

MODÈLE DE CINÉTIQUE DE CRISTALLISATION EN RÉGIME DYNAMIQUE DANS LES SOLIDES AMORPHES

TRAN HUU DANH, A. DEFRESNE et M. SOUSTELLE

*Service de Chimie Physique, Laboratoire de Physique des Matériaux
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, 91190 Gif Sur Yvette, France; Centre de Chimie
Physique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 Cours Fauriel,
42023 Saint Etienne Cedex, France*

(Reçu le 6 Avril, 1979; sous forme révisée le 5 Juin, 1979)

The normal interpretation of kinetic parameters in thermal analysis (DTA, TG) are deduced from isothermal experiments. In the present work, we propose a method which takes into account non-isothermal conditions, particularly high heating rates are considered. The new basic equation for the reaction rate includes in the Arrhenius relation the number of nuclei per unit volume in the sample at temperature T . This number is a function of the heating rate v . This model allows, in particular, to account for the curvature of the variation of $\ln(v/T_c^2)$ as a function of the inverse of the crystallization peak temperature ($1/T_c$) for high heating rates in DTA experiments. This model is applied successfully to DTA results on an amorphous CdGeAs₂ compound.

Les principales méthodes d'étude de la cinétique comme celles proposées par Ozawa [1], Kissinger [2], Fatu [3], etc., sont basées sur l'équation:

$$\frac{dx}{dt} = C(T)f(x) \quad (1)$$

dans laquelle t est le temps, x la fraction de matériau transformé, T la température absolue, $C(T)$ une constante cinétique qui suit une loi de la forme:

$$C(T) = C_0 \exp \left(- \frac{E_c}{kT} \right),$$

E_c étant l'énergie d'activation apparente du processus.

L'énergie d'activation apparente obtenue dépend du chemin suivi lors de la transformation et en particulier de la vitesse de chauffage v [4]. Ceci est aussi l'explication donnée à la non linéarité de la variation de $\ln(v/T_c^2)$ en fonction de $1/T_c$, lorsque les montées en température sont trop rapides (T_c étant la température correspondant au sommet du pic de cristallisation [5]). En général, «l'énergie d'activation la moins apparente» est obtenue à partir des régimes de chauffe suffisamment lents.

En 1973, Fevre et al. [5] ont montré qu'il est incorrect d'appliquer l'équation (1) à l'analyse thermique différentielle (ATD) et à l'analyse thermogravimétrique car dans ces expériences l'échantillon est constamment en déséquilibre thermodynamique tandis que la relation citée est établie à partir d'un régime stationnaire isotherme.

Compte tenu de toutes ces observations, nous proposons dans le présent travail un modèle de cinétique de cristallisation en régime dynamique conduisant à une seule énergie d'activation apparente même à très forte vitesse de chauffe. Ce modèle est appliqué à la cristallisation du composé CdGeAs₂ amorphe.

Modèle de cinétique de cristallisation en régime dynamique

Ce modèle suppose que la germination a une grande influence sur la cristallisation. Il est donc nécessaire de traiter le mécanisme de la cristallisation à partir du stade de nucléation.

La germination se produit de préférence sur les centres d'imperfection du solide. Ces défauts sont supposés être distribués au hasard dans le matériau; par conséquent, en première approximation, on peut considérer que la germination dans un solide homogène et isotrope est une germination aléatoire. Ainsi, dans ce modèle, nous pouvons formuler les hypothèses suivantes pour le processus de germination:

- a) le solide est supposé homogène et isotrope,
- b) la germination s'effectue:

soit en une seule étape et l'énergie d'activation apparente de nucléation E_n est l'énergie d'activation vraie,

soit en une succession de plusieurs étapes dont l'une, la j -ème est très lente, toutes les autres étant suffisamment rapides pour être considérées comme équilibrées. Dans ce cas, on se ramène au processus précédent en posant que l'énergie d'activation apparente de nucléation est égale à [6-7]:

$$E_n = E_{nj} + \sum_{i=1}^{j-1} \Delta H_{ni}$$

où E_{nj} est l'énergie d'activation vraie de la j -ème étape et ΔH_{ni} la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j .

c) les N_0 sites de germination potentielle initiaux ont tous la même probabilité de devenir des germes en état de croître.

