuxième : thermodynamique (ThRGFA), tous deux non dimensionnels, pour évaluer (quantifier) cette aptitude en attribuant à chaque oxyde un coefficient (une valeur sans unités de mesure puisque obéissant aux règles de l'analyse mathématique non dimensionnelle).

1.4.3. a. Modèle structural (Structural Relative Glass Forming Ability

Obtenus par l'enrichissement du critère de champ ionique de Dietzel par l'introduction d'un paramètre : le rapport du volume de la maille cristalline sur la Longueur de la liaison E-O dans l'oxyde E_xO_y : **[4]**

$$StRGFA^{E_xO_y}=\left(\frac{Z_C}{(r_{C+}r_{O-2})^2}\right).\left(\frac{V_{E_xO_y}^{maille}}{r_{C+}r_{O-2})^2}\right) \qquad (I.6)$$

1.4.3. b. Modèle thermodynamique (Thermodynamical Relative Glass Forming Ability) : Inspiré du critère de Rawson en introduisant une caractéristique essentielle des matériaux : la capacité calorifique à pression constante C_p évaluée au point de fusion :

$$StRGFA^{E_xO_y} = \left(\frac{E_d}{I.T_f}\right).\left(\frac{1}{C_P^F}\right) \qquad (I.7)$$

Les valeurs obtenues pour chaque critère proposé ont révélé une nette différenciation entre les oxydes et permis une classification définitive et en accord avec la classification universelle en (3) trois groupes d'oxydes : formateurs, intermédiaires et modificateurs. Toutes les ambigüités et incohérences des autres critères sont définitivement levées (suite au choix judicieux des caractéristiques et de leurs valeurs actualisées à la perspicacité de la méthode de leur traitement.

En utilisant les règles d'analyse non dimensionnelle, un traitement mathématique de toutes ces données permet de formuler en conséquence un modèle global de l'aptitude à la vitrification de chaque, oxyde

(Global Relative Glass Forming Ability):

$$GRGFA = \left[\left(\frac{Z_c}{(r_c+r_{o-2})2}\right).\left(\frac{V_{E_xO_y}^{maille}}{(r_c+r_{o-2})}\right)\right].\left[\left(\frac{E_d}{I.T_F}\right).\left(\frac{1}{C_p^f}\right)\right] \qquad (I.8)$$

Ce nouveau critère confirme la classification préalable des oxydes, mais semble être plus complet. Reliant les principaux paramètres physicochimiques des oxydes, les valeurs du modèle global proposé (GRGFA) permettent une séparation définitive entre les oxydes formateurs de réseau et les autres. **[4]**

جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل
مكتبة الكلية
كلية العلوم والتكنولوجيا

Chapitre II :

Verres Métalliques

II.1 Généralités

Les verres métalliques sont des matériaux relativement récents, produits depuis 1960 sous forme de rubans d'épaisseur environ 0,1 mm par trempe sur roue (melt spinning en anglais) puis depuis environ 20 ans sous forme massive, c'est-à-dire dont la plus petite dimension est de l'ordre du centimètre. Ces matériaux présentent des caractéristiques uniques, liées à leur structure amorphe, et font l'objet d'intenses recherches, aussi bien par des approches théoriques qu'expérimentales.

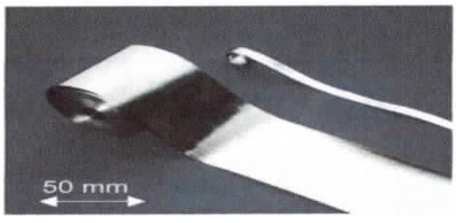
Un alliage est une combinaison d'un métal avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Un métal pur a des caractéristiques mécaniques relativement faibles. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet de <<durcir>> (augmenter les caractéristiques mécaniques). Egalement, ces ajouts permettent de modifier les caractéristiques chimiques des métaux (en particulier leur comportement à la corrosion) ou d'améliorer d'autres caractéristiques (facilité de mise en œuvre : coulabilité par exemple).

Les verres métalliques sont obtenus par un refroidissement suffisamment rapide pour empêcher la cristallisation de la matière et limiter l'organisation des atomes. La matière solidifiée conserve donc une structure proche de celle d'un liquide ce qui lui confère des propriétés uniques qui seront décrites dans ce premier paragraphe. Cette capacité à être élaboré sous forme amorphe est appelée GFA pour « Glass Forming Ability » et dépend fortement de la composition de l'alliage **[12].**

La structure des métaux amorphes est définie généralement par opposition aux métaux cristallins, les cristaux étant très organisés et les atomes dans la matière amorphe n'ayant pas d'ordre à longue distance.

II.2 Définition Verres métalliques massifs

Les verres métalliques se présentent le plus souvent sous formes de rubans ou tiges (Figures II.A.a et II. A.b)

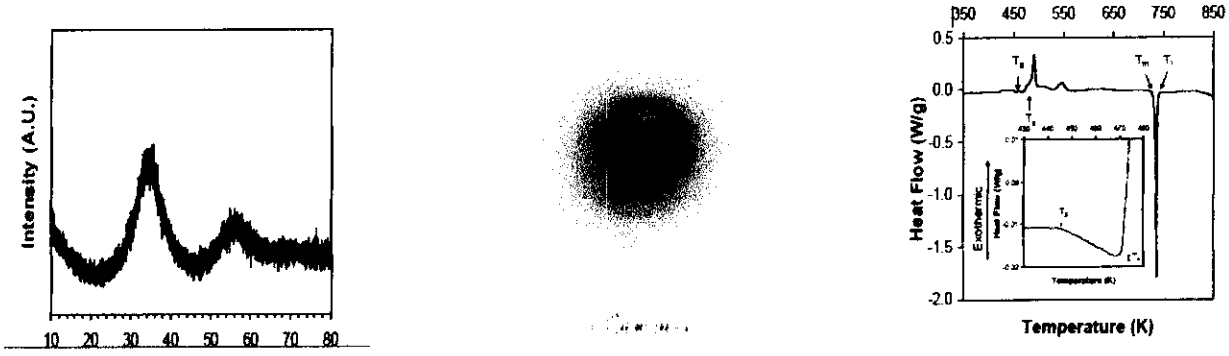


(a)

(b)

Fig. II.1 : (a) Exemple de rubans de verre métallique à base de zirconium, (b) Exemple de tiges de verres métalliques à base de cuivre.

Les verres métalliques sont des alliages amorphes obtenus par trempe depuis la phase liquide ces alliages peuvent aussi être obtenus par d'autres techniques telles que : le broyage, le laminage, le dépôt en couche mince, ou le dépôt électrochimique Les verres métalliques se distinguent des métaux cristallisés par l'absence de microstructures (pas de joints de grain, ni de grain), et l'absence d'ordre atomique à longue distance, ce qui se traduit : par l'absence de raies de diffraction et la présence d'halos diffus sur un diffractogramme RX (figure1.2a) ; par la présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction électronique (figure 1.2b) ; enfin, le thermo gramme d'un verre présente un phénomène endothermique de transition vitreuse suivi d'une cristallisation exothermique (figure II.A.2).



(a) (b) (c)

Figures II.2 : (a) Diffractogramme RX d'un verre métallique montrant les halos diffus, (b) Image de diffraction électronique d'un verre métallique montrant les cercles concentriques, (c) Thermo gramme d'un verre métallique mettant en évidence la température de transition vitreuse (Tg).

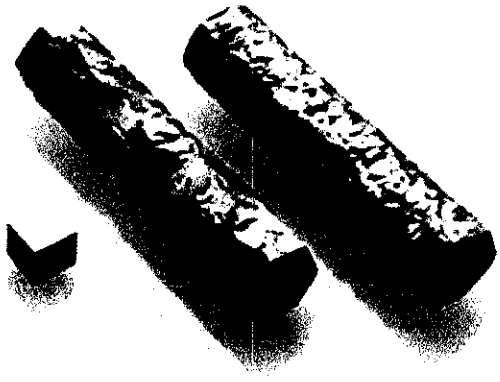
II.2.2 les métaux et leurs propriétés

a. le Zirconium

Le zirconium est l'élément chimique de numéro atomique 40, de symbole Zr.Il a été découvert par Martin Heinrich Klaproth à Berlin, qui l'a extrait du zircon en 1789 sous forme d'oxyde. Mais ce n'est qu'en 1824, que Jöns Jacob Berzelius l'a isolé sous forme de métal à Stockholm, en Suède. En 1999 est retrouvé en Australie un fin morceau de cristal de zircon de 4,4 milliards d'années d'âge : hormis certains fragments de météorites, c'est le plus vieil objet terrestre connu.

C'est un métal de transition appartenant, avec le titane et le hafnium, à la colonne IVb de la classification périodique des éléments. Il est trois fois plus abondant que le cuivre dans la croute

terrestre, dont il compose 0,0165 % jusqu'à une profondeur de 16 km(principalement sous forme de zircon $ZrSiO_4$ et de zircone appelé aussi zirconia ou baddeleyite (en)ou dioxyde de zirconium



Zirconium

Informations générales	
Nom, symbole, numéro	Zirconium, Zr, 40
Famille d'éléments	Métaux de transition
Groupe, période, bloc	4, 5, d
Masse volumique	6,52 $g \cdot cm^{-3}$ (20 C°)
Propriétés atomiques	
Masse atomique	91,224 ± 0,002 u
Rayon atomique (calc)	155 pm
Configuration électronique	[Kr] $5s^2\ 4d^2$
Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide
Point de fusion	1 855 C°
Point d'ébullition	4 409 C°
Divers	
Électronégativité(Pauling)	1,33
Chaleur massique	25,36 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (25 C°)
Conductivité électrique	$2{,}36 \times 10^6\ S \cdot m^{-1}$
Conductivité thermique	22,7 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

Tableau : II.1. Propriétés de Zirconium

b. Le Nickel

Le corps simple nickel est un métal. Le nickel est fréquemment associé au cobalt dans les dépôts miniers, il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme. Longtemps confondu avec l'argent ou le cuivre, le nickel est aujourd'hui utilisé pour la confection de monnaie et en alliage dans

l'industrie .Le corps simple, métal dense blanc argenté, plus dur et plus tenace que le fer, a été isolé en 1751 à partir d'arséniures de nickel, dénommés de manière générique Kupfernickel en allemand, kopparnickel en suédois ou "nickéline" en français, par le chimiste suédois, le baron Axel Frederik Von Cronstedt. L'opérateur, ancien élève de Georg Brandt, maitre spécialiste des arséniures et découvreur de l'élément cobalt, étudie des résidus verts provenant d'une mine de minerai de cobalt à Hélinand. Est-ce un dernier essai au départ d'extraire du cuivre de ce minerai verdâtre, ce "Kupfernickel" considéré autrefois comme une sorte de « cuivre du diable » puisqu'il en a l'apparence verdâtre et rejeté par les mineurs chevronnés s'ils le détectaient avant l'étape du four ?

Il obtient d'abord par chauffage en présence de soufre et de carbonate de potassium de l'oxyde de nickel avant de réduire ce dernier protoxyde de nickel en creuset brasqué avec du charbon actif pour obtenir une poudre qui une fois compactée et mise en lamelle donne un échantillon de métal blanc brillant qu'il appelle trivialement "nickel", pour signifier que cela n'était selon lui nullement du cuivre ou du moins un « faux cuivre ». En observant la chimie différente de ce corps simple, il découvre qu'il s'agit d'un élément chimique.

