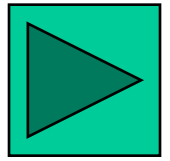




Les étapes de la cristallisation (plan)



5.1 La nucléation

5.1.1 Mécanisme de la nucléation primaire

5.1.2 Mécanisme de la nucléation secondaire

5.2 La croissance

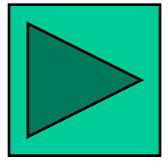
5.2.1 Les sites de croissance

5.2.2 Dislocation vis

5.2.3 Nucléation bidimensionnelle et étalement de couche



Les étapes de la cristallisation (1/5)



➤ Un cristal naît puis grandit. Il y a donc deux étapes dans la cristallisation : 1- La **nucléation** ; 2- La **croissance**.

5.1 La nucléation

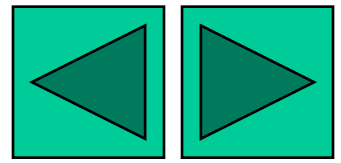
➤ Lorsqu'une solution atteint un **degré de sursaturation** excédant la **sursaturation limite**, elle produit un nombre très élevé de cristaux très fins, les **nuclei**. Ce phénomène d'apparition de la phase cristalline est appelé **nucléation primaire**.

➤ Mais de nouveaux cristaux peuvent aussi être formés dans une suspension contenant des cristaux au sein d'une **solution sursaturée**, même si les conditions de sursaturation ne permettent pas une production spontanée de **nuclei**. Ce processus de formation de cristaux est appelé **nucléation secondaire**.

➤ Ainsi, on est amené à distinguer deux types de **nucléation** selon que les cristaux sont directement issus de la **solution mère** (la **nucléation primaire**) ou qu'ils proviennent des cristaux déjà existant (la **nucléation secondaire**). (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (2/5)



5.1.1 Mécanisme de la nucléation primaire

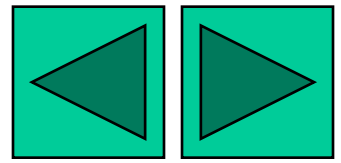
➤ Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard, certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est **sursaturée**. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'**agrégats** qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou **nucleus**. (**illustration**)

➤ Créer un **nucléus** implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume, ΔG_V , qui augmente avec la taille de l'**agrégat**. Mais, en même temps, le germe dont la surface augmente, tend à diminuer son énergie de surface, ΔG_S .

➤ La variation d'enthalpie libre de formation d'un **nucleus**, ΔG_N qui est la somme des deux grandeurs, ΔG_V et ΔG_S , passe par un maximum, ΔG_C . Tant que ΔG_N augmente le processus est réversible et les agrégats peuvent se défaire. Mais au-delà de ΔG_C , ΔG_N diminuant le processus est devenu irréversible, les agrégats se sont alors organisés en un réseau cristallin qui ne peut être détruit que par dissolution et qui va continuer à croître selon un autre mécanisme. ΔG_C constitue donc une barrière énergétique et ce n'est qu'au-delà de la taille critique, r_c , qu'un **agrégat** est stable et forme un **nucleus**. (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (3/5)



➤ Si l'on considère ce qui se passe dans le plan concentration-température, les **agrégats** se forment dans la **zone métastable** et se transforment en **nuclei** lorsque la **sursaturation** atteint sa valeur limite (ΔC_{lim}) c'est-à-dire quand le refroidissement atteint un **sousrefroidissement limite** (ΔT_{lim}). **(illustration)**

5.1.2 Mécanisme de la nucléation secondaire

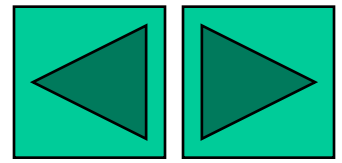
➤ La **nucléation secondaire** se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une **solution sursaturée** en contact avec des cristaux de soluté.

➤ Il s'agit d'un phénomène complexe regroupant de nombreux mécanismes de natures différentes. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

- La **nucléation secondaire** vraie correspond à la formation de **nuclei** sous l'effet des interactions entre les cristaux et la solution. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** apparente où les **cristaux d'ensemencement** sont eux-mêmes la source de **nuclei**. Ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des **germes**. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** de contact résulte des chocs des cristaux entre eux ou avec les parties solides du cristalliseur. **(illustration)**



5.2 La croissance

5.2.1 Les sites de croissance

➤ Les **unités de croissances** ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'**unité de croissance** et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés **sites d'intégration**. (**illustration**)

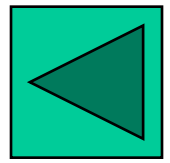
➤ Si une impureté vient occuper un **site de croissance**, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

5.2.2 Dislocation vis

➤ On observe sur les faces de certains cristaux des spirales circulaires ou tétraogonales qui révèlent l'existence de **dislocations vis**. Ce type de **dislocation** est un glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de **BURGERS**, \vec{L} . Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal.



Les étapes de la cristallisation (5/5)



➤ Au niveau de cette marche, les forces d'attraction sont importantes et l'énergie d'insertion d'une **unité de croissance** est minimisée. Les **unités de croissance** (atomes, ions ou molécules de soluté) sont d'abord adsorbées sur la surface du cristal, puis migrent jusqu'à une marche créée par une **dislocation vis**. Elles rejoignent alors un **site d'intégration** au réseau cristallin. La marche peut ainsi se déplacer selon un mouvement hélicoïdal. **(illustration)**

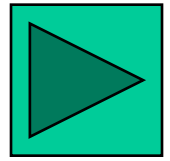
5.2.3 Nucléation bidimensionnelle et étalement de couche

➤ Dans ce modèle, les faces cristallines se développent par la formation de **nuclei**, dit **nuclei** bidimensionnels, sur les faces elles-mêmes puis par étalement de couches à partir des **nuclei** par le même mécanisme que pour une **dislocation vis**. Un **nucleus** bidimensionnel pouvant apparaître sur une couche en cours d'étalement, plusieurs couches superposées peuvent se développer simultanément. **(illustration)**

➤ Ce mécanisme ne peut survenir qu'à de très forte **sursaturation** car, comme dans le cas de la **nucléation primaire**, il implique l'existence d'une valeur critique de la **sursaturation**, au-dessous de laquelle la croissance est quasiment nulle.



Les étapes de la cristallisation (1/5)



➤ Un cristal naît puis grandit. Il y a donc deux étapes dans la cristallisation : 1- La **nucléation** ; 2- La **croissance**.

5.1 La nucléation

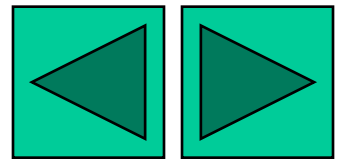
➤ Lorsqu'une solution atteint un **degré de sursaturation** excédant la **sursaturation limite**, elle produit un nombre très élevé de cristaux très fins, les **nuclei**. Ce phénomène d'apparition de la phase cristalline est appelé **nucléation primaire**.

➤ Mais de nouveaux cristaux peuvent aussi être formés dans une suspension contenant des cristaux au sein d'une **solution sursaturée**, même si les conditions de sursaturation ne permettent pas une production spontanée de **nuclei**. Ce processus de formation de cristaux est appelé **nucléation secondaire**.

