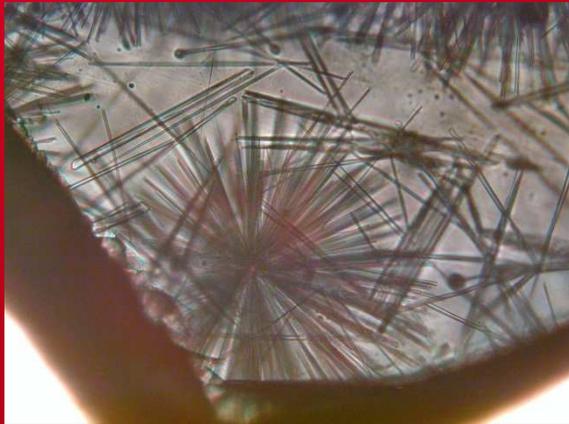


DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



www.cea.fr



USTV



Atelier commun GDR Verre/ GDR TherMat HT Thermodynamique des verres

**Cinétiques de démixtion et de
cristallisation dans les verres d'oxydes
- Approches théoriques**

Sophie SCHULLER

CEA, DTCD, SECM - Marcoule F-30207 Bagnols-Sur-Cèze, France



Comment prédire les domaines de Vitrification ?

Quels modèles théoriques prendre en compte pour décrire les cinétiques de démixtion et de cristallisation ?

1 – Des données empiriques et expérimentales (les paramètres clés de la vitrification)

2 - Stabilité relative entre les phases

3- Influence du degré de surfusion sur la composition des phases

4- Les différents modes de nucléation dans les verres

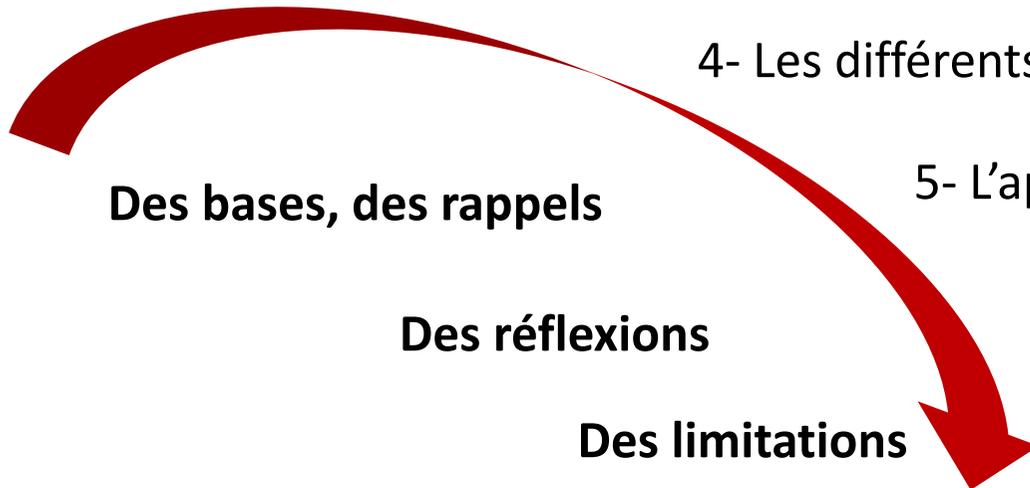
5- L'approche thermodynamique de la CNT

6- L'approche cinétique de la CNT

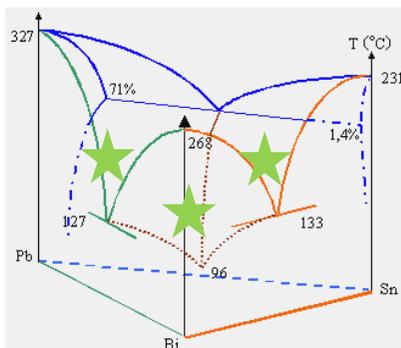
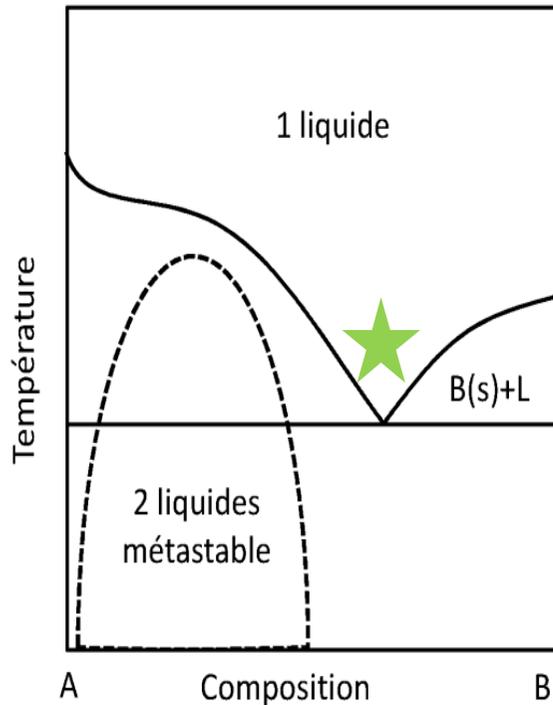
Des bases, des rappels

Des réflexions

Des limitations



1- Des données empiriques



Les diagrammes de phase stable donnent une indication sur la stabilité du liquide par rapport à celle de la phase cristalline

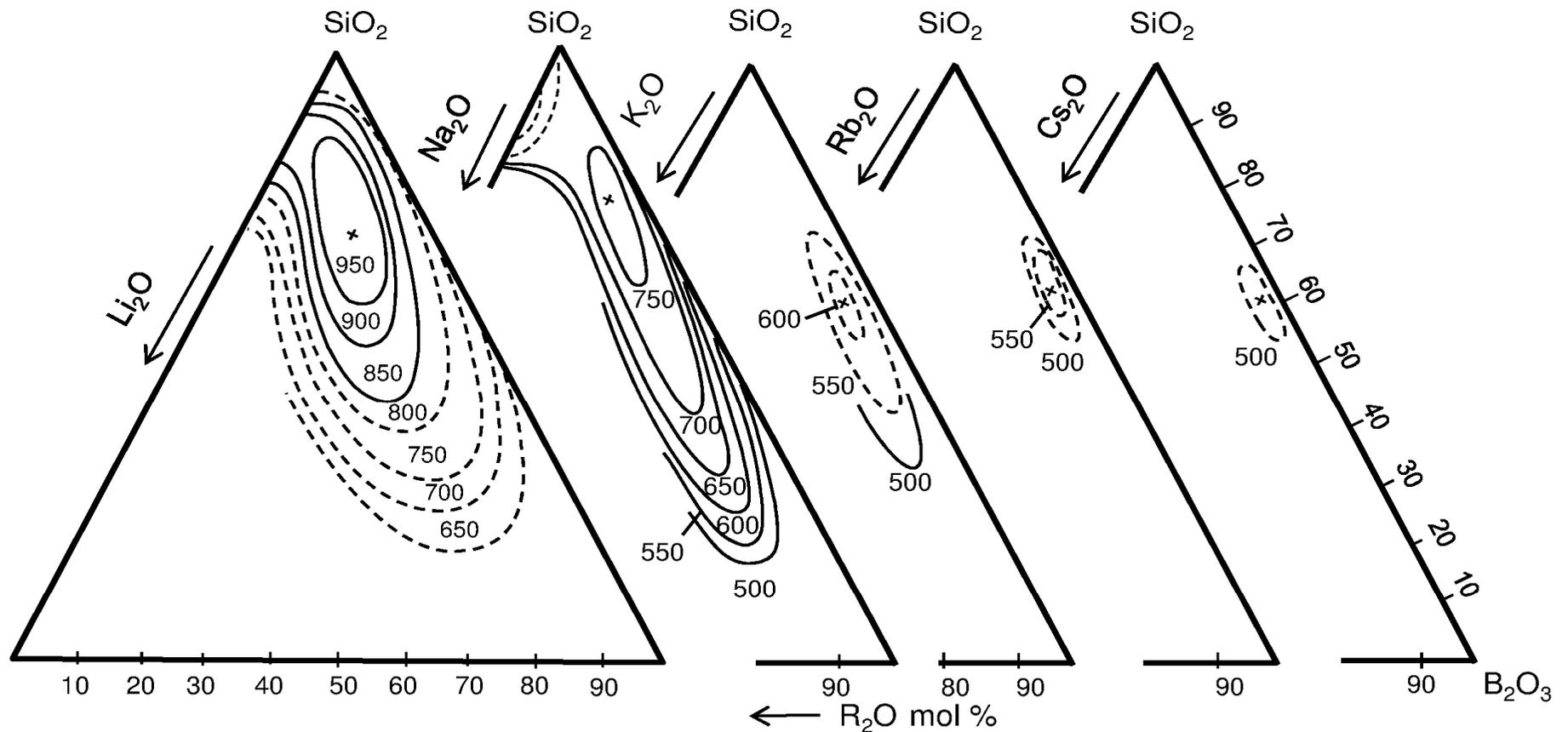
- Proximité des eutectiques profonds
- Forme des courbes de liquidus

Composition/Structure

- Domaine de forte viscosité
- Domaine de faible mobilité atomique
- Complexification des verres - Entropie de configuration élevée (confusion)

1- Des données expérimentales

Exemple de démixtion dans les verres borosilicates d'alcalins et alcalino-terreux



