Utilisation de la thermoluminescence pour l'étude de mécanismes réactionels

par Paul Fierens
(Professeur à l'Université de Mons, Belgique)

1. Thermoluminescence

Soumis à l'action de la chaleur, certains solides émettent un rayonnement lumineux. Ce phénomène est qualifié de thermoluminescence.

On parle de thermoluminescence naturelle lorsque l'émission de lumière se produit sans excitation préalable du solide. C'est par exemple le cas de la calcite. Au contraire, pour d'autres solides, tels que le silicate tricalcique, il est nécessaire de recourir à leur excitation par de la lumière ultraviolette, des rayons γ ou un plasma avant de procéder au chauffage de l'échantillon. Dans ces conditions, il s'agit de thermoluminescence artificielle.

L'observation de la thermoluminescence se pratique grâce à un équipement comportant essentiellement un photomultiplicateur, un amplificateur de courant et un enregistreur. L'échantillon est chauffé à vitesse constante (1° par seconde par exemple) et la lumière qu'il émet donne lieu à l'obtention d'un enregistrement graphique où apparaissent un ou plusieurs pics. Dans le cas d'un échantillon de silicate tricalcique trempé, irradié au préalable à l'ultraviolet, on observe deux pics dont le maximum de l'intensité de l'émission lumineuse correspond respectivement à 85 °C et 220 °C lorsque la vitesse de chauffe vaut 1,5° par seconde (Figure 1). Notons qu'il existe un appareil de microthermoluminescence permettant de travailler sur quelques milligrammes de matériaux pulvérulents. Signalons également l'existence de pics de thermoluminescence à des températures largement négatives.

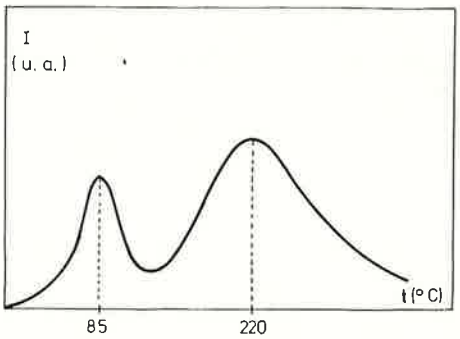

Figure 1.
Thermoluminescence du silicate tricalcique trempé, irridié à l'ultraviolet (β = 1,5 °C/s).

* Exposé présenté à la « Conférence de thermocinétique » organisée, les 4 et 5 mars 1976 à Cadarache, par le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division de chimie analytique de la S.C.F. sur le thème : *Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse.*

La thermoluminescence est liée à la présence de défauts dans les cristaux. Il peut s'agir de lacunes ou d'interstitiels, d'atomes étrangers interstitiels ou en substitution, de dislocations, etc. Considérant le modèle des bandes, ces défauts déterminent l'existence, dans la bande, interdite de centres qui n'existent évidemment pas dans un cristal parfait.

En simplifiant volontairement ce point de l'exposé, on peut considérer que ces centres de la bande interdite comportent trois niveaux énergétiques : un fondamental *f*, un excité *e* et un métastable *m* (Figure 2). Des électrons provenant de la bande de valence ou de centres profonds de la bande interdite peuvent être piégés par le centre considéré.

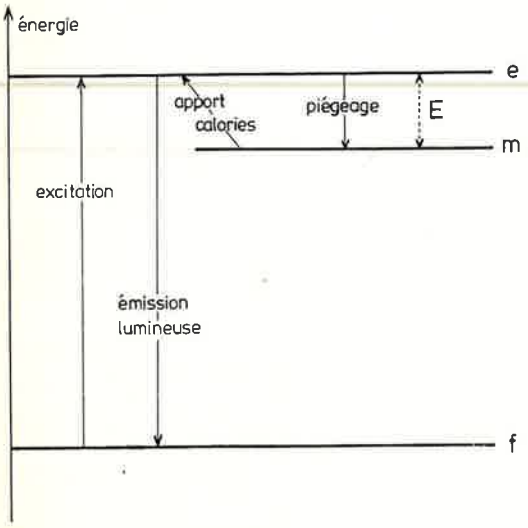

Figure 2.
Mécanisme simplifié de la thermoluminescence artificielle.

L'électron se trouvant sur le niveau *f* du centre-piège reçoit un apport d'énergie supplémentaire du rayonnement excitateur, ultraviolet par exemple. Il atteint le niveau *e* et est piégé sur le niveau métastable *m*.
Par chauffage, cet électron reçoit l'énergie nécessaire pour sortir du piège ; il retourne sur le niveau *e* et de là retombe sur le niveau *f* en émettant de l'énergie lumineuse. Telle peut être une interprétation très simplifiée de la thermoluminescence, suffisante cependant pour la compréhension de la suite de cet exposé.

