



HAL
open science

Surfusion et polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique.

Louis Bosio

► **To cite this version:**

Louis Bosio. Surfusion et polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique.. Chimie. Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1965. Français. NNT: . tel-04635044

HAL Id: tel-04635044

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04635044>

Submitted on 4 Jul 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

P A R

Louis BOSIO

1^{re} THÈSE

Surfusion et Polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique

2^e THÈSE - **Propositions données par la Faculté**

Soutenues le 24 mai 1965 devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS	membre de l'Institut	} Examineurs
E. BRUN		
I. EPELBOIN		

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen **M. ZAMANSKY**

MM. BRELOT T	Analyse supérieure.	MM. TRILLAT T	Microscopie et diffraction électronique.
PRENANT T	Anatomie et Histologie comparée.	WIEMANN T	Chimie organique et structurale.
GRASSÉ T	Evolution des êtres organisés.	JACQUINOT .. T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
PRÉVOST T	Chimie organique.	VASSY T	Physique de l'atmosphère.
WYART T	Minéralogie et cristallogr.	DESTOUCHES.. T	Théories physiques.
TEISSIER T	Zoologie.	AMIEL T	Chimie générale
MANGENOT .. T	Biologie végétale (Orsay).	HOCART T	Minéralogie et cristallogr.
P. AUGER .. T	Physique quantique et relativité.	J.-P. MATHIEU T	Physique optique.
MONNIER T	Physiologie générale.	COUTEAUX .. T	Cytologie.
PIVETEAU T	Paléontologie.	MAY T	Zoologie (Orsay).
ROCARD T	Physique (E.N.S.).	CHOQUET T	Théorie des fonctions et topologie.
CARTAN T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN .. T	Biologie végétale marine.
LAFFITTE T	Chimie générale.	GUINIER T	Physique des solides (Orsay).
N T	Géométrie supérieure.	JOST T	Physiologie comparée.
COULOMB T	Physique du globe.	FORTET T	Calcul de probabilités et physique mathématique.
Mlle COUSIN.. T	Biologie animale (S.P.C.N.).	SCHWARTZ .. T	Calcul différentiel et intégral.
CHRÉTIEN .. T	Chimie minérale.	CHOUARD .. T	Physiologie végétale.
BOCQUET T	Zoologie.	MALAVARD .. T	Aviation (techn. aéronaut.)
KASTLER T	Physique (E.N.S.)	NORMANT .. T	Synthèse organique.
EPHRUSSI .. T	Génétique.	BENARD T	Chimie minérale
RIVIÈRE T	Géologie S.P.C.N. et sédim. (Orsay).	BUVAT T	Botanique (E.N.S.).
GAUTHERET .. T	Biologie végétale (P.C.B.)	DUGUÉ T	Statistiques mathématiques.
R. LUCAS T	Recherches physiques.	SOULAIRAC .. T	Psychophysiology.
A. THOMAS .. T	Biologie cellulaire.	ULRICH T	Physiologie végét. appliquée.
ARNULF T	Optique appliquée.	MARÉCHAL .. T	Optique théorique et appliquée.
M. MORAND.. T	Enseignement de physique.	KIRRMANN .. T	Théories chimiques.
SOLEILLET .. T	Physique (P.C.B.).	CHADEFAUD .. T	Botanique.
F'ORTIER T	Mécanique expérimentale des fluides.	MlleLE BRETON T	Physiologie de la nutrition.
P. DRACH.... T	Zoologie.	LELONG T	Application de l'analyse à la géométrie
QUENEY T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DEVILLERS .. T	Anatomie et histologie comparées.
GALLIEN T	Embryologie.	FILRESMANN .. T	Topologie algébrique.
EICHHORN .. T	Botanique.	FRANÇON T	Physique (S.P.C.N.).
DE CUGNAC .. T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD .. T	Géographie physique et géologie dynamique.
Mlle CAUCHOIS T	Chimie physique.	GODEMENT .. T	Mathématiques (M.G.P.).
THELLIER .. T	Physique du globe.	PISOT T	Techn. math. de la physique
L'HÉRITIER .. T	Biologie générale (Orsay).	ROCH (E.) .. T	Géologie.
GRIVET T	Radioélectricité (Orsay).	SCHATZMANN.. T	Astrophysique.
PONCIN T	Mécanique générale.	TERMIER T	Géologie générale.
DUBREIL T	Arithmétique et théorie des nombres.	ZAMANSKY .. T	Mathématiques générales.
QUELET T	Chimie organique.	LENNUIER .. T	Physique (M.G.P.).
CAGNIARD T	Géophysique appliquée.		
CHAMPETIER.. T	Chimie macromoléculaire.		
CUVILLIER .. T	Micropaléontologie.		
JUNG T	Géologie.		

MM. RIZET T Génétique (Orsay).
 ROUTHIER .. T Géologie appliquée.
 M^{me} TONNELAT T Physique théorique.
 DIXMIER T Mathématiques (M.P.C.).
 SOUCHAY T Chimie générale
 AIGRAIN T Electrotechnique générale.
 BRUSSET T Chimie systématique.
 M. LEVY T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
 M^{me} CHAIX .. T Chimie biologique.
 M^{me} HUREL-PY T Biologie végétale (P.C.B.).
 PANNETIER .. T Chimie générale.
 BRUN T Mécanique théorique des fluides I
 LEDERER T Chimie biologique (Orsay).
 M^{me} DUBREIL T Mathématiques (agrégation).
 M^{me} LELONG .. T Mathématiques II (E.N.S.).
 BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).
 COTTE T Physique électricité.
 DUBOIS J. E. T Chimie organique
 LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.).
 MICHEL A. .. T Chimie minérale (Orsay).
 OLMER T Energétique générale.
 ROUAULT T Electricité (Orsay).
 GAUTHIER .. T Mécanique appliquée.
 BARCHIEWITZ T Chimie physique.
 BROSSEL T Physique atomique.
 BUSER T Physiologie comparée.
 CAMUS T Physiologie vég.
 CASPANG .. T Physique II thermo (Orsay).
 CURIEN T Minéralogie et cristallographie.
 MOYSE T Physiologie végétale (Orsay).
 M^{me} CHARNIAUX- Evolution des êtres organisés
 COTTON T
 POSSOMPES .. T Zoologie.
 PULLMANN .. T Chimie quantique.
 TELLAC T Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
 TONNELAT .. T Biologie physico-chimique (Orsay).
 VILLE T Econométrie.
 WILLEMART .. T Chimie (P.C.B.).
 DODÉ T Chimie (Orsay)
 FREYMANN .. T Recherches physiques.
 GUINOCHET .. T Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
 ROLLET T Chimie minérale.
 Mlle JOSIEN.. T Chimie (S.P.C.N.).
 CHEVALLEY .. T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
 ARNOULT T Electronique (Orsay).
 CHAPELLE .. T Physique I (Orsay).
 DELANGE T Mathématiques I (Orsay).
 DENY T Mathématiques gén. (Orsay)
 GERMAIN T Mécanique théorique des fluides.
 LUCAS G. .. T Géologie.
 ALLARD T Chimie physique.
 BERTHELOT .. T Physique fondamentale des Particules (Orsay).
 BRICARD T Météorologie et physique de l'atmosphère.
 M^{me} ALBE-FESSARD T Psycho-physiologie.
 FRIEDEL T Physique des solides (Orsay).
 M. JULIA T Etude des molécules complexes.

MM. LENDER T Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
 MAGAT T Physico-chim. des radio-éléments.
 Mlle QUINTIN T Electrochimie.
 MONOD T Chimie du métabolisme.
 BENOIT T Physiologie animale (Orsay).
 DE POSSEL .. T Analyse numérique.
 CHARLOT T Chimie analytique.
 LEMÉE T Ecologie Vég. (Orsay)
 GUÉRIN T Chimie (M.P.C.) (Orsay).
 CHATELET M. T Chimie (P.C.B.).
 JEAN T Physique nucléaire (Orsay).
 MATTLER T Physique (S.P.C.N.).
 BERGERARD T Zoologie (Orsay).
 BERTEIN T Electronique (Orsay).
 BOULSSIÈRES T Radiochimie.
 M^{me} COUTURE T Thermodynamique et mécanique physique.
 ELLENBERGER T Géologie des grandes régions du globe (Orsay).
 FRANC T Biologie animale (P.C.B.).
 SCHNELL .. Botanique tropicale.
 STOLKOWSKI T Physiologie végétale.
 ACHER T Chimie biologique.
 BAUDOIN T Biologie animale (P.C.B.).
 BEAUMONT .. Biologie animale (S.P.C.N.).
 BLAMONT Géophysique ionosphère.
 BOURREAU .. T Botanique
 CURIE D. .. Physique (M.G.P.).
 DURANT-DELGA T Géologie
 FRÉON T Chimie organique (Orsay).
 HELLER T Physiologie végétale.
 TORTRAT T Calcul des probabilités.
 CAILLEUX .. T Géologie (S.P.C.N.).
 MAGNAN T Physique. Electricité.
 DAUDEL T Mécanique ond. appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
 Mlle FOURCROY Biologie végétale (S.P.C.N.).
 M^{me} CHOQUET- Bruhat .. T Mécanique analytique et mécanique céleste.
 Mlle VEIL .. T Physiologie générale.
 LAWOFF T Microbiologie.
 SIESTRUNCK.. T Méc. phys. et expérimentale.
 LACOMBE T Métallurgie des mét. nucl. (Orsay).
 BROCHARD .. T Physique (P.C.B.) (Orsay).
 CABANNES .. T Mécanique générale.
 LESIEUR T Mathématiques I (Orsay).
 MAZET T Mécanique générale (Orsay).
 CAIRE Géographie phys. et géol. dynamique.
 COMOLET Mécanique des fluides.
 CORABCEUF .. T Physiologie animale (Orsay).
 DELLOUE T Physique de l'exosphère.
 GORENLOT .. Botanique II (Orsay).
 HOUILLON .. Biologie animale P.C.B.
 JULLEN J. .. Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
 MALGRANGE .. T Tech. math. de la phys. (Orsay).
 OLIVIER Antropologie.
 NOZERAN T Botanique II (Orsay).
 BLANC-LAPIERRE T Physique E.N.S. (Orsay).
 CHEVAUGEON.. T Botanique (Orsay).
 KAHANE T Mathématiques (Orsay).
 SAMUEL T Mathématiques E.N.S. féminines.

MM. KOURGANOFF.. T Astronomie (Orsay).
 THIRY T Mécanique céleste.
 ABELES Physique S.P.C.N.
 AMAT T Physique P.C.B.
 AUBOIN T Géologie.
 M^{me} BENOIT-GUEUTAL T Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
 BOUGIS Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
 BRUHAT T Mathématiques M.P.C.
 BRUNN T Géologie historique (Orsay).
 CHABBAL T Physique M.G.P. (Orsay).
 DEHEUVELS .. T Mathématique propédeutique (Orsay).
 D'ESPAGNAT .. T Physique théorique (Orsay).
 FURON T Géologie S.P.C.N.
 M^{me} GANS T Génétique.
 GENEVES Biologie végétale P.C.B.
 GUILBERT .. Physique (C.U.S. Orléans).
 HUPE T Pétrographie.
 HOLLANDE .. T Biologie générale.
 LIENS T Analyse numérique.
 MAITTE T Chimie P.C.B.
 MEYER Physique propédeutique.
 NICOLAS Géologie appliquée.
 PANIGEL Biologie générale.
 RAVIER T Pétrographie.
 ROSEAU T Mécan. théorique des fluides.
 ROUBINE T Electronique.
 SILBER T Chimie P.C.B.
 UEBERSFELD .. T Electronique.
 YVON T Théories Physiques.
 HERVÉ T Mathématiques.
 NÉRON T Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
 M^{me} PECKER-WIMEL T Astrophysique.
 BALKANSKY .. Physique M.P.C.
 LE CORRE .. T Electricité.
 DELCROIX .. T Physique théorique (Orsay).
 GOURDIN Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
 LEHMANN .. T Physiq. Expér. des Hautes-Energies.
 NATAF T Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
 ECHALIER .. Biologie animale P.C.B.
 BARRAUD Physiologie cellulaire.
 LIORET Physiologie végétale (Orsay).
 DARS T Géologie struc. et Géologie appliquée.

MM. CAMEFORT .. T Botanique (agrégation).
 VICHNIEWSKY T Mécanique industrielle.
 BLAQUIÈRE .. Electronique (Orsay).
 ARNOUS T Physique théorique.
 TATIBOUET .. Chimie (C.S.U. Orléans).
 MALLIAVIN .. T Mathématique prop. (Orsay).
 GAUDEMAR .. Chimie propédeutique.
 PEREZ Y JORBA Physique Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
 DAVID T Chimie (Agrég. Orsay).
 BROUSSE T Mécanique théorique.
 ROSCH T Astronomie.
 GUY T Physique Expérimentale.
 LAZARD Mathématiques MPC.
 MOREL Pierre Physique (M.P.C.).
 ARSAC T Programmation
 LEFEBVRE .. Chimie M.P.C.
 CHAPEVILLE.. Biochimie
 BENOIT Physique C.P.E.M.
 RIO Chimie C.P.E.M.
 JAUZEIN Géologie E.N.S.
 PREVOST G. .. B.V. C.P.E.M.
 FAVARD P... B.A. C.P.E.M.
 VILKAS Chimie C.P.E.M.
 Mlle FICINI.. Chimie C.P.E.M.
 LEQUEUX Astronomie.
 COHEN TANNOUJI Physique M.P.C.
 TAVERNIER .. Physique C.P.E.M.
 M^{me} ROIZEN.. Physique C.P.E.M.
 DURAND M... B.A. S.P.C.N.
 PASCAUD Physiologie.
 M^{me} PETIT .. B.A. C.P.E.M.
 BROUSSE Géologie (Orsay).
 CAGNIAC Physique agrégation (Orsay).
 LEBERRE Zoologie (Orsay).
 SCHEFFER .. Microbiologie (Orsay).
 de GENNES .. Physique des solides. (Orsay).
 RIOU Physique nucléaire expérimentale (Orsay).
 CLAUSER Chimie biologique (Orsay).
 CHEVALIER .. Physiologie animale (Orsay).
 JANCOVICI .. Physique atomique. (Orsay).
 FALK-VAIRANT Physique nucléaire. (Orsay).
 FETIZON Chimie propédeutique (Orsay).
 CERF Mathématiques (Orsay).

Secrétaire général R. POUILLAIN.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche (Physique des Liquides et Electrochimie) de M. I. EPELBOIN, directeur scientifique au C.N.R.S.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ma respectueuse gratitude à M. I. EPELBOIN, qui, m'ayant accueilli parmi ses chercheurs, m'a proposé ce sujet et constamment dirigé avec bienveillance.

M. A. DEFRAIN, maître de recherche au C.N.R.S., m'a guidé avec compétence; son expérience sur le gallium a considérablement facilité mon travail et je lui en suis très reconnaissant.

Les études aux rayons X ont été faites en étroite collaboration avec le Laboratoire de Minéralogie Cristallographie; je remercie vivement M. le Professeur J. WIART, membre de l'Institut, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire et M. le Professeur H. CURIEN, qui m'a éclairé de ses conseils.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur E. BRUN, qui a bien voulu accepter, en tant que parrain, de suivre avec intérêt mes travaux au C.N.R.S.

Je remercie aussi tous mes collègues du Laboratoire qui m'ont aidé et témoigné leur sympathie.

Surfusion et polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique

par Louis BOSIO

Dans ce travail, nous avons fait l'étude de la cinétique de la germination du gallium liquide et mis en évidence, à partir du liquide maintenu en surfusion, une nouvelle forme cristalline métastable; nous avons déterminé quelques propriétés physiques de cette phase solide que nous appellerons : gallium γ .

Dans le premier chapitre, nous rappelons les concepts de base de la théorie de la germination homogène et hétérogène, limitée aux métaux, en essayant de tenir compte des différentes corrections apportées à la théorie classique de Volmer, Becker et Döring. Si la germination homogène est un processus de solidification réservé aux substances idéalement pures, on verra, dans une deuxième partie, que l'on peut tendre vers les conditions de la germination homogène en utilisant une masse liquide divisée en fines gouttelettes isolées les unes des autres.

Après avoir décrit les dispositifs de mesure permettant de déterminer les changements de phase dans les échantillons de très faible volume, nous essaierons, dans le deuxième chapitre, de comparer les résultats expérimentaux obtenus sur le gallium aux données théoriques précédemment énoncées. Cette étude montrera que la surfusion permet de mettre en évidence une nouvelle forme cristalline fondant à $-35,6$ °C, le gallium γ . Nous déterminerons certaines propriétés physiques de cette phase instable $\text{Ga } \gamma$: chaleur latente et variation de volume accompagnant sa fusion. L'étude cristallographique montrera que $\text{Ga } \gamma$ est orthorhombique, mais que les paramètres de sa maille cristalline sont différents de ceux des deux autres formes solides $\text{Ga } \beta$ et $\text{Ga } \alpha$.

Dans le troisième chapitre, nous essaierons d'établir une relation entre les résultats concernant les équilibres à haute pression et les données thermodynamiques à la pression atmosphérique. En effet, récemment, une phase solide de gallium Ga III a été mise en évidence aux pressions supérieures à 30 kbars; le gallium β ayant été identifié au gallium II . nous examinerons si une telle similitude peut exister entre $\text{Ga } \gamma$ et Ga III .

Cinétique de la germination

Si l'on considère une substance quelconque dont le point de fusion est T_f , le phénomène de surfusion est la persistance de l'état liquide au-dessous de T_f . La surfusion cesse avec l'apparition du premier cristal qui donnera naissance à la phase solide. Le mécanisme d'apparition du premier germe cristallin est appelé la germination, tandis que la cristallisation désigne son évolution, c'est-à-dire sa croissance.

L'expérience montre que l'apparition du premier cristal est souvent favorisée par la présence, dans la phase liquide, de particules étrangères au système, impuretés solubles ou insolubles; la germination est alors du type hétérogène par opposition à la germination homogène qui se produirait dans un liquide idéalement pur, débarrassé de toute surface solide ou impureté promotrice de la germination.