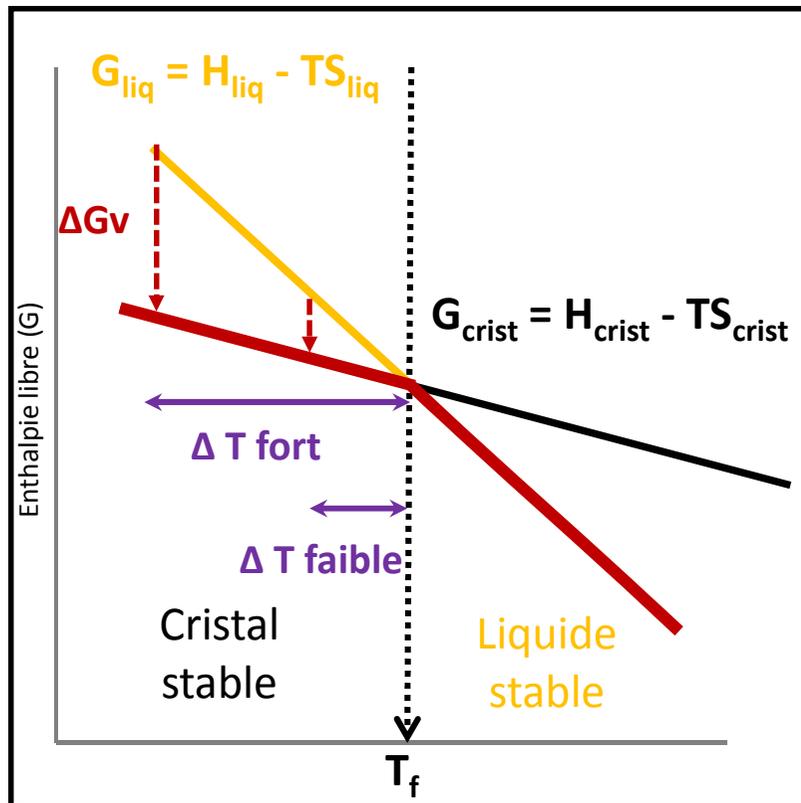
D'après Porai-Koshits, E.A., *Phase separation in glass*, ed. E.A.P.-K. O.V Mazurin. 1984, Amsterdam, New York ; North-Holland

Evolution des grandeurs thermodynamiques lors de la démixtion ?

2- Stabilité relative entre les phases

Les processus de démixtion et cristallisation d'un point de vue énergétique ?

→ Cas général = Réduire l'enthalpie libre du système



$$\Delta G_v = G_{\text{cristal}} - G_{\text{liq}} < 0$$

Différence entre l'enthalpie libre du liquide et du cristal

Force motrice de la transformation de phase

$$\Delta T = T_f - T$$

Degré de surfusion

Écart de température entre la température de nucléation et la température de fusion du cristal

→ Processus dépendant de la stabilité relative des phases

2-1 Condition de stabilité d'une solution

→ *Stabilité dépendante de la composition de la solution*

$\Delta G_m(x)$ minimum

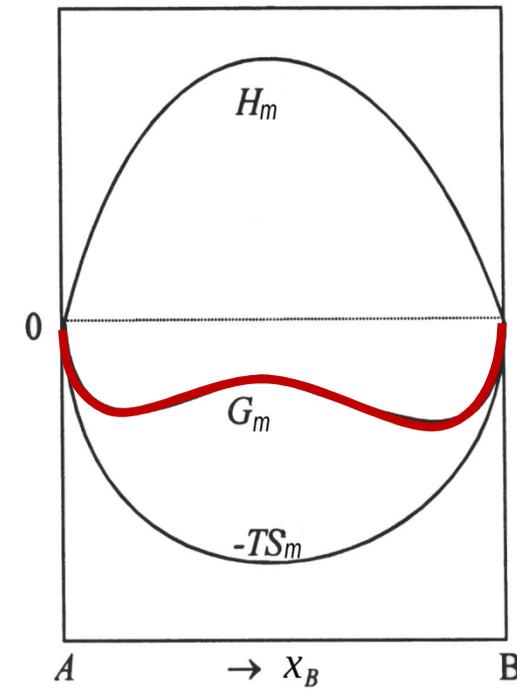
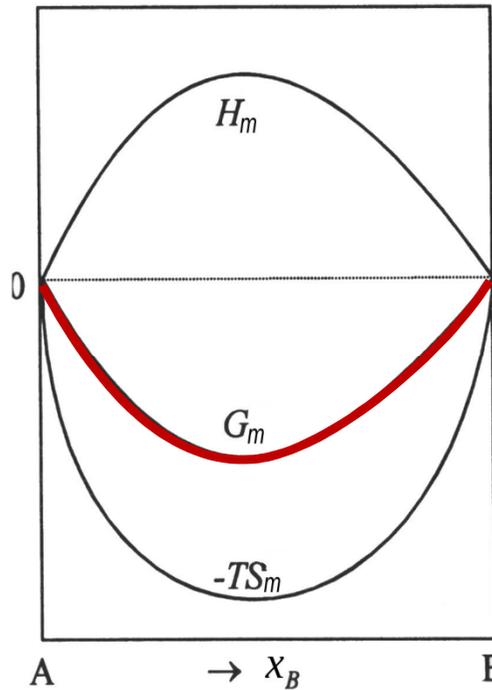
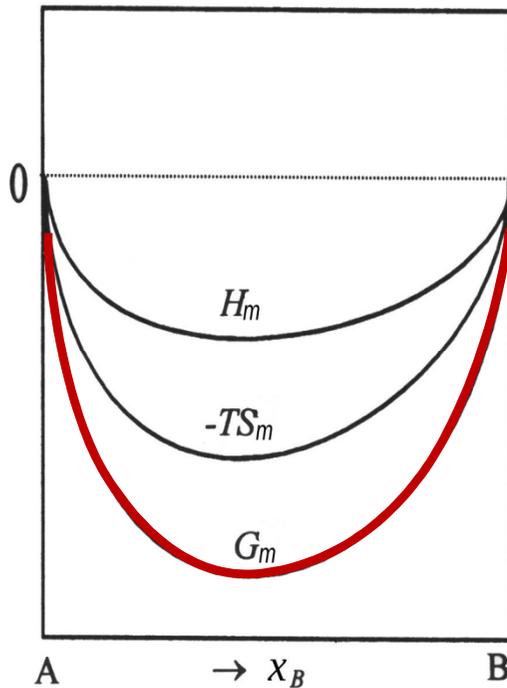
$\Delta H_m < 0$

$\Delta H_m > 0$
 $-T\Delta S_m$ prépondérant

$\Delta G_m(x)$ avec un maximum

$\Delta H_m > 0$ prépondérant

T, P constants



Extrait du cours Anne Antoni – Ecole thématique TherMatHT 2015

$$\Delta H_m = \Lambda X_A X_B (1 + aX_A + bX_A^2 + \dots)$$

$$\Lambda = -ZN_A [E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})]$$

Cas d'une démixtion

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

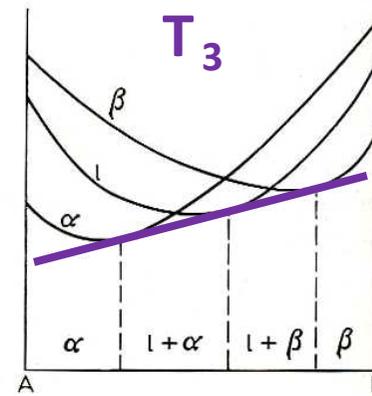
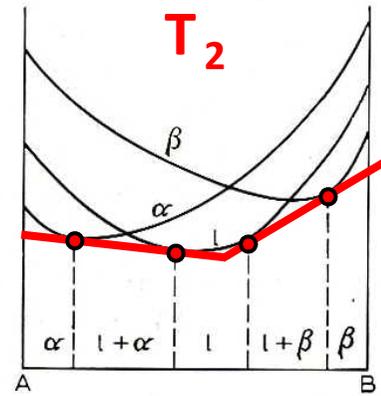
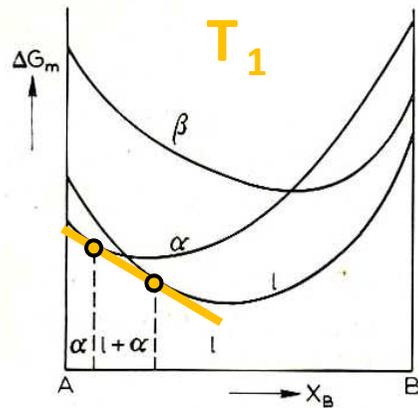
2-2 Stabilité relative des phases dans un diagramme eutectique

→ *Stabilité dépendante de la température*

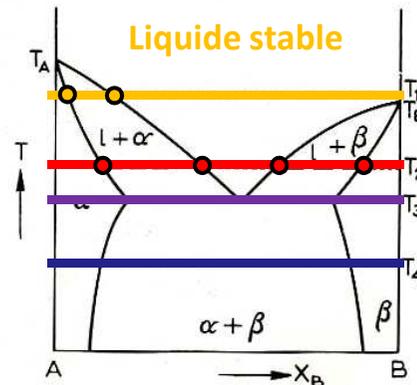
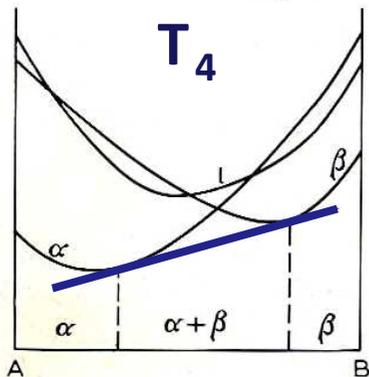
$$\Delta G_m = G_{liq_{ref}} + G_{liq_{idéal}} + G_{liq_{excés}}$$

$$G_m^\alpha = x_A {}^\circ G_A + x_B {}^\circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$$

x_A et x_B : fractions molaires des espèces A et B, $L_{AB} = \Lambda$ = paramètre caractéristiques des interactions répulsives ou attractives entre les unités structurales A et B



→ Description générale de l'enthalpie libre de mélange d'une solution



$x_A {}^\circ G_A + x_B {}^\circ G_B$ = Fonction d'enthalpie libre représentative du mélange mécanique entre les différents constituants d'une phase

