



Ecole thématique du CNRS « Verres et diffusion »
3-8 Octobre Fréjus

Diffusion dans les verres métalliques

Yannick Champion

Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés
Université Grenoble Alpes - CNRS – Grenoble INP

yannick.champion@grenoble-inp.fr

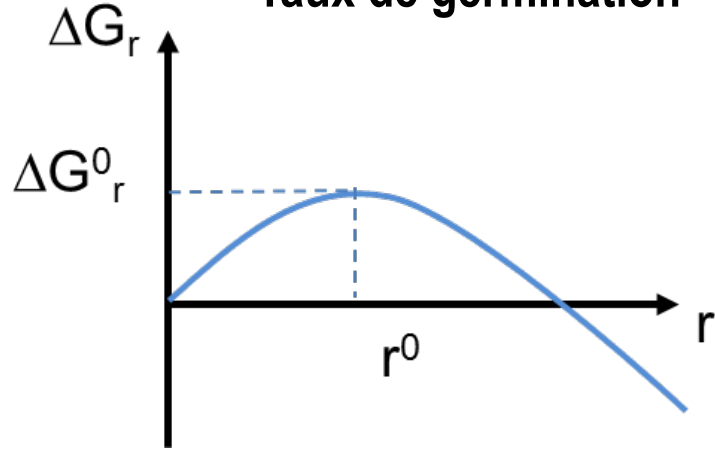
Plan de l'exposé

- **Structures d'un verre métallique et descriptions**
 - Germination / croissance
 - Formation du verre
 - Volume libre, clusters quasi-équivalents, PEL, entropie
 - Relaxation
- **Diffusion**
 - Méthodes de Mesure (traceur et radio, cristallisation)
 - Dans verre et domaine surfondu / relaxation
 - Effet isotopique / approche de mécanisme
 - et viscosité
- **Exploitation des propriétés de diffusion**
 - Frittage de poudre de VM et de composites
 - Formation de jonctions
 - Nanomousses
 - Transition à petite échelle

Plan de l'exposé

- **Structures d'un verre métallique et descriptions**
 - Germination / croissance
 - Formation du verre
 - Volume libre, clusters quasi-équivalents, PEL, entropie
 - Relaxation
- **Diffusion**
 - Méthodes de Mesure (traceur et radio, cristallisation)
 - Dans verre et domaine surfondu / relaxation
 - Effet isotopique / approche de mécanisme
 - et viscosité
- **Exploitation des propriétés de diffusion**
 - Frittage de poudre de VM et de composites
 - Formation de jonctions
 - Nanomousses
 - Transition à petite échelle

Taux de germination - température

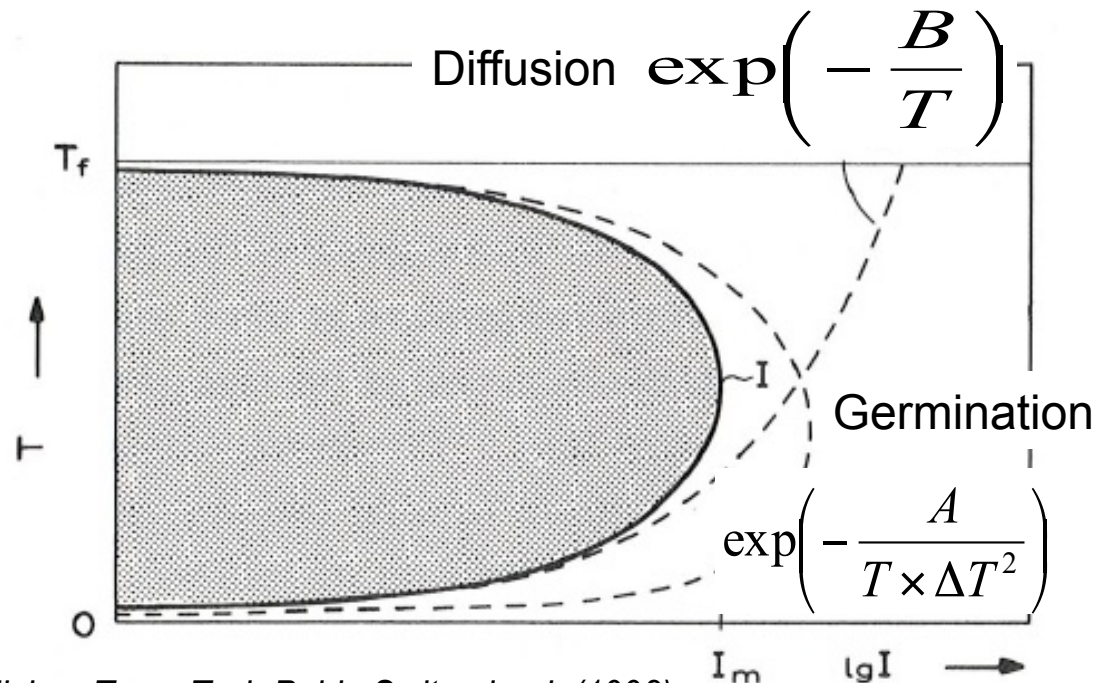
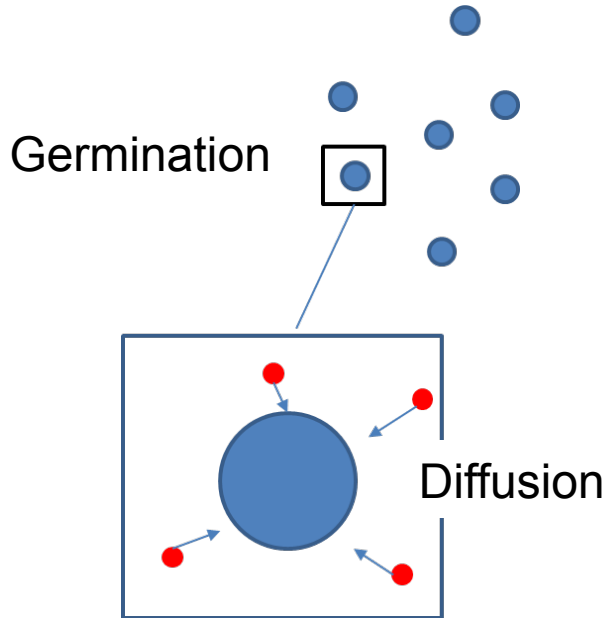


$$I = N_r^0 \times \frac{dn}{dt} = N_r^0 \times v \times n_s^0$$

$$I \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right)$$

$$I \propto \exp\left(-\frac{A}{T \times \Delta T^2}\right) \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

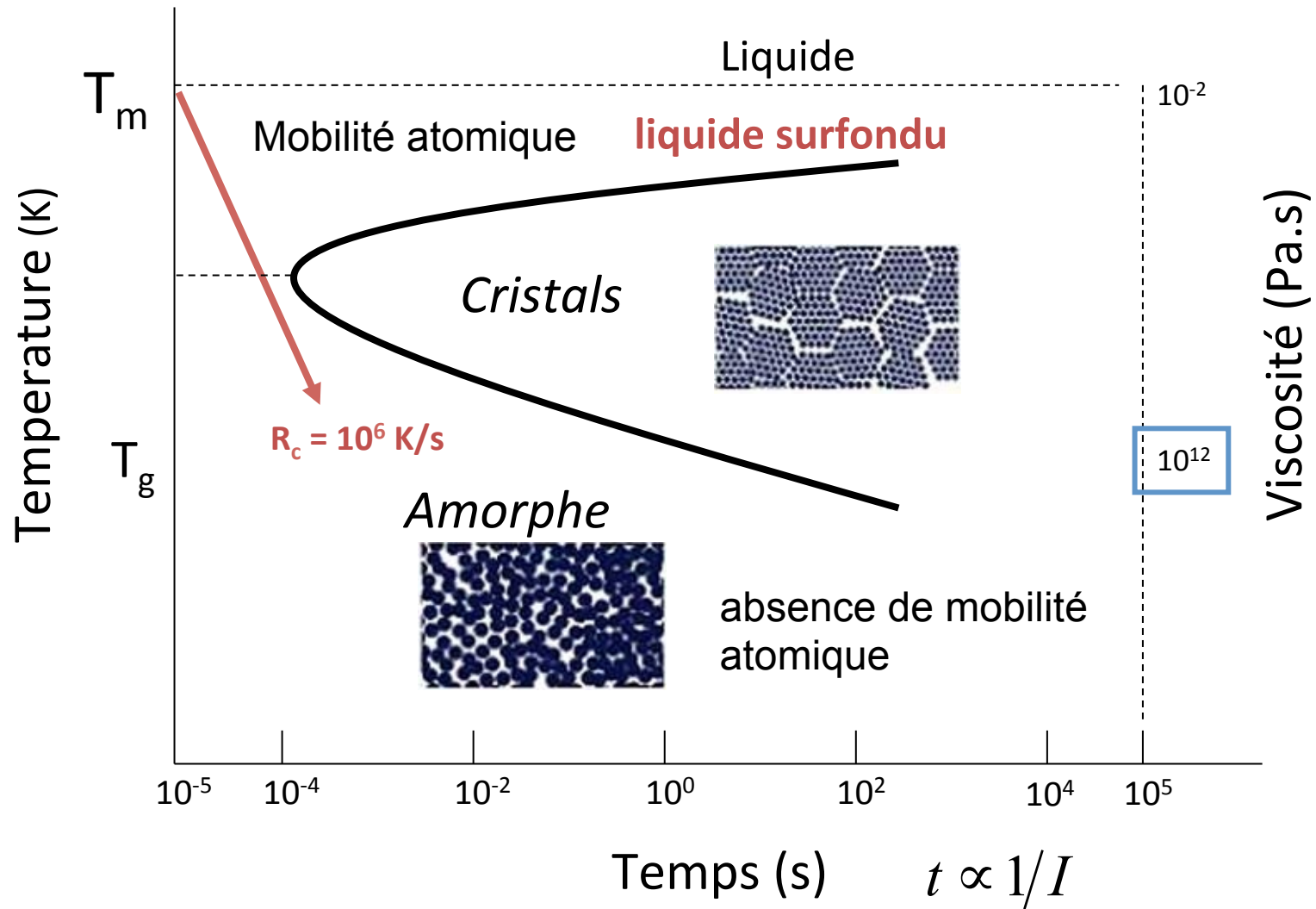
↑
↑
 Germination Diffusion



“Fundamentals of Solidification, W. Kurz, DJ Fisher, Trans Tech Publ., Switzerland, (1998)