Dans ces conditions, d'après P. Barret [8], cette transformation peut être traitée suivant la théorie du complexe activé. Ainsi, lorsque l'échantillon est isotherme à la température T , il se crée au sein du solide, au cours du temps t , un nombre N de germes donné par la relation:

$$N = N_0 [1 - \exp \{-K_0(T)t\}] \quad (2)$$

$$K_0(T) = \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{\Delta S_n}{k} \right) \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \quad (3)$$

et où k constante de Boltzmann, h constante de Planck, ΔS_n l'entropie d'activation de nucléation, E_n l'énergie d'activation apparente de nucléation, et N_0 le nombre de sites de germination potentielle par unité de volume.

En régime dynamique, on peut considérer la montée en température comme une succession d'isothermes de durée dt (fig. 1).

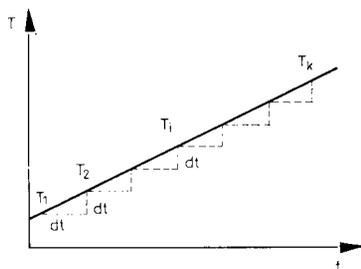


Fig. 1

Calculons le nombre de nucléides dN_1 apparaissant à T_1 , lorsque l'échantillon est isotherme à cette température pendant une durée dt . D'après la relation (2), nous obtenons:

$$\begin{aligned} dN_1 &= \mathcal{N}(T_1, dt) \\ &= N_0 [1 - \exp(-K_0 dt)] \\ &\simeq N_0 K_0 dt \\ &\simeq \frac{N_0}{h} k T_1 \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{k T_1}\right) dt \end{aligned}$$

Le nombre de nucléides dN_i obtenu lorsque l'échantillon est isotherme à T_i sera

$$\begin{aligned} dN_i &= N_0 K_0(T_i) dt \\ &= \frac{N_0}{h} k T_i \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_n}{k T_i}\right) dt \end{aligned}$$

Le nombre total de nucléides obtenus, lorsque la température passe de T_1 à T_k est:

$$\begin{aligned} N(T_k) &= dN_1 + dN_2 + \dots + dN_i + \dots + dN_k \\ &= N_0 \sum_{i=1}^k K_0(T_i) dt \end{aligned}$$

Comme la température est une fonction continue, la somme discrète devient une intégrale, et le nombre total de nucléides $N(T)$ obtenus en régime dynamique

entre la température ambiante T_a et la température T sera :

$$N(T) = N_0 \int_{T_a}^T K_0(\tau) dt$$

où $\tau = vt + T_a$, v étant la vitesse de chauffage et t le temps.

Comme $dt = \frac{d\tau}{v}$,

la relation (4) devient :

$$N(T) = \frac{N_0}{v} \int_{T_a}^T K_0(\tau) d\tau$$

soit encore, en tenant compte de la relation (3)

$$N(T) = \frac{N_0 k}{vh} \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) \int_{T_a}^T \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau. \quad (5)$$

En ce qui concerne la cristallisation, nous faisons les hypothèses suivantes :

a) Cette transformation ne peut se produire qu'au voisinage des germes, pas ailleurs;

b) Elle s'effectue d'une manière isotrope autour d'un germe :

soit suivant un processus unique thermiquement activé, alors l'énergie E_c est l'énergie d'activation vraie,

soit suivant un processus composé de plusieurs étapes successives dont l'une est très lente, toutes les autres étant suffisamment rapides pour être considérées comme équilibrées. Dans ce cas on se ramène au mécanisme précédent en considérant que l'énergie E_c est une énergie d'activation apparente ayant pour expression :

$$E_c = E_{c_j} + \sum_{i=1}^{i=j-1} \Delta H_{c_i}$$

où E_{c_j} est l'énergie d'activation vraie de la j -^{ème} étape supposée être la plus lente et ΔH_{c_i} la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j .

