

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

Processus de démixtion dans les verres

Ecole GDR Verre «Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications»

Oléron du 12 mai au 17 mai 2013

Sophie SCHULLER

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

Plan

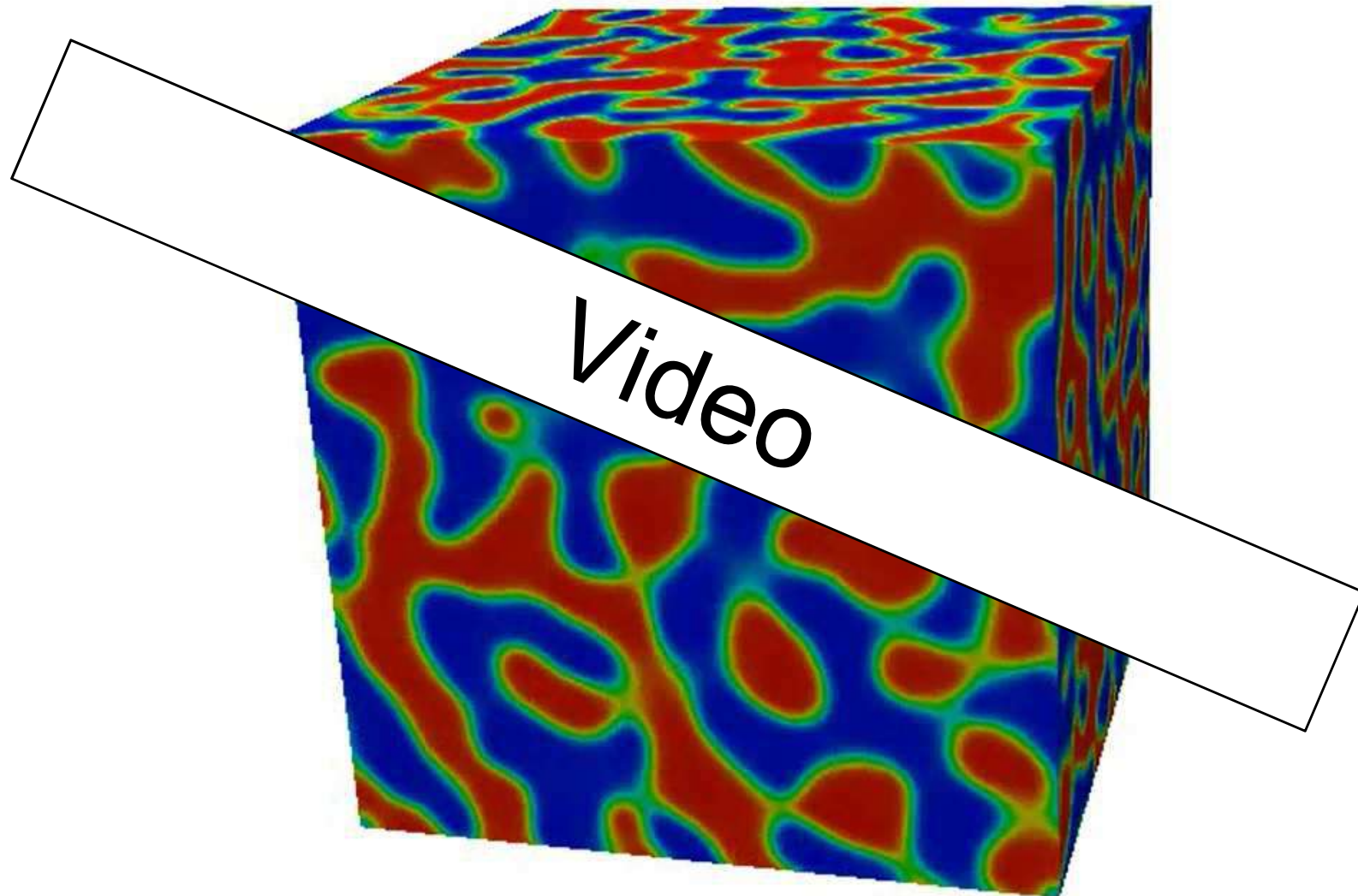
1. Qu'est ce que la démixtion dans un verre ? : quelques illustrations
2. Description des domaines d'immiscibilité dans les verres
 - I. Notion de solubilité et d'immiscibilité des solutions idéales et réelles
 - II. Représentation des lacunes de miscibilité dans les systèmes binaires et ternaires
 - III. Mode de démixtion
 - IV. Détermination de la température de démixtion
 - V. Démixtion secondaire
 - VI. Démixtion stable et métastable
3. Cinétique de la démixtion
 - I. Influence du mode de diffusion
 - II. Décomposition spinodale- Approche de Cahn et Hilliard
4. Exemple de démixtion
 - I. Démixtion stable
 - II. Démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable
5. Caractérisation de la démixtion : Etude d'un verre complexe

Evolution en température d'un verre contenant
1 % mol. (2,3% mass.) MoO₃
Vidéo acquise en Microscopie Electronique
Environnemental in-situ en température (Johann Ravaux,
ICSM)

Video

HV	mag	2/14/2011	WD	temp	100 μm
30.00 kV	400 x	9:51:05 AM	21.4 mm	702 °C	SBN-M1

Démixtion obtenue par décomposition spinodale
Résultats de simulation Cahn-Hilliard / Navier-Stokes
(Alain Cartalade / CEA Saclay)

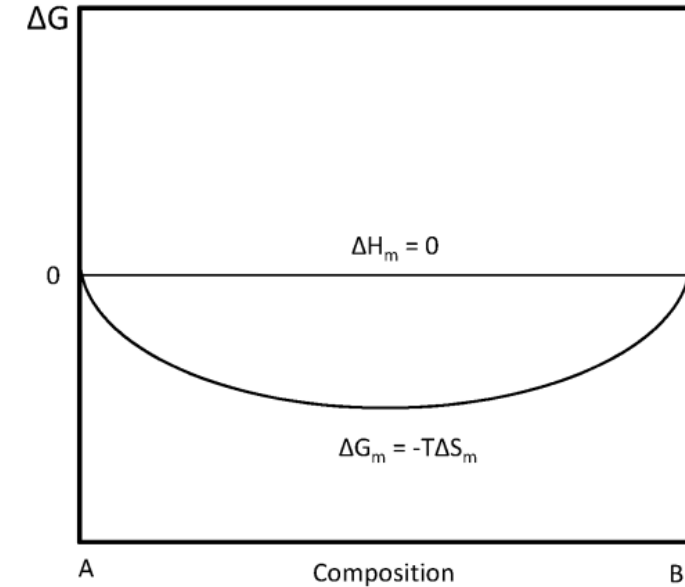
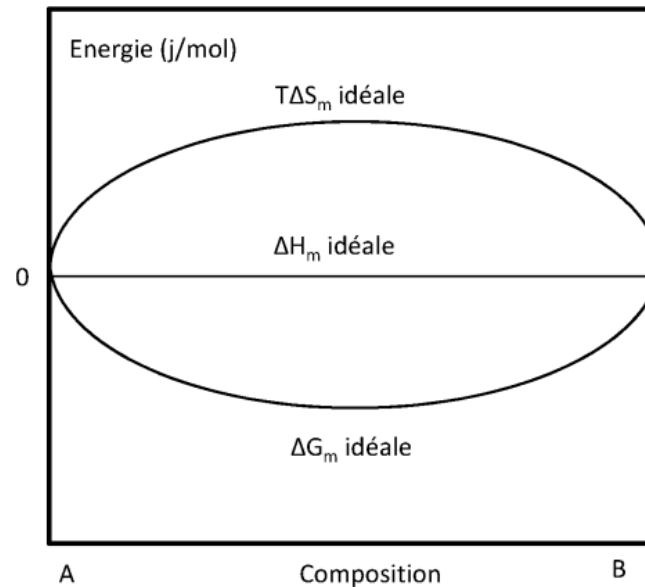


2- Description des domaines d'immiscibilité dans les verres

2-(I) Notion de solubilité et d'immiscibilité des solutions idéales et réelles

Cas des solutions idéales

La solubilité : Concentration maximum d'un composant (un soluté A) pouvant être accommodé dans une phase (un solvant B) dans des conditions déterminées de température, de pression et de composition chimique. Deux liquides sont dits miscibles en toutes proportions à une température déterminée (T) lorsqu'ils se mélangent totalement l'un dans l'autre (système eau-vinaigre)



Solution idéale : ($\Delta V_m, \Delta H_m = 0$)

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

$\Delta S_m, \Delta G_m$ au cours de la formation de la solution dépendent uniquement des concentrations des constituants

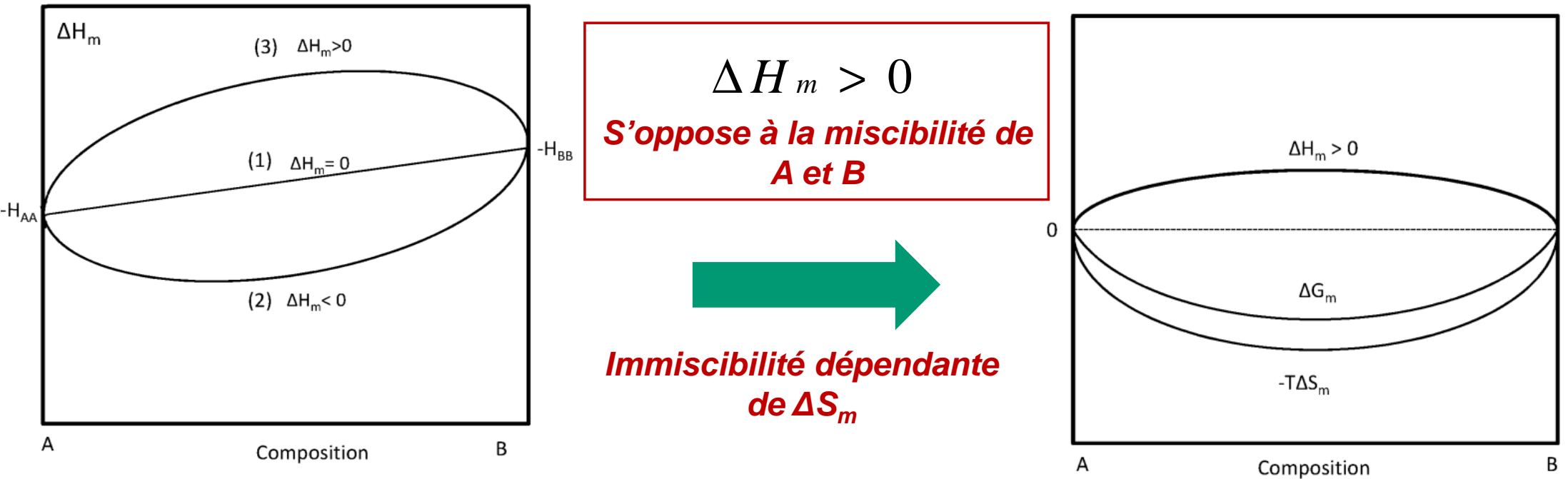
$$\Delta S_m = R [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

La miscibilité dans les verres ou plus généralement dans des solutions quelconques n'obéit pas à la règle des corps purs.

Ecart à l'idéalité → Cas des solutions régulières

Solutions régulière ou réelle : ($\Delta V_m, \Delta H_m \neq 0$)

Le volume et l'enthalpie résultant de la dissolution des composants s'écartent de la somme des composants constitutifs A et B du mélange



Solution strictement régulière (symétrie en X)

$$\Delta H_m = -\Lambda X_A X_B$$

Solution réelle plus complexe

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

Λ : Paramètre caractéristique de la force d'interaction, entre les atomes A et B permet d'indiquer l'écart à l'idéalité

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

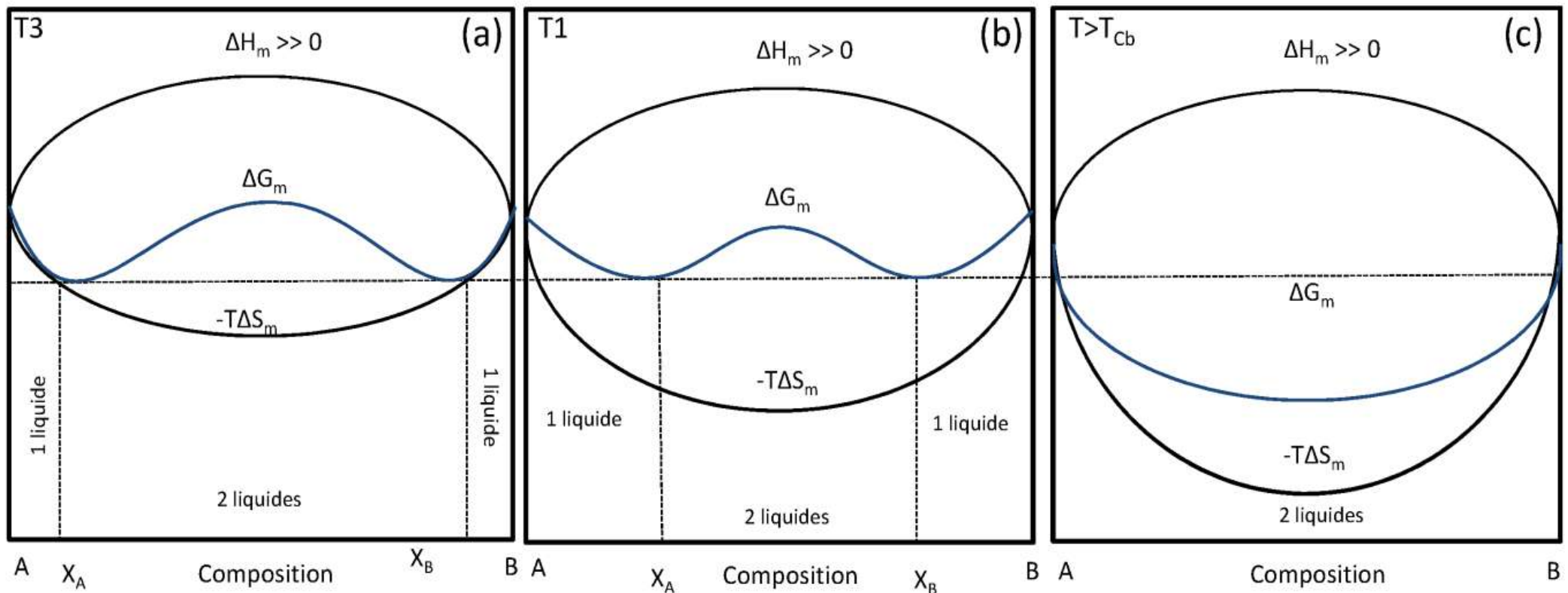
Variation de ΔG_m en fonction de la variation de l'entropie

$$\Delta H_m \gg 0$$

Lorsque l'enthalpie est plus élevée ($\Delta H_m \gg 0$), elle conduit à une grande instabilité du mélange mécanique dépendante de la variation d'entropie du système