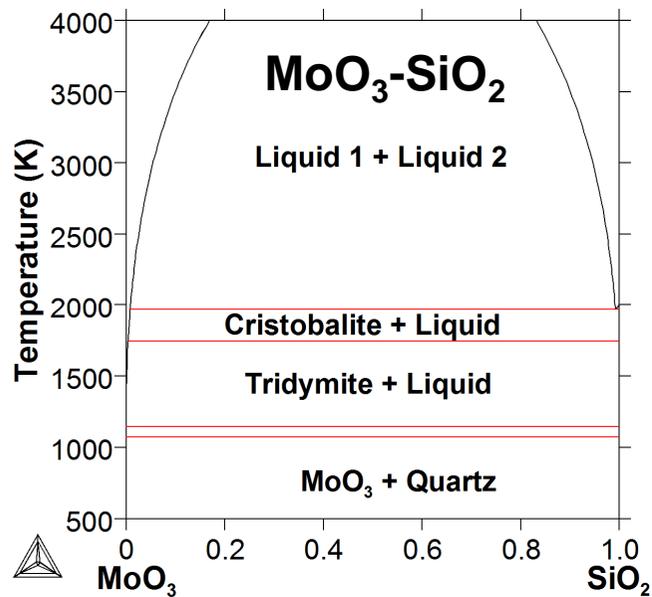
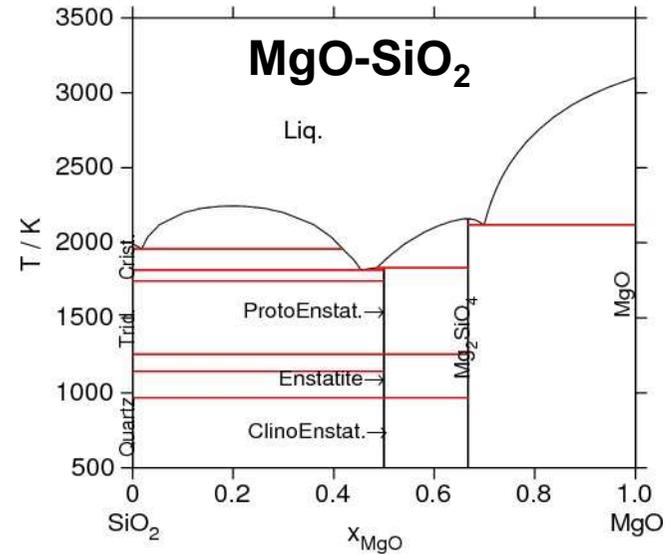
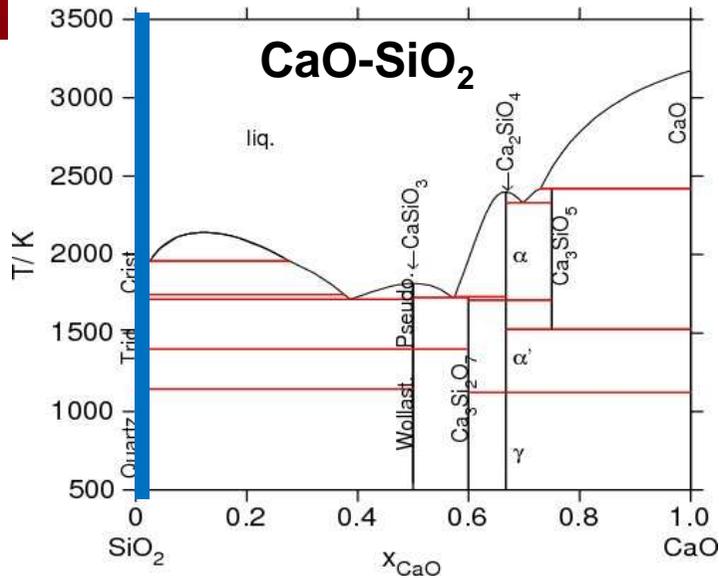
$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ = Contribution de mélange idéal qui correspond à l'entropie de configuration (H idéal = 0)

$x_A x_B L_{AB}$ = Terme d'excès, polynôme de Redlich-Kister



2-3 Diagramme d'équilibre entre phases T= fct (x)

SiO₂ pur



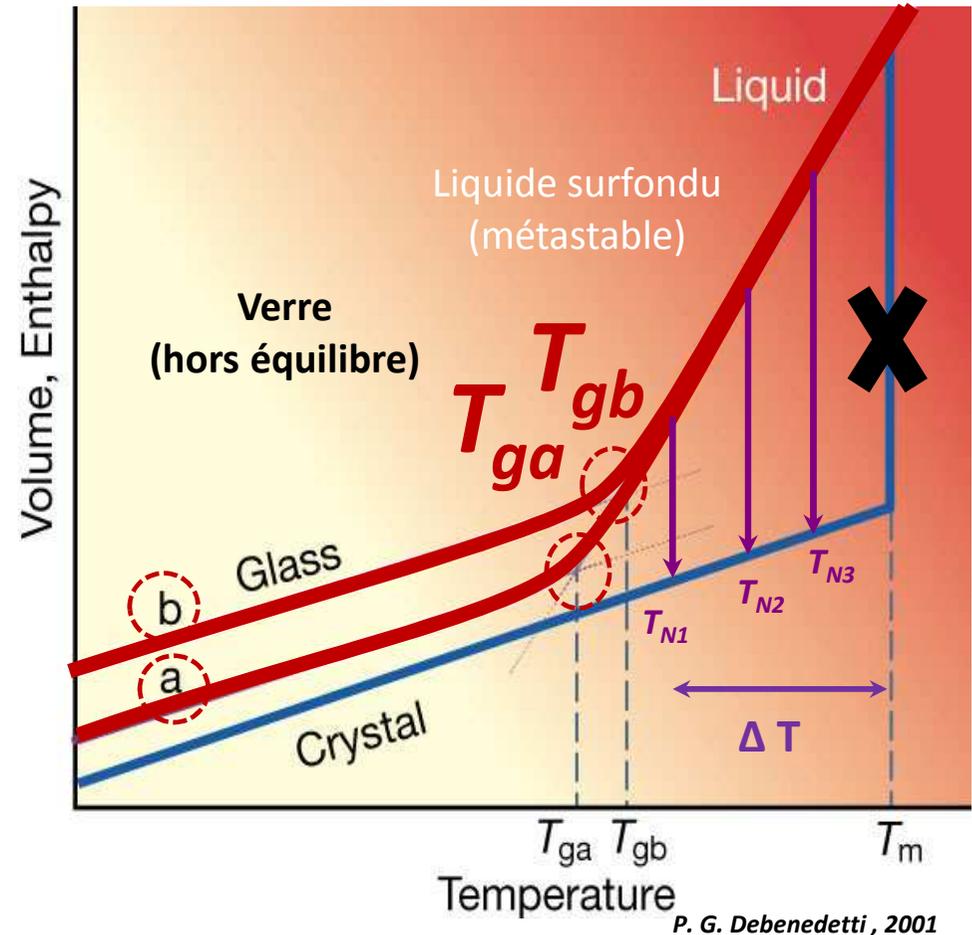
Cas des verres ?

2-4 Stabilité des phases lors de la vitrification

Liquide non vitrifiable : le passage d'un état liquide à un état solide ce fait de manière abrupte
(transformation de phase dépendante de T, P)

Liquide vitrifiable

- ❑ Evolution progressive (V, H) de la transformation de phase d'un état liquide → liquide surfondu (LSF) → solide
- ❑ Evolution du LSF dépendant de la de la vitesse de refroidissement



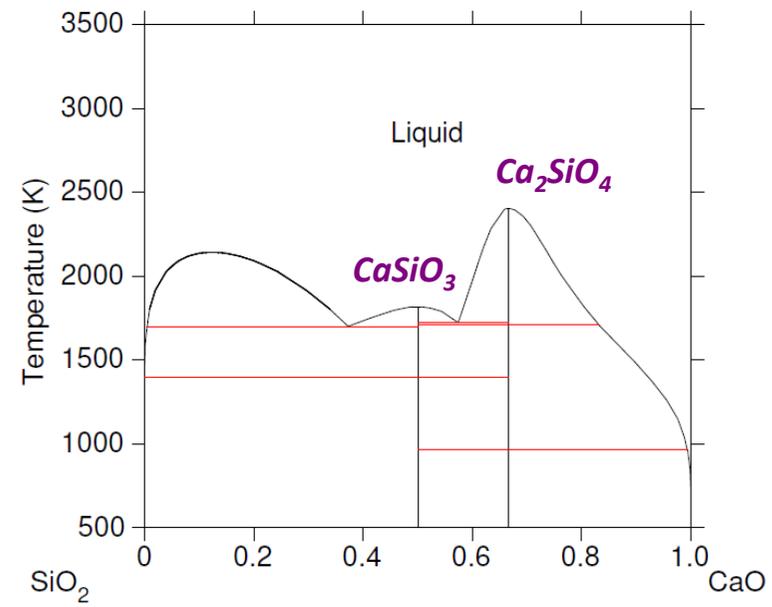
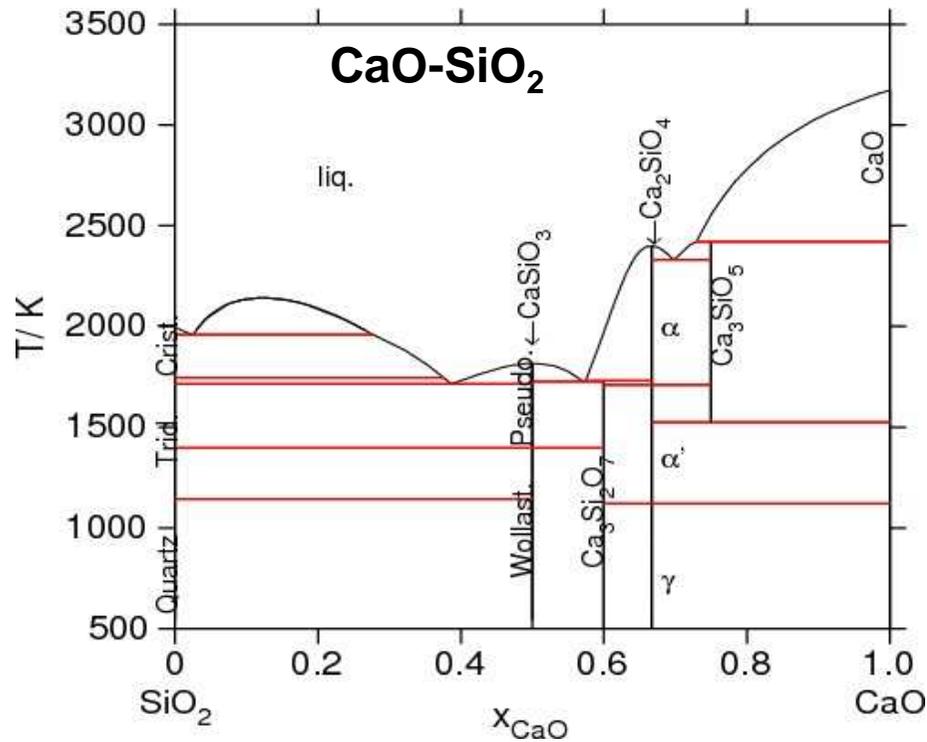
Degré de surfusion : $\Delta T = T_f - T_{Nx}$: Écart entre la température de nucléation et la température de fusion du cristal à l'équilibre