La thermoluminescence apparaît donc comme une phosphorescence retardée stimulée par voie thermique.
L'électron piégé en *m* est caractérisé par une durée de vie τ liée à un facteur de fréquence à caractère entropique (s) et à l'énergie d'activation du piège ou profondeur du piège (E) par la relation :

$$\frac{1}{\tau} = s e^{-\frac{E}{KT}} \qquad (1)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.
La probabilité (p) de sortie de l'électron du piège vaut, par unité de temps :

$$p = \frac{1}{\tau}. \qquad (2)$$

Il est possible de mesurer s et E et par conséquent τ et p.
Le cas le plus simple correspond au formalisme de Randall et Wilkins qui implique notamment l'absence de recapture des électrons s'échappant des pièges lors du chauffage.
La méthode consiste à soumettre l'échantillon à différentes vitesses constantes de chauffe (β) et à observer, dans chaque cas, la température T* du maximum de l'émission lumineuse. On applique la formule :

$$\frac{\beta}{T^{*2}} = \frac{ks}{E} e^{-\frac{E}{KT^*}} \qquad (3)$$

On en tire E et s et par conséquent p et τ.

2. Étude de mécanismes réactionnels : hydratation du silicate tricalcique

Couplée à d'autres méthodes, la thermoluminescence peut être utilisée pour l'étude de mécanismes de réactions impliquant des solides.

Pour illustrer ces apports de la thermoluminescence, nous avons choisi l'hydratation du silicate tricalcique C_3SiO_5, transformation complexe qui conduit en plusieurs étapes à la formation d'hydroxyde de calcium et de différents hydrates. Ce cas offre en effet un aperçu varié de différents modes d'application de la thermoluminescence dont la combinaison permet d'améliorer la connaissance du mécanisme réactionnel étudié.

La plupart des travaux dont les résultats sont rapportés ci-après ont été publiés, de 1974 à aujourd'hui, en Belgique (Silicates Industriels, Industrie Chimique Belge), en France (Annales de Chimie), aux États-Unis (Cement and Concrete Research) et en Italie (Il Cemento).

Nous n'entrerons pas dans le détail des différentes théories sur le sujet, découlant des travaux de très nombreux chercheurs et nous ne retiendrons, dans le cadre de cet exposé que les résultats obtenus par microcalorimétrie isotherme. Ceux-ci sont illustrés par la figure 3 qui se rapporte en gros aux premières vingt-quatre heures de réaction entre l'eau et le silicate tricalcique utilisés dans un rapport pondéral de 0.6.

Le thermogramme de la figure 3 comporte d'abord un premier pic très aigu pour de courts laps de temps de l'ordre de la minute. On l'attribue généralement à un ensemble de phénomènes exothermiques rapides tels que l'adsorption de l'eau sur l'échantillon. Vient ensuite la période d'induction dont la durée t_i varie d'un échantillon à l'autre (ordre de grandeur 1 heure) et pendant laquelle on n'observe pratiquement pas de dégagement de chaleur. A la suite de cette période de latence se produit un phénomène exothermique important dont le maximum de vitesse de dégagement de chaleur apparaît au bout de 10 à 15 heures selon l'échantillon. Nous limiterons notre examen du thermogramme à la période d'induction et à ce phénomène exothermique important.

Les premiers, Forrester en Angleterre et Ténoutasse en Belgique,

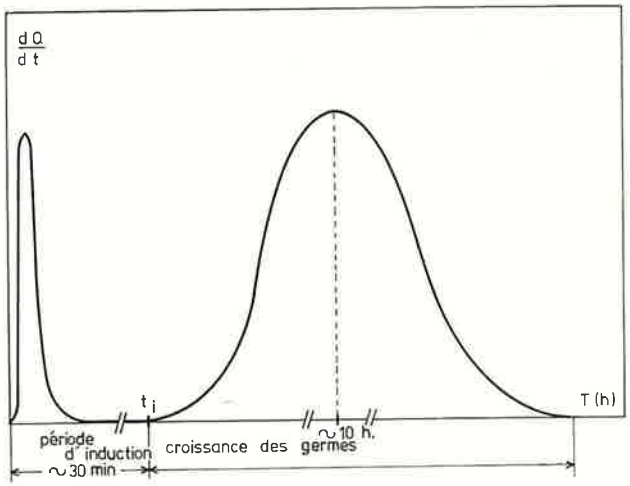

Figure 3.
Thermogramme de l'hydratation du silicate tricalcique trempé (échantillon n° 1).

ont montré que ce dernier répond à l'équation d'Avrami :

$$\sqrt[3]{-\ln(1-\alpha)} = k_n t \qquad (4)$$

où α est le degré d'avancement de la réaction et k_n la constante cinétique. Ces auteurs et, bien d'autres après eux, ont pu conclure de ces mesures cinétiques que la formation des hydrates s'accomplit selon un mécanisme par nucléation. Au cours de la période d'induction, des germes, dont la nature n'est pas précisée, se forment. Le processus exothermique suivant correspond à la croissance de ces germes.

L'étude de cette réaction par thermoluminescence permet d'aller plus loin.

3. Combinaison des résultats de la thermoluminescence et de la microcalorimétrie isotherme

Le silicate tricalcique utilisé lors des études de son hydratation par l'eau est en général trempé par l'air depuis sa température de synthèse (environ 1 500 °C).

A haute température des défauts de structure se forment en grand nombre dans les cristaux et des électrons provenant des niveaux énergétiques inférieurs sont activés. La trempe fige cette situation et ces électrons sont piégés par des centres de la bande interdite. Le silicate tricalcique trempé est donc dans un état d'activationr résultant du stockage d'énergie par ces électrons.

