

## ANALYSE THERMIQUE DES ALLIAGES AMORPHES DE Ni-P ET Ni-B

J. FLÉCHON, F. A. KUHNAST, F. MACHIZAUD, \*B. AUGIN et \*A. DEFRESNE

Laboratoire de Physique des Dépôts Métalliques, Université de Nancy I; \*Service de Chimie  
Physique, C E A Saclay, France

(Reçu le 28 mai 1977)

The nickel-phosphorus and nickel-boron alloys prepared for oxidation-reduction in the liquid phase are amorphous or perfectly crystallized in their initial form. An atomic diffusion precedes the crystallization of nickel, nickel phosphides or nickel borides in the course of appropriate thermal treatment. The different stages of the structural development of the alloys were followed by DTA and X-ray diffraction. The changes in the electrical conductivities of the same alloys as a function of linearly increasing temperature confirmed the results obtained with the aid of DTA and X-ray diffraction.

Les dépôts chimiques de métaux représentent une méthode élégante et peu coûteuse d'obtention d'alliages amorphes [1–5].

Nous préparons au laboratoire par oxydo-réduction en phase liquide des dépôts d'alliages binaires Ni-P (6 à 25% de phosphore en atomes) et Ni-B (29 et 33.5% de bore) pulvérulents ou sous forme de films minces.

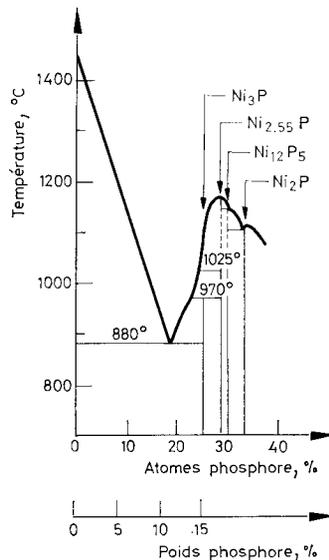


Fig. 1. Diagramme d'équilibre thermique Ni-P

D'après le diagramme d'équilibre Ni-P [6] (fig. 1) l'eutectique Ni, Ni<sub>3</sub>P se situe à 19 % de P, les alliages Ni-P étudiés sont donc soit hypo- soit hypereutectiques. Il en est de même pour les alliages Ni-B à 29 et 33,5 %; l'eutectique Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B étant à 31 % de B [7] (fig. 2). Il doit en résulter des cinétiques en phase solide différentes au cours d'un traitement thermique donné: ce processus provoque une diffusion d'atomes préparant la cristallisation de la matrice.

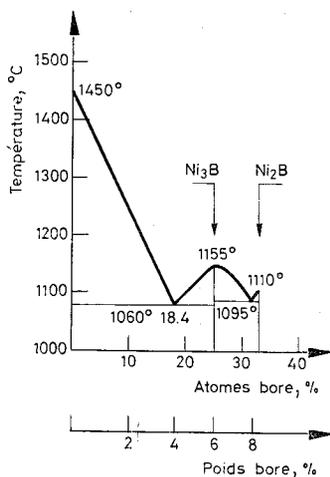


Fig. 2. Diagramme d'équilibre thermique Ni-B

### Appareillage et étude expérimentale

Deux appareils du Service de Chimie Physique au C E A Saclay ont été simultanément utilisés: un analyseur thermique différentiel Linseis (ATD), un microcalorimètre différentiel Barberi (MCB).

#### a) ATD Linseis:

L'appareil peut travailler dans une plage de température de l'ambiante à 1550°. L'échantillon *E* de 20 à 50 mg est placé dans un creuset de céramique oxydée (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ainsi qu'une substance témoin *T*, de même masse, disposée dans un creuset identique. L'écart de température entre *E* et *T* est mesuré par des thermocouples Pt-Pt/Rh.

L'identité des capacités calorifiques  $C_{PE}$  et  $C_{PT}$  de *E* et *T* est testée afin de définir la ligne de base de l'appareil. Le témoin de même nature que l'échantillon a été préalablement porté à sa température d'équilibre finale. L'expérience a montré que  $C_{PT}$  est voisin de  $C_{PE}$ .

Sous ces réserves, l'ATD Linseis est particulièrement bien adaptée à la détermination des températures d'apparition et de disparition d'une perturbation quelconque caractérisée par un effet thermique.

