

une réaction autocatalytique du 1<sup>er</sup> degré peut être représentée par la courbe suivante :

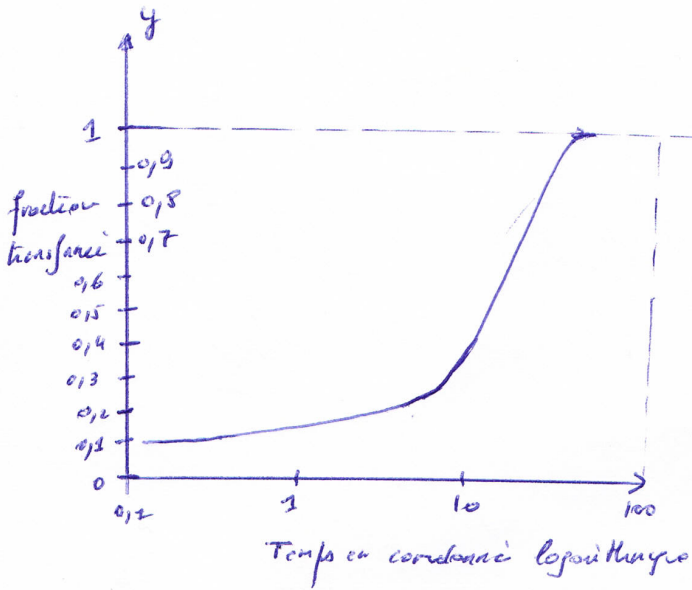


Fig II 2 : courbe d'évolution d'une transformation autocatalytique opposée à 100%.

La vitesse est à partir de zéro jusqu'à un v. maximum pour  $y = 1/2$ , puis commence à décroître jusqu'à 3ro

en effet  $\frac{dy}{dt} = k(1-2y) = 0 \quad \left| \quad y = \frac{1}{2} \right|$

Les courbes de transformation de ce type sont des courbes sigmoïdes. - la courbe de transformation autocatalytique diffère de celles de fait de sa symétrie par rapport à l'axe  $y=0$  quand l'abscisse des temps est linéaire - la validité de l'équation (II 15) est vérifiée en prenant  $\ln(y/(1-y))$  en ft de temps. la courbe devrait être une droite de pente égale à la constante  $k/2,3$ .

VI des équations d'évolution empiriques de réactions hétérogènes

Les transformations (réactions) hétérogènes ont lieu dans des milieux où coexistent plusieurs phases et l'apparition de la nouvelle phase se fait en présence de ces différentes phases à l'origine et à leur surface dépend - par ailleurs la nouvelle phase commence à apparaître non pas en un seul lieu, mais en de nombreux points en petits îlots dispersés - la transformation se fait par apparition de nouveaux domaines par germination et la croissance de ces domaines se fait par déplacement de leur frontière - c'est la phase de croissance - la vitesse de la transformation dépend à la fois de la vitesse de germination, de la vitesse de croissance de ces germes isolés et des effets de l'influence mutuelle entre les différents germes soit par interaction directe, soit par compétition entre eux pour les ions de soluté - la discussion du phénomène implique alors une étude de la cinétique de la germination, celle de la croissance et celle globale.

Dans ce paragraphe nous allons discuter une forme analytique de l'équation d'évolution, de ces transformations complexes - cette forme analytique empirique est de la forme

$$\frac{dy}{dt} = k t^{n-1} y(1-y) \quad \text{(II 16)}$$

Elle décrit les cinétiques initiales d'un grand nombre de transformations dans les réseaux - par ailleurs un choix adéquat de  $k$  et de  $n$  permet de décrire la cinétique de plusieurs transformations simples -  $k$  n'est pas une vitesse de réaction spécifique, bien qu'elle ait la dimension de  $t^{-1}$ , car elle est multipliée par une vitesse de réaction dont le 2<sup>ème</sup> membre contient aussi bien  $t$  que  $y$ .