Cinq portions d'un même échantillon de silicate tricalcique très pur ont été soumis à des modes de refroidissement différents. Le premier a été trempé depuis 1 600 °C jusqu'à la température ordinaire, les quatre autres ont été refroidis, à des vitesses différentes, de 1 600 à 1 300 °C puis trempés à la température ordinaire (Figure 4). Ces traitements thermiques différents ont pour effet de modifier les caractéristiques des centres sans changer appréciablement ni leur densité, ni le nombre des électrons piégés. Ajoutons que la surface spécifique des cinq échantillons vaut environ 1,2 m²/g.

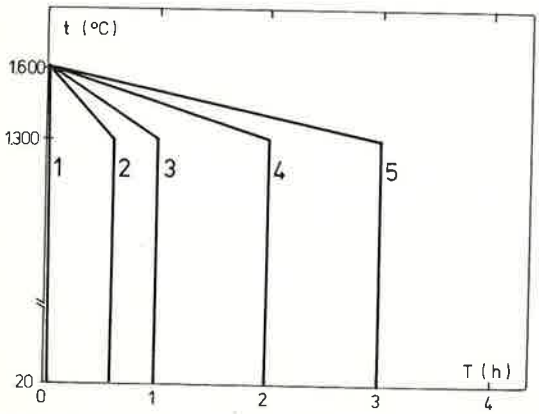

Figure 4.
Modes de refroidissement des échantillons de silicate tricalcique.

L'idée de base de l'étude est de rechercher une relation entre, d'une part, les caractéristiques des centres piégés, telles que p, par thermoluminescence des échantillons anhydres et, d'autre part, les paramètres cinétiques t_i et k_n du processus de nucléation de l'hydratation, établis par microcalorimétrie isotherme.

Tableau I.

Caractéristiques des centres piégés des cinq échantillons de silicate tricalcique.

Échantillon n°	Température T^{∞} du max. (°C) (β=1,5°/s)	Profondeur E (eV)	Facteur de fréquence s	Probabilité p s^{-1} (à 25 °C)
Pic I				
1	85	0,57	$5.50.10^{6}$	$1.26.10^{-3}$
2	87	0,59	$0.74.10^{5}$	$1.84.10^{-5}$
3	89	0,61	$1.04.10^{4}$	$5.04.10^{-7}$
4	96	0,69	$1.36.10^{4}$	$2.92.10^{-8}$
5	110	0,83	$1.50.10^{5}$	$1.37.10^{-9}$
Pic II				
1	220	0,51	$7.35.10^{3}$	$1.77.10^{-5}$
2	221	0,59	$8.22.10^{3}$	$8.80.10^{-7}$
3	223	0,63	$9.15.10^{3}$	$2.06.10^{-7}$
4	228	0,71	$1.20.10^{4}$	$1.20.10^{-8}$
5	242	0,80	$8.90.10^{3}$	$2.69.10^{-10}$

Les résultats des mesures de thermoluminescence sont rassemblés dans le tableau I.
Par ailleurs les données de l'étude cinétique de l'hydratation obtenues par calorimétrie font l'objet du tableau II.

Tableau II.

Paramètres cinétiques de l'hydratation à 25 °C des cinq échantillons de silicate tricalcique.

Échantillons n°	k_n (h^{-1})	t_i (mn)
1	0,0857	25
2	0,0746	60
3	0,0604	120
4	0,0497	210
5	0,0374	295

L'examen de ces deux tableaux montre que, pour les cinq échantillons, la probabilité de sortie des électrons des deux types de centre et la constante k_n décroissent selon la séquence

1 > 2 > 3 > 4 > 5

et que la durée de la période d'induction t_i croît selon l'ordre inverse.

Plus précisément, il existe des relations quantitatives (Figures 5 et 6)

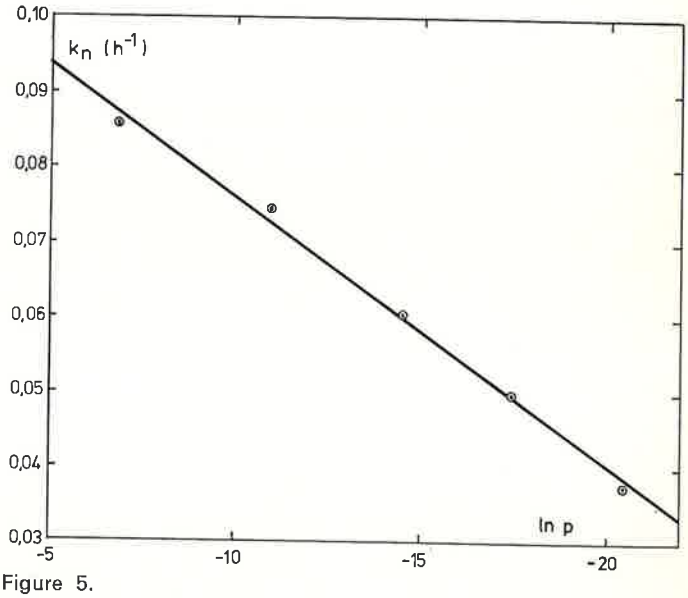

Figure 5.
Relation $k_n = a + b \ln p$.

