

ANALYSE THEORIQUE DES LOIS CINETIQUES
COURAMMENT UTILISEES EN THERMOANALYSE
POUR L'ETUDE DES REACTIONS SOLIDE–GAZ

II – LOIS DE GERMINATION ET CROISSANCE DES GERMES ET LOIS
DE PROPAGATION D'INTERFACE

A. FEVRE et M. MURAT*

*Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique,
69621 Villeurbanne, France*

**Laboratoire de Chimie Appliquée-404 INSA, 69621 Villeurbanne, France*

(Reçu le 30 juillet 1973)

Having discussed the diffusion laws in an earlier paper, the authors now carry out a theoretical analysis of the laws for nucleation and phase-boundary reactions. All these laws have a common point: they are based on the fact that the boundary layer advances at a constant rate. The difference between the “nucleation-growth” laws and the “boundary-layer” laws is characterized by the value of this rate. For the former, the nucleation rate and the rate of growing of the nuclei are of same order. For the latter the boundary-layer rate is much smaller than the nucleation rate.

I. Introduction

Dans un précédent mémoire [1] concernant l'étude de la diffusion, nous avons vu que l'on pouvait traduire mathématiquement chaque modèle (diffusion uni-, bi- ou tridimensionnelle) par une loi générale qui tient compte de tous les paramètres. Par contre, certaines équations ne sont pas toujours acceptables, soit parce qu'elles négligent certains paramètres (lois de Ginstling et Brounhstein), soit parce que l'hypothèse de départ est discutable (loi de Jander).

Il est donc important de savoir comment ces lois ont été établies, afin de pouvoir discuter par la suite de la validité des résultats expérimentaux obtenus par TGD ou ATD par exemple.

Nous nous proposons, dans ce mémoire, l'étude de deux processus:

- germination et croissance des germes au sein du réactif,
- propagation d'interface.

II. Etude théorique des lois de germination et croissance des germes au sein du réactif

Nous pouvons admettre que la germination et le grossissement des germes s'effectuent avec des vitesses sensiblement identiques. S'il en est ainsi et si ces processus constituent l'étape lente, ils gouverneront la cinétique globale.

II.1. Équations d'Avrami [2]

Avrami adopte le modèle de la germination en une seule étape. Il admet que la phase nouvelle prend naissance à partir de "germes potentiels" qui existent déjà dans l'ancienne phase et dont le nombre N_0 par unité de volume (zone de germination) est fonction de la température et du temps. A l'instant t , leur nombre $N_{(t)}$ par unité de volume diminue depuis N_0 , grâce à deux processus fondamentaux.

– A la suite de fluctuations d'énergie libre, un "germe potentiel" peut acquérir suffisamment d'énergie pour devenir actif "germe de croissance", l'activation s'effectuant en une seule étape, par apport d'une seule molécule ou d'un seul atome de produit de réaction. La probabilité n de cet événement par "germe potentiel" est fonction de la concentration de ces germes et varie avec la température suivant une loi de la forme:

$$n = K \exp \left(- E_A + \frac{A(T)}{RT} \right)$$

E_A : énergie d'activation de germination

A : travail nécessaire (par molécule) pour former un germe de croissance à la température T

R : constante des gaz parfaits.

Désignons par $N'_{(t)}$ le nombre de ces germes actifs à l'instant t par unité de volume du réactif.

– Un "germe potentiel" peut devenir "inactif", s'il est englouti par la phase nouvelle dont les grains grossissent avec une vitesse G , fonction elle aussi de la température.

Appelons $N''_{(t)}$ le nombre de ces germes rendus "inactifs" à l'instant t , par unité de volume de réactif; $V_{(t)}$ représente dans ces conditions le volume, à l'instant t , de la nouvelle phase par unité du volume total.

A chaque instant les égalités suivantes sont vérifiées:

$$\begin{aligned} dN_{(t)} &= -dN'_{(t)} - dN''_{(t)} \\ d'_{(t)} &= N_{(t)} dt \\ dN''_{(t)} &= N_0 dV_{(t)}. \end{aligned} \tag{1}$$

Faisons l'hypothèse que n est suffisamment grand, de sorte que la majorité des germes commencent à grossir avant qu'aucune ingestion ne se produise.

$$dN''_{(t)} \ll dN'_{(t)}$$

donc

$$dN_{(t)} = -dN'_{(t)} = -nN_{(t)} dt.$$

Ecrivons la forme intégrale

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN(t)}{N(t)} = -n \int_0^t dt$$

soit $N(t) = N_0 \exp(-nt)$.

En fait, lorsque le nombre de "germes potentiels" a la valeur $N(t)$ le volume de la zone de germination par unité de volume total est égal à $1 - V(t)$, donc

$$N(t) = N_0 \exp(-nt) (1 - V(t)) \tag{2}$$

$$N'(t) = nN_0 \int_0^t \exp(-nt) (1 - V(t)) dt \tag{3}$$

Il est commode d'exprimer ces formules à l'aide d'une échelle de temps τ , caractéristique de la substance, du processus, et définie par l'égalité suivante

$$d\tau = n dt$$

Les égalités (2) et (3) s'écrivent alors:

$$N(\tau) = N_0 \exp(-\tau) (1 - V(\tau)) \tag{2'}$$

$$N'(\tau) = N_0 \int_0^\tau \exp(-\tau) (1 - V(\tau)) d\tau \tag{3'}$$

Géométrie et cinétique de formation des agrégats cristallins

Désignons par $v_{(\tau, z)}$ le volume à l'instant τ d'un grain de phase nouvelle dont la croissance à partir d'un germe depuis l'instant z n'a pas été gênée par d'autres grains (z est réperé dans l'échelle de temps caractéristique). Le nombre $N_{(z)}$ par unité de volume total de ces grains qui grossissent depuis l'instant z représente à l'instant τ un volume $V_{1(\tau)}$.