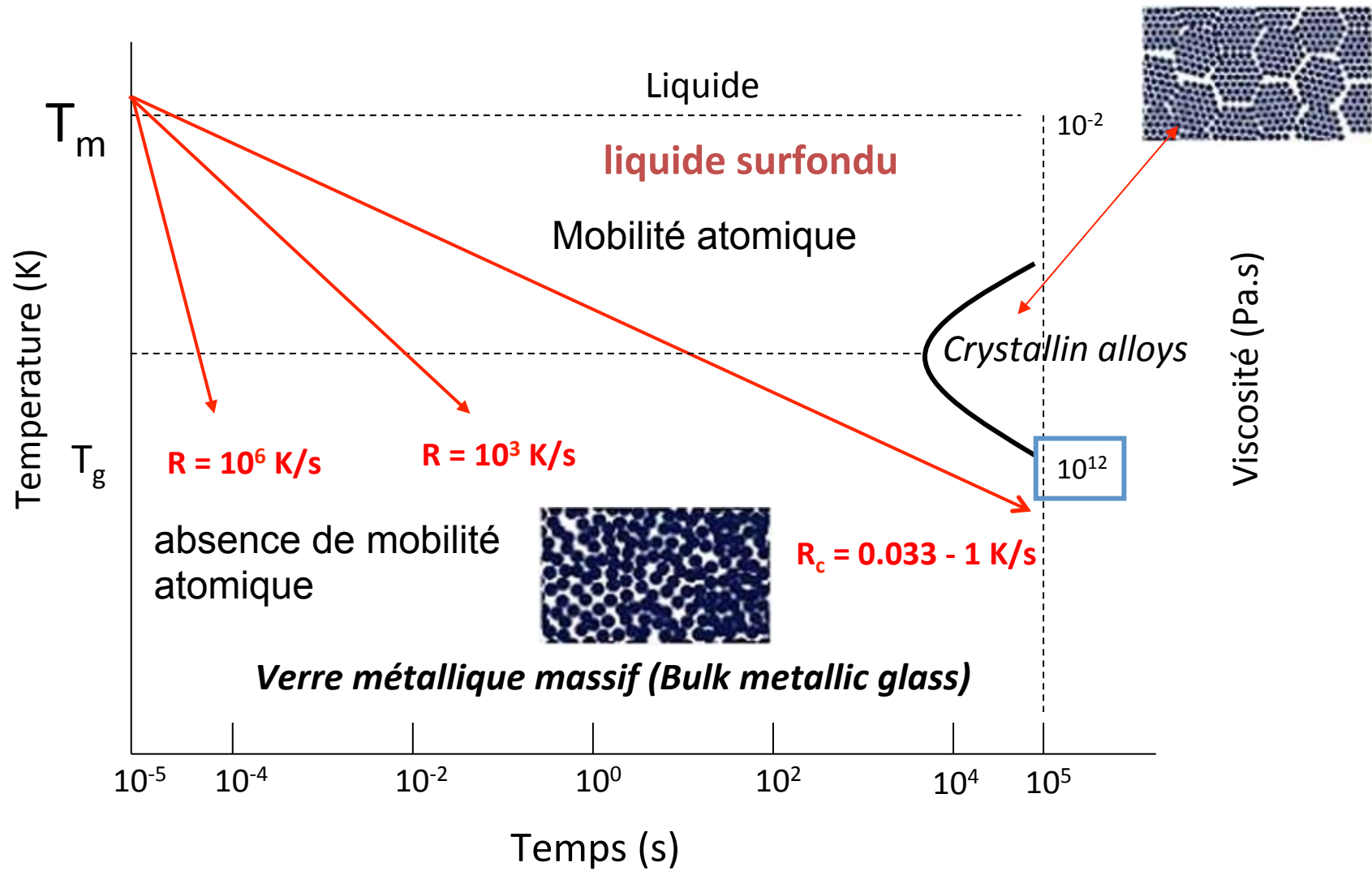
Temps – température - transformation

Faible capacité à l'amorphisation

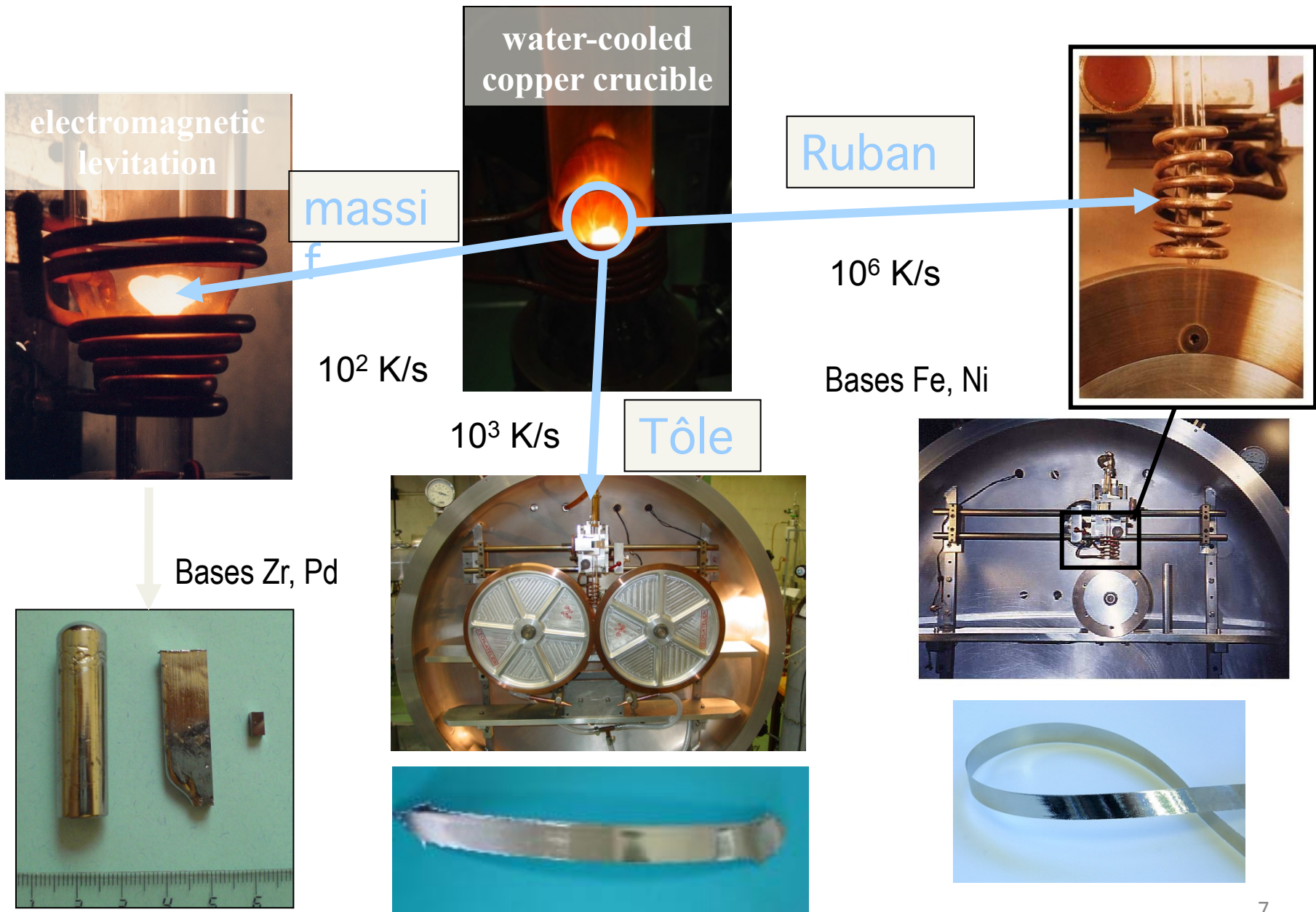


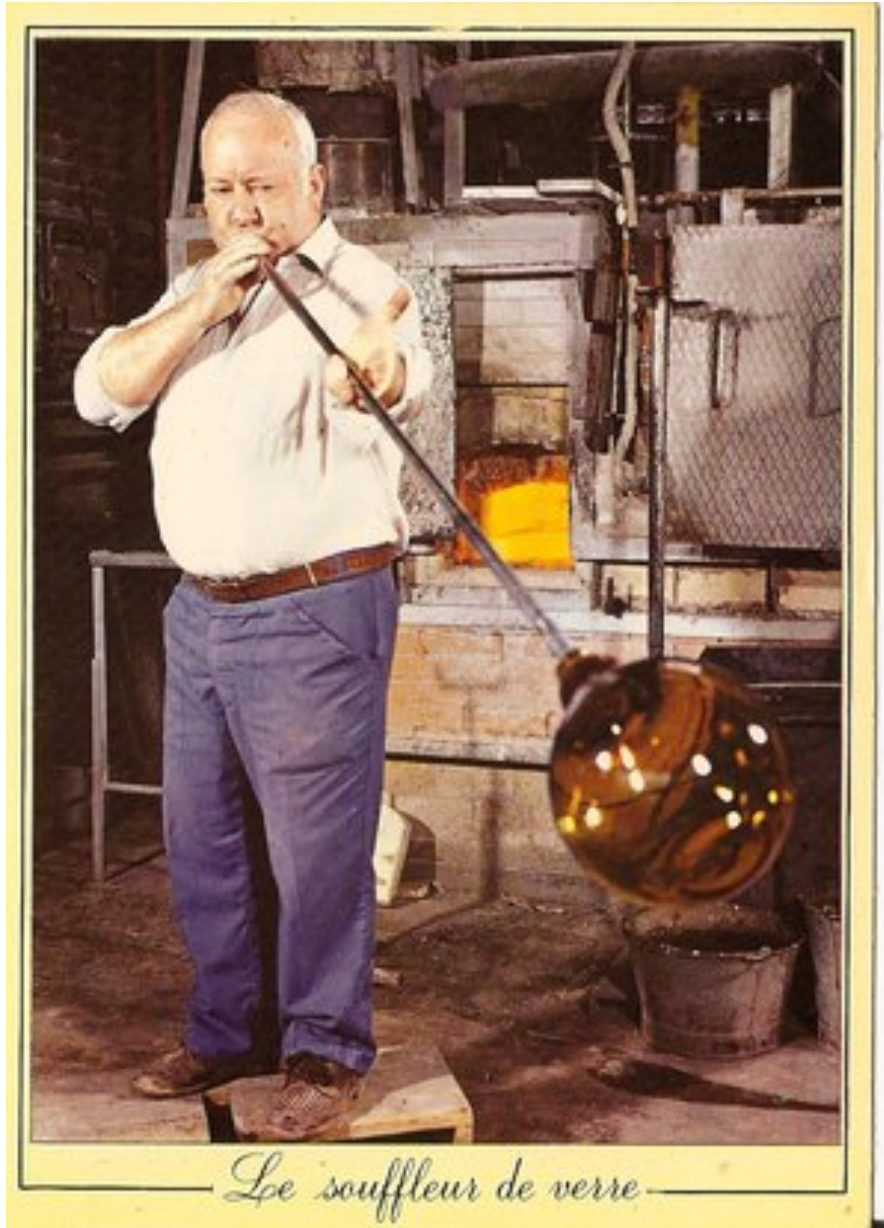
Temps – température - transformation

Forte capacité à l'amorphisation



Exemples de modes de préparation de laboratoire (ICMPE, Thiais)