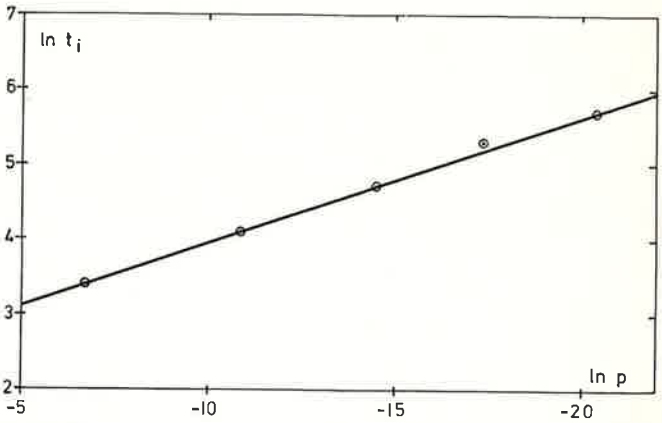

Figure 6.
Relation $\ln t_i = \ln c - d \ln p$ ou $t_i = cp^{-d}$.

entre les paramètres cinétiques k_n et t_i et la probabilité de sortie p du premier centre (pic I)

$$k_n = a + b \ln p \quad (5)$$

$$t_i = cp^{-d} \quad (6)$$

$$k_n = a' + b' \ln t_i \quad (7)$$

où a, b, a', b', c et d sont des paramètres.

Ces relations montrent l'importance des défauts cristallins et par conséquent des centres excités de surface sur la réactivité du silicate tricalcique vis-à-vis de l'eau.
Toutes choses égales, plus la probabilité de sortie des électrons piégés est élevée, plus grande est la vitesse de croissance des germes (relation 5). La relation (6) montre que les mêmes facteurs influencent la durée de la période d'induction au cours de laquelle se forment les germes.

4. Thermoluminescence et période d'induction : cas de la vapeur d'eau

D'autres mesures de thermoluminescence permettent de mieux comprendre les transformations se produisant pendant la dite période d'induction.
Les essais décrits ci-après se rapportent au cas simple de la réaction d'hydratation des cinq échantillons de silicate tricalcique sur la vapeur d'eau.
Lorsque ces échantillons sont soumis à l'action de la vapeur d'eau, on observe ce qui suit :
1. La surface du pic I de thermoluminescence artificielle décroît graduellement (Figure 7). La loi cinétique de ce phénomène est :

$$S_I = S_0 e^{-k_I t} \quad (8)$$

où S_I est la surface du pic I au temps t,
S_0 est la surface initiale du pic I (échantillons anhydres),
k_I est la constante de vitesse de décroissance du pic I.
De plus le pic II ne subit aucune altération.

2. Simultanément, à 315 °C, apparaît un troisième pic de thermoluminescence, absent pour les échantillons anhydres. Le mécanisme d'émission lumineuse correspondant à ce pic III est différent de celui relatif aux pics I et II. En effet, pour la thermoluminescence du pic III une excitation préalable n'est pas nécessaire. Ce pic III correspond à la désorption d'eau chimisorbée à la surface du silicate tricalcique, ainsi qu'il a été prouvé par des mesures de spectrométrie de masse.

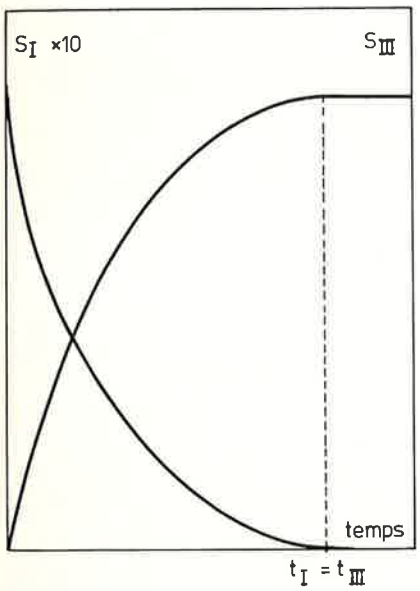

Figure 7.
Déclin de S_I et croissance simultanée de S_{III} (schématique).

La surface du pic III augmente avec le temps de contact avec la vapeur d'eau (Figure 7), jusqu'à un maximum atteint au moment où le pic I a complètement disparu. Donc :

$$t_I = t_{III} \quad (9)$$

où t_I = durée requise pour observer la disparition complète du pic I,
t_{III} = durée requise pour atteindre la valeur maximum de la surface du pic III.
La variation de la surface du pic III est donnée par la relation :

$$S_\infty - S_{III} = S_\infty e^{-k_{III} t} \quad (10)$$

où S_{III} est la surface du pic III au temps t,
S_∞ est la valeur maximum de la surface du pic III,
k_{III} est la constante cinétique de croissance du pic III.
Le degré d'avancement de la décroissance du pic I et celui de la croissance du pic III peuvent être définis respectivement comme suit :

$$\alpha_I = \frac{S_0 - S_I}{S_0} \quad (11)$$

$$\alpha_{III} = \frac{S_{III}}{S_\infty} \quad (12)$$

Des relations (8) et (11) on peut déduire que :

$$\ln(1 - \alpha_I) = -k_I t \quad (13)$$

De même, les équations (10) et (12) permettent d'affirmer que :

$$\ln(1 - \alpha_{III}) = -k_{III} t \quad (14)$$

L'expérience montre que pour les cinq échantillons :

$$\alpha_I = \alpha_{III} \quad (15)$$

pour une même durée de contact avec la vapeur d'eau et que :

$$k_I = k_{III}. \quad (16)$$

Cette dernière égalité peut être contrôlée grâce aux données du tableau III.