Soit $N(T)$ le nombre de germes existant dans l'échantillon à la température T au cours d'un chauffage dynamique. Partageons le volume du solide en $N(T)$ parties égales. Dans chacun de ces petits domaines, la vitesse de cristallisation $\left(\frac{dy}{dt}\right)$ est donnée par la théorie classique de transformation homogène, soit :

$$\frac{dy}{dt} = v_c p g(y) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad (6)$$

où

— y est la quantité de matériau transformé dans le petit domaine;

- v_c la fréquence avec laquelle les particules tentent de subir la transformation;
- p la probabilité pour que la particule ayant l'énergie requise satisfasse aux conditions géométriques nécessaires pour la transformation: p n'est autre que le rapport du nombre de distribution associé à la configuration transitoire W^* à celui qui est relatif à l'état initial W_I

$$p = \frac{W^*}{W_I}$$

- $g(y) \exp\left(-\frac{E_c}{kt}\right)$ étant la quantité de matériau qui a une énergie suffisante pour surmonter la barrière de potentiel E_c de cristallisation.

D'autre part, la définition de l'entropie, permet d'écrire:

$$S^* = k \text{Ln } W^* \quad \text{et} \quad S_I = k \text{Ln } W_I$$

S^* étant l'entropie de l'état activé, S_I l'entropie de l'état initial;

$$\text{d'où } p = \exp\left(\frac{S^* - S_I}{k}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right)$$

La relation (6) devient:

$$\frac{dy}{dt} = v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) g(y) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)$$

En supposant que $\frac{dy}{dt}$ est approximativement le même pour tous les petits domaines, la vitesse de cristallisation de l'échantillon sera:

$$\frac{dx}{dt} = N(T) \frac{dy}{dt}$$

x étant la quantité de matériau cristallisé par unité de volume dont nous allons étudier la variation.

$$\text{Soit: } \frac{dx}{dt} = N(T) v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) g(y) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)$$

Mathématiquement, on peut toujours trouver une fonction f telle que $f(x) = g(y)$, alors $\frac{dx}{dt}$ s'écrit:

$$\frac{dx}{dt} = N(T) C_c f(x) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \tag{7}$$

$$C_c = v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \tag{8}$$

Calculons $\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) &= \frac{dN(T)}{dT} C_c f(x) \exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) + N(T) C_c \left(\frac{df}{dx} \right) \left(\frac{dx}{dt} \right) \left(\frac{dt}{dT} \right) \exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) + \\ &+ \frac{E_c}{kT^2} N(T) C_c f(x) \exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) \end{aligned}$$

D'une part, nous avons: $\frac{dt}{dT} = \frac{1}{v}$

D'autre part, en dérivant la relation (5), nous obtenons:

$$\begin{aligned} \frac{dN(T)}{dT} &= \frac{N_0}{v} \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{\Delta S_n}{k} \right) \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) = \\ &= \frac{N_0}{v} \frac{kT}{h} \exp \left(\frac{\Delta S_n}{k} \right) \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \frac{\int_{T_a}^T \tau \exp \left(-\frac{E_n}{k\tau} \right) d\tau}{\int_{T_a}^T \tau \exp \left(-\frac{E_n}{k\tau} \right) d\tau} \end{aligned}$$

ou encore:

$$\frac{dN(T)}{dT} = \frac{N(T)T \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right)}{\int_{T_a}^T \tau \exp \left(-\frac{E_n}{k\tau} \right) d\tau}$$

En tenant compte de la relation (7), nous trouvons:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) &= \frac{N(T)T \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right)}{\int_{T_a}^T \tau \exp \left(-\frac{E_n}{k\tau} \right) d\tau} C_c f(x) \exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) + \\ &+ \frac{N(T)^2}{v} C_c^2 f'(x) f(x) \left(\exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) \right)^2 + \frac{E_c}{kT^2} N(T) C_c f(x) \exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) \end{aligned}$$

c'est-à-dire:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) = N(T) C_c f(x) \exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) \left[\frac{T \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right)}{\int_{T_a}^T \tau \exp \left(-\frac{E_n}{k\tau} \right) d\tau} + \frac{N(T)}{v} C_c f'(x) \exp \left(-\frac{E_c}{kT} \right) + \frac{E_c}{kT^2} \right] \quad (9)$$

avec $f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$.