➤ Ainsi, on est amené à distinguer deux types de **nucléation** selon que les cristaux sont directement issus de la **solution mère** (la **nucléation primaire**) ou qu'ils proviennent des cristaux déjà existant (la **nucléation secondaire**). (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (2/5)



5.1.1 Mécanisme de la nucléation primaire

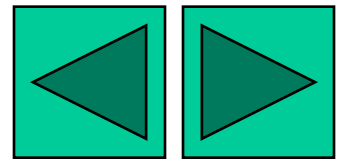
➤ Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard, certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est **sursaturée**. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'**agrégats** qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou **nucleus**. (**illustration**)

➤ Créer un **nucléus** implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume, ΔG_V , qui augmente avec la taille de l'**agrégat**. Mais, en même temps, le germe dont la surface augmente, tend à diminuer son énergie de surface, ΔG_S .

➤ La variation d'enthalpie libre de formation d'un **nucleus**, ΔG_N qui est la somme des deux grandeurs, ΔG_V et ΔG_S , passe par un maximum, ΔG_C . Tant que ΔG_N augmente le processus est réversible et les agrégats peuvent se défaire. Mais au-delà de ΔG_C , ΔG_N diminuant le processus est devenu irréversible, les agrégats se sont alors organisés en un réseau cristallin qui ne peut être détruit que par dissolution et qui va continuer à croître selon un autre mécanisme. ΔG_C constitue donc une barrière énergétique et ce n'est qu'au-delà de la taille critique, r_c , qu'un **agrégat** est stable et forme un **nucleus**. (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (3/5)



➤ Si l'on considère ce qui se passe dans le plan concentration-température, les **agrégats** se forment dans la **zone métastable** et se transforment en **nuclei** lorsque la **sursaturation** atteint sa valeur limite (ΔC_{lim}) c'est-à-dire quand le refroidissement atteint un **sousrefroidissement limite** (ΔT_{lim}). **(illustration)**

5.1.2 Mécanisme de la nucléation secondaire

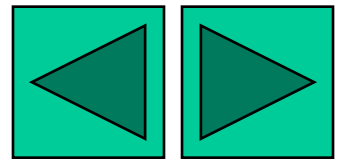
➤ La **nucléation secondaire** se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une **solution sursaturée** en contact avec des cristaux de soluté.

➤ Il s'agit d'un phénomène complexe regroupant de nombreux mécanismes de natures différentes. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

- La **nucléation secondaire** vraie correspond à la formation de **nuclei** sous l'effet des interactions entre les cristaux et la solution. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** apparente où les **cristaux d'ensemencement** sont eux-mêmes la source de **nuclei**. Ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des **germes**. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** de contact résulte des chocs des cristaux entre eux ou avec les parties solides du cristalliseur. **(illustration)**



5.2 La croissance

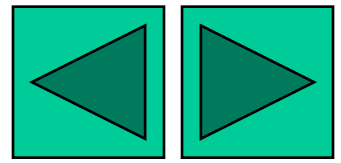
5.2.1 Les sites de croissance

➤ Les **unités de croissances** ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'**unité de croissance** et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés **sites d'intégration**. (**illustration**)

➤ Si une impureté vient occuper un **site de croissance**, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

5.2.2 Dislocation vis

➤ On observe sur les faces de certains cristaux des spirales circulaires ou tétraogonales qui révèlent l'existence de **dislocations vis**. Ce type de **dislocation** est un glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de **BURGERS**, \vec{L} . Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal.



5.2 La croissance

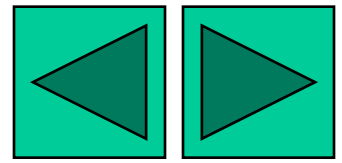
5.2.1 Les sites de croissance

➤ Les **unités de croissances** ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'**unité de croissance** et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés **sites d'intégration**. (**illustration**)

➤ Si une impureté vient occuper un **site de croissance**, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

5.2.2 Dislocation vis

➤ On observe sur les faces de certains cristaux des spirales circulaires ou tétraogonales qui révèlent l'existence de **dislocations vis**. Ce type de **dislocation** est un glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de **BURGERS**, \vec{L} . Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal.



5.2 La croissance

5.2.1 Les sites de croissance

➤ Les **unités de croissances** ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'**unité de croissance** et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés **sites d'intégration**. (**illustration**)

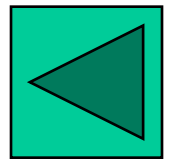
➤ Si une impureté vient occuper un **site de croissance**, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

5.2.2 Dislocation vis

➤ On observe sur les faces de certains cristaux des spirales circulaires ou tétraogonales qui révèlent l'existence de **dislocations vis**. Ce type de **dislocation** est un glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de **BURGERS**, \vec{L} . Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal.



Les étapes de la cristallisation (5/5)



➤ Au niveau de cette marche, les forces d'attraction sont importantes et l'énergie d'insertion d'une **unité de croissance** est minimisée. Les **unités de croissance** (atomes, ions ou molécules de soluté) sont d'abord adsorbées sur la surface du cristal, puis migrent jusqu'à une marche créée par une **dislocation vis**. Elles rejoignent alors un **site d'intégration** au réseau cristallin. La marche peut ainsi se déplacer selon un mouvement hélicoïdal. **(illustration)**

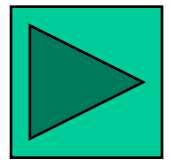
5.2.3 Nucléation bidimensionnelle et étalement de couche

➤ Dans ce modèle, les faces cristallines se développent par la formation de **nuclei**, dit **nuclei** bidimensionnels, sur les faces elles-mêmes puis par étalement de couches à partir des **nuclei** par le même mécanisme que pour une **dislocation vis**. Un **nucleus** bidimensionnel pouvant apparaître sur une couche en cours d'étalement, plusieurs couches superposées peuvent se développer simultanément. **(illustration)**

➤ Ce mécanisme ne peut survenir qu'à de très forte **sursaturation** car, comme dans le cas de la **nucléation primaire**, il implique l'existence d'une valeur critique de la **sursaturation**, au-dessous de laquelle la croissance est quasiment nulle.



Les étapes de la cristallisation (1/5)



➤ Un cristal naît puis grandit. Il y a donc deux étapes dans la cristallisation : 1- La **nucléation** ; 2- La **croissance**.

5.1 La nucléation

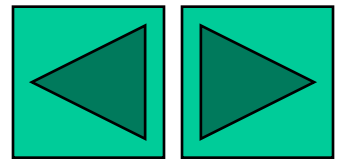
➤ Lorsqu'une solution atteint un **degré de sursaturation** excédant la **sursaturation limite**, elle produit un nombre très élevé de cristaux très fins, les **nuclei**. Ce phénomène d'apparition de la phase cristalline est appelé **nucléation primaire**.

➤ Mais de nouveaux cristaux peuvent aussi être formés dans une suspension contenant des cristaux au sein d'une **solution sursaturée**, même si les conditions de sursaturation ne permettent pas une production spontanée de **nuclei**. Ce processus de formation de cristaux est appelé **nucléation secondaire**.

