

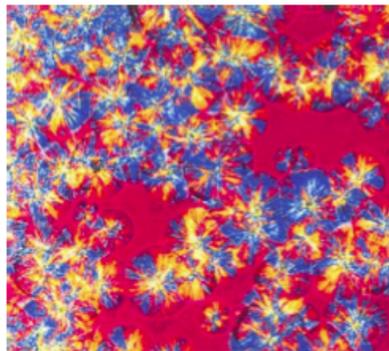
# La théorie classique de la nucléation

Laurent Cormier

*Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés  
Université Pierre et Marie Curie – CNRS, Paris, France*

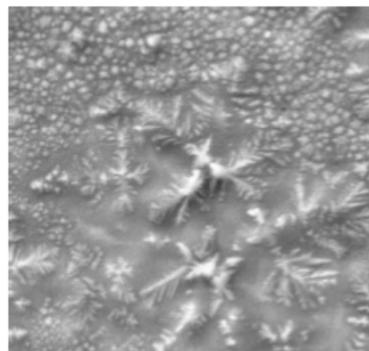


**POLYMER**



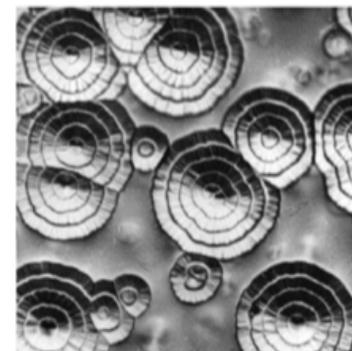
**Polypropilene**

**METALLIC**



**Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>**

**& INORGANIC GLASSES**

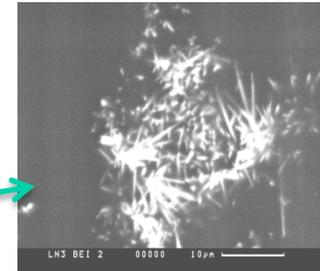


**Na<sub>2</sub>O·2CaO·3SiO<sub>2</sub>**

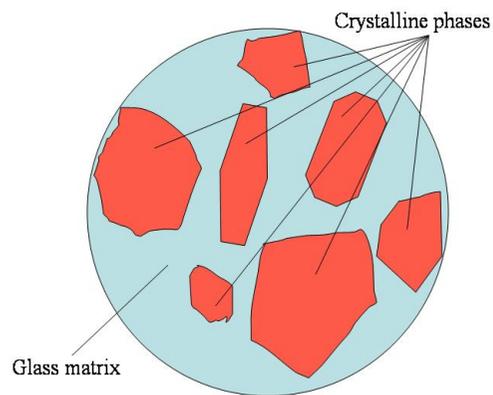
# Introduction : cristaux dans les verres

Souvent on essaye d'éviter la présence de phases cristallines

- ✓ Cristaux réfractaires (Pd-Te-Rh et (Ru,Rh)O<sub>2</sub> dans des verres)
- ✓ « Phase jaune » contenant des molybdates alcalins



Mais pas toujours nuisible : vitrocéramiques



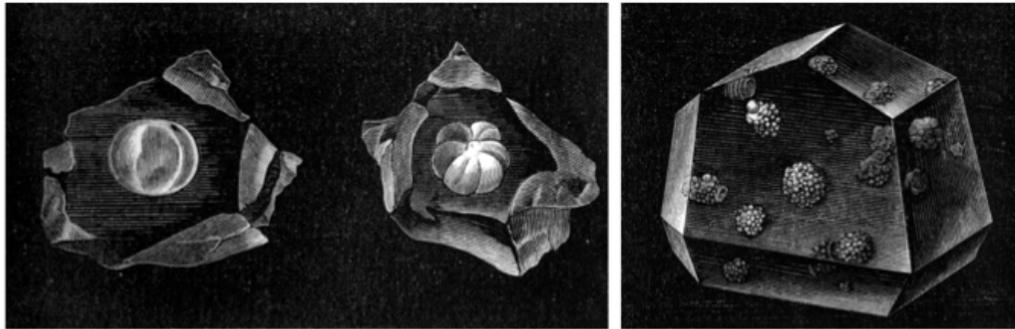
- ✓ Vitrocéramiques combinent les avantages des verres et des cristaux
- ✓ Processus de croissance augmente la taille des nuclei existant
- ✓ Les plus petits nuclei se redissolvent souvent
- ✓ Les plus grands nuclei peuvent devenir plus grand
- ✓ Forces thermodynamiques favorisent la formation des plus gros nuclei (énergie de surface plus faible)

# Quelques dates

Porcelaine de Réaumur (1729) : Synthèse de matériaux polycristallins à partir de verres sodo-calciques



René-Antoine  
Ferchault de  
Réaumur  
(1683-1757)



19<sup>ème</sup> siècle, Bontemps, Pélégot

19<sup>ème</sup> siècle : premiers objets commerciaux utilisant la cristallisation

*Toutes ces cristallisations sont non contrôlées*

Difficulté pour contrôler la dévitrification

Difficulté pour déterminer la nature des premiers cristaux (composition)

Compréhension du rôle de la surface



Coupe "Chinon", vers 1900

© RMN-Grand Palais  
(Sèvres, Cité de la  
céramique) / Martine  
Beck

# Quelques dates

L'histoire des vitrocéramiques commence par une erreur d'un chercheur (Stookey)



Stookey, société CORNING (1950) : *Brevet n° US2515940*

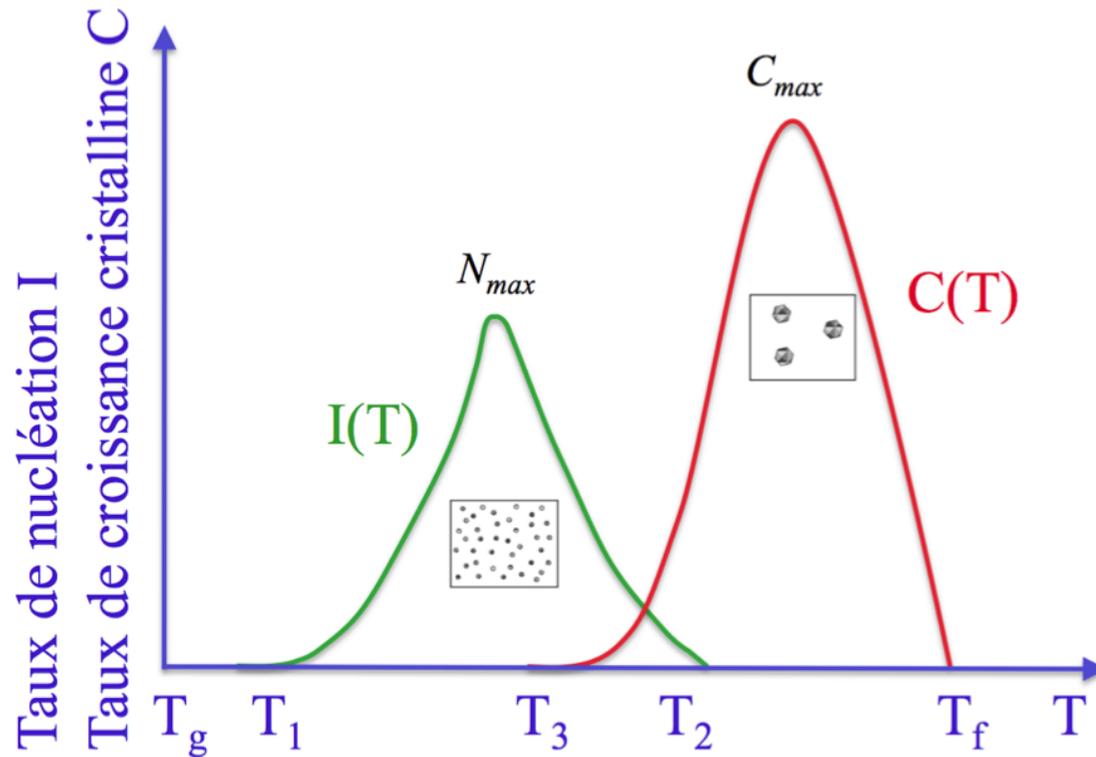
Précipitation de particules métalliques (Au, Ag, Cu) dans un verre  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  par irradiation UV, puis cristallisation de  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  après traitement thermique

Stookey, société CORNING (1960) : *Brevet n° US2920971*

Introduction de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  comme avant nucléant dans les verres  $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na} \dots$ ), et  $\text{M}'\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ( $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Ca} \dots$ ),

*Cristallisation contrôlée*

# Nucléation et cristallisation



Nucléation (ou germination) : formation spontanée des germes de cristaux - notion de taille critique  
Cristallisation : au-delà de la taille critique, croissance

- ✓ Polymères
- ✓ Condensation des nuages, brouillards, brumes
- ✓ Colloïdes
- ✓ Biologie moléculaire
- ✓ Champagne

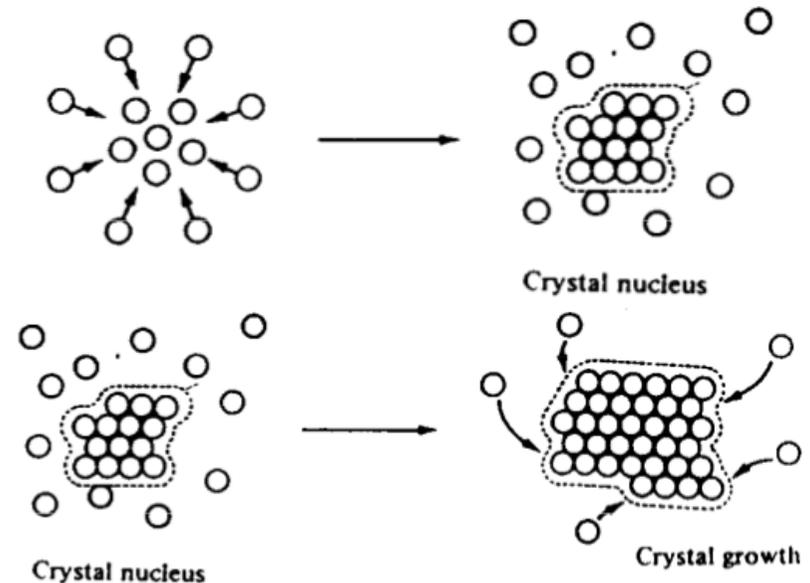
Allure des courbes  $I(T)$  et  $C(T)$  ?

Phénomène très répandu

Théorie doit être générale

Une théorie universelle et simple :

**théorie classique de la nucléation (CNT)**



# A l'origine de la théorie de la nucléation

En parallèle les aspects théoriques se mettent en place

1876: Gibbs - description thermodynamique des équilibres entre phases

1889 : Arrhenius - concept d'énergie d'activation

1926 : Volmer et Weber - fondements de la théorie classique de la nucléation, notion de germes critiques

1934-1949 : Becker et Döring, Kaischew et Stranski, Turnbull et Fisher - forme actuelle de la théorie



From top left to right bottom: J.W. Gibbs, G. Tammann, M. Volmer, R. Kaischew, J. Frenkel, and D. Turnbull.

