



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude d'états métastables solides ou liquides et mise en évidence d'une nouvelle forme cristalline du toluène, métastable

Michel Dupont

► **To cite this version:**

Michel Dupont. Contribution à l'étude d'états métastables solides ou liquides et mise en évidence d'une nouvelle forme cristalline du toluène, métastable. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1968. Français. NNT: . tel-04678983

**HAL Id: tel-04678983**

**<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04678983>**

Submitted on 27 Aug 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

T H E S E

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

pour l'obtention

du DOCTORAT 3<sup>e</sup> CYCLE

Spécialité : MINERALOGIE-CRISTALLOGRAPHIE

par Michel DUPONT

Thèse : "Contribution à l'étude d'états métastables solides  
ou liquides et mise en évidence d'une nouvelle forme  
cristalline du toluène, métastable!"

Soutenue le 19/07 1968 devant la Commission

composée de : Président H. CURIEN

Examineurs : A. AUTHIER  
I. EPELBOIN

## I N T R O D U C T I O N

-----

Dans le cadre des recherches effectuées au laboratoire de Physique des liquides et Electrochimie, nous avons voulu apporter une contribution à l'étude des changements de phases à partir d'états solides ou liquides métastables.

Lorsque l'on refroidit un liquide, la première étape du processus de cristallisation est la formation des germes cristallins, la seconde la croissance de ces germes. Dans un liquide idéalement pur, le premier cristal se forme sans intervention de corps étrangers : la germination est dite homogène ; dans le cas contraire elle est hétérogène.

Une substance peut exister en dessous de son point de fusion à l'état liquide ou à l'état cristallin. Si la surfusion persiste jusqu'à une température à laquelle la viscosité du liquide atteint  $10^{13}$  poises, on obtient un verre.

Un verre peut aussi résulter de la condensation de la vapeur sur un support maintenu à basse température. Les molécules sont alors figées à leur point d'impact, il ne peut s'établir d'ordre à des distances supérieures à  $20 \text{ \AA}$ .

C'est ainsi que pour "figer" les états désordonnés que sont le liquide et la vapeur nous avons utilisé trois méthodes :

- le refroidissement lent du liquide
- le trempé ultra-rapide de très petits échantillons liquides
- la condensation de la vapeur sur un support froid.

Dans un premier chapitre nous rassemblons les données théoriques concernant les germinations homogène et hétérogène, et nous rappelons les critères de formation d'un verre formulés par TURNBULL. Nous faisons ressortir d'autre part l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'obtention de l'état vitreux.

Dans un deuxième chapitre nous faisons l'étude de la germination lors du refroidissement lent du liquide. Nous donnons les résultats concernant la vitrification du Toluène, et la cristallisation du Tellure. Nous nous efforçons, dans le cas du Tellure, d'atteindre les conditions de la germination homogène.

Le troisième chapitre sera consacré aux efforts entrepris pour la mise au point d'un dispositif de trempe ultra-rapide du liquide, et aux premiers résultats obtenus.

Dans le quatrième chapitre nous faisons l'étude de la condensation de la vapeur sur un support refroidi à la température de l'azote liquide. Le dernier chapitre sera consacré à la mise en évidence d'une nouvelle forme cristalline métastable du Toluène fondant à  $-119 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## C H A P I T R E I

### APERCU THEORIQUE

#### I - 1) CINETIQUE DE LA GERMINATION HOMOGENE

Selon la théorie classique [1] la formation du plus petit noyau  $\beta_m$  d'une phase  $\beta$  contenant  $m$  molécules, correspond à l'équilibre :

$$\begin{aligned} m\alpha_1 &= \beta_m \\ \beta_m + \alpha_1 &= \beta_{m+1} \end{aligned}$$

où  $\alpha_1$  est une molécule de la phase mère  $\alpha$ .

Au sein de la phase liquide l'apparition du premier germe cristallin est lié aux paramètres thermodynamiques du système. Elle impose une variation de l'enthalpie libre qui passe par un maximum lorsque les germes atteignent des dimensions critiques. Seuls peuvent croître les germes dont les dimensions sont supérieures aux dimensions critiques, car leur apparition entraîne une diminution de l'enthalpie libre.

La fréquence  $J$  d'apparition des germes au sein du liquide peut être exprimée par la relation [2][3].

$$J = nV \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G}{kT}\right]$$

$\Delta G^*$  est l'enthalpie libre de formation d'un germe critique.

$\Delta G$  est l'énergie nécessaire pour le passage d'une molécule du liquide dans le germe.

$n$  est le nombre de molécules par unité de volume et

$V$  la fréquence de vibration des molécules.

On admet que l'écoulement visqueux et le transfert des molécules sont conditionnés par le même mécanisme, et sont décrits par des équations de diffusion. La possibilité de passage d'une molécule dans le germe est donc inversement proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du liquide.

$$\eta \text{ sera défini par la relation : } \eta = \eta_0 \exp\left[\frac{\Delta G}{kT}\right]$$

où  $\eta_0$  est une constante caractérisant le liquide considéré.

En explicitant  $\Delta G^*$  l'expression de la fréquence de germination prend la forme :

$$J = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)^2}\right)$$

A est une constante de proportionnalité.

$\sigma$  est l'énergie interfaciale germe-liquide par mole de substance.

$$\text{Si on considère le germe sphérique } B = \frac{16\pi T_f^2}{3R\Delta H_f^2}$$

$\Delta T = T_f - T$  est l'écart de température entre la température de cristallisation  $T$  et la température de fusion  $T_f$

$\Delta H_f$  est la chaleur molaire de fusion.

Après la formation de germes cristallins, on définit la vitesse de croissance cristalline  $v$  comme l'avancement linéaire de l'interface liquide-cristal. Cet avancement est lié à la diffusion moléculaire à l'interface. D'après TURNBULL [2] la vitesse de croissance cristalline a pour expression :

$$v = K \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \left[ 1 - \exp\left[\frac{\Delta G_v}{kT}\right] \right] \right]$$

K est une constante dépendant de la substance

$\Delta G_v$  est la variation d'enthalpie libre entre le cristal et le liquide rapportée à une molécule. En introduisant l'expression de la viscosité, on écrit :

$$v = \frac{K'}{\eta} \left[ 1 - \exp\left(\frac{\Delta G_v}{kT}\right) \right]$$

K' est une constante.

Les courbes représentatives de J et v en fonction de la température sont données sur le Fig. I. Les positions relatives des courbes permettent de classer les substances en trois catégories [4].

1°) Les courbes J et v n'ont aucun point commun. Lorsque le germe se forme de façon appréciable, la vitesse de croissance est nulle et réciproquement. La tendance de ces substances sera de donner naissance à des verres (Fig. Ia)

2°) Pour certaines substances on ne connaît que la partie croissante des courbes (Fig. Ib). C'est le cas des métaux liquides qui gardent une faible viscosité. Les molécules étant très mobiles, le terme  $\Delta G$

Fig: 1 a

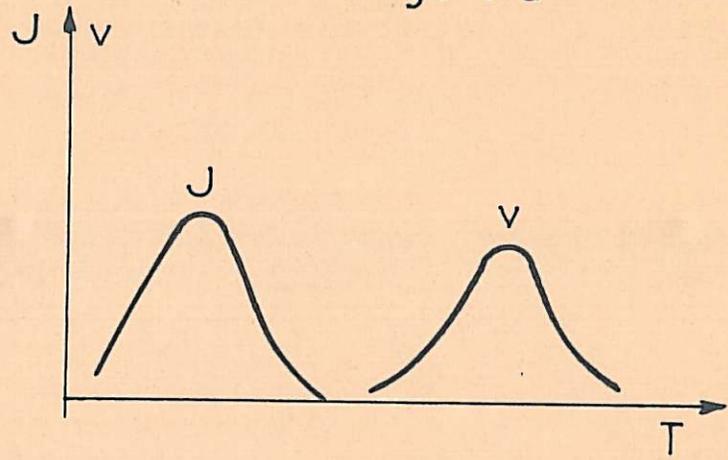
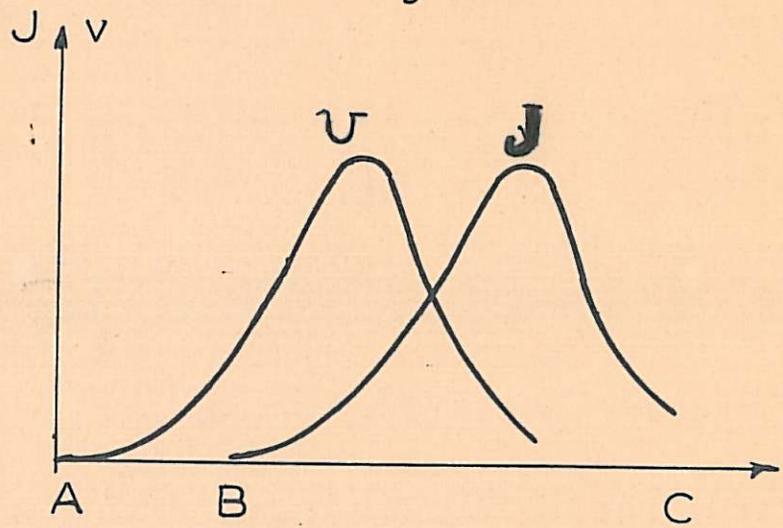


Fig: 1 b



est faible et  $\exp(-\frac{\Delta G}{kT})$  est une quantité voisine de 1. Lors du refroidissement, on définit un domaine A B dans lequel on peut conserver le liquide en surfusion.

3°) Les courbes J et v se coupent. Par un refroidissement lent on arrive à un état B (Fig Ib) pour lequel il y a formation de germes qui peuvent croître. Par un refroidissement brusque on obtient par contre un état C pour lequel J est important alors que v est négligeable : les germes peuvent se former en grand nombre mais ne croissent pas, et l'on obtient un verre.

I - 2) CRITERE DE FORMATION D'UN VERRE PROPOSE PAR TURNBULL.

TURNBULL [5] admet que dans un verre, J et v ont des valeurs ne dépassant pas  $J = 1 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  et  $v = 10^{-5} \text{ cm sec}^{-1}$ .

En appelant T la température pour laquelle J et v atteignent ces valeurs, l'expression de J conduit à  $\Delta G + \Delta G^* = kT \log nV$

$$\text{soit : } \left(\frac{\Delta T}{T_f}\right)^2 = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 N(\Delta H_f)^2 [kT \log nV - \Delta G]}$$

TURNBULL remarque que pour la plupart des substances :  $\frac{1}{3} \leq \sigma \leq \frac{1}{2}$

En généralisant ces résultats et en posant  $n = 10^{23}$ ,  $V = 10^{12} \text{ cm}^3$  et  $0,15 \leq \frac{\Delta T}{T_f} \leq 0,25$ , il arrive à l'estimation suivante :  $\frac{\sigma}{\Delta H_f^2 RT_f} = \frac{1}{8}$

$$\text{on écrit alors : } \left(\frac{\Delta T}{T_f}\right)^2 = \frac{2 \pi RT_f}{3 [BORT - N\Delta G]}$$

Les valeurs limites de  $\frac{\Delta T}{T_f}$  imposent alors une condition sur la valeur de  $N\Delta G$  pour que la cristallisation n'ait pas lieu : il faut que  $N\Delta G$  soit supérieur à  $40 RT_f$ . La loi de TROUTON relie  $N\Delta G$  à la température d'ébullition  $T_b$  et permet d'écrire  $N\Delta G = 20 R T_b$ . En tenant compte des limites précédentes de  $\frac{\Delta T}{T_f}$ , on constate que l'absence de cristallisation impose  $\frac{T_b}{T_f} > 2$ . Nous désignerons par  $\lambda$  le rapport  $\frac{T_b}{T_f}$ .

Au contraire lorsque la cristallisation a lieu au cours du refroidissement et n'impose pas de ruptures des liaisons moléculaires, TURNBULL estime que l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux est telle que

$$N\Delta G \leq 30 RT_f \quad \text{ce qui conduit à la valeur de } \lambda \leq 1,5$$

Dans le cas où  $1,5 < \lambda < 2$  les liquides auront tendance à cristalliser à moins que la valeur de  $\sigma$  soit supérieure à celle imposée précédemment.

En effet TURNBULL remarque que la valeur de  $\sigma$  peut être modifiée par la présence d'impuretés existant dans le liquide.

En résumé, le critère de TURNBULL permet de classer les liquides suivant la valeur du rapport [2]  $\lambda$  :

$$\begin{aligned} \lambda > 2 & : \text{vitrification aisée} \\ 1,5 < \lambda < 2 & : \text{vitrification difficile} \\ \lambda < 1,5 & : \text{vitrification impossible} \end{aligned}$$

Ce critère a été vérifié avec un certain nombre de substances moléculaires [2], cependant aucune justification théorique n'est donnée par TURNBULL sur les valeurs de  $\sigma$  posées plus haut. Par ailleurs il est difficile de mesurer ces valeurs expérimentalement. De ce fait une généralisation du critère de TURNBULL est discutable à cause du caractère empirique de ses hypothèses [6].