➤ Ainsi, on est amené à distinguer deux types de **nucléation** selon que les cristaux sont directement issus de la **solution mère** (la **nucléation primaire**) ou qu'ils proviennent des cristaux déjà existant (la **nucléation secondaire**). (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (2/5)



5.1.1 Mécanisme de la nucléation primaire

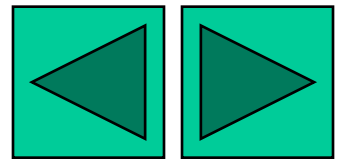
➤ Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard, certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est **sursaturée**. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'**agrégats** qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou **nucleus**. (**illustration**)

➤ Créer un **nucléus** implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume, ΔG_V , qui augmente avec la taille de l'**agrégat**. Mais, en même temps, le germe dont la surface augmente, tend à diminuer son énergie de surface, ΔG_S .

➤ La variation d'enthalpie libre de formation d'un **nucleus**, ΔG_N qui est la somme des deux grandeurs, ΔG_V et ΔG_S , passe par un maximum, ΔG_C . Tant que ΔG_N augmente le processus est réversible et les agrégats peuvent se défaire. Mais au-delà de ΔG_C , ΔG_N diminuant le processus est devenu irréversible, les agrégats se sont alors organisés en un réseau cristallin qui ne peut être détruit que par dissolution et qui va continuer à croître selon un autre mécanisme. ΔG_C constitue donc une barrière énergétique et ce n'est qu'au-delà de la taille critique, r_c , qu'un **agrégat** est stable et forme un **nucleus**. (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (3/5)



➤ Si l'on considère ce qui se passe dans le plan concentration-température, les **agrégats** se forment dans la **zone métastable** et se transforment en **nuclei** lorsque la **sursaturation** atteint sa valeur limite (ΔC_{lim}) c'est-à-dire quand le refroidissement atteint un **sousrefroidissement limite** (ΔT_{lim}). **(illustration)**

5.1.2 Mécanisme de la nucléation secondaire

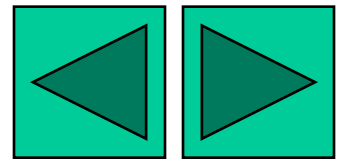
➤ La **nucléation secondaire** se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une **solution sursaturée** en contact avec des cristaux de soluté.

➤ Il s'agit d'un phénomène complexe regroupant de nombreux mécanismes de natures différentes. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

- La **nucléation secondaire** vraie correspond à la formation de **nuclei** sous l'effet des interactions entre les cristaux et la solution. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** apparente où les **cristaux d'ensemencement** sont eux-mêmes la source de **nuclei**. Ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des **germes**. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** de contact résulte des chocs des cristaux entre eux ou avec les parties solides du cristalliseur. **(illustration)**



5.2 La croissance

5.2.1 Les sites de croissance

➤ Les **unités de croissances** ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'**unité de croissance** et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés **sites d'intégration**. (**illustration**)

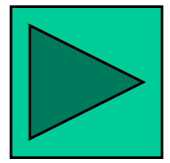
➤ Si une impureté vient occuper un **site de croissance**, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

5.2.2 Dislocation vis

➤ On observe sur les faces de certains cristaux des spirales circulaires ou tétraogonales qui révèlent l'existence de **dislocations vis**. Ce type de **dislocation** est un glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de **BURGERS**, \vec{L} . Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal.



Les étapes de la cristallisation (1/5)



➤ Un cristal naît puis grandit. Il y a donc deux étapes dans la cristallisation : 1- La **nucléation** ; 2- La **croissance**.

5.1 La nucléation

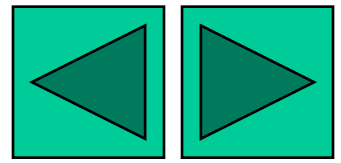
➤ Lorsqu'une solution atteint un **degré de sursaturation** excédant la **sursaturation limite**, elle produit un nombre très élevé de cristaux très fins, les **nuclei**. Ce phénomène d'apparition de la phase cristalline est appelé **nucléation primaire**.

➤ Mais de nouveaux cristaux peuvent aussi être formés dans une suspension contenant des cristaux au sein d'une **solution sursaturée**, même si les conditions de sursaturation ne permettent pas une production spontanée de **nuclei**. Ce processus de formation de cristaux est appelé **nucléation secondaire**.

➤ Ainsi, on est amené à distinguer deux types de **nucléation** selon que les cristaux sont directement issus de la **solution mère** (la **nucléation primaire**) ou qu'ils proviennent des cristaux déjà existant (la **nucléation secondaire**). (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (2/5)



5.1.1 Mécanisme de la nucléation primaire

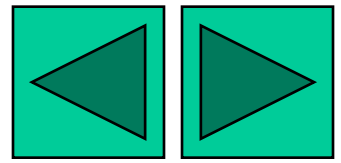
➤ Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard, certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est **sursaturée**. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'**agrégats** qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou **nucleus**. (**illustration**)

➤ Créer un **nucléus** implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume, ΔG_V , qui augmente avec la taille de l'**agrégat**. Mais, en même temps, le germe dont la surface augmente, tend à diminuer son énergie de surface, ΔG_S .

➤ La variation d'enthalpie libre de formation d'un **nucleus**, ΔG_N qui est la somme des deux grandeurs, ΔG_V et ΔG_S , passe par un maximum, ΔG_C . Tant que ΔG_N augmente le processus est réversible et les agrégats peuvent se défaire. Mais au-delà de ΔG_C , ΔG_N diminuant le processus est devenu irréversible, les agrégats se sont alors organisés en un réseau cristallin qui ne peut être détruit que par dissolution et qui va continuer à croître selon un autre mécanisme. ΔG_C constitue donc une barrière énergétique et ce n'est qu'au-delà de la taille critique, r_c , qu'un **agrégat** est stable et forme un **nucleus**. (**illustration**)



Les étapes de la cristallisation (3/5)



➤ Si l'on considère ce qui se passe dans le plan concentration-température, les **agrégats** se forment dans la **zone métastable** et se transforment en **nuclei** lorsque la **sursaturation** atteint sa valeur limite (ΔC_{lim}) c'est-à-dire quand le refroidissement atteint un **sousrefroidissement limite** (ΔT_{lim}). **(illustration)**

5.1.2 Mécanisme de la nucléation secondaire

➤ La **nucléation secondaire** se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une **solution sursaturée** en contact avec des cristaux de soluté.

➤ Il s'agit d'un phénomène complexe regroupant de nombreux mécanismes de natures différentes. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

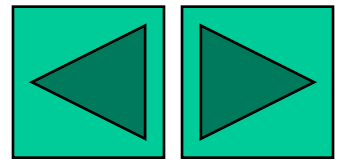
- La **nucléation secondaire** vraie correspond à la formation de **nuclei** sous l'effet des interactions entre les cristaux et la solution. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** apparente où les **cristaux d'ensemencement** sont eux-mêmes la source de **nuclei**. Ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des **germes**. **(illustration)**

- La **nucléation secondaire** de contact résulte des chocs des cristaux entre eux ou avec les parties solides du cristalliseur. **(illustration)**



Les étapes de la cristallisation (4/5)



5.2 La croissance

5.2.1 *Les sites de croissance*

➤ Les **unités de croissances** ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'**unité de croissance** et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés **sites d'intégration**. (**illustration**)

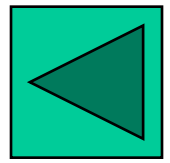
➤ Si une impureté vient occuper un **site de croissance**, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

5.2.2 *Dislocation vis*

➤ On observe sur les faces de certains cristaux des spirales circulaires ou tétraogonales qui révèlent l'existence de **dislocations vis**. Ce type de **dislocation** est un glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de **BURGERS**, \vec{L} . Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal.