# Théorie classique de la nucléation

## Hypothèses

approximation capillaire :

Quelque soit sa taille le germe peut être décrit avec les variables macroscopiques

(mêmes propriétés, même structure et même composition)

formation d'un germe sphérique de rayon  $r$  avec un interface finit  $\Leftrightarrow$  minimise l'énergie de surface

# 1. Nucléation

Nucléation homogène = évènement stochastique : même probabilité de formation d'un nucleus critique dans tout élément de volume ou de surface (fluctuations de densité, composition ou d'entropie, une propriété intrinsèque)

Nucléation hétérogène : apparaît sur des sites de nucléation préférés (interfaces pré-existantes, phases ayant préalablement nucléées, défauts de surface, impuretés, bulles, radiation)

Volume  $\neq$  surface

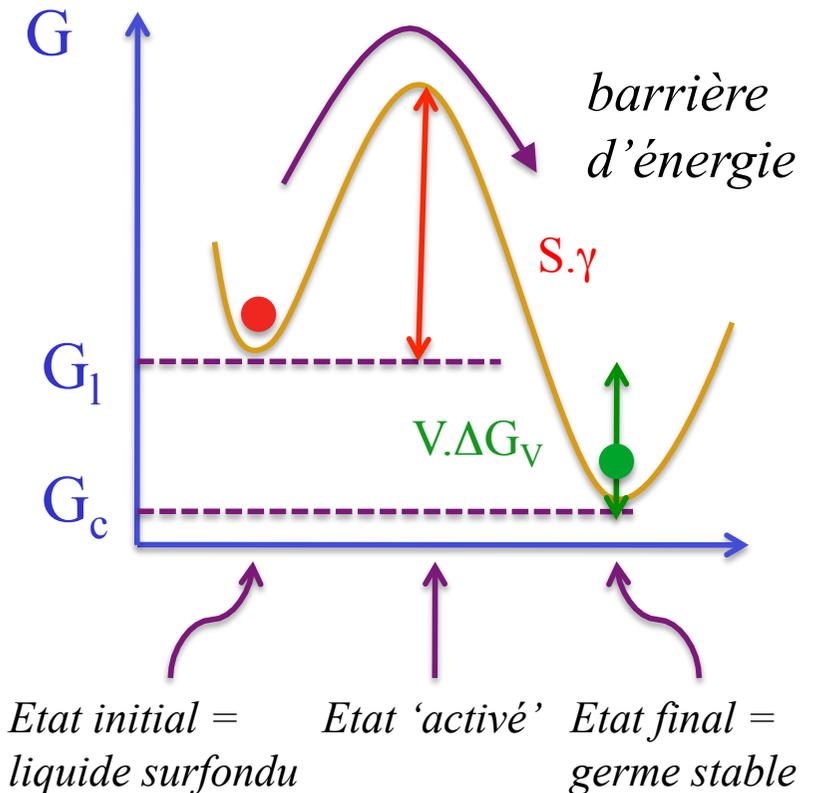
## 1.1. Nucléation homogène

2 contributions aux énergies de nucléation :

- thermodynamique : changement d'énergie libre associé à la formation du cristal (W)

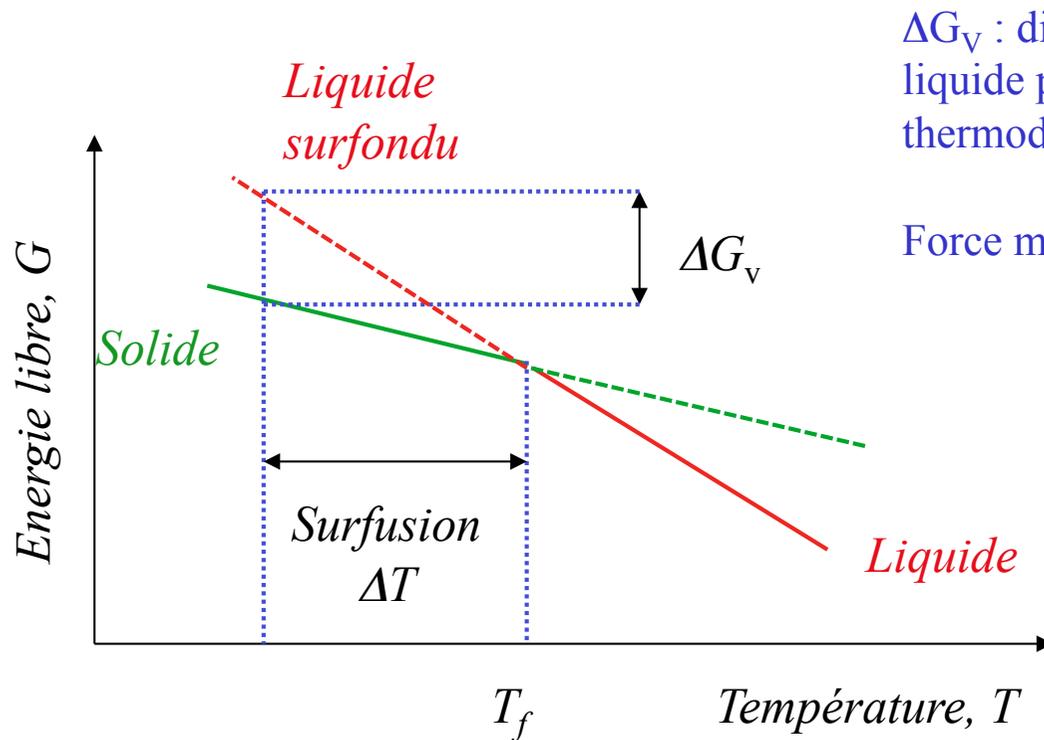
- ✓ force conduisant à la création de volume ↓
- ✓ barrière à la création de surface ↑

- cinétique : barrière d'énergie associée à la diffusion ( $\Delta G_D$ )



# I(T) ? Taux de nucléation : nbre de germes formés par unité de temps dans un volume du système

## Considérations thermodynamiques



$\Delta G_V$  : différence entre l'énergie libre du cristal et du liquide par unité de volume de cristal = force thermodynamique conduisant à la cristallisation

Force motrice pour la nucléation

$$\Delta G_V = G_c - G_l < 0$$

Transformations de phase accompagnées par un changement d'énergie libre.

## Variation de l'énergie libre liquide-cristal

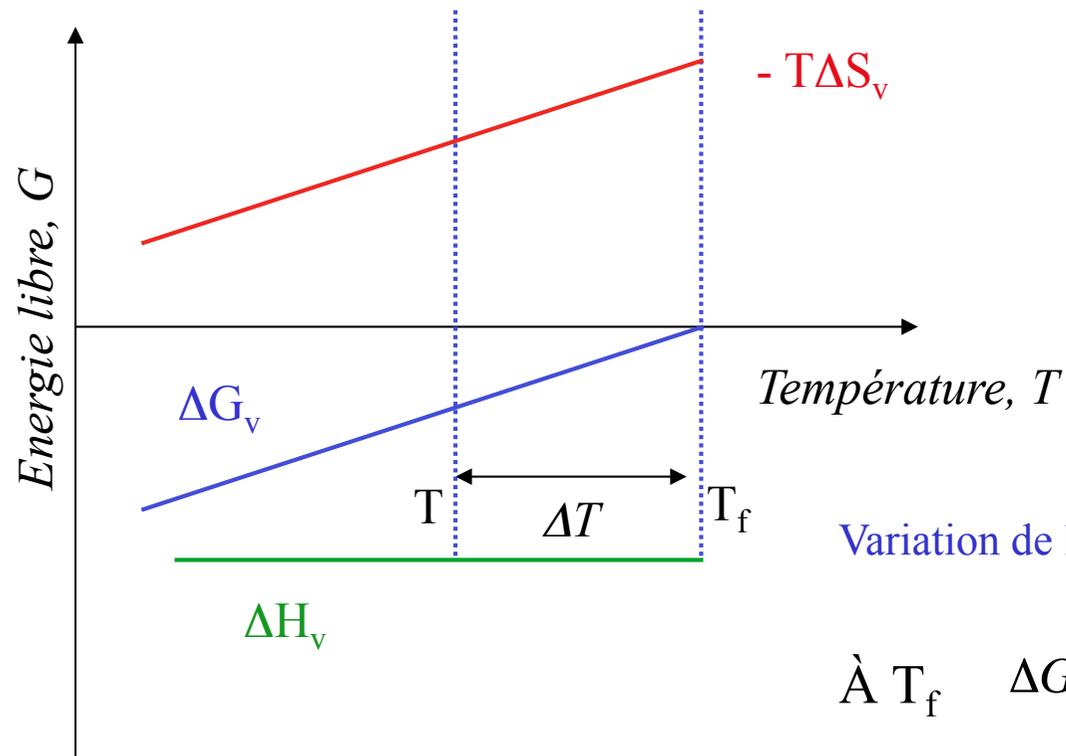
$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V$$

Changement d'énergie libre :

- changement d'enthalpie (chaleur latente)  $\Delta H_V$
- changement associé à l'entropie  $T\Delta S_V$

$\Delta H_V = -L_V$  Chaleur latente volumique de cristallisation

$\Delta H_V < 0$  Cristallisation : dégagement de chaleur



$$\Delta S_V = S_c - S_l$$

entropie de fusion

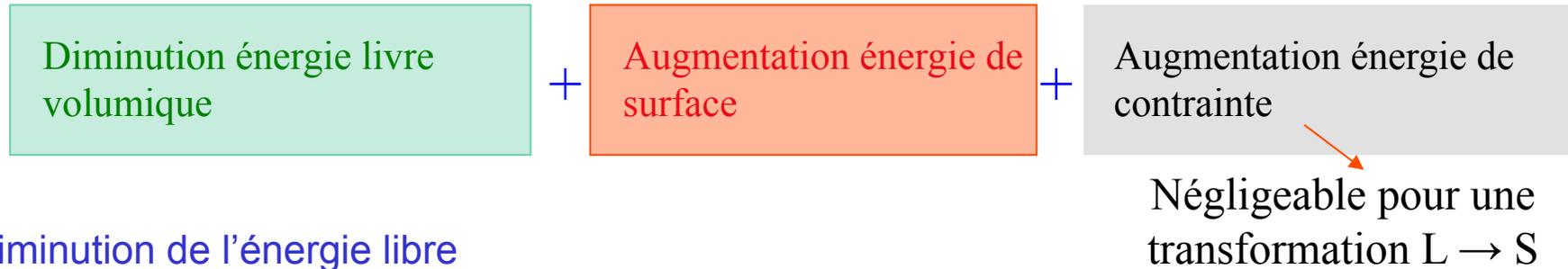
Variation de l'énergie libre liquide-cristal

$$\text{À } T_f \quad \Delta G_V)_{T_f} = \Delta H_V - T_f \Delta S_V = 0$$

$\Delta T = T_f - T$  Mesure l'amplitude de surfusion,  
degré de surfusion

$$\longrightarrow \Delta G_V = \Delta H_V \frac{\Delta T}{T_f}$$

## Changement d'énergie pendant la nucléation =



### Diminution de l'énergie libre

Réduction de l'énergie libre pour un volume de matériau transformé depuis un liquide vers un germe du cristal favorisé thermodynamiquement :

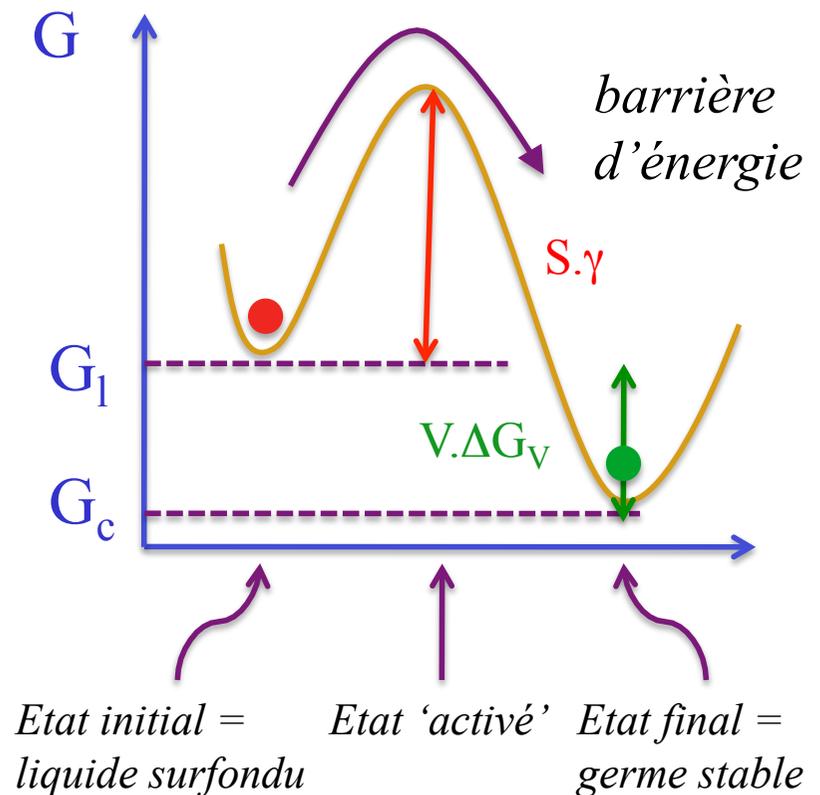
$\Delta G_V$  x volume du nucleus sphérique ( $4\pi r^3/3$ )

