

50376  
1994  
35

50376  
1994  
35

N° d'ordre :1277

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITE des SCIENCES et  
TECHNOLOGIES de LILLE

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR de L'UNIVERSITE

*Spécialité "Sciences des Matériaux"*

*par*

**Nathalie LEBRUN**



**Etat vitreux et cinétiques des  
transformations de phase dans des composés  
moléculaires.  
La Monométhyldiazine et son Monohydrate.**

*Soutenue le 9 Mars 1994 devant la Commission d'Examen*

J. LEFEBVRE	Pr.	Université Lille I	Président
M.T. COHEN-ADAD	Pr.	Université Lyon I	Rapporteur
K. van MILTENBURG	Pr.	Université Utrecht	Rapporteur
M. DESCAMPS	Pr.	Université Lille I	Examineur
H.A.J. OONK	Pr.	Université Utrecht	Examineur
P. PERETTI	Pr.	Université Paris V	Examineur
Y. GUINET	M. de C.	Université Lille I	Examineur
M. FOULON	Pr.	Université Lille I	Directeur de Thèse

# REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (URA 801) dirigé par le Professeur J. LEFEBVRE. Je le remercie des moyens matériels qu'il a mis à ma disposition pour sa réalisation.*

*Je suis heureuse de pouvoir exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur M. FOULON, Professeur, qui a dirigé ce travail. Par sa compétence et sa participation active, il en a grandement facilité sa réalisation.*

*Je remercie Monsieur le Professeur J. LEFEBVRE de l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de cette thèse.*

*Madame le Professeur M.T. COHEN-ADAD de l'Université de Lyon a accepté d'être rapporteur de cette thèse. J'en suis très honorée et lui exprime toute ma reconnaissance et mon respect.*

*Monsieur le professeur K. van MILTENBURG de l'Université d'Utrecht m'a très gentiment accueillie au sein de son équipe. Son expérience et ses compétences en calorimétrie adiabatique, dont j'ai largement bénéficiées, ne sont plus à souligner. Je suis heureuse qu'il ait accepté de juger ce travail et le prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.*

*Le Professeur H.A.J. OONK de l'Université d'Utrecht m'a acceptée très chaleureusement dans son laboratoire pendant deux semaines. Je l'en remercie. Qu'il fasse parti de mon Jury me fait particulièrement honneur.*

*J'adresse également un merci amical et sincère à Messieurs G. ODOU, ingénieur CNRS, M. MULLER, ingénieur, et D. PREVOST, pour leur assistance technique efficace, leurs conseils avisés, et leur constante bonne humeur.*

*Que tous les collègues du laboratoire soient remerciés pour leur participation, d'une manière ou d'une autre, à ce travail.*

*Je terminerai ces remerciements en rendant hommage à Monsieur S. FAUQUEMBERGUE pour la reproduction de cette thèse.*

# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

## **CHAPITRE I**

<b>Les alkyhydrazines et leurs hydrates: résultats antérieurs.....</b>	<b>4</b>
I) Synthèse - Extraction et purification de la MMH.....	4
II) Diagrammes des équilibres solide-liquide des systèmes eau-alkylhydrazine.....	7
III) Propriétés physiques et thermodynamiques des solutions aqueuses: cas particulier de la viscosité.....	11
IV) Modèle d'interactions fortes.....	11
V) Phases hors d'équilibre des solutions aqueuses d'hydrazine	15
VI) Structures cristalline.....	17

## **CHAPITRE II**

<b>Techniques expérimentales.....</b>	<b>25</b>
I) Préparation des échantillons.....	25
II) Dispositifs expérimentaux.....	29

## CHAPITRE III

### La monométhylhydrazine: Transitions de phase par analyse enthalpique différentielle et calorimétrie adiabatique

Structure cristalline de la phase stable .....	51
I) Analyse des transitions de phase par calorimétrie.....	51
II) Structure cristalline de la phase stable de la MMH.....	65
III) Conclusion générale .....	82

## CHAPITRE IV

### Le monohydrate de monométhylhydrazine: Transitions de phase par analyse enthalpique différentielle et calorimétrie adiabatique.....

I) Analyse des transitions de phase par A.E.D.....	85
II) Etudes complémentaires en calorimétrie adiabatique.....	95
III) Conclusion .....	99

## CHAPITRE V

### Les cinétiques de transformation de phase dans le monohydrate de monométhylhydrazine.....

I) Nucléation et croissance des phases C'1 et C'2.....	103
II) Mécanismes de croissance de C'1 et C'2.....	119
III) Cinétiques des transformations sous condition adiabatique	139
IV) Conclusion générale.....	152

# CHAPITRE VI

## Le monohydrate de monométhylhydrazine: Etude de la transition vitreuse par calorimétrie différentielle et adiabatique..... 155

I) Caractérisation de la transition vitreuse par calorimétrie  
adiabatique..... 155

II) Comportement relaxationnel du verre: étude cinétique.... 157

III) Comportement thermodynamique du "liquide" vitreux.... 167

IV) Conclusion..... 168

## CONCLUSION..... 171

## ANNEXES.....

A - Théories sur les cinétiques de transformation de phase du  
premier ordre..... 174

B - Tableaux récapitulatifs des expériences en diffraction des  
rayons X sur poudre..... 199

C - Tableaux récapitulatifs des mesures en analyse enthalpique  
différentielle..... 211

D - Théories sur la transition vitreuse..... 222

# **INTRODUCTION**

Dans le domaine industriel, les alkyhydrazines et parfois leurs hydrates sont largement utilisés. A cause de leurs propriétés physico-chimiques, l'industrie spatiale utilise l'hydrazine ( $N_2H_4$ ) et ses dérivés (monométhyl,  $CH_3NHNH_2$  et diméthyl,  $(CH_3)_2NNH_2$ ) comme carburants pour le déplacement des satellites et la propulsion du lanceur européen Ariane.

Ces composés organiques et leurs dérivés substitués ont également d'autres applications dans l'élaboration de matériaux tels que plastiques et polymères, comme herbicides pour la croissance des végétaux, comme médicaments dans la lutte contre la tuberculose, comme intermédiaires en chimie et biochimie. Par contre, on connaît des aspects plus négatifs quant à leurs actions cancérogènes en particulier.

Contrairement à l'état gazeux, les résultats relatifs aux phases liquides et solides de ces composés sont souvent anciens et très incomplets. Un travail de recherche sur les propriétés physicochimiques de ces "petites" molécules était donc a priori intéressant. Une collaboration étroite entre les laboratoires de Physicochimie Minérale II (Lyon I, Pr. M.T. Cohen-Adad), de Thermodynamique d'Utrecht (Pays-Bas, Pr. H.A.J. Oonk) et le notre s'est donc développée.

Les diagrammes des équilibres solide-liquide des mélanges binaires eau-alkylhydrazine, récemment redéterminés par nos collègues lyonnais, mettent en évidence l'existence d'un composé défini correspondant au mélange binaire équimolaire. Une modélisation de la "structure" du liquide en terme d'associations moléculaires rend compte de différentes propriétés physiques, structurales et thermodynamiques des hydrates.

A l'état condensé, ces composés présentent généralement des transformations de phase complexes mettant en jeu l'existence d'une (ou plusieurs) phase(s) vitreuse(s).

De ce dernier point de vue, le laboratoire lillois a récemment mis en évidence l'existence de deux états vitreux dans le cas du monohydrate d'hydrazine ( $N_2H_4 - 1 H_2O$ ): l'un dit "liquide" vitreux obtenu par trempe très rapide, l'autre de type "cristal" vitreux par trempe relativement lente d'une phase cristalline cubique monotrope intermédiaire.

On ne connaît que peu de cas similaires et ce composé se présente donc comme un système modèle pour l'étude de la transition vitreuse. La petite taille de cette molécule devrait apporter des simplifications et est une valeur ajoutée à la poursuite de ce travail.

Une analyse préalable des cinétiques de transformation était de ce fait nécessaire. Malheureusement, celles-ci sont relativement rapides et rendent difficiles les expériences en temps réel.

Par contre, des travaux prospectifs ont montré que le monohydrate de monométhylhydrazine présente globalement les mêmes transformations de phase avec des cinétiques beaucoup plus lentes. C'est donc vers ce dernier système que mon travail de thèse a été orienté.

Les objectifs consistaient alors en l'étude des phases liquide et solides de la monométhylhydrazine et de son monohydrate, et, plus particulièrement de(s) phase(s) vitreuse(s) obtenue(s) par trempe plus ou moins brutale.

Pour mener à bien ce type d'étude, différentes techniques expérimentales ont été mises en oeuvre telles que l'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.), la calorimétrie adiabatique (Utrecht, Pays-Bas) et la diffusion et diffraction des rayons X.

Ce mémoire est divisé en six chapitres:

\* Dans la première partie, les résultats antérieurs à mon travail de thèse seront exposés. Les diagrammes binaires solide-liquide eau-alkylhydrazine des trois premiers dérivés substitués seront rappelés ainsi que le modèle d'associations moléculaires, proposé par nos collègues lyonnais, qui rend compte des propriétés physicochimiques de ces composés. Enfin, nous présenterons les transformations de phase observées dans le cas de l'hydrazine et de son monohydrate. Les structures des différentes phases cristallines seront rappelées.

\* Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales mises en oeuvre pour mener à bien ce travail. Les études en calorimétrie adiabatique ont été faites à Utrecht au Pays-Bas dans le laboratoire de Thermodynamique (dirigé par le professeur H.A.J. Oonk) sous la direction du Pr. K. van Miltenburg.

\* Dans la troisième partie, nous aborderons l'étude des transitions de phase dans la monométhyldiazine (MMH), travail préliminaire pour entreprendre des études cinétiques et structurales. Les conditions d'obtention des différentes phases au refroidissement et au réchauffement en fonction de la vitesse seront présentées. Cette étude sera suivie de la structure cristalline de la phase basse température de la MMH à partir de laquelle a été simulée une phase de plus haute symétrie.

\* Dans le quatrième chapitre, nous étudierons les transitions de phase dans le monohydrate de monométhyldiazine (MMH - 1 H<sub>2</sub>O) en fonction des paramètres vitesses de "trempe" et de chauffe. Ce travail sera complété par des mesures de calorimétrie adiabatique. Ces expériences de thermodynamique ont permis de confirmer les études prospectives entreprises sur MMH - 1 H<sub>2</sub>O par nos collègues lyonnais (phénomène important de surfusion).

\* Dans la cinquième partie de ce mémoire, les cinétiques de transformation de phase dans MMH - 1 H<sub>2</sub>O seront abordées. A partir d'expériences en calorimétrie différentielle et diffraction des rayons X, les mécanismes de nucléation et de croissance des deux phases cristallines seront analysés. Ceci nous a alors conduit à étudier, par calorimétrie adiabatique, les phénomènes de relaxation lente du système après "trempe".

\* Dans le dernier chapitre, une étude cinétique et thermodynamique de la transition vitreuse dans MMH - 1 H<sub>2</sub>O sera présentée. Le comportement du verre sera analysé en fonction du traitement thermique. L'entropie excédentaire du verre et la température de Kauzmann, température en dessous de laquelle la transition vitreuse ne peut se produire, seront calculées.

Par souci de simplicité et d'allègement du texte, nous avons préféré reporter en annexe:

- La théorie des cinétiques des transformations de phase du premier ordre abordées dans le chapitre V (annexe A).
- Une présentation générale théorique de l'état vitreux en complément du chapitre VI (annexe D).

Les autres annexes regroupent de manière détaillée les traitements et les accidents thermiques observés lors des différentes expériences de diffraction X (annexe B) ainsi que les résultats de calorimétrie différentielle relatifs au dépouillement des thermogrammes (annexe C).

# **CHAPITRE I**

**LES ALKYLHYDRAZINES  
ET LEURS HYDRATES :  
RESULTATS ANTERIEURS**

# CHAPITRE I

## LES ALKYLHYDRAZINES ET LEURS HYDRATES : RESULTATS ANTERIEURS

- I) Synthèse - Extraction et purification de la MMH
  - I-1) Synthèse des alkylhydrazines
  - I-2) Extraction et purification de la MMH
- II) Diagrammes des équilibres solide-liquide des systèmes eau - alkylhydrazine
- III) Propriétés physiques et thermodynamiques des solutions aqueuses: cas particulier de la viscosité
- IV) Modèle d'interactions fortes
- V) Phases hors d'équilibre des solutions aqueuses d'hydrazine
- VI) Structures cristallines
  - VI-1) L'hydrazine
  - VI-2) Le monohydrate d'hydrazine
- VII) Conclusion

Dans ce chapitre, nous exposerons les principaux résultats antérieurs à notre étude sur les solutions aqueuses d'alkylhydrazine.

Dans une première partie, nous rappellerons rapidement le procédé d'élaboration des alkylhydrazines. Nous nous attacherons particulièrement à l'extraction et à la purification de la monométhyldiazine (MMH) effectués par des chercheurs lyonnais.

Nous présenterons ensuite les diagrammes expérimentaux des équilibres solide-liquide des systèmes eau-hydrazine ( $H_2O-N_2H_4$ ), eau-monométhylhydrazine ( $H_2O-CH_3NHNH_2$ ) et eau-1,1-diméthylhydrazine ( $H_2O-(CH_3)_2NNH_2$ ).

Puis, nous nous intéresserons aux propriétés physiques et thermodynamiques de la phase liquide des solutions aqueuses, en particulier la viscosité.

Dans une quatrième partie, nous décrirons brièvement un modèle thermodynamique qui rend compte de l'existence, en solution, d'associations chimiques du type  $(H_2O)_m(RR'NNH_2)_p$  et  $(RR'NNH_2)_n$ . Ce modèle a permis de rendre compte du comportement en concentration de certaines propriétés physicochimiques et a conduit à une représentation satisfaisante des courbes du liquidus stable des diagrammes des équilibres solide-liquide eau-alkylhydrazine pour les trois premiers dérivés substitués.

Nous rappellerons, dans le cinquième paragraphe, les transitions de phases observées dans les solutions aqueuses d'hydrazine.

Enfin, la dernière partie sera consacrée aux structures cristallines de l'hydrazine et de son monohydrate.

## I) Synthèse - Extraction et purification de la MMH

### I-1) Synthèse des alkylhydrazines

Le procédé Raschig est, actuellement en Europe, la méthode industrielle d'élaboration de la monométhyldiazine (MMH) et de la 1,1-diméthylhydrazine (UDMH) [I-1]. Il a l'avantage d'être peu polluant, mais conduit à des solutions aqueuses diluées en alkylhydrazine (1,4 à 1,6 g% pour la MMH et entre 3 et 4 g% pour l'UDMH). La synthèse est effectuée en milieu aqueux et dans son principe comporte deux étapes :

- **Formation de la monochloramine  $NH_2Cl$**  par oxydation de l'ammoniaque  $NH_3$  par de l'hypochlorite de sodium  $NaOCl$  sous forme d'eau de javel à 48°. La réaction est réalisée à  $pH=10$  et  $T=-10^\circ C$ :



Le pH est ajusté à 10 par utilisation d'un mélange d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. Cette valeur du pH correspond au maximum de stabilité de la monochloramine en milieu aqueux. L'emploi d'un excès de mélange ammoniacal déplace l'équilibre en faveur de la monochloramine et limite les phénomènes d'hydrolyse. La formation de  $N_2H_4$  par réaction de  $NH_2Cl$  sur  $NH_3$  dans les conditions expérimentales est quasiment nulle.

- **Réaction de la monochloramine en milieu basique (pH=13,4) sur une amine ou sur  $NH_3$ :**  $NH_2Cl + RR'NH + OH^- \longrightarrow RR'NNH_2 + H_2O$  (2)

En raison de l'instabilité et de la réactivité de  $NH_2Cl$ , de nombreux phénomènes secondaires se superposent à la réaction de la formation de l'alkylhydrazine (réaction (2)). La grande difficulté de la synthèse est liée à la constante cinétique faible de la réaction de formation en comparaison des constantes cinétiques importantes des réactions secondaires.

Les conditions expérimentales (pH, température,  $[MMA]/[NH_2Cl]$  et  $[NH_2Cl]/[NaOH]$ ) utilisées au cours de la synthèse sont un compromis entre réaction de formation et de dégradation. Dans l'industrie, monochloramine et soude sont introduites presque simultanément dans de la monométhylamine anhydre pure maintenue à 70 °C sous 13 bars..

A l'issue de la synthèse, la composition moyenne des solutions est:

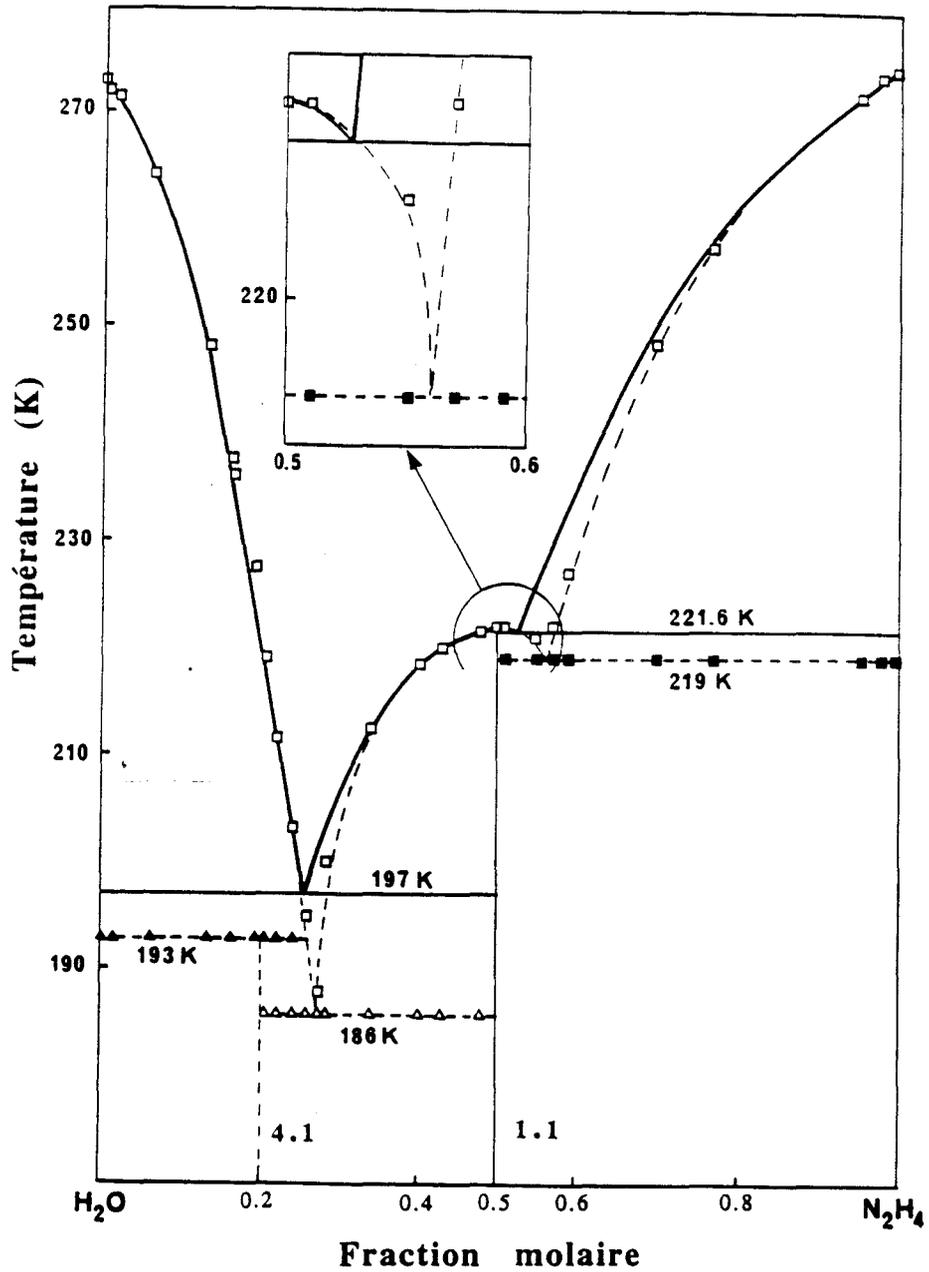
MMH 1,4 à 1,6 g%	$NH_3$ 1,2 à 2 g%	MMA 14 à 19 g%
NaOH 2,2 g%	$H_2O$ 63 à 69 g%	

La dilution de l'eau de javel (2 mol.l<sup>-1</sup>) utilisée pour la préparation de  $NH_2Cl$  est responsable en grande partie de la dilution des solutions de synthèse.

## **I - 2) Extraction et purification de la MMH**

L'organigramme des différentes opérations conduisant à la séparation d'un produit pur à 99,5 g% est complexe:

- La première étape est une séparation des composés volatils ( $NH_3$ , MMA).
- Cette opération est suivie d'une évaporation de l'eau présente jusqu'à obtenir dans le bouilleur un mélange de composition azéotropique (fraction molaire égale à 0,26).
- Une addition de soude sépare le mélange azéotropique en deux phases: l'une riche en MMH, l'autre riche en soude. A 288 K, la solution riche en MMH titre: MMH 77,88 g% NaOH 0,59 g%  $H_2O$  21,52 g%
- La distillation de la solution riche en MMH produit de la monométhylhydrazine pure à 99,5 g% et de l'azéotrope qui est recyclé.



□ : points expérimentaux du liquidus [I-7]  
 ▲ , △ et ■ : plateaux expérimentaux [I-7]  
 Trait plein : courbe calculée (Lyon)  
 Traits pointillés : courbe expérimentale

	$N_2H_4$	$N_2H_4 - 1 H_2O$	$N_2H_4 - 4 H_2O$
$T_{\text{fusion}}$ (K)	274,7	222,0	193,0
$\Delta H_{\text{fusion}}$ (J/g)	395,0	282,0	--

**Figure I-1-a:** Diagramme entre phases des équilibres solide-liquide du système  $H_2O-N_2H_4$ .

## II) Diagramme des équilibres solide-liquide des systèmes eau-alkylhydrazine

Les figures I-1-a et I-1-c représentent les diagrammes des équilibres solide-liquide des systèmes  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ . Les points expérimentaux reportés ont été obtenus par Mac Millan et Los [I-7] [I-12] à partir d'expériences d'analyse thermique. Notons que des mesures de constante diélectrique ont été effectuées par les chercheurs de Lyon pour compléter le diagramme de phase binaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  [I-17]. Le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{NHNH}_2$  a été, quant à lui, étudié en 1967 par Wrobel et Grelecki [I-10] dans le cadre d'une étude sur la mise au point du carburant alimentant le système de propulsion Vernier du satellite Surveyor. La présence de certaines anomalies (enthalpie de fusion de la glace erronée, aucune mention de domaine de vitrification) a conduit à une redétermination entière du diagramme par nos collègues lyonnais [I-11] [I-4] [I-17] (figure I-1-b).

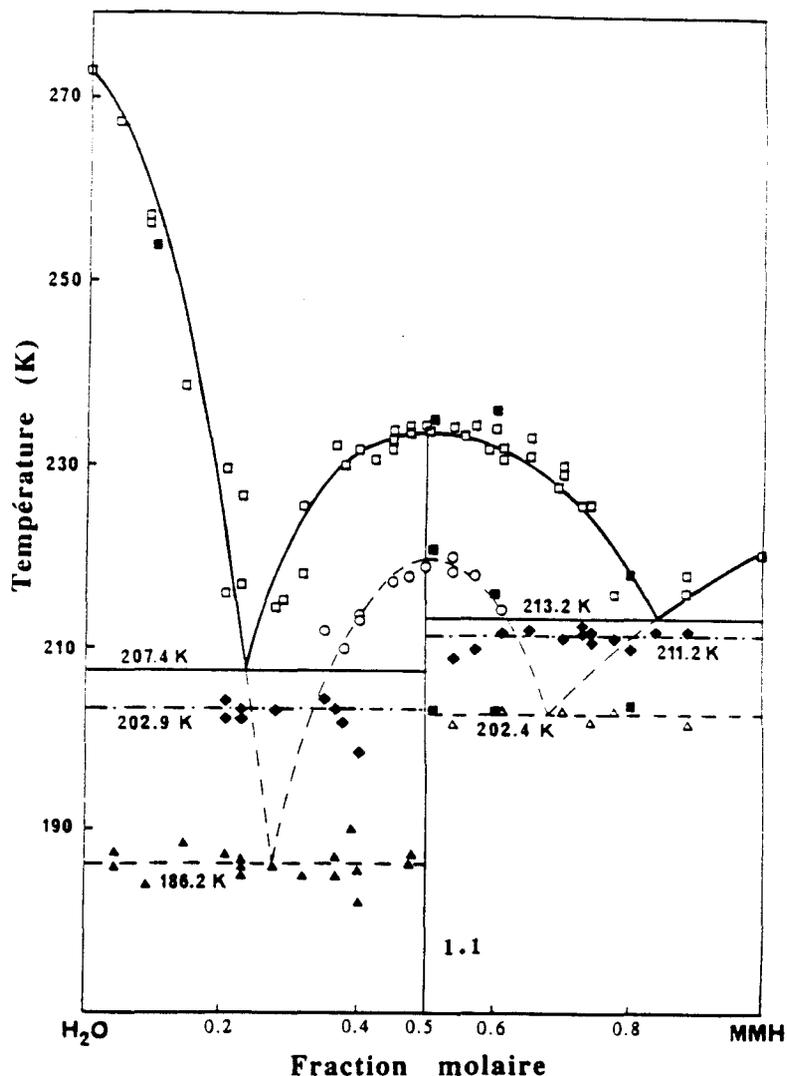
Les cinétiques de cristallisation extrêmement longues des solutions aqueuses dans un large domaine de concentration (grande aptitude à vitrifier) rend d'autant plus difficile la "bonne" détermination de ces diagrammes binaires.

Toutefois, ces derniers présentent de grandes analogies:

- Existence d'un monohydrate dont la température de fusion s'élève régulièrement avec le degré de substitution de l'atome d'azote. Dans le cas du système eau-MMH, le diagramme de phase prévoit également un monohydrate de forme métastable (courbe du liquidus représenté en pointillés, figure I-1-b).

- La présence d'hydrates d'ordre supérieur: un tétrahydrate dans le cas du système eau-hydrazine et un trihydrate pour le système eau-1,1-diméthylhydrazine (UDMH). Notons que certains auteurs envisagent la possibilité d'un tétrahydrate pour le système eau-UDMH [I-12] mais n'a jamais pu être prouvée de façon certaine jusqu'à maintenant.

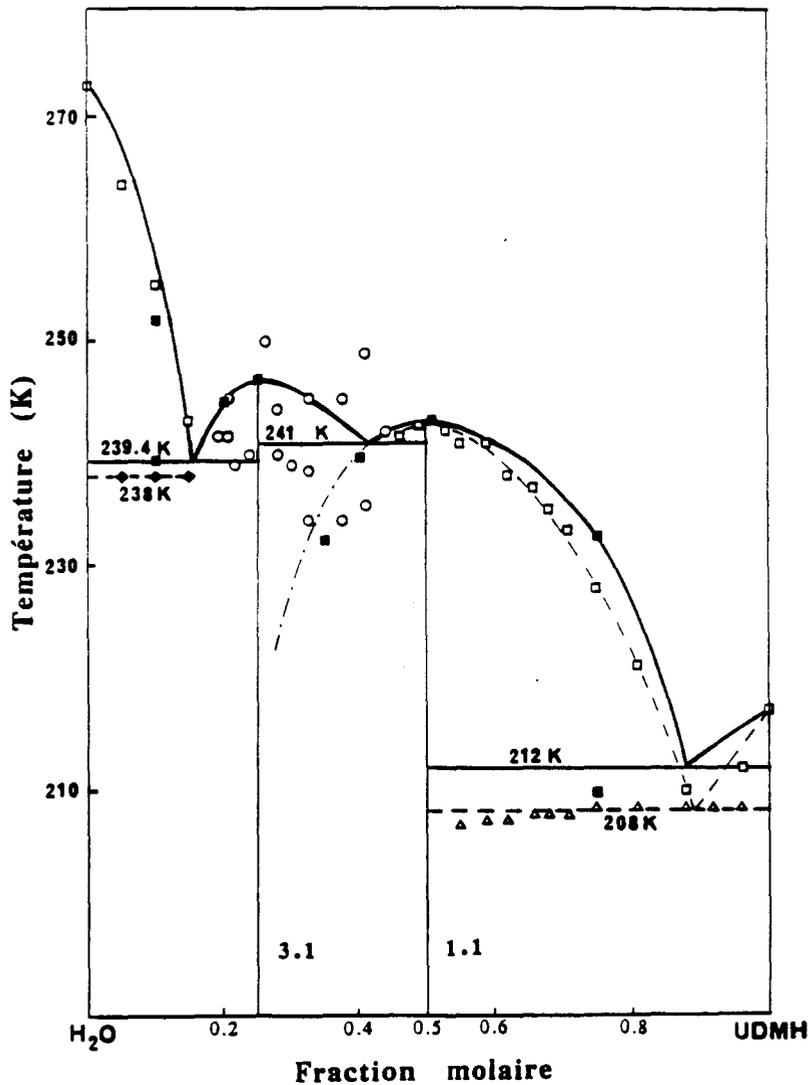
Dans le cas du système eau-hydrazine (figure I-1-a), on observe un péritectique à 193 K, ainsi que deux eutectiques, d'une part, entre le tétra et le monohydrate à 186 K ( $x=0,28$  mole en hydrazine), et, d'autre part, entre le monohydrate et l'hydrazine à 219 K (0,56 mole).



- et ○ : points expérimentaux des liquidus stable et métastable
  - ◆ : plateau eutectique stable expérimental
  - ▲ : eutectique expérimental métastable glace-monohydrate
  - △ : eutectique expérimental métastable monohydrate-MMH
  - : mesures de constante diélectrique
- Trait plein : courbe calculée  
 Traits pointillés : courbe expérimentale

	MMH	MMH - 1 H <sub>2</sub> O Stable	MMH - 1 H <sub>2</sub> O Métastable
T <sub>fusion</sub> (K)	220,7	233,6	218,9
ΔH <sub>fusion</sub> (J/g)	226,1	233,1	--

**Figure I-1-b:** Diagramme entre phases des équilibres solide-liquide du système H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>NHNH<sub>2</sub> [I-4] [I-5] [I-17].



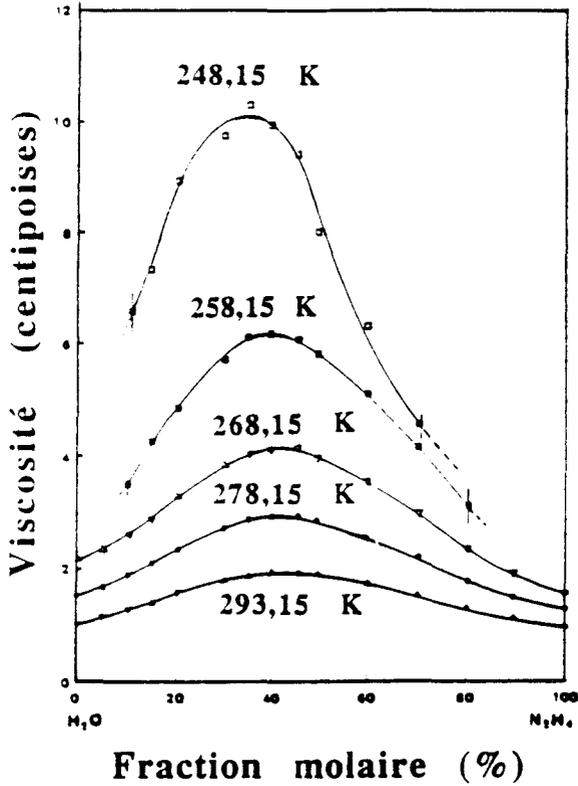
- : points expérimentaux du liquidus [I-12]
- ◆ et △ : plateaux expérimentaux [I-12]
- : points non fiables [I-12]
- : mesures de constante diélectrique [I-17]
- Trait plein : courbe calculée [I-17]
- Traits pointillés : courbe expérimentale

	UDMH	UDMH - 1 H <sub>2</sub> O	UDMH - 3 H <sub>2</sub> O
T <sub>fusion</sub> (K)	215,9	242,5	238,0
ΔH <sub>fusion</sub> (J/g)	171,0	185,0	--

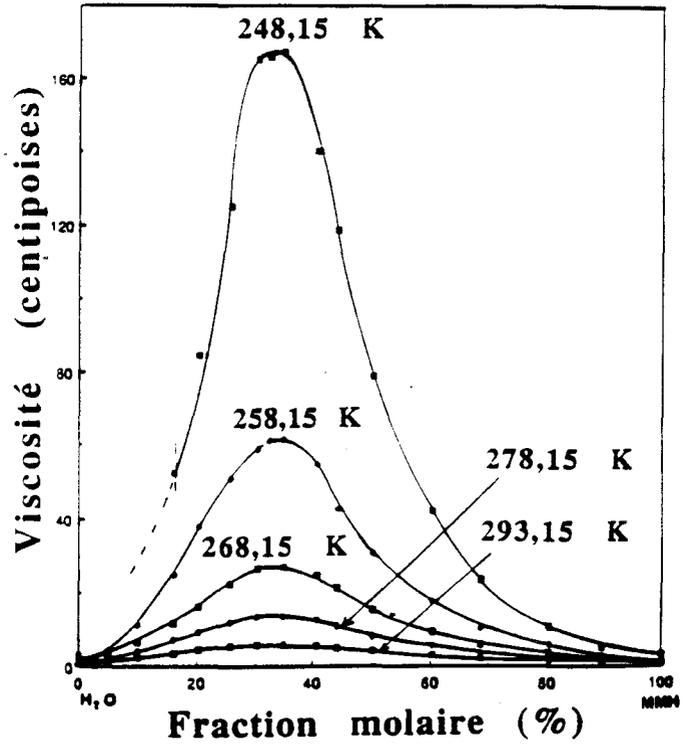
**Figure I-1-c:** Diagramme entre phases des équilibres solide-liquide du système H<sub>2</sub>O-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>.

**Figure I-2-a:** Evolution de la viscosité avec la composition et la température [I-5].

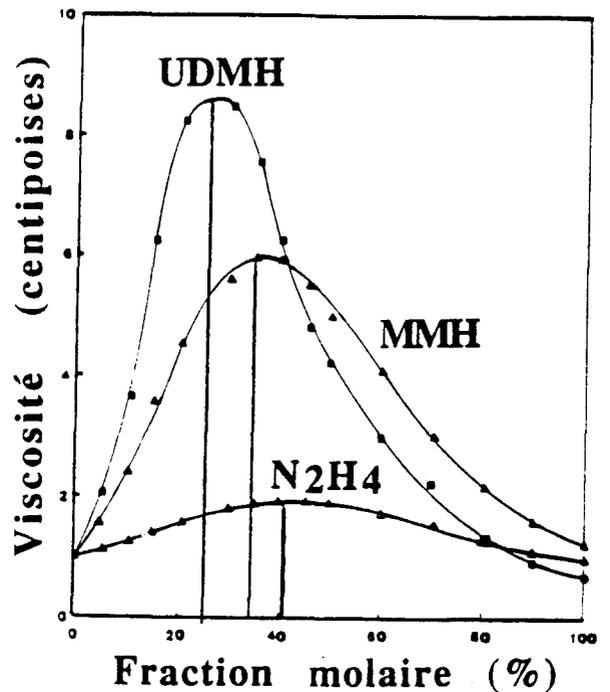
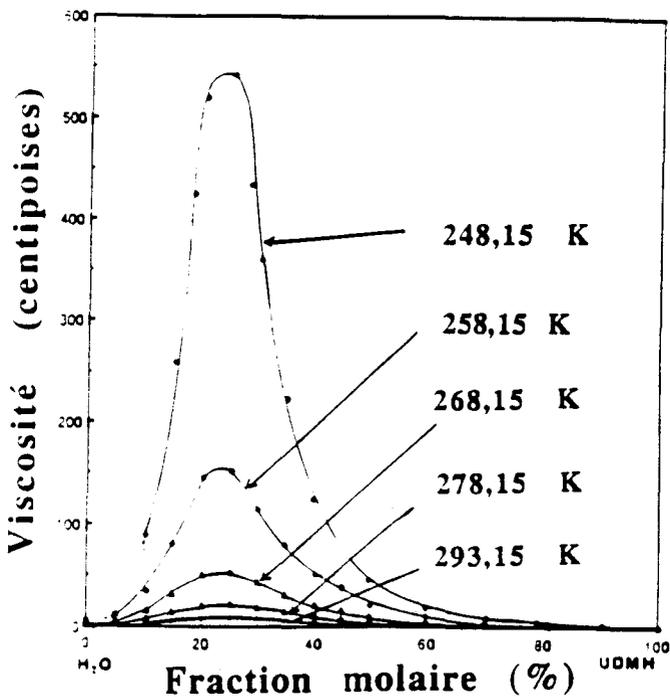
Système  $H_2O - N_2H_4$



Système  $H_2O - CH_3NHNH_2$



Système  $H_2O - (CH_3)_2NNH_2$



**Figure I-2-b:** Variation de la viscosité avec la substitution à  $T=293,15 K$  [I-5].

Pour le diagramme des équilibres solide-liquide du système eau-MMH (figure I-1-b), le monohydrate stable forme avec la glace une eutexie à 202,9 K (0,24 mole en MMH) et une autre avec la MMH à 211,2 K ( $x=0,84$  mole). Le monohydrate de forme métastable présente également deux eutectiques: l'un avec la glace à 186,2 K ( $x=0,28$  mole), et, l'autre avec la MMH à 202,4 K ( $x=0,68$  mole).

Enfin, en ce qui concerne le système binaire eau-1,1-diméthylhydrazine (figure I-1-c), trois eutectiques sont observés: glace-trihydrate à 238 K ( $x=0,15$  mole en 1,1-diméthylhydrazine), trihydrate-monohydrate à 241 K ( $x=0,47$  mole) et monohydrate-1,1-diméthylhydrazine à 208 K ( $x=0,86$  mole).

### III) Propriétés physiques et thermodynamiques des solutions aqueuses : cas particulier de la viscosité

Les propriétés importantes des solutions aqueuses d'alkylhydrazine, telles que la viscosité, la masse volumique, le volume molaire d'excès et l'enthalpie de mélange, ont été déterminées expérimentalement entre 293,15 K et 248,15 K [I-5].

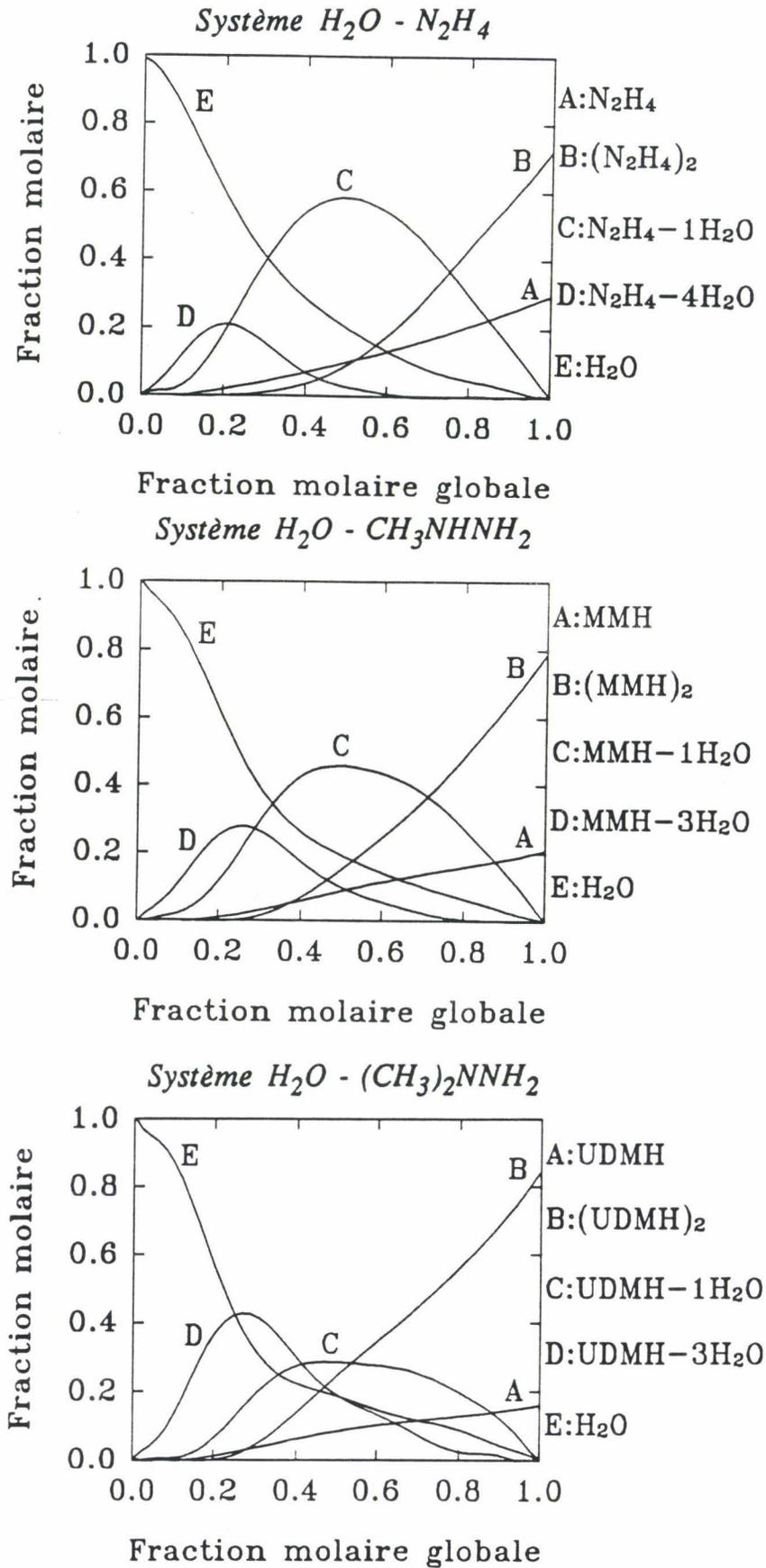
En particulier, les courbes de viscosité présentent une dissymétrie caractérisée par un maximum d'autant plus élevé que le degré de substitution de l'atome d'azote est important (figure I-2-b). L'augmentation de l'amplitude de ce pic, quand la température diminue, proviendrait d'un allongement des temps de relaxation moléculaire (figure I-2-a).

Pour les alkylhydrazines purs ( $N_2H_4$ , MMH, UDMH), la variation en fonction de la température de la viscosité est beaucoup moins importante.

De plus, la substitution de groupement  $CH_3$  provoque un déplacement de la position du maximum vers les domaines de grande dilution en alkylhydrazine (figure I-2-b;  $x=0,40$  mole pour eau- $N_2H_4$ ;  $x=0,30-0,35$  mole pour eau-MMH et  $x=0,20-0,25$  mole pour eau-UDMH).

### IV) Modèle d'interactions fortes [I-5] [I-6]

En raison de la grande similitude de comportement des solutions aqueuses d'alkylhydrazines, l'évolution de leurs propriétés physiques et thermodynamiques avec la composition et le degré de substitution dans la molécule  $RR'NNH_2$  a été traduite en termes d'interaction intermoléculaires



**Figure I-3:** Evolution des fractions molaires de chaque espèce présente en fonction de la fraction molaire globale.

fortes assimilées à des associations chimiques représentées par le formalisme général:



Chaque équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre. Il a été admis dans ce modèle que les interactions entre les formes associées ou unitaires étaient négligeables devant les interactions assurant la cohésion des formes associées. Cela revient à attribuer un comportement idéal à toutes les entités présentes dans la phase liquide. Les stoechiométries et les constantes d'équilibre sont choisies de façon à minimiser, pour une propriété donnée, l'écart entre les mesures expérimentales et les valeurs calculées.

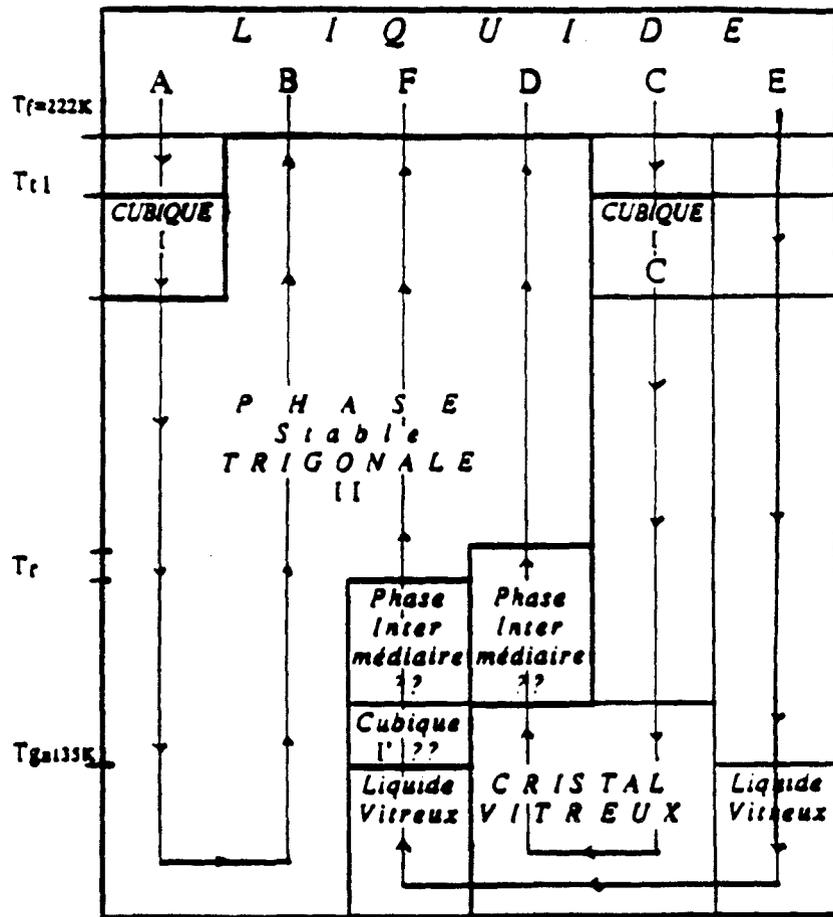
Il est évident que le "modèle structural de la phase liquide" qui découle de ce calcul doit permettre de reproduire l'ensemble des propriétés physiques et thermodynamiques du système.

La figure I-3 donne l'évolution des fractions molaires de chaque espèce présente en fonction de la fraction molaire globale en  $\text{N}_2\text{H}_4$ , MMH et UDMH respectivement, calculées à partir des constantes d'équilibre.

Dans le cas des alkyldiazines purs, la phase liquide serait constituée d'associations monomères ( $\text{N}_2\text{H}_4$ , MMH et UDMH) et dimères  $(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ ,  $(\text{MMH})_2$  et  $(\text{UDMH})_2$  avec une plus grande proportion de dimères quelque soit le degré de substitution de l'atome d'azote.

Une comparaison des proportions des entités dans un mélange de 0,50 mole d'alkyldiazine, montre que la quantité d'entités monohydratées diminue avec le degré de substitution de l'atome d'azote. La proportion d'entités tri ou tétra-hydratées devient non négligeable (figure I-3) dans les domaines de grande dilution en alkyldiazine ( $x=0,20$  mole pour eau- $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $x=0,25$  mole pour eau-MMH et  $x=0,25-0,30$  mole pour eau-UDMH).

Ce modèle thermodynamique, appliqué aux équilibres solide-liquide des trois premiers dérivés substitués, donne une représentation satisfaisante des courbes du liquidus et des plateaux eutectiques. Sur les diagrammes binaires des figures I-1-a, I-1-b et I-1-c, les courbes expérimentale et calculée sont représentées respectivement en pointillés et en trait plein. Certaines divergences entre les courbes expérimentale et calculée du liquidus des systèmes eau- $\text{N}_2\text{H}_4$  et eau-UDMH sont observées. Dans le cas du diagramme binaire eau-MMH, le liquidus calculé de la forme stable rend compte parfaitement des points expérimentaux.



**Figure I-4:** Diagramme schématique des transitions de phase observées dans le monohydrate d'hydrazine en fonction des différents traitements thermiques [1-18].

## V) Phases hors d'équilibre des solutions aqueuses d'hydrazine

Une première étude des phases hors d'équilibre des solutions aqueuses d'hydrazine proposée par Mc Millan et Los [I-8] [I-9] met bien en évidence la cristallisation difficile des mélanges aqueux, en particulier pour  $x < 0,5$  mole, et la grande aptitude à donner des verres après des refroidissements plus ou moins rapides. Par contre, l'hydrazine et l'eau ne présentent pas d'important retard à la cristallisation (viscosité très faible, figure I-3). Pour l'hydrazine pure, aucune phase vitreuse n'a été observée par trempe du liquide ou d'une phase cristalline.

Suivant la composition, les transformations de phase ont un comportement différent:

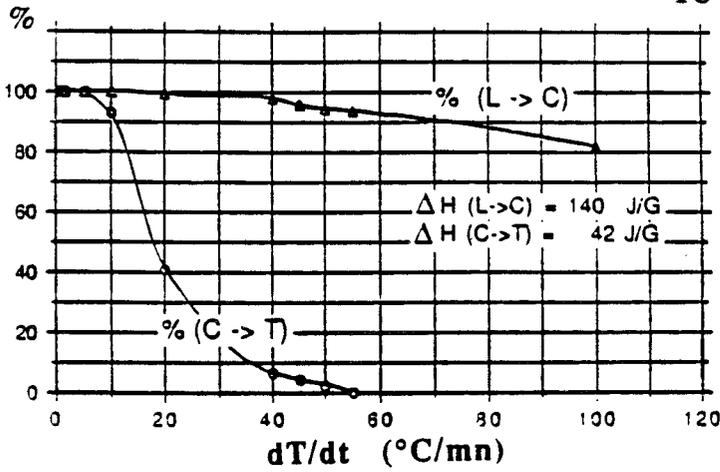
- Pour des faibles concentrations en hydrazine ( $0 < x < 0,2$  mole), Mc Millan et Los observent une seule cristallisation peu reproductible.

- Par contre, pour  $x > 0,2$  mole, deux processus de cristallisation se produisent. Ils se recouvrent dans le domaine de concentration  $0,2 < x < 0,5$  mole et sont distincts pour  $x > 0,5$  mole.

D'après les auteurs, dans ce dernier domaine de concentration, lors d'une trempe, la solution aqueuse se refroidit très rapidement jusqu'à atteindre la température du liquidus correspondante où l'on observe la cristallisation de l'hydrazine. Lorsque le liquide a atteint la composition eutectique, le refroidissement reprend et l'état trempé obtenu finalement est constitué de cristaux d'hydrazine au sein d'un verre "liquide" de composition eutectique [I-8] [I-9].

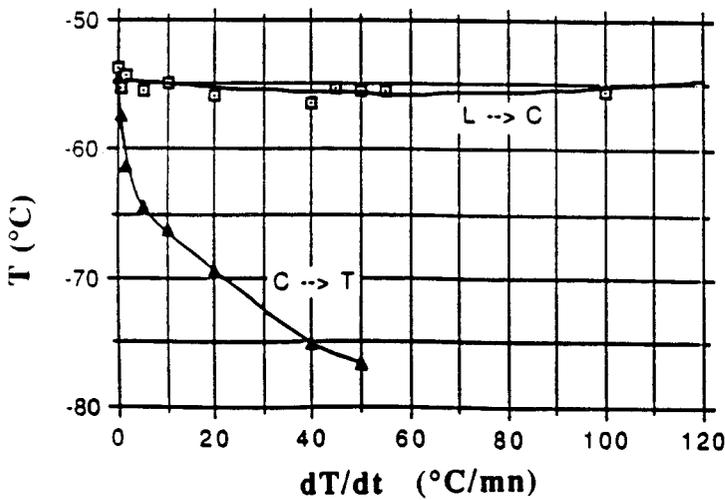
Compte tenu de l'énorme intérêt porté sur ce type de composé (obtention facile de verre), des expériences complémentaires en analyse enthalpique différentielle et en diffraction X ont été effectuées au laboratoire sur le monohydrate d'hydrazine [I-18] [I-21] [I-22] [I-24].

Un diagramme très schématique des différentes transitions de phase observées est reporté sur la figure I-4. Selon les conditions de refroidissement du liquide, le monohydrate d'hydrazine peut cristalliser dans une phase cubique métastable puis (ou) dans une phase stable trigonale (cf. § VI).



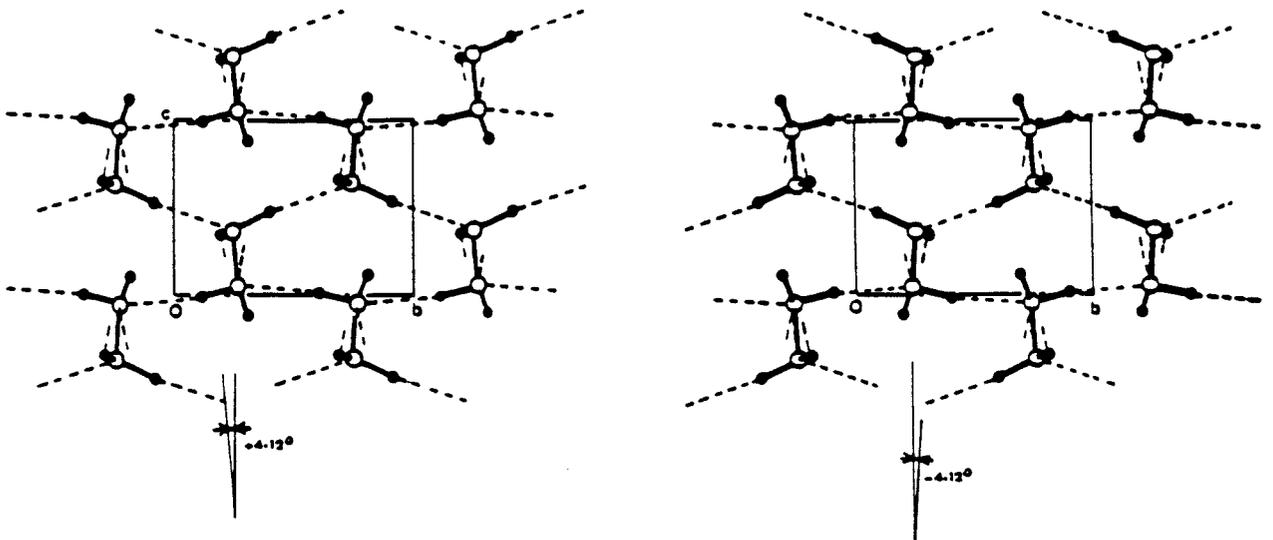
**Figure I-5:** Taux de transformation dans les phases cubique et trigonale en fonction de la vitesse de refroidissement [I-18].

L = Liquide  
C = Cubique  
T = Trigonale



**Figure I-6:** Températures de transition en fonction de la vitesse de refroidissement [I-18].

L = Liquide  
C = Cubique  
T = Trigonale



**Figure I-7:** Projection de deux plans de molécules d'hydrazine dans le plan cristallographique ( $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ). Inclinaison de la liaison N-N de  $\pm 4,12^\circ$  par rapport à l'axe c [I-13].

Les taux de transformation (figure I-5) et les températures de cristallisation (figure I-6) des différentes phases obtenues au refroidissement dépendent très fortement du traitement thermique:

\* Pour des vitesses relativement lentes ( $0,1 \leq dT/dt \leq 50$  K/mn, chemin A), la phase liquide cristallise dans la phase cubique avec une enthalpie de cristallisation  $\Delta H_{L \rightarrow C}$  de - 140 J/g, suivie d'une transformation dans la phase trigonale ( $\Delta H_{C \rightarrow T} = - 42$  J/g). Ces transitions s'effectuent avec un retard d'autant plus grand et avec un taux de transformation d'autant plus faible que la vitesse est élevée.

\* Pour des vitesses importantes ( $50 < dT/dt \leq 120$  K/mn, chemin C), la transition de la phase liquide vers la phase cubique à  $T=218$  K s'effectue avec un taux voisin de 1 diminuant sensiblement aux vitesses croissantes (0,8 pour  $dT/dt= 100$  K/mn). La transition vers la phase stable trigonale n'est plus observée et on trempe la phase cubique pour obtenir un "cristal" vitreux.

\* Lors d'une trempe quasi-instantanée (chemin E), il est possible d'occulter la transition de la phase liquide vers la phase cubique. On obtient alors un "liquide" vitreux.

Au réchauffement, après la transition vitreuse, on observe plusieurs transformations dont la dernière correspond au passage dans la phase stable qui fond à 221 K (chemins B, F et D).

## VI) Structures cristallines

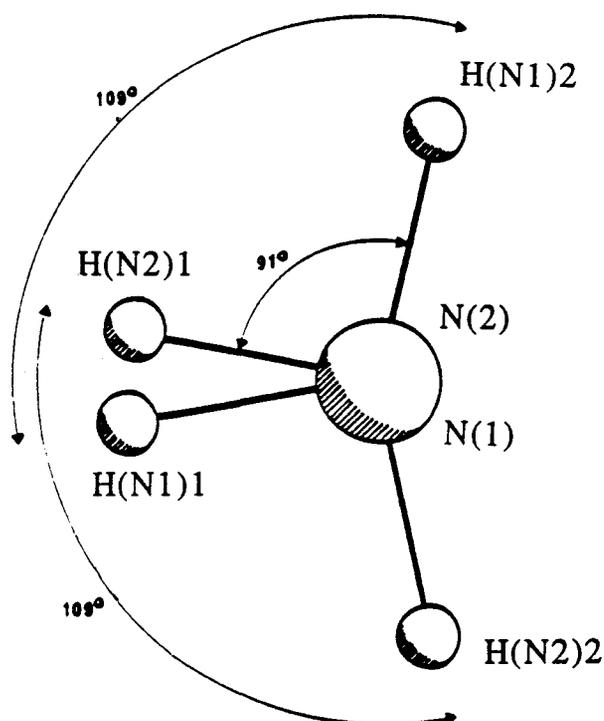
### VI-1) L'hydrazine

La structure, redéterminée à 150 K [I-19] [I-24], est monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/a$  avec les paramètres cristallins suivants:  $a = 3,56 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,78 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,53 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 115,4^\circ$  ( $V = 84,2 \text{ \AA}^3$ ).

En complément à une étude antérieure [I-14], la redétermination de la structure sur diffractomètre automatique montre que la liaison moléculaire N--N fait un angle de  $\pm 4,12^\circ$  par rapport au plan cristallographique  $(\vec{a}, \vec{c})$  (figure I-7).

Les molécules, de conformation moléculaire gauche (figure I-8), sont rangées suivant des plans parallèles à  $(\vec{a}, \vec{c})$  espacés de  $b/2$ .

Une molécule est liée à quatre de ses voisines par six liaisons hydrogène faibles (figure I-9): deux parallèles à  $(\vec{a}, \vec{c})$  (liaisons h2) et quatre parallèles à  $(\vec{b}, \vec{c})$  (liaisons h1 et h3). Remarquons qu'un des atomes d'hydrogène de chaque molécule d'hydrazine ne participe à aucune liaison.

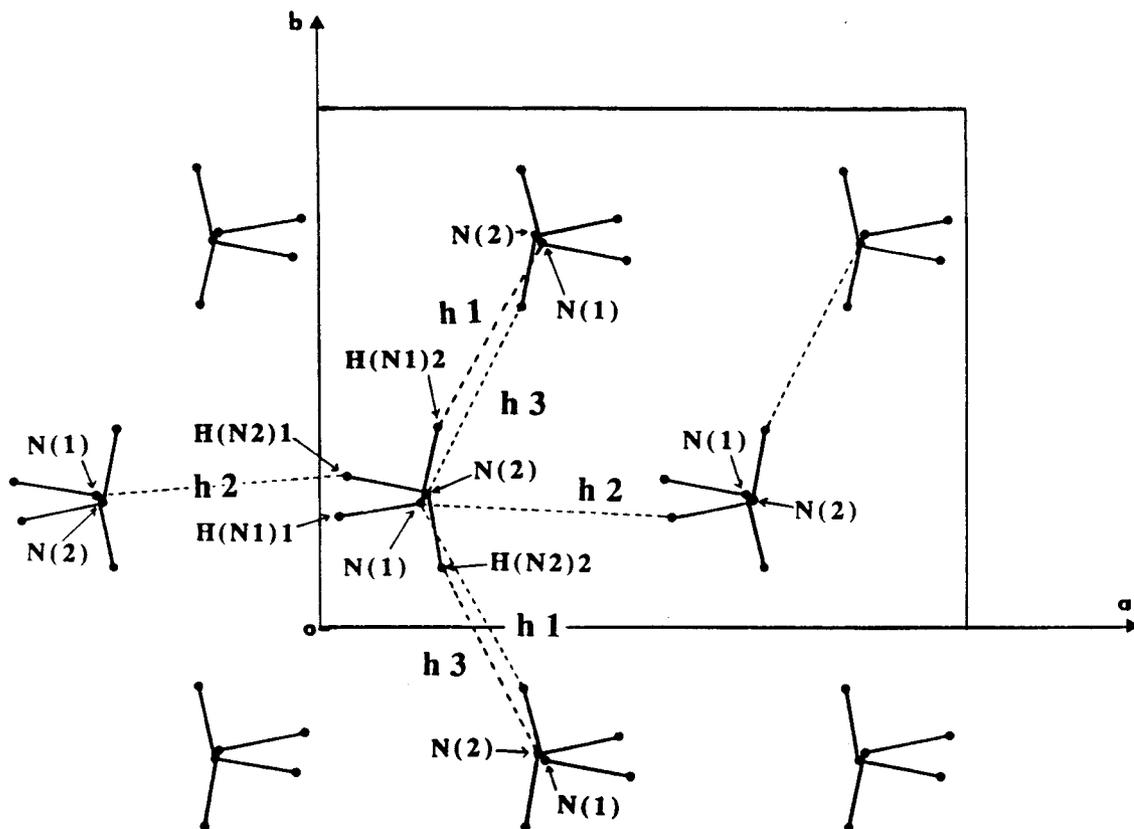


N(1), N(2) : atomes d'azote

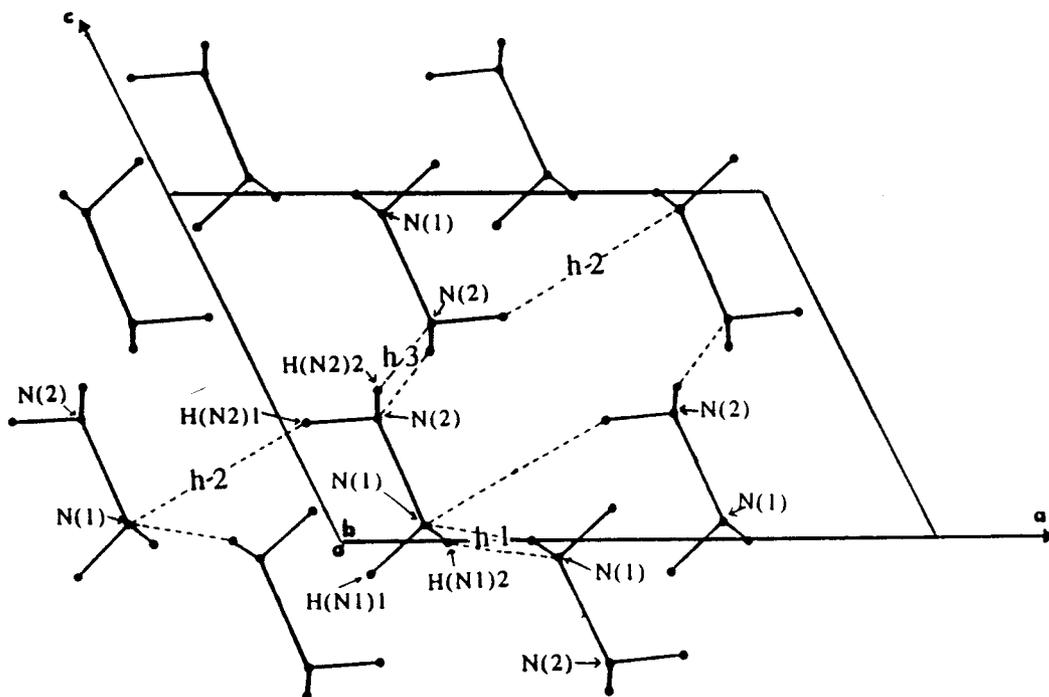
H(N1)1, H(N1)2, H(N2)1, H(N2)2 : atomes d'hydrogène des atomes N(1) et N(2) respectivement.

**Figure I-8:** Projection de Newman de la molécule d'hydrazine le long de la liaison N1--N2 [I-13].

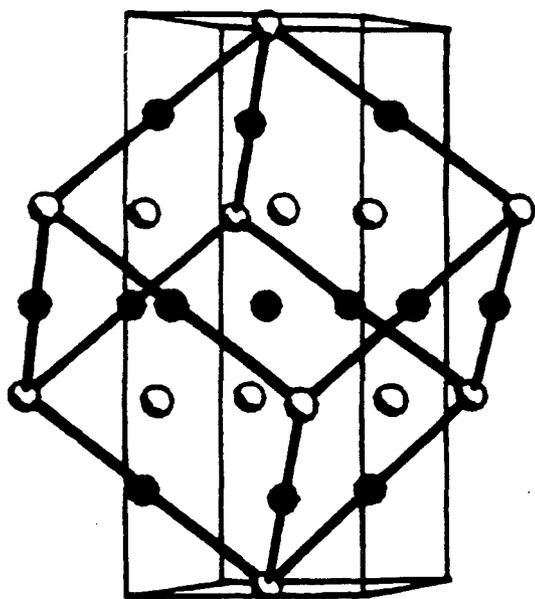
**Projection de la structure le long de la direction  
cristallographique "c"**



**Projection de la structure le long de la direction  
cristallographique "b"**

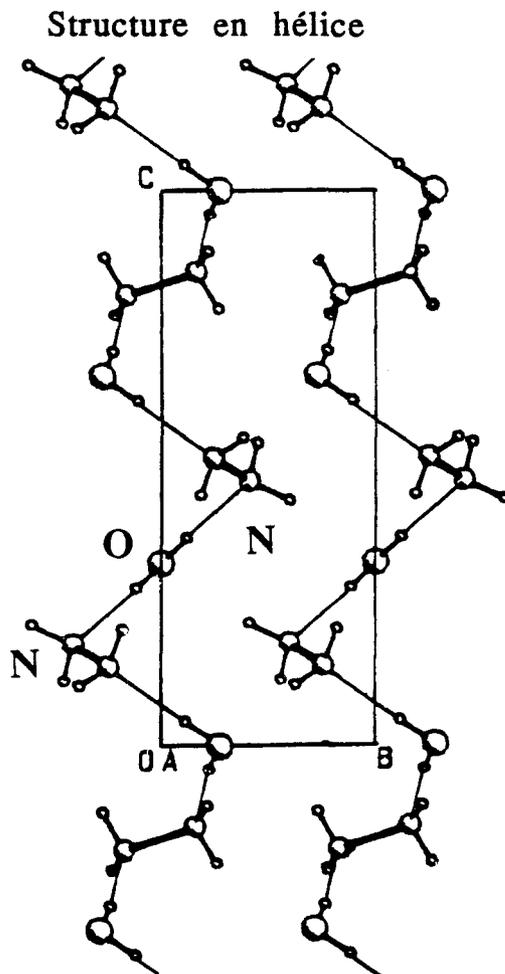


**Figure I-9: Réseau de liaisons hydrogène engagées par la molécule  
d'hydrazine [I-13].**

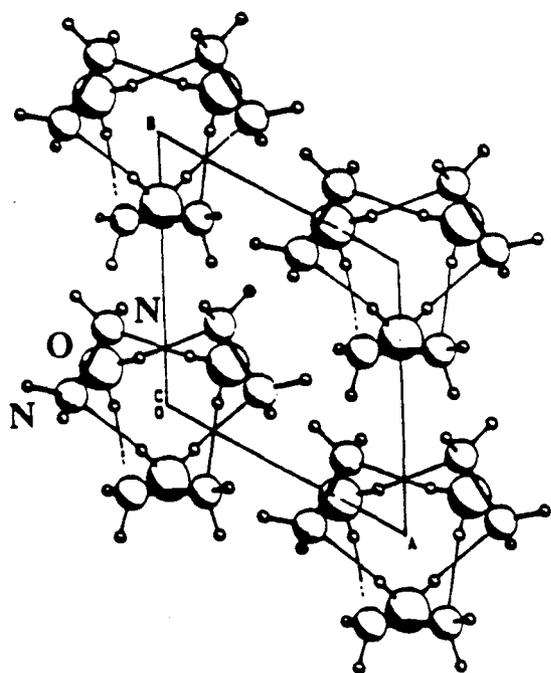


○ : atome d'oxygène  
● : centre de masse des  
molécules d'hydrazine

**Figure I-10:** Phase cubique [I-18].



**Figure I-11-a:** Phase trigonale: projection de la structure du monohydrate d'hydrazine le long de la direction cristallographique "a". Enroulement de chaînes polymériques de molécules eau-hydrazine le long de l'axe ternaire c [I-18].



**Figure I-11-b:** Phase trigonale: projection de la structure du monohydrate d'hydrazine le long de la direction cristallographique "c". Enroulement de chaînes polymériques de molécules eau-hydrazine le long de l'axe ternaire c [I-18].

Compte tenu de certaines anomalies observées à plus haute température en diffraction X et en diffusion Raman, l'hypothèse d'une transformation vers une phase haute température désordonnée a été envisagée. En effet, des anomalies sont observées dans la variation en température du coefficient de dilatation thermique. Les fréquences des modes de réseau en Raman suivent une loi non linéaire. On remarque une diminution du nombre de modes caractéristiques d'un changement de symétrie [I-13]. Aucune preuve structurale n'a permis de confirmer cette hypothèse jusqu'à maintenant.

## VI-2) Le monohydrate d'hydrazine

La phase cubique [I-15] [I-23] [I-24] ( $a=6,77 \text{ \AA}$ ) a une structure ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ ) désordonnée de type NaCl. Les atomes d'oxygène se trouvent dans les sites cubiques faces centrées tandis que les centres de masse des molécules d'hydrazine sont décalés de  $(1/2, 1/2, 1/2)$  (figure I-10).

Cette phase apparaît avec un retard assez important qui augmente pour d'autres mélanges proches du monohydrate (concentration en eau entre 0,55 et 0,40 mole) [I-13].

La phase trigonale ( $P3_121$ ) a été redéterminée [I-24] à  $T=130 \text{ K}$ . Conformément aux résultats bibliographiques [I-16], la maille élémentaire est hexagonale ( $Z=3$ ) avec les paramètres cristallins  $a = b = 4,896 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,941 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 120^\circ$  ( $V = 227,13 \text{ \AA}^3$ ).

Les molécules d'hydrazine et d'eau sont liées par des liaisons hydrogène  $O-H \cdots N$  très fortes ( $1,972 \text{ \AA}$ ) et forment une hélice, rappelant une chaîne polymérique, autour de l'axe ternaire  $c$  (figures I-11-a et I-11-b). Les contacts entre hélices sont faibles.

Lors de la transition de la phase cubique vers la phase trigonale, le volume se contracte d'approximativement 1% (diminution forte le long de  $c$  et faible perpendiculairement à cet axe) et les molécules subissent une translation moyenne faible (de l'ordre de  $0,25 \text{ \AA}$ ).

## VII) Conclusion

On connaît peu de cas où, pour le même composé, on obtient des phases vitreuses par "trempe" du liquide ou par trempe d'une phase cristalline. Cette propriété particulière fait du mélange monohydrate d'hydrazine un système modèle pour l'étude de la transition vitreuse.

Malheureusement, les cinétiques de transformation sont relativement rapides et rendent difficile une analyse en temps réel.

Par contre, des études prospectives [I-5] montrent que le monohydrate de monométhyldiazine présente globalement les mêmes transformations de phase et que les cinétiques sont (très) lentes. Ceci peut s'expliquer par la forte viscosité du liquide comparée à celle du monohydrate d'hydrazine.

C'est donc vers ce dernier système que nous avons orienté ce travail de thèse.

## REFERENCES

- [I-1] L.A. Raphaelian, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley New York, Intersciences, **11**, 64 (1966)
- [I-2] H. Delalu, *Thèse de Doctorat d'Etat es-sciences*, n°77-29, LYON I (1977)
- [I-3] M. Ferriol, *Thèse de Doctorat d'Etat es-sciences*, n°83-30, LYON I (1983)
- [I-4] M. Guidice, *Thèse de Doctorat*, n°89-54, LYON I (1989)
- [I-5] A. Laachach, *Thèse de Doctorat d'Etat es-sciences*, LYON I (1989)
- [I-6] M. Ferriol, A. Laachach, M.T. Cohen-Adad, F.W. Getzen, L. Jorat, G.Noyel, J. Huck et J.C. Bureau, *Fluid Phase Equilibria*, **71**, 287 (1992)
- [I-7] J.A. Mc Millan et S.C. Los, *J. of Chem. Phys.*, **42**, 1, 160 (1965)
- [I-8] J.A. Mc Millan et S.C. Los, *J. of Chem. Phys.*, **42**, 3, 829 (1965)
- [I-9] J.A. Mc Millan et S.C. Los, *J. of Chem. Phys.*, **46**, 2, 622 (1967)
- [I-10] J.R. Wrobel et Ch. Grelecki, *J. Spacecraft*, **4**, 3 (1967)
- [I-11] M.T. Cohen-Adad, M. Guidice, J. Thourey, F.W. Getzen, A. Laachach, S. El Allali, *14 ème JEEP*, Montpellier, Mars 1988
- [I-12] J.A. Mc Millan et S.C. Los, *J. of Chem. Phys.*, **71**, 7, 2132 (1967)
- [I-13] M.H. Lahlaoui, *Thèse de Doctorat d'Université*, n°682 (1990)
- [I-14] R.L. Collin et W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **4**, 10 (1951)
- [I-15] M. Zocchi, W.R. Busing, R.D. Ellison et H.A. Levy, *Acta Cryst.*, **15**, 803 (1962)
- [I-16] R. Liminga et I. Olovsson, *Acta Cryst.*, **17**, 1523 (1964)
- [I-17] M. Ferriol, M. Guidice, M.T. Cohen-Adad, M. Foulon, Y. Guinet, N. Lebrun, M. Muller, J.C. Bureau et T. El Widadi, *Fluid Phase Equilibria*, **86**, 187 (1993)
- [I-18] M.Foulon, M.Muller, Y.Guinet & N.Lebrun, 2<sup>ème</sup> "Meeting on Disorder in Molecular Solids" (Garchy, France) 24 au 27 Juin (1991)
- [I-19] M.Foulon, communication privée
- [I-20] A. Laachach, M. Ferriol, M.T. Cohen-Adad, J. Huck, L. Jorat, G.Noyel, F.W. Getzen et J.C. Bureau, *Fluid Phase Equilibria*, **71**, 301 (1992)

[I-21] Y. Guinet, M. Foulon, J.C. Damien & M. Muller, *Proceedings of the 16th JEEP*, Marseille (France), 21 au 23 Mars (1990)

[I-22] M.H. Lahlaouti, J.C. Damien, M. Muller, M. Foulon & Y. Guinet, *J. Chim. Phys.*, 88, 2031 (1991)

[I-23] M. Foulon, M. Muller, Y. Guinet, M.H. Lahlaouti, H.A.J. Oonk & J.C. van Miltenburg, *Proceedings of CALPHAD XIX*, Noordwijkerhout (Pays Bas), 18 au 22 Juin (1990)

[I-24] M. Foulon, M. Muller, J.C. Damien & Y. Guinet, *Proceedings of XVth Congress and general assembly: International Union of Crystallography*, Bordeaux (France), 19 au 28 Juillet (1990)

**CHAPITRE II**

**TECHNIQUES**

**EXPERIMENTALES**

# CHAPITRE II

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I) Préparation des échantillons

I-1) Contrôle de pureté

I-2) Préparation de l'échantillon en diffraction des rayons X

I-3) Préparation des échantillons en calorimétrie

I-3-1) Calorimétrie différentielle à balayage

I-3-2) Calorimétrie adiabatique

### II) Dispositifs expérimentaux

II-1) Appareillages pour rayons X

II-1-1) Détecteur multicanal

II-1-1-a) Montage expérimental

II-1-1-b) Géométrie du montage utilisée

II-1-1-c) Etalonnage du détecteur courbe et traitement des données

II-1-2) Le diffractomètre automatique

II-1-3) Systèmes de refroidissement et traitements thermiques

II-1-3-a) Chambre basse température Leybold

II-1-3-b) Cryostat

II-2) Calorimétrie

II-2-1) Calorimètre à balayage DSC7 Perkin-Elmer

II-2-1-a) Montage expérimental

II-2-1-b) Système de refroidissement

II-2-1-c) Réglages et étalonnages

II-2-2) Calorimètre adiabatique CAL V

II-2-2-a) Principe de fonctionnement

II-2-2-b) Système de refroidissement

### III) Conclusion

Dans ce chapitre seront exposées les techniques expérimentales qui ont permis de mettre en évidence et de caractériser les différentes phases que présentent la monométhyldiazine (MMH) et son monohydrate (MMH-1 H<sub>2</sub>O) en fonction du traitement thermique.

Dans une première partie, nous insisterons sur la préparation des échantillons et le contrôle de pureté des produits, étapes très importantes pour obtenir des résultats cohérents. Ensuite, nous présenterons les divers appareillages utilisés en diffraction des rayons X et en calorimétrie ainsi que les systèmes de refroidissement correspondants.

## I) Préparation des échantillons

Les produits utilisés lors de notre étude ont été soit achetés (société Aldrich) et testés par chromatographie, soit fournis par les physico-chimistes du laboratoire de Lyon. Le monohydrate, préparé par nos collègues lyonnais, est obtenu par pesée des constituants eau et MMH en atmosphère inerte. L'eau utilisée est déionisée avant usage par passage sur une résine échangeuse d'ions puis dégazée par ultrasons.

### I-1) Contrôle de pureté

La MMH et ses hydrates sont des produits hygroscopiques. De plus, ils s'oxydent très facilement. La présence accidentelle d'une faible quantité d'eau peut modifier très notablement le comportement du produit en particulier en ce qui concerne les cinétiques de transformation de phase et la présence de phase vitreuse (cf. Chapitre I). La pureté des produits de base et les concentrations en eau des mélanges aqueux sont donc des paramètres très importants pour une bonne cohérence des résultats.

L'une des méthodes mise en oeuvre au laboratoire pour contrôler la pureté des produits est la chromatographie en phase gazeuse [II-1].

Le principe est basé sur la séparation physique des composants du produit à étudier entraîné par un gaz inerte (hélium, hydrogène, argon ou azote) à travers une phase solide fixe adsorbante (grains fins tassés dans une colonne).

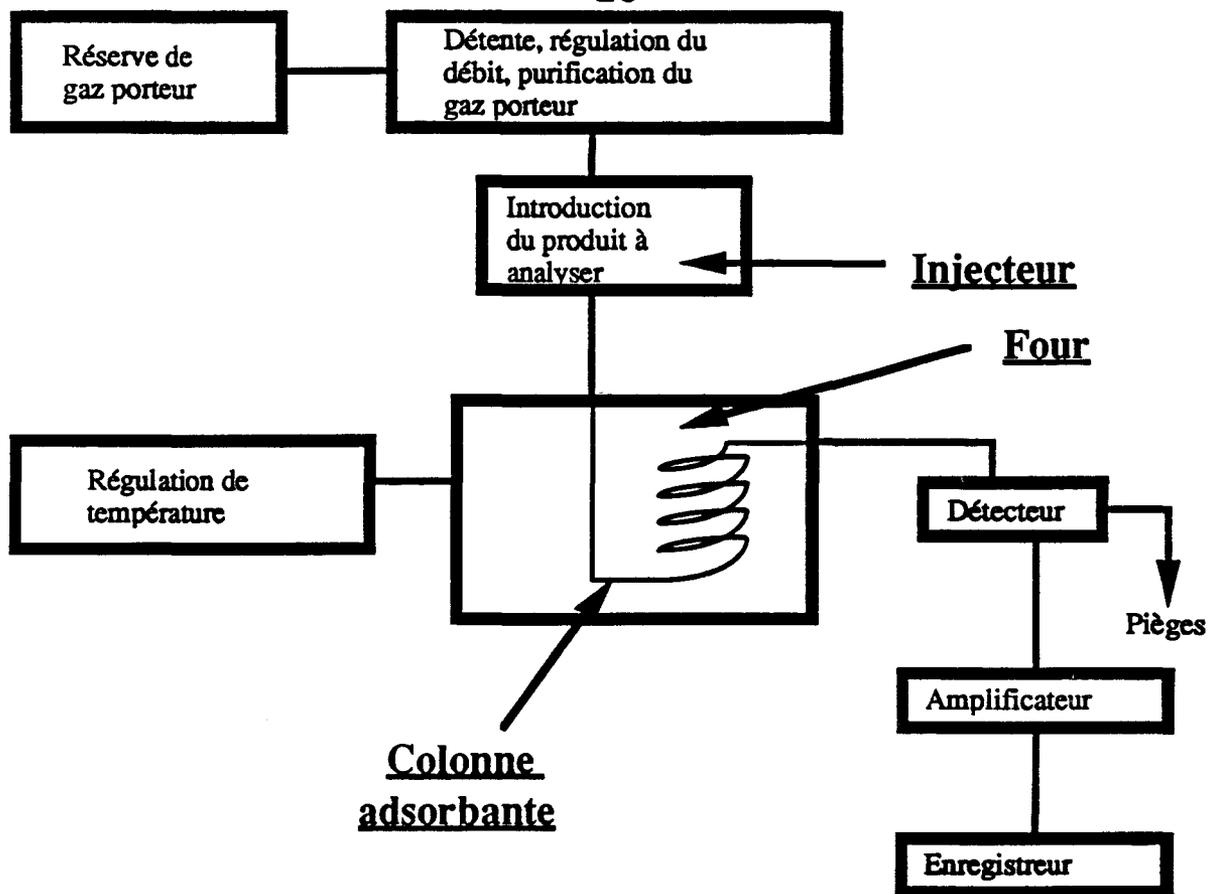


Figure II-1: Schéma simplifié du chromatographe en phase gazeuse.

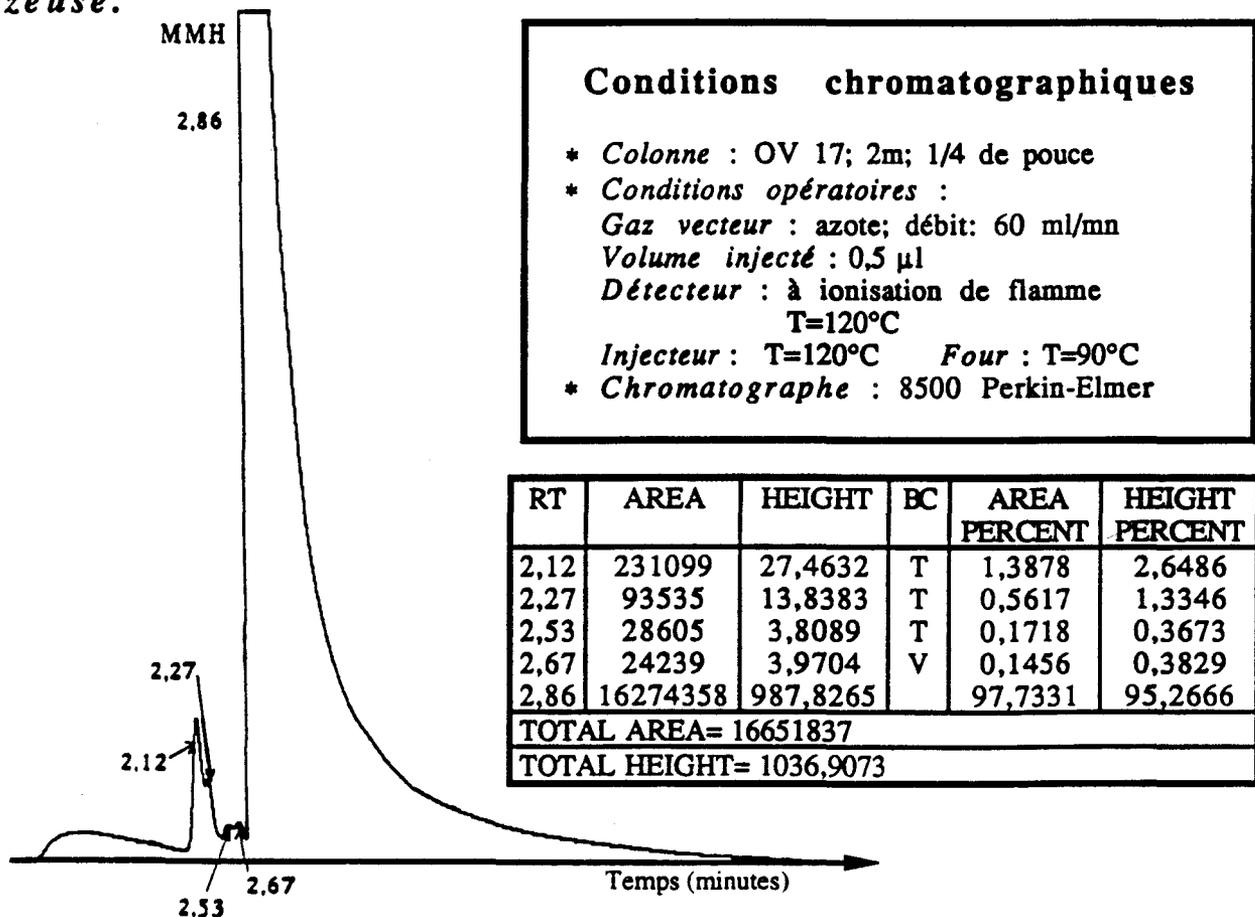


Figure II-2: Exemple de chromatogramme de la MMH.

Une très petite quantité de produit à analyser (quelques microgrammes) est injectée en faible proportion dans le circuit gazeux et vaporisée à partir d'une chambre d'injection. Un détecteur, placé à la sortie de la colonne, mesure la proportion des composés adsorbés par la phase fixe en fonction du temps (figure II-1). L'examen du chromatogramme obtenu permet de déterminer les proportions des constituants.

Des concentrations de l'ordre de 0,2% à 1% peuvent être décelées selon le type d'impureté et la procédure expérimentale utilisée (flux et nature du gaz inerte, température de vaporisation dans l'injecteur, constitution et température de la colonne, type de détecteur).

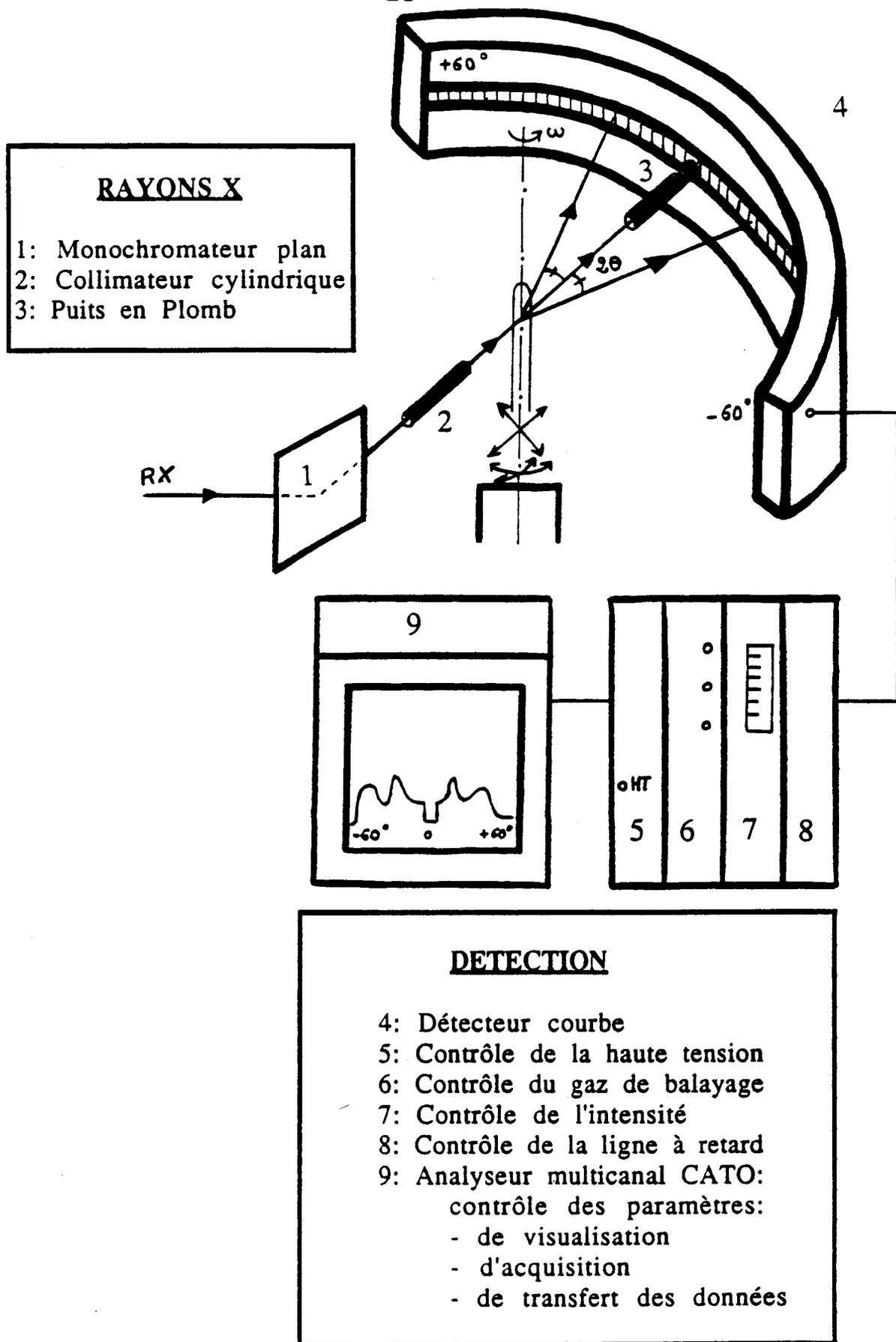
Un chromatogramme de la MMH, obtenu à partir du chromatographe 8500 Perkin-Elmer [II-2], est reporté sur la figure II-2. L'apparition de très faibles pics, juste avant celui relatif à la MMH, ont été attribués à des impuretés de masse moléculaire plus légère que la MMH (temps de rétention plus court). L'examen du chromatogramme montre que la proportion de ces résidus est faible par rapport à la MMH (2,3% contre 97,7%).