Les étapes de la cristallisation (5/5)



➤ Au niveau de cette marche, les forces d'attraction sont importantes et l'énergie d'insertion d'une **unité de croissance** est minimisée. Les **unités de croissance** (atomes, ions ou molécules de soluté) sont d'abord adsorbées sur la surface du cristal, puis migrent jusqu'à une marche créée par une **dislocation vis**. Elles rejoignent alors un **site d'intégration** au réseau cristallin. La marche peut ainsi se déplacer selon un mouvement hélicoïdal. **(illustration)**

5.2.3 Nucléation bidimensionnelle et étalement de couche

➤ Dans ce modèle, les faces cristallines se développent par la formation de **nuclei**, dit **nuclei** bidimensionnels, sur les faces elles-mêmes puis par étalement de couches à partir des **nuclei** par le même mécanisme que pour une **dislocation vis**. Un **nucleus** bidimensionnel pouvant apparaître sur une couche en cours d'étalement, plusieurs couches superposées peuvent se développer simultanément. **(illustration)**

➤ Ce mécanisme ne peut survenir qu'à de très forte **sursaturation** car, comme dans le cas de la **nucléation primaire**, il implique l'existence d'une valeur critique de la **sursaturation**, au-dessous de laquelle la croissance est quasiment nulle.



Définitions (1/2)

- **Agrégat** : Association libre d'éléments de soluté (atomes, ions, molécules...).
- **Cristaux d'ensemencement** : Cristaux ajoutés à une solution sursaturée pour les faire grandir.
- **Croissance** : Phase d'augmentation de la taille des cristaux.
- **Degré de sursaturation** : Rapport de la sursaturation absolue sur la solubilité.
- **Dislocations** : Défaut cristallin affectant les plans réticulaires.
- **Dislocations vis** : Glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de BURGERS, \otimes .
- **Germe** : Voir cristaux d'ensemencement.
- **Nucléation** : Phase d'apparition de cristaux.
- **Nucléation primaire** : Apparition des cristaux directement à partir de la solution sans aucun support (ex-nihilo).
- **Nucléation secondaire** : Apparition des cristaux à partir de cristaux déjà existant.
- **Nucleus (i)** : Cristal à sa naissance.
- **Sousrefroidissement** : Différence entre la température de la solution et sa température de saturation.



Définitions (2/2)

- **Site d'intégration** : Point de la surface cristalline où les unités de croissance peuvent s'insérer lors de la croissance cristalline.
- **Solubilité** : La solubilité d'un soluté A dans un solvant S est la concentration maximale de A que l'on peut obtenir dans la solution, par dissolution de A dans S à une température T donnée.
- **Solution mère** : Solution à partir de laquelle se forment les cristaux.
- **Solution sursaturée** : Une solution dont la concentration est supérieure à la solubilité, est dite sursaturée.
- **Sousrefroidissement limite**: Sousrefroidissement à la nucléation primaire.
- **Sursaturation absolue** : Ecart entre la concentration et la solubilité.
- **Sursaturation limite** : Sursaturation à laquelle les cristaux apparaissent spontanément.
- **Température de saturation** : Température à laquelle une solution de concentration donnée est saturée.
- **Unité de croissance** : Eléments constituant le soluté (atomes, ions, molécules...).
- **Zone métastable** : Voir zone de sursaturation.
- **Zone de sursaturation** : Zone entre la courbe de solubilité et la courbe de sursaturation limite.

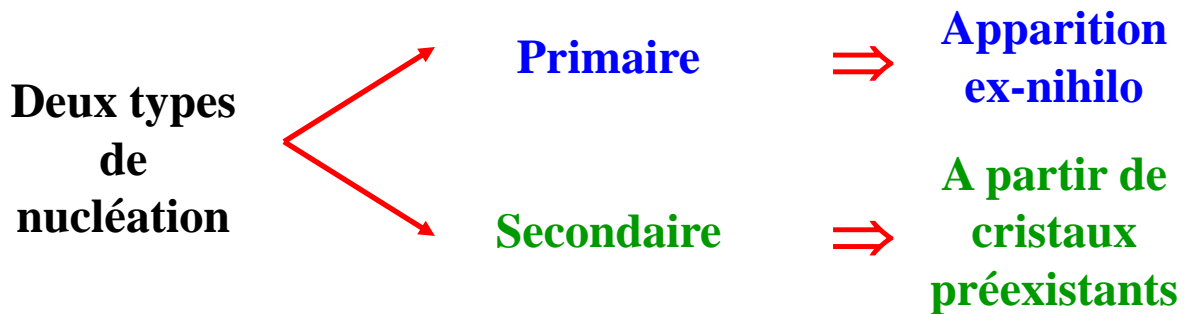


Deux types de nucléation (1/1)

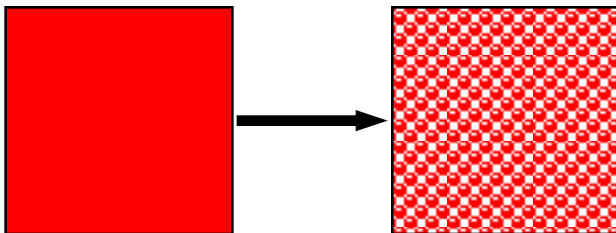
➤ On est amené à distinguer deux types de nucléation selon que les cristaux sont directement issus de la solution mère (la nucléation primaire) ou qu'ils proviennent des cristaux déjà existant (la nucléation secondaire).

Définitions

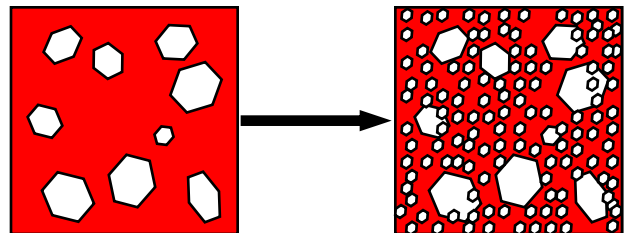
La **nucléation** = Phase d'**apparition** des cristaux



Nucléation primaire



Nucléation secondaire



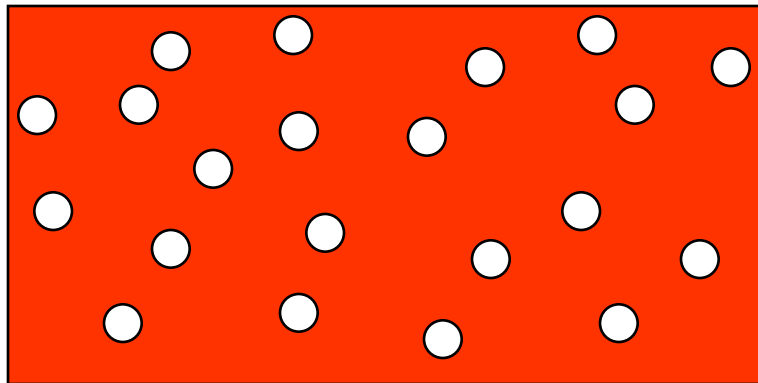


Mécanisme de la nucléation primaire (1/1)

➤ Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est sursaturée. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'agrégats qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou nucleus.