Nous avons cherché à vérifier ce critère de formation d'un verre en faisant l'étude de la cristallisation de substances telles que :

Tellure	$\lambda =$	2,3	Facilement vitrifiable
Toluène	$\lambda =$	2,17	facilement vitrifiable
O-Crésol	$\lambda =$	1,53	difficilement vitrifiable
Acétamide	$\lambda =$	1,4	non vitrifiable.

### I - 3) CINETIQUE DE LA GERMINATION HETEROGENE.

Généralement la présence d'impuretés accélère le processus de germination et de croissance. TURNBULL introduit dans l'expression de  $\Delta G^*$  un facteur  $f(\theta)$  qui dépend de l'angle de raccordement  $\theta$  du germe sur un support étranger. Des considérations géométriques conduisent à l'expression suivante de

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

Fig: 2

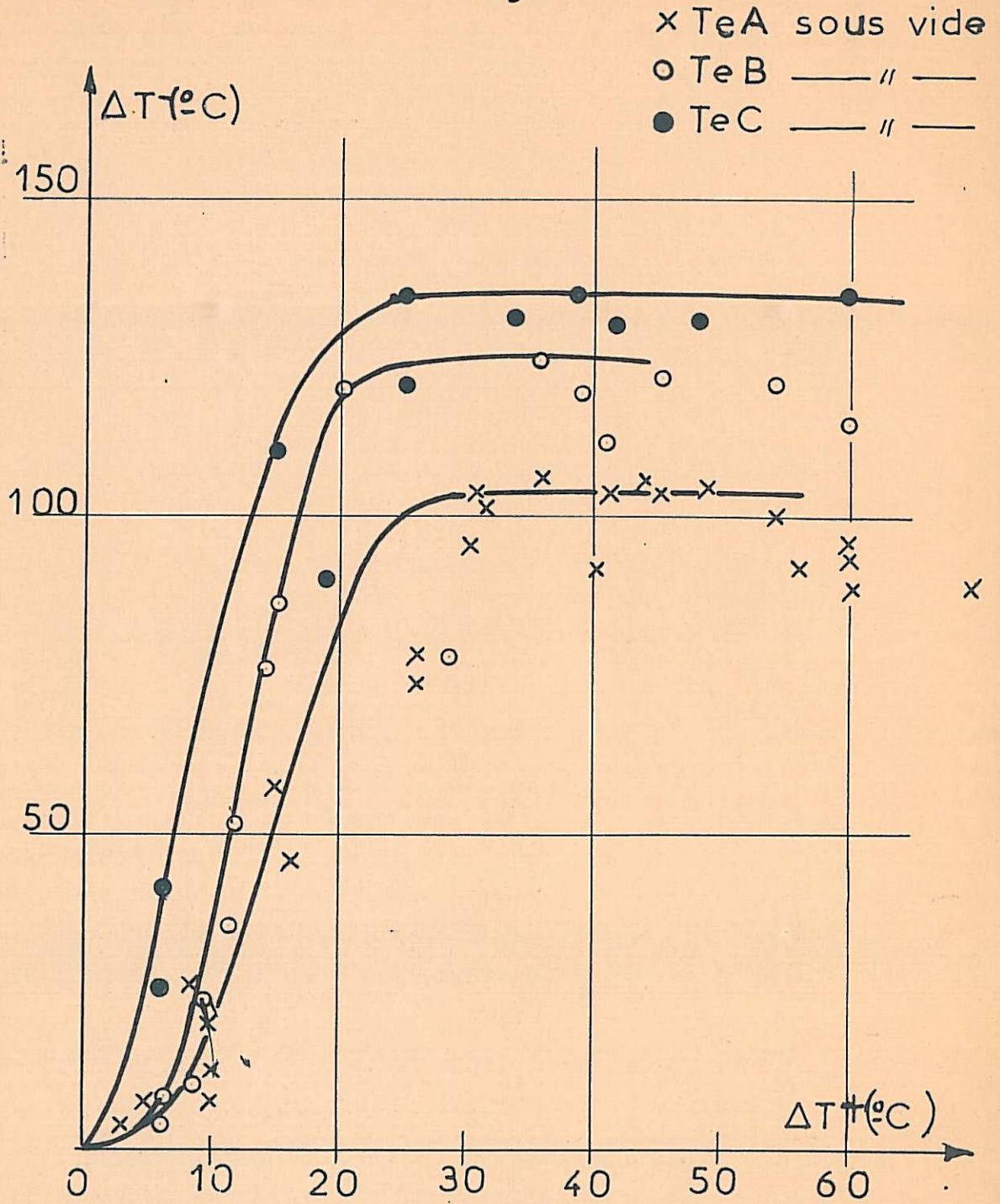
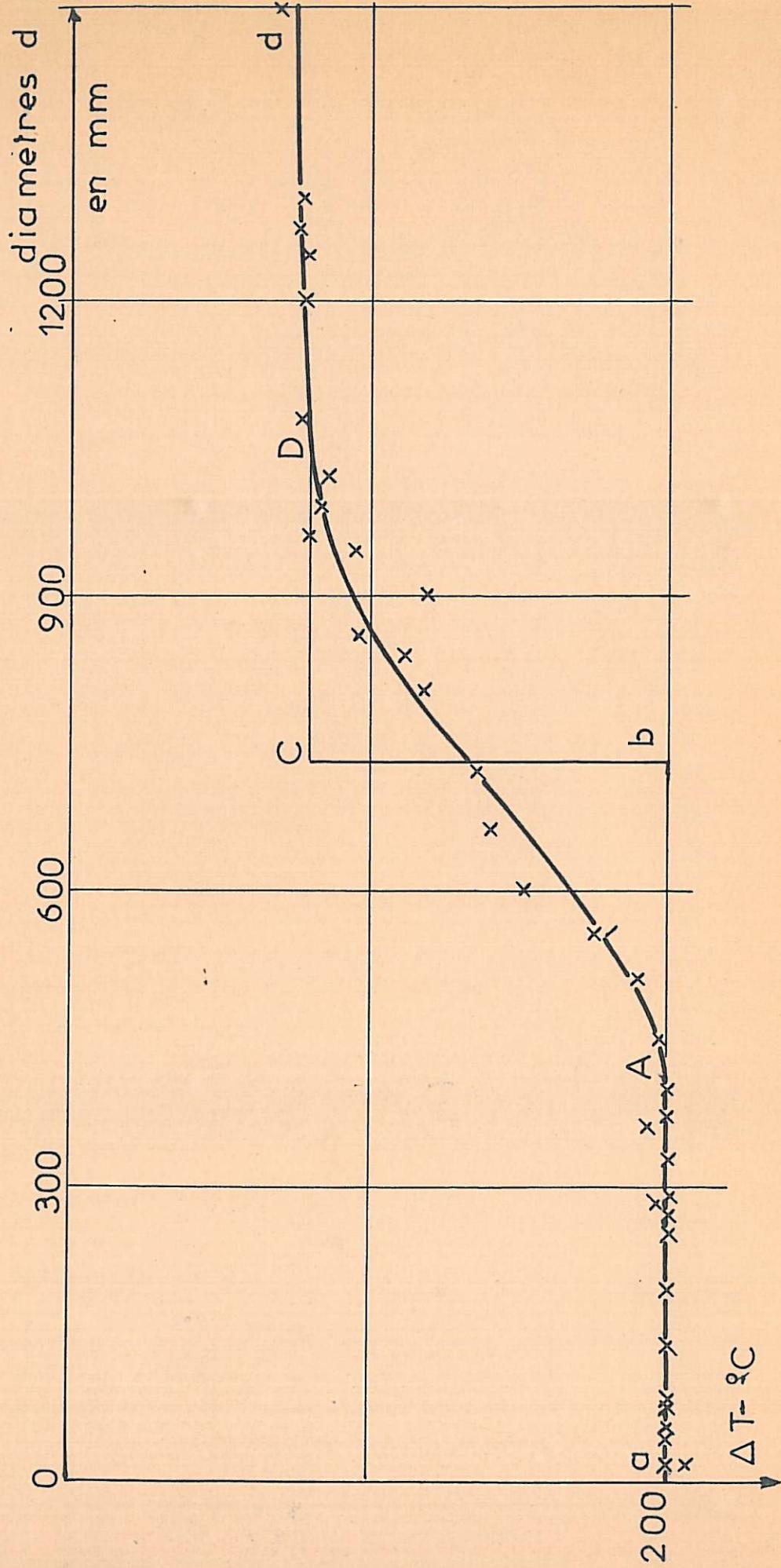


Fig : 3



et la valeur de J se trouve modifiée [7][8].

$$J = n \sqrt{\exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \exp\left(-\frac{B \sigma^3 f(\theta)}{T(\Delta T)^2}\right)}$$

Les limites de métastabilité dépendent fortement de  $\sigma$ . En admettant la présence dans le liquide de germes de la phase solide, retenues dans des cavités à la surface des impuretés non solubles, il existe une relation entre la température  $T^+$  à laquelle on porte le liquide, et la température  $T^-$  à laquelle cesse la surfusion :

$$\Delta T^- = f(\Delta T^+)$$

$$\Delta T^+ = T^+ - T_f ; \Delta T^- = T_f - T^-$$

et  $T_f$  est la température de fusion de la substance. Cette relation représentée sur la Fig.2 est linéaire pour les faibles valeurs  $T^+$  correspondant à une influence prépondérante des impuretés [1].

Un fractionnement de la masse liquide en petites gouttes devra permettre de diminuer la présence des impuretés. En effet si une masse liquide contenant  $m_0$  impuretés non solubles est divisée en  $m$  gouttes de même volume, la probabilité de présence d'une impureté dans une goutte est proportionnelle à  $\frac{m_0}{m}$ .

Si  $m_0 \ll m$  il existera des gouttes exemptes d'impuretés ; la germination sera alors homogène et le volume des gouttes n'a plus d'influence sur la température de germination spontanée. Sur la Fig.3 la courbe a b représente la relation "isocinétique" de TURNBULL où d est le diamètre des gouttes.

Si  $m_0 \gg m$  la germination sera hétérogène dans le cas de la majorité des gouttes (courbe cd).

Si  $m_0 \sim m$  les gouttes cristallisent à une température correspondant à la partie de la courbe comprise entre b et c.

#### I - 4) SUR LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT.

Lorsqu'un liquide garde une faible viscosité pendant le refroidissement, la vitesse de cristallisation est d'autant plus grande que la température atteinte est éloignée du point de fusion [9].

Une trempe rapide du liquide peut créer une augmentation instantanée de la viscosité, ce qui peut empêcher la cristallisation et "figer" l'arrangement atomique existant dans le liquide. On obtient alors un état vitreux défini comme un état solide non cristallin.

Une façon de réaliser cette **trempe** consiste à projeter le liquide sur une surface fortement refroidie. Le temps de refroidissement du liquide doit être le plus court possible ; il est alors nécessaire que la couche de liquide projetée ne dépasse pas une valeur limite. En supposant qu'une couche liquide soit placée en contact avec un matériau bon conducteur de la chaleur P. DUWEZ [10] admet que la progression de l'interface liquide-solide est gouvernée par des équations de diffusion. La vitesse de progression de l'interface décroît au fur-et-à-mesure que celle-ci se propage dans le liquide restant. La vitesse de progression de l'interface atteint alors une valeur critique en dessous de laquelle la forme cristalline peut croître. Cette vitesse serait atteinte pour une épaisseur critique de la couche liquide. L'obtention d'un solide non cristallin impose donc que la couche liquide n'excède pas cette épaisseur.

## C H A P I T R E    I I

### ETUDE DE LA GERMINATION DANS LES LIQUIDES EN SURFUSION

Pour étudier le comportement thermique d'échantillons liquides, au cours du refroidissement, nous avons utilisé les méthodes d'analyse thermique développées au laboratoire.

#### II - I) ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU TELLURE.

Le Tellure fond à 450°C [11] et bout à 1390°C ; son rapport  $\lambda$  est égal à 2,3.

L'état liquide peut exister jusqu'à 5°C [12] ou jusqu'à 90° à 106°C en dessous du point de fusion [11].

La courbe de fusion dans le diagramme pression-température présente un maximum au voisinage de 15 Kbar. La température de ce maximum n'est pas la même suivant les auteurs [12][13][14][15].

La diversité des résultats est probablement due au degré de pureté de la substance et à la sensibilité des méthodes employées.

Certains auteurs [15] notent que l'intervalle de température dans lequel le Tellure reste en surfusion, semble dépendre de la pression.

Notons que le Tellure cristallise dans le système rhomboédrique [16]. Les atomes sont enroulés en spirales autour de l'axe ternaire. Des clichés de diffraction des rayons X montrent l'existence dans le liquide de chaînes semblables à celles du solide.