## b) MCB:

Dans cet appareil de type classique deux cellules de mesure en monel reçoivent l'une l'échantillon de 20 à 50 mg, l'autre le témoin. Elles sont entourées de 78 thermocouples Ni-Cr, constantan permettant de détecter 1 mW par une tension de 60  $\mu$ V. Un four extérieur permet de porter l'ensemble de 20° à 550°.

Ce dispositif permet de compléter les renseignements recueillis par ATD car, si les points caractéristiques d'une perturbation thermique sont moins bien connus, les quantités de chaleur mises en jeu sont convenablement déterminées (précision supérieure à 1%).

Dans les deux cas, l'échantillon et le témoin sont placés dans les puits laboratoires sous vide préliminaire de 0.8 Torr durant 30 minutes. Une circulation d'argon bulle à bulle dans 1 cm d'huile balaye l'échantillon pendant toute la durée de l'essai. Deux montées linéaires successives en température, conduites dans des conditions identiques permettent, la première, de suivre par enregistrement continu les phénomènes thermiques recherchés, et la seconde, de définir la ligne de base.

Afin d'examiner des effets possibles d'hystérèse, les vitesses de chauffe suivantes ont été utilisées: 1, 2, 5, 10, 20°/mn.

### Résultats

L'ATD a porté sur les dépôts pulvérulents de Ni-P et Ni-B dont une étude aux rayons X (fig. 3-4) a montré qu'ils présentaient les caractères de l'état amorphe ou imparfaitement cristallisé.

Les montées linéaires en température doivent provoquer une restructuration de ces substances qui vont évoluer vers des formes plus stables que celles obtenues à l'issue de leur préparation:

- d'abord dans le domaine amorphe où les effets thermiques sont faibles,
- puis dans le domaine cristallin où les quantités de chaleur associées au changement de phase sont beaucoup plus importantes.

D'après Kissinger [8, 9] la plupart des transformations physiques ou chimiques en phase solide ou entre solide et gaz sont convenablement décrites par une loi exprimant la vitesse de transformation qui s'écrit:

$$\frac{dx}{dt} = C_0(1-x)^n e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1)$$

$k_B$ : cste de Boltzmann

Les paramètres cinétiques qui figurent dans cette relation:  $n$  ordre de la transformation,  $E$  énergie d'activation apparente,  $C_0$  facteur de fréquence, caractérisent essentiellement un processus hétérogène complexe et non la transformation proprement dite.

Dès que se modifie la température la vitesse devient fonction des deux variables  $T$  et  $t$ .

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \cdot \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (2)$$

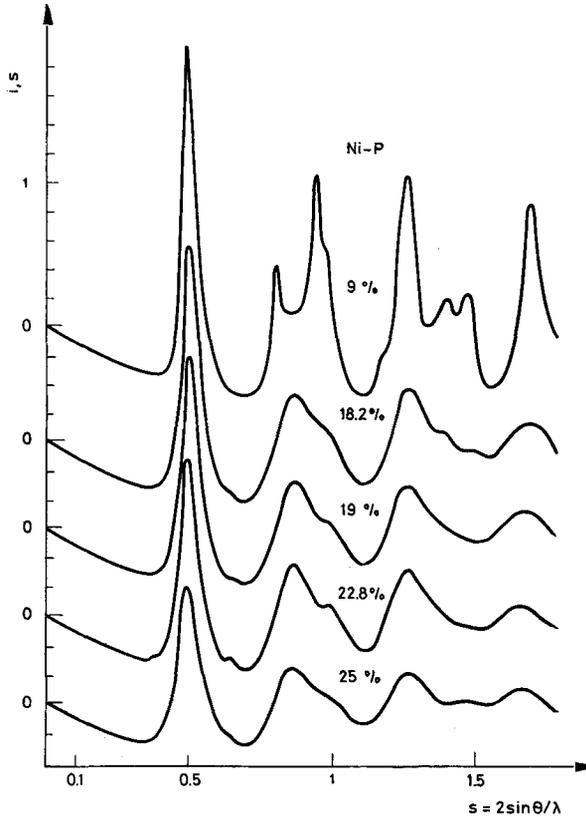


Fig. 3. Fonctions d'interférences de l'alliage Ni-P

Deux types d'expériences se révèlent nécessaires:

- Echantillons différents: influence de la composition.
- Echantillons identiques: influence de la vitesse de chauffe.

a) Influence de la composition: repérage des phénomènes caractérisant les modifications du matériau pour différents teneurs en métalloïde et pour une vitesse de chauffe donnée:

$$\frac{dT}{dt} = 2^\circ/\text{mn}$$

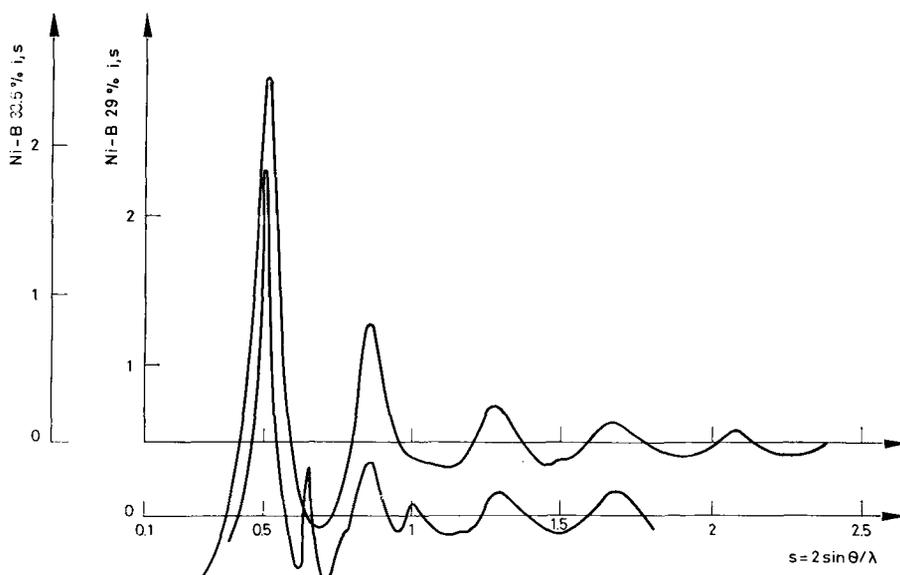


Fig. 4. Fonctions d'interférences de l'alliage Ni-B

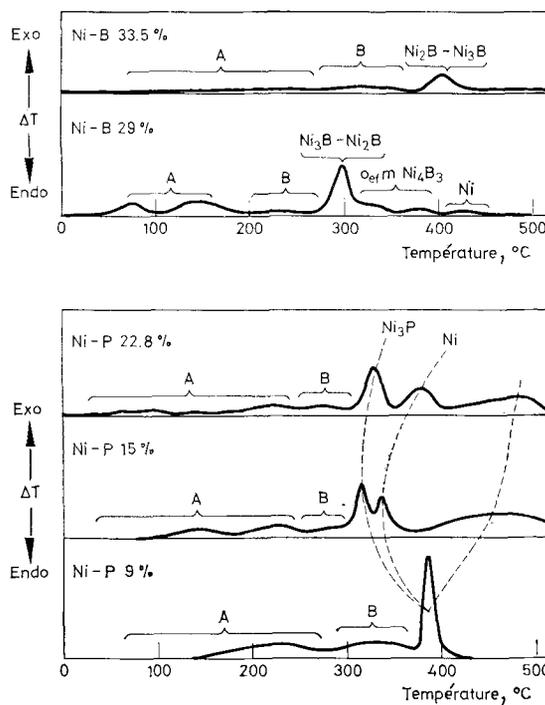


Fig. 5. Courbes ATD des alliages Ni-B, Ni-P (vitesse de chauffage: 2°/mn). Influence de la composition

Pour les deux groupes de dépôts l'allure qualitative est analogue: tous les phénomènes sont exothermiques (fig. 5):

– de l'ambiante à 300° les dégagements de chaleur observés sont étalés et faiblement marqués, l'alliage conserve les caractères de l'état amorphe ou imparfaitement cristallisé: (domaines de diffusion atomique *A* et de précipitation *B*),

– de 300° à 400° les pics correspondent à la précipitation des nouvelles phases sont bien différenciés,

– de 400° à 500° la transformation exothermique est associée à une croissance progressive des cristaux dans un large domaine de température.