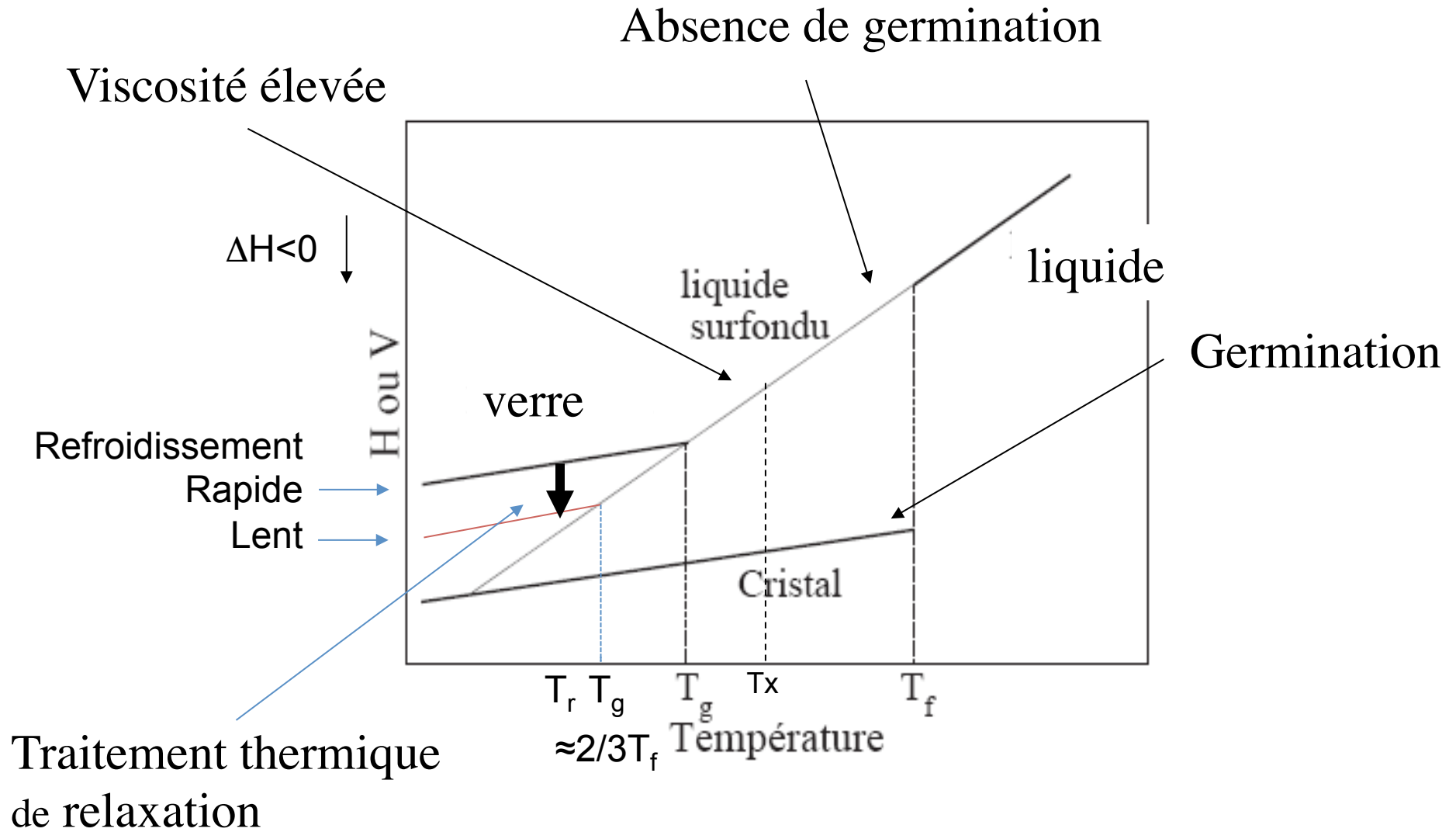




... pas pour le verre
Métallique

**Faible formabilité
post élaboration dans
Le domaine surfondu
« stable »**

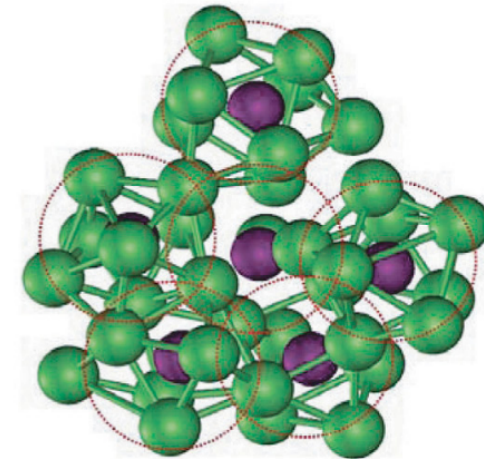
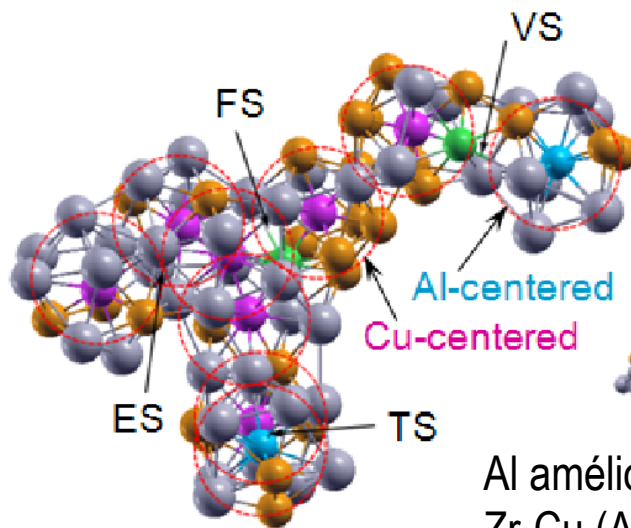
Variation volumique ou enthalpique



Structures des verres (cours de Nadia Pellerin)

Distribution de clusters quasi-icosaédriques hérités de l'état liquide

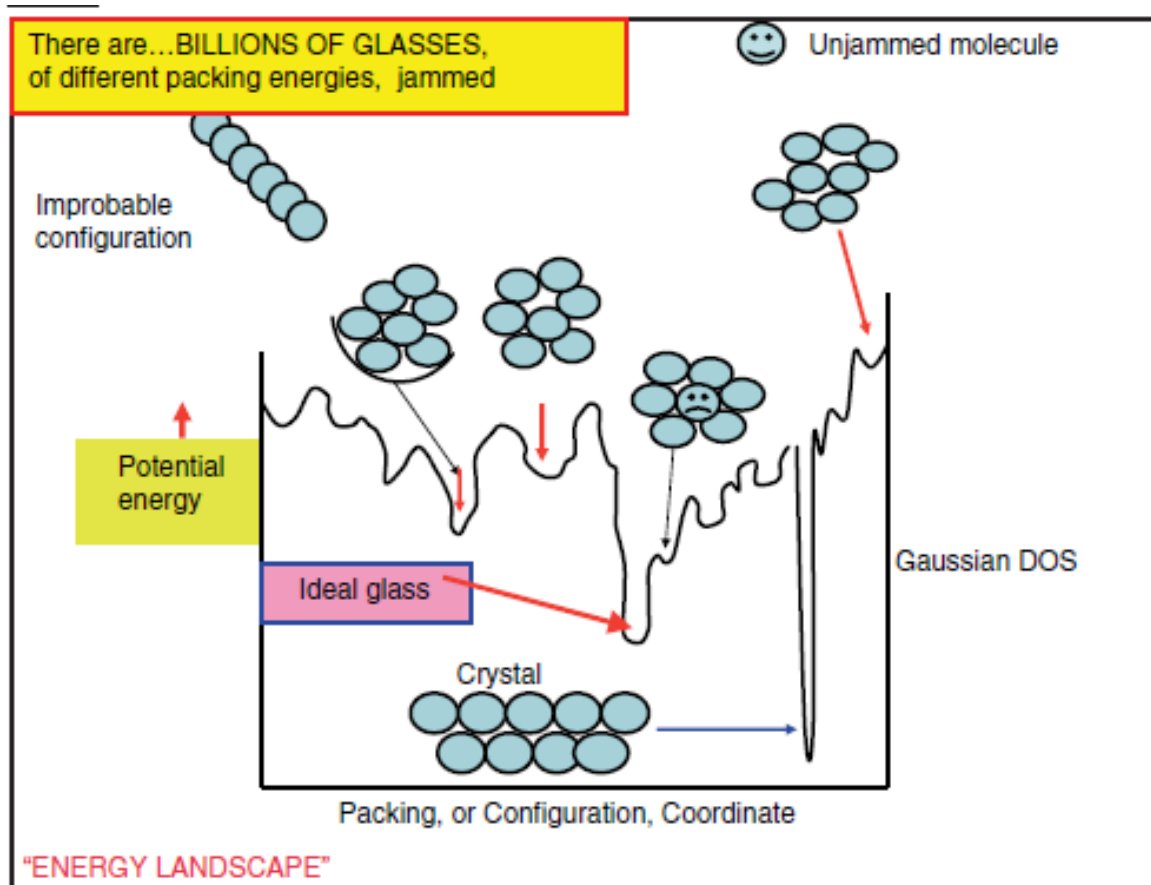
$\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ simulation ab initio DM et comparaison avec mesures EXAFS et RMC, *Sheng et al, Nature 439 (2006) 419.*



Al améliore la perfection icosaédrique et la stabilité des verres Zr-Cu (Al) glass jusqu'à 10% at. A.

Zr-Cu-Al simulation dynamique moléculaire, *Cheng et al, PRL 103 (2009) 266803.*

Potential energy landscape: PEL



C.A. Angell, *MRS BULLETIN* 33 (2008) 544

Y.Q. Cheng, E. Ma/ *Progress in Materials Science* 56 (2011) 379–473

Configurations et entropie

Approche de Adam et Gibbs

viscosité $\eta \propto \exp(C/TS\downarrow c)$

(Cours de Daniel Neuville)

Entropie and viscosité

Adam and Gibbs,
J. of Chem. Phys. 43 (1965) 139-146

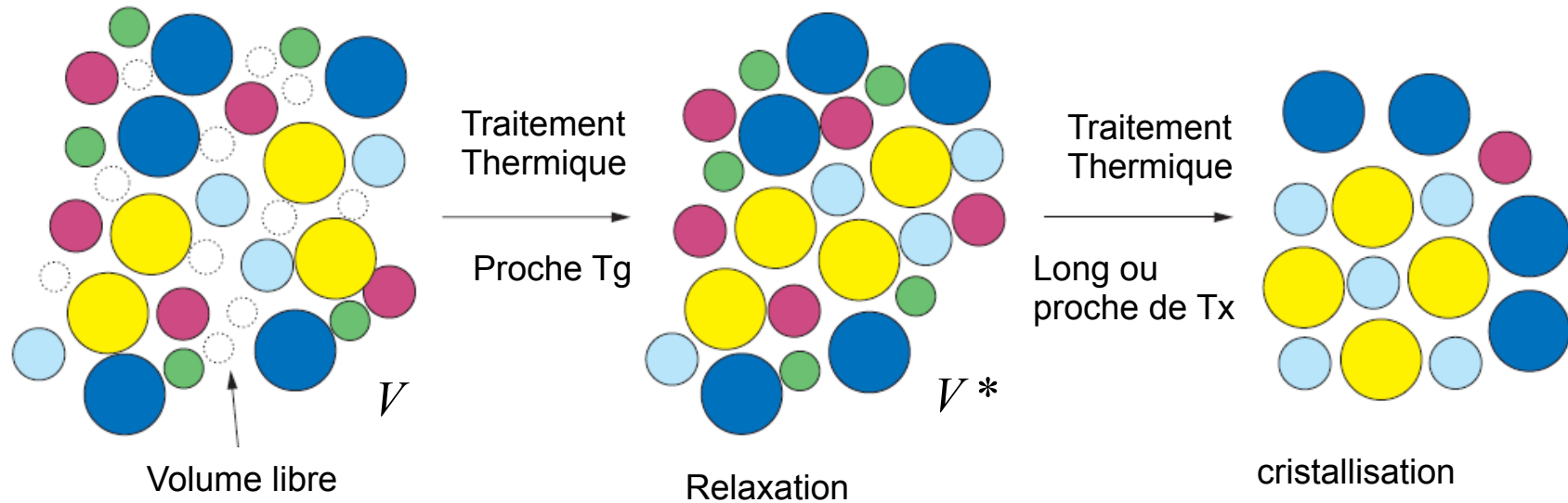
Entropie à Tg

Gibbs and DiMarzio. *J. Chem. Phys.* 28,
(1958) 373–383.

Entropy d'un verre

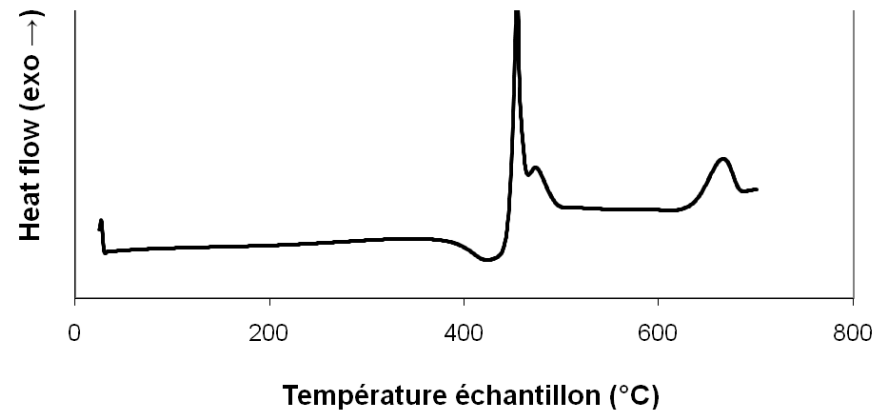
Champion and Thurieau, *Scientific Reports*
(2020)

Distribution aléatoire d'atomes et de volume libre



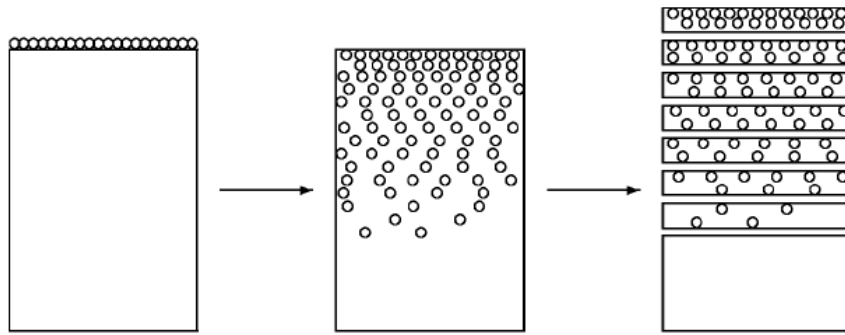
Fraction de volume libre

$$x = \frac{V - V^*}{V^*}$$



Plan de l'exposé

- **Structures d'un verre métallique et descriptions**
 - Germination / croissance
 - Formation du verre
 - Volume libre, clusters quasi-équivalents, PEL, entropie
 - Relaxation
- **Diffusion**
 - **Méthodes de Mesure (traceur et radio, cristallisation)**
 - **Dans verre et domaine surfondu / relaxation**
 - **Effet isotopique / approche de mécanisme**
 - **et viscosité**
- **Exploitation des propriétés de diffusion**
 - Frittage de poudre de VM et de composites
 - Formation de jonctions
 - Nanomousses
 - Transition à petite échelle



(Cours de Annie Pradel et Mohammed Malki)