#### I°) REFROIDISSEMENT DE MASSES DE QUELQUES GRAMMES.

Nous plaçons quelques grammes de Tellure dans un tube en pyrex qui peut être scellé sous vide ou recevoir une légère surpression d'azote ou d'Argon. Ce tube comporte une double paroi permettant d'introduire un thermocouple BTE/CTE d'une grande sensibilité (60  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ).

Nous avons utilisé du Tellure de provenance et de pureté différentes :

A - Te en poudre	TOUZART et MATIGNON	99,7 %
B - Te en lingot	- -	99,999 %
C - Te en lingot	SCHUCHARDT	99,9995 %
D - Te en lingot	JOHNSON et MATHEWS	99,9997 %

Un exemple de la courbe d'analyse thermique est représenté sur la Fig. 4. La portion ab correspond à l'échauffement de l'échantillon jusqu'à la température  $T^+$ . Le palier ayant lieu à  $T_f$  est dû à la fusion. La portion bc correspond au refroidissement jusqu'à une température  $T^-$  à laquelle se produit une brusque élévation de température indiquant la cristallisation du liquide.

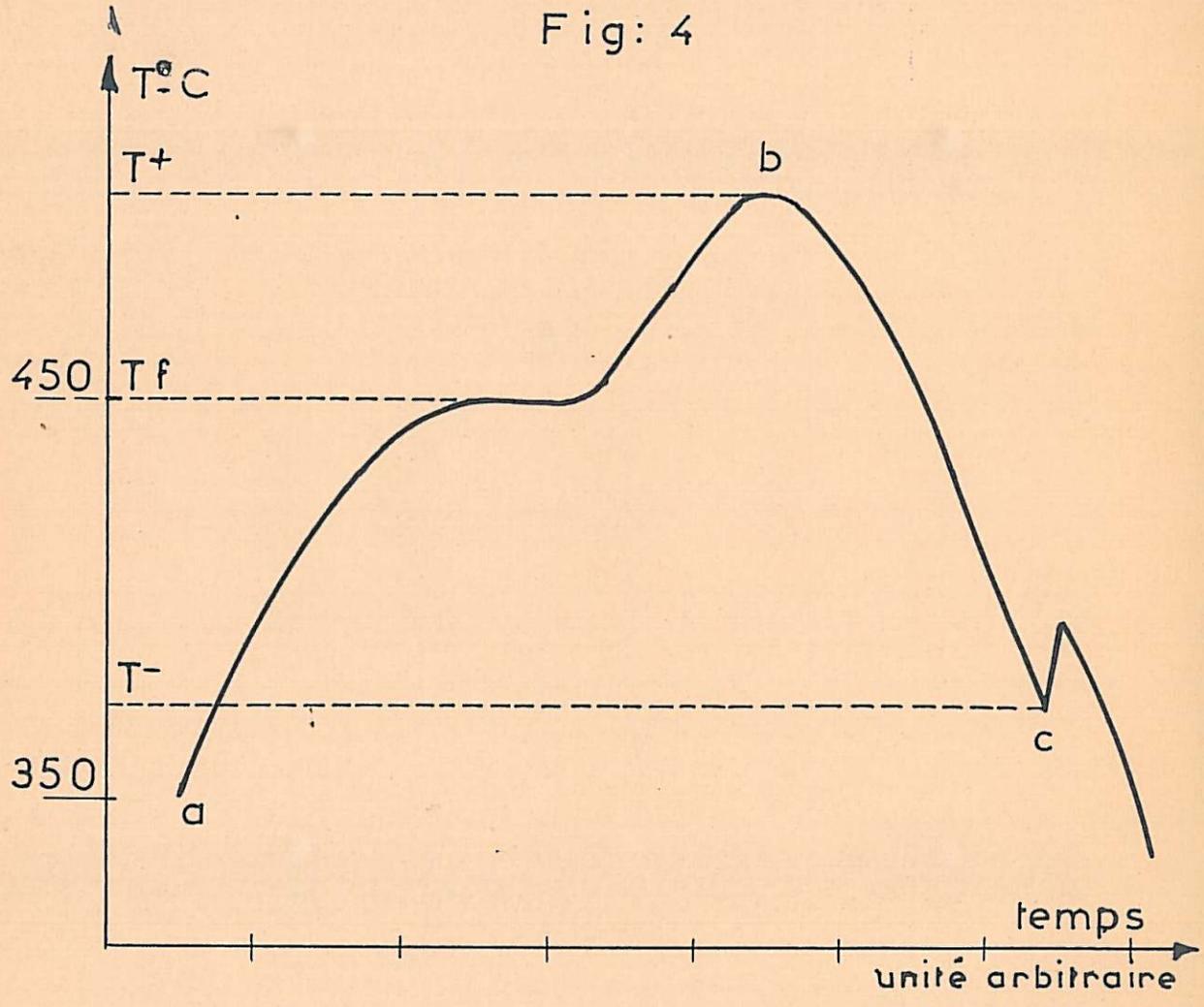
Nous nous sommes efforcés de voir l'influence de la pureté sur la surfusion, ainsi que l'influence du milieu dans lequel on place le Tellure : Sous vide ou en milieu oxydant.

Nous avons constaté que l'intervalle de température dans lequel le liquide reste en surfusion, c'est-à-dire la température  $T^-$  dépend de la pureté de la substance. En effet, avec le Te A,  $T^-_{\min}=334^\circ\text{C}$  avec le Te B,  $T^-_{\min}=325^\circ\text{C}$  ; avec le Te C,  $T^-_{\min}=312^\circ\text{C}$ .

Nous avons trouvé une relation entre la température  $T^+$  et la température  $T^-$ . Cette relation est linéaire pour les faibles valeurs de  $T^+$ , caractérisant l'influence prépondérante des impuretés non solubles : la germination est hétérogène. Sur la Fig. 2 sont rassemblés les résultats concernant le Te A Te B et Te C sous vide. On constate une augmentation de la pente de la courbe  $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$  avec la pureté de la substance, ce qui est conforme à la théorie. En effet le terme  $\text{tg } \vartheta = \frac{\Delta T^-}{\Delta T^+}$  dépend de l'angle de raccordement  $\vartheta$  du germe se formant à la surface d'une impureté non soluble [7].

La surfusion étant gênée par la formation d'oxyde [31] nous avons cherché à le vérifier en chauffant le Tellure en milieu oxydant. Les échantillons A, B, C, D conduisent à des valeurs maximales de  $\Delta T^-$  que nous reportons sur le tableau suivant dans lequel sont aussi données les valeurs de  $\Delta T^-_{\max}$  obtenues sous vide.

Fig: 4



T A B L E A U -I-

ORIGINE	$\Delta T$ MAX. (° C)	
	VIDE	MILIEU OXYDANT
Te A	106	80
Te B	125	100
Te C	138	110
Te D	140	105

Nous constatons que ~~quel que~~ soit la pureté du corps  $\Delta T$  diminue lorsque le Tellure s'oxyde. La cristallisation du Tellure est donc favorisée par la présence d'impuretés non solubles, en particulier par les produits d'oxydation.

2°) REFROIDISSEMENT DE PETITES GOUTTES.

Nous nous sommes efforcés de diminuer la probabilité de présence des impuretés en étudiant le comportement des échantillons de très faibles volumes à l'aide d'un dispositif de micro-analyse thermique différentielle mis au point au laboratoire par L. BOSIO [17]. Les Thermocouples BTE/CTE ou Cuivre/Constantan sont reliés à un amplificateur à courant continu d'un gain de  $10^4$  permettant de détecter des quantités de chaleur de l'ordre de 20  $\mu$ cal. Une fine ampoule en pyrex ou en quartz contenant le Tellure est posée sur une des soudures du thermocouple différentiel.

Des gouttes dont le diamètre est de 500  $\mu$ m environ, sont refroidies à des vitesses de l'ordre de 50°C /mn.

Lorsqu'elles sont placées en milieu oxydant les valeurs de  $\Delta T^-$  max. obtenues sont les suivantes :

T A B L E A U 2

ORIGINE	$\Delta$ MAX.(°C)
Te A	142
Te B	160
Te C	160
Te D	172

Les résultats montrent une augmentation importante des valeurs de  $\Delta T^-$  dans le cas de petites gouttes par rapport aux volumes plus importants (voir tableau N°I).

L'influence des produits d'oxydation est aussi très nette. En effet en effectuant plusieurs cycles-échauffement, refroidissement sur une même goutte, la surfusion diminue rapidement par suite de l'oxydation progressive de la substance. Sur la Fig. 5 nous portons en abscisse le nombre de cycles et en ordonnée les valeurs de  $\Delta T^-$ . La diminution rapide de  $\Delta T^-$  s'explique par le fait que l'influence des produits d'oxydation est très importante sur ces petites gouttes.

On empêche alors l'oxydation des gouttes en les plaçant dans un milieu neutre ou réducteur. Il a été montré [17] qu'il est possible d'augmenter considérablement la surfusion de métaux ainsi traités.

Les milieux neutres ou réducteurs sont choisis parmi les substances organiques dont le point d'ébullition est très élevé. Il s'agit du m-Terphenyl :  $T_b = 363^\circ\text{C}$  ; de la Naphtylamine N-Phényl :  $T_b = 335^\circ\text{C}$  ; de l'acide oxalique :  $T_b = 165,5^\circ\text{C}$  et de l'acide stéarique  $T_b = 360^\circ\text{C}$ . Sur la Fig 6 sont données les valeurs des  $\Delta T^-$  concernant une dizaine de cycles successifs effectués dans ces différents milieux.

Fig:5

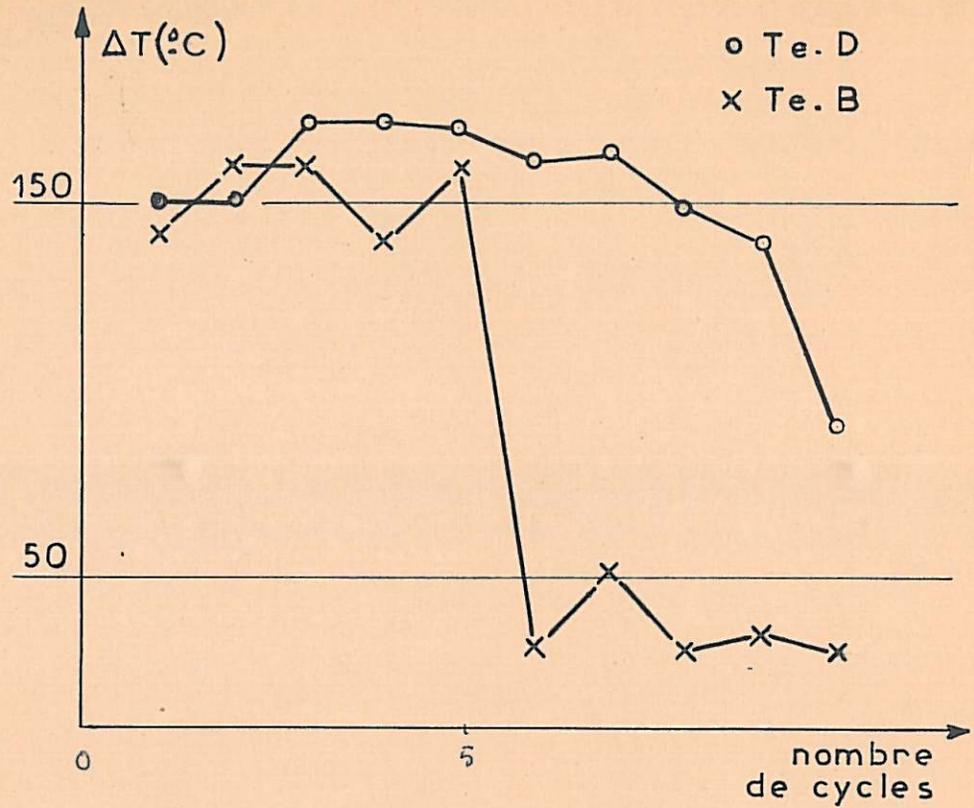
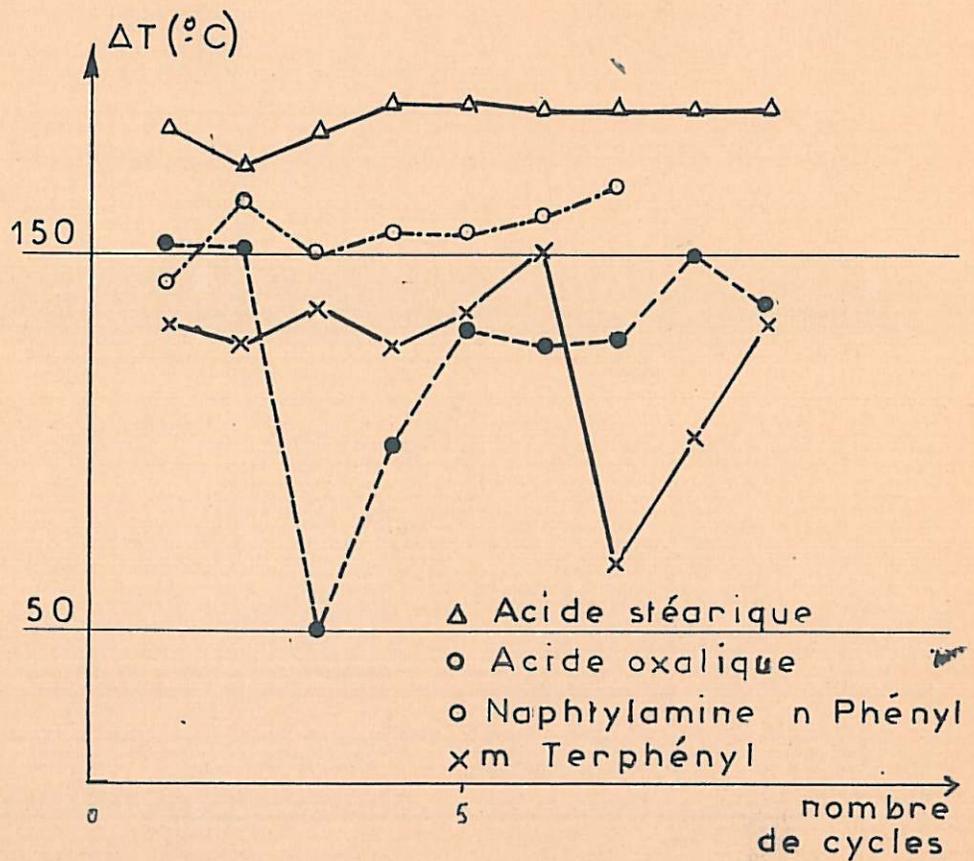


