



**HAL**  
open science

## **Cristallisation en milieu confiné : modèle pour la nucléation et le mûrissement d'Ostwald**

Michel Cournil

► **To cite this version:**

Michel Cournil. Cristallisation en milieu confiné : modèle pour la nucléation et le mûrissement d'Ostwald. XII ° Congrès de la Société Française de Génie des Procédés Pour relever les défis industriels du XXI° siècle A la croisée des Sciences et des Cultures, Oct 2009, Marseille, France. pp.529-1. ⟨hal-00477663⟩

**HAL Id: hal-00477663**

**<https://hal.science/hal-00477663v1>**

Submitted on 29 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

## Cristallisation en milieu confiné : modèle pour la nucléation et le mûrissement d'Ostwald

COURNIL Michel

Centre SPIN-LPMG, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne cedex 2

### Résumé

Les modèles utilisés en cristallisation industrielle sont essentiellement conçus pour représenter la formation et l'évolution d'entités isolées dans leur solution-mère alors que dans les systèmes industriels ou naturels les cristaux sont couramment proches. A l'occasion d'une modélisation du mûrissement d'Ostwald, nous avons montré la pertinence et l'efficacité d'un modèle numérique à une dimension d'espace qui rend possible l'étude théorique de population de nombreux cristaux éventuellement très proches. Les situations de cristallisation en milieu confiné semblent se présenter de plus en plus couramment (microréacteurs, milieux poreux, milieu vivant) et nécessiter des modélisations adaptées.

Nous avons voulu étendre notre expérience de la modélisation du mûrissement d'Ostwald au cas de la formation de germes en milieu d'extension réduite et étudier l'influence du confinement. Notre intérêt s'est particulièrement porté sur :

- l'interaction entre nucléation et mûrissement au cours des processus ;
- la validité des lois classiques de nucléation et les modifications nécessitées par le confinement au niveau de la possibilité effective de nucléation et du nombre de germes formés ;
- l'influence de divers paramètres : sursaturation, cinétique de croissance, extension du milieu.

La communication proposée ici présente le modèle mis en œuvre et quelques-unes de ses applications et entend ouvrir une discussion sur ses applications potentielles.

**Mots-clés :** nucléation, mûrissement d'Ostwald, cristallisation, microréacteurs

### 1. Introduction

Les modèles d'évolution des milieux granulaires en cours de cristallisation font généralement appel au formalisme des bilans de population. Ils reposent sur une équation aux dérivées partielles qui décrit la variation de la fonction distribution de taille des cristaux en fonction d'une propriété de taille au moins, du temps, et éventuellement de coordonnées d'espace (Randolph et Larson, 1988). C'est dire qu'une possible hétérogénéité spatiale peut être introduite dans ces modèles, pour tenir compte par exemple de l'existence de zones de conditions d'agitation différentes (Zauner et Jones, 2002). Notre sujet d'intérêt, dans cet article, concerne plutôt les hétérogénéités spatiales induites par la présence des cristaux eux-mêmes lorsqu'ils sont créés par nucléation et se développent par croissance. Ce problème a été particulièrement étudié à propos du mûrissement d'Ostwald (Ostwald ripening) qui consiste en l'évolution dans le temps d'une population de très petites particules solides dans une solution en général faiblement sursaturée (Lifshitz et Slyozov, 1961 ; Wagner, 1961 ; Voorhees et Glicksman, 1984 ; Dehoff, 1991). Le « moteur » du mûrissement d'Ostwald se trouve dans la dépendance de la solubilité d'un cristal à l'égard de sa taille. On l'exprime par la loi dite de Gibbs-Kelvin, sous la forme suivante :

$$S = e^{\alpha \frac{\nu \gamma}{r \mathcal{R} T}} \quad (1)$$

où  $S$  est le rapport de sursaturation,  $\alpha$  un facteur de forme,  $\nu$ , le volume molaire du solide,  $\gamma$ , la tension de surface,  $\mathcal{R}$ , la constante des gaz parfaits,  $T$ , la température et  $r$ , une taille caractéristique de la particule (par exemple le rayon pour une sphère ; alors  $\alpha = 2$ ).