Nucléation : processus par lequel une phase métastable va se transformer en une phase à une température < à la température d'équilibre

3- Influence du degré de surfusion sur la composition des phases

T_{N3} : Faible degré de surfusion

- ➡ Température de nucléation proche T_f
- ➡ Composition des phases proches des phases les plus stables

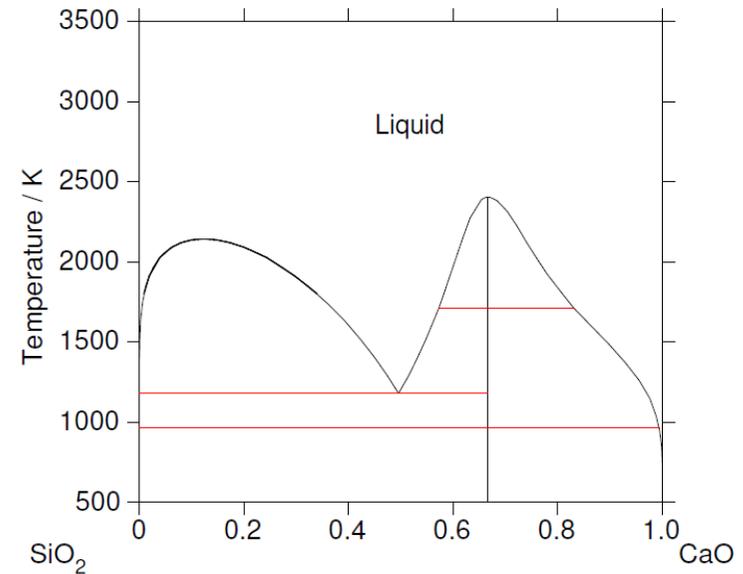
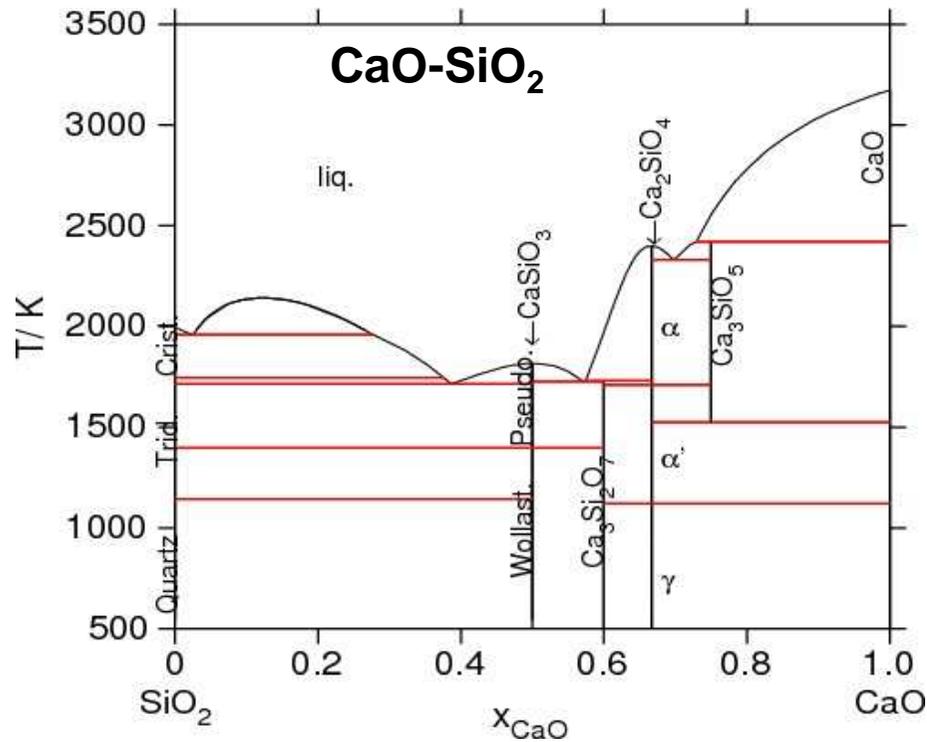


S. Gossé : Diagramme fictif calculé en enlevant les phases à fusion non congruentes et les phases pures

T_{N1} : Fort degré de surfusion



- ❑ Température de nucléation proche T_g
- ❑ Compositions des cristaux (nucléus) différentes des phases à l'équilibre (découplage des mobilités atomiques)



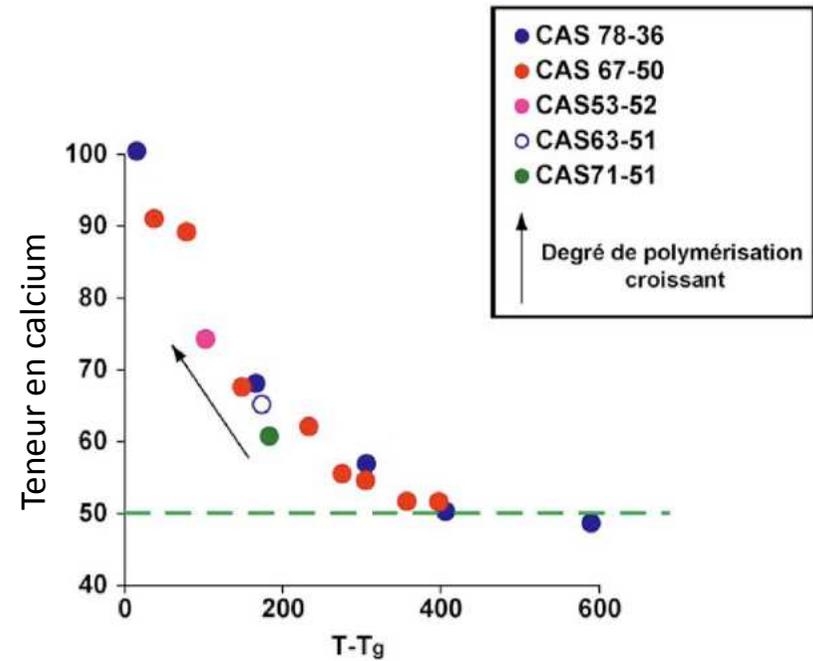
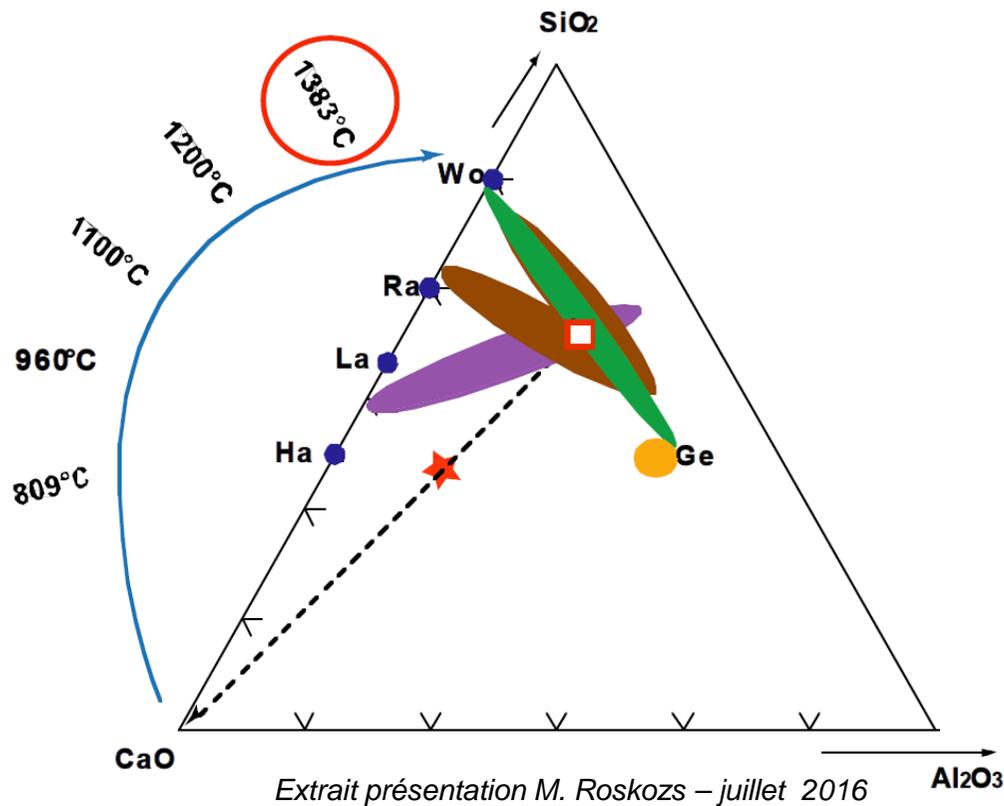
S. Gossé : Diagramme fictif calculé en enlevant les phases à fusion non congruentes, la phase CaSiO_3 et les phases pures

Quelle est la composition des phases ?