Fig: 6



Mise à part une brusque diminution de  $\Delta T^{\infty}$  avec la Naphtylamine n Phényl et le m- Terphényl, la valeur de  $\Delta T^{\infty}$  a tendance à augmenter au cours des cycles. Cela est sans doute dû à une diminution de la formation des produits d'oxydation. En particulier en présence d'acide stéarique les gouttes de Tellure restent liquides jusqu'à 190°C en-dessous de leur point de fusion. Cette valeur de  $\Delta T^{\infty}$  semble reproductible et est beaucoup plus élevée que toutes celles observées. De ce fait, pour savoir si dans ces conditions la germination est homogène au sens de TURNBULL nous avons fait l'étude de la surfusion en fonction du volume des gouttes.

Sur la Fig. 3 sont représentées les variations de  $\Delta T^{\infty}$  en fonction du diamètre d des gouttes.

La portion aA correspond à des gouttes ayant un diamètre compris entre 20 et 400  $\mu\text{m}$  environ. Elles sont restées liquides jusqu'à 200°C en-dessous de leur point de fusion.

Cependant la cristallisation se produit deux fois pour une valeur de  $\Delta T^{\infty}$  égale à 206°C avec des gouttes dont le diamètre est voisin de 50  $\mu\text{m}$ . Le fait que  $\Delta T^{\infty}$  est pratiquement indépendant du diamètre des gouttes montre que la relation  $\Delta T^{\infty} = f(d)$  est conforme à la théorie "isocinétique" de TURNBULL [1]. La discontinuité représentée par AD est moins nette que celle représentée par bc, car la nature des impuretés n'est pas la même dans chaque goutte.

Nous pensons avoir atteint des conditions très proches de la germination homogène.

## II - 2) ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU TOLUENE.

Le Toluène fond à -95°C et bout à +110°C ; son rapport  $\lambda = 2,17$  le classe parmi les substances facilement vitrifiables (Chap.I).

De NORDWALL et STAVELEY [6] ont fait l'étude de la cristallisation de petites gouttes de Toluène condensées dans une chambre froide. Ils ont constaté que les gouttes sont à l'état vitreux et cristallisent lorsqu'on les réchauffe. D'après les travaux de BISWAS et SIRKAR [18] le Toluène cristalliserait dans le système orthorhombique.

I°) RETROIDISSEMENT DE MASSES DE QUELQUES GRAMMES

L'origine du Toluène utilisé ainsi que la pureté sont indiquées dans le tableau suivant :

T A B L E A U 3

ORIGINE	IMPURETES (%)
CARLO-ERBA	Acide Acétique 0,0004
	Alcalin 0,0005
	CS <sub>2</sub> 0,003
	H <sub>2</sub> O 0,02
FISHER-SCIENT. C°	S 0,002
	H <sub>2</sub> O 0,02
MERCK ET DARMSTADT	Thiophène 0,0005
	HCl. 0,001
	Alcalin 0,001
	H <sub>2</sub> O 0,05

Des échantillons de 1 cm<sup>3</sup> environ, placés comme précédemment dans un tube en pyrex (Chp. II.I°) sont étudiés par analyse thermique simple. Plongé dans un bain d'azote liquide, l'échantillon peut être refroidi à des vitesses comprises entre 5 et 100°C/mn.

Au cours d'une trentaine d'expériences, nous avons observé la cristallisation du liquide dans la moitié des cas, à une température T<sup>-</sup> supérieure à -145°C. Dans les autres cas, la cristallisation ne se produit pas pendant le refroidissement mais seulement au cours de l'échauffement. Des vitesses de refroidissement comprises entre 60° et 100°C/mn semblent favoriser l'absence de cristallisation comme c'est le cas dans douze expériences sur quinze. Au contraire, des vitesses de refroidissement plus faibles (5 à 50°C/mn) favorisent la cristallisation dans dix expériences sur quinze.

Lorsque le refroidissement s'effectue sans cristallisation, il est probable que le Toluène soit obtenu à l'état vitreux si la température atteinte est suffisamment basse. La sensibilité du montage ne nous permet pas d'enregistrer la "transformation vitreuse". L'obtention du Toluène vitreux serait conforme à la théorie que nous avons résumée au chapitre I parag. 1 car de grandes vitesses de refroidissement semblent empêcher la cristallisation.

## 2°) REFROIDISSEMENT DE PETITES MASSES LIQUIDES.

Les méthodes d'ATD décrites au Chap. II 2°) sont utilisées à nouveau pour l'étude des échantillons de très faible volume. Les vitesses de refroidissement sont comprises entre 5 et 100°C/mn.

Au cours de 350 expériences le liquide n'a pas cristallisé pendant le refroidissement. Il s'agit des gouttes ayant un diamètre de 250 à 900  $\mu\text{m}$  environ. Dans 16 cas la cristallisation a lieu et l'écart de température  $\Delta T = T_f - T_c$  entre la température de fusion  $T_f$  et la température de cristallisation  $T_c$  ne dépasse pas 45°C. Ces résultats montrent que la fréquence avec laquelle la cristallisation se produit, est beaucoup plus faible dans le cas de très petits échantillons que dans celui de masses plus grandes. Nous pouvons admettre que la présence d'impuretés favorise la cristallisation du Toluène (Chap. I-3) ce qui caractérise la germination hétérogène.

Au cours des expériences pour lesquelles les petits volumes liquides sont refroidis jusqu'à -190°C environ et ne cristallisent pas, il se produit lors de l'échauffement un décalage de la courbe d'enregistrement d'ATD, par rapport à la ligne de base. Ce décalage se produit dans le sens d'un signal endothermique à une température comprise entre -155°C et -157°C. Il s'agit de la "transformation vitreuse" c'est-à-dire du passage de l'état vitreux à l'état liquide.

L'existence du Toluène vitreux sera vérifiée au Chap. V dans lequel nous ferons l'étude de la cristallisation du Toluène en échauffant les échantillons qui n'ont pas cristallisé au cours du refroidissement.

DISCUSSION

Le choix de substances telles que le Tellure et le Toluène a été fait à partir du critère de TURNBULL sur la formation de l'état vitreux. Cependant la germination homogène étant pratiquement atteinte pour le Tellure, il s'est avéré impossible dans les conditions expérimentales décrites d'obtenir du Tellure à l'état vitreux par refroidissement du liquide. Au contraire le Toluène dont le rapport  $\lambda$  est moins grand est obtenu à l'état vitreux. Ces résultats expérimentaux ne sont pas conformes au critère de TURNBULL, qui semblerait s'appliquer seulement aux substances organiques [2] et non au Tellure. Le Tellure liquide garde probablement une faible viscosité lors du refroidissement ce qui favorise sa cristallisation. Ce pourrait être le cas de substances moléculaires classées comme difficilement vitrifiables, ou impossibles à vitrifier.

La trempe ultra-rapide du liquide serait alors une technique favorable à l'obtention de ces corps à l'état vitreux.

C H A P I T R E III

MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF DE TREMPE ULTRA-RAPIDE DU LIQUIDE

La trempe ultra-rapide du liquide peut conduire à la formation d'états solides métastables et en particulier à un état solide non cristallin : l'état vitreux.

Les premiers travaux concernant la trempe rapide du liquide ont été faits par P. DUWEZ [10]. Initialement une onde de choc projetée à très grande vitesse une goutte d'alliage liquide sur la paroi d'un cylindre en rotation. Dans un dispositif plus récent, l'onde de choc lance la goutte d'alliage sur une cible en cuivre sous un angle favorisant l'étalement du liquide.

Une autre technique s'inspire du fait qu'il est équivalent de projeter la goutte sur la cible ou de lancer la cible sur la goutte. PIETROKOWSKI [19] a construit un appareillage dans lequel une goutte d'alliage est écrasée entre deux cylindres bons conducteurs de la chaleur. DIXMIER et GUINIER [20] cherchent eux aussi à augmenter le rapport surface/volume pour obtenir une bonne trempe. La goutte liquide est aussi écrasée entre deux cylindres mobiles. La vitesse de refroidissement dans ces trois cas est estimée à  $10^6$  °C/sec. En effet trois méthodes ont conduit à cette estimation.

- 1°) En prenant des vues au millième de seconde DUWEZ constate que l'étalement de la goutte se fait en  $10^{-3}$  sec.

- 2°) PREDECKI et ALT [21] placent un thermocouple dans la cible. Les réponses du couple sont enregistrées par un oscillographe. La vitesse de trempe est estimée à  $2 \cdot 10^6$  à  $10^7$  °C/sec.

- 3°) DIXMIER et GUINIER [20] appliquent les lois de la diffusion de la chaleur dans les solides. En estimant à  $10^{-4}$  sec. le temps de parcours des deux pistons, ils arrivent à une estimation de la vitesse du même ordre de grandeur.

L'utilisation de ces trempes ultra-rapides permet d'augmenter les limites de solubilité réciproque des constituants de certains alliages. Elle a conduit aussi à de nouvelles formes cristallines d'alliages binaires. Un certain nombre d'alliages a été ainsi obtenu à l'état **amorphe** : il s'agit d'alliages à base de Tellure, par exemple, bien que le Tellure seul n'ait pu être trempé dans un état amorphe [10] .

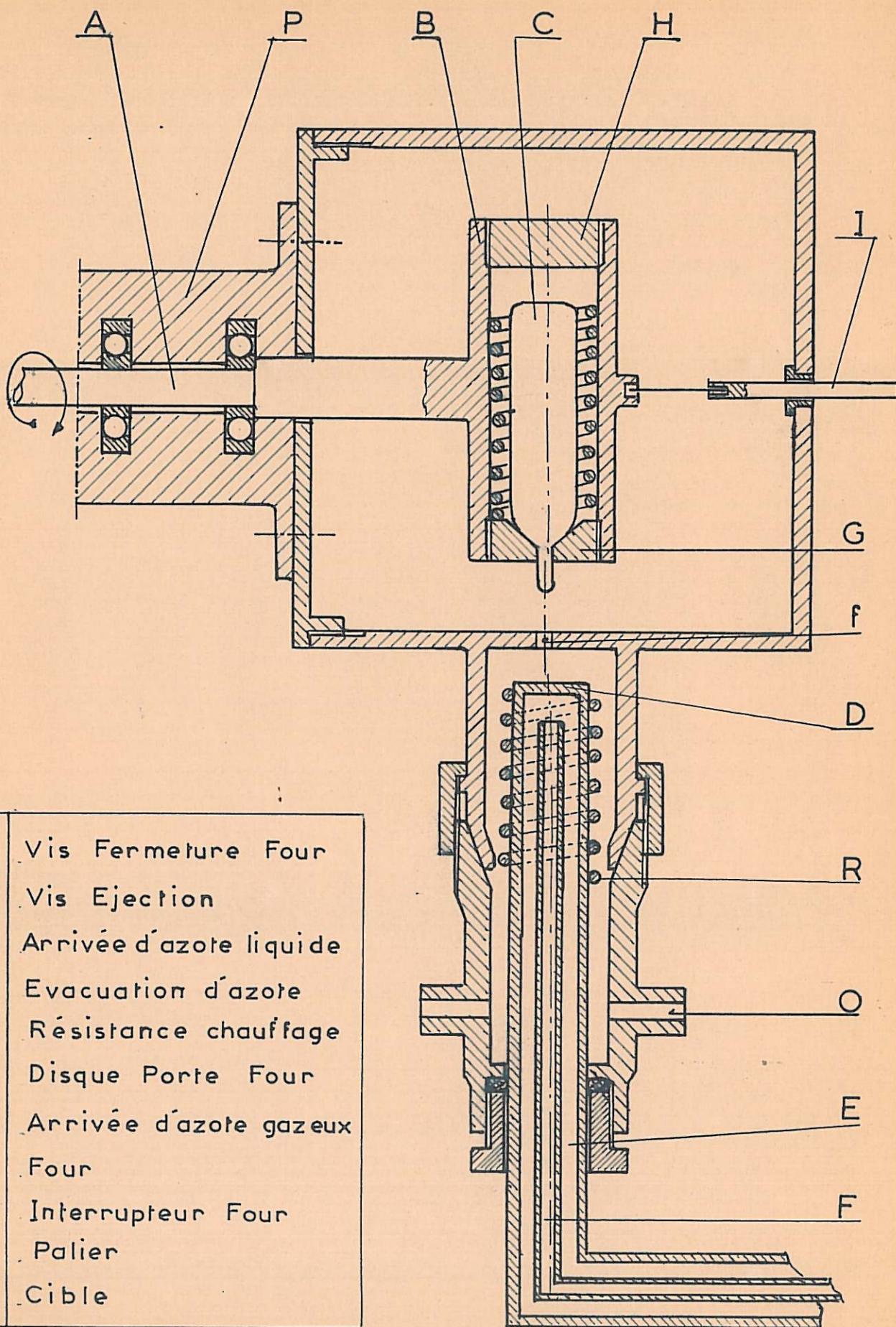
#### DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE TREMPE.