Selon cette loi, la solubilité décroît quand la taille augmente ; par conséquent, en situation de proximité, les grosses particules vont avoir tendance à croître au détriment des plus fines via la solution. Il est clair que, considéré à l'échelle d'une population de plusieurs millions voire davantage de cristaux, qui plus est, en suspension concentrée, le phénomène va être complexe et poser un problème de modélisation. La prise en compte du voisinage d'un grain se fait presque toujours par l'intermédiaire d'hypothèses de « champ moyen » de manière plus ou moins élaborée. Les modèles s'accordent en général sur le comportement asymptotique du rayon moyen de la distribution des particules (fonction cubique du temps) ; ils diffèrent quant à la forme elle-même de la loi de distribution. Nous avons proposé une possibilité de simuler l'évolution d'une population en cours de mûrissement en adoptant une représentation du processus de diffusion-croissance (ou dissolution) au niveau de chaque grain (Gruy et Cournil, 1996). Cette finesse de représentation permet de prendre en compte tous les aspects de voisinage et arrangements relatifs initiaux des grains -ce que ne permettent pas les modèles de champ moyen- mais peut devenir très consommatrice en temps de calcul si l'on entend gérer un grand nombre de particules pour minimiser les effets de bord et obtenir une représentativité statistique. Aussi avons-nous adopté une géométrie unidimensionnelle dans laquelle les grains sont disposés à la file et où les échanges de matière par diffusion se font également selon cette unique direction. Ce choix, qui permet de traiter sans difficulté des milliers de grains en interaction, est largement validé par l'identité de résultats avec les études les plus avancées et permet d'aborder toute une série de nouveaux problèmes comme indiqué plus haut.

L'idée qui sous-tend ce travail est d'étendre la représentation unidimensionnelle précédente à une situation de nucléation-croissance dans laquelle les effets de proximité des cristaux peuvent s'avérer déterminants, c'est-à-dire, a priori, lorsque la cristallisation se déroule dans des milieux confinés, où la fraction volumique en solide est élevée. Par ailleurs, comme les conditions de nucléation de cristaux sont finalement proches de celles du mûrissement d'Ostwald (la loi de Gibbs-Kelvin décrit aussi le germe critique), il paraît raisonnable de poser la question de l'interaction possible entre les deux phénomènes. Cet article a pour objectif de présenter le modèle unidimensionnel utilisé, sa mise en œuvre et son intérêt dans un cas relativement typique de mûrissement d'Ostwald, puis de nucléation-croissance. Le problème de l'utilisation des lois classiques de la nucléation qui, a priori, ne sont pas conçues pour tenir compte de la connectivité entre cristaux est également posé. Nous ne donnons pas ici d'exemples physiques précis d'application de ce modèle mais, outre les situations courantes de nucléation-croissance qui méritent d'être revisitées, il devrait pouvoir concerner les situations de cristallisation en milieu confiné telles qu'elles sont rencontrées dans les microréacteurs, milieux poreux, le milieu vivant et en microfluidique par exemple.

## 2. Description du modèle unidimensionnel

### 2.1 Lois de nucléation-croissance

On considère la nucléation-croissance d'un composé solide  $A$  à partir de sa solution liquide.

La solubilité de  $A$  à la température  $T$  est notée  $C_{eq}$  (concentration molaire). On appelle  $v$  le volume molaire de  $A$  solide. La tension de surface de l'interface solide-liquide est  $\gamma$ .

Nous supposons que les particules formées adoptent une forme cubique dès leur formation ; dans ces conditions, la loi de Gibbs-Kelvin s'écrit toujours comme suit ( $R$  désigne la demi-arête du cube)

$$S = e^{-\frac{2v\gamma}{R\omega T}} \quad (2)$$

La nucléation de  $A$  solide à partir de sa solution est décrite par la loi suivante issue de la théorie classique de la nucléation (CNT) (Kashchiev, 2000) :

$$B(S) = \beta e^{-\frac{K_1}{\ln^2 S}} \quad (3)$$

$B$  est le nombre de germes formés par unité de temps et de volume ;  $S$  est le rapport de sursaturation défini plus haut ;  $\beta$  et  $K_1$  sont des constantes.

La croissance de chaque cristal est supposée suivre une loi de la forme :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K_2 \mathcal{D} C_{eq}}{R} \left( S - e^{\frac{4\gamma v}{R \Delta T}} \right) \quad (4)$$

où  $K_2$  est un coefficient sur lequel nous reviendrons plus bas,  $\mathcal{D}$  est le coefficient de diffusion du soluté, et  $t$ , le temps. Cette loi suppose un régime de diffusion limitant en milieu stagnant.