1.1. — GERMINATION HOMOGENE.

1.1.a. - Enthalpie libre de germination.

Considérons un cristal, contenant n atomes (ou molécules) de volume v , apparaissant dans une gouttelette liquide de rayon R , maintenue à la température T et à la pression P . Soient μ_l et μ_s les potentiels chimiques d'un atome dans le liquide et dans le solide; si σ est l'enthalpie libre spécifique interfaciale entre le solide et le liquide, la variation d'enthalpie libre du système accompagnant la solidification est donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -n(\mu_l - \mu_s) + n^{2/3} a \sigma v^{2/3} - n A \\ \Delta G &= -n \Delta \mu + n^{2/3} a \sigma v^{2/3} - n A \end{aligned} \quad (1)$$

a est un facteur de forme qui dépend de la configuration géométrique de la particule solide.

$\Delta \mu = \mu_l - \mu_s$ est la variation du potentiel chimique;

$A = (P - 2\sigma_1/R) \Delta V$ représente la différence entre le travail volumique dû à la variation de volume ΔV de la goutte liquide et le travail de surface. (σ_1 est l'enthalpie spécifique de la surface liquide.) A la pression

atmosphérique, le terme A devient négligeable si la goutte liquide a un rayon R supérieur à $1 \mu m$; dans ce cas, on retrouve la relation de Volmer², c'est-à-dire :

$$\Delta G = -n \Delta \mu + n^{2/3} a \sigma v^{2/3} \quad (2)$$

Si $T < T_f$, le liquide est en équilibre métastable ($\mu_s < \mu_l$) et lorsque n croît, ΔG passe par un maximum pour

$$n^* = \frac{8}{27} v^2 \left(\frac{a \sigma}{\Delta \mu} \right)^3 \quad (3)$$

L'enthalpie libre maximale, appelée enthalpie libre critique, est :

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{(a \sigma)^3 v^2}{(\Delta \mu)^2} \quad (4)$$

Si $n < n^*$, la théorie des fluctuations³ montre que de petits « agrégats » d'atomes (germes potentiels⁴ ou subcritiques) se forment par hasard et disparaissent puisque leur croissance correspondrait à une augmentation de l'enthalpie libre du système. Si $n > n^*$, ces agrégats sont alors appelés germes solides ou germes supercritiques et pourront croître.

1.1.b. - Vitesse de germination en régime stationnaire.

On admet généralement^{3,5} que les agrégats de particules (atomes ou molécules) apparaissant dans le liquide forment une population caractérisée par une distribution de Boltzmann, leur nombre N par unité de volume de la phase liquide s'exprime donc par la relation :

$$N = n_1 \exp \left[-\frac{\Delta G}{k T} \right]$$

n_1 étant le nombre d'atomes par unité de volume de la phase liquide et k la constante de Boltzmann. D'après cette loi de distribution et en tenant compte des expressions (2) et (3), on voit que le nombre N d'agrégats commence par décroître lorsque n croît, passe par un minimum N^* pour $\Delta G = \Delta G^*$ et croît ensuite très rapidement quand $n > n^*$. On a :

$$N^* = n_1 \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{k T} \right] \quad (5)$$

Lorsque $n > n^*$, il existe des germes supercritiques et la transformation liquide \rightarrow solide peut avoir lieu, sa vitesse est cependant limitée par l'existence d'une « barrière de potentiel » qui joue le même rôle que l'énergie d'activation dans le processus de diffusion ou dans les réactions chimiques. En effet, la croissance du germe suppose un transfert des atomes du liquide à la surface du cristal; si le germe cristallin n'était pas en contact avec le liquide, cette énergie d'activation serait égale à l'énergie de vaporisation de la substance. Pour un germe croissant dans son liquide, l'énergie d'activation ΔU dépend de la diffusion ou de la viscosité de la phase liquide; la germination spontanée est alors interprétée comme le résultat d'une accumulation fortuite, par fluctuations thermiques, d'une quantité d'énergie libre suffisante pour que les atomes du liquide passent à travers la barrière de potentiel⁶.

Le coefficient de diffusion D est égal au produit de la surface d'un germe par la fréquence de transport ν des atomes entrant dans le germe avec

$$\nu = \frac{k T}{h} \exp \left[-\frac{\Delta U}{k T} \right] \quad (6)$$

où h est la constante de Planck.

Pour un germe critique, le coefficient de diffusion est :

$$D^* = a v^{2/3} n^{*2/3} \frac{k T}{h} \exp \left[-\frac{\Delta U}{k T} \right] \quad (7)$$

Si l'on admet³ que la vitesse de germination J est proportionnelle au nombre N^* des germes de dimensions critiques et au coefficient de diffusion D^* , à une température T , on aura :

$$J = C N^* D^*$$

Buckle⁷ explicite le terme C :

$$C = \left(\frac{a \sigma}{9 n^{*4/3} \pi k T} \right)^{1/2}$$

d'où la relation :

$$J = n_1 \left(\frac{\sigma v^{2/3} a^3}{9 \pi k T} \right)^{1/2} \frac{k T}{h} \exp \left[-\frac{\Delta U}{k T} \right] \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{k T} \right]$$

Dans cette expression, le terme à la puissance $1/2$ est voisin de 1^8 et la relation précédente s'écrit :

$$J = K \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{k T} \right] \quad (8)$$

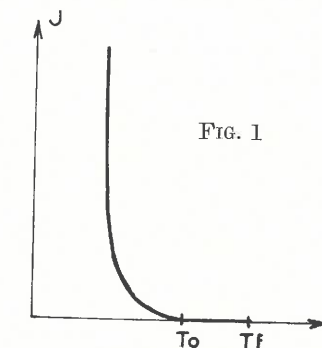
avec

$$K = n_1 \frac{k T}{h} \exp \left[-\frac{\Delta U}{k T} \right] \quad (9)$$

Pour le mercure, par exemple, le coefficient préexponentiel calculé K est voisin de

$$10^{35} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ }^9.$$

Pour les substances métalliques, la mobilité des atomes est grande et le terme $\exp \left[-\frac{\Delta U}{k T} \right]$ varie peu avec la température, la courbe donnant J en fonction de T est représentée sur la figure 1. On retrouve la courbe expérimentale donnée pour les métaux par Tamman¹⁰ : immédiatement au-dessous du point de fusion T_f et jusqu'à la température T_0 la vitesse de germination est pratiquement nulle et le métal peut être conservé en surfusion pendant un temps illimité; l'intervalle de température compris entre T_f et T_0 définit le domaine de métastabilité d'Ostwald.



Les contributions statistiques dues aux mouvements des agrégats ont été jusque-là négligées; en admettant que seules les rotations des germes pouvaient intervenir dans les liquides en surfusion, Lothe et Pound¹¹ ont montré que la contribution de ces rotations avait pour effet d'augmenter le facteur préexponentiel K d'environ 10^{12} ; ces auteurs tentent d'expliquer ainsi le désaccord entre la valeur théorique $K = 10^{35}$ et la valeur expérimentale $K = 10^{22}$ trouvée par Turnbull pour le mercure⁹.

1.1.c. - Vitesse de germination en régime transitoire

Nous avons supposé jusqu'ici que J était indépendant du temps t , c'est-à-dire qu'une population d'agrégats existait à tout instant; cependant, au début de la transformation, il se passe un temps de relaxation τ pendant lequel

la concentration d'équilibre d'agrégats s'établit. Ce problème a été examiné par divers auteurs^{3, 12 à 16}. La vitesse de germination en régime transitoire est donnée par :

$$J(t) = J \exp \left[-\frac{\tau}{t} \right]$$

avec

$$\tau = \frac{n^{*4/3}}{\nu} = \frac{n^{*4/3} N^*}{J}$$

Le temps de relaxation dépend fortement des conditions initiales dans lesquelles se trouvait le système; Buckle⁷ montre que τ peut prendre deux valeurs distinctes :

τ_1 : temps de relaxation pour le système ne contenant, à l'origine, aucun agrégat :

τ_2 : temps de relaxation pour le système contenant une distribution initiale d'agrégats répondant aux lois de Maxwell-Boltzmann. τ_1 et τ_2 sont respectivement les limites supérieure et inférieure du temps de relaxation τ du système avec :

$$\tau_1 = \frac{n_1}{J} \quad (10)$$

$$\tau_2 = (32 \pi)^{1/2} \nu^{2/3} \frac{\sigma h}{(\Delta \mu)^2} \exp \left[-\frac{\Delta U}{kT} \right] \quad (11)$$

1.1.d. - Fréquence de germination. Relation entre la température de germination spontanée et le volume de l'échantillon.

Considérons un échantillon de faible volume V et soit t le temps nécessaire pour que cesse la surfusion du métal à la température T ; on peut négliger le temps de cristallisation devant le temps de germination, la vitesse de croissance étant grande à cette température. La fréquence de germination I ^{9, 17, 18} est définie par :

$$I = \frac{1}{t} = J V$$

ou en tenant compte de la relation (8) :

$$I = K V \exp \left[-\frac{\Delta G}{kT} \right] \quad (12)$$

Si I est constant, l'expression (12) montre qu'une relation, appelée relation « isocinétique » doit exister entre V et T ¹⁹. Cependant, négligeables dans les transformations vapeur \rightarrow liquide où $\tau < 10^{-6}$ s, les phénomènes transitoires deviennent très importants dans

les milieux condensés¹⁶, si bien que Buckle⁷ admet que le temps expérimental t est voisin du temps de relaxation τ_1 , c'est-à-dire que

$$I = J V = \frac{1}{t} \approx \frac{1}{\tau_1}$$

A partir de (10) et (12), il vient :

$$I \approx \frac{K}{n_1} \exp \left[-\frac{\Delta G}{kT} \right] \quad (13)$$

Dans ces conditions, la température de cristallisation de l'échantillon ne dépendrait pratiquement pas de son volume V .

La vérification expérimentale de l'une ou l'autre de ces hypothèses est délicate, la probabilité pour que l'échantillon contienne une impureté promotrice de la germination augmentant très rapidement avec son volume V . L'incidence éventuelle de V sur T doit être très faible : pour le mercure²⁰, T varierait de 10 °C lorsque le volume croît de 4×10^{-12} à 1 cm³; avec le bismuth nous n'avons trouvé aucune relation entre la température de germination spontanée et le volume compris entre 10⁻⁵ et 1 cm³^{21, 22}.

1.1.e. - Le paramètre σ .

Précisons préalablement ce que nous entendons par enthalpie libre spécifique interfaciale σ entre le solide et le liquide : en toute rigueur, chaque face de surface S_i d'un cristal possède sa propre valeur de σ_i . Pour les études thermodynamiques, nous définirons une valeur moyenne de σ d'après la relation :

$$\sigma = \frac{\sum \sigma_i S_i}{\sum S_i} = \frac{\sum \sigma_i S_i}{S}$$

où S est la surface du germe.

L'équation (4)

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{(a \sigma)^3}{(\Delta \mu)^2} \nu^2$$

montre le rôle important que joue σ dans la formation du germe. Examinons différentes méthodes permettant de déterminer ce paramètre :

1) A partir des données de la surfusion : la relation (8) peut s'écrire en tenant compte de (4) :

$$J = K \exp \left[-\frac{4}{27} \frac{(a \sigma)^3 \nu^2}{kT (\Delta \mu)^2} \right]$$

Puisqu'à la température de fusion T_f ,

$$\mu_l = \mu_s$$

à pression constante et à une température $T < T_f$, on a :

$$\frac{d(\Delta \mu)}{dT} = -\Delta S \quad \text{soit } \Delta \mu = \int_T^{T_f} \Delta S dT$$

où ΔS est la variation d'entropie du système.

Il est commode de supposer que dans un faible intervalle de température ΔS ne dépend pas de la température T . Dans ces conditions :

$$\Delta \mu = \Delta S (T_f - T) = \frac{L_f}{T_f} (T_f - T)$$

L_f étant ici la chaleur latente de fusion de la substance considérée. Par suite :

$$J = K \exp \left[-B \frac{\sigma^3}{T (T_f - T)^2} \right] \quad (14)$$

avec

$$B = \frac{4}{27} \frac{a^3 \nu^2 T_f^2}{k L_f^2} \quad (15)$$

Pour les métaux dont la mobilité des atomes est grande, on admet que K varie peu avec la température de sorte que si t est le temps nécessaire à l'apparition du premier germe dans l'échantillon maintenu à la température T , il existe une relation linéaire entre $\log(1/t)$ et $1/T (T_f - T)^2$; la pente p de la droite représentative de cette fonction est $p = -B \sigma^3$. A l'aide de cette relation nous avons établi que, pour le bismuth par exemple, $\sigma \geq 45$ ergs/cm² entre 150 et 170 °C²¹.

En réalité, l'énergie interfaciale σ et la chaleur de fusion L du germe varient avec la température et avec le rayon de courbure r de l'interface si bien que la relation $p = -B \sigma^3$ donne l'enthalpie libre interfaciale du germe critique au voisinage de la température T en admettant que sa chaleur de fusion est égale à L_f . Tolman²³ a montré que σ dépend de la densité d'une couche transitoire, d'épaisseur δ , entre les deux phases; si σ_0 est l'enthalpie libre interfaciale macroscopique entre le solide et le liquide, on a :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \frac{2\delta}{r}} \quad \text{où } \delta \text{ est voisin de } 10^{-8} \text{ cm}$$

La dépendance de la chaleur de fusion L avec le rayon de courbure et avec la tem-

pérature a été étudiée par Mc Donald²⁴ : L_f étant la chaleur de fusion macroscopique, la chaleur de fusion d'un germe de rayon r^* est :

$$L = L_f - \frac{2 \sigma \nu}{r^*}$$

Pour un germe sphérique, le facteur de forme a est égal à 36π et d'après (3) le rayon d'un germe critique est tel que :

$$n^* = \frac{4}{3} \pi r^{*3} \quad \text{d'où } r^* = \frac{2 \sigma \nu}{\Delta \mu}$$

Par suite :

$$L = L_f - \Delta \mu \quad \text{et } \sigma = \frac{\sigma_0 \nu - \delta \Delta \mu}{\nu}$$

Mc Doonald pose que : $\frac{\sigma_0}{L_f} = \frac{\sigma}{L}$; il vient

alors :

$$\delta = \frac{\nu \sigma_0}{L_f} \quad \text{et finalement } \sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\Delta \mu}{L_f} \right)$$

Malheureusement la variation de $\Delta \mu$ avec la température n'est pas connue²⁵, bien que Hoffmann²⁶ propose la relation suivante, plus particulièrement adaptée aux substances possédant un état vitreux :

$$\Delta \mu = \frac{L_f (T_f - T)}{T_f} \cdot \frac{T}{T_f} \quad (16)$$

2) A partir des données cristallographiques : en partant des données sur l'arrangement des atomes dans l'édifice cristallin, Skapski²⁷ a établi une expression de l'enthalpie libre interfaciale; ces considérations théoriques supposent que la chaleur de fusion d'une substance peut être calculée à partir des interactions qui existent entre un atome et ses plus proches voisins : si Z_i est le nombre de plus proches voisins entourant un atome donné à l'intérieur du cristal, Z_a le nombre de plus proches voisins d'un atome situé à la surface de ce cristal, l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide est :

$$\sigma = \frac{Z_i - Z_a}{Z_i} \cdot \frac{L_f}{A_s} + \left[\left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} - 1 \right] \sigma_L + \frac{T_f}{A_s} (\Delta S_L - \Delta S_s)$$

A_s est la surface occupée par un atome-gramme de la forme cristalline.

ρ_s et ρ_l sont les masses volumiques du cristal et du liquide.

ΔS_L et ΔS_s sont des « excédents d'entropie » à la surface du liquide et du solide.

Ce même auteur établit une relation qui lie σ à la température minimale T_m à laquelle le liquide peut être amené en surfusion :

$$\sigma = (T_f - T_m) \frac{L_f \rho_s}{2 T_f} \cdot 3,5 d \quad (17)$$

où d est la distance de deux plus proches voisins dans l'édifice cristallin.

L'expression (17) écrite sous la forme

$$\Delta T_f = T_f \frac{2 \sigma}{\rho_s L_f r}$$

dans laquelle ΔT_f est l'abaissement du point de fusion d'une petite sphère solide de rayon r a été utilisée^{28, 29} pour déterminer l'énergie interfaciale de certaines substances organiques transparentes; de même, la mesure de l'abaissement du point de fusion de films métalliques de faible épaisseur a permis d'évaluer σ pour quelques métaux^{30, 31}.

1.2. --- GERMINATION HÉTÉROGÈNE.

Il est probable que dans la plupart des changements de phases, et en particulier dans la transformation liquide \rightarrow solide, l'apparition des germes soit favorisée par des impuretés présentes dans le système. Nous envisagerons l'action des impuretés solubles dans la phase liquide, mais insolubles dans le solide et celle des impuretés insolubles dans le liquide.

1.2.a. - Impuretés solubles dans le liquide.

Le comportement des molécules d'impuretés, lors de la formation des agrégats, peut s'interpréter de la façon suivante³² : la croissance du germe s'accompagnant d'un déplacement des impuretés vers la phase liquide provoque, sur les faces de l'agrégat, la formation d'une couche d'impuretés de concentration c ; la stabilité de cette couche dépend du coefficient de diffusion des impuretés dans le liquide et de la vitesse de formation du germe. L'influence des impuretés solubles sur

la cinétique de la germination peut se manifester de deux façons :

— Les impuretés, dont la concentration augmente aux limites du germe, rendent difficile le transfert des atomes de la phase liquide à l'agrégat; du point de vue de la théorie des fluctuations, ce mécanisme correspond à une diminution du coefficient préexponentiel

$$K = n_1 \frac{k T}{h} \exp \left[- \frac{\Delta U}{k T} \right]$$

donc à une augmentation du domaine de température dans lequel la substance reste en surfusion.