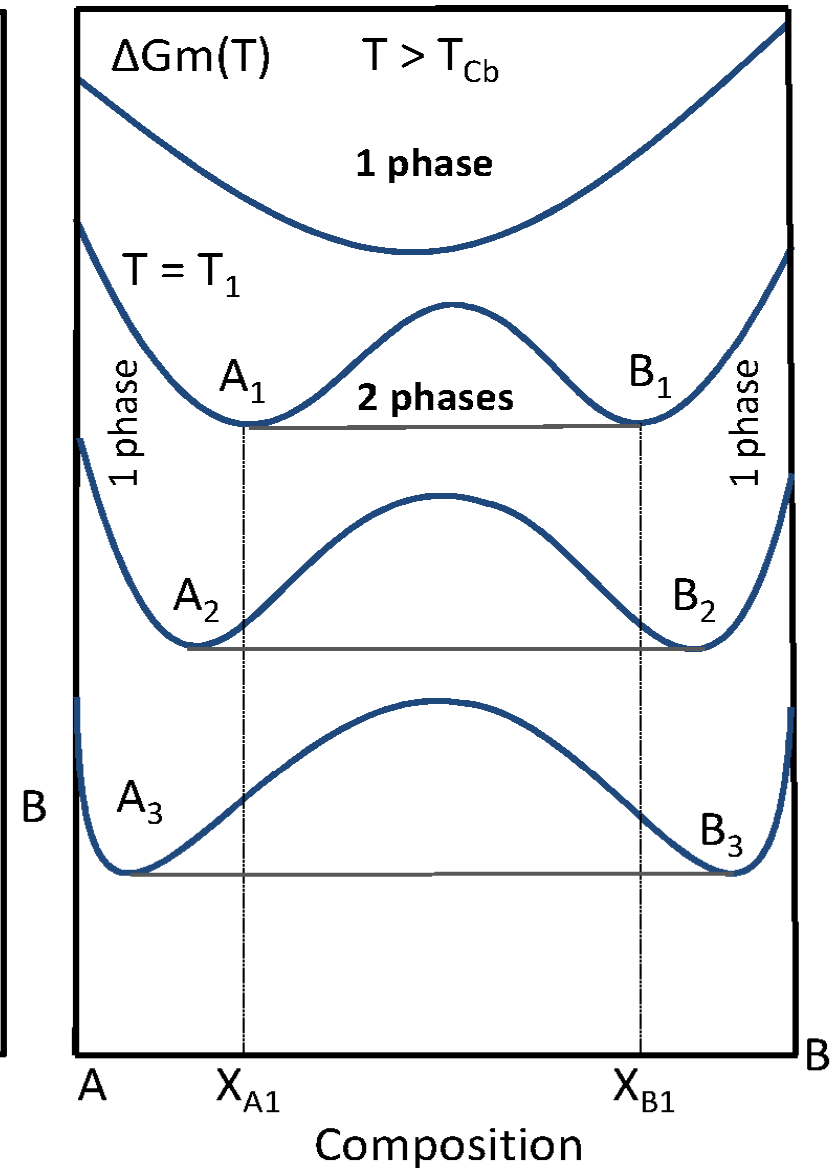
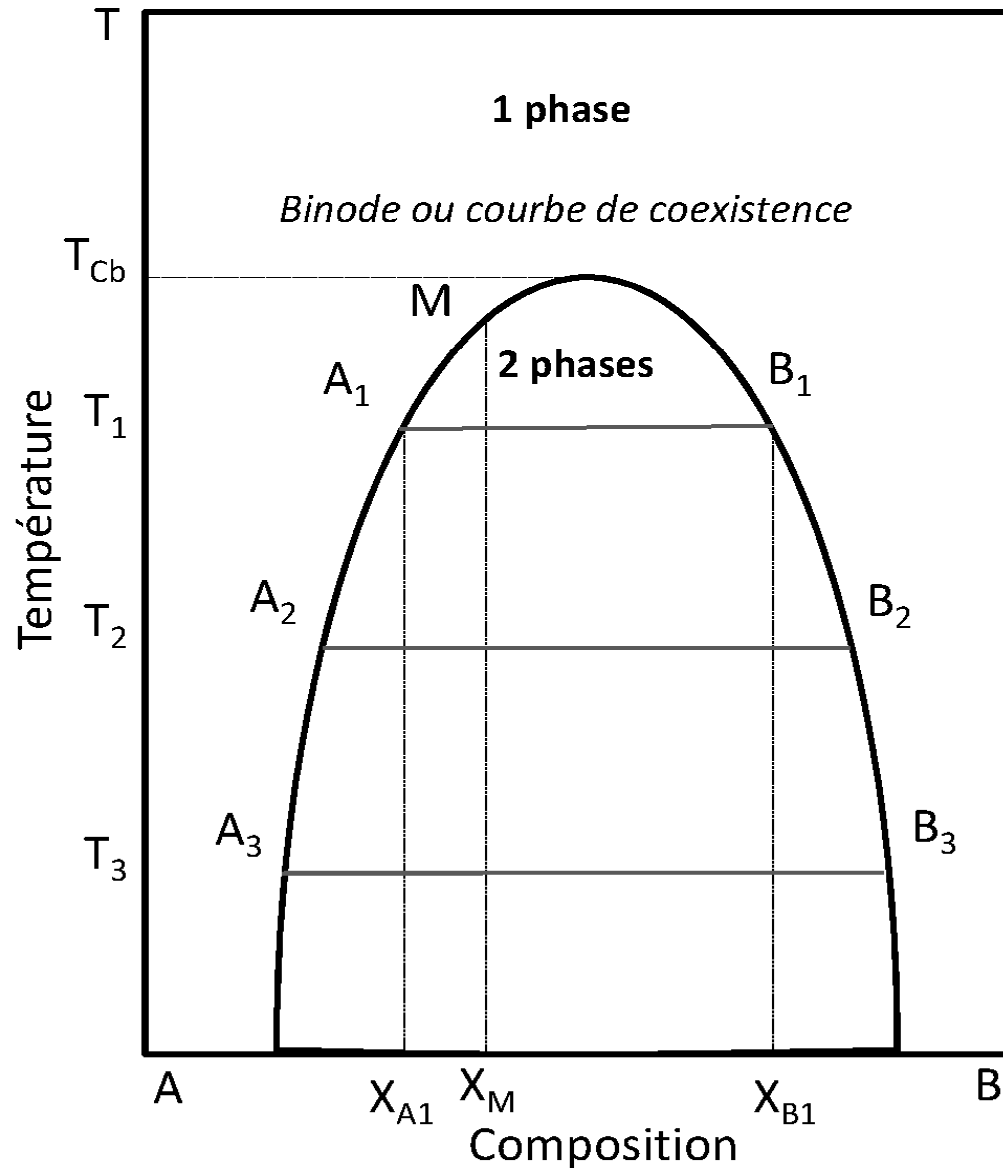
(a), (b) : Températures basses \rightarrow Entropie est minimum

(c) : température élevée \rightarrow Entropie maximale



2-(II) Représentation des lacunes de miscibilité dans un système binaire

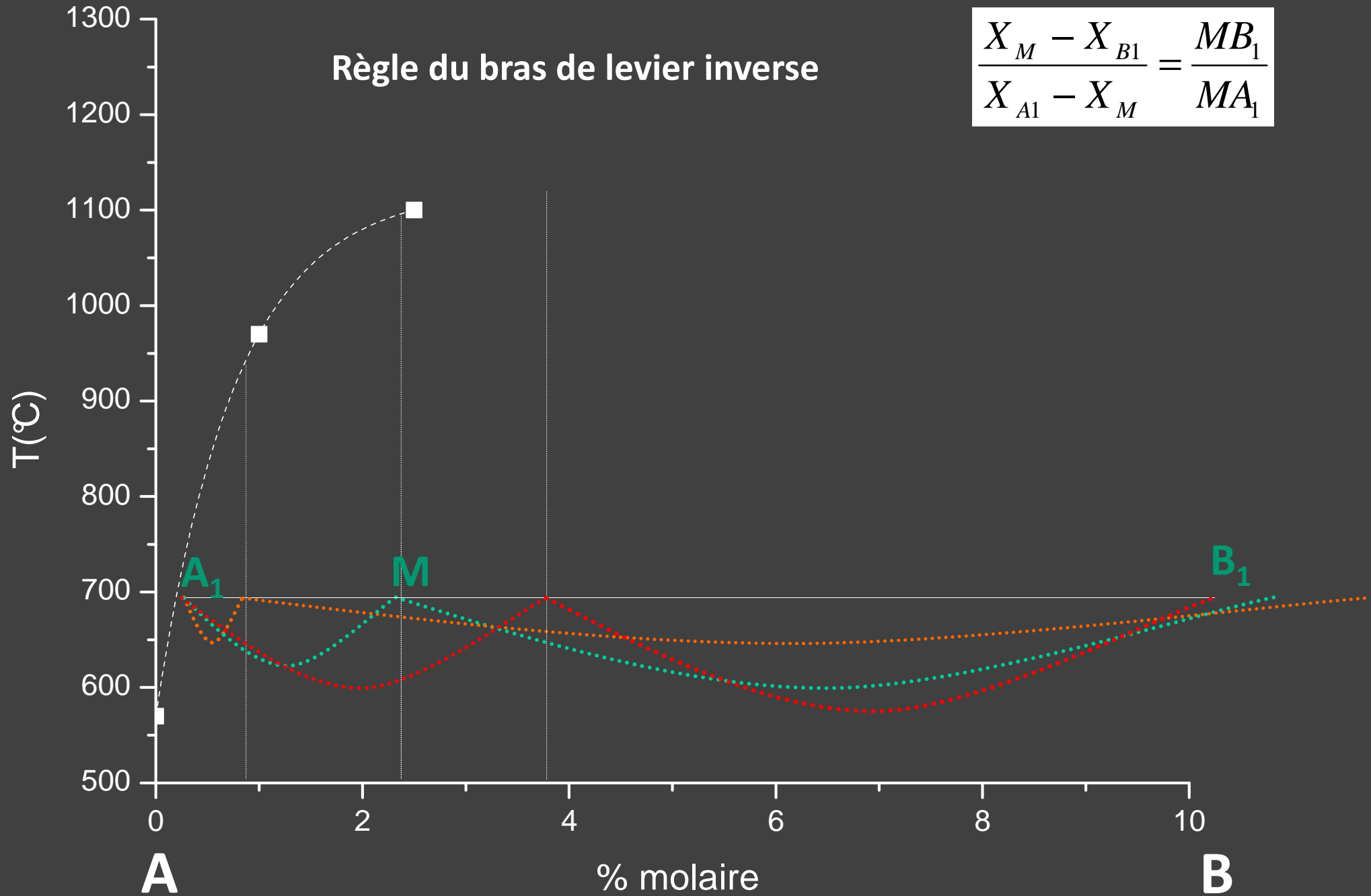
Courbe de coexistence (binode ou solvus)



A Température constante : Influence de la composition

$$\frac{X_M - X_{B1}}{X_{A1} - X_M} = \frac{MB_1}{MA_1}$$

Règle du bras de levier inverse



3 % molaire de MoO_3

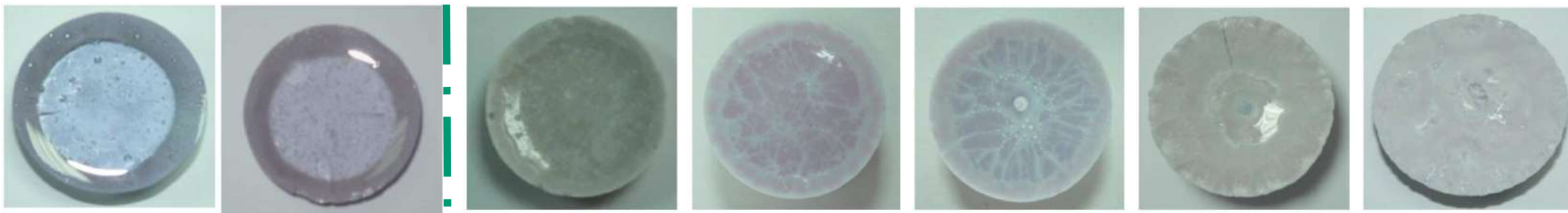
725°C

Exemple

Exemple

Refroidissement 1°C/min

Verre simplifié $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3$



M0

M1

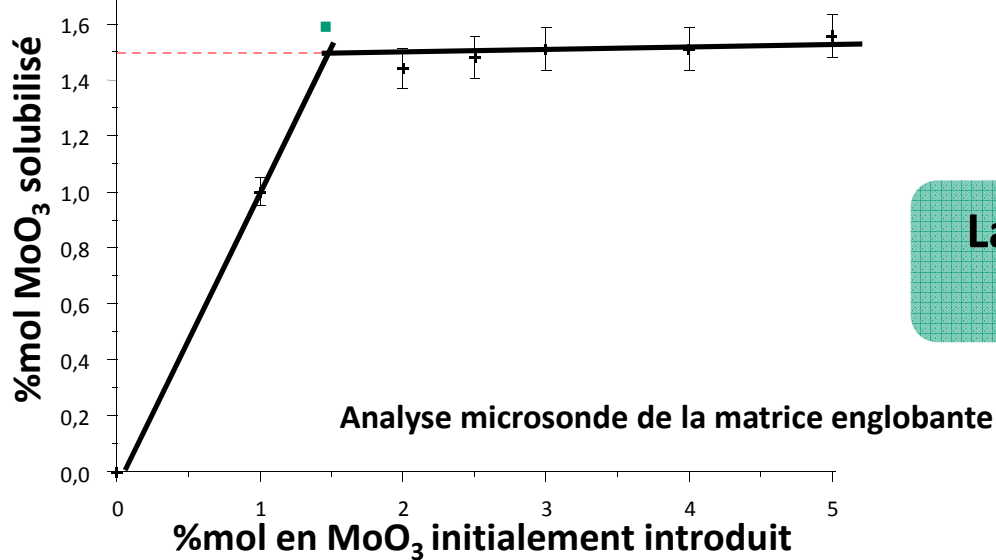
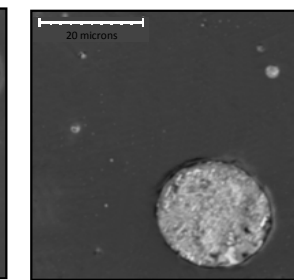
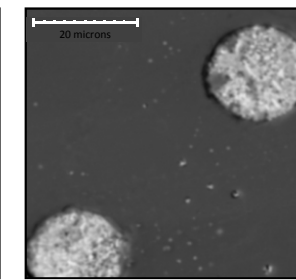
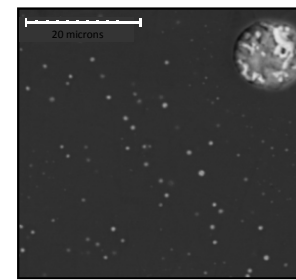
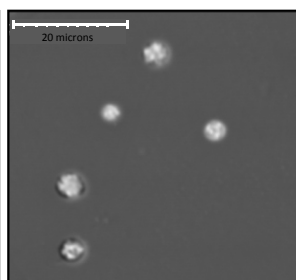
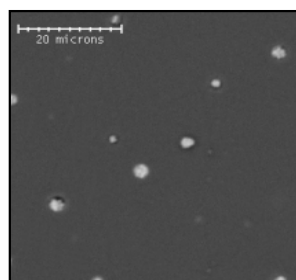
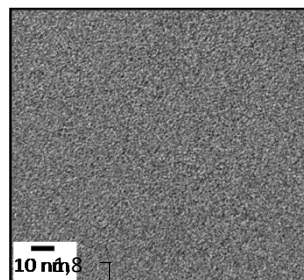
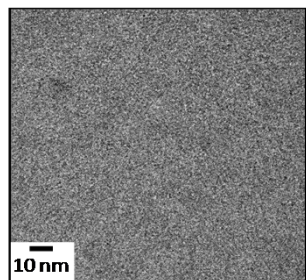
M2

M2,5

M3

M4

M5

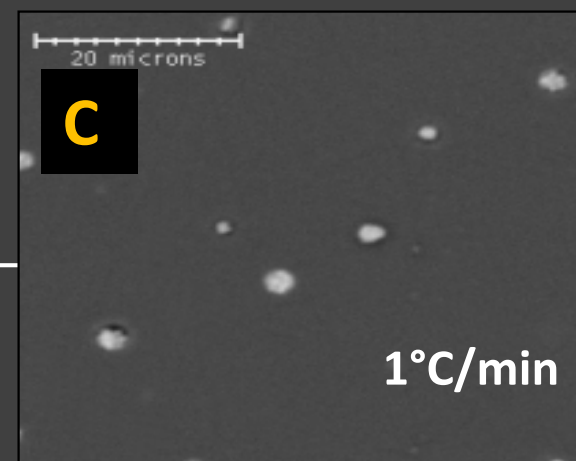
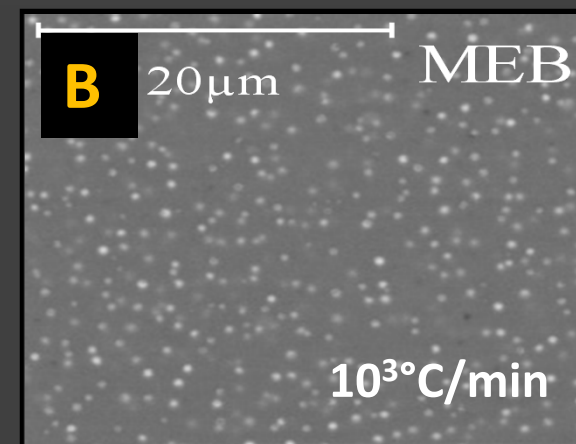
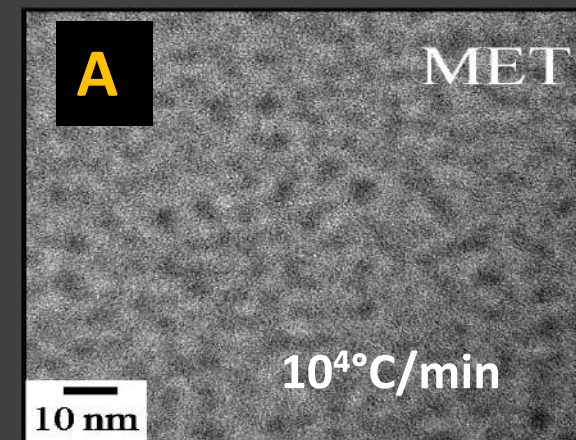
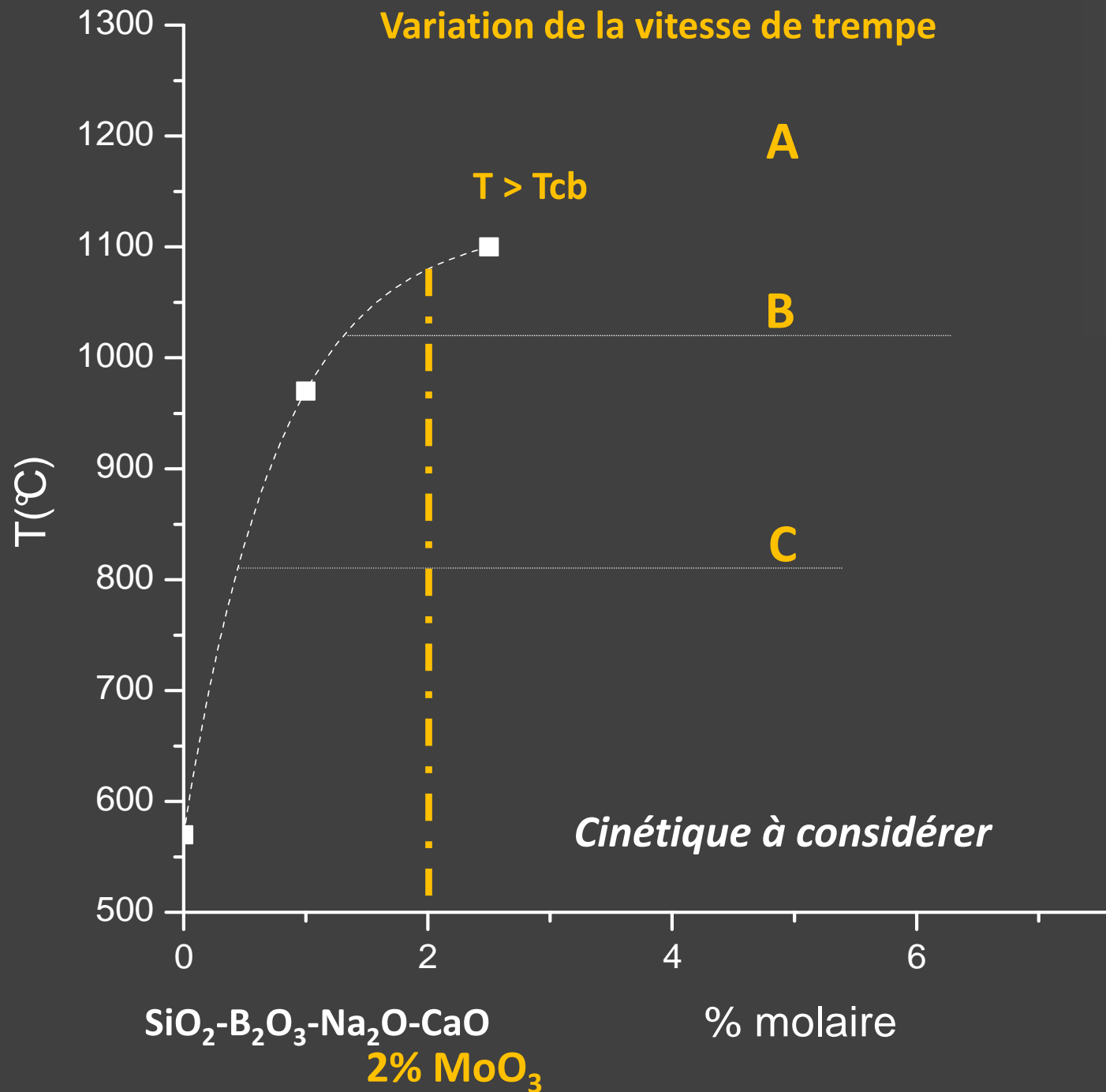


