

8.1 Introduction :

La nucléation ou (germination) cristalline est le phénomène suivant lequel apparaissent les premiers germes cristallins d'une phase solide ou d'un composé. Elle conduit à la formation de nucléi (germes) **invisibles** par les techniques d'observation habituelles.

La **croissance cristalline**, étape subséquente à la nucléation, est le processus d'addition d'atomes au germe qui conduit à la formation de particules cristallines observables et à l'origine de la transformation de phase dans le matériau.

8.2 Théorie classique de la nucléation :

La formation de germes submicroscopiques peut se réaliser de manière homogène où sein du verre.

8.2.1 Nucléation homogène : (stochastique)

Les fluctuations atomiques qui se produisent au gré de l'agitation thermique peuvent avoir des tailles, formes, structures ou compositions variées. Le modèle classique le plus simple, exposé par Volmer et Weber [**Volmer M . and Weber A . (1926) Z. Phys. Chem. 119 , 227**], suppose que, dès leur apparition, les embryons ont une structure, une composition et des propriétés uniformes, identiques à celles de la future phase, ne différant alors que par leur taille et leur forme.

La nucléation homogène correspond à un événement spontané et aléatoire. Elle se produit lorsque le solide est formé uniquement à partir des atomes présents dans le liquide, fonte sous ajout d'inoculant. Cette cristallisation demande une énergie élevée (**figure.1**).

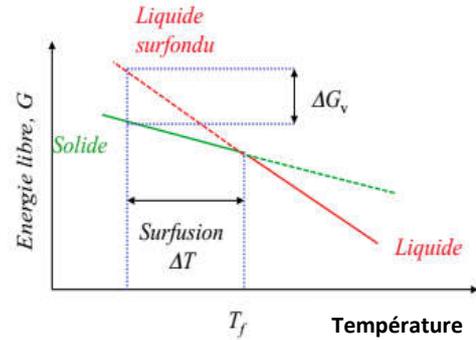
Afin de comprendre la stabilité des phases on fait appel à la thermodynamique. La stabilité d'un système est déterminée par son énergie libre de Gibbs est définie par l'expression $G = H - TS$ où H et S sont l'enthalpie et l'entropie. Nous l'exprimerons parfois par unité de volume, notée G_v .

Pour que la solidification puisse se produire, il faut que la variation de l'énergie libre du système soit négative (exothermique) :

$$\Delta G = G_{cristal} - G_{liquide} < 0$$

Elle correspond à la formation d'une interface entre le germe et le liquide surfondu, associé à une tension de surface germe, liquide γ (**figure.2**). C'est dans cette zone frontière de très faible épaisseur (quelques distances interatomiques) qu'intervient un changement rapide de l'arrangement géométrique des atomes et de leurs modes de vibration. Les proportions des forces de diverses natures qui les lient (covalentes, ioniques, métalliques ou liaisons hydrogène) sont modifiées

Fig. 1 : transformations de phase accompagnées par un changement d'énergie libre



par une redistribution des électrons. Même les forces de Van der Waals, omniprésentes, se trouvent altérées.

Le travail de formation $\Delta G = W$ prend en compte les différents aspects thermodynamiques du changement d'état conduisant à la formation d'un germe sphérique de rayon r :

$$\Delta G(r) = \underbrace{4\pi r^2 \gamma}_{\text{surface}} + \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v}_{\text{volume}} + \Delta G_E$$

où ΔG_E est la variation d'énergie élastique négligée dans le cadre d'une transformation liquide-solide.

Le travail W correspond à une compétition entre le terme interfacial (barrière thermodynamique à franchir) et le terme volumique favorable à la nucléation ([figure.3](#)).

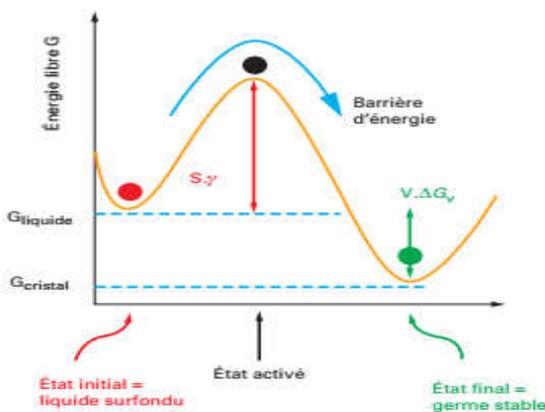


Fig. 2: représentation schématique du bilan thermodynamique lors du passage de l'état de liquide

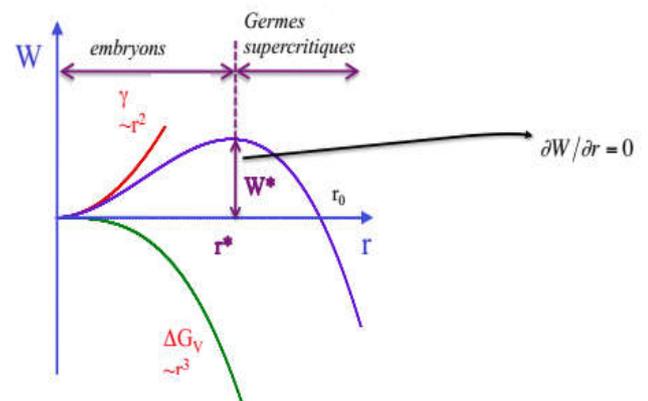


Fig.3 : évolution du travail de formation W d'un germe sphérique en fonction de son rayon r

La [figure 3](#) illustre la variation de $\Delta G(r)$ pour différentes températures. On constate que pour des petits germes, la contribution surfacique prédomine tandis que pour des valeurs croissantes de r , la contribution volumique devient rapidement majoritaire et permet d'abaisser l'énergie nécessaire à la formation du germe. Entre ces deux situations, se trouve

l'extremum correspondant à la taille critique r^* de l'embryon. Au-delà de cette taille critique, toute augmentation de taille s'accompagnera d'un abaissement de l'énergie de formation, favorable à la transformation de l'embryon à vie éphémère en un **germe stable**.