— La présence à la surface du germe d'une couche liquide ayant une concentration c plus grande d'impuretés dissoutes fait varier l'enthalpie libre interfaciale σ entre le germe et la phase liquide mère. On définit l'activité de l'impureté par $\frac{d\sigma}{dc}$. Dans la majorité des cas $\frac{d\sigma}{dc} < 0$, de sorte que les impuretés abaissent le travail de formation du germe et la surfusion cesse à des températures plus élevées. Par exemple, le fer pur peut rester en surfusion dans un intervalle de température $\Delta T = 300$ °C; ΔT ne dépasse pas 10 °C si le métal contient 0,03 % d'aluminium³³. Au contraire, le cobalt abaisse la température où cesse la surfusion du bismuth³⁴.

1.2.b. - Les impuretés insolubles.

Ce sont celles qui influent le plus sur la cinétique de la germination; à cause des conditions opératoires, il est en effet difficile d'éviter que les parois du récipient contenant l'échantillon ou la présence d'impuretés insolubles en suspension dans la phase liquide ne modifient le processus de la germination. On distingue deux variétés d'impuretés diminuant le travail de formation du germe³⁵

— Les impuretés « artificiellement actives » : elles sont telles qu'introduites dans le liquide elles n'ont pas d'action sur la germination; elles ne deviennent actives que si elles ont été préalablement en contact avec la substance solide. Ces impuretés sont responsables de la relation qui existe entre la température T^+ à laquelle le métal liquide a été porté au-dessus de son point de fusion T_f et la température T^- où la solidification se produit^{36, 37, 38}. En étudiant la surfusion de masses de quelques

grammes de gallium et de bismuth, nous avons montré que l'impureté artificiellement active était essentiellement un des produits d'oxydation de ces propres métaux^{21, 39, 40}; après avoir examiné le point de vue de Danilov³² qui avance l'hypothèse de « couches moléculaires de contact » se formant autour des impuretés pour interpréter la relation $T^- = f(T^+)$ nous avons retenu^{39, 41} l'explication de Turnbull qui suppose que des germes du métal solide sont retenus dans les cavités qui garnissent la surface des impuretés⁴². En chauffant le liquide bien au delà du point de fusion T_f ces germes solides sont détruits et l'impureté artificiellement active est désactivée;

— Les impuretés « naturellement actives » : ce sont celles qui, par leur nature, leur structure, leurs propriétés chimiques ou leurs dimensions, favorisent la formation des germes cristallins en diminuant leur travail de formation. Considérons un germe solide ayant la forme d'une calotte sphérique de rayon r apparaissant sur une impureté insoluble; soit θ l'angle de raccordement entre le germe et l'impureté active, à l'équilibre (fig. 2).

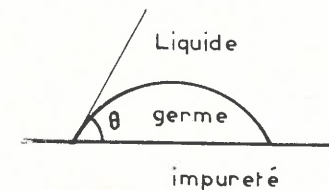


FIG. 2

Volmer et Turnbull⁴² ont montré que l'énergie libre de formation d'un germe critique ΔG^*_{het} lorsque la germination est hétérogène, est donnée par la relation

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^* f(\theta) \quad (18)$$

avec

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

On admet souvent^{43, 44, 45} que l'efficacité des différents supports étrangers au système dépend de la similitude de leur structure cristalline avec celle du germe qui doit apparaître; l'expérience montre que cette condition géométrique n'est pas nécessaire^{34, 46}; ainsi ZrC, dont les paramètres diffèrent de 15 % de ceux de l'or, est plus actif que MgO,

dont les paramètres ne diffèrent que de 3 % : ΔT ne dépasse pas 20 °C dans le premier cas, mais atteint 136 °C dans le deuxième cas. C'est pourquoi Fletcher⁴⁷ signale que l'efficacité des impuretés dépend de leurs dimensions, de leur concentration et de leur parenté « cristallographique » avec le germe cristallin.

Il est évident qu'une même impureté insoluble peut être, en même temps, artificiellement et naturellement active; nous avons montré que les produits d'oxydation du bismuth sont responsables de la relation $T^- = f(T^+)$, mais quelle que soit la température T^+ à laquelle le bismuth a été porté bien au delà du point de fusion $T_f = 271$ °C, la température de solidification T^- reste voisine de 240 °C; si l'on diminue la concentration de l'oxyde en fondant le métal dans un mélange de sels fondus réducteurs, la relation $T^- = f(T^+)$ disparaît mais, de plus, le seuil de la germination est abaissé jusque vers 150 °C²¹.

Ces impuretés insolubles ne peuvent être que difficilement éliminées de la masse métallique, surtout lorsqu'il s'agit d'un produit d'oxydation de ce métal. Mais des progrès significatifs ont été réalisés dans la connaissance du mécanisme de la germination en utilisant des échantillons de faible volume provenant de la division d'une grande masse de métal liquide en fines gouttelettes isolées les unes des autres^{9, 48, 49}.

1.3. — LES ÉMULSIONS.

Considérons une masse métallique contenant m_0 impuretés insolubles en suspension; si l'on divise le métal liquide en m gouttelettes isolées les unes des autres, on augmente considérablement la probabilité d'obtenir des gouttes dépourvues d'impureté, à condition que m soit beaucoup plus grand que m_0 . Pour éviter la coalescence des gouttelettes, le vide ou un gaz inerte semble rassembler les conditions les plus favorables, mais, à cause des difficultés expérimentales, des composés solides ou des films adsorbés à la surface des petits échantillons sont généralement employés. Deux principes guident le choix des composés à employer⁵⁰ : ils doivent être insolubles dans le métal liquide et posséder une structure réticulaire complètement différente de celle du cristal métallique. Bien que ces conditions soient remplies, il n'est pas sûr à

priori que le composé solide ne « catalysera » pas lui-même la formation du germe métallique; à cet égard, une couche monomoléculaire protectrice, adsorbée à la surface de la goutte, a moins de chance de favoriser la germination. C'est pourquoi, dans notre étude, nous avons utilisé des émulsions où chaque goutte métallique liquide était entourée d'un film protecteur adsorbé. L'émulsion s'obtient en dispersant la masse métallique liquide dans une phase continue contenant un agent émulsifiant; l'émulsionnant se concentre à l'interface : phase continue — phase dispersée, et enveloppe les gouttelettes d'un film moléculaire adsorbé. Dans la plupart de nos expériences sur le gallium, nous avons étudié des gouttes de 10 à 800 μm de diamètre provenant de la dispersion d'une masse de plusieurs grammes de métal liquide dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium.

1.3.a. - Méthodes d'étude.

Il existe plusieurs méthodes d'étude de la cristallisation d'échantillons de faible volume. Parmi celles-ci, nous citerons la méthode dilatométrique^{50, 51}, qui permet une étude statistique de la germination, puisque plusieurs milliers de gouttes sont contenues dans le réservoir du dispositif de mesure; les variations de volume accompagnant la solidification des échantillons sont indiquées par le déplacement du niveau dilatométrique. Mais nous verrons (chap. II, 1b) que, pour les métaux se solidifiant avec une augmentation de volume — comme le gallium — les chocs mécaniques dus à la cristallisation d'une des gouttes perturbent la surfusion des gouttelettes voisines. Il est donc préférable, dans ce cas, d'étudier la germination de chacune des gouttes prise séparément.

La méthode optique^{48, 52, 53}, qui consiste à observer la solidification d'une gouttelette disposée sur la platine d'un microscope, convient bien aux métaux, mais le repérage de la température est délicat et la formation de phases solides métastables intermédiaires peut passer inaperçue.

Pour toutes ces raisons, nous avons préféré et utilisé, dans toutes nos mesures, une méthode d'analyse thermique différentielle où une seule gouttelette métallique était placée sur l'une des soudures d'un thermocouple différentiel.

1.3.b. - Microanalyse thermique différentielle.

Plusieurs dispositifs d'analyse thermique ont été proposés^{54, 55, 56}, mais chacun d'eux est adapté aux phénomènes particuliers que leurs auteurs étudient. Le dispositif que nous avons réalisé permet l'étude des changements de phases survenant dans les échantillons de très faible volume dans la gamme des températures comprises entre -195 et 450 °C⁵⁷. Le schéma de principe⁵⁸ est donné sur la figure 3 a.

Dans le cas général, nous avons utilisé des couples cuivre-constantan, les fils *a*, *b* et *c* ayant un diamètre de 15/100 de mm et les soudures A et B un diamètre inférieur à 0,2 mm. Un galvanomètre enregistreur, branché aux bornes 1 et 2 indique la différence de température entre A et B.

Relié aux bornes 2 et 3, un millivoltmètre permet de repérer la température de la soudure B. La goutte métallique *g* que l'on se proposera d'étudier sera disposée sur la soudure B, la soudure A servant de référence. Afin d'éviter, en l'absence de phénomène thermique dû à un changement de phase de l'échantillon métallique, une différence de température entre les soudures A et B, celles-ci sont logées dans deux cavités C1 et C2 ménagées dans un cylindre de laiton, muni d'un couvercle E (fig. 3 b). Malgré la dissy-

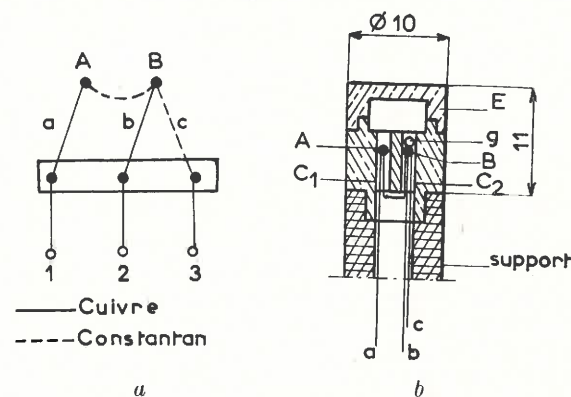


FIG. 3

métrie apparente du montage introduite par le fil de constantan *c*, la différence de température entre les deux soudures reste inférieure à 0,1 °C; de plus, ce déséquilibre thermique éventuel variant continuellement dans le temps, les changements de phase brutaux ne sont en aucun cas masqués par cette dérive parasite. Les températures de solidification de l'échantillon métallique sont déterminées

avec une précision de 0,05 °C, celles des fusions à $\pm 0,3$ °C.

Pour l'étude du gallium dont le point de fusion est 29,78 °C, les soudures A et B, ainsi que les cavités C1 et C2 sont tapissées d'un film de polyéthylène. Pour les métaux fondant à plus haute température, les soudures sont maintenues dans l'axe des cavités C1 et C2 par deux anneaux d'alumine, la gouttelette métallique étant alors disposée dans une ampoule de pyrex. A l'aide de ce montage, des quantités de chaleur de l'ordre de 20 μcal peuvent être détectées et l'étude des changements de phase de gouttes métalliques de diamètre voisin de 100 μm est possible. Des résultats intéressants mettant en œuvre la technique des émulsions et ce dispositif d'analyse thermique différentielle ont été obtenus sur l'étain, le bismuth et le thallium²²: les températures minimales T_m auxquelles ces métaux ont pu être amenés en surfusion sont données sur le tableau I.1.

Nous avons augmenté la sensibilité de ce dispositif de mesure en remplaçant le couple cuivre-constantan (38 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) par le couple BTE et CTE (Acieries d'Imphy, 60 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$); par ailleurs, la tension prélevée aux bornes 1

et 2 (fig. 3 a) est amplifiée par un amplificateur à courant continu ayant un gain de 10^4 ; la dérive parasite du thermocouple différentiel est corrigée par une tension continue auxiliaire montée en opposition. Ainsi la solidification d'une gouttelette de 10 μm de diamètre libérant une quantité de chaleur inférieure à 0,02 μcal peut être facilement détectée.

Dans ce qui suit, l'un ou l'autre de ces dispositifs sera utilisé, tel que nous venons de le décrire ou avec des variantes que nous précisons, pour l'étude de la surfusion et du polymorphisme à la pression atmosphérique du gallium.

TABLEAU I.1.

	T_f °C	T_m °C
Bi	271	156
Sn	232	100
Tl	302	216

CHAPITRE II

Surfusion et polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique

La forme solide stable du gallium que nous appellerons Ga_α fond à $T_\alpha = 29,78$ °C; probablement à cause de sa structure complexe (orthorhombique, groupe spatial D_{2h}^{18}), ce métal peut être facilement maintenu à l'état liquide en dessous de son point de fusion T_α . Avant de donner nos propres résultats obtenus par analyse thermique différentielle sur une gouttelette isolée, nous rappellerons succinctement ceux déjà connus concernant la surfusion du gallium et son polymorphisme à la pression atmosphérique.

II.1. — SURFUSION DES GRANDES MASSES CONTINUES OU DISPERSÉES EN GOUTTELETTES.

II.1.a. - Surfusion et polymorphisme des masses continues.

Des masses de plusieurs grammes de gallium liquide peuvent facilement rester en surfusion: ainsi, lorsque le liquide a été chauffé dans l'air vers 50 °C, la solidification ne se produit

que vers -17°C , et il existe une relation entre la température T^+ à laquelle le métal liquide a été porté au-dessus du point de fusion T_{α} et la température T^- à laquelle cesse la surfusion^{37, 38, 42}; cette relation $T^- = f(T^+)$ dénote la présence dans le système d'une impureté « artificiellement active » (cf. I.2. b). Si le métal liquide a été traité par une solution diluée d'acide chlorhydrique, la surfusion cesse vers -40°C et l'influence de T^+ sur T^- tend à s'atténuer³⁷. Le traitement préalable du métal par l'acide chlorhydrique ayant pour effet de dissoudre les produits d'oxydation superficiels, il apparaît que ceux-ci jouent un rôle important dans le phénomène de surfusion du gallium.

Il arrive que le liquide cristallise en une forme solide métastable $\text{Ga}\beta$ qui est la modification II stable aux pressions supérieures à 12 kbars^{37, 59}; son point de fusion à la pression atmosphérique est $T\beta = -16,3^{\circ}\text{C}$. L'apparition de cette phase instable est un phénomène très aléatoire si le métal est de très grande pureté; mais la formation de $\text{Ga}\beta$ est grandement favorisée si le liquide contient des traces de plomb (de l'ordre de 0,0005 % en poids) ou si l'on y plonge un fil de plomb fraîchement débarrassé de sa couche d'oxyde³⁸. Avec des masses de plusieurs grammes cette phase métastable ne peut guère être maintenue en dessous de -23°C , la transformation irréversible $\text{Ga}\beta \rightarrow \text{Ga}\alpha$ se produisant aux alentours de cette température.

II.1.b. - Surfusion des gouttelettes de gallium.

Turnbull⁴² a fait l'étude dilatométrique d'une dispersion de gallium et indiqué que la cristallisation s'effectuait entre -40 et -52°C ; on voit que ces résultats sont assez voisins de ceux obtenus sur de grandes masses de métal après un traitement du liquide à l'acide chlorhydrique. Nous avons repris ces mesures dilatométriques⁴⁰, l'expérience étant conduite de la façon suivante: une masse de 3 g de gallium est chauffée à 100°C afin de se trouver bien au delà de l'intervalle de température où T^- dépend de T^+ ; l'échantillon est émulsionné à 50°C dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium; les gouttes d'un diamètre compris entre 100 et $300\ \mu\text{m}$ sont placées dans le réservoir d'un dilatomètre. Ce dernier est plongé dans une enceinte refroidie à une vitesse de $0,3^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, le niveau dilatométrique étant repéré d'une manière continue à l'aide d'un enregistreur à

cellule photoélectrique monté en suiveur d'ombre. En général, la solidification des échantillons ne commence que vers -60°C et se termine vers -75°C ; nous pensons que la différence entre nos résultats et ceux de Turnbull est due à la plus grande pureté du métal que nous avons utilisé et aussi à la nature de la méthode d'étude choisie: comme nous l'avons signalé (cf. I.3. a), le gallium α augmentant de volume à la solidification, la cristallisation d'une gouttelette provoque la cristallisation des gouttes voisines par une sorte de « solidification en cascade »; il est facile de voir, par exemple dans l'expérience précédente et pendant la cristallisation des gouttelettes, que le niveau dilatométrique se déplace par sauts successifs ou bien de constater par une observation au microscope que les gouttes solidifiées forment des essaims bien individualisés. Dans ces conditions, la température de germination d'une population de gouttelettes n'est pas reproductible et dépend de la solidification fortuite d'une seule goutte en la forme $\text{Ga}\alpha$.

II.1.c. - Rôle des produits d'oxydation du gallium.

Nous avons dit que le traitement d'une grande masse liquide à l'acide chlorhydrique permet d'augmenter le domaine de température dans lequel le métal reste en surfusion; cependant, quel que soit le traitement préalable subi par le gallium liquide, il est impossible de faire disparaître la relation $T^- = f(T^+)$ et de maintenir le liquide en surfusion en dessous de -42°C . L'expérience suivante^{39, 40} montre l'incidence d'un produit d'oxydation du gallium sur sa surfusion: une masse de 10 g de métal est fondue, puis portée à $T^+ = 30,85^{\circ}\text{C}$ et émulsionnée à cette température dans une solution d'oléate de sodium et enfin refroidie à 23°C ; on constate, par observation au microscope, que certaines gouttelettes sont solidifiées. Pour éliminer ces gouttes solides, l'émulsion est détruite à 23°C par une solution diluée d'acide chlorhydrique; le liquide obtenu est débarrassé des petits cristaux en suspension par décantation. Le gallium liquide résultant est à nouveau porté et émulsionné à $T^+ = 30,85^{\circ}\text{C}$, puis refroidi à 0°C ; les nouvelles gouttes solidifiées sont éliminées par le même processus que celui indiqué précédemment. Après une série de décantations successives jusqu'à -16°C , une masse liquide $m = 200\ \text{mg}$ a été obtenue. Par refroidissement on constate que cette masse m se solidifie à une température légèrement in-

férieure à -16°C alors que le gallium chauffé, dans les conditions ordinaires, à $30,85^{\circ}\text{C}$ ne se conserve jamais à l'état surfondu en dessous de 27°C . Ainsi la relation $T^- = f(T^+)$ a pratiquement disparu, c'est-à-dire que l'impureté « artificiellement active » a été partiellement éliminée.