## 2.2 Hypothèses géométriques

On considère une séquence de  $N$  cellules identiques parallélépipédiques adjacentes par leur base carrée d'arête  $a$  et de longueur  $b$ . L'ensemble a donc une longueur  $L = Nb$  et un volume  $V = Nba^2$ . La Figure 1 en donne une représentation en projection. Les cellules sont repérées par l'indice  $i$  ( $i = 1, N$ )

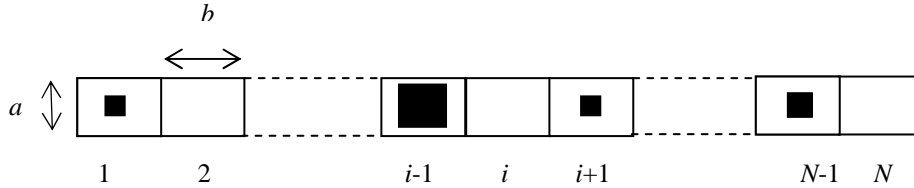


Figure 1. Disposition géométrique des cellules et des cristaux

On note  $R_i$  la demi-arête du cristal cubique présent dans la cellule  $i$  et  $S_i$ , la sursaturation qui y règne.

## 2.3 Bilans

Le bilan en soluté dans chaque cellule doit tenir compte de la nucléation, de la croissance (ou dissolution) en cours, ainsi que de la diffusion de soluté entre cellules.

### 2.3.1 Nucléation

On choisira par la suite une discrétisation en temps suffisamment fine pour que à chaque pas de temps zéro ou au plus un cristal naisse dans une cellule donnée. Le cristal est supposé apparaître avec la taille critique correspondant à la sursaturation environnante, ce qui se traduit alors d'une part par la relation de Gibbs-Kelvin (2) entre  $R_i$  et  $S_i$ , d'autre part, par l'équation de bilan :

$$\frac{8R_i^3}{vC_{eq}} + (a^2b - 8R_i^3)S_i = a^2bS_i^{in} \quad (5)$$

où  $S_i^{in}$  est la sursaturation avant nucléation

### 2.3.2 Croissance

$$\frac{d[(a^2b - 8R_i^3)vC_{eq}S_i]}{dt} = \frac{d(8R_i^3)}{dt} \quad (6)$$

### 2.3.3 Diffusion

La discrétisation de facto qu'implique notre modèle en cellules est cohérente avec le bilan suivant qui découle de la discrétisation de la deuxième loi de Fick ( $K_3$  est un coefficient correctif si nécessaire):

$$\frac{d[(a^2b - 8R_i^3)S_i]}{dt} = K_3 \mathcal{D} [2S(i) - S(i+1) - S(i-1)] \frac{a^2}{b} \quad (N > i > 1) \quad (7i)$$

En  $i = 1$  ou  $i = N$ , l'écriture du bilan dépend de la condition aux limites adoptée (milieu ouvert, fermé,...).

## 2.4 Résolution numérique

Pour l'étude du mûrissement d'Ostwald, l'état initial consiste en la donnée d'une distribution choisie de rayons initiaux des cristaux et de valeurs de la sursaturation. Pour les simulations de nucléation-croissance, la sursaturation initiale a été prise uniforme dans toutes les cellules. Le pas de temps est ajusté pour que la nucléation dans chaque cellule conduise à la formation d'un germe au maximum. C'est ainsi que les équations différentielles (6) et (7i) sont discrétisées également.

### 2.4.1 Schéma de calcul

Sans difficulté particulière dans le cas du mûrissement d'Ostwald, les étapes de la simulation numérique de la nucléation-croissance sont les suivantes à chaque pas de temps : *i*) étape de nucléation : détermination aléatoire des (quelques) cellules concernées par la nucléation et réalisation de cette nucléation ; *ii*) réalisation de la diffusion inter-cellulaire ; *iii*) réalisation de la croissance de chaque grain.