### Barrière d'énergie de surface

Barrière d'énergie à surmonter pour la nucléation

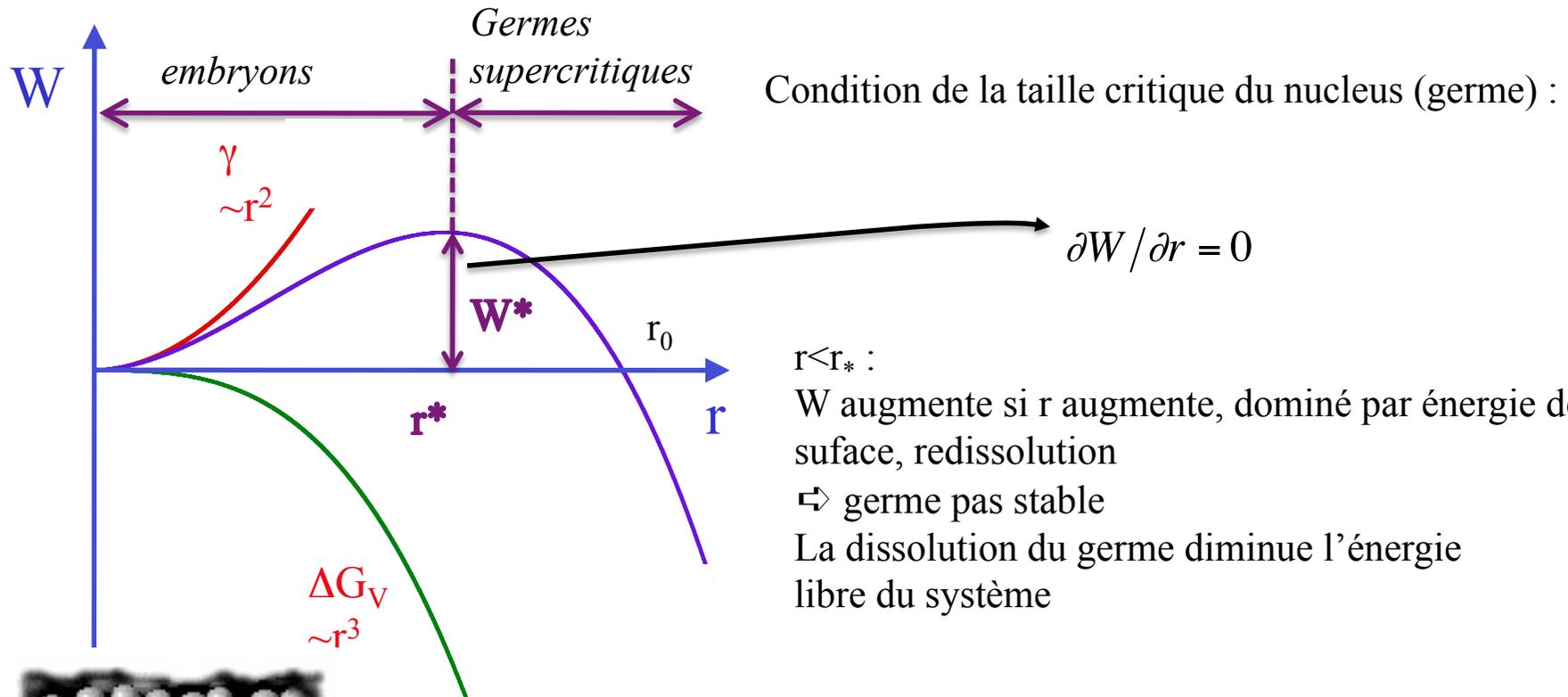
Tension de surface ( $\gamma$ ) x aire surface ( $4\pi r^2$ )

$\gamma$  : énergie libre de la surface spécifique de l'interface critique germe/liquide



# Nucléation balance entre les énergies de surface et des énergies de volume :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V$$



Condition de la taille critique du nucleus (germe) :

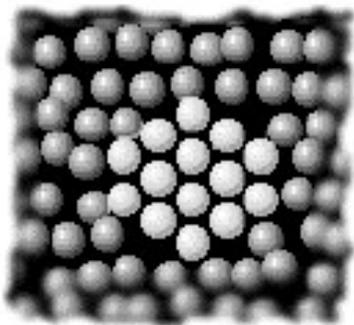
$$\partial W / \partial r = 0$$

$r < r_*$  :

$W$  augmente si  $r$  augmente, dominé par énergie de surface, redissolution  
 $\Rightarrow$  germe pas stable  
 La dissolution du germe diminue l'énergie libre du système

$r > r_*$  :

le germe croît car si  $r$  augmente  $W$  diminue  
 la croissance des germes entraîne une diminution de l'énergie libre du système



## Pour une nucléation homogène - rayon critique d'un germe sphérique

$$r_* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad W_* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2}$$

$$W = 0 \quad \Leftrightarrow \quad r_0 = -\frac{3\gamma}{\Delta G_V}$$

$\gamma$  difficile à déterminer expérimentalement

Grand  $\gamma$  : difficulté à former un cristal, habilité à former un verre plus grande

Petit  $\gamma$  : favorise nucléation

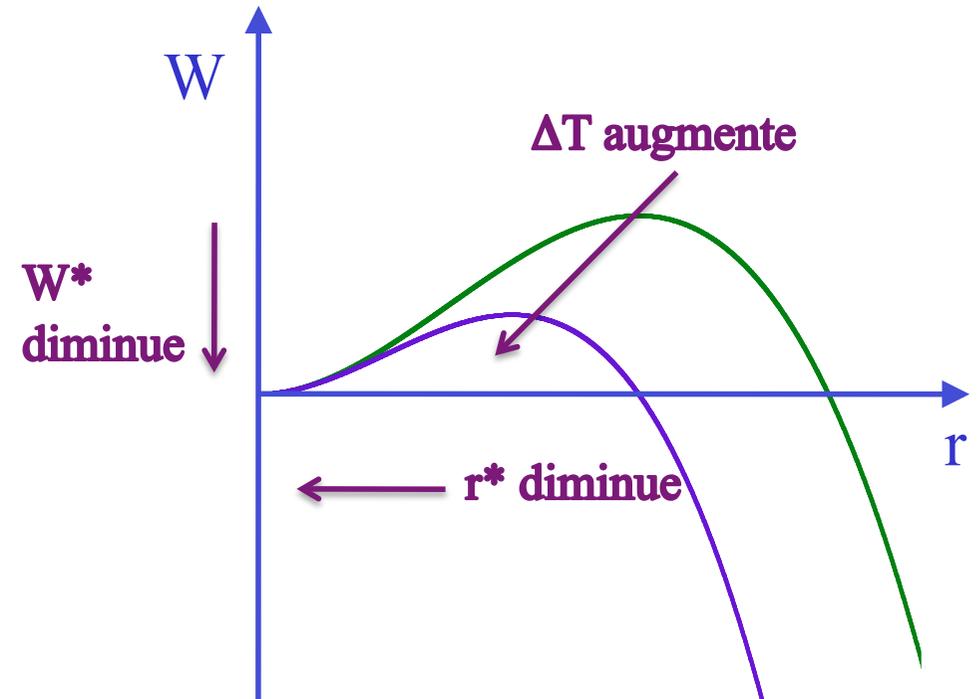
## Degré de surfusion

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V$$

$$\Delta G_V = \Delta H_V \frac{\Delta T}{T_f} \quad \Delta T = T_f - T$$

$$W = \text{fonction}(\Delta T)$$

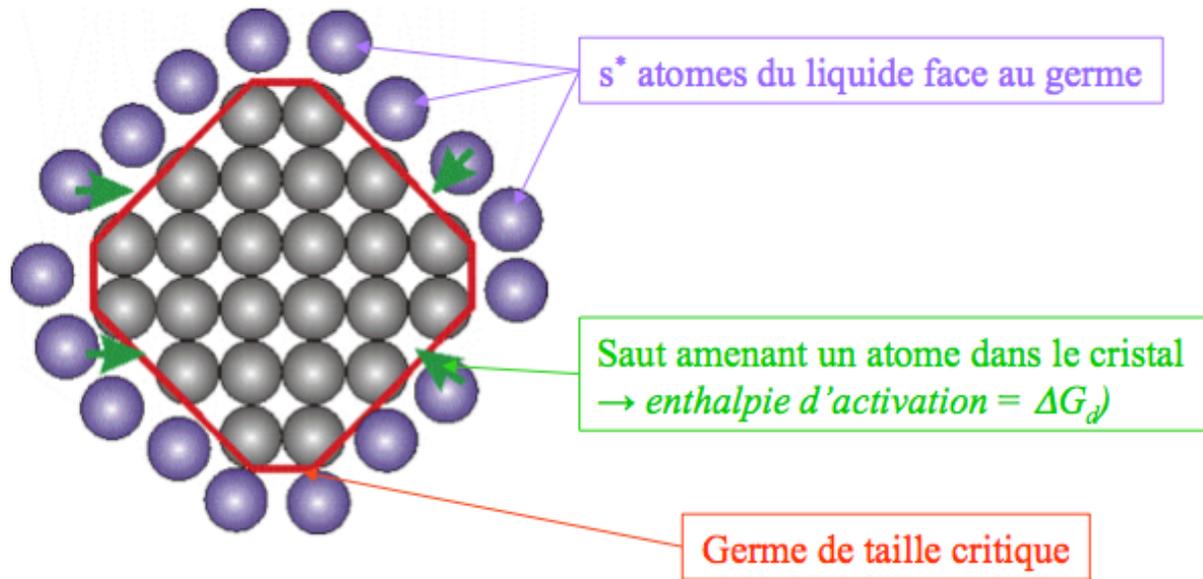
Plus le degré de surfusion est grand, plus grand est la force conduisant à la nucléation



Germe de taille infinie à  $T_f$  : besoin d'une surfusion pour formation d'un germe

*Donc pourquoi tous les liquides ne cristallisent pas en refroidissant ??*

## Considérations cinétiques



Fréquence de saut

$$\nu' = s^* \nu e^{\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)}$$

$\nu$  → fréquence de vibration de réseau ( $\sim 10^{13}$  /s)

Coefficient de diffusion

$$D = \frac{kT\lambda^2}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)$$

$\lambda$  distance de saut ( $\sim 2$  fois le rayon ionique)

D est lié à la viscosité par la relation **Stokes-Einstein** :  $D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta}$

Grande viscosité = faible diffusion

Taux de nucléation =

$$I = \frac{dN}{dt}$$

Nbre de particules de tailles critiques

X

Fréquence avec laquelle elles deviennent supercritiques

$$N^* = N_t e^{\left(-\frac{W_*}{kT}\right)}$$

$$v' = s^* v e^{\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right)}$$

Nbre de particules/volume

$$I_{st}(T) \propto \exp\left[-\frac{W_* + \Delta G_D}{kT}\right]$$

$$I_{st}(T) \propto \frac{h}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left[-\frac{W_*}{kT}\right]$$

$\Delta G_D$  : énergie libre d'activation pour le transfert d'une unité structurale du liquide au germe = diffusion des atomes venant former le cristal (barrière cinétique)