$$V_{1(\tau)} = \int_0^\tau N_{(z)} \cdot v_{(\tau, z)} dz \tag{4}$$

Considérons maintenant à l'instant (τ) un agrégat de grains de forme et dimension diverses (figure 1). Cet agrégat est le résultat de la croissance des germes depuis des instants différents.

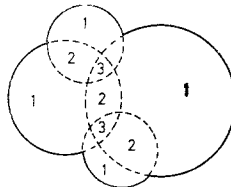


Fig. 1

Appelons $V'_{1(\tau)}$ le volume correspondant aux régions 1
 $V'_{2(\tau)}$ le volume correspondant aux régions 2 communes à 2 grains
 $V'_{m(\tau)}$ le volume correspondant aux régions m communes à m grains

Si nous supposons que la croissance cesse aux points de recouvrement, le volume hypothétique des grains à l'instant τ s'écrit :

$$V_{1(\tau)} = V'_{1(\tau)} + 2V'_{2(\tau)} + \dots + mV'_{m(\tau)}$$

alors que le volume de produit formé au même instant vaut :

$$V_{(\tau)} = V'_{1(\tau)} + V'_{2(\tau)} + \dots + V'_{m(\tau)}.$$

Evaluons le volume $v_{(\tau, z)}$ d'un grain dont la croissance s'effectue d'une manière sensiblement identique suivant les trois dimensions. Nous devons tenir compte de la vitesse de grossissement radiale $G_{(r)}$.

A l'instant t le rayon moyen r du grain dont la croissance, à partir d'un germe potentiel, a débuté à l'instant y , est égal à :

$$r_{(t, y)} = \int_y^t G_{(r)} dr$$

dans l'échelle caractéristique :

$$t \rightarrow \tau$$

$$y \rightarrow z$$

$$n dr \rightarrow du \quad \text{donc} \quad G_{(r)} \rightarrow G_{(u)}$$

soit

$$r_{(\tau, z)} = \int_z^\tau \frac{G_{(u)}}{n} du.$$

Le volume $v_{(\tau, z)}$ est proportionnel à $[r_{(\tau, z)}]^3$. Nous avons le droit d'écrire :

$$v_{(\tau, z)} = \sigma_3 \left[\int_z^\tau \frac{G_{(u)}}{u} du \right]^3$$

expression dans laquelle σ_3 représente le facteur de forme.

Il est plausible de poser n et G proportionnels $\left(\frac{G}{n} = \text{constante} \right)$ sur un intervalle de concentration important, intervalle que nous appellerons domaine isocinétique de la transformation.

Avec cette hypothèse, le volume $v_{(\tau, z)}$ a pour expression :

$$v_{(\tau, z)} = \sigma_3 \left(\frac{G_{(u)}}{n} \right)^3 (\tau - z)^3.$$

D'après (4), le volume hypothétique s'écrit:

$$V_{1(\tau)} = \sigma_3 \left(\frac{G(u)}{n} \right)^3 \int_0^\tau N(z) (\tau - z)^3 dz.$$

Remarques — La croissance des grains peut être considérablement asymétrique. Si elle s'effectue avec une vitesse G selon deux dimensions seulement, il y a formation de disques plats de rayon $r_{(\tau, z)}$ et de volume $v_{(\tau, z)}$, avec:

$$v_{(\tau, z)} = \sigma_2 \left(\frac{G(u)}{n} \right)^2 (\tau - z)^2$$

$$V_{1(\tau)} = \sigma_2 \left(\frac{G(u)}{n} \right)^2 \int_0^\tau N(z) (\tau - z)^2 dz.$$

Pour une croissance unidimensionnelle, il y a formation d'aiguilles de longueur $l_{(\tau, z)}$ et de volume $v_{(\tau, z)}$.

$$v_{(\tau, z)} = \sigma_1 \frac{G(u)}{n} (\tau - z)$$

$$V_{1(\tau)} = \sigma_1 \left(\frac{G(u)}{n} \right) \int_0^\tau N(z) (\tau - z) dz.$$

$V_{1(\tau)}$ n'est que le volume hypothétique, c'est la connaissance du volume $V_{(\tau)}$ de produit formé qui nous renseigne sur la cinétique de la réaction. Dans le cas important d'une répartition au hasard des "germes potentiels", nous pouvons exprimer $V_{(\tau)}$ en fonction de $V_{1(\tau)}$.

L'hypothèse de distribution au hasard des centres de germination au sein du réactif, reste valable avec une bonne approximation lorsque les germes tendent à se localiser au voisinage des joints de grains d'une structure finement granuleuse.

Relation entre volume réel $V_{(\tau)}$ et le volume hypothétique $V_{1(\tau)}$

Tout grain, dont la croissance à partir d'un germe a débuté à l'instant z , ne pouvait se trouver qu'au sein du réactif non transformé dont le volume était égal à $1 - V_{(z)}$.