Mais un fait important est que cette impureté n'est pas étrangère au métal, c'est un composé du gallium: en effet, si la masse m , solidifiée vers -16°C , est fondue et portée à $30,85^{\circ}\text{C}$, par refroidissement la solidification se produit à 27°C . On ne peut expliquer ce résultat que par la présence dans le métal d'une dispersion d'un produit d'oxydation du gallium qui s'active au contact du métal solide. Nous verrons par la suite que cet oxyde est également une impureté « naturellement active », c'est-à-dire une impureté promotrice de la germination même en l'absence d'une activation préalable.

II.2. — SURFUSION D'UNE GOUTTELETTE ISOLÉE.

II.2.a. - Fabrication de l'émulsion. Premiers résultats.

Nous avons étudié plusieurs émulsions où les gouttelettes de gallium étaient entourées d'un film de nature différente; les résultats ayant été en tous points comparables, nous avons utilisé, dans ce qui suit et pour des raisons de commodité, l'oléate de sodium comme agent émulsifiant.

Les gouttelettes provenant de l'agitation du métal liquide dans une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium sont de forme oblongue et la détermination du volume des échantillons est délicate; afin d'obtenir des gouttes sphériques nous procédons de la façon suivante: le gallium est d'abord systématiquement porté à 100°C dans une solution diluée d'acide chlorhydrique pour éliminer l'oxyde superficiel; le métal est séché, puis violemment agité dans une solution alcoolique d'iode (10 g/litre); l'alcool iodé est ensuite progressivement remplacé par la solution d'oléate. On obtient finalement une émulsion de gallium extrêmement stable, les gouttelettes métalliques sphériques pouvant avoir un diamètre compris entre 5 et $1\ 000\ \mu\text{m}$.

Une gouttelette est prélevée de l'émulsion, puis disposée sur l'une des soudures du dispositif d'analyse thermique différentielle décrit précédemment (cf. I.3. b); son diamètre

est mesuré à $\pm 1\ \mu\text{m}$ à l'aide d'un microscope muni d'un oculaire micrométrique. Par refroidissement, la surfusion cesse, suivant les échantillons, entre -60 et -123°C . Outre le fait que le domaine de température dans lequel le liquide reste en surfusion est grandement augmenté, le résultat le plus intéressant est que la forme cristalline apparaissant dans la quasi-totalité des cas est la forme métastable $\text{Ga}\beta$ que l'on peut maintenir jusqu'à des températures voisines du point d'ébullition de l'azote liquide. L'apparition de la phase stable normale $\text{Ga}\alpha$ est exceptionnelle: moins d'une fois sur mille cristallisations. Nous avons également noté que, pour des gouttes de même diamètre, la température de cristallisation spontanée variait d'une émulsion à une autre bien que l'émulsionnant utilisé soit toujours l'oléate de sodium; nous expliquons ces différences par la présence d'oxyde de gallium dans les échantillons. En effet, soit une gouttelette se solidifiant en la forme $\text{Ga}\beta$ à $-120 \pm 1^{\circ}\text{C}$; si, à la température ambiante, on incise légèrement le film protecteur enrobant la goutte — à l'aide d'une pointe de verre par exemple — on constate par refroidissement que la surfusion cesse à des températures plus élevées variant entre -70 et -90°C . Or, dans la fabrication des émulsions, l'oxygène et l'eau dissous dans les solutions peuvent oxyder la plupart des échantillons; c'est pourquoi nous avons soigneusement dégazé les solutions utilisées, l'émulsion du gallium étant ensuite réalisée sous atmosphère d'argon purifié⁶¹. Le tableau II.1 donne la température minimale T_m à laquelle des gouttelettes de même diamètre, voisin de $65\ \mu\text{m}$, ont été gardées en surfusion pour une émulsion obtenue:

— Dans l'air sans précaution spéciale (émulsion E_1);

— sous atmosphère d'argon purifié, l'alcool utilisé étant l'alcool absolu d'origine commerciale (émulsion E_2);

— sous atmosphère d'argon purifié, l'alcool utilisé contenant moins de 50 ppm d'eau (émulsion E_3).

TABLEAU II.1.

EMULSIONS	T_m
E_1	-110 à -118°C
E_2	-117 à -121°C
E_3	-119 à -122°C

On voit qu'un des produits d'oxydation du gallium est une impureté promotrice de la germination et dans ce qui suit nous utiliserons les gouttelettes provenant de l'émulsion E_3 .

II.2.b. - Relation entre la température de germination spontanée et le volume de l'échantillon.

Considérons une masse métallique contenant m_0 impuretés insolubles. Pour le gallium utilisé* et compte tenu des résultats précédents, il est probable que ces impuretés sont essentiellement constituées par un produit d'oxy-

* Il s'agit d'un métal de très haute pureté (99,9999) dû à l'obligeance de M. P. de la Bretèque, de la Société Française pour l'Industrie de l'Aluminium.

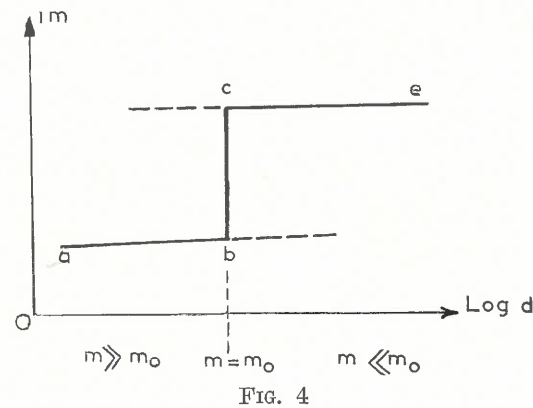


FIG. 4

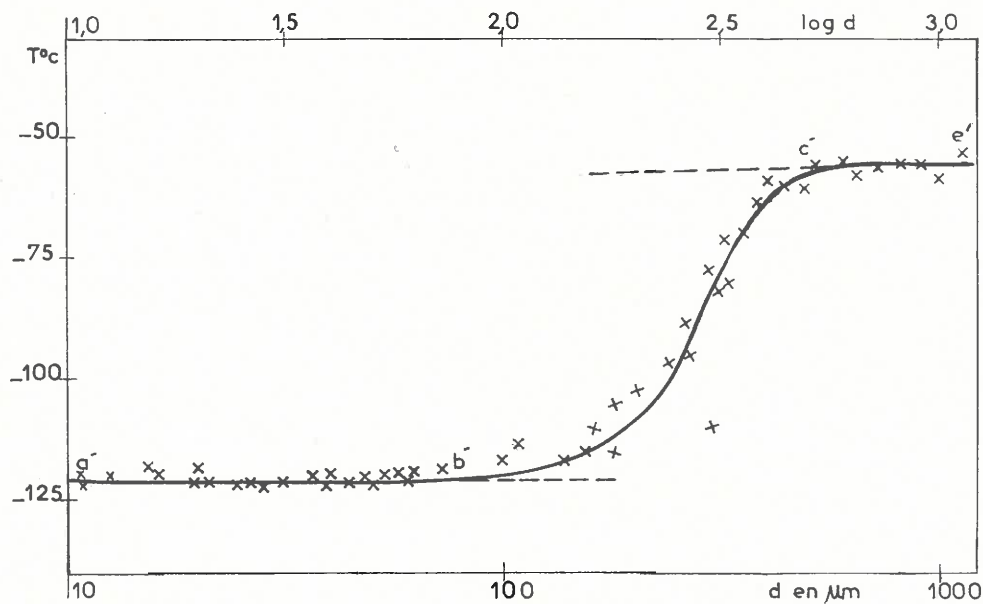


FIG. 5

dation du métal. Supposons que la masse liquide soit dispersée en m gouttelettes isolées les unes des autres par un film adsorbé ne catalysant pas lui-même la solidification de la substance.

— Si $m_0 \ll m$, la germination sera homogène pour la plupart des gouttes, puisque la probabilité pour qu'un échantillon contienne une impureté active est sensiblement proportionnelle à m_0/m . La courbe ab (fig. 4) représente la relation « isocinétique »¹⁹ pour la germination homogène, c'est-à-dire $T_m = f(d)$ si T_m et d sont respectivement la température de germination spontanée et le diamètre des échantillons.

— Si $m \ll m_0$, la germination sera hétérogène, puisque chaque goutte contiendra au moins une impureté active; ce est la courbe représentative du système. Mason²² a établi et vérifié dans le cas de l'eau que l'équation de cette courbe était bien représentée par une relation de la forme $\log d = A - BT_m$ où A et B sont des constantes dépendant de la nature de la substance et des impuretés.

— Si, enfin $m \approx m_0$, les gouttelettes cristalliseront à n'importe quelle température comprise entre les températures définies par b et c .

Cette interprétation suppose que chaque goutte contienne la même concentration d'une même impureté active. En réalité, la discontinuité dans la courbe $T_m = f(d)$, représentée par bc sera moins nette et s'étendra pour des valeurs assez différentes de d .

Les gouttelettes de gallium provenant de l'émulsion E_3 , de diamètres d compris entre 10 et 1000 μm , ont été refroidies à des vitesses variant de 3 à 10°/mn; dans ces limites, la vitesse de refroidissement n'a aucune incidence sur la température de solidification. Sur la figure 5 nous avons porté la température minimale T_m de germination spontanée en fonction du diamètre des échantillons, cette courbe ayant été obtenue à partir de l'étude de plusieurs milliers de gouttelettes.

Sur la portion $a'b'$ de la courbe (fig. 5), c'est-à-dire pour les échantillons se solidifiant aux températures les plus basses ($T_m \approx -122$ °C) et le diamètre compris entre 10 et 80 μm , la température de cristallisation est le plus souvent reproductible à ± 1 °C pour différents essais effectués sur la même goutte métallique. Au contraire, pour les échantillons de diamètre supérieur à 80 μm (courbe $b'c'e'$) la température de solidification spontanée présente, pour une même goutte, des dispersions atteignant parfois 30 °C.

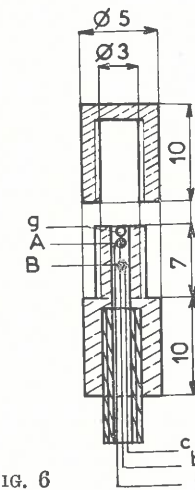


FIG. 6

Des résultats absolument identiques ont été obtenus avec des émulsions où les gouttelettes métalliques étaient entourées de films de nature différente (en particulier : laurate d'éthylène glycol et palmitate de potassium); il semble possible d'admettre que les conditions de la germination des échantillons de diamètres inférieurs à 80 μm soient celles de la germination homogène. Cette étude ne nous permet pas de conclure quant à l'existence ou à l'absence d'une relation entre le volume de l'échantillon et la température de solidification : on ne peut justifier ou infirmer les hypothèses de Turnbull ou de Buckle (cf. I.1.d), le domaine des diamètres étudiés — 10 à 80 μm — étant trop étroit. Cependant, ces résultats vérifient l'allure de la courbe repré-

sentative de la « relation isocinétique » due à Turnbull, relation que nous avons rappelée ci-dessus (fig. 4).

Jusqu'ici nous n'avons considéré que la température à laquelle la surfusion cessait sans tenir compte de la nature de la forme cristalline qui apparaissait; précisons seulement que sur la portion $a'b'$ de la courbe (fig. 5) nous avons toujours obtenu la phase métastable $Ga\beta$.

II.2.c. - Enthalpie libre interfaciale σ_β .

Soit un échantillon se solidifiant à la température T_m en la forme $Ga\beta$; si t est le temps nécessaire pour que la germination se produise à une température T légèrement supérieure à T_m , il existe une relation $t = f(T)$ qui dépend de l'enthalpie libre interfaciale σ_β entre un germe $Ga\beta$ et le liquide (cf. I.1.e).

Réalisation expérimentale : une gouttelette métallique de diamètre connu et inférieur à 80 μm , cristallisant spontanément à 122 ± 1 °C, est disposée sur l'une des soudures d'un dispositif d'analyse thermique différentielle de faible inertie thermique représenté sur la figure 6; on voit que les dimensions du cylindre en cuivre ont été diminuées par rapport à celles du dispositif déjà décrit (cf. I.3.b) pour que l'échantillon prenne très rapidement

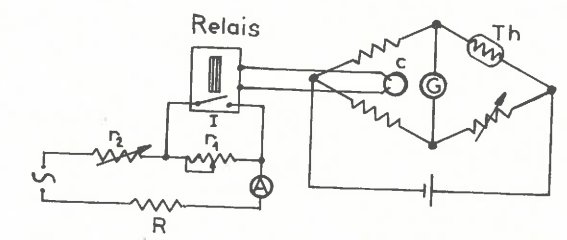
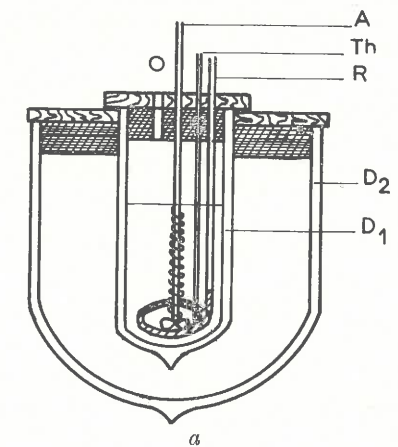


FIG. 7

la température du bain dans lequel il est plongé.

La température de ce bain, voisine de -120°C , est maintenue constante à $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ de la manière suivante : un vase Dewar D 1, non argenté (fig. 7 a) d'un litre de capacité est disposé à l'intérieur d'un second vase Dewar D 2 contenant 5 litres d'azote liquide; l'orifice de ces deux récipients est calorifugé à l'aide d'épais bouchons de polystyrène expansé ou de laine de verre; le pentane normal contenu dans D 1 est soigneusement agité par l'agitateur A.

Une thermistance Th placée dans la branche d'un pont de Wheatstone, alimenté par une tension continue stabilisée, permet de repérer la température du bain (fig. 7 b).

Lorsque le pont est équilibré, la cellule photoélectrique C située devant le spot du galvanomètre G excite le relais, l'interrupteur I se trouvant alors ouvert. Si les résistances r_1 et r_2 sont réglées de manière que le refroidissement du bain ne soit pas parfaitement compensé par la résistance R, le pont tend à se déséquilibrer et le spot du galvanomètre s'éloigne de la cellule photoélectrique; I se ferme; un courant de plus forte intensité traversant R, le bain s'échauffera jusqu'à un nouvel équilibre du pont.

L'expérience est menée de la façon suivante : le dispositif de mesure thermique contenant la goutte métallique est d'abord immergé dans un bain auxiliaire maintenu à une température voisine de -110°C , température à laquelle la germination de la goutte liquide ne se produit pas dans un temps mesurable. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, l'échantillon est plongé dans le bain de pentane porté à la température T constante; on mesure le temps t nécessaire à la solidification de la gouttelette.

la différence d'entropie ΔS entre le solide et le liquide est indépendante de la température. La pente p de la droite représentative de la fonction $\text{Log } \frac{1}{t} = f(T) (T_f - T)^2$ est égale à $-B \sigma^3$ où $B = \frac{4}{27} \frac{a^3 v^2 T_f^2}{k \cdot L_f^2}$; la figure 8 donne la variation de cette fonction pour un échantillon de $23 \mu\text{m}$ de diamètre.

Pour différents échantillons de diamètres compris entre 19 et $53 \mu\text{m}$ nous avons trouvé, pour la forme $\text{Ga}\beta$ et aux températures voisines de 158°K :

$$p = 2,0 \pm 0,1 \cdot 10^8 \text{ deg}^3.$$

Si le germe cristallin de la forme solide qui apparaît présente une morphologie homothétique de sa maille orthorhombique élé-

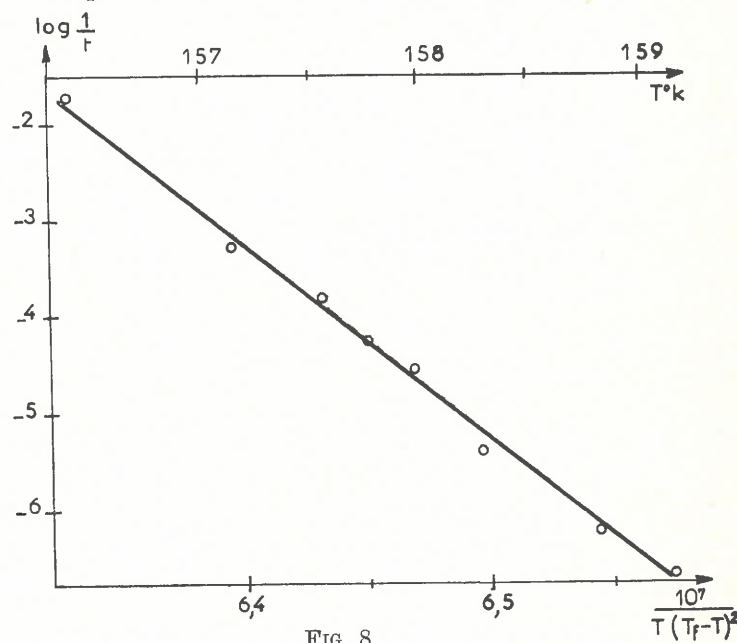


FIG. 8

TABLEAU II.2.

T °K	157,56	157,98	158,29	158,60	158,81	159,22	159,64
t s	10	15	43	53	92	236	437

A titre d'exemple, le tableau II.2 donne t pour différentes températures T, l'échantillon métallique ayant un diamètre de $53 \mu\text{m}$.