A considérer lors de la nucléation proche T_g

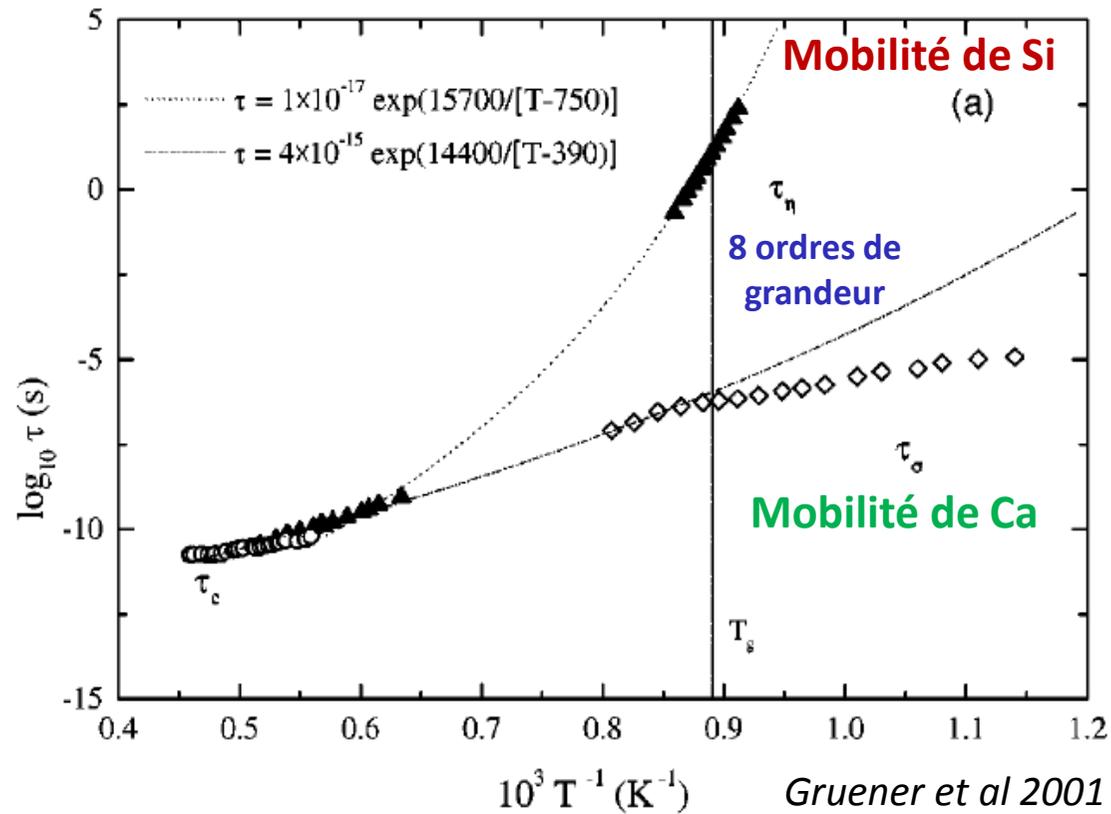
Système CAS - Exemple de découplage des mobilités atomiques

les phases enrichies en éléments mobiles apparaissent à plus basse température que les autres dans les verres aluminosilicates de calcium



A considérer lors de la nucléation proche T_g

Découplage des mobilités atomique entre Si et Ca à basse température



Extrait présentation M. Roskozs – juillet 2016

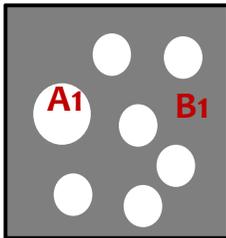
4- Les différents modes de nucléation dans les verres

Nucléation - Croissance

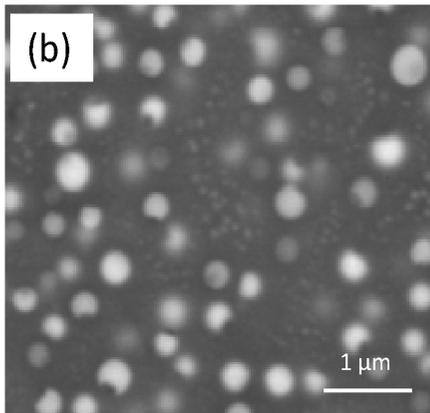
Région I

A1 = Phases
séparées

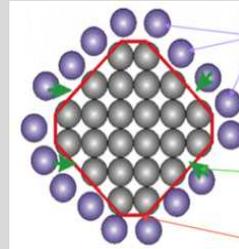
B1 = Matrice
vitreuse



Nucléation croissance (zone I)



Formation de nucléus

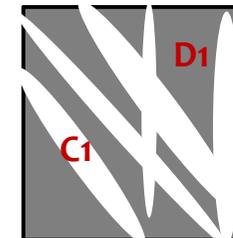


Décomposition spinodale

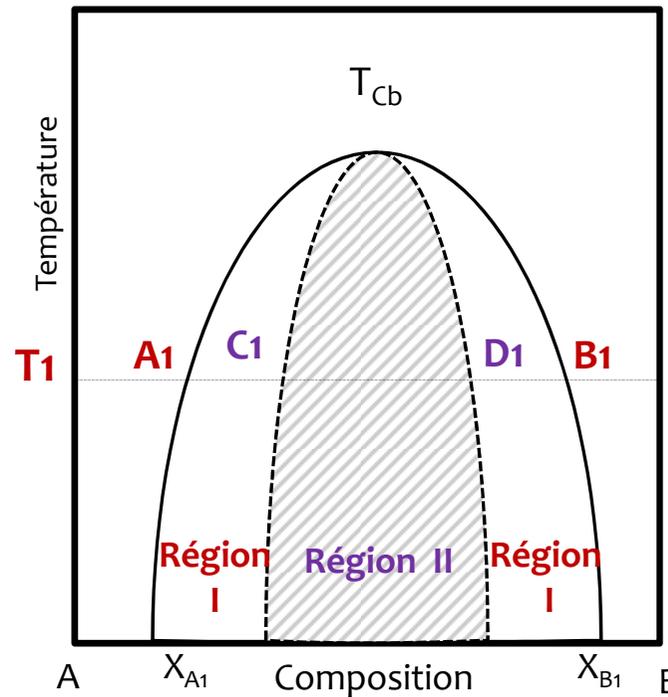
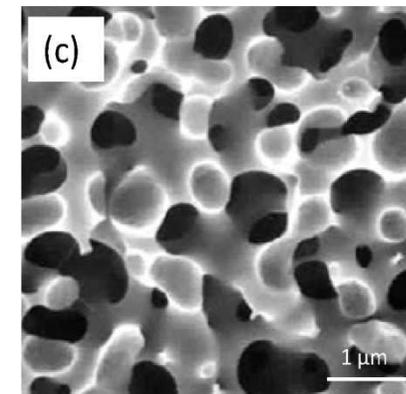
Région II