A l'instant τ , ce volume est égal à $1 - V_{(\tau)}$, de sorte qu'à ce même instant, pour un grain, l'incrément de volume dv n'est autre que l'incrément de son volume hypothétique dans la phase nouvelle et le rapport $\frac{dv}{dv_1}$ représente la densité $\frac{(1 - V_{(\tau)})}{1}$ de réactif à l'instant considéré.

$$\frac{dv}{dv_1} = 1 - V.$$

En ramenant à l'unité de volume, nous obtenons l'équation différentielle qui permet d'obtenir la relation exacte entre $V_{(\tau)}$ et $V_{1(\tau)}$

$$\frac{dV_{(\tau)}}{dV_{1(\tau)}} = 1 - V_{(\tau)}$$

qui donne l'équation (5) par intégration

$$V_{(\tau)} = 1 - \exp(-V_{1(\tau)}). \quad (5)$$

Équations d'Avrami

Ce sont les équations obtenues après remplacement dans (V), de $V_{1(\tau)}$ par son expression en fonction de τ .

$N_0 e^{-z}$ est égal au nombre de "germes potentiels" présents théoriquement à l'instant z , si on néglige la variation de volume due à l'apparition de la phase nouvelle.

En multipliant ce nombre hypothétique par le volume à l'instant τ $v_{(\tau, z)}$ d'un grain, puis en intégrant de 0 à τ , nous obtenons précisément le volume hypothétique de produit en cas de non-recouvrement des germes.

$$V_{1(\tau)} = N_0 \int_0^{\tau} \exp(-z) v_{(\tau, z)} dz. \quad (6)$$

Suivant que les "germes potentiels" sont nombreux ou non, deux cas sont à envisager.

A - *Le nombre N_0 de "germes potentiels" est suffisamment important pour qu'ils ne s'épuisent pas avant la fin de la transformation*

Dans ces conditions, le volume $V_{1(\tau)}$ est donné par l'équation (6), dans laquelle nous remplaçons le volume $v_{(\tau, z)}$ du grain par sa valeur tirée de l'expression générale:

$$v_{(\tau, z)} = \sigma_a \left(\frac{G_u}{n} \right)^a (\tau - z)^a.$$

Ceci n'est valable bien entendu que dans le domaine isocinétique, pour lequel la vitesse G de grossissement des grains est constante. Nous supposons donc que la croissance des germes s'effectue sans période transitoire. Dès l'activation, le germe passe de l'état "potentiel" ($G = 0$) à l'état de germe de croissance ($G = \text{constante}$).

Dans le cas d'une croissance de germes qui s'effectue avec une vitesse sensiblement identique suivant les trois dimensions (grains sphériques $a = 3$), $V_{1(\tau)}$ s'écrit, en substituant dans (6) l'expression de $v_{(\tau, z)}$ écrite plus haut:

$$V_{1(\tau)} = \sigma_3 \left(\frac{G_u}{n} \right)^3 N_0 \int_0^{\tau} (\tau - z)^3 e^{-z} dz.$$

Un calcul simple conduit à l'expression :

$$V_{1(\tau)} = 6\sigma_3 \left(\frac{G_u}{n}\right)^3 N_0 \left(e^{-\tau} - 1 + \tau - \frac{\tau^2}{2!} + \frac{\tau^3}{3!} \right). \tag{7}$$

De même, on obtient respectivement, pour une croissance à deux dimensions (formation de disques plats, $a = 2$) ou une croissance à une dimension (formation d'aiguilles, $a = 1$), les expressions :

$$V_{1(\tau)} = 2\sigma_2 \left(\frac{G_u}{n}\right)^2 N_0 \left(1 - \tau + \frac{\tau^2}{2!} - e^{-\tau} \right) \tag{8}$$

et

$$V_{1(\tau)} = \sigma_1 \frac{G_u}{n} N_0 (e^{-\tau} - 1 + \tau). \tag{9}$$

Dans l'hypothèse selon laquelle la majorité des germes commencent à grossir avant qu'aucune ingestion ne se produise (n grand), nous pouvons simplifier les expressions (7), (8) et (9), et obtenir (7'), (8') et (9') :

$$V_{1(\tau)} = \sigma_3 N_0 G_r^3 t^3 \tag{7'}$$

$$V_{1(\tau)} = \sigma_2 N_0 G_r^2 t^2 \tag{8'}$$

$$V_{1(\tau)} = \sigma_1 N_0 G_r t \tag{9'}$$

En reportant ces dernières valeurs de $V_{1(\tau)}$ dans (V), nous obtenons l'équation des isothermes donnant le volume de réactif transformé en fonction du temps.

- croissance tridimensionnelle: $V(t) = 1 - e^{-N_0\sigma_3 G_r^3 t^3}$
- croissance bidimensionnelle: $V(t) = 1 - e^{-N_0\sigma_2 G_r^2 t^2}$
- croissance unidimensionnelle: $V(t) = 1 - e^{-N_0\sigma_1 G_r t}$.