La nucléation primaire : mécanisme

Dans une solution saturée ou soussaturée, les éléments du soluté (atome, ions, molécules) se déplacent librement dans le solvant.



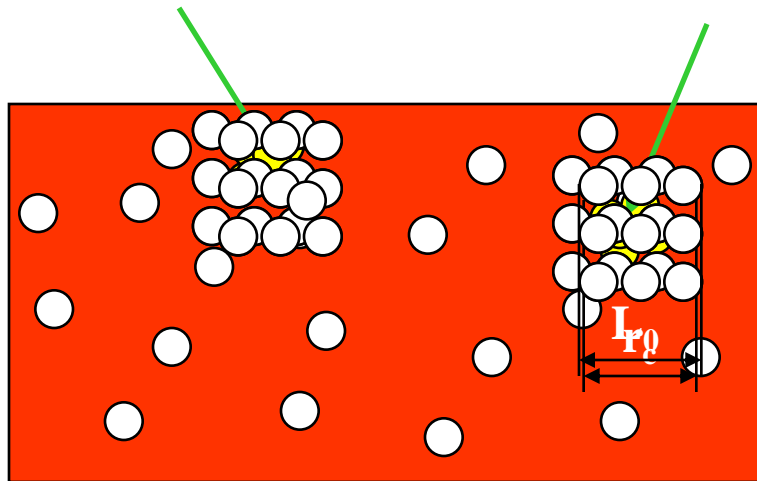


Mécanisme de la nucléation primaire (1/1)

➤ Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est sursaturée. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'agrégats qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou nucleus.

La nucléation primaire : mécanisme

A leur naissance, les nucléi ont un taille notée L_0 .

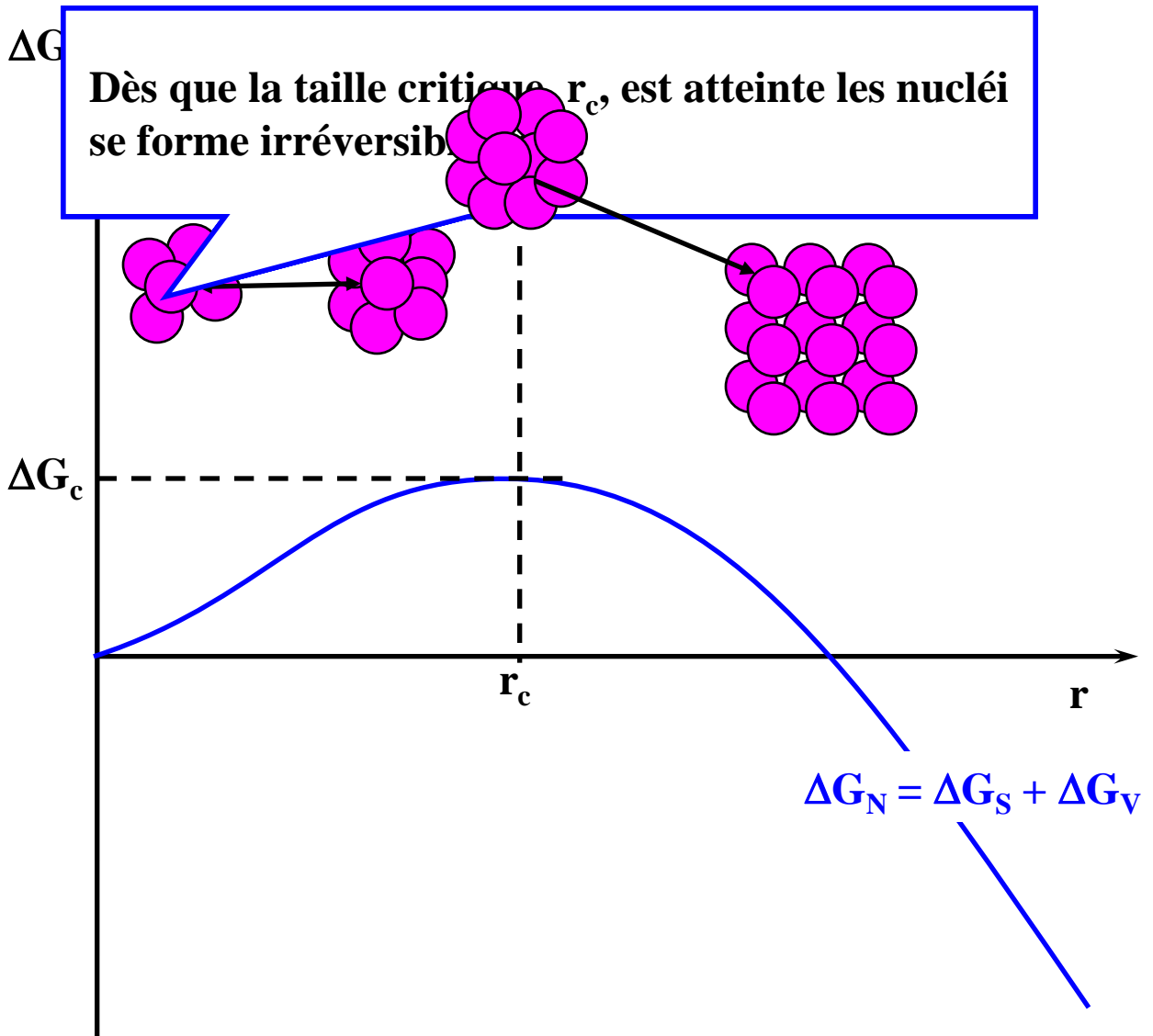




Mécanisme de la nucléation primaire (1/1)

- Créer un nucléus implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes.

