

b) Nucléation hétérogène :

Introduction :

Dans les verres, la nucléation hétérogène est un phénomène bien plus fréquent que la nucléation homogène, jusqu'à présent nous avons la formation des nucléi comme un processus homogène se produisant avec la même probabilité en tout point du matériau. La plupart des transformations de phase se produisent cependant de façon hétérogène sur des sites privilégiés et prennent place à l'interface entre la phase vitreuse et un substrat solide. L'énergie de surface effective sur ces « catalyseurs » étant moindre, la barrière énergétique est plus faible. La nucléation hétérogène est donc facilitée vis-à-vis de la nucléation homogène.

Un germe solide, S, tendra à se former à la surface d'un substrat solide, S, immergé dans le liquide, L, si le coefficient d'énergie interfaciale γ_{CS} est inférieur à γ_{CL} , c'est-à-dire s'il y a "mouillage" du substrat *c* par le germe S en présence du liquide L. Cela se traduit par de faibles valeurs de l'angle de mouillage θ au bord de contact du germe S, angle défini par la formule de Young-Dupré (Fig) :

$$\gamma_{CL} = \gamma_{CS} + \gamma_{SL} \cos \theta$$

soit,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{CL} - \gamma_{CS}}{\gamma_{SL}}$$

$\theta = 0$, le germe mouille parfaitement le substrat

$\theta = \pi$, le germe ne mouille pas, il est sphérique et répond aux critères de la nucléation homogène.

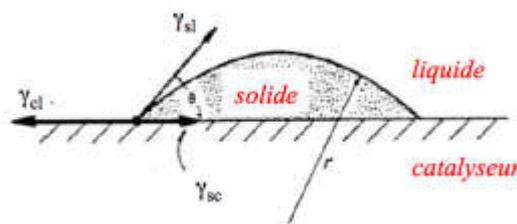


Fig. Nucléation hétérogène dans un liquide (L) d'une phase solide (S) sur une impureté (I)

Le schéma thermodynamique est similaire à celui de la nucléation homogène mais l'ensemble des termes d'énergie de surface correspondant à tous les interfaces : solide-liquide, solide-substrat, substrat-liquide, doivent être pris en compte.

L'énergie du solide est la somme de 2 contributions (volume et surface)

$$\Delta G_{het} = V \cdot \Delta G_V + S_{sl} \gamma_{sl} + S_{cs} (\gamma_{cs} - \gamma_{cl}) = V \cdot \Delta G_V + S_{sl} \gamma_{sl} - S_{cs} \gamma_{SL} \cos \theta$$

Surface de la particule est la somme de sa surface en contact avec le liquide S_{sl} et de sa surface en contact avec le catalyseur S_{sc} .

$$S = S_{sl} + S_{sc},$$

avec : $S_{sl} = \int_0^\theta 2\pi r \sin \theta' r d\theta' = 2\pi r^2(1 - \cos \theta)$ et $S_{cs} = \pi r^2 \sin^2 \theta = \pi r^2(1 - \cos^2 \theta)$

Le volume du solide est :

$$V = \int_0^\pi \pi (r \sin \theta')^2 r \sin \theta' d\theta' = \frac{2}{3} \pi r^3 (1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^3 \theta)$$

d'où ;

$$\begin{aligned} \Delta G_{het} &= V \cdot \Delta G_V + S_{sl} \pi r^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \\ \Delta G_{het} &= \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^2 \theta\right) \left\{ \frac{2}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 2\pi r^2 \gamma_{sl} \right\} \\ \Delta G_{het} &= \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^2 \theta\right) w_{homo} \end{aligned}$$

avec, $\Delta G_{homo} = V \Delta G_V + S_{sl} \gamma_{sl}$

finalement :

$$\Delta G_{het} = f(\theta) \cdot W_{homo}$$

En comparaison avec la nucléation homogène, la nucléation hétérogène fait intervenir une fonction $f(\theta)$ qui varie de 0 à 1 lorsque l'angle de mouillage varie de 0 à π (voir Fig). Cette fonction $f(\theta)$, encore appelée activité du substrat solide, conduit à écrire :

$$W_{max}^{homo} \geq W_{max}^{hétéro}$$

La nucléation hétérogène est par conséquent favorisée du fait de l'abaissement de la barrière thermodynamique . A cette énergie minimale, nécessaire à la formation d'un germe critique hétérogène, correspond un rayon de courbure critique :

$$r_{max}^{hété} = \frac{dG_v^{hété}}{dr} = 0$$

d'où,

$$r_{max}^{hété} = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_v}$$

Remarque :

Contrairement au cas homogène où c'est le rayon, r , du germe qui est employé pour caractériser sa nucléation et sa croissance, la nucléation hétérogène fait intervenir le rayon de courbure R du germe apposé sur le substrat solide

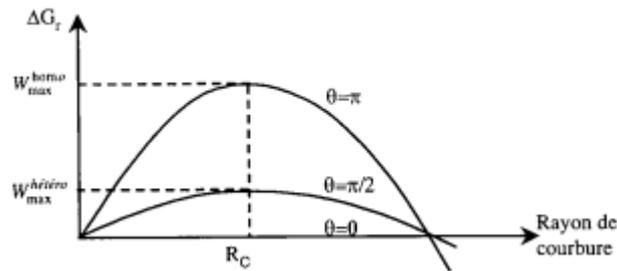


Fig. Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe hétérogène en fonction de l'angle de mouillage.

$\theta = \pi$	Mouillabilité nulle	$W_{max}^{homo} = W_{max}^{hétéro}$
$\theta = \pi/2$	Nucléation hétérogène	$W_{max}^{homo} = \frac{1}{2} W_{max}^{hétéro}$
$\theta = 0$	Nucléation parfaite	$W_{max}^{hétéro} = 0$

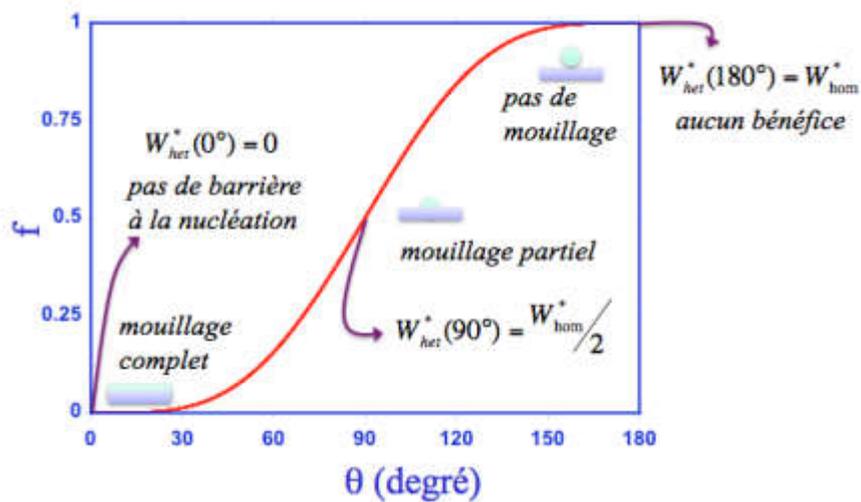


Fig. Évolution sigmoïde de facteur multiplicatif f définissant le travail hétérogène par rapport au travail homogène en fonction de l'angle de contact θ