HAL
open science

# Différences observées dans l'alliage métallique amorphe Cu-Zr selon son mode d'élaboration

A.M. Flank, Mireille L. Harmelin-Vivien, M. Jaulin, A. Naudon

## To cite this version:

A.M. Flank, Mireille L. Harmelin-Vivien, M. Jaulin, A. Naudon. Différences observées dans l'alliage métallique amorphe Cu-Zr selon son mode d'élaboration. Revue de Physique Appliquée, 1980, 15 (9), pp.1427-1433. 10.1051/rphysap:019800015090142700 . jpa-00244866

**HAL Id: jpa-00244866**

**https://hal.science/jpa-00244866**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

*Revue Phys. Appl.* **15** (1980) 1427-1433



Classification
*Physics Abstracts*
61.40

# Différences observées dans l'alliage métallique amorphe Cu-Zr selon son mode d'élaboration

A. M. Flank (*), M. Harmelin (**), M. Jaulin (*), et A. Naudon (*)

(*) Laboratoire de Métallurgie Physique, 40, av. du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers, France
(**) C.N.R.S., Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, 15, rue G. Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine, France

(*Reçu le 18 mars 1980, révisé le 22 mai 1980, accepté le 29 mai 1980*)

**Résumé.** — Nous avons comparé des alliages $Cu_{66}Zr_{34}$ amorphes obtenus par deux modes d'élaboration différents : la pulvérisation cathodique et la trempe à partir du liquide. Les méthodes expérimentales utilisées sont d'une part l'analyse thermique différentielle qui détermine la stabilité thermique de l'alliage amorphe et, d'autre part, la diffusion des rayons X entre l'origine angulaire et $k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = 6{,}25$ Å$^{-1}$ à l'aide d'un détecteur à localisation. Cette dernière méthode, grâce à un dispositif spécial que nous avons réalisé, permet d'avoir *in situ* des informations sur la structure atomique à moyenne distance, sur les fluctuations de concentration et sur les distances atomiques. Les différences observées sur l'alliage Cu-Zr obtenu par les méthodes citées sont importantes et l'on peut dire que l'alliage métallique amorphe obtenu par trempe de l'état liquide est de bien meilleure homogénéité que celui obtenu par pulvérisation cathodique.

**Abstract.** — Amorphous $Cu_{66}Zr_{34}$ alloys prepared by two different techniques, i.e. rapid quenching from the liquid state or sputtering, have been compared. We used calorimetric measurements and the scattering of X-rays. The X-ray scattering of these samples has been studied between the origin and $k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = 6.25$ Å$^{-1}$, including the small-angle region and the first diffraction halo characteristic of non-crystalline materials. The scattered intensities were recorded by means of a position-sensitive proportional counter. The high sensitivity of this technique allows *in situ* measurements and provides in a short time informations about heterogeneities, fluctuations and atomic distances.
The differences observed on Cu-Zr amorphous alloys obtained by these two different techniques are important, leading to the conclusion that the splat-quenched alloy is a more homogeneous material than the sputtered one.

1. **Introduction.** — Il existe plusieurs modes d'élaboration d'alliages métalliques tels que la co-évaporation, la pulvérisation cathodique et la trempe du liquide pour ne citer que les trois principaux.

La co-évaporation, si elle permet d'obtenir de très nombreux systèmes amorphes, nécessite le contrôle du flux des deux espèces atomiques pour avoir une composition bien définie. Cette méthode a le désavantage de conduire, dans la plupart des cas, à une microstructure anisotrope [1].

La pulvérisation cathodique (sputtering) permet de faire de nombreux alliages amorphes. Il faut d'abord élaborer un alliage mère cristallisé constituant la cible et le bombarder ensuite avec des ions accélérés à partir d'un plasma gazeux. Mais cette méthode donne souvent des gaz occlus (l'argon) avec des trous dans l'échantillon.

Enfin, la trempe à partir de l'état liquide, qui peut être de différents types : marteau-enclume, pistons, rouleaux, méthode de la roue, ne permet d'obtenir des alliages amorphes que dans un certain nombre de systèmes et dans un domaine plus restreint de concentration. Mais elle réussit bien dans le cas des alliages métalliques car on peut facilement évacuer la chaleur.

Le fait que des verres métalliques puissent être élaborés de différentes façons a pour conséquence que leur structure peut dépendre du mode de fabrication. Si tel est le cas, leurs propriétés physiques seront différentes selon leur dépendance avec la structure de l'alliage comme l'a précisé Dixmier [2]. Ce problème soulève des questions et parfois des controverses ; par exemple, quelle est la cause de la fragilité des verres métalliques quand ils ne sont pas élaborés par trempe du liquide et de leur bonne ductilité dans le cas contraire [3] ? Quelle est l'influence de l'oxygène sur les propriétés de l'alliage Cu-Zr [4] ? Quelle est l'influence des impuretés en général et des *défauts*