Tableau III.

Constantes cinétiques k_I et k_{III} à 25 °C.

Échantillons n°	k_I (mn^{-1})	k_{III} (mn^{-1})
1	0.019	0.019
2	0.016	0.017
3	0.014	0.015
4	0.011	0.010
5	0.0085	0.0085

Tenant compte des égalités (15) et (16), les relations (13) et (14) peuvent s'écrire (Figure 8) :

$$\ln(1 - \alpha) = -kt \quad (17)$$

où α et k sont respectivement les valeurs communes de α_I et α_{III} et de k_I et k_{III}.

La comparaison des données des tableaux I et III montre que la probabilité de sortie des électrons du piège correspondant au pic I (p) et la constante cinétique k des cinq échantillons décroissent parallèlement selon la séquence :

$$1 > 2 > 3 > 4 > 5$$

Plus quantitativement, on peut montrer que (Figure 9) :

$$k = A + B \ln p \quad (18)$$

où A et B sont des paramètres.

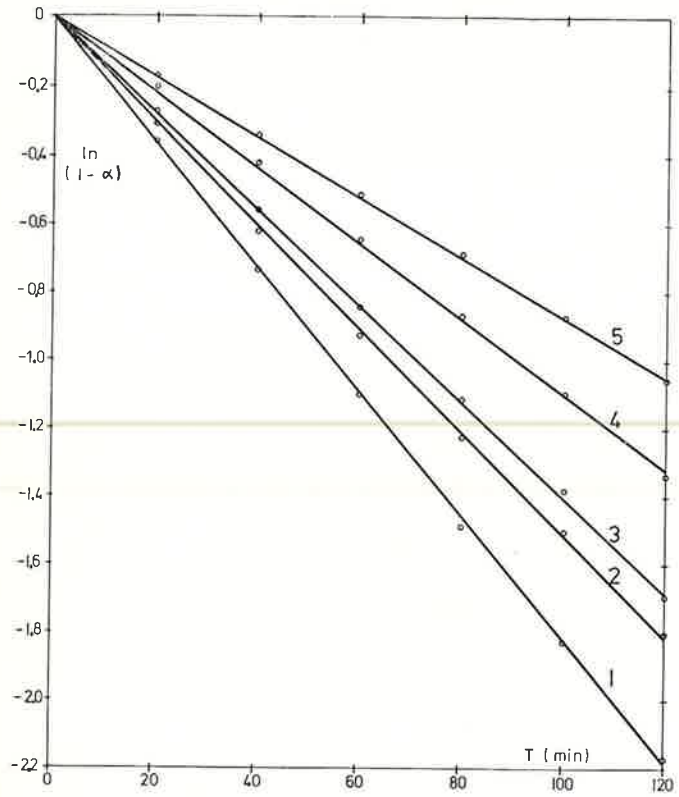

Figure 8.

Relation $ln(1 - \alpha) = - kt$.

Cette étude de l'action de la vapeur d'eau sur le silicate tricalcique montre que les électrons piégés révélés par le pic I sont importants lors de la formation de liaisons par chimisorption. Nos résultats indiquent que les centres excités de surface, liés à la présence de défauts cristallins, confèrent au silicate tricalcique des propriétés nucléophiles qui sont reliées à la probabilité de sortie des électrons piégés. Ces centres nucléophiles du silicate tricalcique constituent des sites privilégiés à la surface du solide où la chimisorption de l'eau s'accomplit plus facilement.

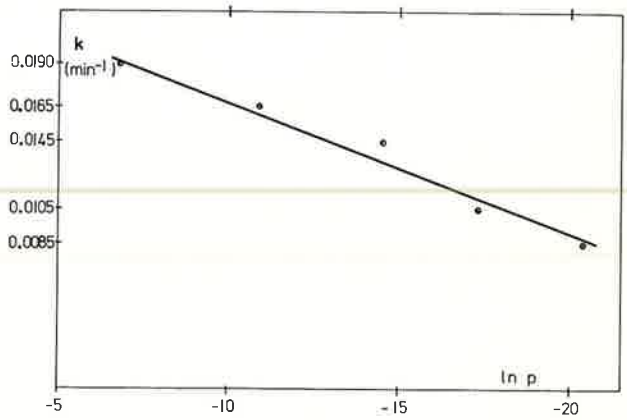

Figure 9.

Relation $k = A + B\ ln\ p$.

De plus, du fait que la vapeur d'eau n'altère pas la surface du pic II on peut déduire que la réaction de l'eau sur le silicate tricalcique est limitée à des sites préférentiels et ne s'étend pas à toute la surface. Ceci constitue une nouvelle application de la thermoluminescence à l'étude des mécanismes réactionnels.