Néanmoins, le chromatographe du laboratoire, équipé d'un détecteur FID, n'est pas adapté à la détection d'impuretés "légères" telles que l'eau. Actuellement, nous ne disposons d'aucun moyen de contrôle de la concentration en eau dans les mélanges aqueux de MMH. L'acquisition très prochaine d'un catharomètre devrait résoudre ce problème.

## I - 2) Préparation de l'échantillon en diffraction des rayons X

Le produit, liquide à l'ambiante, est introduit par capillarité dans un tube en verre de Lindemann ( $\phi=0,5$  ou  $0,7$  mm), dont les deux ouvertures ont été préalablement diminuées par chauffage. Après fermeture à la flamme de l'une des deux extrémités du tube, le composé est rassemblé au bout de celui-ci en le plongeant dans l'azote liquide afin de diminuer sa tension de vapeur. La deuxième ouverture est ensuite scellée à la flamme.

Pour des études sur le diffractomètre automatique, l'une des extrémités du capillaire est fermée et effilée afin de favoriser la formation du monocristal fabriqué "in situ", c'est-à-dire directement sur le diffractomètre [II-3]. Le produit est préalablement introduit dans le tube à l'aide d'une seringue. L'ouverture du tube est scellée en appliquant la même méthode que précédemment.



**Figure II-3:** Dispositif expérimental du détecteur courbe en position symétrique ( $-60^\circ < 2\theta < +60^\circ$ ).

### **I-3) Préparation des échantillons en calorimétrie**

#### **I-3-1) Calorimétrie différentielle à balayage [II-4]**

L'élaboration des échantillons est une étape importante pour la qualité des mesures. Les capsules en aluminium, commercialisées par la société Perkin-Elmer, sont constituées d'un couvercle et d'un réservoir où le produit est déposé à l'aide d'une pipette en verre. Les capsules pleines sont ensuite scellées grâce à une presse. Cette opération est délicate car le dessous de la capsule doit être le plus plat possible afin d'assurer le meilleur contact thermique avec le fond du four. Pour nos expériences, la quantité de produit mis en capsule était comprise entre 10 et 15 mg.

#### **I-3-2) Calorimétrie adiabatique [II-5]**

Le liquide est introduit à l'aide d'une seringue en verre dans un container en cuivre dont la paroi interne est recouverte d'une mince couche d'or. Ce dernier est ensuite fermé par une plaque en or et un bouchon en cuivre afin d'éviter l'évaporation du produit. Au sein du container, se trouve une résistance chauffante connectée à une source électrique extérieure. Pour nos expériences, la masse de produit utilisée était de l'ordre de 3 g.

## **II) Dispositifs expérimentaux**

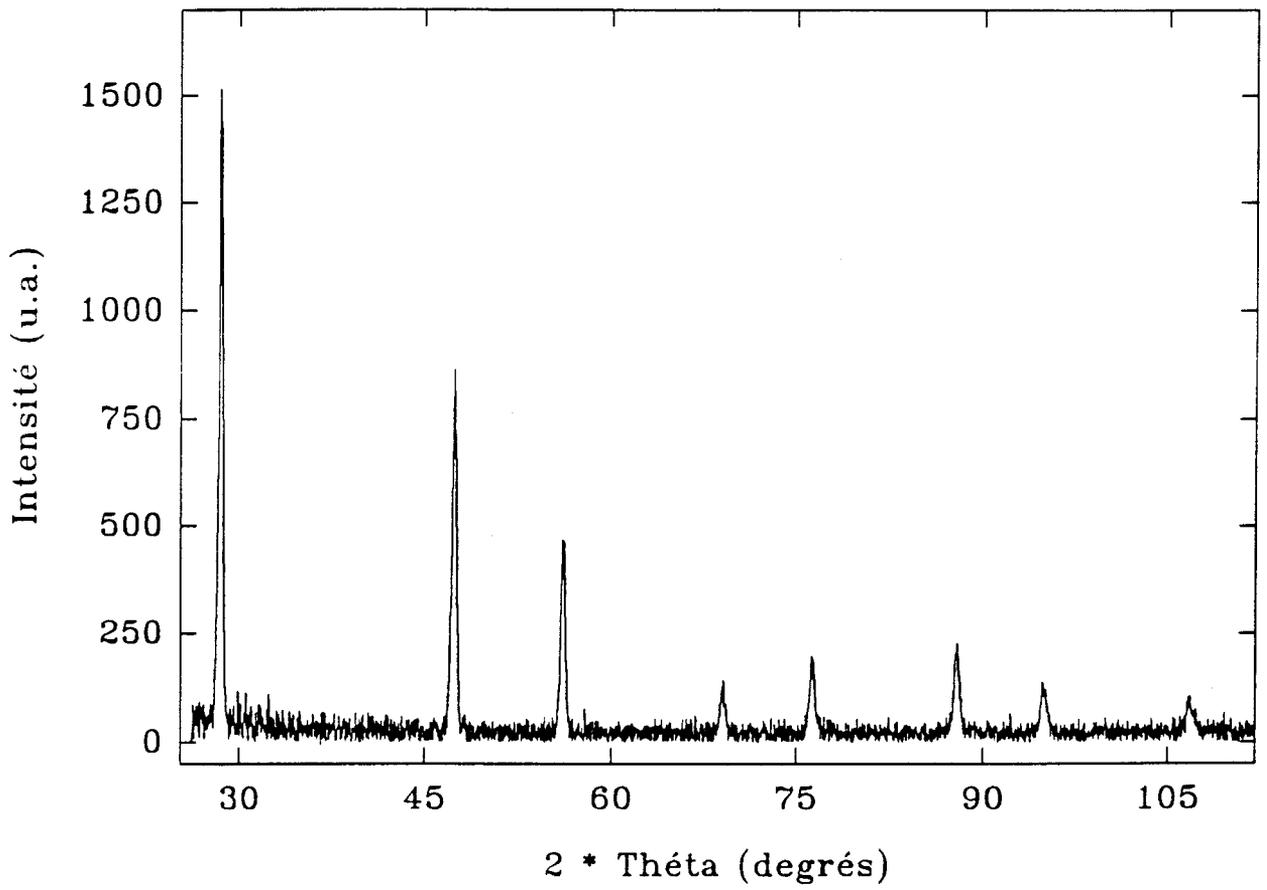
### **II-1) Appareillages pour rayons X**

#### **II-1-1) Détecteur multicanal (étude sur poudre) [II-6]**

##### **II-1-1-a) Montage expérimental (figure II-3)**

Le *tube à rayons X*, alimenté par un générateur (40 kV, 20 mA), comporte une anticathode au cuivre. Le faisceau de rayons X ainsi produit est ensuite rendu quasi-monochromatique ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) par une lame de graphite (réflexion 200).

La divergence du faisceau incident est réduite par un *collimateur* de 0,8 mm de diamètre. Ce flux de rayons X est arrêté devant le compteur par un écran en plomb.



**Figure II-4: Diagramme de diffraction X du Silicium à température ambiante corrigé de la diffusion par l'air.**

Une *platine goniométrique* porte l'échantillon et permet, grâce à un système de rotations et de translations, de centrer celui-ci dans le faisceau direct. La platine reliée à un moteur assure un mouvement rotatoire de l'échantillon autour d'un axe vertical passant au centre du goniomètre (1 tour/mn).

La détection des rayons X est réalisée à l'aide d'un *multidétecteur courbe* à flux gazeux (INEL CPS 120) qui comporte 4096 canaux. Un système électronique contrôle le flux, la pression du gaz et la haute tension. Une ligne à retard détermine le nombre de photons pour chaque canal. On mesure alors l'intensité diffusée ou diffractée dans un grand domaine angulaire.

Les données sont transférées directement sur un ordinateur PC pour un traitement ultérieur.

#### II-1-1-b) Géométrie du montage utilisée

Pour toutes les expériences, la configuration dissymétrique a été adoptée ( $0^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ). Le détecteur est placé de telle sorte que le faisceau direct passe au voisinage du canal 0. Une mesure préalable de celui-ci est donc nécessaire pour déterminer avec précision sa position, correspondant à  $\theta=0^\circ$ , et sa largeur à mi-hauteur.

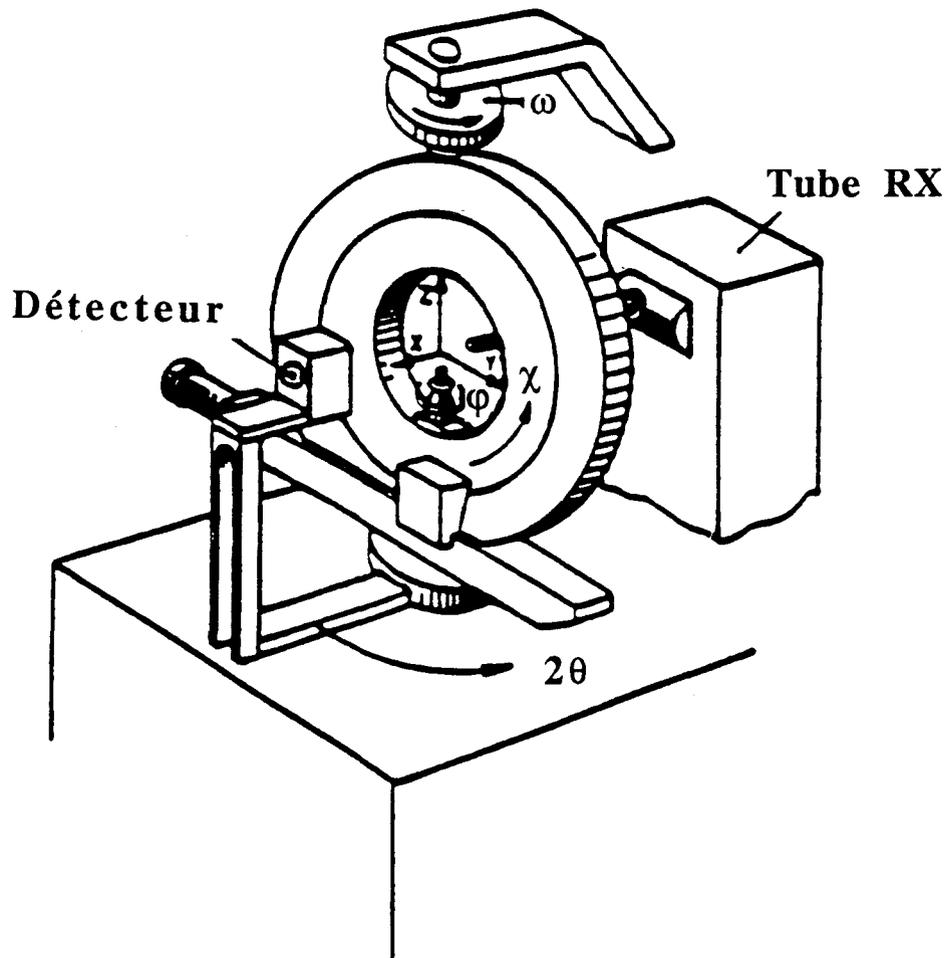
#### II-1-1-c) Etalonnage du détecteur et traitement des données

La détermination de l'angle  $2\theta$  de diffusion correspondant nécessite un étalonnage. Pour la configuration dissymétrique, l'étalon utilisé est généralement le Silicium. Son diagramme de diffraction X (figure II-4) donne 8 raies ( $28^\circ < 2\theta < 110^\circ$ ). La comparaison des angles théoriques et des positions des raies expérimentales données par le numéro du canal C permet d'obtenir une relation de conversion pratiquement linéaire de la forme:

$$2\theta = a * C + b \quad (\text{degrés})$$

avec, par exemple,  $a=0,0308$  (0,0001) °/canal et  $b= - 4,2340$  (0,0302)°.

La résolution instrumentale, déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur du faisceau incident, est de  $2\theta=0,3^\circ$ . Notons qu'un nouveau système focalisant, monté depuis un an, conduit à une résolution de  $0,15^\circ$  en  $2\theta$ .



**Figure II-5: Goniomètre à quatre cercles du diffractomètre Philips PW1100 [II-7].**

Le seul facteur correctif dont nous avons tenu compte est la diffusion par l'air. La correction a été effectuée de façon approximative. Nous avons enregistré la diffusion par un capillaire vide négligeable aux grands angles de diffraction. Ce diagramme de diffusion X a ensuite été soustrait aux autres en prenant la précaution de ne pas trop enlever de diffusion aux petits angles  $2\theta$ .

Le logiciel "Peakfit" a été utilisé pour analyser les raies de diffraction (ajustement par des gaussiennes), déterminer les positions et les largeurs à mi-hauteur des pics dans chaque phase et étudier l'évolution de l'intensité intégrée de ces pics en fonction de la température et/ou du temps.

#### II-1-2) Le diffractomètre automatique [II-7]

Les études structurales sur monocristal ont été réalisées sur un diffractomètre à quatre cercles Philips PW1100 (figure II-5).

Un *tube à rayons X*, alimenté par un générateur de puissance 1500 watts (50 kV, 30 mA), est muni d'une anticathode au molybdène. Le rayonnement incident est rendu monochromatique ( $\lambda=0,7107 \text{ \AA}$ ) par réflexion sur une lame de graphite Pyrolitique.

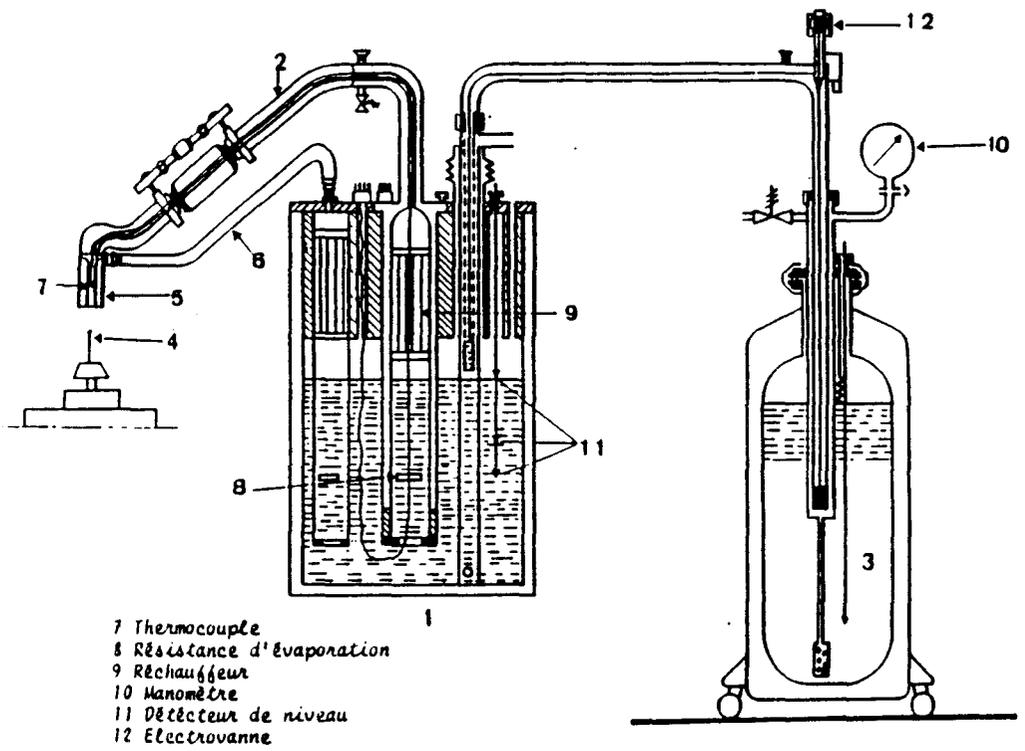
Un *collimateur* de 0,8 mm de diamètre limite la divergence du faisceau.

L'échantillon est placé au centre d'un *goniomètre mécanique* à géométrie d'Euler ( $\omega, \chi, \varphi$  et  $2\theta$ ) piloté par ordinateur. Ce système oriente n'importe quel plan réticulaire (hkl) en position de réflexion sélective d'angle  $\theta_0$  suivant la loi de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin\theta_0 = \lambda \text{ où } d_{hkl} \text{ est la distance interréticulaire.}$$

Le rayonnement diffracté par un cristal est détecté par un *compteur à scintillations* dont l'ouverture angulaire est limitée par des fentes horizontales et verticales placées devant celui-ci.

La procédure "Peak Hunting" détermine à partir de 25 réflexions de Bragg les paramètres de la maille cristalline. A partir de la matrice d'orientation [II-8], le système cristallin et le réseau de Bravais les plus probables sont déterminés et confirmés par un examen approfondi des raies équivalentes. Le diffractomètre est alors capable de mesurer l'intensité diffractée pour chaque noeud hkl du réseau réciproque. Après correction des



- 1 Evaporateur
- 2 Canne de transfert
- 3 Réservoir
- 4 Cristal
- 5 Diffuseur
- 6 Flux de dégivrage

- 7 Thermocouple
- 8 Résistance d'évaporation
- 9 Réchauffeur
- 10 Manomètre
- 11 Détecteur de niveau
- 12 Electrovanne

**Figure II-6: Chambre basse température à flux gazeux Leybold [II-3].**

intensités observées [II-9] [II-10] et moyenne des intensités équivalentes, les facteurs de structure moyens "observés" ( $F_{\text{obs}} = \sqrt{I_{\text{obs}}}$ ,  $I_{\text{obs}}$ =intensité "observée") et leur écart type sont calculés et servent de base pour l'affinement de la structure [II-9] [II-11] [II-12]. Les résultats obtenus après affinement permettent de caractériser la molécule et d'étudier son environnement dans le cristal.

### II-1-3) Systèmes de refroidissement et traitements thermiques

#### II-1-3-a) Chambre basse température Leybold (figure II-6) [II-3]

De l'azote gazeux froid et sec est obtenu par ébullition contrôlée d'azote liquide dans l'évaporateur (1). Ce gaz s'écoule de façon quasi-laminaire dans une canne de transfert à double paroi (2). Il est ensuite dirigé vers le cristal (4) par l'intermédiaire d'un diffuseur (5) de forme étudiée pour éviter les turbulences et favoriser l'écoulement du gaz. La température de la veine gazeuse froide est contrôlée par un thermocouple (7) commandant un régulateur "tout ou rien".

Afin de limiter la formation de givre sur la tête goniométrique, un jet d'azote, à température supérieure à 273 K, sort du diffuseur coaxialement au gaz précédent (6).

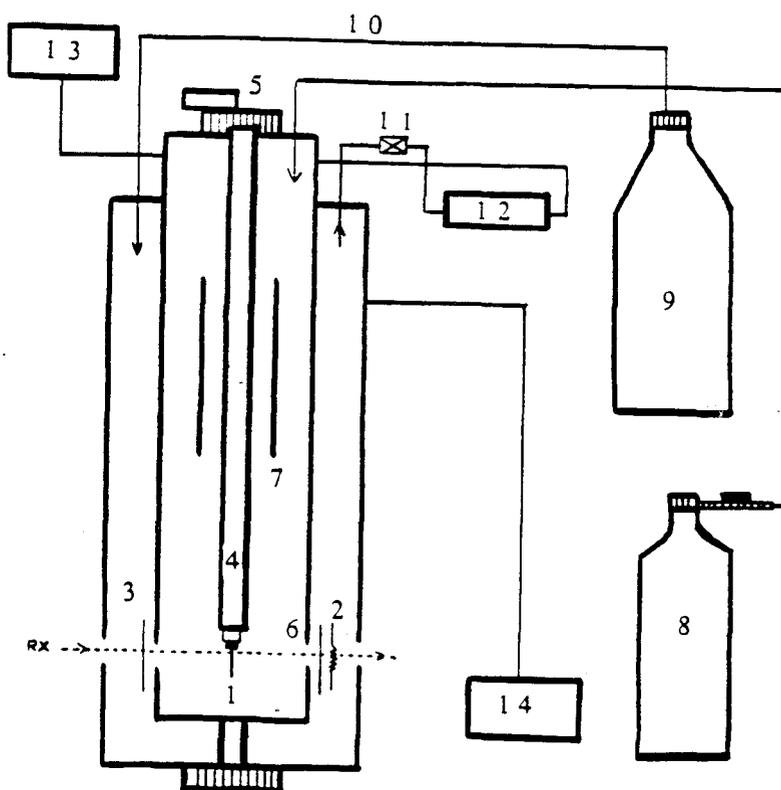
Le domaine de température accessible avec ce système cryogénique est compris entre 90 K et 310 K ( $\pm 0,5$  K). La vitesse maximale de descente en température (de 295 K à 100 K) est de l'ordre de 10 K/mn.

Pour la MMH, les trempes à partir de la température ambiante ont été effectuées en amenant brutalement au dessus de l'échantillon le flux froid préalablement fixé à la température basse désirée.

Par contre, dans le cas de MMH - 1 H<sub>2</sub>O, nous avons préféré "trempier" l'échantillon avec le flux gazeux au dessus du capillaire, ceci afin de ne pas casser le tube contenant le produit.

#### II-1-3-b) Cryostat (figure II-7) [II-13]

Ce système de refroidissement, à circulation continue de fluide cryogénique (azote, 300 K - 70 K; hélium, 300 K - 4 K), a été conçu et mis au point au laboratoire [II-13] en collaboration avec la société INEL [II-14].



### CRYOSTAT

- 1: Echantillon sur tête goniométrique
- 2: Résistance chauffante
- 3: Parois de l'échangeur
- 4: Porte-échantillon pour capillaire
- 5: Moteur assurant la rotation de l'échantillon
- 6: Echangeur A
- 7: Echangeur B
- 8: Bouteille d'hélium gazeux
- 9: Réservoir d'azote liquide
- 10: Ligne de transfert d'azote gazeux
- 11: Microvanne: réglages de débit de fluide cryogénique (hélium ou azote)
- 12: Pompe de circulation
- 13: Débitmètre contrôlant le débit du fluide cryogénique (hélium ou azote)
- 14: Banc de pompage pour assurer l'isolement du cryostat

**Figure II-7:** *Vue schématique du cryostat.*

Le gaz réfrigérant refroidit l'échangeur A (6) sur lequel se trouve une résistance chauffante (2) commandée par un régulateur (capteur). Le gaz est ensuite conduit dans l'échangeur B (7) et assure le refroidissement des écrans thermiques de protection anti-rayonnement (3) avant de sortir vers la pompe de contrôle de débit (12).

Le tube central d'accès permet l'introduction et l'extraction de l'échantillon à l'aide d'un porte échantillon (4) adapté, constitué d'une tête goniométrique classique (1) animée d'un mouvement rotatoire autour de son axe (1 tour/mn).

Les faisceaux de rayons X incident et diffracté traversent des fenêtres en mylar aluminisé d'une ouverture totale de 250°. La figure II-8 représente une coupe transversale du cryostat au niveau des fenêtres avec les différentes positions possibles du détecteur. L'angle mort du cryostat est symbolisé par les régions hachurées. Avec cette géométrie, le cryostat ne change pas de position par rapport au faisceau incident et autorise trois positions de travail du détecteur:

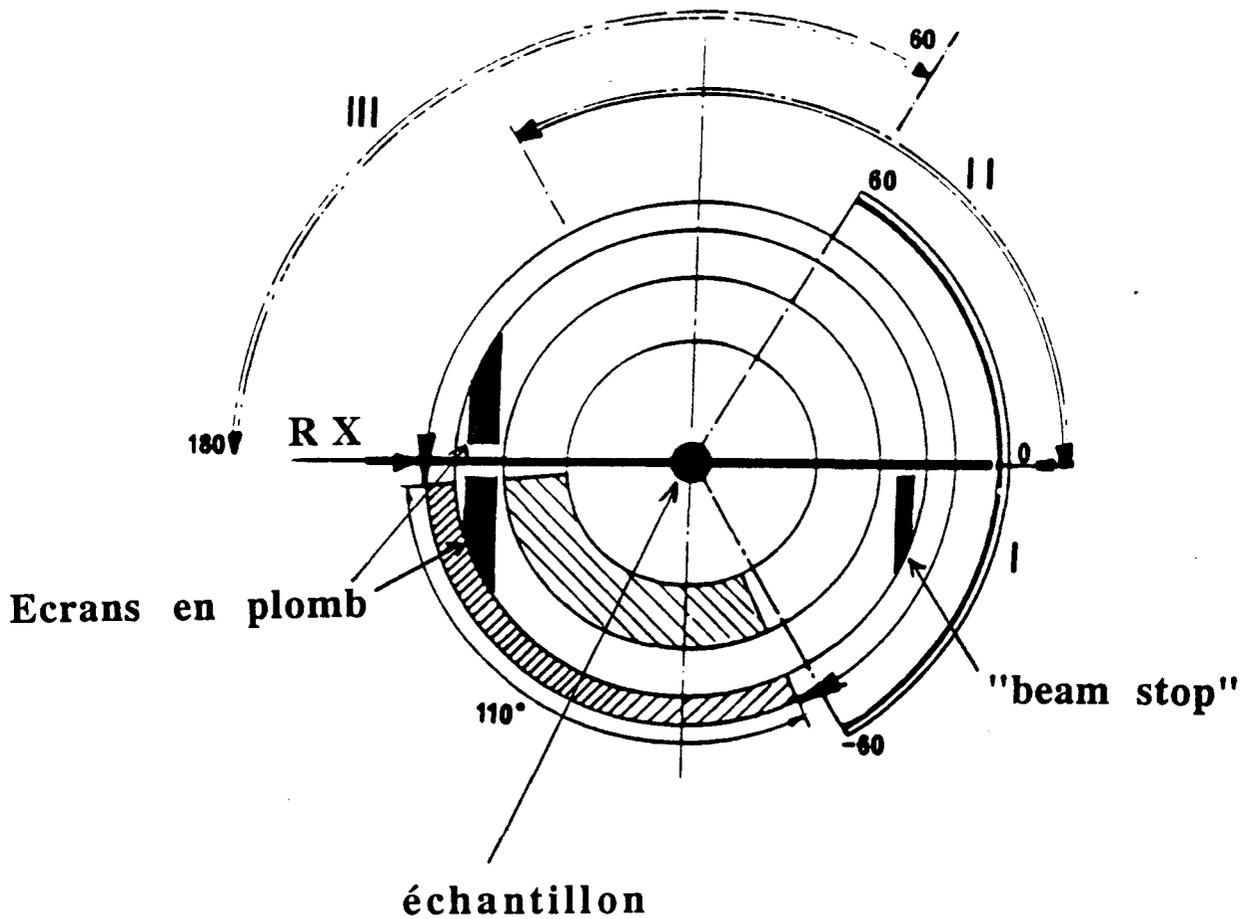
- position I (+60, -60) degrés pour la configuration symétrique;
- position II (0-120) degrés pour l'utilisation classique du détecteur;
- position III (60-180) degrés pour des études aux très grands angles de diffraction.

Notons que pour les positions I et III, le domaine angulaire est restreint par l'utilisation d'écrans en plomb.

Pour nos expériences, nous avons choisi la position II du cryostat. Trois écrans en plomb, le troisième servant de "beam stop", éliminent la diffusion par l'hélium et diminuent celle provenant des fenêtres.

Un ordinateur PC pilote la régulation et le changement de la température du cryostat.

Le cryostat étant préalablement mis en froid à la température la plus basse (80 K, azote), l'échantillon, centré sur la tête goniométrique, est trempé en l'introduisant le plus vite possible dans le tube central d'accès du cryostat dans lequel est assurée une circulation d'hélium pour éviter la formation de givre à l'intérieur du cryostat. Ce gaz est ensuite remplacé par de l'azote gazeux sauf pour des températures extrêmement basses (4 K - 80 K, hélium).



**Figure II-8:** Coupe transversale du cryostat au niveau des fenêtres, représentant les positions d'utilisation possibles du détecteur dans le cas d'un échantillon capillaire. Les parties hachurées représentent l'angle mort du cryostat [II-13].

L'extraction de l'échantillon est faite à température ambiante pour éviter que le capillaire ne se casse.

L'introduction du porte-échantillon provoque un accroissement de température  $\delta T$  d'autant plus grand que l'opération est longue. La température de trempe s'exprime alors par  $T_{\text{trempe}} = T + \delta T$  où  $T$  est la température imposée par le cryostat (80 K). Dans ces conditions, les trempes sont assez difficilement reproductibles.

Pour remédier à ce problème, les trempes sur MMH - 1 H<sub>2</sub>O ont été effectuées avec l'échantillon initialement dans le cryostat. En effet, un refroidissement d'environ 5 K/mn (vitesse de descente maximale avec le cryostat) suffit pour vitrifier la phase liquide (cf. Chapitre IV).

Par rapport à la chambre basse température à flux gazeux, le cryostat, de conception plus récente, présente:

\* Quelques avantages:

- Le gradient de température entre l'échantillon et le capteur de mesure est moins important (cryostat:  $\pm 0,5$  K; chambre basse température:  $\pm 3$  K).
- Il n'y a pas de givre sur l'échantillon, ni sur la tête goniométrique.
- L'autonomie d'azote est plus longue (cryostat: 4 semaines; chambre basse température: 5 jours au maximum). Ceci permet de suivre des cinétiques extrêmement lentes.

\* Quelques inconvénients:

- La diffusion par l'air est diminuée mais s'ajoute la diffusion due au mylar aluminisé des fenêtres du cryostat et la diffraction par les matériaux rencontrés.
- Les trempes sont très difficiles à reproduire (voir plus haut).
- L'opacité des fenêtres ne permet pas de voir l'échantillon à la lunette binoculaire. Un contrôle visuel des changements de phase peut être parfois complémentaire. En particulier, la formation de domaines plus ou moins orientés (cas de la phase métastable de MMH - 1 H<sub>2</sub>O) se caractérise de visu par un échantillon plus ou moins transparent et un faible nombre de raies de diffraction mesurées au détecteur.

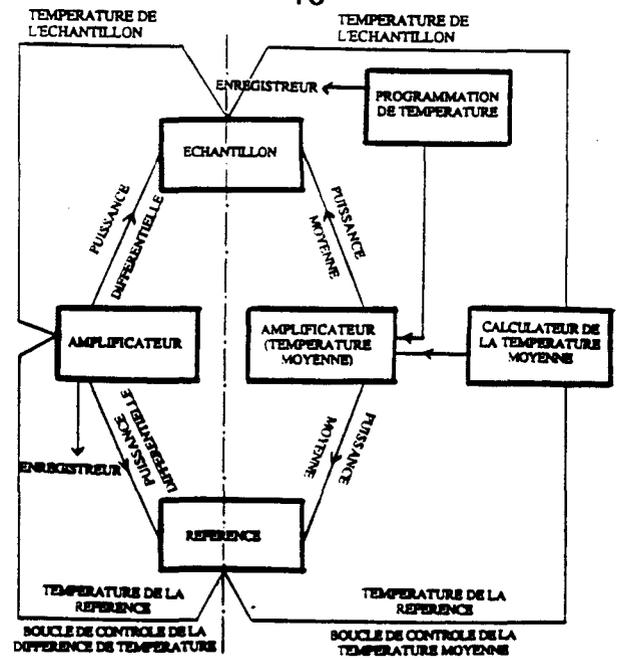


Figure II-9: Boucles de mesure: chauffage et température [II-18].

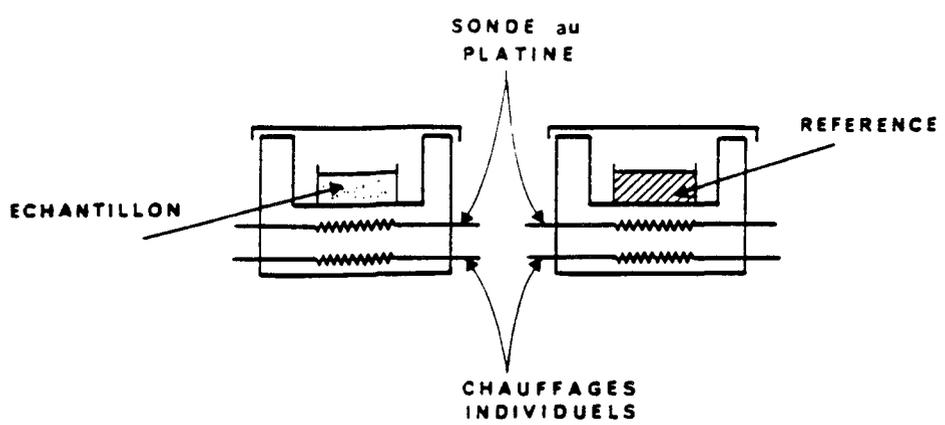


Figure II-10: Vue schématique des fours [II-18].

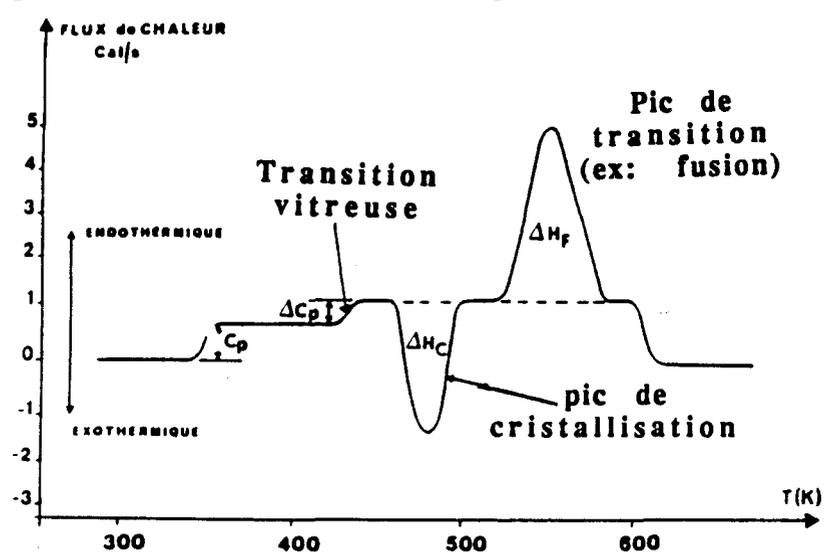


Figure II-11: Exemple de thermogramme au réchauffement [II-18].

## II-2) Calorimétrie

Elle permet de déterminer la température et la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par un matériau au cours d'un évènement thermodynamique comme par exemple une transition de phase. Les grandeurs thermodynamiques et cinétiques peuvent alors être estimées.

### II-2-1) Calorimètre à balayage DSC 7 Perkin-Elmer (figure II-9) [II-15]

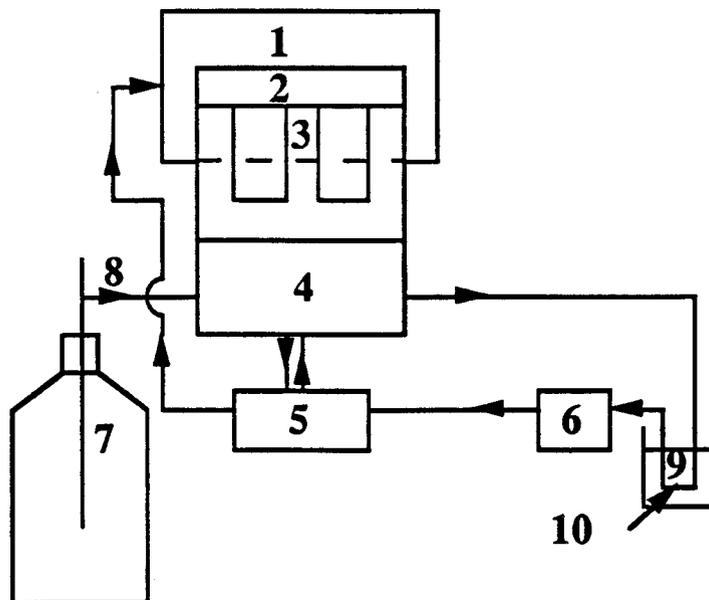
#### II-2-1-a) Montage expérimental

Son principe est basé sur la compensation de l'énergie absorbée ou dégagée par l'échantillon en augmentant ou en diminuant la quantité équivalente d'énergie électrique chauffant le calorimètre, de manière à maintenir une différence en température nulle entre l'échantillon et la référence (figure II-9). Dans le cas de la matière condensée, on peut admettre que la pression est constante. On mesure ainsi directement l'enthalpie mise en jeu pendant le processus de transformation.

La température et l'énergie sont mesurées par des thermocouples et des résistances chauffantes (mesure de courant) au platine placés en dessous des deux fours contenant l'échantillon et la référence (figure II-10). Ces derniers, indépendants, sont constitués d'un alliage Platine-Iridium. Ils sont tous les deux fermés par un couvercle en Platine. Un "chapeau" pivotant est refermé, grâce à un verrou, au dessus des fours.

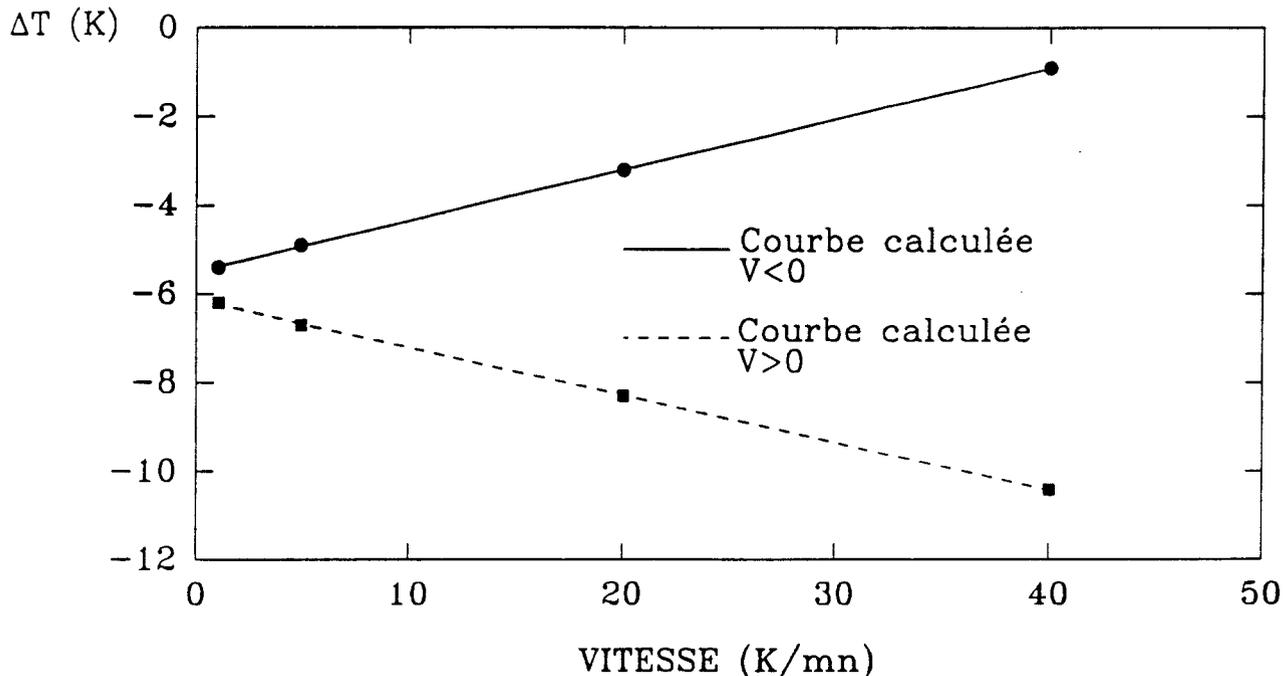
L'échange thermique au niveau de la référence et de l'échantillon est optimisé par un flux d'hélium (1,5 bars). De conductivité élevée, il assure ainsi une meilleure stabilité dans le domaine de température étudié.

Un microordinateur, relié au DSC7, sert au pilotage du calorimètre et au stockage des données, à la visualisation en temps réel du thermogramme (figure II-11) et à l'exploitation des résultats (estimation des températures de transition, calcul de l'air des pics de transition, détermination de la variation de chaleur spécifique à la transition vitreuse, etc...) (figure II-11).



- |   |                              |
|---|------------------------------|
| 1:Boîte à gants (cage hermétique en plexiglass) | 6:Pompe                      |
| 2:Couvercle                                     | 7:Bidon d'azote liquide      |
| 3:Calorimètre contenant les fours               | 8:Transfert d'azote          |
| 4:Bloc réfrigérant                              | 9:Eau à température ambiante |
| 5:Electrovanne                                  | 10:Serpentin en cuivre       |

**Figure II-12: Schéma simplifié du système de refroidissement du DSC 7 Perkin-Elmer.**



**Figure II-13: Exemple de courbe d'étalonnage en température avec l'Adamantane.**

### II-2-1-b) Système de refroidissement (figure II-12)

Le système de refroidissement, récemment amélioré par G. Odou et M. Foulon, permet d'atteindre des températures de l'ordre de 95 K - 100 K.

Le réfrigérant utilisé est l'azote liquide stocké dans un réservoir (7).

Un flux d'azote gazeux, régulé par une électrovanne (5), est introduit à l'aide d'une pompe (6) dans le bloc réfrigérant (4) vissé sous le calorimètre (3). A la sortie, le gaz est porté à l'ambiante par passage dans un serpentin en cuivre (10) plongé dans l'eau à température ambiante. Afin de garder une atmosphère sèche, il est ensuite récupéré dans la boîte à gants (1) qui isole le calorimètre de l'extérieur.

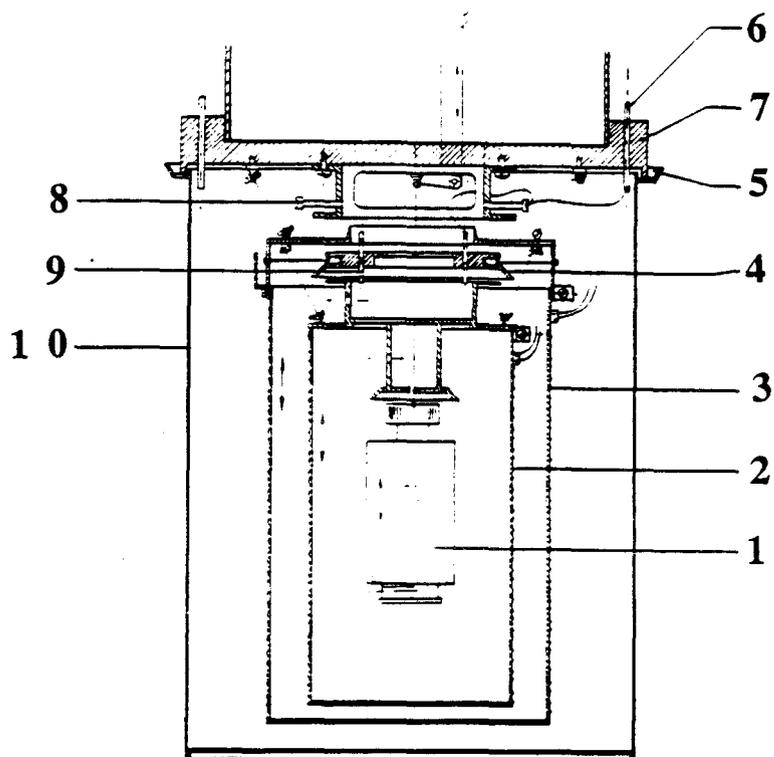
### II-2-1-c) Réglages et étalonnages

Pour obtenir des résultats précis, toute mesure en analyse enthalpique différentielle nécessite un étalonnage en température et en énergie ainsi que des réglages précis.

Dans un premier temps, il est nécessaire de corriger les déséquilibres de chauffage entre les deux fours. Pour cela, la ligne de base (thermogramme obtenu avec les deux fours contenant deux capsules vides) doit être linéaire et ne présenter aucune pente.

L'adamantane a été choisie comme étalon car elle présente une transition du premier ordre solide-solide à 208,6 K ( $\Delta H_{\text{fusion}}=24,81$  J/g) [II-11] qui coïncide avec le domaine de température dans lequel sont observés les accidents thermiques de MMH et MMH - 1 H<sub>2</sub>O. De ce fait, la prise en compte d'un deuxième produit de référence n'a pas été jugée nécessaire pour améliorer l'étalonnage. On a donc admis que la correction de température  $\Delta T$  était la même à toute température.

Les températures (intersection de l'asymptote de la montée du pic de transition avec la ligne de base) et enthalpies (proportionnelles à l'aire sous le pic) de transition de l'adamantane expérimentales servent alors de référence pour déterminer celles des composés étudiés. Lorsque les mesures comportent plusieurs vitesses de refroidissement et/ou de chauffe ( $0,1 \leq dT/dt \leq 200$  K/mn), l'appareil doit être étalonné pour ces différentes vitesses. Les températures et enthalpies des composés étudiés sont ensuite corrigées manuellement.



- |                                  |                              |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1: "Container"                   | 2: Paroi intérieure (A)      |
| 3: Paroi extérieure (B)          | 4: Fils de chauffage         |
| 5: Soudures                      | 6: Contact pour le chauffage |
| 7: Dessous du réservoir d'Hélium | 8: Joint en Téflon           |
| 9: Contact thermique             | 10: Paroi du "dewar"         |

**Figure II-14: Schéma du calorimètre adiabatique CAL V [II-5].**

Les températures de transition corrigées sont données par:

$$T_{\text{corrigée}} = T_{\text{mesurée}} + \Delta T \quad (\text{Kelvin})$$

Conformément à la théorie [II-17] [II-18], on tire expérimentalement une variation linéaire de  $\Delta T$  dans la gamme des vitesses utilisées:

$$\Delta T = C \alpha + D = T_{\text{théorique adamantane}} - T_{\text{expérimentale adamantane}}$$

$\alpha$  et C représentent respectivement la vitesse de balayage et la pente de la droite. D est une constante.

Un exemple de graphe  $\Delta T$  en fonction des vitesses de refroidissement et de chauffe est représenté sur la figure II-13.

La correction enthalpique est donnée par:

$$\Delta H_{\text{corrigée}} = \Delta H_{\text{mesurée}} * \frac{\Delta H_{\text{théorique adamantane}}}{\Delta H_{\text{expérimentale adamantane}}} \quad (\text{Joules/g})$$

## II-2-2) Calorimètre adiabatique CAL V (figure II-14) [II-5] [II-16]

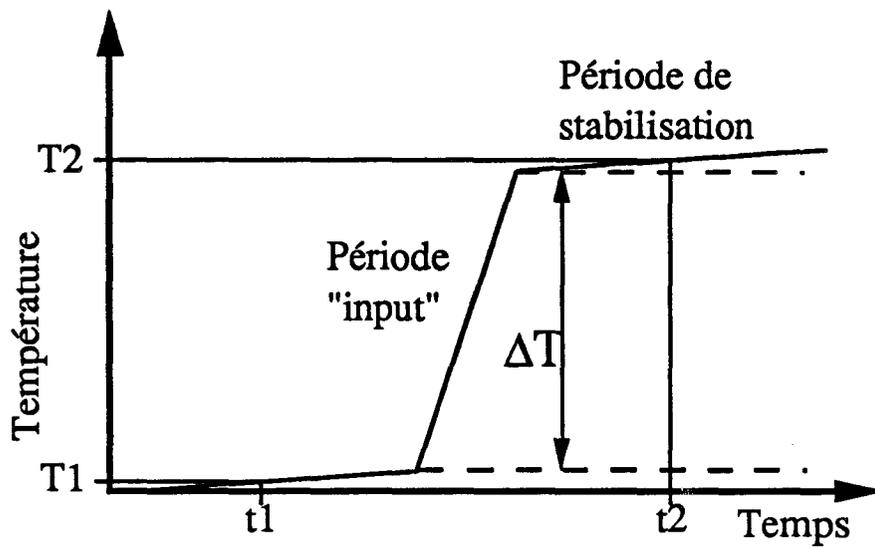
### II-2-2-a) Principe de fonctionnement

Le calorimètre est constitué d'un container (1), sous vide ( $10^{-5}$  mm Hg), comportant le produit à étudier, et de deux protecteurs, intérieur A (2) et extérieur B (3). Il est placé dans un dewar en acier inoxydable (10) dans lequel il est possible de faire circuler de l'azote liquide. Le premier protecteur est réglé tout près de la température du container (à peu près 0,1 K avec une précision de 0,01 K).

Un circuit électrique assure la régulation en température des plaques protectrices A et B qui dépend de plusieurs paramètres:

- la qualité des amplificateurs du système;
- la position des thermocouples, leur sensibilité et le procédé par lequel ils assurent le contact thermique (9) entre les parois et le container;
- la chaleur spécifique et la chaleur de conduction des parois;
- le système de régulation utilisé.

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermomètre calibré entre 13 K et 300 K par Oxford Instruments en Angleterre. L'échantillon est chauffé par l'intermédiaire d'un fil dont sa résistance est mesurée et comparée à une résistance connue.



**Figure II-15: Représentation d'une période de mesure "input"-stabilisation.**

L'adiabatisme implique que le protecteur B soit maintenu à la même température que celle du container. Un thermocouple relié à un ordinateur calcule le courant nécessaire à apporter à B pour que l'écart en température soit nul. Par conséquent, toute chaleur fournie au container est utilisée par le système pour augmenter sa température et/ou changer de phase. La mesure de cette température et de la quantité de chaleur correspondante permet de calculer les quantités thermodynamiques enthalpie  $\Delta H$  et capacité calorifique à pression constante  $C_p$ . Mais en pratique, il n'est pas possible de réaliser un état adiabatique idéal. Une différence de température de l'ordre de 5 K est maintenue constante entre le container et le protecteur B, et, une très faible quantité de chaleur est échangée.

Chaque mesure expérimentale est divisée en deux parties (figure II-15):

- Une période "input" où l'on apporte une certaine quantité de chaleur  $\Delta Q$  à l'échantillon identique pour chaque mesure. On observe une variation de la température du système "container + échantillon".

- Une période de stabilisation pendant laquelle le système retrouve son équilibre. La température augmente très légèrement (environ 0,25 °C).

A partir des températures  $T_1$  et  $T_2$ , estimées au milieu des périodes de stabilisation avant et après la période "input", la capacité calorifique  $C_p$  du système est déterminée par:

$$C_p = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1} \quad (\text{Joules/K}) \quad \text{avec} \quad \Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} RI^2 dt \quad (\text{Joules})$$

$t_1$  et  $t_2$  sont les temps correspondant aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

R et I représentent respectivement la résistance et le courant de chauffage.

L'ordinateur calcule ensuite la variation d'enthalpie déterminée à partir de la relation suivante:

$$\Delta H = \left(\frac{dT}{dt}\right)_1 * C_p * t_1 + C_p * \Delta T + \left(\frac{dT}{dt}\right)_2 * C_p * t_2 \quad \text{avec} \quad \Delta T = T_2 - T_1$$

$(\frac{dT}{dt})_1$  et  $(\frac{dT}{dt})_2$  sont respectivement les pentes du diagramme temps-température (figure II-15) aux points  $(t_1, T_1)$  et  $(t_2, T_2)$ .

Le "drift"  $(\frac{dT}{dt}) * C_p$  n'est pas uniquement un terme mathématique. Sa valeur et son signe reflètent les changements de phase qui peuvent se produire dans l'échantillon. Lorsque ce dernier libère de la chaleur (cristallisation), le "drift" augmente de manière importante. Il est, par contre, négatif pour une transition endothermique. Cependant, ce dernier cas peut parfois signifier uniquement un retour à l'équilibre au début de la période de stabilisation et n'est pas alors pris en compte par l'ordinateur.

Le "drift" relatif au container vide est positif, faible et varie linéairement.

#### II-2-2-b) Système de refroidissement

Pour la mise en froid du calorimètre, l'azote liquide contenu dans un réservoir situé au dessus de l'appareil est envoyé dans les parois du dewar qui se trouve alors à une température de 80 K. Pour avoir une meilleure conduction thermique, un flux d'hélium circule entre les protecteurs, A et B, et le container. Au cours de l'opération de refroidissement, la température de l'échantillon est mesurée pour observer les éventuelles transitions de phases du produit. Quand le système est totalement refroidi, l'hélium est évacué et remplacé par un vide de  $10^{-5}$  mm Hg pour minimiser les échanges de chaleur entre le container et le protecteur A.

### III) Conclusion

Les différentes techniques exposées dans ce chapitre sont complémentaires et vont permettre une approche structurale (diffraction des rayons X) et thermodynamique (calorimétrie) des produits étudiés.

Une analyse des transformations de phase et des cinétiques de cristallisation de la monométhyldiazine et de son monohydrate a pu ainsi être abordée de manière approfondie et est présentée en détail dans les chapitres suivants.

## REFERENCES

- [II-1] J.P. Sawerysyn, *Cours université*, Lille I
- [II-2] Notice du chromatographe en phase gazeuse 8500 Perkin-Elmer
- [II-3] M. Muller, *Mémoire Ingénieur CNAM* (1981)
- [II-4] M. Foulon, "*Calorimétrie différentielle à balayage*", cours de DESS Sciences des matériaux (1991)
- [II-5] J.C. van Miltenburg, "*Construction of an adiabatic calorimeter and measurement of the system carbon tetrachloride-cyclohexanone*" (1987)
- [II-6] Notice technique du détecteur courbe INEL
- [II-7] Notice technique du diffractomètre automatique Philips PW1100
- [II-8] Tables Internationales de Cristallographie
- [II-9] M. Foulon, *Thèse de 3ème cycle*, Lille I (1975)
- [II-10] R. Ouhaes, *Les éléments de la radiocristallographie*, OPUP
- [II-11] M. Foulon, *Thèse d'Etat*, Lille I (1987)
- [II-12] J.M. Sheldrick, SHELX, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. Cambridge, England (1976)
- [II-13] G. Odou et D. Naviez, "*Cryostat pour étude des poudres par diffraction X dans le domaine de température 300 K - 4 K*" (1988)
- [II-14] Licence d'exploitation INEL
- [II-15] Notice technique du DSC7 Perkin-Elmer
- [II-16] J.C. van Miltenburg, G.J.K. van der Berg et M.J. van Bommel, *J. Chem. Thermodynamics*, 19, 1129-1137 (1987)
- [II-17] J.H. Flynn, *Analytical Calorimetry*, Vol. 3, 17, R.S. Porter and J.F. Johnson Editions, Plenum Press, New York (1975)
- [II-18] M. Foulon, *Calorimétrie Différentielle à Balayage*, cours de DESS "Matériaux"

**CHAPITRE III**

***LA MONOMETHYLHYDRAZINE***

**TRANSITIONS de PHASE**

**par**

**CALORIMETRIE**

**\*\*\*\*\***

**STRUCTURE CRISTALLINE**

**de la**

**PHASE STABLE**

# CHAPITRE III

## la MONOMETHYLHYDRAZINE

### TRANSITIONS de PHASE

par ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE  
et CALORIMETRIE ADIABATIQUE

---

## STRUCTURE CRISTALLINE de la PHASE STABLE

- I) Analyse des transitions de phase par calorimétrie
  - I-1) Mode opératoire en Analyse Enthalpique Différentielle
    - I-1-1) Remarque
    - I-1-2) Au refroidissement
    - I-1-3) Au réchauffement
  - I-2) Interprétations des résultats de la première série de mesures
    - I-2-1) Les transformations au refroidissement en A.E.D.
      - I-2-1-a) Etude des températures de transition
      - I-2-1-b) Analyse enthalpique
    - I-2-2) Les transformations au réchauffement en A.E.D.
      - I-2-2-a) La transition vitreuse
      - I-2-2-b) La cristallisation
      - I-2-2-c) La fusion de la phase stable
      - I-2-2-d) Bilans énergétiques
      - I-2-2-e) Etudes complémentaires en calorimétrie adiabatique
  - I-3) Comparaison des deux séries d'expériences en A.E.D.
  - I-4) Conclusion

## II) Structure cristalline de la phase stable de la MMH

II-1) Rappels théoriques (intensité diffractée, facteur de structure, densité électronique)

II-2) Partie expérimentale

II-2-1) Fabrication et contrôle de la qualité du monocristal, maille cristalline

II-2-2) Résolution et affinement de la structure

II-3) Résultats et discussion

II-3-1) Géométrie moléculaire

II-3-1-a) Résultats antérieurs dans l'état gazeux

II-3-1-b) Géométrie moléculaire à l'état solide

II-3-2) Description de la structure: "Packing"

II-3-3) Simulation d'une phase haute température

II-4) Conclusion (comparaison avec l'hydrazine)

## III) Conclusion générale

L'étude des cinétiques de cristallisation dans la monométhylhydrazine (MMH) nécessitait une connaissance préalable des évènements thermiques et des structures des différentes espèces solides.

Dans une première partie, nous présenterons et analyserons les transformations de phase observées au refroidissement et au réchauffement par analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) et par calorimétrie adiabatique.

Le deuxième paragraphe sera consacré à la structure de la phase basse température de la MMH à partir de laquelle une phase de plus haute symétrie a été simulée et pourrait correspondre à la phase métastable observée par calorimétrie.

## **I) Analyse des transitions de phase par calorimétrie**

La caractérisation, l'analyse qualitative et quantitative, des transformations de phase des matériaux sont des étapes préliminaires essentielles à toute étude plus fine en particulier structurale ou cinétique.

Les phénomènes observés dépendent le plus souvent du traitement thermique en particulier des vitesses de refroidissement et de réchauffement ainsi que des temps et températures de recuit.

Dans un premier temps, nous présenterons les traitements thermiques appliqués à la MMH. Puis, nous analyserons les résultats en détaillant les phénomènes observés en liaison avec ces conditions expérimentales.

### **I-1) Mode opératoire en Analyse Enthalpique Différentielle**

#### **I-1-1) Remarque**

Deux séries d'expériences au réchauffement et au refroidissement ont été menées avec des échantillons distincts et conduisent à des résultats différents. Pour une même vitesse de balayage, les enthalpies mises en jeu lors des transformations exothermiques sont beaucoup plus petites dans la deuxième série de mesures (notées d'une \* dans les tables 1 et 2 de l'annexe C).

De plus, la température de fusion de la phase stable C2 est inférieure de 2 à 3 degrés à celle mesurée lors de la première série de mesures.

Trois hypothèses pourraient expliquer cette différence:

- la présence d'azote gazeux en suspension dans le produit;
- la présence d'impuretés en faible proportion;
- la faible absorption d'eau par le produit.

Pour vérifier la première hypothèse, des mesures dynamiques en A.E.D. devront être effectuées avec de la MMH dégazée préalablement par ultrasons. Ce travail est actuellement en cours pour MMH - 1 H<sub>2</sub>O.

En ce qui concerne la seconde hypothèse, les moyens matériels actuellement disponibles au laboratoire ne permettent pas une attribution exacte des différentes impuretés présentes dans le produit. Cependant, on peut soupçonner que la faible quantité d'impuretés n'est pas l'aspect essentiel à ce problème.

La troisième hypothèse semble la plus raisonnable car le produit est hygroscopique. Une faible proportion d'eau entraîne une diminution effective de la température de fusion de la phase stable (cf. diagramme de phase Chapitre I, § II).

Cependant, les accidents thermiques sont globalement les mêmes. Nous nous sommes donc intéressés uniquement à la première série de mesures dont la température de fusion de la phase stable est proche de celle trouvée par Laachach [III-1].

#### I-1-2) Au refroidissement

Une étude systématique a été effectuée en fonction de la vitesse de refroidissement pour suivre le comportement de l'échantillon pendant l'abaissement de température.

Pour chaque expérience, le protocole expérimental suivant a été appliqué:

- \* L'échantillon est refroidi de 293 K (ambiante) à 123 K avec une certaine vitesse de refroidissement notée  $V_{\text{trempe}}$  (0,5; 2; 10; 20; 40; 50; 60 et 80 K/mn).

- \* Après stabilisation de la température à 123 K (environ 5 minutes), l'échantillon est réchauffé jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 10 K/mn.

- \* Afin de limiter d'éventuels phénomènes d'histoire thermique, le produit est alors maintenu à la température ambiante pendant quelques minutes avant une nouvelle expérience.

Tous les résultats numériques obtenus à partir du dépouillement des thermogrammes sont regroupés dans la table 1 de l'annexe C.

### I-1-3) Au réchauffement

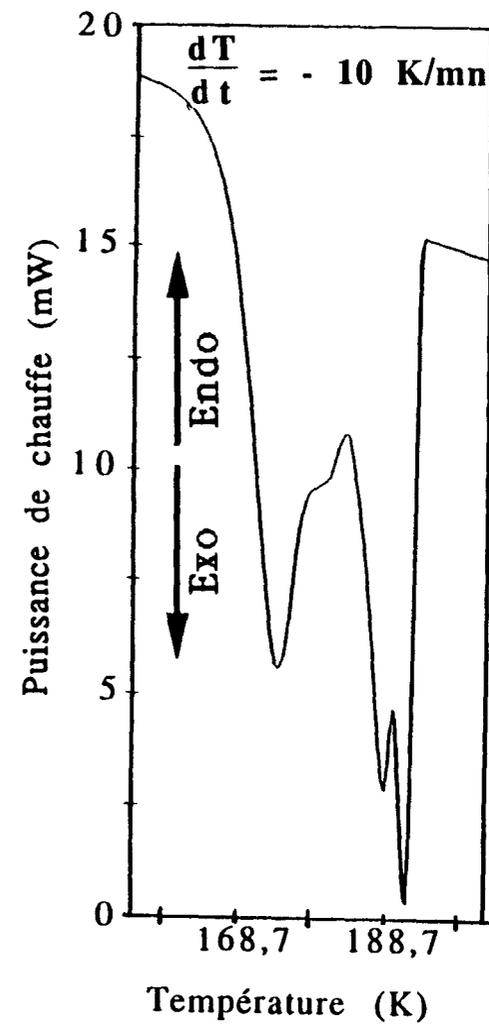
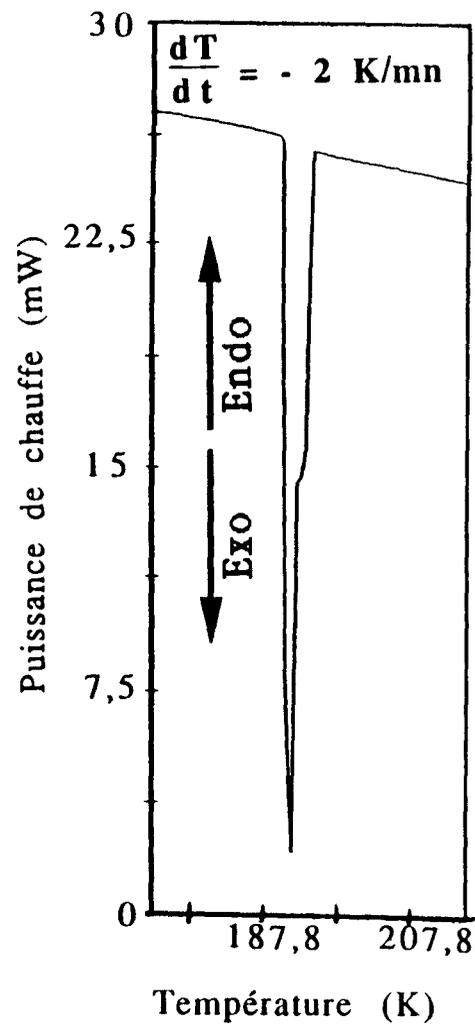
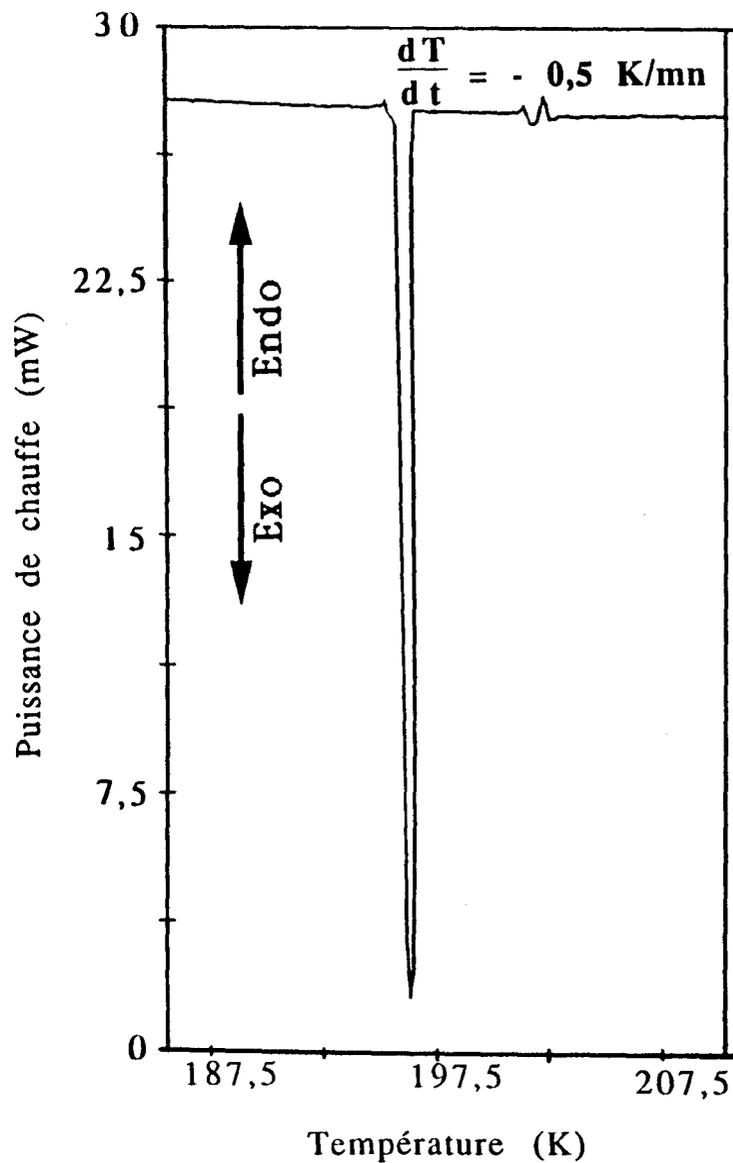
Dans cette étude, nous avons procédé de la manière suivante:

- \* L'échantillon est préalablement refroidi à une vitesse donnée (la même pour toute l'étude) de 293 K à 123 K.

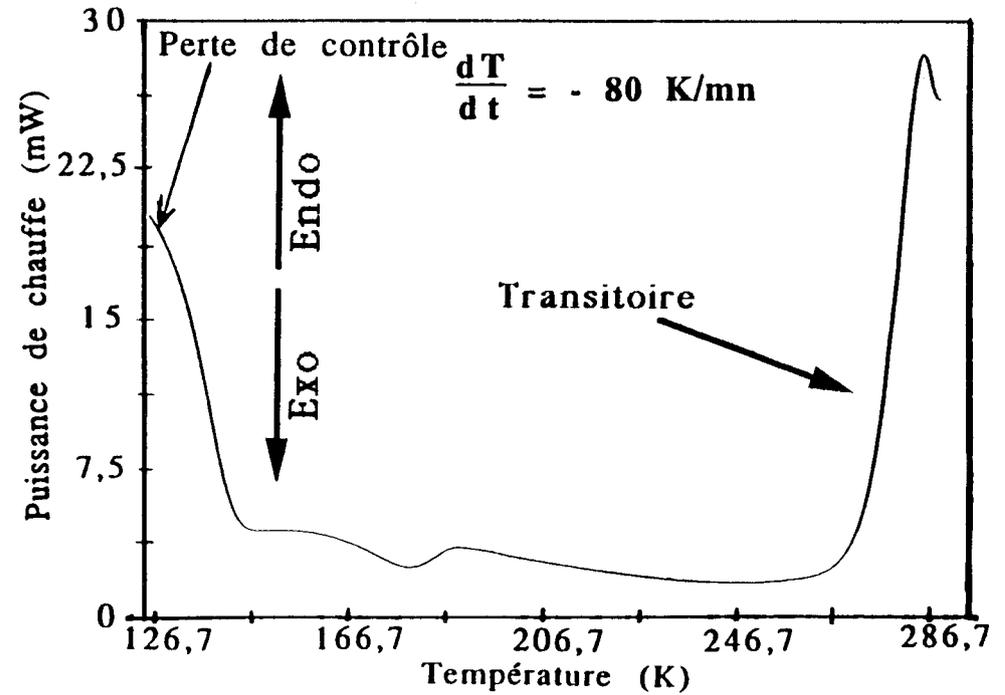
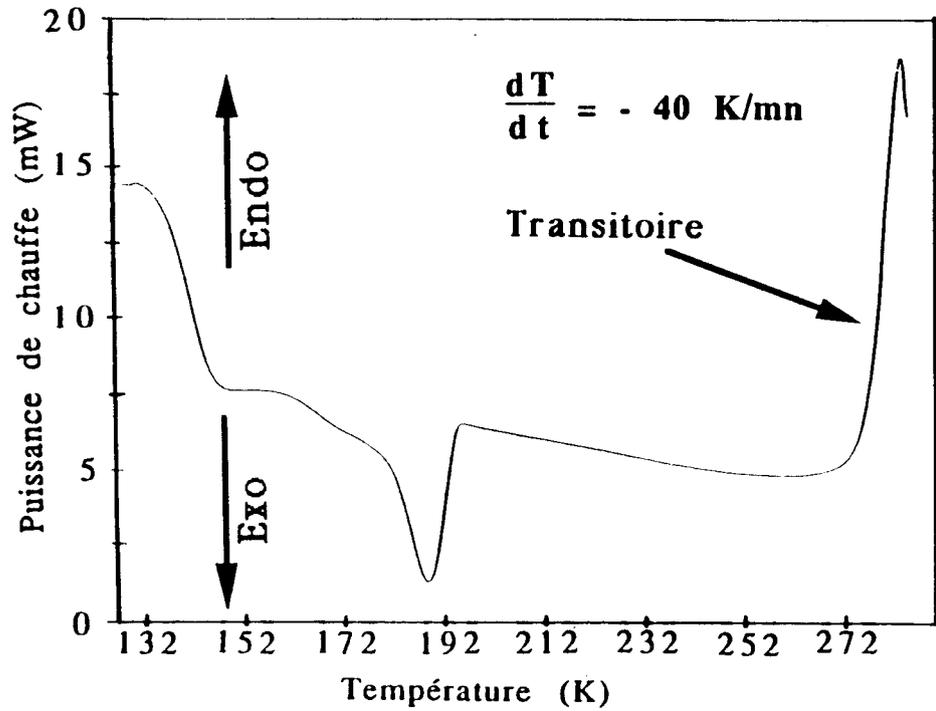
- \* Après une période courte de stabilisation à 123 K, l'échantillon est réchauffé, à différentes vitesses, jusque 293 K. Il est ensuite maintenu à cette température pendant quelques minutes avant une nouvelle expérience.

Cette procédure a été reproduite pour 4 vitesses différentes de refroidissement.

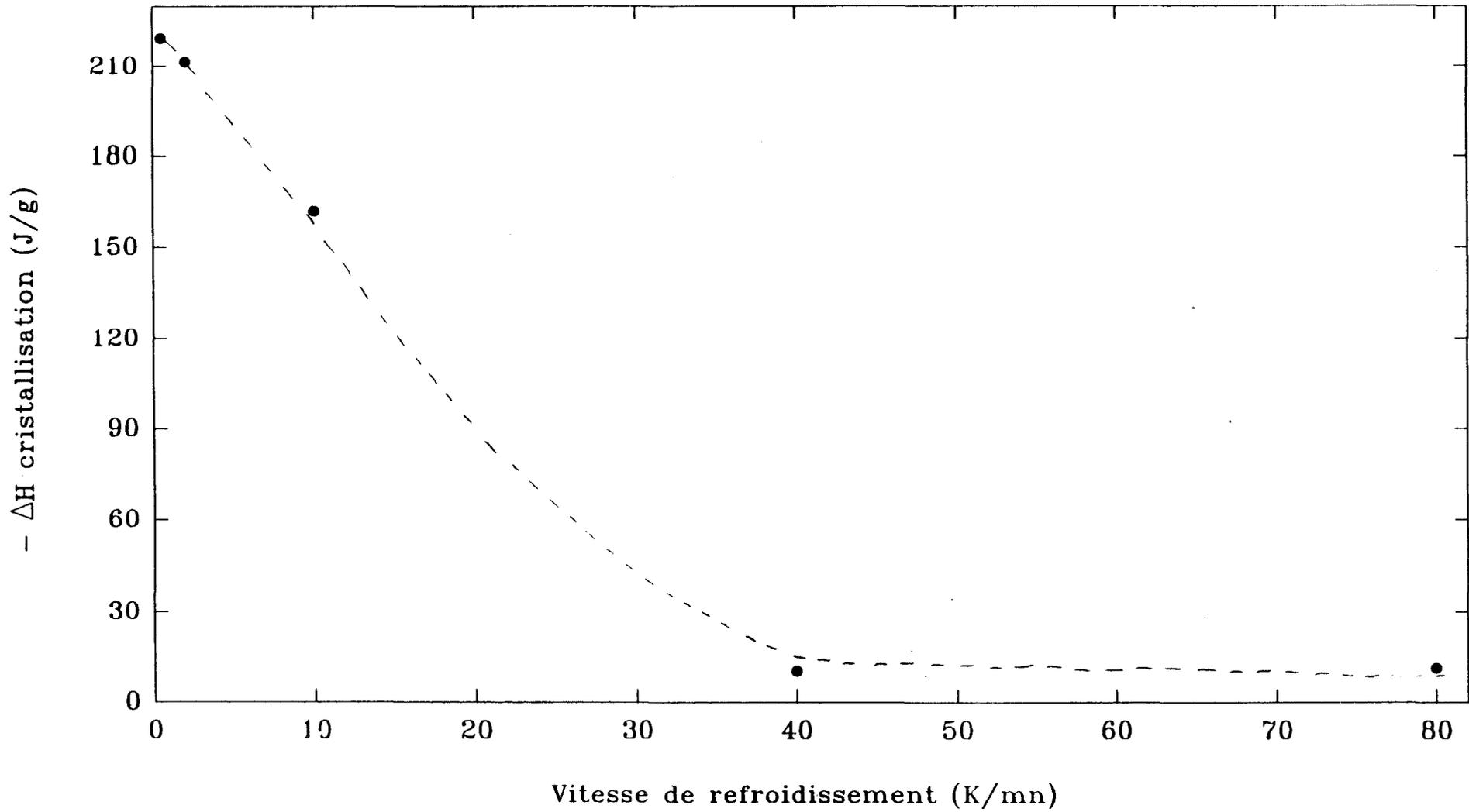
Tous les résultats issus du dépouillement des thermogrammes ont été rassemblés et reportés en annexe C. Les tables 2-a, b, c et d correspondent respectivement aux vitesses de refroidissement suivantes: 10, 40, 60 et 200 K/mn.



**Figure III-1: Thermogrammes d'A.E.D. de la momométhyldiazine pour différentes vitesses de refroidissement.**



**Figure III-1: Thermogrammes d'A.E.D. de la momométhyldiazine pour différentes vitesses de refroidissement.**



**Figure III-2:** *Variation de l'enthalpie de cristallisation totale en fonction de la vitesse de trempe.*

## I-2) Interprétation des résultats de la première série de mesures

### I-2-1) Analyse des transformations au refroidissement en A.E.D.

#### I-2-1-a) Etude des températures de transition

Lors d'un refroidissement lent ( $dT/dt = 0,5 \text{ K/mn}$ ), le liquide se transforme dans une phase cristalline C2 qui correspond à la phase stable (figure III-1). Cette transformation monotrope se produit avec un retard de l'ordre de 25 K (phénomène de surfusion).

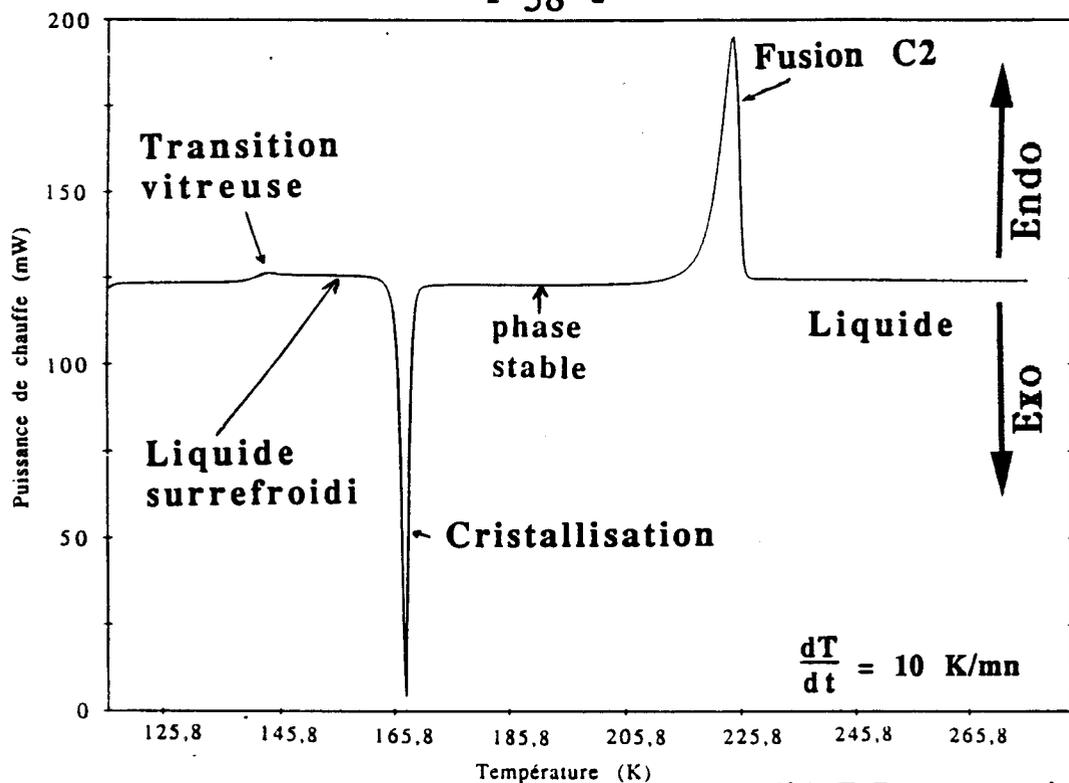
Pour des vitesses plus grandes de refroidissement ( $2 \leq dT/dt \leq 80 \text{ K/mn}$ ), deux pics exothermiques plus ou moins distincts et intenses sont observés (figure III-1). Ces deux accidents thermiques pourraient correspondre à l'apparition d'une première phase C1 suivie de la phase stable C2.

La température de transformation liquide métastable - phase C1 varie très peu en fonction de la vitesse de refroidissement (de 197 K à 193,1 K pour  $0,5 \text{ K/mn} \leq dT/dt \leq 40 \text{ K/mn}$ ; cf. annexe C table 1). L'écart entre les températures de transformation liquide métastable - phase C1 et phase C1 - solide C2 est nul pour une vitesse de 0,5 K/mn et est de l'ordre de 10 K pour un refroidissement à 40 K/mn.

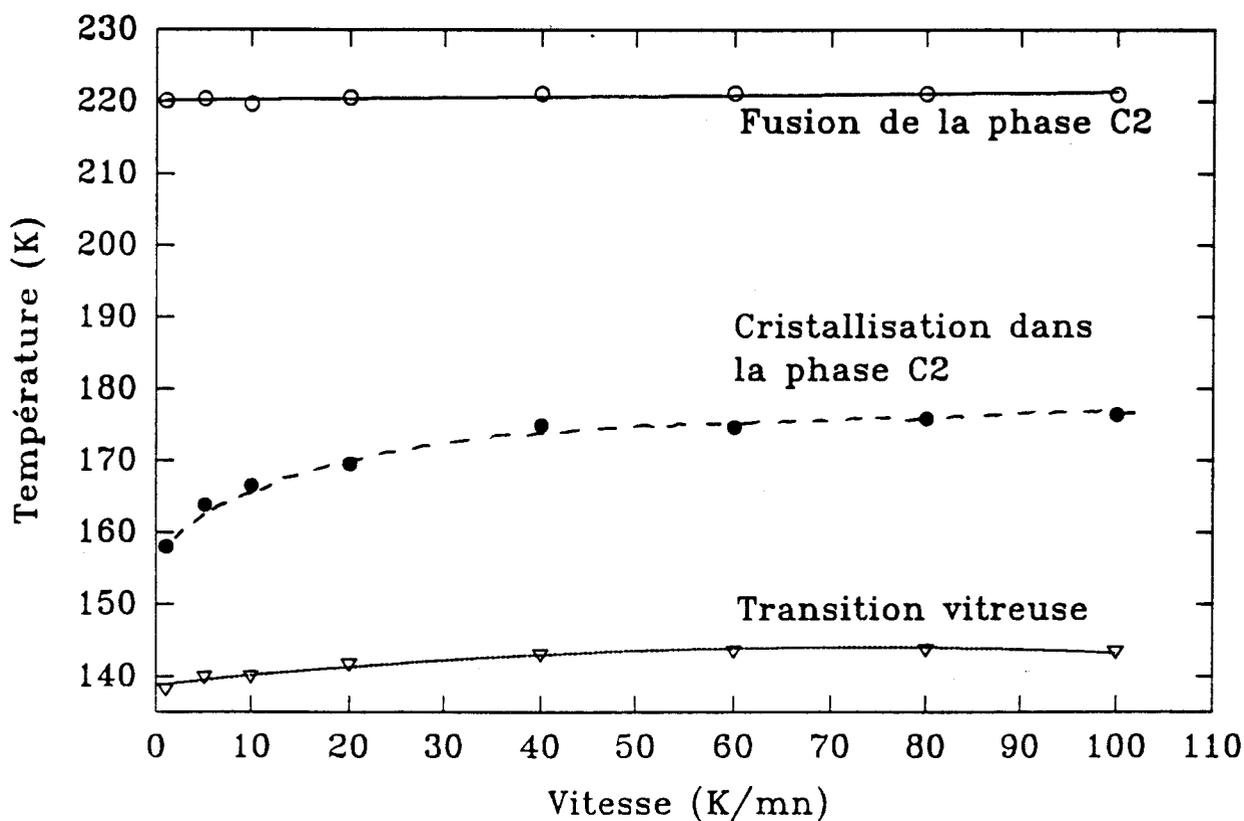
#### I-2-1-b) Analyse enthalpique

Compte tenu du chevauchement des deux pics exothermiques aux vitesses faibles et de l'anomalie observée vers 140 K, probablement liée au gel du liquide surrefroidi, pour les grandes vitesses de refroidissement il est impossible de déterminer avec précision les enthalpies de transformation liquide métastable - phase C1 et phase C1 - solide C2.

L'enthalpie totale de la transformation du liquide métastable vers la phase C2 a pu être estimée à partir des thermogrammes obtenus pour les refroidissements les plus lents. Cette valeur est proche de l'enthalpie de fusion de cette phase



**Figure III-3:** Exemple de thermogramme d'A.E.D. enregistré en remontée à 10 K/mn après un refroidissement à 40 K/mn.



**Figure III-4:** Evolution des températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion de la phase C2 en fonction de la vitesse de chauffe.

stable C2 mesurée au réchauffement. Pour les vitesses les plus rapides, l'énergie mesurée fait apparaître un taux de cristallisation faible, voire très faible, dans les phases C1 et/ou C2 (figure III-2).

Par refroidissement brutal ( $dT/dt > 80$  K/mn) de 293 K à 123 K, la cristallisation est pratiquement occultée. On trempe donc le liquide.

### I-2-2) Les transformations au réchauffement en A.E.D. (figure III-3)

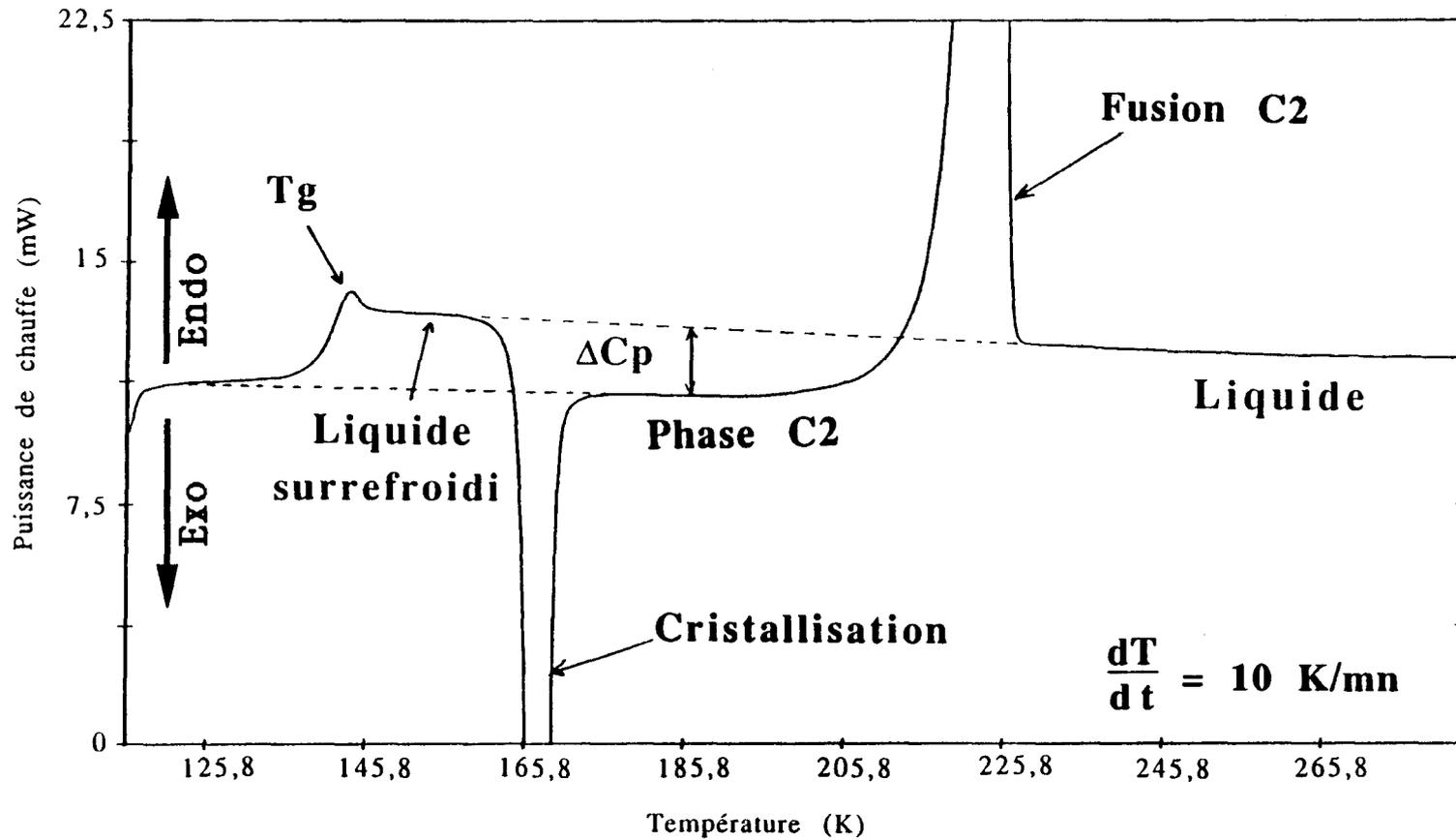
#### I-2-2-a) La transition vitreuse

Pour des vitesses de refroidissement rapide ( $dT/dt \geq 10$  K/mn), on observe une transition vitreuse caractéristique du passage du "liquide vitreux" vers le liquide métastable. Celle-ci est accompagnée d'une variation de la chaleur spécifique de l'échantillon ( $\Delta C_p = 1,2$  J/g\*K), manifestation d'un déblocage des mouvements moléculaires.