Pour projeter de petits échantillons liquides à des vitesses variables, nous avons travaillé à la mise au point du dispositif suivant : à partir d'un disque tournant à très grande vitesse, nous projetons l'échantillon liquide sur une cible refroidie à la température de l'azote liquide.

La Fig. 7 donne les détails de l'appareillage. Une turbine pouvant tourner à vide jusqu'à 60.000 tours/minute entraîne un arbre A à l'extrémité duquel se trouve un cylindre B. La vitesse de rotation peut alors atteindre 17.000 tours/minute. Suivant un diamètre du cylindre B, est ménagée une cavité cylindrique dans laquelle est placée une ampoule contenant la substance à projeter. Un four électrique C entourant l'ampoule maintient l'échantillon à l'état liquide. La cible D est refroidie par l'azote liquide contenu dans la conduite E. L'azote gazeux provenant de l'ébullition de l'azote liquide s'évacue par le tuyau F. L'ensemble cylindre B et cible D est placé dans une enceinte fermée dans laquelle ont fait passer un courant d'azote gazeux sec pour épurer l'atmosphère.

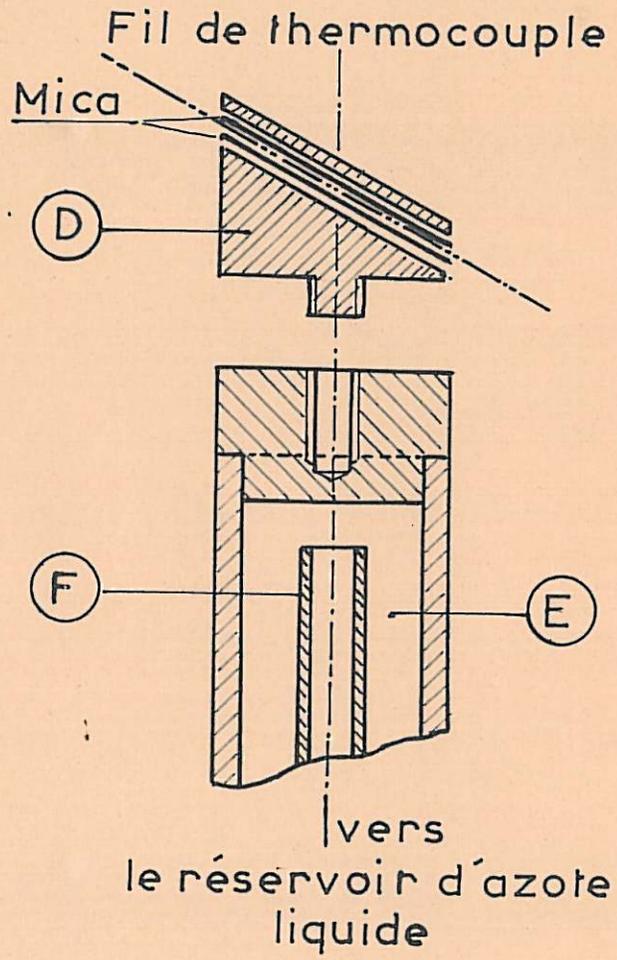
Pour étudier le comportement thermique des échantillons projetés, on fixe sur la cible les soudures d'un thermocouple différentiel (Fig.8). Une résistance R permet d'échauffer la cible. Lorsque la vitesse maximale de rotation est atteinte un dispositif mécanique permet de casser l'extrémité de l'ampoule créant une ouverture de même diamètre que celui du trou G. Si l'ampoule n'est pas vidée en un seul tour, plusieurs couches se superposent sur la cible. Une fois le liquide projeté, on réchauffe la cible et on enregistre par A.T.D. le comportement thermique de l'échantillon.

Fig: 7



H	Vis Fermeture Four
G	Vis Ejection
E	Arrivée d'azote liquide
F	Evacuation d'azote
R	Résistance chauffage
B	Disque Porte Four
O	Arrivée d'azote gazeux
C	Four
I	Interrupteur Four
P	Palier
D	Cible

Fig:8



RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Avec le Toluène qui, comme nous l'avons constaté (Chap.II) est facilement vitrifiable par refroidissement du liquide, nous avons choisi l'Acétamide ( $\lambda = 1,4$ ) : substance non vitrifiable, et l'O-Crésol ( $\lambda = 1,53$ ) : substance difficilement vitrifiable.

Il a été montré [ 22 ] [ 23 ], et nous l'avons vérifié, que par refroidissement du liquide à des vitesses comprises entre  $10^\circ$  et  $100^\circ\text{C}/\text{mn}$ , ces deux substances n'ont pu être obtenues à l'état vitreux. Cet état par contre a été obtenu au laboratoire par condensation de la vapeur sur un support refroidi à la température de l'azote liquide [ 22 ] [ 23 ]..

Nous avons donc projeté de petits volumes de l'ordre de cent à deux cents millimètres-cubes de Toluène, d'Acétamide et d'O-Crésol sur une cible maintenue à  $-190^\circ\text{C}$  environ.

TOLUENE : Au cours de l'échauffement les mesures thermiques différentielles effectuées sur des échantillons de Toluène font apparaître deux signaux exothermiques : le premier à une température  $T_1$  voisine de  $-135^\circ\text{C}$ , est suivi d'un deuxième à une température  $T_2$  comprise entre  $-130^\circ$  et  $-120^\circ\text{C}$ . Ces deux signaux sont suivis d'un signal endothermique indiquant la fusion du Toluène à  $-95^\circ\text{C}$ . La sensibilité de notre montage ne nous permet pas d'enregistrer la "transformation vitreuse", [ 24 ] mais l'apparition de signaux exothermiques caractérisant la cristallisation de l'échantillon nous fait admettre que l'échantillon projeté était dans un état non cristallin.

Nous expliquons la nature de ces phénomènes thermiques dans les chapitres suivants.

ACETAMIDE : Après la trempe rapide d'échantillons d'Acétamide, nous avons enregistré, lors de l'échauffement, deux signaux exothermiques se produisant successivement à  $-55^\circ\text{C}$  et à  $-35^\circ\text{C}$  environ. Ces deux signaux sont suivis de la fusion de l'Acétamide à  $80^\circ\text{C}$ .

ORTHO-CRESOL : Les échantillons d'O-Crésol projetés nous ont conduits à l'enregistrement de thermogrammes faisant apparaître un signal exothermique au voisinage de  $-45^{\circ}\text{C}$ , avant la fusion à  $30,5^{\circ}\text{C}$ .

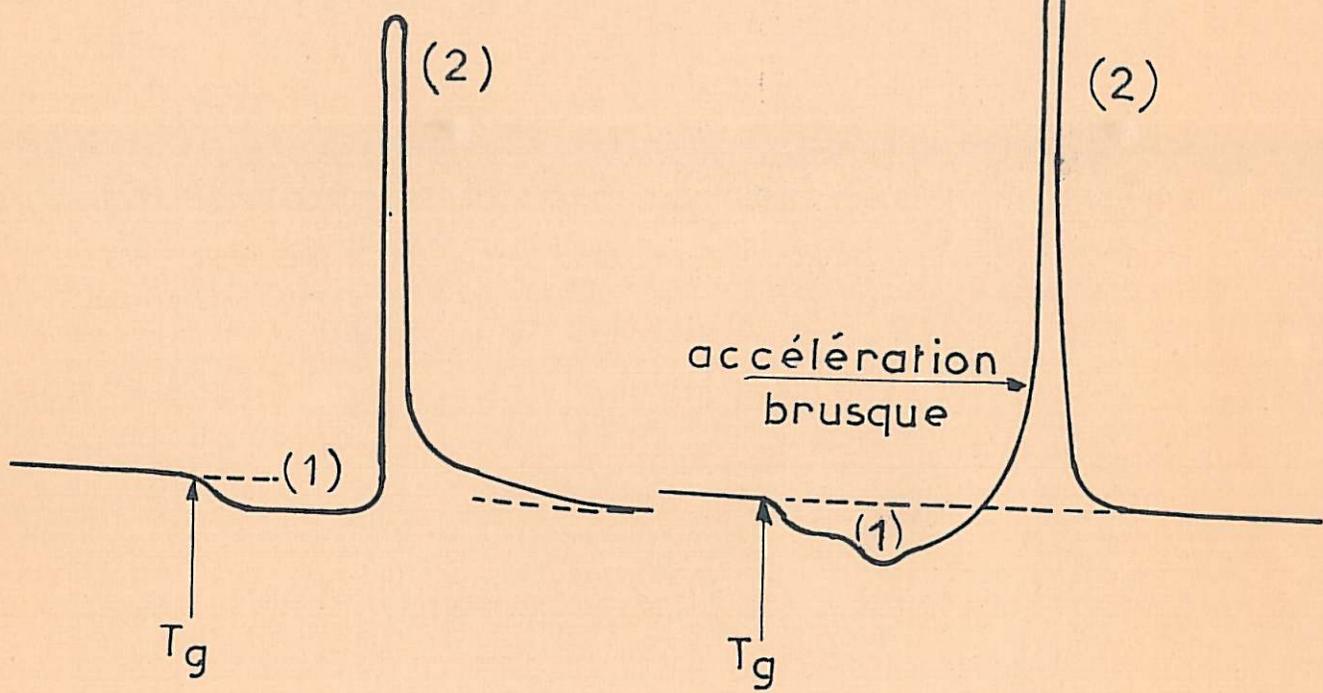
Ces résultats sont analogues à ceux qui ont été obtenus au laboratoire au cours de l'étude de la cristallisation de dépôts d'Acétamide et d'O-Crésol formés par condensation sur un support refroidi à la température de l'azote liquide [ 22 ] [ 23 ] . Nous pouvons admettre, bien que nous n'ayons pas enregistré la "transformation vitreuse" que l'Acétamide et l'O-Crésol ont été produits à l'état vitreux par trempe rapide de petits échantillons liquides, car la cristallisation se produit pendant l'échauffement.

Ceci montre le caractère provisoire de la classification des liquides en vitrifiables et non-vitrifiables ; ces caractéristiques des liquides refroidis avec ou sans apparition de l'état vitreux ne dépendent que de la vitesse de refroidissement, puisque l'Acétamide et l'O-Crésol peuvent s'obtenir vitreux par le refroidissement rapide du liquide.

Nous poursuivons la mise au point de cette méthode avec laquelle il sera possible de faire une étude de l'influence de la vitesse de projection et de la température de la cible qui est réglable. La possibilité de porter la cible à la température de l'hydrogène liquide pourra être envisagée, ainsi que l'adaptation d'un dispositif pouvant permettre une étude radio-cristallographique de l'échantillon projeté. (Nous nous proposons par la suite d'utiliser cette méthode pour étudier la nature de très petits échantillons liquides de Tellure projetés sur une cible à très basse température).

Fig: 9 a

Fig: 9 b



C H A P I T R E IV

CONDENSATION DE LA VAPEUR

Nous avons déjà noté que la condensation de la vapeur sur un support fortement refroidi peut conduire à un état solide non cristallin si la température du support est suffisamment basse. Une telle étude a été faite au laboratoire sur quelques substances moléculaires [22] [23].

Le succès de cette méthode dans l'obtention de l'état vitreux dans le cas de substances pouvant être classées comme non vitrifiables (Chap. I et III), nous a incités à l'utiliser dans le cas du Toluène et du Tellure.

IV - I) TOLUENE.