5. Thermoluminescence et période d'induction : cas de l'eau liquide

L'étude de la période d'induction de la réaction de l'eau liquide sur le silicate tricalcique est moins simple et les résultats révèlent que plusieurs phénomènes se produisent simultanément. On retrouve qualitativement les observations rapportées à propos de l'action de la vapeur d'eau. Le pic I décroît progressivement avec le temps pour atteindre une valeur nulle après une durée t_i pendant que le pic II demeure inchangé et que le pic III croît. Néanmoins, les lois cinétiques de décroissance du pic I et de croissance du pic III sont beaucoup plus complexes que dans le cas de la vapeur d'eau.
On peut cependant retirer d'intéressantes informations d'expériences accomplies avec l'eau liquide.

Tableau IV.

Valeurs de t_I et t_i à 25 °C.

Échantillons n°	t_I (mn)	t_i (mn)
1	30	25
2	60	60
3	110	120
4	200	210
5	310	295

Les cinq échantillons de silicates tricalciques décrits plus haut sont mélangés à 25 °C avec de l'eau liquide dans le rapport pondéral eau/solide = 0.6.
On mesure dans chaque cas la durée t_I, dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.
On y trouve également les valeurs de t_i déterminées par calorimétrie (Tableau II).
On constate que, pour chaque échantillon, la durée de contact avec l'eau liquide qui conduit à une valeur nulle du pic I de thermoluminescence (t_I) est égale à la longueur de la période d'induction déterminée par calorimétrie (t_i) :

$$t_I = t_i \qquad (19)$$

Les relations (6) et (19) conduisent en outre à :

$$t_I = cp^{-d} \qquad (20)$$

On peut déduire de la relation (6) que la période d'induction implique la participation des électrons piégés révélés par le pic I. Lorsque cette période se termine, les centres piégés de surface sont vidés ainsi que l'indique la relation (19).
Ces considérations suggèrent que la réaction principale de la période d'induction en présence d'eau liquide présenterait des analogies avec le phénomène de chimisorption observé avec la vapeur d'eau. Pour ce dernier rappelons qu'il a été montré que les électrons piégés jouent un rôle important dans la formation des liaisons avec l'eau au niveau des centres excités de surface du silicate tricalcique.

6. Preuves expérimentales supplémentaires

L'expérience suivante confirme la pertinence de l'analogie soulignée ci-dessus.
On sait que lorsque l'échantillon n° 1 de silicate tricalcique est hydraté par l'eau liquide à 25 °C (eau/solide = 0.6) la constante cinétique k_n vaut 0,086 h^{-1}, et la durée de la période d'induction t_i est égale à 25 mn. Si le même échantillon est soumis au préalable, pendant 1 h, à l'action de la vapeur d'eau pour être ensuite hydraté par l'eau liquide dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus, la durée de la période d'induction t_i est réduite à 7 mn mais la constante cinétique k_n demeure inchangée.

Comme le suggèrent les mesures de thermoluminescence, ces résultats montrent qu'au niveau des centres excités de surface, la vapeur d'eau provoque la formation de germes ou au moins de germes potentiels, qui sont utilisés lors de l'hydratation par l'eau liquide. En conséquence, la durée requise pour l'apparition d'un nombre suffisant de germes stables d'hydrate — c'est-à-dire t_i — est appréciablement réduite. Mais ce processus n'influence pas l'étape suivante et il en résulte que la vitesse de croissance des germes n'est pas altérée.

Il est donc très probable qu'en présence d'eau liquide, les molécules

d'eau réagissent sur les centres excités de surface du silicate tricalcique d'une manière analogue au cas de la vapeur d'eau. Seulement, l'hydratation par l'eau liquide comporte un certain nombre d'étapes ultérieures et va donc plus loin.

L'énergie stockée par les électrons piégés est utilisée pour accélérer la formation des germes; cette action est d'autant plus facile que la probabilité de sortie de ces électrons est élevée.
D'autres preuves expérimentales du rôle important joué par les centres excités de surface lors de la formation des germes d'hydrate ont été apportées à la suite d'essais réalisés à l'aide du microcalorimètre à induction.

Les échantillons 1 et 5 de silicate tricalcique ont été excités 15 mn par un rayonnement ultraviolet et ensuite immédiatement mélangés à de l'eau liquide dans les conditions habituelles. Les valeurs de la durée t_i^* et de la constante cinétique k_n^* sont rassemblées dans le tableau V, ainsi que les mêmes données relatives aux échantillons non excités (cf. tableau II).
Ces résultats s'expliquent facilement par le fait que l'excitation par le rayonnement ultraviolet des échantillons anhydres augmente le nombre des électrons piégés dans les centres de surface.

Tableau V.

Influence de l'excitation ultraviolette préalable sur t_i et k_n à 25 °C.

Échantillons n°	Non excités		Excités par U.V.	
	t_i (mn)	k_n (h^{-1})	t_i^* (mn)	k_n^* (h^{-1})
1	25	0.086	5	0.187
5	295	0.037	40	0.073

Une interprétation analogue doit être avancée lorsque l'échantillon 1 est soumis au préalable, pendant 1 h, à l'action simultanée de la vapeur d'eau et d'un rayonnement ultra-violet et ensuite mélangé à de l'eau liquide dans les conditions habituelles. Dans ce cas l'effet est encore plus grand que précédemment; la période d'induction est réduite à 2 mn et la constante cinétique vaut 0.786 h^{-1}.