Nickel

Informations générales	
Nom, symbole, numéro	**Nickel, Ni, 28**
Famille d'éléments	Métaux de transition
Groupe, période, bloc	10, 4, d
Masse volumique	8,902 $g \cdot cm^{-3}$ (25 C°)
Propriétés atomiques	
Masse atomique	58,6934 ± 0,0002 u
Rayon atomique (calc)	135 pm
Configuration électronique	[Ar] $4s^2$ $3d^8$ou [Ar] $4s^1$ $3d^9$
Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide (ferromagnétique)
Point de fusion	1 455 C°
Point d'ébullition	2 913 C°
Divers	
Électronégativité(Pauling)	1,91
Chaleur massique	440 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ à 20 C°
Conductivité électrique	$14{,}3 \times 10^6$ $S \cdot m^{-1}$
Conductivité thermique	90,7 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

Tableau : II.2. Propriétés de Nickel

c. Le Cuivre

Est l'élément chimique de numéro atomique 29, de symbole **Cu**. Le corps simple cuivre est un métal. Le cuivre est un élément du groupe 11, de la période 4, un élément du bloc d métal de transition chalophile. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale s occupée par un seul électron sur des sous-couches p et d totalement remplies ;ce qui permet la formation de liaison métalliques (configuration électronique Ar $3d^{10}$ $4s^1$). Les trois métaux de ce « groupe du cuivre » ont un caractère de noblesse et de rareté accru, du cuivre semi-noble à l'or véritablement noble, le premier caractère s'expliquant par leurs rayons atomiques faibles et leurs compacités d'empilement atomique, leurs potentiels d'ionisation plus importants à cause des sous-couches d, leurs points de fusion relativement élevés et leurs faibles réactivités ou relatives inerties chimiques.

Le cuivre, aujourd'hui métal usuel, est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Le point de fusion n'est pas trop élevé, la facilité de réduction de l'oxyde de cuivre, souvent par un simple feu de bois, est remarquable.

Les plus anciennes traces de fusion du cuivre dans des fours à vent ayant été découvertes dans le plateau iranien sur le site archéologique de Sialk III daté de la première moitié du Ve millénaire av. J.-C. il y a donc près de sept mille ans. Il y a 6000 ans l'extraction de minerai pour en tirer du cuivre est commune en quelques endroits de l'Eurasie et de l'Afrique, à l'instar de la malachite du Sinaï pour l'Égypte antique dont les mines sont exploitées vers 4500 av. J.-C.

Cuivre

Informations générales	
Nom, symbole, numéro	**Cuivre, Cu, 29**
Famille d'éléments	Métaux de transition
Groupe, période, bloc	11, 4, d
Masse volumique	8,96 g·cm^{-3} (20 C°)
Propriétés atomiques	
Masse atomique	63,546 ± 0,003 u
Rayon atomique (calc)	135 pm
Configuration électronique	[Ar] 4s^{1} 3d^{10}
Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide
Point de fusion	1 084,62 °C (congélation)[3]
Point d'ébullition	2 562 C°
Divers	
Électronégativité(Pauling)	1,9
Chaleur massique	380 J·kg^{-1}·K^{-1} [+]
Conductivité électrique	59,6×10^{6} S·m^{-1}
Conductivité thermique	401 W·m^{-1}·K^{-1}

Tableau : II.3. Propriétés de Cuivre

II.3 Capacité calorifique des matériaux solides

II.3.1 Définition

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever d'un degré la température d'une substance. La capacité calorifique à pression constante, C_p, est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante.

On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques à pression et à volume constant soit respectivement C_P et C_V Les grandeurs molaires d'une barre horizontale :

$$\overline{C_P} \text{ et } \overline{C_V}$$

Dans le vieux système d'unités des chimistes, la calorie était la quantité d'énergie qu'il fallait fournir à 1Kg d'eau pour élever sa température de 14,5 à 15,5 °C. En d'autres termes, la capacité calorifique de l'eau à 15 °C est de 1 cal/g = 4,18 J/g ≈ 4200 J/kg.

$$C_P = \frac{dH}{dT} \quad \text{et} \quad C_v = \frac{du}{dT} \qquad \text{(II.1)}$$

Ou mieux encore :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{ET} \quad C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(II.2)}$$

La capacité calorifique à pression constante, Cp, est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante. De même, La capacité calorifique à volume constant, Cv, est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant.

La quantité de chaleur requise pour élever *n* moles de substances de la température T'à la température T" à pression constante est donc :

$$Q_P = n \int_{T'}^{T''} \overline{C_P}\, dT = n\, \overline{C_P}\, \Delta T \quad \text{(II.3)}$$

La capacité thermique est toujours donnée avec une unité d'énergie par kelvin. Si l'énergie est exprimée en joules et la différence de températures, en kelvins, la réponse sera tout logiquement **en joules par kelvin**.

Si on reprend l'exemple précédent, on dira que la capacité thermique est de 300 joules par kelvin, ou 300 $J.K^{-1}$.

Si l'énergie est donnée en calories (cal) et la température, en kelvins (K), la capacité thermique sera exprimée en cal/K.

A titre d'exemple, le tableau II.4

Le tableau suivant donne la capacité thermique des corps purs simple pris dans leur état standard de référence en J mol^{-1} K^{-1} à une température de 25 °C et une pression de 100 kPa^2 : (*H, N, O, F, Cl, Br, I* sont (resp.) H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2 et I_2)

- Valeur max = 37,03 J mol^{-1} K^{-1} pour le gadolinium
- Valeur min = 8,517 J mol^{-1} K^{-1} pour le carbone

H 28,836																	He 20,786
Li 24,86	Be 16,443											B 11,087	C 8,517	N 29,124	O 29,378	F 31,304	Ne 20,786
Na 28,23	Mg 24,869											Al 24,2	Si 19,789	P 23,824	S 22,75	Cl 33,949	Ar 20,786
K 29,6	Ca 25,929	Sc 25,52	Ti 25,06	V 24,89	Cr 23,35	Mn 26,32	Fe 25,1	Co 24,81	Ni 26,07	Cu 24,44	Zn 25,39	Ga 25,86	Ge 23,222	As 24,64	Se 25,363	Br 36,057	Kr 20,786
Rb 31,06	Sr 26,4	Y 26,53	Zr 25,36	Nb 24,6	Mo 24,06	Tc	Ru 24,06	Rh 24,98	Pd 25,98	Ag 25,35	Cd 26,02	In 26,74	Sn 27,112	Sb 25,23	Te 25,73	I 36,888	Xe 20,786
Cs 32,21	Ba 28,07	*	Hf 25,73	Ta 25,36	W 24,27	Re 25,48	Os 24,7	Ir 25,1	Pt 25,86	Au 25,418	Hg 27,8419	Tl 26,32	Pb 26,65	Bi 25,52	Po	At	Rn
Fr	Ra 20,786	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
	*	La 27,11	Ce 26,94	Pr 27,2	Nd 27,45	Pm	Sm 29,54	Eu 27,66	Gd 37,03	Tb 28,91	Dy 27,7	Ho 27,15	Er 28,12	Tm 27,03	Yb 26,74	Lu 26,86	
	**	Ac 27,2	Th 26,23	Pa	U 27,665	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Tableau II.4 : Capacité calorifique des éléments.

$$C_P = a + bT + cT^2 \qquad (II.4)$$

Reproduit les valeurs de la Cp de quelques éléments. Ces valeurs, sont à 25C° et ils sont très proches à 800K.

En outre, cette propriété varie avec la température selon la troisième règle

II.3.2 Méthode de mesure de la capacité calorifique

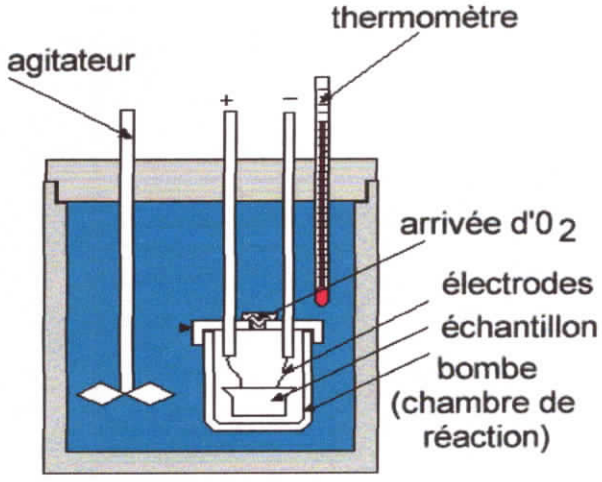
Cette propriété est facilement mesurable selon le protocole opératoire ayant pour principe : la chaleur perdue par l'eau est égale à la chaleur gagnée par le matériau. Il suffit de mesurer les températures initiales et finales d'un échantillon pesé d'eau et du matériau.

La capacité calorifique, également appelée chaleur spécifique ou chaleur massique, correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un 1g de matériau de 1°C. Cette propriété du matériau se révèle indispensable lors de l'établissement du bilan de chaleur sur le lit de stockage, car la quantité de chaleur sensible emmagasinée par le solide est directement liée à sa chaleur spécifique **[14].**

La capacité thermique à pression constante est déterminée par calorimétrie selon les étapes suivantes :

- Mesurer la masse des différents échantillons (balance de précision).
- Verser la masse de l'échantillon dans le calorimètre et relever sa température (thermomètre électronique) ; A l'aide de l'éprouvette graduée, mesurer une masse d'eau distillée et la chauffer jusqu'à l'ébullition.
- Verser cette eau ainsi chauffée dans le calorimètre puis agiter le mélange.
- Relever la température du mélange après que celle-ci se stabilise (équilibre thermique).
- Refaire les essais pendant plusieurs jours

Le matériel expérimental utilisé pour ces derniers essais est illustré dans cette figure.



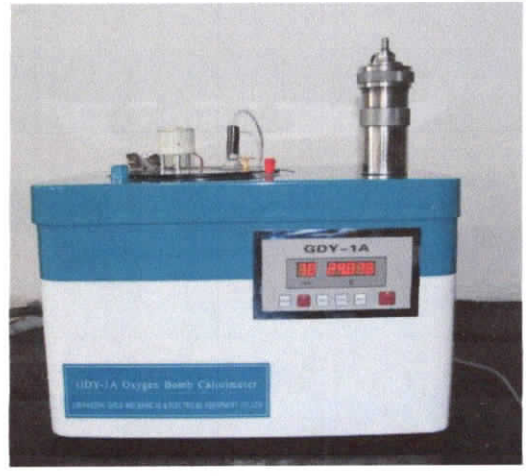


Figure..3 Représentation d'un calorimètre.