% molaire MoO_3

La quantité de phase augmente avec la teneur en MoO_3

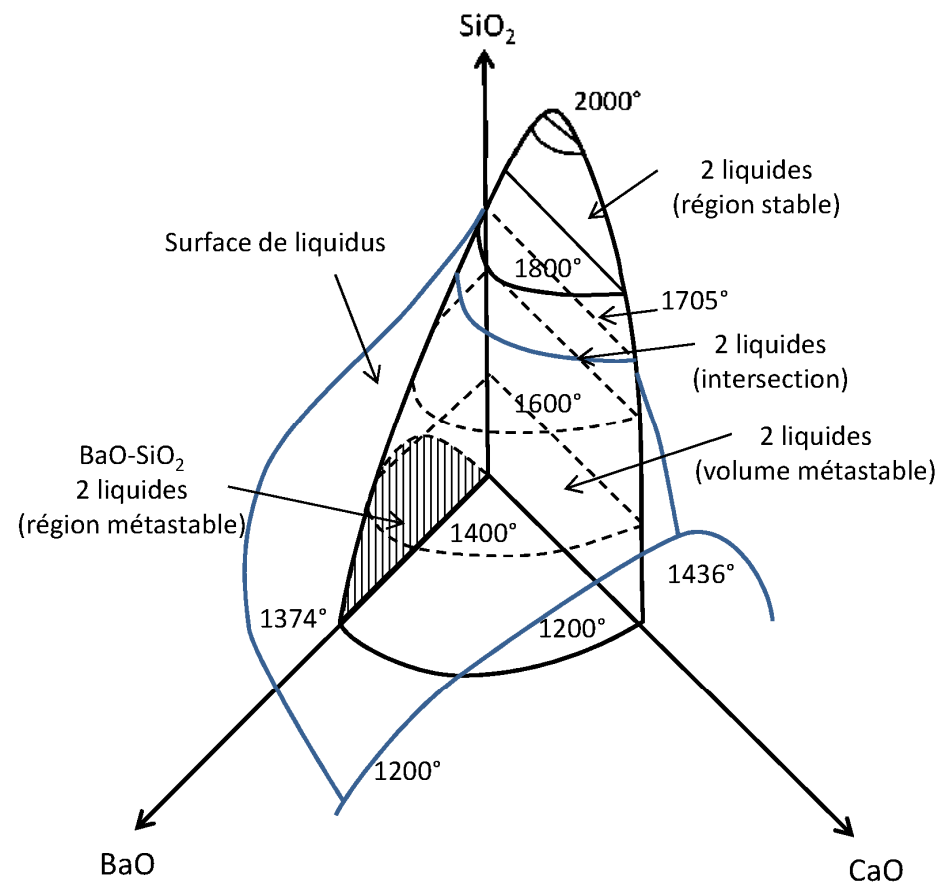
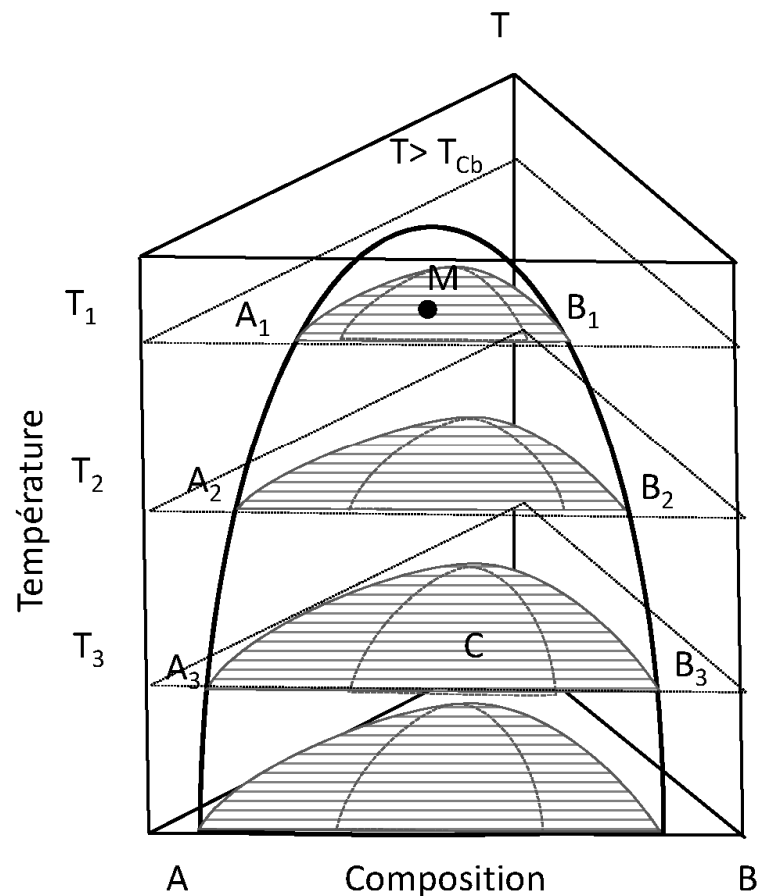
Thèse M. Magnin 2009

A composition constante : Influence de la température



2-(II) Représentation dans un ternaire

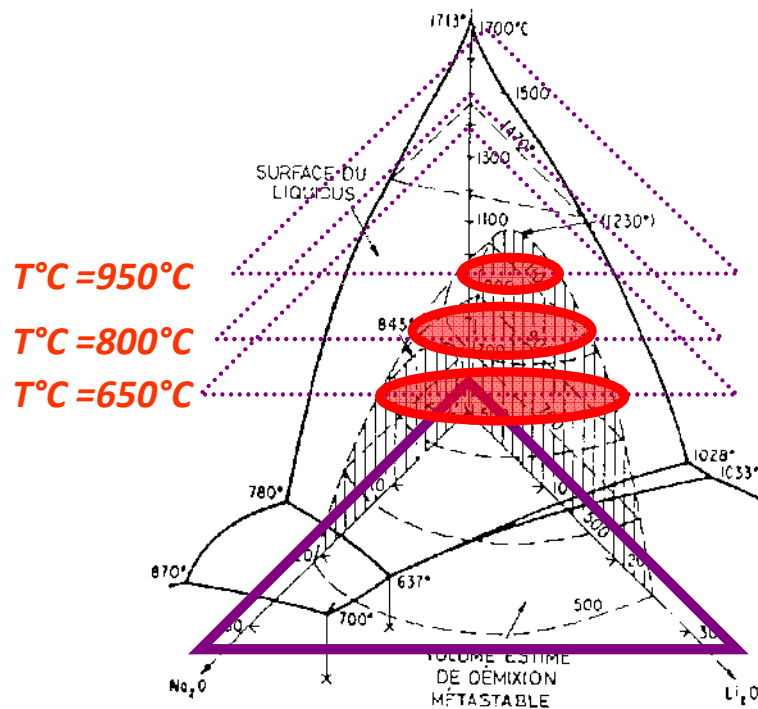
Volumes délimités par des surfaces. A une température T_1 , la décomposition d'un mélange de composition X_M se fait par le plan tangent (défini par le ternaire ABC) le long des lignes de conjugaison appelées conodes.



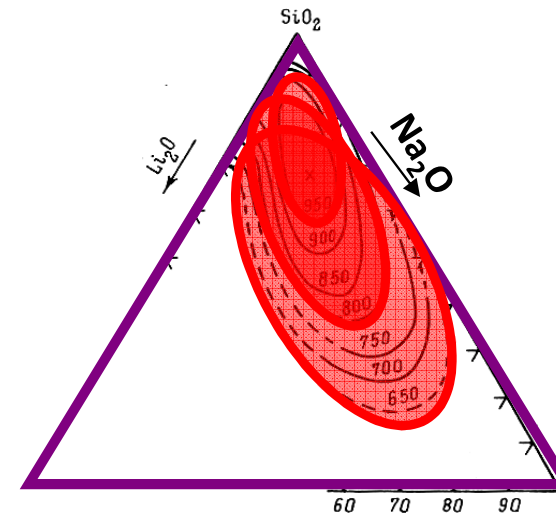
D'après J. W. Cahn, R.J.C., *The initial stages of phase separation in glasses*. Physics and chemistry of glasses, 1965. 6(5): p. 181-191

Représentation d'une lacune de miscibilité : Coupes isothermes (1)

Immiscibilité $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

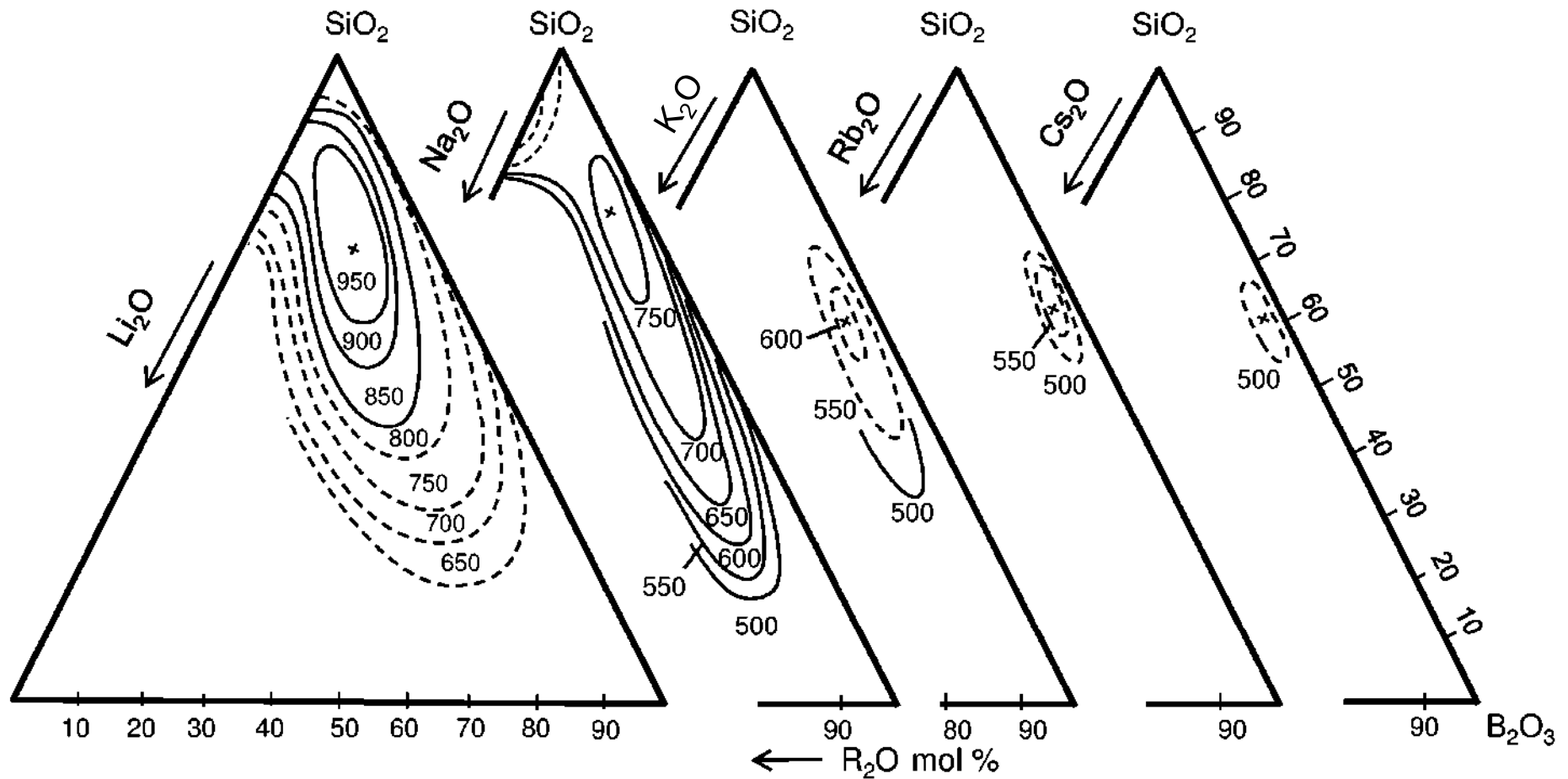


Coupe du dôme d'immiscibilité à différentes température (isothermes)



Représentation d'une lacune de miscibilité : Coupes isothermes (2)

Domaine d'immiscibilité dépendant des alcalins
(Li, Na, K, Rb, Cs) dans les silicates