7. Mécanisme de l'hydratation du silicate tricalcique

Il est possible maintenant de décrire un mécanisme de l'hydratation du silicate tricalcique par l'eau liquide qui tient compte de l'ensemble des résultats rapportés ci-dessus ou figurant dans la littérature spécialisée.
Au moment du mélange, l'eau s'adsorbe très rapidement sur la surface du silicate tricalcique. Puis commence la période d'induction qui comporte au moins trois phénomènes, une réaction principale et deux transformations secondaires. Ces dernières consistent, d'une part, en l'hydratation d'un peu de chaux libre contenu par l'échantillon et, d'autre part, en la dissolution, en phase aqueuse, d'une petite quantité de silicate tricalcique. La réaction principale consisterait en la chimisorption de l'eau sur les centres excités de surface du silicate tricalcique. Comme dans le cas de la vapeur d'eau, ces centres constituent des sites préférentiels où l'eau réagit le plus facilement. Avec la vapeur d'eau, la réaction s'arrête à ce stade mais en présence d'eau liquide des ions calcium et hydroxyde se dissolvent dans la phase aqueuse et la réaction se poursuit avec formation finale de germes d'hydrate au niveau des centres excités de surface. Il est important de souligner que ce processus ne concerne pas toute la surface du silicate tricalcique car le pic II de thermoluminescence demeure inaffecté jusqu'à la fin de la période d'induction. Cette dernière se produit lorsqu'un nombre suffisant de germes d'hydrate atteignent leur taille critique et peuvent commencer à croître selon le processus exothermique dont la cinétique est décrite par la relation d'Avrami.

La période d'induction n'est donc pas due à la formation d'une « couche protectrice » sur la surface du silicate tricalcique empêchant provisoirement une hydratation plus profonde. Elle résulte de l'existence d'une barrière de potentiel correspondant à la taille critique des germes d'hydrate à la surface de l'échantillon.

Le rôle des électrons piégés peut se comprendre de la manière suivante. La formation des germes d'hydrate est d'autant plus rapide que, par unité de temps, un plus grand nombre d'électrons piégés s'échappe du niveau métastable m (transition $m \rightarrow e$, Figure 2). L'énergie libérée par la transition $e \rightarrow f$ permet de franchir plus facilement la barrière potentielle réactionnelle.
Dans ces conditions, il est évident que plus la probabilité de sortie des électrons piégés est grande, plus grande est l'énergie libérée par unité de temps et donc plus vite se forment les germes et plus courte est la période d'induction.
Une fois le germe formé celui-ci croît. L'énergie libérée par la réaction d'hydratation excite de nouveaux électrons qui sont piégés à leur tour et le processus décrit plus haut continue. Ceci explique pourquoi la constante cinétique k_n est d'autant plus grande que la probabilité p est élevée et pourquoi la croissance des germes est autocatalytique.

Cette activation chimique des électrons suivie de leur piégeage par un centre n'est pas purement hypothétique. S'il est difficile de la mettre en évidence dans le cas présent, elle a été démontrée expérimentalement lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique $Ca_3Al_2O_6$. En effet, au cours de cette réaction il apparaît, sans excitation préalable par ultra-violet, un pic de thermoluminescence dont les caractéristiques sont identiques à celles d'un des pics de thermoluminescence artificielle — donc avec excitation par ultraviolet — de l'échantillon anhydre. Cela signifie qu'une partie de l'énergie libérée par la réaction chimique excite des électrons qui sont piégés par des centres.
Le mécanisme réactionnel de l'hydratation de silicate tricalcique trempé qui vient d'être décrit a été établi en utilisant simultanément la thermoluminescence et d'autres techniques telle que la microcalorimétrie isotherme.

8. Modes d'application de la thermoluminescence

Il nous paraît opportun de résumer maintenant les différents modes d'application de la thermoluminescence mis en œuvre ci-dessus.

8.1. Défauts et centres de surface

La thermoluminescence a permis de mettre en évidence, dans le silicate tricalcique trempé, des défauts de structure dont la nature n'est pas déterminée et qui sont la cause de l'existence de centres dans la bande interdite. Deux types de centres de surface ont été mis en évidence (pics I et II).

8.2. Caractéristiques des centres de surface

A partir de mesures de thermoluminescence, le modèle de Randall et Wilkins permet le calcul de caractéristiques des centres de surface : le facteur de fréquence s, la profondeur du piège E, la probabilité de sortie des électrons piégés p et la durée de vie de ceux-ci sur le niveau métastable τ.

8.3. Relations qualitatives et quantitatives entre les caractéristiques des centres et les paramètres cinétiques

De telles relations ont été établies entre, d'une part, la probabilité p et, d'autre part, la durée de la période d'induction t_i et la constante cinétique de croissance des germes k_n. Ces paramètres cinétiques ont été déterminés par une autre technique : la microcalorimétrie isotherme.
Ces relations démontrent le rôle des défauts et plus particulièrement celui des électrons piégés dans le processus d'hydratation.

8.4. Indicateur du dépiégeage des électrons piégés

Le pic I de thermoluminescence du silicate tricalcique anhydre a été utilisé comme indicateur quantitatif du dépiégeage des électrons piégés lors de la période d'induction. L'étude cinétique du déclin de ce pic permet de dégager une loi faisant apparaître une constante cinétique k. Celle-ci est liée aux caractéristiques des centres de surface.