ds tous les cas la vitesse de transformation commence par croître pour passer par un maximum et décroît à partir de ce maximum en allant vers zéro - la décroissance se situe probablement à l'intermittence et si l'influence des données est telle que se traduit par le facteur (1-y) dans le 2ème côté de l'équation d'évolution -

$$\ln \left( \frac{1}{1-y} \right) = \frac{k' t^n}{n} = \frac{(k t)^n}{n}$$

$$\ln \left( \frac{1}{1-y} \right) = \frac{(k' t)^n}{n} \quad (II.17)$$

si on inclut  $\frac{1}{n}$  dans k  $\Rightarrow \ln \left( \frac{1}{1-y} \right) = (k t)^n \quad \frac{(k')^n}{n} = (k')^n \Rightarrow \left[ k' = \frac{k}{n \sqrt[n]{n}} \right]$  (II.18)

l'équation (II.15) donne des courbes d'évolution de type sigmoïde - on peut la résoudre par une équation équivalente de type

$$y = 1 - e^{-(k t)^n} \quad (II.19)$$

si on veut en savoir plus que k est la constante de vitesse on doit la transformer par  $\frac{dy}{dt} = k t^{(n-1)} y(1-y)$  (II.16) qui est équivalente à  $y = 1 - e^{-k t^n}$  (II.19)

si ce cas la dimension de k est  $t^{-n}$  - " d'équation (II.19) est connue comme l'équation de JONHON-METTL qui a la forme d'une équation particulière pour laquelle n=4 et déterminée par ces auteurs dans le cas de la formation de la perlite à partir de l'austénite : (Austénite  $\rightarrow$  perlite) - les nombres k et n sont des nombres empiriques utilisés pour décrire l'évolution dans la transformation - ils peuvent prendre toujours des valeurs positives; si  $k \geq 1$  / sec la réaction est alors trop rapide pour être suivie expérimentalement; pour n est compris entre 0,5 et 2,5, nous se peut atteindre des valeurs atteignent 5 ou 6 - les courbes (II.13) sont quelquefois conformes à l'équation (II.19) - cela montre que si l'axe des temps est un axe log la forme de la courbe ne dépend que de l'exposant n, la constante k ne fixe que la position de l'axe des temps

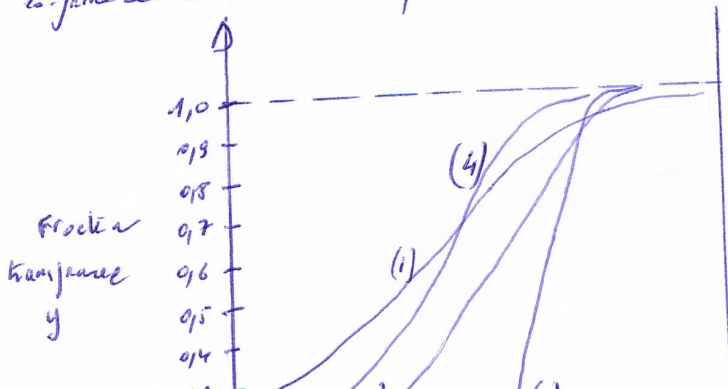


Fig (II.13) courbes sigmoïdes conformes à l'équation de JONHON-METTL - les courbes (2), (3) et (4) sont tracées pour la même valeur de k et pour  $n = \frac{1}{2}$ ,  $n = 1$  et  $n = 4$  respectivement - la courbe (1) est tracée pour  $n = 1$  et k ayant la valeur de la valeur de k correspondante aux courbes (2), (3) et (4).

De la réalité et pour une grande partie des transformations dans les réseaux, celle-ci n'est détectable exponentiellement qu'après une période d'incubation - la transformation ne demeure alors qu'après cette période - au cours de la période d'incubation, aucune modification n'est détectable dans le réseau - Dans ce cas  $t$  dans l'équation (II 19) est mesurée à la fin du temps d'incubation - celui-ci dans la réalité est difficile à mesurer - de la réalité on considère  $t=0$  le démarrage de la réaction le temps où l'échantillon atteint la température  $T$  ou thermodynamiquement la transformation a lieu - On néglige ainsi l'erreur due à la période d'incubation que l'on considère comme négligeable -

si on écrit l'équation (II 18) en log de onde on a:

$$\log\left(\frac{1}{1-y}\right) = \frac{1}{2,3} (kt)^n \quad \text{(II 20)}$$

$$\log\left[\log\left(\frac{1}{1-y}\right)\right] = -\log 2,3 + n \log k + n \log t \quad \text{(II 21)}$$

en conséquence pour la transformations dont l'évolution est décrite par l'équation de Johnson-Mehl la courbe  $\log\left[\log\left(\frac{1}{1-y}\right)\right] = f(\log t)$  est une droite dont la pente n'est autre que la constante  $n$ , et ce pt de rencontre avec l'axe  $\log t$  est égal à  $-\log 2,3 + n \log k \Rightarrow$  ce qui permet de déterminer  $k$ .