C1 = Phases
séparées

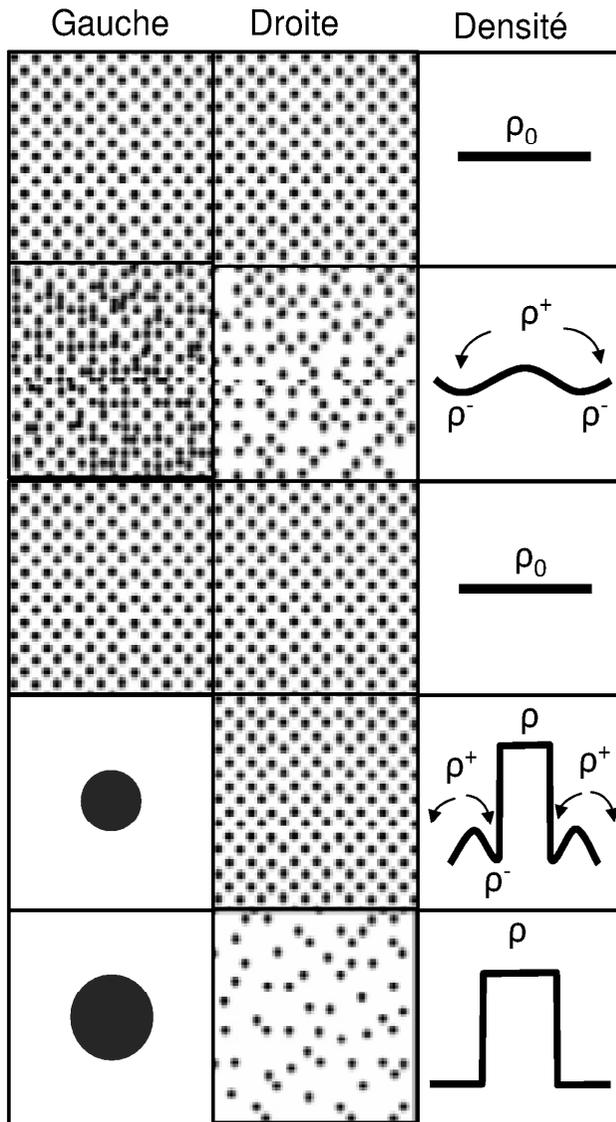
D1 = Matrice
vitreuse



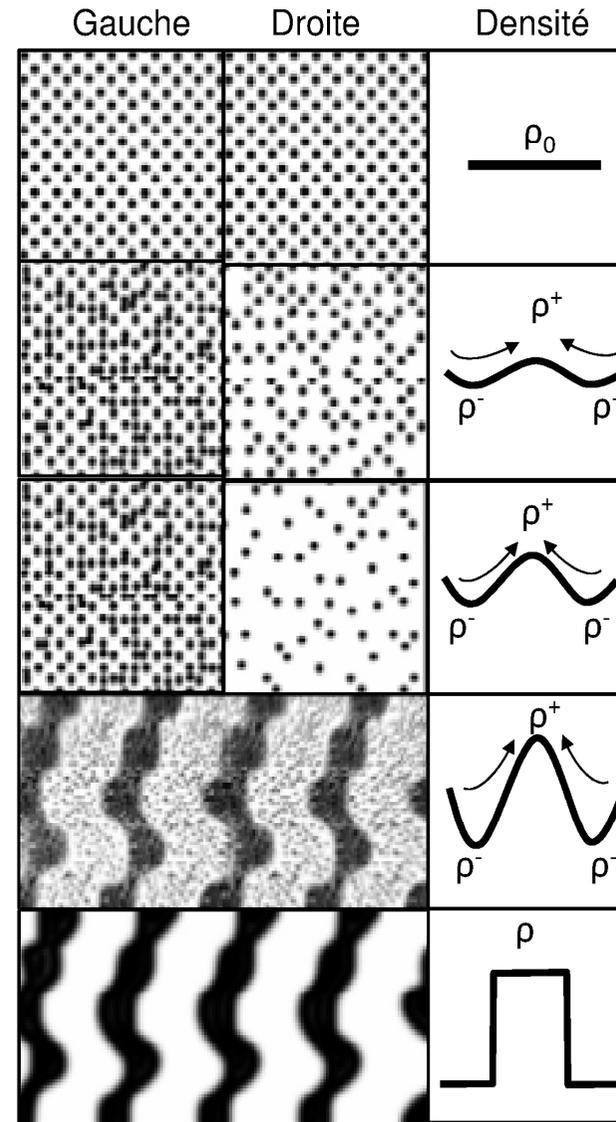
Décomposition spinodale (zone II)



Nucléation-croissance



Down-Hill diffusion



Up-Hill diffusion

Décomposition spinodale

D'après E.P. Favras, A.C.M., *What is spinodal decomposition*, in lecture note, E.s.a.T. review, Editor. 2008. p. 25-27.



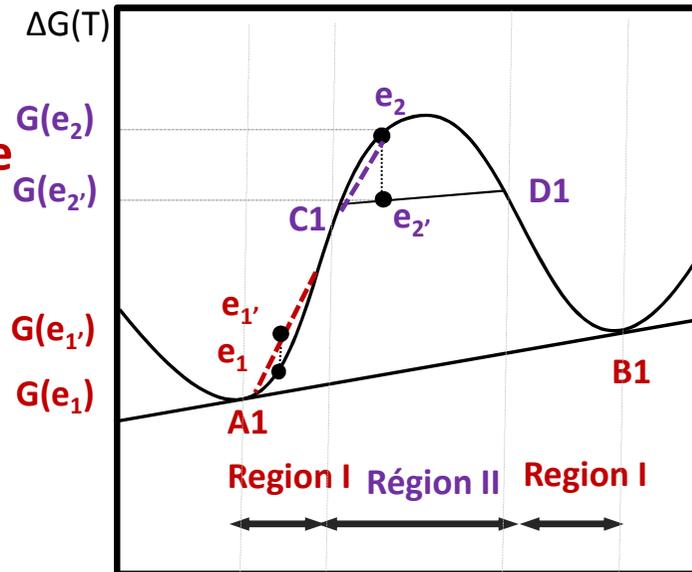
Stabilité des phases vis-à-vis d'une fluctuation de composition Δc

Nucléation - Croissance

$$G(e_{1'}) > G(e_1)$$

Domaine stable vis-à-vis d'une faible variation de composition autour de A1

La variation de G'' définit la stabilité des phases vis-à-vis d'une fluctuation de composition Δc



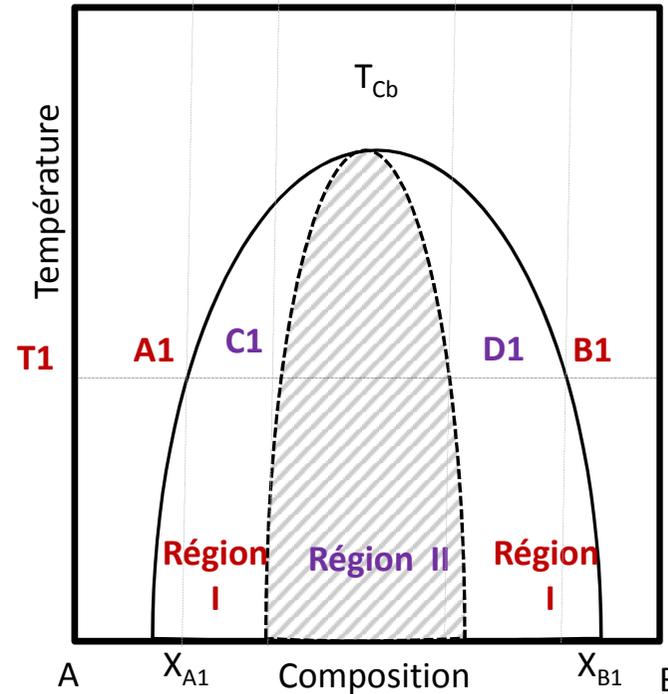
Décomposition spinodale

$$G(e_{2'}) < G(e_2)$$

Domaine instable ou métastable vis-à-vis d'une faible variation de composition autour de C1

$$G'' = \frac{\partial^2 G}{\partial c^2}$$

$G'' = 0$: Correspond aux points C et D appelés points spinodaux





5- Cas des mécanismes de nucléation croissance

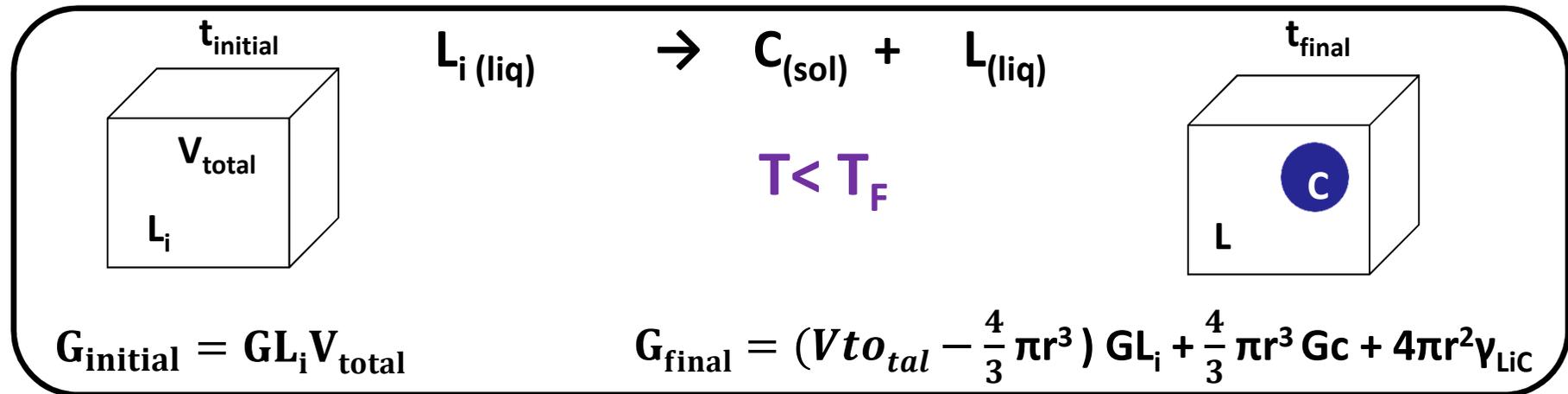
Théorie de la nucléation classique (CNT)

Volmer – Becker – Döring (de 1926 à 1935)

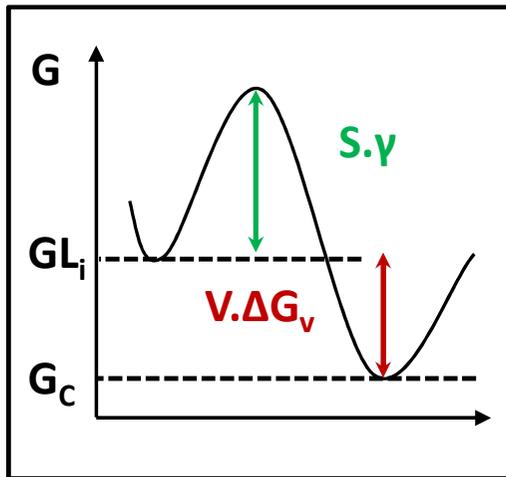
Les hypothèses considérées

- Le germe à la même composition que le cristal, même structure et même densité
- Le germe est une sphère
- Le volume molaire de la phase cristalline = volume molaire de la phase métastable (milieu indéfiniment déformable)

5-1 Approche thermodynamique



$\Delta G = W =$ Variation d'enthalpie libre nécessaire pour passer de l'état initial à l'état final