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

2-(III) Mode de démixtion

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

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

$G'' > 0$: Domaine stable

$G'' < 0$: Domaine instable ou métastable

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

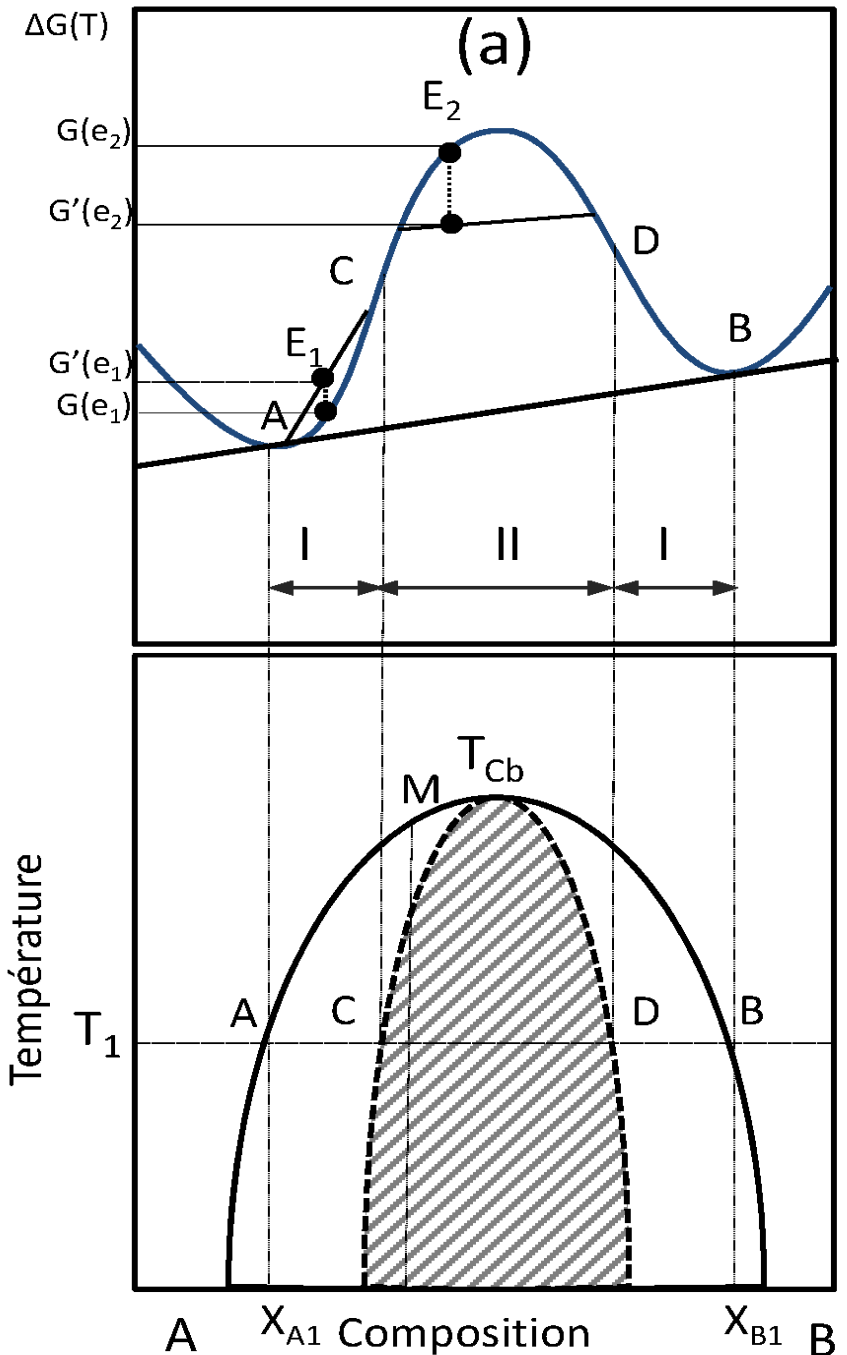
G'' est associé au signe de δG

$$G'' = \frac{1}{2} [G(c_0 + \Delta c) + G(c_0 - \Delta c)] - G(c_0)$$

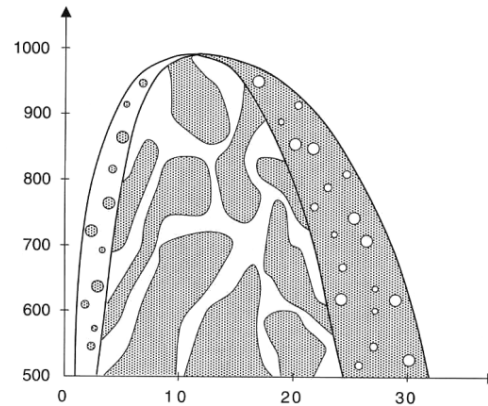
$$\partial G = \frac{1}{2} G''(c_0) \Delta c_0^2$$

$G'(E_1) > G(E_1)$: *Domaine stable : Nucléation croissance*

$G'(E_2) < G(E_2)$: *Domaine instable : Décomposition spinodale*

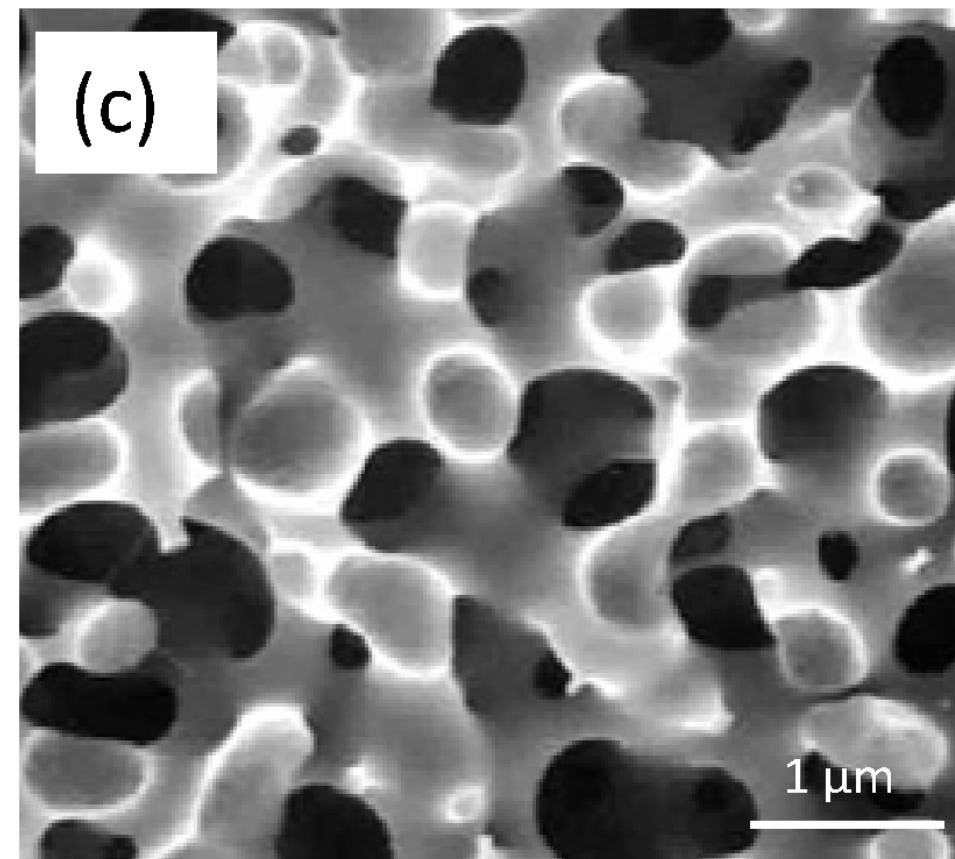
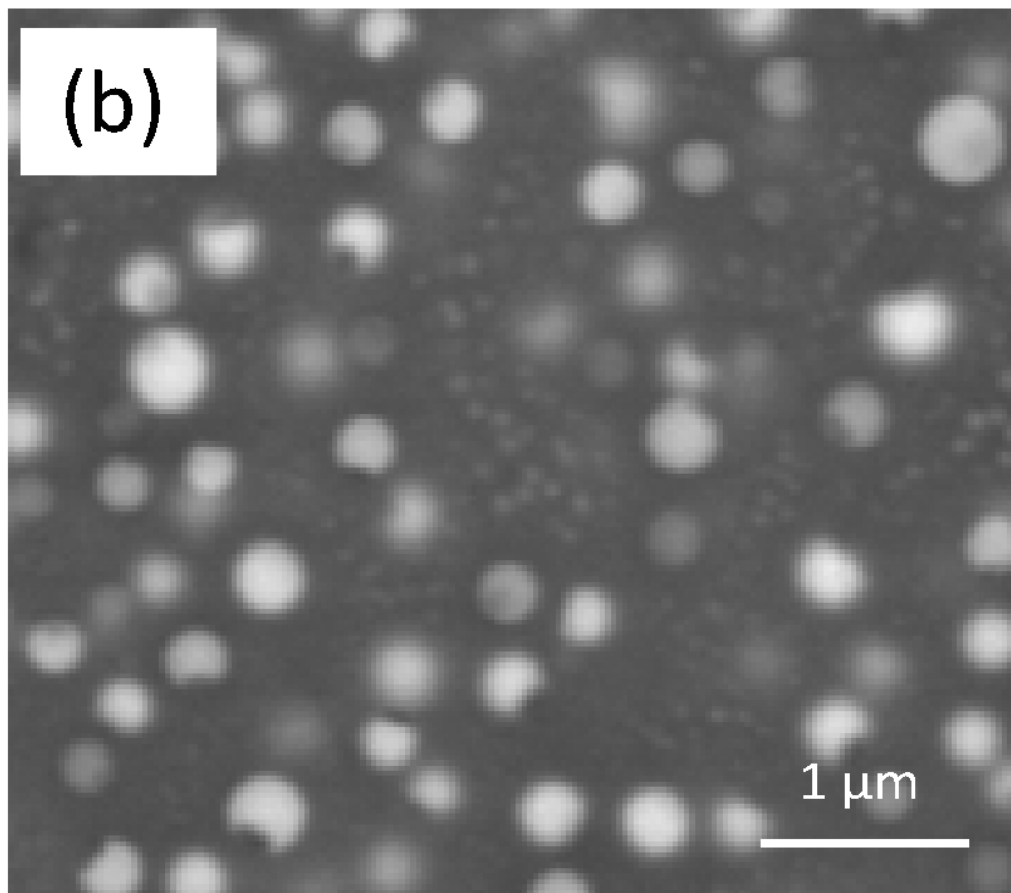


2-(III) Morphologie dépendante du mode de démixtion



Nucléation croissance (zone I)

Décomposition spinodale (zone II)



2-(IV) Détermination de la température de démixtion (TCb)

La température critique de séparation de phase, T_{Cb} , correspond à la limite au-delà de laquelle la différence entre les deux régions I et II ne peut plus être faite. Dans ce cas, les deux points d'inflexion C et D se confondent et l'enthalpie libre du mélange présente un seul extremum pour lequel :

$$\frac{\partial^3 G}{\partial c^3} = 0$$

$$\frac{\partial G}{\partial X_A} = \Lambda(1 - 2X_A) + RT[\ln X_A - \ln(1 - X_A)] = 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_A^2} = -2\Lambda + RT\left(\frac{1}{X_A} + \frac{1}{1-X_A}\right) = 0$$

$$TCb = 2\Lambda X_A \left(\frac{1-X_A}{R}\right)$$

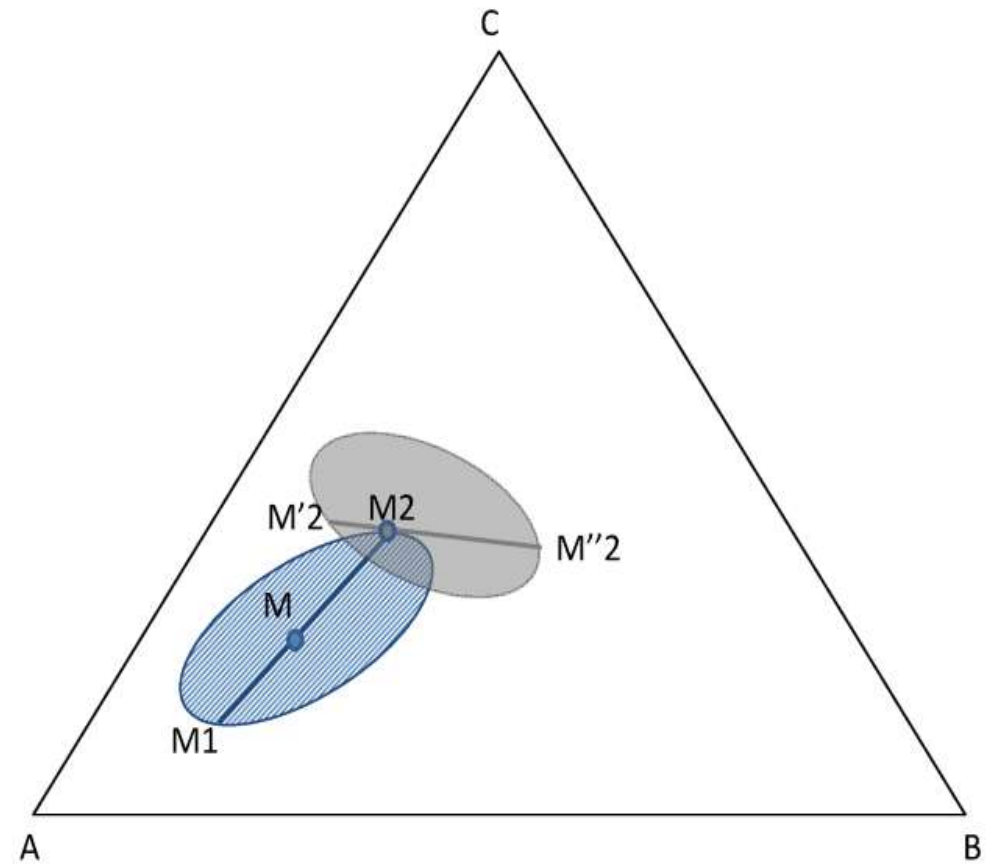
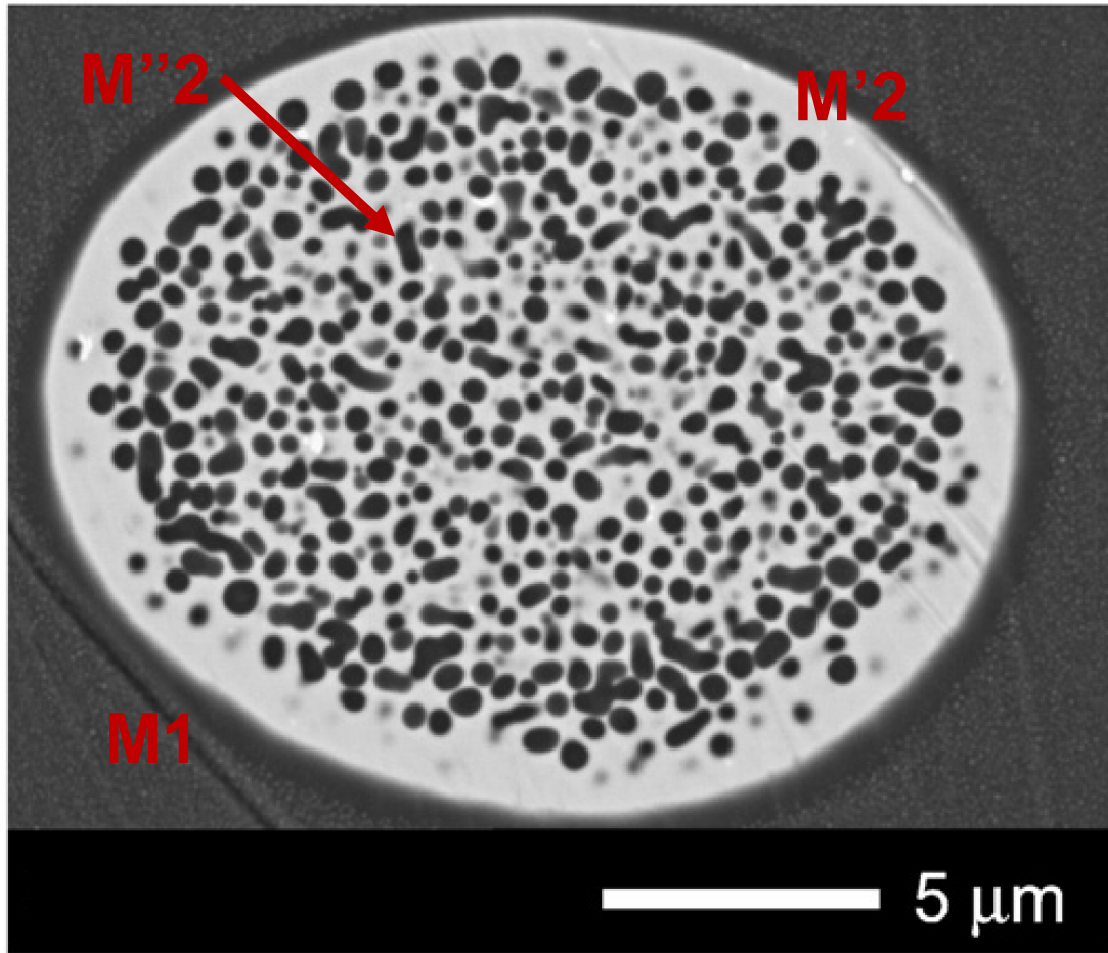
Symétrie de champs de démixtion pour les solutions régulières $\rightarrow X_A = 1/2$



$$TCb = \frac{\Lambda}{2R}$$

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

2-(V) Démixtion secondaire

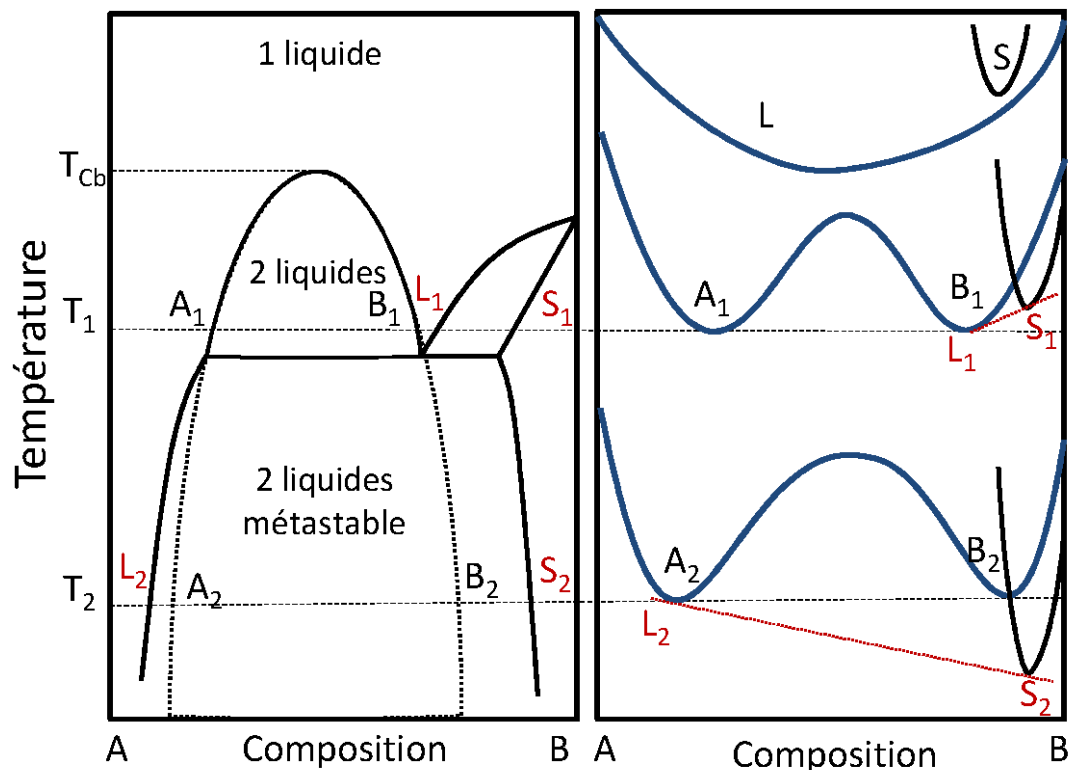


Veksler, I.V., Chemical Geology, 2008. **256**(3–4): p. 119-130.