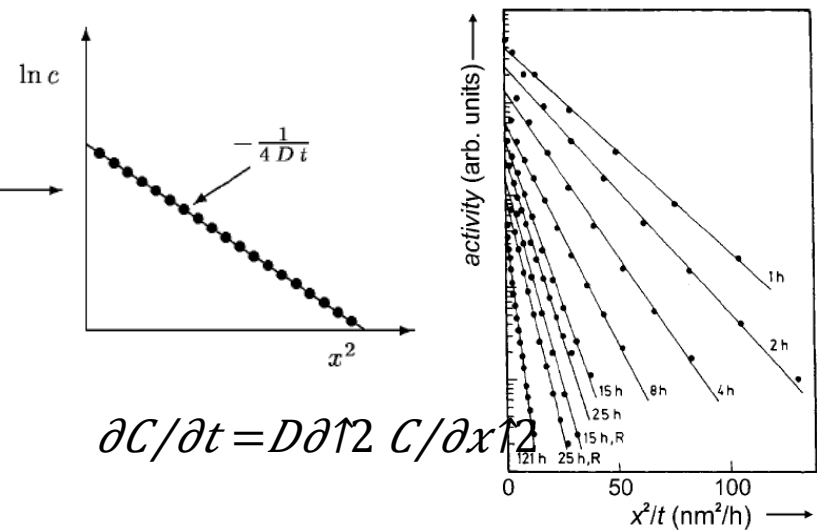
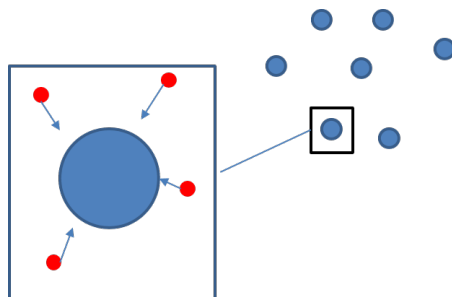
Techniques de mesure de $C(x,t)$

Gradient de concentration en traceur et/ou radio-traceur

- Découpe mécanique et abrasion
- Abrasion ionique (sputtering)
- Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)
- Spectro Auger

Méthodes indirectes

- Taux de croissance lors de la cristallisation (dévitrification)



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$C(x,t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

Longueur de diffusion caractéristique $x = \sqrt{\pi D t}$

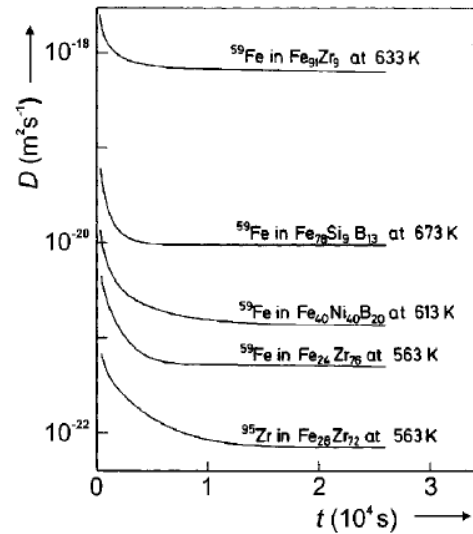
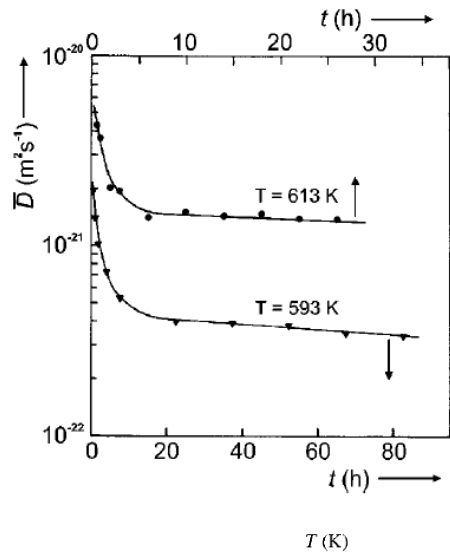
Effet isotopique

$$E = \frac{D_{\alpha}}{D_{\beta}} - 1 \approx \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}}$$

Facteur isotopique

Saut mono-atomique $E=1$
(cristaux dense)

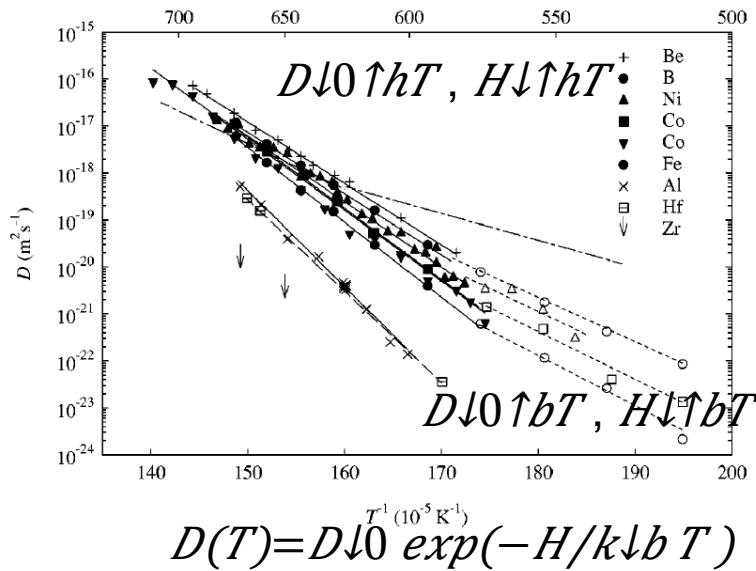
Sauts collectifs multi-atomique $E \rightarrow 0$
(effet de dilution)



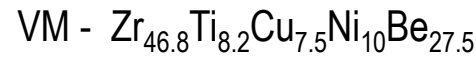
$$D(t) = 1/t \int_0^t D(t') dt'$$

$$D(t) = D(t) + t dD(t)/dt$$

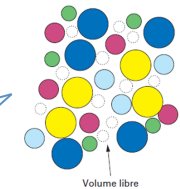
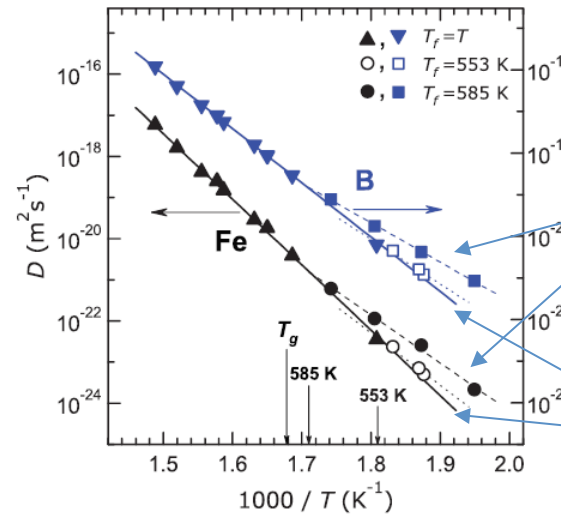
$$D(t, T) = D_{lr}(T) + \Delta D(t, T)$$



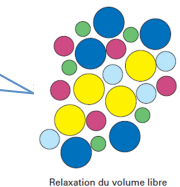
$$D \downarrow \uparrow bT < D \downarrow \uparrow hT$$



$$H \downarrow \uparrow bT < H \downarrow \uparrow hT$$



As-quenched



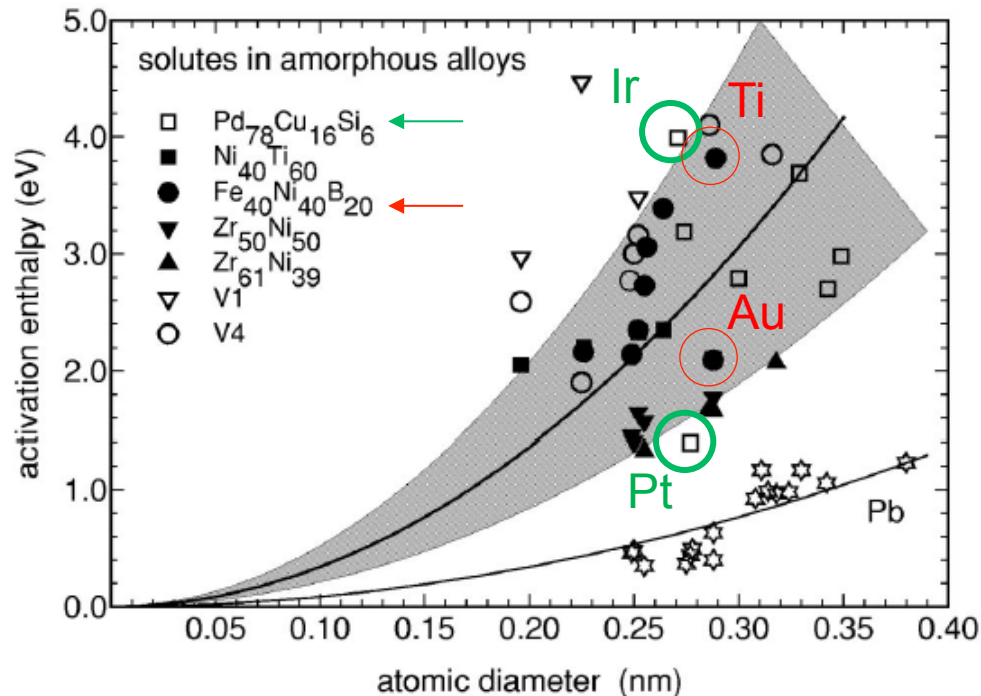
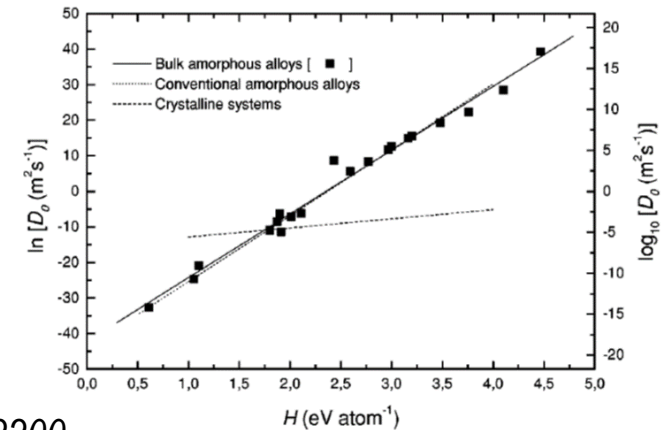
Relaxé

Corrélation $D \downarrow H$,

$$D \downarrow H = A \exp(H/B) \quad S \downarrow d = k \downarrow b H/B$$

Phase	$D \downarrow H$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	A ($m^2 \cdot s^{-1}$)	B (ev)	H (ev)	$S \downarrow d / k \downarrow b$
Amorphes	$10^{-15} - 10^{15}$	$10^{-19} - 10^{-20}$	0,055	1 - 3	20 - 55
Cristaux	$10^{-6} - 10^2$	10^{-7}	0,4	—	2,5 - 7,5