La fréquence de germination (cf. chap. I, par. 1.d) est définie par la relation :

$$I = \frac{1}{t} = KV \exp \left[-\frac{4}{27} \frac{(a \sigma_\beta)^3 v^2}{(\Delta \mu)^2} \right] \quad (19)$$

avec $\Delta \mu = \frac{L_f}{T_f} (T_f - T)$ si l'on suppose que

mentaire, le facteur de forme a de la relation (19) est égal à 6,6 et

$$B = 3,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^6 \text{ deg}^3 \text{ erg}^{-3}.$$

Par suite :

$$\sigma_\beta = 38,1 \pm 0,8 \text{ ergs/cm}^2 \text{ et } K = 10^{65} \pm 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur de σ_β est une limite inférieure de l'enthalpie libre interfaciale entre le germe

de $\text{Ga}\beta$ et le liquide : la germination pouvant être hétérogène, la présence des impuretés diminue le travail de formation du germe; la pente de la droite représentative de la fonction $\text{Log } \frac{1}{t} = f \left(\frac{1}{T(T_f - T)^2} \right)$ est alors égale à

$$-B \sigma^3 f(\theta) \text{ où } f(\theta) \leq 1 \text{ (cf. I.2.b).}$$

La valeur expérimentale de σ_β n'est cependant pas très éloignée de celle déduite de la relation théorique de Skapski (cf. I.1.c) :

$$\text{à } 158^{\circ}\text{K } \sigma_{\text{theo}} = 42,8 \text{ ergs/cm}^2.$$

Turnbull¹⁹ a établi que l'enthalpie interfaciale σ d'une substance est sensiblement proportionnelle à L_f et $\rho^{2/3}$, si L_f et ρ sont respectivement la chaleur de fusion et la masse

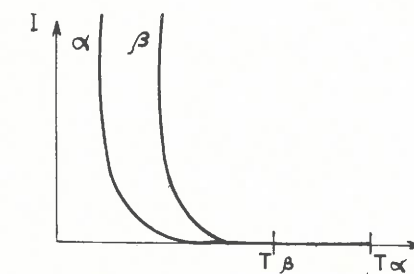


FIG. 9

volumique du solide considéré. A partir de $\sigma_\beta = 38,1 \text{ ergs/cm}^2$, on peut alors déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie interfaciale σ_a entre un germe de la forme solide $\text{Ga}\alpha$ et le liquide : $\sigma_a = \simeq 77 \text{ ergs/cm}^2$. La relation $\Delta G = k B \frac{\sigma^3}{(T_f - T)^2}$ permet de calculer le rapport $\Delta G_\beta / \Delta G_\alpha$, si ΔG_β et ΔG_α sont les variations d'énergie libre lorsque le liquide cristallise en $\text{Ga}\beta$ et $\text{Ga}\alpha$: à 158°K , on a $\Delta G_\beta / \Delta G_\alpha = 0,7$; puisque $I = K \exp \left[-\frac{\Delta G}{kT} \right]$

la fréquence de germination de la forme métastable $\text{Ga}\beta$ est supérieure à celle de la phase stable $\text{Ga}\alpha$ et les courbes donnant la variation de la fréquence de germination de ces deux variétés cristallines en fonction de la température ont l'allure représentée sur la figure 9. Dans le domaine de température où les conditions de la germination des gouttelettes de gallium sont voisines de celles de la germination homogène, la cristallisation du liquide en la forme α sera exceptionnelle, la probabilité pour qu'un germe de $\text{Ga}\beta$ apparaisse étant beaucoup plus grande que celle de $\text{Ga}\alpha$. C'est ce que confirme l'expérience : sur 1500 essais, effectués sur différents échantillons, la phase α n'est jamais apparue.

II.3. — UNE NOUVELLE FORME

CRISTALLINE :

LE GALLIUM γ .

II.3.a. - Mise en évidence.

Conditions d'apparition.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'analyse thermique différentielle permettait de détecter la cristallisation des échantillons entre -55 et -120°C ; en général, par réchauffement, un pic endothermique à $-16,3^{\circ}\text{C}$ indiquait que le liquide s'était solidifié en la phase instable $\text{Ga}\beta$.

En opérant sur certaines gouttelettes de diamètre inférieur à $800 \mu\text{m}$, on peut observer un processus de cristallisation différent. En effet, à une température comprise entre -60 et -105°C , il se produit un dégagement de chaleur qui correspondrait à une solidification du liquide (fig. 10 a). Or, par réchauffement, on remarque un pic endothermique à

$$-35,6 \pm 0,3^{\circ}\text{C};$$

aucun autre phénomène thermique n'apparaît aux températures supérieures, en particulier aux températures de fusion des phases $\text{Ga}\beta$ et $\text{Ga}\alpha$.

Les mêmes phénomènes thermiques ayant été retrouvés avec des échantillons de gallium

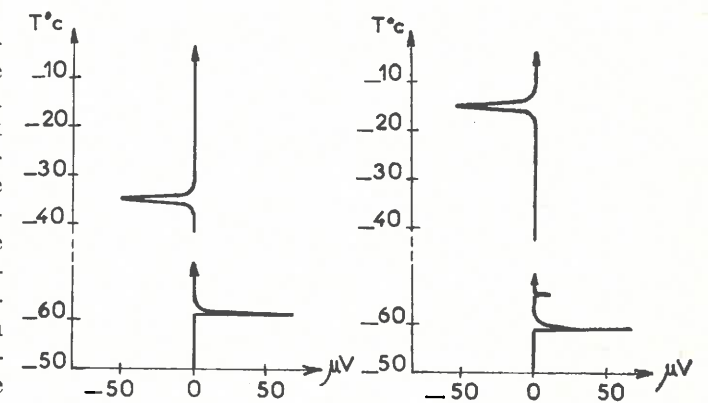


FIG. 10 a

FIG. 10

FIG. 10 b

d'une autre origine * et sur des émulsions où les gouttelettes étaient entourées d'un film de nature différente, on ne peut expliquer ces résultats qu'en admettant l'existence d'une forme solide fondant à $-35,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁶³.

Avec ces gouttelettes nous avons très souvent observé (fig. 10 b), après un premier pic exothermique qui correspond à la solidification, un deuxième dégagement de chaleur beaucoup plus faible que le précédent; dans ce cas, nous obtenions, en élevant la température, un pic endothermique à $-16,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette dernière expérience montre que le gallium s'est d'abord solidifié en une certaine phase solide (premier signal exothermique) qui s'est transformée spontanément en $\text{Ga}\beta$ (deuxième signal exothermique) et cette dernière forme fond à $-16,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Une deuxième phase solide métastable de gallium, fondant à $-35,6 \pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ a donc été mise en évidence. Nous appellerons cette forme solide : le gallium γ .

A partir d'une étude portant sur 790 gouttelettes de diamètres compris entre 10 et $800\text{ }\mu\text{m}$, nous avons porté sur la figure 11 le pourcentage des échantillons qui cristallisent à une température donnée soit en la forme $\text{Ga}\beta$, soit en la forme $\text{Ga}\gamma$.

On voit que si la cristallisation se produit entre -55 et $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la phase γ a plus de

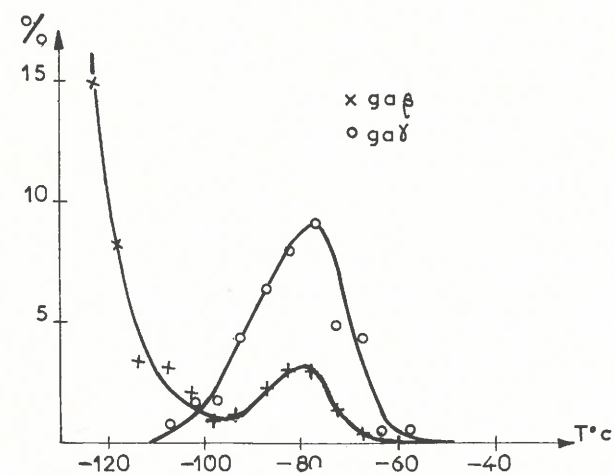


FIG. 11

chance d'apparaître que $\text{Ga}\beta$, tandis qu'en dessous de $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$, on obtient toujours la forme β .

Un fait intéressant est que la présence d'un oxyde de gallium semble favoriser la formation de $\text{Ga}\gamma$; en effet, soit une gouttelette cristallisant à $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la forme $\text{Ga}\beta$; si l'on déchire légèrement le film qui enrobe la goutte permettant ainsi une faible oxydation du métal liquide, nous avons vu (chap. II.2.a) que la surfusion cessait à des températures plus élevées variant entre -70 et $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$; dans ce cas, c'est le plus souvent la phase solide $\text{Ga}\gamma$ qui apparaît. (Notons que si le film adsorbé à la surface de l'échantillon métallique est entièrement détruit, la goutte liquide cristallise entre -10 et $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la forme stable $\text{Ga}\alpha$).

On peut tenter d'interpréter ces résultats de la manière suivante :

— Si la germination est homogène, la courbe représentative de la fonction $J_\beta = f(T)$, J_β étant la vitesse de germination de $\text{Ga}\beta$, est située dans un domaine de températures plus élevées que la courbe J_γ , relative à la forme γ ; en effet, comme dans le cas de $\text{Ga}\alpha$, on peut évaluer l'enthalpie libre interfaciale entre un germe de $\text{Ga}\gamma$ et le liquide à partir de la valeur expérimentale de σ_β ; on a :

$$\sigma_\gamma \simeq 35\text{ ergs/cm}^2.$$

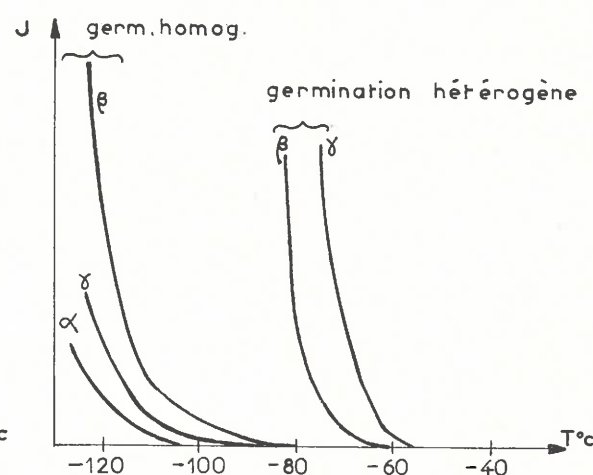


FIG. 12

* Gallium Johnson-Matthew dont l'analyse spectrographique (en ppm) est la suivante :

Ag	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Pb	Si
< 1	7	70	10	4	1	150	< 5	40

A une température voisine de $158\text{ }^{\circ}\text{K}$, la variation d'énergie libre accompagnant la cristallisation du liquide en $\text{Ga}\gamma$ est :

$$\Delta G_\gamma = 1,2 \Delta G_\beta;$$

dans ces conditions la probabilité pour que l'échantillon se solidifie en $\text{Ga}\beta$ est supérieure à la probabilité d'apparition de $\text{Ga}\gamma$ (fig. 12).

— Si la germination est hétérogène, les impuretés diminuent le travail de formation des germes et déplacent les courbes $J = f(T)$ vers les températures plus élevées; on peut admettre que la courbe J_γ subira une translation plus grande que J_β ; dans ce cas, la probabilité d'apparition de $\text{Ga}\gamma$ sera plus grande que celle de $\text{Ga}\beta$ (fig. 12). Les traces d'oxyde de gallium semblent jouer pour $\text{Ga}\gamma$ un rôle analogue à celui du plomb dans le mécanisme de la formation de $\text{Ga}\beta$ pour les échantillons de grandes masses ³⁷.

Cette phase est cependant très instable; elle se transforme en effet très souvent en l'autre phase solide $\text{Ga}\beta$, comme nous l'avons déjà

indiqué (fig. 10 b). Aussi les mesures qui vont être décrites maintenant ont été rendues délicates par le fait que $\text{Ga}\gamma$ n'apparaît que pour des échantillons de faible volume, mais encore à cause de la grande instabilité de cette forme cristalline.

II.3.b. - Chaleur latente de fusion ⁶⁴.

Les faibles effets thermiques accompagnant la solidification ou la fusion des échantillons de masse inférieure à 1 mg ont nécessité l'emploi d'une méthode microcalorimétrique différentielle pour la mesure des quantités de chaleur mises en jeu. Le dispositif expérimental adopté est une version très simplifiée des microcalorimètres de Tian ⁶⁵ et de Calvet ⁶⁶; il se réduit en fait à deux thermocouples montés en opposition (fig. 3 a), l'une des soudures creusée d'une cavité servant de porte-échantillon; les fils de cuivre et de constantan qui constituent les couples thermoélectriques ont un diamètre de $0,15\text{ mm}$ et les soudures A et B un diamètre moyen de $1,2\text{ mm}$. La cavité de $0,8\text{ mm}$ de diamètre creusée dans B est obtenue

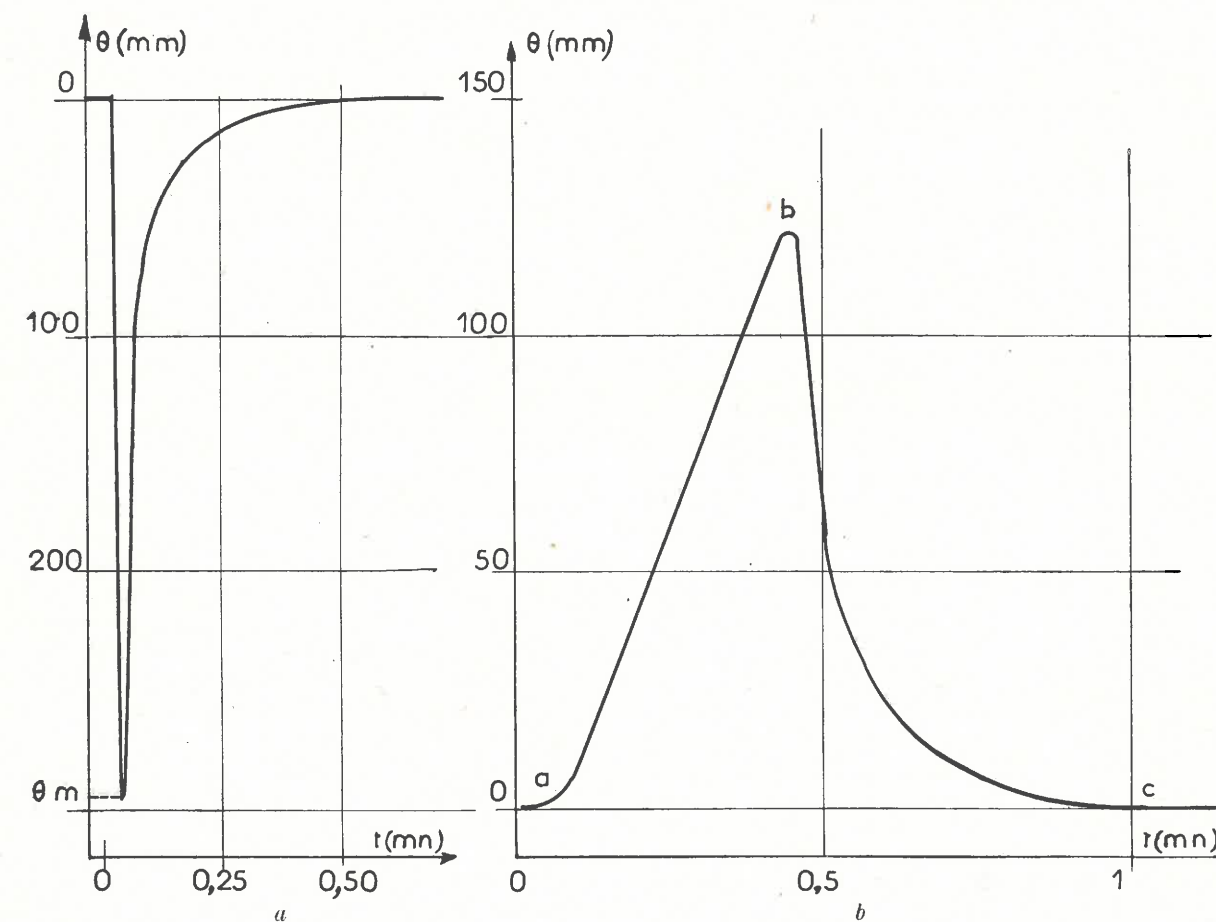


FIG. 13

nue en recouvrant cette soudure d'un vernis, puis en la plongeant dans une solution diluée d'acide nitrique après l'avoir dénudée en un point. Les deux soudures A et B sont logées dans deux alvéoles ménagés dans un cylindre de laiton identique à celui déjà décrit précédemment (fig. 3 b).

L'une des difficultés présentées par les microdilatomètres est leur étalonnage délicat; ce dernier exige l'emploi d'une puissance calorifique connue, obtenue soit par effet Joule, soit en introduisant dans l'axe de la cellule calorimétrique des étalons radioactifs à longue période; ce mode opératoire ne conviendrait d'ailleurs pas pour le dispositif expérimental adopté puisque la distribution des températures à l'intérieur et sur les parois de la soudure porte-échantillon varie notablement avec la position de la source de chaleur et avec sa nature. Dans notre cas, le problème a été simplifié puisque la phase Ga_γ peut être transformée en Ga_β ; la chaleur latente de fusion de la modification β : $L_\beta = 9,09 \pm 0,03$ cal/g³⁷, très voisine de celle du gallium γ , comme nous le verrons, servira de référence. Enfin, dans certains cas, on peut obtenir, au voisinage de la température d'ébullition de l'azote liquide, la transformation $Ga_\beta \rightarrow Ga_\alpha$; en déterminant la chaleur de fusion de la forme stable α , nous pourrions contrôler la précision des mesures.

L'expérience est menée de la manière suivante: une gouttelette provenant de l'émulsion de gallium est disposée à l'intérieur de la soudure B; l'orifice de la cavité est obturé avec un isolant thermique afin d'éviter les fuites aléatoires. Le cylindre de laiton contenant les deux soudures est immergé dans un bain d'alcool dont on peut régler la température. Les thermogrammes obtenus respectivement à la cristallisation et à la fusion d'une goutte de 590 μm de diamètre sont reproduits à titre d'exemple sur les figures 13 a et 13 b, l'élongation θ du galvanomètre enregistreur étant portée en fonction du temps t . En a (fig. 13 b) la fusion commence; a b est une droite dont la pente est proportionnelle à la vitesse de chauffage; la courbe b c peut être représentée analytiquement par la somme de deux fonctions exponentielles de la forme:

$$\theta = \theta_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} + \alpha e^{-\frac{t}{\tau}}$$

où θ_0 , τ_0 et τ sont des constantes ne dépendant que du calorimètre et de l'échantillon, tandis que α est un coefficient variant avec la puissance absorbée et avec la vitesse de chauffage. L'aire du thermogramme, indépendante de la

vitesse de chauffage, comprise entre 1 et 5 °C/mn, est proportionnelle à la chaleur latente de fusion de la phase solide considérée.