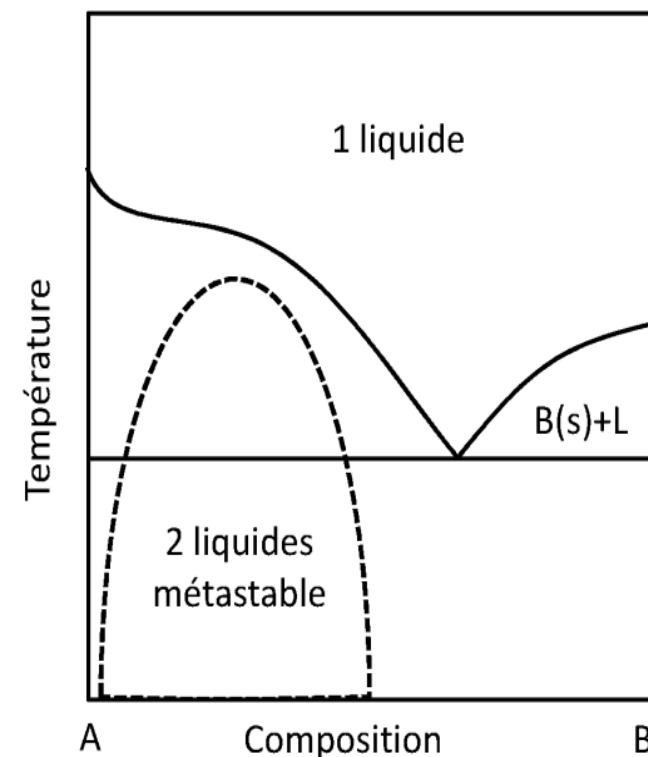
2-(VI) Démixtion stable - métastable

- ❑ A une température $T > T_{Cb}$, la phase liquide est stable
- ❑ A une température T_1 , supérieure à la température du monotectique, le domaine d'immiscibilité s'étend dans le domaine d'existence de plusieurs phases liquides et solides en équilibre. L'équilibre est donné par les tangentes L_1-S_1 et A_1-B_1 → **Démixtion stable**
- ❑ A une température T_2 , la courbe d'enthalpie libre du liquide est supérieure à celle du solide. L'équilibre est donné par la tangente L_2-S_2 . L'équilibre entre les deux phases liquides A_2 et B_2 est métastable → **Démixtion métastable**

Démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable



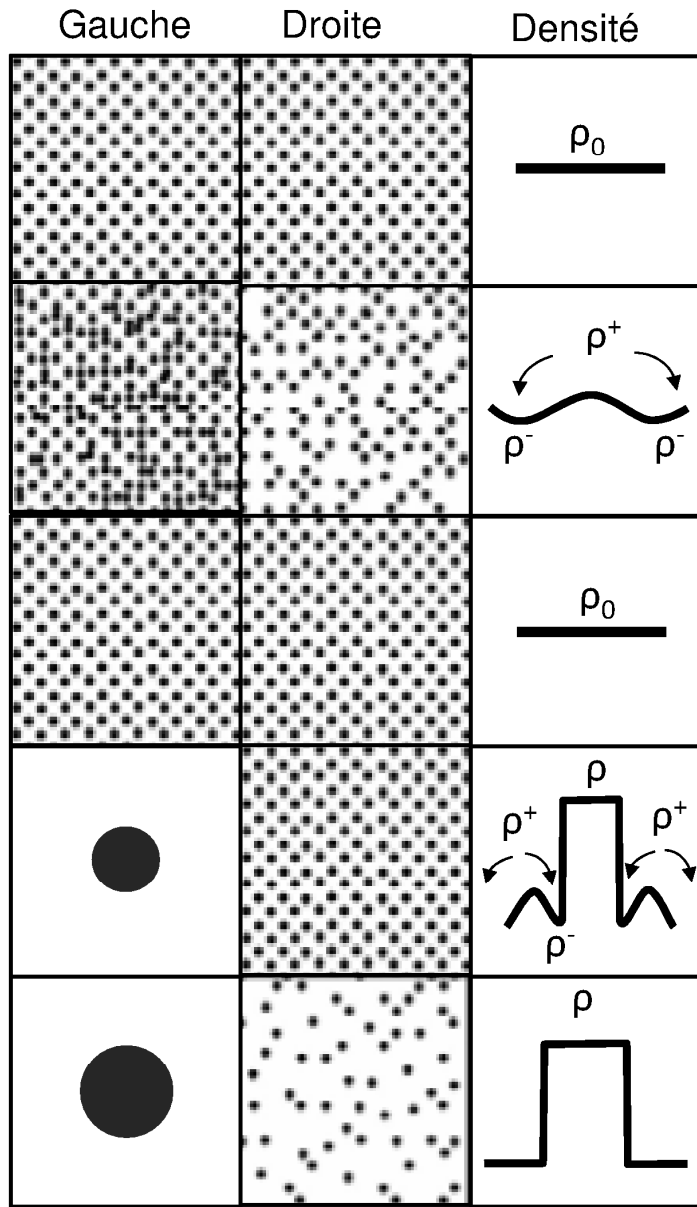
Démixtion entièrement métastable



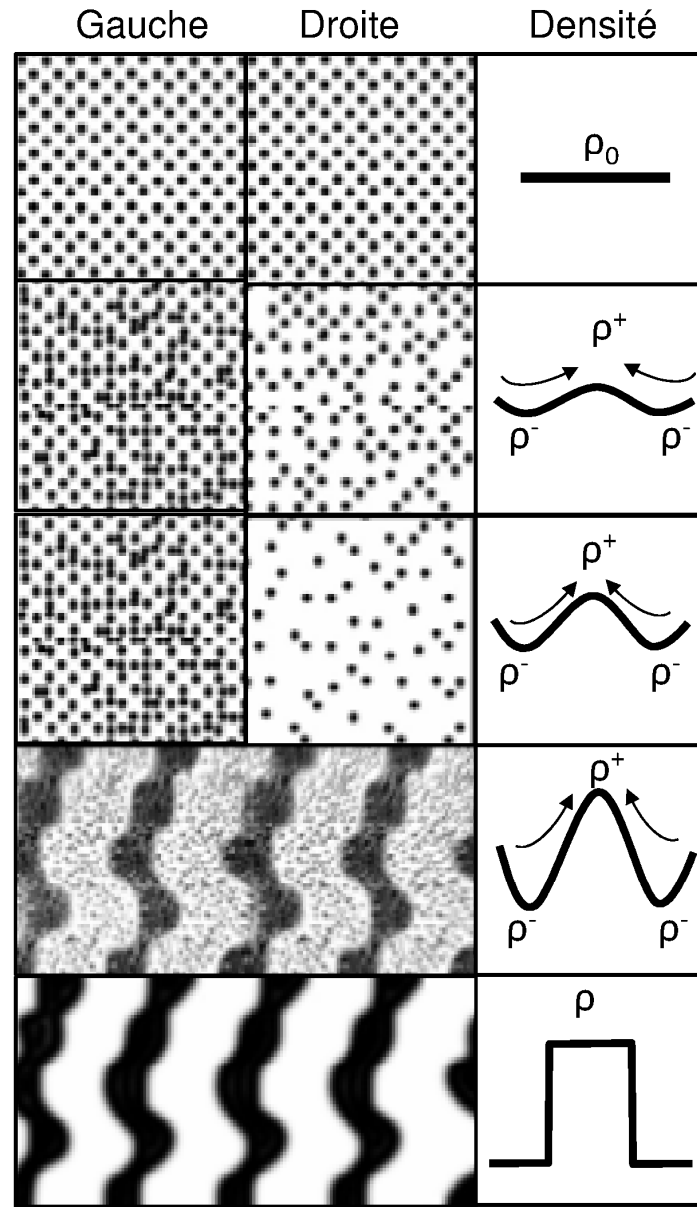
3- Cinétique de la démixtion

3-(I) Influence du mode de diffusion

Nucléation-croissance



Down-Hill diffusion

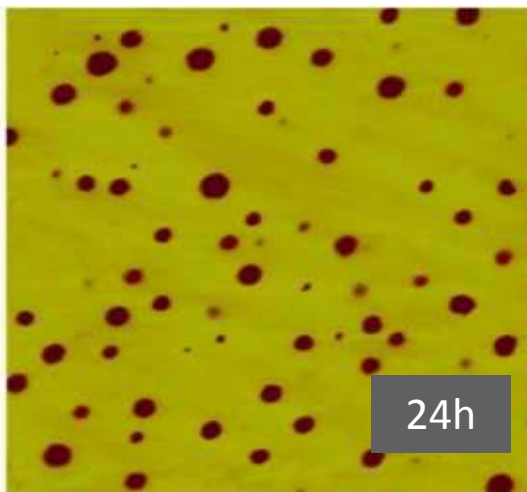
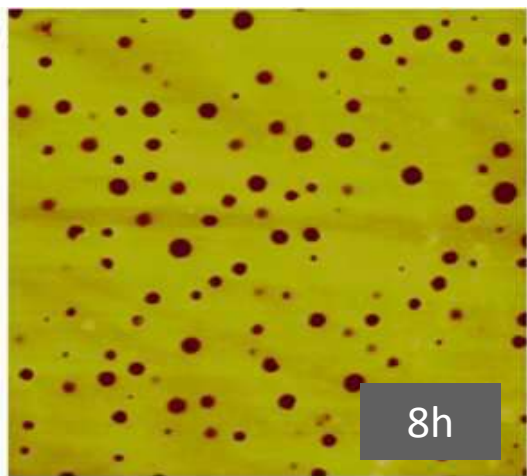


Up-Hill diffusion

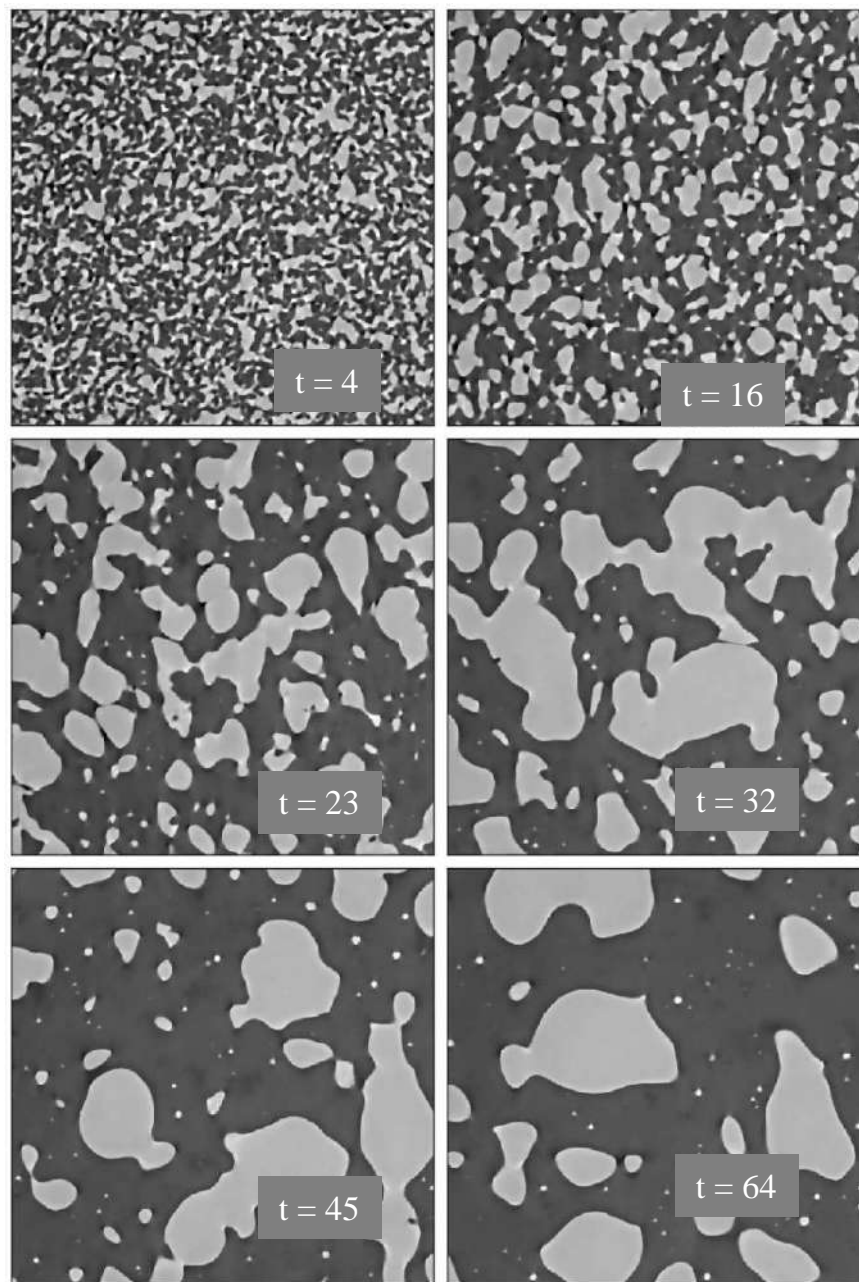
Décomposition spinodale

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.

Nucléation-croissance



B. R. Wheaton, A.G.C., *Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy*.
Journal of Non-Crystalline of Solids, 2007. **353**: p. 4767-4778.



Décomposition spinodale

Bouttes, D., Gouillart, E., Dalmas, D., & Vandembroucq, D. (2013). In situ observation of coarsening in a phase-separated glass. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1518, p. 487).

3-(II) Décomposition spinodale - Approche de Cahn-Hillard

Modification de la fonction d'enthalpie libre considérée par Becker et Borelius → Ajout d'un terme rattaché à l'énergie d'interface

$$\Delta G = \int [G(c) + K(\nabla c)^2] dv - \int G(c) dv$$

Gradient de *concentration* (K : coefficient de gradient d'énergie) $K(\nabla c)^2$

En considérant les égalités suivantes :

$$\int G(c) dv = VG(c_1)$$

Développement série de Taylor de la variation de G(c) autour de la composition c₁

$$G(c) = G(c_1) + (c - c_1)G' + \frac{1}{2}(c - c_1)^2G''$$

Dans l'hypothèse où $\int (c - c_1) dv = 0$

Variation d'enthalpie entre le système homogène à l'état initial et le système inhomogène

$$\Delta G = \int_v \left[\frac{1}{2}(c - c_1)^2G'' + K(\nabla c)^2 \right] dv$$

3-(II) Décomposition spinodale - Approche de Cahn Hillard

Résolution de l'équation de Cahn Hilliard

Cas 1 : Description de la variation de composition comme une fonction sinusoïdale (1)

$$(c - c_1) = A_m \cos\left(\frac{2\pi c}{\lambda}\right) = A_m \cos(\beta u)$$

A_m : amplitude
 β : nombre d'onde

$$\Delta G = \int_v \left[\frac{1}{2} (c - c_1)^2 G'' + K (\nabla c)^2 \right] dv$$

Résolution de l'équation par TF \rightarrow Egalités suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int (c - c_1) dv = 0 \\ \int (c - c_1)^2 dv = \frac{A^2}{2} V \\ \int (\nabla c)^2 dv = A^2 \beta^2 V \end{array} \right.$$

$$\Delta G = \frac{A^2}{4} V [G'' + 4K\beta^2]$$

Si $G'' < 0$ la démixtion est spontanée \rightarrow Décomposition spinodale

3-(II) Décomposition spinodale - Approche de Cahn Hilliard

Résolution de l'équation de Cahn Hilliard

Cas 1 : Description de la variation de composition comme une fonction sinusoïdale (2)

En considérant que l'évolution de la composition en fonction du temps est proportionnelle à la variation de l'enthalpie libre en fonction de la composition, l'égalité suivante :

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D \frac{\partial G}{\partial c}$$

→ Equation de la diffusion généralisée

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{N_v} \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \nabla^2 c - \frac{2Dc}{N_v} \nabla^4 c$$

N_v : Nombre d'atome par unité de volume

D : coefficient de diffusion ($t > 0$)

La résolution de cette équation, permet de déterminer les évolutions du facteur d'amplitude des oscillations en fonction du nombre d'onde caractéristique de la morphologie des phases formées.