L'effet de composition est surtout visible au-delà de 300°: l'examen aux rayons X [3, 5, 10, 11] de substances traitées dans des conditions thermiques semblables permet d'identifier tous les domaines de l'analyse thermique différentielle et les phases apparues à la cristallisation (fig. 5, 6, 7):

– alliage Ni-B à 29%: nous observons à 270° les borures  $\text{Ni}_3\text{B}$  et  $\text{Ni}_2\text{B}$ ; à 380°  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$ , *o* et *m*  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ; à 420°  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$  et Ni après disparition des borures  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ .

– alliage Ni-B à 33%: les raies du borure  $\text{Ni}_2\text{B}$  apparaissent plus intenses que celles de  $\text{Ni}_3\text{B}$  et de  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ .

Bien que le point figuratif de ce pourcentage dans le diagramme d'équilibre soit situé légèrement au-delà de la composition de  $\text{Ni}_2\text{B}$ , la présence de  $\text{Ni}_3\text{B}$  est expliquée par celles des borures  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ .

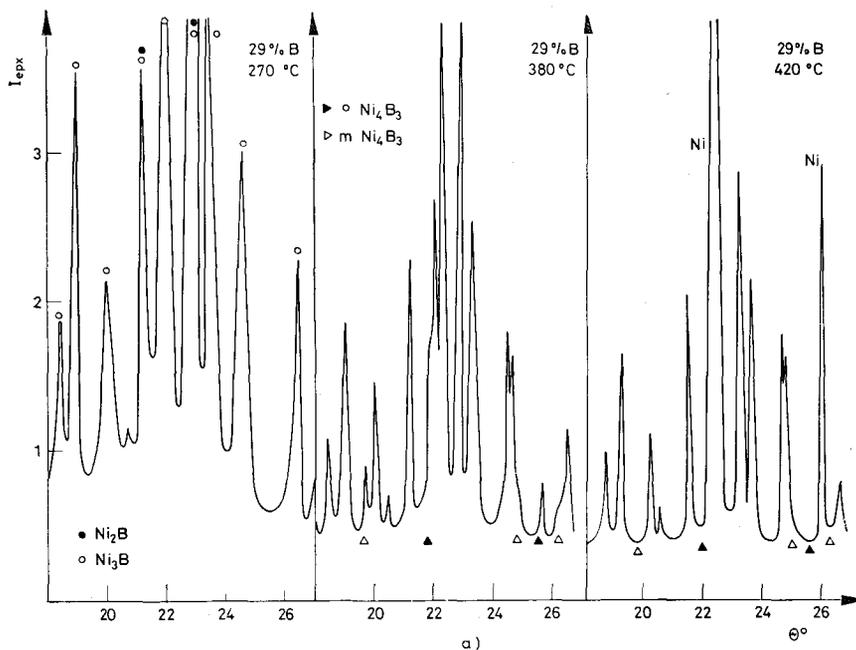
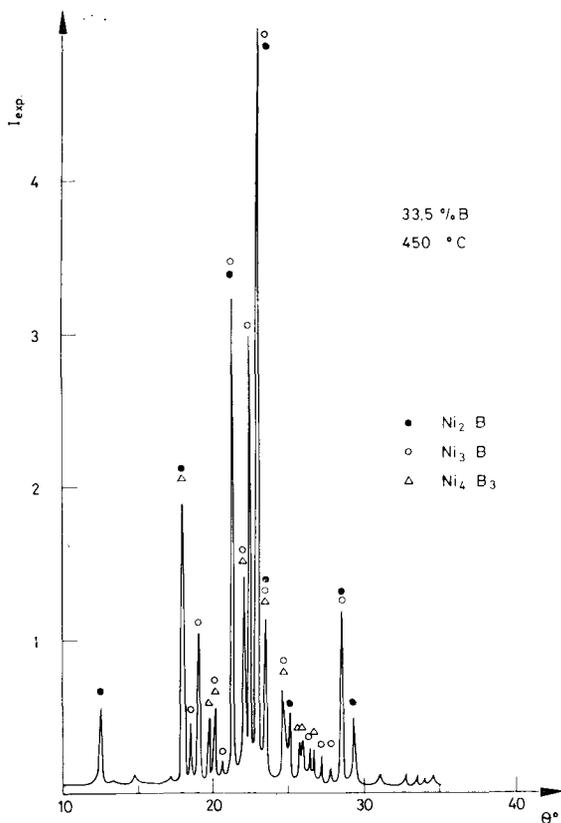


Fig. 6. Diagrammes de diffraction de l'alliage Ni-B. a) Alliage 29% B.