considérons l'équation II 19 soit  $y = 1 - e^{-(kt)^n}$  on voit qu'à  $t = \frac{1}{k}$

$$\Rightarrow y(1/k) = 1 - e^{-1} = 1 - \frac{1}{e} = \frac{e-1}{e} = 0,6321 \quad \text{car } y > 0$$

VII l'équation d'Austin-Rickett

Pour la fonction  $\log\left[\log\left(\frac{1}{1-y}\right)\right]$  n'est pas une droite et présente une courbure négative prononcée, on obtient de meilleurs résultats en remplaçant  $(1-y)$  par  $(1-y)^2$  dans l'équation

(II 16) Dans ce cas l'équation d'évolution devient

$$\frac{dy}{dt} = (1-y)^2 \frac{n_A}{k_A} \frac{(n_A-1)}{t} \quad \text{(II 22)}$$

en supposant  $k_A$  et  $n_A$  constants cela donne par intégration

$$\frac{y}{y-1} = (k_A t)^{n_A} \quad \text{(II 23)} \Rightarrow \ln \frac{y}{y-1} = n_A \ln k_A + n_A \ln t$$

en ft de  $\ln t \Rightarrow$  Droite de pente  $n_A$  et d'abscisse à l'origine  $n_A \ln k_A \Rightarrow k_A$

en incluant dans  $k_A$  le terme en  $n_A$  -

VIII l'énergie d'activation et le facteur de fréquence

détermination de  $E_A$  et  $A_A$

on a vu que pour toute vitesse effective apparente  $k$ , on peut déterminer une énergie d'activation empirique  $E_A$  et un facteur de fréquence  $A_A$  qui sont reliés par l'équation

$$k = A_A \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{(II 24)}$$

(27)

Remarquons que  $E_A$  et  $A_A$  ne peuvent être identifiés avec l'énergie d'activation et le facteur de fréquence pour les phénomènes atomiques à l'origine de la transformation, que si le phénomène qui se réalise est un seul activé thermiquement - donc elles ne servent qu'à déterminer  $E_A$  et  $A_A$  quel qu'on a un seul processus élémentaire à l'origine de la transformation.

En dehors de ce cas, il faut prendre  $E_A$  et  $A_A$  avec précaution. que l'on prenne la forme la plus générale de l'équation d'évolution en  $y$  ou en  $c$  soit

$$\frac{dy}{dt} = k f(y) \quad (II.25a)$$

$k$  prend toujours une forme

$$- \frac{dc}{dt} = k f(c) \quad (II.25b)$$

d'Arrhenius en fct de la température

$$\log k = \frac{\log A_A}{2,3} - \frac{E_A}{2,3 k_B} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (II.26)$$

Relation qui permet la détermination de  $E_A$  et  $A_A$  on utilise plusieurs méthodes.

(VIII) 1) la méthode de la constante de vitesse : toute autre variable que la température est constante, dans cette méthode on utilise la courbe  $\log k = f(1/T)$  qui est théoriquement

une droite dont la pente est  $-\frac{E_A}{2,3 k_B}$  et l'ordonnée à l'origine  $\frac{\log A_A}{2,3}$ . bien qu'elle soit directe et élégante, cette méthode ne donne pas beaucoup de satisfaction - le premier désavantage apparaît que la détermination de  $k$  à partir des mesures initiales de  $y$  ou  $c$  en fct de temps dépend de la forme de la courbe  $y(t)$  ou  $c(t)$  choisies empiriquement. Quand on emploie cette méthode, on obtient précision que forme empirique de  $y(t)$  ou de  $c(t)$  prise comme l'on a énuméré précédemment.