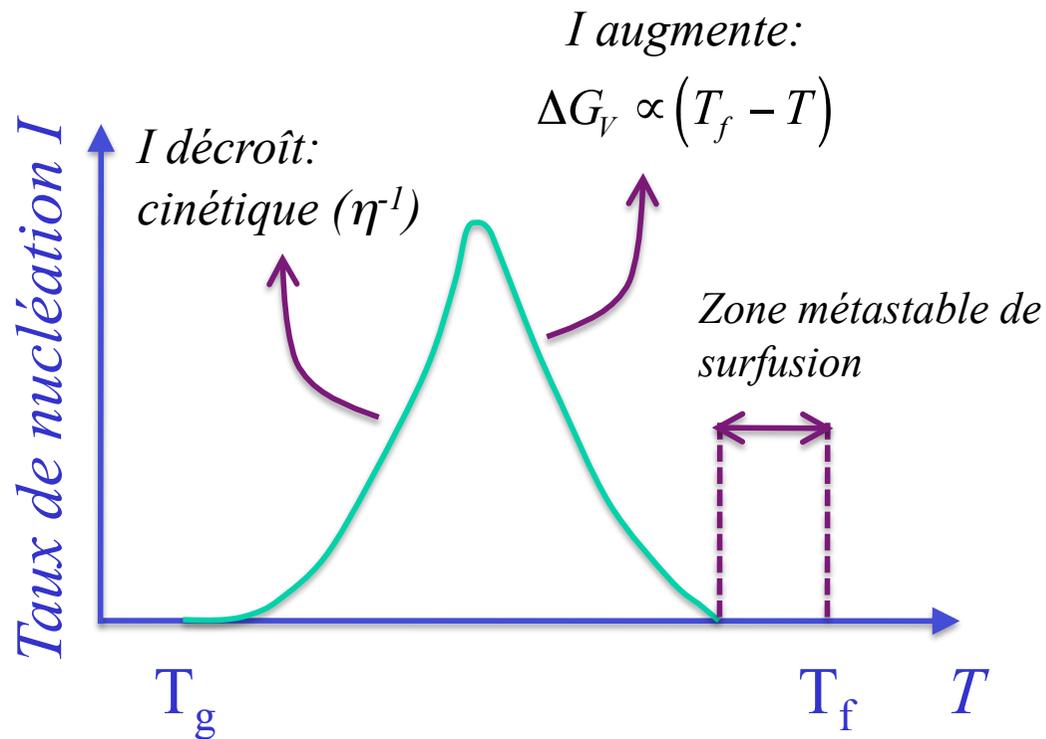
$W_*$  : barrière thermodynamique pour la nucléation = augmentation de l'énergie libre du système due à la formation d'un germe de taille critique  $r_*$  = probabilité de formation d'un germe de taille critique à la température T

$I_{st}$  correspond à un régime stationnaire indépendant du temps

Lors de la trempe ou la nucléation, I varie avant d'atteindre un état d'équilibre  $I_{st}$

Taux de nucléation

$$I_{st}(T) = \frac{I_0 h}{3\pi\lambda^3\eta} \exp\left[-\frac{W_*}{kT}\right]$$



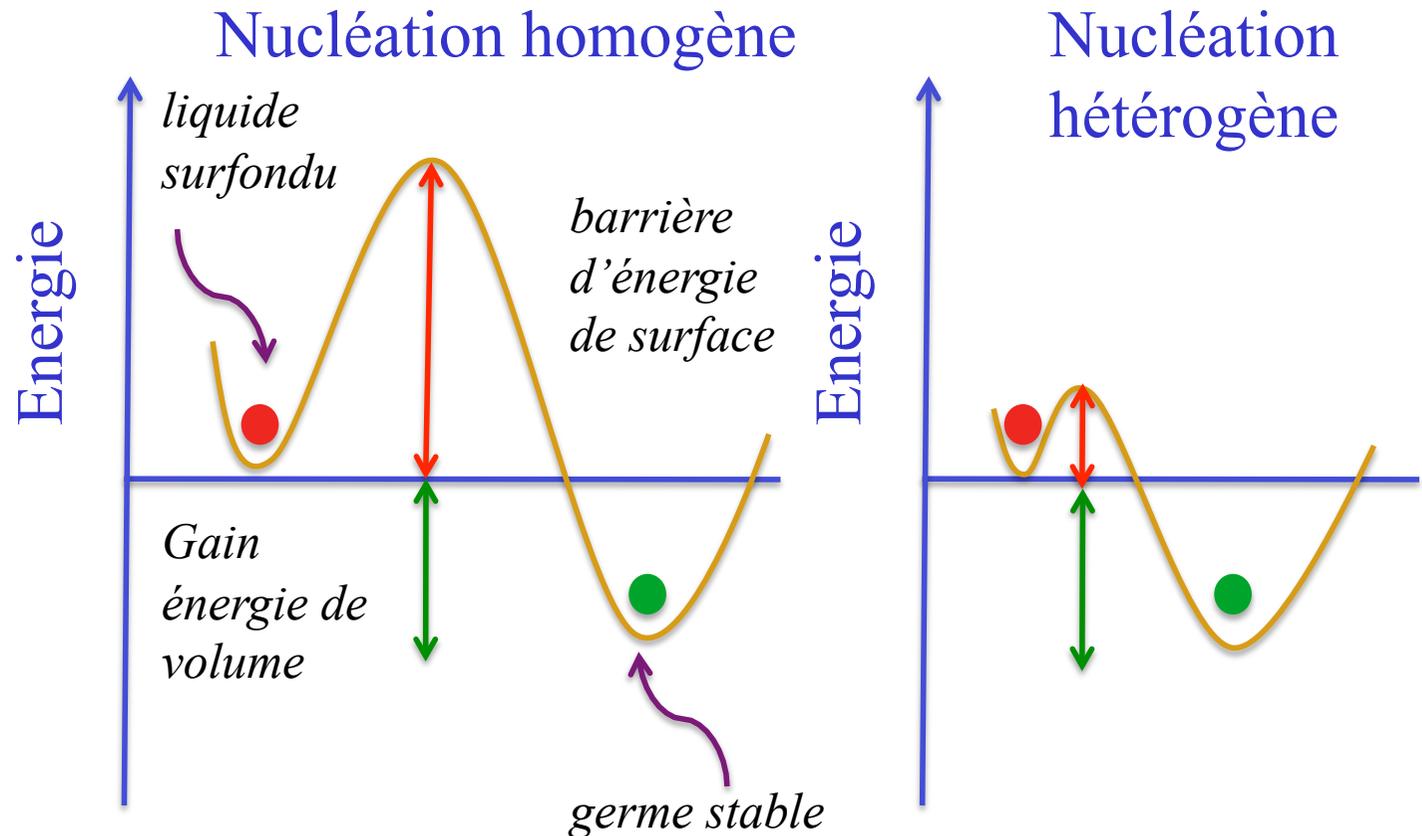
viscosité augmente  
⇒ *I* décroît ce qui contrebalance  
 $\Delta G_V$

Zone métastable de surfusion : pas de germes stables à cause de surface d'énergie trop grande

## 1.2. Nucléation hétérogène

- La nucléation hétérogène est importante dans les verres.
- Nucléation hétérogène quand un objet spécial à l'intérieur peut causer la nucléation : surface, inclusions, interface, bulles, impuretés ...
- Dans le verre, il faut être prudent d'éviter des phases qui peuvent agir de sites nucléation pour la cristallisation.
- Dans la vitrocéramique, la situation est inverse et on ajoute typiquement des agents nucléant délibérément.

- $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  : formation de nuclei autour de ces agents nucléants (nucléation homogène) puis formation des principaux cristaux (nucléation hétérogène)



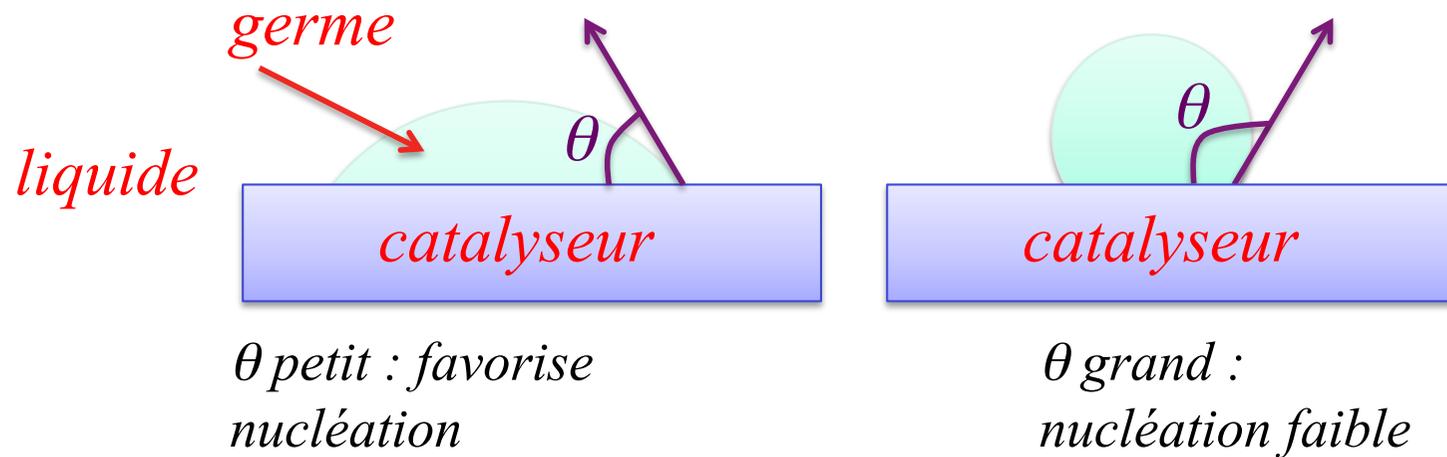
# Nucleation hétérogène

*Adaptation géométrique :*

les germes forment des calottes sphériques

Surface complètement mouillée par le liquide favorise la nucléation

Mouillage : Mouillage : angle de contact ( $\theta$ ) entre le nucleus et la surface hétérogène



Petits angles de contact  $\Leftrightarrow$  énergies de surface plus faibles  $\Leftrightarrow$  taux de nucléation plus grands

# Nucleation hétérogène

*Adaptation énergétique :*

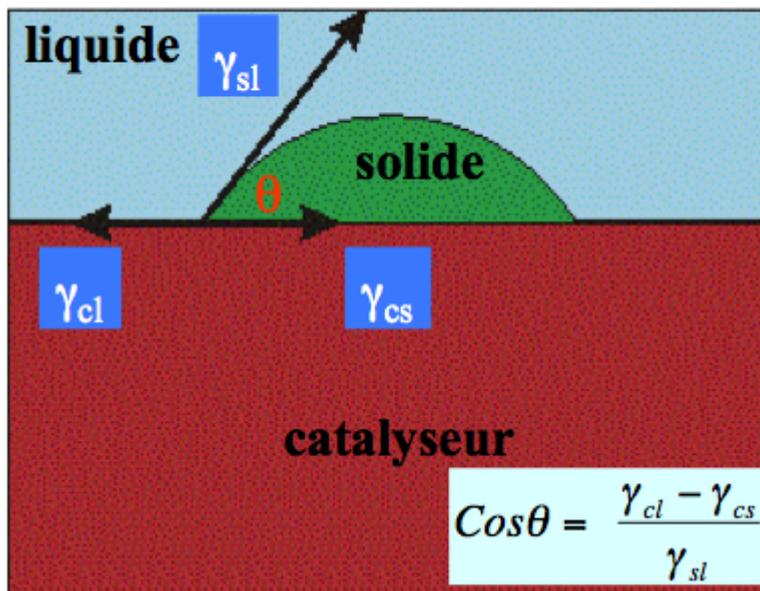
le schéma thermodynamique est similaire à celui de la nucléation homogène mais l'ensemble des termes d'énergie de surface correspondant à tous les interfaces : solide-liquide, solide-substrat, substrat-liquide, doivent être pris en compte.