La nucléation primaire : enthalpie libre



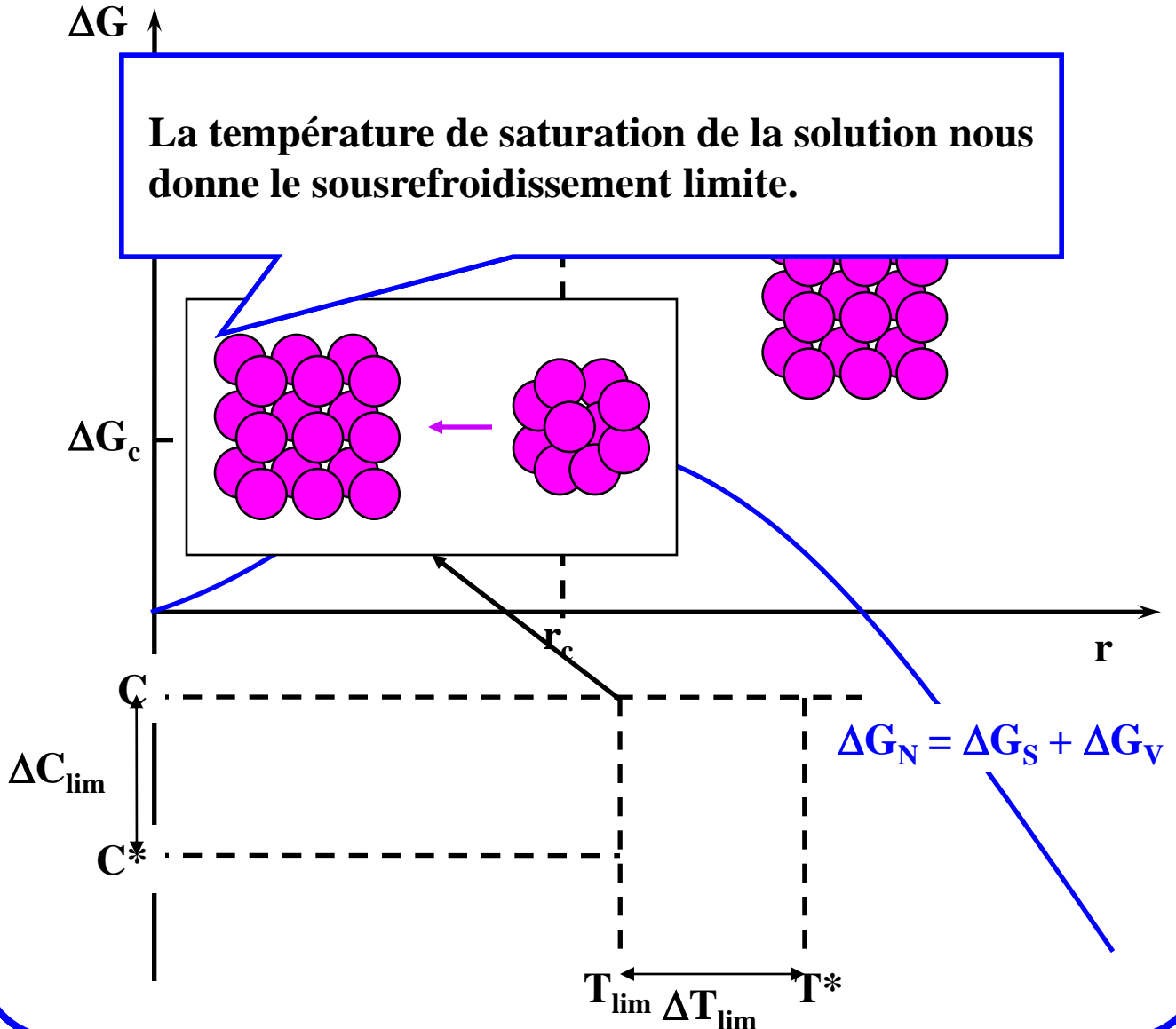
* $d(\Delta G_N)/dr_c < 0 \Rightarrow$ Phénomène irréversible \Rightarrow Nucléation



Mécanisme de la nucléation primaire (1/1)

➤ Si l'on considère ce qui se passe dans le plan concentration-température, les agrégats se forment dans la zone métastable et se transforment en nuclei lorsque la sursaturation atteint sa valeur limite (ΔC_{lim}) c'est-à-dire quand le refroidissement atteint un sousrefroidissement limite (ΔT_{lim}).

La nucléation primaire : enthalpie libre

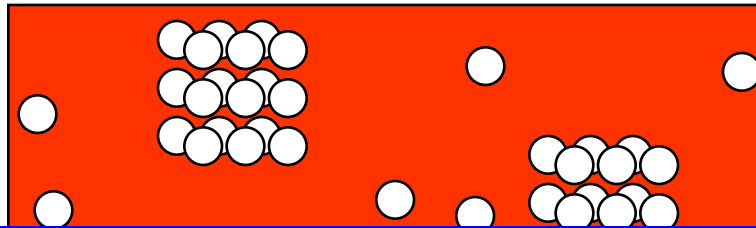




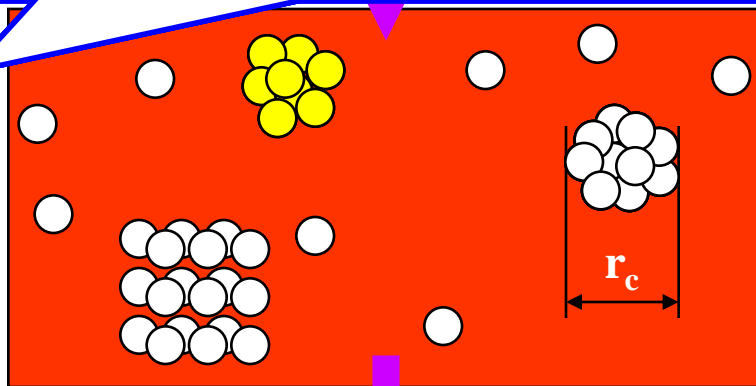
Mécanisme de la nucléation secondaire (1/1)

➤ La nucléation secondaire se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une solution sursaturée en contact avec des cristaux de soluté.

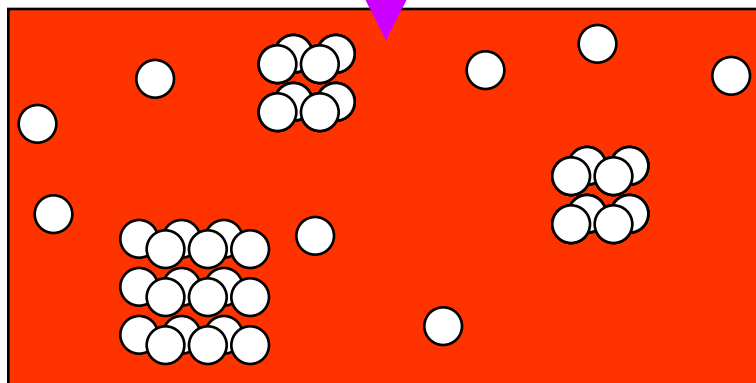
La nucléation secondaire vraie



Ceci se traduit par une taille critique pour la nucléation secondaire inférieure à celle obtenue dans une nucléation primaire.