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:019800015090142700

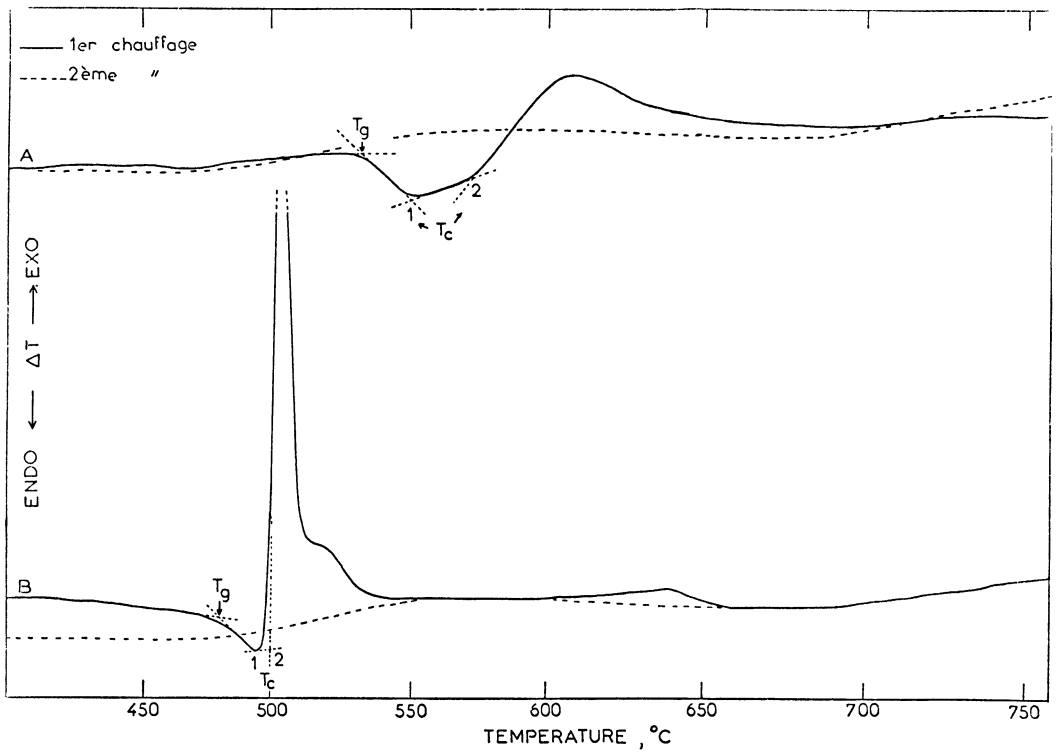


Fig. 1. — Courbes d'ATD de l'alliage amorphe $Cu_{66}Zr_{34}$ élaboré soit par pulvérisation cathodique (A), soit par hypertrempe depuis l'état liquide (méthode de la roue) (B). Vitesse de chauffage : 10 °C.min.$^{-1}$, prise d'essai : 5 mg, atmosphère : argon purifié.

[DTA curves of the $Cu_{66}Zr_{34}$ amorphous alloy prepared by sputtering (A) or by melt spinning from the liquid state (B). Heating rate : 10 °C.min.$^{-1}$; sample weight : 5 mg; atmosphere : purified argon.]

dans les amorphes ? Peut-on définir la *qualité* d'un amorphe et dépend-elle de son mode d'élaboration ? Ces questions sont d'actualité et ont été posées récemment à Grenoble ([1]).

Dans le présent article, nous comparons des échantillons du système Cu-Zr de composition $Cu_{66}Zr_{34}$ élaborés par pulvérisation cathodique ou par trempe de l'état liquide (méthode de la roue, c'est-à-dire contact d'un jet liquide avec une roue en cuivre tournant à grande vitesse, sous jet d'hélium).

2. **Etude par analyse thermique différentielle (ATD).** — Le dispositif d'ATD et la technique suivie pour réaliser son étalonnage calorimétrique ont déjà été décrits ailleurs [5]. Une tête de mesure SETARAM de type semi-micro « MS » est utilisée. Le chauffage, sous balayage d'argon pur, s'effectue à une vitesse de 10 °C.min.$^{-1}$. Les prises d'essai sont voisines de 5 mg.

La méthode de détermination des températures de transition vitreuse ($T_g$) et de cristallisation ($T_c$) est indiquée sur la figure 1 qui montre les courbes ATD obtenues avec les alliages amorphes $Cu_{66}Zr_{34}$ élaborés soit par pulvérisation cathodique (A), soit par trempe du liquide (B). La forme particulière du pic exothermique nécessite de repérer la cristallisation par deux températures : $T_{c_1}$, celle du seuil de détection du phénomène exothermique et $T_{c_2}$, celle définie par extrapolation, à laquelle la vitesse de cristallisation augmente. Ces températures sont communiquées à $\pm$ 3° près.

Le tableau I donne les températures $T_g$ et $T_c$ des deux alliages (A) et (B) ainsi que l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_c$ de l'alliage (B) déterminée par l'aire intégrée du pic exothermique. En effet, pour l'alliage (A), la détermination de $\Delta H_c$ a été impossible, en

Tableau I. — *Valeurs de la température de transition vitreuse $T_g$, de cristallisation $T_c$ et de l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_c$ des alliages amorphes* $Cu_{66}Zr_{34}$ *élaborés par pulvérisation cathodique* (A) *et par hypertrempe depuis l'état liquide* (B).