En considérant le coefficient de diffusion D toujours positif, la résolution des équations impose que le coefficient d'interdiffusion $D \frac{\partial^2 G}{\partial c^2}$ entre les phases soit négatif dans la région de la **décomposition spinodale**.

Dans ce processus, les éléments diffusent alors contre leurs propres gradients de concentration par **diffusion up-hill**

3-(II) Décomposition spinodale - Approche de Cahn Hillard

Résolution de l'équation de Cahn Hilliard

Cas 2 : Description de la variation d'enthalpie libre par une fonction à double potentiel (1)

Fonctionnelle $f(c)$

$$f(c) = c^2 \frac{(1-c^2)^2}{4}$$

Description de l'évolution des phases séparées par des interfaces diffuses en prenant en compte la variation de la fonction $f(c)$, correspondant à une fonction d'enthalpie libre $G(c)$, caractérisée par une fonction à double potentiel

$$c = \frac{\rho - \rho_b}{\rho_a - \rho_b}$$

si $\rho = \rho_a$, $c = 1$
si $\rho = \rho_b$, $c = 0$
si $\rho_a < \rho < \rho_b$, $0 < c < 1$.

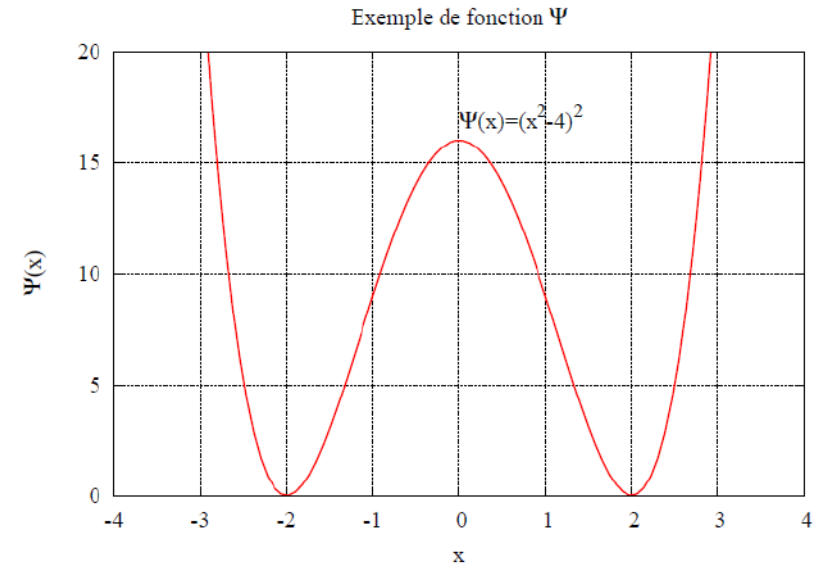


FIG. 2.1: Exemple de fonction symétrique avec un double puits de potentiel.

Rapport CEA : J. F Paisant, A. Cartalade

La composition c dépendante de la densité des phases a et b joue le rôle d'une indicatrice de phase (appelée champ de phase)

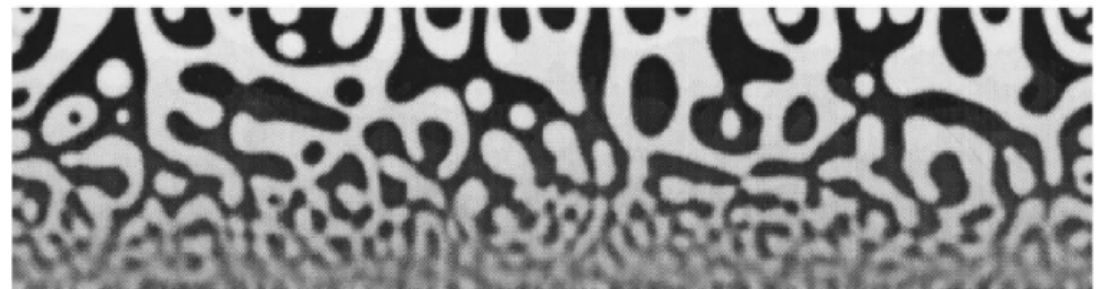
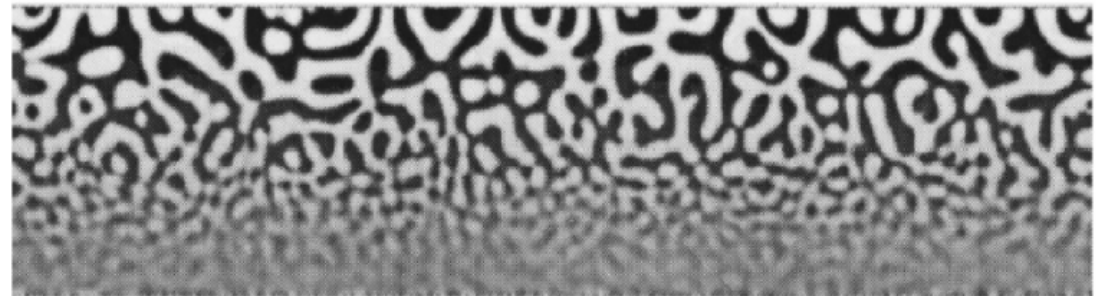
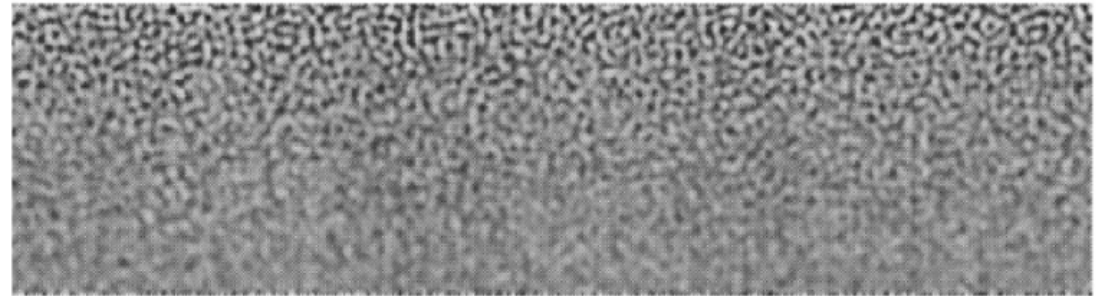
Modèle qui permet de modéliser l'évolution de la composition et de la microstructure des phases séparées en fonction du temps

3-(II) Décomposition spinodale - Approche de Cahn Hillard

Résolution de l'équation de Cahn Hilliard

Cas 2 : Description de la variation d'enthalpie libre par une fonction à double potentiel (2)

Evolution de la morphologie des phases séparées (décomposition spinodale) en fonction du temps obtenue par résolution numérique des équations de Cahn-Hilliard couplées aux équations de Navier-Stokes dans un gradient de température

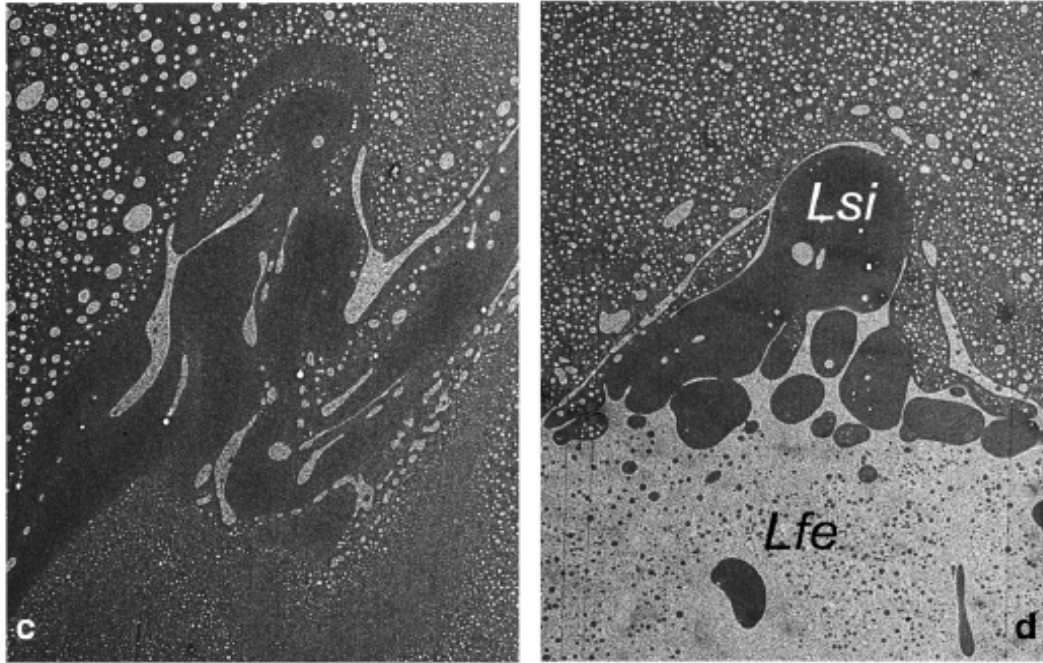


D. Jasnow, J.V., *Coarse-grained description of thermo-capillary flow*. Physical Fluids, 1996. **8**(3).

4- Exemple de démixtion

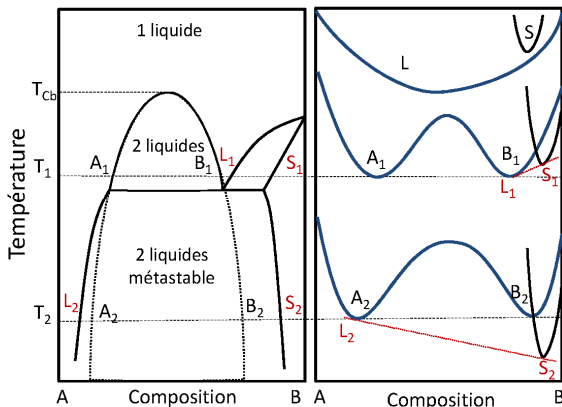
4-(I) Démixtion stable

Veksler, I.V., et al., *Liquid unmixing kinetics and the extent of immiscibility in the system K₂O–CaO–FeO–Al₂O₃–SiO₂*. *Chemical Geology*, 2008. **256**(3–4): p. 119-130.

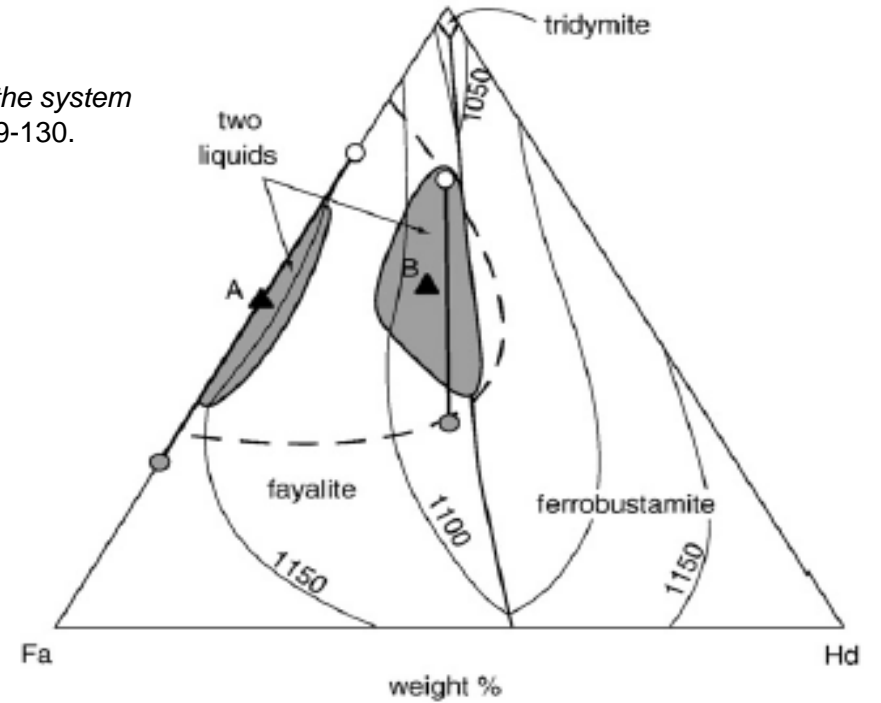


50 μm

Micrographie BSE de ce verre contenant les phases séparées Lfe et Lsi



← Les liquides sont les phases stables

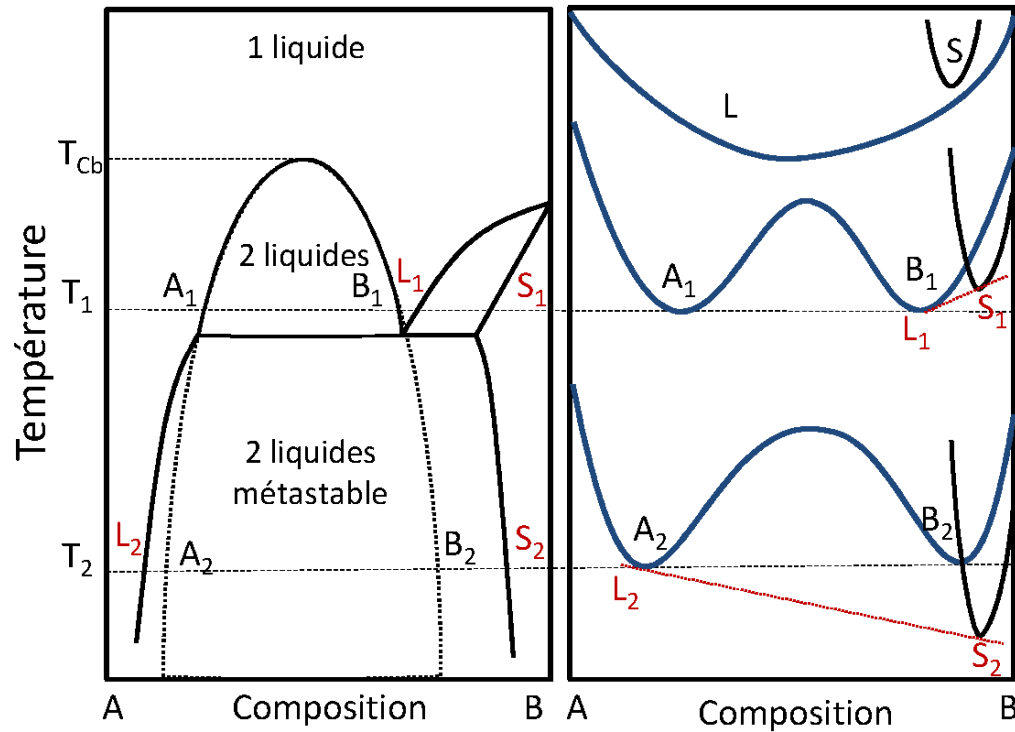


Projection de la composition du verre C-112 (triangle B) et des phases liquides séparées (points blanc et gris) représentés dans un pseudo-ternaire (Fa : fayalite, Hd : hedenbergite, Or : orthoclase)



Photo de l'échantillon de verre C-112 trempé après 4 h de centrifugation à 1090 °C

4-(II) Démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable (1)