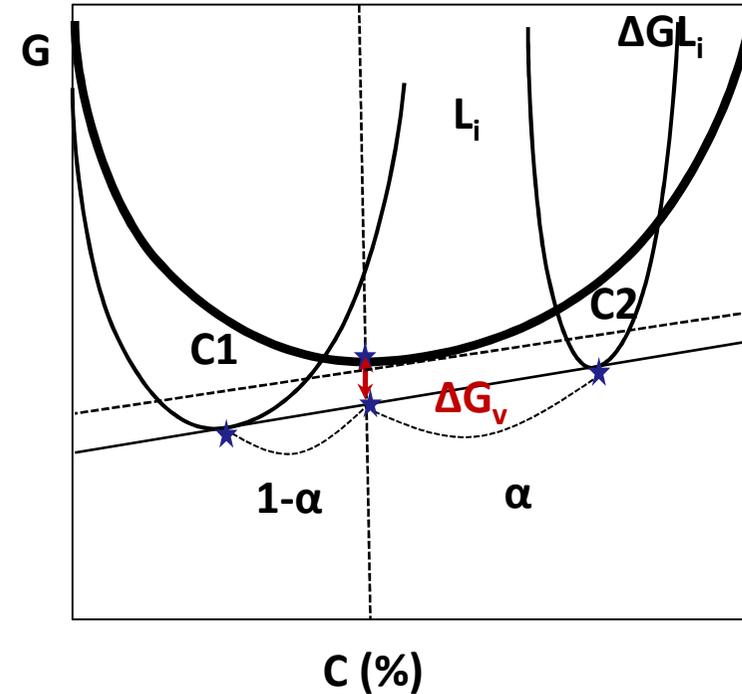
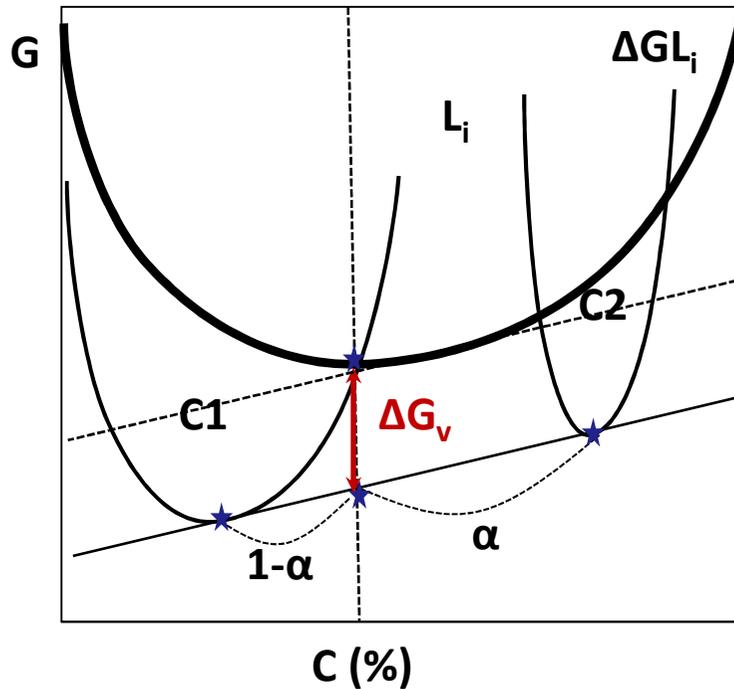
$$\Delta G = W = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$$

$$\Delta G = W = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_c - GL_i) + 4\pi r^2 \gamma_{\text{LiC}}$$

$(\Delta G_v) =$ Différence entre l'enthalpie libre du cristal et du liquide surfondu, par unité de volume

$\gamma =$ Energie interfaciale entre L_i et C

5-1 Approche thermodynamique



$$\Delta G(t_0) = \Delta GL_i$$

$$\Delta G(t_1) = \alpha \Delta G_{C_1} + (1 - \alpha) \Delta G_{C_2}$$

$$\Delta G_v = \alpha \Delta G_{C_1} + (1 - \alpha) \Delta G_{C_2} - \Delta GL_i$$

$$\Delta G_X = G_{liq_{ref}} + G_{liq_{idéal}} + \boxed{G_{liq_{excés}}}$$

$$(X = C_1, C_2, L_i)$$

Nécessité de bien décrire les paramètres L_{AB} caractéristiques des interactions répulsives ou attractives en particulier dans le liquide surfondu

5-2 Approche cinétique

$I = dN/dt =$ Vitesse de nucléation = nombre de germe par unité de temps et unité de volume

Hypothèse

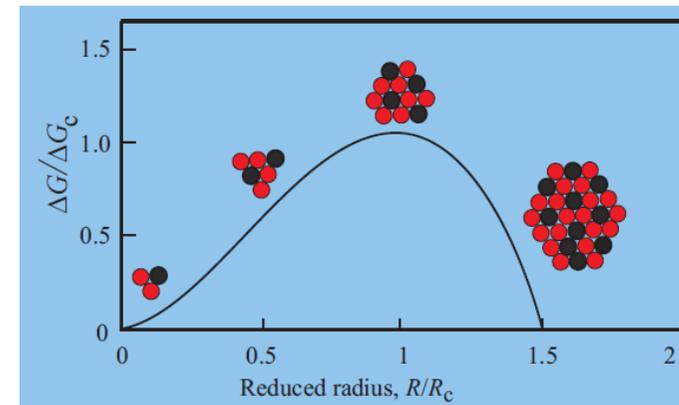
- Les germes critiques sont formés par des fluctuations moléculaires aléatoires (équilibre entre N site et n_r)
- La distribution de la taille des germes et leur formation est décrite de manière statistique
- La probabilité pour qu'une fluctuation soit critique est proportionnelle à $(-W^*/kT)$
- La croissance du germe résultant d'un apport de matière par un mécanisme diffusionnel est régit par une enthalpie libre d'activation ΔG_D

$$V \sim N \exp\left(-\frac{\Delta G_D + W^*}{kT}\right) \cdot \nu \cdot P$$



$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G_D + W^*}{kT}\right)$$

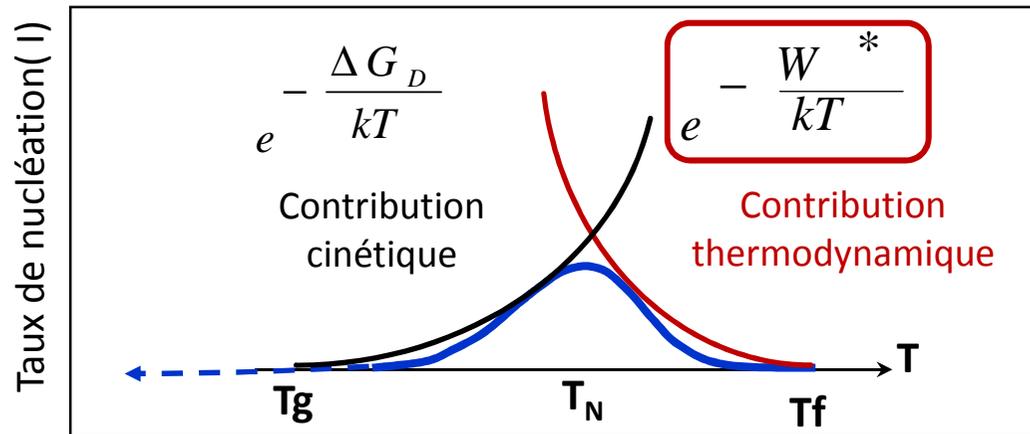
- ΔG_D Energie libre d'activation : traduit la mobilité d'unité structurale du liquide au germe
- W^* Energie libre maximale de formation d'un germe critique (dépendant de ΔG_v et γ)
- ν Fréquence fondamentale de saut amenant un atome dans le cristal
- P Probabilité de déplacement
- K Constante



Schmelzer 2010

Influence de la température sur la vitesse de nucléation

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G_D + W^*}{kT}\right)$$



- Faible degré de surfusion (proche T_{fusion}) : La vitesse de nucléation est limitée par le terme thermodynamique (W^*)
- Fort degré de surfusion (proche T_g) : La vitesse de nucléation est limitée par la diffusion (ΔG_D)

Proche de la transition vitreuse → Nécessité de bien décrire ΔG_D

En 1^{ère} approche utilisation des données de viscosité
Stokes-Einstein ? $I = K \exp\left(-\frac{E_\eta}{kT}\right)$

Réflexion à poursuivre

Théorie CNT

Théorie classique de la nucléation

- Modèle simple**
- Les hypothèses simplificatrices limitent son utilisation**
 - ✓ **Morphologie des germes**
 - ✓ **Composition**
 - ✓ **Diffusion**

Les théoriques plus récentes

L. Cormier, D. Neuville, chap. 2 « Au-delà de la théorie classique de la nucléation » dans l'ouvrage du verre au cristal » EDP Science

- Dynamique d'amas**
- Fonctionnelle de la densité**
- Modèles de germe non classique**
- Système désordonné non-homogène**
- Approche généralisée de Gibbs (GNT)**
- Modèle à deux-étapes**

Approche empirique

Loi cinétique de Kolgomorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)



USTV



Merci pour votre attention

**Un grand merci à Jacques Rogez, Pierre Benigni et Stéphane Gossé
pour la préparation de l'exposé !**



BACK UP



Lois de **viscosité** (mesure de D_{Si})

Loi de Stokes-Einstein : $D_{\eta-SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$

Hypothèses :

- Diffusion \rightarrow mouvement aléatoire des particules provoqué par l'agitation thermique
- Sphères dures non chargées et sans interactions les unes avec les autres
- Particules en suspension dans un fluide de viscosité η

Loi d'Eyring : $D_{\eta-E} = \frac{k_B T}{\lambda\eta}$

Hypothèses :

- Modèle quasi-cristallin du liquide
- λ = distance de saut diffusif moyenne
= 0,28 nm (2 x rayon ionique de l'oxygène)

D'après la littérature, ces lois ne sont pas toujours adaptées pour décrire les verres :



- Sont-elles limitées par les hypothèses auxquelles elles obéissent?
- Le silicium est-il le seul responsable du flux visqueux?