Equation Young-Dupré  $\gamma_{cl} = \gamma_{cs} + \gamma_{sl} \cos \theta$

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

$$\Delta G_{\text{hom}} = V\Delta G_V + S_{sl}\gamma_{sl}$$

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



## Energies interfaciales



$$A_{\text{lent}} \gamma_{sl}$$



$$A_{\text{cercle}} \gamma_{cs}$$



$$A_{\text{cercle}} \gamma_{cl}$$

## Nucleation hétérogène

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  $S_{sc}$

$$S = S_{sl} + S_{sc} \quad \begin{aligned} S_{sl} &= \int_0^\theta 2\pi r \sin \theta' r d\theta' = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \\ S_{cs} &= \pi r^2 \sin^2 \theta = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \end{aligned}$$

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

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

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{hom}} &= V \Delta G_V + S_{sl} \gamma_{sl} \\ \Delta G_{\text{het}} &= V \Delta G_V + S_{sl} \gamma_{sl} + S_{cs} (\gamma_{cs} - \gamma_{cl}) = V \Delta G_V + S_{sl} \gamma_{sl} - S_{cs} \gamma_{sl} \cos \theta \\ &= V \Delta G_V + \gamma_{sl} \pi r^2 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \\ &= \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^3 \theta\right) \left\{ \frac{2}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 2 \pi r^2 \gamma_{sl} \right\} \\ &= \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \theta + \frac{1}{4} \cos^3 \theta\right) W_{\text{hom}} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}} f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} < 1$$

## Nucleation hétérogène

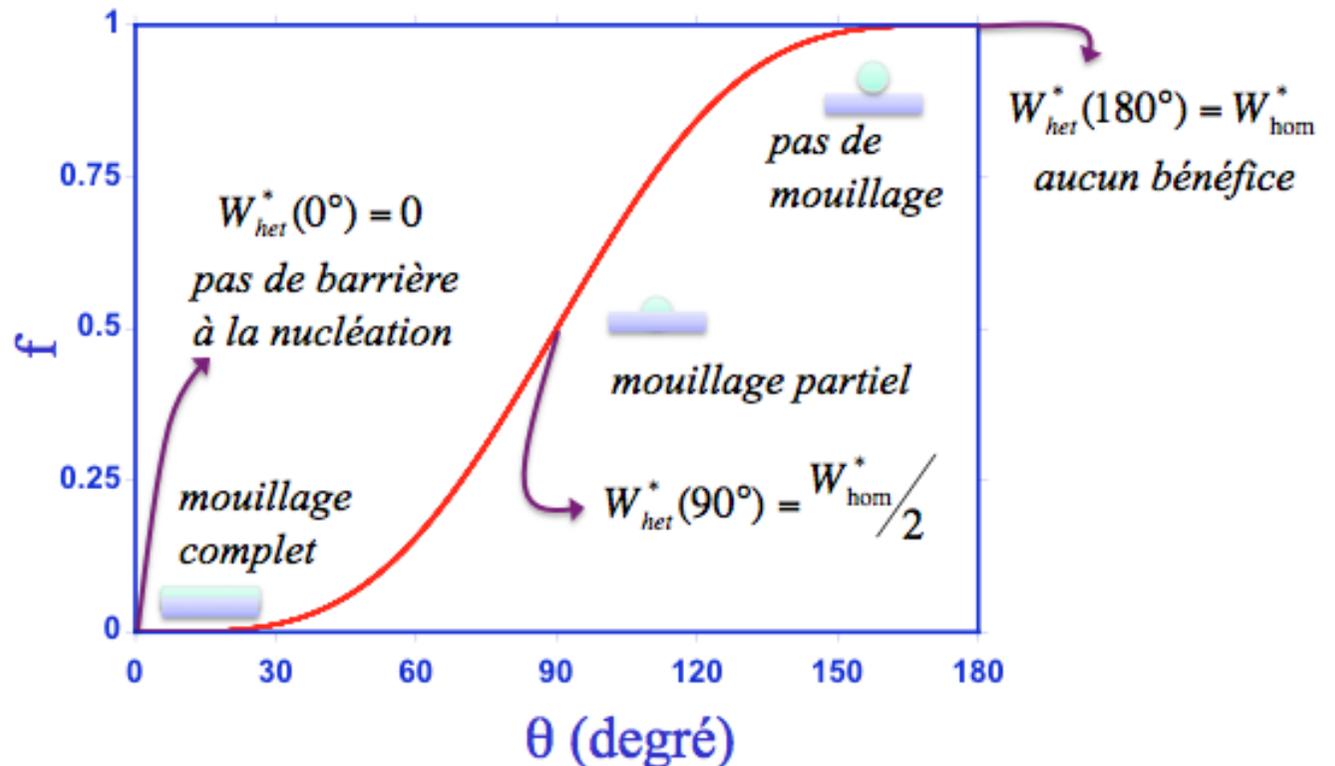
$$W_{het} = W_{hom} f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \leq 1$$

Toutes ces modifications introduisent le facteur multiplicatif  $f$  dans l'expression de  $W$   
Le même schéma cinétique peut être conservé

Comme  $f$  est inférieur ou égal à 1, pour tout  $\theta$ , la vitesse de nucléation est accrue par rapport à la situation homogène

Catalyseur permettant le mouillage du solide ( $\theta=0$ )  $\Leftrightarrow$  réduction de la barrière énergétique  $\Leftrightarrow$  nucléation hétérogène augmente



$$I_{\text{hom}} \propto I_{\text{hom}}^0 e^{-\left(\frac{W_{\text{hom}}^*}{kT}\right)}$$

$$I_{\text{het}} \propto I_{\text{het}}^0 e^{-\left(\frac{\Delta G_{\text{het}}^*}{kT}\right)}$$

= f(nombre de sites de nucléation)

$\sim 10^{42}$

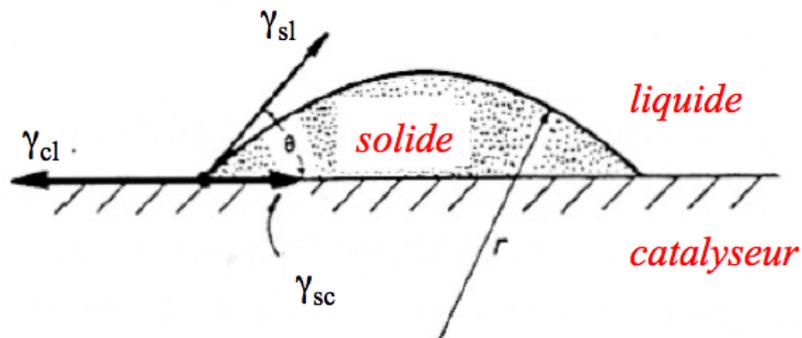
= f(nombre de sites de nucléation)

$\sim 10^{26}$

MAIS

*le terme exponentiel domine*

$I_{\text{het}} > I_{\text{hom}}$

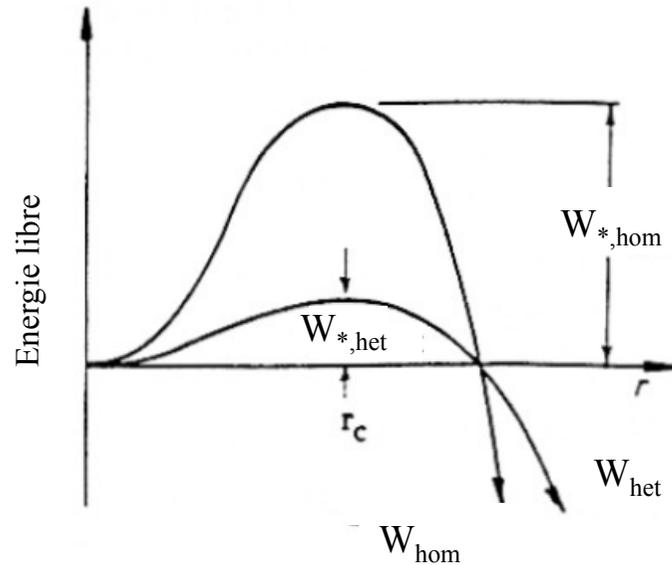


## Nucleation hétérogène

$$\frac{dW_{het}}{dr} = 0$$



$$r_{het}^* = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_V}$$



Même rayon critique

$$W_{*,het} = f(\theta) W_{*,hom}$$

$$W_{het}^* = \frac{1}{4} W_{hom}^* (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

# Taux de nucléation expérimental

- Nombre de cristaux nucléés  $N_v$  et taux de nucleation  $I=dN_v/dt$
- 2 méthodes
  - ✓  $N_v$  en fonction du temps de nucléation,  $t$ , avec différentes méthodes de microscopie
  - ✓ Fraction de volume cristallisé (DTA, DSC, ou Rayons X) et taux de croissance cristalline avec une analyse dans la théorie de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) pour un calcul indirect du taux de nucléation
- Toutes ces méthodes sont indirectes et correspondent souvent à des tailles excédant la taille critique des germes
- Les propriétés de ces germes sont indispensables mais peu accessibles en raison de leur taille

## 2. Croissance cristalline

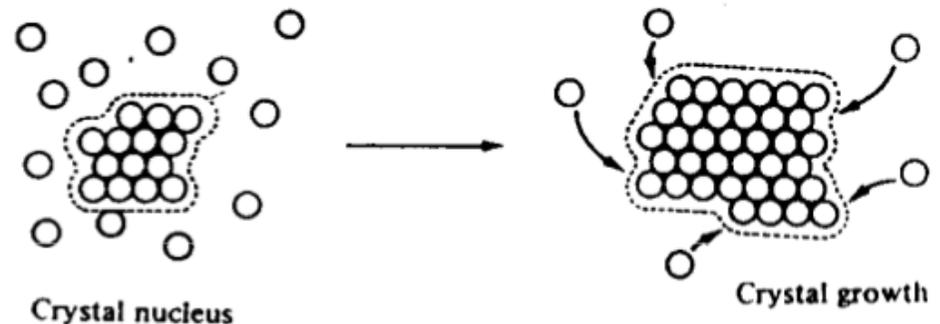
Pour  $r > r_*$

Tension de surface moins importante : barrière énergétique surmontée

Mêmes considération thermodynamiques et cinétiques : balance entre les énergies de cristallisation et les barrières diffusives

Taux de croissance cristalline dépendent :

- i) surfusion, qui est une mesure de la force motrice pour la croissance de cristal;
- ii) le facteur de site, qui est la fraction de sites sur l'interface liquide/cristal qui peut incorporer des atomes;
- iii) diffusivité efficace dans l'interface cristal/liquide, qui est une mesure de la résistance au mouvement moléculaire et le réarrangement.



# Vitesse de croissance des cristaux

Phénomène d'adsorption supposé similaire à un saut diffusif dans le liquide

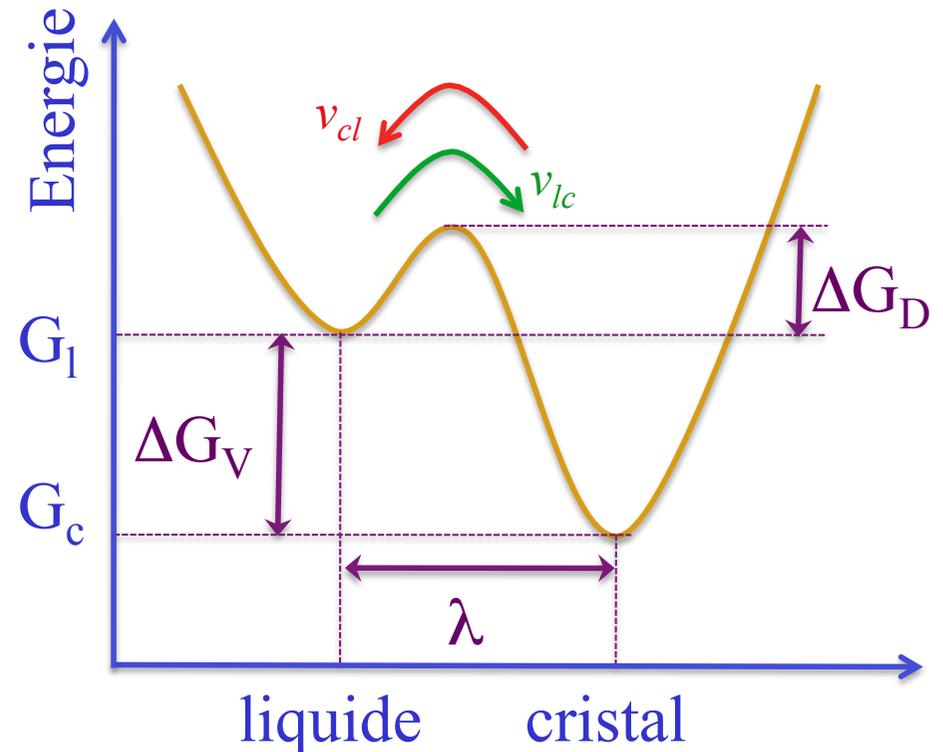
distance de saut x fréquence de vibration x probabilité de faire un saut diffusif :

$$v_{l \rightarrow c} = \lambda \nu e^{-\frac{\Delta G_D}{k_B T}}$$

$$v_{c \rightarrow l} = \lambda \nu e^{-\frac{\Delta G_D - \Delta G_V}{k_B T}}$$

$\nu$  : fréquence des vibrations atomiques

$\lambda$  : distance interatomique



La vitesse net est la différence entre les deux

$$V = \lambda \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{kT}\right)\right]$$