D'après la théorie de J. Borchardt et F. Daniels [10]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C_p}{\Delta H} \frac{d}{dt} (\Delta T) + \eta \Delta T$$

ΔT étant le signal de l'ATD, ΔH la variation d'enthalpie de la transformation, C_p la capacité calorifique du matériau, η le coefficient caractéristique de l'appareillage.

Lorsque C_p est notablement inférieur à ΔH , on a:

$$\frac{dx}{dt} \simeq \eta \Delta T$$

Au sommet du pic de cristallisation ($T = T_c$) ΔT atteint son maximum, et on aura:

$$\left[\frac{d}{dT} (\Delta T) \right]_{T=T_c} = 0$$

Ceci implique $\left[\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dt} \right) \right]_{T=T_c} = 0$

En reportant cette condition dans l'équation (9), on obtient ainsi:

$$\frac{T_c \exp \left(-\frac{E_n}{kT_c} \right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp \left(-\frac{E_n}{k\tau} \right) d\tau} + \frac{N(T_c)}{v} C_c f'(x_c) \exp \left(-\frac{E_c}{kT_c} \right) + \frac{E_c}{kT_c^2} = 0$$

ce qui donne:

$$\frac{E_c v}{kT_c^2} = -N(T_c)C_c f'(x_c) \exp\left(-\frac{E_c}{kT_c}\right) - \frac{vT_c \exp\left(-\frac{E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau}$$

ou encore

$$\frac{E_c v}{kT_c^2} = -N(T_c)C_c f'(x_c) \exp\left(-\frac{E_c}{kT_c}\right) \left[1 + \frac{vT_c \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{N(T_c)C_c f'(x_c) \int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} \right]$$

D'où l'expression la plus générale de $\text{Ln} \frac{v}{T_c^2}$

$$\begin{aligned} \text{Ln} \frac{v}{T_c^2} = & -\frac{E_c}{kT_c} + \text{Ln} \left[1 + \frac{vT_c \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{N(T_c)C_c f'(x_c) \int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} \right] + \\ & + \text{Ln} \left[\frac{k}{E_c} N(T_c)C_c | -f'(x_c) | \right] \end{aligned} \quad (10)$$

En général le nombre de germes $N(T_c)$ au sommet du pic de cristallisation est important et en première approximation, on peut écrire la relation (10) sous la forme:

$$\begin{aligned} \text{Ln} \frac{v}{T_c^2} = & -\frac{E_c}{kT_c} + \frac{vT_c \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{N(T_c)C_c f'(x_c) \int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} + \\ & + \text{Ln} \left[\frac{k}{E_c} N(T_c)C_c | -f'(x_c) | \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Hypothèses d'approximation:

a) Il est raisonnable de supposer que quel que soit le régime de chauffage, le sommet du pic de cristallisation correspond à peu près à la même quantité de matériau transformé, c'est-à-dire x_c est pratiquement indépendant de v et donc $f'(x_c)$ est une constante;

b) Par ailleurs comme le nombre de germes est très grand et que les vitesses de chauffe employées actuellement en ATD ne dépassent guère $100^\circ \text{ mn}^{-1}$, en première approximation, on écrit $N(T_c) \simeq N_M$ constant.

D'autre part, dans le cas où $\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)$ et $\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau$ varient lentement avec T_c , on pose:

$$\frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} = A \text{ constant} \tag{12}$$

La relation (11) devient:

$$\text{Ln } \frac{v}{T_c^2} = -\frac{E_c}{kT_c} + \frac{AvT_c}{N_M f'(x_c) C_c} + \text{Ln} \left[\frac{k}{E_c} N_M C_c | -f'(x_c) | \right] \tag{13}$$

On obtient finalement:

$$\text{Ln } \frac{v}{T_c^2} = -\frac{\alpha}{T_c} + \beta v T_c + \text{Ln } \gamma \tag{14}$$

avec $k\alpha = E_c$

et $\alpha\gamma = N_M C_c | -f'(x_c) |$

soit, encore, en tenant compte de (8):

$$\alpha\gamma = N_M v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) | -f'(x_c) | \tag{15}$$

et

$$\alpha|\beta|\gamma = A \tag{16}$$

Application au composé CdGeAs₂ amorphe

L'étude a été effectuée sur le composé CdGeAs₂ amorphe. Les échantillons sont obtenus par trempe à l'eau à partir de 970° , soit 300° au-dessus de la fusion de l'alliage; ils sont fondus sous un vide de 10^{-5} torr.