L'appareillage que nous utilisons a déjà été décrit en détail par A. DEFRAIN, N.T. LINH, [25]. Il permet d'étudier les changements de phases ayant lieu dans les dépôts conjointement par A.T.D. et par diffraction des rayons X.

Des clichés de diffraction sont effectués sur des condensats de Toluène formés à  $-190^{\circ}\text{C}$  et maintenus à cette température. Ils présentent des halos diffus caractéristiques d'un corps amorphe, ce qui permet de conclure qu'à cette température le Toluène est obtenu à l'état vitreux, ou à l'état liquide. Lorsqu'on réchauffe ces condensats en observant leur évolution par A.T.D., il se produit un décalage de la courbe d'enregistrement par rapport à la ligne de base (FIG. 9a) à une température  $T_f$  comprise entre  $-159$  et  $-153^{\circ}\text{C}$ . Dans certains cas ce déplacement de la courbe à l'allure d'un signal endo-thermique (FIG. 9b).

L'obtention d'un état non cristallin d'une part, vérifié par diffraction des rayons X, et le fait d'autre part que le réchauffement d'un liquide ne donne jamais de décalage dans la courbe d'A.T.D., nous font conclure que le dépôt formé à  $-190^{\circ}\text{C}$  est à l'état vitreux et que la température  $T_g$  est la température de "transformation vitreuse" [24] [26] c'est-à-dire le passage de l'état vitreux à l'état liquide. Par des seules mesures calorimétriques de NORDWALL et STAVELEY [6] ont

donné pour la température  $T_g$  des valeurs comprises entre  $-157$  et  $-156^\circ\text{C}$ . Mais nos résultats basés sur deux méthodes de détection nous ont permis d'affirmer sans équivoque la nature de cette transformation.

#### IV - 2) TELLURE

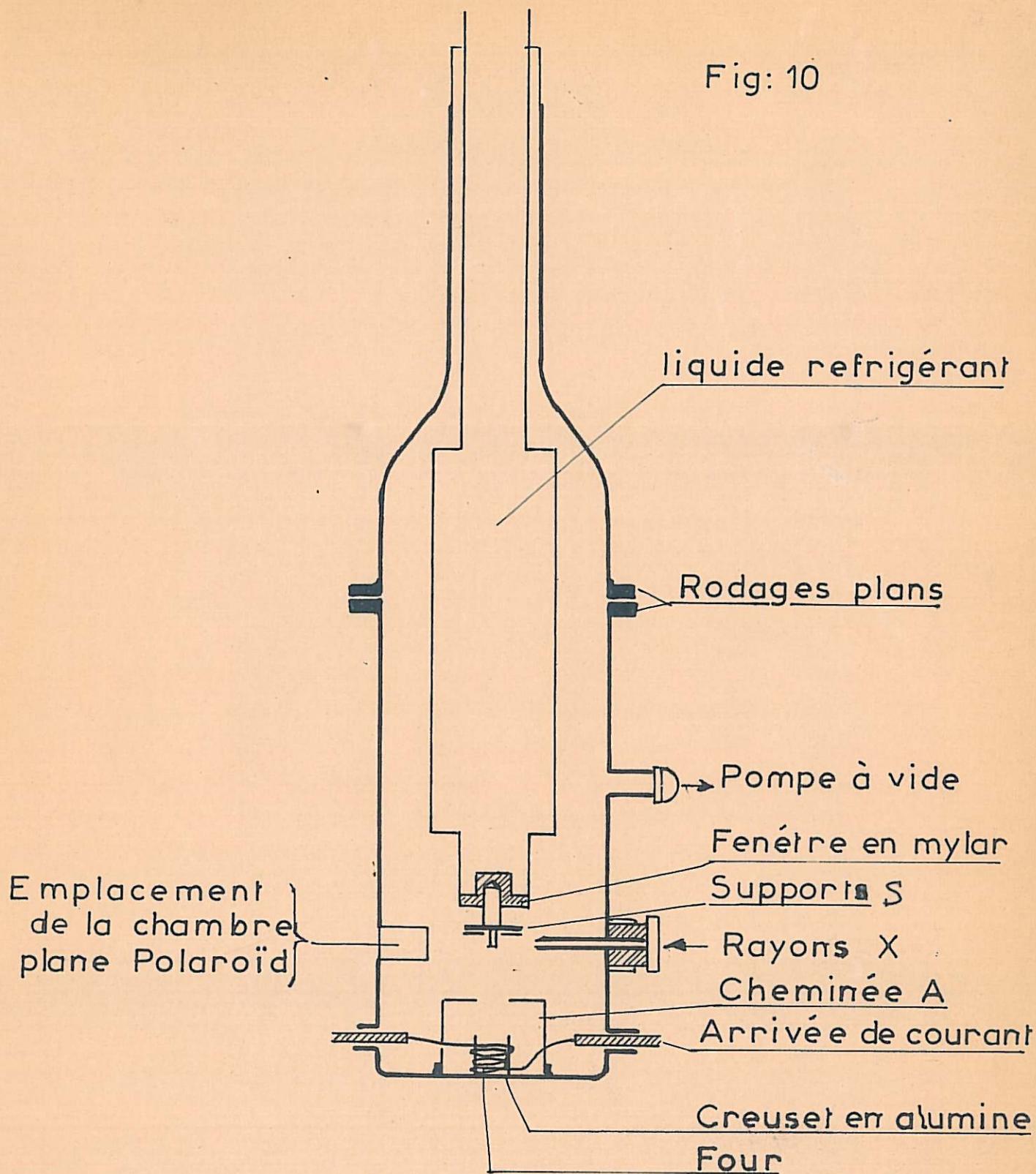
Nous nous sommes efforcés de voir la nature des dépôts de Tellure formés sur un support refroidi aux environs de  $-190^\circ\text{C}$ .

KICHNER [ 27 ] obtient, par diffraction des électrons sur des couches minces, des clichés de DEBYE-SCHERRER comportant trois anneaux très élargis. La même étude faite par DANCEA, CRISTEA, TEODORĂSCU [ 28 ] sur des couches minces de  $200 \text{ \AA}$  à  $2 \mu\text{m}$ , montre la coexistence de l'état vitreux avec la forme cristalline. Suivant les auteurs la dévitrification des condensats se produirait entre  $+30$  et  $+120^\circ\text{C}$  [ 29 ] ou vers  $+10^\circ\text{C}$  [ 30 ] .

Nous avons modifié le dispositif utilisé pour la condensation du Toluène, en introduisant dans l'enceinte un creuset en alumine chauffé par un four à filament de molybdène (Fig. 10) . La vapeur canalisée par une cheminée A arrive sur un thermocouple différentiel plan fixé au support. S' placé comme l'indique la Fig. 10. Le thermocouple dont le principe est dû à L. BOSIO comporte huit soudures BTE/CTE montées en série. Quatre autres soudures montées en dérivation produisent une force électromotrice qui compense celle créée par la différence de température qui peut exister entre les soudures d'analyse et les soudures de référence. Une résistance permet d'échauffer le support jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Une étude radio-cristallographique des condensats peut être faite en remplaçant le support S par un support en cuivre dont une arête taillée en biseau se trouve dans l'axe du collimateur [ 25 ] .

Une cinquantaine d'expériences ont été faites sur la condensation de la vapeur du Tellure à  $-190^\circ\text{C}$ . L'A.T.D. de dépôts de faible épaisseur semble révéler lors de l'échauffement, un phénomène exothermique entre  $+70$  et  $+110^\circ\text{C}$ . Néanmoins, la sensibilité de notre système de détection est insuffisante pour enregistrer de façon nette les transformations possibles.

Fig: 10



La diffraction des rayons X ne nous permet pas d'apporter une conclusion décisive.

Nous ne pouvons donc nous prononcer sur la nature des dépôts de Tellure obtenus avec les dispositifs expérimentaux utilisés.

CONCLUSION

La condensation de la vapeur sur un support maintenu à basse température peut conduire à un état non cristallin dont la nature vitreuse peut être montrée par diffraction des rayons X et par mesures thermiques différentielles. C'est ainsi que nous avons pu prouver la nature vitreuse des condensats de Toluène, en mettant en évidence la "transformation vitreuse", lors de l'échauffement des condensats. L'obtention de l'état vitreux sera encore confirmée par l'étude de la cristallisation des condensats.

C H A P I T R E V

MISE EN EVIDENCE D'UNE NOUVELLE FORME CRISTALLINE DE TOLUENE  
METASTABLE

I - ETUDE PAR A.T.D.

a) Détermination du point de fusion de la forme métastable.

Dans une étude faite au laboratoire sur la cristallisation des condensats, M. JAMET signale l'existence possible d'une forme cristalline métastable du Toluène. Des clichés de diffraction de rayons X effectués sur des dépôts n'ont pas été assez précis pour lui permettre de conclure à l'existence de deux phases cristallines distinctes. Dans le but de préciser la nature des transformations observées par A.T.D., nous avons entrepris l'étude de la cristallisation du Toluène vitreux. Le Toluène liquide peut ne pas cristalliser au cours du refroidissement et donner un verre (Chap. II). La cristallisation a lieu au cours de l'échauffement à partir de cet état vitreux.

En réchauffant des petites gouttes de Toluène qui n'ont pas cristallisé au cours du refroidissement, nous avons enregistré les thermogrammes représentés sur la Fig. II. Les vitesses de réchauffement sont comprises entre 10 et 50°C/mn.

Dans le tableau 4 suivant nous résumons le nombre d'expériences conduisant à ces différents types de thermogrammes.

Type du Thermogramme	A et B	C	D	E
Nombre d'expériences	103	45	66	50

TABLEAU 4

Pendant l'échauffement on observe sur les thermogrammes de type C la "transformation vitreuse" seule, à la température  $T_g$  on passe de l'état vitreux à l'état liquide surfondu sans observer la cristallisation. Sur les thermogrammes du type A ou B on observe deux signaux exothermiques (2) et (3) après la "transformation vitreuse"(I), puis un signal endothermique (4) à  $-95^\circ\text{C}$ .

Les signaux (2) et (3) peuvent être nettement séparés (type B) ou juxtaposés (type A). La température  $T_2$  à laquelle apparaît le signal (2) est comprise entre  $-138$  et  $-125^\circ\text{C}$  alors que la température  $T_3$  du début du signal (3) est toujours inférieure à  $-120^\circ\text{C}$ .

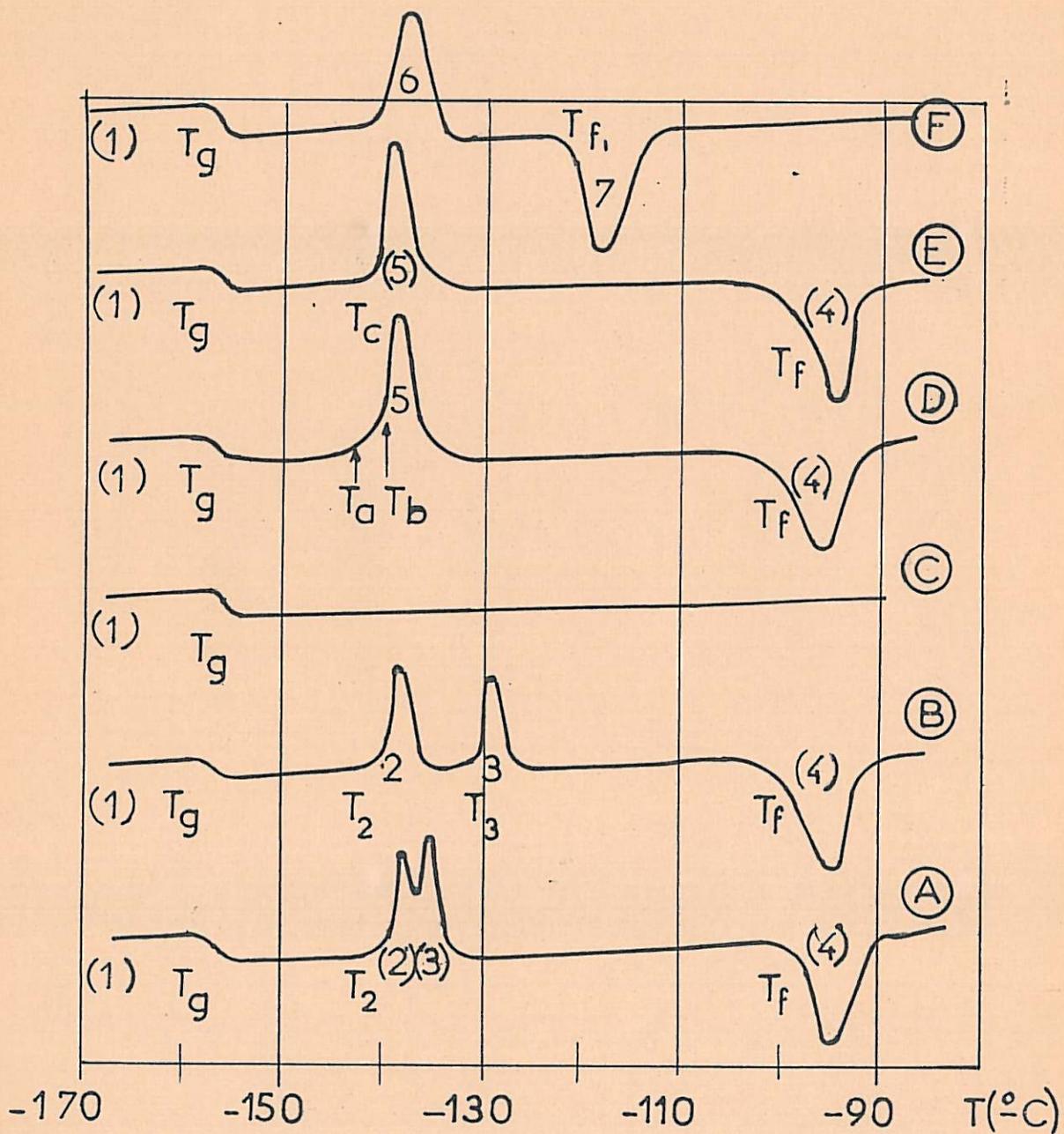
L'aspect des thermogrammes A et B est conforme à l'hypothèse de la cristallisation d'une forme cristalline métastable qui serait suivie de sa transformation en la forme stable qui fond à  $-95^\circ\text{C}$ .