Sharma, Faupel, *J. Mater. Res.* 14 (2003) 3200



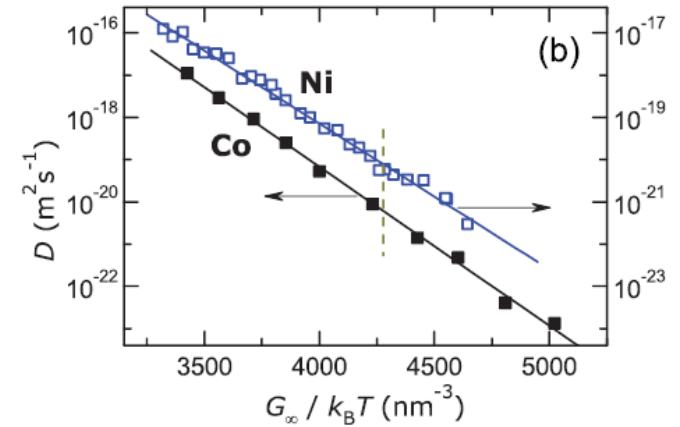
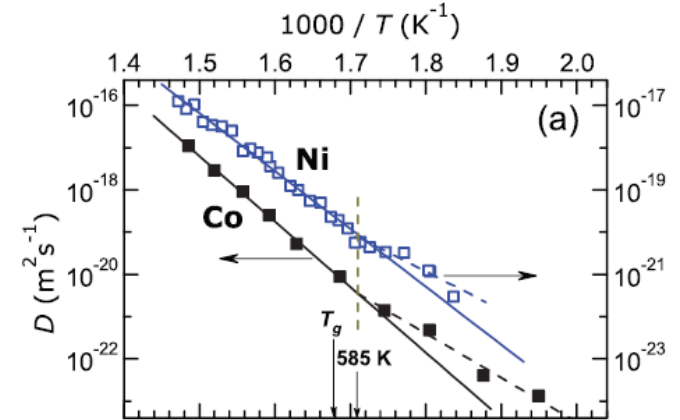
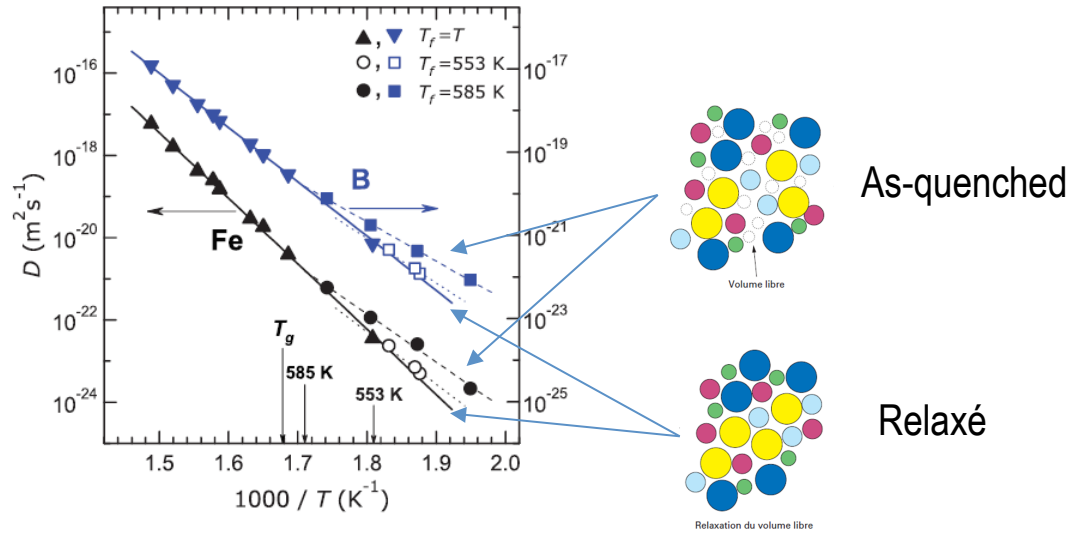
Effet de taille atomique du diffuseur

Pour un verre donné, la diffusivité décroît avec la taille

Beukel, *Acta Met. Mat.* 42 (1994) 1273

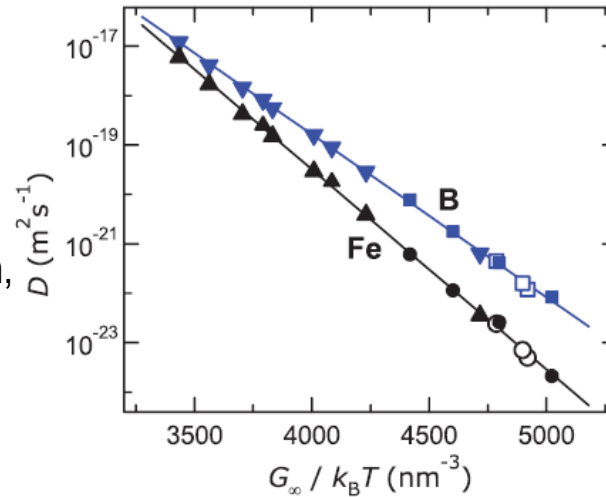
Faupel et al, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003) 237

Elasticité



$$D(T) = D_0 \exp(-G_\infty V / k_B T)$$

G_∞ Module de cisailment
 À haute fréquence.
 (instantané)
 Mesure par diffusion Brillouin,
 ultrason



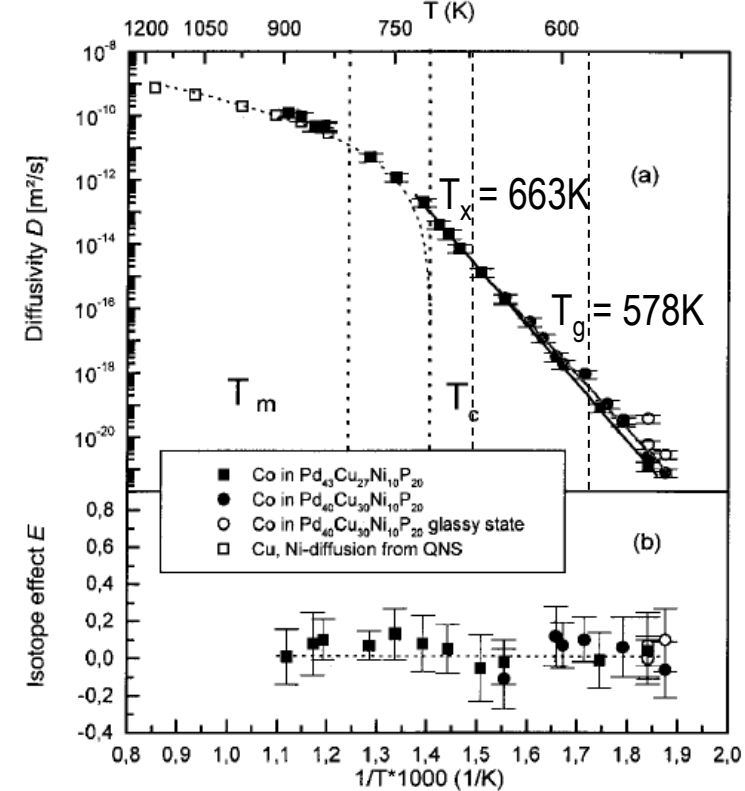
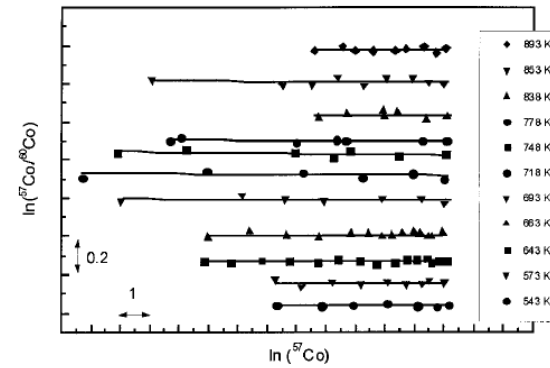
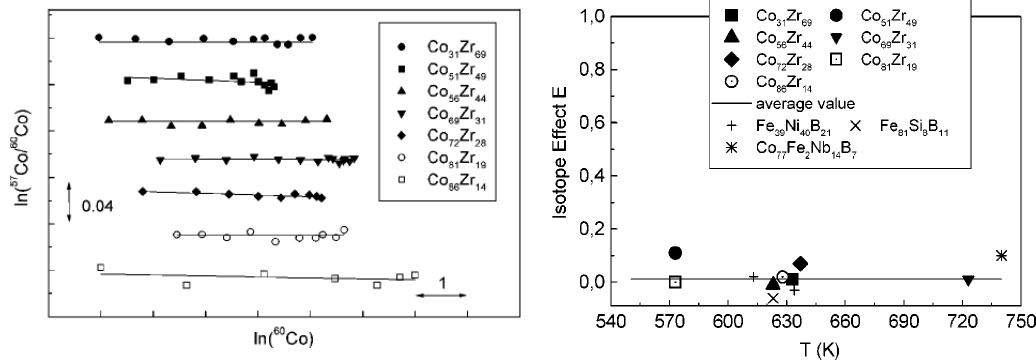
Effet isotopique

$$E = D \downarrow \alpha / D \downarrow \beta - 1 / \sqrt{\square m \downarrow \beta / m \downarrow \alpha} - 1$$

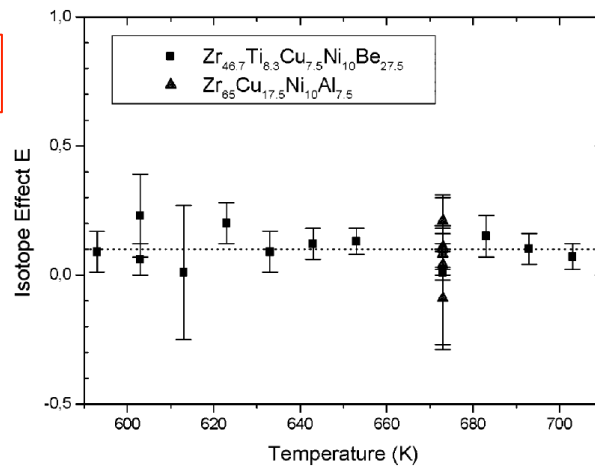
Diffusion de Co VM massif - Pd₄₃Cu₂₇Ni₁₀P₂₀

$$\ln C \downarrow \alpha / C \downarrow \beta = cte - (D \downarrow \beta / D \downarrow \alpha - 1) \ln C \downarrow \beta$$

Diffusion de Co dans amorphe Co_xZr_{1-x}



Diffusion de Co dans VM massif



$E \approx 0.01 - 0.1$

Volume d'activation

$$D = A \exp(-G/k_b T)$$

$$V \downarrow a = [\partial G / \partial p] \downarrow T = -k_b T [\partial \ln D / \partial p] \downarrow T \quad \text{est pas vérifiée dans le domaine surfondu}$$

$$V \downarrow a \approx 0.1 \Omega - 1 \Omega$$



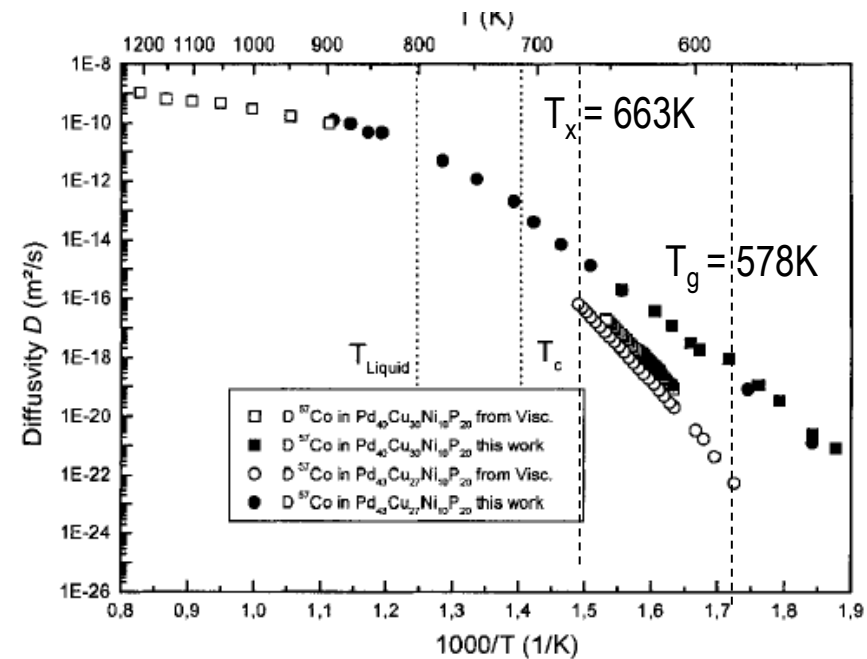
Mécanisme de diffusion peu compris

Déplacements atomique collectif dont l'activation est contrôlé par un faible volume

Mécanisme suivant la loi d'Arrhenius

Diffusion vs viscosité

La loi de Stokes-Einstein $D(T) = k_b T / 6 \pi r \eta(T)$

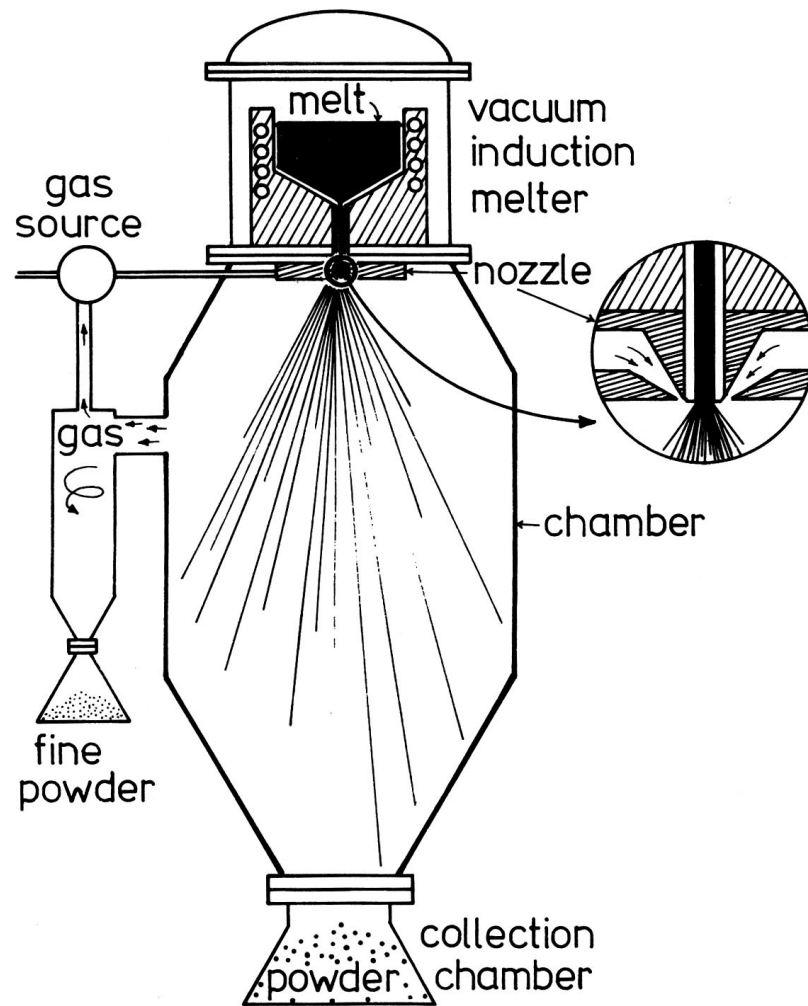


Zöllmer et al, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2688.