La détermination de l'énergie d'activation de cristallisation apparente E_c est effectuée d'une part par la méthode de Kissinger [2] en linéarisant la courbe $\text{Ln}(v/T_c^2)$ pour les faibles vitesses de chauffe, et d'autre part sur la base du présent modèle, en utilisant la relation (14) sur toute la courbe $\text{Ln}(v/T_c^2)$. L'application de l'équation (14) implique que le facteur A , contenu dans la formule (13), soit constant; ceci est discuté dans l'annexe.

La présente méthode fournit une énergie similaire à celle obtenue par la méthode de Kissinger (Tableau 1). Il est intéressant de noter que la formule (14) rend bien compte de la courbure de $\ln(v/T_c^2)$ à grande vitesse de chauffe (voir figure), permettant aussi de déduire l'énergie d'activation. En pareil cas, les précédents modèles ne sont pas applicables.

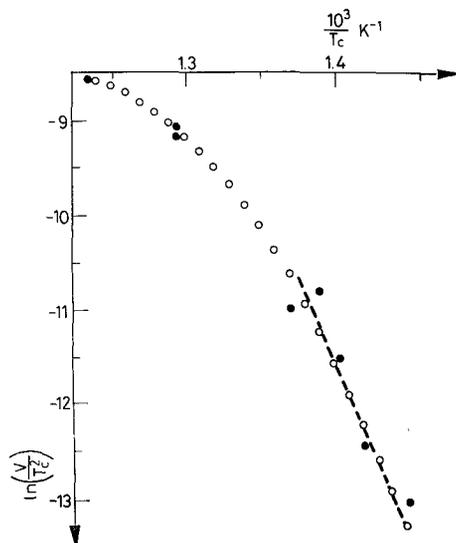


Fig. 2. Variation de $\ln \frac{v}{T_c^2}$ en fonction de $1/T_c$. • Points expérimentaux; o Points calculés à l'aide de l'équation (14); - Droite de l'équation de Kissinger

Tableau 1

Energie d'activation de cristallisation apparente, E_c	
Méthode proposée	Méthode de Kissinger
69.2 kcal mol ⁻¹	70.3 kcal mol ⁻¹

Discussion des autres paramètres utilisables de l'équation (14)

1 - D'après les relations (12) et (16), le produit $\alpha|\beta|\gamma$ n'est autre que le facteur

$$\frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau}$$

En utilisant les résultats de Risbud [11], c'est-à-dire $E_n \sim 12 \text{ kcal mol}^{-1}$, on obtient pour T_c compris entre 700 K et 800 K (c'est-à-dire $1/T_c$ compris entre $1.25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $1.43 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$):

$$4.02 \cdot 10^{-2} \leq \frac{1}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} \leq 1.77 \cdot 10^{-1}$$

T_a étant la valeur ambiante.

Dans l'annexe, nous donnons la table numérique de la fonction $F(T_c)$ obtenue par calculateur

$$F(T_c) = \int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau$$

pour $E_n = 12 \text{ kcal mol}^{-1}$

Par ailleurs, pour $E_c \sim 70.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, on trouve dans la même gamme de température:

$$1.43 \cdot 10^{16} \leq \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right) \leq 2.9 \cdot 10^{18}$$

Ceci donne

$$5.76 \cdot 10^{14} \leq \frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} \leq 5.16 \cdot 10^{17}$$

On pourra comparer ce résultat avec le produit $\alpha|\beta|\gamma$ du tableau 2

Tableau 2

α, K	$\beta, \text{mn mol K}^{-2}$	$\gamma, \text{mn}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\alpha\gamma, \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{\alpha\gamma}{\gamma_c}, \text{mol}^{-1}$	$\alpha \beta \gamma, \text{K}^{-2}$
$3.6 \cdot 10^4$	$-2.86 \cdot 10^{-5}$	$8.92 \cdot 10^{16}$	$5.36 \cdot 10^{19}$	$3.3 \cdot 10^6$ $< \frac{\alpha\gamma}{\gamma_c} <$ $3.8 \cdot 10^6$	$9.18 \cdot 10^{16}$