Remarques - Tout à fait en début de transformation (τ petit) les expressions de $V_{1(\tau)}$ se simplifient en remplaçant $e^{-\tau}$ par son développement de Mac Laurin. On obtient alors, selon le type de croissance :

- tridimensionnelle $V_{1(\tau)} = \sigma_3 N_0 G_r^3 \frac{nt^4}{4} \simeq V(t)$
- bidimensionnelle $V_{1(\tau)} = \sigma_2 N_0 G_r^2 n \frac{t^3}{3} \simeq V(t)$
- unidimensionnelle $V_1 = \sigma_1 N_0 G_r n \frac{t^2}{2} \simeq V(t)$.

Nous remarquons que dans le cas où la croissance des germes a lieu de façon uniforme suivant les trois dimensions par exemple, la courbe isotherme ne s'écartera du zéro que lorsque $N_0\sigma_3 G_r^3 n \frac{t^4}{4}$ devient différent de zéro de façon sensible.

Dans les premiers stades de la réaction, l'équation de cette courbe sera donc celle d'une parabole. En résumé, lorsqu'il n'y a pas épuisement des "germes potentiels" avant la fin de la transformation, la relation entre le volume de produit formé et le temps peut être mise sous la forme générale suivante:

$$V(t) = 1 - e^{-kt^b}$$

k étant une constante qui dépend de la température par l'intermédiaire de G et de la probabilité n pour les tous premiers stades de la transformation. b peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 4.

Il est intéressant de noter que ce modèle d'équation traduit la forme sigmoïde des courbes, sauf dans le cas où les germes grossissent sous forme d'aiguilles $b = 1$. Les courbes sont de plus en plus plates lorsqu'on passe d'une croissance tridimensionnelle à une croissance unidimensionnelle.

A l'aide de ces courbes, nous pouvons également déterminer comment grossissent les germes au cours de la transformation étudiée en faisant le rapport des temps qui correspondent respectivement à un degré d'avancement de 0.75 et 0.25.

Si $1.48 \leq \frac{t_{0.75}}{t_{0.25}} \leq 1.69$ la croissance des germes est tridimensionnelle.

Si $1.69 \leq \frac{t_{0.75}}{t_{0.25}} \leq 1.82$ la croissance des germes est bidimensionnelle.

Si $2.2 \leq \frac{t_{0.75}}{t_{0.25}} \leq 4.82$ la croissance des germes est unidimensionnelle.

B - Il y a épuisement des "germes potentiels" avant la fin de la transformation

Désignons par τ_e l'instant pour lequel il ne reste plus qu'un "germe potentiel"

$$N_{(\tau_e)} = 1.$$

D'après l'équation 2', nous avons: $1 = N_0 e^{-\tau_e} (1 - V_{(\tau_e)})$.

Remplaçons $V_{(\tau_e)}$ par sa valeur tirée de l'expression (5)

$$1 = N_0 e^{-\tau_e} [1 - (1 - e^{-V_{1(\tau_e)}})]$$

ce qui donne $\tau_e = \text{Log } N_0 - V_{1(\tau_e)}$.

Pour τ supérieur à τ_e il ne reste plus de "germes potentiels". Dans le calcul du volume $V_{1(\tau)}$, il faut retrancher du volume calculé à partir de l'équation (6) le volume des grains qui auraient pris naissance à partir de l'instant τ_e . Ce volume est donné par la deuxième intégrale dans l'expression qui suit.

$$V_{1(\tau)} = \sigma_a \left(\frac{G_u}{n} \right)^a N_0 \left[\int_0^{\tau} (\tau - z)^a e^{-z} dz - N_0 \int_{\tau_e}^{\tau} (\tau - z)^a e^{-z} dz \right].$$

Pour la deuxième intégrale, τ est supérieur à τ_e , nous pouvons donc poser

$$z = z' + \tau_e$$

et mettre les deux intégrales sous la même forme :

$$V_{1(\tau)} = \sigma_a \left(\frac{G_u}{n} \right)^a N_0 \left[\int_0^\tau (\tau - z)^a e^{-z} dz - \exp(-\tau_0) \int_0^{\tau - \tau_0} (\tau - \tau_0 - z')^a e^{-z'} dz' \right].$$

Posons $f(\tau) = \int_0^\tau (\tau - z)^a e^{-z} dz$.

L'expression précédente devient :

$$V_{1(\tau)} = \sigma_a \left(\frac{G_u}{n} \right)^a N_0 [f(\tau) - \exp(-\tau_0) f(\tau - \tau_0)]. \quad (10)$$

Il n'est donc pas nécessaire de refaire les calculs.

Traitons le cas simple où N_0 est très faible de sorte que l'épuisement se produit en début de transformation ($V_{1(\tau)} \approx 0$).

Dans ces conditions $\tau_e = \text{Log } N_0$.

Connaissant $f(\tau)$, grâce aux équations (7), (8), (9), nous pouvons donc écrire directement les relations qui donnent la valeur de $V_{1(\tau)}$ et par conséquent celles qui traduisent la cinétique de la réaction, lorsque le nombre N_0 de "germes potentiels" est faible (Tableau I).

La forme mathématique des isothermes reste donc identique à celle vue précédemment. Le facteur $(N_0 - 1)$ vient du fait que nous avons défini l'instant pour lequel le nombre de "germes potentiels" est égal à l'unité. En conclusion, les équations d'Avrami se regroupent sous la forme générale :

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^b). \quad (A)$$

En effet, V_t qui représente le volume de produit formé par unité de réactif consommé, n'est autre que le taux de transformation α . b est une constante qui peut prendre les valeurs 1, 2, 3, 4. k est également une constante qui varie avec la température par l'intermédiaire de la vitesse de grossissement des germes.