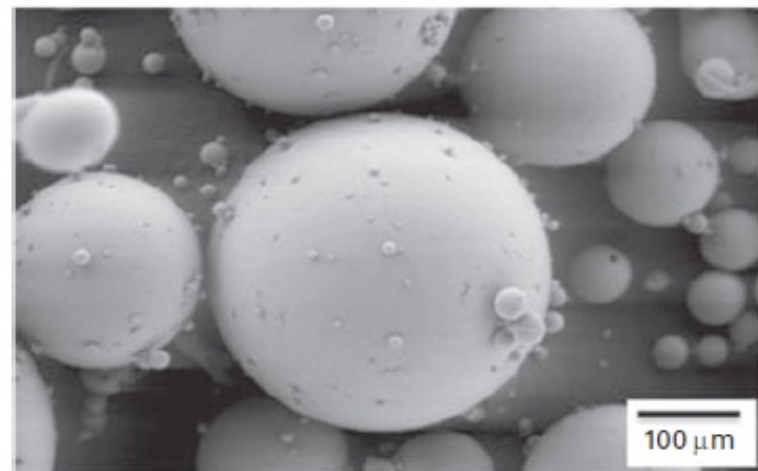
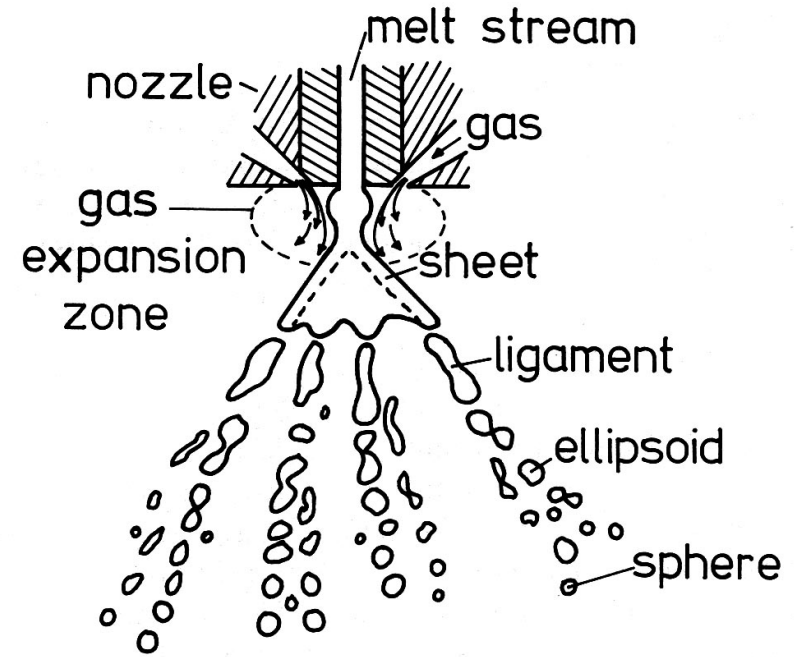
Plan de l'exposé

- **Structures d'un verre métallique et descriptions**
 - Germination / croissance
 - Formation du verre
 - Volume libre, clusters quasi-équivalents, PEL, entropie
 - Relaxation
- **Diffusion**
 - Méthodes de Mesure (traceur et radio, cristallisation)
 - Dans verre et domaine surfondu / relaxation
 - Effet isotopique / approche de mécanisme
 - et viscosité
- **Exploitation des propriétés de diffusion**
 - Frittage de poudre de VM et de composites
 - Formation de jonctions
 - Nanomousses
 - Transition à petite échelle

Poudre de verre métallique Atomisation sous gaz



Vitesse de trempe 10^4 - 10^6 K/s

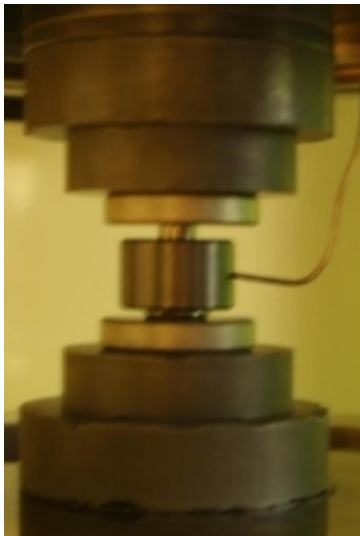


Frittage

- Frittage flash (spark plasma sintering: SPS)
- Chauffage rapide par effet Joule
- Passage du courant dans la poudre
- Pulses de courant

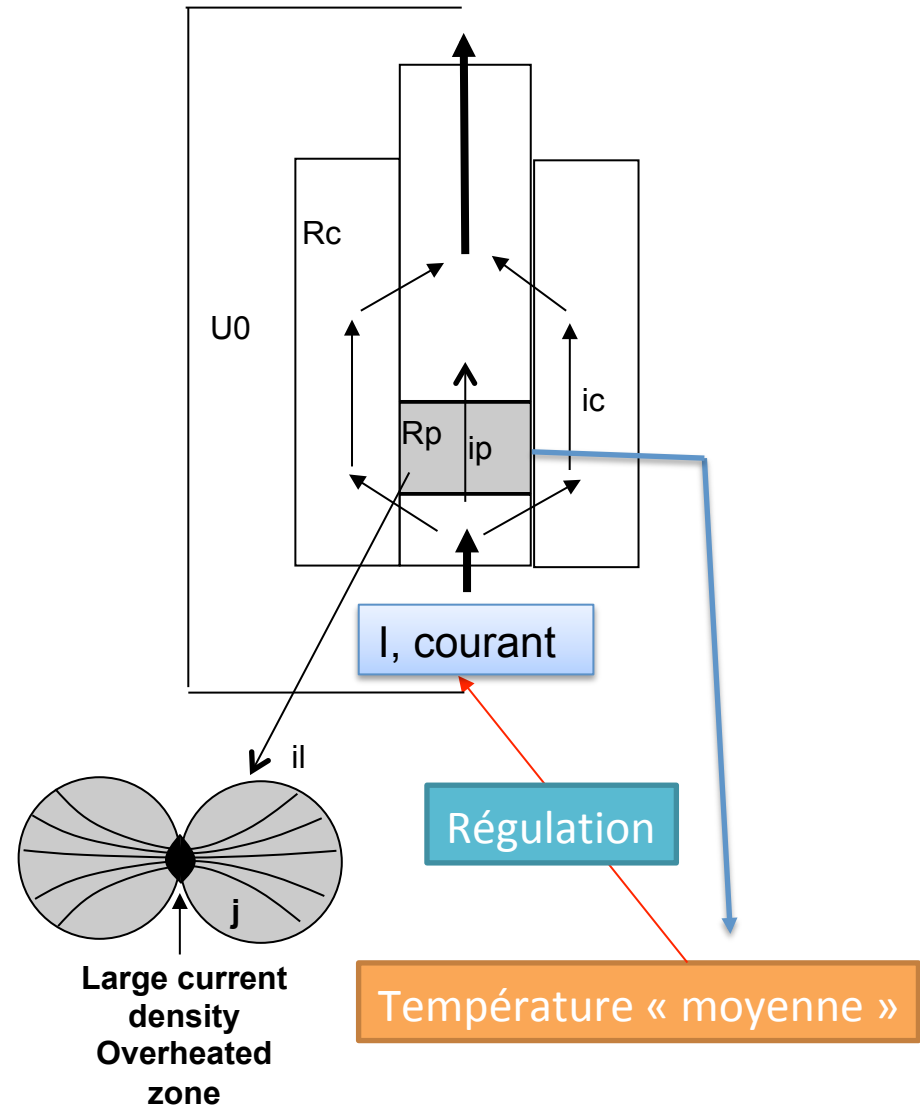


SPS 515 S

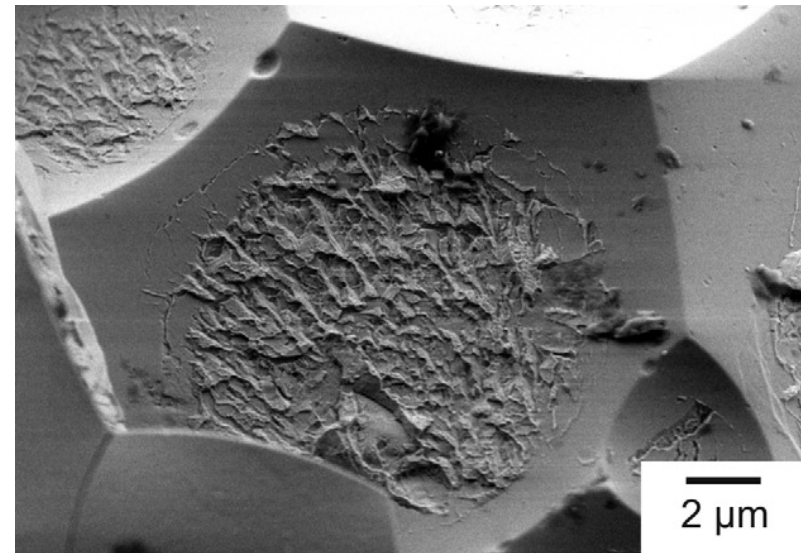
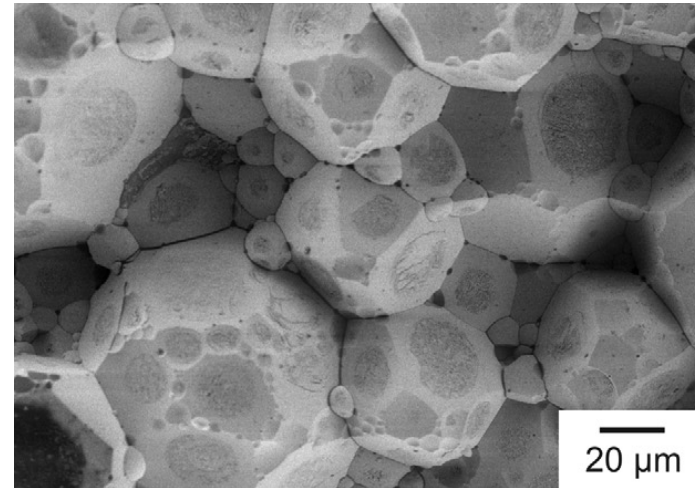
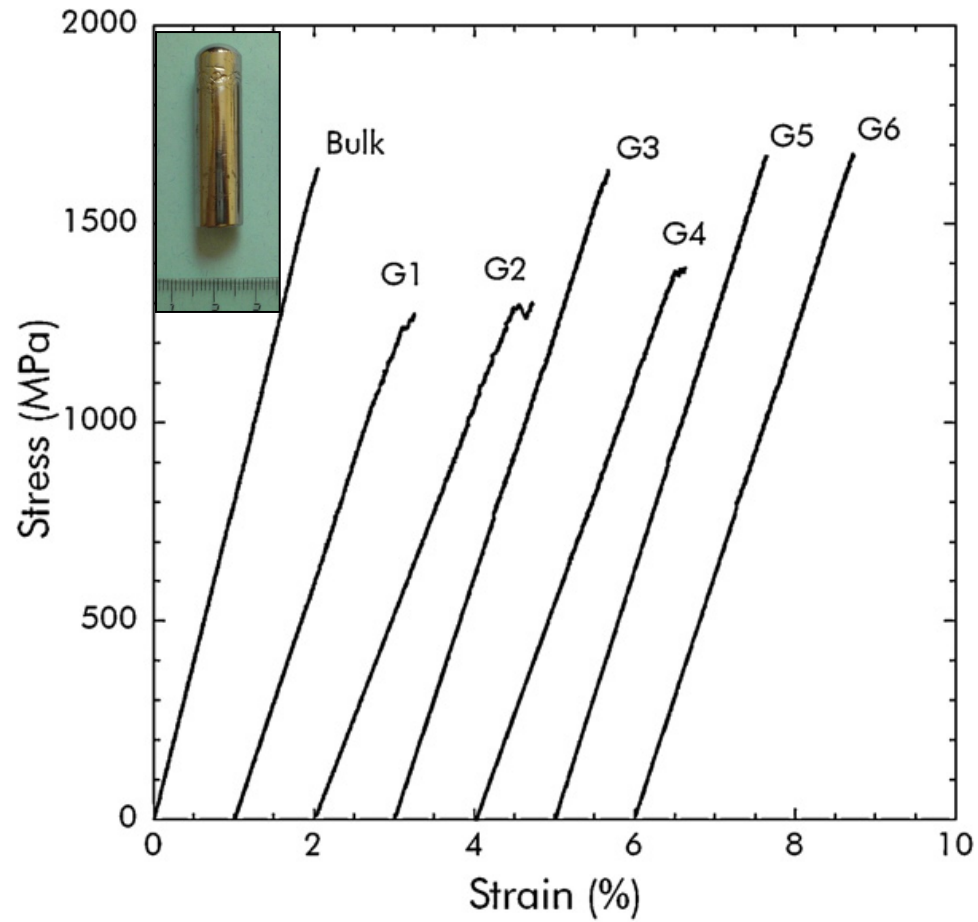