La valeur du produit $\alpha|\beta|\gamma$ est ainsi très voisine de celle obtenue à partir de la formule:

$$\frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau}$$

2 – D'après la relation (15), nous avons :

$$\alpha\gamma = N_M v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) | -f'(x_c) |$$

Supposons que la cinétique de cristallisation dans le composé CdGeAs₂ soit du premier ordre, c'est-à-dire $f(x) = x_0 - x$, où x_0 est la quantité de matière à l'instant initial par unité de volume. Ceci donne :

$$f'(x_c) = -1$$

$$\alpha\gamma = N_M v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right)$$

D'après la théorie des complexes activés v_c est égal à kT_c/h . Pour T_c compris entre 700 K et 800 K, on obtient :

$$1.4 \times 10^{13} S^{-1} \leq v_c \leq 1.6 \times 10^{13} S^{-1}$$

Ceci nous permet de connaître l'ordre de grandeur du terme $\alpha\gamma/v_c$ qui est aussi le produit $N_M \exp(\Delta S_c/k)$, où N_M est le nombre total de germes. Le terme exponentiel n'est autre que la probabilité géométrique p . En comparant la valeur N_M de Risbud ($\sim 10^9$), obtenue par intégration de la courbe de variation du nombre de nucléides en fonction de la température, à la valeur $\alpha\gamma/v_c$ ($\sim 10^6$), il vient $p = 10^{-3}$, qui est un ordre de grandeur tout à fait raisonnable et que l'on retrouve en cinétique homogène pour la décomposition d'édifices pas trop simples.

Enfin, on peut signaler que l'équation (5) fournit un nombre de germes inversement proportionnel à la vitesse de chauffage v :

$$N(T) = \frac{R(T)}{v}$$

avec

$$R(T) = \frac{N_0 k}{v} \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) \int_{T_a}^T \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau$$

Lorsque la vitesse v devient très grande, le nombre de germes est très petit, et à la limite on n'aura que quelques germes par unité de volume, permettant d'obtenir ainsi des cristaux de grandes dimensions. Cette expérience a été tentée avec succès par U. Köster [12] sur des films de silicium amorphe chauffés rapidement par un faisceau d'électrons.

Conclusions

Le modèle proposé explique le fléchissement de la courbe $\ln(v/T_c^2)$ en fonction de $1/T_c$ pour les grandes vitesses de chauffage et donne une seule énergie d'activation apparente de cristallisation.

Par ailleurs, en résolvant au calculateur l'égalité

$$\alpha | \beta | \gamma = \frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau}$$

on peut atteindre l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de nucléation.

D'autre part, si nous connaissons le nombre total de germes dans l'échantillon (par des expériences comme celle de Risbud [11] par exemple), il est possible d'accéder à l'ordre de grandeur de la probabilité géométrique $\exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right)$ par l'intermédiaire du terme $\alpha\gamma/v_c$.

Enfin, remarquons que l'ordre de la réaction n'intervient pas dans cette formulation.

*

Les auteurs remercient Monsieur Albany pour l'intérêt qu'il a porté au développement de ce travail et les facilités qui ont été accordées à cet effet. Ils remercient également MM. Auguin et Cytermann pour de fructueuses discussions sur le sujet.

ANNEXE

I— Table des valeurs numériques de la fonction $F(T_c) = \int_{300}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau$
 pour $\frac{E_n}{k} = 6.24 \cdot 10^3$

T_c	$F(T_c)$	T_c	$F(T_c)$
700	5.636	760	14.305
710	6.646	770	16.500
720	7.806	780	18.970
730	9.132	790	21.743
740	10.644	800	24.845
750	12.361	810	28.309

II — Variation du facteur A dans le cas du composé CdGeAs₂.

Le facteur A est défini par l'expression suivante:

$$A = \frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau}$$

La mesure de l'énergie d'activation apparente de cristallisation à faibles vitesses de chauffage, en utilisant la méthode de Kissinger donne E_c de l'ordre de 70 kcal mol⁻¹. D'après Subhash Risbud [11], l'énergie d'activation de nucléation E_n de ce composé est de l'ordre de 12.5 kcal mol⁻¹. Par ailleurs, pour des vitesses de chauffage comprises entre 1° mn⁻¹ et 100° mn⁻¹ T_c varie de 700 K à 800 K. Ceci donne: $5.76 \cdot 10^{14} \leq A \leq 5.16 \cdot 10^{17}$.