Les enregistrements du type D ne contredisent pas l'hypothèse précédente. Il s'agit d'enregistrements se rapportant aux échantillons de plus gros volume. Il apparaît à une température  $T_a$  voisine de  $-138^\circ\text{C}$  un seul signal exothermique (5) mais la cristallisation commence très lentement à  $T_a$  pour s'accélérer ensuite brusquement à la température  $T_b$  : elle se fait en deux temps. On peut supposer que la cristallisation de la forme métastable créerait une augmentation locale de la température qui entraîne la transformation en la forme stable ; c'est-à-dire que le signal (5) (Courbe D) est dû à la succession des phénomènes thermiques correspondant aux signaux (2) et (3) décrits sur les thermogrammes A et B.

Les thermogrammes du type E indiquent une cristallisation instantanée en la forme stable dont la fusion a lieu à  $-95^\circ\text{C}$  (signal (4))

Nous avons cherché à augmenter la probabilité d'apparition du signal (2) et à déterminer le domaine d'existence de la phase cristalline apparaissant à la température  $T_2$ . Etant donné que les deux phases cristallines peuvent avoir des domaines de germination distincts (Chap. I) nous étudions la germination en fonction de la température  $T_{\text{min}}$ , atteinte pendant le refroidissement sans observer de cristallisation.

Fig:11



La plupart des expériences où cette température  $T_{\min}$  est comprise entre  $-163$  et  $-143^{\circ}\text{C}$ , fait apparaître des thermogrammes du type B et des thermogrammes d'un type nouveau F. Sur les thermogrammes F un seul signal exothermique est enregistré à la température  $T_2$ , lors de l'échauffement. La fusion se produit alors à la température  $T_{f1} = -119 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Sur les thermogrammes B la fusion a lieu à  $-95^{\circ}\text{C}$ .

Le fait que la température de fusion  $T_{f1} = -119^{\circ}\text{C}$  de la forme cristalline apparaissant à la température  $T_e$  soit inférieure à la température de fusion de la forme cristalline qui fond à  $-95^{\circ}\text{C}$ , confirme ([31]) l'existence d'une nouvelle forme cristalline de Toluène, métastable, que nous appellerons le Toluène  $\beta$ . La forme cristalline stable sera appelée le Toluène  $\alpha$ . Les températures de fusion des deux phases ont été mesurées avec précision grâce à un montage potentiométrique

$$T_{f\alpha} = -95,7 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$$

$$T_{f\beta} = -119,6 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$$

Le refroidissement des petites gouttes jusqu'à une température comprise entre  $-163$  et  $-143^{\circ}\text{C}$  fait apparaître préférentiellement le Toluène  $\beta$ . Nous pensons avoir délimité ainsi une zone de germination des cristaux métastables (Chap. I).

b) Indication sur la chaleur latente de fusion.

Nous avons essayé de comparer les quantités de chaleur mises en jeu d'une part à la fusion du Toluène  $\beta$  à  $-119^{\circ}\text{C}$ , d'autre part à la fusion du Toluène  $\alpha$  à  $-95^{\circ}\text{C}$ . Le très faible volume des échantillons étudiés a nécessité l'emploi d'une méthode microcalorimétrique différentielle [17]. Nous adoptons un dispositif analogue à celui utilisé au chapitre II. Une des soudures du thermocouple est formée d'un petit cylindre en laiton creusé d'une cavité servant de porte-échantillon.

Avec un tel calorimètre, on pourrait mesurer la chaleur latente  $L_{\beta}$  du Toluène  $\beta$ , mais l'étalonnage est délicat. Nous avons exploité le fait que le même échantillon produisant du Toluène  $\alpha$  peut aussi se transformer en Toluène  $\beta$ . La chaleur latente de fusion du Toluène stable  $L_{\alpha} = 1582$  cal/mole nous servira de référence.

Dans la cavité porte-échantillon, on introduit un capillaire fermé aux extrémités, contenant du Toluène. Le calorimètre est alors immergé dans un bain d'azote liquide jusqu'à une température  $T$  min. favorisant la germination du Toluène  $\alpha$  ou  $\beta$ . L'ensemble est alors sorti du bain. Nous comparons les aires  $S_{\alpha}$  et  $S_{\beta}$  des thermogrammes enregistrés au cours de la fusion des deux phases. Nous avons trouvé que le rapport  $\frac{S_{\alpha}}{S_{\beta}}$  est de l'ordre de 2. La chaleur latente du Toluène  $\beta$  pourrait alors avoir une valeur voisine de 800 cal/mole.

## II - ETUDE AUX RAYONS X.

Après avoir noté la différence de paramètres thermodynamiques tels que la température de fusion et la chaleur latente de fusion, nous essayons de voir la différence de structure de ces deux phases cristallines du Toluène.

L'obtention du Toluène  $\beta$  à partir du liquide ou de la vapeur, nous a incités à comparer les clichés de diffraction des rayons X effectués à partir de ces états.

### a) Diagrammes obtenus par cristallisation du liquide

Pour obtenir des diagrammes de diffraction des rayons X par un échantillon cristallisé à partir du liquide, un dispositif permettant de refroidir la substance jusqu'à  $-190^{\circ}\text{C}$  a été adapté sur une chambre de DEBYE - HERRER. L'échantillon enfermé dans un capillaire en verre de Lindemann est placé dans un jet d'azote liquide. En remplaçant l'azote liquide par de l'azote gazeux on peut refroidir le Toluène à des vitesses variables.

T A B L E A U 5

d <sub>exp.</sub> <sup>o</sup> (Å)	d <sub>cal.</sub> <sup>o</sup> (Å) 15	Indices possibles	Intensité (I)
5,67	5,73	101	F
4,76	4,77	111	f
4,29	4,30	020	F
4,07	4,05	012	f
3,78	3,71	120	f
3,53	3,55	112	m
3,44	3,44	121	m
3,13	3,14	022	m
3,07	3,06	003	f
2,84	2,86	030	f
2,65	2,67	130	f
2,57	2,56	131	f
2,39	2,38	222	f
2,24	2,25	230	f
2,18	2,19	231	f
2,12	2,12	320	f
2,09	2,09	041	f
2,03	2,02	232	f
1,89	1,89	214	f
1,84	1,83	400	f
1,81	1,82	241	f
1,79	1,79	410- 301	f
1,77	1,77	224	f
1,69	1,69	051	f
1,68	1,687	420	f
1,46	1,46	500	f
1,44	1,44	510	f
1,41	1,40	350	f
1,38	1,39	441	f

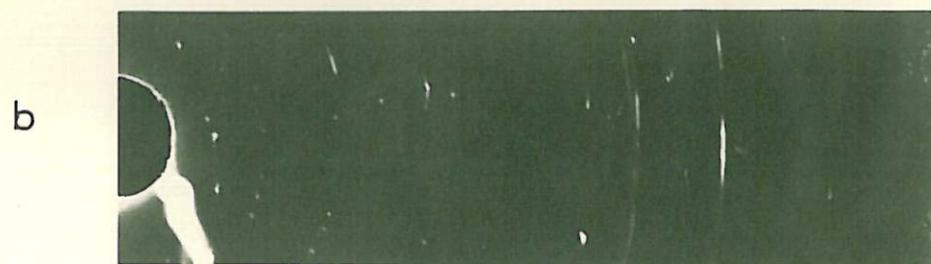
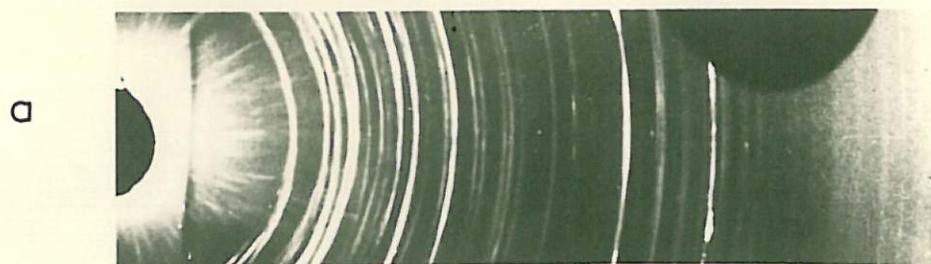
(I)

F = Fort  
m = moyen  
f = faible

Fig. 12



Fig. 13



Sur le Fig. 12a est reporté le type de clichés obtenus après cristallisation au cours du refroidissement. Les raies sont larges et dyssymétriques, elles ne présentent pas partout la même intensité, mais des épaisissements en forme d'arcs qui caractérisent des orientations préférentielles des cristaux. Les clichés du type Fig. 12b correspondent à des échantillons qui ont cristallisé après échauffement à partir de l'état vitreux. Le processus consiste à refroidir brusquement le Toluène liquide jusqu'à  $-190^{\circ}\text{C}$  par un jet d'azote liquide, ce qui favorise la formation de l'état vitreux. On produit alors un jet d'azote gazeux qui fait cristalliser le Toluène en ramenant la température de la chambre à  $-120^{\circ}\text{C}$ . Cette température est maintenue pendant l'irradiation.

Les mesures des distances réticulaires  $d_{\text{exp}}$  faites à partir de ces clichés sont présentées sur le Tableau 5.

L'étude de la structure du Toluène cristallin a été faite par BISWAS et ~~STANLEY~~<sup>SIRKAR</sup> [18] à partir de diagrammes de DEBYE-SCHERRER. Les paramètres de la maille orthorombique ont été précisés par les auteurs :  $a = 7,333$ ;  $b = 8,606$  ;  $c = 9,200$ . A partir de ces paramètres nous calculons les distances réticulaires  $d_{\text{cal}}$  que nous comparons aux valeurs mesurées.

Nous constatons une certaine concordance entre nos valeurs et celles de BISWAS et ~~STANLEY~~<sup>SIRKAR</sup>, la qualité de nos clichés ne nous permettant pas de déterminations plus précises. Nous pensons que ces clichés sont caractéristiques de la forme stable  $\alpha$ .

Pour obtenir la cristallisation du Toluène  $\beta$  nous faisons varier la température  $T_{\text{min}}$  atteinte lors du refroidissement du liquide, ce qui peut augmenter la probabilité d'apparition de cette phase. L'échantillon est alors refroidi brusquement jusqu'à une température  $T_{\text{min}}$  comprise entre  $-170^{\circ}$  et  $-140^{\circ}\text{C}$ . Le processus de réchauffement est le même que précédemment, la température atteinte étant voisine de  $-125^{\circ}\text{C}$  de façon à éviter la fusion du Toluène  $\beta$  si celui-ci était apparu par cristallisation.