Pression uniaxiale
500 MPa à 500°C

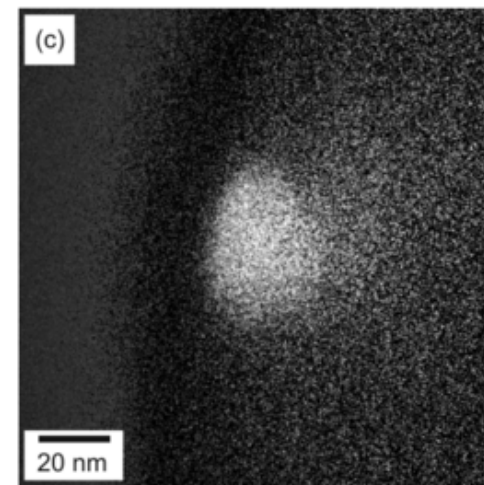
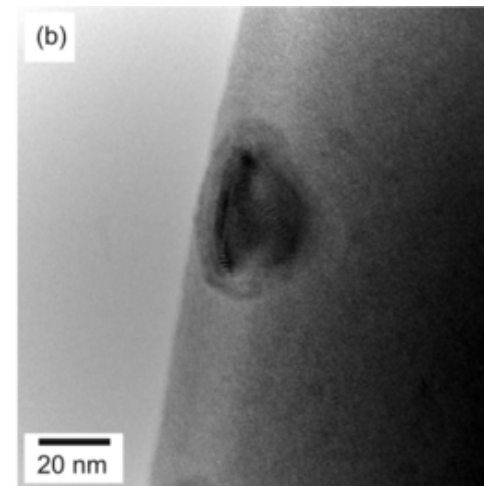
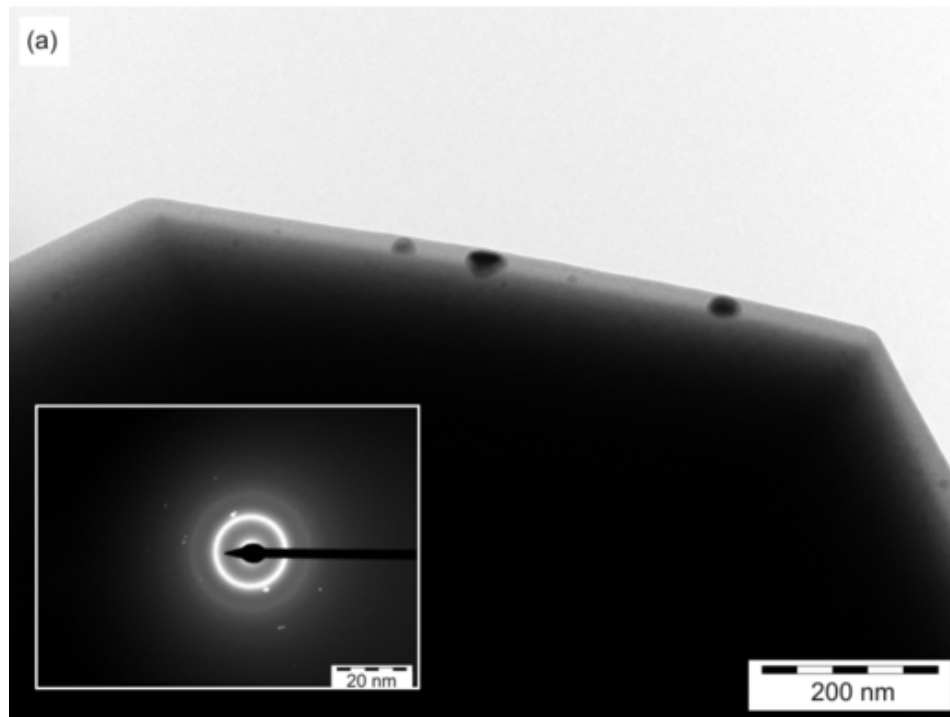
Outils en WC-Co



Comportement mécanique en compression



La dévitrification informe sur les états thermiques en fonction du temps



Composites à base de verre métallique

$T_x = 720 \text{ K}$ (447°C) bonne stabilité dans le domaine surfondu

$T_g = 660 \text{ K}$ (387°C) frittage sous faible pression

Mélange avec de la poudre d'aluminium

Similaire :

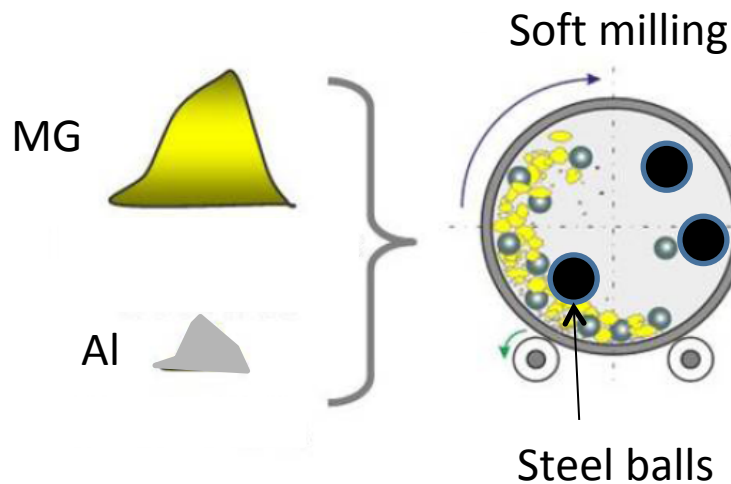
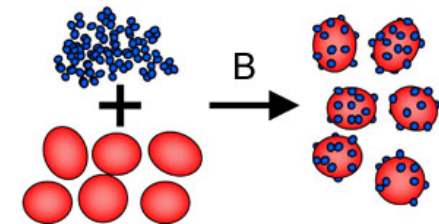
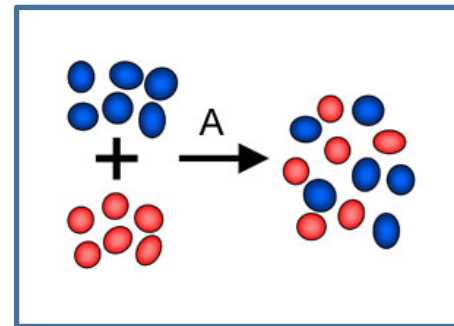
Température de frittage

Module élastique 70-80 GPa

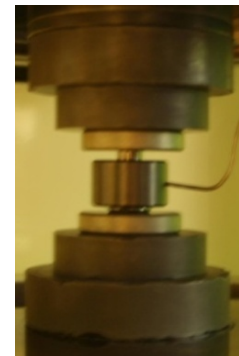
Different :

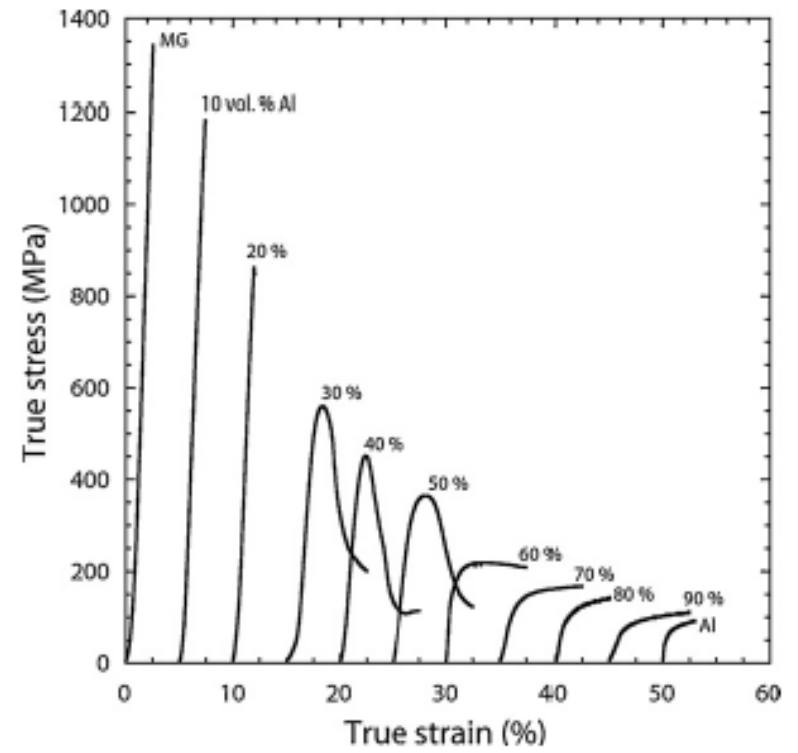
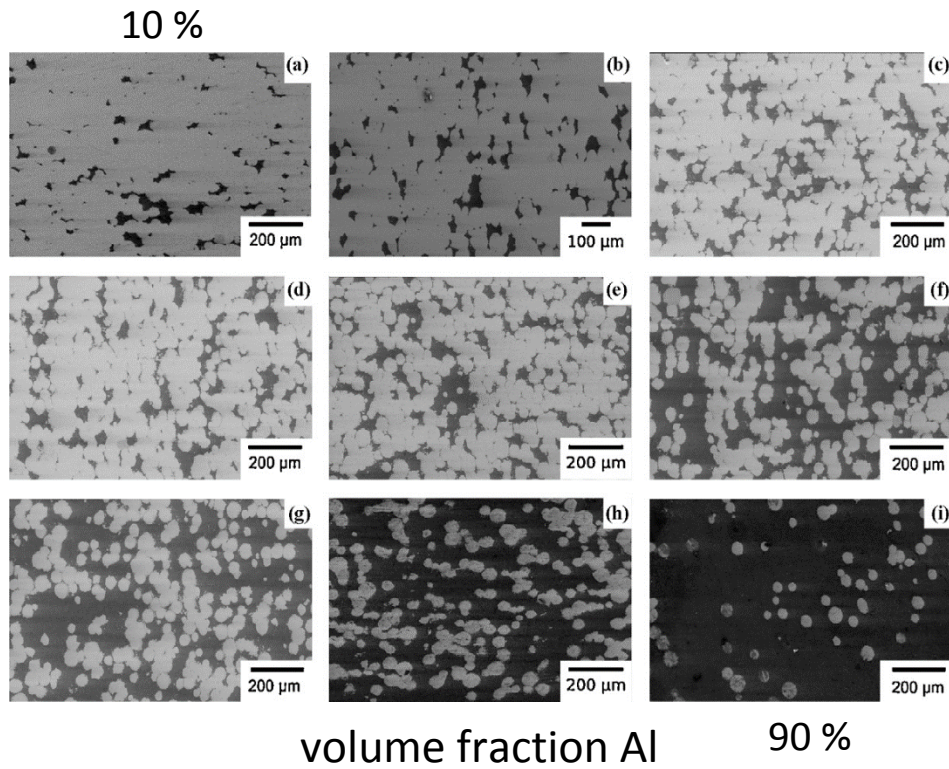
Résistance mécanique : 1700-80 MPa