Fréquence de saut lié au coefficient de diffusion et à la distance de saut

$$\nu \propto \frac{D}{\lambda^2}$$

$$V = \frac{D}{\lambda} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{kT}\right)\right]$$

## Taux de croissance des cristaux

$$C(T) = f\lambda v e^{-\frac{\Delta G_D}{k_B T}} \left[ 1 - e^{-\frac{\Delta G_V}{k_B T}} \right]$$

$f$  : fraction de sites sur la surface du cristal disponible pour attachement

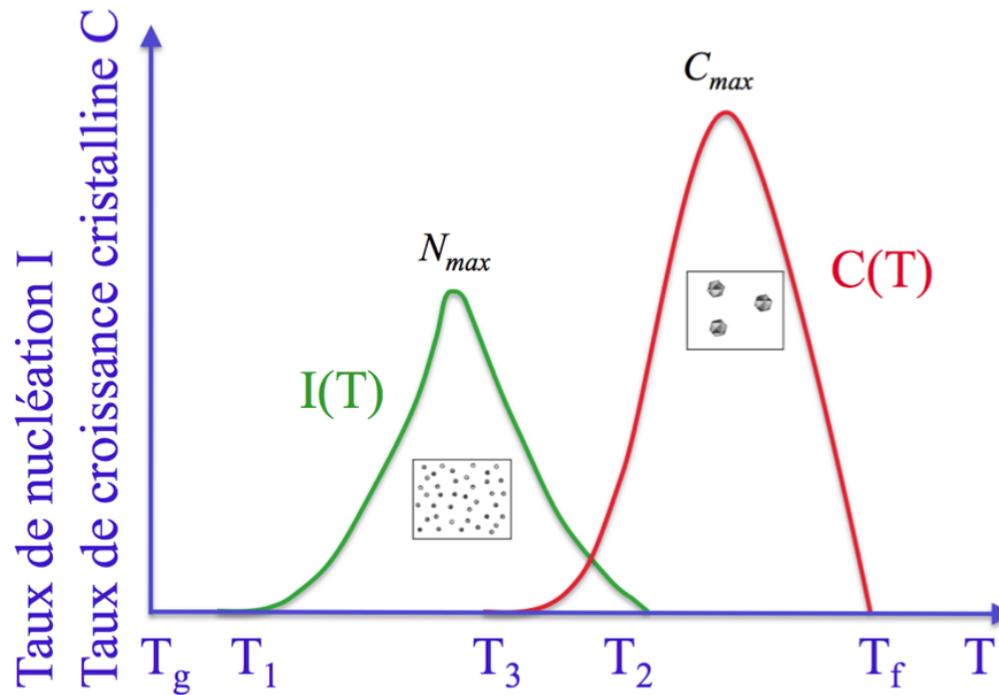
$\Delta G_D$  pas nécessairement identique à l'énergie d'activation pour la nucléation

Croissance  $\Leftrightarrow$  diffusion à longue distance

Nucléation  $\Leftrightarrow$  diffusion à courte distance de l'interface du germe

Pour des systèmes simples, on admet que  $\Delta G_D$  proche de l'écoulement visqueux et  $D$  lié à la viscosité par la formule de Stokes-Einstein

## Taux de croissance des cristaux



$C(T), I(T)$  : partie « basse » I régie par la cinétique, partie « haute » T régie par le bilan énergétique

Pas de zone métastable de surfusion pour  $C(T)$

Si on trempe très vite à  $T < T_1$  : rien ne se passe, aucun germe ne peut se former

Si on trempe très vite à  $T < T_3$  : on forme des germes mais ils ne croissent pas

## Cinétique de solidification : rugosité atomique de l'interface

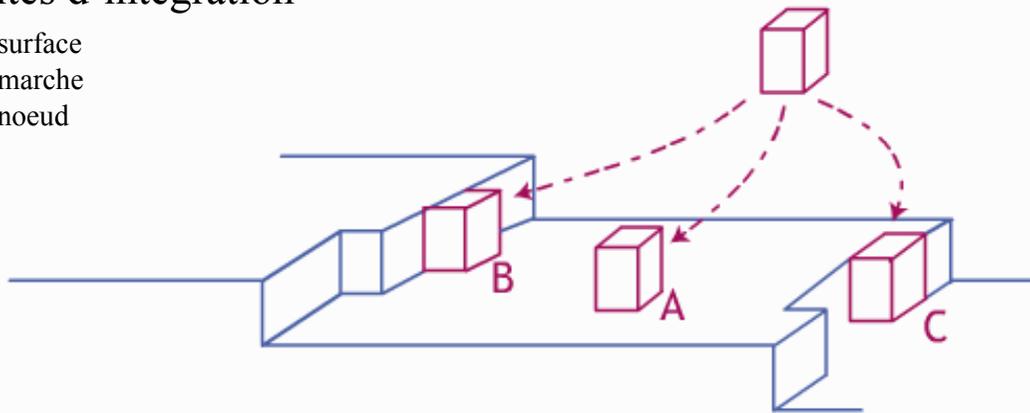
2 mécanismes :

✓ Croissance continue : atomes peuvent s'accrocher à la surface du cristal sur tous les sites, l'interface avance de façon uniforme

✓ Croissance latérale : atomes ne peuvent s'accrocher qu'à certains sites. 2 mécanismes :  
nucléation de surface : atomes ne peuvent s'accrocher que sur l'arête d'une couche  
dislocation vis

### Sites d'intégration

A surface  
B marche  
C noeud



Proche de l'interface solide/liquide, chaque molécule (cube) a un certain nombre de liaisons (entre 0 et 6) lié à la phase solide

Croissance « continue » (atome s'attache n'importe où) ou  
« latérale » (addition sur une marche)

les sites A, B et C ont différentes énergies de liaison

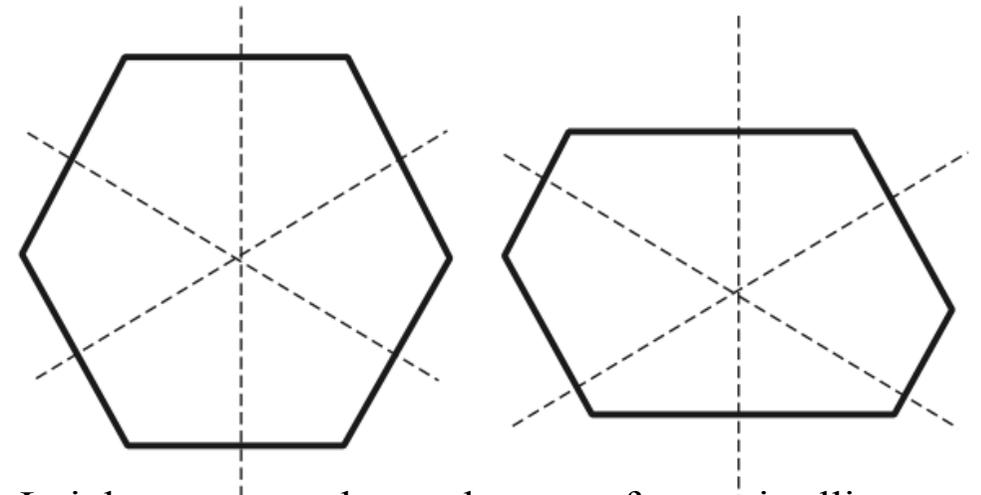
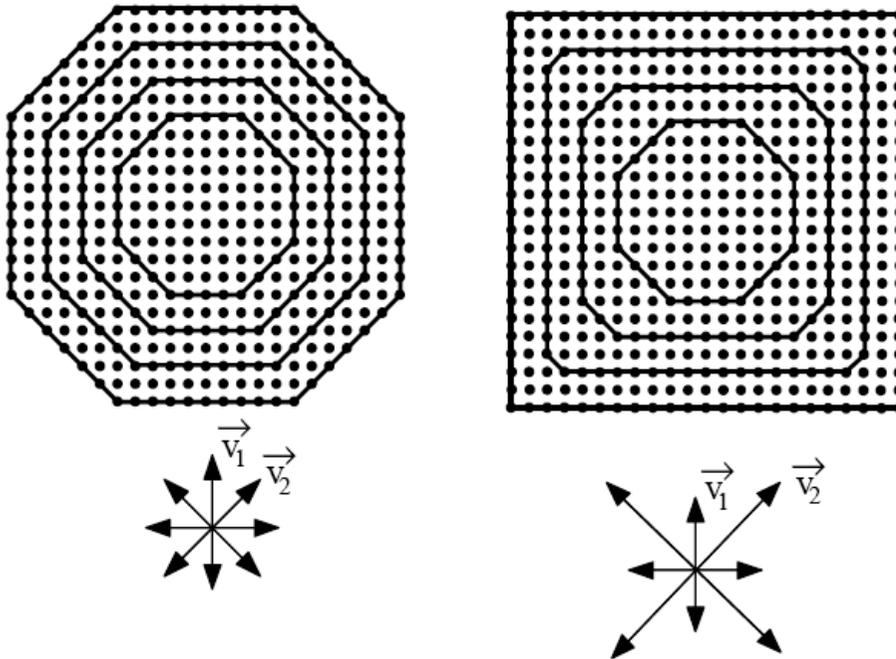
⇒ plus l'unité de croissance établit de liaisons avec la couche en croissance et plus son énergie sera minimale

# Cinétique de solidification : aspect macroscopique

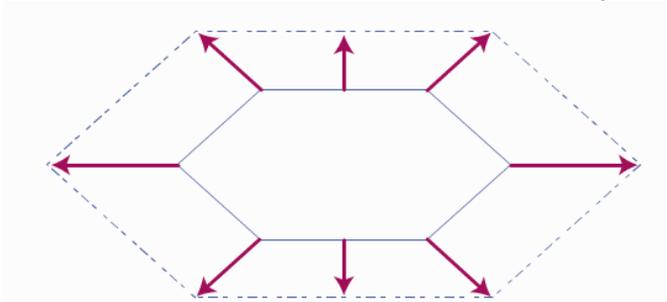


Le faciès d'un cristal est dominé par les faces dont la vitesse de croissance est la plus lente

Les faces ayant des bas indices de Miller (hkl), c'est-à-dire les plus denses en atomes, croissent plus lentement

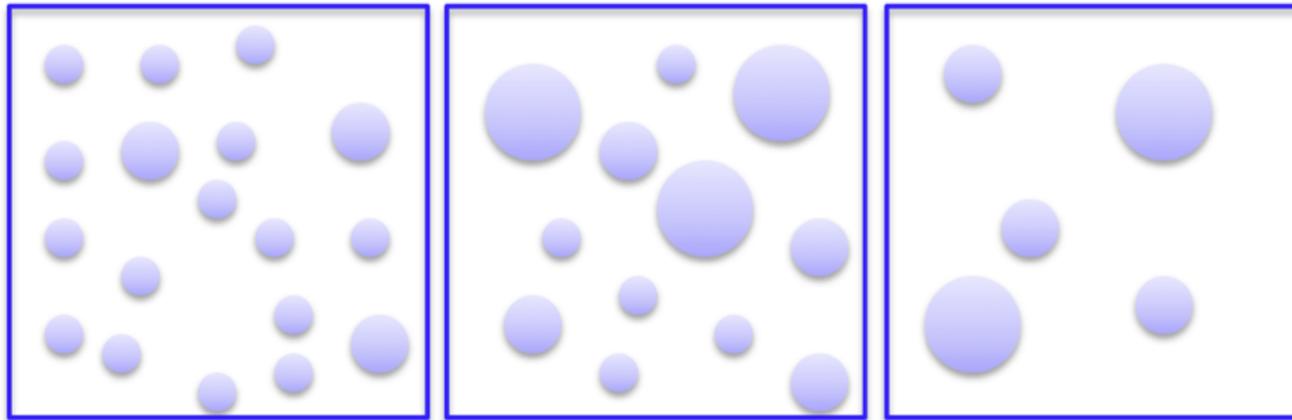


Loi de constance des angles entre faces cristallines



### 3. Mûrissement d'Ostwald

- ✓ évolution de la distribution de taille des particules solides une fois le seuil de saturation atteint
- ✓ disparition progressive des petits grains et l'augmentation de taille des gros grains au cours du temps
- ✓ moins coûteux en termes d'énergie de surface d'avoir une seule grosse particule que deux petites



