

2- Révolution dans les Phénomènes de Nucléation : Transition du 1^{er} ordre et surchauffe de la phase verre au-dessus de T_m

Robert F. Tournier^{ab}

- a- Univ. Grenoble Alpes, Inst. Néel, F-38042, Grenoble cedex 9, France,
b- CNRS, inst. Néel, F-38042, Grenoble cedex 9, France,

*robert.tournier@neel.cnrs.fr

L'équation classique complète de la nucléation [1] prévoit, non seulement l'existence de germes de nucléation au-dessus de la température de fusion T_m mais aussi la fusion endothermique de toute phase surchauffée au-delà de sa température de formation. Un cristal surchauffé et protégé contre la fusion de surface, fond à une température très supérieure à T_m . L'existence d'une température de surchauffe T_{n+} de la phase vitreuse doit être envisagée si sa formation est accompagnée par une transition du 1^{er} ordre (un peu cachée et spéciale [2]) [3]. Cet exposé a pour objectif de démontrer l'existence de ces deux phénomènes dans des alliages liquides et des verres surchauffés avec deux exemples : $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vit 1) et l'eau amorphe.

Un taux de surfusion critique est relié à un taux de surchauffe critique des alliages liquides : $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ (Vit 105) [4] and Co-B [5] au-dessus de leur température de cristallisation. Une faible chaleur latente est aussi détectée pour Co-B et $Fe_{71.2}B_{24}Y_{4.8}Nb_4$ [6]. Il s'agit, dans ces deux cas, de la température de fusion T_{n+} de germes de nucléation de la phase vitreuse. Pour observer une transition complète, il faut partir du verre et chauffer le liquide au-dessus de T_m sans le cristalliser. Une fusion de $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (Vit 1) est alors observée et accompagnée par la chaleur latente prédite à T_{n+} [4,7]. La transition du 1^{er} ordre à $T_{K2} = 601$ K en dessous de $T_g = 625$ K augmente la température de Kauzmann de $T_{K1} = 519$ K à $T_{K2} = 601$ K parce que l'enthalpie irréversible de la phase vitreuse disparaît au-dessus de T_m . La température de Kauzmann (116 K) de l'eau amorphe ne change pas car la transition du 1^{er} ordre se produit à $T_{LL} = 228.5$ K. La chaleur latente devrait être exothermique au cours du refroidissement à travers le no man's land et égale à $2222 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ tandis qu'elle est quasiment nulle au cours du chauffage à cause de la contribution de la phase amorphe (de signe contraire) à $T_{LL} = 228.5$ K au-dessus de $T_g = 136.6$ K [8-10]. Le calcul des températures T_{K1} et T_{K2} montre que la transition du 1^{er} ordre devrait exister dans la plupart des verres. Il faut donc rechercher une température de fusion au-dessus de T_m .

[1] R.F. Tournier, JMC2018, Compléter l'équation classique de la nucléation et prédire les propriétés thermodynamiques des verres.

[2] T. Kirpatrick, D. Thirumalai, Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 939 (1985).

[3] R.F. Tournier, Chem. Phys. Lett. **665**, 64-70 (2016).

[4] S. Mukherjee, Z. Zhou, J. Schroers, W.L. Johnson, and W.K. Rhim, Appl. Phys. Lett. **84**, 5010-5012 (2004).

[5] Y. He, J. Li, J. Wang, H. Kou, E. Beaunon. Appl. Phys. A. **123**, 391 (2017).

[6] Q. Hu, H.C Sheng, M.W. Fu, X.R. Zeng, J. Mat. Sci. **49**, 6900-6006 (2014).

[7] S. Wei, F. Yang, J. Bednarcik, I. Kaban, O. Shuleshova, A. Meyer & R. Busch, Nature Commun. **4**, 2083 (2013).

[8] R.F. Tournier, Chem. Phys. **500**, 45-53 (2018).

[9] M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, A. Nagoe, Chem. Asian J. **2**, 514 (2007).

[10] S. Maruyama, K. Wakabayashi, and M. Oguni, AIP Conf. Proc. **708**, 675 (2004).