Nucléation secondaire vraie



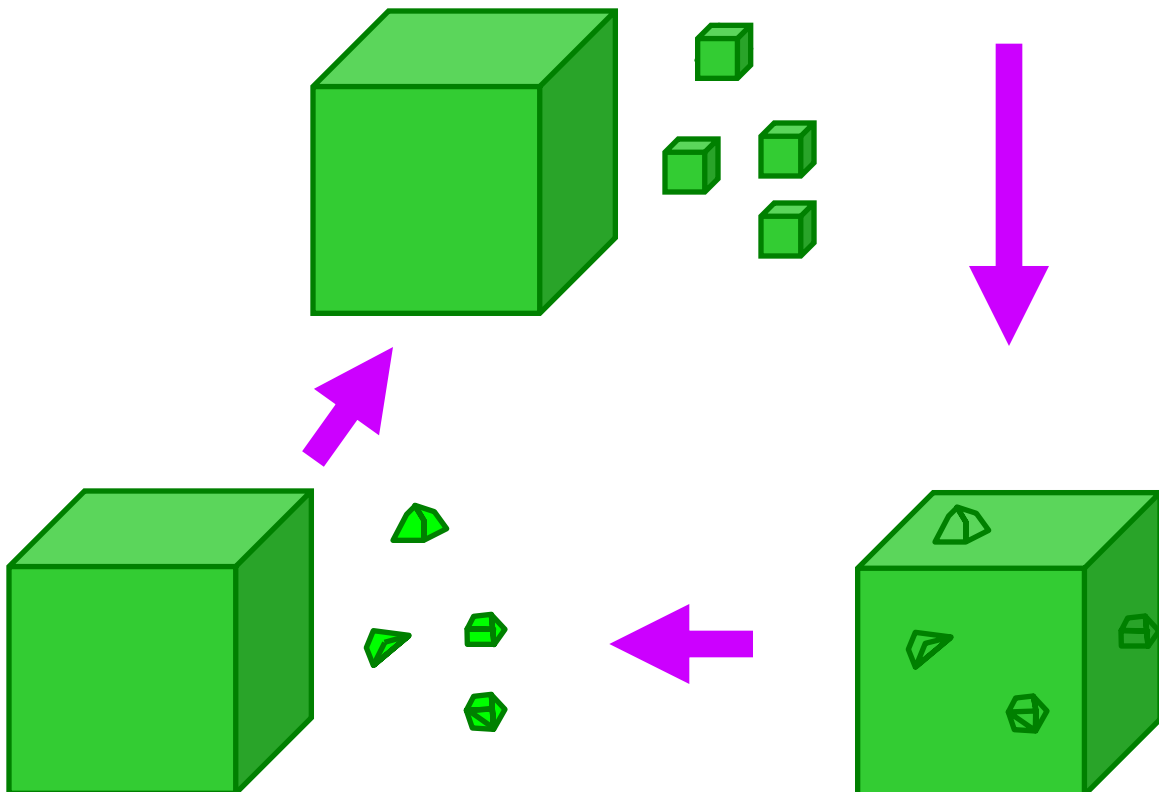


Mécanisme de la nucléation secondaire (1/1)

- La nucléation secondaire se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une solution sursaturée en contact avec des cristaux de soluté.

La nucléation secondaire apparente

Ces débris vont grandir à leur tour d'où nucléation secondaire apparente.



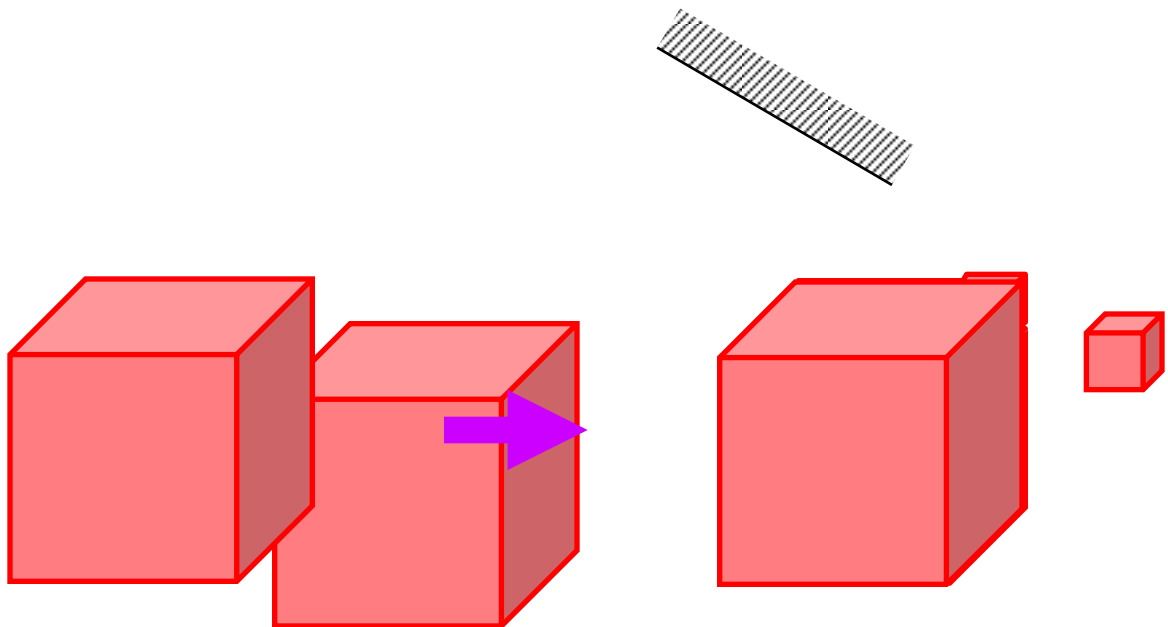


Mécanisme de la nucléation secondaire (1/1)

- La nucléation secondaire se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une solution sursaturée en contact avec des cristaux de soluté.

La nucléation secondaire de contact

Si les deux fragments sont d'un côté le cristal de taille inchangée mais blessé et un fragment, nous avons une nucléation secondaire de contact.





Mécanisme de la croissance (1/1)

➤ Les unités de croissances ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'unité de croissance et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés sites d'intégration.

Les sites de croissance

1- Marche de croissance

2 - Unité de croissance

3- Impureté

4- Unité de croissance

5- Impureté

6- Décrépitation

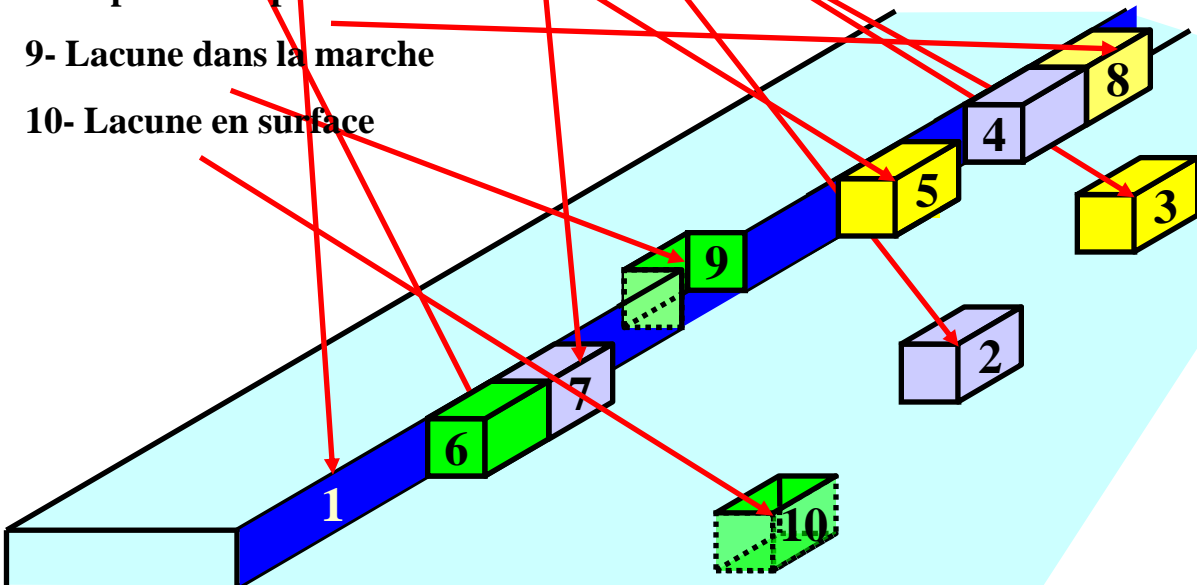
7- Unité de croissance bloquée par la marche contre un « kink »

8- Impureté empoisonnant un « kink »

9- Lacune dans la marche

10- Lacune en surface

Si la vitesse de croissance est trop grande, la lacune va subsister et il apparaîtra une lacune en surface qui sera difficilement comblée.