A est très grand et ne varie que d'un facteur 1000 dans la gamme des vitesses de chauffe usuellement employées en ATD. Par conséquent, on peut le considérer comme constant.

Bibliographie

1. T. OZAWA, *J. Thermal Anal.* 2 (1970) 301.
2. H. E. KISSINGER, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 57 (1956) n° 4.
3. D. FATU, *J. Thermal Anal.*, 1 1969 285.
4. M. D. BARO, S. BORDAS, N. CLAVAGUERA et M. T. CLAVAGUERA-MORA, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique Paris—Orsay, CESI, pt F, 12—13 mai 1977, AFCAT.
5. A. FEVRE, M. MURAT et C. COMEL, *J. Thermal Anal.*, 12 (1977) 429.
6. P. BARRET, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 225.
7. A. SOUCHON, Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Avril 1977.
8. P. BARRET, Cinétique hétérogène, Gauthier-Villars Ed., p. 258, 1973.
9. J. BURKE, La cinétique des changements de phase dans les métaux, Trad. M. MORAL, Masson et Cie Editeurs, p. 23, 1968.
10. H. J. BORCHARDT et F. DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
11. S. RISBUD, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 272.
12. U. KOSTER, *Phys. Status Solidi*, A 48 (1978) 313.

RÉSUMÉ — Les interprétations classiques des paramètres cinétiques en analyse thermique (ATD, TG) sont généralement déduites d'expériences réalisées en régime isotherme. Dans le présent travail, nous proposons une méthode qui prend en considération des conditions non isothermes et, en particulier, des vitesses de montée en température élevées. La nouvelle équation de base donnant la vitesse de réaction, introduit dans la relation d'Arrhenius le nombre de germes par unité de volume dans l'échantillon à la température T , ce nombre étant une fonction de la vitesse de montée en température v . Ce modèle permet de rendre compte, en particulier, de la courbure de $\ln(v/T_c^2)$ en fonction de l'inverse ($1/T_c$) de la température du pic de cristallisation pour les grandes vitesses en ATD. Ce modèle est appliqué de façon satisfaisante aux résultats ATD obtenus sur le composé amorphe CdGeAs₂.

ZUSAMMENFASSUNG — Die klassischen Deutungen der kinetischen Parameter der Thermoanalyse (DTA, TG) werden im Allgemeinen aus isotherm geführten Versuchen abgeleitet. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode vorgeschlagen, welche nicht-isotherme Bedingungen und besonders hohe Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten berücksichtigt. Die neue Grundgleichung zur Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit führt in die Arrheniussche Funktion die Keimzahl je Volumeneinheit in der Probe bei der Temperatur T ein, wobei diese Zahl eine Funktion der Geschwindigkeit v des Temperaturanstieges ist. Dieses Modell gestattet besonders die Deutung der Krümmung von $\ln(v/T_c^2)$ als Funktion des Reziprokwertes ($1/T_c$) der Temperatur des kristallisationspeaks bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten in DTA-Untersuchungen. Dieses Modell konnte bei den DTA-Ergebnissen der amorphen Verbindung CdGeAs₂ mit befriedigendem Ergebnis eingesetzt werden.

Резюме — Обычная интерпретация кинетических параметров в термическом анализе (ДТА, ТГ) выводится из изотермических экспериментов. В настоящей работе предложен метод, в котором учитываются неизотермические условия и, в особенности, высокие скорости нагрева. Новое основное уравнение для скорости реакции включает в уравнение Аррениуса число ядер на единицу объема в веществе при температуре T . Это число является функцией скорости нагрева v . В особенности, эта модель позволяет представить кривизну изменения $\ln(v/T_c^2)$ как функцию обратного кристаллизационного пика температуры ($1/T_c$) для высоких скоростей нагрева в ДТА экспериментах. Модель успешно была применена в ДТА исследовании аморфного CdGeAs_2 .