La température de transition vitreuse  $T_g$  est celle mesurée au point d'inflexion du saut de  $C_p$  et est de l'ordre de 140 K. Comme généralement observé pour les verres classiques, la température de transition vitreuse varie, ici légèrement, en fonction de la vitesse de chauffe pour une vitesse de refroidissement fixée à 40 K/mn (figure III-4). Nous reporterons au chapitre VI une étude plus détaillée du comportement thermodynamique et cinétique de telle phase vitreuse.

#### I-2-2-b) La cristallisation

Lors du réchauffement, la transition vitreuse est suivie d'un seul pic exothermique d'autant plus énergétique que la vitesse de refroidissement est élevée (cf. annexe C table 1). Ceci corrobore l'hypothèse émise qu'au refroidissement très rapide une grande proportion de liquide est trempée. Cette cristallisation correspond à la transformation du liquide métastable dans C2 et s'effectue à une température qui augmente avec la vitesse de réchauffement (figure III-4).



**Figure III-5:** *Vue éclatée d'un thermogramme d'A.E.D. obtenu au réchauffement (10 K/mn) après une descente à 40 K/mn.*

### I-2-2-c) La fusion de la phase stable

Le pic endothermique observé à 220 K est significatif de la fusion de la phase stable C2. La température de fusion correspondante, identique quelque soit la vitesse de chauffe (figure III-4), est en accord avec celle déterminée par Laachach [III-1] lors de l'établissement du diagramme de phase.

Quelque soit les vitesses de refroidissement et de réchauffement, seules une cristallisation et une fusion ont été observées. On peut donc émettre l'hypothèse que la phase C1 est métastable et n'est accessible qu'au refroidissement rapide.

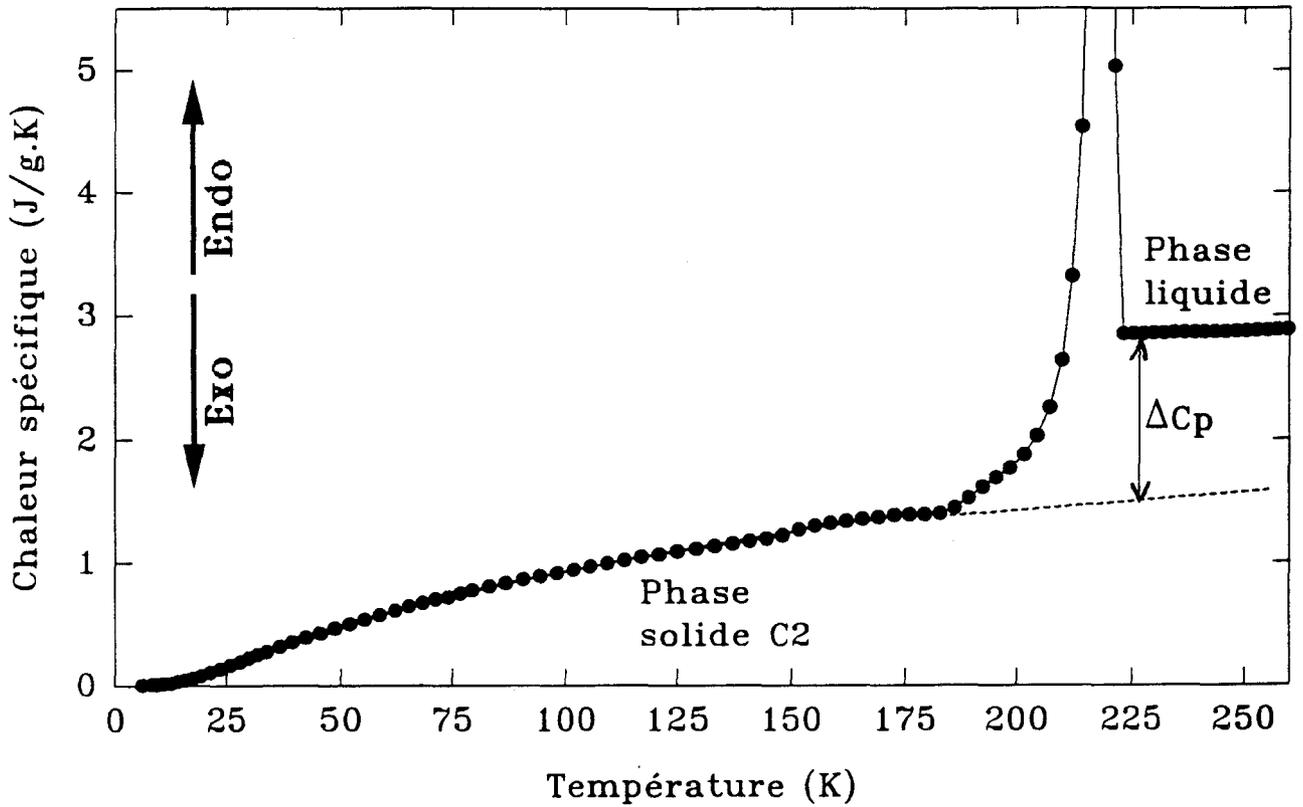
### I-2-2-d) Bilans énergétiques

Dans toutes les expériences d'A.E.D., l'enthalpie totale cristallisée, au refroidissement et au réchauffement, est inférieure à celle mise en jeu lors de la fusion de C2 (cf. annexe C tables 1 et 2). Un examen plus détaillé d'un thermogramme d'A.E.D. au réchauffement (figure III-5) met en évidence un pic de cristallisation accompagné d'une variation de la chaleur spécifique de l'échantillon  $\Delta C_p$  (1,5 J/g\*K). L'enthalpie du pic de cristallisation est de - 145 J/g. L'énergie mise en jeu lors de la variation de  $C_p$  a été estimée à - 71 J/g. L'enthalpie totale de cristallisation est donc de - 216 J/g. De plus, le refroidissement préalable à 40 K/mn, conduit à une enthalpie de cristallisation de - 10,5 J/g. Par conséquent, l'énergie exothermique totale mise en jeu est de - 226 J/g, valeur proche de l'enthalpie de fusion mesurée au réchauffement (237 J/g).

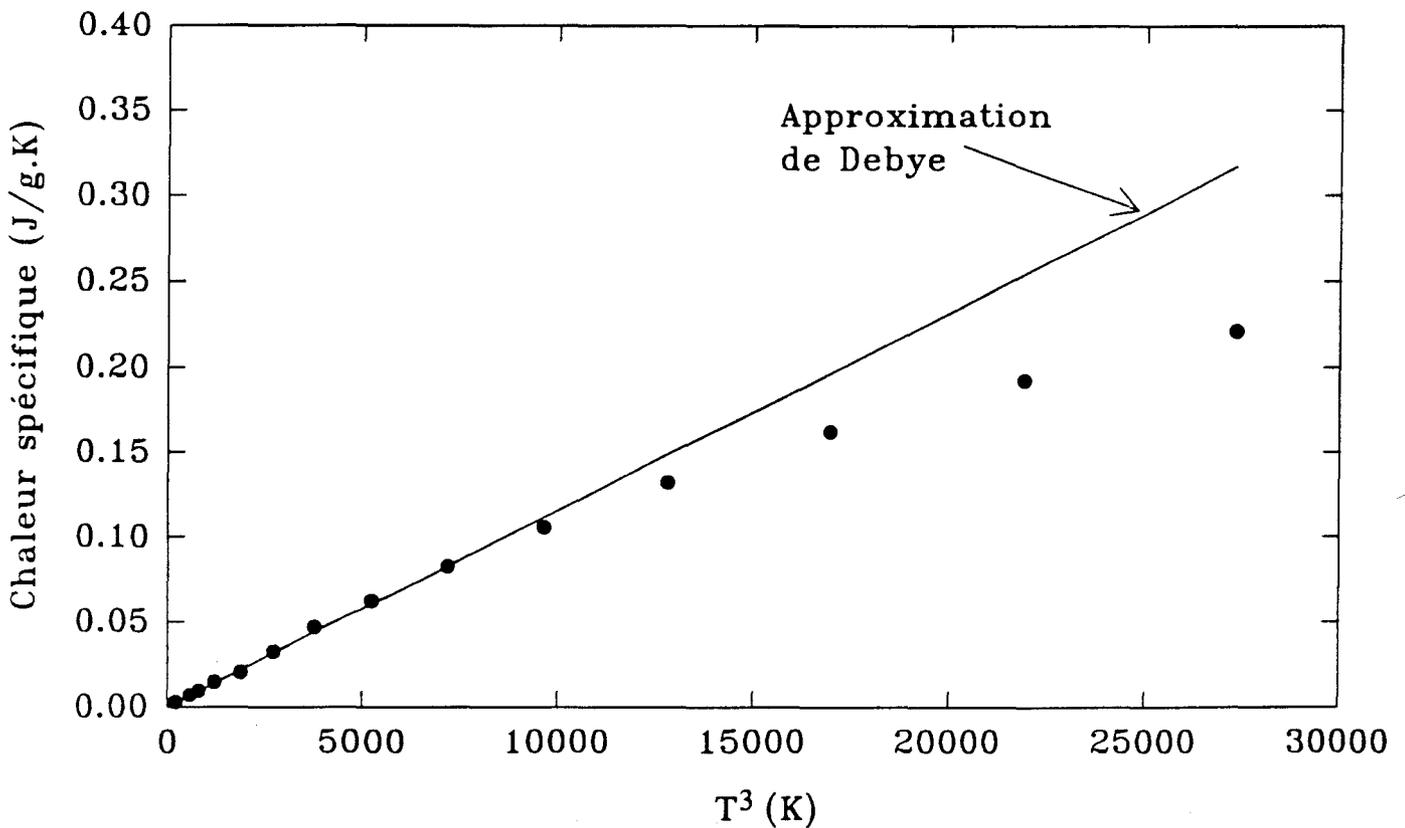
### I-2-2-e) Etudes complémentaires en calorimétrie adiabatique

Des études complémentaires en calorimétrie adiabatique ont été effectuées afin de déterminer plus précisément la variation de la chaleur spécifique entre le solide C2 et le liquide. La phase stable a été complètement obtenue pour un refroidissement très lent (0,05 K/mn) de 293 K à 5 K.

La capacité calorifique de la MMH a ensuite été mesurée au réchauffement avec une vitesse de 0,08 K/mn (figure III-6-a). La fusion de la phase stable a été observée à  $220,74 \pm 0,02$  K, température de fusion



**Figure III-6-a:** Chaleur spécifique en fonction de la température mesurée au réchauffement à 0,08 K/mn en calorimétrie adiabatique.



**Figure III-6-b:** Courbe  $C_p(T^3)$  aux très basses températures.

proche de celle mesurée par Laachach [III-1] ( $T_f = 220,7$  K) et par analyse enthalpique différentielle ( $T_f = 220$  K en moyenne). Toutefois, l'enthalpie de fusion déterminée lors de cette expérience ( $\Delta H_f = 221,1 \pm 0,4$  J/g) est légèrement inférieure à celle trouvée par Laachach [III-1] ( $\Delta H_f = 226,1$  J/g) et en A.E.D. ( $\Delta H_f = 230$  J/g en moyenne). Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'une faible proportion d'impuretés, estimée approximativement à 1,4% mole à partir de la loi de Raoult:

$$T_f - T_m = \frac{R T_f^2}{\Delta H_f} F \quad (\text{Kelvin})$$

$T_m$  : température de fusion du produit impur.

$T_f$  : température de fusion du produit pur à 100 % ( $T_f = 220,7$  K).

R : constante des gaz parfaits ( $R = 8,27$  J/K\*mol).

$x_F$ : fraction molaire d'impuretés.

$\Delta H_f$  : enthalpie de fusion par mole du produit pur ( $\Delta H_f = 10,4$  kJ/mol).

Des expressions analytiques des chaleurs spécifiques des phases solide stable C2 et liquide ont été déterminées. On trouve:

- à partir des mesures de 52 K à 183 K pour la phase solide C2:

$$C_p^s(T) = -8,37 \cdot 10^{-3} + 1,12 \cdot 10^{-2} * T - 2 \cdot 10^{-5} * T^2 \quad (\text{J/g*K}) \quad \text{avec } R=0,99884$$

Les points expérimentaux supérieurs à 183 K n'ont pas été inclus compte tenu du début de fusion étalé, probablement lié à la présence d'impuretés.

- à partir des mesures de 223 K à 268 K pour la phase liquide:

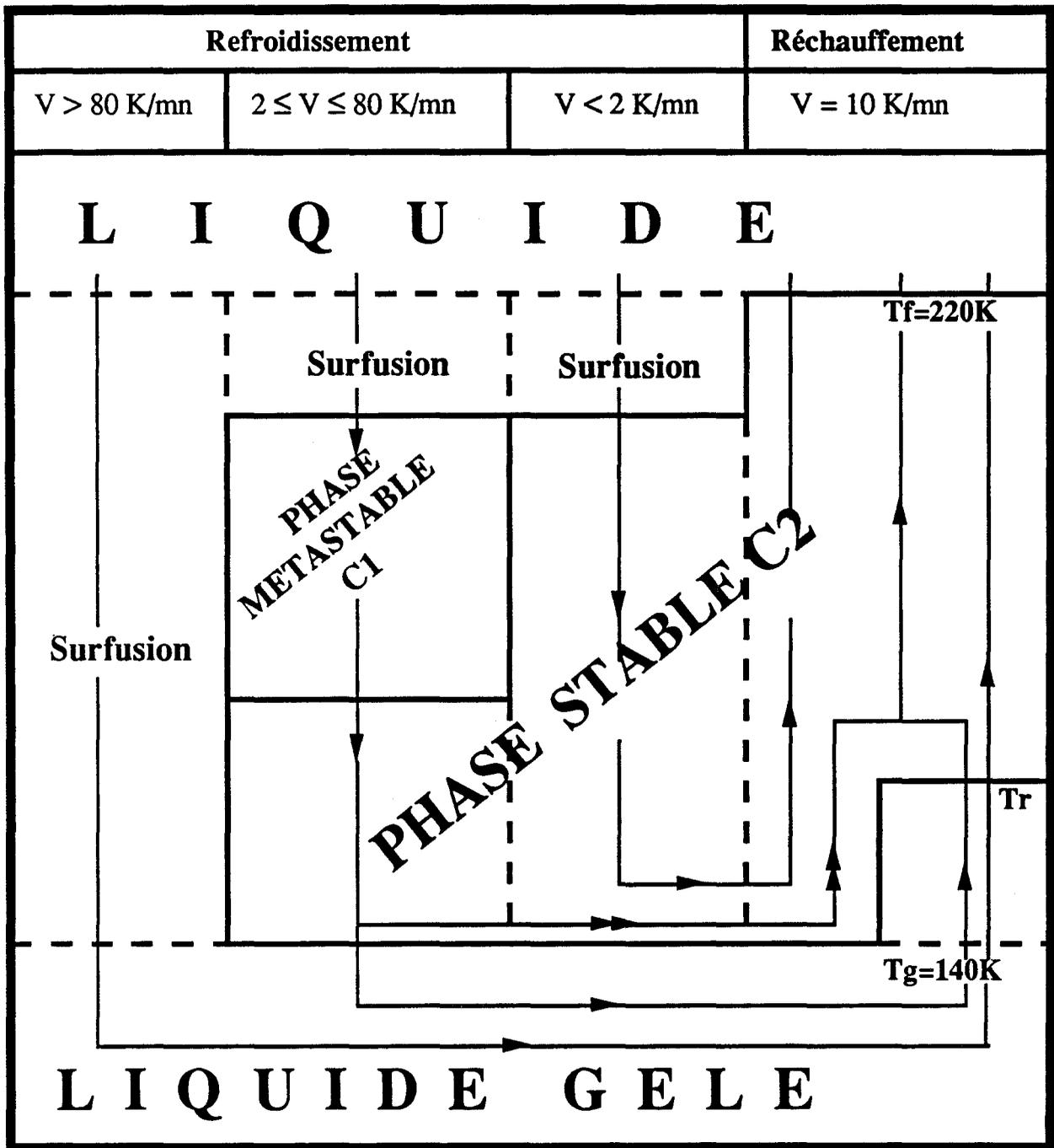
$$C_p^l(T) = 2,98 - 1,88 \cdot 10^{-3} * T - 1 \cdot 10^{-5} * T^2 \quad (\text{J/g*K}) \quad \text{avec } R=0,99847$$

A 230 K, la variation de la chaleur spécifique de l'échantillon entre les phases solide stable et liquide est de 1,57 J/g\*K, proche de la valeur mesurée en calorimétrie différentielle (1,5 J/g\*K).

De plus, l'expression de la chaleur spécifique a été estimée à partir des mesures de 6 K à 21 K et peut être représentée par l'expression suivante:

$$C_p(T) = \alpha * T^3 \quad \text{avec } \alpha = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ J/g*K}^4.$$

La figure III-6-b représente l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de  $T^3$  (où T désigne la température) et montre que la relation de Debye est valable pour des températures comprises entre 6 et 21 K.



**Figure III-7:** *Diagramme schématique des transitions de phase de la monométhyldiazine au refroidissement et au réchauffement.*

## I-4) Conclusion

Contrairement à l'hydrazine, nous avons montré qu'un verre de type "liquide" vitreux peut être facilement obtenu pour la MMH.

De plus, le diagramme binaire, mesuré pour des vitesses lentes de réchauffement, ne prévoit qu'une seule phase solide dans le cas de la MMH. L'étude par calorimétrie différentielle confirme ce résultat mais montre l'existence d'une phase solide métastable C1 pour des vitesses de refroidissement comprises entre 2 et 80 K/mn (figure III-7). Cette dernière cristallisation se produit avec un certain retard en température (environ 25 K, phénomène de surfusion). Une étude structurale de cette phase métastable est impossible à entreprendre car la fabrication du monocristal nécessite l'utilisation de vitesses de balayage extrêmement lentes. Nous nous sommes donc limités par la suite à la détermination de la structure de la phase stable C2 de la MMH.

La présence d'un seul pic de fusion montre que seule la phase cristalline C2 est observée au réchauffement.

## II) Structure cristalline de la phase stable de la MMH

### II-1) Rappels théoriques (intensité diffractée, facteur de structure, densité électronique) [III-2] [III-3]

Pour un monocristal, on démontre que l'intensité diffractée est maximum dans des directions discrètes données par les conditions de Laue et que le vecteur de diffusion  $\vec{X}$  correspond à un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{X} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

où h, k, l sont les indices de Miller de la famille de plans réticulaires (hkl).

L'intensité diffractée par le cristal pour un vecteur  $\vec{X}$  est donnée par:

$$I_m(\vec{X}) = N^2 F^2(\vec{X}) a_e^2 I_0 A(\vec{X}) LP(|\vec{X}|)$$

N est le nombre de mailles dans le cristal.

$\vec{X} = (\vec{S} - \vec{S}_0) / \lambda$  est le vecteur de diffusion de module:

$|\vec{X}| = X = (2 \sin \theta / \lambda)$  avec l'angle de diffusion  $2\theta = (\vec{S}, \vec{S}_0)$ .

$\vec{S}$  et  $\vec{S}_0$  désignent respectivement les vecteurs unitaires des faisceaux diffusé et incident.

$\lambda$  représente la longueur d'onde du rayonnement incident monochromatique.

$a_e$  est la longueur de diffusion de l'électron, considérée constante.

$I_0$  désigne l'intensité du faisceau incident.

$LP(X)$  représente le facteur de Lorentz-Polarisation.

$A(\vec{X})$  est un facteur d'atténuation qui dépend du coefficient d'absorption du cristal et de son orientation.

De plus, l'intensité diffractée est proportionnelle au module du facteur de structure donné par:

$$F(\vec{X}) = \sum_j f_j(X) T_j(\vec{X}) \exp(i 2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}_j) = |F(\vec{X})| \exp(i\varphi(\vec{X}))$$

\*  $f_j(X)$  représente le facteur de diffusion de l'atome j, considéré ici isotrope.

\*  $\vec{r}_j$  repère l'atome j dans la maille:  $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$  où  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées fractionnaires de l'atome j dans la maille de vecteurs de base  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ .

D'où:  $\vec{X} \cdot \vec{r}_j = h x_j + k y_j + l z_j$

\*  $T_j(\vec{X})$  est le facteur d'agitation thermique qui rend compte des mouvements de l'atome  $j$  à la température  $T$ .

Dans l'hypothèse où les mouvements atomiques sont rectilignes, harmoniques et de faibles amplitudes, on écrit ce facteur sous la forme:

$$T_j(\vec{X}) = \exp(-B_j) = \exp(-\langle (2\pi \vec{X} \cdot \vec{u}_j)^2 \rangle / 2)$$

où  $\vec{u}_j$  est le déplacement instantané de l'atome  $j$  par rapport à sa position d'équilibre.

Si  $X^i$  et  $u_j^i$  sont les composantes des vecteurs  $\vec{X}$  et  $\vec{u}_j$  respectivement dans les réseaux réciproque et direct, on trouve l'expression la plus couramment utilisée pour tenir compte de l'agitation thermique:

$$B_j = 2\pi^2 \left( h^2 a^{*2} U_j^{11} + k^2 b^{*2} U_j^{22} + l^2 c^{*2} U_j^{33} + 2 h k a^* b^* U_j^{12} + 2 h l a^* c^* U_j^{13} + 2 k l b^* c^* U_j^{23} \right)$$

Les facteurs d'agitation thermique anisotropes de l'atome  $j$ ,  $U_j^{ik}$ , sont donnés par:

$$U_j^{ik} = \langle u_j^i u_j^k \rangle$$

Le tenseur correspondant est symétrique.

Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  d'une maille, où  $\vec{r}$  définit un point de cette maille. Son expression est alors donnée par:

$$F(\vec{X}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r}) dv$$

D'où :

$$\rho(\vec{r}) = (1/V_m) \sum_{\vec{X}} F(\vec{X}) \exp(-i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r})$$

où  $V_m$  est le volume de la maille.

Ou encore:

$$\rho(\vec{r}) = (1/V_m) \sum_{\vec{X}} |F(\vec{X})| \exp(i\varphi(\vec{X})) \exp(-i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r})$$

Cette relation montre que la connaissance des facteurs de structure complexes associés à tous les vecteurs de l'espace réciproque permet d'atteindre la densité électronique en tout point de l'espace direct, et donc de déterminer la position des atomes.

Malheureusement, l'expérience ne donne accès qu'au module de ces facteurs de structure pour un ensemble fini de vecteurs de diffusion, mais ne permet pas de déterminer la phase  $\varphi(\vec{X})$ .

Pour contourner ce problème, un ensemble limité de phase est déterminé avec une précision suffisante à partir des méthodes directes où des relations probabilistes et algébriques entre les facteurs de structure, que nous ne détaillerons pas ici, sont utilisées.

Les maximums de la transformée de Fourier directe donnent les positions de quelques atomes.

La structure totale est alors obtenue par calcul du facteur de structure avec sa phase  $\varphi$  à partir de la structure partielle. La série de Fourier différence:

$$\rho_{\text{res}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{X}} |F_{\text{calc}}(\vec{X}) - F_{\text{obs}}| \exp(i\varphi(\vec{X})) \exp(-i2\pi \vec{X} \cdot \vec{r})$$

donne alors les positions des atomes non trouvés par la série directe. Cette procédure est réitérée jusqu'à ce que la structure complète soit déterminée.  $F_{\text{obs}}$  et  $F_{\text{calc}}$  désignent respectivement les facteurs de structure observé et calculé.

## II-2) Partie expérimentale

### II-2-1) Fabrication et contrôle de la qualité du monocristal, maille cristalline

Compte tenu de la température de fusion de la monométhylhydrazine (220 K), qui se situe largement en dessous de la température ambiante, nous

avons opté pour une méthode de cristallisation de fusion - solidification "in situ" (dérivée de la méthode classique de Bridgman) étudiée et adaptée au diffractomètre automatique par M. Muller [III-4].

Malgré de nombreux essais avec la monométhyldiazine pure (99,5%), fournie par nos collègues lyonnais, un monocristal de qualité suffisante pour entreprendre une étude structurale n'a pu être obtenu. Par contre, nous avons réussi avec le produit commercial (98%) où les cinétiques de cristallisation sont probablement accélérées par la présence d'impuretés autres que l'eau. Un "bon" monocristal a été fabriqué selon les étapes suivantes contrôlées à la lunette binoculaire:

- Formation d'un échantillon polycristallin à partir du liquide: la vitesse de cristallisation dépend du traitement thermique. Dans le cas présent, la cristallisation a été accélérée par trempe rapide du liquide en dessous de  $T_g$  (140 K) et par des cycles de refroidissement et de réchauffement autour de 190 K.

- Obtention d'un très petit germe: la matière polycristalline est partiellement fondue par déplacement horizontal du capillaire dans le gradient de température assuré par les flux interne et externe (285 K) d'azote gazeux de la chambre basse température Leybold. La difficulté est de garder un très petit germe dans l'extrémité effilée du capillaire.

- Croissance du monocristal à partir du germe par translation horizontale lente du capillaire vers le flux froid (figure III-8). Plusieurs essais à différentes températures ont conduit à l'estimation de la température optimale de croissance du monocristal ( $T=179$  K). Les principales difficultés résident en la dimension très petite de l'échantillon et au suivi du déplacement de l'interface liquide - solide lors de la cristallisation.

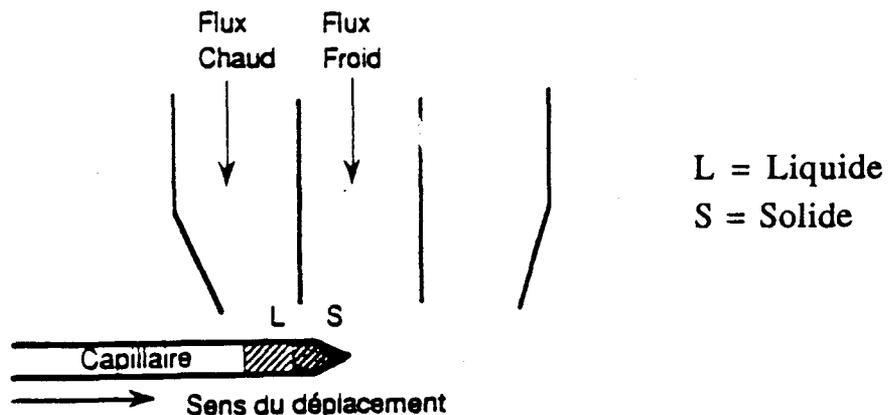


Figure III-8: Cristallisation "in situ"

L'obtention d'un "bon" monocristal est une condition sine qua non pour explorer un grand domaine de l'espace réciproque et acquérir des intensités diffractées fiables. Un simple contrôle visuel de sa qualité n'est pas suffisant et nécessite, par conséquent, une étude approfondie de quelques raies de diffraction. La procédure "peak hunting" [III-5] nous a ainsi permis de mettre en évidence l'existence d'un gros domaine monocristallin parmi d'autres de taille beaucoup plus petite. Après introduction de 25 raies ( $8^\circ \leq 2\theta \leq 18^\circ$ ) du gros monocristal et affinement de sa matrice d'orientation (UB) [III-6], les paramètres de maille trouvés à 179 K sont donnés par:

$$a = 10,043 (5) \text{ \AA} ; b = 3,925 (8) \text{ \AA} ; c = 7,670 (10) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta = 107,28 (10)^\circ$$

avec un volume de maille  $V=288,69 (1,1) \text{ \AA}^3$ . Le groupe d'espace trouvé est  $P2_1/c$ .

#### II-2-2) Résolution et affinement de la structure

Les intensités ont été mesurées par balayage  $\omega$ - $2\theta$  [III-5] pour des largeurs de balayage (SWD) de  $1,20^\circ$  avec une vitesse (SPE) de  $0,013$  °/seconde. La collection de données a été effectuée en deux parties:  $2^\circ < \theta \leq 23^\circ$  ( $-12 < h < 12$ ,  $-5 < k < 5$ ,  $-9 < l < 9$ ) et  $23^\circ < \theta < 34^\circ$  ( $-16 < h < 16$ ,  $0 < k < 7$ ,  $0 < l < 13$ ). Dans le premier domaine angulaire, 1123 réflexions ont été enregistrées incluant 681 équivalentes et conduisant à 442 réflexions indépendantes après moyenne ( $R_{int}=0,02$ ). Dans la deuxième partie, 878 réflexions indépendantes ont été collectées. Trois réflexions standards ont été mesurées toutes les trente minutes. Une correction des intensités de la première collection de données a été effectuée.

Toutes les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-Polarisation [III-7] [III-8]. Les corrections d'absorption ( $\mu=0,81\text{cm}^{-1}$ ) et d'extinction ont été ignorées. Les facteurs de diffusion des atomes neutres ont été approximés par des séries exponentielles [III-3] et les atomes d'hydrogène à partir des résultats développés par Stewart & al. [III-9].

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme MULTAN [III-10] et affinée par une méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELX 76 [III-11] à partir de 703 réflexions ( $I \geq 3 \sigma(I)$  avec  $\sigma(I)$ : écart type sur l'intensité). La fonction minimisée est du type  $\Sigma w \Delta F^2$  avec  $w=k/(\sigma^2(F)+E^2 \cdot F^2)$  ( $k$ : facteur d'échelle). Les six atomes d'hydrogène ont été localisés à partir d'une série de Fourier différence (densité électronique:  $0,5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ).

L'affinement des paramètres de position et de température (anisotropes pour les atomes lourds et isotropes pour les hydrogènes) conduit à un facteur de reliabilité R de 3,9% défini par:

$$R = \frac{\sum_i (F_{obs_i} - k |F_{calc_i}|)}{\sum_i F_{obs_i}}$$

Rappelons que  $F_{obs_i}$  et  $F_{calc_i}$  représentent les facteurs de structure observé et calculé pour la raie  $i$ .

Les densités électroniques résiduelles maximale et minimale finales sont respectivement  $\rho_{max} = + 0,18 \text{ e}^- / \text{Å}^3$  et  $\rho_{min} = - 0,16 \text{ e}^- / \text{Å}^3$ .

Les coordonnées atomiques fractionnaires et les facteurs de température de la structure finale, équivalents pour les atomes "lourds" et isotropes pour les hydrogènes, sont reportés dans le tableau A.

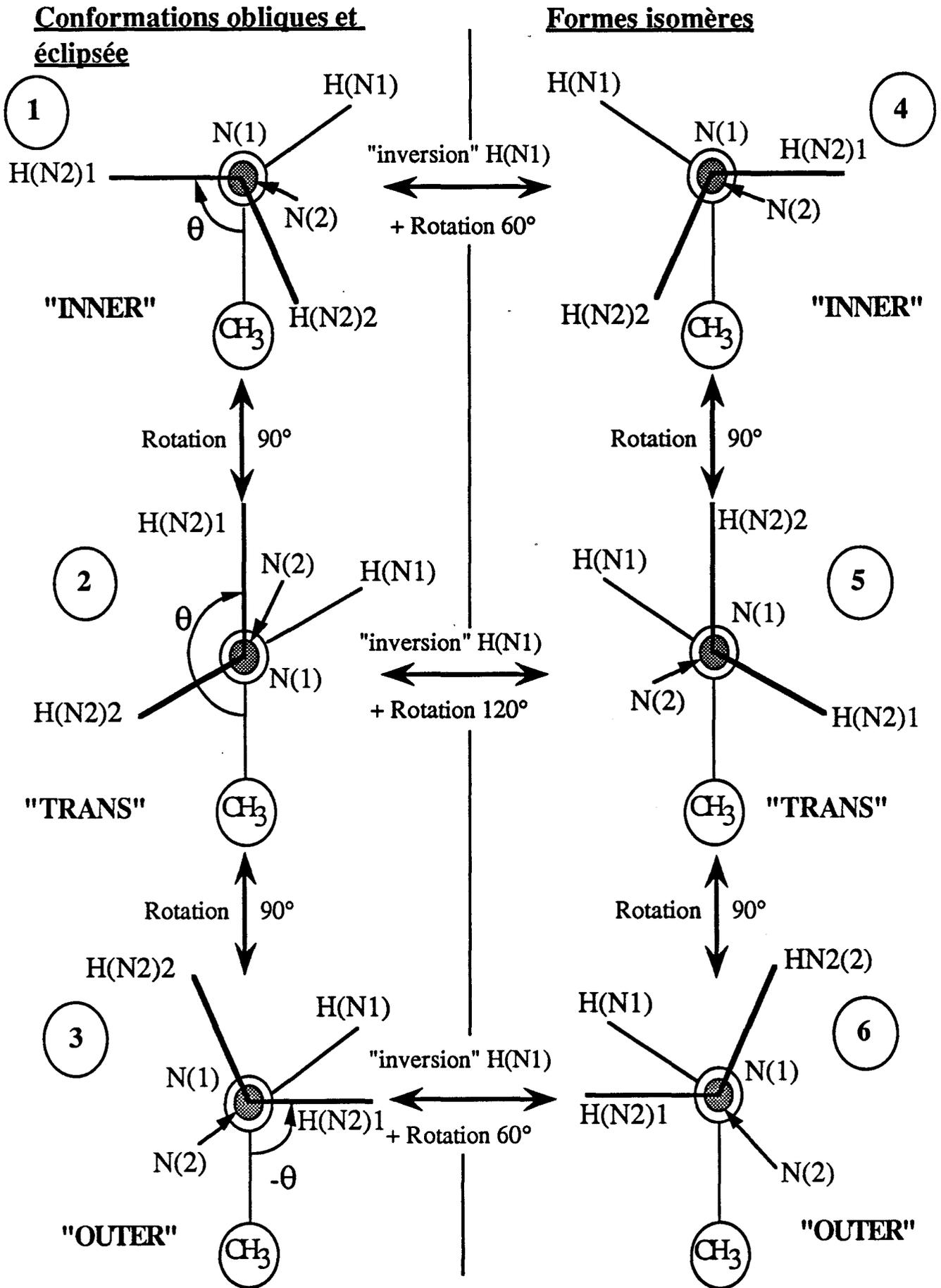
**Tableau A:** *Coordonnées atomiques fractionnaires ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température équivalents  $U_{eq}$  ( $\text{Å}^2 \times 10^4$ ) pour les atomes lourds et isotropes pour les hydrogènes accompagnés des écarts standards.*

$$T = \exp(-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2klb^* c^* U_{23} + 2hla^* c^* U_{13} + 2hka^* b^* U_{12}))$$

$$U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j \quad [III-12]$$

Atome	x	y	z	$U_{eq}, U_{iso}^+$
N(1)	1902(01)	5498(03)	372(01)	289(07)
N(2)	1150(01)	7810(03)	-1038(01)	286(12)
C	3352(01)	5470(04)	412(02)	398(12)
H(N1)	1879(16)	6262(41)	1448(22)	413(37) <sup>+</sup>
H(N1)*	1833	6333	1587	
H(N2)1	1281(17)	9859(41)	-578(21)	392(39) <sup>+</sup>
H(N2)1*	1299	9919	-539	
H(N2)2	262(18)	7284(40)	-1259(21)	448(39) <sup>+</sup>
H(N2)2*	223	7265	-1345	
H(C)1	3431(17)	4415(42)	-732(12)	464(41) <sup>+</sup>
H(C)1*	3435	4386	-845	
H(C)2	3760(17)	7737(45)	521(22)	518(44) <sup>+</sup>
H(C)2*	3755	8038	558	
H(C)3	3889(20)	4094(55)	1422(26)	654(52) <sup>+</sup>
H(C)3*	3945	3946	1550	

\* Positions des atomes d'hydrogène corrigées des valeurs chimiques des longueurs de liaison N--H et C--H.



**Figure III-9: Conformations moléculaires et isomères de la MMH.**

A partir de considérations chimiques, les positions des atomes d'hydrogène ont été affinées avec les longueurs de liaison N--H=1,01 Å et C--H=1,08 Å contraintes (symbolisées par une \* dans le tableau A). Pour cela les paramètres thermiques isotropes ont été fixés aux valeurs trouvées précédemment.

Les paramètres cristallins ont été mesurés au réchauffement de 160 K à 205 K où le cristal a été endommagé. Dans ce domaine de température, les constantes du réseau varient linéairement et conduisent à des facteurs de dilatation thermique:  $\alpha(a)=77.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha(b)=121.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha(c)=78.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  conduisant à  $\alpha(V)=276.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

## II-3) Résultats et discussion

### II-3-1) Géométrie moléculaire

#### II-3-1-a) Résultats antérieurs dans l'état gazeux

La monométhyldiazine peut exister sous trois conformations moléculaires [III-13], deux formes "inner" et "outer" et une forme éclipsée "trans", suivant la position du groupement méthyl repérée par l'angle  $\theta$  en projection de Newman (figure III-9).

Des résultats antécédants à notre étude montrent que le moment dipolaire calculé de la forme "trans" ( $\mu_T \cong 0,30$  Debye) est faible [III-14]. Comparé au moment dipolaire observé de la molécule ( $\mu \cong 1,70$  Debye) [III-15], la forme "trans" est improbable.

Une rotation interne N--N ( $\pm 180^\circ$ ) échange les conformations "inner" et "outer" (formes 1 à 3 et 4 à 6, figure III-9). Cette rotation évite la forme "cis" ( $\theta=0^\circ$ ) qui est instable à cause de la haute barrière d'énergie de la répulsion "lone-pair" des deux atomes d'azote [III-15].

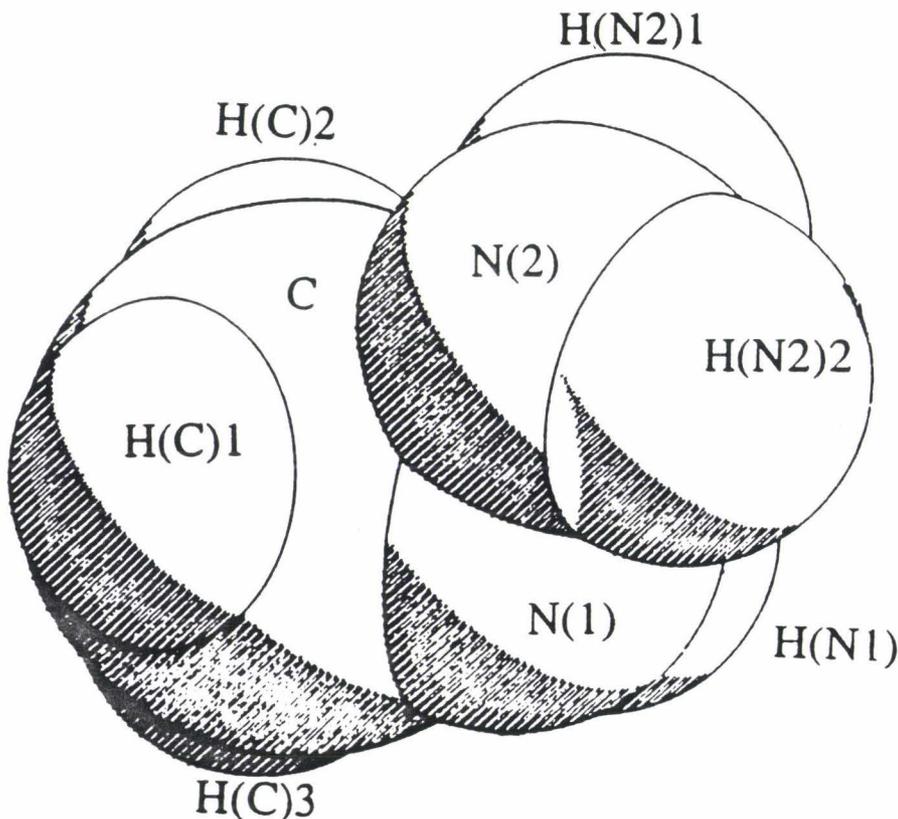
Les formes isomères (image miroir) des trois "rotamers" sont interchangeableables par une rotation autour de N--N (environ  $60^\circ$ ) accompagnée d'une inversion entre l'atome d'hydrogène H(N1) et la "lone-pair" de l'atome d'azote N(1).

Ces études conduisent toutes à  $\theta = \pm 90^\circ$  pour les formes les plus probables "inner" et "outer".

**Tableau B:**

*Angles (°) et longueurs des liaisons (Å) de la phase C2 obtenus à partir du dernier affinement sans contraintes sur les positions des atomes d'hydrogène.*

N(1)--N(2)	1.442(2)	N(2)--N(1)--C	108.7(1.0)
N(1)--C	1.447(2)	C--N(1)--H(N1)	106.8(1.0)
N(1)--H(N1)	0.885(16)	H(N1)--N(1)--N(2)	109.5(1.0)
N(2)--H(N2)1	0.873(16)	N(1)--N(2)--H(N2)1	107.1(1.1)
N(2)--H(N2)2	0.881(17)	N(1)--N(2)--H(N2)2	105.7(1.0)
C--H(C)1	0.995(17)	H(N2)1--N(2)--H(N2)2	108.4(1.4)
C--H(C)2	0.972(16)	N(1)--C--H(C)1	109.2(1.0)
C--H(C)3	0.966(20)	N(1)--C--H(C)2	113.0(0.9)
		N(1)--C--H(C)3	109.9(1.1)
		H(C)1--C--H(C)2	107.6(1.5)
		H(C)1--C--H(C)3	107.6(1.5)
		H(C)2--C--H(C)3	108.8(1.5)



**Figure III-10:** Représentation de la molécule de MMH en considérant les rayons de Van der Waals.

Les conformations moléculaires dans les états liquide et gazeux ont été largement étudiées par spectroscopie infra-rouge, microondes et Raman, par des mesures de moment dipolaire (constante diélectrique), par détermination des propriétés thermodynamiques (calorimétrie) et par des calculs "ab initio" ([III-14], [III-16], [III-17], [ III-18] et [III-19]).

Les travaux les plus récents proposent la conformation "inner" la plus stable. Néanmoins, un mélange des deux formes "outer" et "inner" avec une faible proportion d'"outer" (20 %) a été envisagé [III-14]. La barrière d'énergie pour atteindre la conformation "outer" a été estimée plus grande que celle correspondant à la forme "inner" ( $\Delta E=300 \text{ cm}^{-1}$  ou  $0,84 \text{ kCal/mol}$ ) [III-20].

### II-3-1-b) Géométrie moléculaire à l'état solide

La première transformée de Fourier directe montre clairement trois pics attribués aux atomes lourds. Les longueurs de liaison entre l'atome central N(1) et les deux autres atomes N(2) et C sont presque égales. Ceci conduit alors à une ambiguïté en ce qui concerne les positions relatives des atomes N(2) et C.

Cette incertitude a été levée par des calculs d'essai-erreur. Les affinements des trois atomes dans les deux configurations possibles conduisent à des différences significatives sur les valeurs des facteurs de reliabilité R: 9,6% pour la configuration initiale, et, 13,5% pour la deuxième. De plus, les paramètres de température U sont anormaux dans le cas de la seconde configuration.

Les longueurs de liaison et les angles intramoléculaires finaux sont reportés dans le tableau B. La substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyl dans la molécule d'hydrazine, qui conduit à la monométhylhydrazine, n'influe pas sur la longueur de liaison N--N [III-21] [III-22]. La figure III-10 est une représentation volumique de la molécule de monométhylhydrazine avec des rayons atomiques de Van der Waals.

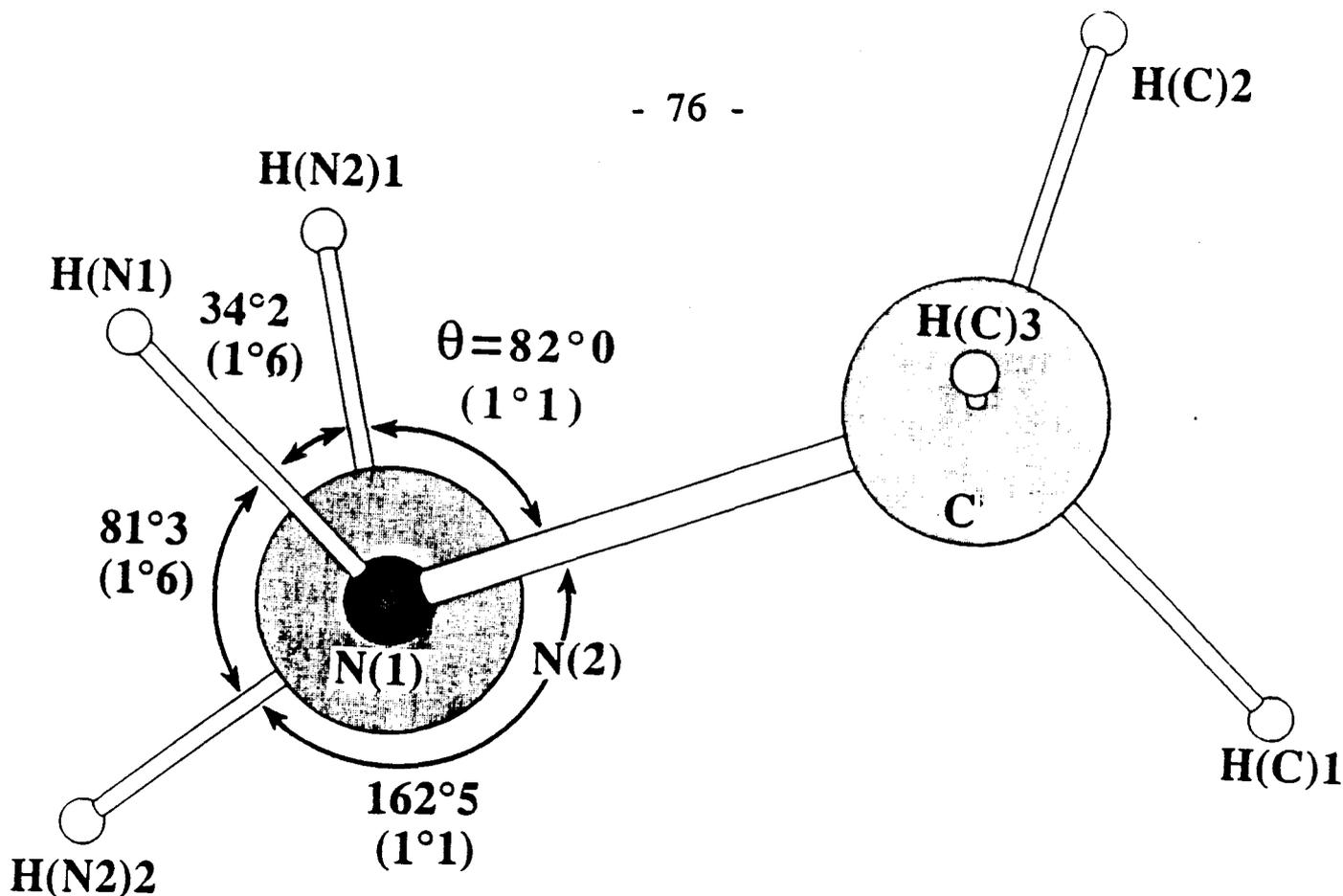


Figure III-11: Projection de Newman le long de la liaison N(1)--N(2) dans l'état solide.

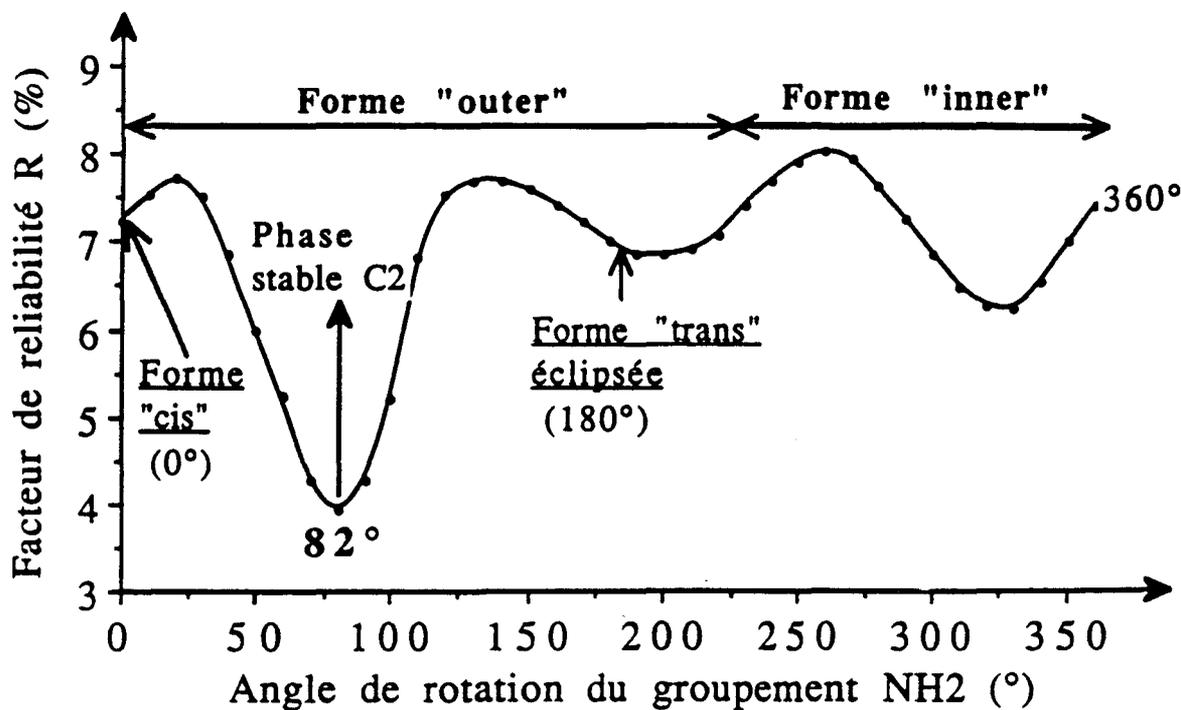


Figure III-12: Variation du facteur de reliabilité en fonction de l'angle de rotation du groupement amine.

Une projection de Newman le long de la liaison N(1)--N(2) dans l'état solide est reportée sur la figure III-11. La conformation moléculaire est "outer" avec un angle de torsion  $\theta$  de  $82^\circ$  ( $1^\circ$ ). A cause des éléments de symétrie du groupe d'espace  $P2_1/c$ , les quatre molécules dans la maille élémentaire sont "outer" avec un mélange équimolaire d'isomères.

La conformation déduite dans l'état solide semble être en contradiction avec la forme "inner" trouvée dans les états liquide et gaz [III-16] [III-17] [III-18]. Cependant, les valeurs de l'angle de torsion  $\theta$  relatif à l'état gazeux varient de  $83,3^\circ$  à  $92^\circ$  et sont en accord avec notre valeur obtenue dans l'état solide ( $82^\circ$ ).

Ceci a été confirmé par rotation des atomes d'hydrogène du groupement moléculaire  $N(2)H_2$  par pas de 10 degrés autour de la liaison N(1)--N(2). Pour chaque position, le facteur de reliabilité a été calculé sans affinement. Un examen approfondi des longueurs de liaison intermoléculaires met en évidence des encombrements stériques importants pour certaines orientations. Le facteur de reliabilité présente un minimum pointu ( $R=3,9\%$ ) pour  $\theta=82^\circ$ , valeur qui correspond à la conformation "outer" déduite de l'affinement de la structure (figure III-12). Deux autres minima non significatifs ( $R=6,8\%$  et  $6,2\%$ ) sont obtenus pour  $\theta=202^\circ$  et  $\theta=322^\circ$  ( $120^\circ$  et  $240^\circ$  à partir de la conformation "outer" initiale). Pour ces deux positions particulières, seul un atome d'hydrogène est mal placé.

Cette étude confirme donc que la forme "outer" est la plus probable à l'état solide. La probabilité de trouver une conformation "inner" est donc très faible. La présence d'interactions moléculaires fortes dans l'état solide peut expliquer la différence de conformations trouvées respectivement dans l'état solide ("outer"), et, dans les états liquide et gaz ("inner"). Des calculs d'énergie ou des simulations seraient intéressants pour aller plus loin dans cette étude.

### II-3-2) Description de la structure: "Packing"

Par une méthode d'intégration [III-7], qui prend en compte les rayons de Van der Waals ( $R_H=1,20 \text{ \AA}$ ,  $R_N=1,40 \text{ \AA}$  et  $R_C=1,80 \text{ \AA}$ ), le volume moléculaire a été estimé à  $51,3 \text{ \AA}^3$ . Cette valeur conduit à un facteur de compacité élevé (0,71). Pour ce calcul, les valeurs chimiques des liaisons N--H et C--H ont été considérées.

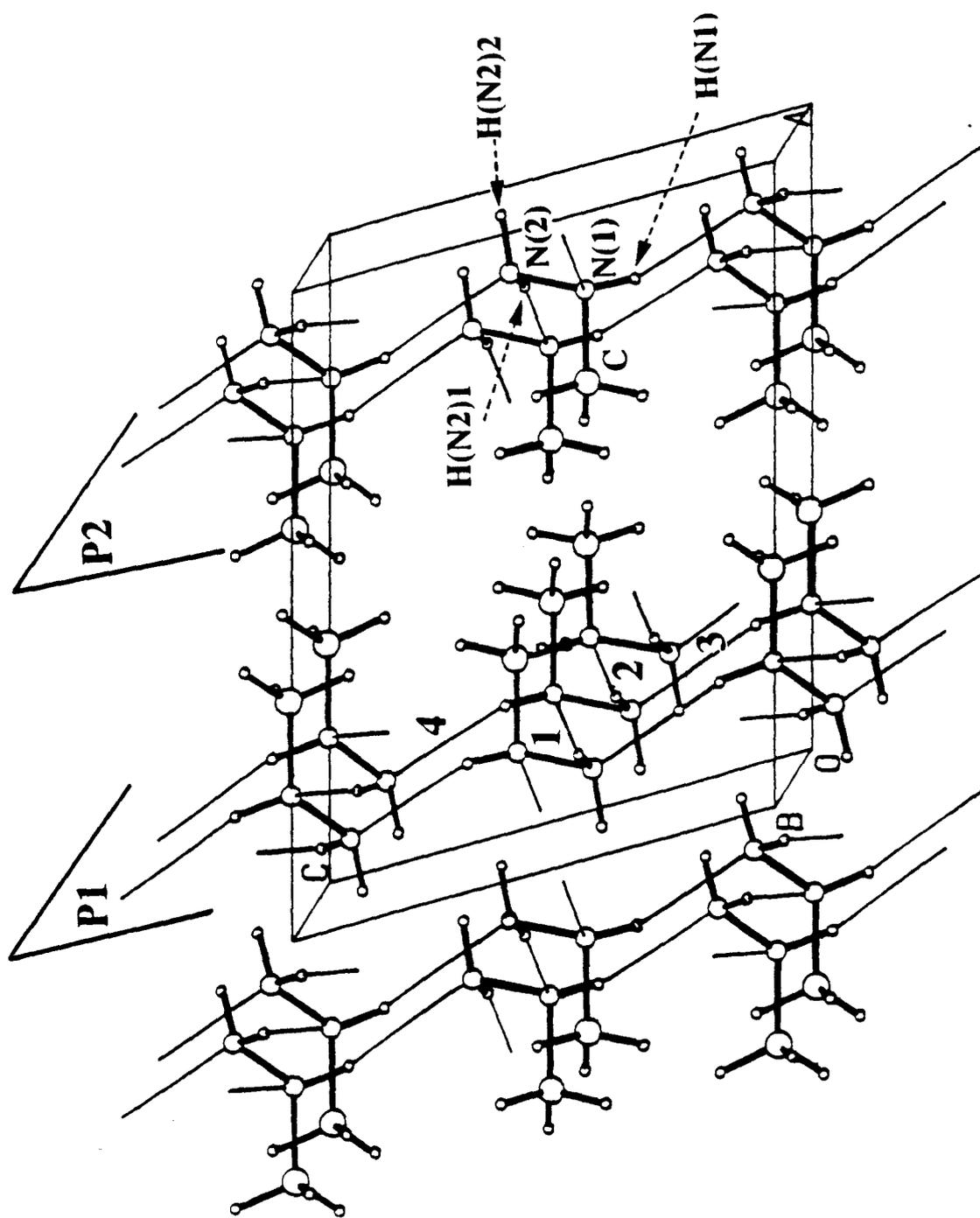


Figure III-13: Vue perspective de la structure.

Une vue en perspective de la structure, presque parallèle à l'axe cristallographique "b", est représentée sur la figure III-13. La structure peut être décrite par deux plans différents P1 et P2 espacés de  $\vec{a}/2$  et parallèles au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ . Les liaisons N(1)--C sont parallèles à  $\vec{a}$ .

Deux "plans" de molécules sont faiblement liés par des contacts de Van der Waals. Les groupements méthyl ou amine sont en regard et en position décalée.

Dans chaque plan, une molécule est liée à quatre de ses voisines par des liaisons hydrogène faibles (dénotées par 1, 2, 3 et 4 sur la figure III-13) qui sont pratiquement parallèles aux axes cristallographiques "b" (1 et 2) et "c" (3 et 4) respectivement.

Comme dans la phase stable de l'hydrazine [III-22], un des atomes d'hydrogène du groupement amine ne contribue pas à une liaison hydrogène. Chaque plan contient une proportion équimolaire d'isomères.

Les distances et les angles des liaisons hydrogène ont été calculés en tenant compte des positions corrigées des atomes d'hydrogène:

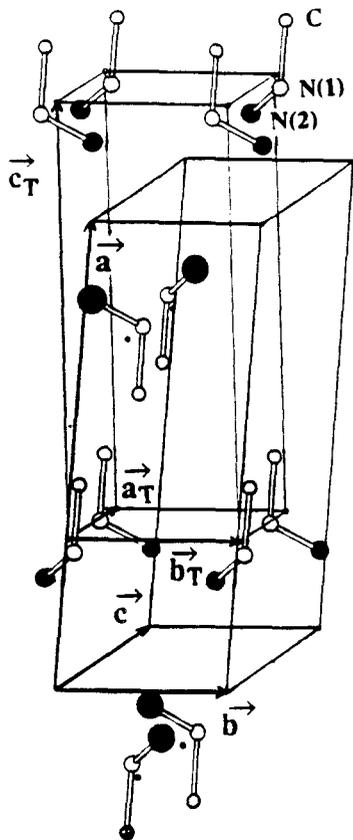
- liaisons 1 et 2 : 2,22 Å avec un angle intermoléculaire de 171°0
- liaisons 3 et 4 : 2,16 Å avec un angle intermoléculaire de 163°2.

Les atomes N(1) et N(2) sont à la fois donneur et accepteur.

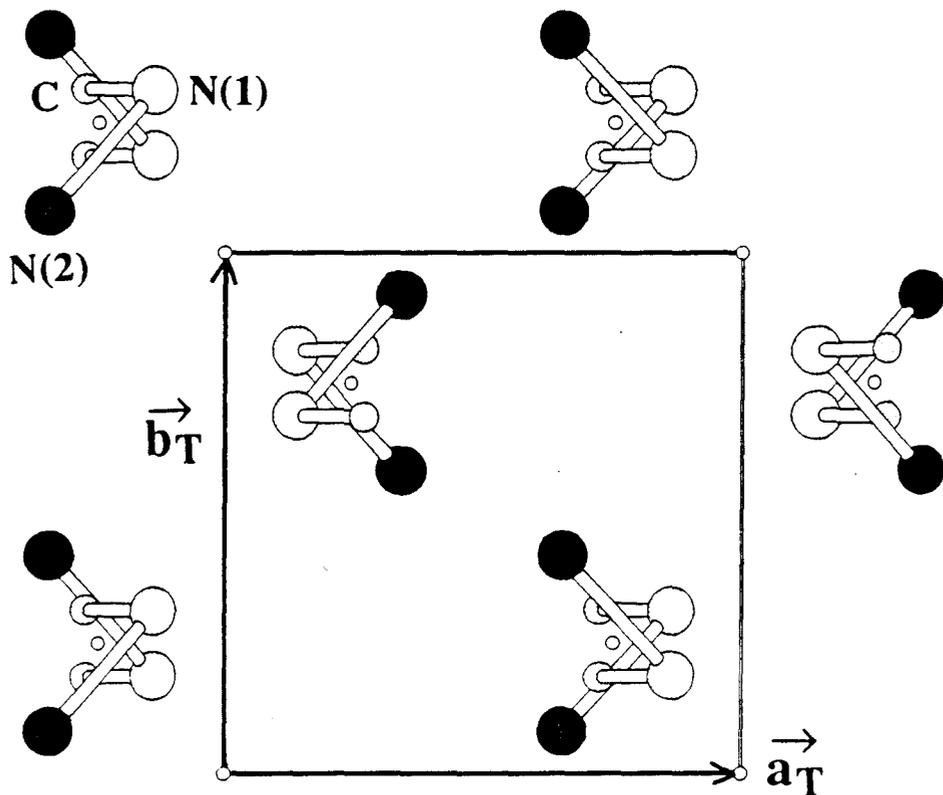
Les associations chimiques dans la phase liquide (cf. Chapitre I) pourraient être corrélées aux interactions moléculaires dans la phase solide. De plus, la connaissance des liaisons hydrogène à l'état solide permettrait l'établissement d'un modèle pour interpréter les expériences de diffusion de rayons X entreprises dans la phase liquide.

### II-3-3) Simulation d'une phase haute température

Nous avons vu précédemment que, pour un refroidissement rapide, la MMH liquide se transformait dans une phase métastable C1 puis dans la phase cristalline stable C2. La rapidité de la transition rend très difficile une expérience en fonction du temps telle qu'une analyse structurale sur monocristal.



**Figure III-14:** *Vue simplifiée des orientations moléculaires dans le réseau pseudo-quadratique.*



**Figure III-15:** *Projection du réseau pseudo-quadratique le long de  $\vec{c}_T$*

La première hypothèse pour décrire cette phase a été de supposer l'existence de relations simples entre les paramètres cristallins des deux phases.

Un réseau pseudo-quadratique corps centré de volume moitié ( $Z=2$ ) a pu être ainsi décrit en considérant les éléments de symétrie du groupe d'espace de la phase stable  $C2$  et les coordonnées fractionnaires particulières des centres de masse moléculaires ( $x_G=0,21188$ ;  $y_G=0,61206$ ;  $z_G=-0,00771$ ).

Ces derniers, déplacés légèrement ( $0,45 \text{ \AA}$ ) vers  $x_G=0,25$ ;  $y_G=0,75$ ;  $z_G=0,00$ , sont aux noeuds du réseau pseudo-quadratique défini par ( $a_T^{\rightarrow}$ ,  $b_T^{\rightarrow}$ ,  $c_T^{\rightarrow}$ ) dont les paramètres sont reliés à ceux de la phase stable ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) par:

$$\begin{aligned} a_T^{\rightarrow} &= \vec{c} / 2 & b_T^{\rightarrow} &= \vec{b} & c_T^{\rightarrow} &= \vec{a} + \vec{c} / 2 \\ a_T &= 3,835 \text{ \AA} & b_T &= 3,925 \text{ \AA} & c_T &= 9,625 \text{ \AA} \\ \alpha_T = \gamma_T &= 90^\circ & \beta_T &= 84,9^\circ \cong 90^\circ \end{aligned}$$

Du point de vue des orientations moléculaires, cette structure hypothétique apparaîtrait désordonnée. La figure III-14 montre une vue de la structure quadratique où seuls les atomes "lourds" et les centres de masse moléculaires (dénotés  $\circ$ ) sont représentés.

Dans ce pseudo-réseau, les molécules peuvent prendre deux orientations différentes en chaque site avec leurs liaisons N(1)--C parallèles et les liaisons N(1)--N(2) approximativement perpendiculaires ( $83^\circ$ ) (figure III-15). Les molécules sur les sites (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2) sont reliées par une inversion, ce qui écarte la possibilité d'avoir une structure corps centré.

Compte tenu de l'aspect globulaire de la molécule (figure III-10), des réorientations dynamiques pourraient décrire ce désordre. Des études en RMN seraient de ce point de vue intéressantes.

## II-4) Conclusion (comparaison avec l'hydrazine)

La structure de la phase basse température de la monométhylhydrazine présente de grandes similitudes avec celle de l'hydrazine.

Dans les deux cas, les réseaux sont monocliniques de groupes d'espace  $P2_1/a$  pour l'hydrazine et  $P2_1/c$  pour la monométhylhydrazine.

De plus, la structure est décrite par des "plans" de molécules parallèles respectivement à  $(\vec{a}, \vec{c})$  pour l'hydrazine et  $(\vec{b}, \vec{c})$  pour la monométhyldiazine.

Par contre, le nombre de liaisons hydrogène mis en jeu est différent. Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyl conduit à quatre liaisons hydrogène relativement faibles (au lieu de six pour l'hydrazine). Toutefois, dans les deux cas, un atome d'hydrogène du groupement amine ne participe à aucune liaison.

Enfin, une phase de plus haute symétrie désordonnée existe dans le cas de l'hydrazine (phase cubique, cf. Chapitre I) et de la monométhyldiazine (simulation à partir du réseau cristallin stable) qui pourrait correspondre à la phase métastable C1 mise en évidence par calorimétrie différentielle.

### III) Conclusion générale

Des études calorimétriques et structurales ont permis de mettre en évidence deux phases C1 (métastable) et C2 (stable). Un refroidissement rapide est nécessaire pour transformer le liquide dans C1. Par conséquent, seule la structure cristalline de la phase stable C2 a été déterminée à 179 K.

A partir du système cristallin stable, une phase de plus haute symétrie a été simulée et pourrait correspondre à la phase métastable observée par des expériences de thermodynamique.

Les transformations relativement rapides dans les différentes phases C1 et C2 ne permettent pas une étude détaillée du processus de nucléation et des cinétiques de croissance des deux phases C1 et C2 de la MMH. Les courbes en température des vitesses de nucléation et de croissance sont certainement très rapprochées (cf. annexe A).

Nous nous sommes donc très vite orientés vers le composé défini monohydrate de monométhyldiazine pour lequel des études prospectives montrent que les cinétiques de cristallisation sont beaucoup plus lentes [III-1], permettant ainsi une analyse précise du processus de nucléation-croissance.

## REFERENCES

- [III-1] A. Laachach, *Thèse de Doctorat d'Etat es-sciences*, Lyon I (1989)
- [III-2] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod (1964)
- [III-3] *Tables Internationales de Cristallographie*
- [III-4] M. Muller, *Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M.* (1981)
- [III-5] Notice du diffractomètre automatique Philips PW1100
- [III-6] *Tables Internationales de Cristallographie*
- [III-7] M. Foulon, *Thèse d'Etat* (1987)
- [III-8] R. Ouhaes, *Les éléments de la Radiocristallographie*, OPUP
- [III-9] R.F. Stewart, E.R. Davidson & W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3, 175 (1965)
- [III-10] G. Germain, P. Main & M.M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **B24**, 91 (1967)
- [III-11] G.M. Sheldrick, *SHELX 76 Program for crystal structure determination*, University of Cambridge, England.
- [III-12] R.X. Fisher & E. Tillmanns, *Acta Cryst.*, **C44**, 775 (1988)
- [III-13] G.J. Janz & E. Russell, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1352 (1949)
- [III-14] P. Lattimer & M.D. Harmony, *J. Chem. Phys.*, **53**, 12, 4575 (1970)
- [III-15] Ulich, Peisker & Audrieth, *Ber. d. d. Chem. Ges.*, **B68**, 1677 (1935)
- [III-16] N. Murase, K. Yamamouchi, T. Egawa & K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.*, **242**, 409 (1991)
- [III-17] N. Murase, K. Yamamouchi, M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, Y. Hamada, M. Tsuboi & K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.*, **194**, 301 (1988)
- [III-18] K. Yamamouchi, S. Kato, K. Morokuma, M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura & K. Kuchitsu, *J. Phys. Chem.*, **91**, 828 (1987)
- [III-19] J.G. Aston, H.L. Fink, G.J. Janz & K.E. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1939 (1951)
- [III-20] P. Lattimer & M.D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2, 351 (1972)
- [III-21] R.L. Collin & W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, **4**, 10 (1951)
- [III-22] M. Foulon, à paraître

**CHAPITRE IV**

***LE MONOHYDRATE DE  
MONOMETHYLHYDRAZINE***

**TRANSITIONS de PHASE**

**par**

**CALORIMETRIE**

# CHAPITRE IV

## LE MONOHYDRATE DE MONOMETHYLHYDRAZINE

### TRANSITIONS de PHASE par ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE et CALORIMETRIE ADIABATIQUE

#### I) Analyse des transitions de phase par A.E.D.

##### I-1) Mode opératoire

I-1-1) Au refroidissement

I-1-2) Au réchauffement

##### I-2) Interprétation des résultats expérimentaux

I-2-1) Analyse des transformations au refroidissement en A.E.D.

I-2-2) Analyse des transformations au réchauffement en A.E.D.

I-2-2-a) La transition vitreuse

I-2-2-b) La cristallisation dans C'1

I-2-2-c) La fusion de la phase C'1

I-2-2-d) La cristallisation dans C'2

I-2-2-e) La fusion de la phase C'2

#### II) Etudes complémentaires en calorimétrie adiabatique

II-1) Procédure expérimentale

II-2) Résultats

#### III) Conclusion

L'étude approfondie des cinétiques de cristallisation dans le monohydrate de monométhylhydrazine (MMH - 1 H<sub>2</sub>O) nécessite une analyse préalable des transitions de phase (conditions thermiques d'obtention des différentes espèces solides).

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à une analyse qualitative et quantitative des transformations de phase au refroidissement et au réchauffement par analyse enthalpique différentielle.

Dans la seconde partie, nous présenterons des expériences complémentaires de calorimétrie adiabatique.

## I) Analyse des transitions de phase par A.E.D.

Dans un premier temps nous présenterons les traitements thermiques appliqués à MMH - 1 H<sub>2</sub>O. Puis, nous interpréterons les résultats en détaillant les phénomènes observés.

### I-1) Mode opératoire

#### I-1-1) Au refroidissement

Pour chaque expérience, la procédure expérimentale suivante a été adoptée:

\* L'échantillon est refroidi de 273 K à 113 K avec une vitesse notée  $V_{\text{trempe}}$  ( 0,5; 2 et 10 K/mn).

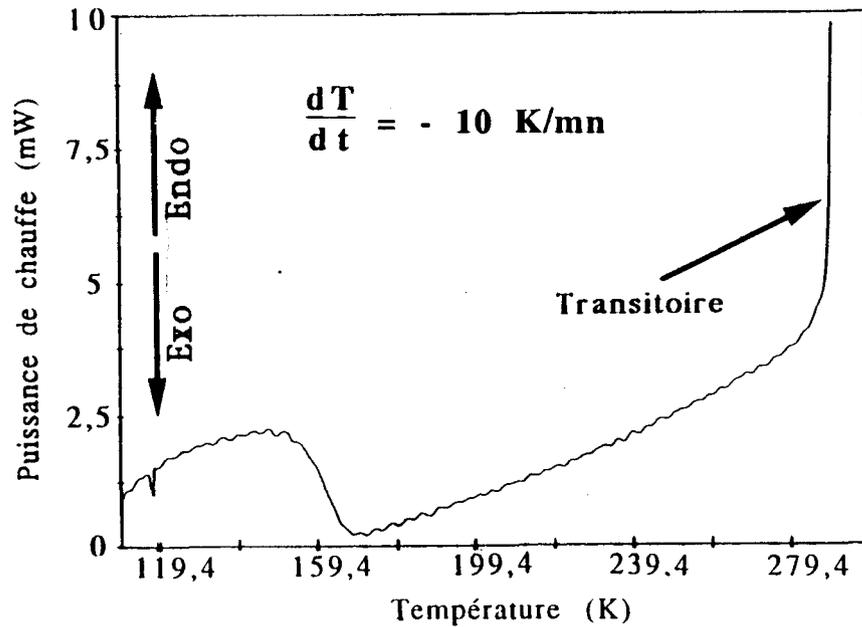
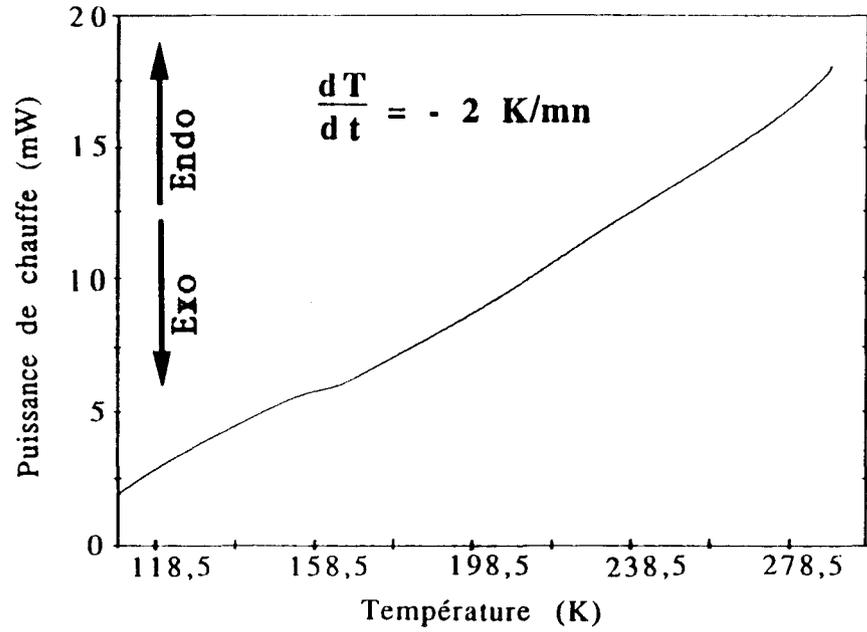
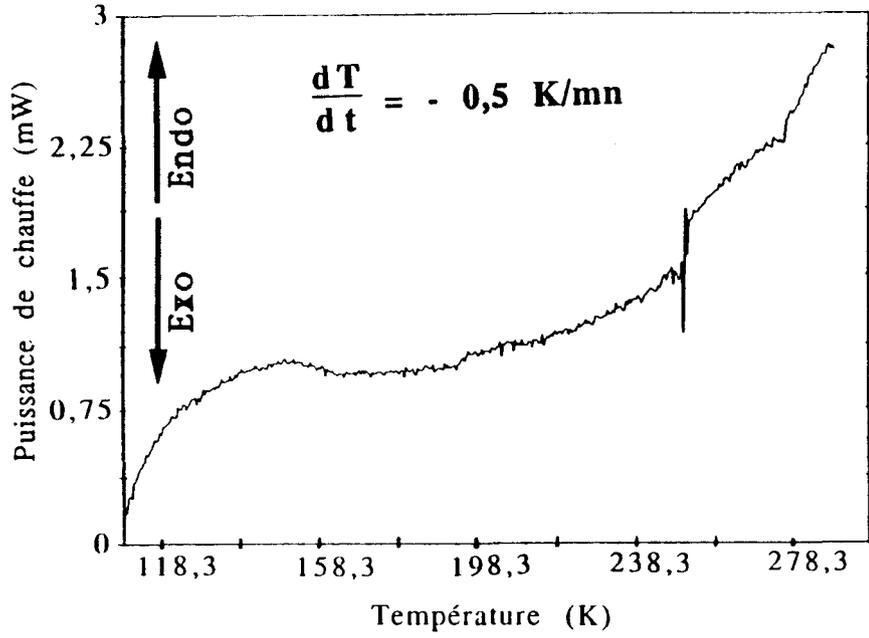
\* Après stabilisation de la température à 113 K pendant quelques minutes, l'échantillon est réchauffé jusqu'à 293 K à la vitesse de 10 K/mn.

\* Pour limiter l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon sur les transitions de phase, le produit est gardé à la température ambiante pendant quelques minutes avant toute nouvelle expérience.

#### I-1-2) Au réchauffement

Dans cette étude, nous avons procédé de la manière suivante:

\* L'échantillon est préalablement refroidi de 293 K à 113 K à une vitesse donnée (la même pour toute l'étude). Nous avons opté pour une vitesse de trempe de 10 K/mn.



**Figure IV-1: Thermogrammes d'A.E.D. au refroidissement.**

\* Après une stabilisation de la température de quelques minutes à 113 K, l'échantillon est réchauffé jusqu'à la température ambiante en adoptant différentes vitesses de remontée (0,5; 2; 5; 10; 20 et 40 K/mn).

\* L'échantillon est ensuite maintenu à l'ambiante quelques minutes avant un nouveau refroidissement.

Les résultats numériques déduits du dépouillement des thermogrammes sont regroupés en annexe C dans la table 3.

## **I-2) Interprétation des résultats expérimentaux**

### **I-2-1) Analyse des transformations au refroidissement en A.E.D.**

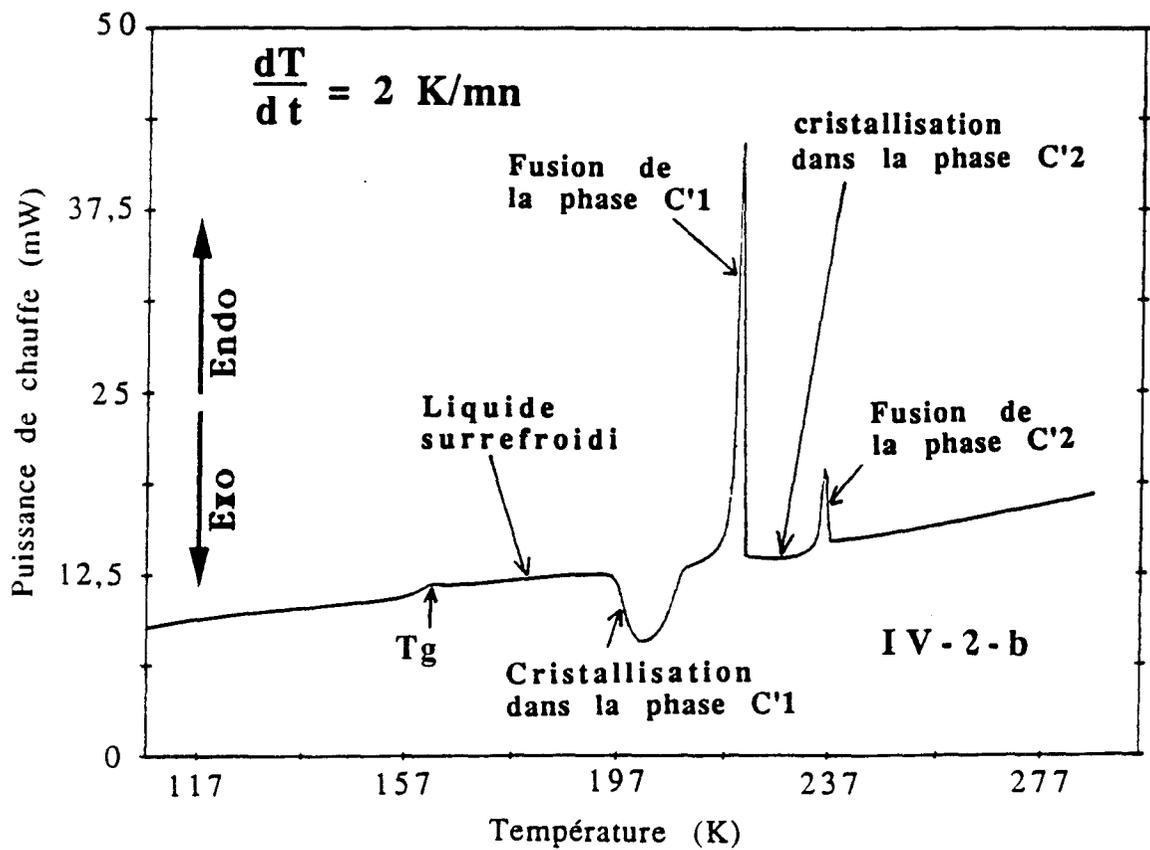
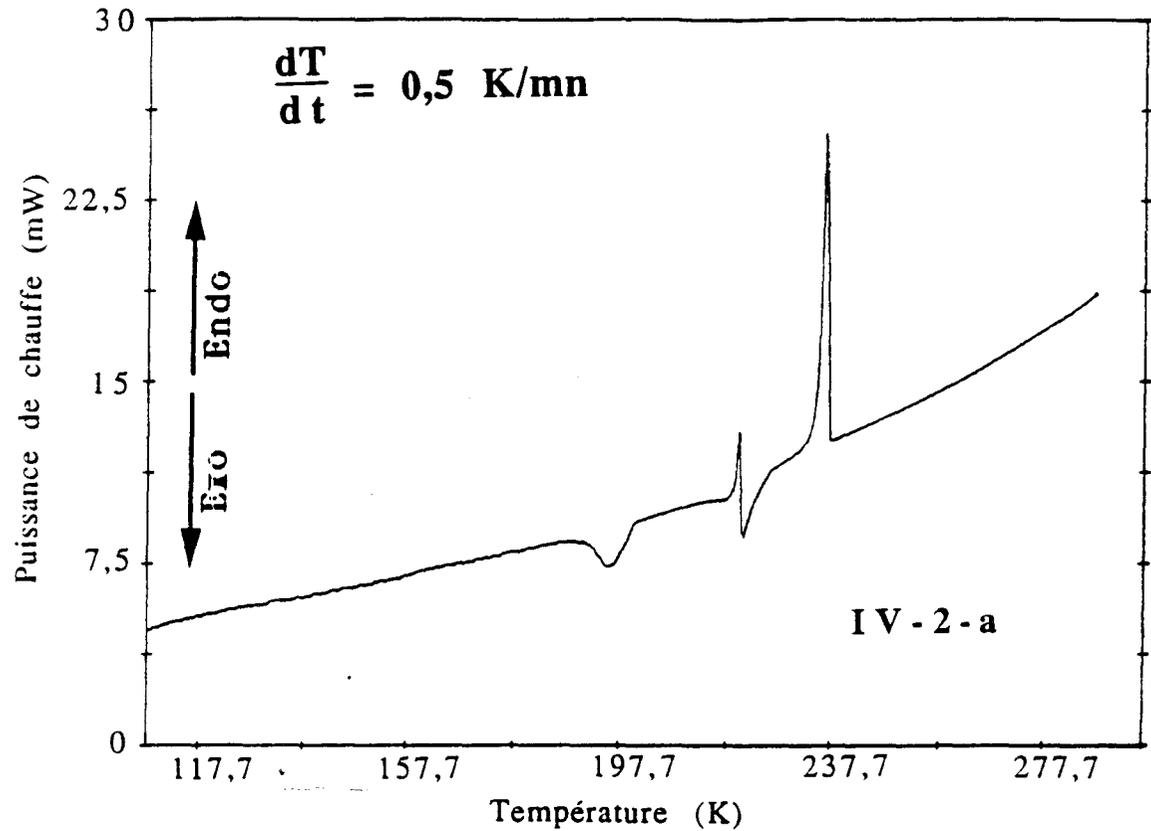
Pour des vitesses de refroidissement supérieures ou égales à 0,5 K/mn, toute cristallisation est occultée (figure IV-1). Seul un faible saut de la ligne de base (1,4 J/g\*K) est observé entre 170 K et 140 K. Le liquide devient vitreux et un blocage des mouvements moléculaires se produit (cf. Chapitre VI). La fluctuation de la puissance de chauffe observée vers 250 K pour une vitesse de descente de 0,5 K/mn ne présente pas de réalité physique et provient uniquement d'une perturbation externe au système.

L'absence de cristallisation au refroidissement corrobore les études prospectives entreprises par Laachach [IV-1] sur MMH - 1 H<sub>2</sub>O. La lenteur des cinétiques de cristallisation observée en descente en température peut s'expliquer par une augmentation importante de la viscosité (cf. Chapitre I) et un faible recouvrement des courbes de nucléation et de croissance (cf. annexe A). Ce dernier aspect et les cinétiques de cristallisation seront abordés en détail dans le chapitre V de ce mémoire.