# 4. Diagramme TTT

Vitesse nécessaire pour refroidir un liquide en évitant une cristallisation  
⇒ Diagramme TTT - Température-temps-taux de transformation

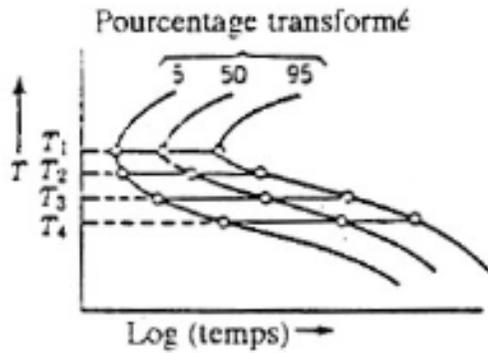
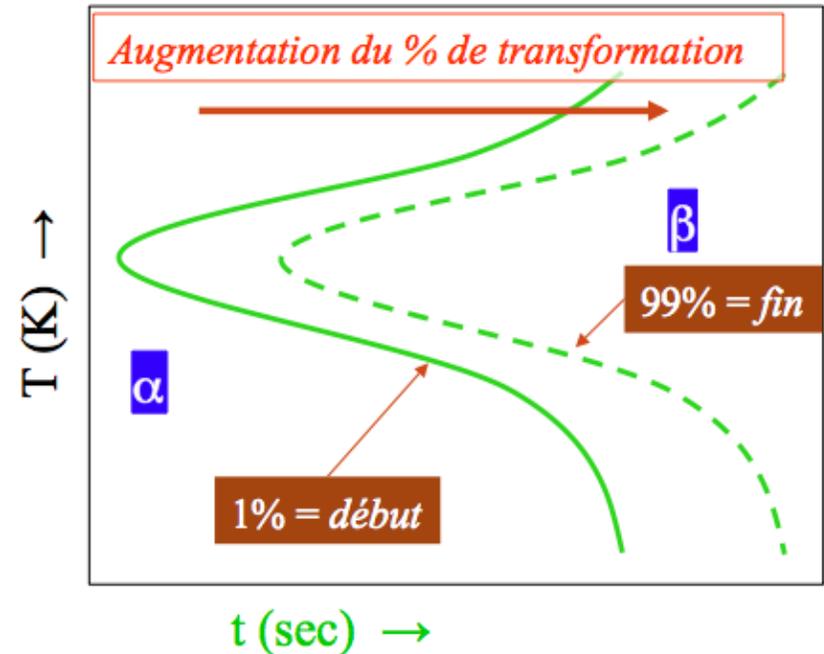
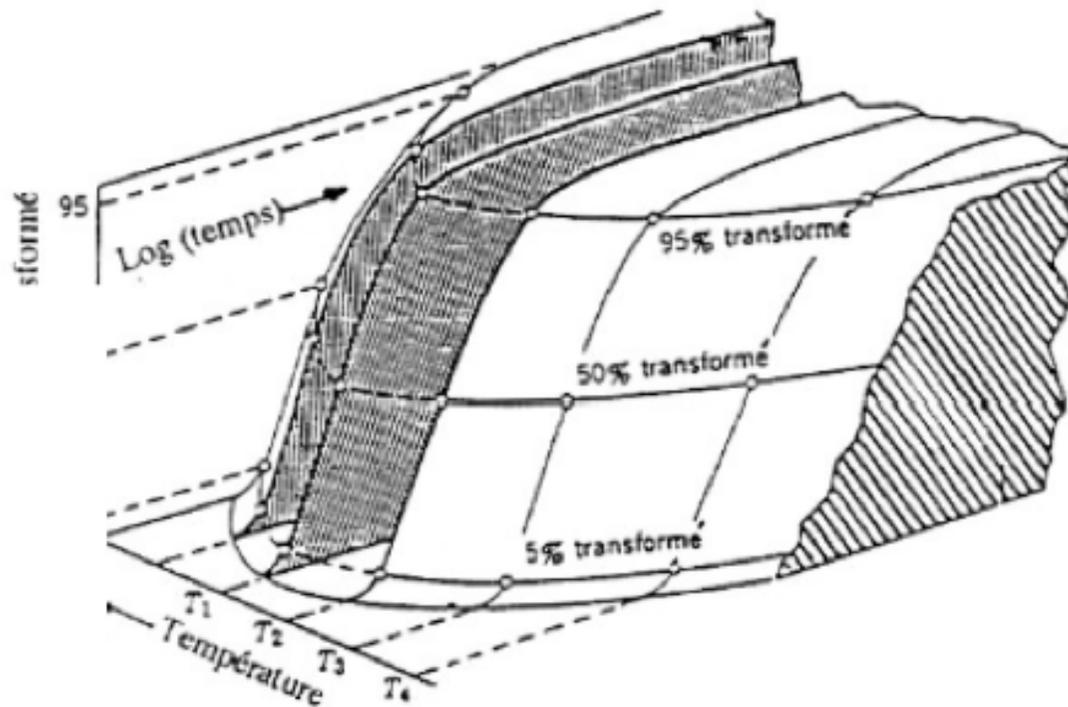
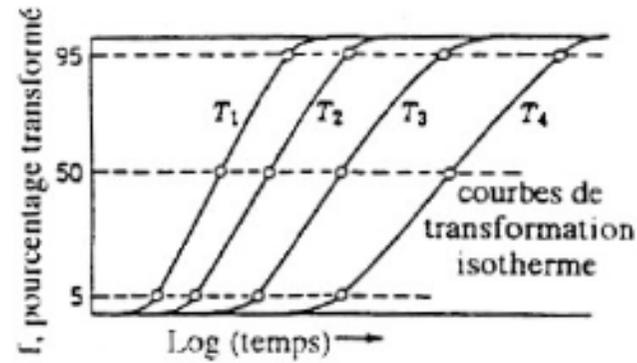


diagramme TTT



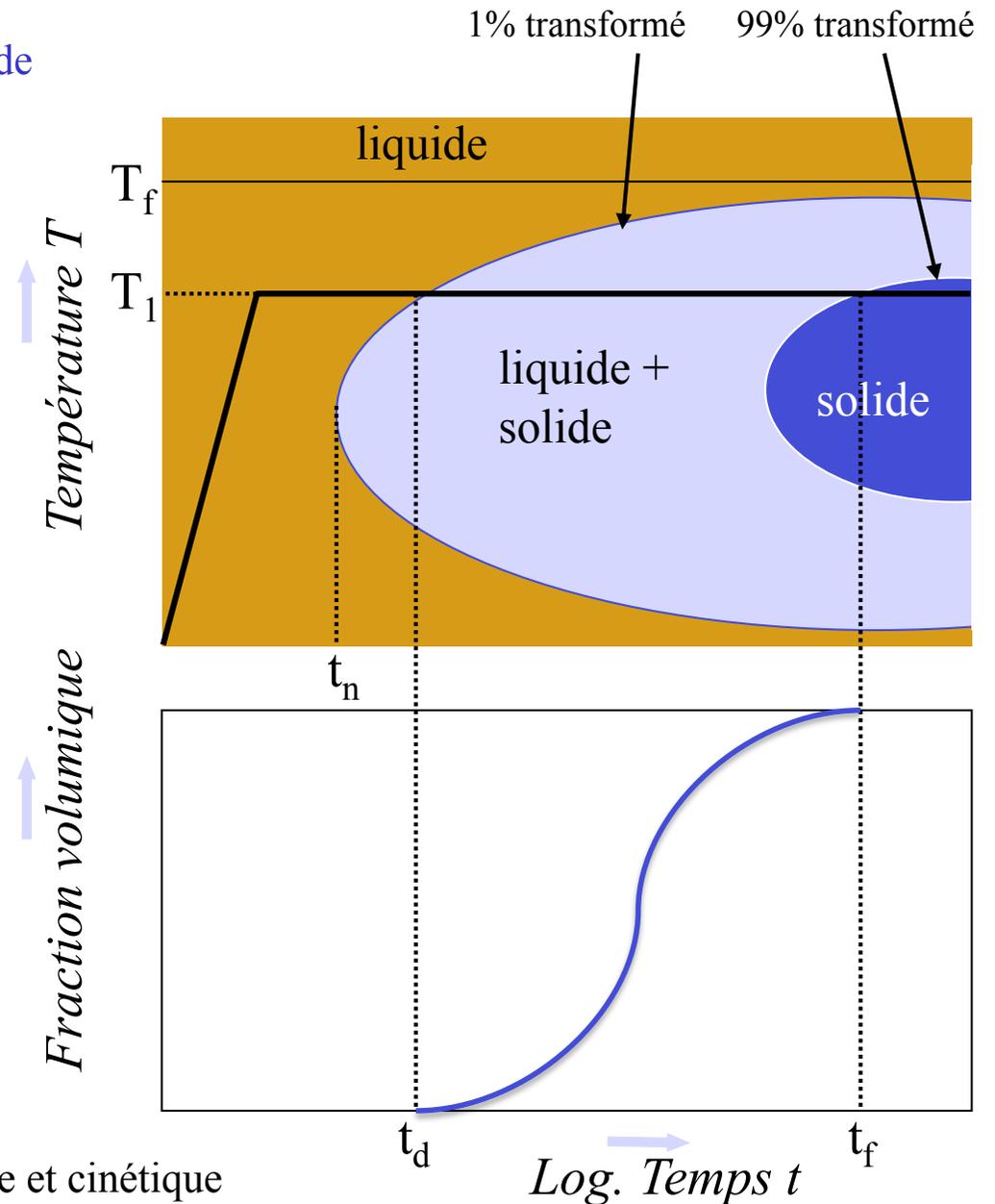
# Diagramme TTT - Température-temps-taux de transformation

Donne le temps nécessaire pour atteindre un taux de transformation déterminé à T donnée (ou pour le sous-refroidissement  $T_f - T$ )