La valeur de C_p se calcule selon le principe que la chaleur perdue par l'eau est égale à la chaleur ganguée par le matériau. En conséquent :

$$C_p = \Delta Q_{H2O} = \Delta Q_{mat} = C_{pH2O}.m_{H2O}.\Delta T_{H2O} = C_{pm}.m_m.\Delta t_m$$

Soit $$Cpm = \frac{Cp \times mH2O \times \Delta tH2O}{mm \times \Delta tm}$$

II.4 Les critères particuliers de vitrification

Analyse des différents critères

La majorité des critères précédemment décrits pour évaluer cette aptitude sont applicables ; quelques-uns ne le sont pas (ceux qui mesurent la force de liaison interatomique dans les oxydes). Dans le cas précis des verres métalliques, les températures de transformation du verre, T_g, T_x et T_l, des verres métalliques, généralement mesurées avec un DSC ou un DTA à une vitesse de chauffage de 20-40 K / min, ont été rapportées dans la littérature pour une Nombre d'alliages vitreux. De même, les diamètres critiques, Rc pour lesquels un matériau entièrement vitreux a été obtenu, ont également été rapportés en millimètres. La grande quantité de données a été recueillie et l'efficacité de la prévision de la GFA a été évaluée selon la procédure adoptée par les premiers chercheurs [A. Inoue] **[13]**.

II.4.1. Critères thermiques

Plusieurs règles empiriques ont été proposées au cours des dernières années. Mais, les véritables raisons de l'amélioration de la capacité de formation de verre de ces alliages ne sont toujours pas claires et la capacité pour concevoir des compositions en alliage pour permettre la synthèse de tiges de plus grand diamètre n'a pas été améliorée.

Ce travail effectue une analyse critique des données existantes en fonction des différents critères de formation de verre et conclut que les paramètres disponibles ne peuvent pas prédire de façon satisfaisante le GFA et expliquer tout ce qui a été observé les données, les raisons de cet échec ont été suggérées **[14]**.

Parameter	Equation
T_{rg}	$T_{rg} = T_g/T_l$
ΔT_x	$\Delta T_x = T_x - T_g$
α	$\alpha = T_x/T_l$
β	$\beta = 1 + (T_x/T_l) = 1 + \alpha$
γ	$\gamma = T_x/(T_g + T_l)$
γ_m	$\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_l$
δ	$\delta = T_x/(T_l - T_g)$
φ	$\varphi = T_{rg}(\Delta T_x/T_g)^{0.143}$
β_m	$\beta_m = (T_x \times T_g)/(T_l - T_x)^2$

Tableau : II.5 Résumé des critères quantitatifs proposés pour évaluer la capacité de formation verre des alliages liquides et leurs valeurs dans la situation idéale lorsque $T_g = T_x = T_l$.

Ces critères sont THERMIQUES. Ils sont donc limités pour décrire ce phénomène complexe.

II.4.2. Force motrice de cristallisation

Il existe un autre critère, THERMODYNAMIQUE, qui définit la Force Motrice de Cristallisation (Cristallisation Driving Force CDF dans le reste du mémoire) défini par le rapport de la chaleur du matériau ΔGmsur le produit R. T (R : Constante universelle des gaz 8,3144 J/mole. K ; T : Température du système ; K) :

$$\text{CDF} = \frac{\Delta Gm}{R\ T} \qquad \text{(II.4)}$$

Par convention l'Aptitude à la Vitrification (AV dans le reste du mémoire) est l'inverse de CDF ;

$$\text{AV} = \frac{1}{CDF} \qquad \text{(II.5)}$$

Ce critère a été brillamment utilisé par T. Abe pour évaluer l'AV de deux systèmes binaires amorphes à base de Zr. Ce même critère peut être utilisé pour TOUS les autres cas : il faut et il suffit de mesurer la variation de la chaleur du système à une température fixe. AV est calculable selon AV $= \frac{1}{CDF} = \frac{RT}{\Delta Gm}$ puisque la cristallisation et la vitrification sont deux phénomènes contraires (l'un est l'inverse de l'autre).

Chapitre III :

Etude des mélanges

III.1 Méthode de travail

Notre travail, de façon générale, est d'étudier la contribution de la capacité calorifique isobare (**Cp** dans le reste du manuscrit) à la vitrification de quelques alliages métalliques. L'intitulé de notre mémoire est :

CONTRIBUTION DE LA CAPACITE CALORIFIQUE A LA VITRIFICATION DE QUELQUES ALLIAGES METALLIQUES.

Par conséquent, nous rappelons le principal objectif de notre travail : **QUANTIFIER LA VALEUR DE LA CONTRIBUTION DE LA Cp D'UN MATERIAU A SON (EVENTUELLE) APTITUDE A LA VITRIFICATION.**

En effet, pendant son refroidissement à partir du liquide, un matériau ne peut que, ou se vitrifier ou se cristalliser. Ce comportement structural dépend de plusieurs facteurs, entre autres de la chaleur accumulée et celle-ci dépend de sa capacité calorifique isobare :

>$\Delta Q = m.C_p.\ \Delta T$ où m, C_p et ΔT sont, respectivement, la masse (grammes ou moles : g ou moles), la capacité calorifique isobare (J/g. K ou J/mole. K) et ΔT le gradient de température (K).

Alors, et pour atteindre ce but, nous adoptons la méthode suivante :

1-) constitution d'une banque de données reliant la composition chimique de quelques verres métalliques avec leur comportement structural (tendance à la vitrification OU BIEN à la cristallisation) ;

2-) traitement statistique et mathématique de ces données pour extraire les valeurs quantifiant la relation prédéfinie :''composition chimique – comportement structural'' (valeurs des différents coefficients de corrélation entre paramètres et équations de régression reliant ces mêmes paramètres) ;

3-) études et analyses des résultats ; conclusion ; perspectives.

IV.2 Etude du mélange Zr-Cu

1-) La recherche bibliographique nous a permis de trouver un brillant article :''Estimation of the glass Forming Ability of the Zr-Cu and the Zr-Ni alloys''. Ce travail de Taïchi Abe nous donne une interprétation graphique de la variation des valeurs de $\frac{\Delta Gm}{RT}$ des mélanges Zr-Cu (Figure 1) et Zr-Ni

(Figure 2) en fonction de la fraction molaire du solvant Zr (considéré par cet auteur comme qualifiant la composition chimique) **[12]**.

Ce paramètre sans dimensions est, à son avis, la force motrice de cristallisation du mélange (CDF dans le reste du mémoire = Cristallisation Driving Force) où

ΔGm: Variation de l'énergie de Gibbs du système étudié (valeurs exprimées en J/mole) ;

R : Constante universelle des gaz 8.314 J/mole.K.

T : Température du matériau (800K).

La force motrice de cristallisation est, conventionnellement, l'inverse de son aptitude à la vitrification (AV dans le reste du mémoire $CDF = \frac{1}{AV}$) qui est donnée dans le travail de T. Abe en fonction de la fraction molaire du solvant :Zr (Figure 1, Figure 2). **[12]**

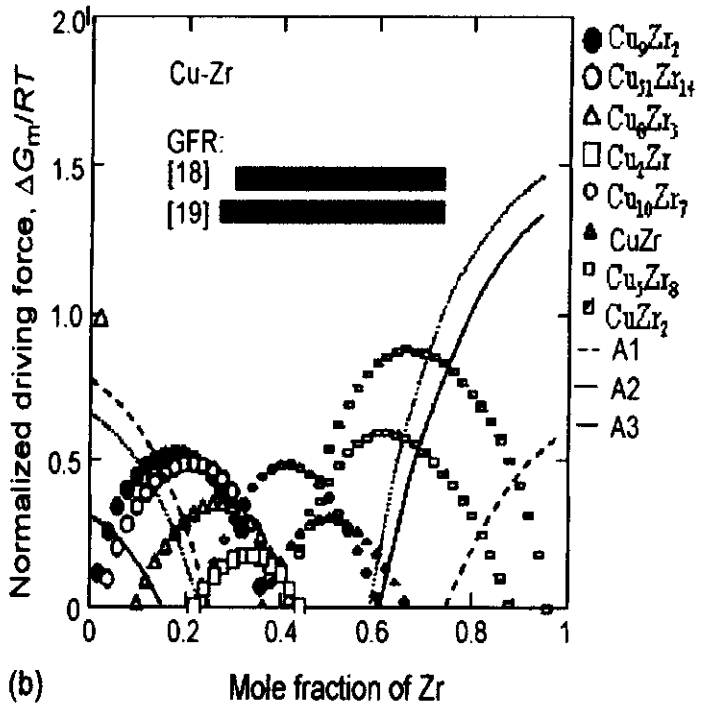


Figure. 1 : Variation de la force motrice de cristallisation à 800 K des mélanges dans le système Zr-Cu.

L'exploitation graphique concernant le mélange iso molaire Zr-Cu nous permet d'obtenir le tableau (1) initial suivant :

Fraction molaire de Zr ;[1]	CDF $=\frac{\Delta Gm}{RT}$; [1]
0,60	0 ,09
0,62	0,35
0,66	0,61
0,69	0,76
0,72	0,88
0,75	1,04
0,78	1,13
0,80	1,20
0,83	1,28
0,86	1,35
0,89	1,40
0,92	1,49

Tableau.1 : Valeurs de la fraction molaire du solvant (Zr) et de la force motrice de cristallisation des mélanges Zr-Cu.

Ces valeurs, décrivant un changement de quantité de chaleur en fonction de la température du matériau (ici T = 800K), sont fortement reliée sa la variation de la composition chimique du matériau : l'auteur considère les fractions molaires du solvant (S : Zr) et du soluté (s : Cu) dont la somme égale 1,0.

Ce tableau est la base d'un autre tableau que nous enrichissons par d'autres colonnes qui sont :

- Fraction molaire du soluté : s = (1- S) c'est-à-dire [Cu]=1-[Zr] ;
- Capacité calorifique du Solvant C_p^{Zr} ; et Capacité calorifique du soluté C_p^{Cu};
- Masse volumique du Solvant Mv^{Zr} et Masse volumique du soluté Mv^{Cu} ;
- Capacité calorifique et masse volumique du mélange C_p^V et MV^V évaluées selon le modèle :

$P=\sum xi.pi$ où xi:teneur du composant ''i'' ; pi : valeur de la propriété P du composant ''i''.

Enfin nous obtenons le tableau 2 :

N°	Zr ; [1]	Cu ; [1]	Cp^{Zr} ; [J/mole]	Cp^{Cu} ; [J/mole]	MV^{Zr} ; [mole/cm^3]	MV^{Cu} ; [mole/cm^3]	MV^{V} ; [mole/cm^3]	Cp^{V} ; [J/mole]	CDF
1	0,60	0,400	25,36	27,448	6,520	8,960	7,496	24,992	0,090
2	0,62	0,380					7,447	25,010	0,350
3	0,66	0,340					7,350	25,047	0,610
4	0,69	0,310					7,276	25,075	0,760
5	0,72	0,280					7,203	25,102	0,880
6	0,75	0,250					7,130	25,130	1,040
7	0,78	0,220					7,057	25,158	1,130
8	0,80	0,200					7,008	25,176	1,200
9	0,83	0,170					6,935	25,204	1,280
10	0,86	0,140					6,862	25,231	1,350
11	0,89	0,110					6,788	25,259	1,400
12	0,92	0,080					6,715	25,286	1,490

Tableau. 2 : Données ''composition – comportement structural'' des mélanges Zr-Cu.

Nous avons introduit une nouvelle caractéristique ; la masse volumique des constituants du mélange et du mélange proprement dit : mv^{Zr}, mv^{Cu} et mv^{V}. Ainsi, nous pourrons évaluer et comparer la contribution à la vitrification de ces deux caractéristiques (l'une – thermodynamique, l'autre – physique).