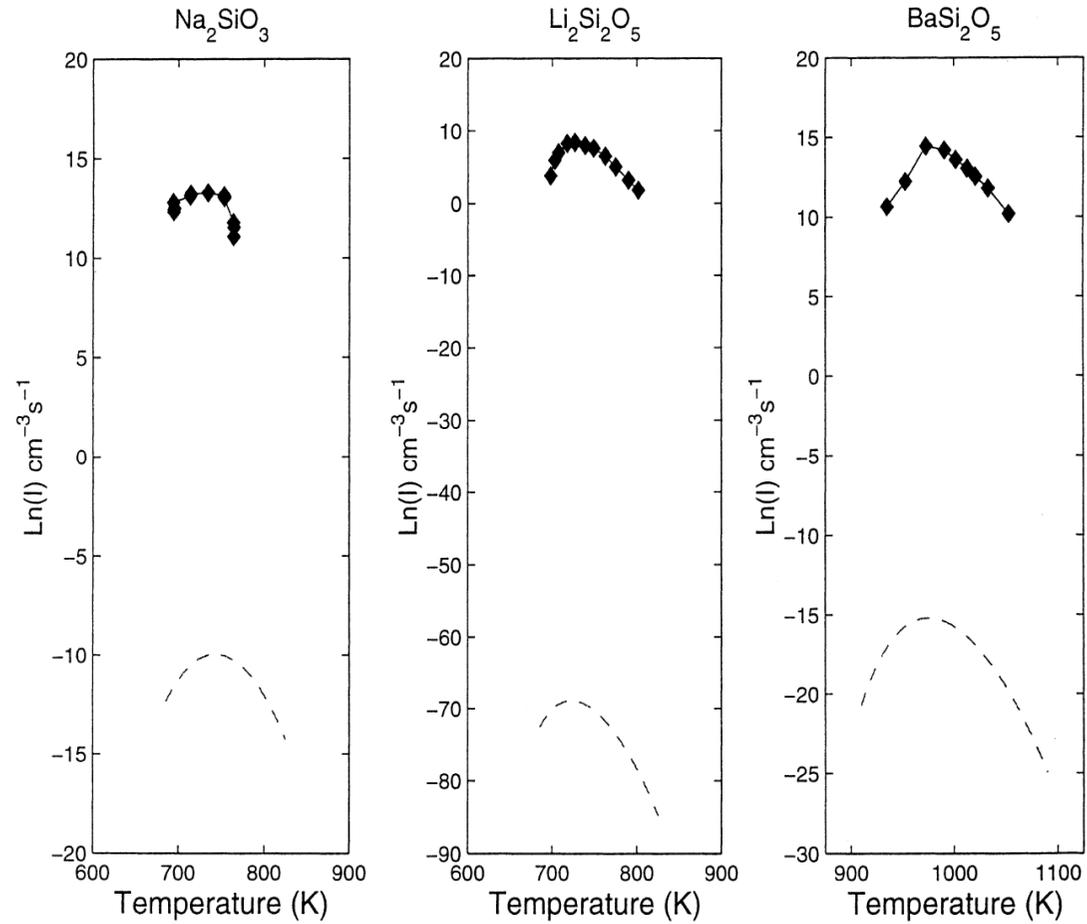
Lois de **conductivité** (mesure de D_{Na}) : **Loi de Nernst-Einstein**

$D_{\sigma} = \frac{\sigma RT}{C Z^2 F^2}$ Hypothèse : La conductivité d'**une** espèce ionique est prédominante devant celle des autres

- Dans les verres borosilicates de sodium, jusqu'à **quelle température** l'approximation $D_{\sigma} = D_{Na}$ est-elle valable?

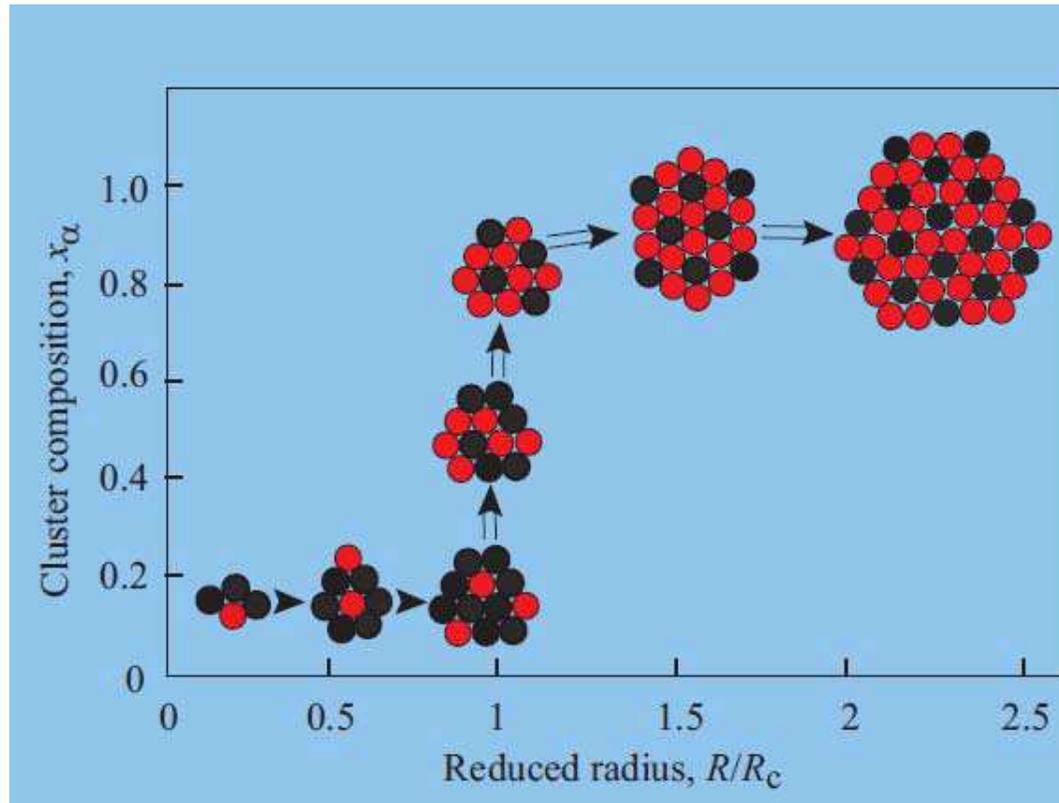


Les cinétiques de nucléation – CNT discordante avec les expériences



Sen et Mukerji, 1999

Approche de Gibbs généralisée



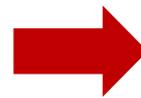
Les processus de démixtion et/ou cristallisation dans les verres

Les vitrocéramiques, vitrocristallins, verres opalisés,...

Verrerie d'usage, vitrage, les verres colorés,...



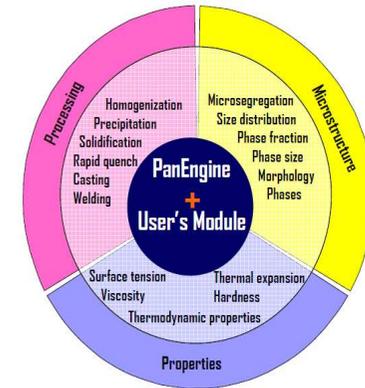
Optimisation des compositions et des conditions d'élaboration des matériaux vitreux



Comment prédire les domaines de Vitrification ?



PanEngine 6.0

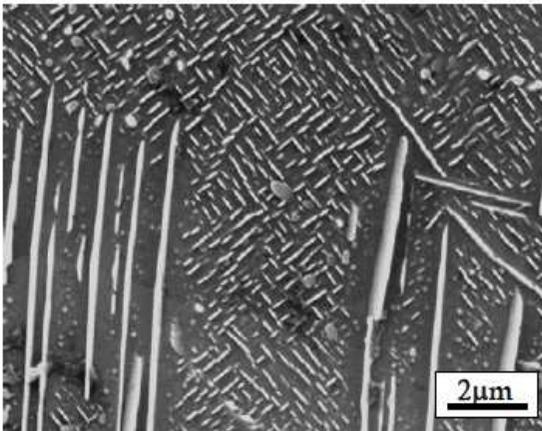


Application II: Precipitation

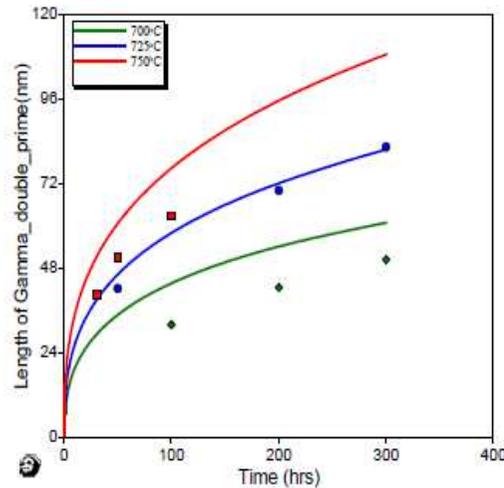
PanEngine Coupling with PanStar Kinetic Module

PanStar, a Kinetic simulation module, is developed by CompuTherm for simulating the precipitation kinetics of Ni-based superalloys. The coupling of PanStar with PanEngine makes it possible to predict the amount, size, and size distribution of precipitate phases during aging.

Isothermal Annealing



SEM micrograph showing δ -phase plates, γ' discs and γ' spheroids in IN 718 treated isothermally at 850°C/24h. S. Azadian, L.Y. Wei, F. Niklasson and R. Warren, in E.A. Loria Ed., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, TMS, 2001, p. 617-626.



IN718, 1473K, 1hr (solution treatment) + isothermal annealing