[Values of the glass transition temperature $T_g$, crystallization temperature $T_c$ and crystallization enthalpy of $Cu_{66}Zr_{34}$ amorphous alloys prepared by sputtering (A) or melt spinning (B).]

| ALLIAGE | $T_g$ (°C) | $T_{c1}$ (°C) | $T_{c2}$ (°C) | $\Delta H_c$ cal.mol.$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| (A) | 532 | 545 | 570 | - |
| (B) | 476 | 496 | 502 | 857 |
| d'après [9] | 489,5 | - | 515,5 | 884 |

([1]) Réunion de la R.C.P. *Liquides et Amorphes*, Grenoble 15-16 oct. 1979.

raison de l'étalement du pic de cristallisation et de la difficulté de définir la ligne de base. Les valeurs obtenues par A. J. Kerns [6] sur un alliage amorphe de même composition, élaboré par *splat cooling* sont rappelées.

Les courbes ATD de la figure 1 mettent en évidence des différences très importantes dans l'évolution thermique des alliages amorphes en fonction de leur mode d'élaboration :

— d'une part, les températures $T_g$ et $T_c$ de l'alliage (A) sont supérieures à celles de l'alliage (B) d'environ 50 °C ;

— d'autre part, la forme du pic exothermique de cristallisation de l'alliage amorphe (A) est totalement différente de celle de l'alliage (B). La cristallisation de l'alliage (A) s'effectue dans un domaine de température beaucoup plus large (une centaine de degrés) que dans le cas de l'alliage (B). Pour ce dernier, la cristallisation s'effectue en une seule étape : le pic exothermique de cristallisation est très fin et très intense et l'intervalle de température où s'effectue la cristallisation ne dépasse pas 50 °C. L'épaulement observé vers 525 °C s'explique par la présence d'une faible quantité d'oxygène résiduel dans l'atmosphère de trempe [7].

L'enthalpie mesurée pour la cristallisation de l'alliage (B) (857 cal.mol$^{-1}$) est proche de la valeur déterminée par A. J. Kerns (884 cal.mol$^{-1}$). L'effet thermique dû à l'épaulement représente environ 10 % de l'effet thermique total.

Le second pic exothermique peu intense observé sur les courbes ATD de l'alliage (B) entre 600 et 660 °C environ, dont l'intensité et la forme sont peu reproductibles d'un prélèvement à l'autre peut sans doute être interprété par l'élimination des défauts et le grossissement des grains dans la phase cristallisée. La moyenne des effets thermiques sur 5 prélèvements différents s'élève à 50 ± 30 cal.mol$^{-1}$.

Sur la figure 1, le tracé en pointillés indique la courbe ATD obtenue en chauffant une seconde fois l'alliage déjà porté jusqu'à 800 °C puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Le décalage de nature exothermique observé entre les lignes de base de l'alliage (B) amorphe puis cristallisé peut sans doute être expliqué par la relaxation des états de contrainte dus à la trempe dans l'alliage amorphe avant la transition vitreuse [8]. Ce phénomène n'est pas décelé dans l'alliage (A).

3. **Résultats en diffusion des rayons X.** — 3.1 TECHNIQUE UTILISÉE. — La diffusion centrale des rayons X a été jusqu'à maintenant assez peu utilisée dans l'étude des amorphes. Pourtant c'est une méthode qui permet d'avoir des informations sur la structure à moyenne distance et l'homogénéité d'un matériau [9]. Grâce à l'utilisation récente des détecteurs à localisation, cette méthode est devenue performante avec un gain de temps d'un facteur 100 par rapport à l'enregistrement classique. De plus, nous pouvons bénéficier du rayonnement synchrotron du laboratoire L.U.R.E. (2) à Orsay où l'on peut travailler en collimation ponctuelle avec une source intense [10].

Nous avons modifié notre appareillage de diffusion centrale [11] pour l'adapter à l'étude des amorphes, figure 2. Le faisceau monochromatique est collimaté par les fentes $F_1$, $F_2$ et $F_3$, cette dernière est à 4 lèvres de tantale et permet d'irradier l'échantillon sur une surface inférieure à 1 × 1 mm$^2$. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un four au centre d'une chambre cylindrique dans laquelle on peut faire le vide secondaire pour éviter l'oxydation d'échantillons avides d'oxygène. Le canal C prolonge le vide jusqu'à la fenêtre $f_1$.

Une large ouverture $f_2$ de 1 cm de hauteur, en mylar et kapton comme $f_1$, permet l'exploration angulaire des trois régions (1), (2) et (3) à l'aide du détecteur à localisation qui peut pivoter sur un axe centré sur l'échantillon. La région (1) est la région de diffusion centrale, la région (3) du premier anneau des amorphes renseigne sur les distances interatomiques et sur la cristallisation ; quant à la région (2) ou région intermédiaire, elle donne des informations sur le *fond de Laue* lié aux fluctuations de densité [12]. On peut obtenir chaque spectre en quelques minutes et les raccorder pour avoir l'enregistrement complet de la diffusion. Nous travaillons avec le rayonnement K$\alpha$ du cuivre et la distance échantillon-récepteur est de 13 cm. La longueur utile du détecteur à localisation est de 50 mm et le codage de l'information se fait sur 256 canaux, ce qui revient à dire que l'on a une information toutes les 5 minutes d'angle.