Le tableau ainsi obtenu est une vraie banque de données. Ces données sont représentatives de la composition chimique (fractions molaires Zr et Cu) du matériau, de ses caractéristiques physiques (masse volumique), thermodynamiques (capacité calorifique et rapport $\frac{\Delta Gm}{RT}$) et structurales (force motrice de cristallisation).

2-) La réponse à l'objectif posé sera possible par l'exploitation de ces données sur le logiciel STATISTICA (présenté brièvement en A. 1). La figure 2 représente une ''copie d'écran'' du fichier ainsi constitué sur ce logiciel et dénommé '' ZrCu.sta''.

Serveur de Fichiers STATISTICA - [Données : ZrCu.STA 9v * 12c]

Fichier Edition Affichage Analyse Graphiques Options Fenêtre Aide

	1 MFZR	2 MFCU	3 CPCU	4 CPZR	5 MVCU	6 MVZR	7 MVV	8 CPV	9 CDF
1	,60	,400	27,448	25,360	8,960	6,520	7,496	24,992	,090
2	,62	,380	27,448	25,360	8,960	6,520	7,447	25,010	,350
3	,66	,340	27,448	25,360	8,960	6,520	7,350	25,047	,610
4	,69	,310	27,448	25,360	8,960	6,520	7,276	25,075	,760
5	,72	,280	27,448	25,360	8,960	6,520	7,203	25,102	,880
6	,75	,250	27,448	25,360	8,960	6,520	7,130	25,130	1,040
7	,78	,220	27,448	25,360	8,960	6,520	7,057	25,158	1,130
8	,80	,200	27,448	25,360	8,960	6,520	7,008	25,176	1,200
9	,83	,170	27,448	25,360	8,960	6,520	6,935	25,204	1,280
10	,86	,140	27,448	25,360	8,960	6,520	6,862	25,231	1,350
11	,89	,110	27,448	25,360	8,960	6,520	6,788	25,259	1,400
12	,92	,080	27,448	25,360	8,960	6,520	6,715	25,286	1,490

Figure.2. Banque de données Zr-Cu.

3-) La quantification de la contribution de la Cp à la vitrification du matériau passe par l'exploitation statistique et mathématique de cette banque de données. Ainsi, il est possible d'avoir les résultats de traitement suivants :

a- **Exploitation statistique** : Extraction de la matrice de corrélation (l'ensemble des valeurs des coefficients reliant les ''x'' et les ''y'') ; Figure.3.

Serveur de Fichiers STATISTICA

Fichier Edition Affichage Analyse Graphiques Options Fenêtre Aide

Panneau de Démarrage
Reprendre l'Analyse
STATISTICA BASIC
Langage de Commandes (LCS)
Statistiques Elémentaires Rapides
Autres Statistiques
Statistiques Descriptives
Matrices de Corrélations
Tables de Fréquences
Calcul de Probabilités
Autres...

Données : ZrCu.STA 9

	1 MFZR	2 MFCU	3	4	5	6	7	8	9
1	,60	,4							
2	,62	,3							
3	,66	,340	27,448	25,360	8,960	6,520			
4	,69	,310	27,448	25,360	8,960	6,520			
5	,72	,280	27,448	25,360	8,960	6,520			
6	,75	,250	27,448	25,360	8,960	6,520			
7	,78	,220	27,448	25,360	8,960	6,520	7,057	25,158	1,130
8	,80	,200	27,448	25,360	8,960	6,520	7,008	25,176	1,200
9	,83	,170	27,448	25,360	8,960	6,520	6,935	25,204	1,280
10	,86	,140	27,448	25,360	8,960	6,520	6,862	25,231	1,350
11	,89	,110	27,448	25,360	8,960	6,520	6,788	25,259	1,400
12	,92	,080	27,448	25,360	8,960	6,520	6,715	25,286	1,490

Figure. 3 : Extraction de la matrice de corrélation.

Comme ''x'' nous considérons les variables suivantes : Zr, Cu, MV^V, C_p^V. Nous avions une seule propriété à étudier (''y'') $\frac{\Delta Gm}{RT} = CDF$. Nous obtenons les valeurs suivantes :

STAT. ELEMENT.	Corrélations significatives marquées à p < ,05000 N=12 (Suppression des Observ. à VM)
Variable	CDF
MFZR	,97
MFCU	-,97
MVV	-,97
CPV	,97

Nous constatons une très forte corrélation négative (-0,97) entre les variables [Cu] ; MV^V et la propriété étudiée CDF. Cette corrélation est positive (0,97) pour les deux autres variables [Zr] (l'opposé de celle du soluté Cu) et MV avec la même propriété CDF.

Il serait intéressant d'obtenir l'expression mathématique de cette corrélation. Cela est possible par :

b- **Exploitation mathématique** : un module du logiciel Statistica permet l'extraction du modèle mathématique reliant, au choix deux variables (voir Figure. 4)

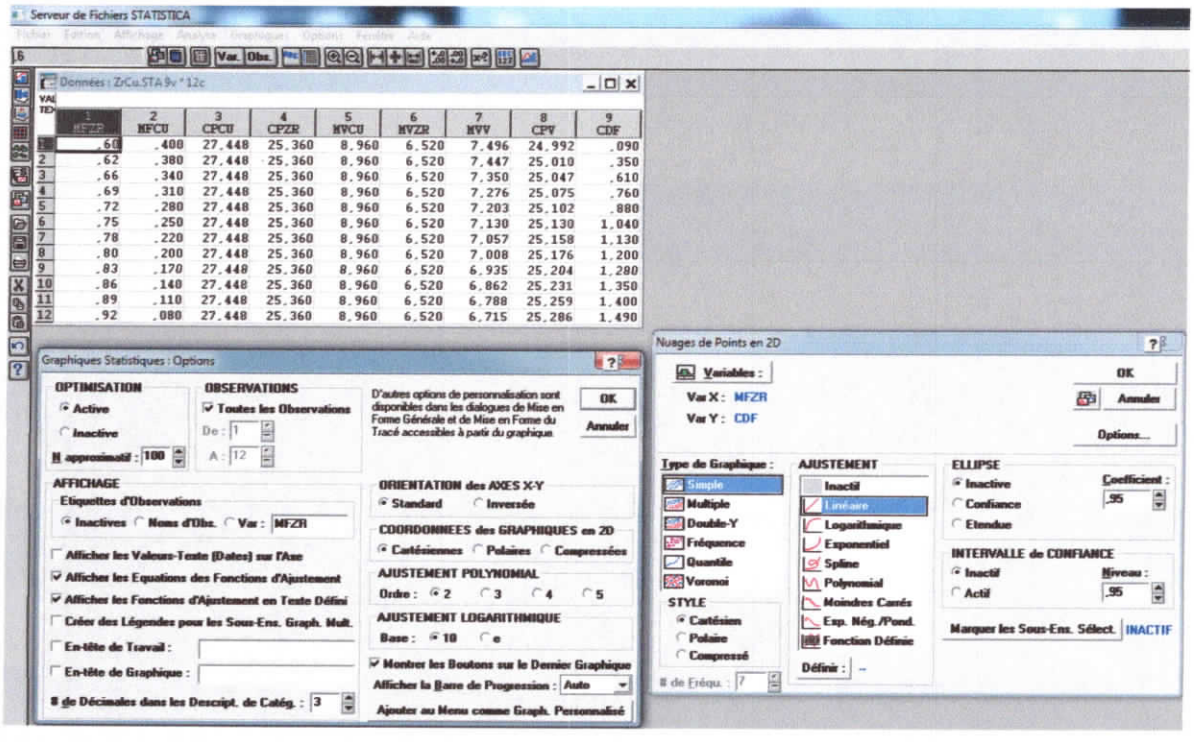


Figure. 4 : Extraction de l'équation de régression (modèle mathématique).

Dans notre cas, l'expression recherchée est du type : CDF (ou MV) = f(x) avec au choix, x : [Zr] ou [Cu]. Ses expressions sont :

CDF = f(Zr) nous obtenons CDF = - 2,12 + 4,06.Zr. Ce comportement structural (force motrice de cristallisation) est graphiquement reporté sur la Figure.5.

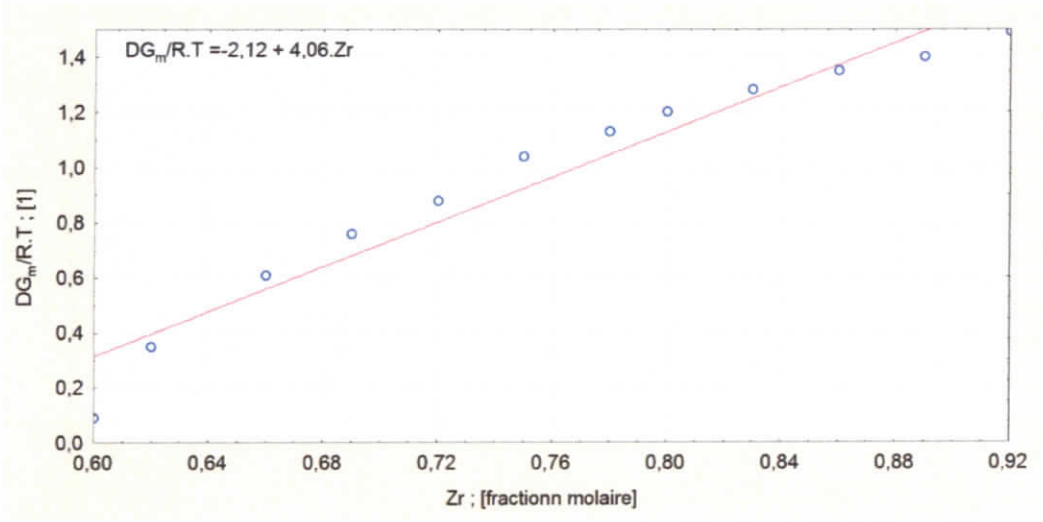


Figure. 5. Variation des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction de la fraction molaire du solvant dans le système Zr-Cu.

Cette figure traduit le comportement structural des verres étudiés Zr-Cu en fonction de la fraction molaire du Solvant (Zr).

Les caractéristiques physiques que nous avons choisies sont la capacité calorifique et la masse volumique du matériau. Elles dépendent fortement de sa composition chimique : ceci est visible sur la figure Figure.5 qui représente l'influence du soluté [Cu].