On peut également admettre que la cristallisation (fig. 13 a) est un phénomène « balistique »⁶⁶ et dans ces conditions l'élongation maximale θ_m est pratiquement proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée. A partir de ces mesures, nous avons déterminé la chaleur latente de fusion L_γ de la phase métastable Ga_γ .

$$L_\gamma = 8,35 \pm 0,15 \text{ cal/g à } -35,6 \pm 0,3 \text{ °C.}$$

Elle est très voisine de celle du gallium β $L_\beta = 9,09 \pm 0,03$ cal/g à $16,3 \pm 0,3$ °C. Lorsque la phase stable Ga_α a pu être obtenue dans les mêmes conditions opératoires, nous avons mesuré sa chaleur latente de fusion; la valeur trouvée $L_\alpha = 19,2 \pm 0,3$ cal/g est en bon accord avec les données de la littérature: 19,14⁶⁷, 19,16⁶⁸ et 19,20⁶⁶.

Les variations d'entropie à la fusion $\Delta S_\gamma = 2,45$ cal/mole . deg et $\Delta S_\beta = 2,47$ cal/mole . deg des phases métastables γ et β sont beaucoup plus proches de celles des métaux à structure compacte (voisines de 2,2 cal/mole . deg) que la variation d'entropie à la fusion de la forme solide stable $\Delta S_\alpha = 4,41$ cal/mole . deg.

II.3.c. - Masse volumique⁶⁹

Les variations de volume accompagnant la fusion des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un microdilatomètre à tige représenté sur la figure 14 a: il possède un capillaire T_1 d'environ 90 μm de diamètre; les déplacements du niveau dilatométrique sont mesurés à $\pm 5 \mu\text{m}$ à l'aide d'un microscope M muni d'un oculaire micrométrique; le réservoir du dilatomètre a un très faible volume, de l'ordre de 3 mm³, afin que la dilatation du liquide dilatométrique soit telle que le niveau reste dans la tige capillaire lorsque la température varie de +30 à -100 °C. Un thermocouple différentiel Γ permet de déceler la cristallisation de l'échantillon. Un manchon P, constitué par deux tubes de verre entre lesquels le vide a été fait, maintient pendant la durée de l'expérience la température du capillaire constante et rend le niveau dilatométrique insensible aux variations de la température ambiante. Enfin, le cylindre de laiton C diminue les écarts de température entre les différents points du réservoir et évite les dérives parasites du thermocouple différentiel T.

Réalisation expérimentale: le dilatomètre étant rempli d'alcool éthylique, une goutte g provenant de l'émulsion du gallium est introduite dans le réservoir dilatométrique par l'orifice 0 d'environ 0,8 mm de diamètre (fig. 14 a et b); celui-ci est recouvert d'un joint J en caoutchouc ou en plomb, lui-même serré dans un collier métallique D disposé autour du capillaire (fig. 14 b). Le dilatomètre est placé dans le cylindre C; le joint torique F et l'écrou E maintiennent le dilatomètre sur l'une des soudures du thermocouple T (fig. 14 a). Après refroidissement et cristallisation de

du niveau dilatométrique en fonction de la température; l'écart Δl_γ entre les deux droites parallèles a b et c d donne la dénivellation à la fusion de l'échantillon. Les variations du niveau obtenues lors de la fusion de la même goutte ayant cristallisé sous les formes solides Ga_β et Ga_α sont représentées sur les figures 15 b et 15 c, Δl_β et Δl_α étant les écarts de niveau à la fusion de ces deux variétés cristallines.

La variation de volume accompagnant la fusion de Ga_α étant $\Delta V_\alpha = 0,00529$ cm³/g⁷⁰, les valeurs ΔV_γ et ΔV_β relatives aux formes solides Ga_γ et Ga_β sont données par:

$$\Delta V_\gamma = \Delta V_\alpha \frac{\Delta l_\gamma}{\Delta l_\alpha} \quad \text{et} \quad \Delta V_\beta = \Delta V_\alpha \frac{\Delta l_\beta}{\Delta l_\alpha}$$

Nous avons trouvé:

$$\Delta V_\gamma = 0,00136 \pm 0,00008 \text{ cm}^3/\text{g à } -35,6 \text{ °C.}$$

$$\Delta V_\beta = 0,0023 \pm 0,0001 \text{ cm}^3/\text{g à } -16,3 \text{ °C.}$$

La valeur de ΔV_β est en bon accord avec celle obtenue sur des masses de plusieurs grammes: $\Delta V_\beta = 0,0025 \pm 0,0005$ cm³/g³⁷.

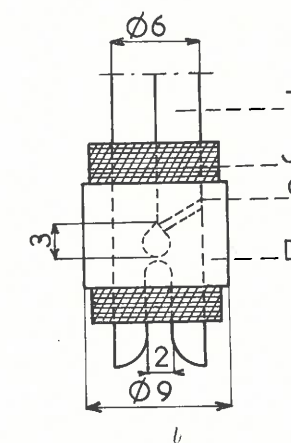
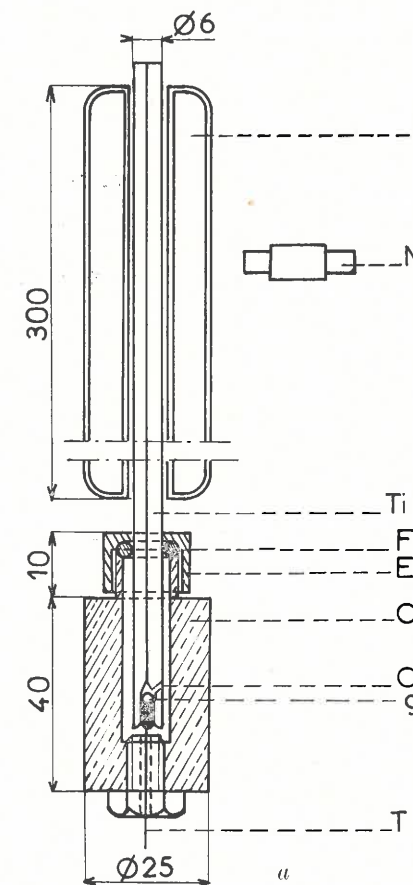


FIG. 14

l'échantillon vers -75 °C, l'ensemble du dispositif de mesure est immergé dans un bain d'alcool maintenu à $-37,00 \pm 0,01$ °C selon un montage déjà décrit (cf. II.2.c, fig. 7). Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la température du bain est élevée à une vitesse voisine de 2 °C/h; l'écart de température entre le réservoir du dilatomètre et le bain est alors inférieur à 0,05 °C.

La figure 15 a montre, par exemple, pour une goutte de 700 μm de diamètre, la variation

Pour déterminer la masse volumique de Ga_γ à partir de cette mesure, il était nécessaire de connaître la densité du liquide à -35,6 °C; nous avons utilisé une dispersion de gallium, puisque dans ces conditions le liquide peut être facilement amené à -40 °C sans que la surfusion ne cesse. Nous nous sommes d'abord assurés que la masse volumique ρ_1 du métal émulsionné dans une solution alcoolique d'oléate de sodium était identique à celle du gallium liquide pris dans les conditions habituelles: à 30 °C, nous avons

trouvé $\rho_1 = 6,098 \pm 0,007 \text{ g/cm}^3$; la valeur donnée par Hoather⁷¹ à $29,8^\circ\text{C}$ est $\rho_1 = 6,0949 \text{ g/cm}^3$.

Une masse de $34,9754 \text{ g}$ de gallium liquide (soit un volume $V = 5,735 \text{ cm}^3$ à 30°C) est introduite, puis émulsionnée dans le réservoir R du dilatomètre représenté sur figure 16; à $30 \pm 0,05^\circ\text{C}$, le dilatomètre est rempli d'alcool éthylique jusqu'au repère r de la tige; l'extrémité de cette tige est elle-même remplie de mercure et immergée dans un godet M contenant une masse m de mercure.

Le réservoir étant refroidi à différentes températures T comprises entre $+30$ et -40°C , tandis que la tige du dilatomètre est maintenue à la température constante de 30°C , on pèse la masse de mercure m contenue dans le récipient M.

L'expérience est reprise de la même façon, le gallium étant remplacé à 30°C par le même volume V de mercure, m_0 est la masse de

mercure contenue dans le godet M. La figure 17 montre la variation de la fonction $m_0 - m = f(T)$.

Si a est le coefficient de dilatation cubique du gallium liquide et $a_0 = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ celui du mercure, on a :

$$m_0 - m \simeq \rho V (a_0 - a)$$

où ρ est la masse volumique du mercure à 30°C .

En tenant compte des résultats rapportés sur la figure 17, le coefficient de dilatation du gallium liquide entre $+30$ et -40°C est :

$$a = 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

et les densités du métal liquide à $-35,6$ et $-16,3^\circ\text{C}$ sont respectivement :

$$d_{-35,6} = 6,153 \pm 0,008$$

$$d_{-16,3} = 6,136 \pm 0,005$$

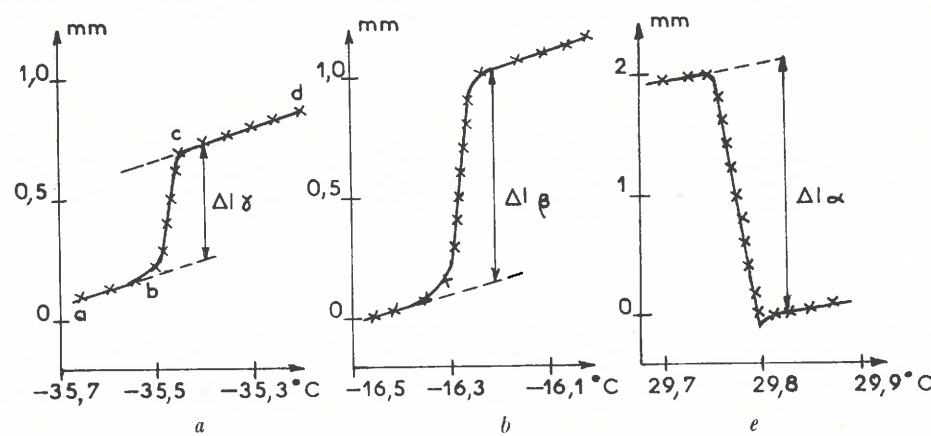


FIG. 15

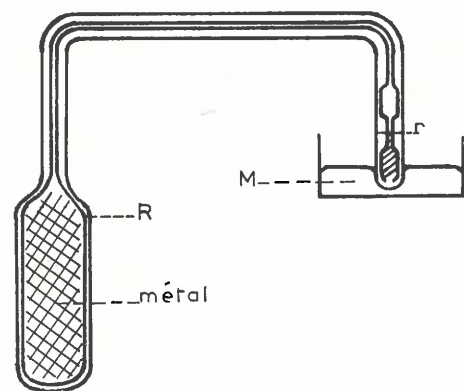


FIG. 16

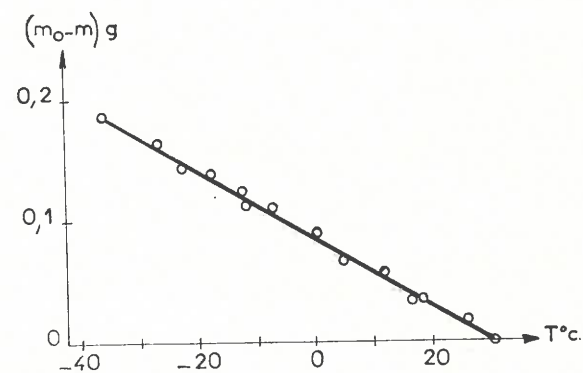


FIG. 17

Par suite, à $-35,6^\circ\text{C}$, la masse volumique de la forme solide γ du gallium est égale à :

$$\rho_\gamma = 6,20 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$$

alors qu'à $-16,3$ et $+29,78^\circ\text{C}$ les masses volumiques des phases β et α sont respectivement :

$$\rho_\beta = 6,23 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_\alpha = 5,904 \text{ g/cm}^3$$

On remarquera que la forme métastable γ est moins dense que l'autre phase instable α .

II.3.d. - Etude cristallographique⁷².

La méthode de diffraction des rayons X utilisée est la même que celle employée pour la détermination de la structure du gallium β ⁷³; elle consiste à réaliser en même temps, avec le même échantillon d'orientation quelconque et inconnue, un diagramme de cristal tournant et un diagramme de Weissenberg; la chambre de diffraction est équipée de deux films cylindriques coaxiaux : un film fixe A de rayon R_A et un film B, de rayon R_B , animé d'un mouvement de translation synchrone du mouvement de rotation du cristal (fig. 18 a).

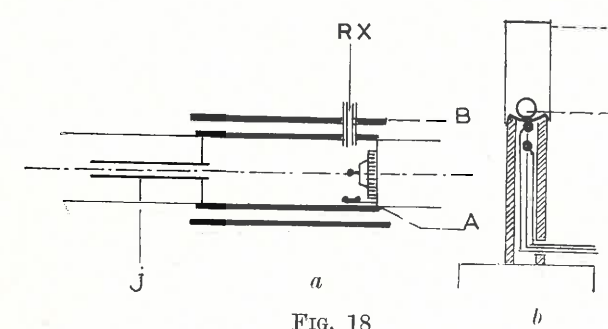


FIG. 18

L'échantillon se présentant sous la forme d'une gouttelette de $500 \mu\text{m}$ de diamètre, l'axe de la chambre de diffraction peut être orienté dans une direction normale à celle du faisceau incident (rayonnement Cu K_α filtré). La gouttelette métallique est placée sur l'une des soudures d'un couple thermique différentiel, monté sur la tête goniométrique de la chambre de diffraction et servant de porte-échantillon (fig. 18 b); ce dispositif de mesure thermique permet de connaître à chaque instant la température de l'échantillon, mais aussi la nature

de la forme cristalline, puisqu'aussi bien les phases γ , β et parfois même α , peuvent apparaître.

Dans une première étape nous avons déterminé les paramètres géométriques de la chambre de diffraction : les rayons R_A et R_B sont mesurés en faisant un diagramme de diffraction d'un cristal connu, par exemple, la sylvine. Cependant, les films A et B étant protégés par deux enveloppes opaques, nous avons noté que R_A et R_B pouvaient varier sensiblement d'une expérience à une autre suivant la disposition des films dans leur enveloppe et leur fixation sur la chambre de diffraction; c'est pourquoi il convient d'opérer de la façon suivante: après l'irradiation de l'échantillon métallique, le mouvement de la chambre de diffraction est arrêté; la tête goniométrique est alors légèrement déplacée suivant l'axe de la chambre de manière que le faisceau de rayons X vienne intercepter pendant quelques minutes la soudure du couple thermo-électrique. Le diagramme de poudre obtenu, superposé aux taches de diffraction correspondant au gallium solide, permet de connaître R_A et R_B pour chaque montage.

Réalisation d'une expérience : une gouttelette g de gallium liquide est disposée sur l'une des soudures du couple thermo-électrique porte-échantillon, puis entourée d'un manchon M de cellophane (fig. 18 b). La tête goniométrique est alors vissée sur son support et ajustée de manière que l'échantillon métallique se trouve à la fois suivant l'axe de la chambre et dans le faisceau incident de rayons X. Après avoir fixé les deux films A et B, on refroidit la chambre par un jet d'azote froid J jusqu'à l'obtention d'un signal exothermique, à une température voisine de -70°C , indiquant la solidification de l'échantillon; ce dernier est maintenu à une température inférieure à -50°C et irradié pendant environ cinq heures. L'expérience n'est exploitable et les clichés ne seront développés que si la goutte de gallium fond à $-35,6^\circ\text{C}$, puisque seule l'étude de la forme cristalline γ nous intéresse ici. On irradie alors, pendant quelques instants, la soudure du thermocouple de manière à déterminer R_A et R_B et le point d'impact du faisceau incident des rayons X sur le film fixe.

A l'aide des données des diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg, on reconstitue une projection cotée du réseau réciproque^{73, 74}. La figure 19 reproduit à partir de la projection sur le plan équatorial de la sphère de diffraction le réseau réciproque

d'un cristal de Ga γ comportant quelques-unes des 150 taches que nous avons indexées. La maille cristalline de la forme γ est orthorhombique, de type C avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 10,60 \pm 0,07 \text{ \AA} \\ b &= 13,56 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 5,19 \pm 0,04 \text{ \AA} \end{aligned}$$

A partir de la valeur de la masse volumique, $\rho_\gamma = 6,20 \text{ g/cm}^3$ et du volume de la maille élémentaire, on déduit le nombre d'atomes par maille : $Z = 40 \pm 1$ atomes; comme la maille est double (réseau C), Z ne peut être égal qu'à 40 atomes.

On remarque, sur la figure 19, que les réflexions hkl ne sont observables que pour

$h + k = 2n$; d'autre part, les réflexions hol n'existent que pour l pair; aucune autre extinction systématique ne peut être relevée. Les trois groupes spaciaux possibles, compatibles avec $Z = 40$, sont alors :

$$C^{12}_{2v} (C m C 21); \quad C^{16}_{2v} (C 2 C m)$$

et $D^{17}_{2h} (C m C m)$

II.3.e. - Conclusion.

Sur le tableau II.3 nous avons réuni les principales propriétés cristallographiques et thermodynamiques du gallium dans les états liquide et solides.