3.2 ALLIAGES BRUTS D'ÉLABORATION. — Nous avons schématisé sur la figure 3 l'enregistrement complet, résultant de l'adjonction des spectres (1), (2) et (3) pour 2 échantillons bruts d'élaboration obtenus par pulvérisation cathodique et par trempe à partir du liquide. De façon à pouvoir faire directement la comparaison sur les 2 enregistrements obtenus, nous nous sommes arrangés pour que les 2 échantillons aient le même faisceau transmis. Pour cela, il a fallu mettre trois épaisseurs de l'échantillon obtenu par pulvérisation cathodique et réduire par polissage électrolytique de 50 à 11 μ l'épaisseur de l'échantillon trempé à la roue. Cette épaisseur de 11 μ est déduite de la transmission du faisceau direct à l'aide des coefficients d'absorption massique de Cu et Zr et de la mesure de densité de l'alliage par la méthode d'Archimède. Le faisceau direct est, dans ces conditions, atténué d'un facteur 2 ; sur chaque spectre de diffusion qui résulte d'une accumulation de 1 500 secondes, il a été retranché une accumulation de 750 secondes effectuée sans échantillon, de façon à éliminer la diffusion parasite.

La figure 3 montre que les deux échantillons bruts

(2) Laboratoire utilisant le rayonnement Electromagnétique.

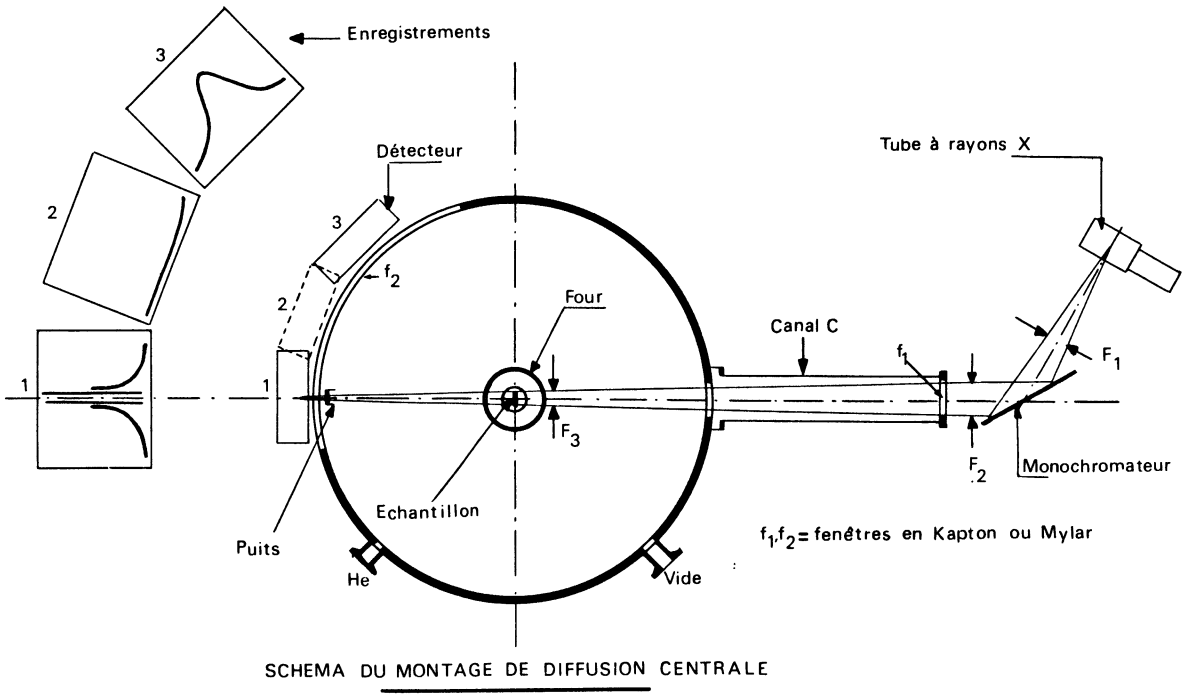


Fig. 2. — Schéma du montage de diffusion centrale.

[Scheme of the small-angle X-ray device.]