Si nous posons que cette constante est reliée à la température par la loi d'Arrhenius, nous admettons que cette même loi convient pour la vitesse de grossissement des germes. Comme nous le verrons à propos des lois de propagation d'interface, ceci n'a rien d'évident a priori.

Erofeyev [3] a repris cette étude avec le même modèle de germination, mais en faisant l'hypothèse d'une activation en plusieurs étapes des sites potentiels qui ne deviennent germes actifs qu'après l'accumulation d'un nombre p d'atomes ou molécules de produit. Les résultats trouvés par Erofeyev étant très similaires à ceux d'Avrami, l'équation générale (A) est appelée relation d'Avrami - Erofeyev.

II.2. Équation de Gartner et Hailes

Gartner et Hailes ont étudié la décomposition des explosifs tels que le fulminate de mercure [4]. Pour ce composé, il est possible de suivre l'évolution de la réaction par mesure de la pression du gaz carbonique formé. En régime isotherme, la courbe

Tableau I

Croissance des germes	$f(t)$	$V_{1(t)}$ d'après (X)	$V_{1(t)}$ pour $\tau_e = \log N_0$
tridimensionnelle	τ^3 d'après 7'	$\sigma_3 \left(\frac{G_{(w)}}{n}\right)^3 N_0 [\tau^3 - e^{-\tau_e} (\tau - \tau_e)^3]$	$\sigma_3 \left(\frac{G_{(w)}}{n}\right)^3 (N_0 - 1) \tau^3$
bidimensionnelle	τ^2 d'après 8'	$\sigma_2 \left(\frac{G_{(w)}}{n}\right)^2 N_0 [\tau^2 - e^{-\tau_e} (\tau - \tau_e)^2]$	$\sigma_2 \left(\frac{G_{(w)}}{n}\right)^2 (N_0 - 1) \tau^2$
unidimensionnelle	τ d'après 9'	$\sigma_1 \frac{G_{(w)}}{n} N_0 [\tau - e^{-\tau_e} (\tau - \tau_e)]$	$\sigma_1 \frac{G_{(w)}}{n} (N_0 - 1) \tau$
Croissance des germes	$f(t)$	$V_{1(t)}$	$V_{(t)}$
tridimensionnelle	τ^3 d'après VIII	$\sigma_3 G_{(v)}^3 (N_0 - 1) t^3$	$1 - \exp [-\sigma_3 G_{(v)}^3 (N_0 - 1) t^3]$
bidimensionnelle	τ^2 d'après VIII'	$\sigma_2 G_{(v)}^2 (N_0 - 1) t^2$	$1 - \exp [-\sigma_2 G_{(v)}^2 (N_0 - 1) t^2]$
unidimensionnelle	τ d'après IX'	$\sigma_1 G_{(v)} (N_0 - 1) t$	$1 - \exp [-\sigma_1 G_{(v)} (N_0 - 1) t]$

expérimentale qui donne l'accroissement de pression en fonction du temps, répond à l'équation suivante jusqu'à 20% de la décomposition environ.

$$\text{Log} \left(\frac{dP}{dt} - \frac{dP_0}{dt} \right) = kt + \text{constante}$$

$\frac{dP}{dt}$ représente la vitesse totale d'accroissement de pression à l'instant t ,
 $\frac{dP_0}{dt}$ représente la vitesse linéaire d'accroissement de pression durant les premiers stades de la réaction.

Gartner et Hailes ont remarqué également que la réaction ne se produit pas à la surface du réactif, *mais pénètre au sein du solide*. Il est raisonnable de supposer que la réaction commence en des points où la matière n'est pas cristallisée et joint entre eux les grains du cristal. Il existe ainsi des canaux qui permettent aux gaz et aux produits de la réaction de s'échapper, ce qui conduit à la formation de fils minces. Ceux-ci peuvent se ramifier au niveau des défauts cristallins. D'après ces observations, Garner et Hailes ont émis l'hypothèse d'un mécanisme de répartition et grossissement des germes selon des chaînes. Considérons à l'instant $t = 0$ l'unité de volume de réactif [5]. N_0 ions ou atomes situés le long des fissures occupent une position suffisamment découverte pour que la décomposition soit possible. Leur élimination du fait de la réaction dégage les positions voisines, de sorte que $n_0 N_0$ chaînes prennent naissance dans l'unité de temps. A l'instant t , N_t chaînes se développent. Désignons par n_r les chaînes qui naissent dans l'unité de temps par ramification de l'une d'entre elles au niveau d'une discontinuité cristallographique. Dans les tout premiers stades de la réaction nous pouvons considérer que le recouvrement des chaînes n'intervient pas. En outre, si nous faisons l'hypothèse que le nombre N_0 des sites privilégiés est grand, nous pouvons négliger leur disparition du fait de la réaction. Ces hypothèses permettent d'écrire l'égalité suivante:

$$\frac{dN}{dt} = n_0 N_0 + n_r N$$

laquelle donne l'équation (11) par intégration.