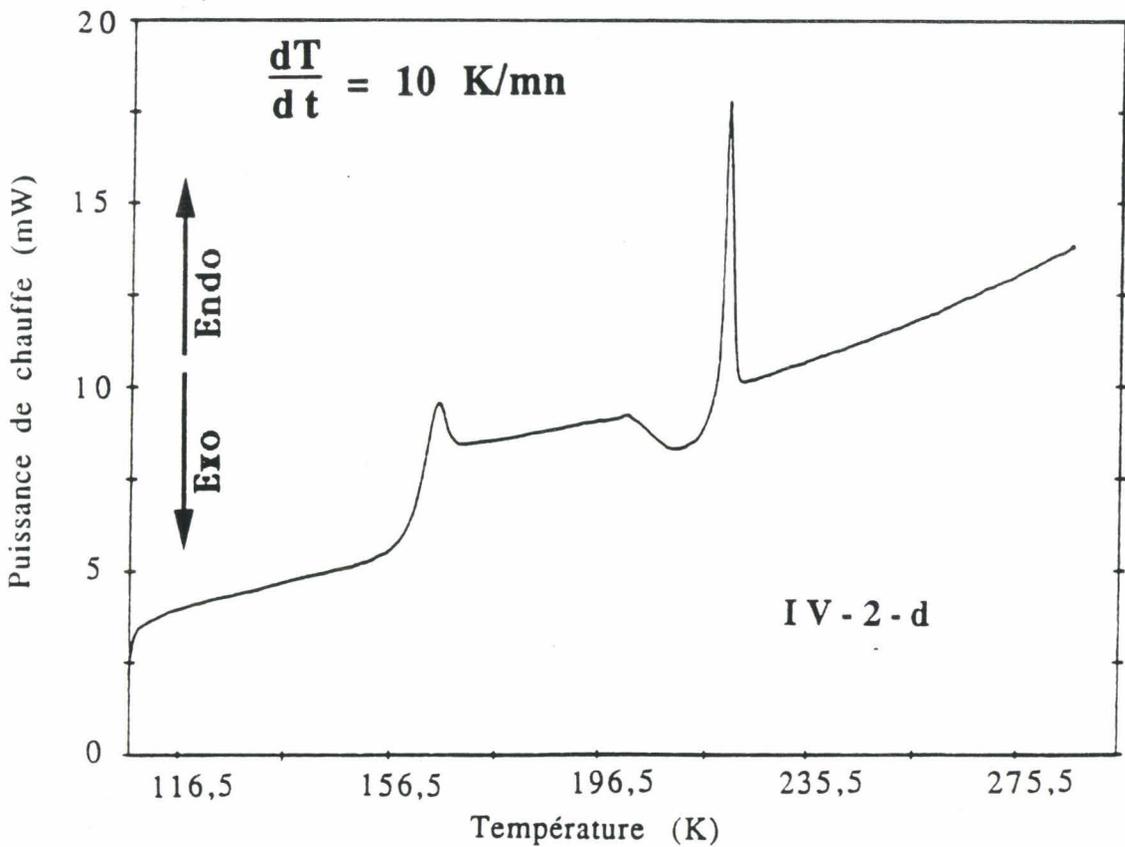
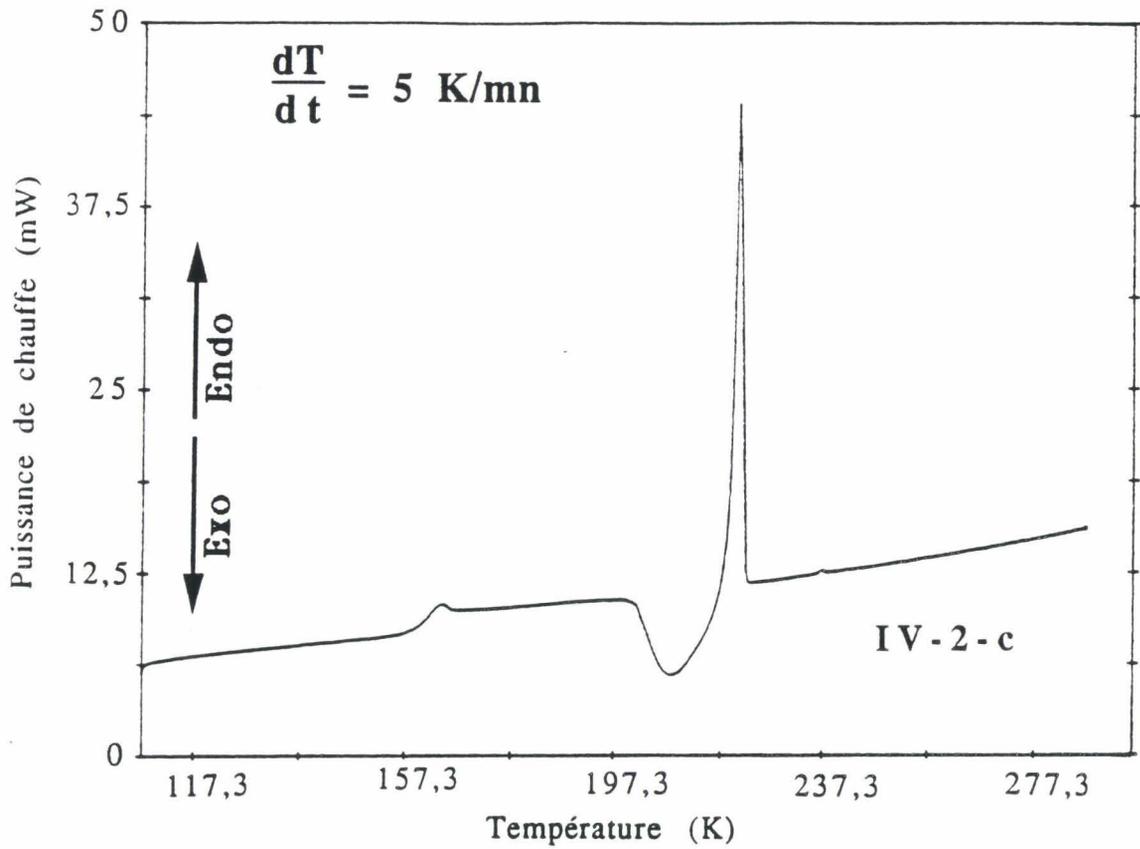
### **I-2-2) Analyse des transformations au réchauffement en A.E.D.** (figures IV-2-a à IV-2-f et IV-5)

#### **I-2-2-a) La transition vitreuse**

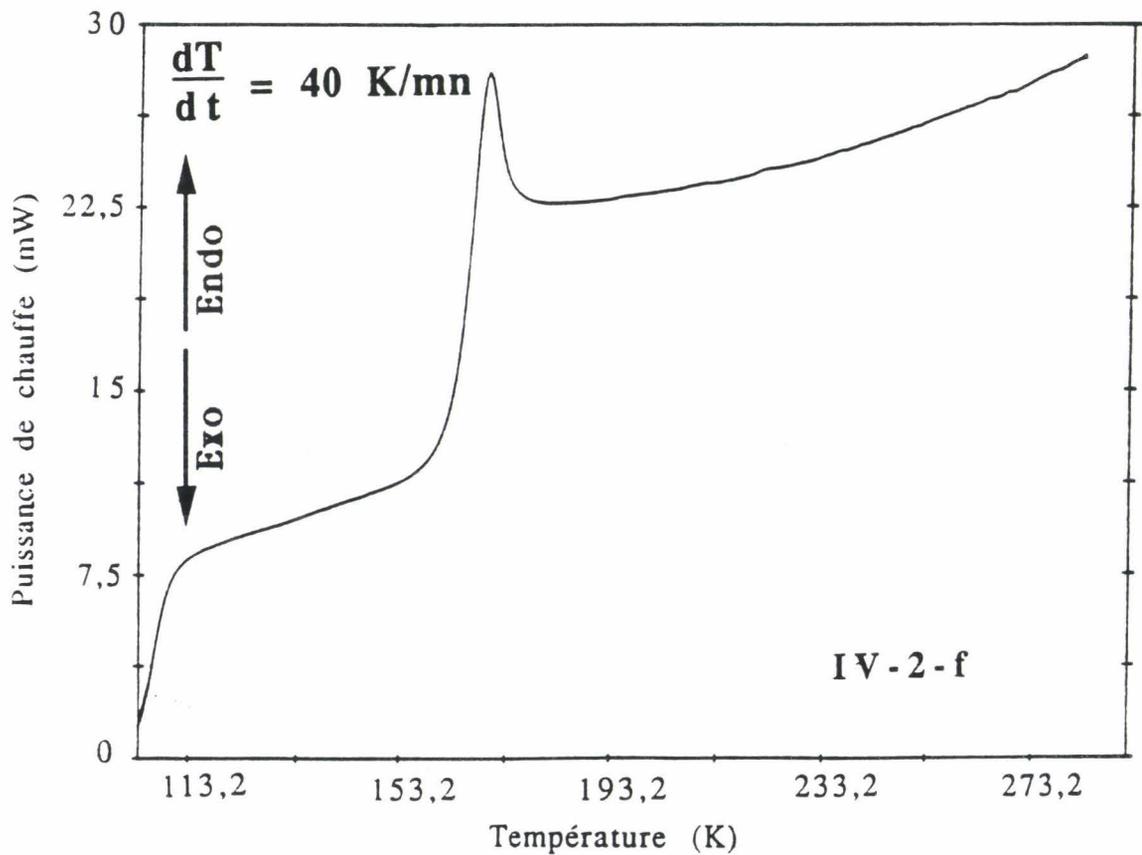
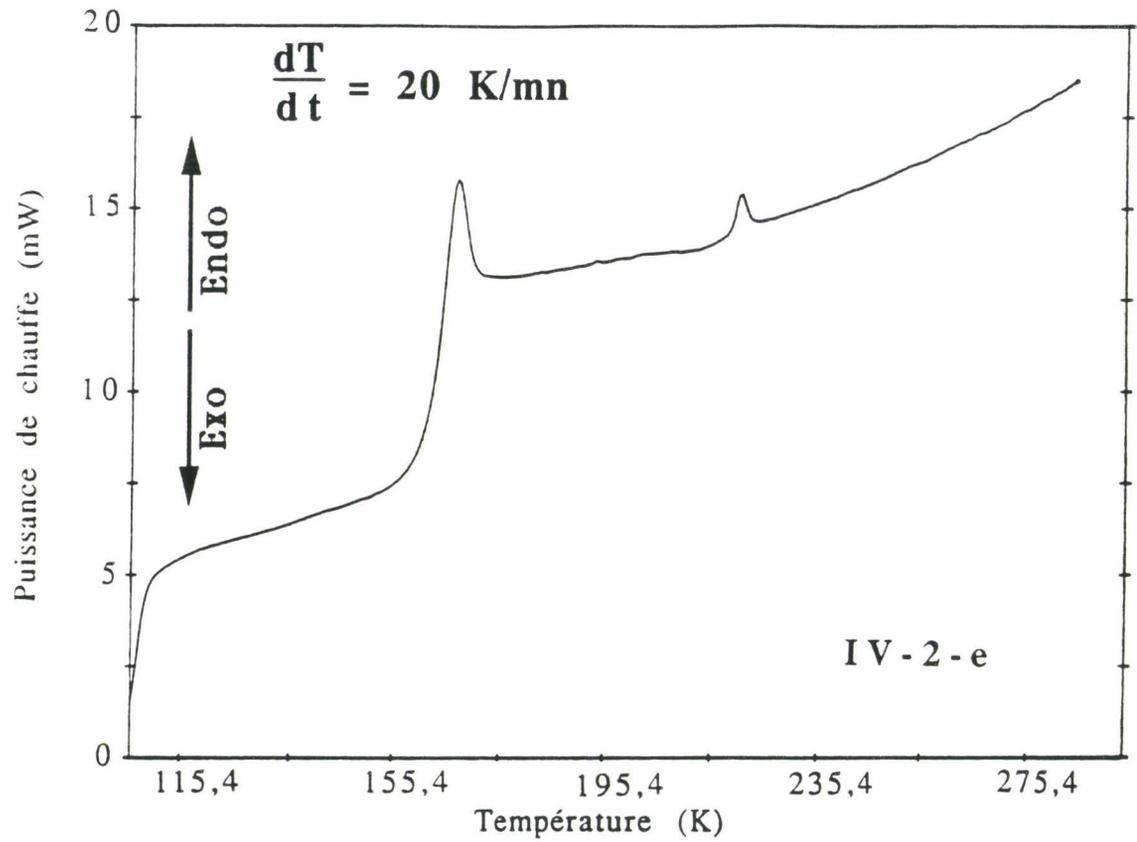
Au réchauffement, une transition vitreuse est observée accompagnée d'une variation de la chaleur spécifique de l'échantillon ( $\Delta C_p \cong 1,5 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ ), manifestation d'un déblocage des mouvements moléculaires.



**Figure IV-2:** Thermogrammes d'A.E.D. enregistrés avec différentes vitesses de chauffe après unrefroidissement à 10 K/mn.



**Figure IV-2:** Thermogrammes d'A.E.D. enregistrés avec différentes vitesses de chauffe après un refroidissement à 10 K/mn.



**Figure IV-2:** Thermogrammes d'A.E.D. enregistrés avec différentes vitesses de chauffe après un refroidissement à 10 K/mn.

La température de transition vitreuse, mesurée au point d'inflexion du saut de  $C_p$ , est décalée vers les hautes températures pour des vitesses de chauffe grandes (158,3 K pour 0,5 K/mn à 164,7 K pour 40 K/mn; cf. annexe C table 3). Une analyse du comportement thermodynamique et cinétique de cette transition sera abordée dans le chapitre VI de ce mémoire.

#### I-2-2-b) La cristallisation dans C'1

Lors du réchauffement, la transition vitreuse est suivie d'un premier pic exothermique, plus ou moins étalé selon la vitesse, qui correspond à la transformation du liquide métastable dans une phase C'1 (figures IV-2-a à IV-2-e). Pour les vitesses les plus faibles, l'énergie de cristallisation observée  $\Delta H_{\text{crist obs C'1}}$  conduit à un taux de transformation,  $\frac{\Delta H_{\text{crist obs C'1}}}{\Delta H_{\text{fusion th C'1}}}$ , dans C'1 proche de 1 (figure IV-3).  $\Delta H_{\text{fusion th C'1}}$  est l'enthalpie de fusion théorique calculée en supposant que la quantité étudiée se transforme entièrement dans C'1 (153 J/g). Celui-ci devient faible pour des vitesses plus rapides et nul pour un réchauffement supérieur à 40 K/mn (figure IV-2-f).

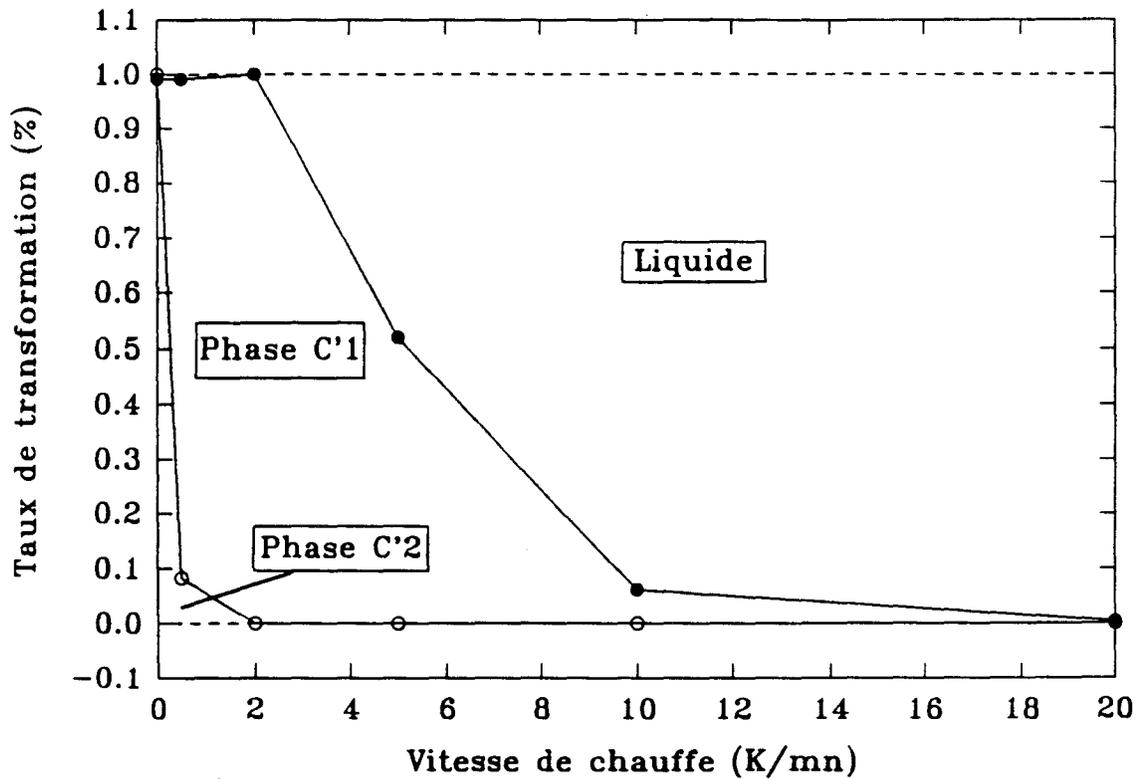
Cette cristallisation s'effectue à une température d'autant plus haute que la vitesse de chauffe est grande (figure IV-4). Cette transformation est donc cinétique et monotrope.

#### I-2-2-c) La fusion de la phase C'1

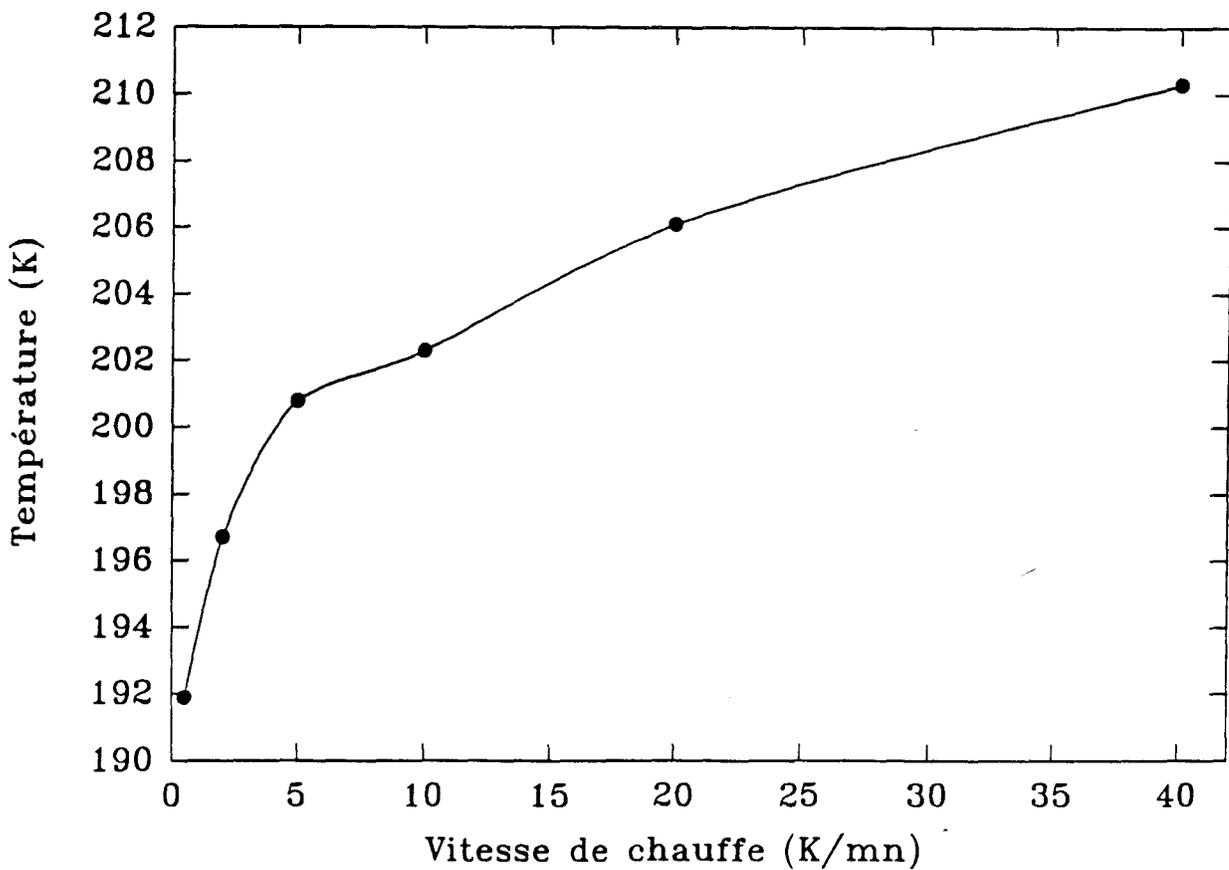
Le pic endothermique observé à 219 K (figures IV-2-b, c, d et e) est significatif de la fusion de la phase C'1. La température de fusion, identique quelque soit la vitesse de chauffe (cf. annexe C table 3), est en accord avec celle mesurée par Laachach [IV-1] lors de l'établissement du diagramme de phase ( $T_f=218,9$  K). L'enthalpie de fusion maximale mesurée est de 153 J/g. Sa valeur diminue pour des vitesses de réchauffement grandes (cf. annexe C table 3) et est égale à l'énergie de cristallisation dans C'1, ce qui corrobore l'absence de cristallisation au refroidissement.

#### I-2-2-e) La cristallisation dans C'2

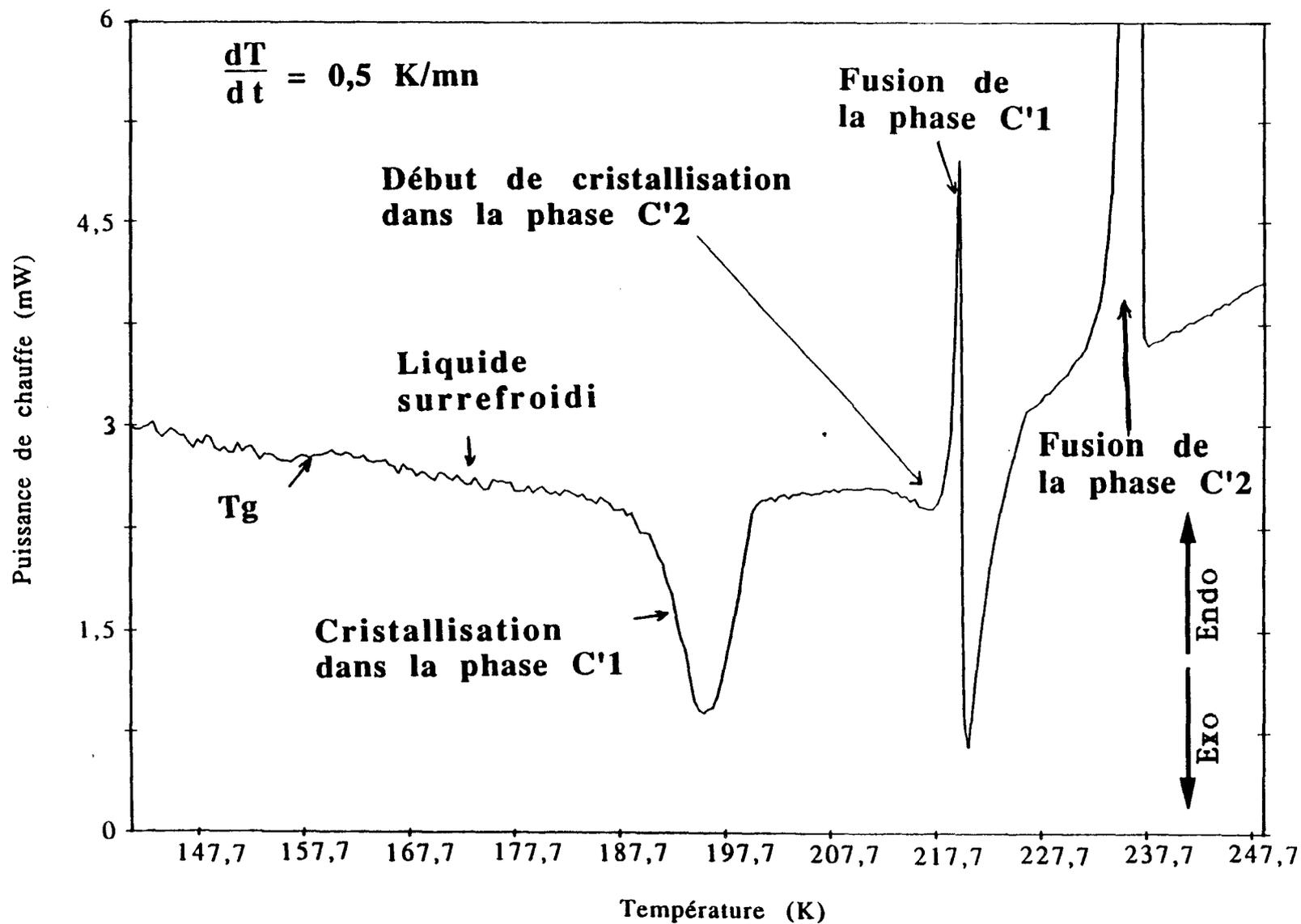
Pour des vitesses de réchauffement inférieures à 5 K/mn, on observe la fusion de la phase C'1 et un deuxième pic exothermique qui correspond à l'apparition d'une phase C'2 (figures IV-2-a et b). La température de transition correspondante est décalée vers les basses températures lorsque la vitesse de chauffe diminue (cf. annexe C table 3).



**Figure IV-3:** Evolution du taux de transformation dans les phases solides C'1 et C'2 en fonction de la vitesse de chauffe.



**Figure IV-4:** Variation de la température de début de cristallisation dans C'1 en fonction de la vitesse de chauffe.



**Figure IV-5:** Vue détaillée d'un thermogramme mesuré au réchauffement à 0,5 K/mn après un refroidissement à 10 K/mn.

Pour un réchauffement de 0,5 K/mn, la transformation dans C'2 commence juste avant la fusion de C'1 (figure IV-5). Compte tenu du chevauchement des pics de cristallisation dans C'2 et de fusion de C'1 pour  $dT/dt = 0,5$  K/mn, il est impossible de déterminer avec précision l'enthalpie de cristallisation dans C'2.

#### I-2-2-f) La fusion de la phase C'2

Un deuxième pic endothermique est observé à 234 K pour des réchauffements inférieurs à 5 K/mn (figures IV-2-a et b) et correspond à la fusion de la phase C'2. La température et l'enthalpie de fusion mesurées ( $\Delta H_{f_{\max}} \cong 246$  J/g) sont proches de celles déterminées par Laachach [IV-1] ( $T_f = 233,6$  K et  $\Delta H_f = 233,1$  J/g).

A cause de l'absence de cristallisation au refroidissement même très lent (0,5 K/mn), l'enthalpie de fusion de C'2 est identique en valeur absolue à son enthalpie de cristallisation. A partir de cette hypothèse, le taux de transformation,  $\frac{\Delta H_{\text{crist obs C'2}}}{\Delta H_{\text{fusion th C'2}}}$ , tel qu'il a été défini page 91, est de 1 pour 0,5 K/mn et devient nul pour 5 K/mn (figure IV-3).

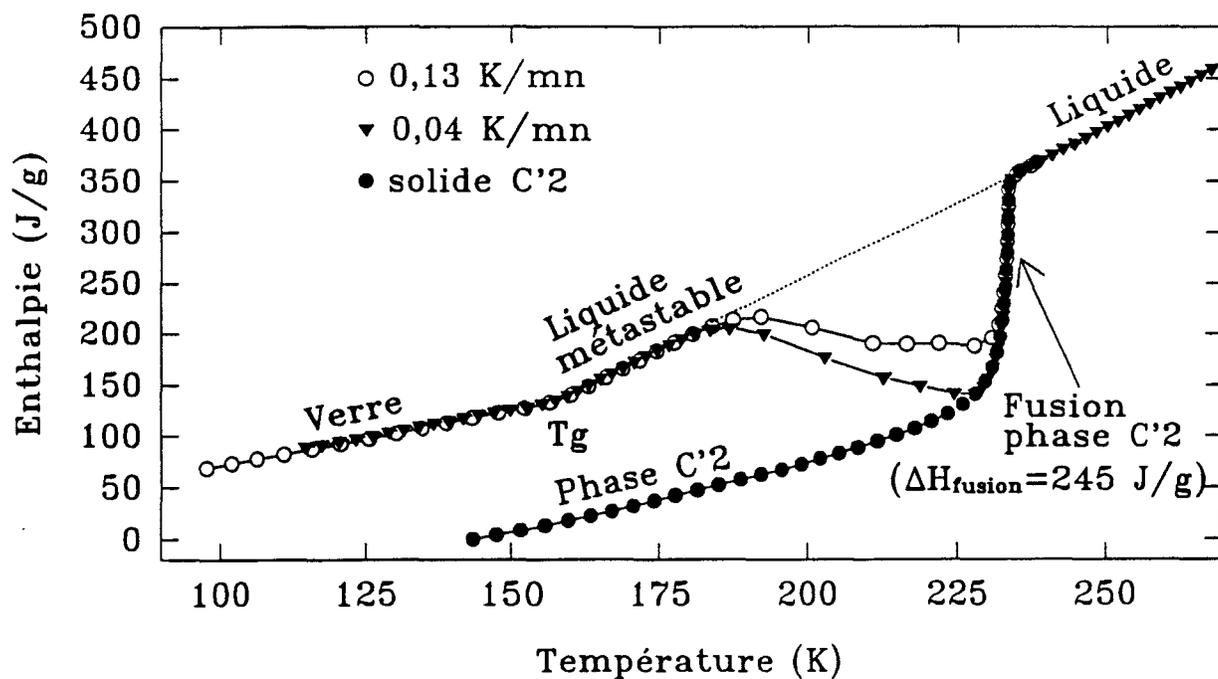
## II) Etudes complémentaires en calorimétrie adiabatique

Des expériences de calorimétrie adiabatique ont été effectuées pour déterminer la variation en température de l'enthalpie et de la capacité calorifique de MMH - 1 H<sub>2</sub>O.

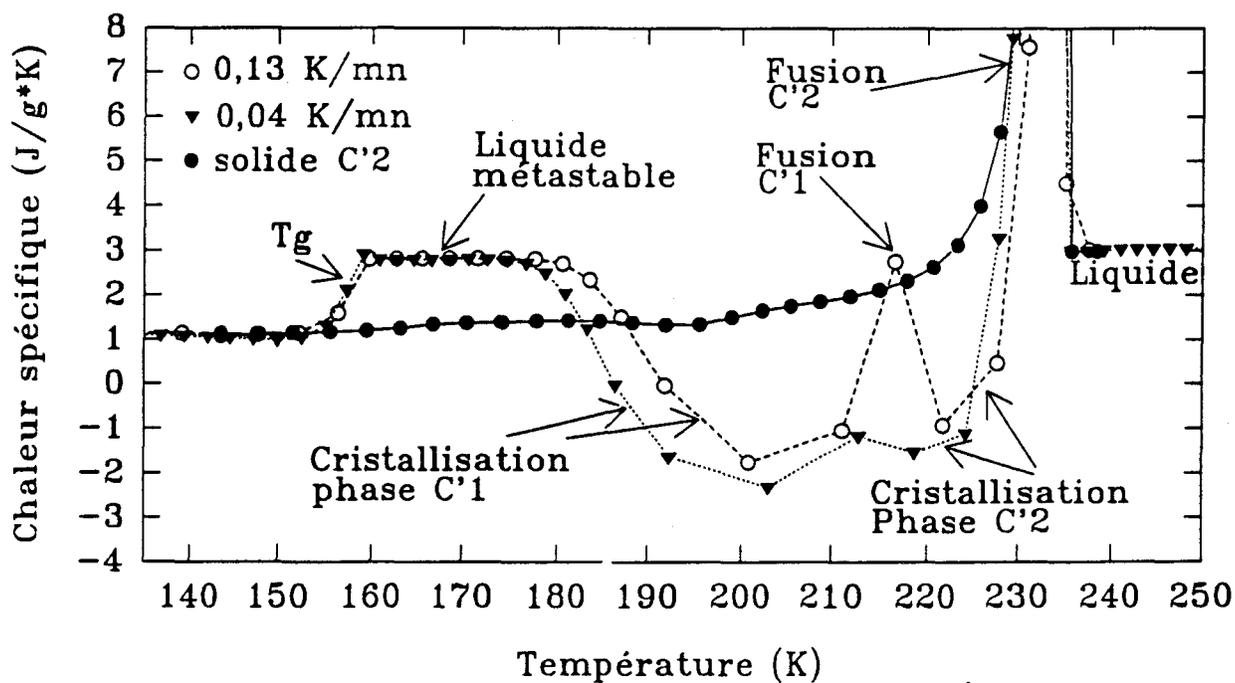
### II-1) Procédure expérimentale

L'échantillon est préalablement refroidi de 300 K à 100 K (1,8 K/mn en moyenne) où aucune cristallisation n'est observée. L'échantillon est ensuite réchauffé jusque 300 K. Deux vitesses de chauffe ont été choisies: 0,13 et 0,04 K/mn. Les enthalpies et les chaleurs spécifiques du système "échantillon+container" ont été mesurées au réchauffement entre 80 K et 250 K. Ces quantités thermo-dynamiques ont été également déterminées entre 80 K et 238 K dans la phase solide C'2 obtenue après plusieurs cycles thermiques effectués entre 80 K et 210 K.

Ces mesures ont été ensuite corrigées de la contribution du container pour obtenir l'enthalpie H et la chaleur spécifique C<sub>p</sub> de l'échantillon.



**Figure IV-6-a:** Diagramme enthalpie-température des différentes phases liquide, verre et cristallines C'1 et C'2.



**Figure IV-6-b:** Chaleur spécifique des différentes phases liquide, verre et cristallines C'1 et C'2.

## II-2) Résultats

Après translation pour tenir compte de l'égalité des enthalpies de la phase liquide mesurée dans les différentes expériences, nous avons reporté sur la figure IV-6-a l'évolution de l'enthalpie en fonction de la température. La chaleur spécifique de l'échantillon est représentée sur la figure IV-6-b entre 135 K et 250 K.

Pour les remontées de 0,13 et 0,04 K/mn, on observe successivement:

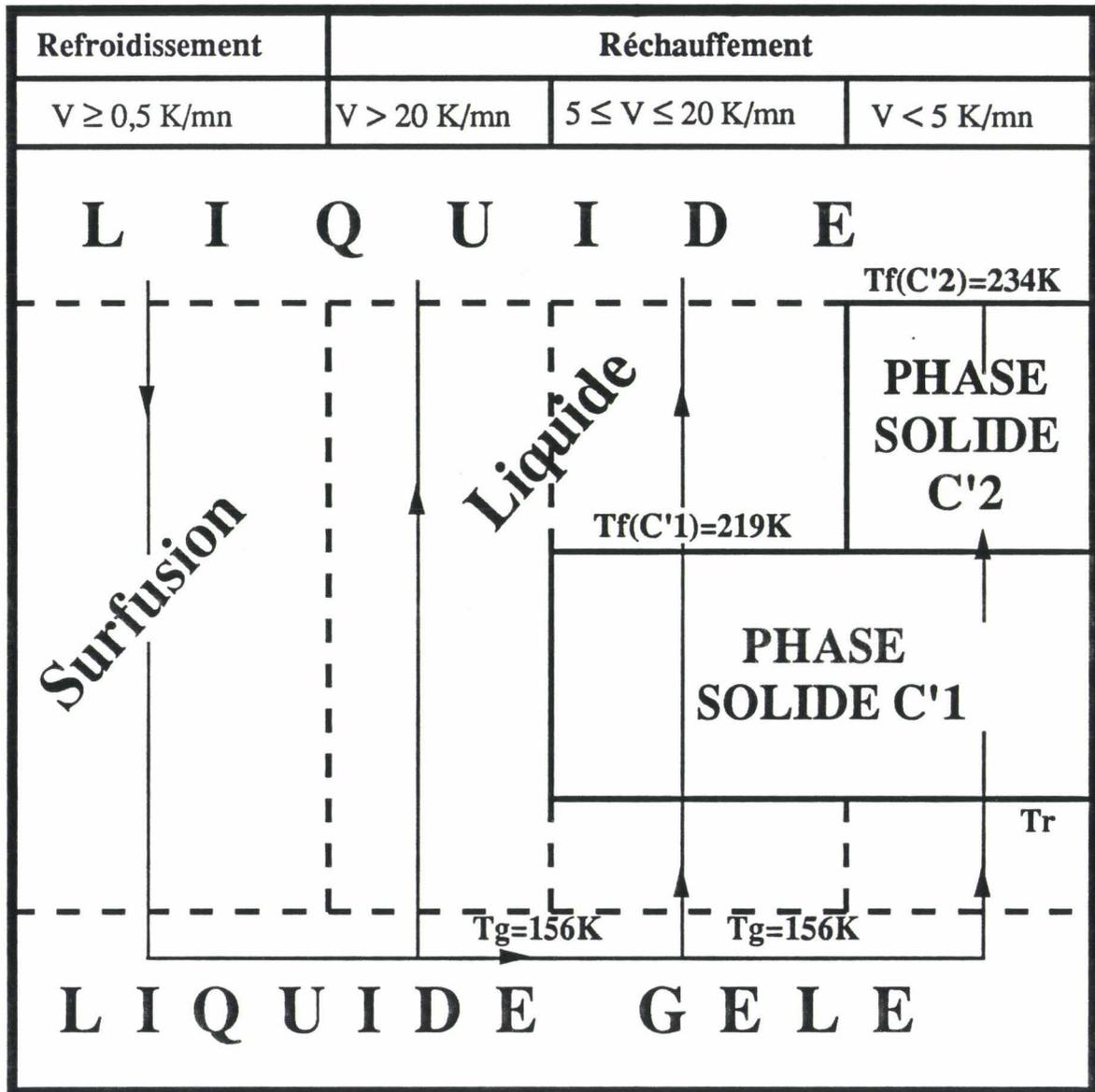
- Une rupture de pente de la courbe enthalpique vers  $T_g=157$  K. Le passage du verre dans le liquide métastable se manifeste par une variation de la chaleur spécifique à  $T_g$  estimée à  $1,51$  J/g\*K. Ce résultat est en parfait accord avec les mesures d'A.E.D. présentées auparavant ( $1,5$  J/g\*K). Une étude de cette transition vitreuse sera abordée en détail dans le chapitre VI de ce mémoire.

- Vers 188 K, l'enthalpie et la chaleur spécifique du système diminuent. Lors du réchauffement à 0,13 K/mn, on observe les cristallisations dans les phases C'1 et C'2 et leur fusion. Notons que, comme en A.E.D., il est difficile de séparer la cristallisation de C'2 et la fusion de C'1. Pour un réchauffement à 0,04 K/mn, la cristallisation dans C'2 se produirait bien en dessous de la température de fusion de la phase C'1. Une faible quantité de C'1 non transformée dans C'2 fondrait à 219 K et serait moins importante que pour un réchauffement à 0,13 K/mn.

- Une augmentation brutale de l'enthalpie et de la chaleur spécifique vers 234 K qui correspond à la fusion de la phase C'2 ( $\Delta H_f \cong 245$  J/g). Ces valeurs sont conformes à celles trouvées en analyse enthalpique différentielle pour des vitesses de chauffe plus grandes.

- Une variation monotone et linéaire de l'enthalpie et de la chaleur spécifique de l'échantillon dans la phase liquide.

Comme on pouvait s'y attendre, la courbe enthalpique  $H(T)$  du solide stable est presque parallèle à celle du verre qui est comparable, de ce point de vue, à l'état cristallin mais ne possède pas une structure tridimensionnelle. De plus, la continuité entre la courbe du liquide métastable et celle du liquide au dessus de la fusion de C'2 montre que ces deux états sont de "structure identique", le premier étant de viscosité plus grande.



**Figure IV-10:** *Diagramme schématique des transitions de phase du monohydrate de monométhyldiazine après un refroidissement supérieur à 0,5 K/mn.*

### III) Conclusion

Au refroidissement, même très lent ( $dT/dt \geq 0,5$  K/mn), un verre de type "liquide vitreux" est très facilement obtenu en occultant toute cristallisation. Le monohydrate de monométhylhydrazine est donc un cas très favorable pour l'analyse de la transition vitreuse (cf. Chapitre VI).

Les études au réchauffement confirment l'existence de deux phases solides C'1 ( $T_f = 219$  K) et C'2 ( $T_f = 234$  K) prévues par le diagramme binaire [IV-1]. Les enthalpies de fusion des phases C'1 et C'2 ont été estimées respectivement à 153 J/g et 245 J/g, valeurs proches de celle déterminées par Laachach [IV-1].

La figure IV-7 donne une représentation schématique des transitions de phase observées par analyse enthalpique différentielle. Notons que pour un réchauffement lent, on observe un début de cristallisation dans C'2 avant la fusion de C'1. Pour des vitesses de chauffe lentes, les taux de transformation dans C'1 et C'2 sont proches de 1. Ils deviennent nuls pour des remontées supérieures à 5 K/mn pour la phase C'2 et 40 K/mn pour la phase C'1.

Les cinétiques de cristallisation sont extrêmement lentes au refroidissement, même très lent ( $dT/dt \geq 0,5$  K/mn). L'étude détaillée des mécanismes de nucléation et de croissance des deux phases solides C'1 et C'2 était par conséquent particulièrement intéressante et fera donc l'objet du chapitre V de ce mémoire.



**REFERENCES**

[IV-1] A. Laachach, *Thèse de Doctorat d'Etat es-sciences*, Lyon I (1989)

## **CHAPITRE V**

# **LES CINETIQUES DE TRANSFORMATION DE PHASE DANS LE MONOHYDRATE DE MONOMETHYLHYDRAZINE**

# CHAPITRE V

## LES CINÉTIQUES DE TRANSFORMATION DE PHASE DANS LE MONOHYDRATE DE MONOMÉTHYLHYDRAZINE

### I) Nucléation et croissance des phases C'1 et C'2

#### I-1) Nucléation et croissance au refroidissement

##### I-1-1) Généralités

##### I-1-2) Refroidissement lent: phénomènes observés en diffraction X

#### I-2) Croissance de C'1 et C'2 au réchauffement

##### I-2-1) Domaine de croissance

##### I-2-2) Conditions optimales de croissance

###### I-2-2-a) Expériences

###### I-2-2-b) Les résultats

#### I-3) Nucléation de C'1 et C'2

##### I-3-1) Domaine de nucléation

##### I-3-2) Températures optimales de nucléation de C'1 et C'2

###### I-3-2-a) Nucléation de C'1

###### I-3-2-b) Nucléation de C'2

#### I-4) Diagramme schématique-Commentaires

### II) Mécanismes de croissance de C'1 et C'2

#### II-1) Transformation du liquide métastable dans C'1

##### II-1-1) Etudes en isotherme à 193 K

###### II-1-1-a) Description des expériences

###### II-1-1-b) Analyse et discussion

##### II-1-2) Influence de la température sur le temps d'incubation $\tau'$

#### II-2) Mécanismes de transformation dans la phase solide C'2

##### II-2-1) Evolution isotherme à 200 K

##### II-2-2) Evolution isotherme à 215 K

##### II-2-3) Evolution isotherme à 227 K

##### II-2-4) Conclusion des études en isotherme

### III) Cinétiques des transformations sous condition adiabatique

III-1) Conditions expérimentales

III-2) Analyse et interprétations des données

III-2-1) Analyse des résultats expérimentaux

III-2-2) Les enthalpies de C'1 et de relaxation de l'échantillon

III-2-3) Modèle pour la cristallisation de C'1 aux premiers temps

A) Le modèle mathématique

B) Vérification expérimentale

IV) Conclusion générale

Le monohydrate de monométhylhydrazine peut cristalliser sous deux phases solides C'1 et C'2 qui fondent respectivement à 219 K et 234 K. Un verre est facilement obtenu à partir de la phase liquide même aux très faibles vitesses de refroidissement ( $dT/dt \geq 0,5$  K/mn). Nous reporterons dans le chapitre VI, les études "particulières" concernant l'état vitreux.

Les cinétiques de cristallisation sont donc particulièrement lentes. L'étude approfondie des mécanismes des transformations de phase en temps réel, très difficile dans de nombreux cas, devient relativement aisée pour le monohydrate de monométhylhydrazine.

Nous présenterons ici les études menées par A.E.D., rayons X et calorimétrie adiabatique pour mieux comprendre les processus de nucléation et de croissance des phases solides C'1 et C'2.

Les expériences effectuées en diffraction X, sur le montage muni d'un détecteur courbe, sont parfois difficiles à interpréter. En effet pour des protocoles expérimentaux identiques et sur le même échantillon, les diagrammes obtenus peuvent être notoirement différents (exemples figure V-19). Ces anomalies pourraient provenir d'une croissance en gros monodomains pour lesquels les raies de diffraction ne sont pas "vues" par le détecteur. Les interprétations proposées seront issues d'une comparaison des phénomènes observés en rayons X, A.E.D. et calorimétrie adiabatique.

Nous tenterons de répondre aux questions suivantes:

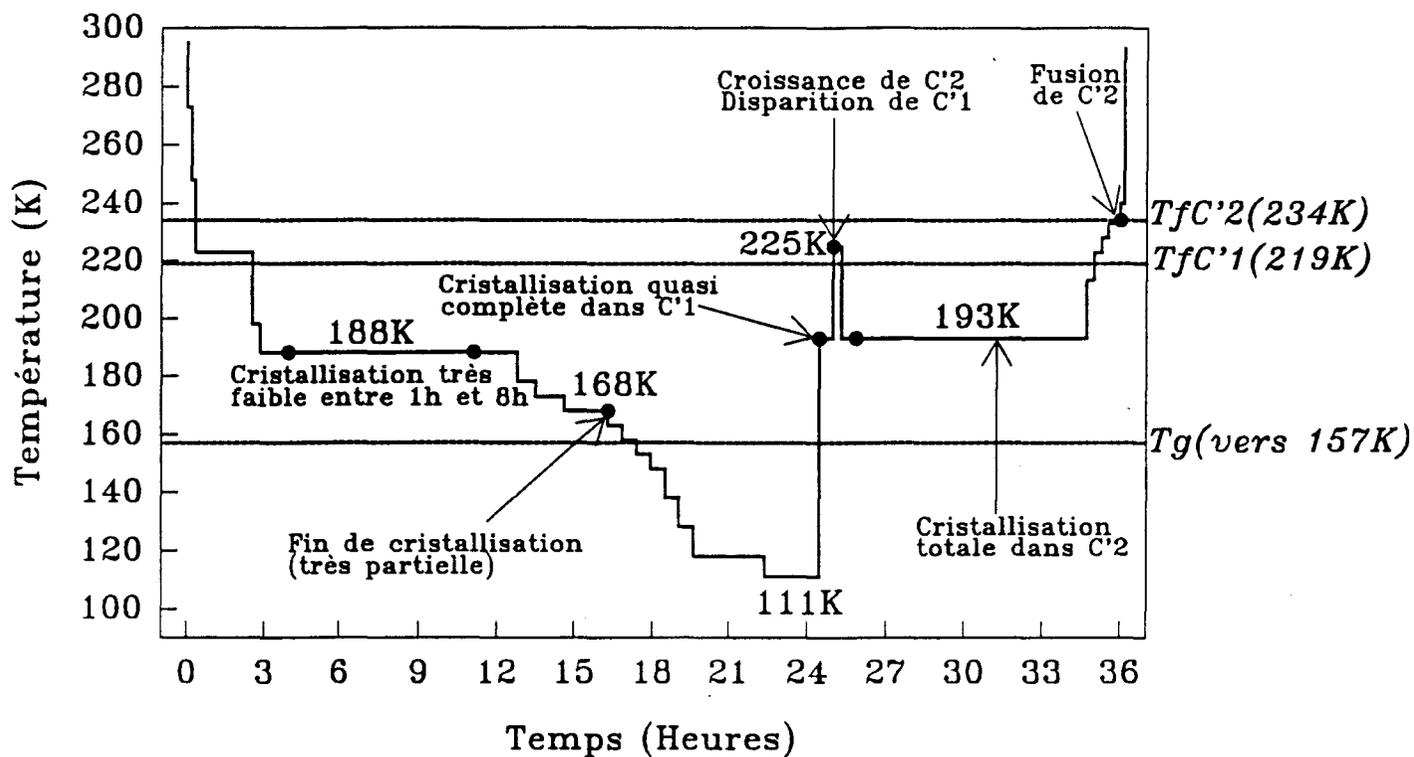
Quelles sont les conditions optimales de nucléation et croissance des deux phases solides? On s'attachera plus particulièrement aux paramètres temps et température.

Quels sont les mécanismes de croissance des deux phases cristallines? En particulier, quel rôle joue les phases liquides métastables, obtenues après réchauffement de la phase vitreuse ou par la fusion de la phase C'1?

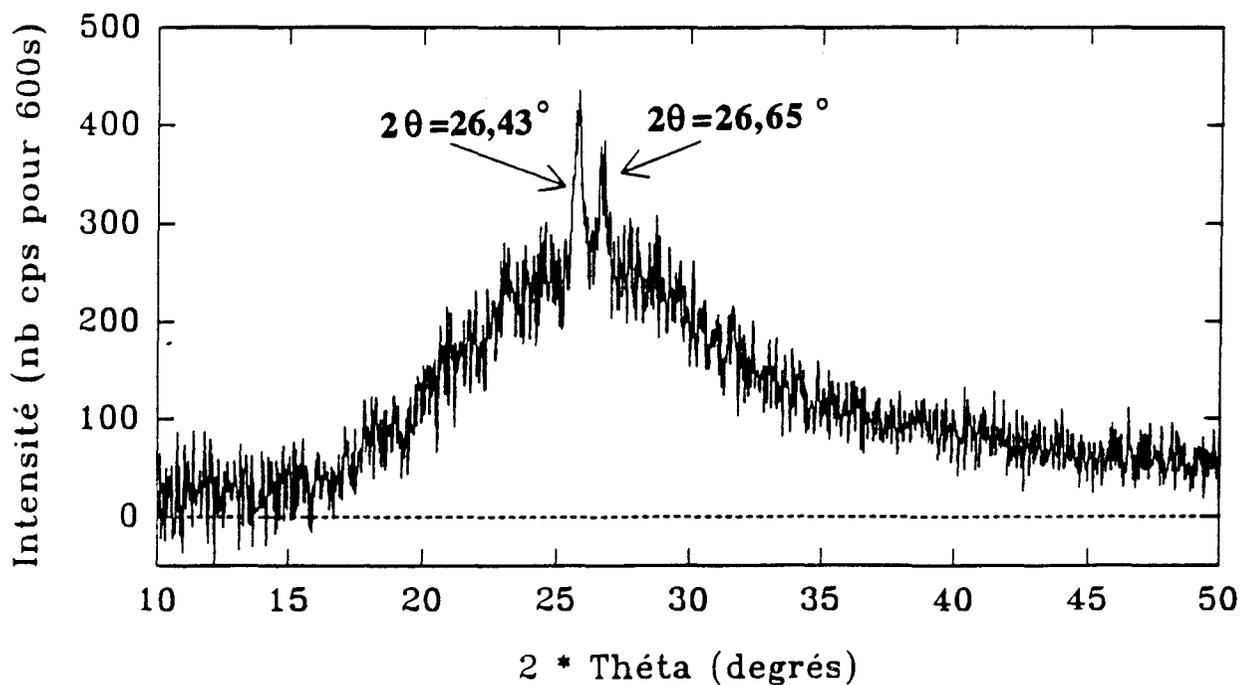
Comment s'effectue la relaxation du système préalablement refroidi dans sa phase liquide métastable? Cette étude a été effectuée par calorimétrie adiabatique avec l'aimable et compétente collaboration du Pr van Miltenburg à Utrecht.

Pour les interprétations, il sera fait référence à une théorie sur les cinétiques de transformation de phase du 1er ordre reportée en annexe A.

L'absence de résultats antérieurs sur ce sujet nous a conduit à effectuer un nombre important d'expériences très diverses et rassemblées dans les annexes B (rayons X) et C (A.E.D.) de ce mémoire. Par souci de clarté, seules les plus significatives seront utilisées et présentées ici.



**Figure V-1:** Diagramme schématique des traitements thermiques effectués dans l'expérience n°1 de diffraction X.



**Figure V-2:** Diagramme de diffusion X après 10 heures d'isotherme à 188 K.

## I) Nucléation et croissance des phases C'1 et C'2

La nucléation est une étape préliminaire à l'apparition de domaines cristallisés. Des amas globulaires sont formés par fluctuations thermiques. Certains atteignent une taille critique favorable à la cristallisation [V-1] [V-2] (cf. annexe A). La cristallisation, continuation du mécanisme de transformation, consiste en la croissance des noyaux supercritiques avec une vitesse qui dépend de la température (cf. annexe A)

Dans le processus de nucléation, la quantité de matière transformée est (très) faible. De ce fait, les techniques expérimentales telles l'A.E.D. et la diffraction des rayons X ne permettent pas une "visualisation" directe de ce mécanisme.

Une méthode indirecte consiste à faire croître les germes à plus haute température jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille "observable". En première approximation, on admettra que la quantité de matière cristallisée est proportionnelle à celle nucléée.

Par contre, la cinétique de croissance dépendante du temps et de la température doit pouvoir être suivie lors des cristallisations par les différentes méthodes expérimentales utilisées.

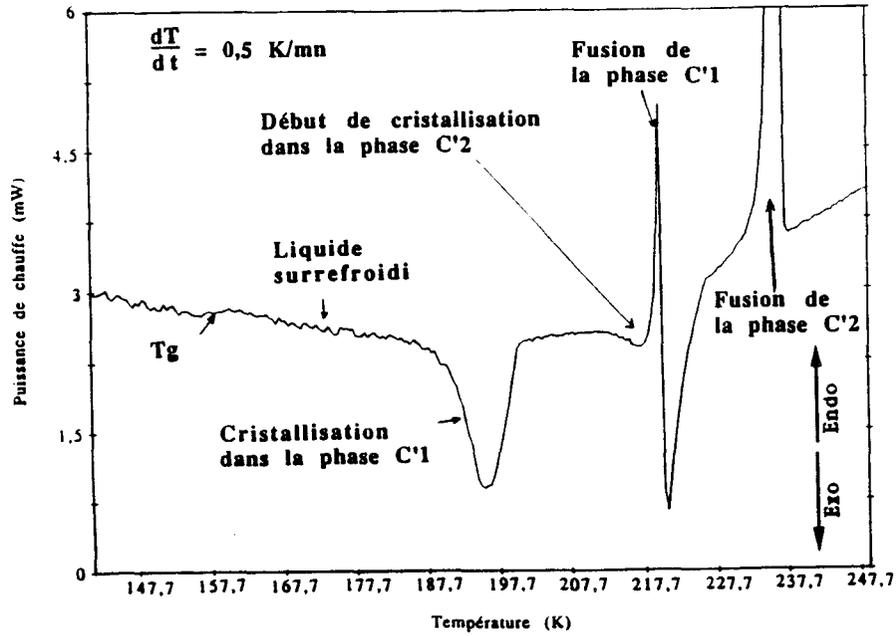
### I-1) Nucléation et croissance au refroidissement

#### I-1-1) Généralités

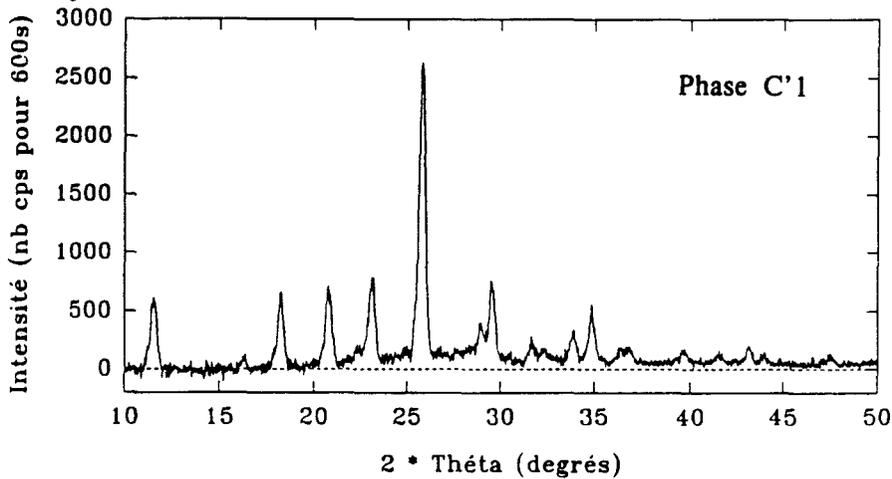
Les différentes expériences en A.E.D. et diffraction X montrent que la croissance des phases C'1 et C'2 est "presque" nulle à la descente en température. Les domaines de nucléation et de cristallisation sont donc disjoints. La croissance des phases cristallines devra donc être effectuée en deux étapes: nucléation à basse température et croissance au réchauffement à plus haute température.

#### I-1-2) Refroidissement lent: phénomènes observés en diffraction X

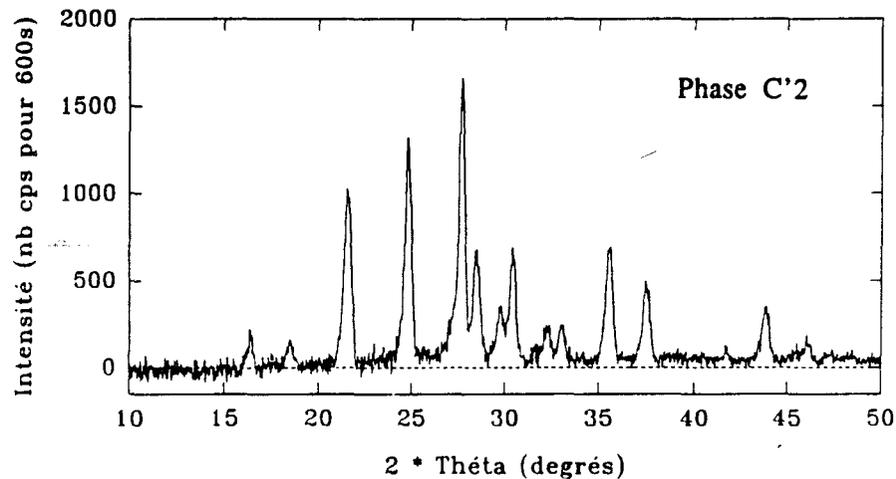
Le traitement thermique est décrit sur la figure V-1. L'évolution du diagramme de diffraction a été observée au détecteur courbe. Après un refroidissement très lent jusqu'à 188 K, deux raies (figure V-2) d'intensités extrêmement faibles "noyées" dans l'anneau de diffusion du liquide apparaissent pendant l'isotherme de 10 heures à cette température.



**Figure V-3:** Thermogramme d'A.E.D. au réchauffement à 0,5 K/mn après un refroidissement à 10 K/mn.



**Figure V-4:** Diagramme de diffraction X de la phase C'1 enregistré à la fin de l'isotherme à 193 K (expérience RX n°1).



**Figure V-5:** Diagramme de diffraction X de la phase C'2 enregistré à la fin de l'isotherme à 225 K (expérience RX n°1).

La raie à  $2\theta = 26,43^\circ$  coïncide avec une raie de la phase C'1 alors que celle à  $2\theta = 26,65^\circ$  n'a jamais été observée dans l'ensemble des autres expériences. De plus, la très faible quantité de matière transformée n'évolue pratiquement pas lors du refroidissement jusqu'à 111 K, en dessous de  $T_g$ . Notons que la raie à  $2\theta = 26,65^\circ$  disparaît à 168 K.

Cette étude devra être reprise.

## **I-2) Croissance de C'1 et C'2 au réchauffement**

### **I-2-1) Domaines de croissance**

Les premières expériences d'A.E.D. au réchauffement lent (figure V-3) montrent clairement que les domaines de croissance de C'1 et C'2 seraient respectivement [188 K - 202 K] et [212 K - 228 K]. Les mesures de diffraction X présentées plus loin confirment ces résultats.

Dans l'expérience de rayons X n°1 présentée plus haut (figure V-1), après le réchauffement rapide à partir de 110 K, on observe les cristallisations quasi-complètes de la phase C'1 à 193 K et celle de C'2 à 225 K. Les diagrammes obtenus sont présentés dans les figures V-4 et V-5.

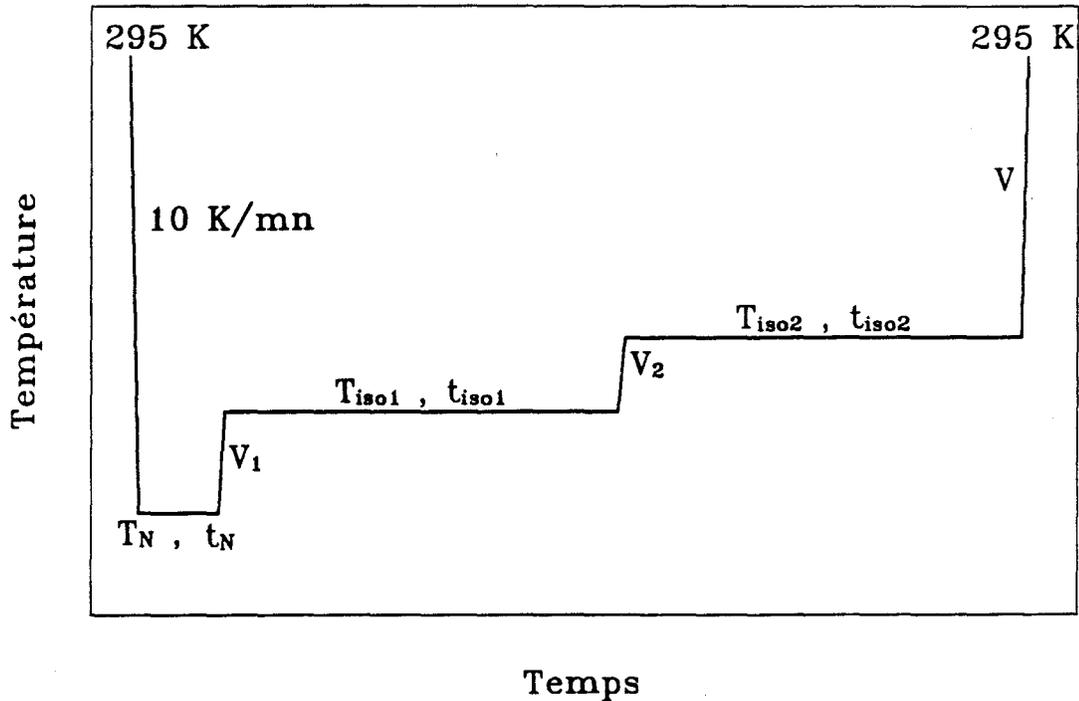
Notons que l'espèce C'1 fond dans le domaine de cristallisation de C'2.

### **I-2-2) Conditions optimales de croissance**

#### **I-2-2-a) Expériences**

Les conditions optimales de croissance ont été estimées à partir de mesures d'A.E.D. (détails en table 6 de l'annexe C). Seules les expériences au réchauffement seront présentées ici. Notons qu'un nouvel échantillon a été utilisé mais sa masse ne diffère que peu de celui préalablement étudié (cf. Chapitre IV § I).

Ces études nécessitent un protocole expérimental comportant plusieurs étapes essentielles que l'on peut résumer de la façon suivante: refroidissement rapide suivi d'un premier recuit pour favoriser les nucléations, puis deux recuits après réchauffement à deux températures différentes pour la croissance des phases C'1 et C'2, et, enfin, un réchauffement jusqu'à fusion complète de l'échantillon. Le diagramme schématique de la figure V-6 donne quelques détails sur les températures, temps de recuit et vitesses adoptées pour ces expériences.



Les traitements thermiques effectués sont donnés ci dessous:

- Refroidissement rapide (10 K/mn) de 295 K à  $T_N$  ( $146 \text{ K} < T_N < 165 \text{ K}$ )
- Recuit pour la nucléation à  $T_N$  pendant un temps  $t_N$  ( $1/2 \text{ h} < t_N < 6 \text{ h}$ )
- Réchauffement à une vitesse  $V_1$  jusqu'à  $T_{iso1}$  ( $184 \text{ K} < T_{iso1} < 215 \text{ K}$ )
- Recuit à  $T_{iso1}$  pendant un temps  $t_{iso1}$  ( $0 \text{ h} < t_{iso1} < 33 \text{ h}$ )
- Réchauffement à une vitesse  $V_2$  jusqu'à  $T_{iso2}$  ( $210 \text{ K} < T_{iso2} < 215 \text{ K}$ )
- Recuit à  $T_{iso2}$  pendant un temps  $t_{iso2}$  ( $1 \text{ h} < t_{iso2} < 24 \text{ h}$ )
- Réchauffement à une vitesse  $V$  jusqu'à une température supérieure à celle de la fusion.

**Figure V-6:** Diagramme schématisique du protocole expérimental adopté pour l'étude des conditions optimales de croissance de C'1 et de C'2.

### I-2-2-b) Les résultats

- Comme prévu, la nucléation des deux phases n'est pas observable (ici par A.E.D.) en isotherme lors du premier recuit.

- Pendant les isothermes de croissance, les thermogrammes sont difficilement exploitables. L'étalement des "accidents" thermiques marquent qualitativement une ou plusieurs transformations très lentes avec des échanges thermiques très faibles. Une illustration de ces difficultés est présentée sur la figure V-7. Une étude directe des processus de cristallisation de C'1 et C'2 en fonction du temps et de la température devient alors illusoire.

- Les quantités de matière cristallisée dans C'1 et C'2 ont donc été évaluées à partir de leurs enthalpies de fusion dont on connaît les valeurs pour les transformations supposées complètes:  $\Delta H_f(C'1) = 153 \text{ J/g}$ ,  $\Delta H_f(C'2) = 245 \text{ J/g}$  (cf. Chapitre IV - § I).

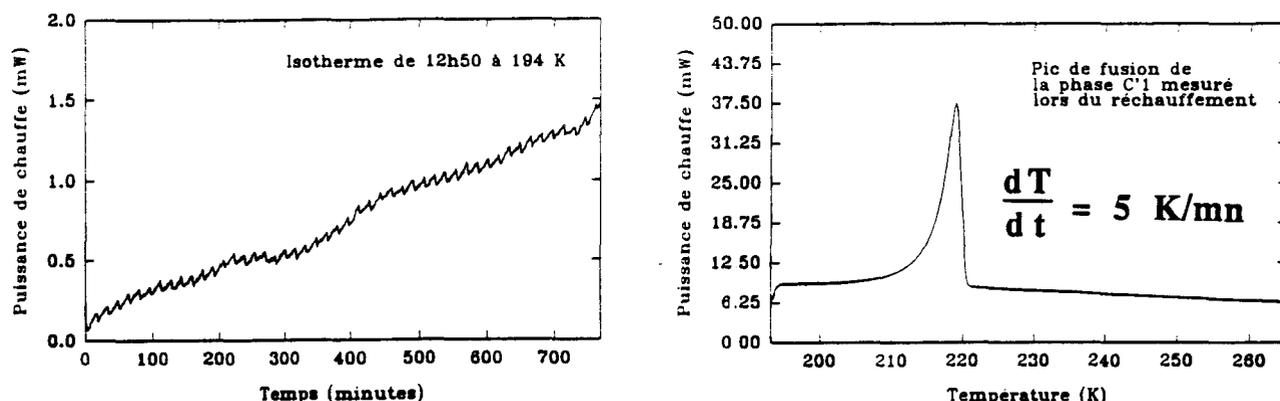
Malgré le manque de systématique dans les expériences, on peut dégager les points essentiels suivants:

\* Les vitesses et taux de cristallisation de C'1 et de C'2 dépendent évidemment des paramètres température et temps de nucléation et de cristallisation sans compter les vitesses de réchauffement intermédiaires. L'influence de ces différents paramètres couplés est difficile à maîtriser et à analyser. Une telle étude nécessite un nombre très important d'expériences de longues durées.

\* De plus, les processus de croissance doivent démarrer après un temps d'incubation relativement long et variable en fonction des traitements thermiques. En A.E.D., il est alors très difficile d'estimer le temps nécessaire à une transformation complète ou non.

\* Selon les conditions de traitement thermique, la cristallisation de C'1 est souvent partielle. Elle devient quasi-complète lors de "très" longs recuits à une température proche de 196 K après une période de nucléation aux alentours de 160 K.

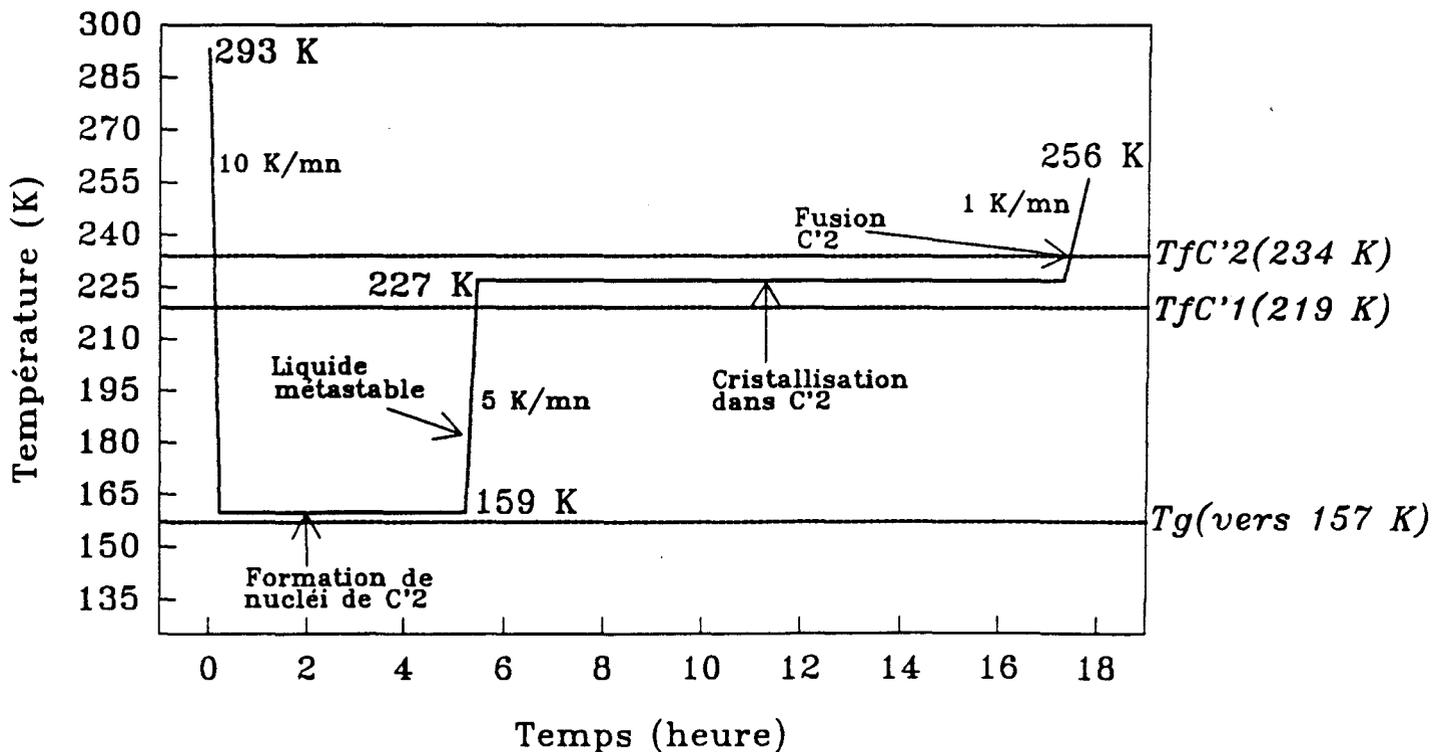
\* La cristallisation partielle (70%) de la phase C'2 a été observée uniquement lors d'un recuit également long à 215 K près de la fusion de C'1. Aucune cristallisation notable n'a été observée à une température inférieure. Cette étude est rendue délicate par la présence de la phase C'1 qui influence certainement la vitesse de cristallisation de C'2.



**Figure V-7: Thermogrammes d'A.E.D. enregistrés:**

- en isotherme (12h40) à 194 K après un recuit de 30 mn à 164 K.
- au réchauffement à 5 K/mn de 194 K à 273 K.

On observe un étalement de la cristallisation dans C'1 pendant l'isotherme. Au réchauffement, un pic de fusion de C'1 est observé avec une enthalpie de 117,7 J/g.



**Figure V-8: Diagramme schématique des traitements thermiques effectués pour mettre en évidence la formation de noyaux de C'2 à basse température.**

\* La cristallisation de la phase C'2 à une température supérieure à la fusion de la phase C'1 fait actuellement l'objet d'une étude approfondie menée en collaboration avec nos collègues lyonnais [V-3]. La croissance de C'2 dépend de sa nucléation. Nous aborderons ce sujet par la suite.

Finalement, cette étude, quoique instructive, ne permet pas d'affiner parfaitement les domaines de température optimums pour la croissance des phases C'1 et C'2 que l'on peut néanmoins fixer entre 193 K et 200 K pour la phase C'1 et au dessus de 215 K jusqu'à 228 K pour la phase C'2.

### I-3) Nucléation de C'1 et C'2

#### I-3-1) Domaine de nucléation

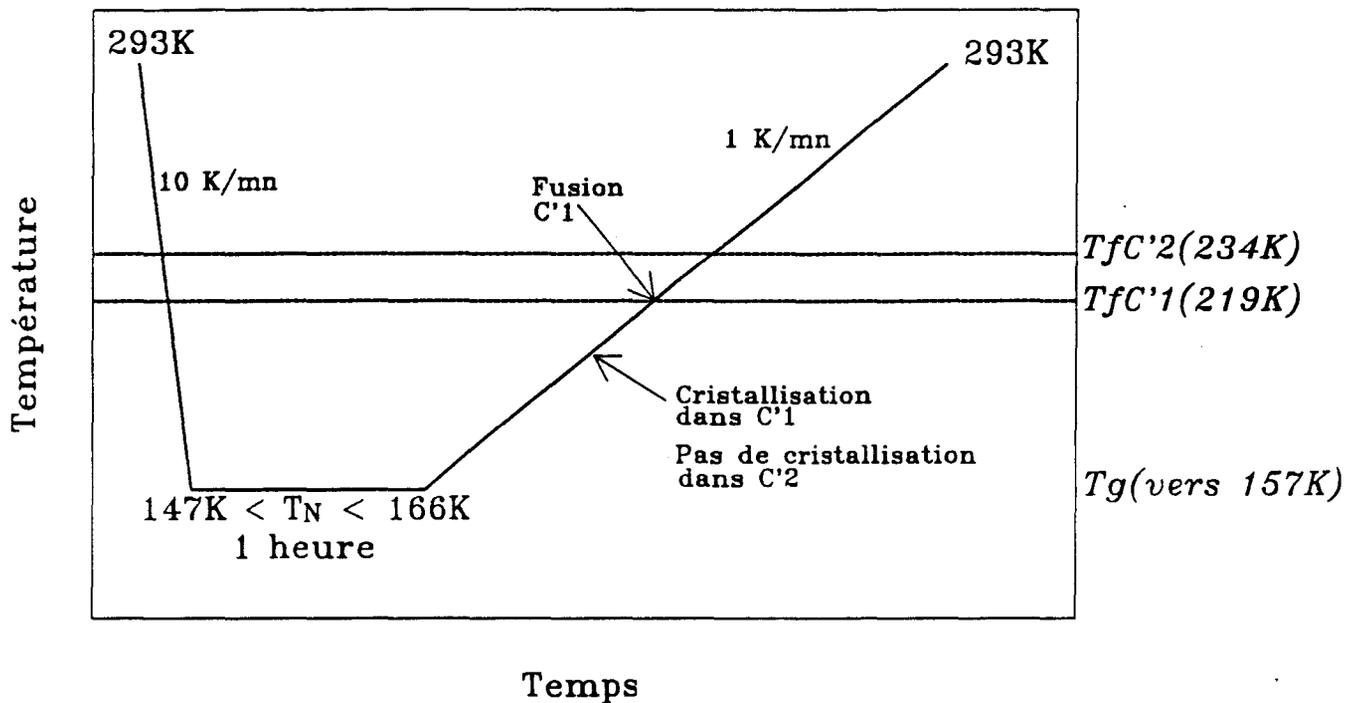
On sait déjà que la phase C'1 doit nucléer à basse température pour croître vers 200 K.

Cependant, il fallait montrer que la croissance de la phase C'2 était favorisée par sa nucléation à basse température.

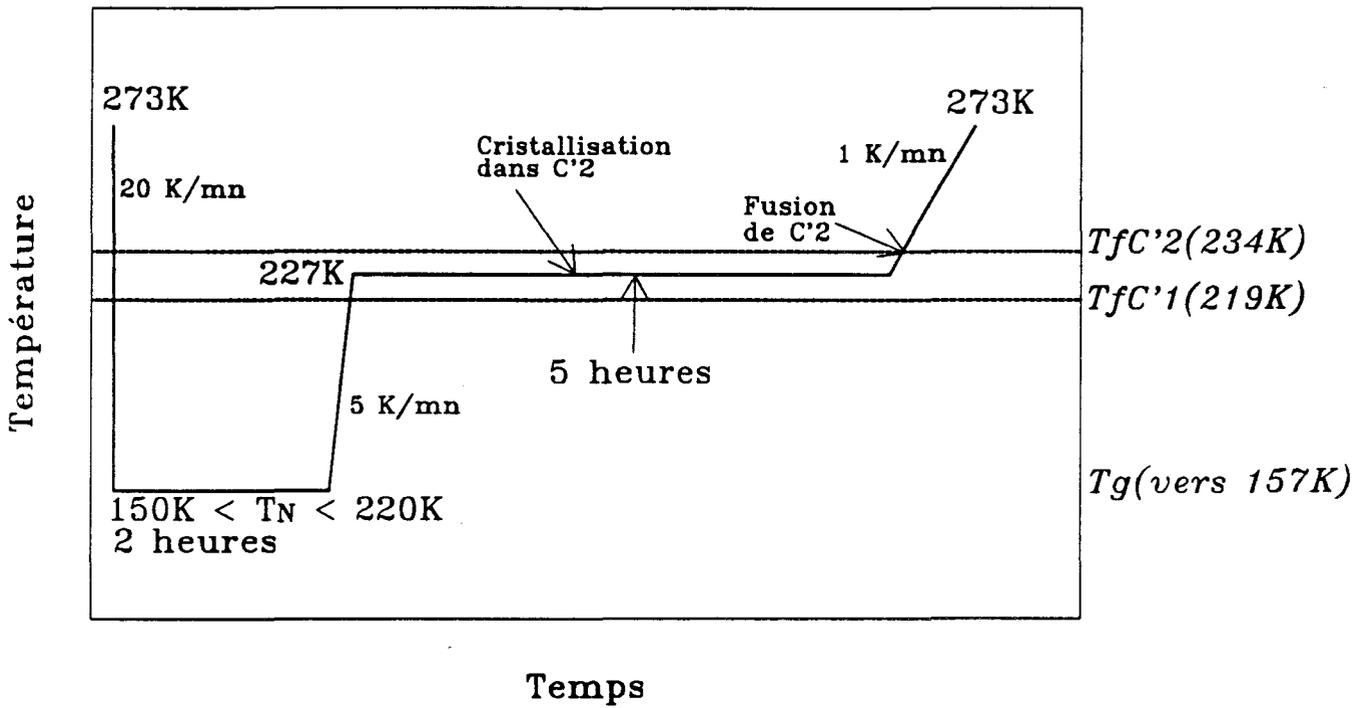
L'expérience en A.E.D. dont les traitements thermiques sont schématisés sur la figure V-8 confirme cette hypothèse. La nucléation a été effectuée à 160 K pendant 5h. Un réchauffement rapide jusqu'à 227 K permet d'occulter la cristallisation dans la phase C'1, ce qui est confirmé par l'absence de fusion à 219 K. La cristallisation quasi-complète de la phase C'2 pendant une isotherme de 12h à 227 K a été mesurée à partir de l'enthalpie de fusion (annexe C, table 5, exp n°2).

Cette hypothèse n'exclut pas une transformation directe de C'1 vers C'2 dont nous discuterons plus tard.

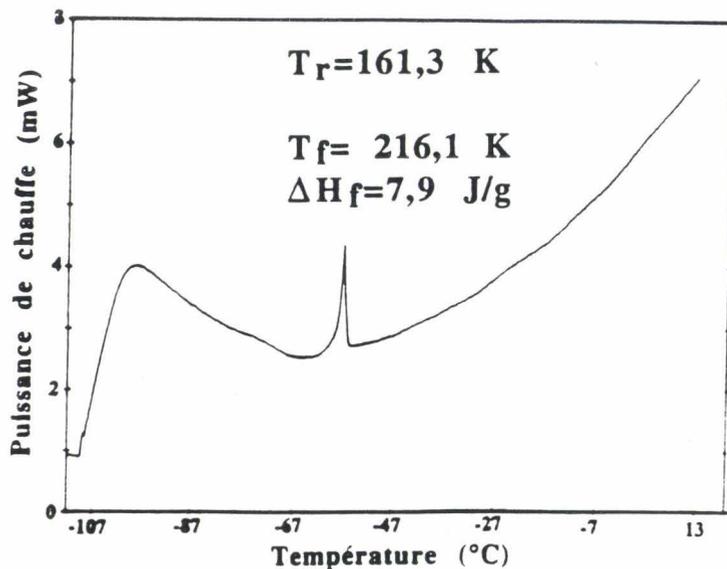
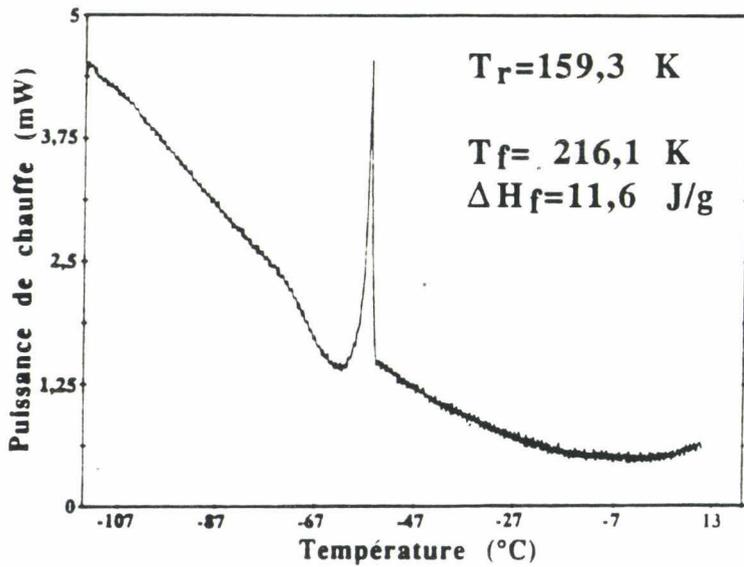
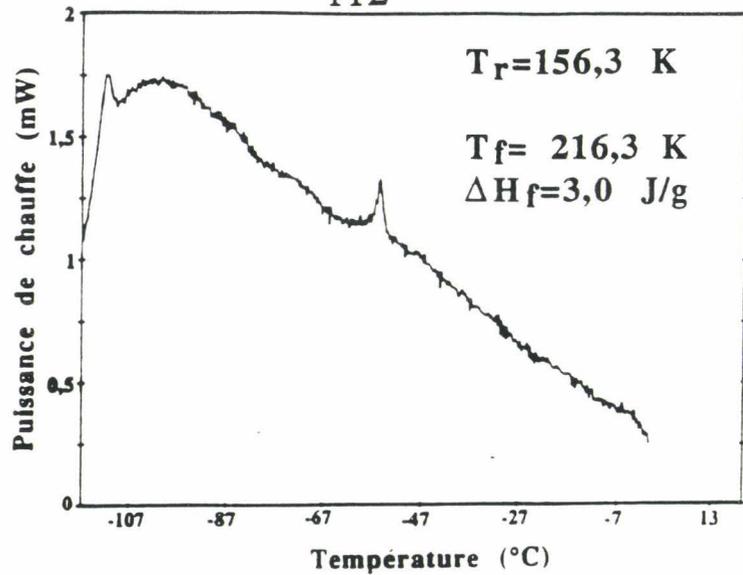
Compte tenu des analyses précédentes, les domaines de température de nucléation des phases C'1 et éventuellement C'2 sont situés en dessous de 188 K. On devra admettre que le processus de nucléation est très faible en dessous d'une température proche de  $T_g$ . Les températures où la vitesse de nucléation de ces phases solides est non nulle devraient donc être comprises entre 150 K et 188 K.



**Figure V-9-a: Traitements thermiques effectués pour la détermination des conditions optimales de nucléation de C'1.**



**Figure V-9-b:** *Traitements thermiques effectués pour la détermination des conditions optimales de nucléation de C'2.*



**Figure V-10:** *Thermogrammes d'A.E.D. enregistrés au réchauffement à 1K/mn après un recuit d'une heure pour différentes température de nucléation.*

### I-3-2) Températures optimales de nucléation de C'1 et C'2

Les vitesses de nucléation en fonction de la température ont été étudiées à partir d'un ensemble d'expériences où seule la température de nucléation est variable. Ces différents traitements thermiques sont schématisés sur les figures V-9-a et V-9-b.

#### I-3-2-a) Nucléation de C'1

Sur la figure V-10 sont reportés les thermogrammes mesurés au réchauffement à 1 °/mn jusqu'à la fusion complète et après un recuit d'une heure respectivement à 156,3 K, 159,3 K et 161,3 K. Tous les résultats numériques sont donnés dans la table 4 de l'annexe C.

Pour les températures extrêmes de nucléation 147 K et 166 K, aucun évènement thermique n'est observé lors de la remontée.

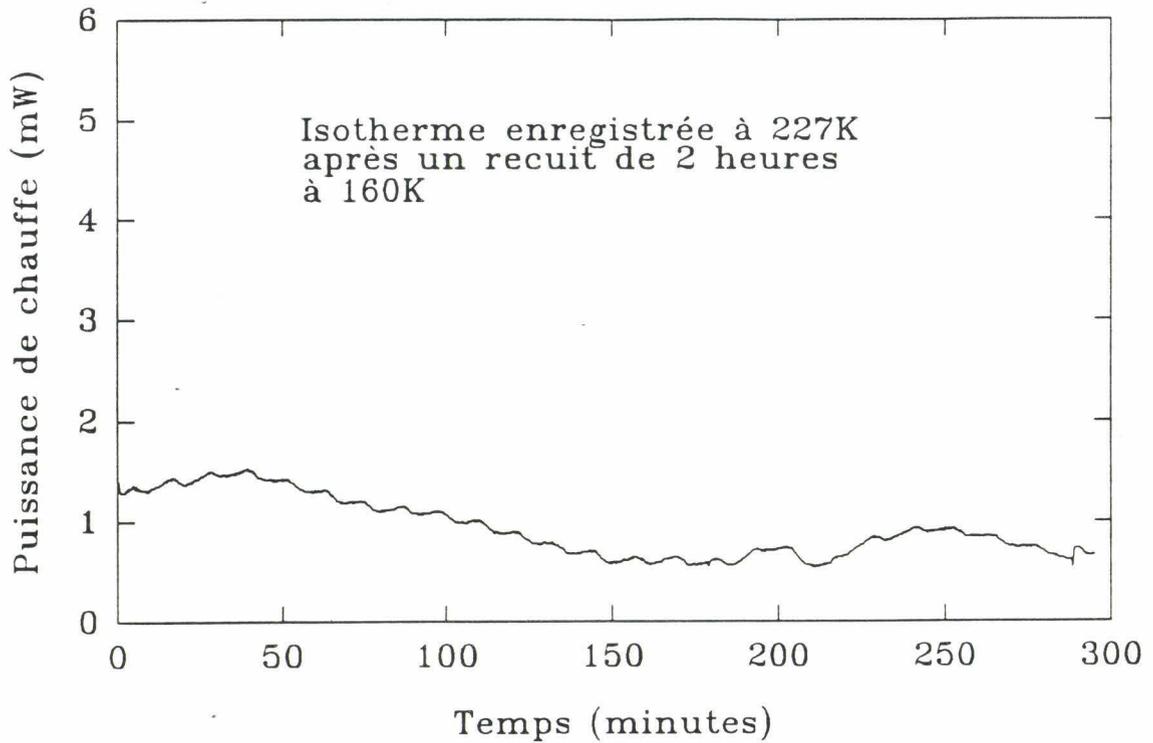
Dans les 3 autres cas (156 K, 159 K et 161 K), on remarque toujours un "creux" exothermique très étalé suivi d'un pic endothermique vers 216 K qui correspond à la fusion de C'1. La cristallisation de C'1 est maximum pour une nucléation effectuée à 159 K.

Mais, quelque soit la température de recuit, le taux de cristallisation de C'1 est (très) faible (10% au maximum). Le nombre de germes formés à basse température pendant le recuit d'une heure est probablement très petit. De plus, la vitesse de réchauffement continu est relativement élevée (1 K/mn) et ne permet pas la croissance optimale des noyaux de C'1. En effet, le système "traverse" le domaine propice à la cristallisation de C'1 [188 K - 202 K] en un temps probablement trop court (15 mn).

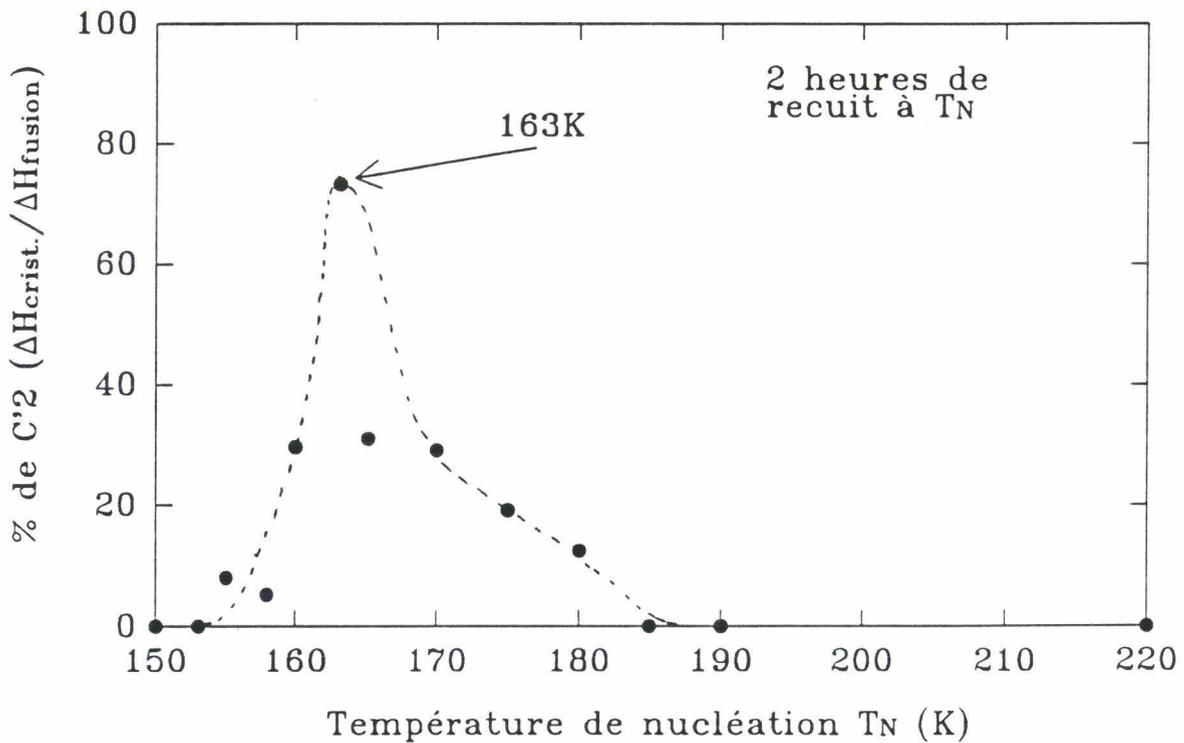
Remarque: Pour des traitements thermiques de même type, les quantités de matière transformées ainsi que la température de fusion de C'1 sont plus faibles dans la série d'expériences décrites ici par rapport à celles présentées précédemment (cf. Chapitre IV et table 3 de l'annexe C).

L'échantillon utilisé ici est différent de celui étudié précédemment (cf. Chapitre IV, § I) et les différences observées proviennent peut être:

- d'une légère différence de composition de l'échantillon, par exemple par le pourcentage en eau.
- de la pureté du composé étudié.
- de la présence d'une faible quantité d'azote gazeux dans le liquide, etc...



**Figure V-11:** Thermogramme d'A.E.D. enregistré en isotherme à 227 K après un recuit de 2 heures à 160 K.



**Figure V-12:** Evolution du taux de cristallisation dans C'2 en fonction de la température de nucléation.

Les différences observées se situent donc principalement au niveau des temps nécessaires aux transformations donc à l'aspect cinétique. Pourtant les caractéristiques essentielles de ces phénomènes ne sont pas altérées

### II-3-2-b) Nucléation de C'2

Dans les expériences citées précédemment, aucune fusion de C'2 n'a été observée. Rappelons que la cristallisation même partielle de C'1 était "permise" et qu'aucune isotherme de "cristallisation" de C'2 n'a été effectuée. Ceci ne permet pas de conclure à l'absence de nucléation de C'2 pendant le recuit d'une heure à basse température.