Un second désavantage de cette méthode est le fait de ne pouvoir certifier que le volume de  $E_A$  ne puisse varier au cours de la transformation - Ceci est vrai si la réaction se fait avec un seul phénomène thermiquement activé et dont la vitesse de réaction est représentée par les deux équations (II.25a) et (II.25b) où  $k$  représente une vraie vitesse spécifique (constante de vitesse) - Par contre dans les phénomènes microscopiques qui ont lieu surtout dans les alliages métalliques, impliquant souvent plusieurs phénomènes microscopiques atomiques simultanés ou consécutifs - la valeur de  $k$  n'est plus une moyenne de ce que seraient les  $k$  reliés à chaque phénomène microscopique individuel - au cours de la transformation, la contribution de chaque phénomène microscopique individuel peut varier, ce qui fait varier  $k$  et donc  $E_A$  correspondante et  $A_A$   $\Rightarrow$  Dans ce cas cette méthode ne fournit qu'une valeur moyenne de  $E_A$  - la variation de  $E_A$  ou  $A_A$  se traduit par une courbe dans la droite d'Arrhenius expérimentale à chaque température ou mesure  $E_A$  par le calcul de la pente à la température particulière - Dans un intervalle de température, on prend une valeur moyenne  $\frac{\sum E_{Ai}}{\sum i}$

(VIII) 2) la méthode du temps de réaction fractionnaire

Si l'on obtient d'avoir une valeur de  $E_A$  indépendante de la forme de la fonction  $f(y)$  qui apparaît dans l'équation d'évolution, il n'est plus intelligent de la déterminer à partir des temps  $t_y$  nécessaires pour que la fraction transformée atteigne la valeur  $y$  - on a  $\frac{E_A}{2,3 k_B} = \dots$

(28)

Les expériences sont faites en Température, tous les autres grandeurs  $P, v$  (à l'état solide) n'i restent constantes - On mesure  $t_y$  pour tous les températures de l'expérience - Si dans le temps ou de température la fonction  $f(y)$  ne change pas,  $\int_0^y f(y) dy$  est constante d'où

$$t_y \propto t_0^{-1} \quad (\text{II 28a})$$

$$t_y \propto A_A^{-1} e^{EA/k_B T} \quad (\text{II 28b}) \quad \text{ou}$$

$$\boxed{\ln t_y = \text{const.} - \ln A_A + \frac{EA}{k_B T}} \quad (\text{II 29})$$

où  $t_y$  est mesurée pour toute température de l'expérience - Si  $EA$  et  $A_A$  sont indépendants de  $T$ , se apparaît que la courbe  $\ln(t_y) = f(1/T)$  dont la pente  $EA/k_B$  et l'ordonnée à l'origine est  $\text{const.} - \ln A_A$ , si on fait le tracé en coordonnées logarithmiques de  $t_y$  l'expérience peut être mesurée pour plusieurs valeurs  $y_i$  de la fraction transformée - si  $EA$  varie avec  $y_i \Rightarrow EA_i \Rightarrow$  nous choisirons la valeur moyenne  $EA = \frac{\sum EA_i}{i}$  - Il n'est pas possible de déterminer  $A_A$  avec cette méthode puisque l'on ne connaît  $\sum_i$  par la constante dans le terme  $\text{const.} - \ln A_A$ .

Pour utiliser cette méthode, on va prendre une transformation qui est suivie par la mesure de la résistance de l'échantillon ( $R = \rho \frac{L}{s}$ ) où  $\rho$  = est la résistivité,  $L$  longueur

de l'échantillon et  $s$  sa surface perpendiculaire à la direction du courant. Dans l'expérience, on fait plusieurs échantillons identiques et l'on mesure  $R$  à différentes températures de mesure  $\theta$  - la résistivité  $\rho$  est une fonction de  $y$  la fraction transformée et de la température - tous les échantillons ont subi des traitements pour aboutir à la même composition de une température constante  $\theta$ , la relation  $\Delta p(\theta, y)$  pour une transformation fractionnaire  $y$  est

$$\frac{dp(\theta, y)}{dy} dy \quad \text{si} \quad \frac{dp(\theta, y)}{dy} \propto y \Rightarrow$$

$$\Delta p(\theta, y) = \frac{dp(\theta, y)}{dy} \int_0^y dy = y \frac{dp(\theta, y)}{dy}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta p(\theta, y) = y \frac{dp(\theta, y)}{dy}} \quad (\text{II 30}) \quad \text{ou}$$

$$\boxed{\Delta R(\theta, y) = y \left(\frac{L}{s}\right) \frac{dp}{dy}} \quad (\text{II 31})$$

$$\text{soit pour une transformation fractionnaire } y \Rightarrow \boxed{\Delta R(\theta, y) = y \left(\frac{L}{s}\right) \left(\frac{dp}{dy}\right)} \quad (\text{II 32})$$

Comme  $\frac{L}{s} = \text{constante}$  et  $\frac{dp}{dy} = \text{constant}$ , la température est fixe  $\Rightarrow$