TABLEAU II.3

	Ga LIQUIDE	Ga γ	Ga β	Ga α
Point de fusion (°C)		- 35,6	- 16,3	+ 29,78
Système cristallin		orthorombique	orthoromb.	orthorombique
Groupe spatial ..			D^{17}_{2h}	D^{18}_{2h}
Nb d'atomes par maille		40	4	8
Paramètres de la maille (en Å)		$a = 10,60 \pm 0,07$ $b = 13,56 \pm 0,04$ $c = 5,19 \pm 0,04$	$a = 2,90 \pm 0,03^{73}$ $b = 8,13 \pm 0,03$ $c = 3,17 \pm 0,03$	$a = 4,5259^{75}$ $b = 4,5199$ $c = 7,6603$
Distances d'un atome à ses voisins (en Å)	2,83 ⁷⁶ 2,77 ⁷⁷		2 voisins à 2,68 4 — 2,85 2 — 2,90 2 — 3,17	1 voisin à 2,484 ^{78, 79} 2 voisins à 2,691 2 voisins à 2,730 2 voisins à 2,788
Masse volumique (en g/cm ³) ..	6,095 ⁷¹ à 29,8 °C	6,20 ± 0,01 à - 35,6 °C	6,23 ± 0,01 à - 16,3 °C	5,904 ⁷¹ à 29,78 °C
Chaleur de fusion (en cal/g)		8,35 ± 0,15	9,09 ± 0,03	19,14 + 0,01 ⁶⁷

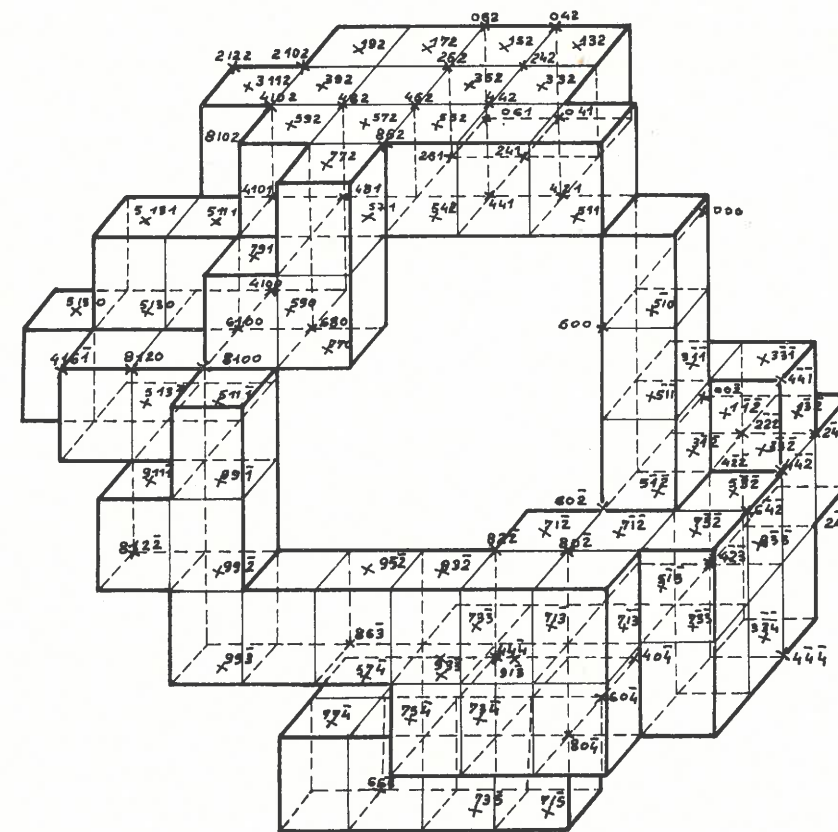


FIG. 19

II.4. — APPLICATION DE LA RÈGLE DES DEGRÉS D'OSTWALD AU CAS DU GALLIUM.

A partir du liquide.

Supposons qu'à une température donnée, il puisse se former, à partir d'un liquide maintenu en surfusion, des phases γ , β et α plus stables que la phase liquide initiale; les potentiels chimiques de ces phases seront tels que $\mu_1 > \mu_\gamma > \mu_\beta > \mu_\alpha$. La règle des degrés d'Oswald énonce que le liquide cristallisera par degrés successifs en ces formes intermédiaires avant d'atteindre l'état final. Cependant, cette règle n'est pas toujours suivie et les conditions de l'apparition des phases métastables γ et β dépendent avant tout des probabilités de formation des germes.

Nous avons vu (chap. I. 1) que la vitesse de germination d'une phase i est donnée par :

$$J_i = K \exp \left[- \frac{\Delta G^*}{kT} \right] = K \exp \left[- \frac{A_i \sigma_i^3}{\rho_i^2 \Delta \mu_i^2} \cdot \frac{1}{kT} \right]$$

avec :

$$\Delta \mu_i = \mu_l - \mu_i$$

ρ_i : densité de la phase solide qui apparaît.

A_i est un facteur positif sensiblement identique pour les différentes phases d'une même substance.

σ_i est l'enthalpie libre interfaciale entre les phases en présence.

Il en résulte que la solidification du liquide, par exemple en la forme métastable β ou en la forme stable α , dépend du signe de l'expression :

$$\Delta G^*_\beta - \Delta G^*_\alpha = \frac{\sigma_\beta^3}{\rho_\beta^2 \Delta \mu_\beta^2} - \frac{\sigma_\alpha^3}{\rho_\alpha^2 \Delta \mu_\alpha^2}$$

ou encore de

$$f(T) = \frac{\rho_\alpha \Delta \mu_\alpha}{\sigma_\alpha^{3/2}} - \frac{\rho_\beta \Delta \mu_\beta}{\sigma_\beta^{3/2}}$$

Si $f(T) < 0$, ΔG^*_β est inférieur à ΔG^*_α et $J_\beta > J_\alpha$: la formation de la phase métastable β est possible.

— Si $f(T) > 0$, $J_\beta < J_\alpha$: la forme stable α apparaîtra préférentiellement.

Dans le cas du gallium, la variation des potentiels chimiques μ_l , μ_β et μ_α des phases liquide et solides Ga_β et Ga_α en fonction de la température doit avoir l'allure représentée sur la figure 20.

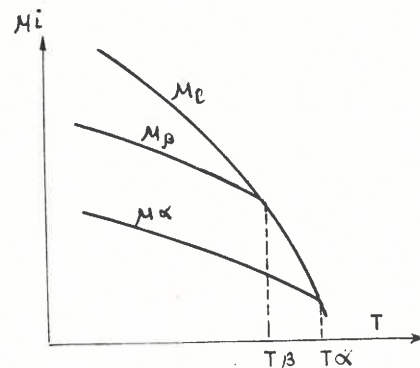


FIG. 20

Lorsque la température est voisine de $T_\beta = -16,3^\circ\text{C}$, $\Delta\mu_\beta \approx 0$ et $f(T)$ est positif : le liquide cristallisera en Ga_α .

Si la surfusion cesse à des températures inférieures à θ pour laquelle $f(T) = 0$, la forme métastable β apparaîtra puisque, σ_β étant inférieur σ_α , on peut avoir $f(T) < 0$: l'expérience montre, en effet, que θ est voisin de -45°C .

Pour obtenir une phase solide métastable, il est donc nécessaire d'amener le liquide en surfusion bien en dessous du point de fusion de cette forme instable, c'est-à-dire de se placer dans les conditions proches de celles de la germination homogène à moins de trouver une impureté favorisant sa formation (cas du plomb pour la formation de Ga_β ou d'un produit d'oxydation pour la formation de Ga_γ).

A partir de la phase vapeur.

Palatnik et Zorine²⁵ ont montré qu'il convenait de tenir compte des termes du second ordre dans le développement en série de

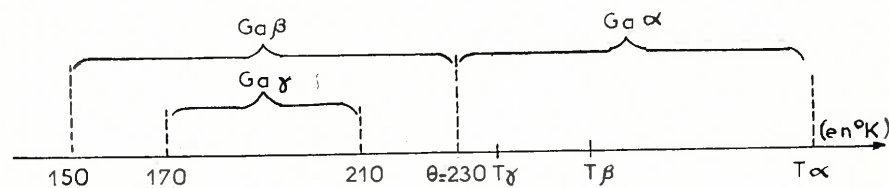
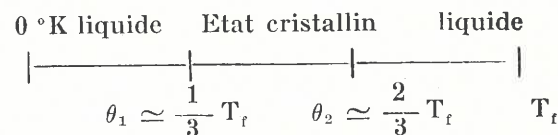


FIG. 21

Taylor de la variation du potentiel chimique $\Delta\mu_i$:

$$\Delta\mu_i = \frac{L_i}{T_i} (T_i - T) - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_i}{T_i} (T_i - T)^2$$

L_i est la chaleur de transformation de la phase i en la phase vapeur à la température d'équilibre T_i , ΔC_i est la différence des capacités calorifiques à pression constante des formes considérées. Pour exprimer $f(T)$ on obtient ainsi une équation du second degré en T et l'application ou la non application de la règle d'Ostwald dépend de la discussion des racines θ_1 et θ_2 de l'équation $f(T)$. Une telle résolution nécessite la connaissance des capacités calorifiques et des enthalpies libres interfaciales des différentes phases jusqu'aux très basses températures; ces paramètres ne sont pas connus. Cependant l'existence des températures limites θ_1 et θ_2 s'est vérifiée au cours d'un ensemble d'études concernant la condensation des vapeurs de seize métaux (Pb, Sn, Bi, In, ...); ces résultats ont permis à Palatnik²⁶ d'établir que la règle des degrés s'applique dans tout l'intervalle de température extérieur aux racines θ_1 et θ_2 suivant le diagramme :



Par condensation de la vapeur de gallium sur un support de quartz maintenu à 4°K , Sanders²¹ et Buckel²² obtiennent un film dont le cliché de diffraction des électrons correspond à l'état liquide; par réchauffement, ce film se transforme vers 20°K en Ga_β , puis vers 70°K en Ga_α .

Le gallium constitue une excellente illustration de ces considérations sur la règle des degrés²³ : à partir d'une phase métastable initiale, liquide ou vapeur, on peut obtenir successivement Ga_γ , puis Ga_β et enfin la forme stable Ga_α . La figure 21 montre les différentes formes cristallines qui peuvent apparaître suivant la température à laquelle cesse la surfusion du gallium liquide.

CHAPITRE III

Polymorphisme à haute pression et à la pression atmosphérique

Le but de ce chapitre est d'essayer d'établir une relation entre les résultats concernant les équilibres à haute pression et les données thermodynamiques à la pression atmosphérique; la phase métastable Ga_γ peut en effet posséder un domaine de stabilité aux pressions élevées, puisque sa masse volumique est plus grande que celle de la phase stable Ga_α ^{22, 24}.

donnée se prolonge en deçà du point triple : ainsi, à partir de la phase liquide, la glace VI apparaît dans le domaine de stabilité de la glace V à des pressions bien inférieures à celles du point triple liquide — glace V — glace VI²⁷ (fig. 22). Les faibles différences énergétiques ont également pour conséquence la possibilité de conserver, à basse température et jusqu'à la pression atmosphérique, des modifications stables à haute pression : c'est par exemple le cas des six formes de glaces²⁸.

III.1. — RELATION ENTRE Ga_γ ET LA FORME HAUTE PRESSION Ga_{III} .

La difficulté pour établir le domaine de pression et de température dans lequel une substance peut exister sous une forme cristalline donnée provient des faibles différences énergétiques entre les diverses modifications

L'existence de phases métastables dans le domaine de stabilité d'une autre forme est également bien illustrée par le gallium II : à partir du liquide maintenu en surfusion²⁷, ou à partir de la phase vapeur²², on obtient à la pression atmosphérique la forme solide instable Ga_β qui est la modification Ga_{II} , stable au-dessus de 12 kbars; la figure 23 donne le diagramme température-pression du gallium établi par Bridgman²⁹, les coordonnées du

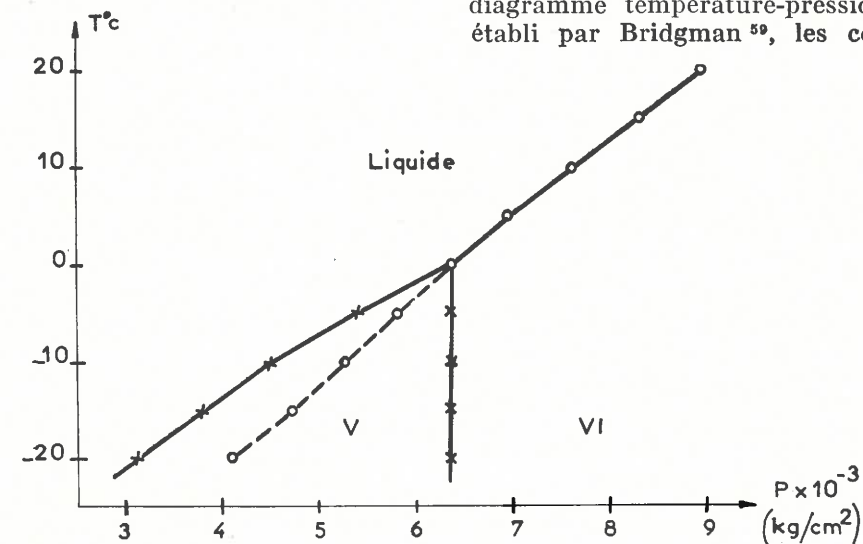


FIG. 22

solides²⁵; par exemple, la différence d'énergie libre entre les formes cubique diamant et quadratique de l'étain est seulement de 0,022 eV/atome (valeur rapportée à 0°K)²⁶. Dans ces conditions, on comprend qu'à partir d'un état non ordonné (liquide ou vapeur) des phases solides métastables puissent apparaître dans le domaine pression-température de stabilité d'une autre forme cristalline; on constate fréquemment que la courbe de fusion de l'une des variétés solides d'une substance

point triple L — I — II sont $2,4^\circ\text{C}$ et 11,9 kbars (la forme Ga_{II}' qui apparaît « souvent capricieusement est totalement instable »).

Nous avons suggéré²³ que la phase métastable Ga_γ pouvait correspondre à une forme solide stable à haute pression, mais les données concernant l'allotropie du gallium aux pressions élevées ne nous permettaient pas alors de vérifier cette hypothèse.

Plus récemment, Jayaraman et Alt.⁸⁹ ont fait une étude approfondie du polymorphisme du gallium à haute pression et mis en évidence une troisième forme solide Ga III, le point triple Ga II — Ga III — Liquide se situant à 45 °C et 30 kbars; ces auteurs montrent que la variété Ga III peut être facilement obtenue à l'état métastable dans le domaine de stabilité de Ga II et l'identifient à la forme Ga II' signalée par Bridgman (fig. 24). Ga III est moins dense que Ga II et nous avons montré que Ga γ était également moins dense que Ga β (ou Ga II); il est alors tentant d'identifier Ga γ à Ga III.

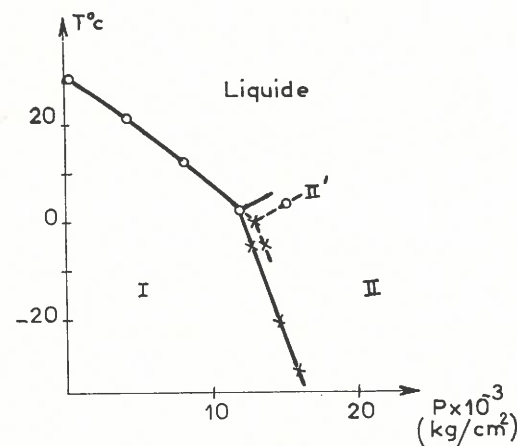


FIG. 23

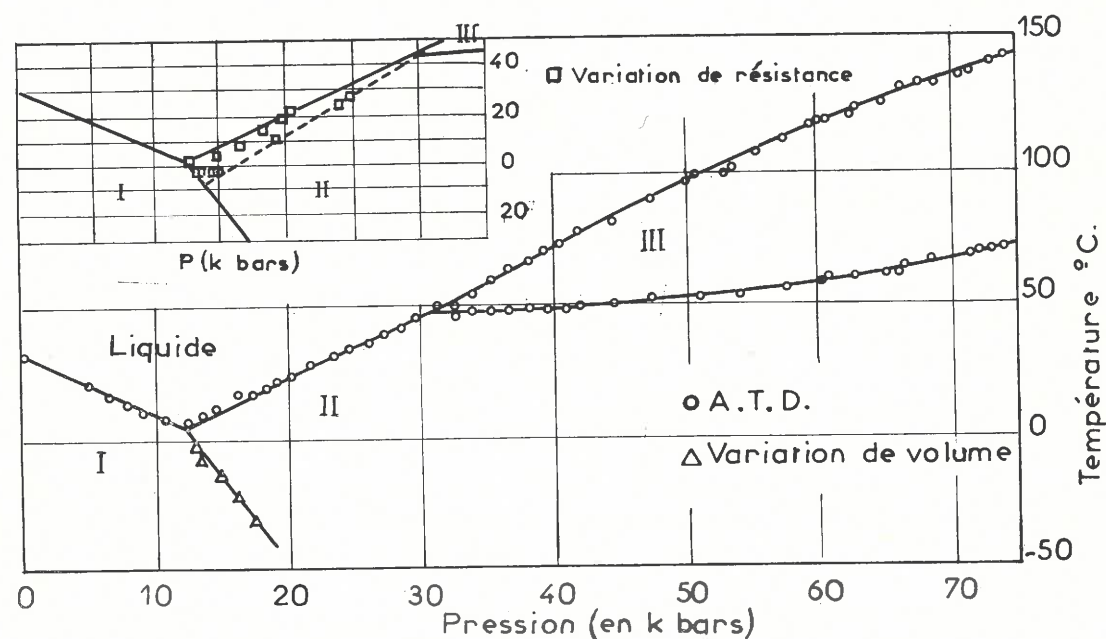


FIG. 24

Si dans l'équation de Clapeyron-Clausius $T \frac{dP}{dT} = \frac{L_f}{\Delta V}$ appliquée à la fusion d'une substance on admet⁹⁰ que le rapport $L_f/\Delta V$ de la chaleur latente de fusion L_f à la variation de volume ΔV est une fonction linéaire de la pression, on peut écrire :

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{L_f}{\Delta V} = c(P + b) \quad (1)$$

où b et c sont des constantes.