### 2.4.2 Données numériques

Dans ce travail, nous avons adopté les valeurs nominales suivantes des paramètres :

- d'une part :  $\nu = 10^{-4}$  ;  $C_{eq} = 100$  ;  $4 \frac{\nu \gamma}{R T} = 4.10^{-9}$  ;  $\mathcal{D} = 10^{-9}$  (valeurs tout à fait réalistes pour des paramètres exprimés en unités du système international) ;

- d'autre part :  $N = 5000$  ;  $a = b = 10^{-6}$  (d'où,  $L = 5. 10^{-3}$ ) ;  $\beta = 5. 10^{20}$  ;  $\kappa_1 = 0,329$  ;  $\kappa_2 = \kappa_3 = 1$  ;

L'intérêt du modèle est qu'il permet de choisir de grandes valeurs de  $N$ . Nous discuterons plus bas du choix de  $a$  et  $b$  ;  $\beta$  et  $\kappa_1$  ont été choisis pour engendrer une nucléation maîtrisée (en moyenne bien inférieure à un germe par pas de temps par cellule).

## 3. Simulation du mûrissement d'Ostwald

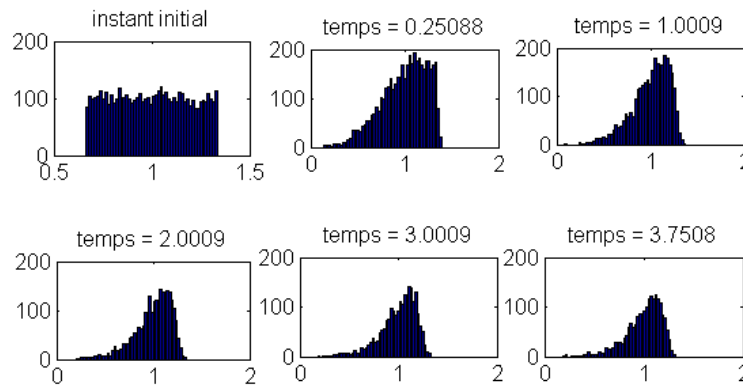


Figure 2. Distribution de taille de la population de grains au cours du temps sous l'effet du mûrissement d'Ostwald

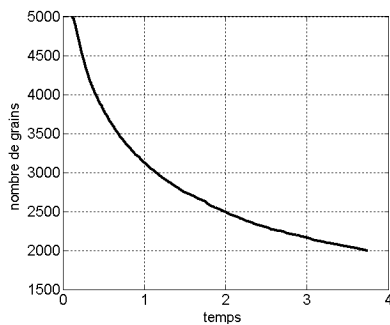


Figure 3 : Variation du nombre de grains au cours du mûrissement d'Ostwald

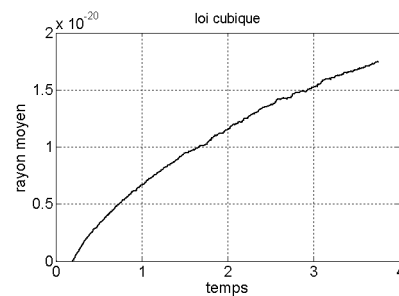


Figure 4 : Loi de variation du rayon moyen de la distribution au cours du temps

Les essais numériques présentés ici ne constituent pas une étude exhaustive du phénomène de mûrissement, mais ont pour seule vocation de tester la validité du modèle unidimensionnel en comparant ses résultats à des résultats connus. La distribution initiale de taille de 5000 grains décrites par la loi :

$$R_i = 0,15b + 0,15b.R_D \text{ où } R_D \text{ est distribué aléatoirement entre 0 et 1.}$$

La Figure 2 montre l'évolution de la distribution représentée en fonction de  $R$  réduit (divisé par sa valeur moyenne). On note clairement l'instauration progressive d'une forme asymptotique stable comme cela est noté dans la plupart des simulations avec cependant une extension plus faible (1,5 au lieu de 2). Sur la

Figure 3, on peut suivre la décroissance du nombre de grains en fonction du temps. Si l'on note  $\bar{R}(t)$  la

valeur moyenne des grains subsistant au temps  $t$ , la Figure 4 montre que  $\bar{R}^3(t) - \bar{R}^3(0)$  suit approximativement une loi linéaire du temps ainsi que le prévoient la plupart des modèles.

L'ensemble de ces résultats confirme, d'une part, la représentativité du modèle unidimensionnel, au moins pour le cas du mûrissement d'Ostwald. Nous allons maintenant l'appliquer au cas d'une population de grains en cours de nucléation-croissance.