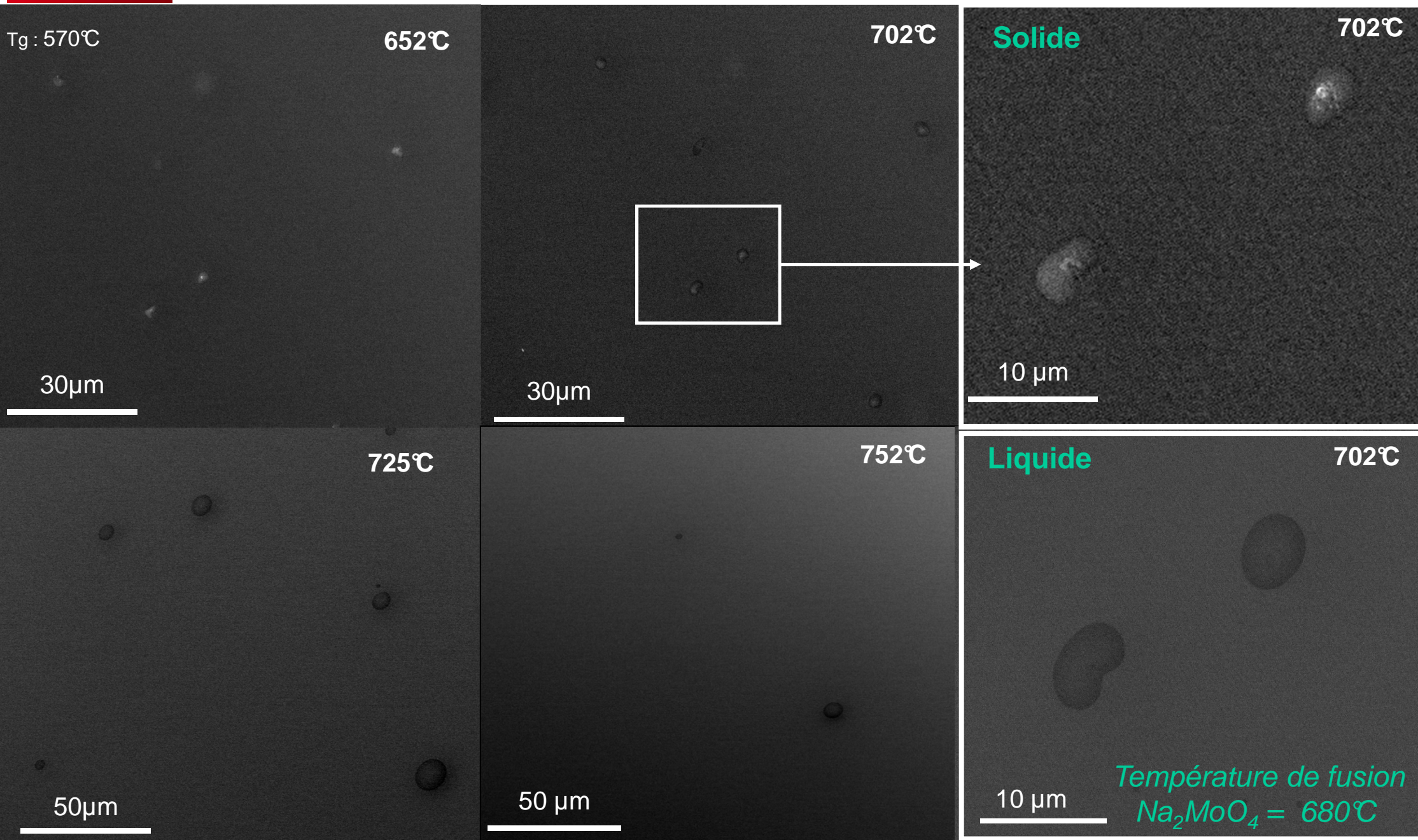


Cas des verres borosilicates de sodium contenant du MoO_3

4-(II) Démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable (2)

Evolution de Tg à TCb

Verre 1 % molaire MoO₃



4-(II) Démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable (3)

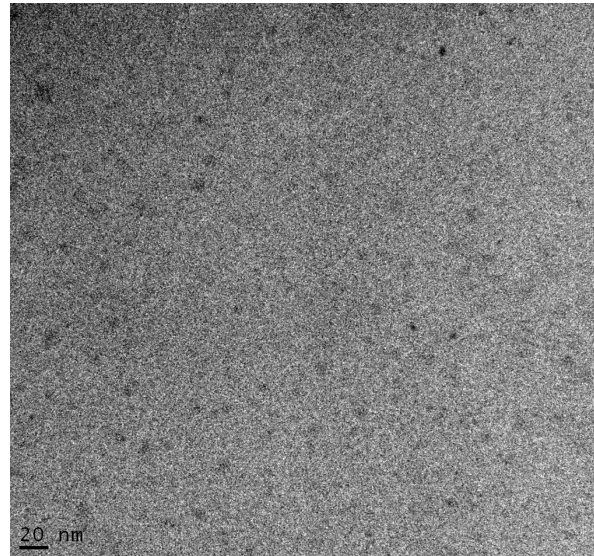
Evolution de TCb à Tg

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O-MoO}_3$ - 2,5% molaire de MoO_3

1100°C



Verre transparent obtenu après soufflage à l'air à 1100°C



1050°C



Verre opalisé obtenu après soufflage à l'air à 1050°C

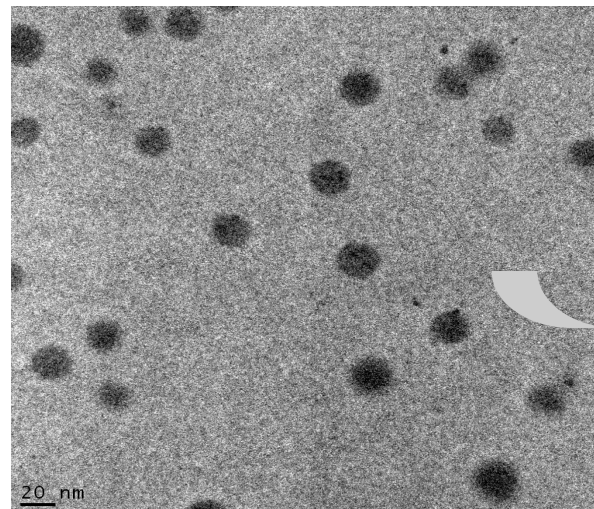
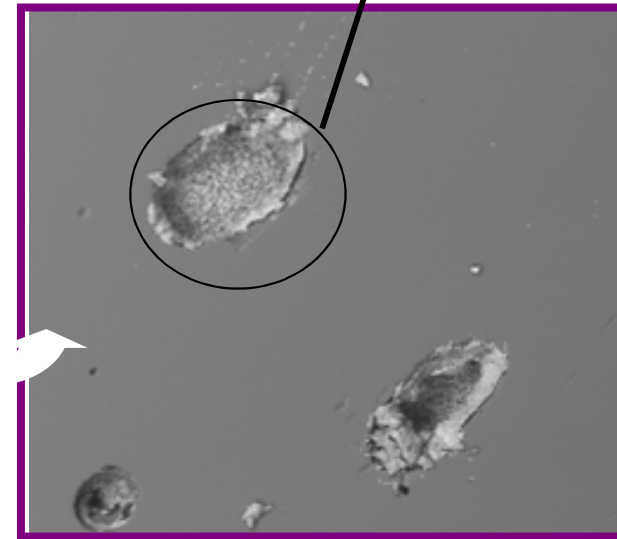
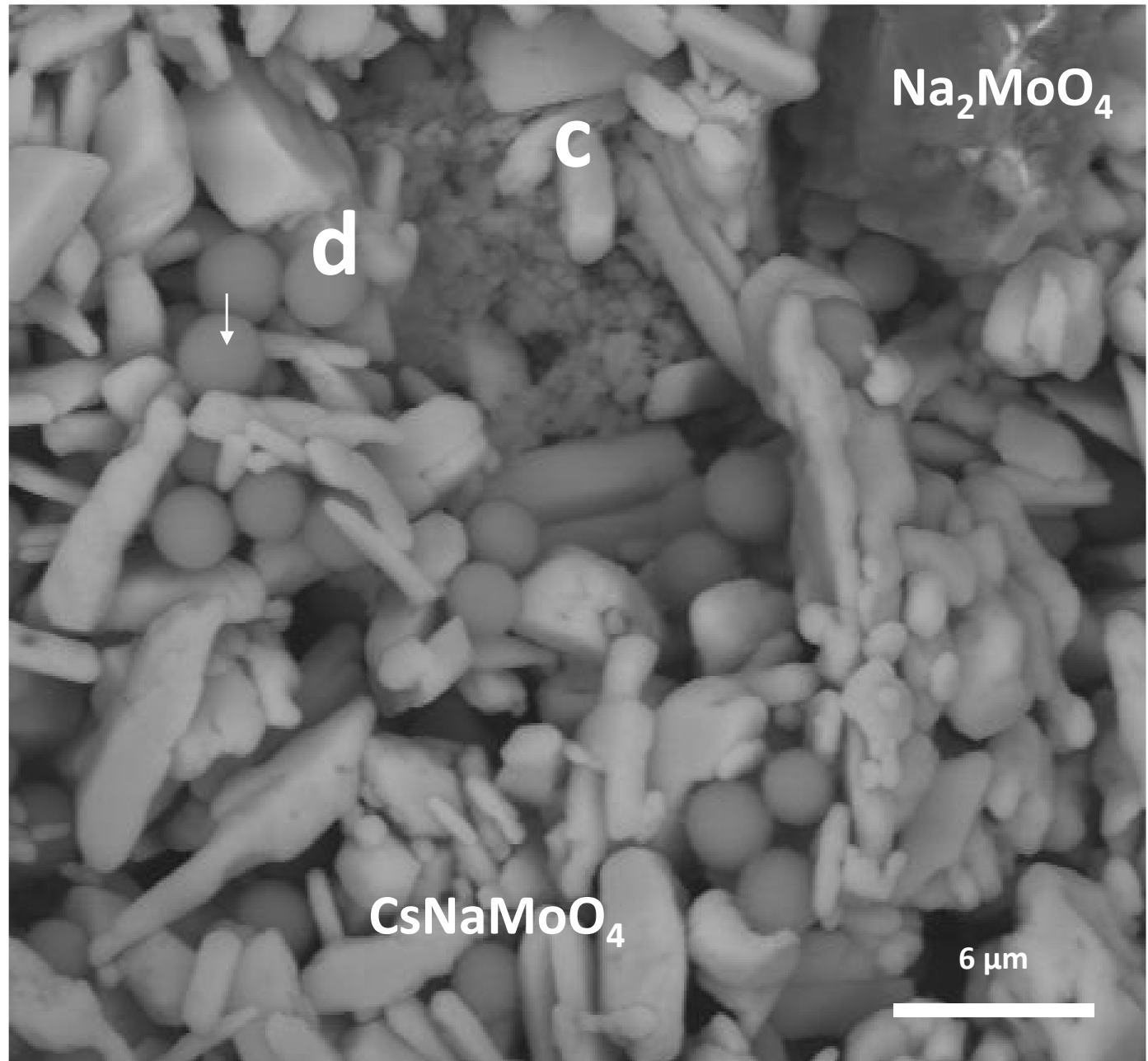
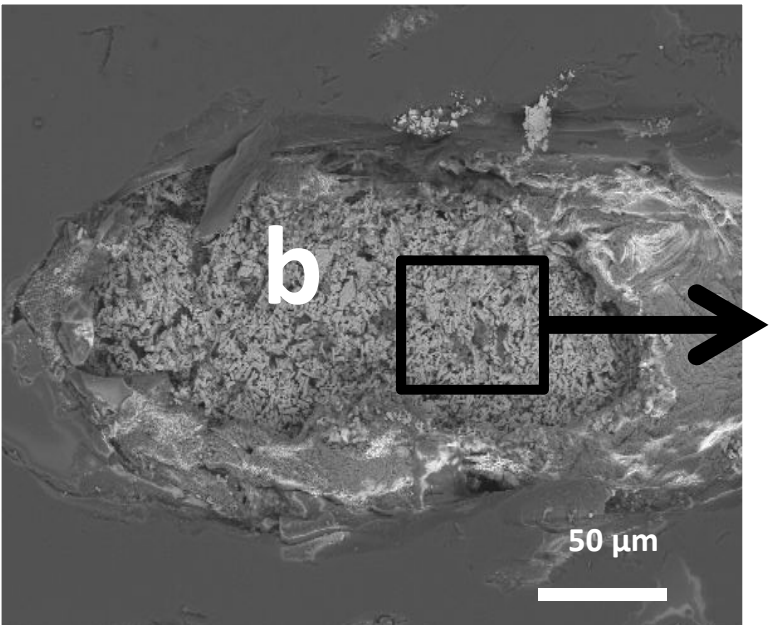
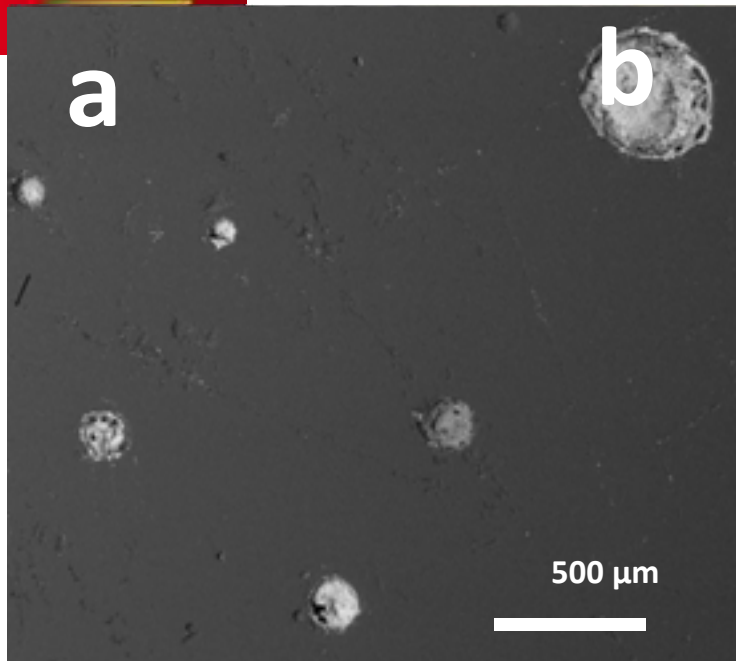


Image HRTEM

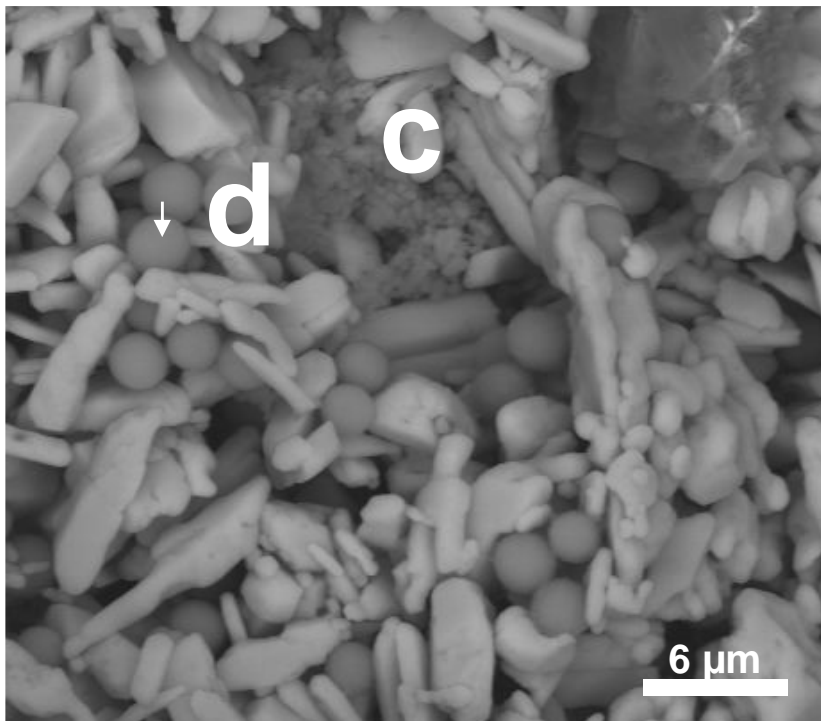
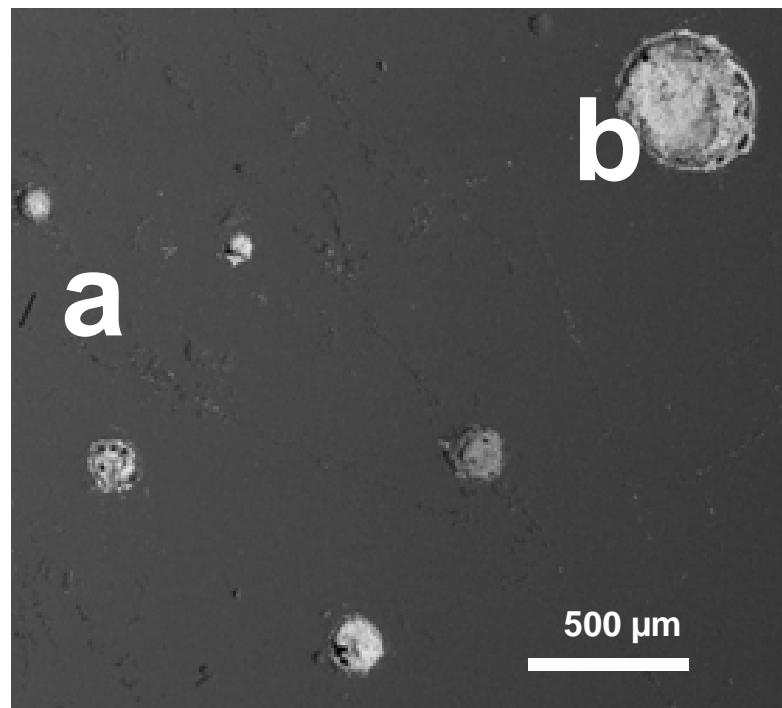
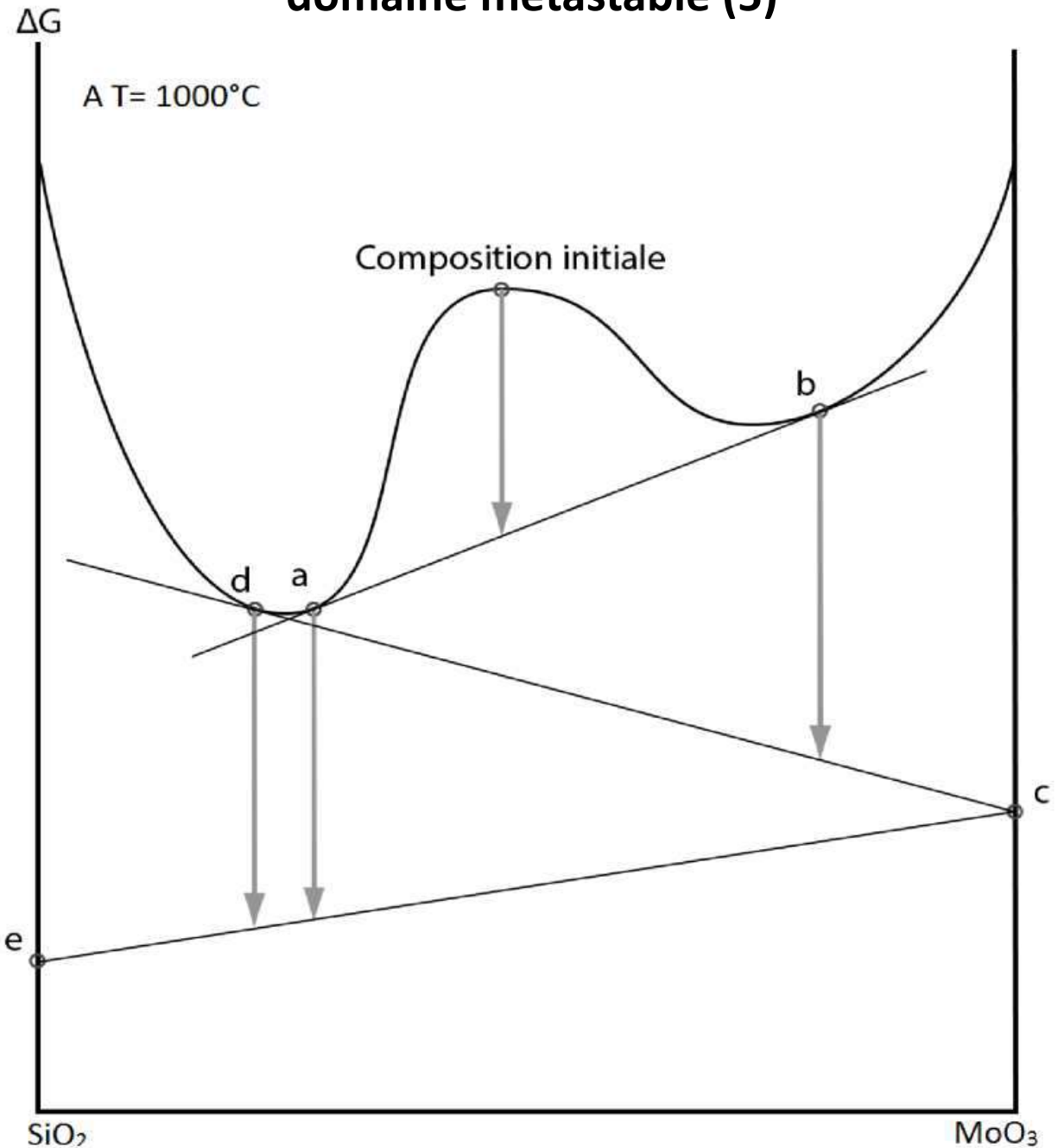