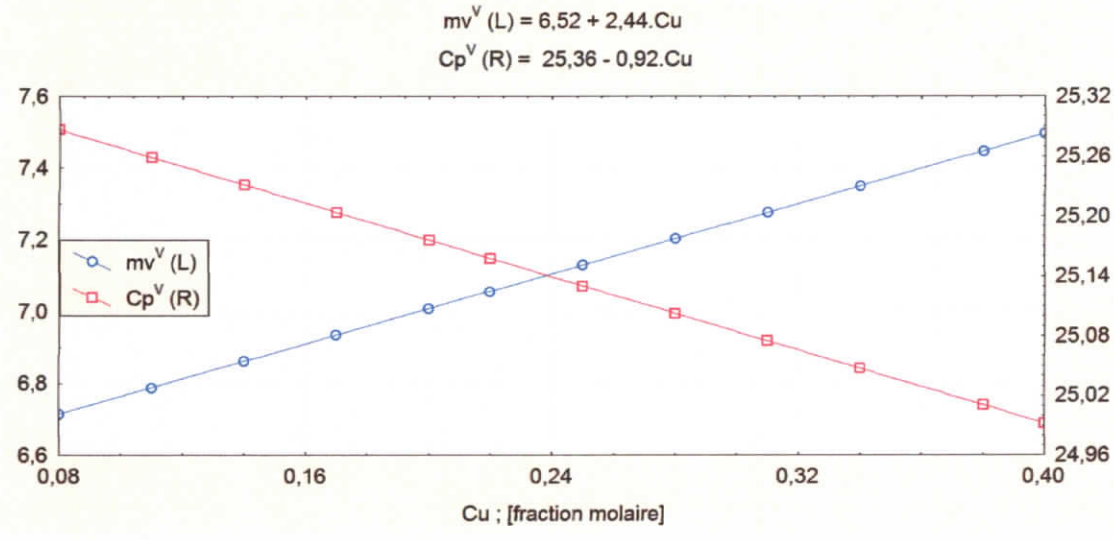


Figure.6 : Capacité calorifique et masse volumique du mélange en fonction de la fraction molaire du soluté.

Cette figure tracée en ''double y'' représente la variation de ces deux caractéristiques en fonction de la fraction molaire du soluté Cu. Le logiciel Statistica permet d'obtenir, de la même façon, les expressions reliant ces mêmes caractéristiques mais en fonction de la fraction molaire du solvant Zr.

Mais notre objectif est de quantifier la relation CDF = f(Cp^V) d'autant plus que puisque la valeur du coefficient de corrélation vaut 0,97. Grace à Statistica, nous obtenons le modèle suivant :

CDF = - 110,05 + 4,42. C_p^V .

Une interprétation graphique de cette corrélation est portée sur la Figure.7.

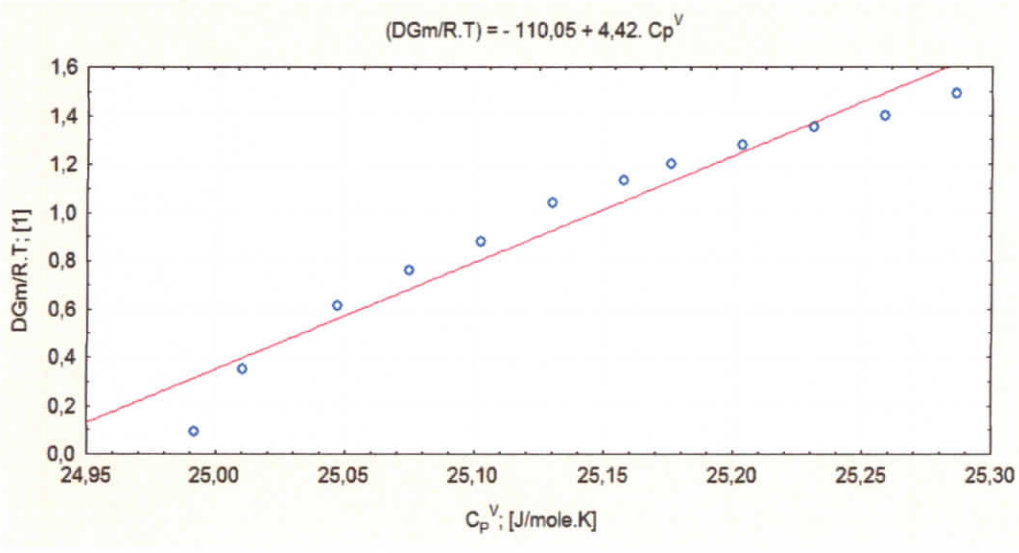


Figure.7. Evolution des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction des valeurs de la capacité calorifique des verres Zr-Cu.

IV 2.1 Analyse et interprétation des résultats

Fondamentalement, l'analyse statistique (matrice de corrélation) a prouvé que la capacité du mélange à vitrifier (AV = 1/CDF) est fortement corrélée avec la valeur de sa propre capacité calorifique : elle vaut 0,97 (dans les deux cas : Zr-Cu et Zr-Ni) pour une valeur maximale possible 1,0. Ceci est logique puisque les teneurs de constituants de ce mélange régissent directement cette aptitude (voir les résultats originaux et primaires de T. Abe).

Il en est de même avec la masse volumique du matériau.

Ceci est la confirmation de la corrélation : ''Composition chimique – propriétés physiques/thermodynamiques – propriétés structurales''.

L'analyse des résultats obtenus et de leur interprétation graphique fait apparaitre que la vitrification de ce mélange Zr-Cu n'est possible (CDF < 1,0) que pour des teneurs limitées du solvant ''S'' = Zr = [0,6 – 0,77]. Par conséquent, ces valeurs limitent celles de la capacité calorifique de l'alliage aux valeurs :

[24,95 – 25,14] J/mole (voir Figure.7). Ceci laisse envisager 100% des éléments suivants : **Ti**[22], **Fe**[26] ,et **Ir**[77].

Mais ceci est impossible puisqu'un métal, quel qu'il soit, cristallisera toujours après son refroidissement à partir du liquide. Voilà pourquoi les alliages métalliques amorphes sont élaborés à la condition de constituer des mélanges : 1ére condition sur les quatre dictées par A Inoue [Réf. INOUE 1988].

Ainsi, l'AV de cet alliage (binaire : Zr-Cu) est limité aux valeurs ''s'' = (1-S) = Cu = [0,23 - 0,4] de la fraction molaire du soluté.

L'analyse des modèles mathématiques CDF = f(S), CDF = f(s) ou CDF = f(Cp^V) montre que CDF diminue (c'est-à-dire AV augmente) si et seulement si la Cp du mélange diminue (de 25,14 à 24,95 J/mole). Ceci i n'est possible que si [Zr] diminue (de 0,77 à 0,6) (voir Figure.5). Ceci est résumé sur le schéma suivant :

/[Cu]↑ (0,23 – 0,4)

CDF ↓ (AV↑) si et seulement si C_p^V ↓ (25,14 – 24,95) J/mole ^{C_P}\[Zr]↓(0,77 – 0,6)

III.3 Etude du mélange Zr-Ni

Nous appliquerons ici la même méthode que celle utilisée pour le 1er mélange Zr-Cu et à partir de l'article''Estimation of the glass Forming Ability of the Zr-Cu and the Zr-Ni alloys'' **[12]**. Ce travail de Taïchi Abe nous donne une interprétation graphique de la variation des valeurs de $\frac{\Delta Gm}{RT}$ des mélanges Zr-Ni (Figure.1) et Zr-Ni (Figure.2). Ce paramètre sans dimensions est, à son avis, la force motrice de cristallisation du mélange ; CDF : Cristallisation Driving Force) où :

ΔGm: Variation de l'énergie de Gibbs du système étudié ;

R : Constante universelle des gaz 8.314 J/mole.K.

T : Température du matériau (800K).

Celle-ci est, conventionnellement, l'inverse de son aptitude à la vitrification (CDF = $\frac{1}{AV}$) en fonction de la fraction molaire du solvant : Zr.

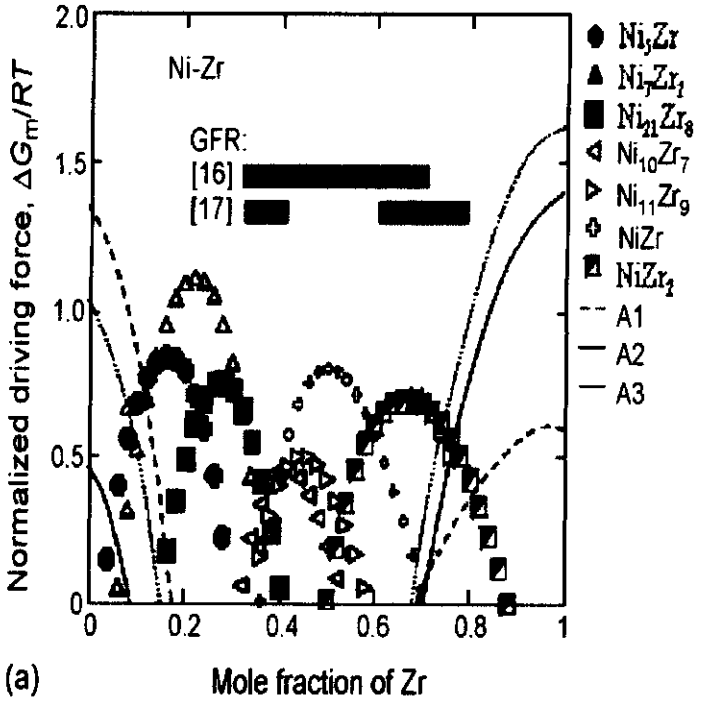


Figure.8 : Variation de la force motrice de cristallisation à 800 K des mélanges dans le système Zr-Ni.

L'exploitation graphique concernent le mélange iso molaire Zr-Ni nous permet d'obtenir le tableau (3) suivant :

Fraction molaire de Zr ; [1]	**CDF $=\frac{\Delta Gm}{RT}$; [1]**
0,70	0,30
0,73	0,60
0,76	0,75
0,80	0,80
0,82	1,12
0,84	1,28
0,88	1,45
0,92	1,52
0,94	1,56
0,96	1,59
1,00	1,61

جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل
مكتبة الكلية
كلية العلوم والتكنولوجيا

Tableau.3 : Valeurs de la fraction molaire du solvant (Zr) et de la force motrice de cristallisation des mélanges Zr-Ni.

Ces valeurs, décrivant un changement de quantité de chaleur en fonction de la température du matériau (ici T = 800K), sont fortement reliée sa la variation de la composition chimique du matériau : l'auteur considère les fractions molaires du solvant (S : Zr) et du soluté (s : Cu) dont la somme égale 1,0.

Ce tableau est la base d'un autre que nous enrichissons par d'autres colonnes qui sont :

- Fraction molaire du soluté : s = (1- S) c'est-à-dire [Ni]=1-[Zr] ;
- Capacité calorifique du Solvant C_p^{Zr} ; et Capacité calorifique du soluté C_p^{Ni} ;
- Masse volumique du Solvant Mv^{Zr} et Masse volumique du soluté Mv^{Ni} ;
- Capacité calorifique et masse volumique du mélange C_p^V et MV^V évaluées selon le modèle :

P=$\sum xi.pi$où xi:teneur du composant ''i'' ; pi : valeur de la propriété P du composant ''i''.