— alliage Ni-P: le phosphore  $\text{Ni}_3\text{P}$  précipite avant le nickel, la composition influe surtout sur la position du pic d'ATD relatif à la cristallisation du nickel.

Par ailleurs la création progressive d'ordre dans le matériau entraîne une croissance de sa conductivité électrique. Des films d'alliage obtenus dans les mêmes conditions que les poudres sont soumis, sous vide classique ( $10^{-6}$  torr), à des montées linéaires en température en enregistrant leur résistance. Les diagrammes obtenus (fig. 8) s'accordent convenablement avec les études thermiques: les mêmes domaines de transformation sont visibles, peu marqués avant et après la brusque variation de résistivité due à la précipitation des phases cristallines à  $400^\circ$  pour l'alliage Ni-B et à  $330^\circ$  pour l'alliage Ni-P.

b) Echantillons de même composition. Influence de la vitesse de chauffe sur l'aspect général des courbes ATD et sur la valeur des températures associées aux transformations.



b)  
b) Alliage 33.5%B

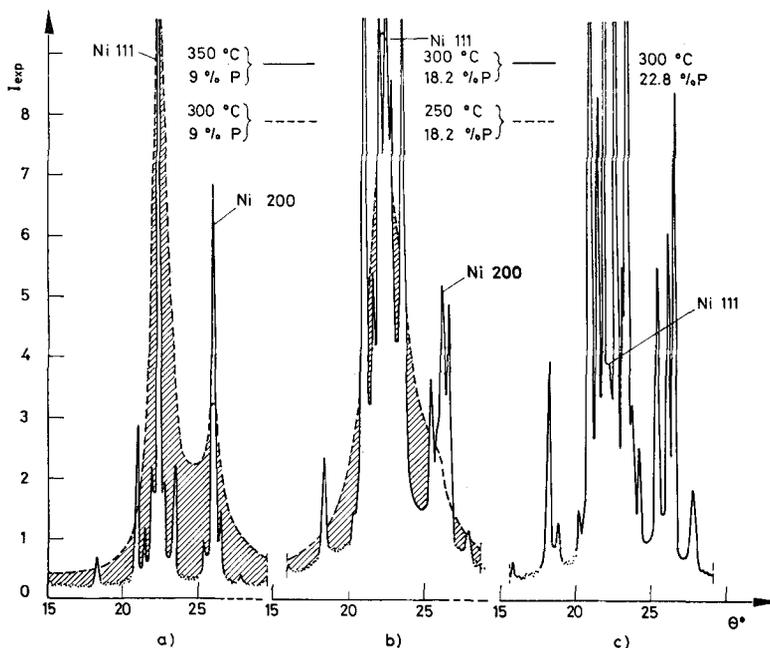


Fig. 7. Diagrammes de diffraction de l'alliage Ni-P. a) Alliage 9% P. b) Alliage 18.2% P. c) Alliage 22.8% P

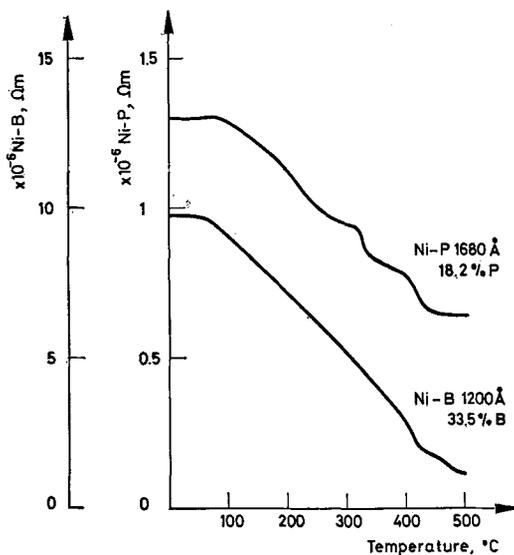


Fig. 8. Influence de la température de recuit sur la résistivité des lames minces de Ni-B et Ni-P (vitesse de chauffe: 2°/mn)

Dans l'expression de la vitesse (2) le second terme devient prédominant et des changements structurels de même nature se produisent à des températures de plus en plus élevées caractérisant un phénomène d'hystérèse très marqué à la précipitation des phases: la figure (9) montre comment se modifie la température  $T_m$  du maximum du pic de cristallisation avec la vitesse de chauffe.