Taux de conversion de 1 à 99% obtenue de  $t_d$  à  $t_f$

$t_n$  lié à la germination

Courbes TTT tracée pour une certaine fraction cristallisée



Forme vient de la balance entre thermodynamique et cinétique

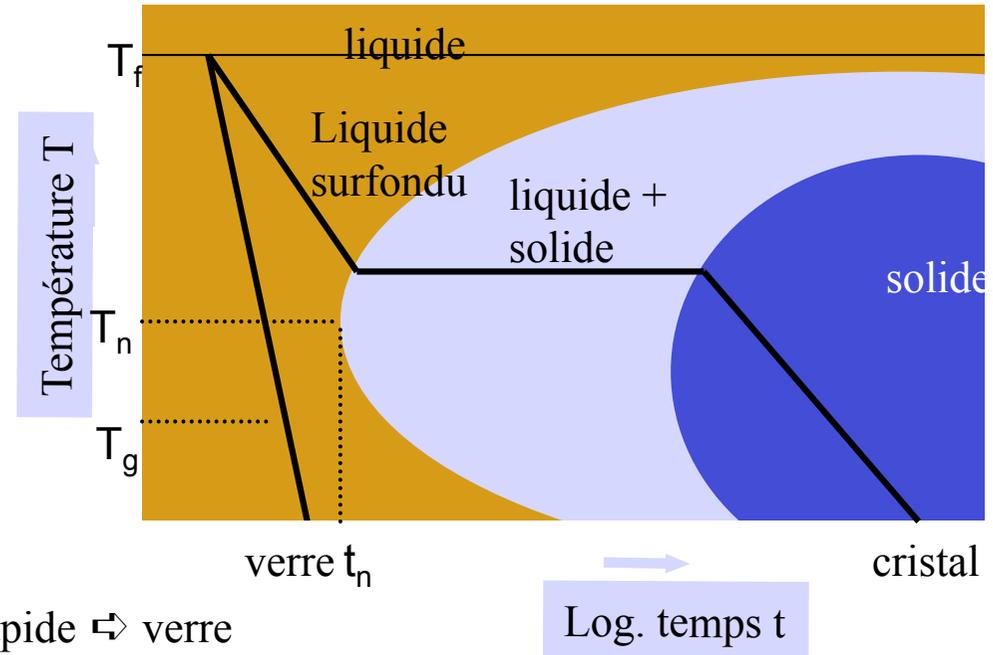
## Diagramme TTT - Température-temps-taux de transformation

$$\left. \frac{dT}{dt} \right)_l = \frac{T_f - T_n}{t_n}$$

Vitesse critique de refroidissement

$$R_C = \frac{T_f - T_n}{t_n}$$

d'autant plus grande que  $T_f$  est élevée



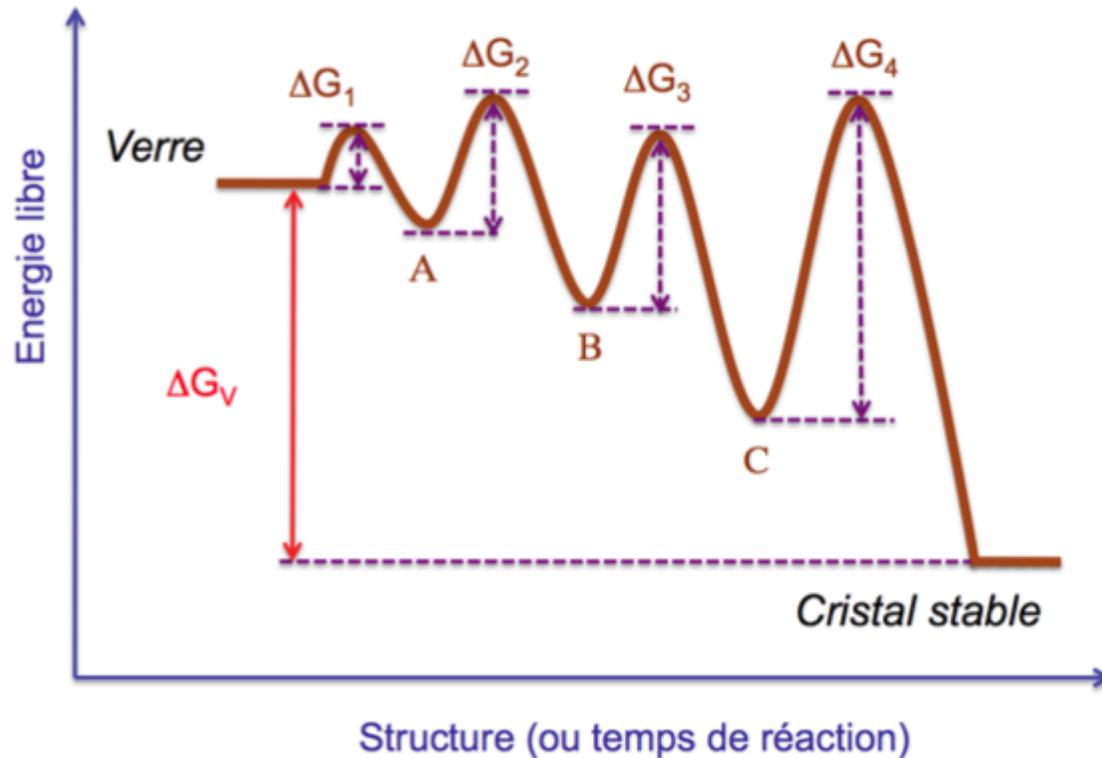
$$\frac{dT}{dt} > \frac{T_f - T_n}{t_n}$$

Refroidissement rapide  $\Leftrightarrow$  verre

$$\frac{dT}{dt} < \frac{T_f - T_n}{t_n}$$

Refroidissement lent  $\Leftrightarrow$  état cristallin

## 5. Loi d'Ostwald



Ostwald in 1897

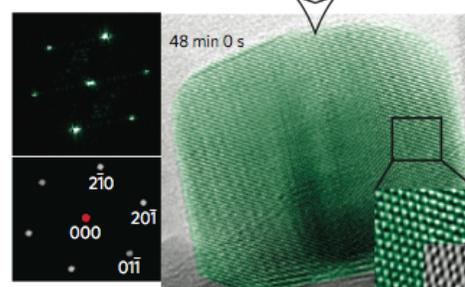
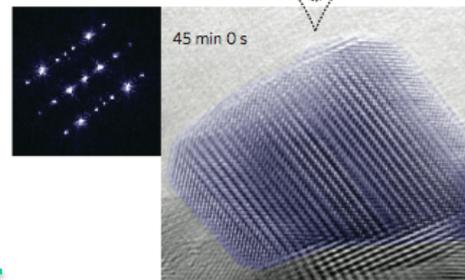
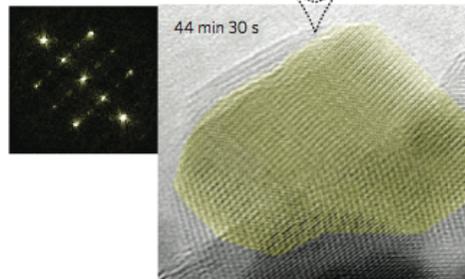
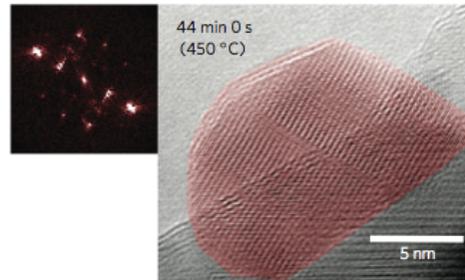


“...in the course of transformation of an unstable (or metastable) state into a stable one the system **does not go directly to the most stable conformation** (corresponding to the modification with the lowest free energy) but **prefers to reach intermediate stages** (corresponding to other metastable modifications) having the closest free energy to the initial state”

# Croissance in situ

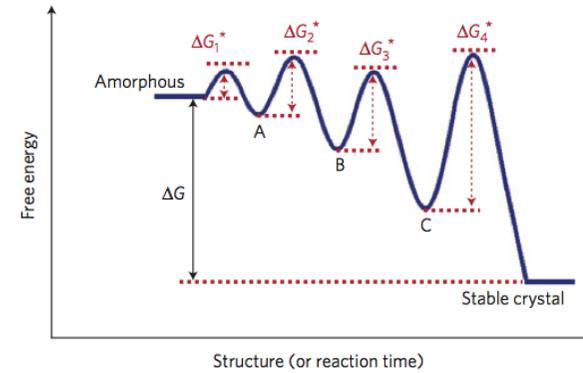
Microscopie électronique haute résolution à haute température

Amorphe  $\text{LiFePO}_4$  à  $450^\circ\text{C}$



Etats cristallins métastable transitoires

Structure olivine : forme cristalline stable



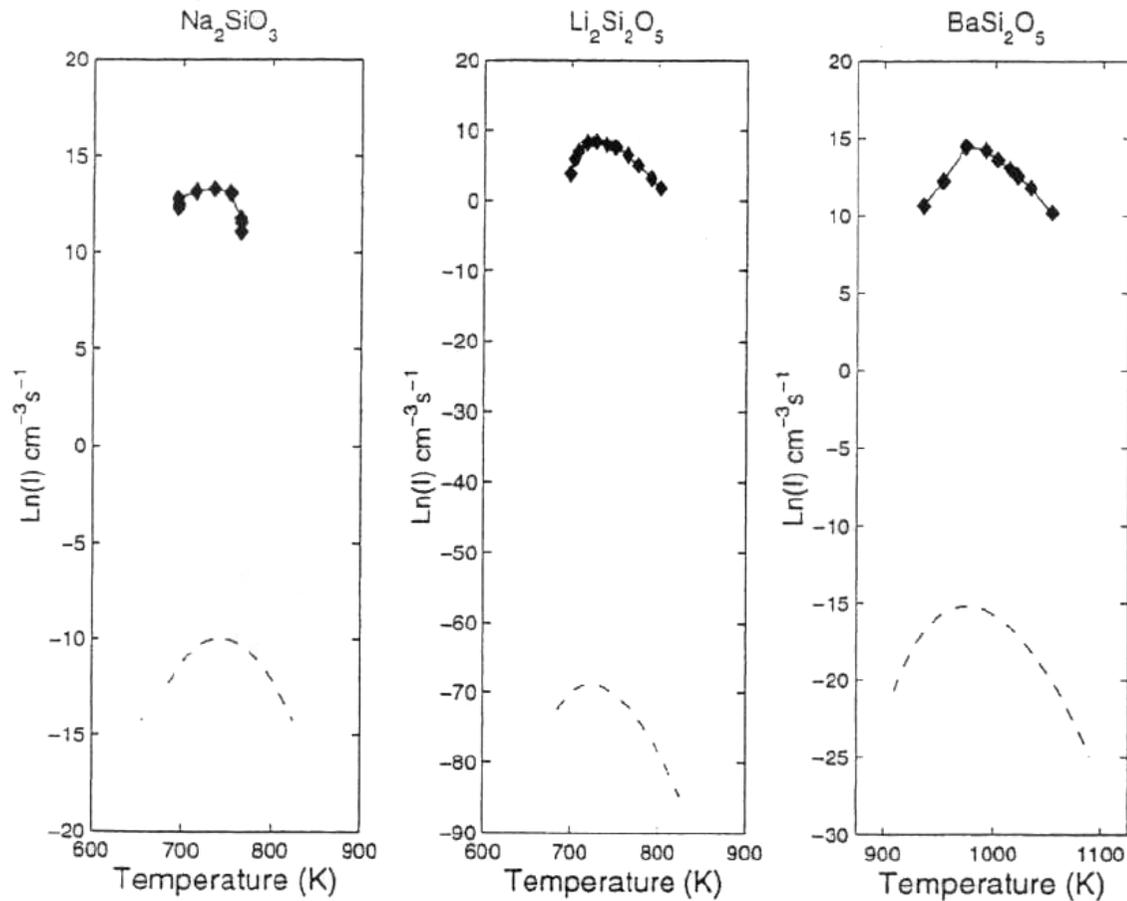
⇒ Confirme que les premières phases cristallines ne sont pas la phase la plus stable

⇒ Détermination des structures des phases intermédiaires

⇒ Cristal avec la plus faible barrière d'énergie cristallise en premier, puis se transforme avec la structure ayant la plus faible différence d'énergie

## 6. Théorie et expérience

Ecarts entre les vitesses de nucléation observées et prédites



exp

Théorie de la nucléation décrit bien l'expérience mais n'est pas prédictive !

théorie

*Sen & Mukerji, JNCS 246(1999)229*

Qu'est ce qui ne va pas ?

# CNT : les grandes hypothèses

Hypothèse thermodynamique : approximation capillaire

✓ Quelque soit sa taille le germe peut être décrit avec les variables macroscopiques (mêmes propriétés, même structure et même composition)

✓ formation d'un germe sphérique de rayon  $r$  avec un interface d'épaisseur nulle  $\Leftrightarrow$  minimise l'énergie de surface

✓ propriétés des agrégats sont supposées constantes et égales aux valeurs macroscopiques  
 $\Leftrightarrow$  affecte l'énergie de formation du germe (variation d'énergie libre), la tension superficielle

Hypothèse cinétique :  $D$  peut être remplacé par la viscosité

$$D \propto \frac{1}{\eta}$$

$\Leftrightarrow$  cette relation est souvent incorrect

relation Stokes-Einstein :  $D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta}$