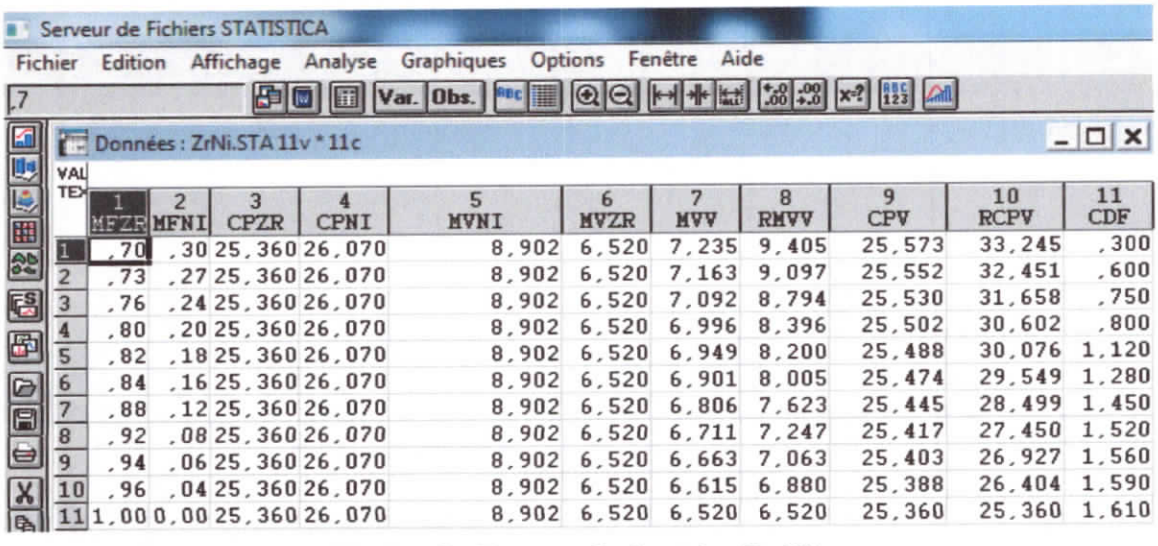
Enfin nous obtenons le tableau 4 :

N°	Zr ; [1]	Ni ; [1]	Cp^{Zr} ; [J/mole]	Cp^{Ni} ; [J/mole]	MV^{Zr} ; [mole/cm^3]	MV^{Ni} ; [mole/cm^3]	$MV^{V;}$ [mole/cm^3]	$C_p{}^V$; [J/mole]	CDF
1	0,70	0,30					7,496	25,573	0,30
2	0,73	0,27					7,447	25,552	0,60
3	0,76	0,24					7,350	25,530	0,75
4	0,80	0,20					7,276	25,502	0,80
5	0,82	0,18					7,203	25,488	1,12
6	0,84	0,16	25,36	26,07	6,52	7,235	7,130	25,474	1,28
7	0,88	0,12					7,057	25,445	1,45
8	0,92	0,08					7,008	25,417	1,52
9	0,94	0,06					6,935	25,403	1,56
10	0,96	0,04					6,862	25,388	1,59
11	1,00	0,00					6,788	25,360	1,61

Tableau 4 : Données ''composition – comportement structural'' des mélanges Zr-Ni.

Ce tableau est une vraie banque de données. Ces données sont représentatives de la composition chimique (fractions molaires Zr et Ni) du matériau, de ses caractéristiques physiques (masse volumique), thermodynamiques (capacité calorifique et rapport $\frac{\Delta Gm}{RT}$) et structurales (force motrice de cristallisation).

La réponse à l'objectif sera possible par son exploitation sur le logiciel STATISTICA (présenté brièvement en A. 2). La figure Figure.10 représente une ''copie d'écran'' du fichier ainsi constitué sur ce logiciel et dénommé '' ZrNi.sta''.



	1 MFZR	2 MFNI	3 CPZR	4 CPNI	5 MVNI	6 MVZR	7 MVV	8 RMVV	9 CPV	10 RCPV	11 CDF
1	,70	,30	25,360	26,070	8,902	6,520	7,235	9,405	25,573	33,245	,300
2	,73	,27	25,360	26,070	8,902	6,520	7,163	9,097	25,552	32,451	,600
3	,76	,24	25,360	26,070	8,902	6,520	7,092	8,794	25,530	31,658	,750
4	,80	,20	25,360	26,070	8,902	6,520	6,996	8,396	25,502	30,602	,800
5	,82	,18	25,360	26,070	8,902	6,520	6,949	8,200	25,488	30,076	1,120
6	,84	,16	25,360	26,070	8,902	6,520	6,901	8,005	25,474	29,549	1,280
7	,88	,12	25,360	26,070	8,902	6,520	6,806	7,623	25,445	28,499	1,450
8	,92	,08	25,360	26,070	8,902	6,520	6,711	7,247	25,417	27,450	1,520
9	,94	,06	25,360	26,070	8,902	6,520	6,663	7,063	25,403	26,927	1,560
10	,96	,04	25,360	26,070	8,902	6,520	6,615	6,880	25,388	26,404	1,590
11	1,00	0,00	25,360	26,070	8,902	6,520	6,520	6,520	25,360	25,360	1,610

Figure. 9 : Banque de données Zr-Ni.

La quantification de la contribution de la Cp à la vitrification du matériau passe par l'exploitation statistique et mathématique de cette banque de données. Ainsi, il est possible d'avoir les résultats de traitement suivants :

a- Exploitation statistique : Extraction de la matrice de corrélation (l'ensemble des valeurs des coefficients reliant les ''x'' et les ''y'') ; Figure11.

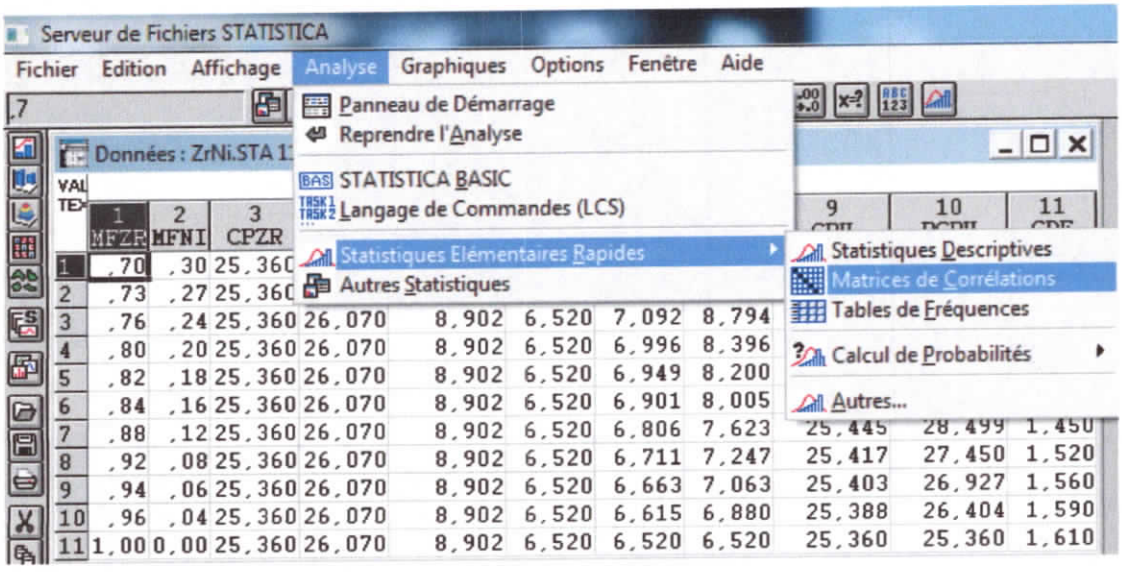


Figure. 10. Extraction de la matrice de corrélation.

Comme ''x'' nous considérons les variables suivantes : Zr, Cu, MV^V, C_p^V. Nous avions une seule propriété à étudier (''y'') $\frac{\Delta Gm}{RT} = CDF$ .Nous obtenons les valeurs suivantes :

STAT. ELEMENT.	Corrélations significatives marquées à p < ,05000 N=12 (Suppression des Observ. à VM)
Variable	CDF
MFZR	,97
MFCU	-,97
MVV	-,97
CPV	,97

Nous constatons une très forte corrélation négative (-0,97) entre les variables [Cu] ; MV^V et la propriété étudiée CDF. Cette corrélation est positive (0,97) pour les deux autres variables [Zr] et MV avec la même propriété CDF.

Il serait intéressant d'obtenir l'expression mathématique de cette corrélation. Cela est possible par :

b- Exploitation mathématique : Le module du logiciel Statistica permet l'extraction du modèle mathématique reliant, au choix deux variables (voir Figure12).

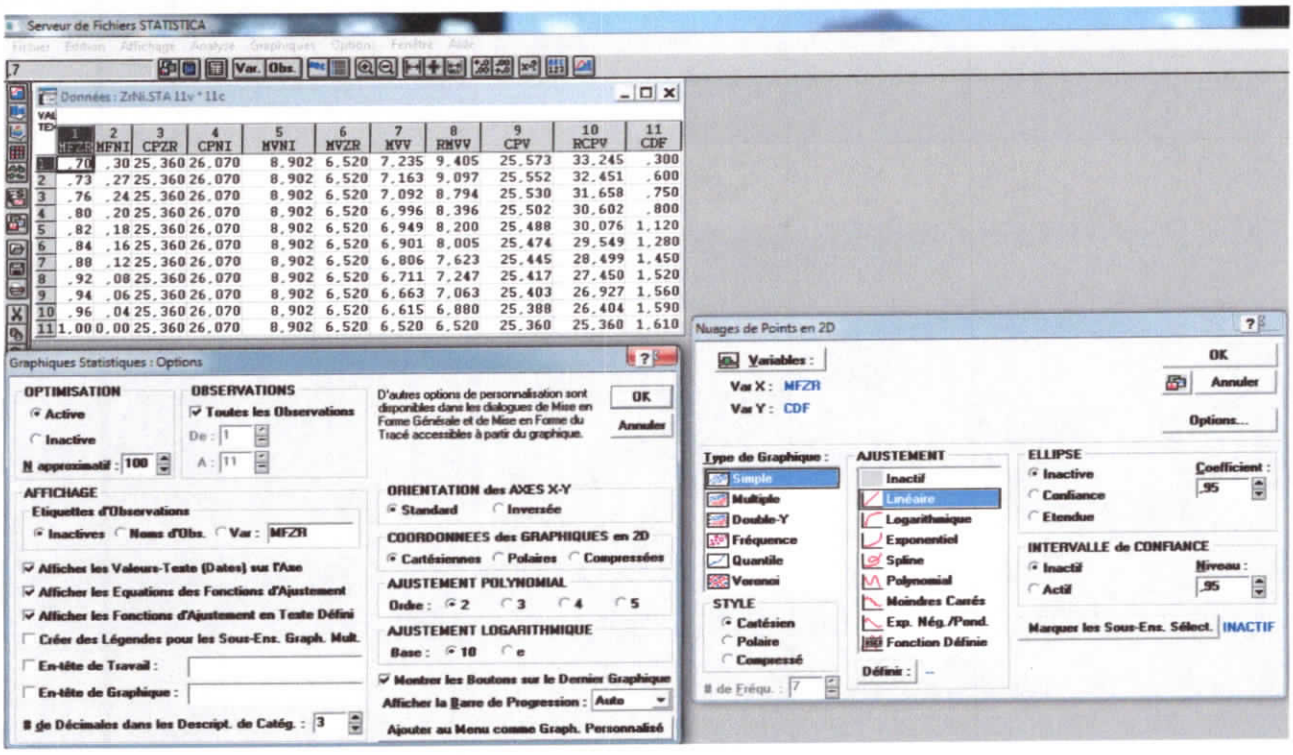


Figure. 11 : Extraction de l'équation de régression (modèle mathématique).

Dans notre cas, l'expression recherchée est du type : CDF (ou MV) = f(x) avec au choix, x : [Zr] ou [Ni]. Ses expressions sont :

CDF = f(Zr) nous obtenons CDF = -3.83 + 5.71.Zr. Ce comportement structural (force motrice de cristallisation) est graphiquement reporté sur la Figure 13.