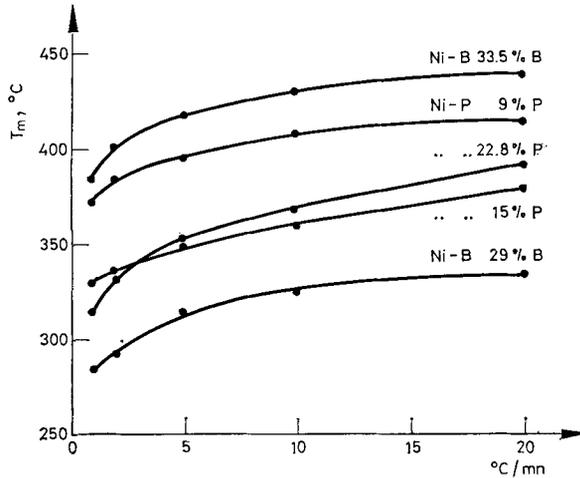


Fig. 9. Influence de la vitesse de chauffage sur la température de cristallisation des alliages Ni-B, Ni-P

D'après Kissinger [9]:

$$\frac{E \left( \frac{dT}{dt} \right)}{k_B T_m^2} = n C_0 (1-x)^{n-1} e^{-\frac{E}{k_B T_m}}$$

ce qui, en utilisant l'approximation de Murray et White [12], conduit à une expression indépendante de l'ordre de la transformation soit:

$$\frac{E \left( \frac{dT}{dt} \right)}{k_B T_m^2} = C_0 e^{-\frac{E}{k_B T_m}} \quad (3)$$

Soit en différentiant:

$$-\frac{E}{k_B} = \frac{d \left[ \text{Log} \left( \frac{dT}{T_m^2} \right) \right]}{d \left( \frac{1}{T_m} \right)} \quad (4)$$

Si le phénomène d'hystérèse obéit à cette loi, l'énergie d'activation apparente  $E$  sera obtenue en portant:

$$\text{Log} \left( \frac{dT}{dt} \right) \text{ en fonction de } \frac{1}{T_m}$$

(fig. 10).  $E$  déterminé, la relation (3) nous permet de calculer le facteur de fréquence  $C_0$ .

Les enthalpies de cristallisation sont déterminées au microcalorimètre, (Tableau 1).

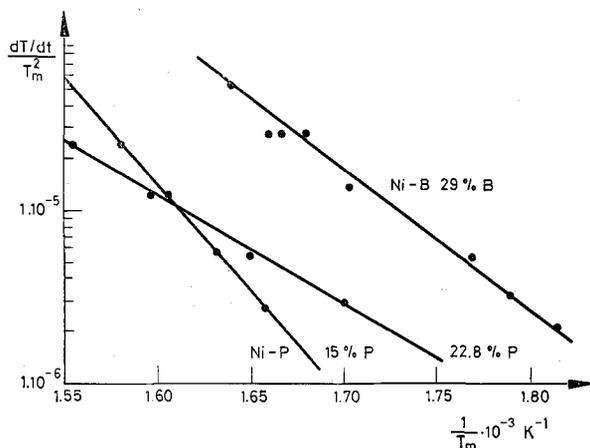


Fig. 10. Détermination de l'énergie d'activation apparente de cristallisation:

$$\log \frac{dT/dt}{T_m^2} = f \left( \frac{1}{T_m} \right)$$

Tableau 1

Alliage	Ni-B		Ni-P		
	29%	33.5%	9%	15%	22.8%
$E$ eV/at	1.63	2.00	3.3	2.36	1.37
$C_0 s^{-1}$	$4.95 \cdot 10^{11}$	$1.88 \cdot 10^{12}$	$4.57 \cdot 10^{22}$	$7.5 \cdot 10^{16}$	$4.02 \cdot 10^8$
$H$ j/g	54.48	85.6	39.8	60.14	

Chen [13] note une corrélation entre la valeur de  $E$  des verres métalliques et leur stabilité,  $E$  s'élève d'autant plus que la stabilité est grande.