L'intégration de l'équation (1) conduit à la relation :

$$\frac{1}{c} \text{Log} \frac{P + b}{P_0 + b} = \text{Log} \frac{T}{T_0}$$

T_0 étant la température de fusion de la substance considérée à une pression P_0 donnée.

En posant : $a = P_0 + b$, on obtient la formule de Simon-Glatzel⁹¹

$$\frac{P - P_0}{a} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^c - 1 \quad (2)$$

Gilvarry⁹² a montré que pour les métaux faiblement compressibles, c peut s'exprimer en fonction de la constante de Gruneisen γ par la relation $c = \frac{6\gamma + 1}{6\gamma - 2}$ alors que a est étroitement lié à la pression interne du solide.

En réalité c varie avec la pression, le rapport $L_f/\Delta V$ n'étant fonction linéaire de la pression qu'en première approximation : la relation (2) n'est qu'une formule « d'interpolation ». Le tableau III.1, qui donne $L_f/\Delta V$ à la fusion de la modification II du gallium, pour différentes valeurs de la pression, montre que la formule de Simon ne peut être appliquée dans tout l'intervalle s'étendant de la pression atmosphérique à 30 kbars.

P en kbars	$L_f/\Delta V \cdot 10^{-3}$ cal/cm ³
Pression atmosphérique	3,96
11,7	2,94
30	3,39

Nous avons alors établi une expression analytique de la courbe de fusion de Ga II à partir des résultats expérimentaux : l'allure de la courbe est bien traduite entre la pression atmosphérique et 30 kbars par une relation de la forme :

$$T = 318 \left(\frac{P + 4}{34}\right)^{0,246} + 69 e^{-0,145 P}$$

où l'on reconnaît la formule empirique de Simon avec le terme correctif $69 e^{-0,145 P}$, la pression étant exprimée en kbars et la température en degrés K.

L'équation de Simon donnant l'expression analytique de la courbe de fusion de la forme solide Ga III pour les pressions comprises entre 30 et 70 kbars est :

$$T = 318 \left(\frac{P + 5}{35}\right)^{0,317}$$

Les propriétés physiques des deux modifications à haute pression sont très voisines⁸⁹ et nous prendrons pour Ga III le même terme correctif $69 \cdot e^{-0,145 P}$; l'équation de la courbe de fusion de cette forme solide serait alors pour les pressions comprises entre la pression atmosphérique et 70 kbars :

$$T = 318 \left(\frac{P + 5}{35}\right)^{0,317} + 69 e^{-0,145 P} \quad (3)$$

Si l'on admet que Ga III peut exister à la pression atmosphérique son point de fusion

T_{III} et la pente $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{III}$ calculés à partir de la relation (3) sont :

$$T_{III} = 241 \text{ °K et } \left(\frac{dT}{dP}\right)_{III} = 0,88 \text{ °K/kbar}$$

Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues expérimentalement pour Ga γ :

$$T_{\gamma} = 238 \text{ °K et } \frac{dT}{dP} = 0,92 \text{ °K/kbar}$$

Enfin Zohkovski⁹³ a remarqué que, pour un grand nombre de substances, la variation de volume ΔV accompagnant la fusion à la température T (T étant fonction de la pression) est donnée par la relation :

$$\Delta V = C e^{BT}$$

dans laquelle C et B sont des constantes caractéristiques de la substance. Les variations de volume à la fusion de Ga III étant égales à :

$$\Delta V = 0,0035 \text{ cm}^3/\text{g à } 318 \text{ °K}^{89}$$

$$\text{et } \Delta V = 0,0023 \text{ cm}^3/\text{g à } 273 \text{ °K}^{90}$$

la relation (4) appliquée à Ga III devient :

$$\Delta V = 17,5 \cdot 10^{-5} e^{9,4 \cdot 10^{-3} T}$$

A la pression atmosphérique, pour $T = 241 \text{ °K}$, la variation de volume serait $\Delta V_{III} = 0,0017 \text{ cm}^3/\text{g}$; cette valeur n'est pas très éloignée de $\Delta V_{\gamma} = 0,0014 \text{ cm}^3/\text{g}$.

L'identité déjà établie³⁷ des phases Ga β et Ga II, les densités de Ga γ et Ga III plus faibles que celle de Ga II, la solidification occasionnelle de la phase Ga III dans le domaine de stabilité de la forme Ga II, l'accord entre les valeurs

T_{γ} et T_{III} , $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\gamma}$ et $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{III}$, ΔV_{γ} et ΔV_{III} nous permettent de supposer que la phase cristalline Ga γ , mise en évidence à la pression atmosphérique à partir du liquide maintenu en surfusion, peut être la forme Ga III stable aux pressions supérieures à 30 kbars.

L'obtention des phases instables à la pression atmosphérique a, dans ces conditions, une application intéressante dans l'étude cristallographique des formes solides apparaissant à haute pression, puisque les mesures directes par diffraction des rayons X aux pressions élevées soulèvent de délicats problèmes techniques ne permettant actuellement que l'étude des structures simples^{94, 95}.

Conclusion

Le gallium, dont le point de fusion de la forme stable Ga α est 29,78 °C, présente la particularité de rester facilement en surfusion; cependant, les impuretés et notamment les produits d'oxydation ne permettent pas d'amener des masses liquides de plusieurs grammes à des températures inférieures à -40 °C.

En dispersant le métal liquide en fines gouttelettes isolées les unes des autres par des agents émulsifiants, nous avons pu nous approcher des conditions de la germination homogène: après avoir réalisé un dispositif de microanalyse thermique différentielle permettant l'étude des changements de phase dans les échantillons de très faible volume — les gouttelettes métalliques pouvant avoir un diamètre voisin de 10 μm — nous avons montré que le gallium pouvait rester en surfusion jusque vers -122 °C. Dans ces conditions, et en accord avec la théorie de la germination homogène, c'est la forme métastable Ga β , fondant à -16,3 °C, qui apparaît dans la presque totalité des cas. Nous avons étudié l'influence du volume des échantillons sur la température de solidification et la cinétique de la germination du gallium β .

A partir du liquide maintenu en surfusion, nous avons mis en évidence une nouvelle forme cristalline que nous avons appelée gallium

γ ; son point de fusion est $T_\gamma = -35,6$ °C. Elle apparaît généralement lorsque le liquide cristallise entre -65 et -105 °C et se transforme à plus basse température en l'autre forme métastable Ga β . Nous avons déterminé plusieurs propriétés thermodynamiques de cette nouvelle forme solide en adaptant les méthodes classiques à l'étude des échantillons de très faible volume: nous avons ainsi mesuré sa chaleur latente de fusion

$$L_\gamma = 8,35 \text{ cal/g}$$

et sa masse volumique $\rho_\gamma = 6,20 \text{ g/cm}^3$.

L'étude aux rayons X montre que le gallium — comme les deux autres formes solides Ga β et Ga α — appartient au système orthorhombique, mais les paramètres de la maille cristalline et le nombre d'atomes par maille sont très différents.

Nous avons aussi montré que le gallium γ pouvait être la modification Ga III, stable aux pressions supérieures à 30 kbars, qui apparaîtrait dans un état métastable à la pression ordinaire. L'obtention des phases instables Ga γ et Ga β a, dans ces conditions, une application intéressante puisqu'elle permet l'étude cristallographique, à la pression atmosphérique, des formes solides Ga II et Ga III stables à haute pression.

BIBLIOGRAPHIE.

1. M. BIENFAIT et R. KERN. — *Journ. Chim. Phys.* (1963), p. 1243.
2. M. VOLMER. — *Kinetik der Phasenbildung*, Leipzig (1939).
3. J. FRENKEL. — *Théorie cinétique des liquides*, Dover Pub. New-York (1955).
4. DE SY et J. VIDTS. — *Métallurgie Structurale*, Dunod (1962).
5. B. E. SUNDQUIST et R. A. ORIANI. — *J. Chem. Phys.* (1962), 36, p. 2081.
6. W. KAUFMANN. — *Chem. Rev.* (1948), 43, p. 219.
7. E. R. BUCKLE. — *Proc. Roy. Soc.* (1961), 261, p. 190.
8. D. TURNBULL et J.-C. FISCHER. — *J. Chem. Phys.* (1949), 17, p. 71.
9. D. TURNBULL. — *J. Chem. Phys.* (1952), 20, (1929).
10. G. TAMMAN. — *Agregat Zustände*, Leipzig (1929).
11. J. LÖTHE et G. M. POUND. — *J. Chem. Phys.* (1962), 36, p. 2081.
12. J. B. ZELDOVICH. — *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, (1949), 181.
13. R. F. PROBSTEIN. — *J. Chem. Phys.* (1951), 19, p. 619.
14. J. H. HOLLON et D. TURNBULL. — *Prog. Metal. Phys.* (1953), 433.
15. H. L. FRISH. — *J. Chem. Phys.* (1957), 27, p. 80.

16. R. GINDT et R. KERN. — *C. R. Acad. Sc., Paris* (1964), 258, p. 5011.
17. V. DANILOV et D. E. OVSSIENKO. — *J. Eksp. fiz.* (1951), 21, p. 879.
18. D. E. OVSSIENKO et KOSTIOUTCHENKO. — *Problèmes physiques, Métaux* (1953), 10, p. 130.
19. D. TURNBULL. — *Progress in metal physics*, Pergamon Press (1953), 4.
20. D. TURNBULL. — *Solid State Physics*. Acad. Press., New-York (1956), 3, p. 225.
21. L. BOSIO, A. DEFRAIN et I. EPELBOIN. — *C. R. Acad. Sc., Paris* (1961), 253, p. 2343.
22. J. COURTEAU. — D.E.S., Paris (1964).
23. R. C. TOLMAN. — *J. Chem. Phys.* (1949), 17, p. 118.
24. J. E. McDONALD. — *Journ. of Meteo.* (1953), 10, p. 416.
25. L. S. PALATNIK et ZORINE. — *Zhur. Fiz. Khim.* (1959), 33, p. 1859.
26. J. D. HOFFMAN. — *J. Chem. Phys.* (1958), 29, p. 1193.
27. A. S. SKAPSKI. — *Acta Metal* (1956), 4, p. 576.
28. P. KUBELKA et R. PROKSCHA. — *Kolloid. Zeits* (1944), 109, p. 79.
29. A. SKAPSKI et R. SILL. — *J. Chem. Phys.* (1956), 24, p. 644.
30. M. TAKAGI. — *J. Phys. Soc. Japan* (1954), 9, p. 359.
31. L. S. PALATNIK et Y. F. KOMNIK. — *Fiz. Met. Akad. Nauk., SSSR* (1960), 9, p. 374.
32. V. I. DANILOV. — *Structure et Cristallisation des liquides*, Acad. URSS (1956).
33. D. S. KAMENETSKAYA, I. B. PILETSKAYA et E. P. RACHMANOVA. — *Fiz. Met. Metalloved* (1956), 2, p. 259.
34. B. SUNDQUIST et L. F. MONDOLFO. — *Trans. Metal Soc. AIME* (1961), 221, p. 607.
35. D. OVSIENKO. — *Cristallisation des Métaux* Moscou (1960), p. 76.
36. W. L. WEBSTER. — *Proc. Soc. London* (1935), 140, p. 893.
37. A. DEFRAIN. — Thèse d'Etat, Edition Métaux, Corr., Ind. (1960), nos 417-419.
38. L. BOSIO. — D.E.S., Paris (1960).
39. A. DEFRAIN. — *Métaux, Corr., Ind.* (1962), 438, p. 1.
40. L. BOSIO, A. DEFRAIN. — *C. R. Acad. Sc.* (1962), 254, p. 1020.
41. L. BOSIO et A. DEFRAIN. — *Journ. Chim. Phys.* (1964), 64, p. 859.
42. D. TURNBULL. — *J. Chem. Phys.* (1950), 18, p. 198.
43. D. TURNBULL et VONNEGUT. — *Ind. Eng. Chem.* (1952), 44, p. 1292.
44. Van der MERWE. — *Proc. Phys. Soc. Lond.* (1950), A 63, p. 616.
45. A. CIBULA. — *J. Inst. Metal* (1949), 76, p. 331.
46. F. J. BRADSHAW, M. E. GASPER et S. PEARSON. — *J. Inst. Metal* (1959), 87, p. 15.
47. N. H. FLETCHER. — *J. Chem. Phys.* (1958), 29, p. 572.
48. C. E. MENDENHALL et L. R. INGERSOLL. — *Phil. Mag.* (1968), 15, p. 205.
49. B. VONNEGUT. — *J. Colloid. Science* (1948), 3, p. 563.
50. D. TURNBULL. — *J. Metal. Trans. AIME* (1950), 188, p. 1144.
51. G. POUND et V. LA MER. — *J. Am. Soc.* (1949), 74, p. 2323.
52. D. TURNBULL. — *J. Appl. Phys.* (1949), 20, p. 563.
53. A. I. DUKHIN. — *Métal Inst. Metal* (1959), 6, p. 9.
54. G. LE FLOCH, S. LE MONTAGNIER et M. ROUSSELOT. — *J. Phys. Rad.* (1962), 23, p. 959.
55. C. MAZIÈRES. — *C. R. Acad. Sc.* (1959), 248, p. 2990.
56. J.-P. BROS, E. CALVET et C. PRUNIER. — *C. R. Acad. Sc.* (1964), 258, p. 171.
57. L. BOSIO et A. DEFRAIN. — *C. R. Acad. Sc.* (1963), 257, p. 901.
58. G. L. KEHL. — *The principles of met. lab. practice*. M. Graw-Hill (1949), p. 896.
59. P. W. BRIDGMAN. — *Phys. Rev.* (1935), 48, p. 893.
60. L. BOSIO, A. DEFRAIN, M. ERNY, I. EPELBOIN et S. LIGNEL. — *Mémoires Sc. Rev. Mét.* (1960), 250, p. 553.
61. G. ANDARELLI. — D.E.S. Paris (1965).
62. B. J. MASON. — *Disc. Farad. Soc.* (1960), 30, p. 20.
63. L. BOSIO, A. DEFRAIN et I. EPELBOIN. — *J. Phys. Rad.* (1962), 23, p. 878.
64. L. BOSIO et A. DEFRAIN. — *C. R. Acad. Sc.* (1964), 258, p. 4929.
65. A. TIAN. — *Bull. Soc. Chim.* (1923), 33, p. 427.
66. E. CALVET. — *Traité de microcalorimétrie*. — Masson, Paris (1956).
67. W. A. ROTH, E. MEYER et H. ZEUMER. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.* (1933), 1214, p. 809.
68. G. B. ADAMS, H. L. JOHNSTON et E. C. KERR. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1952), 74, p. 4784.
69. L. BOSIO. — *C. R. Acad. Sc.* (1964), 259, p. 4545.
70. T. W. RICHARDS et S. BOYER. — *J. Am. Soc.* (1921), 43, p. 280.

71. W. H. HOATHER. — *Proc. Phys. Soc.* (1936), 48, p. 699.
72. P. BLANCONNIER, L. BOSIO, A. DEFRAIN, A. RIMSKY et H. CURIEN. — *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* (1965), 88, p. 145.
73. H. CURIEN, A. RIMSKY et A. DEFRAIN. — *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.* (1961), 84, p. 260.
74. P. BLANCONNIER. — Thèse 3^e cycle, Paris (1964).
75. A. J. BRADLEY. — *Z. Krist.* (1935), 91, p. 302.
76. H. MENKE. — *Phys. Z.* (1932), 33, p. 593.
77. H. HENDUS. — *Z. Naturf.* (1947), 2a, p. 505.
78. H. E. SWANSON et R. K. FUYAT. — *Standard X Ray diff. dep. Com.* (1953), 2, p. 9.
79. BRAHAMA, D. SHARMA et J. DONOHUE. — *Z. Krist.* (1962), 117, p. 293.
80. L. S. PALATNIK et I. I. PAPIROV. — *Croissance orientée*. Ed. « *Metallurgie* », Moscou (1964), p. 53.
81. W. SANDER. — *Z. für Physik* (1957), p. 361.
82. W. BUCKEL et W. GEY. — *Z. für Physik* (1963), 176, p. 336.
83. A. DEFRAIN. — *Colloque Soc. Franç. Crist.* Rennes (1965).
84. P. W. BRIDGMAN. — *The Physics of High Pressure*. G. Bell et Sons, Londres (1958), p. 209.
85. L. KAUFMAN. — *Solids under Pressure*. M. Graw Hill (1963), p. 307.
86. D. R. STULL et G. G. SINKE. — *Thermodynamic Properties of elements*. Amer. Chem. Society, Washington (1956).
87. P. W. BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad.* (1912), 47, p. 441.
88. J. E. BERTIE, L. D. CALVERT et E. WHALLEY. — *Can. Chem.* (1964), 42, p. 1373.
89. A. JAYARAMAN, W. KLEMENT, R. C. NEWTON et G. C. KENNEDY. — *J. Phys. Chem. Solids* (1963), 24, p. 7.
90. A. V. VORONEL. — *Zhur. Tekhn. Fiz.* (1958), 28, n° 11.
91. F. E. SIMON et G. GLATZEL. — *Z. Anorg. Algem. Chem.* (1929), 178, p. 309.
92. J. J. GILVARRY. — *Phys. Rev.* (1956), 102, p. 308.
93. M. K. ZHOKHOVSKI. — *Zh. Fiz. Khim.* (1963), 37, p. 2635.
94. D. B. Mac WHAN et W. L. BOND. — *Rev. Scient. Inst.* (1964), p. 626.
95. L. F. VERESHAGIN, S. S. KABALKINA, Z. V. TROITSKAYA. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* (1964), 158, p. 1061.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

La diffraction des électrons et ses applications à l'étude du contraste en microscopie électronique

Vu et approuvé :

Paris, le 4 mai 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industries ", n^{os} 483, novembre 1965 et 484, décembre 1965