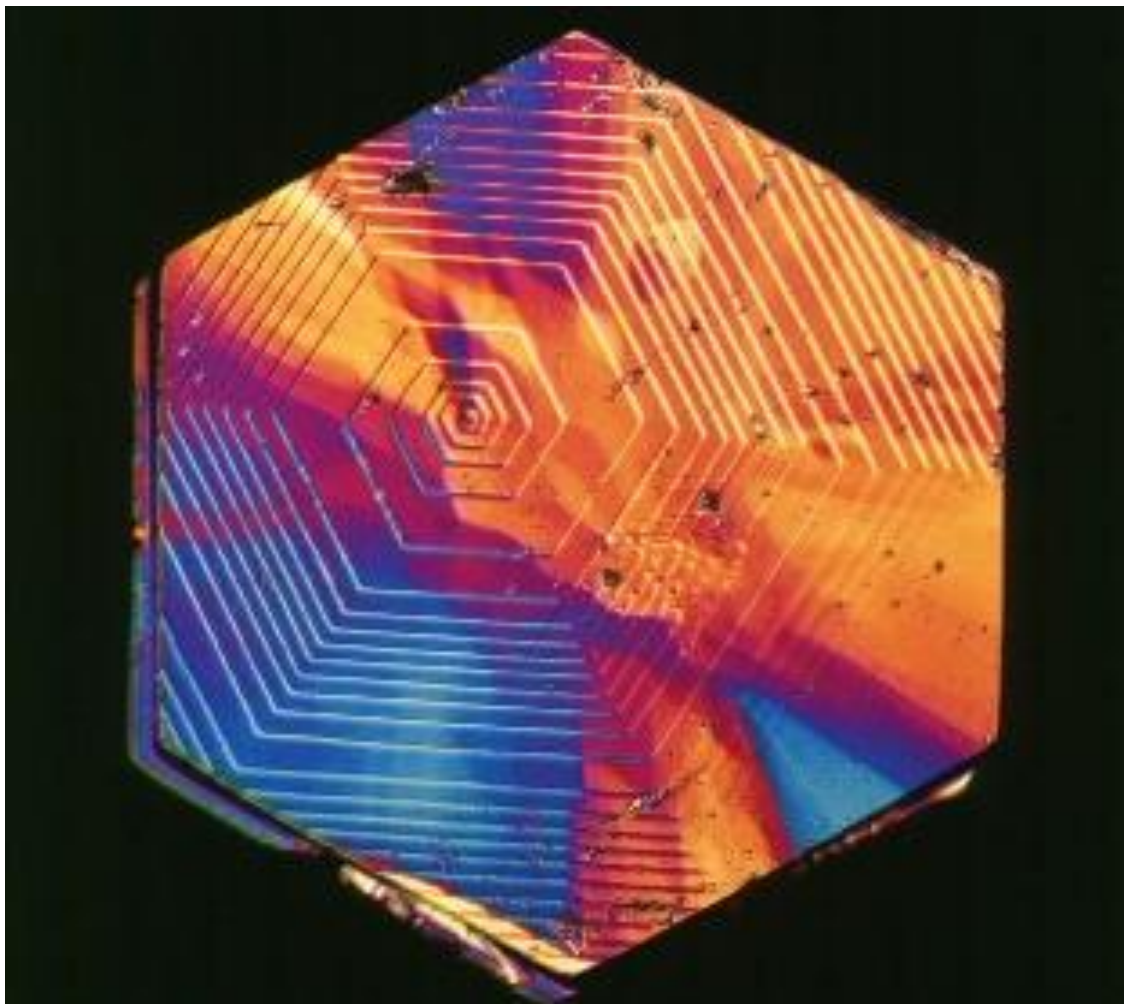




Mécanisme de la croissance (1/1)

➤ Les unités de croissance (atomes, ions ou molécules de soluté) sont d'abord adsorbées sur la surface du cristal, puis migrent jusqu'à une marche créée par une dislocation vis. Elles rejoignent alors un site d'intégration au réseau cristallin. La marche peut ainsi se déplacer selon un mouvement hélicoïdal.

Croissance par dislocation vis



Graphite



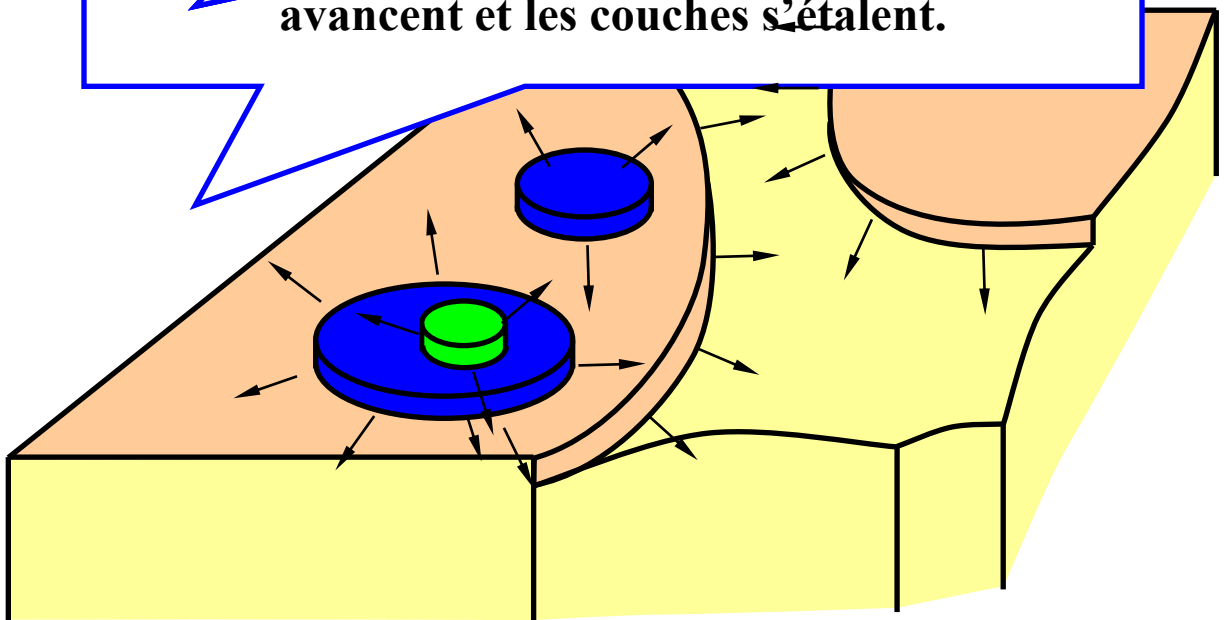
Mécanisme de la croissance (1/1)

➤ Dans ce modèle, les faces cristallines se développent par la formation de nuclei, dit nuclei bidimensionnels, sur les faces elles-mêmes puis par étalement de couches à partir des nuclei par le même mécanisme que pour une dislocation vis. Un nucleus bidimensionnel pouvant apparaître sur une couche en cours d'étalement, plusieurs couches superposées peuvent se développer simultanément.

Croissance par étalement de couches

Des nouveaux nuclei bidimensionnels peuvent apparaître à tous les niveaux et s'étaler, et ainsi de suite.

des marches d'énergie. Donc ces marches avancent et les couches s'étalent.



CRISTALLISATION

Plan

- 1. Introduction**
- 2. L'état cristallin**
- 3. Equilibre cristal-solution**
- 4. Sursaturation**
- 5. Etapes de la cristallisation**
- 6. Vitesses de cristallisation**
- 7. Facteurs influençant la cristallisation**
- 8. Méthodes de mesure**
- 9. Dimensionnement des cristallisoirs**
- 10. Technologie des cristallisoirs**