Par annulation de la dérivée première de l'équation de $\Delta G(r)$, on obtient les valeurs du rayon critique r^* et du seuil d'énergie libre à franchir, W^* .

$$\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0$$

on obtient,

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \text{ et } w^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

W^* , est encore appelé **barrière thermodynamique** : C'est l'énergie minimale à fournir pour former un germe stable. Elle se rapporte à un nombre donné d'atomes localisés dans le germe critique.

De ces expressions, il convient de retenir que :

- ✓ **Pour $r < r^*$** , W est dominé par l'énergie de surface. Le nucleus n'est pas stable et se dissout après son apparition, permettant de diminuer l'énergie libre du système.
- ✓ **Pour $r > r^*$** , le germe qualifié de supercritique peut croître puisqu'une augmentation de son rayon r entraîne une diminution de W et donc de l'énergie libre du système.
- ✓ Le seuil d'énergie libre à franchir W^* varie comme γ^3 , c'est-à-dire qu'une relativement faible diminution de γ entraîne un abaissement au cube de W^* , donc une forte augmentation du nombre *d'embryons* atteignant le statut de germe de cristallisation ; de faibles valeurs de γ favorisent donc la nucléation de manière sensible.

8.2.2 Contribution cinétique à la nucléation :

Outre l'aspect thermodynamique favorable au développement de germes cristallins, la nucléation est également tributaire de la vitesse avec laquelle l'embryon est susceptible de recevoir et d'incorporer des atomes supplémentaires en provenance de la phase mère qui l'enveloppe. Le détachement de ces éléments de leurs sites d'origine et leur transfert par un mécanisme généralement diffusionnel vers leur nouvel emplacement dans le germe exigent encore un supplément d'énergie molaire, désigné par ΔG_D , enthalpie libre d'activation de la diffusion des espèces à courte distance.

La **vitesse de nucléation (taux de nucléation) I** ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) peut donc être définie comme le produit du nombre de particules de tailles critiques par la fréquence avec laquelle elles deviennent supercritiques :

$$I(T) = N^* \cdot \nu' = \left[N_t \cdot e^{\left(\frac{-w^*}{k_B T} \right)} \right] \cdot \left[s^* \cdot \nu \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G_D}{k_B T} \right)} \right]$$

où ;

N_t : le nombre de particules par unité de volume,

S^* : atomes du liquide face au germe,

ΔG_D : énergie libre d'activation pour le transfert d'une unité structurale du liquide au germe, diffusion des atomes venant former le cristal (barrière cinétique),

W^* : barrière thermodynamique pour la nucléation = augmentation de l'énergie libre du système due à la formation d'un germe de taille critique r^* = probabilité de formation d'un germe de taille critique à la température T,

ν : fréquence fondamentale de saut qui correspond à la fréquence avec laquelle une particule, entrant en collision avec le germe, se fixe avec succès ($\sim 6.10^{12} \text{ s}^{-1}$ à 0°C et $2,6.10^{13} \text{ s}^{-1}$ à 1000°C).

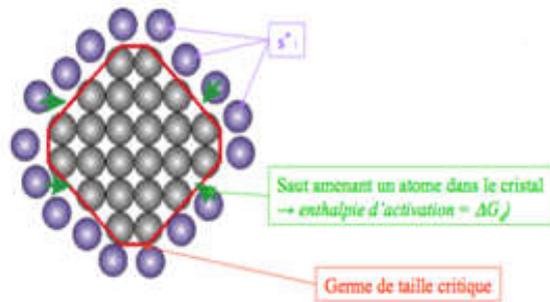


Fig. 4: formation du germe critique.

L'expression du coefficient de diffusion dans le liquide est donnée par :

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-\Delta G_D}{k_B T}}$$

avec,

$$D_0 = \frac{k_B T \lambda^2}{h}$$

k_B : constante de Boltzmann,

h : constante de Planck,

λ : distance de saut moléculaire, généralement prise égale à la dimension de l'entité atomique.

D est lié à la viscosité par la relation Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\lambda\eta}$$

η : La viscosité.

La vitesse de nucléation est donc :

$$I(T) \propto \frac{h}{3\pi\lambda^3\eta} \cdot e^{-\left(\frac{w^*}{k_B T}\right)}$$

La vitesse de nucléation est donc composée d'un terme pré-exponentiel contenant les facteurs cinétiques (associés à la viscosité) et d'un terme exponentiel relié aux aspects thermodynamiques (le travail de formation W^*). L'allure de cette fonction est représentée sur la [figure 5](#).

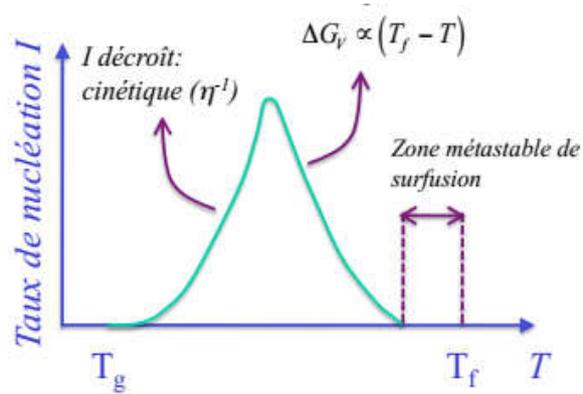


Fig. 5 configuration schématique des variations des barrières thermodynamique en fonction de la température selon la théorie classique de la nucléation.