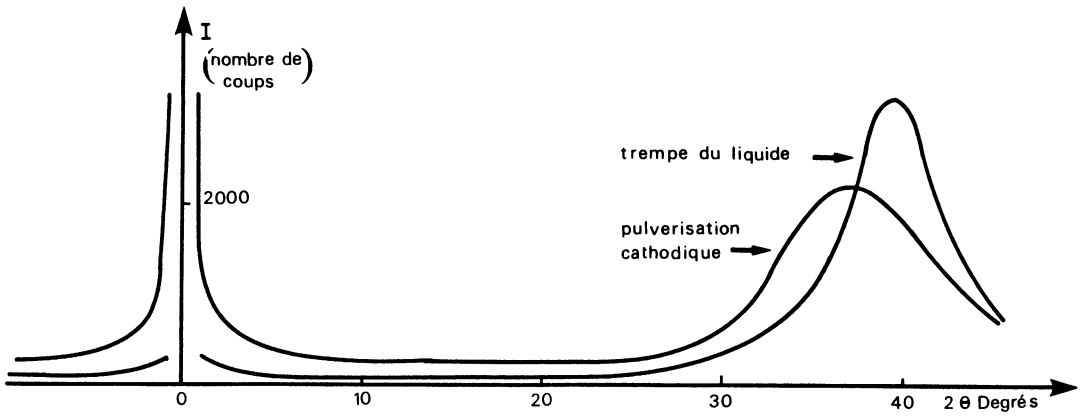


Fig. 3. — Intensité diffusée des deux alliages $Cu_{66}Zr_{34}$ bruts d'élaboration par pulvérisation cathodique et trempe du liquide. Accumulation de 1 500 secondes et adjonction des trois spectres centrés en 0°, 20° et 35°.

[Scattered intensities of the two $Cu_{66}Zr_{34}$ alloys just prepared by sputtering or quench from the liquid state. Adjonction of three accumulations, lasting 1 500 seconds, centred at 0°, 20° and 35° in 2 $\theta$.]

d'élaboration présentent des différences assez nettes dans chacun des trois domaines étudiés.

Tout d'abord, l'échantillon trempé du liquide n'a que très peu de diffusion centrale, contrairement à l'alliage élaboré par pulvérisation cathodique où celle-ci est très près de l'origine angulaire et correspond donc à de gros défauts dont les tailles sont supérieures à 100 Å. En effet, notre montage ne permet pas d'approcher suffisamment près de l'origine angulaire et nous ne pouvons donc mesurer la taille moyenne de ces défauts. Il conviendrait de faire cette mesure avec des neutrons de grande longueur d'onde, ou sur le banc de diffusion centrale du Laboratoire L.U.R.E. [6]. Ces gros défauts sont très certainement des trous, donnant ainsi un bon contraste de facteur de structure pour rendre compte de la diffusion centrale observée. On peut aussi expliquer le fait que l'épaisseur macroscopique, c'est-à-dire l'épaisseur mesurée au palmer, des échantillons élaborés par pulvérisation cathodique soit nettement supérieure à celle calculée par la transmission du faisceau direct, alors qu'il n'en est pas de même pour les échantillons trempés à partir du liquide.

Si l'on regarde le premier anneau de diffraction de

ces deux échantillons, les différences sont là encore très importantes en ce qui concerne sa position (37° et 39°), son amplitude et sa largeur à mi-hauteur. Le décalage vers les petits angles indique que les distances interatomiques sont en moyenne plus grandes dans l'échantillon élaboré par pulvérisation cathodique.

Cela peut être dû à la présence d'atomes d'argon (plus gros) insérés dans le réseau ; mais nous pensons surtout que la méthode de pulvérisation cathodique par elle-même, en projetant les atomes sur le support refroidi, correspond à une trempe bien plus efficace que celle du liquide projeté sur la roue.

De plus, la pulvérisation cathodique est fondamentalement différente de la trempe du liquide. Elle revient en effet à construire l'échantillon en prenant les atomes individuellement, alors que la trempe du liquide gèle les atomes collectivement ; or, dans le liquide, il existe déjà un ordre à courte distance. On peut donc admettre qu'après pulvérisation cathodique, l'alliage soit plus désordonné qu'après trempe du liquide ; ceci entraîne une dispersion plus importante des distances entre atomes, ce qui est à relier à l'élargissement observé de l'anneau de diffraction.

Enfin, dans la région intermédiaire entre la diffusion centrale et le premier anneau de diffraction, la différence est encore importante puisque l'intensité diffusée est 4 à 5 fois supérieure pour l'alliage obtenu par pulvérisation cathodique que pour l'alliage trempé du liquide. On sait que la valeur du pouvoir diffusant dans cette région est liée aux fluctuations de densité dans les liquides [12] ou aux fluctuations de concentration (diffusion de Laue) dans les alliages métalliques en solution solide [13]. Dans le cas des alliages amorphes, on peut avoir des fluctuations de densité et l'on conçoit bien, d'après ce que nous avons dit précédemment, que ces fluctuations soient nettement plus importantes si l'alliage est élaboré par pulvérisation cathodique.

3.3 Alliages cristallisés. — Nous avons pu suivre l'évolution de nos deux échantillons au cours d'un recuit grâce à notre appareillage qui permet de faire l'étude *in situ*. Nous donnons seulement ici les différences marquantes entre les deux échantillons quand la cristallisation est atteinte. La figure 4 montre les enregistrements obtenus après recuit sous vide secondaire durant 1 heure à 475 °C pour l'échantillon ayant subi la trempe à la roue et durant 1 heure à 550 °C pour l'échantillon élaboré par pulvérisation cathodique.