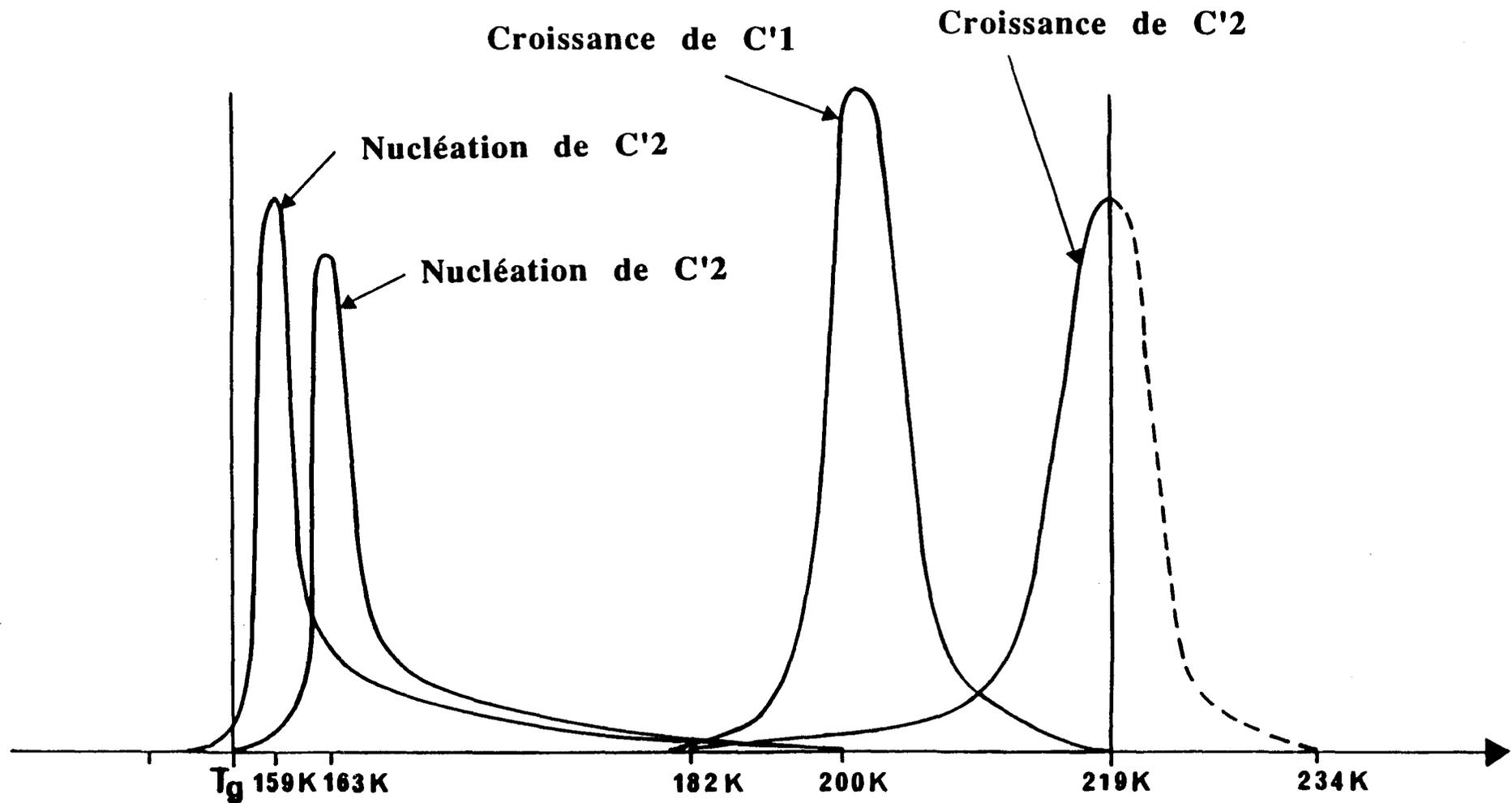
Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- \* La vitesse de nucléation est trop faible dans le domaine de température exploré (147 K à 166 K).
- \* Le temps de recuit dans le domaine de nucléation est trop faible.
- \* La vitesse de réchauffement est trop rapide pour que les noyaux éventuellement formés puissent se développer.

Pour aller plus loin, et comme on ne connaît pas l'influence de la présence de la phase C'1 même partielle sur la croissance de C'2, nous avons donc choisi d'éliminer ce paramètre. Pour les expériences présentées ci-dessous, la cristallisation de C'1 a été occultée par un réchauffement "trop" rapide (5 K/mn) jusqu'à une température supérieure à sa fusion (figure V-9-b). Différentes températures de nucléation de C'2 ont été choisies entre 150 K et 220 K. Le temps de croissance de C'2 à 227 K a été fixé à 5 h. La fusion est observée vers 233 K. Tous les résultats numériques sont rassemblés dans la table 5 de l'annexe C (exp. n° 4 à 16).

Comme déjà observé au préalable, le thermogramme enregistré à 227 K (figure V-11) est ininterprétable du fait de l'étalement des phénomènes.

La quantité de matière transformée n'est donc mesurable qu'à sa fusion par la détermination de l'enthalpie lors du réchauffement à 1 K/mn. Comme précédemment, on admettra qu'elle est proportionnelle à la quantité de nucléi C'2. Ces expériences confirment que le domaine de température, où la nucléation de C'2 est non nulle, se situe entre 155 K et 185 K avec une température optimale à 163 K (figure V-12). Nous noterons néanmoins que la cristallisation de C'2 n'est pas complète (maximum à 75%). On peut supposer que le temps de nucléation à 163 K ou (et) celui de cristallisation à 227 K sont légèrement trop courts pour la transformation complète. S'il en était besoin, des expériences complémentaires où ces deux paramètres varieraient, permettraient de préciser leurs valeurs optimales.



**Figure V-13:** Diagramme schématique des vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la température.

#### **I-4) Diagramme schématique-Commentaires**

Nos expériences exploratoires d'A.E.D. et de diffraction des rayons X montrent que la croissance des phases C'1 et C'2 nécessite la formation de nucléi à basse température dans le liquide métastable, puis, un réchauffement.

Les conditions optimales de nucléation et croissance des deux phases ont pu être estimées. Un diagramme schématique des vitesses de nucléation et croissance est proposé sur la figure V-13.

Les domaines, en température, de nucléation et de croissance sont disjoints. L'étude des transformations de phase ne peut donc être envisagée qu'au réchauffement.

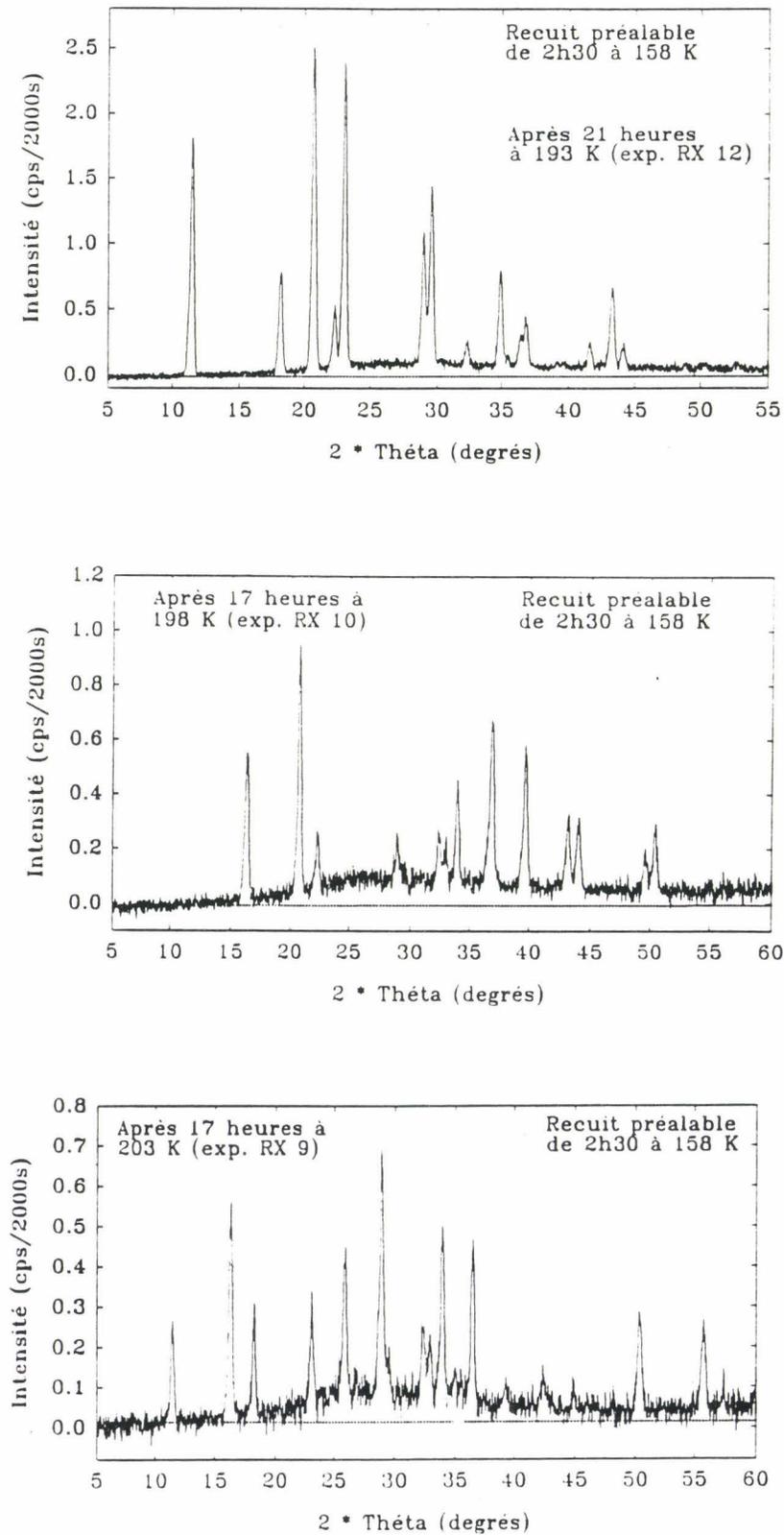
Nos résultats et ceux issus d'études menées à Lyon par calorimétrie et absorptiométrie optique ont montré que, pour des durées de nucléation longues, les noyaux de C'1 et C'2 peuvent coexister (exemple à 160 K). Pour les temps beaucoup plus longs, les noyaux de C'1 disparaîtraient au profit de ceux de C'2 [V-3] [V-4]. Des études complémentaires en A.E.D. sont actuellement en cours au laboratoire sur ce sujet.

L'étude de la croissance de la phase C'2 au dessus de la température de fusion de la phase C'1 est difficile. Elle dépend de la constitution du système avant le passage de cette fusion. Ce dernier aspect de la croissance sera détaillé dans le paragraphe suivant. En l'absence de résultats définitifs, la courbe de la vitesse de croissance de C'2 au dessus de  $T=219$  K a été tracée en pointillés sur la figure V-13.

Les temps nécessaires à la nucléation et à la croissance, même partielle, sont de l'ordre de plusieurs heures. Ils dépendent probablement très fortement de l'échantillon, en particulier de sa forme et sa masse (voir § II-2-3). La forme des courbes représentatives des vitesses et leurs amplitudes relatives n'ont donc pu être déterminées précisément.

Ce travail a néanmoins permis de mieux définir les traitements thermiques et des expériences complémentaires en A.E.D. sont en cours.

Nous envisageons également des études complémentaires des processus de nucléation et de croissance à l'aide d'autres techniques telles que la microscopie optique et la diffusion des rayons X aux petits angles.



**Figure V-14:** Diagrammes de diffraction X de la phase C'1 à différentes températures. Cristallisation partielle dans C'1.

## II) Mécanismes de croissance de C'1 et C'2

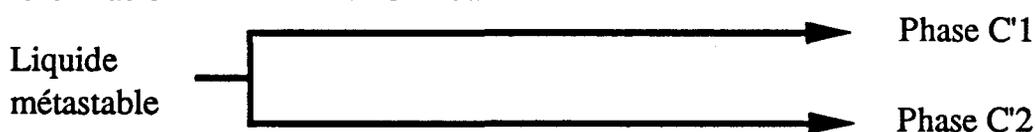
Les études précédentes ne permettent pas de conclure sur les mécanismes de transformation vers les deux phases solides. Nous tenterons ici de montrer l'influence du liquide métastable sur les processus de cristallisation de C'1 et C'2, et, sur celui de la transformation "directe" de C'1 vers C'2. En fonction des traitements thermiques et du temps, on peut donc envisager trois mécanismes principaux qui sont présentés ci-dessous.

- 1) Transformation du liquide métastable dans la phase C'1 puis dans C'2.



Compte tenu des traitements thermiques que nous avons effectués, cette hypothèse est peu probable. En effet, la transformation complète du liquide métastable dans la phase C'1 n'a jamais été observée que ce soit en A.E.D. ou par diffraction des rayons X où l'on observe un anneau de diffusion typique d'un liquide (figure V-14). De plus la formation de noyaux de C'2 dans le liquide métastable permet d'écarter cette transformation complète et directe de C'1 vers C'2.

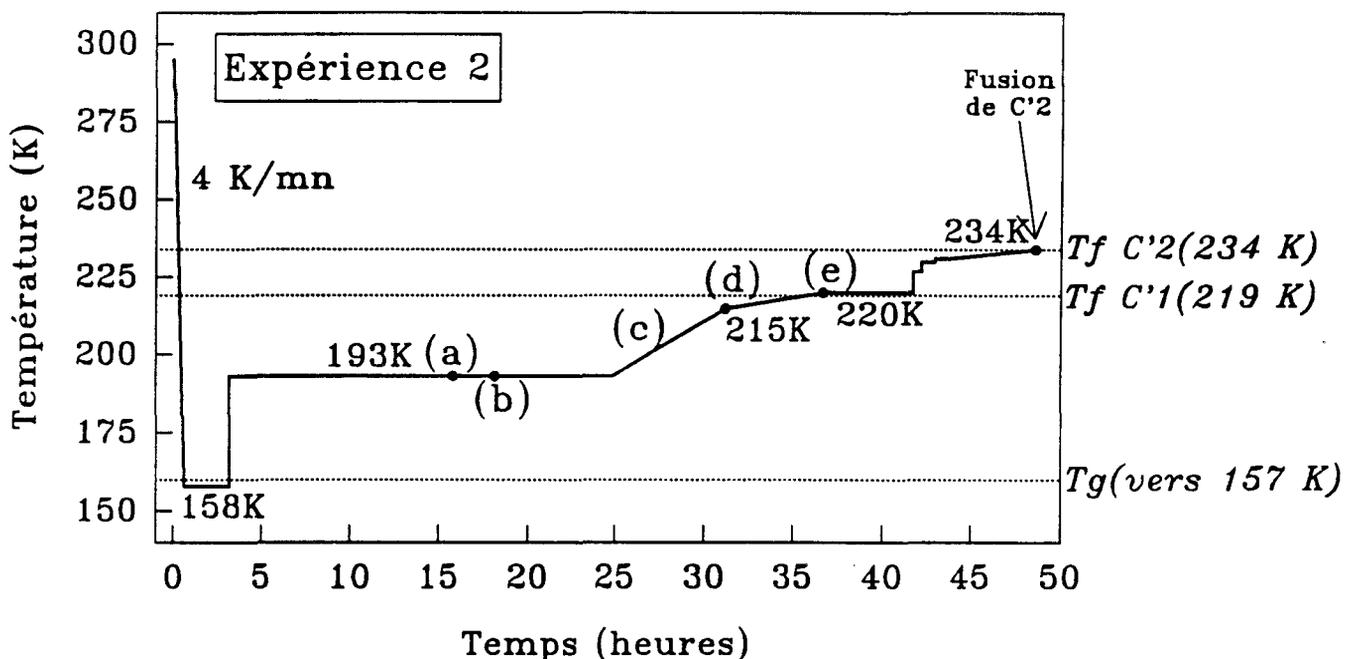
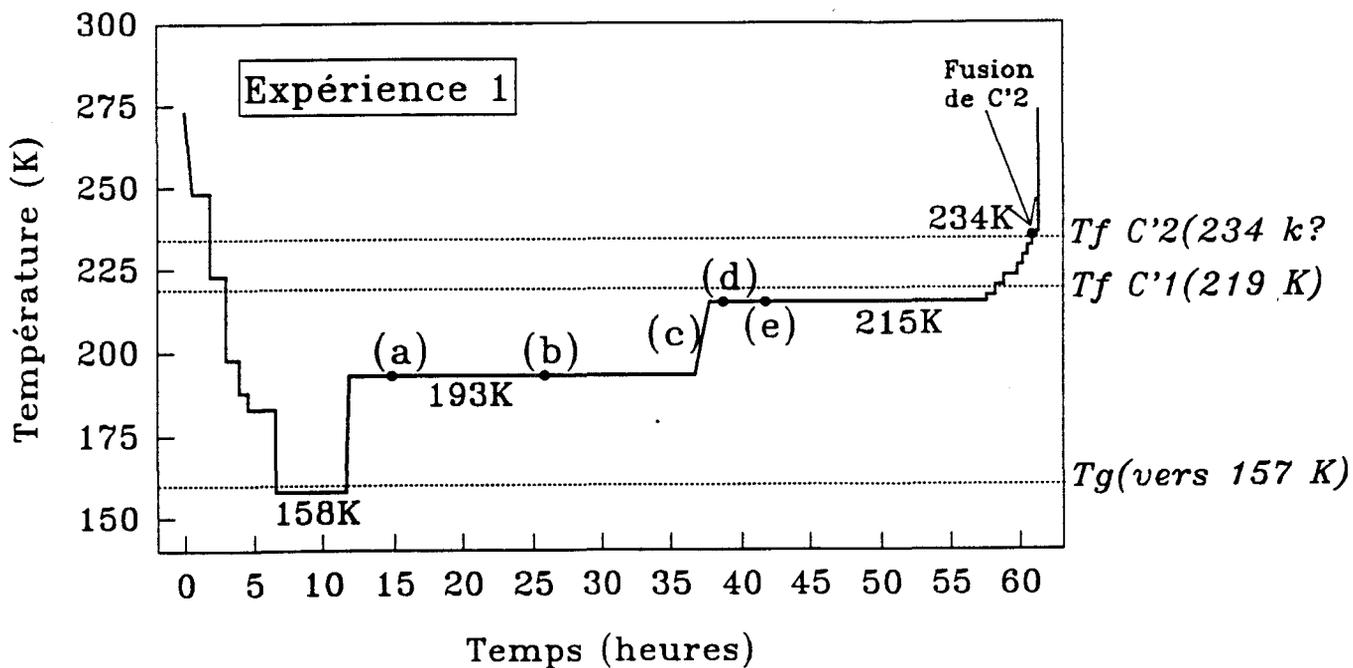
- 2) Croissance de C'1 et C'2 à partir du liquide métastable sans possibilité de transformation directe de C'1 dans C'2.



- 3) Croissance de C'1 et C'2 à partir du liquide métastable avec possibilité de transformation directe de C'1 dans C'2.



Cette étude nécessitait une vue plus microscopique que la diffraction apporte par l'analyse des raies attribuables aux deux phases cristallines. La mesure de l'intensité des raies en fonction de la température et du temps est a priori, caractéristique de la proportion de matière transformée. Par contre l'analyse de l'anneau de diffusion est plus délicate mais marque néanmoins qualitativement la présence ou non de liquide métastable. L'étude des "liquides" nécessitera d'autres expériences et une collaboration étroite avec des spécialistes de la question.



Pour les deux expériences

- point (a) : début de cristallisation dans C'1
- point (b) : saturation de la cristallisation dans C'1
- point (c) : début de disparition de C'1
- point (d) : début de cristallisation dans C'2
- point (e) : fin de cristallisation dans C'2 et disparition complète de C'1

**Figure V-15:** Description schématique des différents traitements thermiques réalisés pour l'étude de la cinétique de transformation dans C'1 à 193 K.

Nous envisagerons ci-dessous, les deux mécanismes suivants: la croissance de C'1 à partir du liquide métastable et la transformation vers C'2.

## II-1) Transformation du liquide métastable dans C'1

### II-1-1) Etudes en isotherme à 193 K

#### II-1-1-a) Description des expériences

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que le domaine de température où la nucléation de la phase C'1 est la plus favorable correspond à  $147 \text{ K} < T < 166 \text{ K}$ .

Nous avons étudié plus en détail, ce processus de nucléation par diffraction des rayons X en opérant de la manière suivante :

- L'échantillon est tout d'abord amené dans le domaine de température où la nucléation est la plus favorable. Le produit subit un vieillissement isotherme de durée  $t_i$ .

- Il est ensuite réchauffé à une température supérieure  $T_{\text{finale}}=193 \text{ K}$  qui se situe, comme montré précédemment (§ I-3-2-a), dans le domaine de température favorable à la croissance des germes éventuellement faits à basse température.

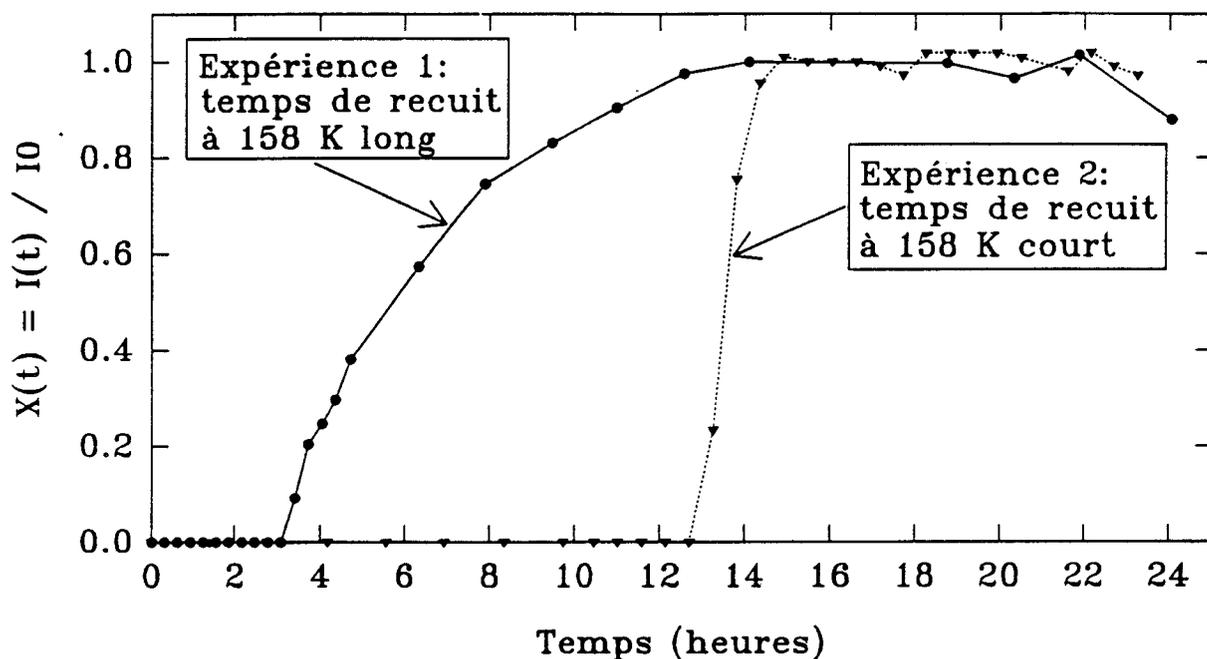
Ces différentes étapes sont suivies en temps réel par diffraction des rayons X.

Des diagrammes schématiques des traitements thermiques des deux expériences sont présentés sur la figure V-15. Les détails sont reportés en annexe B (exp. RX n°16 et 12).

Les observations expérimentales peuvent se résumer de la manière suivante :

\* A 158 K, pendant le traitement isotherme, et quelque soit la durée  $t_i$  de vieillissement, on observe aucune modification du diagramme de diffusion X.

\* A 193 K, après réchauffage, on observe par contre une évolution du diagramme correspondant à l'apparition des raies caractéristiques de la phase C'1 (figure V-16). L'augmentation d'intensité du pic de Bragg apparaît



**Figure V-16:** Evolution en fonction du temps de l'intensité intégrée d'une raie de diffraction de C'1 ( $2\theta=20,65^\circ$ ), rapportée à celle obtenue à saturation ( $I_0$ )  $T = 193$  K.

avec un retard de plusieurs heures mais toujours de manière brutale. Comme on le voit sur la figure, la cinétique d'évolution dépend fortement de la durée de vieillissement à basse température. On peut remarquer que la durée de vieillissement influe, d'une part, sur la période d'incubation  $\tau'$ , et, d'autre part, la forme de la courbe de croissance.

Pour  $t_j=2h30$  :

- La durée d'incubation  $\tau'$  est longue ( $\tau'=12$  h).
- Le temps de montée ultérieure est court et de l'ordre de deux heures, ce qui donne à la courbe une allure de créneau.

Par contre, pour un vieillissement plus long ( $t_j=5$  h) :

- La durée d'incubation à 193 K est nettement plus courte ( $\tau'=3$  h).
- Bien que le déclenchement de l'évolution soit toujours très brutal, l'évolution ultérieure est beaucoup plus douce, la saturation n'étant atteinte qu'après un vieillissement total de 14 h à 193 K.

#### II-1-1-b) Analyse et discussion

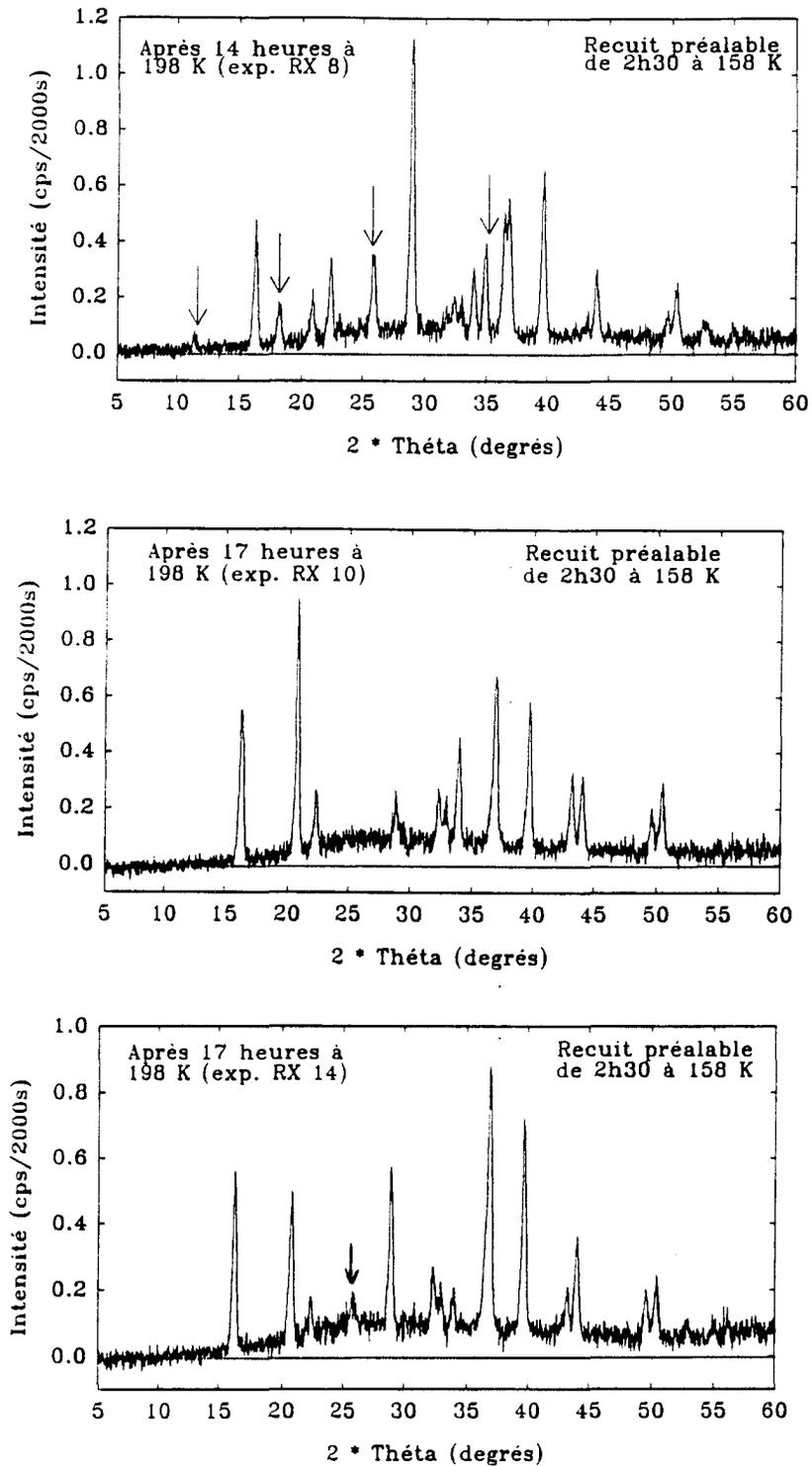
Les évolutions temporelles de la fraction transformée, directement proportionnelle à l'intensité intégrée d'une raie de la nouvelle phase, sont souvent ajustables sur des lois de type "Avrami" [V-5] [V-7] [V-8] (cf. annexe A) :

$$X(t) = \frac{I(t)}{I_0} = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau'} \right)^\beta \right\} \quad \text{avec } 1 < \beta < 4$$

L'allure de ces courbes est sigmoïdale, d'autant plus symétrique par rapport au point de demi-transformation que l'exposant est élevé.

De telles lois sont attendues quand on a affaire à un mécanisme de nucléation-croissance ou de croissance seule à partir de germes préexistants. Toutefois, on doit se placer à la limite thermodynamique, c'est-à-dire que l'échantillon étudié contient un nombre important de grains en transformation.

Dans notre cas, la simple observation de l'allure des courbes de croissance montre que celles-ci ne développent pas un profil sigmoïdal. L'évolution démarre brutalement après une période d'incubation pendant laquelle aucune intensité n'est détectable.



**Figure V-17:** Diagrammes de diffraction X de C'I enregistrés en fin d'isotherme à 198 K avec des traitements thermiques identiques:

- descente de 295 K à 158 K à 3 K/mn
- recuit de 2h30 à 158 K
- remontée de 158 K à 198 K à 5 K/mn

Les raies de diffraction non communes aux trois diagrammes sont marquées d'une flèche.

Par ailleurs, ces courbes ne sont pas superposables par un changement d'échelle. Elles ne peuvent donc être expliquées dans leur globalité par un mécanisme de nucléation-croissance ou de croissance seule où l'observation résulte d'une moyenne sur un nombre suffisant de grains.

Cette remarque est confirmée par la série de diagrammes de diffraction X réalisés sur un même échantillon après le même traitement thermique :  $T_i=158$  K,  $t_i=2h30$ ,  $T_{final}=198$  K (figure V-17).

On peut constater la présence de pics de la phase C'1, mais, la rotation de l'échantillon est inefficace pour moyenner correctement les diagrammes de diffraction X qui présentent des développements relatifs non reproductibles des différentes raies. Cela témoigne de la présence d'un nombre limité de grains qui entraîne l'existence de directions privilégiées.

Ces observations nous amènent à proposer une autre interprétation qui tient compte du faible nombre de grains et semble pouvoir expliquer les différences d'allure des courbes (1) et (2) (figure V-16):

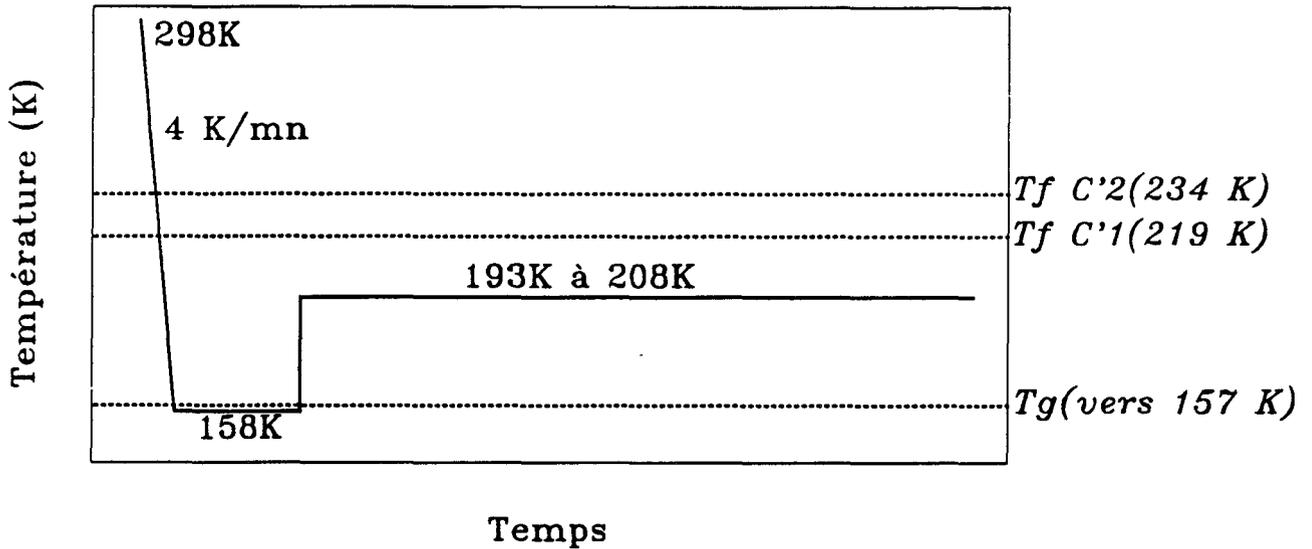
\* La nucléation n'a lieu qu'à basse température (158 K) et l'on observe la croissance à 193 K des grains.

\* Le nombre de grains nucléés pendant le vieillissement à basse température est très faible mais plus important après le recuit le plus long à 158 K.

\* Dans notre expérience de diffraction X, seule une partie de l'échantillon est éclairée par le faisceau de rayons X incident.

De sorte que, dans le cas d'un vieillissement à basse température peu prolongé, un nombre très limité de noyaux est formé dans l'échantillon, mais, loin de la fenêtre d'observation. La courbe (2) correspond alors au développement du front de croissance issu d'un de ces germes qui traverse la fenêtre d'observation en deux heures environs après un parcours de 12 heures.

Dans le cas d'un traitement isotherme à basse température plus prolongé, on est amené à admettre qu'un nombre plus important de noyaux s'est développé. Il existe par conséquent une probabilité plus grande de



198K: 14h d'isotherme (exp. RX 8)  
 203K: 17h d'isotherme (exp. RX 9)  
 198K: 17h d'isotherme (exp. RX 10)  
 208K: 13h30 d'isotherme (exp. RX 11)  
 193K: 21h d'isotherme (exp. RX 12)  
 200K: 15h30 d'isotherme (exp. RX 13)  
 198K: 17h d'isotherme (exp. RX 14)  
 198K: 41h15 d'isotherme (exp. RX 15)

**Figure V-18: Traitements thermiques effectués pour l'étude du temps d'incubation en fonction de la température.**

Exp. RX n°	Température de croissance (K)	Temps d'incubation $\tau'$	Remarques
8	198	5 h	
9	203	5 h	
10	198	4h30	
11	208	> 14h	Expérience stoppée après 14h
12	193	12h40	
13	200	> 15h30	Expérience stoppée après 15h30
14	198	6 h	
15	198	> 41h20	Expérience stoppée après 41h20

**Tableau A**

**Evolution du temps d'incubation en fonction de la température de croissance**

trouver un grain à proximité de la zone étudiée. En conséquence, l'incubation est plus courte. L'allure ultérieure plus douce de l'évolution pourrait être attribuée au fait que l'on a compétition d'un nombre plus grand de grains en croissance dans la zone d'observation. Cela conduit à des phénomènes de collisions qui freinent l'évolution globale.

Cette étude montre bien que dans le domaine de température  $147 \text{ K} < T < 166 \text{ K}$ , favorable à la nucléation, la vitesse (N) du phénomène lui-même est faible (de l'ordre de quelques noyaux par  $\text{mm}^3$  et seconde). Cette faiblesse relative tient certainement au fait que le maximum de  $N(T)$  se produit dans le domaine de la transition vitreuse où la dynamique moléculaire est considérablement ralentie.

#### II-1-2) Influence de la température sur le temps d'incubation $\tau'$

Pour aller plus loin dans l'analyse des caractéristiques de la transformation du liquide métastable dans la phase solide C'1, la variation du temps d'incubation a été étudiée, par diffraction X, en fonction de la température.

Les traitements thermiques effectués sont représentés sous forme d'histogramme sur la figure V-18 et les résultats d'ensemble dans le tableau A. Le temps d'incubation est ici estimé à partir des résultats expérimentaux sans affinement.

Remarque 1:  $\tau'$  est minimum (5 heures) pour des températures de croissance comprise entre 198 K et 203 K, domaine où l'on sait que la vitesse de cristallisation est optimale.

#### Remarque 2: Les transformations aux températures limites:

\* Aucune transformation n'est observée à 208 K après 14 heures d'isotherme. Cet allongement important du temps d'incubation à haute température peut être expliqué par l'augmentation du rayon critique  $r^*$  des nucléi avec la température [V-1], ce qui entrainerait une dissolution d'une grande partie de ceux-ci.

\* A 193 K, les premiers cristaux sont détectés au bout de 12h40. Dans ce domaine de température, le nombre de nucléi ayant la taille critique  $r^*$  est plus grand. Mais la vitesse de croissance est faible.

Remarque 3:

Notons qu'au fur et à mesure du déroulement des expériences, le temps d'incubation augmente très fortement pour la même température de croissance.

Par exemple,  $\tau'$  passe de 5h à plus de 41h pour 198 K.

L'une des dernières isothermes effectuée à 200 K conduit à une période d'incubation supérieure à 15h30. Cette valeur paraît anormale si l'on admet une variation continue de  $\tau'$ .

Ces anomalies semblent typique d'un phénomène d'histoire thermique qui pourrait être lié à des modifications des associations moléculaires dans le liquide au cours des cycles de température.

Des études en RMN sont en cours pour tenter de mettre en évidence l'influence de ces associations [V-6].

## II-2) Mécanismes de transformation dans la phase solide C'2

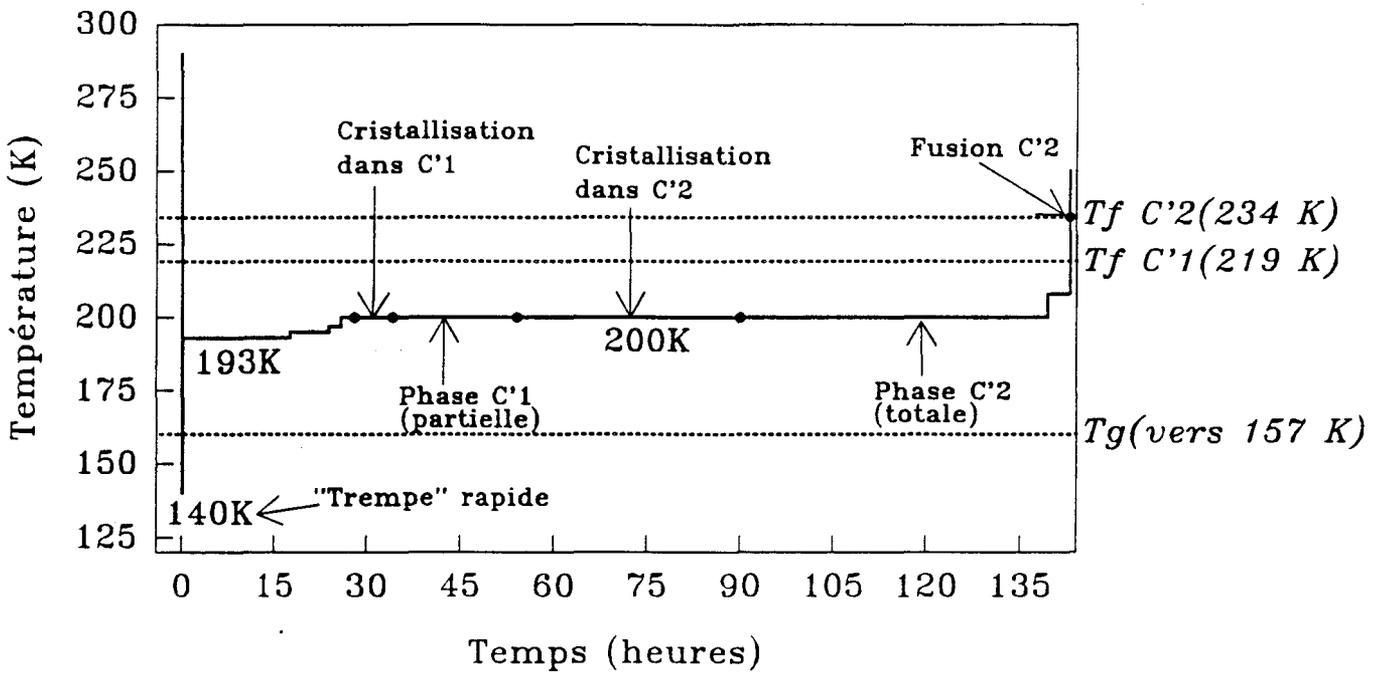
La cristallisation de C'2 a été étudiée à trois températures différentes.

A 200K on sait que la vitesse de croissance de C'2 est faible alors qu'elle est optimale près de la fusion de C'1.

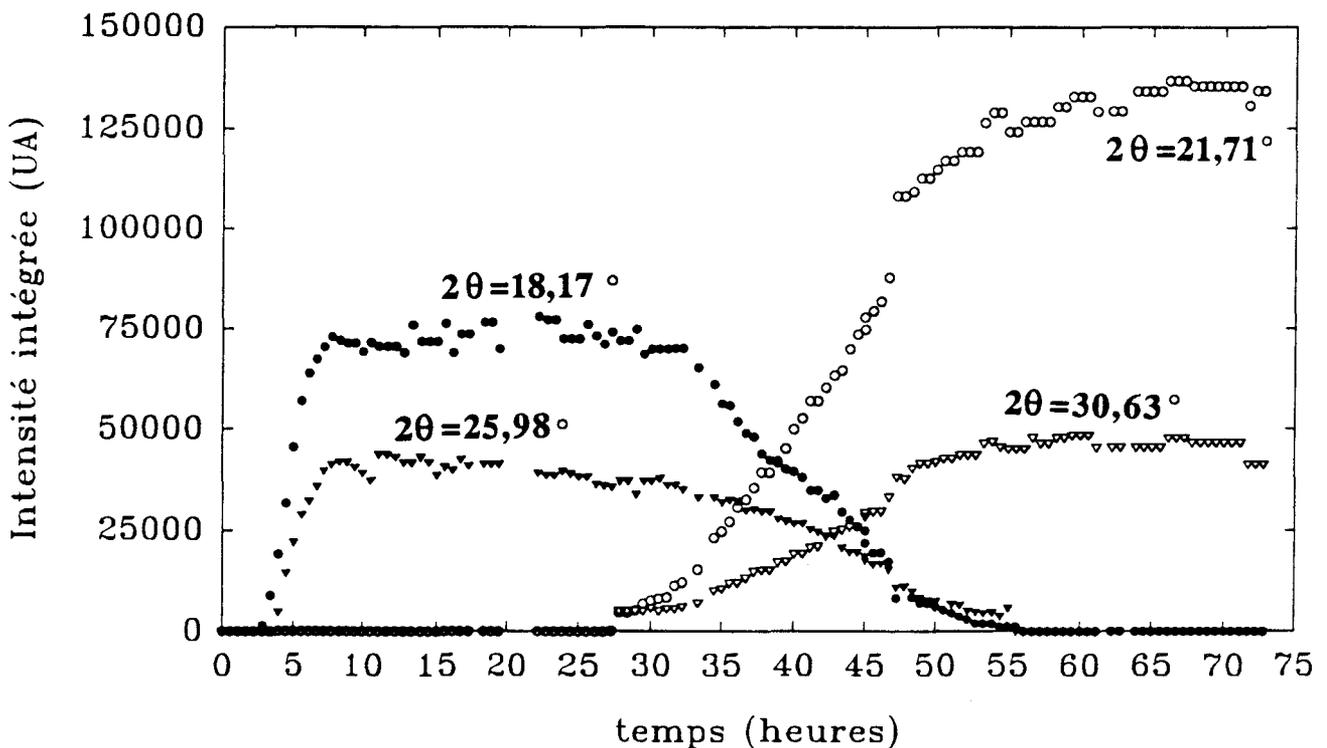
Deux autres expériences (215 et 227 K) ont été effectuées de part et d'autre de cette fusion pour analyser l'influence de la présence du liquide.

Entre ces deux séries d'expériences le matériel de diffraction a subi des modifications amenant une meilleure résolution avec en contre partie une diminution de l'intensité.

De ce fait les résultats numériques de l'expérience à 200 K ne sont pas facilement comparables aux deux dernières en ce qui concerne les intensités des raies.



**Figure V-19:** Histogramme des traitements thermiques effectués pour l'étude de la cinétique de transformation de phase dans C'2 à 200 K.



**Figure V-20:** Evolution temporelle à 200 K des intensités intégrées des raies de diffraction des phases C'1 (symboles en noir) et C'2 (symboles en clair).

## II-2-1) Evolution isotherme à 200 K

Les traitements thermiques sont reportés sur la figure V-19. L'évolution de l'intensité intégrée à 200 K au cours du temps de deux raies significatives de chacune des deux phases C'1 et C'2 est reportée sur la figure V-20.

\* La cristallisation rapide de C'1 à partir du liquide métastable apparaît après un temps d'incubation de 2h pour atteindre sa saturation au bout de 8h. Sur le plateau, on observe des fluctuations des intensités (figure V-20). Celles-ci pourraient être dues à la présence de domaines cristallins C'1 à orientations privilégiées. C'1 commence à disparaître après 33h.

La cinétique de croissance de C'1 est gouvernée par un processus de nucléation-croissance (figure V-22) (cf. annexe A). Elle est bien décrite à partir des lois phénoménologiques de Johnson - Melh - Avrami - Kolmogorov [V-5] [V-7] [V-8] [V-9] [V-10].

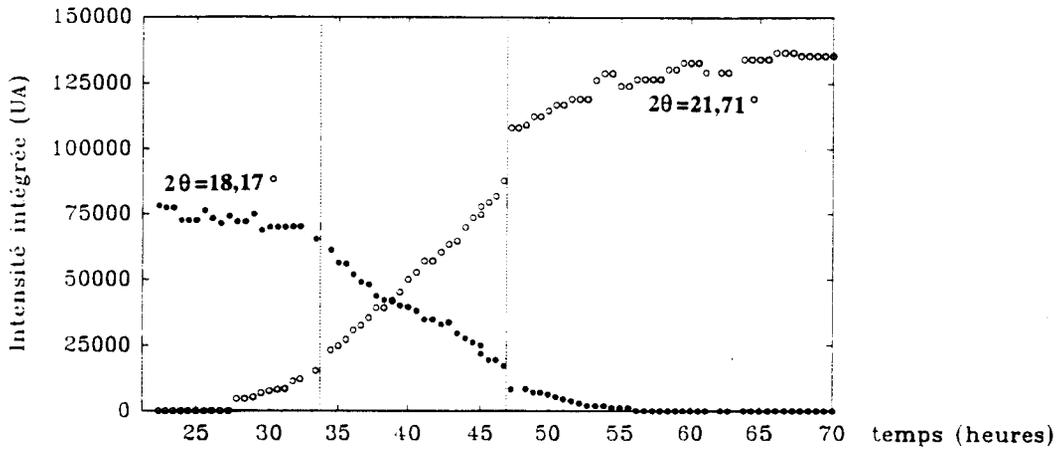
\* Un anneau (figure V-24, diagrammes 1, 2, 3) de diffusion caractéristique de la présence du liquide métastable est observé jusqu'au début de la cristallisation de C'2. L'intensité de l'anneau diminue continuellement jusqu'à la cristallisation totale de C'2 (figure V-24, diagrammes 4, 5, 6). La cristallisation de C'1 est donc partielle.

\* La cristallisation lente de C'2 démarre après 27 heures d'expérience et 6 heures avant le début de la disparition de C'1, donc à partir du liquide métastable. Elle est totale vers 60 heures, date à laquelle la phase C'1 a complètement disparu ainsi que le liquide métastable.

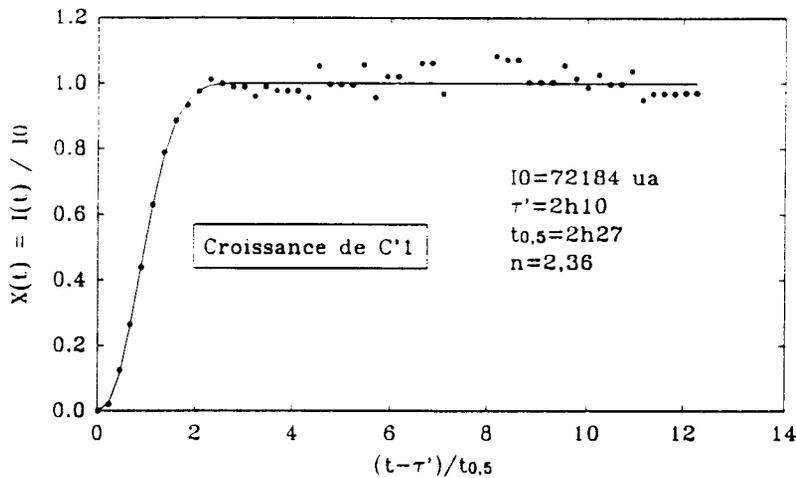
Malgré la difficulté à modéliser les courbes expérimentales sur une loi phénoménologique, la cinétique de croissance de C'2 semblerait globalement régie par un mécanisme de nucléation-croissance (figure V-23).

Les écarts importants entre la courbe calculée et les points expérimentaux coïncident avec des sauts de l'intensité des raies de C'2 corrélés à des diminutions pour C'1 (figure V-21).

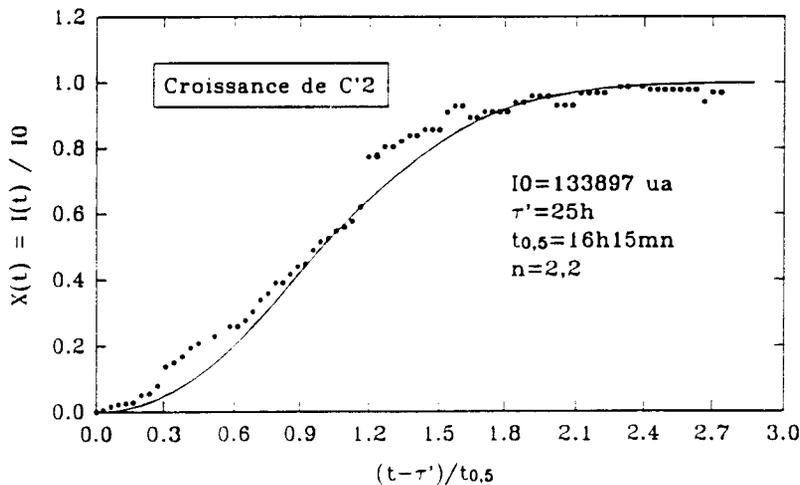
On vérifie que la phase C'2 fond à 234 K.



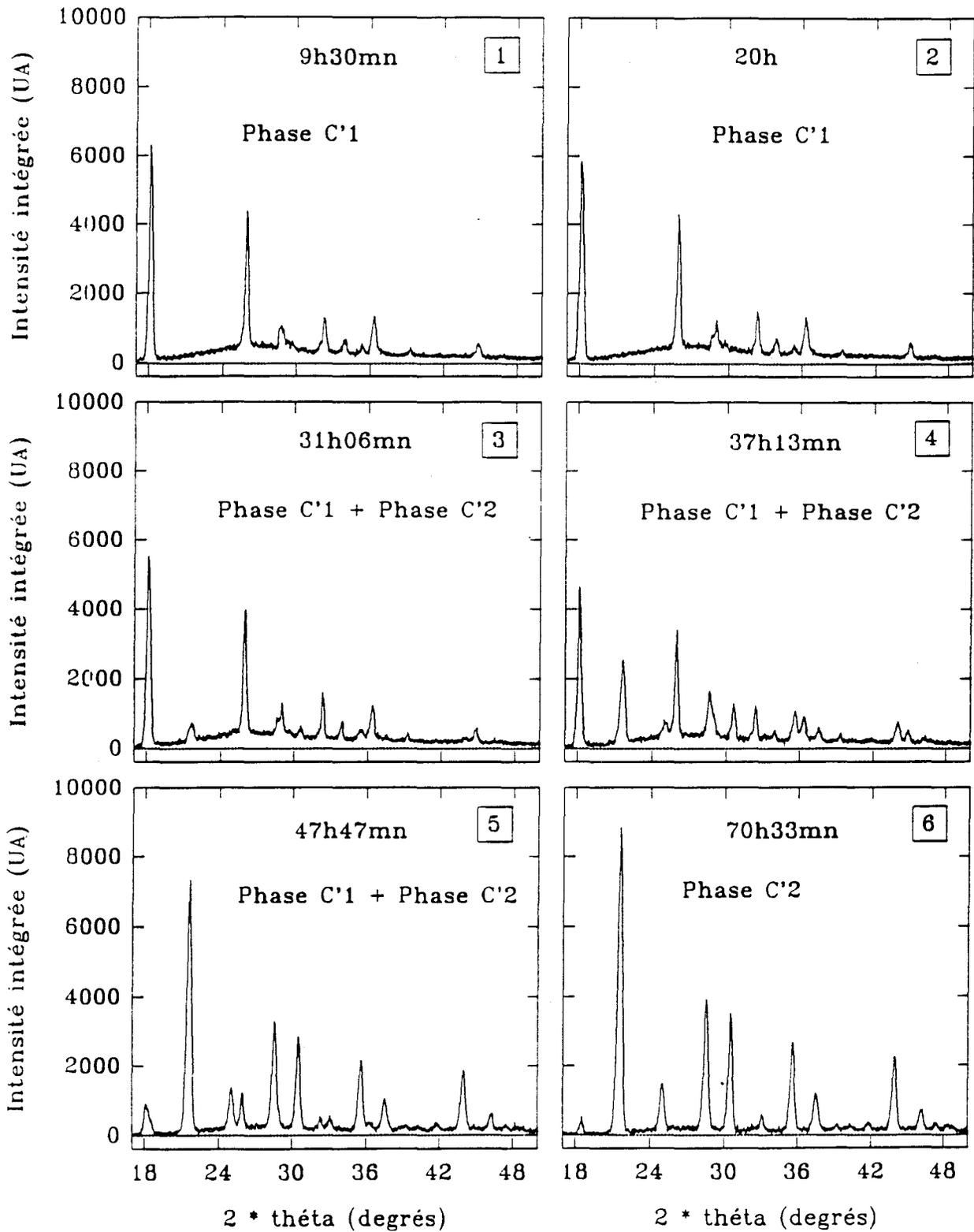
**Figure V-21:** Variation temporelle simultanée de l'intensité intégrée d'une raie de diffraction de C'1 et d'une raie de C'2. Coïncidence des sauts brutals d'intensité entre les deux raies.



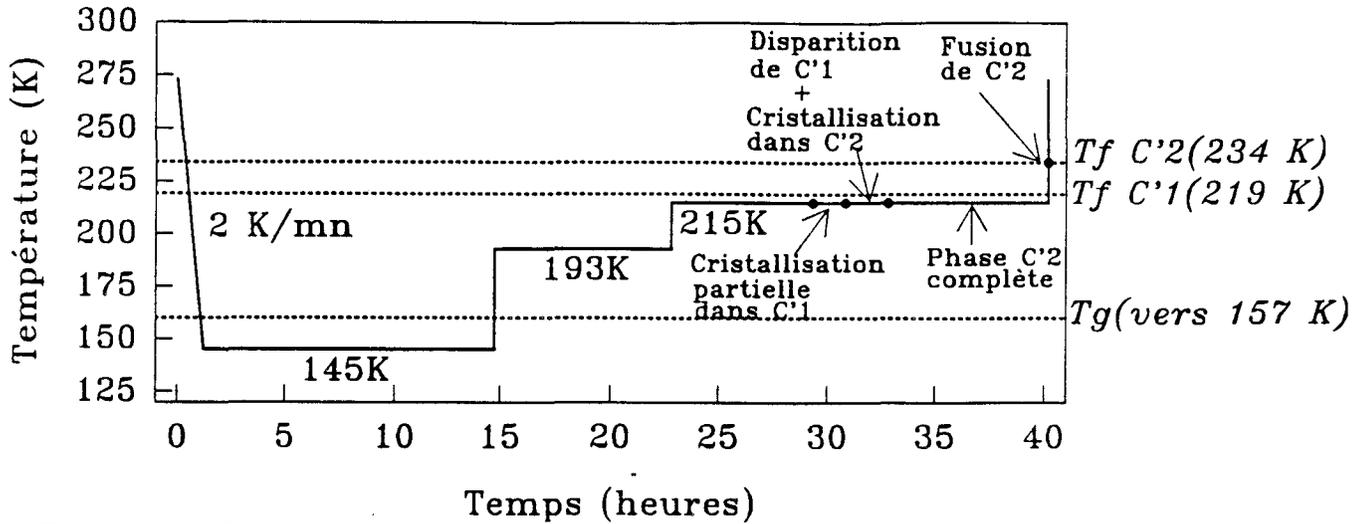
**Figure V-22:** Phase C'1. Ajustement de  $X(t)$  sur une loi d'Avrami du type:  $X(t) = 1 - \exp \left\{ - \text{Ln}2 * \left( \frac{t-\tau'}{t_{0,5}} \right)^n \right\}$



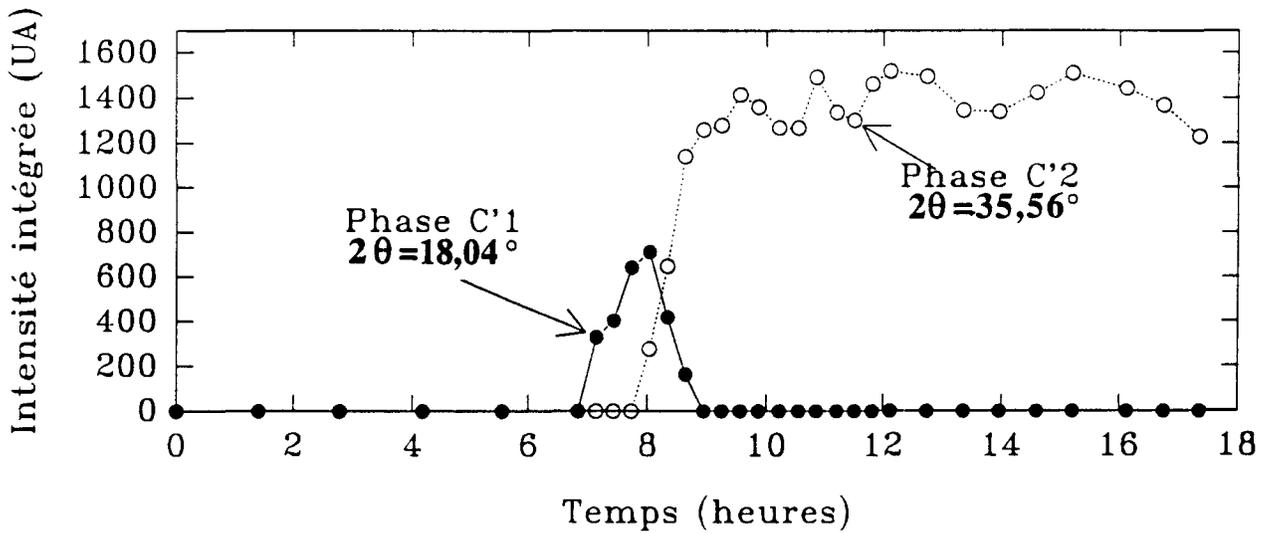
**Figure V-23:** Phase C'2. Ajustement de  $X(t)$  sur une loi d'Avrami du type:  $X(t) = 1 - \exp \left\{ - \text{Ln}2 * \left( \frac{t-\tau'}{t_{0,5}} \right)^n \right\}$



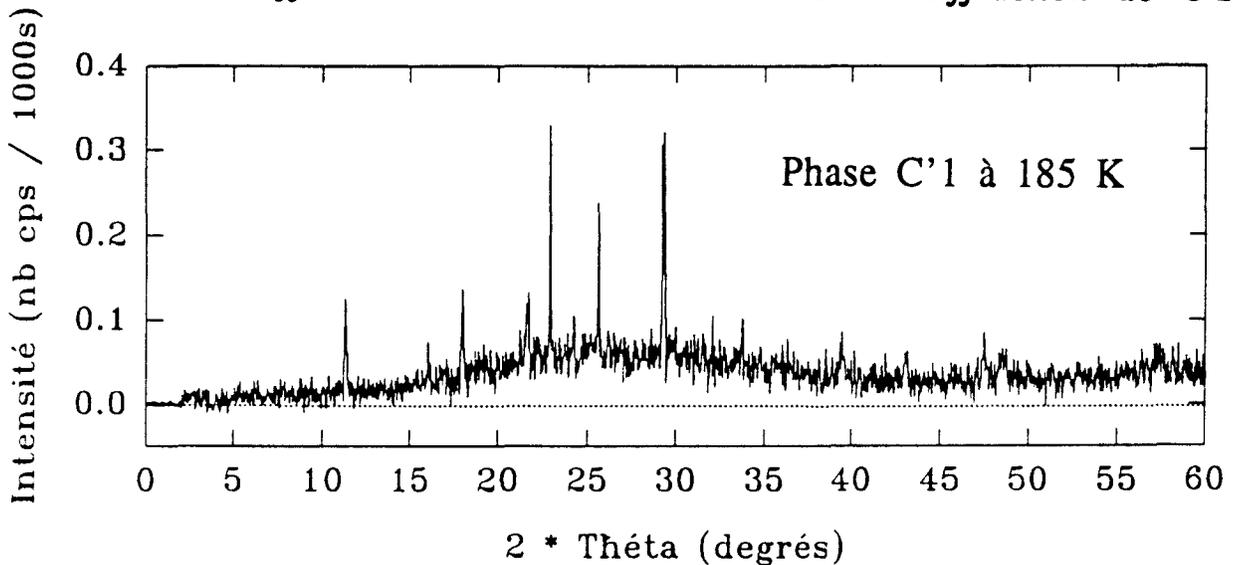
**Figure V-24:** Diagrammes de diffraction X à différents temps de l'isotherme à 200 K. Transformation partielle dans C'1 et totale dans C'2.



**Figure V-25:** Schéma simplifié des traitements thermiques effectués pour l'étude de la cinétique de transformation à 215 K.



**Figure V-26:** Evolution temporelle à 215 K de l'intensité intégrée d'une raie de diffraction de C'1 et d'une raie de diffraction de C'2.



**Figure V-27:** Diagramme de diffraction X de C'1 au bout de 8 heures à 215 K. Cristallisation très partielle dans C'1.

## II-2-2) Evolution isotherme à 215 K

Les traitements thermiques sont reportés sur la figure V-25. L'évolution de l'intensité intégrée à 215 K au cours du temps d'une raie significative pour chacune des deux phases C'1 et C'2 est reportée sur la figure V-26.

La cristallisation de C'1 démarre après un temps d'incubation de 6h30 et atteint une saturation 1h30 plus tard. Le diagramme de diffraction X (figure V-27) montre que le taux maximum de cristallisation de C'1 atteint est très faible (estimé à 4 fois moins que lors de l'expérience à 200 K) et que, bien sûr, subsiste du liquide métastable.

La cristallisation de C'2 débute alors et atteint son maximum rapidement après seulement 1h30. Elle est rapide pendant que la phase C'1 disparaît. 9 heures après le début du recuit à 215 K, le système est totalement transformé dans C'2.

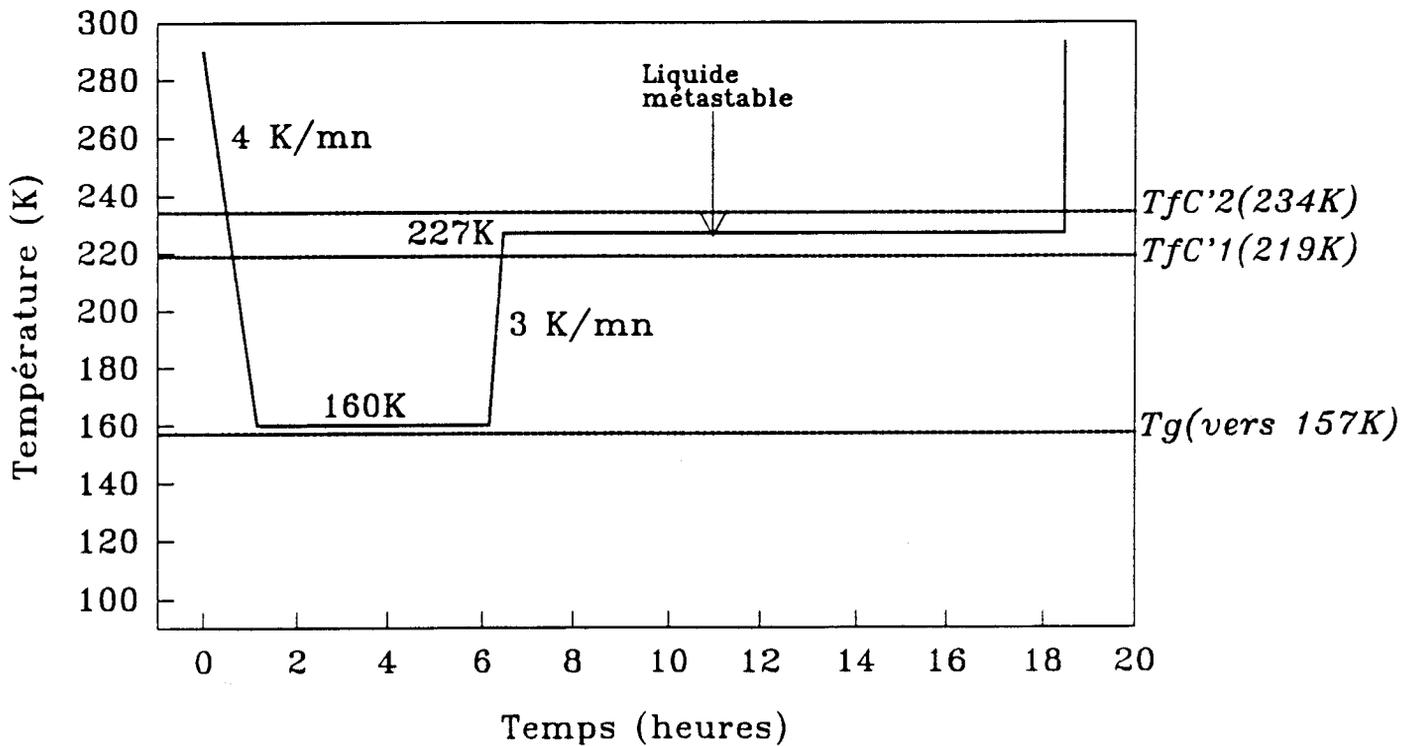
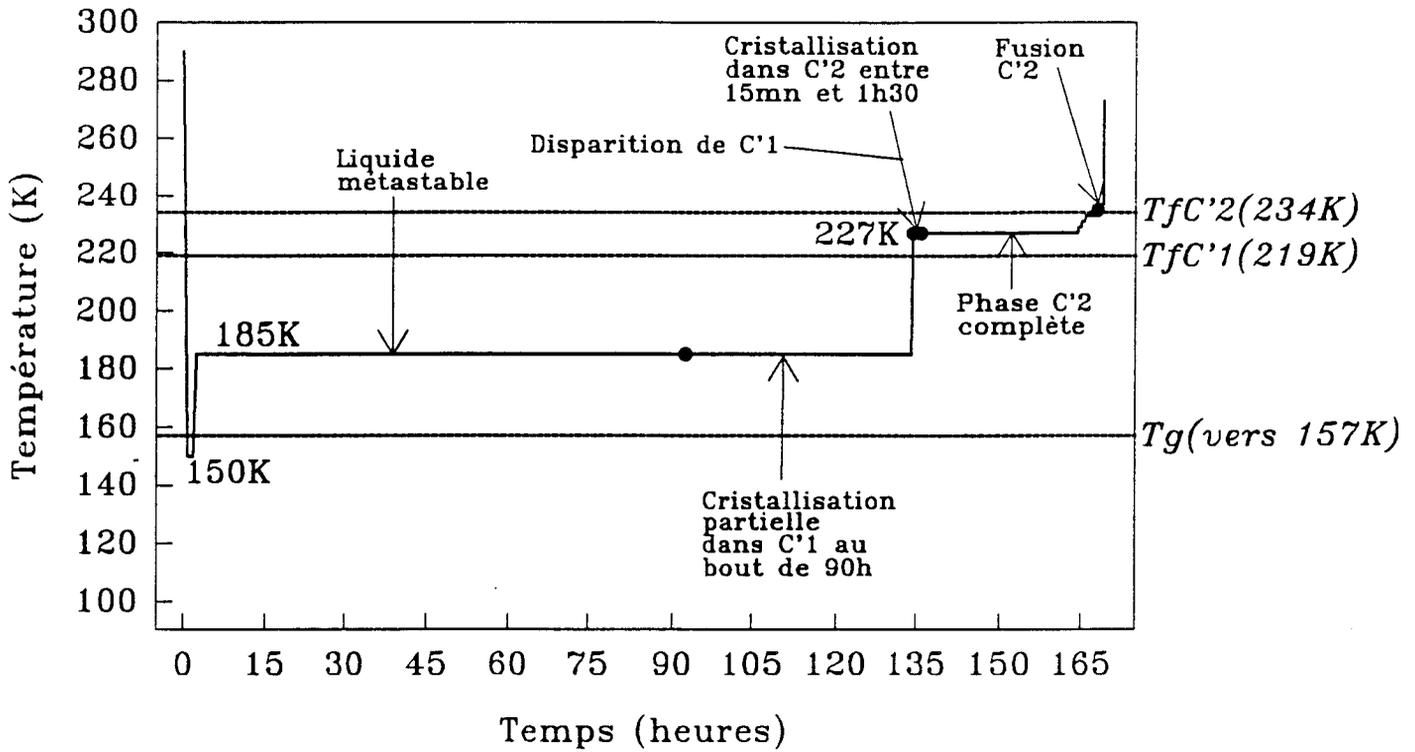
Cette expérience confirme que la croissance de C'2 est rapide à 215 K. Quoique moins marqué, et à cause de cette rapidité, le processus de transformation dans C'2 semble identique à celui déduit de l'expérience à 200 K. On observe le début de croissance de C'2 en présence de liquide métastable et d'une faible proportion de phase C'1. La transformation du liquide métastable dans C'2 serait donc plus rapide que celle de C'1 vers C'2. Mais, comme précédemment il existe une corrélation entre la disparition de C'1 et la croissance de C'2 qui marque que cette transformation est possible.

## II-2-3) Evolution isotherme à 227 K

Deux expériences, dont les traitements thermiques sont représentés schématiquement (figure V-28), ont été réalisées avec des recuits préalables à 185 K (exp. n° 20) et 160 K (exp. n° 21).

\* Pendant un très long recuit à 185 K, la cristallisation de C'1 apparaît après un temps très long d'incubation (90 heures) et n'atteint pas sa saturation 40 heures plus tard. Après le réchauffement rapide (2,5 K/mn) jusqu'à 227 K, la phase C'1 a normalement disparu et la phase C'2 croît très vite après 15mn et est complètement cristallisée après 1h30. Des noyaux de C'2 ont donc été formés pendant le recuit très long à 185 K.

\* Un recuit court de 4h30 préalable à 160 K devait suffire à la nucléation de C'1 et de C'2. Pourtant après un réchauffement rapide (3,5 K/mn) à 227 K, aucune cristallisation de C'2 n'a été observée au bout de 12 heures. Cette expérience a du être arrêtée sur incident technique.



**Figure V-28:** *Traitements thermiques des expériences de diffraction X pour l'étude de la croissance de C'2 à 227 K.*

Si l'on admet que le temps d'incubation de croissance de C'2 est inférieur à 12 heures, on peut donc supposer que la nucléation de C'2 à 160 K était nulle. Ce résultat est en contradiction avec une expérience en A.E.D. (cf. annexe C, table 5, exp. n°2), pour laquelle le traitement thermique (figure V-8) est globalement identique et qui aboutit à la cristallisation quasi-complète de C'2 à 227 K.

Notons néanmoins que la forme et la masse de produit mis en jeu dans ces deux types de technique expérimentale sont très différentes, ce qui impliquerait que les processus de nucléation et croissance soient globalement identiques mais avec des temps différents.

Une interprétation plus motivée nécessitera des expériences complémentaires sur les effets de taille.

#### II-2-4) Conclusion des études en isotherme

A) Les expériences à 200 K et 215 K montrent que la croissance partielle de C'1 est régie par un processus de nucléation-croissance et confirment que le domaine de température optimal pour la croissance de C'2 est situé près de la fusion de C'1.

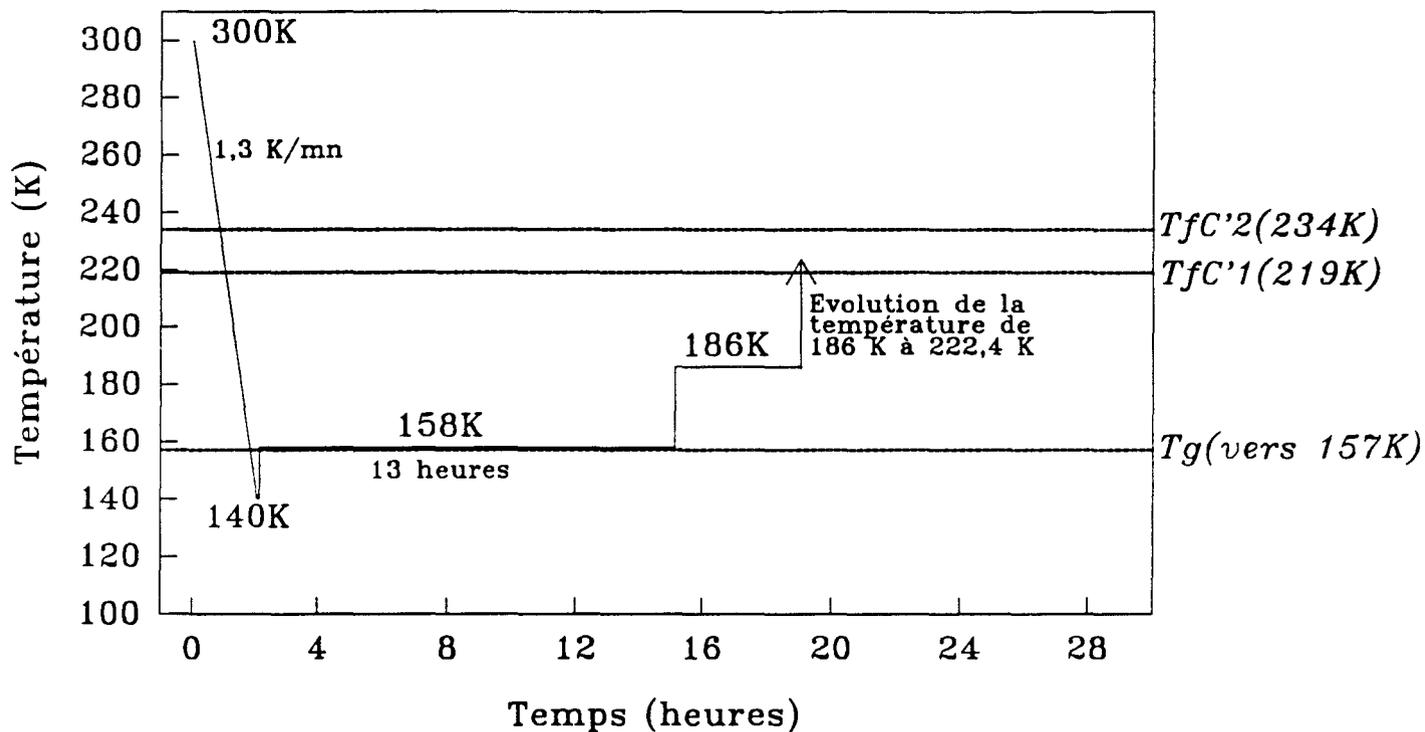
Le processus de croissance de C'2 est alors double:

- Transformation du liquide métastable dont la vitesse dépend de la température.
- Transformation de C'1 en C'2.

Il semble que la cristallisation de C'2 en dessous de la température de fusion de C'1 débute à partir du liquide métastable et que la transformation de C'1 dans C'2 intervienne avec retard. A 215 K, la cinétique est très rapide et la cristallisation de C'2 provient en majeure partie du liquide métastable.

Les sauts, de quantité de matière transformée, observés dans l'expérience à 200 K peuvent être interprétés par une croissance brutale de gros grains de C'2 ou (et) la combinaison des deux processus de cristallisation (figure V-21).

B) Il est difficile de conclure sur les expériences effectuées à 227 K. Néanmoins, la phase C'2 cristallise si, évidemment, des noyaux ont été formés à basse température. Nous avons pu montrer qu'alors la cristallisation au dessus de la température de fusion de C'1 est très rapide.



**Figure V-29:** *Traitements thermiques effectués en mode adiabatique pour l'étude de l'évolution lente du système "échantillon+container".*

### **III) Cinétiques des transformations sous condition adiabatique**

Toutes les expériences détaillées jusqu'alors peuvent être regroupées en deux types de traitements thermiques: soit en isotherme, soit en refroidissement ou réchauffement forcés le plus souvent à vitesse constante. Dans ces expériences, les échanges de chaleur sont mal ou pas du tout contrôlés. Pour une meilleure précision, on préfère mesurer les grandeurs thermodynamiques enthalpie et capacité calorifique par calorimétrie adiabatique. Pour le monohydrate de monométhyldiazine (MMH-1H<sub>2</sub>O), cette étude et ses principaux résultats ont été présentés au chapitre IV.

Rappelons qu'à partir des mesures d'enthalpie précédentes (cf. Chapitre IV, § II), les cristallisations de C'1 et C'2 et la fusion de C'1 sont difficiles à séparer. La vitesse de réchauffement (0,13 et 0,04 K/mn) est encore trop rapide. L'étude des cinétiques de cristallisation par calorimétrie adiabatique est très difficile sauf si les transformations sont lentes et que les domaines de température de nucléation et de croissance sont séparés. En effet, le refroidissement préalable et les mesures faites au réchauffement sont, le plus souvent, effectués à faible vitesse. MMH-1H<sub>2</sub>O présente l'inconvénient inverse de "lenteur" mais est un excellent candidat pour des études de relaxation lente au cours du temps à partir d'une température bien choisie, ici 186 K, et sous condition adiabatique.

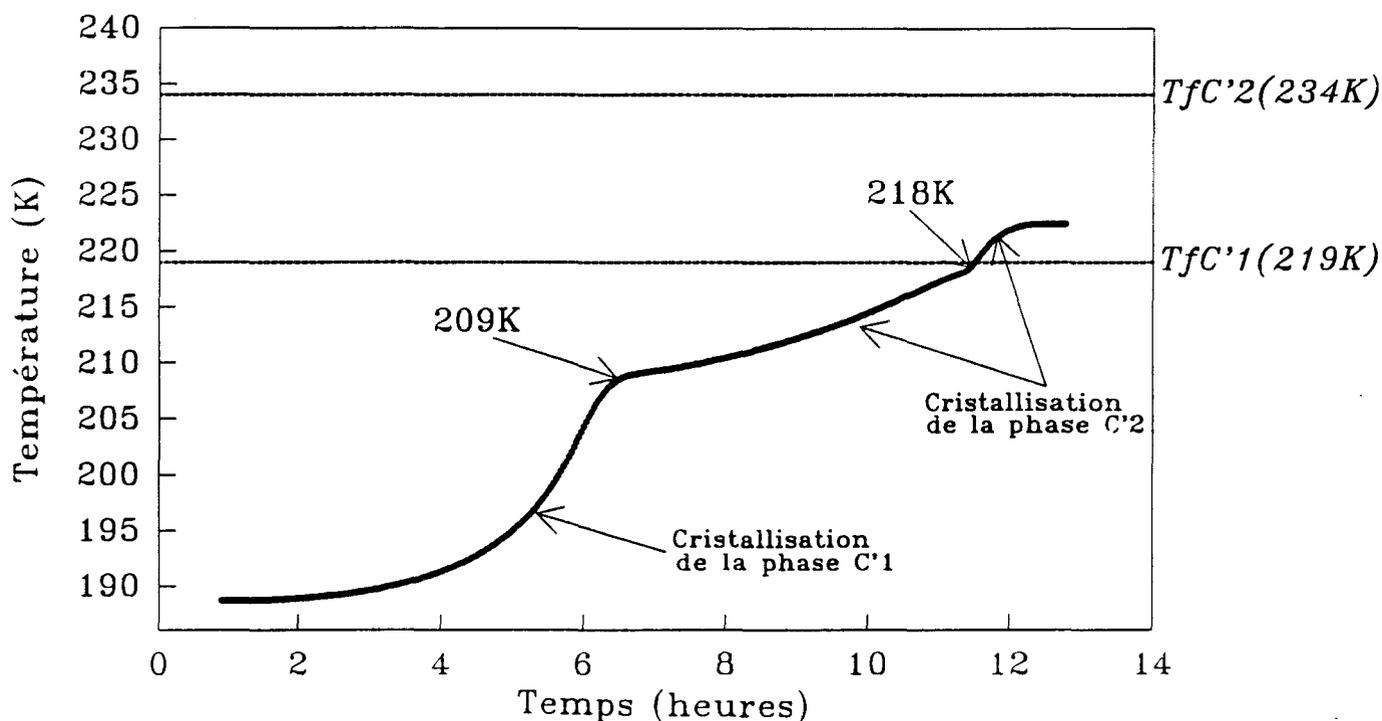
#### **III-1) Conditions expérimentales** (figure V-29)

L'échantillon est préalablement refroidi de 300 K à 140 K, avec une vitesse moyenne de 1,3 K/mn, puis réchauffé jusqu'à 158 K. Après un recuit de 13 h à cette température, le système "échantillon+container" est réchauffé jusqu'à 186 K. L'évolution du système sans apport extérieur de chaleur (condition adiabatique) a alors été suivi pendant 13 h. On observe une élévation spontanée et lente de la température du système qui varie de 186 K à 222,4 K.

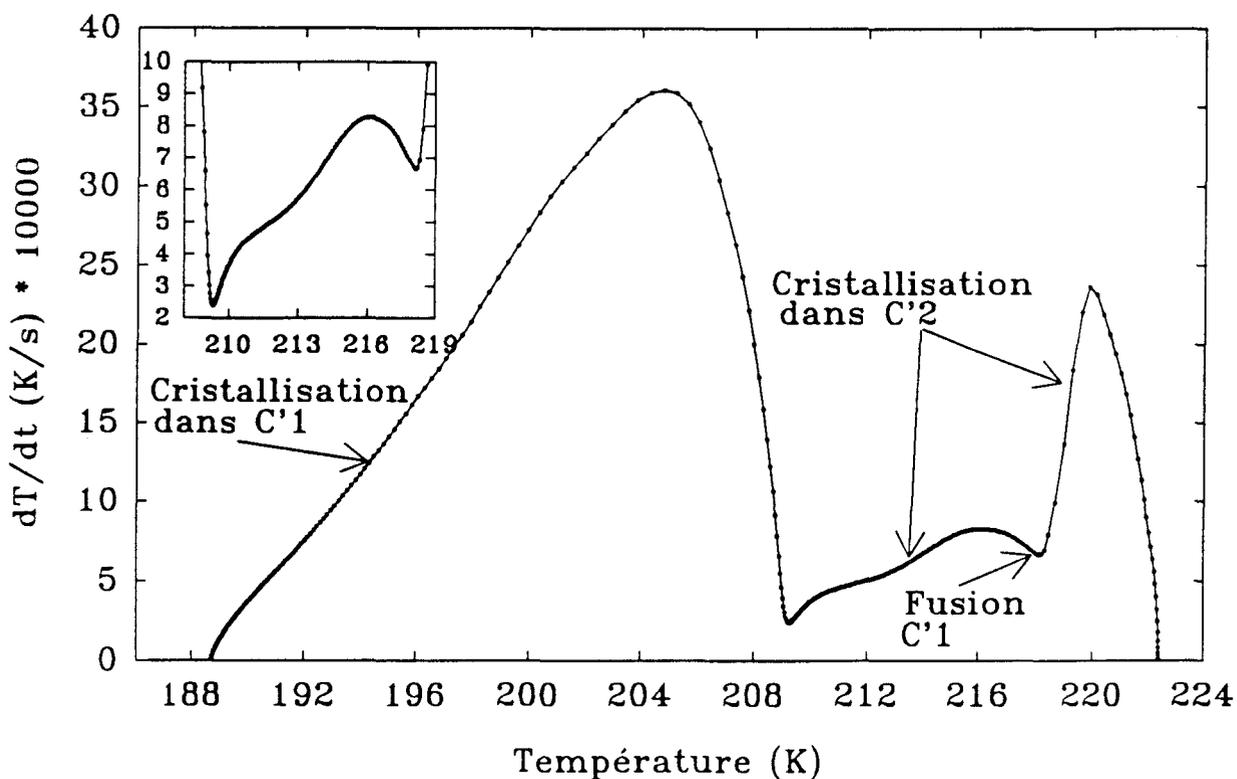
#### **III-2) Analyse et interprétations des données**

##### **III-2-1) Analyse des résultats expérimentaux**

Les résultats précédents (cf. Chapitre V, § I) prouvent que lors du refroidissement la cristallisation est quasi-nulle. Le recuit pendant 13 h à 158 K devait permettre la nucléation des phases C'1 et probablement C'2.



**Figure V-30:** Evolution de la température du système "échantillon+container" au cours du temps dans le calorimètre adiabatique.



**Figure V-33:**  $dT/dt$  du système "échantillon+container" en fonction de la température.

A 186 K, l'échantillon est principalement dans sa phase liquide métastable. Il emmagasine une certaine quantité d'énergie qu'il restitue au système en élevant sa température, jusqu'à 222,4 K. Cette évolution est plus ou moins rapide en fonction des processus de croissance des phases C'1 et C'2 et la fusion de C'1 (figure V-30).

A partir de la courbe expérimentale précédente,  $T = f(t)$ , la vitesse des différentes transformations de l'échantillon a été estimée à partir de la dérivée de la température du système "échantillon+container"  $dT/dt=g(T)$  (figure V-31). L'enthalpie  $H(T)$  du système, mesurée lors du réchauffement lent à 0,04 K/mn (cf. Chapitre IV, § II), et la vitesse  $dT/dt$  sont reportées sur la figure V-32. La ligne horizontale, qui démarre à 186 K, symbolise l'enthalpie du système gardée constante lors de l'expérience de relaxation de l'échantillon.