#### 4. Simulation de la nucléation en présence de mûrissement d'Ostwald

A l'état initial, le système, supposé globalement fermé, consiste maintenant en une solution de sursaturation uniforme en  $A$  dont nous suivons la nucléation, la croissance et le mûrissement éventuel.

##### 4.1 Influence de la sursaturation

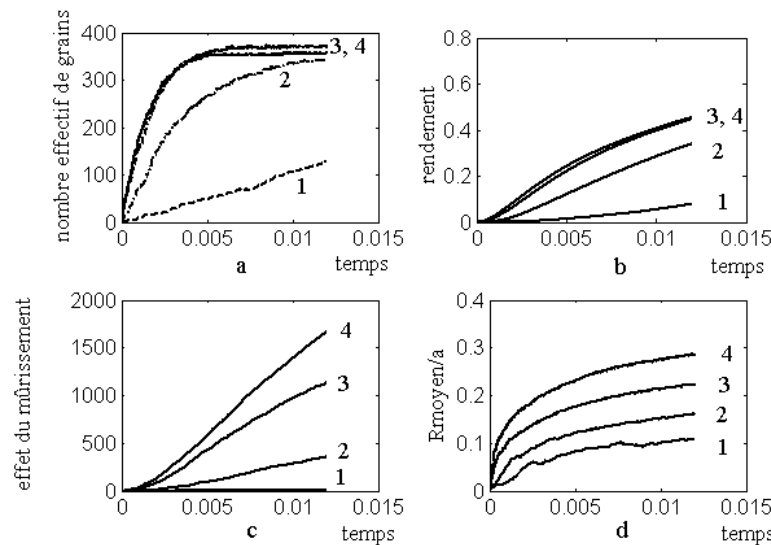


Figure 5. Evolution de la population de grains en fonction de la sursaturation  $S$  (1 : 1,40 ; 2 : 1,7 ; 3 : 3,0 ; 4 : 4,0)

La Figure 5 montre l'effet du rapport de sursaturation  $S$  sur l'évolution de la population de grains. La Figure 5c montre le nombre de germes effectivement créés mais consommés par le phénomène de mûrissement. Le phénomène, négligeable à faible sursaturation, devient très intense à forte sursaturation au point d'estomper l'effet de la sursaturation (courbes 3 et 4 proches sur la Figure 5a) prévu par la loi classique de nucléation (3) et de limiter le nombre de germes effectivement créés, ici au maximum 400, alors que, a priori, 5000 cellules sont concernées. Un état stationnaire s'instaure au niveau du nombre de grains formés sans que leur croissance globale (Figure 5d) et le processus de cristallisation (Figure 5b) ne s'arrêtent. Il est clair qu'il faudrait en tenir compte dans toute simulation d'un processus de cristallisation-croissance.

##### 4.2 Influence de la cinétique de croissance

La Figure 6 montre l'effet de la vitesse de croissance ; un coefficient multiplicatif ( $K_2$ ) égal à 0,001 ; 0,01 ; 0,1 et 1 est introduit dans la loi de croissance (4) et donne respectivement les courbes 1, 2, 3, et 4. Le mûrissement se manifeste alors d'autant plus que la vitesse de croissance est élevée.

##### 4.3 Discussion sur la représentativité du modèle

Nous posons ici le problème de la représentativité du modèle, en particulier, celui du choix de la longueur  $b$  des cellules. Les Figures 7 et 8 montrent les résultats de simulations pour des systèmes de mêmes extensions (mêmes valeurs de  $L$ ,  $a$ , mais  $b$  et  $N$  variables ;  $b$  prend les valeurs respectives 0,2 ; 1 ; 2 et 10. Le nombre de germes créés ne dépend pas de la discrétisation en  $b$  (Figure 7), ce qui était attendu. La Figure 8, relative aux grains subsistant effectivement, montre trois courbes très proches (obtenues pour  $b$

= 0,2 ; 1 et 2, resp. courbes 1, 2 et 3) et une courbe nettement différente (obtenue pour  $b = 10$ , courbe 4). Ceci confirme la bonne robustesse du modèle pourvu que les valeurs de  $b$  soient effectivement petites.