Pour l'échantillon trempé du liquide et chauffé à une vitesse de 5 à 10 °C par minute, la cristallisation ne s'est amorcée qu'à 475 °C ; après une heure de maintien à cette température, elle est relativement bien avancée, comme le montrent les raies de diffraction apparues sur le premier anneau.

Notre méthode d'enregistrement renseigne sur la position des raies de diffraction, mais ne les analyse pas avec précision, (selon les méthodes classiques de balayage angulaire en $\theta$-2 $\theta$, puisque notre échantillon

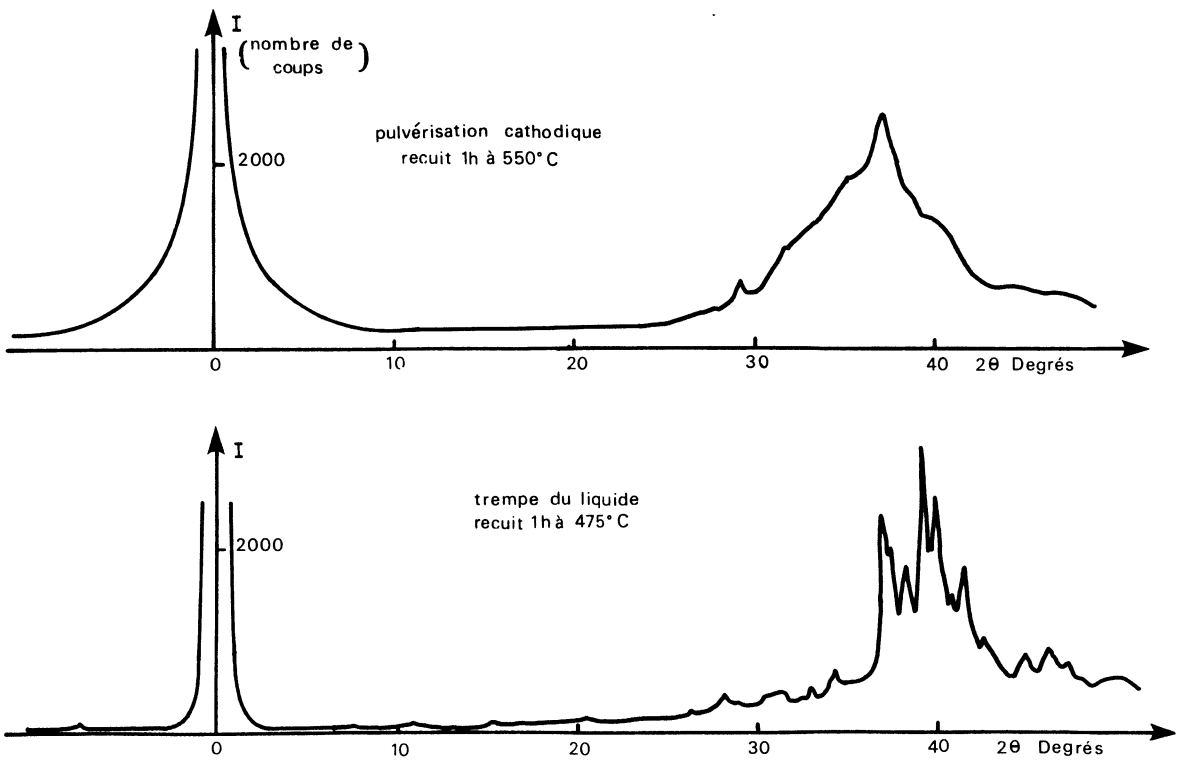


Fig. 4. — Intensité diffusée par les deux échantillons $Cu_{66}Zr_{34}$ recuits sous vide secondaire.

[Scattered intensities by the two different $Cu_{66}Zr_{34}$ samples annealed at $2 \times 10^{-6}$ torr.]

est fixe et que le détecteur à localisation est tangent à la sphère d'Ewald). Cependant, les deux raies les plus intenses à $2\,\theta = 37{,}5^{\circ}$ et $39{,}5^{\circ}$ correspondent à la phase $Zr_7Cu_{10}$ [4] et [14] il en est de même pour les deux autres raies moins intenses à $2\,\theta = 38{,}5$ et $41{,}5^{\circ}$ apparaissent aussi les deux raies du cuivre à $2\,\theta = 43$ et $50^{\circ}$ et les raies du zirconium à $2\,\theta = 32$, 36 et $48^{\circ}$. Mais il s'est aussi formé un peu d'oxyde au cours du chauffage dans notre enceinte comme en témoigne la raie à $2\,\theta = 28^{\circ}$ due à $ZrO_2$ monoclinique. Cette dernière constatation montre les difficultés que l'on a à recuire un alliage très avide d'oxygène, difficultés que d'autres auteurs ont rencontrées [4].

La diffusion centrale de cet échantillon est intense et très près de l'origine angulaire ; ce sont donc de gros cristallites qui se sont formés et ceci est en accord avec la finesse des principales raies de diffraction.