Les conditions initiales sont: $N_{(t)} = 0$ pour $t = 0$.

$$N_{(t)} = \frac{n_0 N_0}{n_r} [\exp(n_r t) - 1]. \quad (11)$$

Soit l la longueur à l'instant t d'une chaîne qui a pris naissance à l'instant z et considérons le cas où l est une fonction linéaire du temps.

$$l = \sigma_g(t - z).$$

A l'instant t , la longueur totale $L_{(t)}$ des chaînes par unité de volume de réactif a pour expression:

$$L_{(t)} = \int_0^t N_{(z)} \sigma_g(t-z) dz.$$

Remplaçons $N_{(z)}$ par sa valeur tirée de (11) et effectuons l'intégration, nous obtenons:

$$L_{(t)} = \frac{\sigma_g n_0 N_0}{n_r^3} \left[\exp(n_r t) - n_r t - \frac{n_r^2 t^2}{2} - 1 \right].$$

Nous admettons qu'à la fin de la période d'induction la valeur de t est suffisante pour que le terme exponentiel l'emporte, soit:

$$L_{(t)} = \frac{\sigma_g n_0 N_0}{n_r^3} \exp(n_r t).$$

Or $L_{(t)}$ est directement proportionnel au degré d'avancement α , d'où l'équation proposée par Garner et Hailes.

$$\alpha = C_1 \exp(n_r t). \quad (G_1)$$

Cette dernière expression est bien de la forme de celle trouvée expérimentalement, puisque l'on peut admettre que $\frac{dP}{dt}$ est proportionnel à α .

Dans le cas où le nombre N_0 des sites privilégiés n'est pas suffisamment important pour que l'on puisse négliger leur disparition du fait de la formation des chaînes, c'est l'équation différentielle suivante qu'il faut intégrer.

$$\frac{dN_{(t)}}{dt} = n_0(N_0 - N_{(t)}) + n_r N_{(t)}.$$

Les conditions initiales restent les mêmes, l'intégration donne:

$$N_{(t)} = \frac{n_0 N_0}{n_r - n_0} [\exp[(n_r - n_0)t] - 1]. \quad (11')$$

A partir de (11') nous calculons comme précédemment la longueur totale des chaînes $L_{(t)}$ par unité de volume de réactif.

$$L_{(t)} = \frac{\sigma_g n_0 N_0}{(n_r - n_0)^3} \left[\exp[(n_r - n_0)t] - 1 - (n_r - n_0)t - \frac{(n_r - n_0)^2 t^2}{3} \right].$$

À la fin de la période d'induction, le terme exponentiel est le plus important, donc:

$$L_{(t)} = \frac{\sigma_g n_0 N_0}{(n_r - n_0)^3} \exp[(n_r - n_0)t]$$

et par conséquent l'expression qui donne le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps, en régime isotherme, s'écrit :

$$\alpha = C_2 \exp [(n_r - n_0)t]. \quad (G_2)$$

En conclusion, l'équation de Garner et Hailes sous la forme générale suivante

$$\text{Log } \frac{\alpha}{C} = kt \quad (G)$$

permet d'expliquer l'allure exponentielle des courbes thermogravimétriques en début de réaction. Quand $\alpha = 0$, $\text{Log } \frac{\alpha}{C}$ tend vers $-\infty$, donc la loi n'est pas définie. Par conséquent, elle n'est applicable que lorsque la réaction a démarré de façon sensible.

$$G \begin{cases} G_1 : k = n_r; \text{ on néglige la diminution des sites du fait de l'apparition des chaînes } (N_0 \text{ grand}). \\ G_2 : k = n_r - n_0; \text{ on tient compte de la disparition des sites du fait de la réaction } (N_0 \text{ faible}). \end{cases}$$

Elle n'est applicable que pour les faibles valeurs du taux d'avancement (inférieures à 0.2 environ), puisque l'on a négligé le recouvrement des chaînes. n_0 représente la probabilité de naissance d'une chaîne à partir d'un atome ou d'une molécule, dans l'intervalle de temps dt , et n_r la probabilité de ramification d'une chaîne dans le même intervalle dt .

Nous pouvons admettre que ces possibilités, et par conséquent la constante k , varient avec la température suivant une loi analogue à celle d'Arrhenius, mais cette hypothèse n'est pas irréfutable.

II.3. Équation de Prout-Tompkins

Prout et Tompkins ont étudié la cinétique de décomposition du permanganate de potassium en mesurant la pression d'oxygène dégagé [6]. Celle-ci évolue dans le temps selon une loi dont la représentation graphique a l'allure d'une sigmoïde pratiquement parfaite (point d'inflexion correspondant à un taux d'avancement égal à 0.5). A partir de cette remarque, Prout et Tompkins ont posé l'équation suivante :

$$\text{Log } \frac{p}{p_f - p} = Kt + \text{constante}$$

dans laquelle p est la pression à l'instant t ,
 p_f est la pression en fin de réaction,
 K est une constante.

Cette relation permet d'interpréter l'allure de courbe expérimentale dès la fin de la période exponentielle pour laquelle l'équation de Garner et Hailes convient très bien. Prout et Tompkins ont donc imaginé que les chaînes, qui se développent durant la période exponentielle, se rencontrent, ce qui provoque leur interruption.