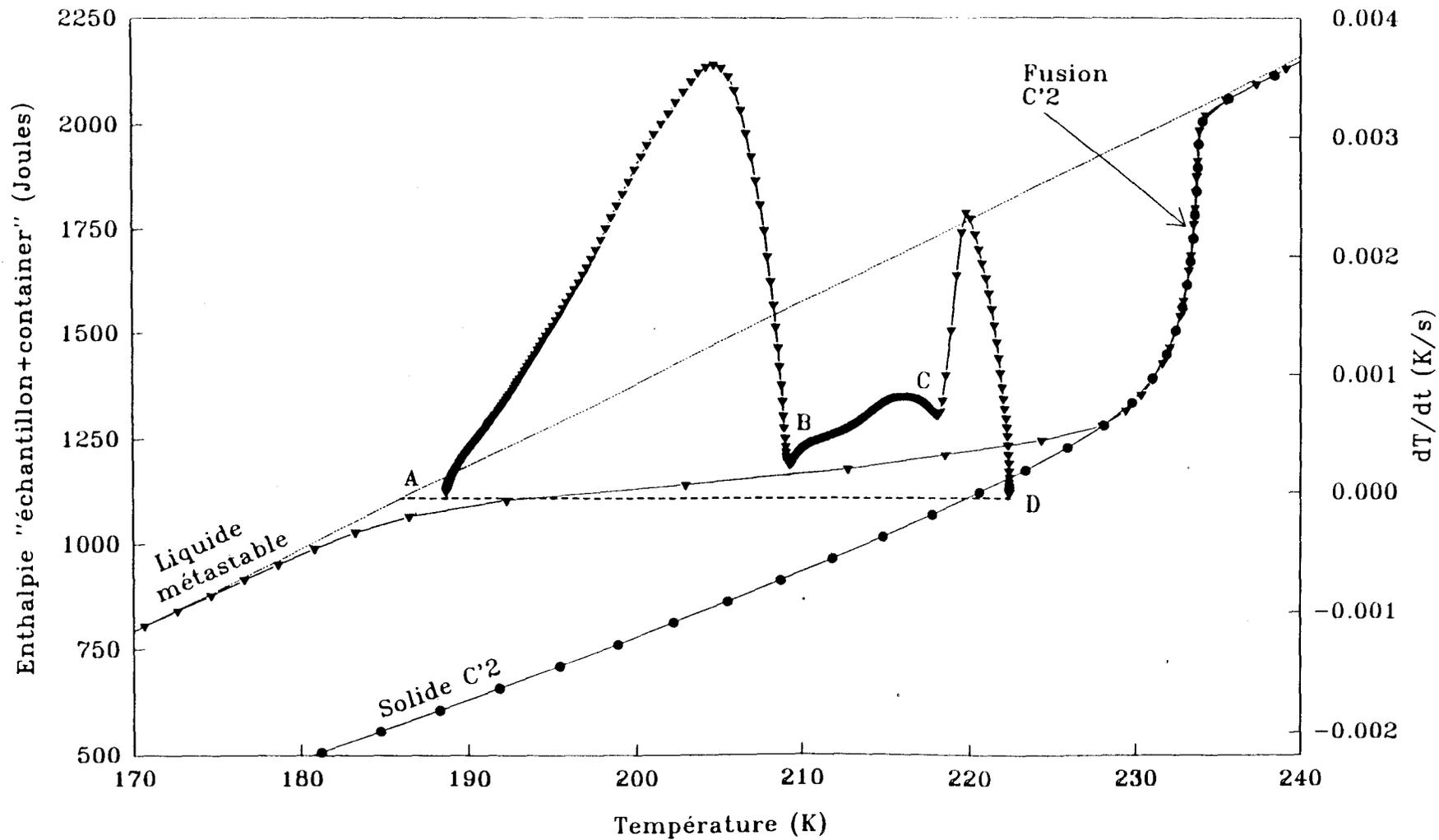
A partir de ces résultats et ceux obtenus par diffraction X, présentés auparavant, ces variations de la température peuvent être interprétées en terme de transformation de phase de la façon suivante :

\* L'élévation de la température, de 186 K à 205 K, d'abord lente puis rapide après trois heures, marque la cristallisation du liquide métastable dans C'1. A 205 K, la croissance a atteint une saturation. De 186 K à 205 K, la vitesse d'augmentation de la température ( $dT/dt=g(T)$ ) varie grossièrement de façon linéaire. Ceci peut être lié au fait que le processus de cristallisation de C'1 est unique: la transformation du liquide métastable vers C'1. Entre 205 K et 209 K,  $dT/dt=g(T)$  chute rapidement et devient pratiquement nulle après 6h30 (Point B). Dans cette expérience, le taux de transformation dans C'1 est difficilement déterminable.

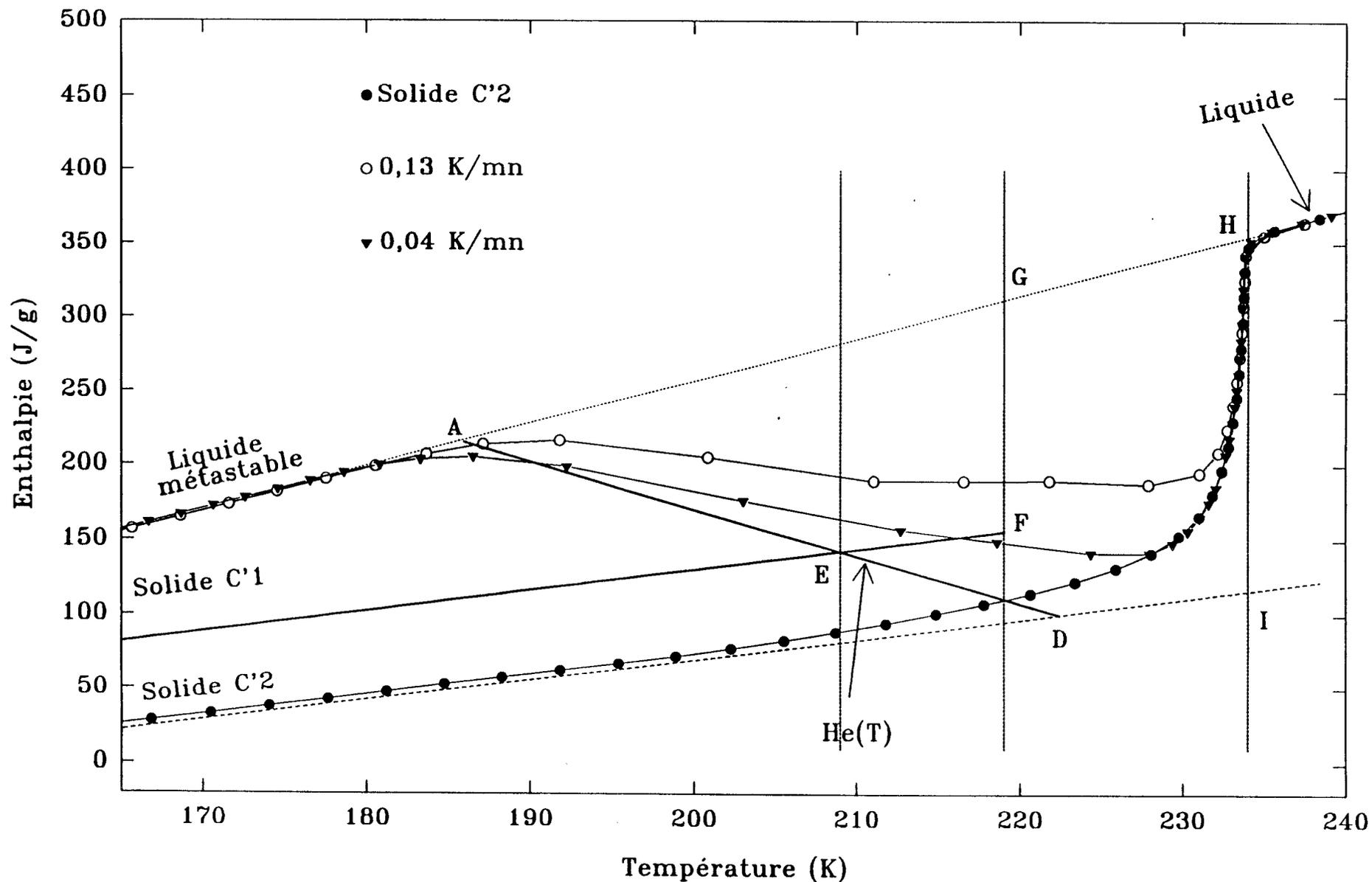
\* La variation de 209 K à 222,4 K correspond à la cristallisation de C'2 qui comprend deux régimes déjà observés précédemment (§ II-2):

- Un régime lent (entre les points B et C), de 209 K à 218 K. Dans ce domaine de température, la courbe  $g(T)$  (figure V-31) présente une variation compliquée et non linéaire contrairement à celle observée pour la cristallisation de C'1. Comme déjà évoqué, les mécanismes de croissance de C'2 en présence de C'1 et du liquide métastable sont donc complexes.

- Un régime très rapide dans le domaine de la fusion de la phase C'1 (218 K à 220 K en 40 mn). La transformation dans C'2 arrive à saturation à 222,4 K (Point D), température à laquelle le processus s'arrête.



**Figure V-32:** Représentation en fonction de la température de l'enthalpie du solide C'2 et de celle obtenue au réchauffement à 0,04 K/mn. Superposition de la courbe  $dT/dt=g(T)$ .



**Figure V-33:** Superposition de l'enthalpie de relaxation de l'échantillon  $h_e(T)$  et des courbes enthalpiques des différentes phases obtenues au réchauffement à 0,13 K/mn et 0,04 K/mn.

Ces résultats sont en parfait accord avec les études précédentes en ce qui concerne le domaine de croissance de C'1. Elles vérifient que la cristallisation de la phase C'2 est très rapide après la fusion de C'1. La transformation de C'1 directement dans C'2 serait lente.

### III-2-2) Les enthalpies de C'1 et de relaxation de l'échantillon

A partir des mesures correspondant au système entier, constitué des 3,19375 g de l'échantillon et du container, il est possible d'atteindre la variation d'enthalpie de l'échantillon lors de la relaxation et celle de la phase C'1 en fonction de la température.

Sous condition adiabatique, l'enthalpie du système est constante (K) et celle de la masse m d'échantillon  $H_e(T)$  s'exprime simplement par :

$$H_e(T) = K - H_c(T) \quad (\text{Joules})$$

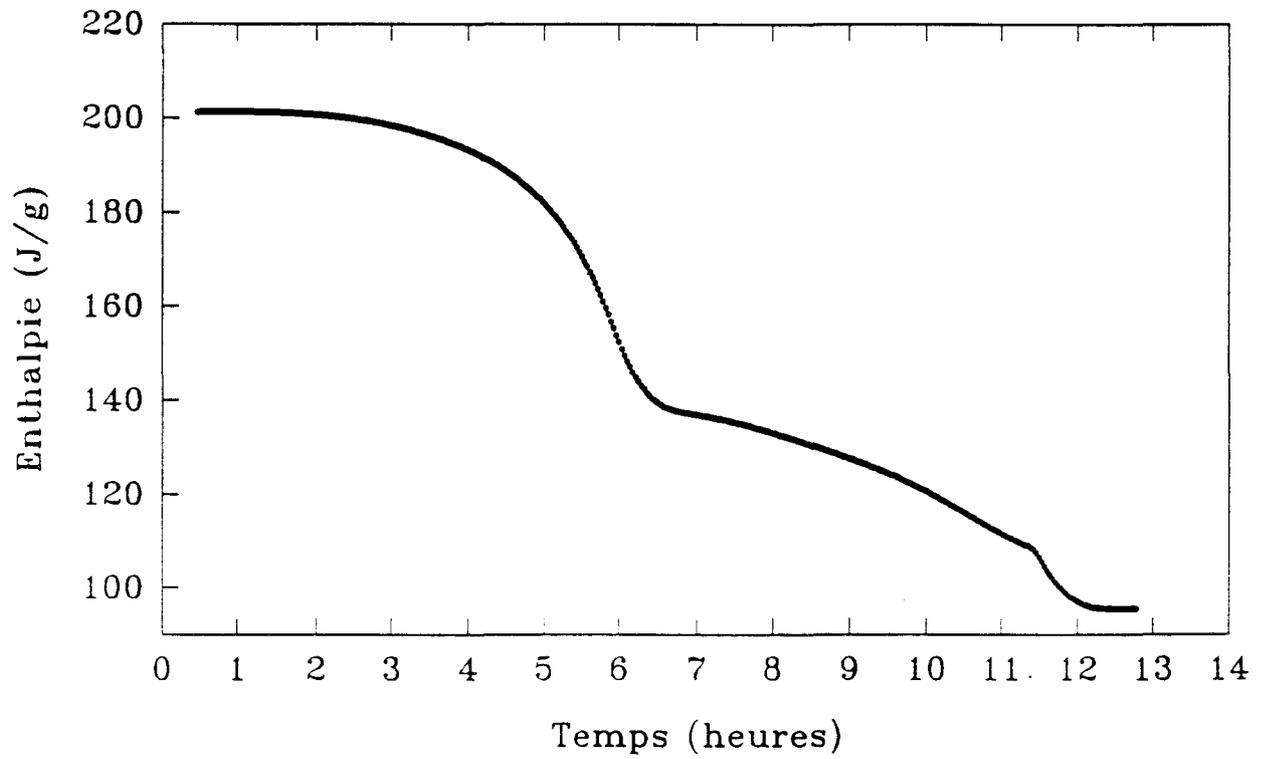
$H_c(T)$  représente l'enthalpie du "container".  $H_e(T)$  a été déterminé à partir de la valeur de la capacité calorifique du container (10,02 J/K) (constante dans tout le domaine de température étudié) et de la valeur relative de l'enthalpie du liquide métastable à 186 K.

L'enthalpie  $h_e(T)$ , pour 1 gramme d'échantillon, a finalement pour expression:

$$h_e(T) = - 3,137 T + 798,2 \quad (\text{Joules/gramme})$$

Sur la figure V-33,  $h_e(T)$  a été reportée à partir du point A, situé sur la courbe enthalpique du liquide métastable à 186 K, jusqu'au point D qui correspond à la température maximale atteinte à la fin du processus de relaxation (222,4 K). On y trouve également les courbes enthalpiques pour un gramme d'échantillon aux deux vitesses de chauffe (0,04 et 0,13 K/mn) et celle relative à la phase solide C'2.

On remarque que, dans les expériences en dynamique (0,13 et 0,04 K/mn), la cristallisation de C'1 démarre lentement et avant 186 K. La simulation d'autres expériences du même type est évidente grâce à la figure V-33 en tracant des parallèles à AD à partir de la température de départ  $T_0$ . On s'aperçoit qu'en fonction de  $T_0$  les croissances et fusion de C'1 et C'2 peuvent être partiellement ou totalement évitées. Malheureusement, le paramètre temps n'est pas estimable sur la figure.



**Figure V-34:** *Variation temporelle de l'enthalpie pendant la relaxation de l'échantillon*

On connaît l'évolution de la température en fonction du temps (figure V-30). La variation temporelle de l'enthalpie d'un gramme d'échantillon est donc aisément calculable et a été reportée sur la figure V-34. En collaboration avec le laboratoire d'Utrecht, une modélisation des cinétiques de transformation dans C'1 et C'2 est actuellement en cours à partir de l'ensemble de ces données.

La variation de l'enthalpie  $h_{C'1}(T)$  de la phase C'1 (ramenée à un gramme) en fonction de la température n'a pu être mesurée directement. Cependant, les résultats précédents permettent de l'estimer en faisant les approximations suivantes (figure V-33):

- La pente de  $h_{C'1}(T)$  est intermédiaire entre celle du liquide métastable et le solide C'2. Nous avons choisi arbitrairement de prendre une pente identique à celle de C'2.

- Nous supposons que, lors de l'expérience de relaxation à partir de 186 K, la transformation du liquide métastable dans C'1 est pratiquement complète à 209 K où la vitesse  $dT/dt$  est quasiment nulle (figures V-30 et V-31). Le point E, intersection de la verticale à cette température avec la droite (AD) représentative de l'évolution de l'enthalpie de l'échantillon, appartient à  $h_{C'1}(T)$ .

Remarque 1: L'enthalpie de fusion (segment FG) mesurée à 219 K vaut 153 J/g. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée en A.E.D. (153 J/g).

Remarque 2: L'enthalpie de fusion de C'2 à 234 K a été déterminée à 240 J/g en bon accord avec celle obtenue par A.E.D. (environ 245 J/g).

### III-2-3) Modèle pour la cristallisation de C'1 aux premiers temps

#### A) Le modèle mathématique

Une modélisation des différentes cinétiques de transformation est en cours de réalisation pour aller plus loin dans cette étude. Celle correspondant à la cristallisation de C'2 est particulièrement difficile à mettre en oeuvre.

Pour expliquer la cristallisation de C'1, un premier modèle a été mis au point par l'équipe d'Utrecht (Prs. P. van der Eerden et K. van Miltenburg). Il ne prend en compte que le début de la transformation en tentant d'expliquer les variations de la température du système en fonction du temps.

Sous condition adiabatique, l'enthalpie du système "échantillon+container" est gardée constante lors du processus de relaxation lente:  $\Delta H_{\text{total}}=0$ .

On suppose qu'aux premiers instants de la croissance de C'1:

\* Le nombre de nucléi est constant.

\* Les nucléi sont très petits et croissent sous forme de sphères de rayon  $r$  nul au départ ( $r(0)=0$ ). Après un certain temps  $t$ , la masse totale transformée s'écrit:

$$\frac{4}{3} \pi r^3(t) N \rho$$

où  $\rho$  désigne la masse volumique de la phase C'1.

\* La différence d'enthalpie  $\Delta h$  (par unité de masse de l'échantillon), entre le liquide métastable et la phase C'1, est constante. Par simplicité, nous faisons l'hypothèse que la chaleur spécifique  $C_p$  du système "échantillon+container" est constante pour une très faible variation de la température.

\* La vitesse de croissance ( $R = \frac{dr(t)}{dt}$ ) est proportionnelle à la température:

$$R(T) = k (T_f - T) \text{ si } T \ll T_f \text{ (} T_f \text{: température de fusion).}$$

On peut alors écrire que:

$$\frac{4}{3} \pi r^3(t) N \rho \Delta h + C_p (T-T_0) = 0 \text{ (condition adiabatique)}$$

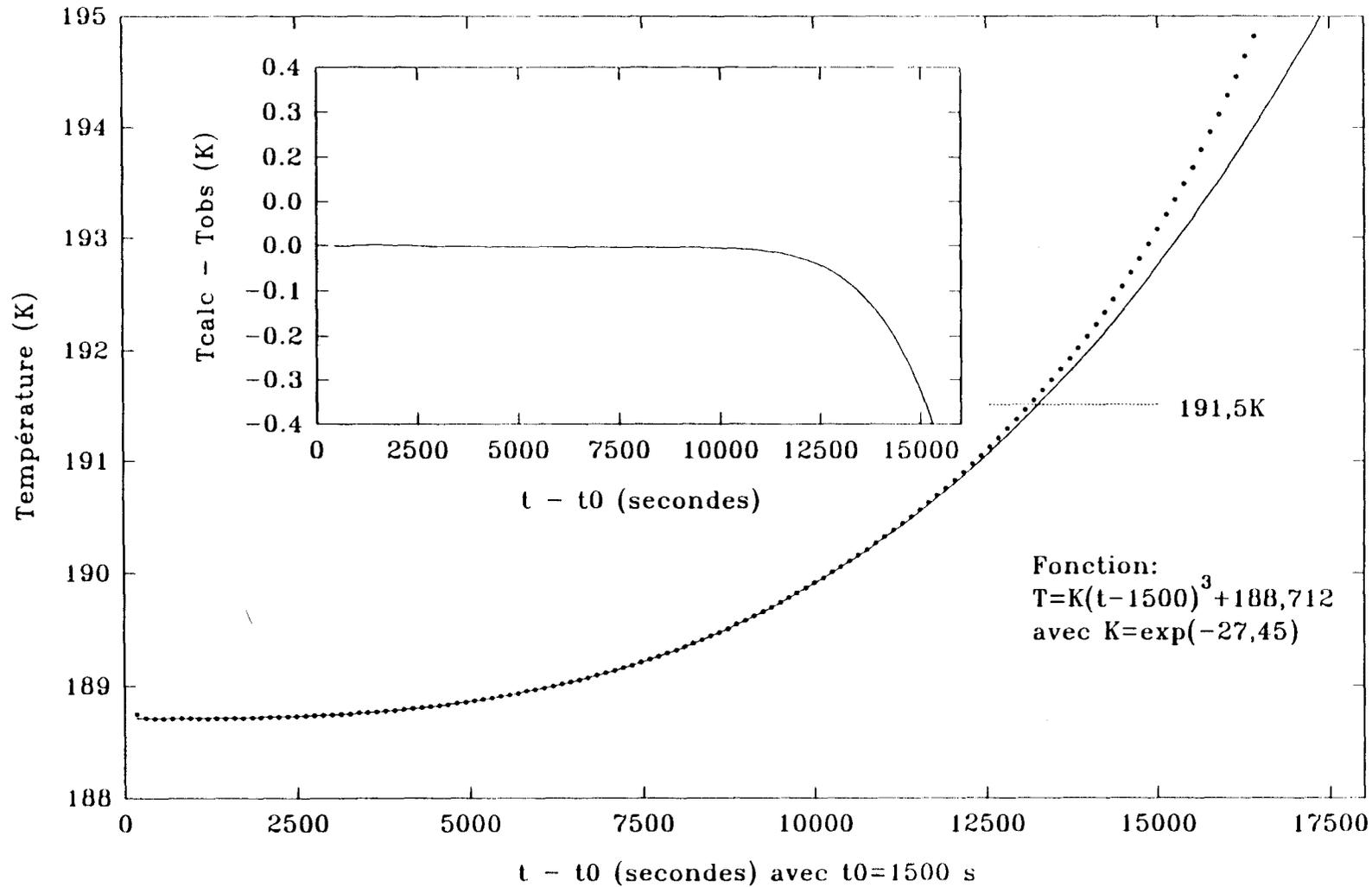
avec  $T_0$ : température de départ du processus de relaxation.

D'où:

$$r(t) = \left\{ \frac{C_p (T-T_0)}{-\frac{4}{3} \pi N \rho \Delta h} \right\}^{1/3} \text{ avec } \Delta h < 0$$

$R = \frac{dr(t)}{dt}$  est obtenue par différentiation et on trouve :

$$R(T) = \frac{1}{3} C_p^{1/3} \left\{ -\frac{4}{3} \pi N \rho \Delta h \right\}^{-1/3} \left\{ T-T_0 \right\}^{-2/3} \frac{dT}{dt}$$



**Figure V-35:** Modélisation de la courbe de cristallisation dans C'I aux premiers temps de la transformation. L'encadré représente la différence entre les températures expérimentale et calculée, à partir du modèle, en fonction du temps ramené à  $t_0$ .

Des expressions précédentes, on déduit aisément :

$$\left\{ \frac{dT}{dt} \right\}^3 = \alpha \left\{ T_f - T_0 \right\}^3 \left\{ T - T_0 \right\}^2$$

où  $\alpha$  est une constante.

Si l'on admet une solution du type  $T(t) - T_0 = \mu t^v$ , on trouve  $v = 3$ .

### B) Vérification expérimentale

Les premières mesures sont difficilement exploitables du fait de la stabilisation du calorimètre. De plus, le processus de cristallisation démarre après un certain temps d'incubation  $t_0$ .

En tenant compte de ces remarques, la température au temps  $t_0$  sera notée  $T_0$ .

Les données expérimentales ont été affinées sur la base du modèle proposé plus haut en considérant l'exposant 3 (figure V-35). La courbe calculée rend (très) bien compte de la courbe expérimentale jusqu'au temps  $t = 15000$  secondes pour lequel la température du système est alors proche de 191,5 K.

On trouve  $t_0 = 1500$  s et  $T_0 = 188,7$  K et  $\mu = 1,19844 \cdot 10^{-12}$  (K/s)

On doit noter que la loi est bien vérifiée pour une durée correspondant à 3/5 du processus de croissance dans C'1 avec une quantité de matière transformée peut être encore relativement faible.

Au dessus de 191,5 K le modèle ne rend plus compte de l'expérience.

On peut alors supposer que les hypothèses liées à ce modèle simplifié ne sont plus vérifiées. Il faudrait tenir compte des collisions entre grains. Cependant, le début d'un deuxième processus pourrait apparaître correspondant à la croissance de C'2.

Cette étude préliminaire a été récemment complétée par un modèle qui rend compte du processus entier. Ce dernier sera présenté aux JEEP 1994 à Bordeaux.

#### IV) Conclusion générale

Un ensemble d'expériences menées par A.E.D., diffraction des rayons X et calorimétrie adiabatique ont permis, malgré l'absence d'une systématique difficile à élaborer au départ de ce travail, d'analyser les caractéristiques et mécanismes des cristallisations de C'1 et C'2.

Certaines expériences conduisent à des résultats divergents en particulier en ce qui concerne les paramètres temps de recuit, d'incubation et taux de transformation. Pourtant, les mécanismes semblent être globalement les mêmes. Pour expliquer ces différences, il faudra étudier les effets de taille, de forme et d'histoire thermique peut être liée aux associations moléculaires.

Les domaines de température optimum pour les nucléation et croissance des deux phases cristallines ont été précisés. Un diagramme schématique des vitesses a été proposé (figure V-13).

Comme souvent observé [V-11], le domaine de nucléation est situé très près de la transition vitreuse ( $T_g \approx 160K$ ). Il est peu différent pour les deux phases et les noyaux de C'1 et C'2 peuvent coexister. Les temps de nucléation nécessaires à la cristallisation sont de l'ordre de l'heure à la dizaine d'heures.

Les domaines de cristallisation de C'1 et C'2 sont différents et sont représentés sur la figure V-13.

Le processus de cristallisation de C'1 est relativement simple. Cette phase cristalline C'1 croît à partir du liquide métastable. La cinétique de croissance est fortement dépendante du traitement thermique et en particulier du temps de nucléation.

Par exemple à 193 K, une durée de nucléation longue favorise une croissance lente avec un temps d'incubation court. Par contre, une durée de nucléation courte entraîne une période d'incubation longue. Il n'existe donc pas de comportement universel des cinétiques globales de transformation dans C'1.

De plus, la transformation complète du liquide métastable dans C'1 n'a jamais été observée avec nos conditions expérimentales.

La cristallisation de C'2 est complète. Par contre le mécanisme est plus complexe car il met souvent en jeu deux transformations. Le traitement thermique préalable détermine la constitution du système et influence fortement la vitesse de cristallisation.

\* En dessous de la température de fusion de C'1, la cristallisation de C'2 débute à partir du liquide métastable. La transformation de C'1 dans C'2 est possible mais plus lente. La rapidité de la cristallisation de C'2 dépend donc du taux de transformation préalable dans C'1.

\* Au dessus de la température de fusion de C'1, la croissance de C'2 est rapide si des noyaux ont été formés à basse température.

L'analyse des mécanismes de transformation a été également envisagée par le biais de la calorimétrie adiabatique. La relaxation lente du système préalablement porté à 186 K après nucléation à 158 K et sous condition adiabatique a confirmé les résultats précédents. Dans ces expériences, la température évolue en fonction du temps lors des processus successifs des transformations. On retrouve bien les deux régimes de cristallisation de C'1 et de C'2 et l'influence de la fusion de C'1.

Un premier modèle simple permet de rendre compte de l'évolution du système lors de la cristallisation de C'1 aux premiers temps. La variation de température est alors fonction de la puissance 3 du temps. Un modèle plus élaboré est en cours.

L'établissement d'un modèle pour la cristallisation de C'2 sera beaucoup plus délicat.

Finalement, on connaît mieux les mécanismes et les caractéristiques essentielles de la transformation vers la phase stable C'2 du monohydrate de monométhyldiazine. La possibilité de cristallisation dans une forme métastable C'1 a apporté un intérêt supplémentaire à cette étude tout en la compliquant.

Pour aller encore plus loin dans cette étude, il faudra réaliser d'autres expériences plus systématiques pour lesquelles les traitements thermiques sont maintenant bien définis.

En particulier, l'étude des tailles des grains devra être menée à l'aide de techniques telles que la microscopie optique et la diffusion aux petits angles qui devraient permettre de "balayer" un large domaine de dimensions.

**REFERENCE**

- [V-1] M. Descamps, *Transition de phase*, cours de DEA "Science des Matériaux" (1993)
- [V-2] D. Turnbull, *Solid State Phys.* (Academic Press New York) n°3 (1956)
- [V-3] V. Palumbo, *Thèse*, Lyon I (en cours)
- [V-4] V. Palumbo, *Rapport de stage de D.E.A.*, Lyon I (1992)
- [V-5] M Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939)
- [V-6] L. Delevoye, *Stage de D.E.A.* (en cours)
- [V-7] M. Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940)
- [V-8] M. Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941)
- [V-9] W.A. Johnson & R.F. Mehl, *Trans Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **135**, 416 (1939)
- [V-10] A.N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **3**, 355 (1938)
- [V-11] M. Descamps, *Communication privée*

**CHAPITRE VI**

***LE MONOHYDRATE DE  
MONOMETHYLHYDRAZINE***

**ETUDE de la TRANSITION  
VITREUSE par CALORIMETRIE  
DIFFERENTIELLE et ADIABATIQUE**

# CHAPITRE VI

## LE MONOHYDRATE DE MONOMETHYLHYDRAZINE

### ETUDE de la TRANSITION VITREUSE par CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE et ADIABATIQUE

#### I) Caractérisation de la transition vitreuse par calorimétrie adiabatique

I-1) Mode opératoire

I-2) Résultats

#### II) Comportement relaxationnel du verre: étude cinétique

II-1) Influence de la vitesse de refroidissement en A.E.D.

II-1-1) Mode opératoire

II-1-2) Interprétation des résultats

II-1-3) Enthalpie d'activation

II-2) Influence de la durée de vieillissement du verre en A.E.D.

II-2-1) Procédure expérimentale

II-2-2) Résultats et interprétation

#### III) Comportement thermodynamique du "liquide" vitreux

III-1) Entropie de configuration

III-2) Paradoxe de Kauzmann

#### IV) Conclusion

Le monohydrate de monométhylhydrazine (MMH-1H<sub>2</sub>O) présente des cinétiques de transformation lentes au refroidissement, même pour des vitesses faibles ( $dT/dt \geq 0,5$  K/mn). Un verre est très facilement obtenu par refroidissement à partir de sa phase liquide. Cette absence de cristallisation rapide vers une phase cristalline en descente en température rend particulièrement aisée l'étude de la transition vitreuse.

Nous présenterons ici les études menées par A.E.D. et calorimétrie adiabatique pour mieux comprendre les mécanismes de la transition vitreuse.

Nous tenterons en particulier:

- de caractériser la transition vitreuse;
- d'analyser l'influence de la vitesse de refroidissement et le temps de vieillissement sur le comportement cinétique du verre au réchauffement;
- d'effectuer une étude thermodynamique de l'état vitreux, en particulier, déterminer l'entropie excédentaire du verre et la limite inférieure de la température de transition vitreuse.

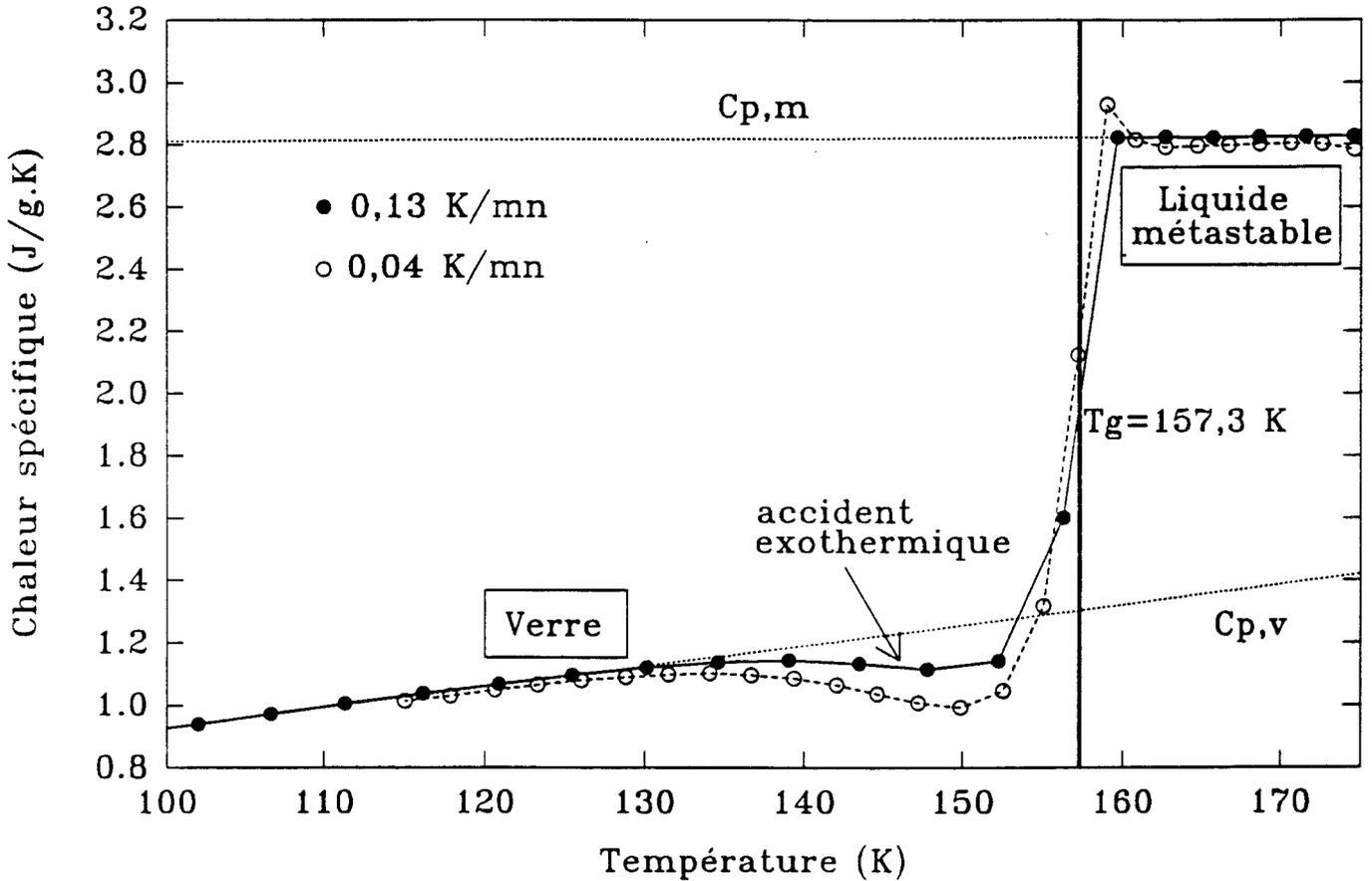
Pour les interprétations, il sera fait référence à des théories sur la transition vitreuse reportée en annexe D.

## **I) Caractérisation de la transition vitreuse par calorimétrie adiabatique**

### **I-1) Mode opératoire**

La procédure expérimentale utilisée ici a déjà été décrite en détail dans le chapitre IV (§ II) lors de l'étude des transitions de phase dans MMH-1H<sub>2</sub>O:

- Refroidissement à 1,8 K/mn de 300 K à 100 K.
- Stabilisation à 100 K.
- Réchauffement jusque 300 K à 0,04 et 0,13 K/mn.



**Figure VI-1:** Evolution en température de la chaleur spécifique au réchauffement (0,13 et 0,04 K/mn) après un refroidissement à 1,8 K/mn. On observe un saut de Cp caractéristique d'une transition vitreuse. Sur la figure nous avons indiqué par un prolongement en traits pointillés:

- $C_{p,m}$ : le Cp associé à l'état d'équilibre du liquide métastable.
- $C_{p,v}$ : le Cp associé à l'état vitreux.

## I-2) Résultats

La figure VI-1 représente la variation de la chaleur spécifique de l'échantillon au cours du réchauffement dans le domaine des basses températures [100 K - 175 K] pour les deux vitesses de remontée (0,04 et 0,13 K/mn).

La transition vitreuse se caractérise par une variation brutale de la chaleur spécifique de l'échantillon à la température de transition vitreuse  $T_g$ , séparant le domaine vitreux ( $T < T_g$ ) du domaine du liquide métastable ( $T > T_g$ ).  $T_g$  a été déduit au point d'inflexion de la courbe  $C_p(T)$  et vaut 157,3 K. Le saut de  $C_p$  a été mesuré à partir de la hauteur à 157,3 K entre les courbes  $C_{p,v}(T)$  et  $C_{p,m}(T)$  où  $C_{p,v}$  et  $C_{p,m}$  désignent les chaleurs spécifiques de l'échantillon dans le verre et le liquide métastable. La variation de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  a été estimée à 1,51 J/g\*K et est en parfait accord avec la valeur mesurée par A.E.D. (1,5 J/g\*K, cf. Chapitre IV, § I).

L'amplitude du saut de chaleur spécifique est telle que:

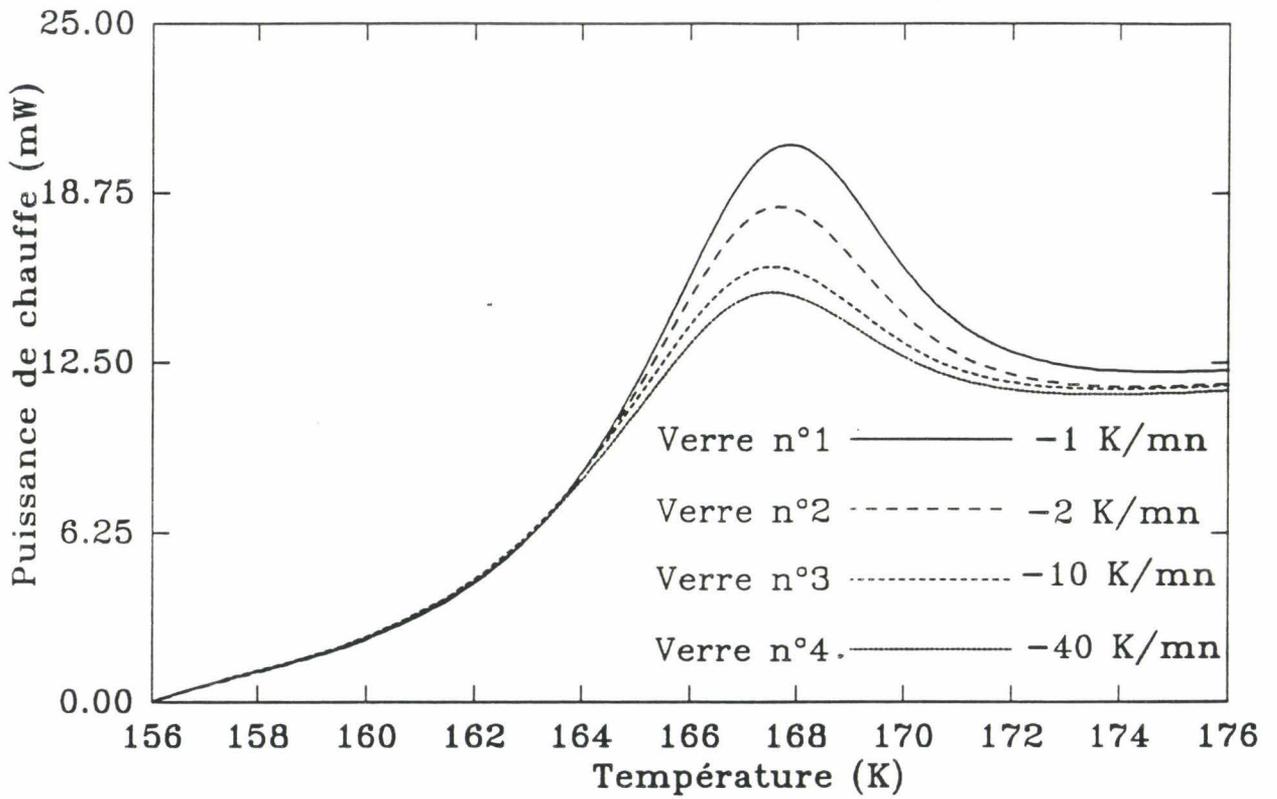
$$\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \cong 2,2$$

Si l'on se réfère à la classification d'Angell [VI-1] [VI-2] pour les verres conventionnels, le "liquide" vitreux se situerait dans la gamme des verres extrêmement "fragiles". Il se distingue des verres "forts" par un saut de  $C_p$  à  $T_g$  beaucoup plus grand, synonyme d'un déblocage d'un plus grand nombre de degrés de liberté.

Parmi les exemples caractéristiques citons l'éthanol ( $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} = 1,92$ ) et  $\text{GeO}_2$  ( $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} = 1,09$ ) respectivement classés verre "fragile" et "fort" [VI-1].

## II) Comportement relaxationnel du verre: étude cinétique

La variation brutale de la chaleur spécifique au voisinage de la transition vitreuse présente des "anomalies" qui se manifestent sous forme d'un accident exothermique, avant  $T_g$  (figure VI-1), ou endothermique, après le saut de  $C_p$ . La relaxation du verre est très dépendante des paramètres vitesse de formation et durée de vieillissement du verre en dessous de  $T_g$ .



**Figure VI-2:** Puissance de chauffe mesurée au cours du réchauffement à la vitesse de 20 K/mn pour différentes vitesses de refroidissement.

## II-1) Influence de la vitesse de refroidissement en A.E.D.

### II-1-1) Mode opératoire

- \* Refroidissement de 293 K à 149 K à différentes vitesses de 1 à 40 K/mn.
- \* Stabilisation quelques minutes, puis réchauffement à 20 K/mn.

Afin de s'affranchir de toute histoire thermique, la capsule est maintenue pendant 10 minutes à 293 K avant toute nouvelle expérience.

### II-1-2) Interprétation des résultats

Le "liquide" vitreux possède des propriétés différentes suivant sa vitesse de formation. Pour des refroidissements lents, le système peut "s'ordonner". Par contre, un verre refroidi rapidement est moins dense et possède une "structure" microscopique plus lâche [VI-3] [VI-4].

De plus, pour une vitesse de refroidissement supérieure à la vitesse de chauffe, la théorie prévoit un accident exothermique juste avant le saut de  $C_p$  à  $T_g$ . Pour des vitesses de descente et de remontée identiques, aucune anomalie n'est attendue de part et d'autre de la transition vitreuse. Par contre, l'effet d'un refroidissement plus lent que le réchauffement se manifeste par un pic endothermique juste après  $T_g$ .

Pour notre étude, les verres, notés 1, 2 et 3 sur la figure VI-2 ont été réchauffés à une vitesse de 20 K/mn nettement supérieure à celle de leur formation ( $v_1 = -1$  K/mn,  $v_2 = -2$  K/mn et  $v_3 = -10$  K/mn).

Ils ont un comportement conforme à la théorie. On observe un pic endothermique et un très léger déplacement vers les hautes températures. L'aire du pic est d'autant plus grande que la vitesse de refroidissement est faible par rapport à la vitesse de chauffe (figure VI-3-b, chemin a)

Ces deux effets sont étroitement liés au temps de relaxation du système. Lorsque le réchauffement est plus rapide que le refroidissement et jusqu'à une certaine température, le temps de relaxation est plus grand que "le temps de mesure". Le système n'est donc pas capable de restituer l'énergie correspondante à la "mise en ordre" pendant le refroidissement. En plus de la variation de  $C_p$ , le passage vers le liquide métastable est accompagné d'un évènement endothermique qui s'effectue donc à une température plus haute.

Les courbes  $H(T)$  des trois verres rencontrent alors celle du liquide  $H_l(T)$  et la dépassent (figure VI-3-a, chemin b) [VI-3] [VI-4].

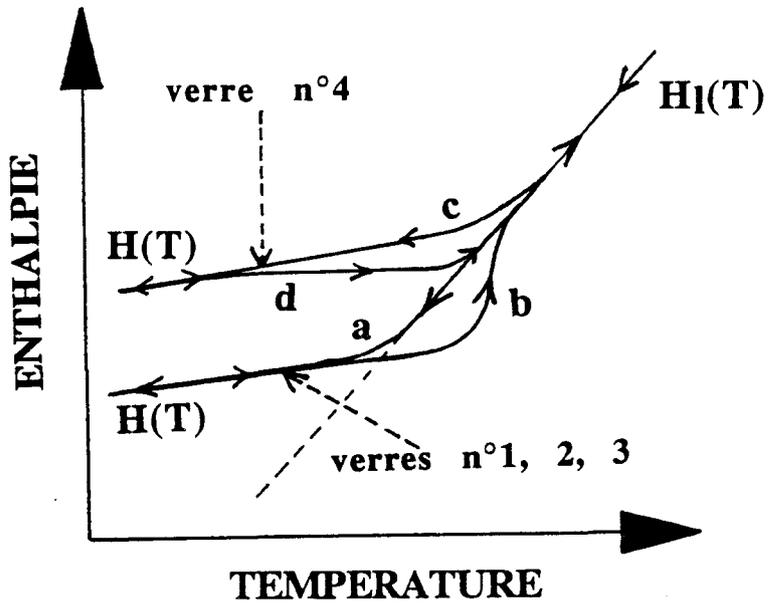


Figure VI-3-a

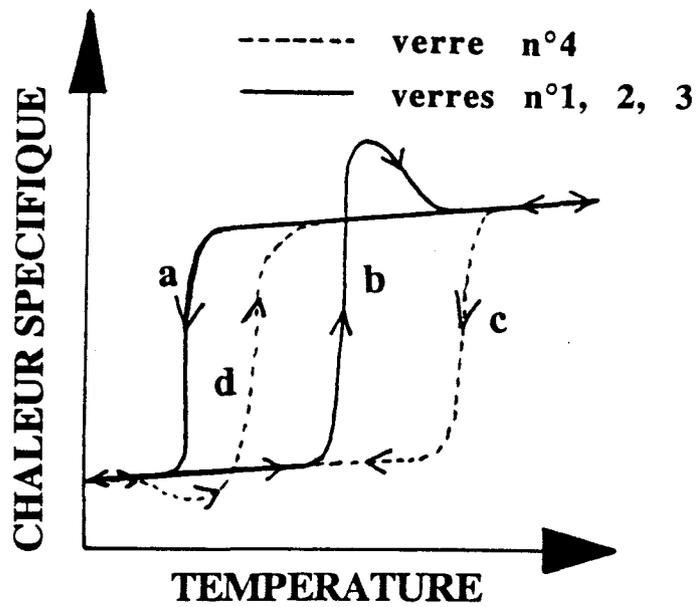


Figure VI-3-b

**Figure VI-3:** Evolution de l'enthalpie et de la capacité calorifique  $C_p$  en fonction de la vitesse de refroidissement.

Par contre, le thermogramme mesuré après un refroidissement à 40 K/mn (verre n°4) n'a pas les caractéristiques attendues par la théorie qui prévoit un pic exothermique (figures VI-3-a et b, chemin d) au lieu de l'endothermique observé. Une discussion sur cette anomalie sera développée dans le paragraphe suivant.

### II-1-3) Enthalpie d'activation

L'état vitreux est un système hors d'équilibre et ne peut être décrit par une variable thermodynamique classique. Pour caractériser l'état configurationnel, ou le degré d'ordre, au moment du figeage, on introduit la température "fictive"  $T_f'$  [VI-6] [VI-9]. Une étude détaillée théorique et expérimentale de  $T_f'$  est reportée en annexe D. Dans notre étude,  $T_f'$  a été mesurée pour toutes les vitesses de refroidissement utilisées.

$T_f'$  est reliée à l'énergie d'activation du processus de relaxation  $\Delta h^*$  par la relation, valable aux alentours de la transition vitreuse:

$$\frac{d \ln |v_{ref}|}{d(1/T_f')} = - \frac{\Delta h^*}{R} \quad [VI-6] [VI-9]$$

R est la constante des gaz parfaits ( $R=8,3143 \text{ J/K}\cdot\text{mole}$ ).

$v_{ref}$  est la vitesse de refroidissement.

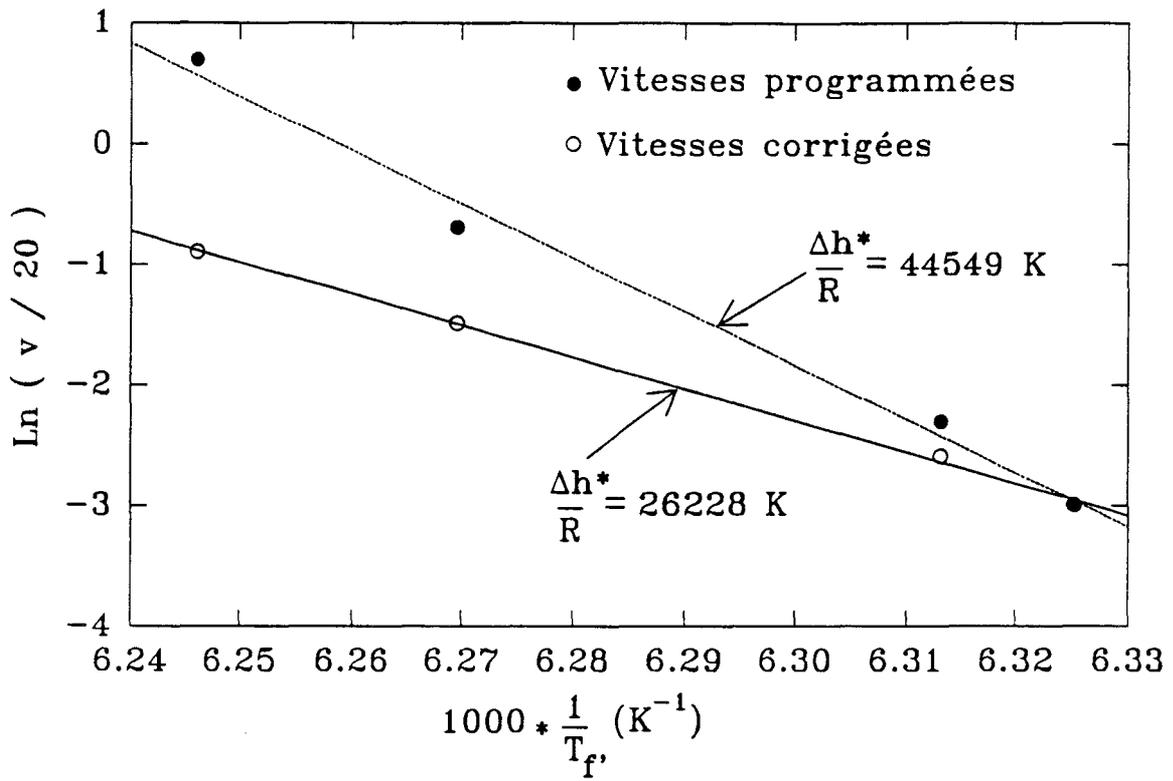
Si on suppose que  $\Delta h^*$  est indépendant de la température, on obtient après intégration de cette équation:

$$\ln \frac{v_{ref}}{v_{ch}} = - \frac{\Delta h^*}{R} \left( \frac{1}{T_f'} - \frac{1}{T_g} \right)$$

où  $v_{ch}$  est la vitesse de réchauffement.

Lorsque  $v_{ref} = v_{ch}$ , on a  $T_f' = T_g$ .

L'anomalie observée pour le verre n°4, qui présente un "cusp" endothermique, pose le problème de la vitesse moyenne de refroidissement. En effet, les contraintes expérimentales nécessitent une période, parfois non négligeable, de stabilisation de l'appareil et de programmation pour le réchauffement. Pendant ce temps (2 à 3 minutes), le système peut relaxer. Si l'on peut admettre que pour une vitesse de refroidissement égale à 1 K/mn ce temps est faible, il n'en est certainement pas de même pour des vitesses de refroidissement plus grandes.



**Figure VI-4:** Variation de  $\ln \frac{v_{ref}}{20}$  en fonction de  $1/T_f'$ .

A partir de l'expression de  $\ln \frac{v_{ref}}{v_{ch}}$  ci-dessus et en admettant que la vitesse de refroidissement à 1 K/mn reste inchangée, les autres vitesses moyennes ont pu être estimées à 1,5 K/mn au lieu de 2 K/mn, 4,5 K/mn au lieu de 10 K/mn et 8,2 K/mn au lieu de 40 K/mn. Pour ce calcul, la température de transition vitreuse a été prise égale à 161 K avec une vitesse de chauffe de 20 K/mn.

La figure VI-4 représente  $\ln \frac{v_{ref}}{20}$  en fonction de  $1/T_f'$ . Les points expérimentaux obtenus sont bien alignés suivant une droite et conduisent à une enthalpie d'activation de 5,8 kJ/g pour les vitesses programmées et de 3,4 kJ/g pour les vitesses corrigées. Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que celle du composé mixte CN-ADM<sub>1-x</sub> Cl-ADM<sub>x</sub> (x=0,25) [VI-5] estimée à 0,3 kJ/g.

Cette différence d'énergie de relaxation peut s'expliquer par la nature différente du verre obtenu dans les deux cas.

Le "cristal" vitreux du CN-ADM<sub>1-x</sub> Cl-ADM<sub>x</sub> (x=0,25) est obtenu par trempe de la phase plastique à désordre orientationnel. Par conséquent, à la formation du verre, seuls les degrés de liberté d'orientation sont gelés.

Par contre, dans le cas du monohydrate de monométhyldiazine, on obtient un verre à partir d'une phase liquide complètement désordonnée. Tous les degrés de liberté, translationnels et rotationnels, sont figés.

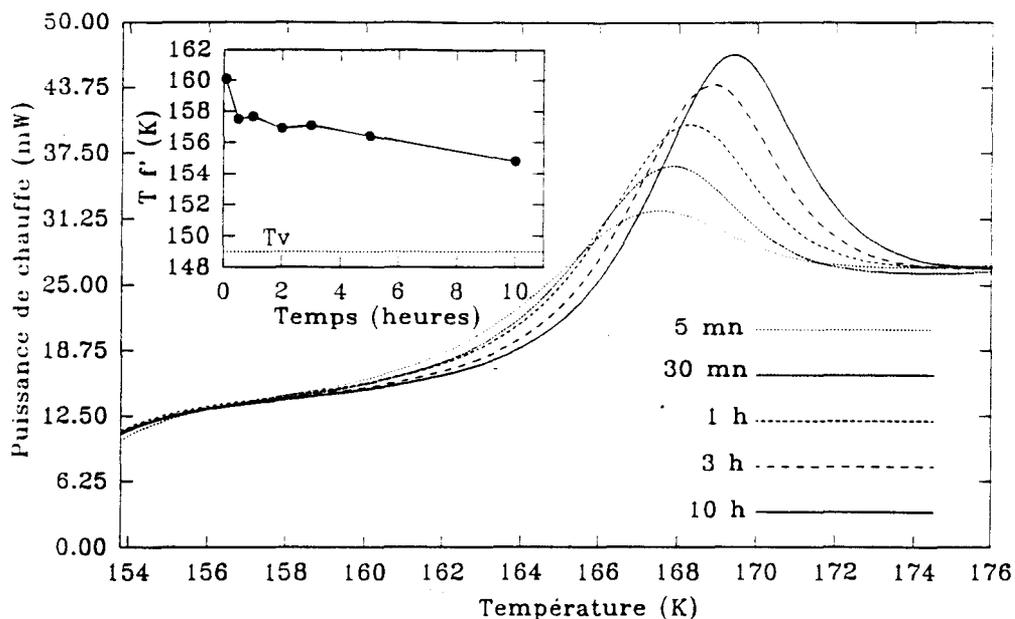
On peut donc supposer que, lors du ramollissement du verre, la relaxation dans le cas du CN-ADM<sub>1-x</sub> Cl-ADM<sub>x</sub> (x=0,25) s'effectuera plus rapidement que pour le monohydrate de monométhyldiazine. Une vitesse de refroidissement plus rapide est donc nécessaire pour former un verre dans le cas du CN-ADM<sub>1-x</sub> Cl-ADM<sub>x</sub> (x=0,25).

## II-2) Influence de la durée de vieillissement du verre en A.E.D.

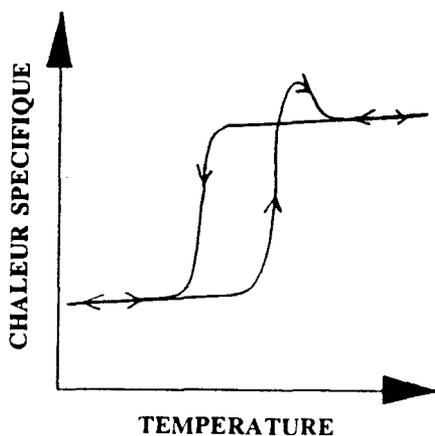
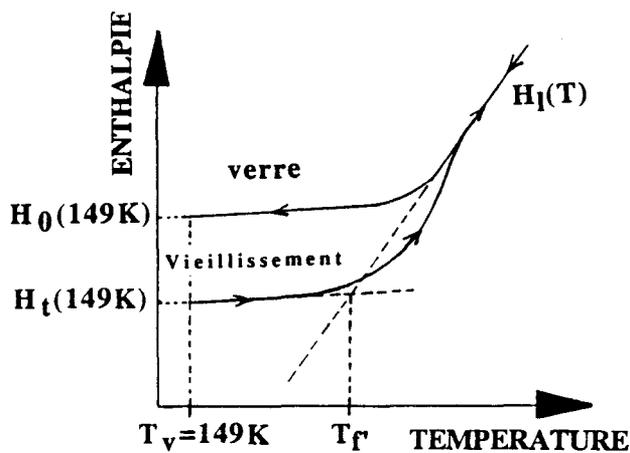
### II-2-1) Procédure expérimentale

Les mesures ont été effectuées selon la procédure suivante:

\* L'échantillon est refroidi à 10 K/mn de 293 K à la température de vieillissement  $T_v=149$  K où l'on effectue des recuits de durées  $\Delta t$  différentes (5 mn, 30 mn, 1 h, 2 h, 3 h et 10 h).



**Figure VI-5:** Evolution de la puissance de chauffe au réchauffement à 20 K/mn pour différents temps de vieillissement à 149 K.



**Figure VI-6:** Evolution de l'enthalpie et de la chaleur spécifique pour une durée  $t$  de vieillissement à 149 K [VI-7] [VI-8].

\* L'échantillon est ensuite réchauffé à 20 K/mn jusque 293 K.

Les expériences ont été faites sur le même échantillon. Afin de s'affranchir de l'histoire thermique, la capsule est maintenue à 293 K pendant 10 minutes avant une nouvelle mesure.

Deux paramètres peuvent influencer les résultats :

- Les vitesses non identiques en descente et en remontée. Dans notre cas  $v_{ref} < v_{ch}$ , et on doit observer un pic endothermique même pour une durée de vieillissement nulle.

- Le temps de recuit à 149 K.

Cependant, les vitesses étant les mêmes dans chaque expérience, il est possible de mettre en évidence l'influence du temps de vieillissement.

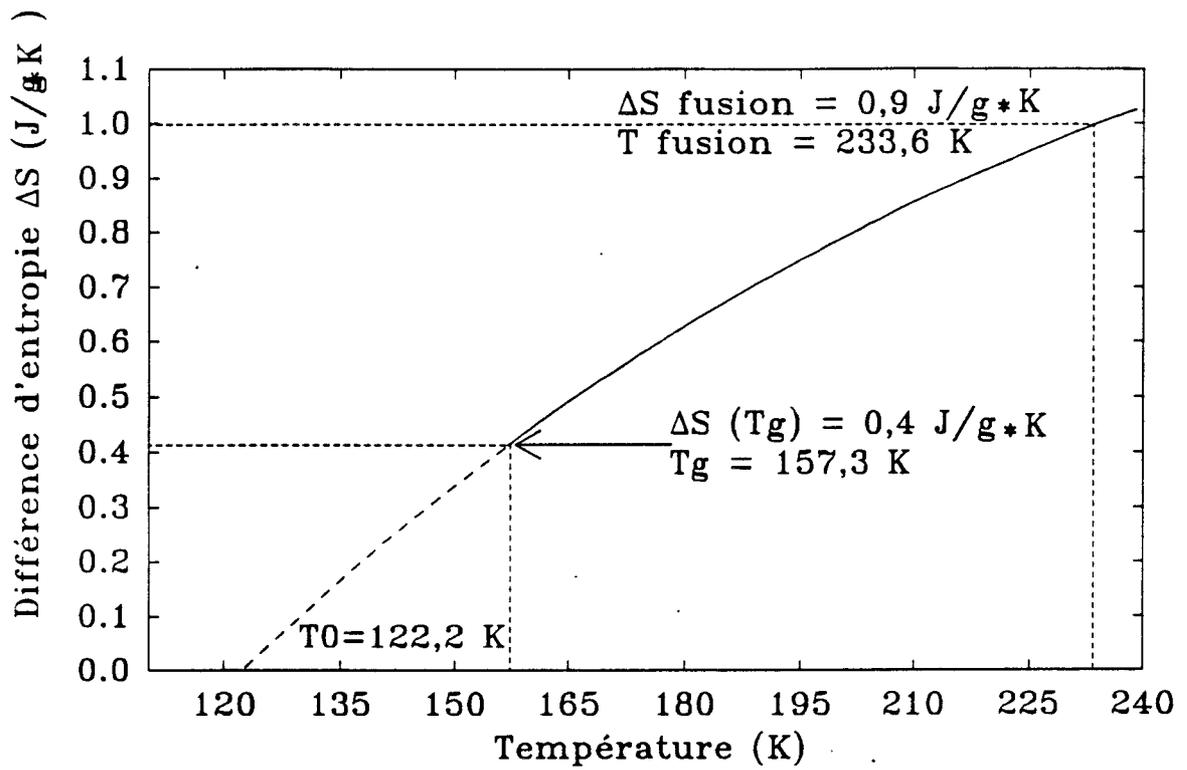
## II-2-2) Résultats et interprétation

Un long vieillissement du verre conduit à un pic endothermique grand qui s'affine et se décale vers les hautes températures (figure VI-5). Cet "overshoot" indique que le système a évolué au cours du temps à 149 K vers un état plus ordonné. Pour un temps très court,  $T_f'$  tend vers 161 K.

La température "fictive" diminue en fonction de la durée de recuit à 149 K et semblerait tendre vers cette température pour des temps de vieillissement très importants (encart de la figure VI-5). Au bout de 10 heures à 149 K, l'évolution lente du système n'est pas terminée. Toutefois, si l'on admet une variation linéaire, la température "fictive" atteindrait 149 K au bout de 40 heures. A l'avenir, d'autres expériences de vieillissement à 149 K devront être effectuées pour confirmer que la température "fictive" tend bien vers celle de vieillissement.

L'augmentation de l'aire du pic endothermique au réchauffement en fonction du temps de vieillissement peut être interprétée de la manière suivante (figure VI-6) [VI-7] [VI-8]:

A 149 K, 10 K environ en dessous de  $T_g$ , des relaxations structurales lentes se produisent. Un vieillissement long conduit à un verre plus ordonné et, par conséquent, à une diminution de la température "fictive" au réchauffement. L'énergie nécessaire pour passer au liquide métastable plus désordonné sera alors d'autant plus grande. Le raccordement de la courbe  $H(T)$  à celle d'équilibre du liquide  $H_l(T)$  sera retardé et se manifestera par un grand pic endothermique juste après la transition vitreuse.



**Figure VI-7:** Différence d'entropie entre le liquide métastable ou verre et le cristal suivant la température.

### III) Comportement thermodynamique du "liquide" vitreux

#### III-1) Entropie de configuration

L'entropie du verre ou du liquide métastable  $S(T)$  pour n'importe quelle température  $T$  inférieure à celle de la fusion ( $T_f$ ) s'exprime par (annexe D):

$$S(T) = S_c(T) + \frac{L_f}{T_f} - \int_T^{T_f} (C_{p,m} - C_{p,c}) \frac{dT}{T} \quad (1) \quad [\text{VI-3}]$$

où  $S_c(T)$  est l'entropie du cristal à la température  $T$ .  $C_{p,m}$  et  $C_{p,c}$  désignent les chaleurs spécifiques respectivement dans le liquide métastable et le solide stable C'2.  $L_f$ : chaleur latente de fusion de C'2.

Des expressions analytiques des chaleurs spécifiques des phases solide stable C'2 et liquide métastable ont été déterminées par calorimétrie adiabatique. Celle de la phase liquide métastable a été déduite à partir des mesures obtenues au réchauffement à 0,04 K/mn après un refroidissement à 1,8 K/mn. Pour la phase solide C'2, plusieurs cycles de température préalables ont été effectués et la capacité calorifique a été mesurée entre 100 K et 238 K.

En omettant les points où le système a cristallisé, on trouve à partir des mesures dans le liquide, au dessus de 234 K, et dans le liquide métastable, entre 160 K et 175 K:

$$C_{p,m}(T) = 0,4189 + 4,7875 \cdot 10^{-3} * T \quad (\text{J/g} \cdot \text{K}) \quad \text{avec } R=0,982$$

A partir des mesures de 144 K à 175 K pour la phase solide C'2, on a comme expression, valable pour toute température inférieure à 234 K:

$$C_{p,c}(T) = 1,8448 + 9,8449 \cdot 10^{-3} * T \quad (\text{J/g} \cdot \text{K}) \quad \text{avec } R=0,998$$

A partir des expressions des chaleurs spécifiques ci-dessus et de la relation (1), la différence d'entropie entre le liquide (ou verre) et le cristal  $\Delta S(T) = S(T) - S_c(T)$  pour n'importe quelle température  $T < T_f$  a pu être déterminée et est représentée sur la figure VI-7. Elle diminue continuellement jusqu'à la température de transition vitreuse. L'état de désordre à la transition vitreuse est alors caractérisé par l'entropie excédentaire  $\Delta S(T_g)$  estimée à 0,4 J/g·K à  $T_g = 157,3$  K. Par extrapolation de la courbe  $\Delta S(T) = S(T) - S_c(T)$  pour  $T < T_g$  (en pointillés sur la figure VI-7), on remarque que la différence d'entropie devient nulle pour  $T = 122,2$  K.

### III-2) Paradoxe de Kauzmann

Il existe donc une température, appelée température de Kauzmann  $T_0$ , pour laquelle  $\Delta S(T)$  est nulle, c'est-à dire que l'entropie du liquide métastable rejoint celle du cristal. Elle est obtenue pour un refroidissement infiniment lent et n'est pas accessible expérimentalement car les mouvements moléculaires sont extrêmement lents aux alentours de cette température. En dessous de celle-ci, l'entropie du liquide métastable serait inférieure à celle du cristal. Cette situation n'est pas possible car l'état cristallin est le plus ordonné. Ceci constitue le paradoxe de Kauzmann. Par conséquent, la transformation vitreuse a lieu obligatoirement entre  $T_0$  et  $T_f$ , température de fusion.  $T_0$  est donc la température limite inférieure de la transition vitreuse.

### IV) Conclusion

Des études de calorimétrie adiabatique et d'A.E.D. montrent que le monohydrate de monométhyldiazine est un bon candidat pour mieux comprendre les mécanismes de la transition vitreuse.

Le "liquide" vitreux, obtenu même pour des vitesses de refroidissement extrêmement lentes ( $dT/dt = 0,5 \text{ K/mn}$ ), possède les caractéristiques d'un verre "fragile" où tous les degrés de liberté sont gelés.

Le processus de relaxation du verre a été étudié en fonction de la vitesse de formation et de la durée de vieillissement du verre. De ce dernier point de vue, des études complémentaires devront être effectuées afin d'étudier l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température. Pour aller plus loin dans ce travail, il serait également intéressant d'effectuer des mesures de viscosité et de relaxation diélectrique.

Parallèlement, la variation d'entropie entre le liquide métastable et le solide C'2 en fonction de la température ( $T < T_f$ ) a été étudiée. L'entropie excédentaire du verre a été estimée à  $0,4 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  ( $T_g=157,3 \text{ K}$ ), valeur seulement 2,5 fois plus petite que l'entropie de fusion de la phase C'2. La température limite inférieure de transition vitreuse a été trouvée vers  $122,2 \text{ K}$ . Notons que ces calculs ont été simplifiés en considérant uniquement la phase solide C'2. A l'avenir, il faudra également étudier le diagramme entropie-température de la phase C'1. On envisagera aussi la possibilité d'obtenir une phase vitreuse à partir de la phase C'1 et d'étudier les transformations de phase à partir de cet éventuel "cristal" vitreux.

**REFERENCES**

- [VI-1] C.A. Angell, *J. Non-Crystalline Solids*, **131-133**, 13 (1991)
- [VI-2] C.A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, n°8, 863 (1988)
- [VI-3] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, édition Masson (1982)
- [VI-4] M. Descamps, *Etat vitreux: introduction*, cours de DESS Matériaux
- [VI-5] O. Delcourt, *Thèse de Doctorat d'Université* (1993)
- [VI-6] M.A. DeBolt, A.J. Easteal, P.B. Macedo & C.T. Moynihan, *J. of Am. Ceramic Society*, **59**, n°1-2, 16 (1976)
- [VI-7] A.S. Marshall & S.E.B. Petrie, *J. Appl. Phys.*, Vol 46, n°10, 4223 (1975)
- [VI-8] S.E.B. Petrie, *J. of Polymer Science*, A2, n°10, 1255 (1972)
- [VI-9] C.T. Moynihan, A.J. Easteal & M.A. DeBolt, *J. of Am. Ceramic Society*, **59**, n°1-2, 12 (1976)

# **CONCLUSION**

Les phases liquide et solides de la monométhylhydrazine ( $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$ ) et de son monohydrate ont été étudiées, d'une part, pour les caractériser, et, d'autre part, pour analyser les cinétiques de transformation en s'intéressant plus particulièrement aux mécanismes de nucléation-croissance. On savait que le monohydrate pouvait présenter deux phases cristallines et également une phase vitreuse obtenue après "trempe" du liquide. Ces deux résultats antérieurs non développés ont constitué une valeur ajoutée à cette étude.

Ce travail a démarré sur le produit non hydraté. Aucune phase vitreuse n'a été jusque là mise en évidence et les études antérieures ne font mention que d'une seule phase cristalline stable.

En fonction des traitements thermiques, nous avons mis en évidence deux phases solides, métastable et stable. La fusion de la phase stable ( $T_f=220$  K) s'accompagne d'une variation importante de la capacité calorifique. Nous avons montré qu'un verre de type "liquide vitreux" est obtenu par trempe très rapide du liquide ( $T_g \cong 140$  K). Le domaine d'existence en temps et température de la phase métastable est trop étroit pour permettre son étude.

La structure cristallographique de la phase stable monoclinique a été complètement déterminée à 179 K à partir d'un monocristal difficilement obtenu "in situ". La conformation moléculaire est "outer". Seulement deux des trois hydrogènes liés aux atomes d'azote sont engagés dans des liaisons hydrogènes relativement faibles.

Une simulation cristallographique de la phase métastable a été proposée à partir de la structure de la phase stable.

La cristallisation très rapide vers la phase stable interdit toute étude de la phase vitreuse et des transformations en temps réel.

Notre travail s'est donc orienté vers le monohydrate.

Contrairement au produit pur, le monohydrate ne présente aucune cristallisation au refroidissement même très lent ( $dT/dt = 0,5$  K/mn). Le liquide reste sous-refroidi et est facilement vitrifiable en dessous de 156 K.

Les transformations observées au réchauffement dépendent très fortement de la vitesse de chauffe. L'existence des deux phases solides, métastable C'1 et stable C'2 qui fondent à 219 K et 234 K, a été confirmée. Pour des vitesses rapides, ces cristallisations sont plus ou moins complètes.

A partir d'expériences en calorimétrie adiabatique, les capacités calorifiques des phases solides, liquide et vitreuse ont été évaluées. Les enthalpies de fusion des phases solides C'1 et C'2 ont été estimées à 153 J/g et 245 J/g respectivement.

Pour une vitesse de chauffe de 0,5 K/mn, le début de la recristallisation dans la phase C'2 se produit juste avant la fusion de la phase C'1.

Une analyse des cinétiques de transformation d'un point de vue microscopique (diffraction et diffusion des rayons X) et macroscopique (calorimétrie différentielle et adiabatique) a été entreprise. L'ensemble des résultats expérimentaux montrent que les cinétiques de transformation sont très lentes comparées au monohydrate d'hydrazine et dépendent fortement des températures et des temps de recuit.

La cristallisation des phases C'1 et C'2 est favorisée par leur nucléation à basse température dans un domaine proche de la transition vitreuse.

Les températures optimales de nucléation ont été respectivement estimées à 159 K et 163 K pour les phases C'1 et C'2. La croissance semble la plus rapide vers 200 K pour C'1 et 215 K pour C'2. Les temps nécessaires à la nucléation et la croissance sont de l'ordre de plusieurs heures.

Des études par diffraction X ont permis d'aller plus loin dans l'analyse des mécanismes de cristallisation. La croissance de la phase C'1, à partir du liquide métastable, dépend très fortement du temps de nucléation. L'effet de taille des grains prédomine quand un nombre important de germes supercritiques ont été formés (temps longs). Par contre, lorsque la proportion de nucléi est faible (temps courts), la cinétique de croissance suit la loi de nucléation-croissance de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov et conduit à la formation de gros domaines parfois quasi-monocristallins. La cristallisation complète de C'1 n'a jamais été observée.

Par contre, la cristallisation de C'2 est complète.

En dessous de la température de fusion de C'1, le mécanisme est complexe car il dépend du traitement thermique préalable qui fixe la proportion de phase liquide métastable restante. La transformation de C'1 vers C'2 est lente alors que celle à partir du liquide métastable est plus rapide.

Au dessus de la température de fusion de C'1, la croissance rapide de C'2 s'effectue à partir de sa nucléation.

Le saut de chaleur spécifique près de  $T_g$  est caractéristique des verres conventionnels dits "fragiles", où tous les degrés de liberté sont gelés.

D'un point de vue cinétique, la vitesse de refroidissement et la durée de vieillissement isotherme du verre à une température inférieure à  $T_g$  influence la forme de la courbe de  $C_p(T)$  en particulier par la présence d'un "cusp". De même, pour des vitesses de chauffe lentes ou des vieillissements longs du verre, la température de figeage est décalée vers les basses températures.

Une analyse thermodynamique approfondie de la transformation vitreuse nous a permis d'établir la variation de l'entropie de configuration avec la température. Cette étude conduit à une température de Kauzmann de l'ordre de 122 K, en dessous de laquelle le liquide surrefroidi ne peut plus exister. L'entropie excédentaire à  $T_g$  a été estimée à 0,4 J/g\*K (seulement 2,5 fois plus petite que l'entropie de fusion).

Finalement, les objectifs fixés à ce travail sont largement atteints compte tenu du peu de résultats antérieurs concernant les phases condensées de ces composés.

L'étude de l'influence des associations moléculaires sur l'ensemble des phénomènes mis en évidence n'a pas été développée. Des expériences de RMN sont actuellement en cours (stage de DEA de Laurent Delevoye) pour aller plus loin dans ce travail. On doit envisager également des expériences en rayonnement synchrotron en collaboration étroite avec les spécialistes de la diffusion des rayons X par les liquides.

De plus, la détermination des conditions optimales pour la cristallisation des deux phases solides du monohydrate devrait permettre de réaliser des monocristaux "in situ" pour l'étude des structures cristallines.

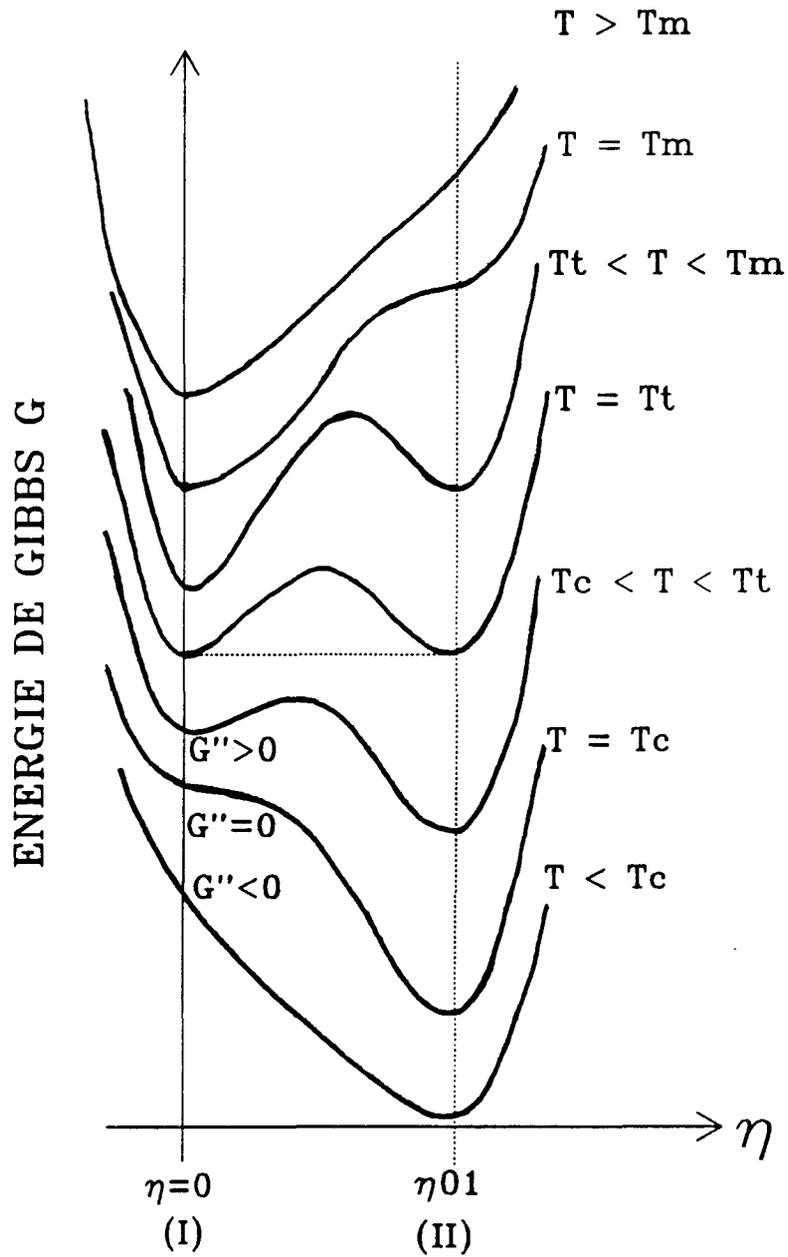
Des études plus systématiques pourront maintenant être effectuées pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de transformation à l'aide par exemple de la diffusion des rayons X aux petits angles et de la microscopie optique à basse température.

Les effets de taille et de forme de l'échantillon jouent souvent un rôle déterminant, ils devront faire l'objet d'un travail complémentaire.

L'aspect dynamique moléculaire n'a pas encore été abordé. Des études en RMN sont nécessaires.

# **ANNEXE A**

**THEORIES SUR LES  
CINETIQUES DE  
TRANSFORMATION DE  
PHASE DU PREMIER ORDRE**



**Figure A-1:** Evolution de l'énergie libre de Gibbs  $G(\eta)$  en fonction du paramètre d'ordre avec la température pour une transition du premier ordre.  $T_t$  est la température de transition.  $T_c$  et  $T_m$  sont les températures de limite absolue de métastabilité des phases (I) et (II).

## I) Paramètre d'ordre, instabilité-métastabilité et force motrice de transformation [A-2]

La transition de phase peut être caractérisée par une variable thermodynamique appelée paramètre d'ordre  $\eta$ , qui a la propriété d'être nulle au dessus de la température de transition (désordre total), à pression fixée, et non nulle en dessous de cette température. Dans le cas d'un ordre parfait, le paramètre d'ordre est égal à l'unité. Sa valeur d'équilibre  $\eta_0$  correspond au minimum de l'énergie libre de Gibbs  $G$ .

Dans cette annexe, seules sont considérées les transformations à pression et volume constants. Dans ce cas, l'énergie libre  $F$  du système est identique à l'énergie libre de Gibbs  $G$ .

Dans le cadre de la théorie de Landau [A-14] d'un milieu homogène, c'est-à-dire un système sans présence de défauts, l'énergie libre de Gibbs peut se mettre sous la forme d'un polynôme de la forme:

$$G(\eta) = G_0 + A (T-T_c) \eta^2 + B \eta^3 + C \eta^4 + \dots$$

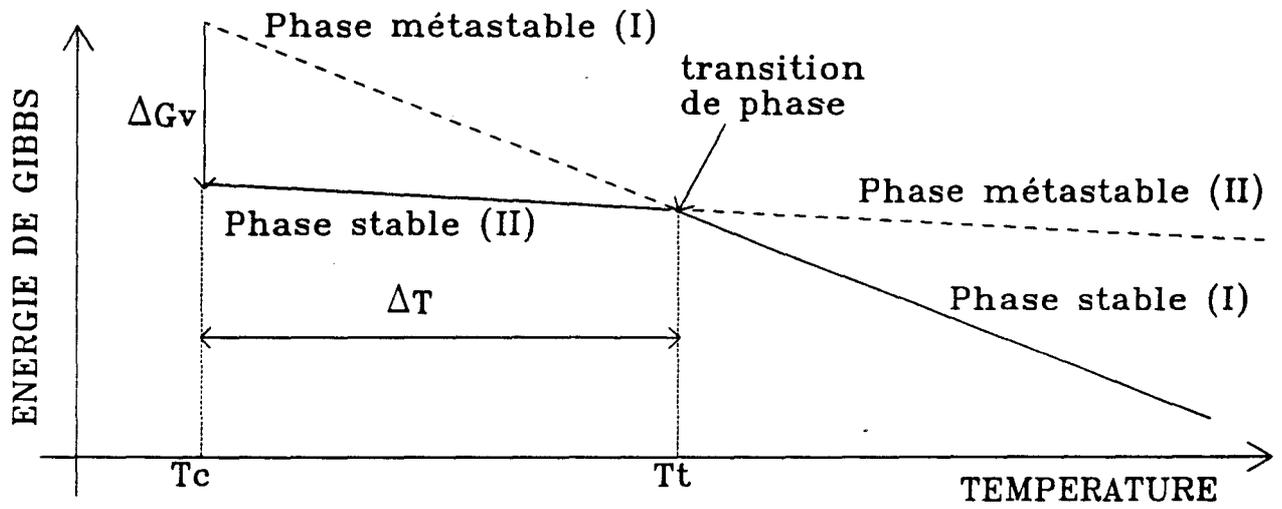
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \eta} \right)_{\eta_0} = 0 \text{ est la condition d'équilibre.}$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} \right)_{\eta_0} \geq 0 \text{ est la condition de stabilité du système.}$$

Ils correspondent à des minima de la fonction  $G(\eta)$ . Une transition du premier ordre se produit avec une discontinuité de  $\eta_0$ .

La figure A-1 montre les domaines d'existence de deux phases (I) et (II) en fonction de la température.  $T_t$  désigne la température de transition de phase d'équilibre état (I) - état (II).  $T_c$  et  $T_m$  sont respectivement les températures de limite absolue de métastabilité des phases (I) et (II).

Dans le domaine  $T_c < T < T_m$ ,  $G(\eta)$  présente deux minimums qui traduisent la possibilité de maintenir une des phases au sein de l'autre dans un état métastable. Dans le cas particulier où  $T=T_t$ , les deux phases sont en équilibre.



**Figure A-2:** Variation schématique de l'énergie de Gibbs en fonction de la température.  $\Delta G_v$  est la force motrice de transformation.

Pour  $T \leq T_c$  et  $T \geq T_m$ , n'importe quelle fluctuation du paramètre d'ordre peut croître spontanément. Les états  $\eta_0=0$  ( $T \leq T_c$ ) et  $\eta_{01}$  ( $T \geq T_m$ ) sont instables et le système va rapidement évoluer vers son nouvel équilibre par un mécanisme de "transformation spinodale". La métastabilité cesse quand le point d'inflexion présente une tangente horizontale. Il n'existe plus de minimum pour l'une des deux phases.

Pour  $T_c < T < T_m$ , l'état  $\eta_0=0$  est stable vis à vis des fluctuations de  $\eta$  de petite amplitude mais instable vis à vis des fluctuations de grande amplitude (fluctuations hétérophases). Le système quitte cet état métastable par un mécanisme de nucléation des hétérophases caractérisées par des interfaces minces où le paramètre d'ordre possède des valeurs intermédiaires (coexistence de zone de paramètres d'ordre 0 et  $\eta_0$ ). A cette interface est associée une barrière d'énergie séparant les états d'équilibre. Le passage d'une phase métastable à une phase stable se produit sous l'action d'une force motrice définie par:

$$\Delta G = G(\eta_0=0) - G(\eta_{01})$$

qui doit vaincre le processus énergétiquement défavorable de création d'une interface. Il en résulte que de telles fluctuations sont difficiles à former et que le processus de nucléation est lent.

Par unité de volume et à pression constante, la force de transformation motrice (figure A-2) pour passer de la phase (I) vers la phase (II) est donnée par:

$$\Delta G_v = \int_{T_t}^T \Delta S_t dT'$$

$\Delta S_t$  étant supposé indépendant de la température, il vient pour un sous refroidissement  $\Delta T$  peu important:

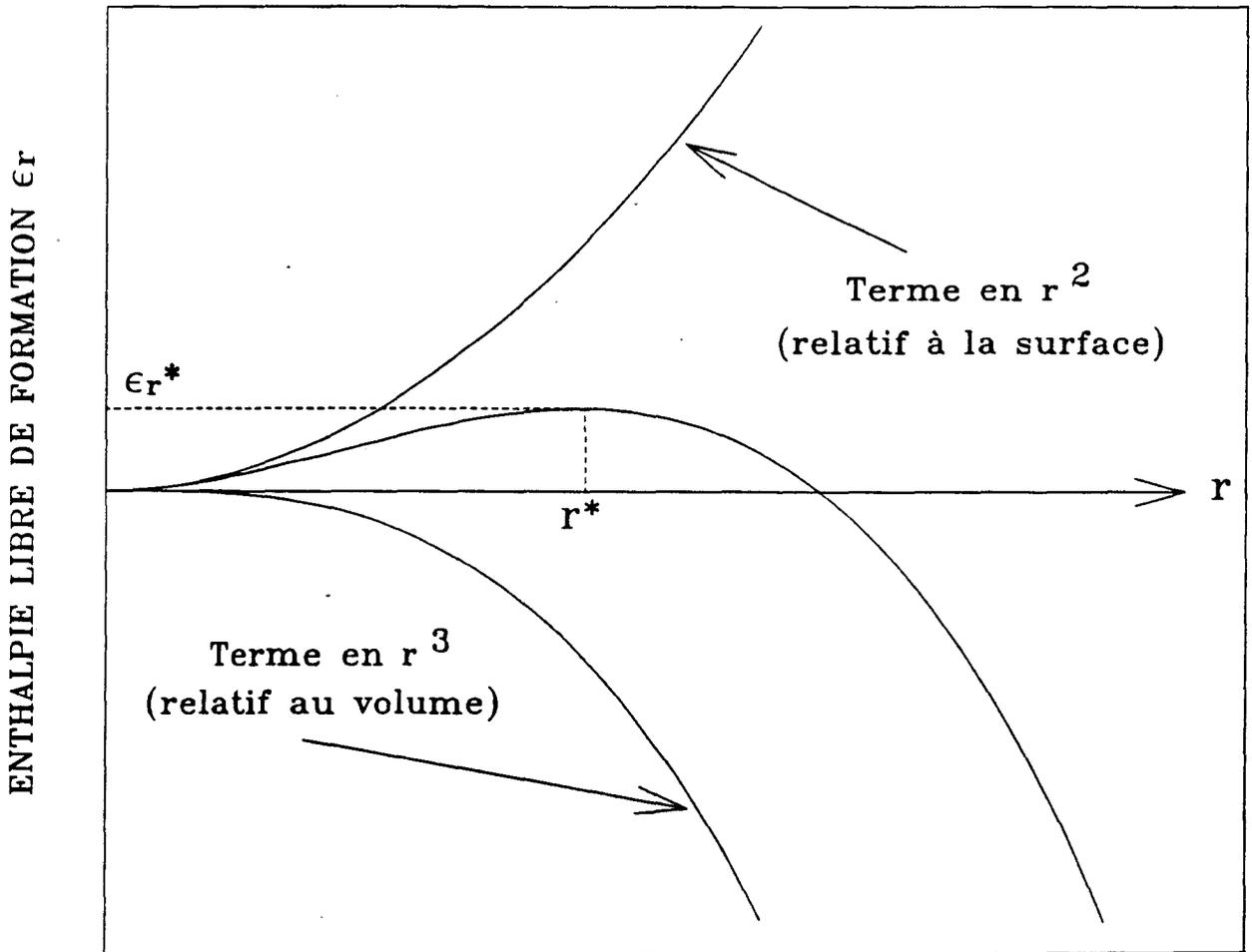
$$\Delta G_v = - \Delta S_t * (T_t - T) = - \Delta S_t * \Delta T \text{ avec } \Delta T = T_t - T, \text{ valeur de surfusion}$$

ou encore:

$$\Delta G_v = - \frac{\Delta H_t}{T_t} * \Delta T < 0$$

où  $\Delta H_t$  désigne la chaleur latente de transition (I)->(II) par unité de volume.

L'existence d'un domaine de métastabilité est un caractère fondamental des transitions du premier ordre. Expérimentalement, elle est caractérisée par un temps d'incubation qui précède la transformation et donne lieu à hystérésis autour de la transition d'équilibre.



**Figure A-3:** *Enthalpie libre de formation associée à la nucléation homogène d'une sphère de rayon  $r$  pour une température donnée.*

## II) Théories cinétiques des transformations de phase du premier ordre

### II-1) Processus de nucléation-croissance [A-1] [A-2]

La cristallisation d'une phase homogène, c'est-à-dire sans défauts, n'est pas une transformation spontanée (existence d'une force motrice de transformation  $\Delta G_v$  par unité de volume). Elle débute et s'étend progressivement dans tout le volume à partir de centres discrets disséminés dans la masse.

#### II-1-1) Théorie classique de germination homogène

Cette première étape essentielle à l'apparition de la nouvelle phase (II) consiste en la formation d'amas dans la phase mère (I) qui se créent et se détruisent au gré des fluctuations structurales produites par l'agitation thermique. Ces embryons, points de départ du développement de régions ordonnées, ont des taille et forme diverses constamment fluctuantes.