Il en est tout autrement pour la diffusion centrale de l'échantillon élaboré par pulvérisation cathodique qui évolue à partir de 200 °C, indiquant par là une modification dans la texture des trous à l'intérieur de l'échantillon. En ce qui concerne l'anneau de diffraction, aucune modification n'est observée à 475 °C, ni même à 500 °C ; il faut atteindre 550 °C pour voir le début de la cristallisation. A ce moment là, apparaît une diffusion centrale assez forte et plus étalée, elle correspond à des hétérogénéités de quelques dizaines d'angströms de dimensions ; ce sont donc ces petits cristallites qui rendent compte des raies de diffraction peu intenses et floues qui se détachent faiblement sur le premier anneau. Le pic situé à $2\,\theta = 28^{\circ}$ est là encore dû à l'oxyde monoclinique $ZrO_2$ puisque la température est plus élevée et l'oxydation rendue plus facile.

3.4 ALLIAGE VIEILLI A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE. — Si l'alliage élaboré par pulvérisation cathodique n'évolue pas à la température ordinaire, il n'en est pas de même de l'alliage obtenu par trempe du liquide ; il perd son aspect brillant pour prendre une couleur légèrement rouge par simple vieillissement de quelques mois à la température ambiante.

Nous avons représenté sur la figure 5 un tel échantillon vieilli 2 mois à la température ordinaire. On y observe de la diffusion centrale et un renforcement de l'intensité au pied du premier anneau, vers $2\,\theta = 28^{\circ}$, par contre, il n'y a pas de modification dans la région intermédiaire par rapport à l'enregistrement d'un échantillon identique montré sur la figure 3. Un simple polissage mécanique sur feutre suffit à faire disparaître la diffusion en $2\,\theta = 28^{\circ}$ et une grande partie de la diffusion centrale. Nous attribuons ces différences à la présence de l'oxyde $ZrO_2$ sous forme de petites particules à la surface de l'échantillon. Leur rayon de giration est de 12 Å. Elles sont trop petites pour donner un pic de diffraction ; elles donnent simplement un renforcement de la diffusion en position de la raie la plus intense de $ZrO_2$ à $2\,\theta = 28^{\circ}$, mais rien de décelable par ailleurs sur le premier anneau de l'amorphe. Le fait que la diffusion centrale ne disparaisse pas complètement est peut-être simplement une conséquence du polissage. Ce fait montre néanmoins qu'un alliage amorphe peut être pollué en surface sur une épaisseur macroscopique puisque la diffusion centrale en rend compte, et présenter un anneau d'amorphe apparemment parfait.

4. **Discussion et conclusion.** — Nous venons de voir, par des mesures d'analyse thermique différentielle et de diffusion et diffraction des rayons X, qu'il existe, sur un même alliage Cu-Zr, des différences notables selon son mode d'élaboration. L'ATD montre que les températures $T_g$ et $T_c$ en dépendent. Les rayons X montrent une diffusion centrale très forte dans l'échantillon préparé par pulvérisation cathodique et très faible dans celui trempé du liquide, l'intensité due aux fluctuations de densité est 4 à 5 fois supérieure pour le premier échantillon et son anneau de diffraction est plus étalé et décalé vers les petits angles.

Nous pensons que la méthode de pulvérisation cathodique, en projetant les atomes individuellement, conduit à un matériau amorphe différent de celui obtenu par trempe du liquide. Nous justifions cette

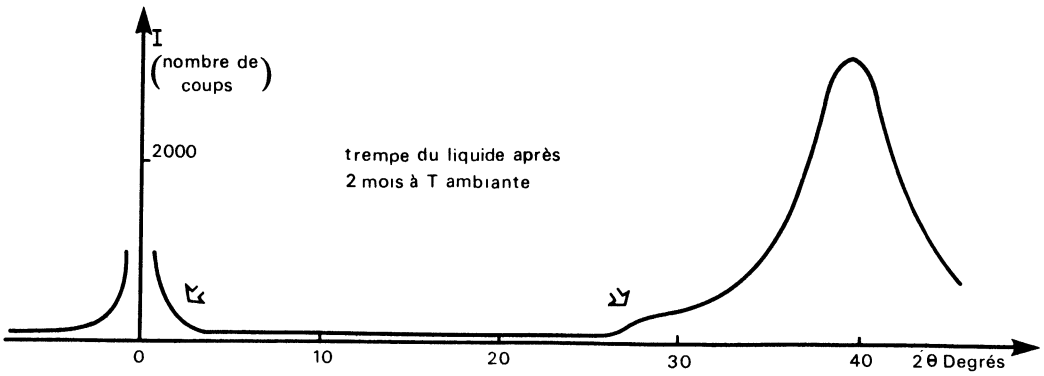


Fig. 5. — Intensité diffusée par un échantillon $Cu_{66}Zr_{34}$ vieilli deux mois à température ordinaire après trempe du liquide.

[Scattered intensity by a $Cu_{66}Zr_{34}$ sample aged two months at room temperature after a quench from the liquid state.]

conclusion par les résultats présentés ici et par les mesures effectuées sur d'autres concentrations d'alliages Cu-Zr. En effet, nous avons observé sur l'alliage $Cu_{60}Zr_{40}$ élaboré par trempe du liquide un comportement en ATD et diffusion centrale tout à fait analogue à celui de l'alliage $Cu_{66}Zr_{34}$ (seules la température et l'enthalpie de cristallisation changent en fonction de la composition nominale).