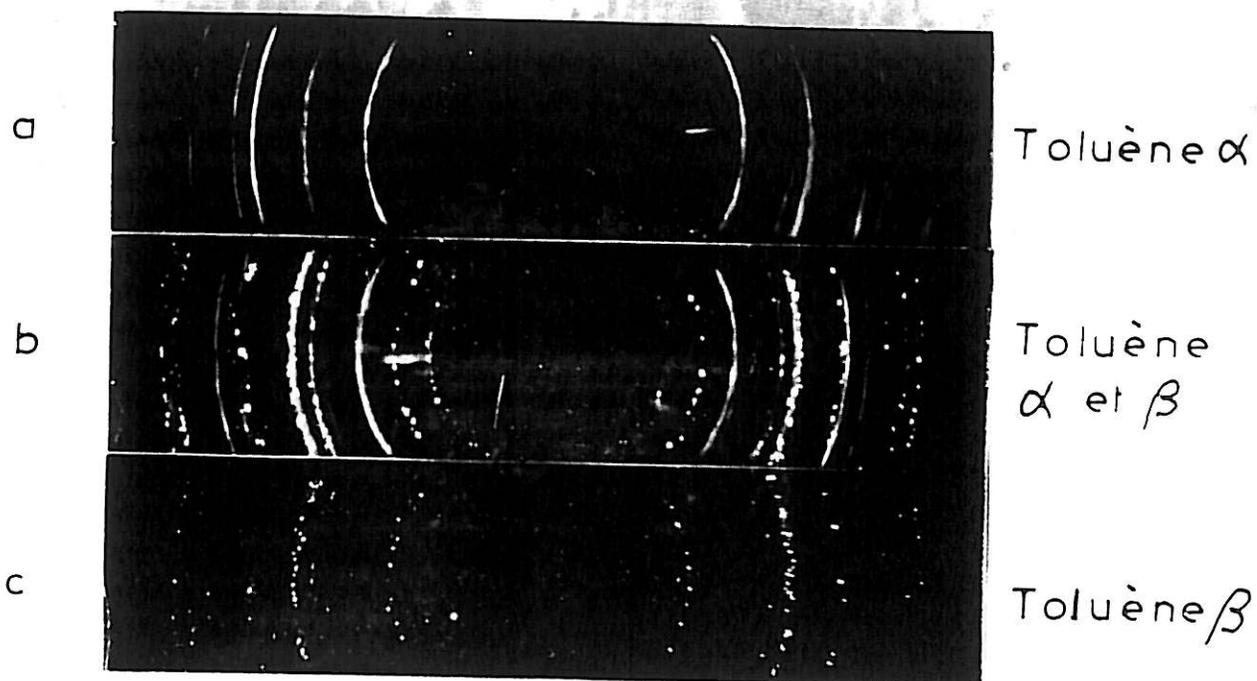
Malgré de nombreux essais les clichés obtenus sont analogues aux précédents (Fig. 12b). Cela est probablement dû au fait que la température de la chambre de diffraction ne peut pas être réglée avec une précision supérieure à 5°C.

b) Diagrammes obtenus par cristallisation de condensats.

Nous avons vu au chapitre précédent que le Toluène (B) peut cristalliser par échauffement de condensats vitreux. L'appareillage utilisé pour l'obtention de dépôts de Toluène (Chap. IV) [25] permet en introduisant un cylindre porte-film à l'intérieur de l'enceinte de condensation d'enregistrer des diagrammes de D.S sur des dépôts cristallisés. La vapeur est condensée sur un support à -190°C. une fois le dépôt formé le support est chauffé jusqu'à la température  $T_2$  (ou  $T_3$ ) à laquelle se produit la cristallisation de la phase qu'on veut identifier ; puis ramené à la température de l'azote liquide. Les cristallisations observées par A.T.D. à  $T_2$  (ou  $T_3$ ) sont irréversibles et la structure du dépôt n'est pas modifiée pendant le refroidissement. L'état cristallin obtenu à  $T_2$  (ou  $T_3$ ) est le même à -190°C, température à laquelle s'effectue le cliché.

C'est ainsi qu'un dépôt à l'état vitreux à -190°C est réchauffé jusqu'à la température  $T_3$  de cristallisation du Toluène  $\alpha$ . Avec les clichés obtenus Fig. 13 a, nous n'avons pu établir une liste convenable des distances réticulaires car le dispositif employé ne permet pas de faire un centrage précis de l'échantillon. Il sera néanmoins possible d'identifier les deux phases  $\alpha$  et (B). En effet, lorsque l'échauffement du condensat a lieu jusqu'à la température  $T_2$  de cristallisation du Toluène (B), nous obtenons des clichés du type Fig. 13b. (Nous avons vérifié après l'enregistrement de ce diagramme que le dépôt cristallise ensuite en Toluène (B) à la température  $T_3$ ). Ce cliché met en évidence deux arcs constitués de points, c'est-à-dire deux raies voisines du centre qui n'apparaissent pas sur les clichés Fig. 13a, les deux raies supplémentaires confirment l'existence d'une nouvelle forme cristalline de Toluène, métastable.

Fig: 14



Pour effectuer des mesures des distances réticulaires du Toluène  $\beta$  nous avons été conduits à utiliser une chambre plane "polaroid" placée à l'extérieur de la chambre de condensation (Fig.10), ce qui élimine les erreurs d'excentricité le long de l'axe du faisceau. Pour palier l'incertitude sur la valeur de la distance D de l'échantillon au film, on calcule D à partir des raies caractéristiques du Toluène dont les distances réticulaires sont données par BISWAS et ~~STANLEY~~ <sup>SIRKAR</sup>.

Sur le tableau 6 sont reportées les valeurs de 2D trouvées, dont la valeur moyenne est 17,5 cm.

T A B L E A U 6

Indices possibles	2l (cm)	$2D = \frac{2l}{\sin \theta}$ (cm)	$d_{exp.}$ (Å)	$d_{cal.}$ (Å)	Intensité (I)
101	4,9	17,7	5,73	5,73	F
111	5,85	17,5	4,79	4,795	f
002	6,15		4,57		m
020	6,6	17,5	4,30	4,30	F
012	7		4,05		f
021	7,3	17,5	3,90	3,90	f
120	7,7	17,45	3,70	3,70	f
200	7,95		3,65		m
112	8,15	17,5	3,56	3,56	f
121	8,5	17,5	3,45	3,45	m
022	9,45	17,5	3,14	3,14	f
003	9,70		3,07		m
I	F = Fort	m = moyen	f = faible		

En connaissant 2D il est possible de calculer pour les raies que nous observons (et que n'ont pas obtenues BISWAS et ~~STANLEY~~ <sup>SIRKAR</sup>), les distances réticulaires  $d_{exp.}$  que nous reportons sur le même tableau.

Nous remarquons une grande analogie avec les valeurs  $d_{\text{cal.}}$  de BISWAS et STAVELEY calculées avec les paramètres, bien que la raie 003 que nous obtenons ne devrait pas exister d'après les conditions d'extinction précisées par les auteurs.(Fig.I4a).

Nous avons ensuite réalisé des clichés de diffraction des rayons X lorsque le dépôt est cristallisé en Toluène (3) (Fig.I4c). Sur le Tableau 7 sont reportées les distances réticulaires de cette nouvelle forme cristalline. Notre appareillage ne permet d'enregistrer que les premières raies.

T A B L E A U 7

21	Intensité	$d_{\text{exp.}}$
3,1	m	8,74
3,9	m	7,13
6,15	m	4,57
6,6	F	4,30
7,8	m	3,70
8,15	f	3,56
8,9	f	3,31
9,5	m	3,13
9,9	m	3,02

Liste des distances réticulaires du  
Toluène (3) . .

Sur la Fig.I4b sont enregistrés des diagrammes de D S des phases  $\alpha$  et (3) après leur apparition successive dans un même dépôt. Ce cliché illustre sans équivoque l'existence d'une nouvelle forme cristalline métastable de Toluène.

### CONCLUSION

Dans ce travail nous avons voulu vérifier certains critères concernant la formation de l'état vitreux ; et la germination à partir des liquides en surfusion. Nous avons étudié particulièrement le comportement du Tellure et du Toluène qui devraient être des substances facilement vitrifiables, selon la classification de TURNBULL.

En refroidissant de très petites gouttes de Tellure à des vitesses de l'ordre de 50°C par minute, nous avons pu les conserver liquides jusqu'à 206°C en-dessous de leur point de fusion. Nous pensons avoir atteint alors les conditions de la germination homogène, ce qui exclut la possibilité d'obtenir un verre avec ces vitesses de refroidissement.

Pour voir l'influence de la vitesse de refroidissement nous avons contribué à la mise au point d'un dispositif de trempe ultra-rapide du liquide. Il se vérifie que la vitesse de refroidissement a un rôle essentiel et que l'essai de classification de TURNBULL en liquides vitrifiables ou non vitrifiables n'a pas de valeur déterminante. Par exemple nous avons pu vitrifier l'O-Crésol et l'Acétamide par trempe rapide du liquide alors que ces substances sont classées comme non vitrifiables.

Après un refroidissement lent, ou une trempe rapide du liquide d'une part, par dépôt de vapeur d'autre part, l'étude de l'évolution d'échantillons de Toluène confirme sans équivoque l'obtention de cette substance à l'état vitreux. Par échauffement des échantillons obtenus dans cet état, il se produit la cristallisation d'une forme métastable que nous avons appelé le Toluène  $\beta$  .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] HOLLIMON (J) et TURNBULL (D) - Progress in **Metal** Physics Pergamon Press, London, (1953), 4, 333-86
- [2] TURNBULL (D) et COHEN (M.H) - Modern aspect of the vitreous state. London, Butterworths, (1960), 3, 38-61.
- [3] TURNBULL (D), COHEN (M.H) - J. Chem. Phys., (1951), 34, 1.0.
- [4] DANILOV (V.I) - Structure et cristallisation des métaux, Kiev (1956).
- [5] TURNBULL et COHEN - J. Chem. Phys., (1958), 29, 1049-54.
- [6] De NORDVALL et STAVELEY - Trans. Faraday Soc., (1956), 52, 1207-15.
- [7] TURNBULL (D) - J. Chem. Phys., (1952), 20, 411.
- [8] VOLMER (B) - Kinetics der Phasenbildung, Leipzig, Steinkopf, (1939).
- [9] WACKENZIE (J.D) et SECRIST (D.R.) - **Modern** aspects of the vitreous state, London, Butterworths, (1960).
- [10] JUVEZ (P) - Progress in solid state chem., (1967), Vol.3, 8, 377-405.
- [11] TEVEBAUCH et CAIRNS - J. Chem. Eng. Data, (1964), 9, 172
- [12] CHANEY et BABB - J. Chem. Phys., (1964), 43, 2, 107.
- [13] RIKOHIRUNA et STISHOV - Soviet Phys. JETP, (1963), 16, 1639.
- [14] KENNEDY et NEWTON - Solid under pressure, Mc Graw Hill, New York, (1963), 163-174.
- [15] CLEMENT, COHEN et KENNEDY, J. Phys. Solids, (1966), 27, 171-177.
- [16] BRADLEY - Phil. Mag., (1924), 48, 477.
- [17] BOSIO (L) - Thèse d'Etat, (1965), **Met.** Corr. Ind., N° 483, 421 ; N° 484, 451.
- [18] DISNAS et SIRKAR - Indian J. Phys., (1957), 31, 141-5.
- [19] PIETROKOVSKI (P) - J. Scient. Inst., (1962), 34, 445.
- [20] DIXMIER et GUINIER - Mémoires Scientifiques - Rev. Métal. (1967), LXIV, N°1.

[21] PRADECKI, PAUL; MULLENDRE et GRANT - Trans. Nat. Soc. AINE, (1965), 233, 1581.

[22] POULLE (J) - Thèse 3e Cycle, Paris (1967).

[23] DEFRAIN (A), N.T. LINH, POULLE (J) - J. Chem. Phys. (à l'impression).

[24] VUILLARD (G) - Publ. Soc. de l'Université d'Alger, (1957), III, N°1, 43.

[25] DEFRAIN (A), LINH (N.T.) - C.R. Acad. Sc. Paris, (1966), 263, 1336-9

[26] MARTIN (G) - Thèse d'Etat, (1966) - Université de Rennes.

[27] KICHNER- Z. Phys., (1932), 76, 589.

[28] DANCEA - TEODURESU et CRISTEA - Kristallog., (1962), 7, 560-2.

[29] GHELIN (B) - Handbuch der anorg. Chem. Aufl., (1953), N°10, teil A.

[30] STUKE et KELLER - Phys. Status Solidi, (1965), 8, 3, 831-40.

[31] DEFRAIN (A) - Thèse d'Etat Paris, (1960), Mat. Corr. Ind., N°177, 175.

REVUE

REVUE  
 DE  
 PHYSIQUE  
 CHIMIE  
 DE  
 LA  
 TERRE  
 ET  
 DE  
 L'ATMOSPHERE  
 N° 177  
 1965

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur H. CURIEN, Directeur du 3e Cycle de Cristallographie-Minéralogie pour l'enseignement dont j'ai bénéficié ces deux dernières années.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à la Faculté des Sciences de Paris, dirigé par Monsieur I. EPELBOIN, qui m'a proposé ce sujet et que je remercie pour ses précieux conseils.

Que Monsieur A. DEFRAIN, Maître de Recherche au C.N.R.S. qui a mis à ma disposition l'appareillage de trempe ultra-rapide qu'il avait conçu et qui m'a constamment guidé, soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur L. BOSIO, Chargé de Recherche dont l'aide journalière m'a été précieuse, ainsi que Monsieur N.T. LINH, Attaché de Recherche, pour l'utilisation de la chambre de condensation de la vapeur qu'il a mise au point, et pour de fructueuses discussions sur l'ensemble de mon travail.

Je remercie Monsieur J. VIDAL, Ingénieur au C.N.R.S. pour la résolution de problèmes techniques délicats et Mademoiselle J. POULLE, Assistante, pour sa collaboration, ainsi que tous les chercheurs et techniciens qui m'ont aidé efficacement.