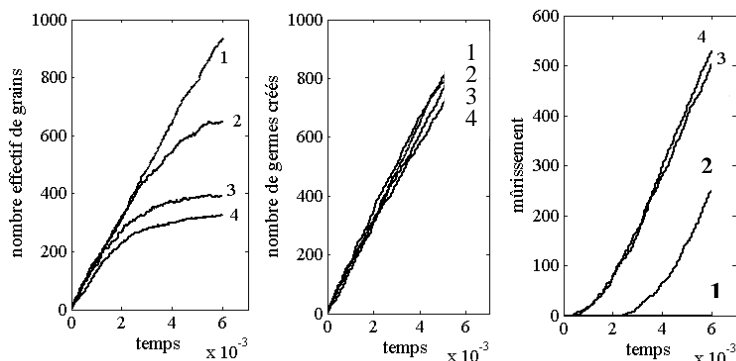


Figure 6. Evolution de la population de grains en fonction de la vitesse de croissance

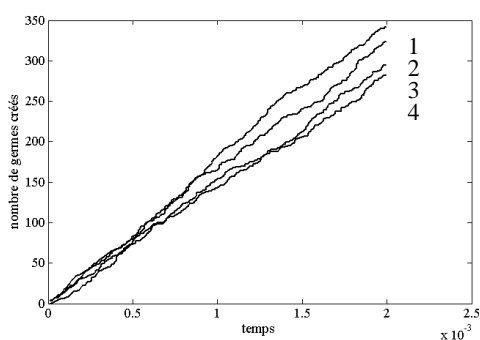


Figure 7 : Influence de  $b$  sur la nucléation

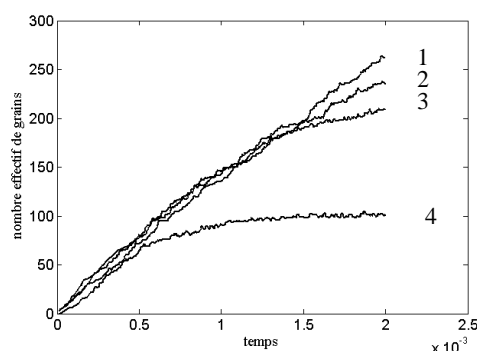


Figure 8 : Influence de  $b$  sur le nombre effectif de grains

Il est temps de s'interroger sur la signification effective de la discrétisation en cellules. Elle peut d'une part, correspondre à une réalité physique du système : pores connectés, sites de nucléation identifiés, mais d'autre part aussi traduire l'existence d'une « zone d'influence » de chaque grain en cours de nucléation-croissance qui draine ainsi la matière environnante. La formation d'un germe critique à partir d'une solution de sursaturation  $S$  draine un volume de solution au moins égal à  $1/[v.C_{eq}.(S-1)]$  fois son propre volume (soit 67 fois pour  $S = 2,5$ ). Cela donne une idée de l'envergure de cette zone d'influence, sensible, même pour des suspensions relativement peu concentrées (en l'occurrence quelques pour cents).

## 5. Conclusion

Cet article propose un modèle adapté à l'étude d'un phénomène de nucléation-croissance tenant compte de la connectivité entre grains formés ainsi qu'elle est habituellement considérée dans le cas du mûrissement d'Ostwald. Les simulations réalisées confirment le rôle du mûrissement particulièrement à forte sursaturation et amènent à reconsidérer l'emploi des lois habituelles de cinétiques de nucléation. L'étude présentée ici doit cependant être complétée pour la rendre applicable à tout système ; en particulier, devront être réalisés ; l'adimensionnement du problème, une étude paramétrique plus exhaustive, une étude approfondie du rôle et de la signification de la discrétisation de l'espace, un essai de nouvelle formulation de la loi cinétique de nucléation.

## Références

- Randolph A.D. et M.A. Larson, 1988, Theory of Particulate Processes (2nd ed.), Academic Press, New York.
- Zauner, R. et A. G. Jones, 2002, Chem. Eng. Sci., 57, 2821.
- Voorhees, P. W. et M. E. Glicksman, 1984, Metall. Trans. A, 15A, 1081.
- Lifshitz, I. M. et V. V. Slvozov, 1961, J. Phys. Chem. Solid., 19, 35.
- Wagner, C., 1961, Z. Elektrochem., 65, 581.
- Gruy, F. et M. Cournil, 1996, Acta Mater., 39, 2531.
- Kashchiev, D., 2000, Nucleation: Basic Theory with Applications. Butterworth-Heinemann, Oxford.