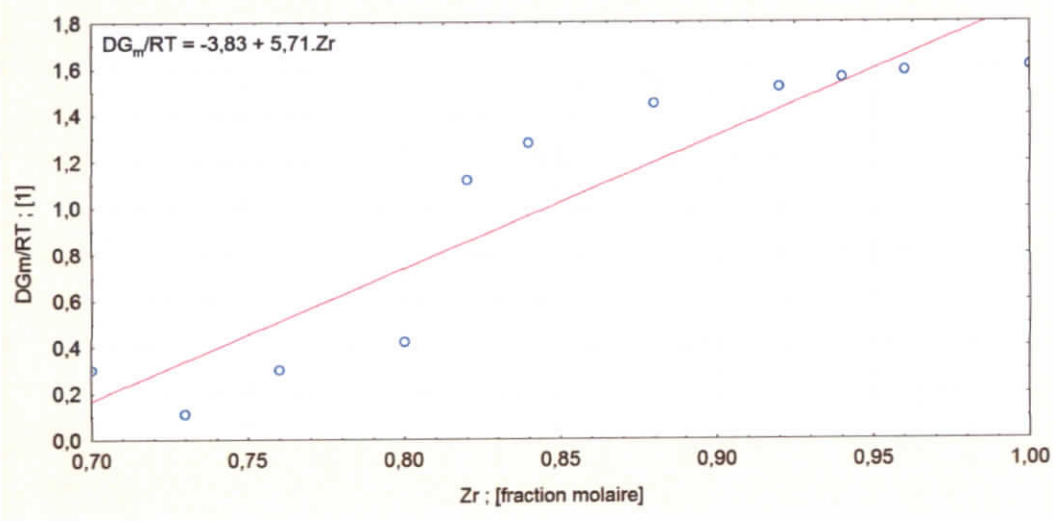


Figure. 12 : Variation des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction de la fraction molaire du solvant dans le système Zr-Ni.

Cette figure traduit le comportement structural des verres étudiés Zr-Ni en fonction de la fraction molaire du Solvant (Zr).

Les caractéristiques physiques que nous avons choisies sont la capacité calorifique et la masse volumique du matériau. Elles dépendent fortement de sa composition chimique : ceci est visible sur la figure 13 qui représente l'influence du soluté [Ni]

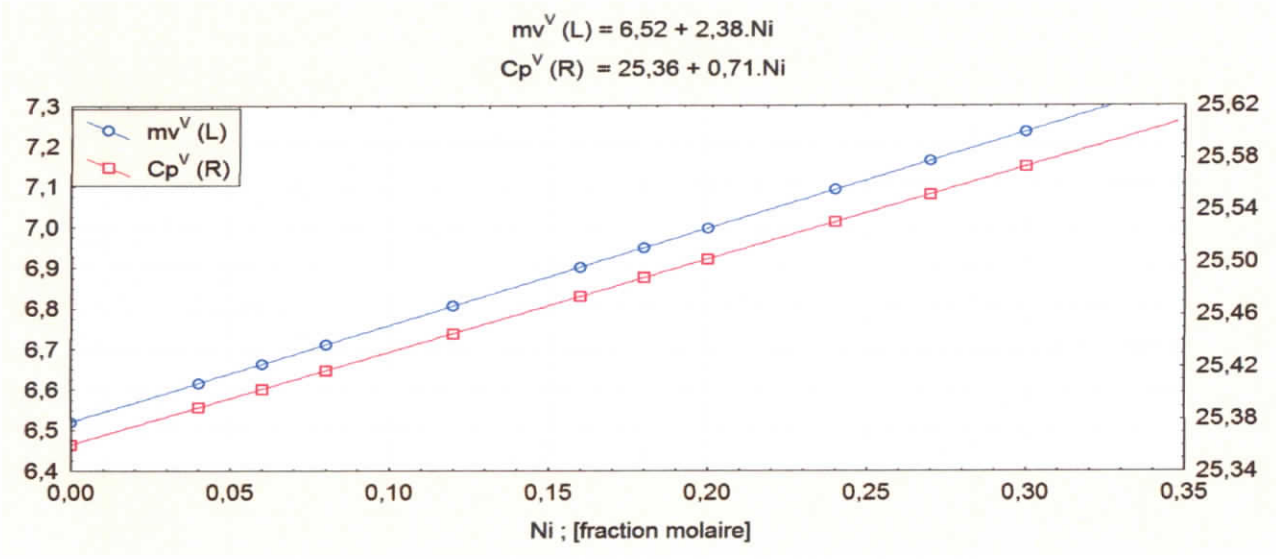


Figure. 13 : Capacité calorifique et masse volumique du mélange en fonction de la fraction molaire du soluté.

Mais notre objectif est de quantifier la relation CDF = f(Cp^V) d'autant plus que puisque la valeur du coefficient de corrélation vaut 0,97. Grace à Statistica, nous obtenons le modèle suivant :

CDF = 162.29 - 6,33. C_p^V .

Une interprétation graphique de cette corrélation est portée sur la Figure.B.15.

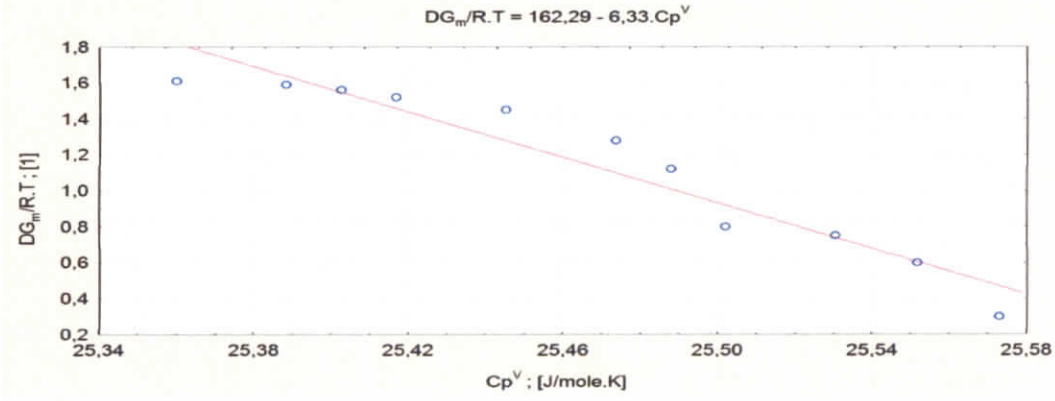


Figure. 14 : Evolution des valeurs de la force motrice de cristallisation en fonction des valeurs de la capacité calorifique des verres Zr-Ni.

III.3.1 Analyse et interprétation des résultats

Fondamentalement, l'analyse statistique (matrice de corrélation) a prouvé que la capacité du mélange à vitrifier (AV = 1/CDF) est fortement corrélée avec la valeur de sa propre capacité calorifique : elle vaut 0,97 pour une valeur maximale possible 1,0.

Ceci est logique puisque les teneurs de constituants de ce mélange régissent directement cette aptitude (voir les résultats originaux et primaires de T. Abe). Il en est de même avec la masse volumique du matériau (0,92 dans ce cas précis).

Ceci confirme la corrélation : ''Composition - Propriétés - Structures''.

L'analyse des résultats obtenus et de leur interprétation graphique fait apparaitre que la vitrification de ce mélange Zr-Ni n'est possible (CDF < 1,0) que pour des teneurs limitées du solvant ''S'' = [Zr] = (0,7 – 0,84). Par conséquent, ces valeurs limitent celles de la capacité calorifique de l'alliage aux valeurs : [25,49 – 25,58] J/mole (voir Figure.B.14). Ceci laisse envisager 100% des éléments suivants (Fig. Cp éléments : Re^{75} , Bi^{83}. Mais comme déjà énoncé pour le cas du mélange Zr-Cu, il faudrait constituer un mélange de, au minimum, DEUX métaux et non pas un seul métal, conformément aux règles de A. Inoue [Réf. INOUE 1988].

Ainsi, l'AV de cet alliage est limité aux valeurs ''s = [Ni] = 0,16 – 0,3 de la fraction molaire du soluté.

L'analyse des modèles mathématiques CDF = f(S), CDF = f(s) ou CDF = f(CpV) montre que :

/Ni↑ (0,16 – 0,3)

CDF ↓ (AV↑) si et seulement si C_p^V↑ (25,49 – 25,58) $^{C_P}\backslash_{Zr}$↓(0,84 – 0,7

III.4.1 Généralités

En probabilités et en statistiques, étudier la corrélation entre deux ou plusieurs variables aléatoires ou statistiques numériques, c'est étudier l'intensité de la liaison qui peut exister entre ces variables. Le type le plus simple de liaison est la relation affine. Dans le cas de deux variables numériques, elle se calcule à travers une régression linéaire. La mesure de la corrélation linéaire entre les deux se fait alors par le calcul du coefficient de corrélation linéaire.

Ce coefficient est égal au rapport de leur covariance et du produit non nul de leurs écarts types. Le coefficient de corrélation est compris entre -1 et 1. Le fait que deux variables soient « fortement corrélées » ne démontre pas qu'il y ait une relation de causalité entre l'une et l'autre. Le contre-exemple le plus typique est celui où elles sont en fait liées par une causalité commune. Cette confusion est connue sous l'expression Cum hoc ergo porter hoc. [15]

جامعة محمد الصديق بن يحيى جيجل
مكتبة الكلية
كلية العلوم و التكنولوجيا

III.4.2 Rappels et définitions

Rappels

Dans le cas particulier où l'on a pu mettre en évidence l'existence d'une relation linéaire significative entre deux caractères quantitatifs continus X et Y, on peut chercher à formaliser la relation moyenne qui unit ces deux variables à l'aide d'une des trois équations suivantes :

(1) $a.X + b.Y + c = 0$: équation de la droite moyenne liant les caractères X et Y

(2) $Y = a.X + b$: droite de régression de Y en fonction de X

(3) $X = a.Y + b$: droite de régression de X en fonction de Y

Définitions

STATISTICA est un logiciel d'analyse et de traitement de donnée. Il combine la force de calcule de l'ordinateur avec la grande variété de formules de modèles mathématiques d'analyse et de traitement de données.