Ajoutons un terme correctif pour traduire la probabilité de terminaison dans l'équation qui donne la vitesse de formation des chaînes [7].

$$\frac{dN}{dt} = n_0 N_0 + n_r N - n_t N.$$

n_t représente la probabilité d'arrêt d'une chaîne dans l'intervalle de temps dt . Nous pouvons supposer que, dès la fin de la période exponentielle, les processus de ramification et d'arrêt deviennent prépondérants. Ceci permet d'écrire:

$$\frac{dN}{dt} = (n_r - n_t)N. \quad (12)$$

Du fait que la croissance des germes est unidimensionnelle (formation de chaînes), la vitesse de réaction est directement proportionnelle au nombre de chaînes, d'où l'équation suivante:

$$\frac{dp}{dt} = K'N \quad (13)$$

Nous ne pouvons effectuer les intégrations que si l'on connaît la dépendance de p sur n_r et n_t . Celle-ci se déduit facilement dans le cas d'une sigmoïde parfaite. En effet, en début de réaction ($t = 0$) on a: $p = 0$ et $n_t = 0$ car il ne peut y avoir arrêt de chaîne à ce stade de la décomposition. Au point d'inflexion ($t = t_i$) on a:

$p = p_i = \frac{p_f}{2}$ et $\frac{dp}{dt}$ est maximum, par conséquent:

$$\left(\frac{d^2p}{dt^2} \right)_{t=t_i} = 0$$

ce qui entraîne, d'après (13)

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_i} = 0 \rightarrow n_r = n_t \text{ pour } t = t_i.$$

Pour que ces deux conditions soient vérifiées simultanément, nous pouvons poser l'égalité suivante pour relier n_r et n_t .

$$n_t = n_r \frac{p}{p_i}$$

n_r dépend essentiellement de la géométrie du cristal, il est donc plausible de considérer cette probabilité de ramification indépendante du temps, donc de p . Dans

ces conditions, la combinaison de (12) et (13), après avoir remplacé n_t par sa valeur, donne:

$$\frac{dN}{dp} = \frac{n_r}{K'} \left(1 - \frac{p}{p_i} \right).$$

Intégrons

$$\int_0^N dN = \frac{n_r}{K'} \int_0^p \left(1 - \frac{p}{p_i} \right) dp$$

soit

$$N = \frac{n_r}{K'} \left(1 - \frac{p}{p_f} \right) p.$$

Remplaçons N par sa valeur exprimée à partir de (13), nous obtenons l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dp}{dt} = n_r \left(1 - \frac{p}{p_f} \right) p$$

Intégrons; nous obtenons l'équation proposée pour traduire la courbe expérimentale:

$$\text{Log} \left(\frac{p}{p_f - p} \right) = n_r t + \text{constante}.$$

Remarquons que le taux d'avancement α peu s'exprimer par le rapport $\frac{p}{p_f}$. L'expression générale de Prout - Tompkins s'écrit donc:

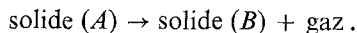
$$\text{Log} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) = kt + \text{constante} \quad \text{avec} \quad k = n_r. \quad (P)$$

En ce qui concerne la constante k les remarques sont identiques à celles faites pour l'équation de Garner.

Il faut également insister sur le fait que cette équation n'est applicable qu'après la période exponentielle; pour les faibles valeurs l'égalité n'est pas vérifiée, en particulier pour $t = 0$ le premier membre est indéterminé. En outre, elle ne peut avoir un sens que pour les courbes d'allure voisine d'une sigmoïde.

III. Étude théorique des lois de propagation d'interface

Soit la réaction en phase solide:



Du fait de la réaction chimique, il y a apparition de la phase (B) et par conséquent formation d'une interface (germination). Nous dirons que la cinétique est régie par la propagation d'interface si l'avancement de cette interface avec une vitesse constante G est bien inférieure à la vitesse de germination.

II.1. *Interface cylindrique*

Considérons le solide (A) sous la forme d'un fil de rayon r_0 bien inférieur à la longueur l_0 (figure 2).

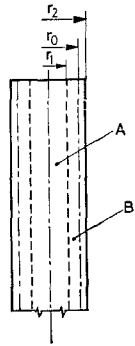


Fig. 2

Appelons r_1 le rayon du cylindre constitué par le réactif non consommé, à l'instant t ;

r_2 le rayon extérieur à l'instant t ;

α le taux de transformation du réactif à l'instant t .

$$\alpha = \frac{r_0^2 - r_1^2}{r_0^2}.$$

Dérivons par rapport au temps:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{2}{r_0^2} r_1 \frac{dr_1}{dt}$$

$$\left| \frac{dr_1}{dt} \right| = G.$$

Comme

$$\frac{dr_1}{dt} < 0 \rightarrow \frac{dr_1}{dt} = -G$$

donc

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2 \frac{r_1}{r_0} G.$$

Remplaçons r_1 par son expression en fonction de α , nous obtenons l'équation différentielle suivante:

$$(1 - \alpha)^{-1/2} d\alpha = 2 \frac{G}{r_0} dt.$$

Intégrons

$$\int_0^{\alpha} (1 - \alpha)^{-1/2} d\alpha = \frac{2G}{r_0} \int_0^t dt.$$

Nous obtenons l'équation valable lorsque la cinétique est régie par une propagation d'interface à symétrie cylindrique (contracting disk).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \left[\frac{G}{r_0} t = kt \quad \text{avec} \right]_1 k = \frac{G}{r_0}. \quad (R_2)$$

III.2— Interface sphérique

Considérons maintenant le solide A sous la forme d'une sphère de rayon r_0 (figure 3).