Dans l'hypothèse de l'existence d'interfaces isotropes, entre les deux phases (I) et (II), et d'une nucléation homogène, le nombre de domaines sphériques de rayon  $r$  à l'équilibre formés dans la phase mère, à une température  $T < T_t$ , est donné par la relation de répartition de Boltzmann:

$$n_r = n_0 * \exp\left(-\frac{\epsilon_r}{kT}\right)$$

où  $n_0$  est le nombre d'atomes total dans le système et  $k$  la constante de Boltzmann.

Cette relation s'applique uniquement pour  $r \leq r^*$  car, pour  $r > r^*$ , un amas globulaire devient un noyau stable du solide et non une simple fluctuation dans la phase mère.

Pour un embryon sphérique de rayon  $r$ , l'enthalpie libre de formation  $\epsilon_r$  est donnée par:

$$\epsilon_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma_{I,II}$$

dont les variations sont illustrées sur la figure A-3.

$\gamma_{I,II}$  représente l'enthalpie libre d'interface entre la phase mère métastable (I) et les noyaux de la nouvelle phase (II).

$\Delta G_v$  est la force de transformation explicitée dans le paragraphe précédent.

Lorsque  $T < T_t$  ( $\Delta G_v$  négatif), il existe une compétition entre le terme de volume ( $\propto r^3$ ) et celui d'interface ( $\propto r^2$ ).  $\epsilon_r$  présente donc un maximum en:

$$r^* = \frac{2 \gamma_{I,II}}{\Delta G_v} = \frac{2 \gamma_{I,II} T_t}{L_t} * \frac{1}{\Delta T}$$
$$\text{avec } \epsilon_r^* = \frac{16 \pi \gamma_{I,II}}{3 \Delta G_v^2} = \frac{16 \pi \gamma_{I,II}^3 T_t^2}{3 L_t^2} * \frac{1}{\Delta T^2}$$

où  $L_t$  est la chaleur latente de transition (I)->(II) par unité de volume.

$r^*$  est appelé rayon critique de germination.

Notons que les quantités  $r^*$  et  $\epsilon_r^*$  sont inversement proportionnelles au sous refroidissement  $\Delta T$ .

Toute fluctuation de phase (II) de rayon  $r < r^*$ , appelée germe subcritique, est instable et se désintègre spontanément. Par contre, les fluctuations de rayon  $r \geq r^*$  (nucléi ou germes supercritiques) s'amplifient spontanément et deviennent par grossissement des noyaux solides stables (II).

Si le liquide contient  $n_0$  atomes par unité de volume, le nombre de domaines ayant atteint la taille critique par unité de volume à la température  $T$  est:

$$n^*(T) = n_0 \exp \left( - \frac{\epsilon_r^*}{kT} \right)$$

La croissance de l'embryon résulte d'un apport d'atomes acheminés par un mécanisme diffusionnel.

La vitesse de nucléation (nombre de noyaux par unité de volume et de temps) est dans ce cas donnée par:

$$N(T) = S^* \nu n_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_r^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)$$

avec  $S^*$ , surface du germe critique.  $\nu$  et  $\Delta G_D$  désignent respectivement la fréquence et énergie d'activation relatives au mécanisme de diffusion dans le liquide.

Un sous refroidissement  $\Delta T$  faible conduit à une force motrice de transformation  $\Delta G_V$  faible et à une énergie de formation d'un germe  $\epsilon_r^*$  grande. Une dissolution des embryons est observée et la vitesse de nucléation  $N(T)$  est faible, voire très faible.

Pour un sous refroidissement plus important, les phénomènes de diffusion  $\Delta G_D$  deviennent prépondérants et réduisent  $N(T)$  progressivement.

La vitesse de nucléation passe donc par un maximum correspondant à la température  $T_{Nmax}$ .

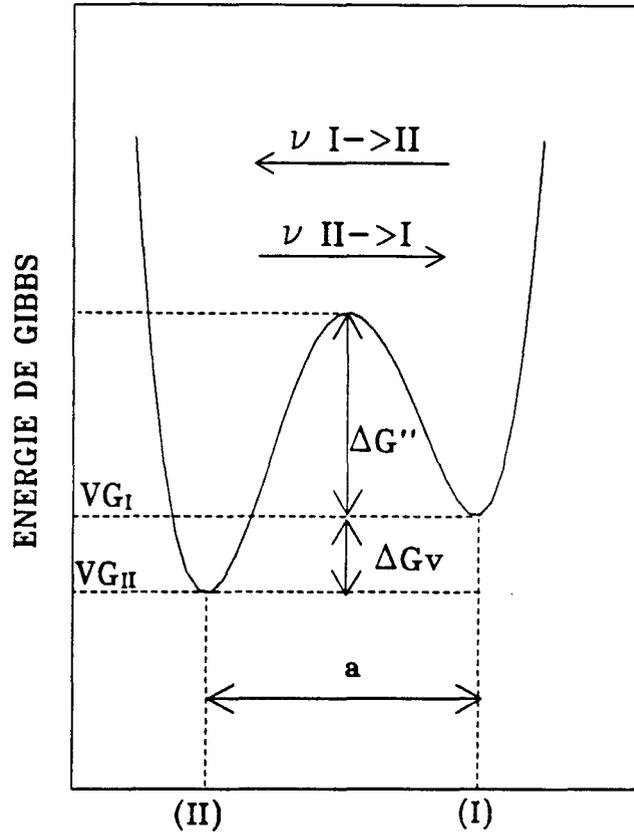
Notons que dans le cas d'une nucléation hétérogène, les surfaces étrangères, ou défauts, présentes dans la phase mère ont pour effet d'abaisser la barrière de nucléation  $\epsilon_r^*$  en réduisant l'énergie de surface entre les phases (I) et (II). La détermination exacte des expressions de  $\epsilon_r^*$  et de  $r^*$  est compliquée à cause des différentes énergies interfaciales, d'une part, entre la phase mère et les défauts, et, d'autre part, entre les défauts et la nouvelle phase.  $\epsilon_r^*_{hété}$ , barrière thermodynamique hétérogène est donc inférieure à  $\epsilon_r^*$ . Il en résulte une taille plus petite du germe critique et une diminution notable de la zone de surfusion.

Dans notre cas, nous négligeons la contribution de la présence de défauts et l'influence de la paroi du container sur la formation des nucléi.

En régime homogène, la formation des germes supercritiques de la nouvelle phase se manifeste après un certain temps d'induction  $\tau$  qui s'exprime de la manière suivante:

$$\tau = t_i + t_c$$

avec,  $t_i$ , temps nécessaire pour atteindre un régime stationnaire de nucléation (vitesse de production des nucléi constante), et,  $t_c$ , temps pour la formation d'un germe critique.



**Figure A-4: Relation entre la barrière d'énergie d'activation à l'interface et la variation d'énergie libre, accompagnant le mouvement des molécules à travers l'interface.**

II-1-2) Cinétique de la croissance cristalline contrôlée par l'interface  
(théorie de Turnbull) [A-3]

La nucléation est suivie par le stade de croissance du noyau supercritique. La vitesse de croissance dépend, d'une part, de la vitesse avec laquelle les atomes diffusent vers la surface du germe supercritique, et, d'autre part, de la manière dont ils vont traverser l'interface séparant la phase mère (I) de la nouvelle phase (II). Seuls des réarrangements locaux se produisent. Par conséquent, la croissance est contrôlée par l'interface.

L'interface (I)-(II) peut être représentée schématiquement par un double puits de potentiel décalé de la distance de saut moléculaire  $a$  (figure A-4).

La variation d'enthalpie libre par unité de volume correspondant à la transformation I->II est:

$$\Delta G_v = G_{II} - G_I < 0$$

où  $G_I$  et  $G_{II}$  sont respectivement les énergies libres par unité de volume de la phase mère (I) et de la nouvelle phase (II).

Le déplacement de l'interface (croissance du germe) est associé à des mouvements moléculaires. La vitesse de croissance est proportionnelle à la différence entre les fréquences de transition:

- de la phase (II) vers la phase (I):  $v_{II \rightarrow I}(T) = v \exp \left( - \frac{V|\Delta G_v| + \Delta G''}{kT} \right)$

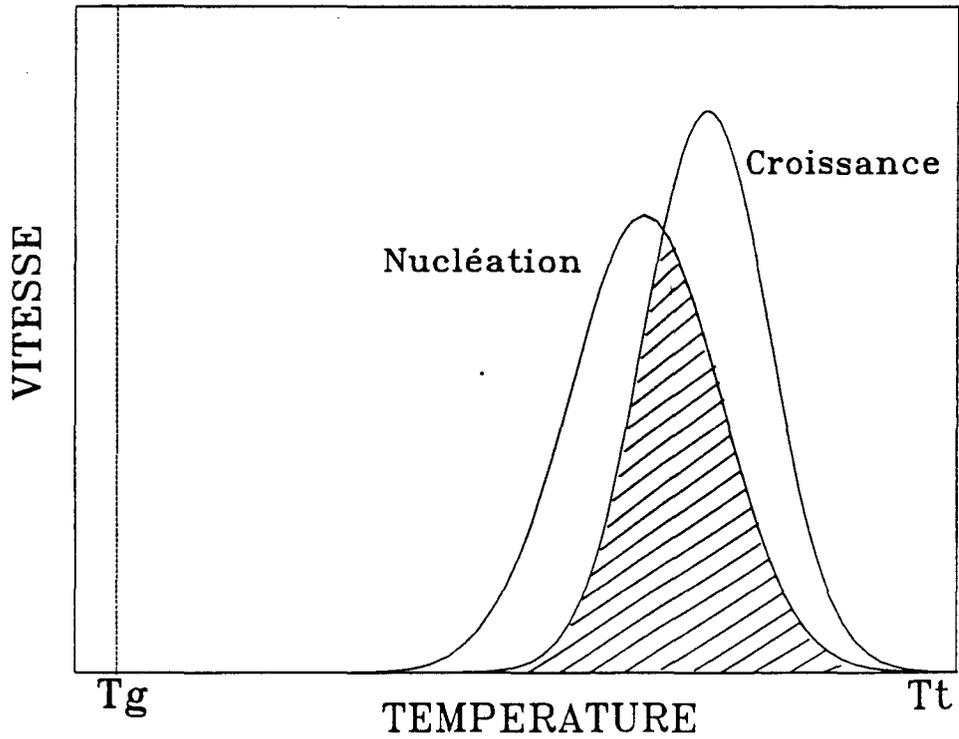
- de la phase (I) vers la phase (II):  $v_{I \rightarrow II}(T) = v \exp \left( - \frac{\Delta G''}{kT} \right)$

où  $\Delta G''$  et  $V|\Delta G_v| + \Delta G''$  sont respectivement les énergies libres d'activation correspondant au passage de l'interface dans le sens I->II et II->I. Pour simplifier les calculs, on suppose que  $v$  est le même dans les deux sens.

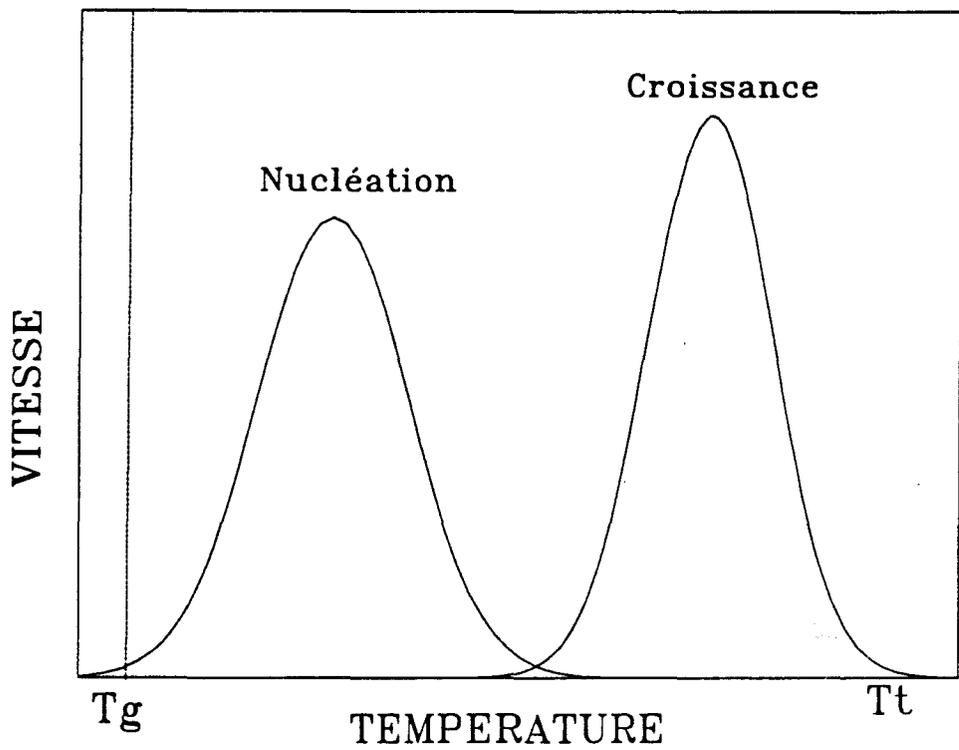
La vitesse d'avancement de l'interface s'exprime alors par:

$$C = S a v \exp \left( - \frac{\Delta G''}{kT} \right) \left( 1 - \exp \left( - \frac{V|\Delta G_v|}{kT} \right) \right)$$

où  $S$  est la surface du germe,  $v$ , fréquence de saut d'un atome et  $a$ , distance de saut moléculaire.



**A-5-a: Important recouvrement des courbes.**



**A-5-b: Faible recouvrement des courbes.**

**Figure A-5: Evolutions comparées des vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la température.**

Pour des sous refroidissements faibles  $\Delta T = T_t - T$  ( $T < T_t$ ),  $\Delta G_v$  est petit.  
Par conséquent:

$$C = S a v \exp \left( - \frac{\Delta G''}{kT} \right) * \frac{V \Delta H_t \Delta T}{k T T_t}$$

Dans ce cas, C est nul lorsque  $\Delta T = 0$  ( $T = T_t$ ).

Pour des sous refroidissements importants,  $\Delta G_v$  est grand. Cela entraîne que:

$$C = S a v \exp \left( - \frac{\Delta G''}{kT} \right)$$

La vitesse de croissance C dépend alors fortement de la viscosité à basse température.

Compte tenu des deux termes exponentiels antagonistes de C, la vitesse de croissance des nucléi passe par un maximum pour une température intermédiaire  $T_{Cmax}$ .

### II-1-3) Recouvrement des courbes de nucléation et de croissance [A-1]

Les courbes des vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la température peuvent conduire, par leur position, à des comportements différents du système.

Dans le cas général où la nucléation se produit avec un faible degré de surfusion  $\Delta T = T_t - T$  (figure A-5-a), le système cristallise toujours au refroidissement, sauf parfois pour des vitesses de descente en température très grandes. Dans ce dernier cas le liquide est trempé ("liquide vitreux").

Pour certains systèmes, la vitesse de nucléation optimale se situe aux très basses températures (figure A-5-b), qui conduit à peu ou pas de cristallisation pour des vitesses de refroidissement suffisamment grandes. Un important phénomène de surfusion et une transition vitreuse sont facilement observés. Une remontée en température trop rapide peut conduire également à un taux de cristallisation très faible, voire inexistant. Pour ces systèmes à viscosité élevée, le choix des paramètres températures de nucléation et de croissance est primordial.

Dans la zone de transformation la plus favorable, domaine d'intersection des courbes de nucléation et de croissance, les valeurs absolues des deux vitesses conduisent à une cinétique de cristallisation différente.

Pour une vitesse de nucléation faible et une vitesse de croissance forte, on observe alors le grossissement de cristaux dissimulés dans une phase liquide métastable qui se vitrifie en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Lorsque inversement  $N$  est important et  $C$  est faible, on aboutit à un matériau partiellement cristallin avec des grains très fins.

Les vitesses de nucléation et de croissance sont extrêmement lentes aux alentours du  $T_g$  au refroidissement. Par conséquent, très peu de nucléi sont formés sauf peut être pour des temps de mesure extrêmement longs (temps de relaxation moléculaire grand).

## II-2) Cinétique globale de transformation

### II-2-1) Longueur et temps caractéristique d'une transformation par nucléation-croissance [A-15]

Indépendamment de tout modèle, la cinétique globale de transformation dépend de deux paramètres: - la vitesse de nucléation  $N$  (nombre de noyaux nucléés par unité de volume et de temps); - la vitesse de croissance  $C$  linéaire après germination.

Dans un espace à  $d$  dimensions, ces quantités sont respectivement homogènes à:

$$\begin{aligned} [N] &= t^{-1}L^{-d} & [A-4] [A-5] [A-6] \\ [C] &= t^{-1}L & [A-4] [A-5] [A-6] \end{aligned}$$

$t$  et  $L$  ont respectivement la dimension d'un temps et d'une longueur.

L'évolution de la cinétique globale de transformation est alors complètement définie par un temps caractéristique:

$$[t_a] = (N C^d)^{-1/(d+1)} \quad [A-4] [A-7]$$

$t_a$  dépend des vitesses de nucléation et de croissance mais non de la taille  $L$  de l'échantillon.

L'évolution temporelle de la cinétique globale de transformation est alors universelle une fois exprimée en fonction de la variable réduite  $t/t_a$  (loi d'échelle).

II-2-2) Théorie de croissance

II-2-2-a) Evolution aux premiers temps (pas de collisions entre grains) [A-2] [A-8] [A-15]

Dans l'hypothèse d'une vitesse de nucléation constante et d'une croissance isotrope des grains, le volume d'un germe critique de rayon  $r^*$  est considéré négligeable devant le volume réel d'un grain pendant la croissance. Au tout premier temps de la transformation ( $t=0$ ), immédiatement après la trempe, on suppose qu'il n'y a pas de noyaux préexistants. Un grain, nucléé à  $t=0$ , a un volume réel de croissance à l'instant  $t$  donné par:

$$V(t) = \frac{4}{3} \pi C^3 t^3$$

où  $C$  est la vitesse de croissance définie précédemment.

Le volume d'un grain qui nucléé au temps  $\tau$  est:

$$V'(t) = \frac{4}{3} \pi C^3 (t - \tau)^3$$

Si au temps  $\tau$  la fraction non transformée est  $Y(\tau)$ , le volume réel de croissance au temps  $t$  des grains nucléés au temps  $\tau$  pendant  $d\tau$  est:

$$dn Y(\tau) \frac{4}{3} \pi C^3 (t - \tau)^3$$

où  $dn=Nd\tau$  représente le nombre de noyaux nucléés pendant le temps  $d\tau$  par unité de volume non transformé.  $N$  est la vitesse de nucléation définie précédemment.

La fraction volumique des grains qui se sont transformés depuis  $t=0$  est alors:

$$X_e(t) = \int_0^t N Y(\tau) \frac{4}{3} \pi C^3 (t - \tau)^3 d\tau \quad (\text{équation de Volterra})$$

De manière générale, la fraction transformée aux premiers temps de la transformation a pour expression:

$$X_e(t) = \int_0^t N Y(\tau) V(t, \tau) d\tau$$

avec un volume réel de croissance qui nucléé au temps  $\tau$  donné par:

$$V(t, \tau) = D [ C (t-\tau) ]^d$$

$d$  représente le développement spatial des noyaux qui peut se faire à une dimension (plaquette), deux dimensions (cylindre) ou trois dimensions (sphère).  $D = 2, \pi, \frac{4\pi}{3}$  selon que  $d = 1, 2, 3$ .

Aux tous premiers instants de la transformation, la fraction volumique transformée  $X(\tau) = 1 - Y(\tau)$ , proche de 0, ne ralentie pas la cinétique de transformation.

L'équation de Volterra devient dans ce cas:

$$X_e(t) = \int_0^t N V(t, \tau) d\tau$$

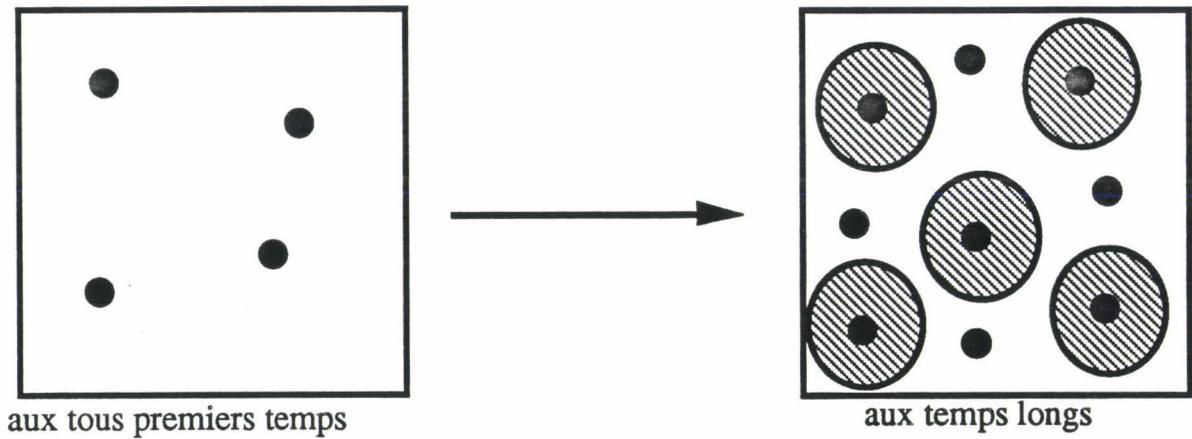
#### II-2-2-b) Evolution de la cinétique globale de transformation aux temps plus longs [A-15]

Au fur et à mesure de l'avancement de la croissance, un effet de collisions entre grains freine la cinétique de transformation et entraîne une diminution du volume disponible pour la nucléation. Par conséquent, pour des temps de transformation non négligeables, la théorie de croissance doit prendre en compte ces collisions entre grains. Le modèle de Johnson-Melch-Avrami-Kolmogorov (J.M.A.K.) [A-8] [A-9] [A-10] [A-11] [A-2] montre que la variation de la fraction transformée réelle  $dX(t)$  est reliée à  $dX_e(t)$  par:

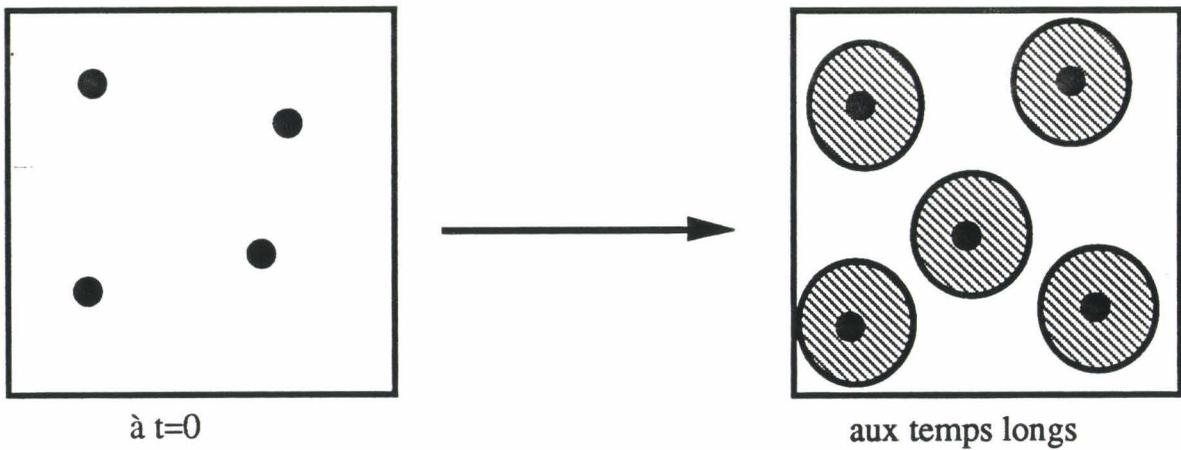
$$dX(t) = ( 1 - X(t) ) dX_e(t)$$

où  $1 - X(t)$  représente la fraction non transformée au temps  $t$ , c'est-à-dire la probabilité de nucléer dans le volume non transformé.

a) Nucléation thermique



b) Nucléation athermique



● Nucléus de la nouvelle phase

⊘ Domaine cristallisé à partir du nucléus de la nouvelle phase

**Figure A-6: Schéma de croissance.**

*a) d'une nucléation thermique*

*b) d'une nucléation athermique*

La fraction volumique transformée au temps t est donc:

$$X(t) = 1 - \exp \left[ - \int_0^t N V(t, \tau) d\tau \right]$$

Suivant le processus de nucléation, athermique ou thermique, l'équation de Volterra a une expression différente.

Dans le cas d'une nucléation thermique (figure A-6-a) [A-17], la vitesse de nucléation est constante. La fraction volumique transformée réelle a alors pour expression:

$$X(t) = 1 - \exp \left[ - N \int_0^t V(t, \tau) d\tau \right]$$

D'où, après intégration et en considérant l'expression générale de V(t,τ), on a:

$$X(t) = 1 - \exp \left( - \frac{D}{d+1} N C^d t^{d+1} \right)$$

C'est l'équation de J.M.A.K. avec n=d+1.

L'évolution temporelle de X(t) est universelle quand elle s'exprime en fonction du temps réduit  $\frac{t}{t_a}$ . On a dans ce cas:

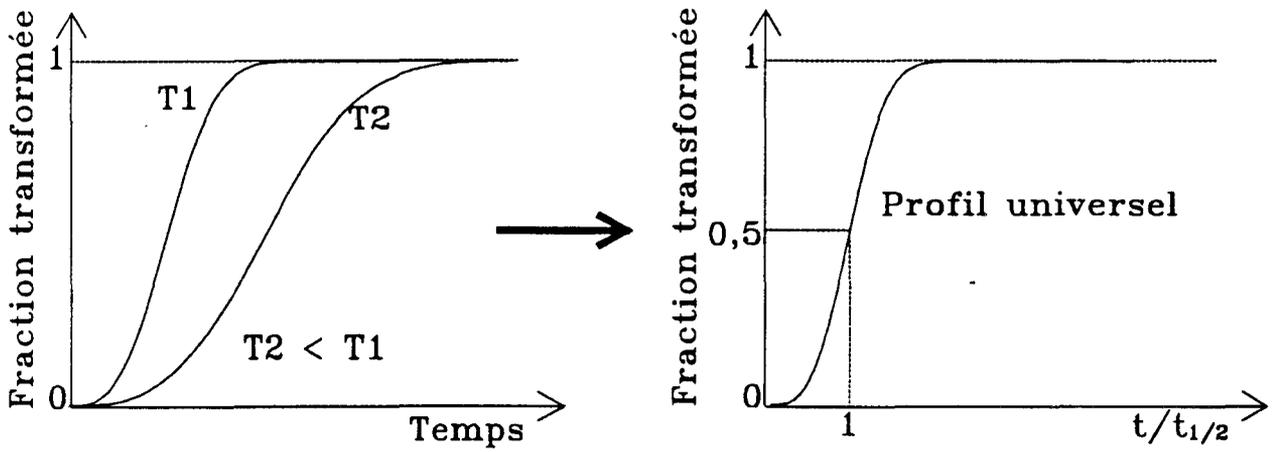
$$X\left(\frac{t}{t_a}\right) = 1 - \exp \left( - \frac{D}{d+1} \left(\frac{t}{t_a}\right)^{d+1} \right) \text{ avec } [t_a] = (N C^d)^{-1/(d+1)}$$

Dans ce processus, la cinétique et donc le temps de demi transformation, c'est-à-dire le temps pour lequel X(t<sub>1/2</sub>)=0,5, sont gouvernés par la nucléation et la croissance. L'allure de la courbe X(t) est une sigmoïde pour d+1 > 1. Cette courbe est de plus en plus symétrique lorsque d augmente.

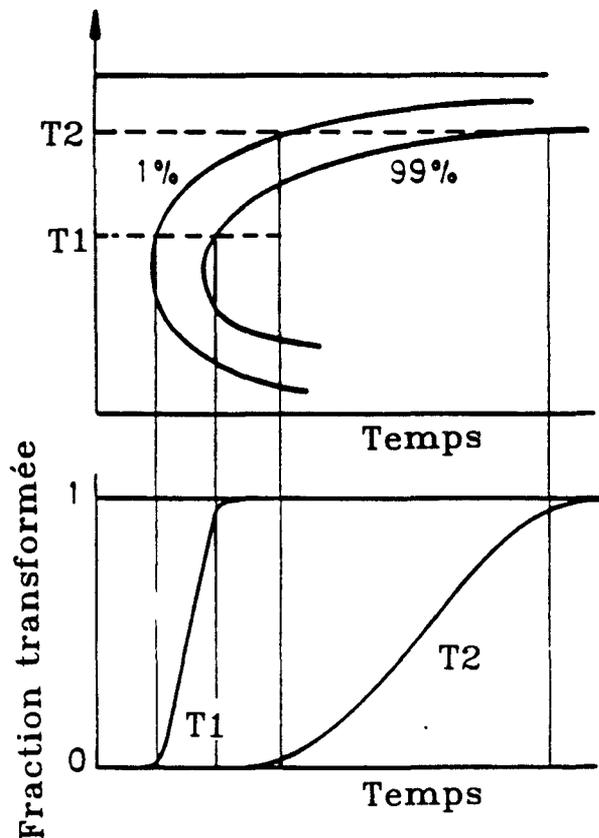
Dans le cas d'une nucléation athermique (figure A-6-b), les grains, au nombre de N<sub>0</sub> par unité de volume, sont formés au temps 0 et aucun autre ensuite. La fraction volumique réelle transformée devient alors :

$$X(t) = 1 - \exp \left[ - N_0 \int_0^t V(t') dt' \right]$$

$$X(t) = 1 - \exp \left[ - N_0 D C^d \left\{ \int_0^t dt' \right\}^d \right]$$



**Figure A-7: Evolution temporelle universelle des cinétiques de transformation.**



**Figure A-8: Diagramme temps-température.**

Finalement :  $X(t) = 1 - \exp [ - N_0 D C^d t^d ]$

C'est l'équation de J.M.A.K. avec  $n=d$ .

Cette germination est caractérisée par les paramètres  $N_0$  et  $C$ , et le temps caractéristique  $t_a = (N_0 C^d)^{-1/d}$ .

L'évolution temporelle de  $X(t)$  est universelle quand elle s'exprime en fonction du temps réduit  $\frac{t}{t_a}$ :

$$X\left(\frac{t}{t_a}\right) = 1 - \exp\left(-D\left(\frac{t}{t_a}\right)^d\right)$$

Le temps de demi transformation est alors gouverné uniquement par la vitesse de croissance.

Dans les deux processus,  $t_a$  et  $t_{1/2}$  sont proportionnels. Dans le cas d'une croissance à trois dimensions,  $t_a = 1,111 * t_{1/2}$  pour une nucléation thermique et  $t_a = 1,809 * t_{1/2}$  pour nucléation athermique. La valeur de  $t_{1/2}$  observée est une mesure de  $NC^d$  (nucléation thermique) ou de  $N_0C^d$  (nucléation athermique).

De manière générale, on tente alors d'ajuster les courbes de croissance sur des lois du type:

$$X(t) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{t_0}\right)^n\right)$$

avec  $n=d+1$  (nucléation thermique) ou  $n=d$  (nucléation athermique).

$t_0 = t_a * \left(\frac{D}{n}\right)^{-1/n}$  dépend de la température à laquelle s'opère la cinétique.

Ces courbes expérimentales d'évolution temporelle de la fraction transformée tracées en fonction de la variable réduite  $\frac{t}{t_{1/2}}$  se confondent sur une courbe unique (loi d'échelle, figure A-7).

Le diagramme temps-température présente un nez correspondant à la vitesse maximale de transformation dans la zone où  $N$  et  $C$  ont eux même leur maximum (figure A-8). C'est ce maximum qu'il faut dépasser rapidement pour obtenir un verre.

II-2-2-c) Longueur caractéristique-Effet de taille [A-13] [A-2] [A-16]

Soient deux échantillons de même taille globale, le premier est constitué d'un seul bloc alors que le second est formé d'un ensemble de petits grains de dimension L.

Lors d'une transformation par nucléation-croissance, à la fin de l'évolution les grains ont une dimension moyenne de l'ordre de la taille caractéristique:

$$\zeta = \left[ \frac{C}{N} \right]^{1/(d+1)}$$

Ceci est valable pour des transformations intervenant dans des échantillons de taille  $L \gg \zeta$  (formation de gros grains, figure A-9-a).  $\zeta$  est indépendant de L.

La dimension de la taille de l'échantillon L change la cinétique de transformation. En effet, lorsque  $L \ll \zeta$ , un grain porteur d'un germe critique est très vite envahi par croissance qui s'arrête aux frontières microscopiques de celui-ci (figure A-9-b).

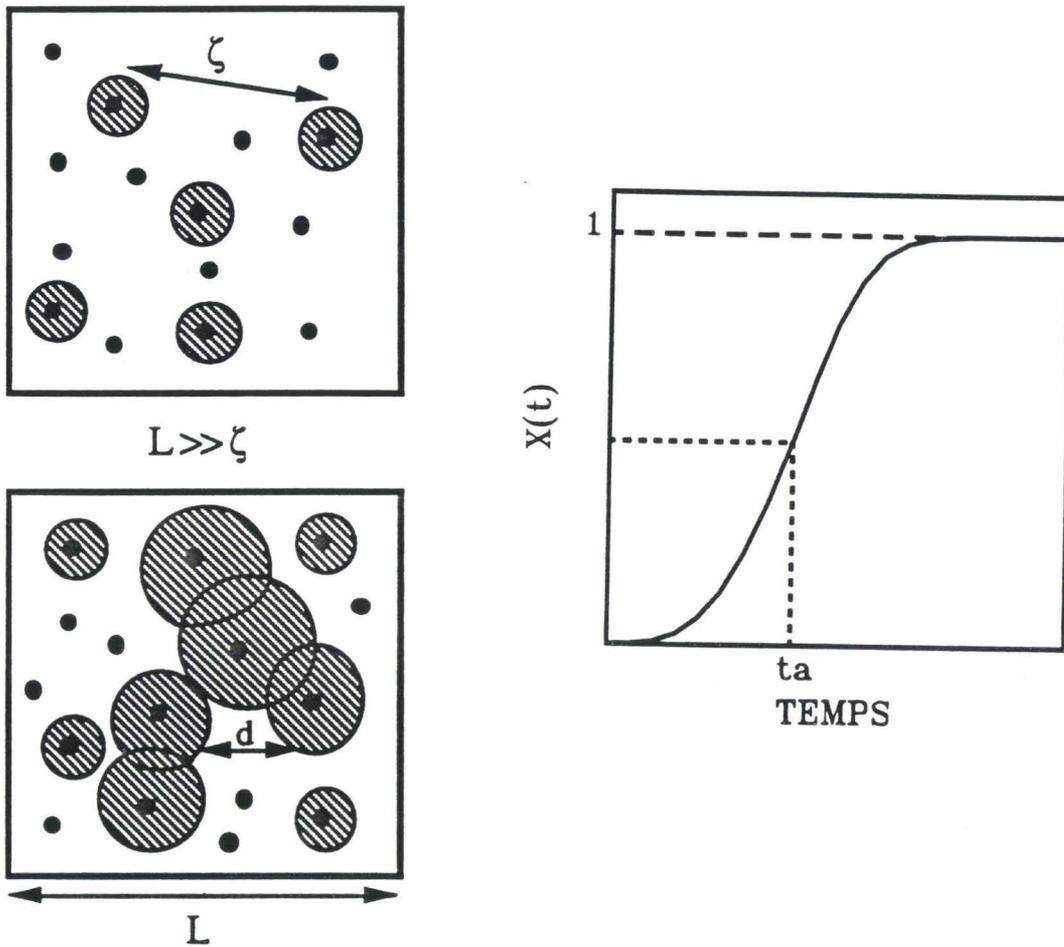
La fraction transformée au temps t est donc la fraction de grains nucléés au temps t et est donnée par:

$$X(t) = 1 - \exp \left( - \frac{t}{t_n} \right)$$

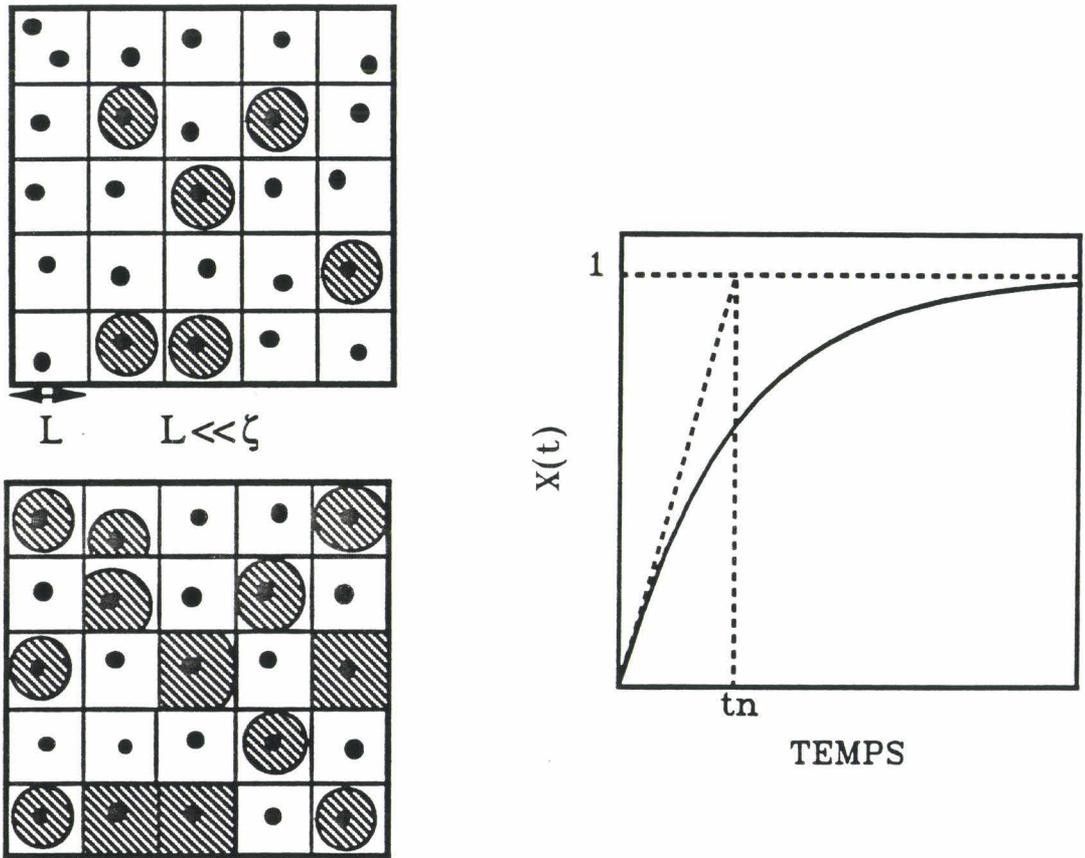
avec  $t_n = (N L^3)^{-1}$ , temps caractéristique très dépendant de la taille de l'échantillon.

On observe donc un comportement différent de celui d'Avrami.

Notons que l'évolution de la fraction transformée suivant la loi d'Avrami n'est plus valable pour des temps de transformation importants car l'espace de la fraction non transformée (microzones de taille d) est dans ce cas plus petit que la longueur intrinsèque  $\zeta$ . On observe donc une évolution temporelle exponentielle en fin de cinétique.



**Figure A-9-a:** Exemple d'un échantillon de grande taille (cas limite: monocristal). Représentation de la quantité transformée  $X(t)$  en fonction du temps.



**Figure A-9-b: Exemple d'un échantillon subdivisé (exemple poudre). Les grains sont si petits que s'ils sont porteurs d'un germe critique ils sont immédiatement envahis par croissance. L'évolution de la fraction transformée  $X(t)$  est représentée en fonction du temps.**

Les cinétiques de transformation sont donc régies par deux temps caractéristiques:

- $t_n$  pour des grains de petite taille;
- $t_a$  pour des gros grains.

Le changement de régime s'opère à  $t_{co}$ , temps de "cross over". On a alors  $L=\zeta$  et  $t_{co} = t_a = t_n$ .

Une diminution de la taille de l'échantillon sans modification de la vitesse de nucléation facilite la vitrification de celui-ci.

## REFERENCES

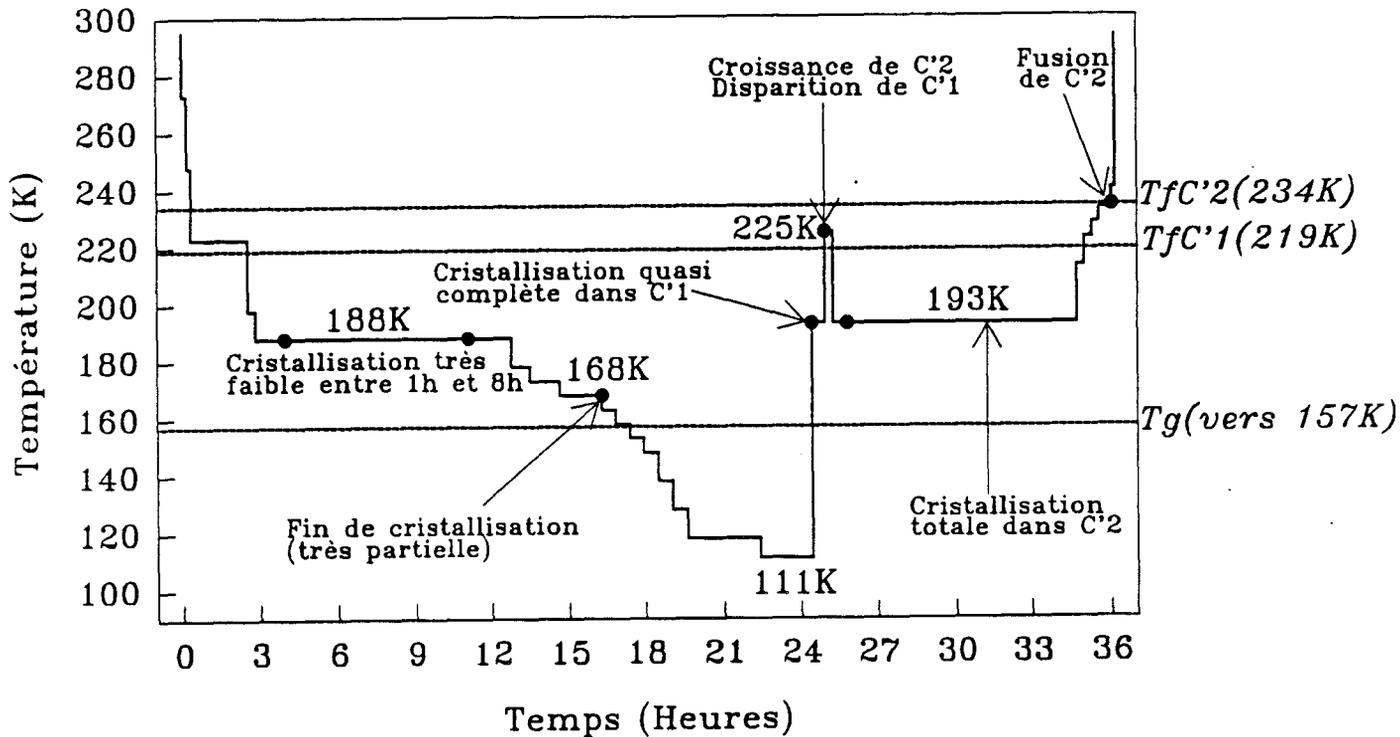
- [A-1] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, édition Masson (1982)
- [A-2] M. Descamps, *Transition de phase*, cours de DEA "Science des Matériaux" (1993)
- [A-3] D. Turnbull, *Solid State Phys.* (Academic Press New York) n°3 (1956)
- [A-4] Y. Yamada, N. Yamada, J.D. Axe & S.M. Shapiro, *Physical Review Letters*, **53**, 17,1665
- [A-5] N. Hamaya, Y. Yamada, J.D. Axe, D.P. Belanger & S.M. Shapiro, *Physical review B*, **33**, 11, 7770 (1986)
- [A-6] J.D. Axe & Y. Yamada, *Physical review B*, **34**, 3, 1599 (1986)
- [A-7] J.D. Axe, Proceedings of the Sixth International Meeting on Ferroelectricity, Kobe 1985, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 24 (1985) Supplément 24-2, 46-50
- [A-8] M Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939)
- [A-9] M. Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940)
- [A-10] M. Avrami, *J. of Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941)
- [A-11] W.A. Johnson & R.F. Mehl, *Trans Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **135**, 416 (1939)
- [A-12] A.N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **3**, 355 (1938)
- [A-13] P.T. Cardew, R.J. Davey & A.J. Ruddick, *J. Chem. Faraday Trans. 2*, **80**, 659 (1984)
- [A-14] L.D. Landau, *Zh Ekop. Ther. Fiz*, **7** (1937)
- [A-15] N. Benzakour, *Thèse Université*, Lille (1992)
- [A-16] O. Delcourt, *Thèse Université*, Lille (1993)
- [A-17] A. Elouatib, *Thèse Université*, Lille (1989)

# **ANNEXE B**

**TABLEAUX RECAPITULATIFS  
DES EXPERIENCES EN  
DIFFRACTION DES RAYONS X  
SUR POUDRE**

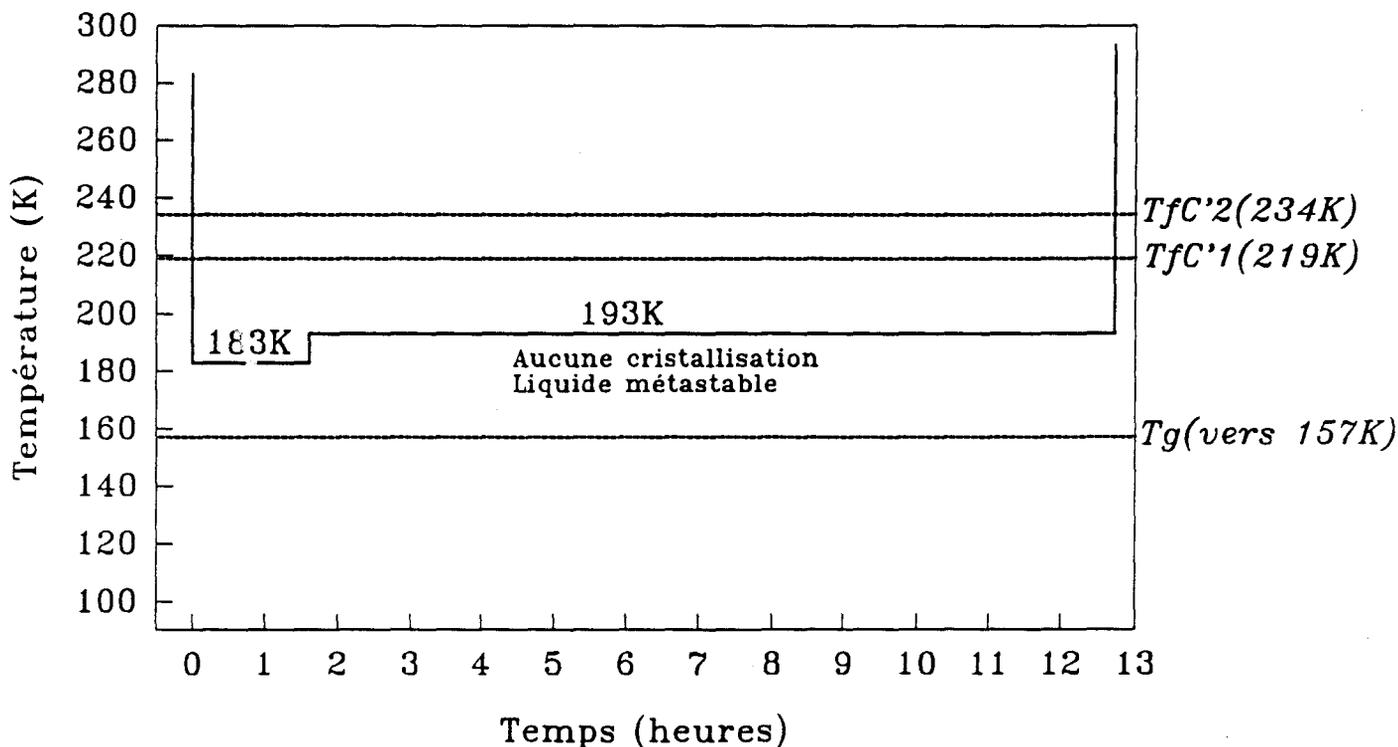
### Expérience 1

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Flux gazeux.



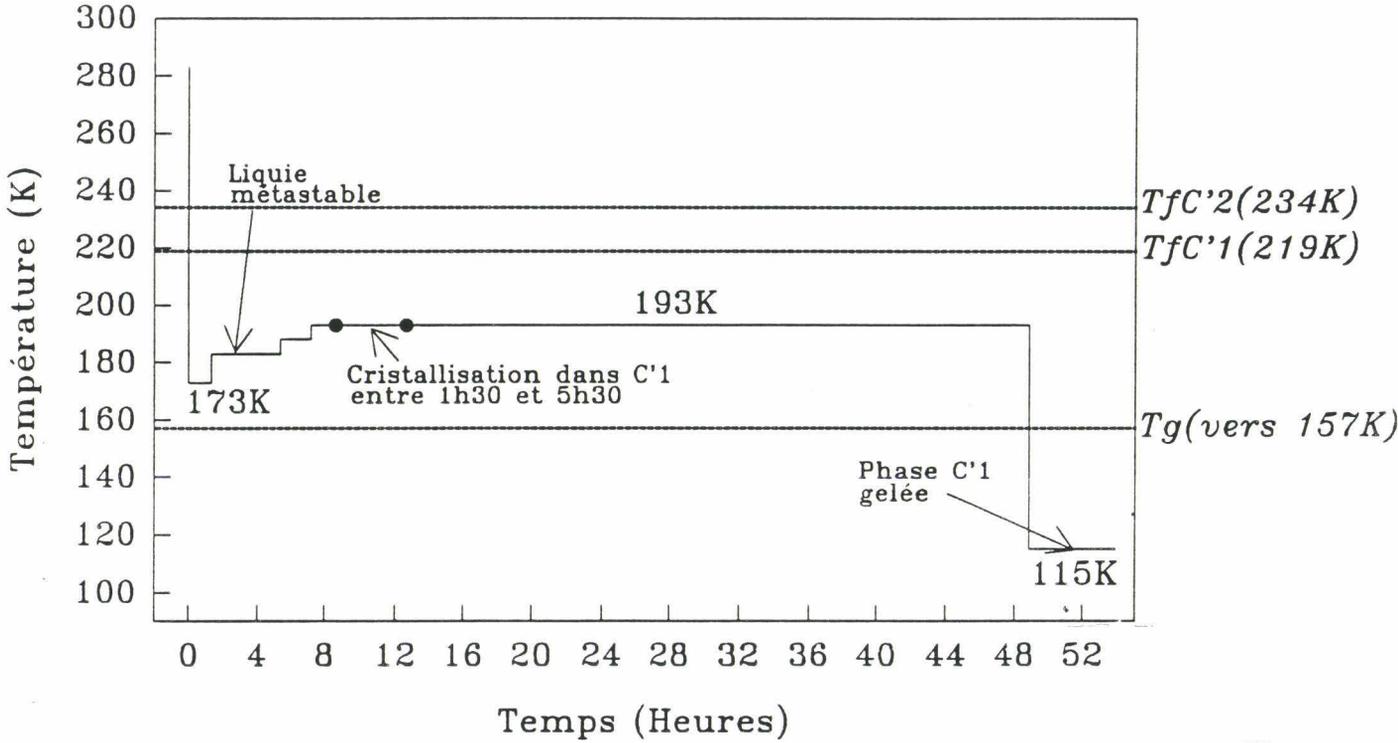
### Expérience 2

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Flux gazeux.



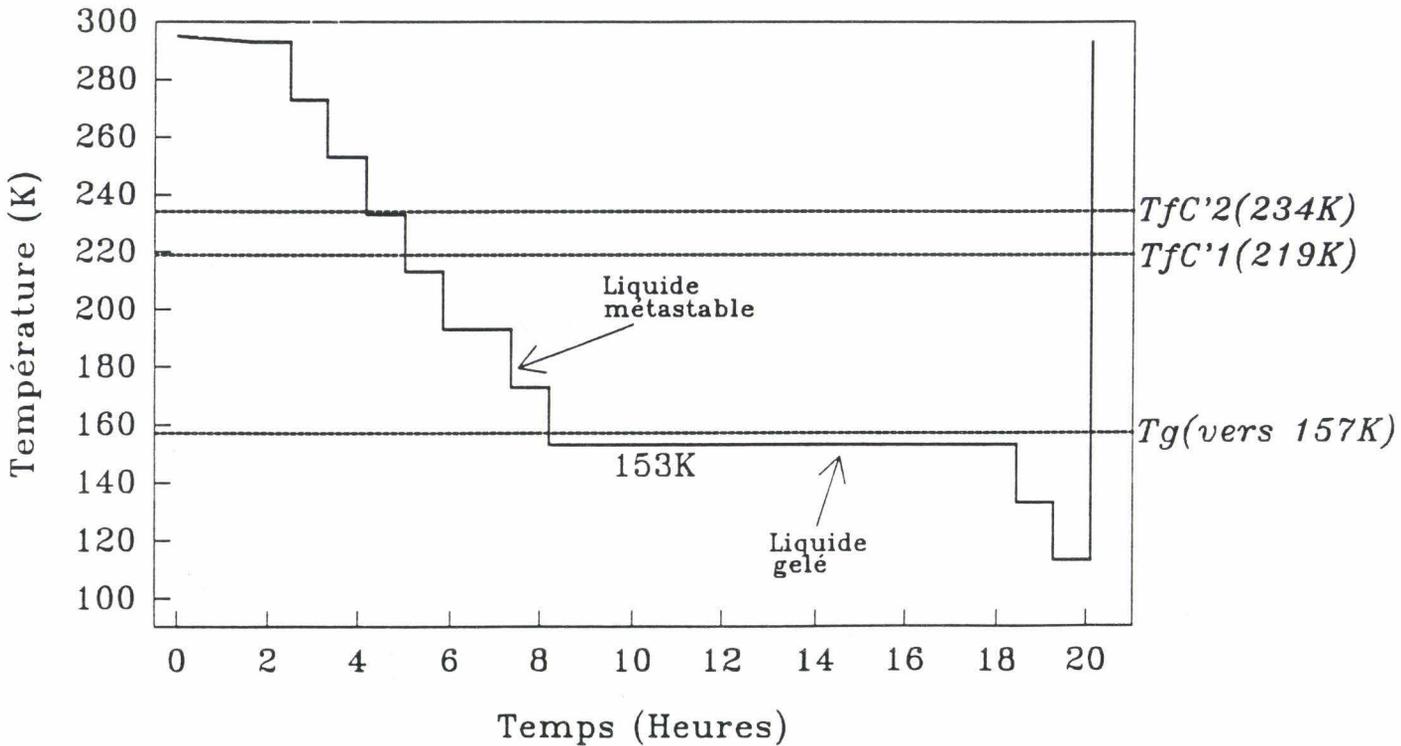
### Expérience 3

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Flux gazeux.



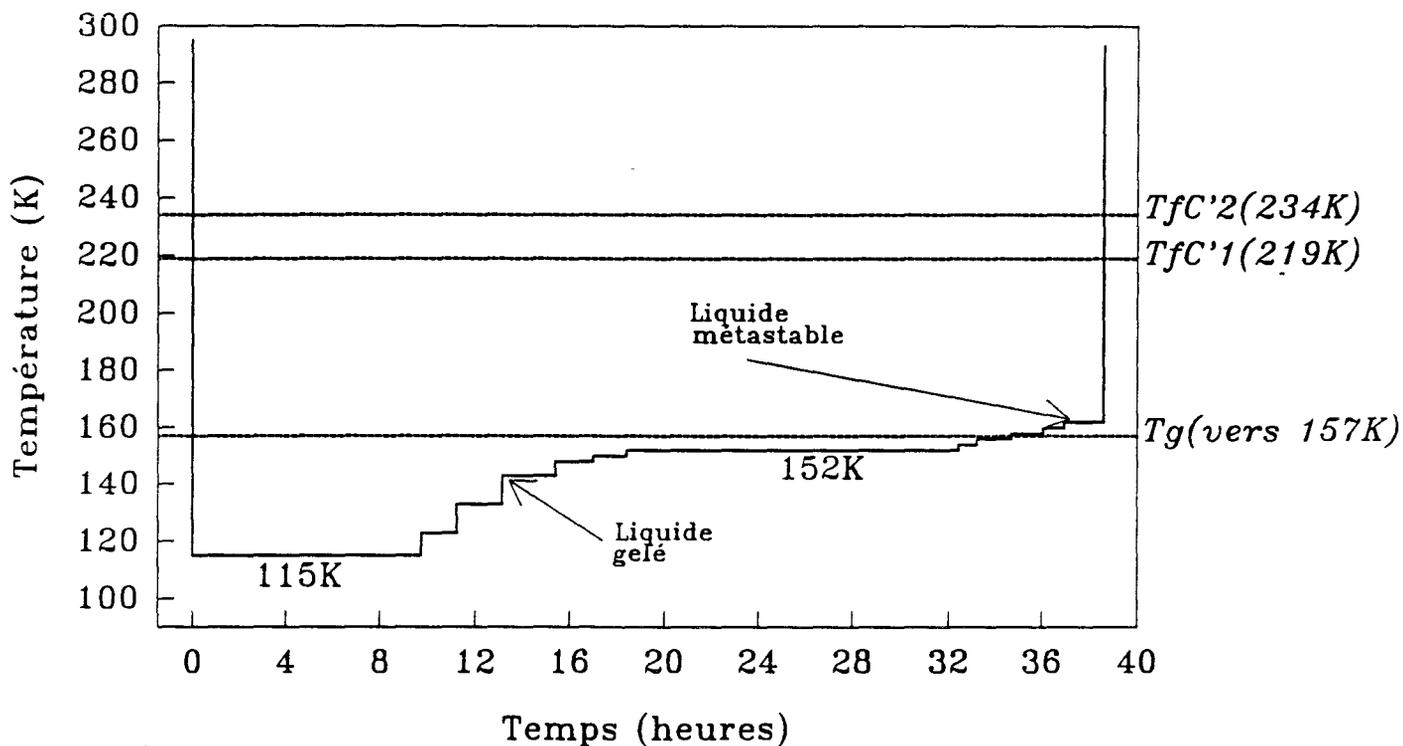
### Expérience 4

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Flux gazeux.



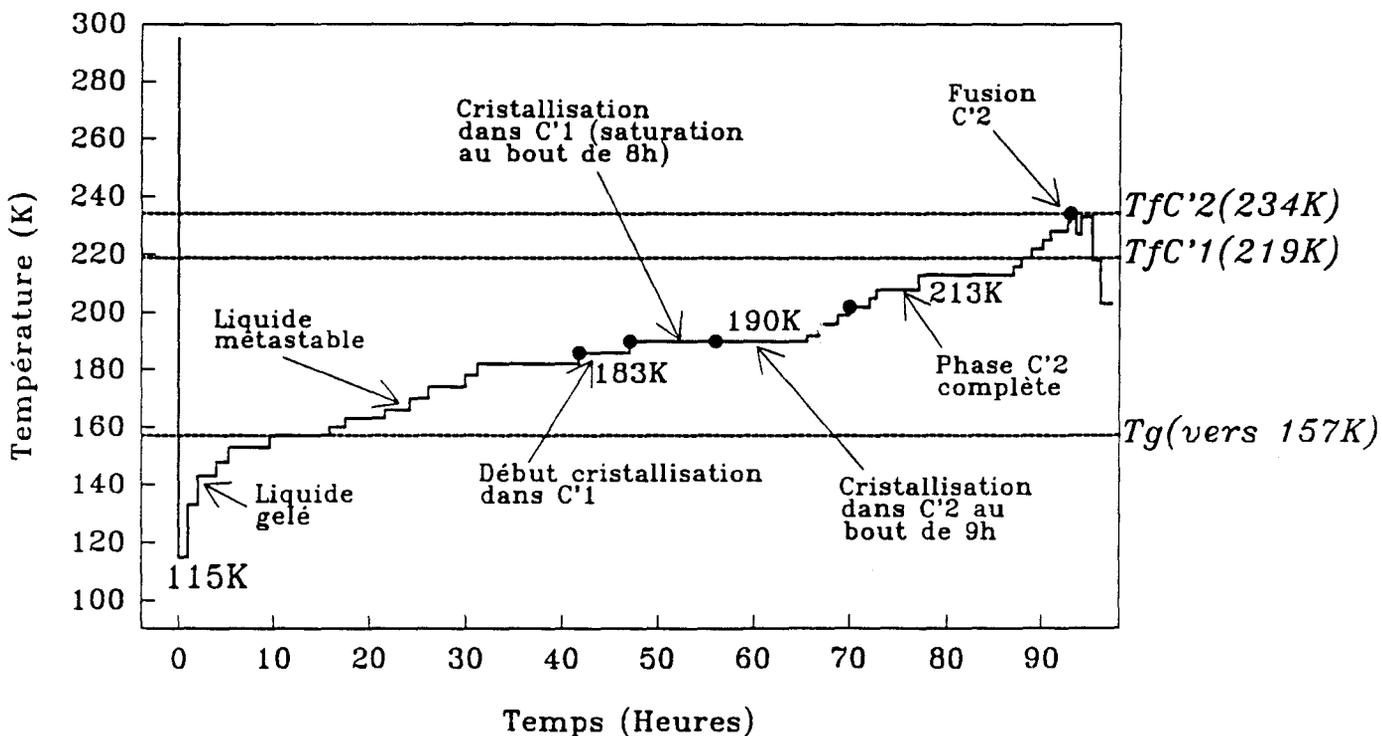
### Expérience 5

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Flux gazeux.



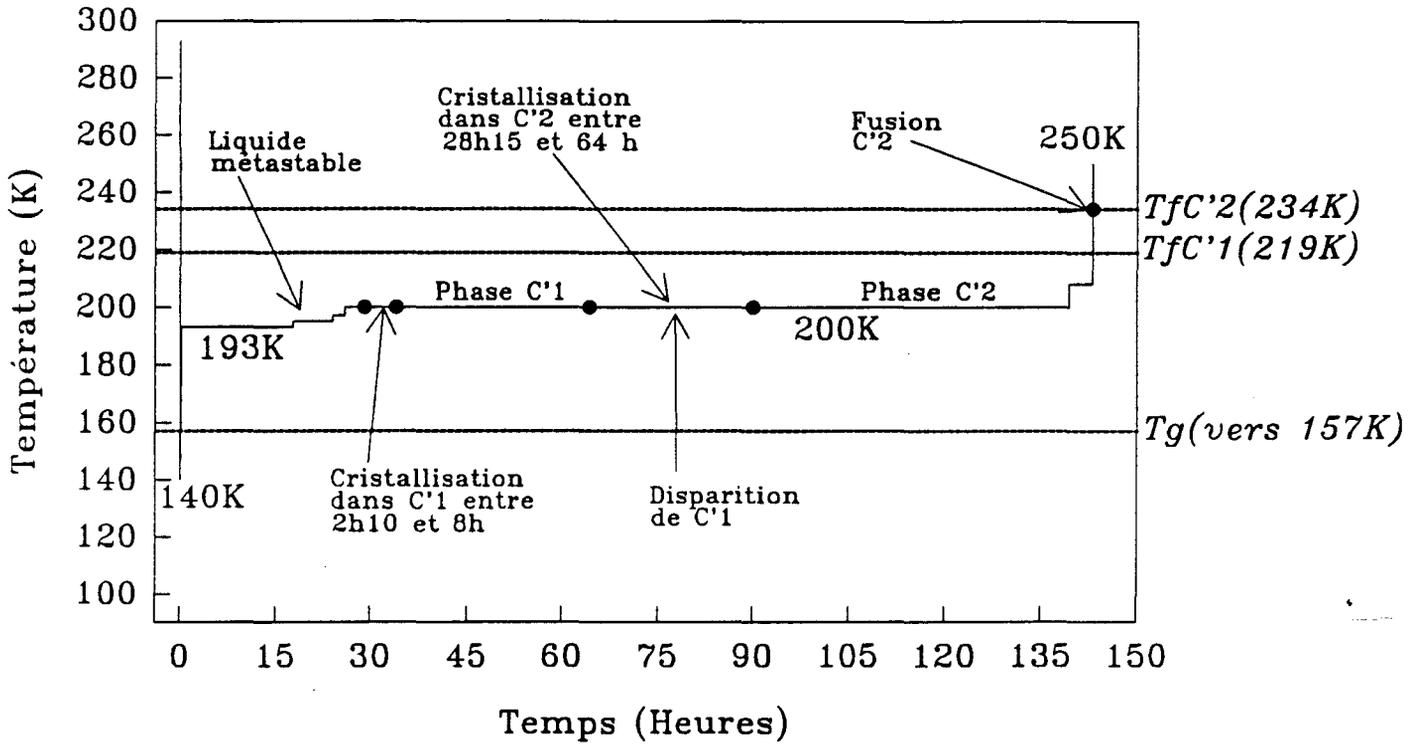
### Expérience 6

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Flux gazeux.



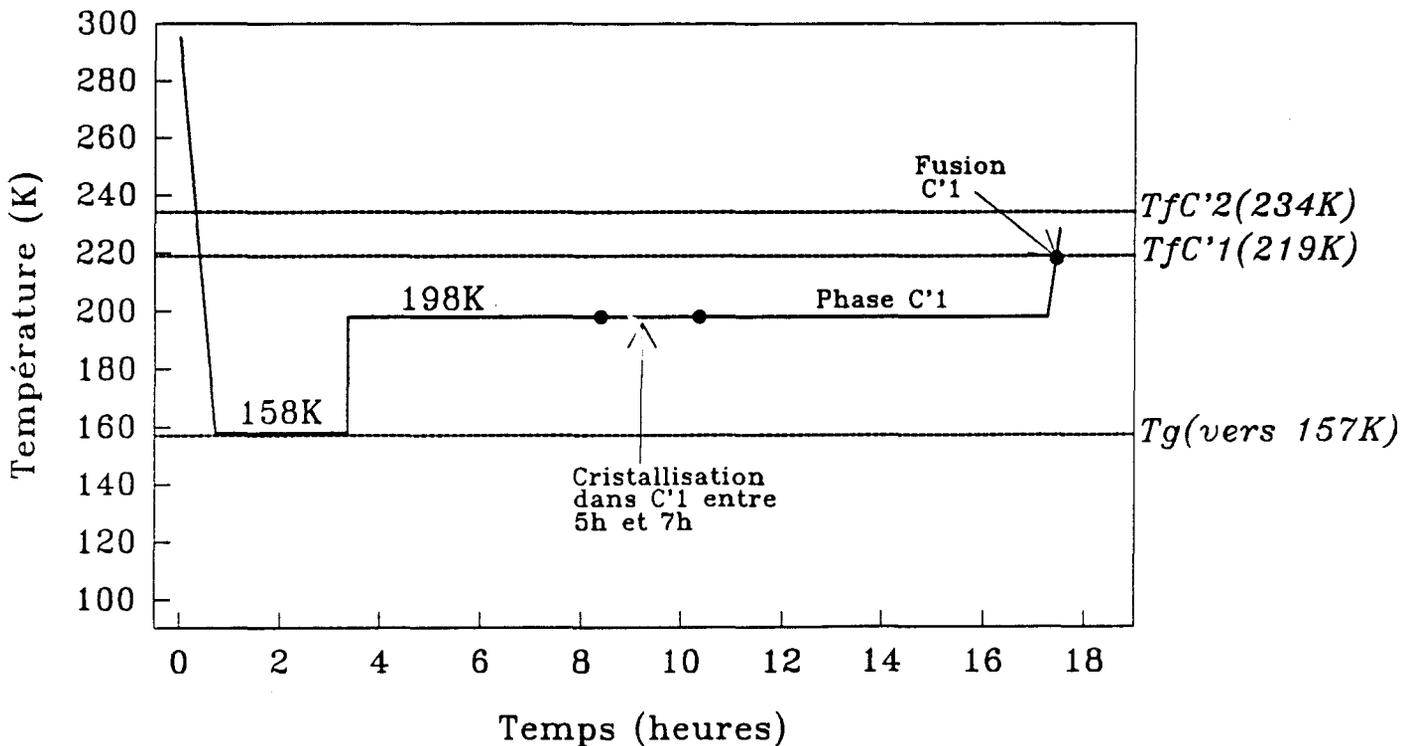
### Expérience 7

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



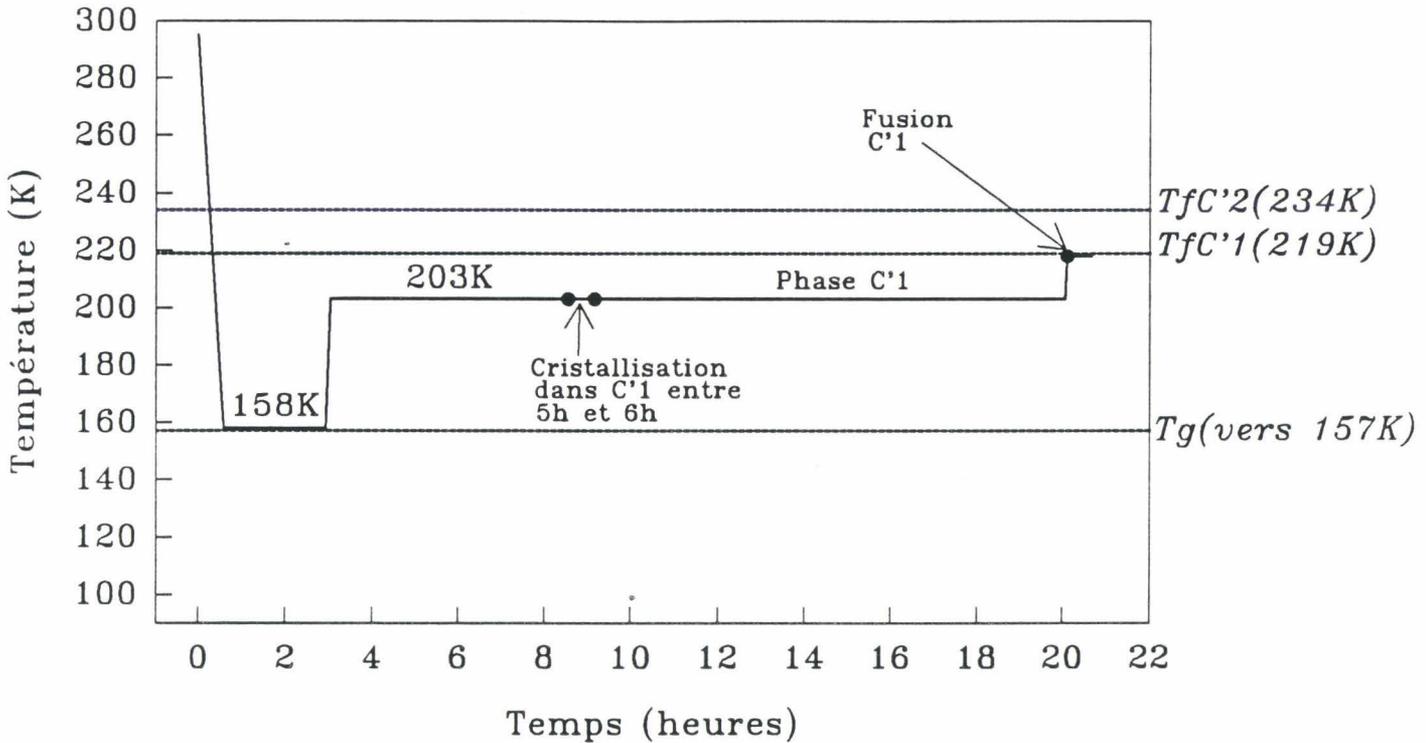
### Expérience 8

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



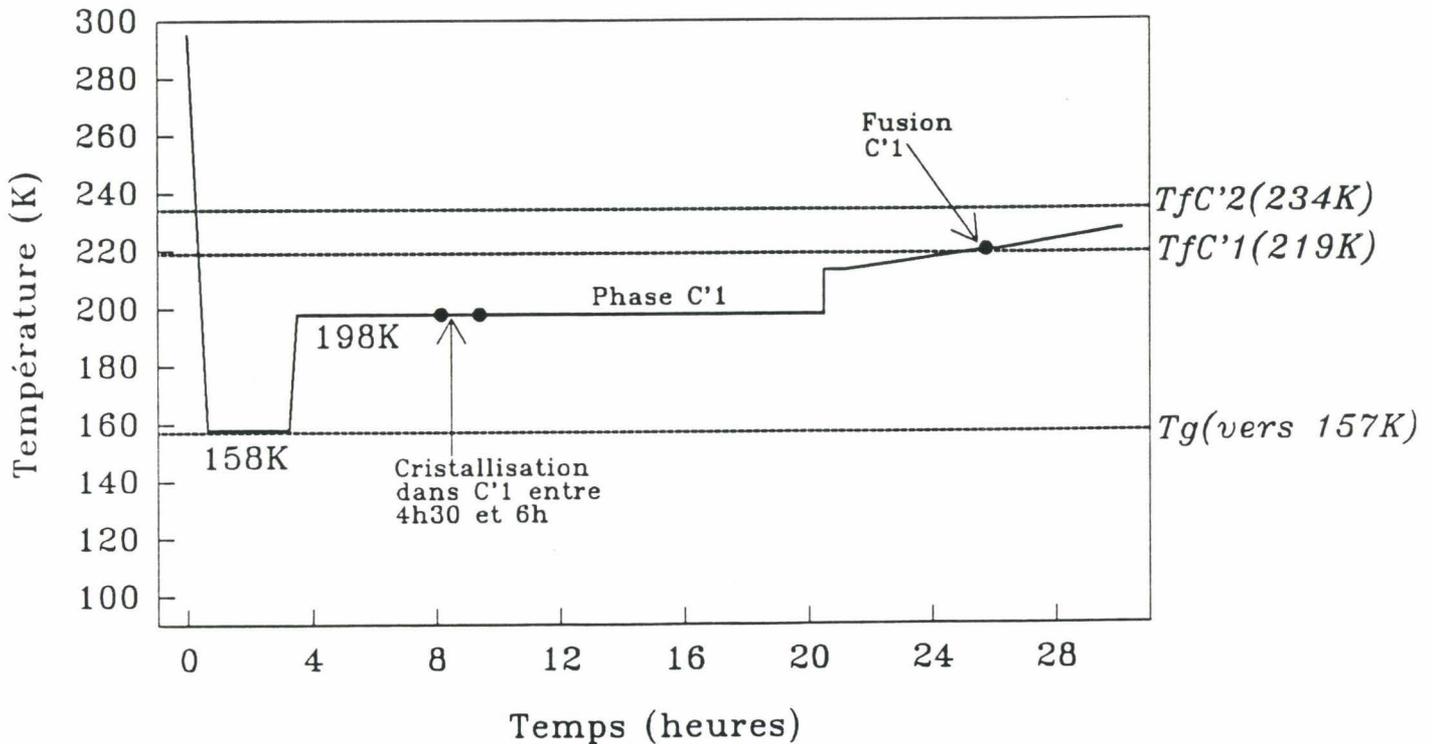
### Expérience 9

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



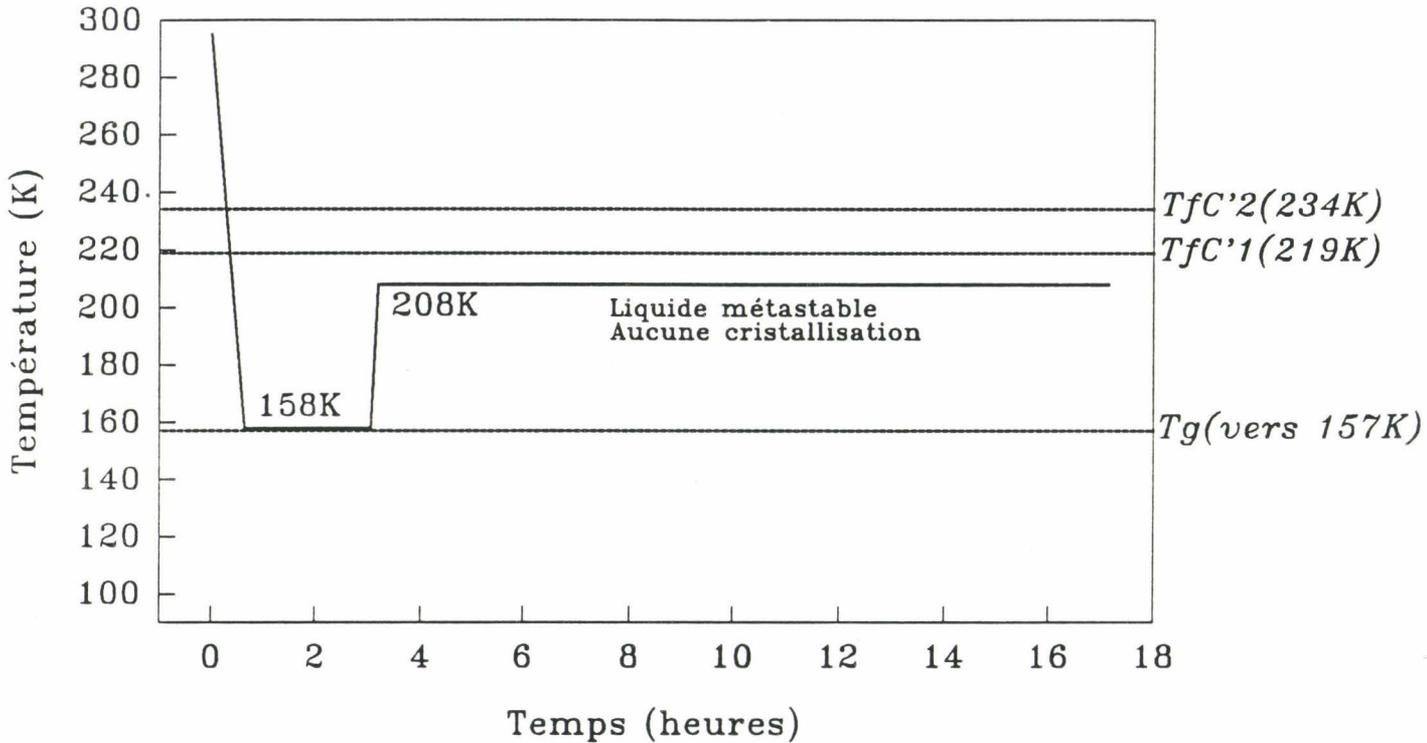
### Expérience 10

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



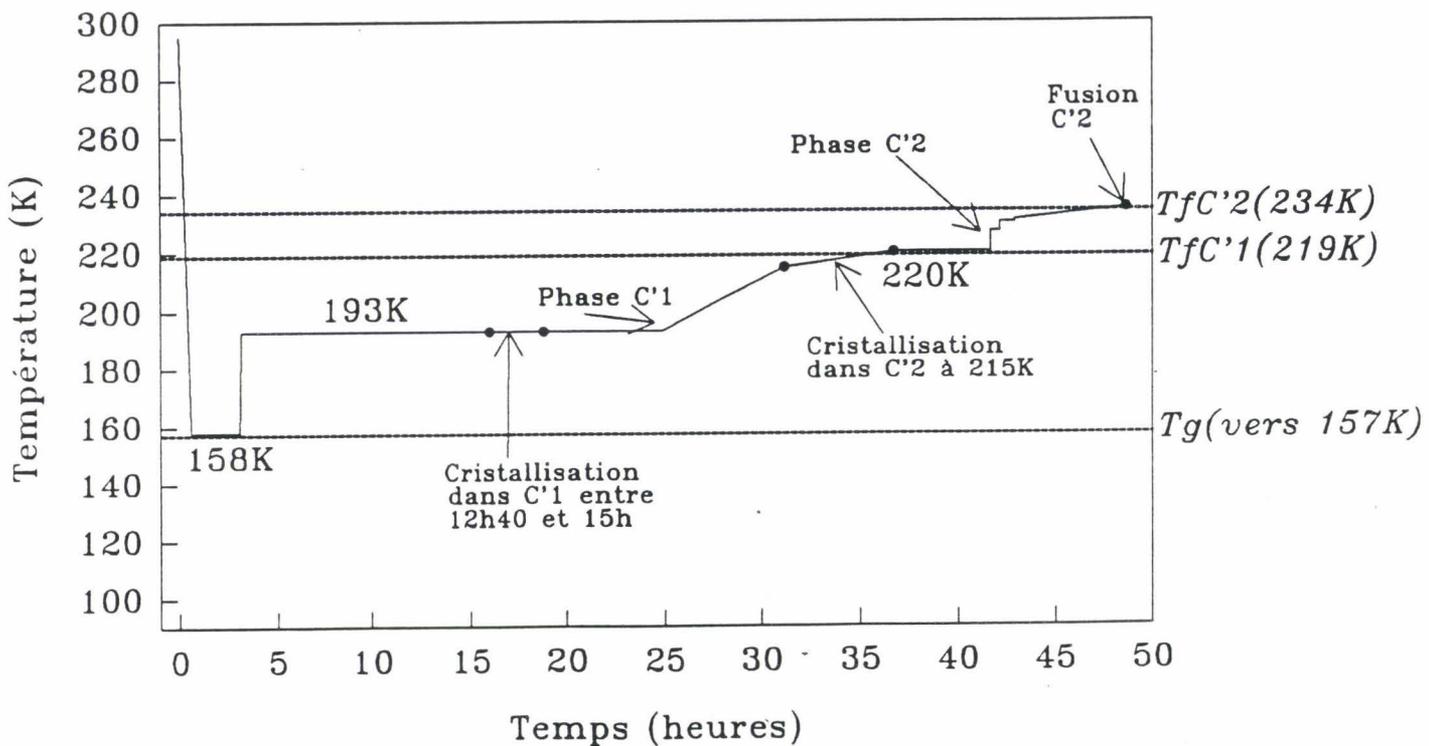
### Expérience 11

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



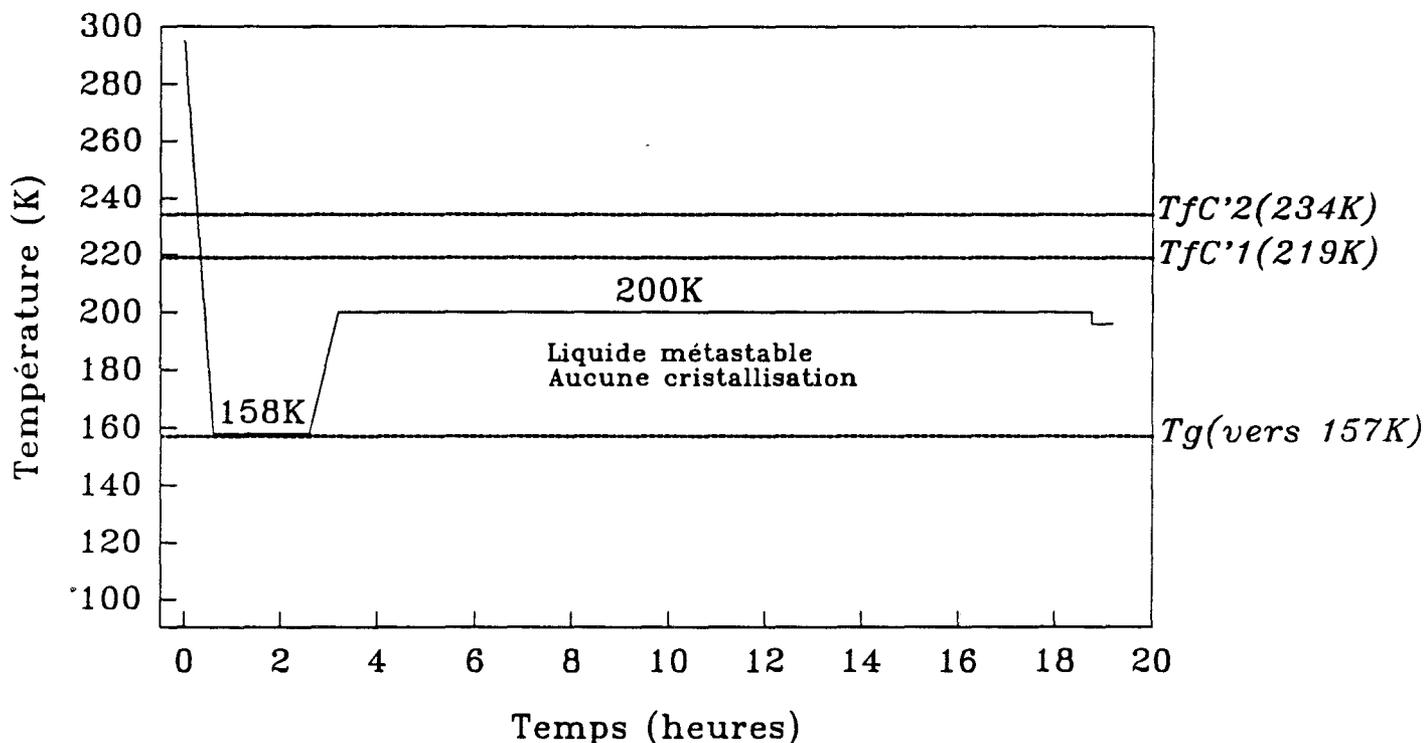
### Expérience 12

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



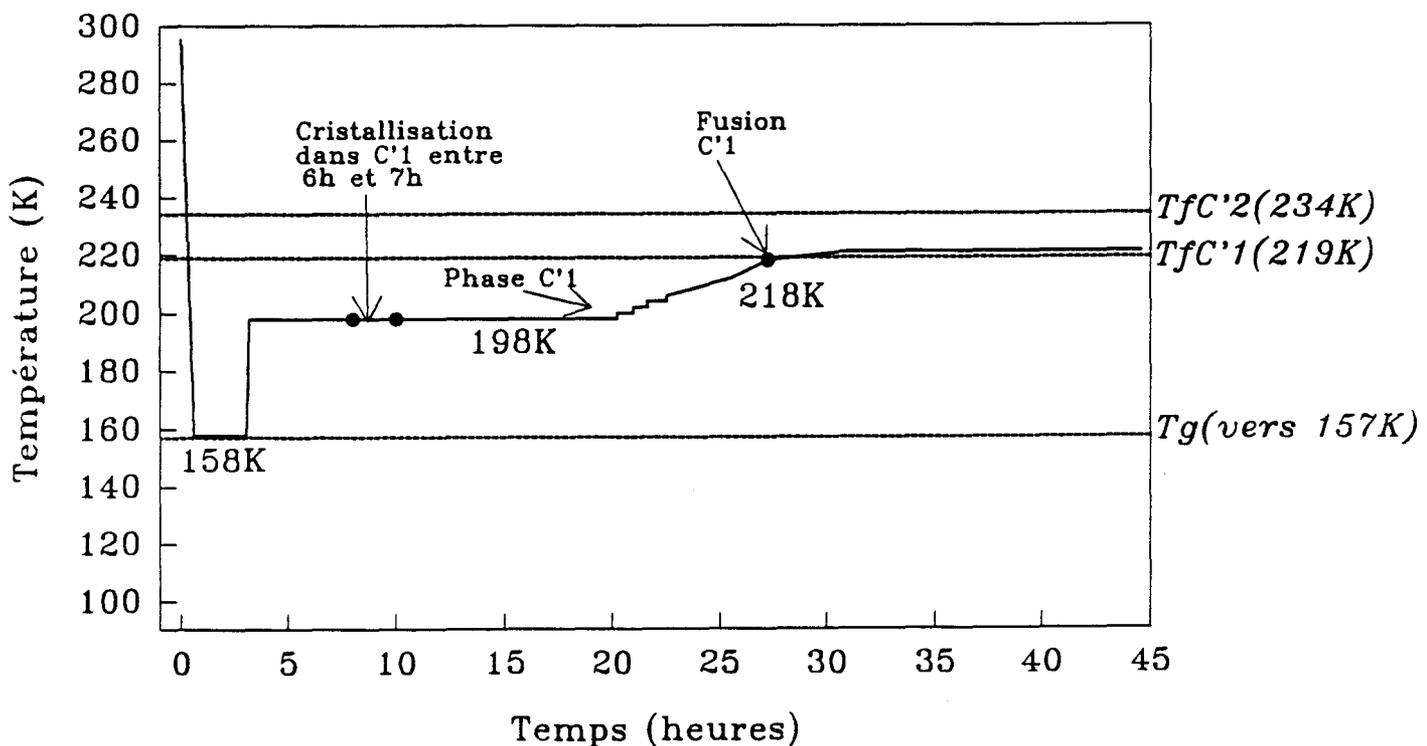
### Expérience 13

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



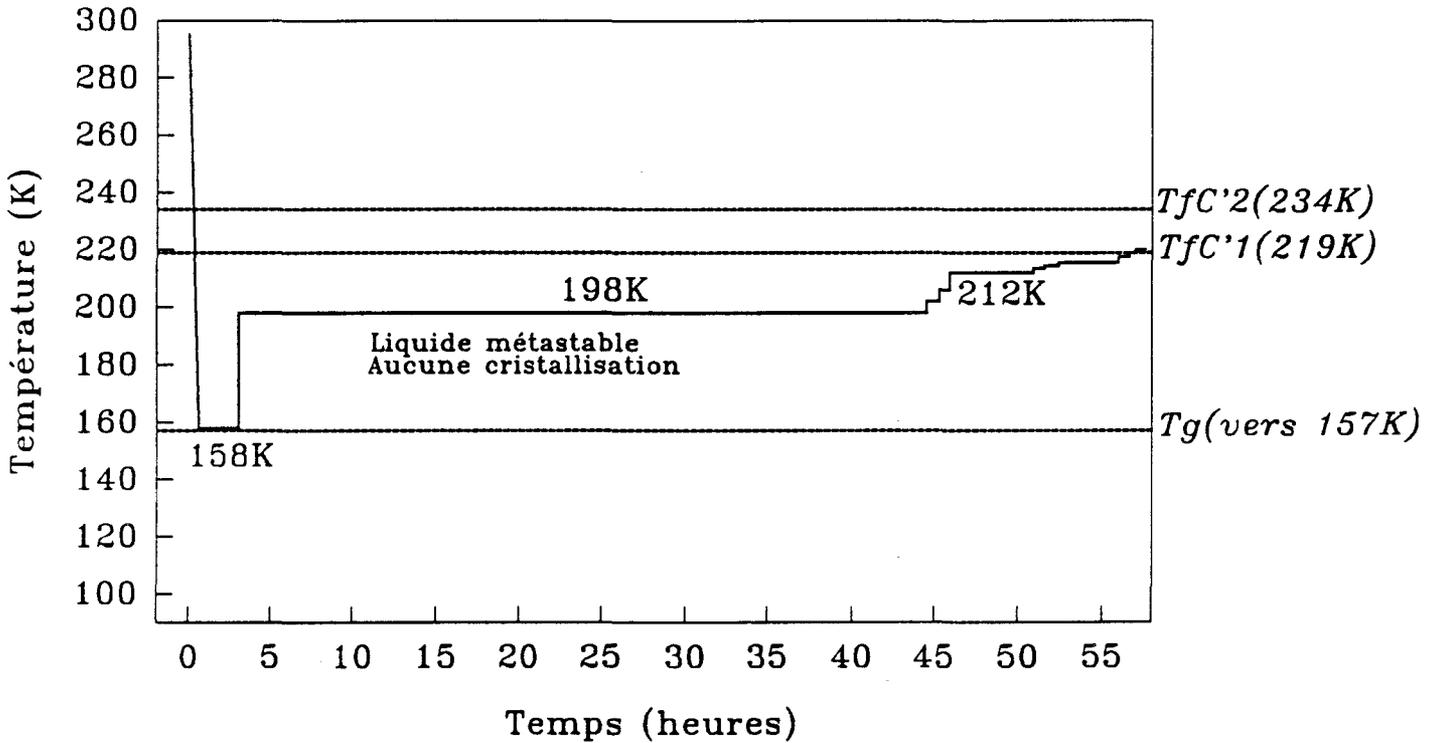
### Expérience 14

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



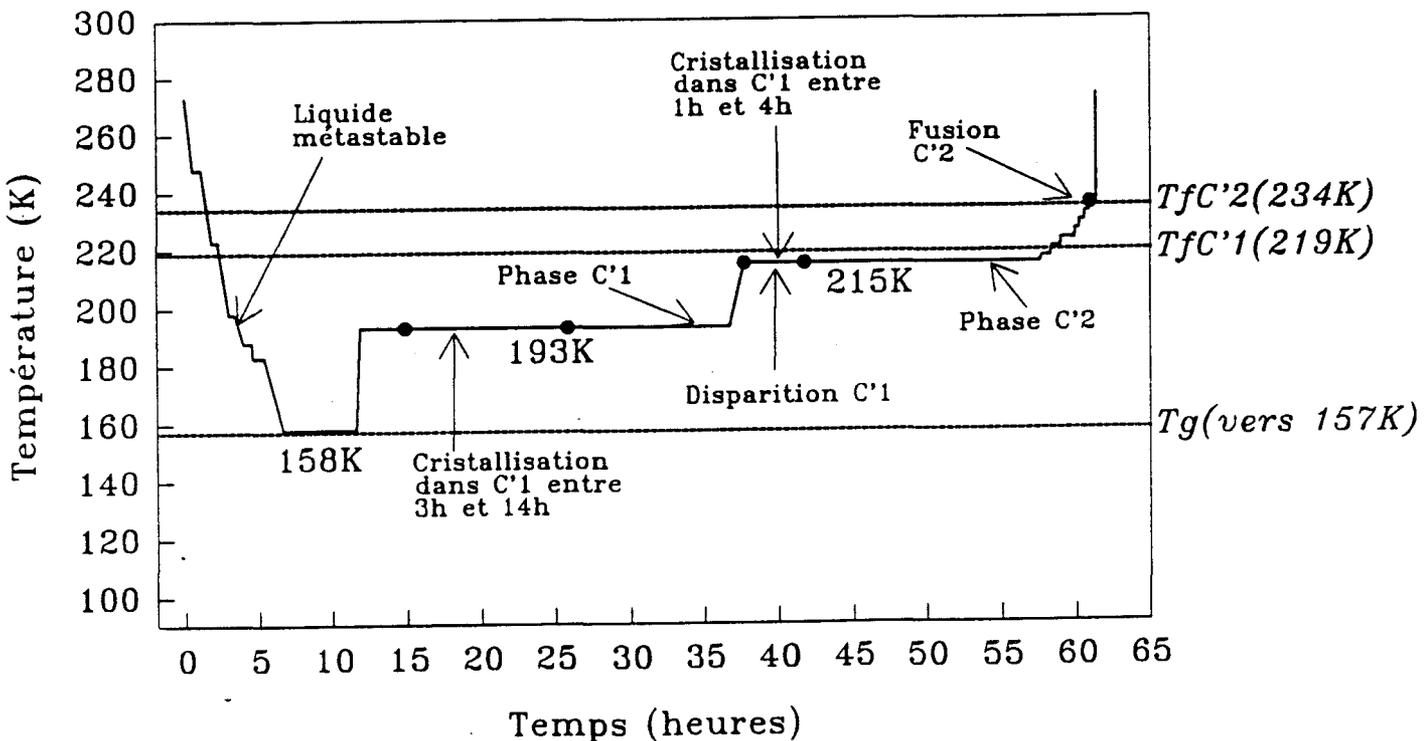
### Expérience 15

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,5$  mm. Cryostat.