Il propose plusieurs outils d'analyse. Nous utiliserons la possibilité d'évaluer la matrice de corrélation dans le bouquet statistique élémentaire rapide (étape importante de notre méthodologie). [15]

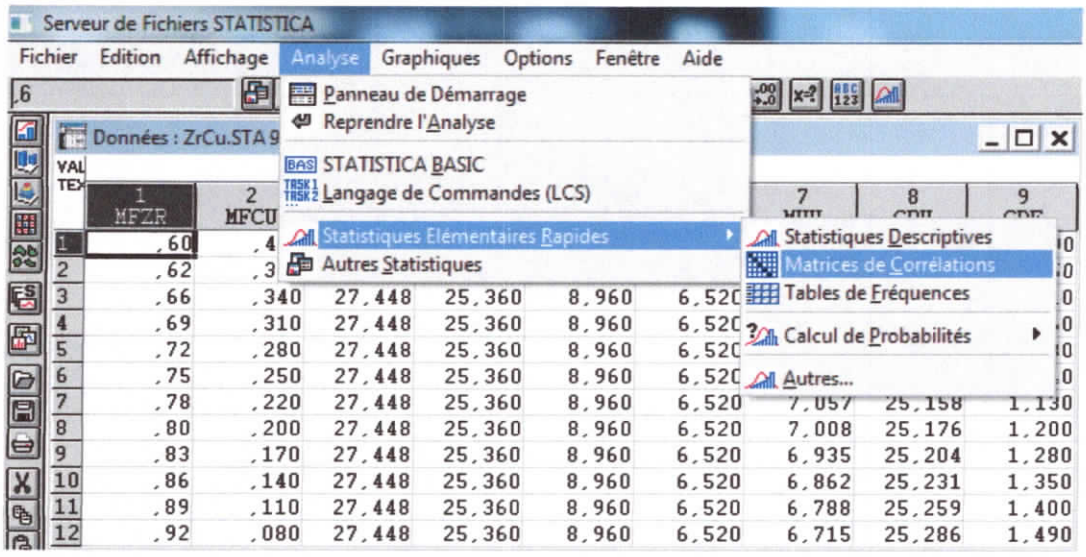


Figure. 3 : Extraction de la matrice de corrélation.

Il permet aussi d'extraire les courbes 2D et 3D de variation d'une variable quelconque en fonction de toute autre variable. Le logiciel affiche automatiquement les équations de régression des variables utilisées. **[15]**

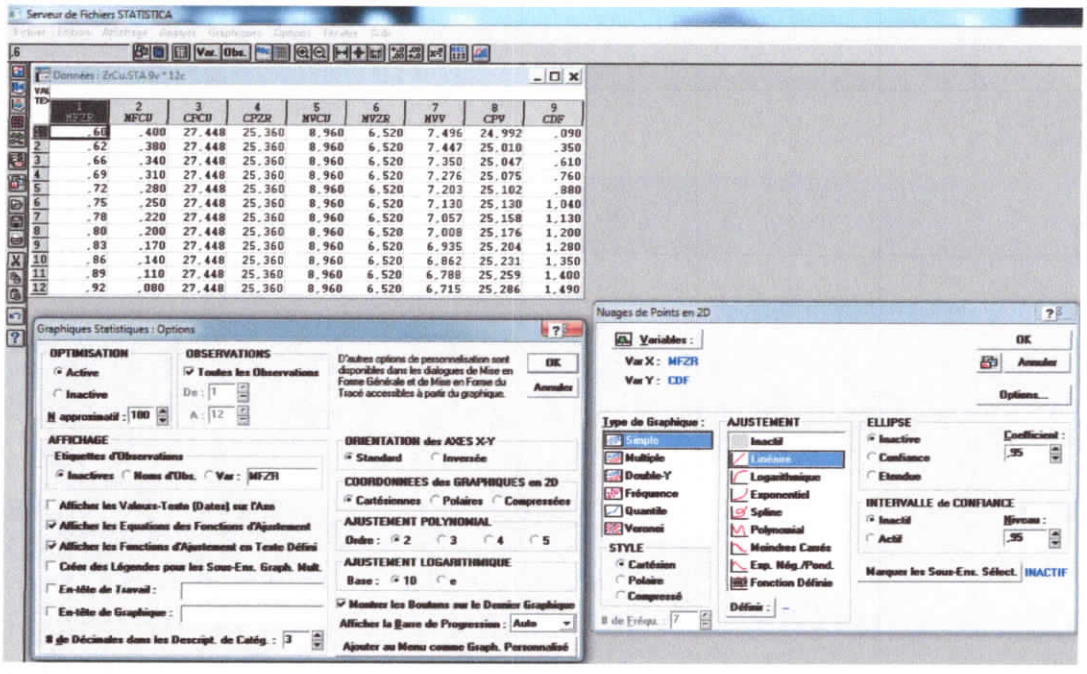


Figure.4 : Extraction de l'équation de régression (modèle mathématique).

Dans ce travail nous avons utilisé la version 5.1 de 1997 éditée par Stat Soft Inc. France.

a. Matrice de corrélation

La matrice de corrélation d'un vecteur de p variable $\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_p \end{pmatrix}$ aléatoires dont chacune possède une variance (finie), est la matrice carrée dont le terme générique est donné par : la matrice

$$r_{i,j} = \mathrm{Cor}(X_i, X_j)$$

Les termes diagonaux de cette matrice sont égaux à 1, elle est symétrique, semi-définie positive et ses propres sont positives ou nulle. **[15]**

Corrélation

La corrélation est une notion couramment utilisée dans toutes les applications statistiques. Elle permet d'étudier la liaison que l'on rencontre fréquemment entre deux variables dans toutes les sciences humaines ou appliquées. Toutefois, la définition statistique de la corrélation est plus précise que le sens courant du terme : elle ne concerne que des variables statistiques quantitatives, c'est-à-dire dont on peut calculer les moyennes. **[15]**

Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation est un coefficient statistique permettant de mettre en évidence, une liaison entre deux types de séries de données statistiques. Le coefficient de corrélation est compris entre 1 et -1 et on considère généralement que si sa valeur absolue est supérieure à 0,95, il y a une liaison forte entre les deux séries.

Si la valeur est proche de 1, les séries évoluent dans le même sens, si elle est proche de -1, elles évoluent en sens opposé. La présence d'une corrélation n'est pas forcément la preuve d'une liaison de cause à effet, car les deux séries de données peuvent être influencées conjointement par une troisième. **[15]**

b. Equation de régression

Les trois équations proposées ci-dessus correspondent à trois droites différentes, trois résumés différents du nuage de points (X. Y). La différence entre les trois droites vient du fait que les trois équations proposées correspondent à trois objectifs différents :

(1) **La droite moyenne** est un résumé de la relation entre X et Y qui n'introduit aucune hypothèse particulière sur le sens de la dépendance causale qu'il peut y avoir entre les deux variables. Elle visera donc à

tracer la droite qui soit la plus proche de tous les points, c'est-à-dire les résidus définis par la perpendiculaire de chaque point à la droite moyenne (plus court chemin). **[15]**

(2) **La droite de régression de Y en fonction de X** introduit l'hypothèse que les valeurs de Y dépendent de celles de X, c'est-à-dire postulent que la connaissance des valeurs de X permet de prévoir les valeurs de Y. Il s'agit donc d'un modèle de prévision et l'objectif est de minimiser l'erreur de prévision c'est-à-dire la distance entre les valeurs Yi observées et les valeurs Y*i estimés par la relation Y*=aX+b. Les résidus seront donc la distance à la droite par rapport à l'axe Oy. **[15]**

(3) **La droite de régression de X en fonction de Y** introduit l'hypothèse inverse que les valeurs de X dépendent de celles de Y, c'est-à-dire postulent que la connaissance des valeurs de Y permet de prévoir les valeurs de X. Il s'agit donc cette fois-ci de minimiser l'erreur de prévision sur X c'est-à-dire la distance entre les valeurs Xi observées et les valeurs X*i estimés par la relation X*=aY+b. Les résidus seront donc la distance à la droite par rapport à l'axe Ox et non plus par rapport à l'axe Oy comme dans le cas précédent. **[15]**

V.2 CONCLUSION

Cette étude à été réalisée en complément de celle de T.Abe **[13]** sur l'aptitude à la vitrification de quelques mélanges métalliques binaires. Nous avons choisi deux mélanges Zr-Cu et Zr-Ni (parmi une dizaine de mélanges binaires non isomolaires) dont l'AV est évaluer en termes de CDF à la température T=800K.

L'objectif de cette étude est de quantifier la valeur de la contribution de la C_p d'un matériau à son aptitude à la vitrification.

Les résultats obtenus dans ce mémoire permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ **La Cp des mélanges amorphes binaires Zr-Cu et Zr-Ni est fortement corrélée à leur AV (0,97 pour les deux cas, pour une valeur maximale de corrélation =1,0).**
- ✓ **La contribution de Cp est formulée selon les deux cas :**

$\frac{\Delta Gm}{RT}$ = **- 110,05 + 4,42.Cp pour Zr-Cu ;** $\approx -10 \rightarrow AV = \frac{1}{-10} = -0,1$

$\frac{\Delta Gm}{RT}$ = **162,29 – 6,33.Cp pour Zr-Ni.** $\approx +12 \rightarrow AV = \frac{1}{12} = 0,1$

- ✓ Les valeurs limites de Cp qui permettent la vitrification sont :

24,95 – 25,14 J/mole pour Zr-Cu ;

25,49 – 25,61 J/mole pour Zr-Ni.

- ✓ La corrélation "Composition chimique – Propriétés –Structure " est confirmée pour le cas de la fraction molaire comme unité mesure de la composition chimique d'un mélange binaire isomolaire (S+s=1).
- ✓ La vitrification du mélange Zr-Cu est possible 0,6 < Zr (S) < 0,77
- ✓ La vitrification du mélange Zr-Ni est envisageable pour 0,77 < Zr (S) < 0,82.

Soit 0,6< Zr < 0,82 pour Zr-Cu-Ni.

- ✓ Le rapport $\frac{\Delta Gm}{RT}$ est, à notre avis et celui de T. Abe le critère, thermodynamique, d'évaluation de l'AV le plus approprié (meilleur que les autres critères strictement thermiques) **[13]**. $\frac{\Delta Gm}{RT}$ mesure la force motrice de cristallisation (Cristalisation Driving Force) ; c'est l'inverse de l'AV : $AV = 1/\frac{\Delta Gm}{RT}$.

Références

[1] J ZARZYCKI, le verre et l'état vitreux [Cours <<leverres>> A. ROULA]

[2] Mourad BAAZOUZI ; Elaboration et caractérisation de verre d'oxyde à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire <<thèse de Doctorat en science des matériaux 2014>>

[3] J ZARZYCKI, le verre et l'état vitreux[Dr .Boudeghdegh cours destiner au étudiants master 1 en génie de procédés option génie de matériaux <<w.w.w univ-Jijel.com>>].

[4] N.BOUBATA, I.MOUSSAOUI ,A.ROULA, A thermodynamic and relative approach to comput the Glass formining ability of oxides ,bulletun of materials science 36 (3) ,457-460 (2013)

[5] J ZARZYCKI, le verre et l'état vitreux

[6] A.K .VAESHNEYA, Fundamentals of glass Sheffield society of Glass technology (2006)

[7] MOUSSAOUI, thèse de doctorat, université de Constantine 2010 optique et mécanique des verres binaire

[8] MIRIA CHLIQUI, étude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds, mémoire de Doctorat (9/12/2010)

[9] MAJDA HAMZAOUI verres d'oxydes lourds à base de Sb_2O_3 exploration, caractérisation physico-chimique et application à l'amplification optique, thèse de Doctorats en science des matériaux (25/09/2013)

[10] SAMIHA MALLAOUI, mémoire de doctorat ; Eude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes antimoine

[11] H.GUEZZOUN, mémoire de magister de l'université <<KASDI MERBA OUARGLA >>

[12] Estimation of the Glass forming ability of the Ni-Zr and Cu-Zr alloys <<Taichi abe Manato Shimano, Machikoode, Hidehiro onodera>>

[13] A.Inoue

[14] Acritial analyris of the Glass-forming ability of alloys <<C.suryanarayana, I.seki. A.Inoue >>

[15] Logiciel STATISTICA [la version 5.1 de 1997].