La poudre à 33.5% de bore correspondant sensiblement à la composition  $Ni_2B$  apparaît plus stable que celle à 29%. Par contre l'alliage à 9% de P le moins riche en métalloïde, dont la structure conserve un caractère C.f.C. assez marqué [3] serait le plus stable.

### Conclusion

L'ATD et la microcalorimétrie représentent des méthodes particulièrement sensibles pour l'étude des transferts de phase dans des échantillons de masse réduite. L'interprétation des résultats exige des investigations simultanées dont la finesse leur soit comparable. L'évolution des résistivités dépend étroitement de l'ordre créé dans la matrice. Elle est également caractérisée par une énergie d'activation apparente que nous nous proposons de comparer à celle des phénomènes thermiques. L'évolution structurale aux rayons X des amorphes n'est réellement significative qu'au moment de la cristallisation où elle permet de définir les phases apparues. Elle reflète assez peu les diffusions qui la préparent.

### Bibliographie

1. A. BRENNER et G. E. RIEDEL, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 37 (1946) 1.
2. J. FLÉCHON, thèse Nancy, 1960.
3. F. MACHIZAUD, thèse Nancy, 1973.
4. Brit. Patent, du Pont de Nemours Juin 1960, p. 836.
5. F. A. KUHNAST, Doctorat de Spécialité, Nancy, 1971.
6. E. LARSSON, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1964) 335.
7. Constitution of Binary alloys, R. P. ELLIOTT, (1965), p. 127.
8. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
9. L'analyse thermique. A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, Gauthiers-Villars, 1972, tome 2, p. 454.
10. F. MACHIZAUD, F. A. KUHNAST et J. FLÉCHON, *J. Phys.*, 36 (1975) C2-83.
11. J. FLÉCHON et F. A. KUHNAST, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 274 (1972) 707.
12. P. MURRAY et J. WHITE, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 54 (1955) 151.
13. H. S. CHEN, *Appl. Phys. Lett.*, 29 (1976) 12.

RÉSUMÉ. Les alliages de nickel-phosphore et de nickel-bore préparés pour oxydo-réduction en phase liquide sont dans leur état initial amorphes ou imparfaitement cristallisés.

Au cours d'un traitement thermique approprié, une diffusion atomique précède la cristallisation du nickel, des phosphures ou des borures de nickel.

Les différentes étapes de l'évolution structurale des alliages sont suivies par ATD et par diffraction X.

L'évolution de la résistivité électrique de ces mêmes alliages, au cours de montées linéaires en température, confirme les résultats obtenus par ATD et diffraction X.

ZUSAMMENFASSUNG — Die für Oxydoreduktionszwecke in flüssiger Phase hergestellten Nickel-Phosphor und Nickel-Bor Legierungen sind in ihrem Ausgangszustand amorph oder teilkristallin.

Im Laufe einer geeigneten thermischen Behandlung geht der Kristallisation des Nickels, der Nickelphosphide und Nickelboride eine atomare Diffusion voraus.

Die verschiedenen Stufen der strukturellen Entwicklung der Legierungen werden mittels DTA und Röntgendiffraktion verfolgt.

Die Verfolgung des elektrischen Widerstands der Legierungen bei linearen Temperaturanstiegen bestätigt die mittels DTA und Röntgendiffraktionen erhaltenen Ergebnisse.

Резюме — Никель-фосфор и никелвор сплавы, полученные для окисления-восстановления в жидкой фазе, являются аморфными или фактически кристаллизуются в своей первоначальной форме. Атомная диффузия предшествует кристаллизации никеля, фосфида никеля или борида никеля во время соответствующей термической обработки. Различные стадии структурного развития сплавов были прослежены с помощью ДТА и метода рентгеновской дифракции. Изменение электропроводности этих сплавов в зависимости от линейно-увеличивающейся температуры, подтверждает результаты, полученные с помощью ДТА и рентгеновской дифракции.