"Fragile"- ductile



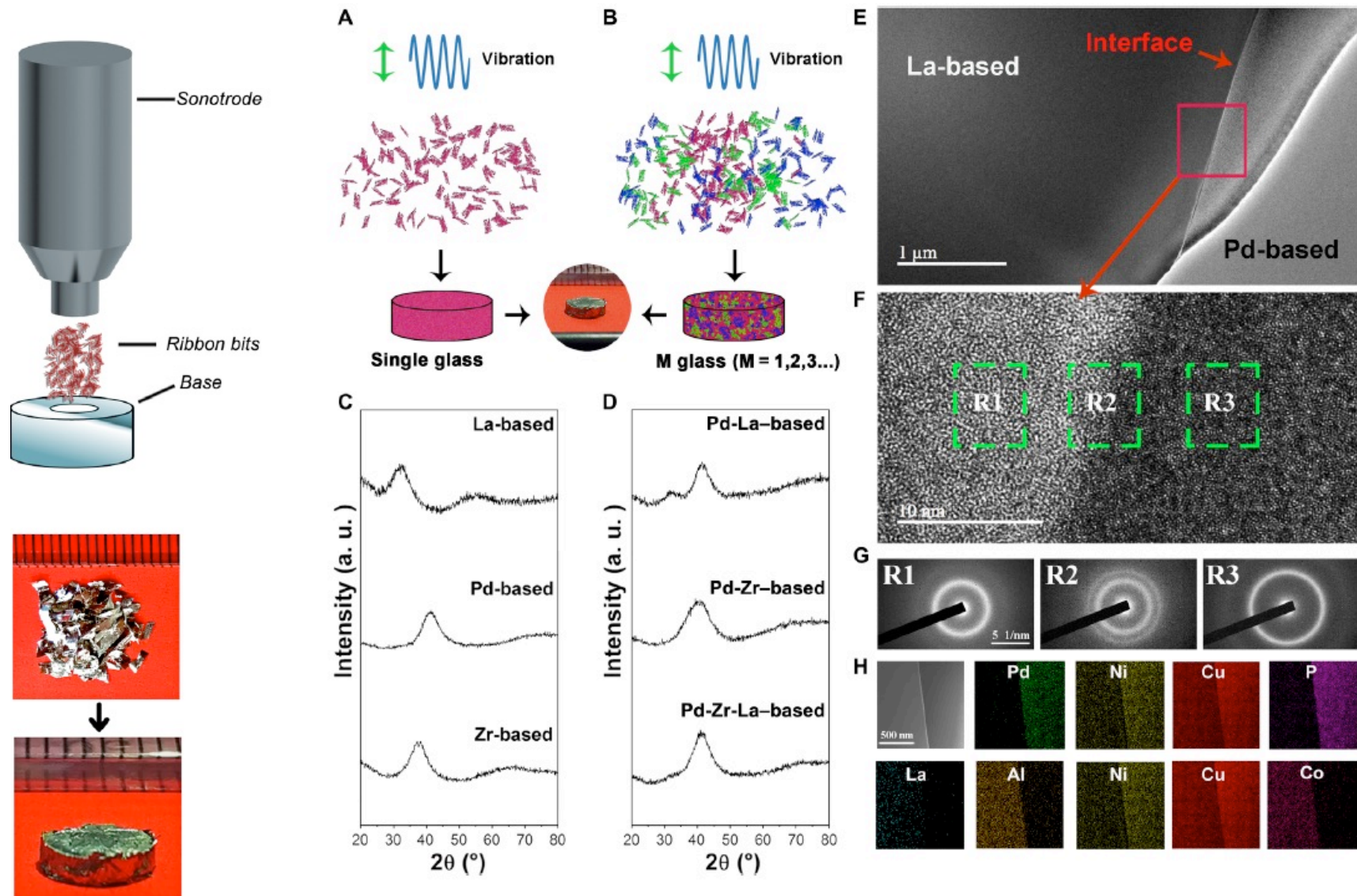
SPS



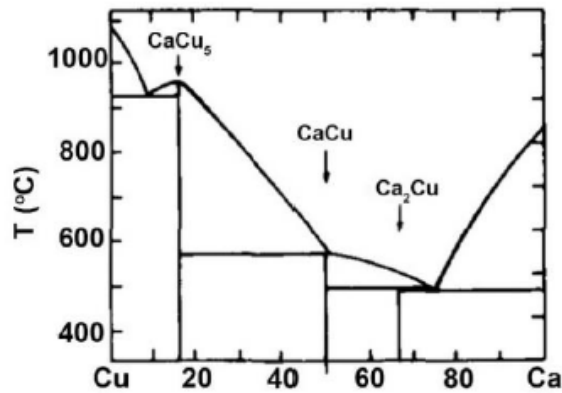


Formation de jonction à froid, assemblage par ultrason

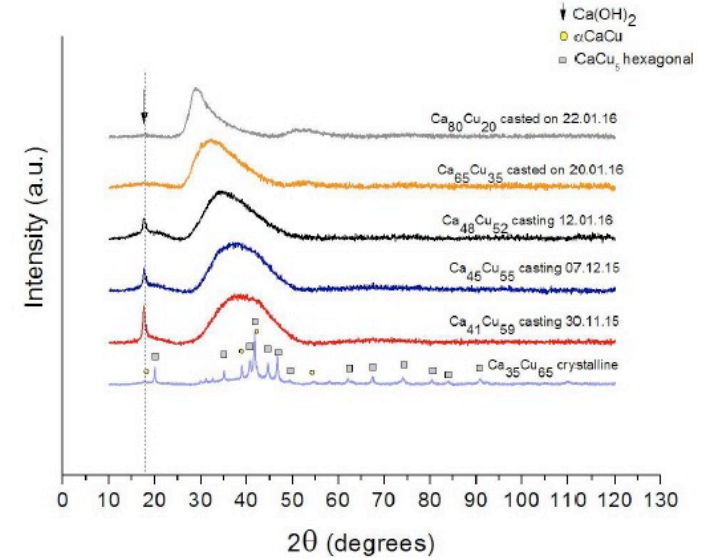
Grande mobilité atomique en surface du verre métallique



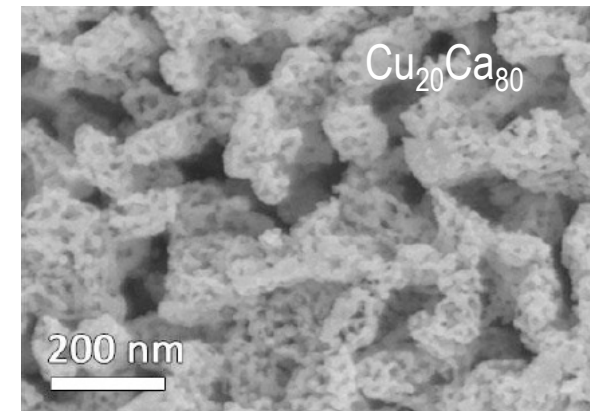
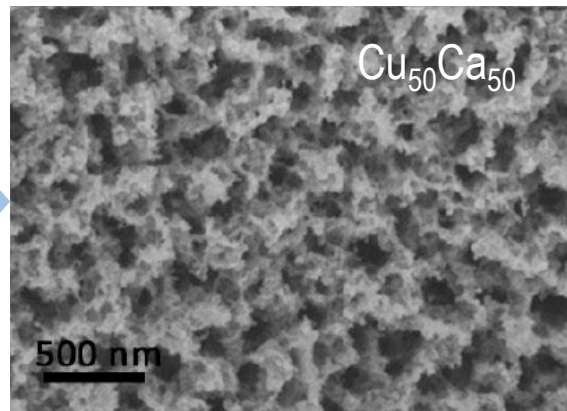
Elaboration de nano-mousse métallique



Trempe sur roue



Oxydation Ca dans l'air

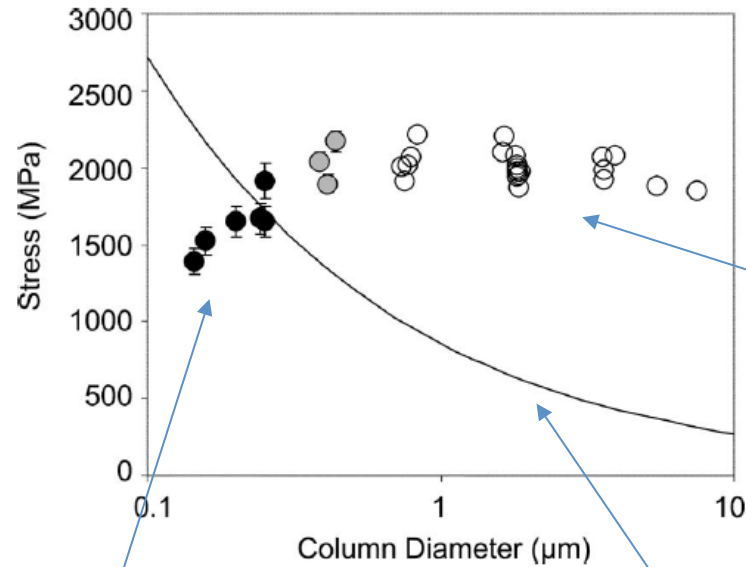


Propriétés : Plasmonique / mécanique / chimique / électrochimique

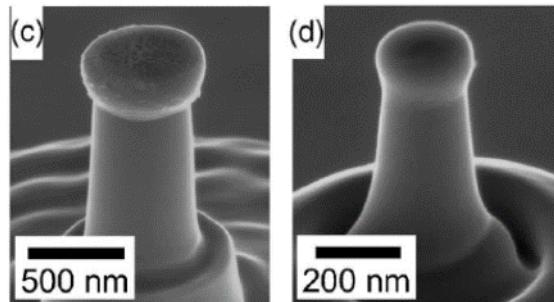
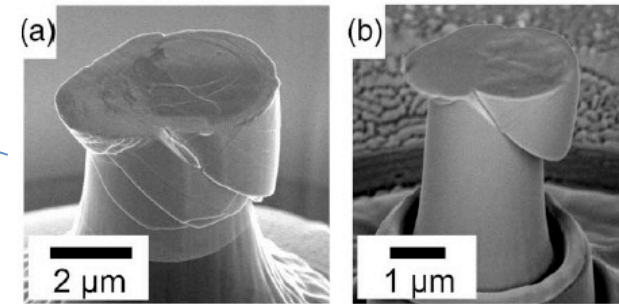
Applications : capteur / actionneur / catalyse / interconnexion

Effet de taille et comportement en déformation

mobilité localisée et généralisée



Bandes de cisaillement localisées



$$\sigma = \sqrt{2^{2/3} \Gamma E / h}$$

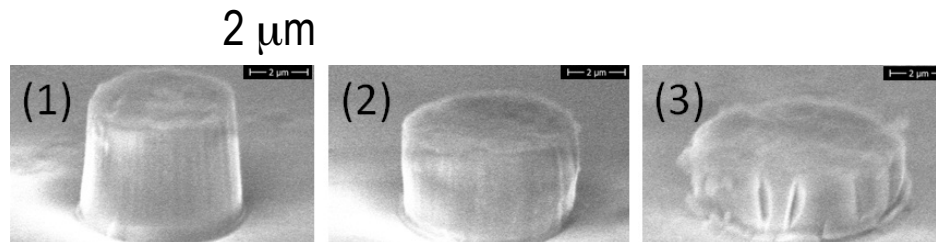
Critère de Griffith

Deformation homogène

Verre de silice

1^{ère} Observation par E. W. Taylor

Plastic Deformation of Optical Glass, Nature 63 (1949) 323.



G. Kermouche, G. Guillonnet, J. Michler, J. Teisseire, E. Barthel. *Perfectly plastic flow in silica glass. Acta Mat.*, 114 (2016) 146.

A retenir