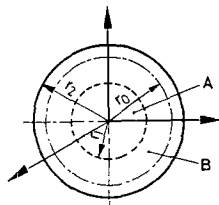


Fig. 3

Appelons r_1 le rayon de la sphère constituée par le réactif non consommé, à l'instant t ;

r_2 le rayon extérieur à l'instant t ;

$$\alpha = \frac{r_0^3 - r_1^3}{r_0^3}.$$

Dérivons par rapport au temps: $\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3}{r_0^3} r_1^2 \frac{dr_1}{dt}$.

Comme précédemment

$$\frac{dr_1}{dt} = -G$$

donc

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{+3}{r_0^3} r_1^2 G.$$

Remplaçons r_1 par son expression en fonction de α , nous obtenons l'équation différentielle suivante:

$$(1 - \alpha)^{-2/3} d\alpha = 3 \frac{G}{r_0} dt.$$

Intégrons

$$\int_0^{\alpha} (1 - \alpha)^{-2/3} d\alpha = 3 \frac{G}{r_0} \int_0^t dt.$$

Nous obtenons l'équation cinétique valable, lorsque la propagation d'interface à symétrie sphérique (contracting sphere) constitue l'étape lente de la réaction.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{G}{r_0} t = kt \quad \text{avec} \quad k = \frac{G}{r_0}. \quad (R_3)$$

Nous constatons que pour les réactions (R_2) et (R_3) la constante k est proportionnelle à la vitesse d'avancement de l'interface. Si nous voulons étudier l'influence de la température sur cette constante, il faut prendre en considération l'influence de la température sur G .

Si nous imposons que la constante k varie avec la température selon une loi du type Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

cela impose:

$$\begin{cases} G = A_1 e^{-E_1/RT} \\ r_0 = A_2 e^{-E_2/RT} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \frac{A_1}{A_2} = A \quad \text{et} \quad E_1 - E_2 = E.$$

IV. Conclusion

Il y a un point commun aux lois dont nous venons de parler: toutes tiennent compte de l'avancement de l'interface réactionnelle *avec une vitesse constante*. Ce qui différencie essentiellement les lois de "germination et croissance" des lois de "propagation d'interface", c'est l'ordre de grandeur de cette vitesse.

Pour les premières, les vitesses de nucléation et de grossissement des germes sont sensiblement identiques, alors que pour les secondes, la propagation d'interface est beaucoup plus lente que la germination.

En ce qui concerne les trois lois de "germination et croissance" au sein du réactif que nous venons d'étudier, elles se caractérisent uniquement par le mode de grossissement des germes.

Bibliographie

1. A. FEVRE et M. MURAT, Analyse théorique des lois cinétiques couramment utilisées en thermoanalyse pour l'étude des réactions solide-gaz. I - Lois de diffusion, à paraître.
2. M. AVRAMI, Journal of Chem. Physics, 7 (1939) 1103. 8 (1940) 212.
3. EROFEEV, C. R. (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., volume III, n° 6, (1946) 511.

4. W. E. GARNER et H. R. HAILES, Proc. of Royal Society of London, A (139), (1933) 576.
5. The International Encyclopedia of physical chemistry and chemical physics, 1^{re} édition, 1966, Topic 21 — Solid and surface kinetics, Volume I — Decomposition of solids by D. A. YOUNG, p. 45 et 46, chapitre II
6. E. G. PROUT et F. C. TOMPKINS, Transaction of the Faraday's Society, 40 (1944) 488.
7. Chapitre II, pages 50 et 51 de la référence (5).

RÉSUMÉ — Après avoir discuté des lois de diffusion dans un précédent mémoire, les auteurs font l'analyse théorique des lois de germination et des lois de propagation d'interface. Toutes ces lois ont un point commun: elles sont basées sur le fait que l'interface avance à vitesse constante. La différence entre les lois de "croissance des germes" et les lois de "propagation d'interface" est caractérisée par la valeur de cette vitesse. Pour les premières, la vitesse de germination et la vitesse de croissance des germes sont du même ordre de grandeur. Pour les secondes la vitesse de propagation d'interface est beaucoup plus petite que la vitesse de germination.

ZUSAMMENFASSUNG — Nach Erörterung der Diffusionsgesetze in einer früheren Veröffentlichung führten die Autoren die theoretische Analyse der Gesetze für Kern- und Grenzphasenreaktionen durch. Alle diese Gesetze haben gemeinsam, daß die Grenzschicht sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegt. Der Unterschied zwischen den "Kernwachstums"-Gesetzen und den "Grenzschicht"-Gesetzen wird durch diese Geschwindigkeit gekennzeichnet. Für den ersten Typ sind die Kernwachstumsrate und die Verkernungsrate von der gleichen Größenordnung. Für den zweiten ist die Grenzflächengeschwindigkeit wesentlich geringer als die Verkernungsrate.

Резюме — В более ранней статье было представлено обсуждение диффузионных законов. В этом сообщении авторы провели теоретический анализ этих законов для реакций образования центров кристаллизации и пограничной фазы. Все эти законы имеют общий смысл: они основаны на том факте, что пограничный слой продвигается при постоянной скорости. Различение между законами «образование центров кристаллизации — рост» и законами «пограничный слой» определяется значением этой скорости. Для первого из них — скорость образования центров кристаллизации и скорость роста зародышей кристаллов являются величинами одного порядка. Для последнего из них — скорость пограничного слоя намного меньше скорости образования центров кристаллизации.