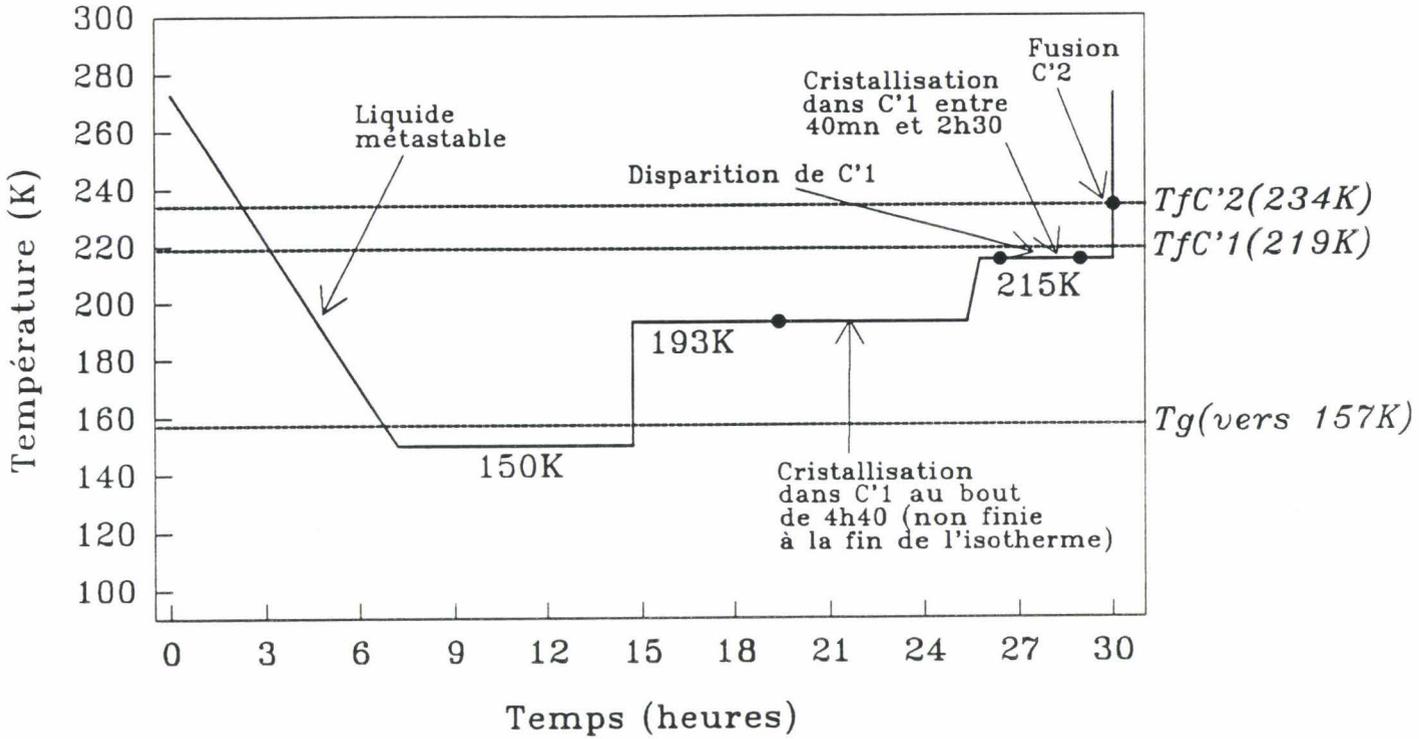
### Expérience 16

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Cryostat.



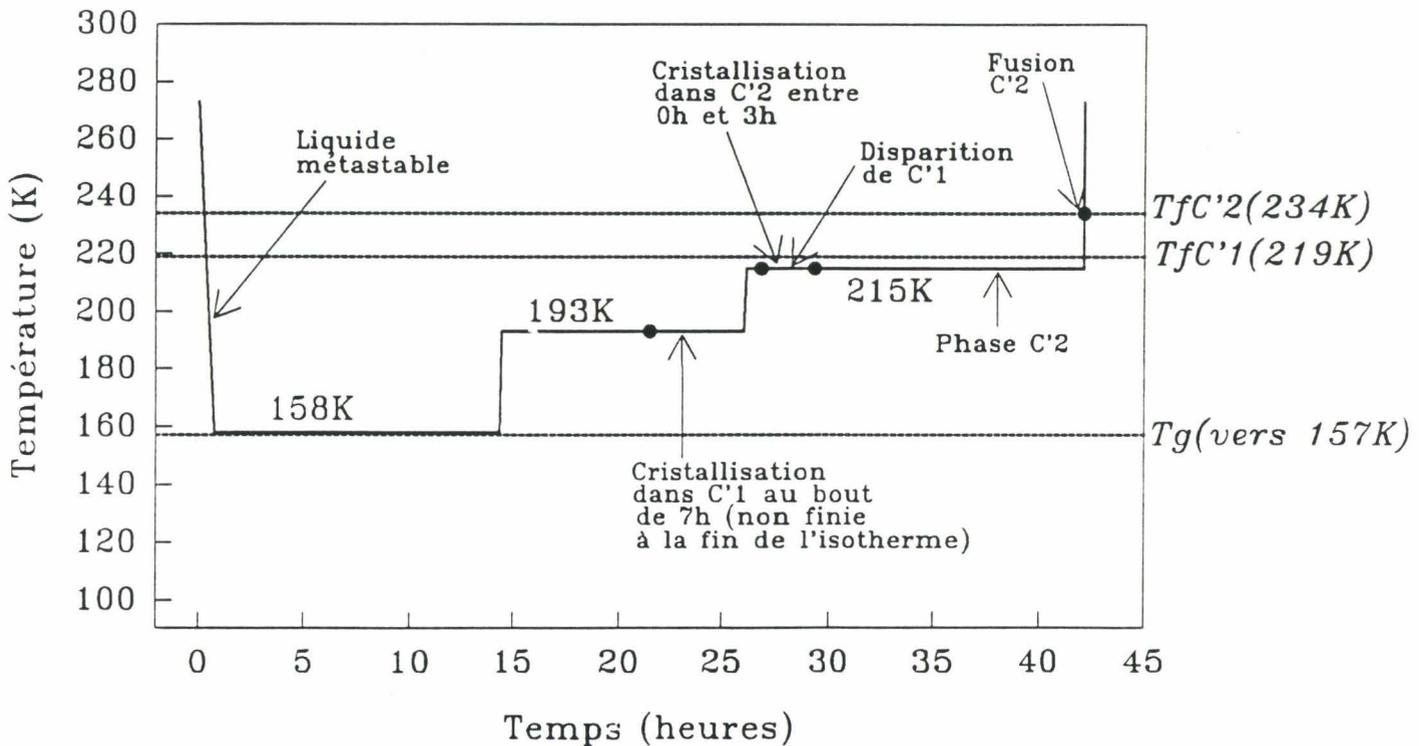
### Expérience 17

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Cryostat.



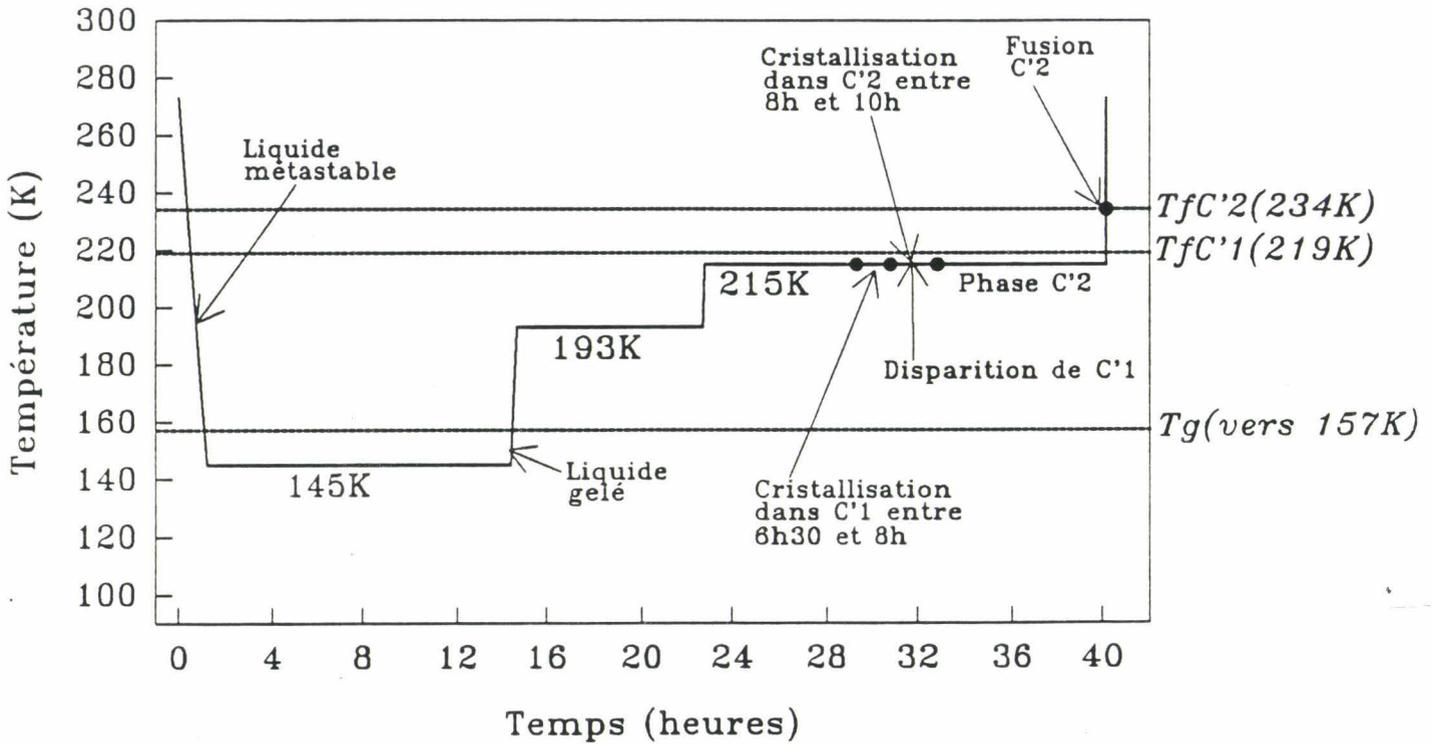
### Expérience 18

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Cryostat.



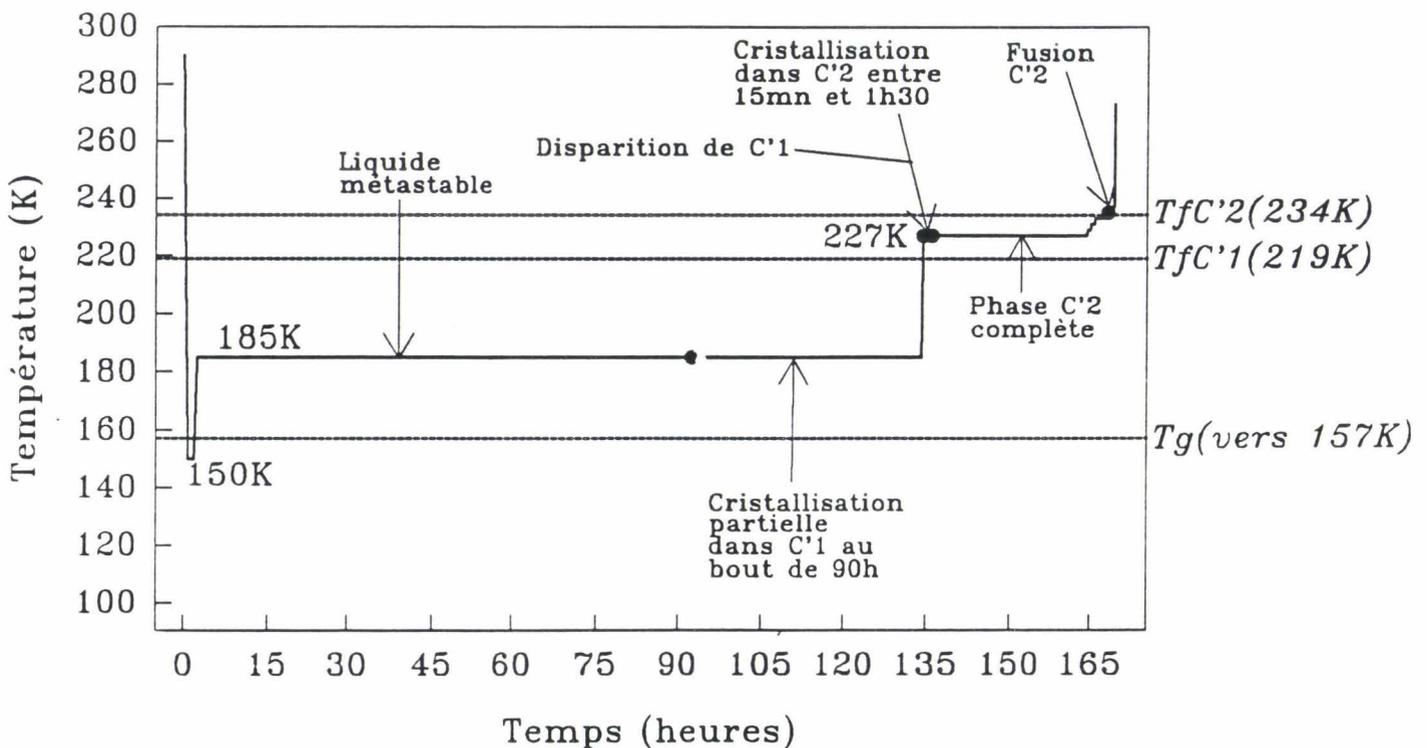
### Expérience 19

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Cryostat.



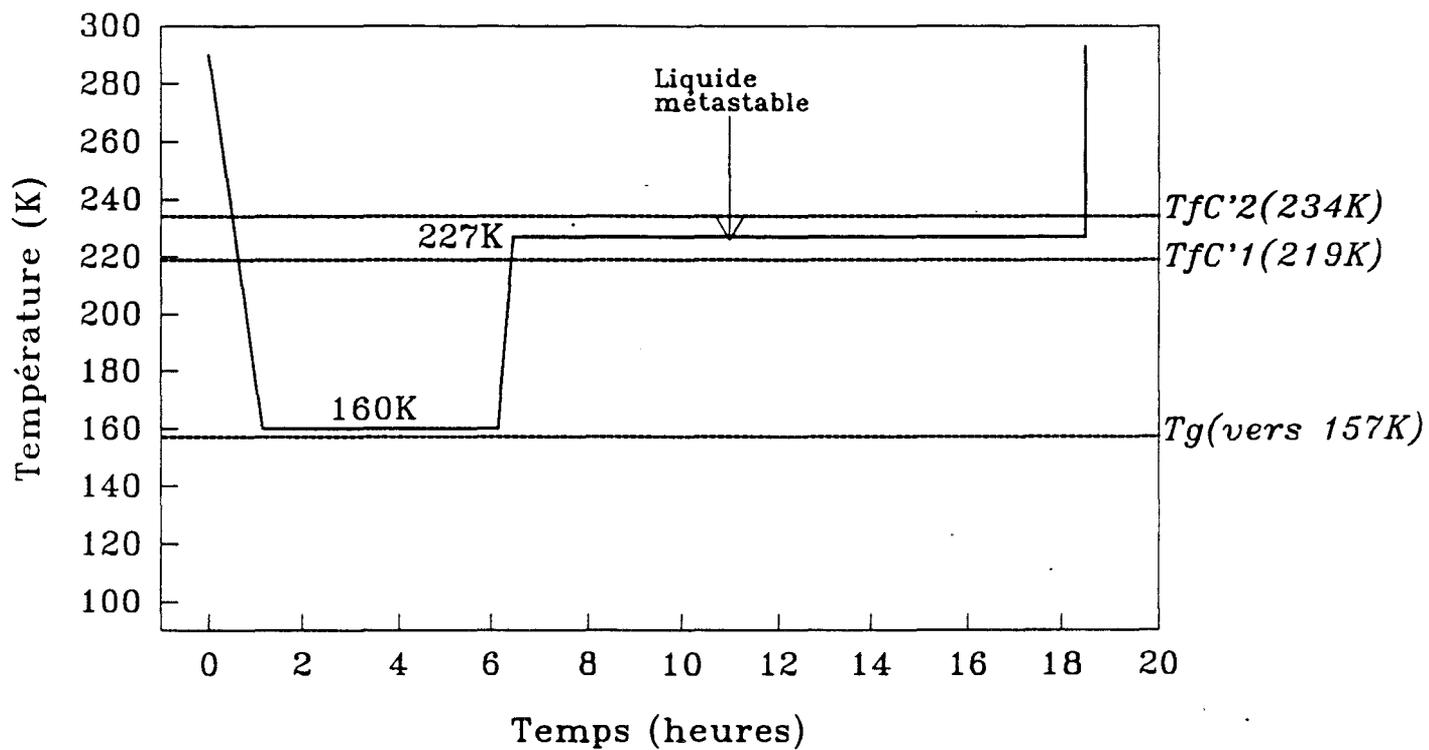
### Expérience 20

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Cryostat.



### Expérience 21

Conditions expérimentales: Lindemann  $\phi=0,7$  mm. Cryostat.



# **ANNEXE C**

**TABLEAUX RECAPITULATIFS  
DES MESURES EN  
ANALYSE ENTHALPIQUE  
DIFFERENTIELLE**

# SOMMAIRE

## MMH

Table 1 : Influence de la vitesse de refroidissement (remontée à 10 K/mn de 123 K à 293 K).

Table 2 : Influence de la vitesse de réchauffement.

Table 2-a: Après un refroidissement à 10 K/mn de 293 K à 123 K.

Table 2-b: Après un refroidissement à 40 K/mn de 293 K à 123 K.

Table 2-c: Après un refroidissement à 60 K/mn de 293 K à 123 K.

Table 2-d: Après un refroidissement à 200 K/mn de 293 K à 123 K.

## MMH - H<sub>2</sub>O

Table 3 : Influence de la vitesse de réchauffement après un refroidissement de 293 K à 113 K à 10 K/mn.

Table 4 : Nucléation de la phase C'1 (refroidissement préalable à 20 K/mn).

Table 5 : Nucléation de la phase C'2 (refroidissement préalable à 20 K/mn).

Table 6 : Croissance de la phase C'1 (avec isotherme(s)).

Table 1 : Influence de la vitesse de refroidissement (réchauffement à 10 K/mn de 123 K à 293 K)

Au refroidissement				Au réchauffement			
V (K/mn)	T <sub>c1</sub> (K)	T <sub>c2</sub> (K)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>r</sub> (K)	ΔH <sub>r</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)
- 0,5	197,0		- 219,5	--	--	219,6	236,9
- 2,0	193,8	192,5	- 211,5	--	--	219,7	234,4
- 10,0	192,8	181,6	- 162,4	162,9	-8,2	219,7	234,5
	196,3	180,2	- 164,7	163,2	-8,7	219,7	236,4
	189,7	178,4	- 41,8	166,5	-119,3	216,8	225,4
	184,6	180,6	- 31,5	167,1	-118,7	217,6	236,2
- 20,0	187,5	173,1	?	167,7	-151,5	216,8	224,7
	191,5	174,7	- 10,1	168,1	-144,7	217,6	226,7
	181,6	167,7	- 36,0	167,4	-156,4	216,5	212,8
- 40,0	193,1	183,6	- 11,1	166,5	-144,9	219,7	237,0
	--	--		168,7	-158,4	217,6	226,8
	--	--		167,8	-159,0	216,1	216,6
- 50,0	non enregistré			166,5	-158,2	219,9	236,1
- 60,0	non enregistré			166,7	-159,9	220,4	234,9
- 80,0	187,6	--	- 1,7	non enregistré			

\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*

V est la vitesse de descente en température.

T<sub>c1</sub> et T<sub>c2</sub> sont respectivement les températures de cristallisation des phases C1 (métastable) et C2 (stable).

ΔH<sub>c</sub> est l'enthalpie de cristallisation totale dans les phases C1 (métastable) et C2 (stable).

T<sub>r</sub> et ΔH<sub>r</sub> sont les température et enthalpie de cristallisation dans la phase stable (C2).

T<sub>f</sub> et ΔH<sub>f</sub> sont les température et enthalpie de fusion de la phase stable (C2).

\* désigne les résultats déduits d'une deuxième série de mesures avec un deuxième échantillon.

Les accidents thermiques difficiles à estimer sont représentés par le symbole "?" et ceux non existants par le signe "--".

Table 2 : Influence de la vitesse de réchauffement.

MMH

Table 2-a : Après un refroidissement à 10 K/mn de 293 K à 123 K.

V (K/mn)	T <sub>c</sub> (K)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (K)	ΔC <sub>p</sub> (J/g*°)
10,0	162,9	-8,2	219,7	234,5	140,0	?
20,0	169,5	-145,6	216,4	221,3	143,1	1,01

\*

Table 2-b : Après un refroidissement à 40 K/mn de 293 K à 123 K.

V (K/mn)	T <sub>c</sub> (K)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (K)	ΔC <sub>p</sub> (J/g*°)
1,0	158,0	-151,1	220,1	236,4	138,3	3,5
5,0	163,8	-145,6	220,4	234,4	140,0	1,5
10,0	166,5	-144,9	219,7	237,0	139,6	1,6
	166,3	-148,9	219,8	234,3	140,1	1,2
	168,7	-158,4	217,6	226,8	139,4	1,6
	167,8	-159,0	216,1	216,6	141,0	1,6
20,0	169,6	-138,7	220,6	231,5	141,8	1,1
40,0	174,9	-146,7	221,1	253,4	143,1	1,3
60,0	174,7	-132,3	221,2	231,5	143,6	1,1
80,0	175,8	-136,7	221,1	229,4	143,7	1,2
100,0	176,4	-141,9	221,0	227,7	143,5	0,9

\*

\*

Table 2 (suite)

Table 2-c : Après un refroidissement à 60 K/mn de 293 K à 123 K.

V (K/mn)	T <sub>c</sub> (K)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (K)	ΔC <sub>p</sub> (J/g*°)
10,0	166,7	-159,9	220,4	234,9	140,6	0,7
20,0	169,5	-141,6	220,2	234,6	141,7	1,0
40,0	172,9	-145,5	220,7	251,4	142,8	1,2
60,0	174,9	-137,8	220,8	233,6	143,1	1,0
80,0	175,9	-138,4	220,9	231,0	143,0	1,1
100,0	176,8	-142,1	220,8	229,3	143,0	0,7

Table 2-d : Après un refroidissement à 200 K/mn de 293 K à 123 K.

V (K/mn)	T <sub>c</sub> (K)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (K)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (K)	C <sub>p</sub> (J/g*°)
0,5	155,4	-144,9	220,0	238,3	137,1	3,9
1,0	158,0	-152,0	220,6	231,0	138,8	3,1

V est la vitesse de réchauffement.

T<sub>c</sub> et ΔH<sub>c</sub> sont les température et enthalpie de cristallisation dans la phase stable. T<sub>f</sub> et ΔH<sub>f</sub> sont les température et enthalpie de fusion de la phase stable.

T<sub>g</sub> et ΔC<sub>p</sub> sont les température et variation de capacité calorifique à la transition vitreuse. T<sub>g</sub> est déterminé au milieu de la transition.

Les accidents thermiques difficiles à estimer sont représentés par le symbole "?".

\* désigne les résultats déduits d'une deuxième série de mesures avec un deuxième échantillon.

Les accidents thermiques difficiles à estimer sont représentés par le symbole "?" et ceux non existants par le signe "--".

Table 3 : Influence de la vitesse de réchauffement après un refroidissement de 293 K à 113 K à 10 K/mn.

V (K/mn)	T <sub>g</sub> (K)	ΔC <sub>p</sub> (J/g*°)	T <sub>c1</sub> (K)	ΔH <sub>c1</sub> (J/g)	T <sub>c2</sub> (K)	ΔH <sub>c2</sub> (J/g)	T <sub>f1</sub> (K)	ΔH <sub>f1</sub> (J/g)	T <sub>f2</sub> (K)	ΔH <sub>f2</sub> (J/g)
0,5	158,3	1,51	191,9	-131,1	212,5	?	?	?	235,5	246,1
2,0	159,6	1,47	196,7	-137,2	221,2	-15,7	218,5	152,8	235,1	20,4
5,0	161,3	1,57	200,8	-71,4	?	?	218,5	76,0	235,6	0,3
10,0	161,8	1,58	202,3	-8,6	--	--	218,9	8,62	--	--
20,0	163,0	1,45	206,1	-0,7	--	--	218,9	0,8	--	--
40,0	164,7	1,30	210,3	-0,1	--	--	219,3	0,1	--	--

V désigne la vitesse de chauffe.

T<sub>g</sub> et ΔC<sub>p</sub> sont respectivement la température de transition vitreuse et la variation de chaleur spécifique lors de cette transition.

T<sub>c1</sub>, T<sub>c2</sub> et ΔH<sub>c1</sub>, ΔH<sub>c2</sub> sont les températures et enthalpies de cristallisation dans les phases C'1 et C'2.

T<sub>f1</sub>, T<sub>f2</sub> et ΔH<sub>f1</sub>, ΔH<sub>f2</sub> sont les températures et enthalpies de fusion des phases C'1 et C'2.

Les accidents thermiques difficiles à estimer sont représentés par le symbole "?" et ceux non existants par le signe "--".

Table 4 : Nucléation de la phase C'1 (refroidissement préalable à 20 K/mn).

$T_r$ (K)	$t_r$ (K)	V (K/mn)	$T_{finale}$ (K)	Observations
146,8	1 h	1,0	293,0	Aucun accident thermique.
156,3	1 h	1,0	293,0	* Aucun accident thermique pendant le recuit de 1h à 156,3 K. * Cristallisation puis fusion de C'1 pendant la remontée à 1 K/mn: $T_{c1} = 188,6$ K $\Delta H_{c1} = ?$ J/g $T_{f1} = 216,3$ K $\Delta H_{f1} = 3,0$ J/g
159,3	1 h	1,0	293,0	* Aucun accident thermique pendant le recuit de 1h à 159,3 K. * Cristallisation puis fusion de C'1 pendant la remontée à 1 K/mn: $T_{c1} = 202,3$ K $\Delta H_{c1} = -9,7$ J/g $T_{f1} = 216,1$ K $\Delta H_{f1} = 11,6$ J/g
161,3	1 h	1,0	238,0	* Aucun accident thermique pendant le recuit de 1h à 161,3 K. * Cristallisation puis fusion de C'1 lors de la remontée à 1 K/mn: $T_{c1} = 202,6$ K $\Delta H_{c1} = -7,4$ J/g $T_{f1} = 216,1$ K $\Delta H_{f1} = 7,9$ J/g * Cristallisation puis fusion de C'2 (extrêmement faible) lors de la remontée à 1 K/mn: $T_{c2} = ?$ K $\Delta H_{c2} = ?$ J/g $T_{f2} = 233,7$ K $\Delta H_{f2} = 0,3$ J/g
	1 h	1,0	293,0	* Aucun accident thermique pendant le recuit de 1h à 161,3 K. * Cristallisation et fusion de C'1 lors de la remontée à 1 K/mn: $T_{c1} = 199,2$ K $\Delta H_{c1} = ?$ J/g $T_{f1} = 215,1$ K $\Delta H_{f1} = 7,5$ J/g
166,3	1 h	1,0	293,0	Pas d'accident thermique.

$T_r$  et  $t_r$  sont respectivement les température et temps de recuit.

$T_{finale}$  est la température finale obtenue après un réchauffement à la vitesse V.

$T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  et  $\Delta H_{c1}$ ,  $\Delta H_{c2}$ ,  $\Delta H_{f1}$ ,  $\Delta H_{f2}$  sont respectivement les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion des phases métastable (1) et stable (2).

Les accidents thermiques difficiles à estimer sont représentés par le symbole "?".

Table 5 : Nucléation de la phase C'2 (refroidissement préalable à 20 K/mn)

T <sub>N</sub> (K)	t <sub>N</sub>	V <sub>iso</sub> (K/mn)	T <sub>iso</sub> (K)	t <sub>iso</sub>	V (K/mn)	T <sub>finale</sub> (K)	Observations
149,2	30mn	20,0	225,2	18h20	2,0	273,0	Aucun accident thermique.
159,8	5 h	5,0	226,8	11h48	1,0	256,0	T <sub>f2</sub> = 237,2 K ΔH <sub>f2</sub> = 211,8 J/g
164,2	40mn	20,0	225,2	20h13	2,0	273,0	Pas d'accident thermique.
150,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	Pas d'accident thermique.
153,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	Pas d'accident thermique.
155,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 232,9 K ΔH <sub>f2</sub> = 19,7 J/g
158,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 233,2 K ΔH <sub>f2</sub> = 12,8 J/g
160,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 232,4 K ΔH <sub>f2</sub> = 72,9 J/g
163,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 232,4 K ΔH <sub>f2</sub> = 180,2 J/g
165,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 232,8 K ΔH <sub>f2</sub> = 76,4 J/g
170,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 232,6 K ΔH <sub>f2</sub> = 71,8 J/g
175,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 231,5 K ΔH <sub>f2</sub> = 47,2 J/g
180,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	T <sub>f2</sub> = 233,3 K ΔH <sub>f2</sub> = 30,8 J/g
185,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	Aucun accident thermique
190,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	Aucun accident thermique
220,0	2 h	5,0	227,0	5 h	1,0	273,0	Aucun accident thermique

T<sub>N</sub> et t<sub>N</sub> sont respectivement les température et temps de recuit.

t<sub>iso</sub> et T<sub>iso</sub> sont les temps et température d'isotherme après un réchauffement à une vitesse V<sub>iso</sub>.

T<sub>finale</sub> est la température finale obtenue après un réchauffement à la vitesse V.

T<sub>f2</sub> et ΔH<sub>f2</sub> sont respectivement les température et enthalpie de fusion de la phase stable.

Table 6 : Croissance des phases C'1 et C'2 (avec isotherme(s)).

T <sub>N</sub> (K)	t <sub>N</sub>	V <sub>1</sub> K/mn	T <sub>iso1</sub> (K)	t <sub>iso1</sub>	V <sub>2</sub> K/mn	T <sub>iso2</sub> (K)	t <sub>iso2</sub>	V K/mn	T <sub>finale</sub> (K)	Observations
146,8	1 h	1,0	193,8	33h30	--	--	--	1,0	293,0	Cristallisation lors de l'isotherme n°1. Pics de fusion de C'1 et C'2 lors du réchauffement à 1 K/mn de 194 K à 293 K: T <sub>f1</sub> = 214,7 K ΔH <sub>f1</sub> = 124,5 J/g T <sub>f2</sub> = 232,6 K ΔH <sub>f2</sub> = 4,6 J/g
	1 h	1,0	193,8	16h57	100,0	131,8	15mn	1,0	293,0	Cristallisation pendant l'isotherme n°1. Un pic de cristallisation de C'2 suivi des pics de fusion de C'1 et C'2 lors du réchauffement de 132 K à 293 K: T <sub>f1</sub> = 215,0 K ΔH <sub>f1</sub> = 121,6 J/g T <sub>c2</sub> = 178,8 K ΔH <sub>c2</sub> = -3,1 J/g T <sub>f2</sub> = 233,8 K ΔH <sub>f2</sub> = 2,5 J/g
	12h	1,0	183,8	57h50	--	--	--	1,0	273,0	Cristallisation pendant l'isotherme n°1. Pics de fusion de C'1 et C'2 lors du réchauffement de 184 K à 273 K: T <sub>f1</sub> = 214,9 K ΔH <sub>f1</sub> = 85,7 J/g T <sub>f2</sub> = 232,0 K ΔH <sub>f2</sub> = 27,7 J/g

T<sub>N</sub> et t<sub>N</sub> sont respectivement les température et temps de recuit.

t<sub>iso1</sub>, t<sub>iso2</sub>, T<sub>iso1</sub> et T<sub>iso2</sub> sont les temps et températures d'isotherme après une remontée aux vitesses V<sub>1</sub> et V<sub>2</sub>.

T<sub>finale</sub> est la température finale obtenue après un réchauffement à la vitesse V.

T<sub>c1</sub>, T<sub>c2</sub>, T<sub>f1</sub>, T<sub>f2</sub> et ΔH<sub>c1</sub>, ΔH<sub>c2</sub>, ΔH<sub>f1</sub>, ΔH<sub>f2</sub> sont respectivement les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion des phases métastable (1) et stable (2).

Les accidents thermiques non existants sont représentés par le symbole "--"

Table 6 (suite)

$T_N$ (K)	$t_N$	$V_1$ K/mn	$T_{iso1}$ (K)	$t_{iso1}$	$V_2$ K/mn	$T_{iso2}$ (K)	$t_{iso2}$	$V$ K/mn	$T_{finale}$ (K)	Observations
158,0	30mn	20,0	208,0	Pas de recuit	5,0	210,0	50mn	5,0	273,0	Aucun accident thermique pendant l'isotherme. Un pic de fusion faible de C'1 lors du réchauffement de 210 K à 273 K: $T_{f1} = 216,8$ K $\Delta H_{f1} = 0,5$ J/g
	2 h	10,0	193,1	Pas de recuit	5,0	212,8	23h30	5,0	273,0	Cristallisation dans C'1 pendant l'isotherme n°2. Un pic de fusion de C'1 lors du réchauffement de 213 K à 273 K: $T_{f1} = 216,7$ K $\Delta H_{f1} = 68,8$ J/g
	2 h	10,0	193,1	1h25	5,0	212,8	3 h	2,0	273,0	Cristallisation dans C'1 pendant les deux isothermes. Un pic de fusion de C'1 lors du réchauffement de 213 K à 273 K: $T_{f1} = 215,3$ K $\Delta H_{f1} = 61,9$ J/g
	3 h	10,0	193,1	3 h	10,0	215,1	13h40	10,0	273,0	Cristallisation pendant les deux isothermes. Un pic de fusion de C'2 lors du réchauffement de 215 K à 273 K: $T_{f2} = 231,1$ K $\Delta H_{f2} = 163,4$ J/g

$T_N$  et  $t_N$  sont respectivement les température et temps de recuit.

$t_{iso1}$ ,  $t_{iso2}$ ,  $T_{iso1}$  et  $T_{iso2}$  sont les temps et températures d'isotherme après un réchauffement aux vitesses  $V_1$  et  $V_2$ .

$T_{finale}$  est la température finale obtenue après un réchauffement à la vitesse  $V$ .

$T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  et  $\Delta H_{c1}$ ,  $\Delta H_{c2}$ ,  $\Delta H_{f1}$ ,  $\Delta H_{f2}$  sont respectivement les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion des phases métastable (1) et stable (2).

Les accidents thermiques non existants sont représentés par le symbole "--"

Table 6 (suite)

$T_N$ (K)	$t_N$	$V_1$ K/mn	$T_{iso1}$ (K)	$t_{iso1}$	$V_2$ K/mn	$T_{iso2}$ (K)	$t_{iso2}$	$V$ K/mn	$T_{finale}$ (K)	Observations
161,3	2 h	10,0	195,0	8 h	10,0	210,0	Pas de recuit	0,2	293,0	Cristallisation dans C'1 pendant l'isotherme n°1. Lors du réchauffement de 210 K à 273 K cristallisation dans C'2 et fusion de C'1 puis de C'2: $T_{f1} = 217,0$ K $\Delta H_{f1} = 71,6$ J/g $T_{f2} = 231,9$ K $\Delta H_{f2} = 22,5$ J/g
	5h50	10,0	196,3	10h20	--	--	--	1,0	293,0	Cristallisation dans C'1 pendant l'isotherme n°1. Pics de fusion de C'1 et de C'2 (très faible) lors du réchauffement de 196 K à 293 K: $T_{f1} = 217,1$ K $\Delta H_{f1} = 66,3$ J/g $T_{f2} = 232,8$ K $\Delta H_{f2} = 0,5$ J/g
	2 h	10,0	196,3	11h30	--	--	--	10,0	293,0	Cristallisation dans C'1 pendant l'isotherme n°1. Pic de fusion de C'1 lors du réchauffement de 196 K à 293 K: $T_{f1} = 215,2$ K $\Delta H_{f1} = 141,9$ J/g

$T_N$  et  $t_N$  sont respectivement les température et temps de recuit.

$t_{iso1}$ ,  $t_{iso2}$ ,  $T_{iso1}$  et  $T_{iso2}$  sont les temps et températures d'isotherme après un réchauffement aux vitesses  $V_1$  et  $V_2$ .

$T_{finale}$  est la température finale obtenue après un réchauffement à la vitesse  $V$ .

$T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  et  $\Delta H_{c1}$ ,  $\Delta H_{c2}$ ,  $\Delta H_{f1}$ ,  $\Delta H_{f2}$  sont respectivement les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion des phases métastable (1) et stable (2).

Les accidents thermiques non existants sont représentés par le symbole "--"

Table 6 (suite)

$T_N$ (K)	$t_N$	$V_1$ K/mn	$T_{iso1}$ (K)	$t_{iso1}$	$V_2$ K/mn	$T_{iso2}$ (K)	$t_{iso2}$	$V$ K/mn	$T_{finale}$ (K)	Observations
164,2	30mn	20,0	194,2	12h50	--	--	--	5,0	273,0	Cristallisation pendant l'isotherme n°1. Pic de fusion de C'1 lors du réchauffement de 194 K à 273 K: $T_{f1} = 216,2 \text{ K}$ $\Delta H_{f1} = 117,7 \text{ J/g}$
	30mn	20,0	199,2	6h15	--	--	--	5,0	273,0	Cristallisation pendant l'isotherme n°1. Pic de fusion de C'1 lors du réchauffement de 199 K à 273 K: $T_{f1} = 217,1 \text{ K}$ $\Delta H_{f1} = 115,1 \text{ J/g}$
	30mn	20,0	210,0	13h10	--	--	--	5,0	273,0	Cristallisation pendant l'isotherme n°1. Pic de fusion de C'1 lors du réchauffement de 210 K à 273 K: $T_{f1} = 216,8 \text{ K}$ $\Delta H_{f1} = 111,9 \text{ J/g}$

$T_N$  et  $t_N$  sont respectivement les température et temps de recuit.

$t_{iso1}$ ,  $t_{iso2}$ ,  $T_{iso1}$  et  $T_{iso2}$  sont les temps et températures d'isotherme après un réchauffement aux vitesses  $V_1$  et  $V_2$ .

$T_{finale}$  est la température finale obtenue après un réchauffement à la vitesse  $V$ .

$T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  et  $\Delta H_{c1}$ ,  $\Delta H_{c2}$ ,  $\Delta H_{f1}$ ,  $\Delta H_{f2}$  sont respectivement les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion des phases métastable (1) et stable (2).

Les accidents thermiques non existants sont représentés par le symbole "--"

Table 6 (suite)

$T_N$ (K)	$t_N$	$V_1$ K/mn	$T_{iso1}$ (K)	$t_{iso1}$	$V_2$ K/mn	$T_{iso2}$ (K)	$t_{iso2}$	$V$ K/mn	$T_{finale}$ (K)	Observations
164,2	30mn	20,0	210,2	20h20	200,0	128	15mn	10,0	273,0	Cristallisation pendant l'isotherme n°1. Un pic de cristallisation puis un pic de fusion de C'1 lors de la remontée de 128 K à 273 K : $T_{c1} = 189,8 \text{ K}$ $\Delta H_{c1} = -10,0 \text{ J/g}$ $T_{f1} = 217,0 \text{ K}$ $\Delta H_{f1} = 109,0 \text{ J/g}$
	30mn	20,0	215,2	5h50	--	--	--	2,0	273,0	Cristallisation pendant l'isotherme n°1. Pic de fusion de C'1 lors de la remontée de 215 K à 273 K : $T_{f1} = 219,9 \text{ K}$ $\Delta H_{f1} = 2,9 \text{ J/g}$
194	0mn	10,0	194	13h	--	--	--	5,0	283,0	Pas d'accident thermique.

$T_N$  et  $t_N$  sont respectivement les température et temps de recuit:

$t_{iso1}$ ,  $t_{iso2}$ ,  $T_{iso1}$  et  $T_{iso2}$  sont les temps et températures d'isotherme après un réchauffement aux vitesses  $V_1$  et  $V_2$ .

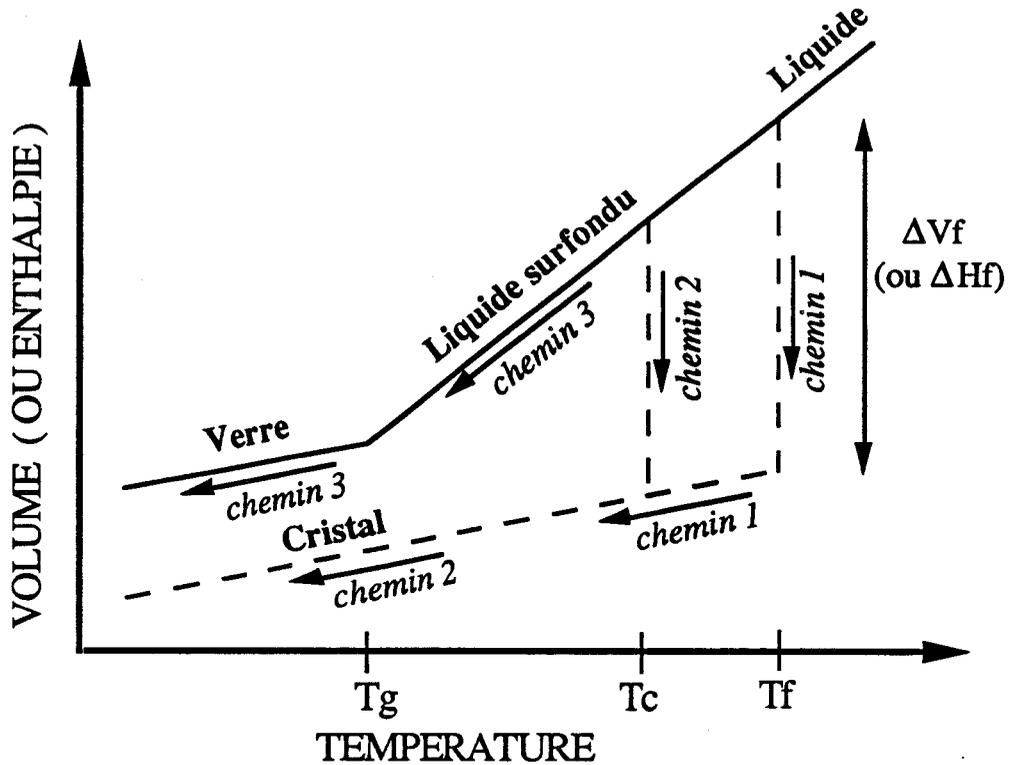
$T_{finale}$  est la température finale obtenue après un réchauffement à la vitesse  $V$ .

$T_{c1}$ ,  $T_{c2}$ ,  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  et  $\Delta H_{c1}$ ,  $\Delta H_{c2}$ ,  $\Delta H_{f1}$ ,  $\Delta H_{f2}$  sont respectivement les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion des phases métastable (1) et stable (2).

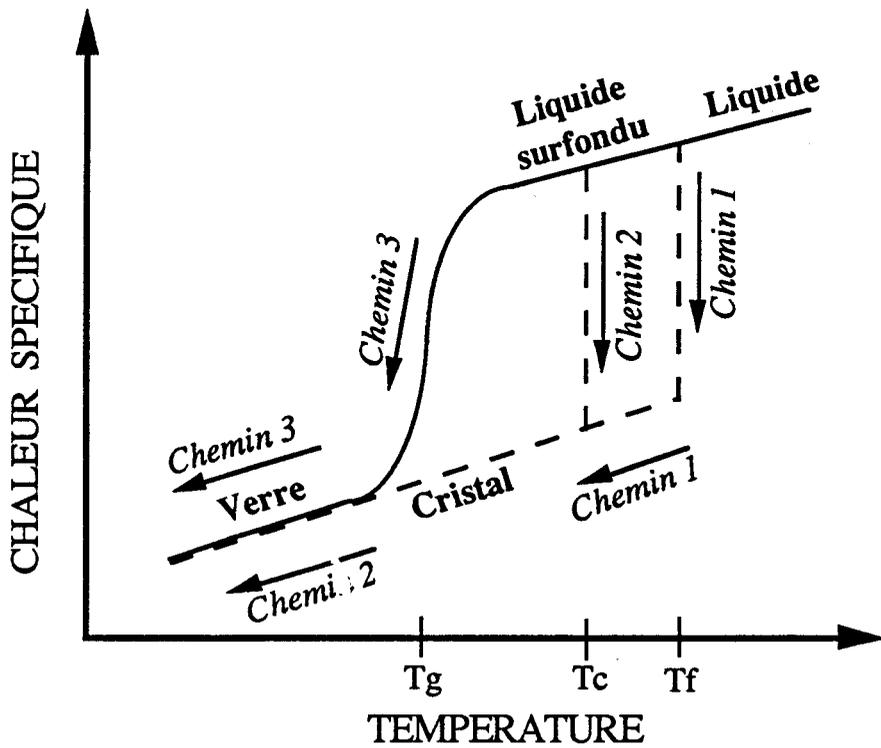
Les accidents thermiques non existants sont représentés par le symbole "--"

# **ANNEXE D**

**THEORIES SUR  
LA TRANSITION  
VITREUSE**



**Figure D-1-a:** Courbe idéalisée du volume spécifique  $V$  (ou de l'enthalpie  $H$ ) avec la température.



**Figure D-1-b:** Variation de la chaleur spécifique avec la température.

## I) Etude phénoménologique de la transition vitreuse

### I-1) Définition de la température de transition Tg

[D-1] [D-2]

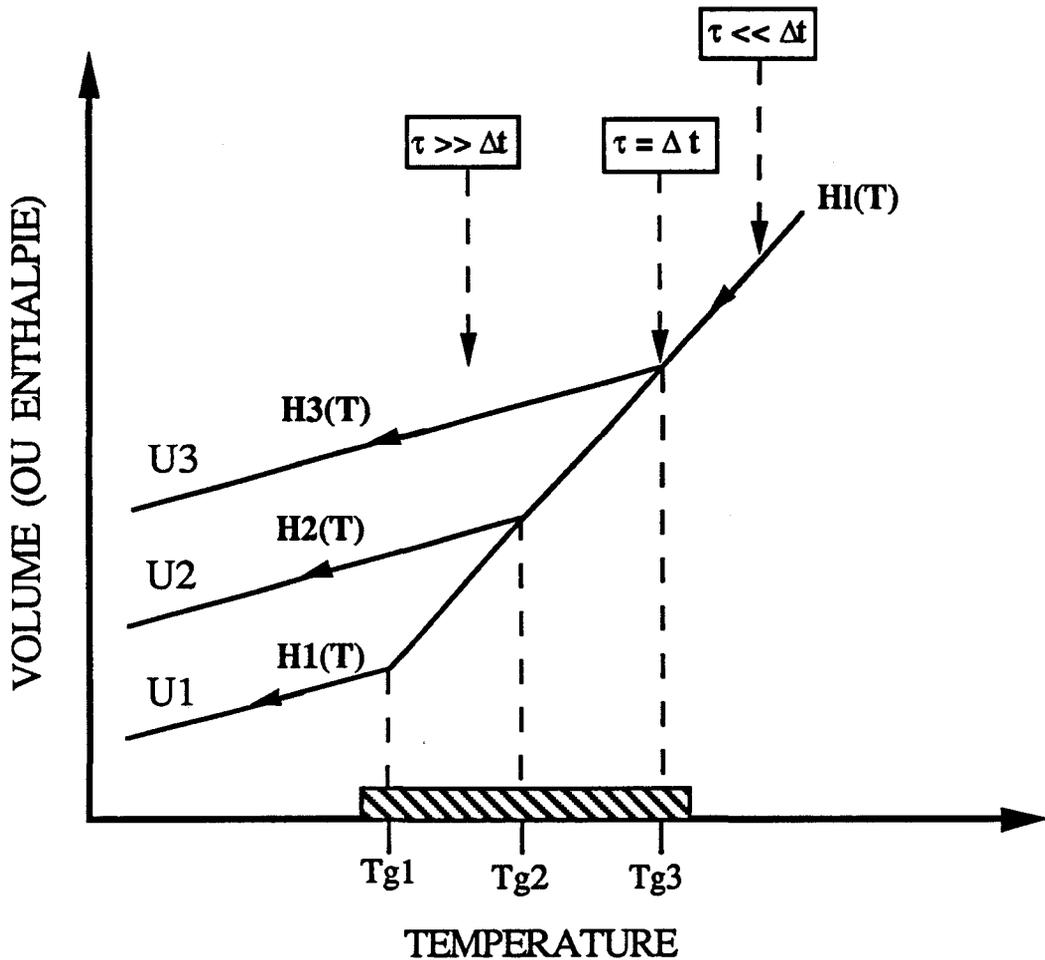
Lors du refroidissement d'un liquide, deux phénomènes peuvent être observés:

- Pour un liquide "parfait", la cristallisation se produit à la température de fusion  $T_f$  et s'accompagne d'une discontinuité de volume  $\Delta V_f$  ou d'enthalpie  $\Delta H_f$  caractéristique d'une transition du premier ordre (figure D-1-a, chemin 1). En pratique, ces liquides de faible viscosité, quelques centipoises, présentent un retard à la cristallisation qui a lieu à une température de transition  $T_c$  inférieure à la température de fusion  $T_f$  (figure D-1-a, chemin 2). A la fin de la cristallisation, lorsque la température continue de baisser, le solide cristallin se contracte de nouveau avec un coefficient de dilatation trois fois plus petit que celui du liquide.

- Dans le cas des substances liquides de viscosité élevée, de  $10^5$  à  $10^7$  poises, la cristallisation peut parfois être occultée. Le système "ignore" le point de fusion et on observe un prolongement de la courbe du liquide, c'est-à-dire une variation continue du volume ou de l'enthalpie au point de fusion  $T_f$  (figure D-1-a, chemin 3). Le liquide surfondu atteint un état d'équilibre, mais reste thermodynamiquement métastable comparé à l'état cristallin. A partir d'une certaine température, appelée *température de transition* ou de *transformation vitreuse*, la viscosité atteint une valeur voisine de  $10^{13}$  poises. Le liquide surfondu ne peut plus être dans un état d'équilibre. Un figeage progressif des arrangements atomiques se produit. Le matériau, ainsi rigide, possède alors les mêmes propriétés élastiques qu'une phase cristalline puisque la pente de la courbe  $V(T)$  est voisine de celle du solide cristallin. Mais le verre ne possède pas la structure tri-dimensionnelle, c'est-à-dire un ordre à longue portée.

Contrairement à  $V(T)$ , la variation en température de la capacité calorifique du liquide  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$  est rapide au passage du liquide surfondu

au verre à  $T_g$  (figure D-1-b, chemin 3). La forme de  $C_p(T)$  dépend fortement de la vitesse de refroidissement et de l'histoire thermique de l'échantillon qui se manifestent sous forme d'accidents exothermique, avant le saut, et/ou endothermique, après le saut [D-3] [D-4] [D-5].



**Figure D-2:** Influence de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse  $T_g$ .  
Partie hachurée: intervalle de transition  $[T_g]$ .  
 $H_1(T)$  représente la courbe de l'enthalpie du liquide à l'équilibre.  
 $H_1$ ,  $H_2$  et  $H_3$  désignent les enthalpies des verres n°1, 2 et 3 pour des vitesses de formation telles que  $U_1 < U_2 < U_3$ .

## I-2) Aptitude à la vitrification

La faculté d'obtenir un verre dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la diffusivité thermique, les tensions de surface, le volume de l'échantillon, les liaisons hydrogènes mises en jeu dans le liquide, les mouvements de réorientation dans les cristaux plastiques [D-2].

Un bas point de fusion favorise également la vitrification et conduit à un rapport  $T_g/T_f$  élevé [D-6]. Pour des liquides difficilement vitrifiables, même pour des vitesses de refroidissement grandes, Turnbull [D-7] a constaté que le rapport  $T_g/T_f$  est très nettement inférieur à 2/3. Par contre, pour une classe importante de liquide formant des verres,  $T_g/T_f$  est de l'ordre de 2/3 [D-6].

## II) Comportement cinétique du liquide vitreux

### II-1) Intervalle de transition [D-1] [D-2]

Par opposition avec la température de fusion  $T_f$ , fixe quelque soit le traitement thermique préalable, la température de transition vitreuse  $T_g$  définie précédemment dépend très fortement de la vitesse de refroidissement. Une descente en température trop rapide décale le  $T_g$  vers les températures les plus élevées (figure D-2) [D-2].

Selon Moynihan et al. [D-3], un refroidissement isobare peut être représenté par une succession de changements infinitésimaux de température  $\Delta T$  intercalés par des isothermes de durée  $\Delta t = \Delta T/v$ . Dans le cas d'une vitesse de refroidissement  $v$  constante, la limite de  $\Delta T$  tend vers 0. A chaque étape  $\Delta t$  du processus, on définit un temps de relaxation  $\tau$  donné par:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_T = - \frac{H(T) - H_l(T)}{\tau} \quad [D-3]$$

où  $H_l(T)$  est l'enthalpie du liquide à l'équilibre à la température  $T$  donnée.

$\tau$  diminue quand la température augmente et est tel que (figure D-2):

-  $\tau \ll \Delta t$  dans le domaine du liquide métastable. L'enthalpie  $H(T)$  suit alors la courbe d'équilibre du liquide  $H_l(T)$ .

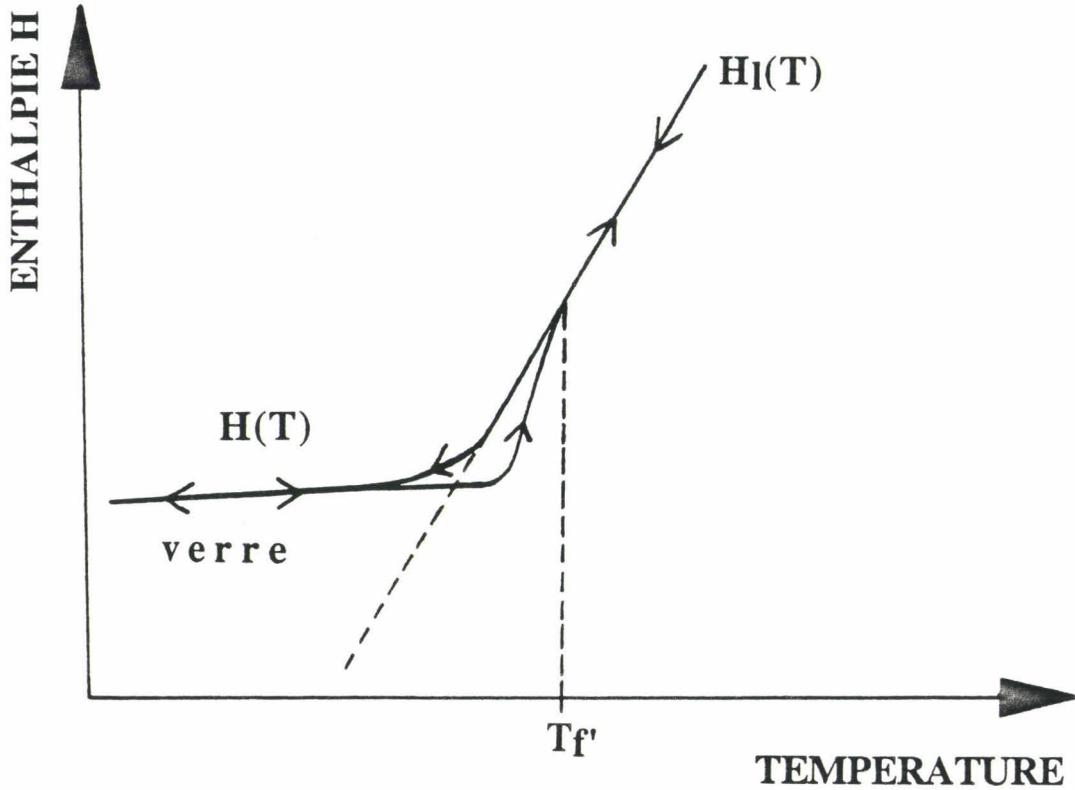


Figure D-3: Détermination de la température "fictive"  $T_f'$  en dynamique au réchauffement [D-2].

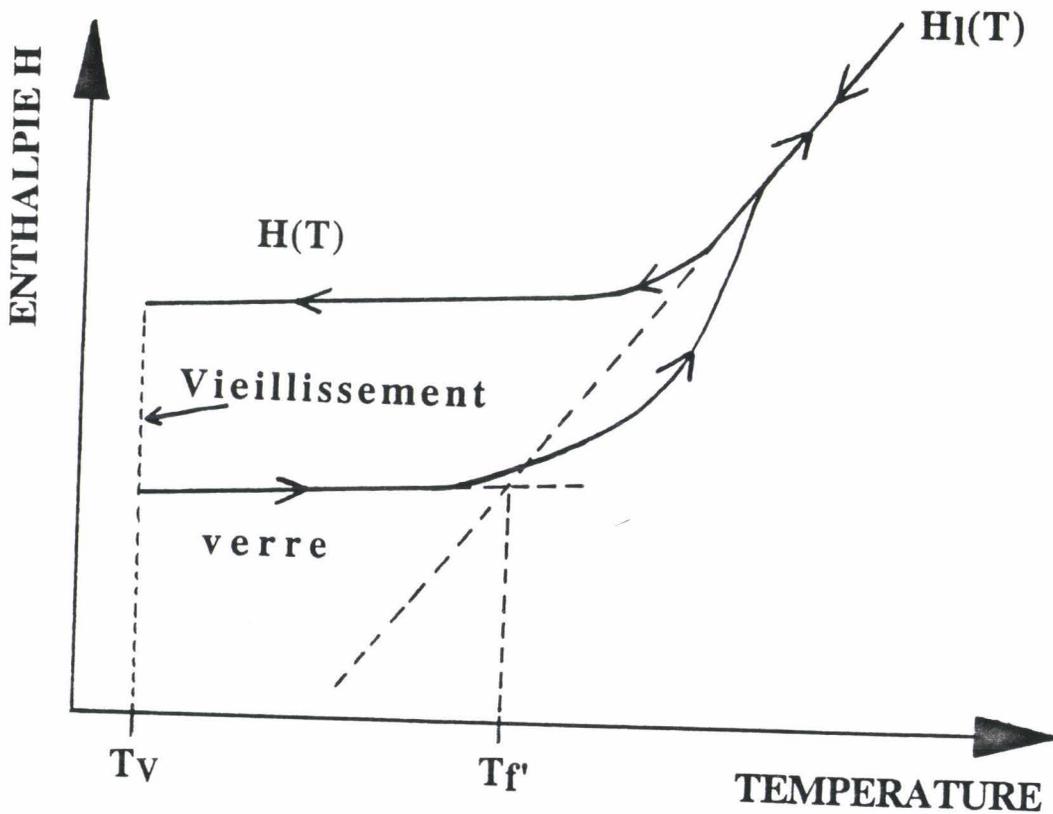


Figure D-4: Détermination de la température "fictive"  $T_f'$  après vieillissement du verre.  $T_v$ : température de vieillissement du verre.

-  $\tau \sim \Delta t$  dans l'intervalle de transition. Le temps de relaxation est comparable au temps de mesure. On observe un décalage de la courbe  $H(T)$  du verre par rapport à la courbe d'équilibre du liquide  $H_l(T)$ .

-  $\tau \gg \Delta t$  dans le verre. Le temps de relaxation structurale devient trop faible pour être détecté expérimentalement. La courbe enthalpique suit alors celle du verre.

Par conséquent, pour des vitesses de refroidissement rapides, on ne laisse pas assez de temps au système pour relaxer et un décalage vers les hautes températures est observé.

Il est donc préférable de substituer à  $T_g$  la notion d'intervalle de transition ou de transformation  $[T_g]$  dont les bornes inférieure et supérieure sont déterminées respectivement par les vitesses de refroidissement maximum et minimum.

## II-2) Température "fictive"

### II-2-1) Définition [D-8] [D-9]

Les verres formés avec des vitesses de refroidissement différentes ne possèdent pas les mêmes propriétés. Un liquide refroidi rapidement donne un verre peu dense correspondant à une "structure" du liquide plus lâche.

L'état vitreux, solide dans un état hors d'équilibre, ne peut être décrit par une variable thermodynamique classique. Un paramètre supplémentaire est alors pris en compte pour caractériser l'état configurationnel du liquide au moment du figeage. C'est la température "fictive" définie par:

$$H(T) = H_l(T_f') - \int_T^{T_f'} \left( \frac{\partial H}{\partial t} \right)_v dT'$$

où l'enthalpie  $H$  caractérise l'état structural du système.  $H_l(T_f')$  désigne l'enthalpie du liquide à l'équilibre pour la température  $T_f'$ .

Si on considère la chaleur spécifique du verre à pression constante  $C_{p,v}$ , la relation précédente devient:

$$H_l(T_f') - H(T) = \int_T^{T_f'} C_{p,v} dT'$$

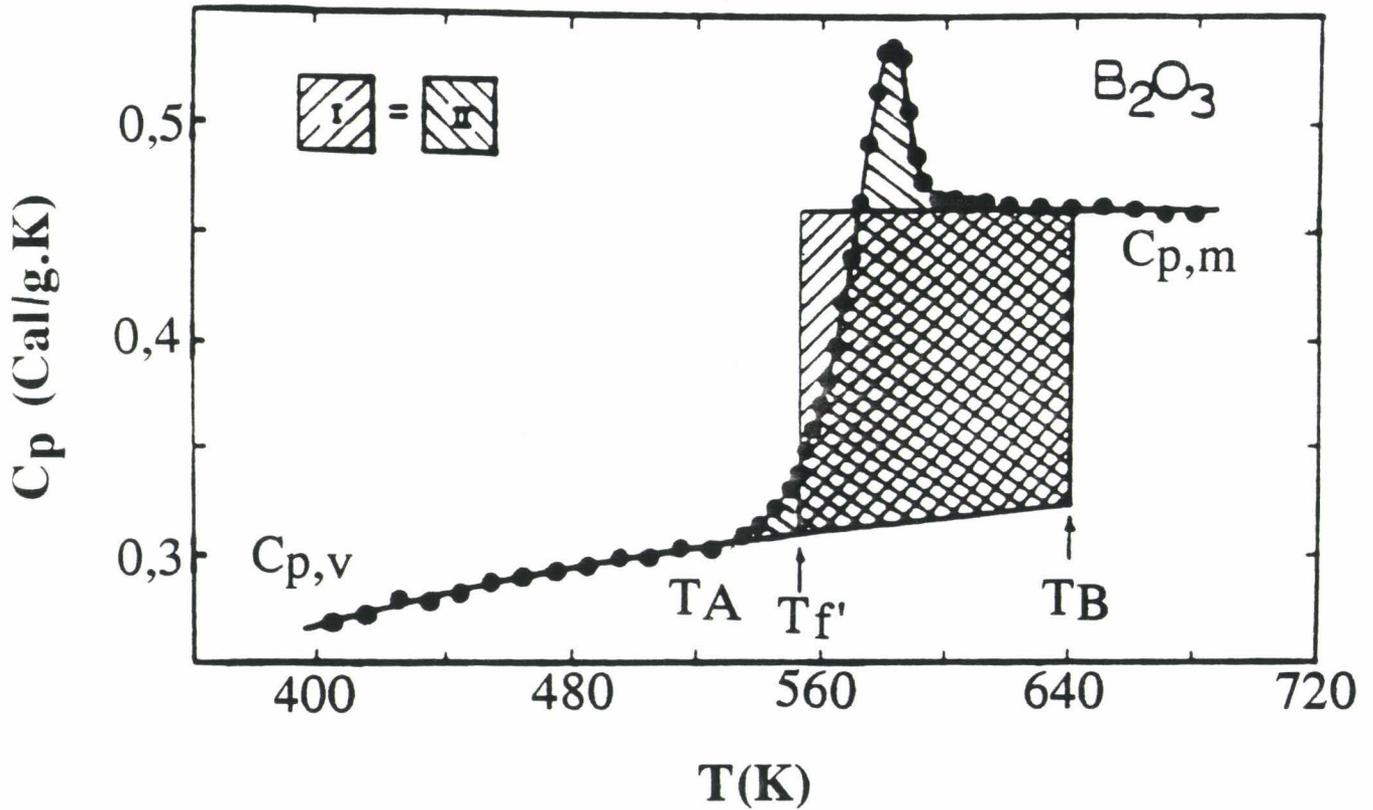


Figure D-5: Exemple de calcul de température "fictive"  $T_{f'}$  pour le verre conventionnel  $B_2O_3$  lors d'un réchauffement à 10 K/mn après un refroidissement à 10 K/mn [D-8].  $T_A$  est une température située n'importe où dans le domaine du verre.

En dynamique, la température "fictive" représente au réchauffement la température à laquelle la courbe enthalpique du verre  $H(T)$  rejoint celle du liquide à l'équilibre  $H_l(T)$  (figure D-3) [D-2]. Par contre, une mise à l'équilibre partielle du verre lors d'un vieillissement conduit à une température "fictive" déduite de l'intersection des tangentes aux courbes enthalpiques du verre et du liquide à l'équilibre (figure D-4).

### II-2-1) Détermination expérimentale

Si  $T_A$  et  $T_B$  désignent des températures de part et d'autre de la région de transition telles que  $T_A < T_f < T_B$ , en terme de chaleur spécifique on peut écrire que:

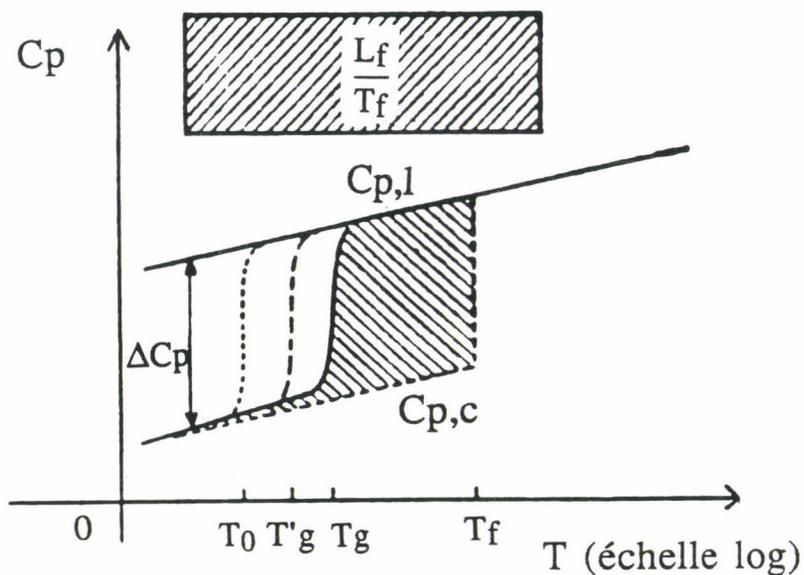
$$\begin{aligned} \int_{T_A}^{T_B} C_p(T') dT' &= \int_{T_f'}^{T_B} C_{p,m}(T') dT' + \int_{T_A}^{T_f'} C_{p,v}(T') dT' \\ &= \int_{T_f'}^{T_B} C_{p,m}(T') dT' - \int_{T_f'}^{T_A} C_{p,v}(T') dT' \\ &= \int_{T_f'}^{T_B} C_{p,m}(T') dT' - \int_{T_f'}^{T_B} C_{p,v}(T') dT' \\ &\quad - \int_{T_B}^{T_A} C_{p,v}(T') dT' \end{aligned}$$

Cela entraîne que:

$$\int_{T_A}^{T_B} (C_p(T') - C_{p,v}(T')) dT' = \int_{T_f'}^{T_B} (C_{p,m}(T') - C_{p,v}(T')) dT' \quad [D-8]$$

$C_{p,m}$  et  $C_{p,v}$  désignent les chaleurs spécifiques dans le liquide métastable et le verre respectivement.

Un exemple de détermination de la température "fictive" à partir des courbes de chaleur spécifique  $C_p(T)$ ,  $C_{p,v}(T)$  et  $C_{p,m}(T)$  est illustré sur la figure D-5 pour le verre  $B_2O_3$ . Les régions hachurées I et II correspondent respectivement aux membres de droite et de gauche de l'équation ci-dessus.



**Figure D-6:** Détermination de la variation d'entropie. En traits longs interrompus: variation de  $C_p$  pour une vitesse de refroidissement plus lente; en pointillés: extrapolation limite pour une vitesse tendant vers zéro. Le rectangle hachuré représente l'entropie de fusion du cristal [D-2].

### III) Considérations thermodynamiques

#### III-1) Entropie du verre - Entropie excédentaire [D-1] [D-2]

Lors du refroidissement d'un liquide, la cristallisation peut être évitée et s'accompagne d'une rupture de pente de l'enthalpie  $H(T)$  à la température de transition vitreuse  $T_g$  et d'une variation de la capacité calorifique  $C_p$ . La variation d'entropie  $dS$  du système est:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = C_p d \ln T$$

Une représentation de la capacité calorifique de l'échantillon en fonction de  $\ln T$  permet donc de visualiser les variations d'entropie à l'aide d'aires sous tendues par les courbes  $C_p(T)$  et  $C_{p,c}(T)$  (figure D-6). On désigne par  $C_{p,c}$ ,  $C_{p,l}$  et  $C_{p,v}$  les chaleurs spécifiques du cristal, du liquide métastable et du verre respectivement.

Pour le chemin cristal  $\rightarrow$  liquide, l'entropie du liquide pour  $T > T_f$  est:

$$S_l = S_c(0 \text{ K}) + \int_0^{T_f} C_{p,c} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^T C_{p,m} \frac{dT}{T} \quad (1)$$

où  $S_c(0 \text{ K})=0$ , entropie du cristal au zéro absolu, est nulle d'après le 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique.

$L_f$  représente la chaleur latente de fusion et est telle que:

$$\frac{L_f}{T_f} = \Delta S_f$$

Pour le chemin verre  $\rightarrow$  liquide, l'entropie du liquide devient:

$$S_l = S_v(0 \text{ K}) + \int_0^{T_g} C_{p,v} \frac{dT}{T} + \int_{T_g}^{T_f} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \int_{T_f}^T C_{p,l} \frac{dT}{T} \quad (2)$$

Entre 0 K et  $T_g$ ,  $C_{p,v}$  est proche de  $C_{p,c}$ . D'où:

$$S_l = S_v(0 \text{ K}) + \int_0^{T_g} C_{p,c} \frac{dT}{T} + \int_{T_g}^{T_f} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \int_{T_f}^T C_{p,l} \frac{dT}{T}$$

$$S_l = S_v(0\text{ K}) + \int_0^{T_g} C_{p,c} \frac{dT}{T} + \int_{T_g}^0 C_{p,c} \frac{dT}{T} + \int_0^{T_f} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \int_{T_f}^T C_{p,l} \frac{dT}{T}$$

D'où:

$$S_l = S_v(0\text{ K}) + \int_0^{T_f} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \int_{T_f}^T C_{p,l} \frac{dT}{T} \quad (3)$$

Par égalité de (1) et (3), on a:

$$\int_0^{T_f} C_{p,c} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^T C_{p,m} \frac{dT}{T} = S_v(0\text{ K}) + \int_0^{T_f} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \int_{T_f}^T C_{p,l} \frac{dT}{T}$$

Finalement, l'entropie du verre au zéro absolu est:

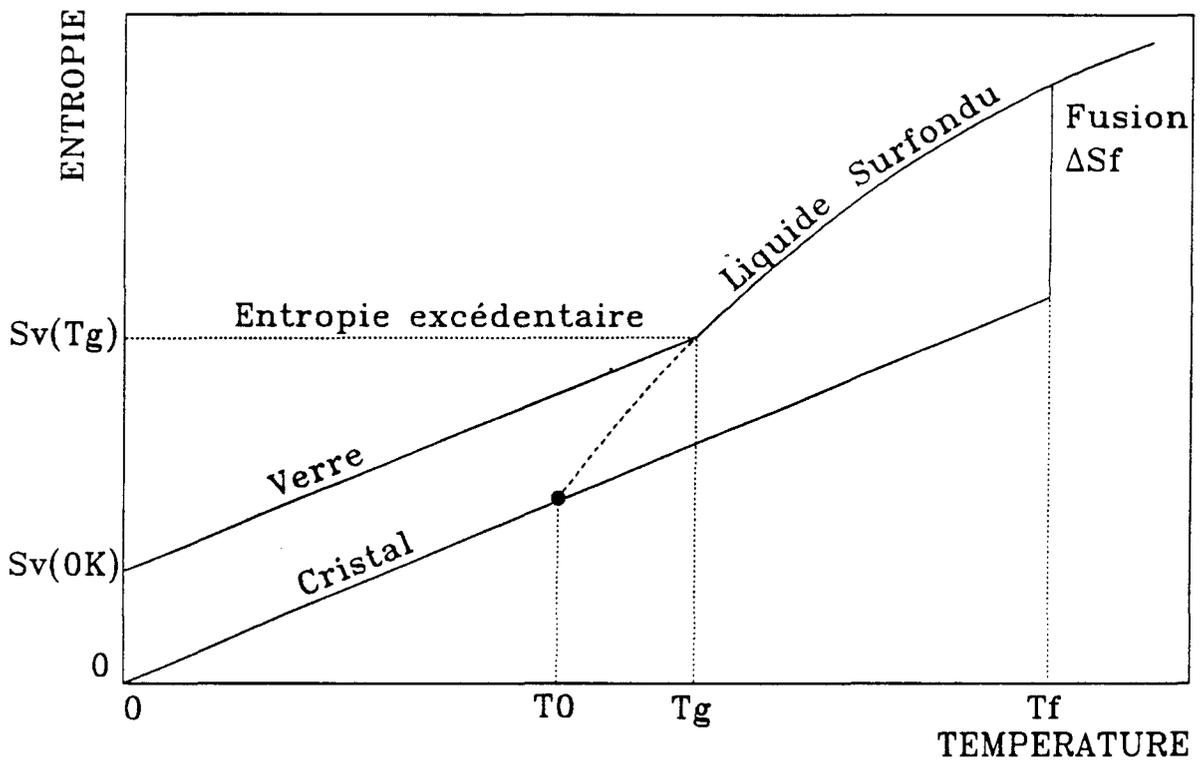
$$S_v(0\text{ K}) = \frac{L_f}{T_f} - \int_0^{T_f} (C_{p,l} - C_{p,c}) \frac{dT}{T} \quad [\text{D-2}]$$

Elle correspond à la différence entre l'entropie de fusion du cristal  $\Delta S_f$  et celle représentée par la surface hachurée comprise entre les deux chemins cristal->liquide et verre->liquide de 0 K à  $T_f$  (figure D-6).

On peut alors évaluer l'entropie du verre ou du liquide métastable  $S(T)$  à n'importe quelle température pour  $T < T_f$ :

$$S(T) = S_c(T) + \frac{L_f}{T_f} - \int_T^{T_f} (C_{p,l} - C_{p,c}) \frac{dT}{T} \quad [\text{D-2}]$$

où  $S_c(T)$  est l'entropie du cristal à la température  $T$ .



**Figure D-7:** Représentation de l'entropie de configuration du liquide métastable et du verre en fonction de la température.

La figure D-7 représente l'évolution de l'entropie  $S(T)$  en fonction de la température pour  $T < T_f$  [D-2].  $S(T)$  diminue lors du refroidissement. A la transition vitreuse, une certaine entropie est bloquée. On l'appelle l'entropie excédentaire du verre définie par  $\Delta S_{ex}(T_g) = S_v(T_g) - S_c(T_g)$  qui traduit le désordre configurationnel du liquide gelé au moment de la formation du verre. Un refroidissement plus lent conduit à un verre plus ordonné et, par conséquent, à un abaissement de la valeur de l'entropie excédentaire. En dessous de la transition vitreuse les temps de relaxation sont allongés. La mise en ordre devient alors plus lente. On observe dans ce cas une diminution de l'entropie de configuration beaucoup plus faible et qui tend vers une valeur non nulle à 0 K.

### III-2) Paradoxe de Kauzmann [D-1] [D-2]

Par extrapolation de la courbe  $S(T)$ , il existerait une température  $T_0$ , température de Kauzmann, en dessous de laquelle l'entropie du liquide surrefroidi serait inférieure à celle du cristal:

$$\Delta S = S(\text{liquide ou verre}) - S(\text{cristal}) < 0$$

Cette situation n'est pas possible compte tenu que le cristal est l'état le plus ordonné. Ceci constitue le paradoxe de Kauzmann.

$T_0$  est donc la température limite pour laquelle  $\Delta S_{ex}$  est nulle (refroidissement infiniment lent). L'entropie du liquide sous refroidi rattrape celle du cristal. La transformation vitreuse doit donc avoir lieu obligatoirement entre  $T_0$  et  $T_f$ . Par conséquent,  $T_0$  est la limite inférieure de  $T_g$ .

En pratique,  $T_0$  n'est pas mesurable car les mouvements moléculaires permettant de changer les configurations deviennent extrêmement lents près de  $T_g$ .

**REFERENCES**

- [D-1] M. Descamps, *Etat vitreux: introduction*, cours de DESS Matériaux
- [D-2] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, édition Masson (1982)
- [D-3] C.T. Moynihan, A.J. Easteal & J. Wilder, *J. of Phys. Chem.*, Vol 78, n°26, 2673 (1974)
- [D-4] S.E.B. Petrie, *J. of Polymer Science*, A2, Vol 10, 1255 (1972)
- [D-5] A.S. Marshall & S.E.B. Petrie, *J. Appl. Phys.*, Vol 46, n°10, 4223 (1975)
- [D-6] S. Sakkas & J.D. Mackenzie, *J. Non-Crystalline Solids*, 6, 145 (1971)
- [D-7] D. Turnbull, *Comtemp. Phys.*, 10, 473 (1969)
- [D-8] C.T. Moynihan, A.J. Easteal & M.A. DeBolt, *J. Am. Ceramic Society*, 59, n°1-2, 12 (1976)
- [D-9] M.A. DeBolt, A.J. Easteal, P.B. Macedo & C.T. Moynihan, *J. Am. Ceramic Society*, 59, n°1-2, 16 (1976)

# ABSTRACT

This work is part of an interdisciplinary study about alkyhydrazines ( $R,R'NNH_2$ ;  $R,R'=CH_3,H$ ) and its hydrates. Condensed phases of methylhydrazine ( $CH_3NHNH_2$ ) and its monohydrate were poorly studied. Thermodynamic and crystallographic studies permit to characterize these condensed phases. In a second time, phase transformations were investigated on the point of view of kinetics and mechanisms with a particular interest in the glassy transition. Several experimental technics were used: X ray diffraction, differential scanning calorimetry and adiabatic calorimetry.

Two solid (metastable and stable) phases and a glassy "liquid" phase ( $T_g \cong 140$  K) were found in the pure compound. The melting of the stable phase ( $T_f = 220$  K) was observed with a heat capacity jump. From a good single crystal obtained by an "in situ" method, the stable phase structure was accurately determined. A crystallographic simulation of the metastable phase was proposed. Rapid transformations forbid the study on crystallization mechanisms and glassy transition.

On the contrary, liquid hydrazine monohydrate is easily quenched to a glassy phase ( $T_g \cong 156$  K). Depending on thermal treatments, more or less complete crystallizations into two solid phases C'1 ( $T_f = 219$  K) and C'2 ( $T_f = 234$  K) were observed on reheating.

The nucleation-growth processes were analyzed experimentally and theoretically depending on essential parameters (as time and temperature) of the thermal treatment from which varies the constitution of the system. For example, the growth of C'1 and C'2 were favoured by the nucleation at very low temperature near  $T_g$ .

The last part of this thesis is devoted to the study of the glass transition. The glassy state dependence on cooling rate and annealing time under  $T_g$  was investigated. Thanks to adiabatic calorimetry, the excess entropy at  $T_g$  and the Kauzmann temperature (upper limit of  $T_g$ ) were estimated.

## RESUME

Ce travail rentre dans le cadre d'une étude générale sur les alkyldiazines ( $R,R'NNH_2$ ;  $R,R'=CH_3,H$ ) et leurs hydrates. Les phases condensées de la monométhylhydrazine ( $CH_3NHNH_2$ ) et de son monohydrate étaient très mal connues. Dans un premier temps il fallait caractériser ces phases du double point de vue de la thermodynamique et de la cristallographie. Dans un deuxième temps, les cinétiques et les processus de transformation ont été analysés en portant une attention particulière à la transition vitreuse. Ces études ont nécessité l'utilisation de techniques expérimentales très diverses telles que : la diffraction des rayons X, l'analyse enthalpique différentielle et la calorimétrie adiabatique.

Deux phases solides métastable et stable, et une phase "liquide" vitreuse ( $T_g \cong 140$  K) ont été mises en évidence pour le produit non hydraté. La fusion de la phase stable ( $T_f = 220$  K) s'accompagne d'une variation de la capacité calorifique. A partir de la structure de cette phase, déterminée sur monocristal "fabriqué in situ", une simulation cristallographique de la phase métastable a été proposée. Les cinétiques de transformation sont beaucoup trop rapides pour une étude plus précise des processus de cristallisation et de la transition vitreuse.

Au contraire, le composé hydraté est très facilement vitrifiable ( $T_g \cong 156$  K) à partir de sa phase liquide. Au réchauffement, deux phases solides C'1 ( $T_f = 219$  K) et C'2 ( $T_f = 234$  K) cristallisent très difficilement et de façon plus ou moins complète. Les mécanismes de nucléation - croissance ont été analysés expérimentalement et théoriquement en fonction des paramètres principaux (temps et température) du traitement thermique dont dépend la constitution du système. Par exemple, la croissance de C'1 et de C'2 est favorisée par leur nucléation à basse température près de  $T_g$ .

La dernière partie du mémoire est consacrée à l'étude de la transition vitreuse. L'influence de la vitesse de refroidissement et la durée de vieillissement sur le comportement du verre a été étudiée. L'entropie excédentaire du verre à  $T_g$  et la température de Kauzmann (limite inférieure de  $T_g$ ) ont été évaluées.