Remarquons aussi que le changement de couleur apparaît avec le vieillissement à l'air d'un seul type d'échantillon (celui trempé du liquide); on peut signaler en outre que cet échantillon peut subir un laminage important [15] contrairement à l'alliage élaboré par pulvérisation cathodique qui est très fragile (cassant comme du verre). Ceci est d'ailleurs général comme l'a rapporté Duwez [3] : *Les propriétés mécaniques des alliages amorphes obtenus par hypertrempe sont très différentes de celles du même alliage obtenu par une autre méthode*; *ils sont relativement ductiles et possèdent une charge à la rupture élevée.* L'explication vient très certainement de la méthode elle-même et aussi du fait de la présence de gaz occlus dans les alliages obtenus par évaporation ou pulvérisation cathodique. Il est à ce propos signalé par Shevchik et Paul [16] que dans les semi-conducteurs amorphes la méthode d'électro-déposition donne encore plus de gaz occlus que celle par pulvérisation cathodique.

Nous pensons donc qu'il est important de faire des mesures de diffusion centrale des rayons X dans ce cas-là car elles renseignent sur la présence éventuelle de petits précipités d'oxyde. Mais l'interprétation de la diffusion centrale dans le cas des alliages amorphes n'est pas toujours aussi évidente. Cette méthode donne en effet la taille des défauts par la mesure du rayon de giration quand la densité électronique dans les défauts est différente de celle du milieu environnant [13] et quand la frontière de séparation entre les deux milieux de densité différente est bien définie. On ne peut donc interpréter systématiquement la diffusion centrale de cette façon en faisant comme Shevchik et Paul [16] l'hypothèse que l'amorphe contient des *voids* et qu'ils sont sphériques, ce qui les amène à donner des rayons de giration compris entre 40 et 2 Å ! Or, on sait qu'un amorphe de bonne compacité du fait de son ordre à courte distance, comprend des petites régions où la densité atomique est supérieure à la moyenne; il y a donc des régions moins denses qui sont des surfaces non fermées [17]. Mais la séparation entre ces domaines est difficile à déduire des expériences de diffusion centrale; elle peut cependant être faite dans certains cas en analysant les déviations de la loi de Porod comme le propose Ruland [18].

**Remerciements.** — Les auteurs tiennent à remercier Messieurs B. Boucher du CEA Saclay et J. Bigot du CECM Vitry qui ont fourni les échantillons, J. F. Sadoc du laboratoire de Physique des Solides d'Orsay qui leur a suggéré cette étude, ainsi que Mme Y. Calvayrac et Mr. J. P. Chevalier du CECM Vitry avec lesquels ils ont eu des discussions fructueuses.

## Bibliographie

[1] GARGILL, G. S., *Rapidly quenched metals III*, vol. 2, The Metals Society, 1978, p. 364.
[2] DIXMIER, J., *21e Colloque de Métallurgie de Saclay*, juin 1978, p. 53.
[3] DUWEZ, P., *21e Colloque de Métallurgie de Saclay*, juin 1978, p. 17.
[4] POLK, D. E., DUBE, C. E. and GRESSEN, B. C., *Rapidly Quenched Metals III*, vol. 2, The Metals Society, 1978, p. 220.
[5] HARMELIN, M., CHAPPUIS, G., LEHR, P., *J. Thermal Anal.* **16** (1979) 163.
[6] KERNS, A. J., THESIS, Ph. D., Northeastern Univ. Boston, Mass., 1974.
[7] CALVAYRAC, Y., HARMELIN, M., CHEVALIER, J. P., QUIVY, A. et BIGOT, J., à paraître.
[8] KERNS, A. J., POLK, D. E., RAY, R. et GIESSEN, B. C., *Materials Sci. Eng.* **38** (1979) 49.
[9] DE BERGERIN, F., *J. Physique Colloq.* **36** (1975) C2-69.
[10] NAUDON, A., LEMONNIER, M. et ROUSSEAUX, F., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **288** (1979) B 21.
[11] NAUDON, A. et JAULIN, M., *Revue Phys. Appl.* **3** (1968) 152.
[12] LEVELUT, A. M., Thèse d'Etat Orsay, 1968.
[13] GUINIER, A., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* (Dunod, Paris) 1964, p. 574.
[14] VITEK, J. M., VAN DER SANDE, J. B. et GRANT, N. J., *Acta Metall.* **13** (1975) 165.
[15] BIGOT, J., CALVAYRAC, Y., CHEVALIER, J. P., HARMELIN, M. et QUIVY, A., Poster à la R.C.P. *Liquides et Amorphes* Grenoble 15-16 octobre 1979.
[16] SHEVCHIK, N. J. et PAUL, W., *J. Non Cryst. Solids* **16** (1974) 55.
[17] KLEMAN, M., SADOC, J. F., *J. Physique Lett.* **40** (1979) L-569.
[18] RULAND, W., *Colloid Polym. Sci.* **255** (1977) 417.