8.5. Indicateur de l'hydratation au niveau des centres de surface

L'apparition du pic III de thermoluminescence naturelle et sa croissance pendant la période d'induction indique la formation progressive d'une petite quantité d'hydrate à la surface du silicate tricalcique.
De plus, l'identité des lois cinétiques du déclin du pic I et de la croissance du pic III montre que cet hydrate se forme au niveau des centres de surface décelés par le pic I et que cette formation s'accompagne du dépiégeage progressif des électrons piégés.

8.6. Indicateur de la formation de germes d'hydrate

Le pic II demeure inaltéré au cours de la période d'induction. Ceci montre qu'au cours de cette période, l'hydratation ne s'étend pas à toute la surface du silicate tricalcique et se limite selon toute vraisemblance aux centres excités de surface associés au pic I. Ceux-ci apparaissent donc comme des sites privilégiés où se forment les germes d'hydrate.

8.7. Activation chimique des électrons

Lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique, il apparaît progressivement un pic de thermoluminescence naturelle dont les caractéristiques sont identiques à celles d'un des pics de thermoluminescence artificielle (excitation par ultraviolet) de l'échantillon anhydre. C'est la preuve de l'activation d'électrons suivie du piégeage de ceux-ci par l'utilisation de l'énergie libérée par la réaction d'hydratation.

9. Silicate tricalcique très frais ou vieilli

Dans les études précédentes le silicate tricalcique a été soumis aux divers essais un certain temps après la trempe. Ce délai s'étend de quelques jours à quelques semaines. Notons que pendant cette durée les caractéristiques de ces échantillons, qualifiés de « frais », ne varient guère.
Il est intéressant d'examiner maintenant le comportement du silicate tricalcique immédiatement après la trempe ou très longtemps après celle-ci (deux ans par exemple), c'est-à-dire d'échantillons « très frais » ou « vieillis ».
Comparons d'abord un échantillon très frais et un échantillon frais. Tous deux présentent le pic I de thermoluminescence artificielle à 85 °C mais l'intensité de la lumière émise est cinq fois plus grande pour le premier.
Dans les deux cas, l'hydratation s'effectue selon un mécanisme par nucléation et sa cinétique est conforme à la relation d'Avrami; les constantes cinétiques k_n valent respectivement 0.15 h^{-1} (très frais) et 0.10 h^{-1} (frais). Dans le cas de l'échantillon très frais la durée de la période d'induction est pratiquement nulle; elle vaut 3,75 heures pour l'échantillon frais. Ceci montre qu'immédiatement après la trempe de nombreux électrons se trouvent dans le centre piège et de ce fait l'échantillon est très réactif.

Un échantillon conservé en flacon scellé pendant deux ans ne présente plus de thermoluminescence artificielle quel que soit le mode d'excitation (ultraviolet ou plasma). Il semble donc qu'après ce laps de temps les centres de surface aient disparu. Ce fait entraîne une profonde modification de la cinétique d'hydratation qui obéit à la loi :

$$\alpha^2 = \frac{k}{x^2}\, t \qquad (20)$$

où x est la moitié de l'épaisseur de la couche réactionnelle. Cette équation correspond à un processus diffusionnel. De plus, la durée de la période d'induction est nettement allongée et vaut 6,5 heures.
On voit donc que lorsque les centres ont disparu, l'hydratation ne s'effectue plus par la formation de germes au niveau de sites superficiels, riches en énergie et par croissance de ces germes.
En raison de l'impossibilité de créer des germes, la réaction se développe sur l'ensemble de la surface, ce qui conduit après 6,5 heures de période d'induction à un mécanisme par diffusion au travers de la couche d'hydrate formée.

10. Silicate tricalcique dopé

Des essais analogues à ceux rapportés dans les paragraphes précédents ont été menés avec du silicate tricalcique dopé par un des éléments suivants : fer, manganèse, cobalt, nickel, chrome et titane. Ces expériences impliquent principalement des mesures de thermoluminescence et de microcalorimétrie isotherme.
Bien que les lois cinétiques soient plus complexes dans le cas du silicate tricalcique dopé que dans celui du silicate tricalcique pur, les résultats obtenus permettent de conclure que qualitativement le mécanisme réactionnel demeure semblable. En particulier, les centres liés aux atomes étrangers jouent un rôle prépondérant, de même que les électrons qui s'y trouvent piégés.

11. Autres réactions

Grâce à la thermoluminescence nous avons également étudié le mécanisme d'autres réactions impliquant un solide, telles que l'hydratation de l'aluminate tricalcique en absence ou en présence d'adjuvants comme le gypse, l'hydratation de la géhlénite, l'hydratation du silicate bicalcique, l'hydratation de laitiers de hauts-fourneaux.
Il serait fastidieux de détailler ici ces nouvelles applications de la thermoluminescence à l'étude de mécanismes réactionnels d'autant plus que le principe en a été indiqué plus haut à propos de l'hydratation du silicate tricalcique.
Aussi, nous arrêtons ici cet exposé dont le but est essentiellement de mettre en évidence différents aspects de possibilités offertes par la thermoluminescence dans la connaissance plus élaborée des processus réactionnels.