Coalescence des phases séparées

4-(II) Démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable (4)



4-(II) Démixtion stable qui se prolonge dans le domaine métastable (5)



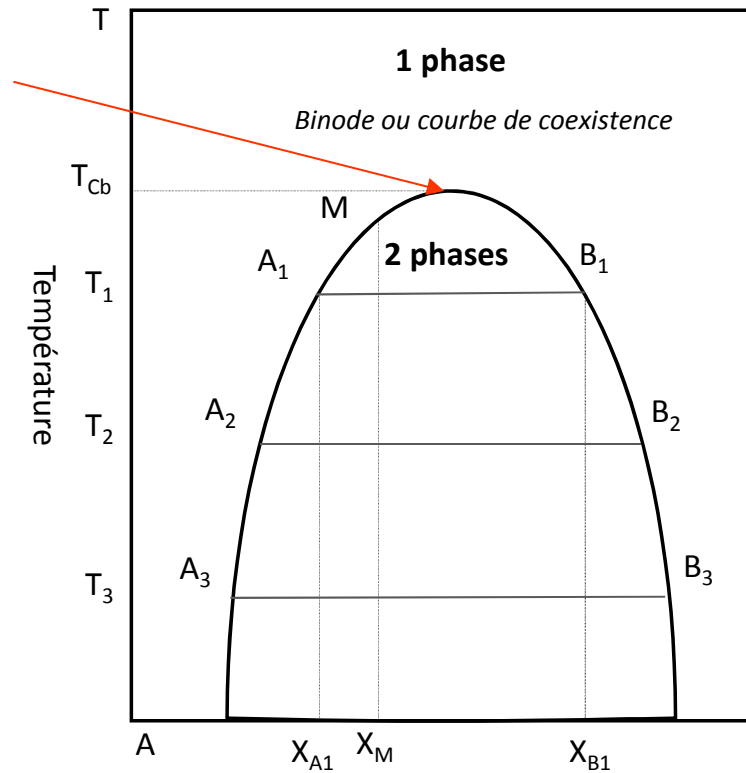
5- Caractérisation de la démixtion

5- Caractérisation de la démixtion dans le cas de verres complexes

Photo fonte de verre à l'état liquide à 1200°C

1 phase

Température de séparation de phase ?



- Composition des phases ?
- Mécanismes de formation des différentes phases formées ?

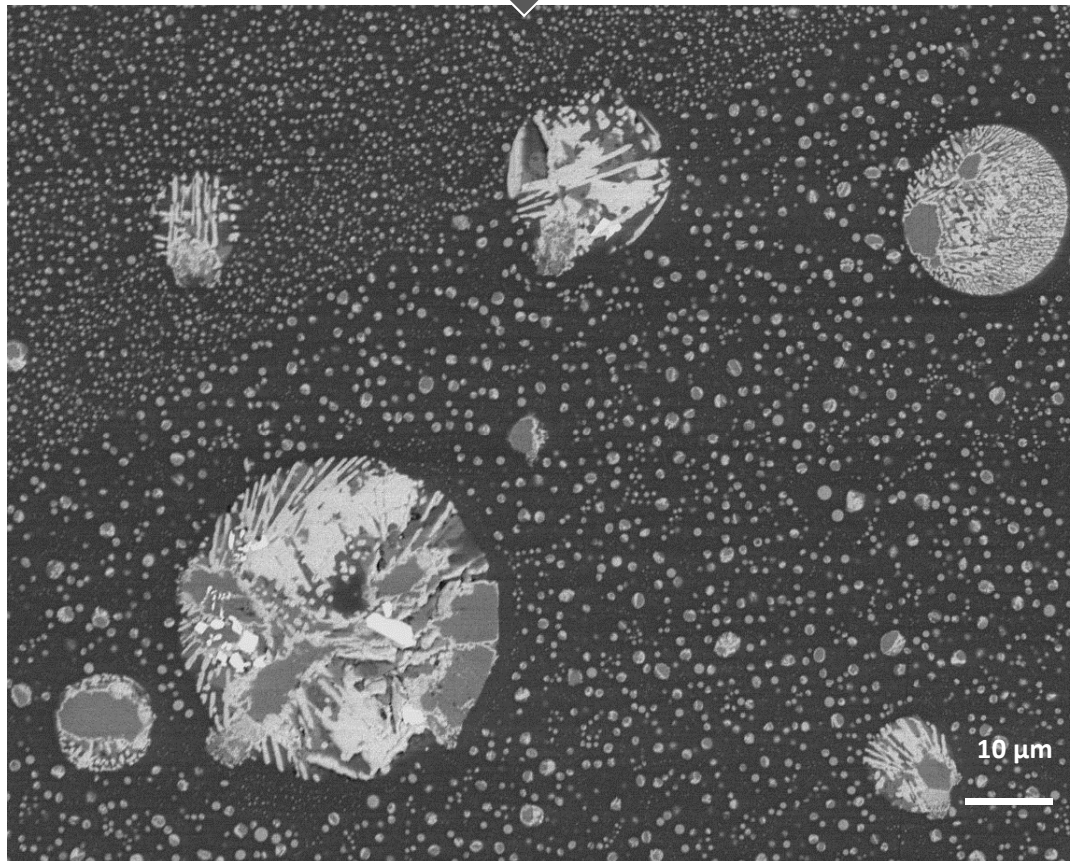


Image MEB verre Umo après refroidissement

Etude la morphologie des verres obtenus après soufflage



Photo du verre soufflé à 1200 °C (S1200)

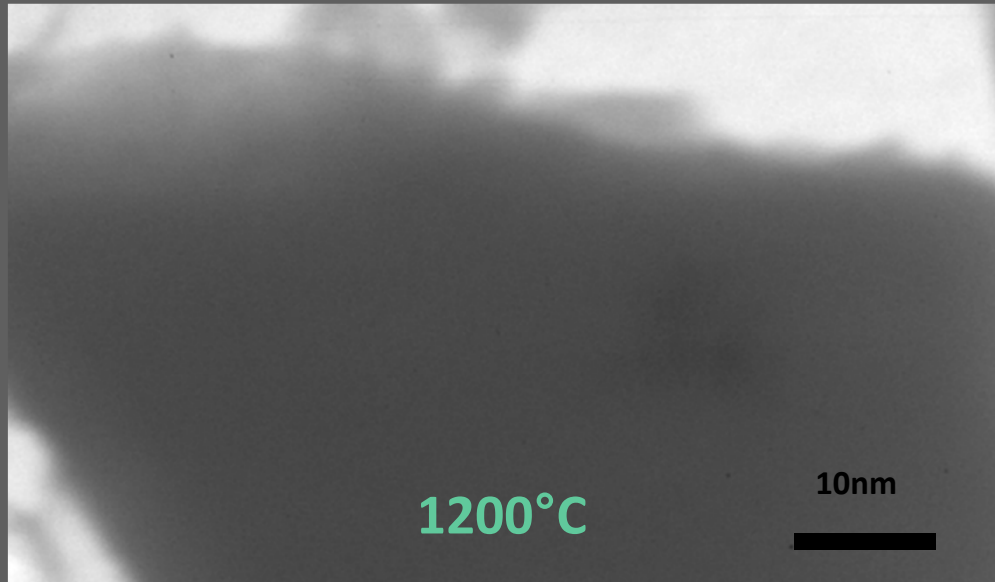


Image Microscope Electronique Transmission (MET)



Photo du verre soufflé à 1150 °C (S1150)

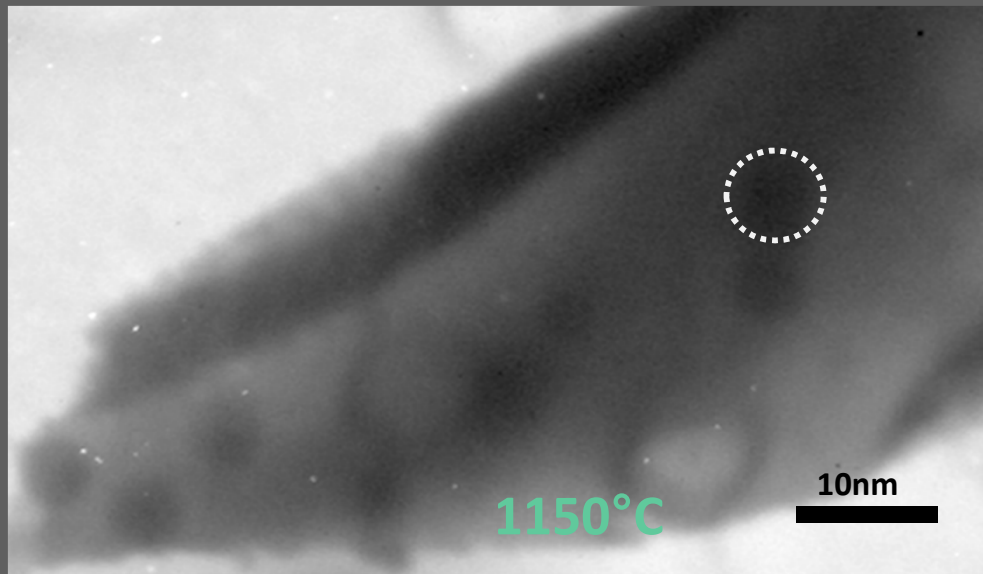
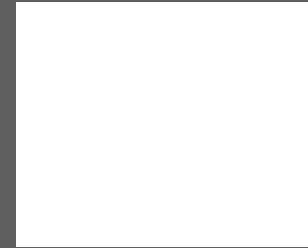


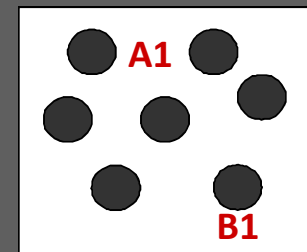
Image Microscope Electronique Transmission (MET)

1 Phase

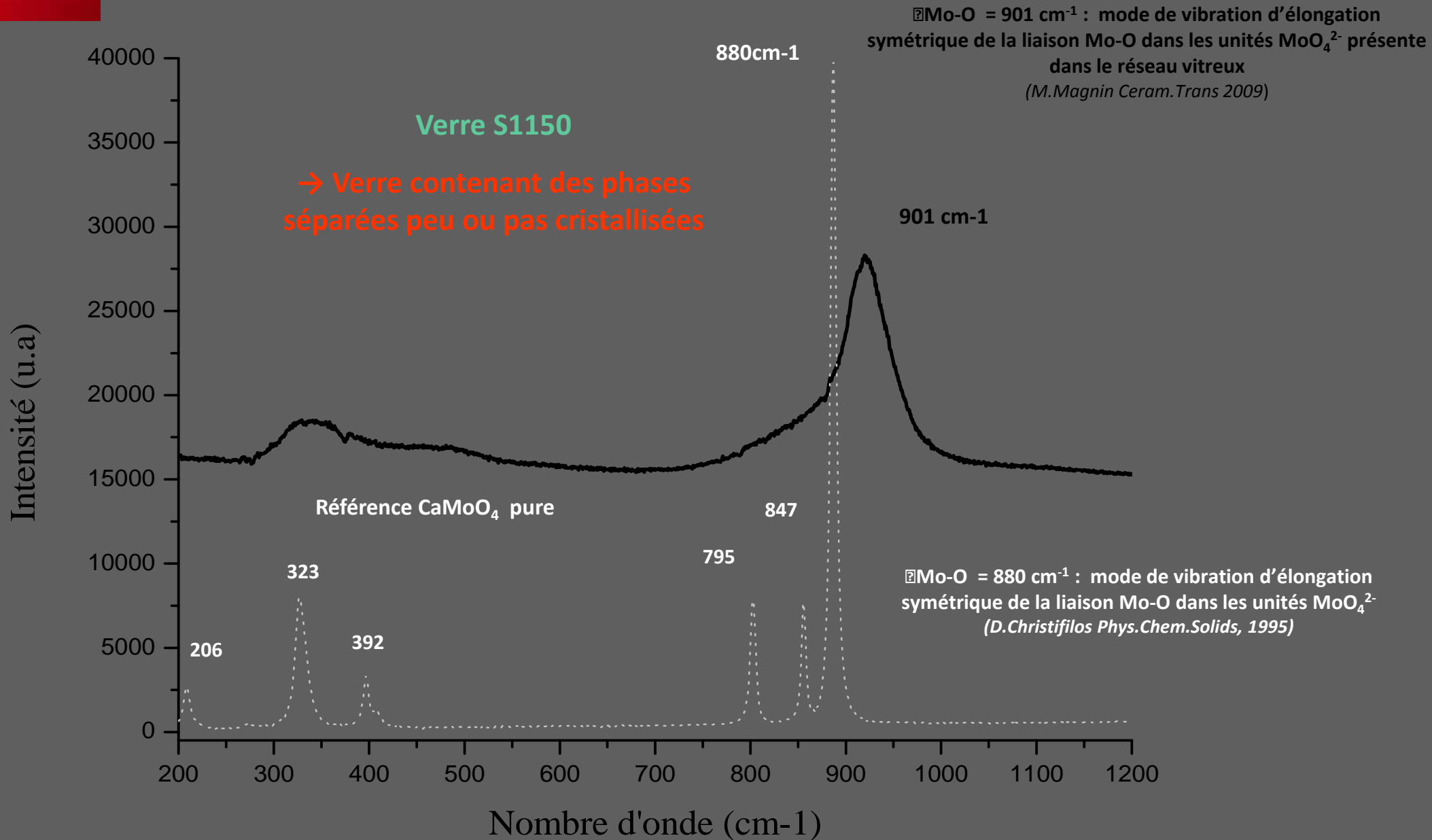


Séparation de phase

2 Phases



Etude de la cristallisation des phases par μ Raman



Lorsque T ↓ : Evolution de la cristallisation des phases séparées

Zone opalescente



Photo du verre soufflé à 1100 °C (S1100)

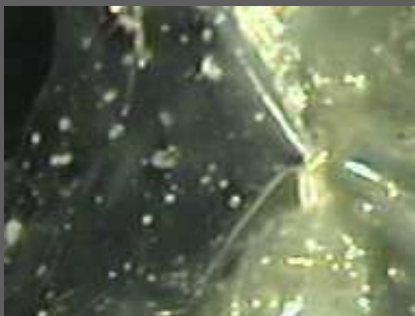
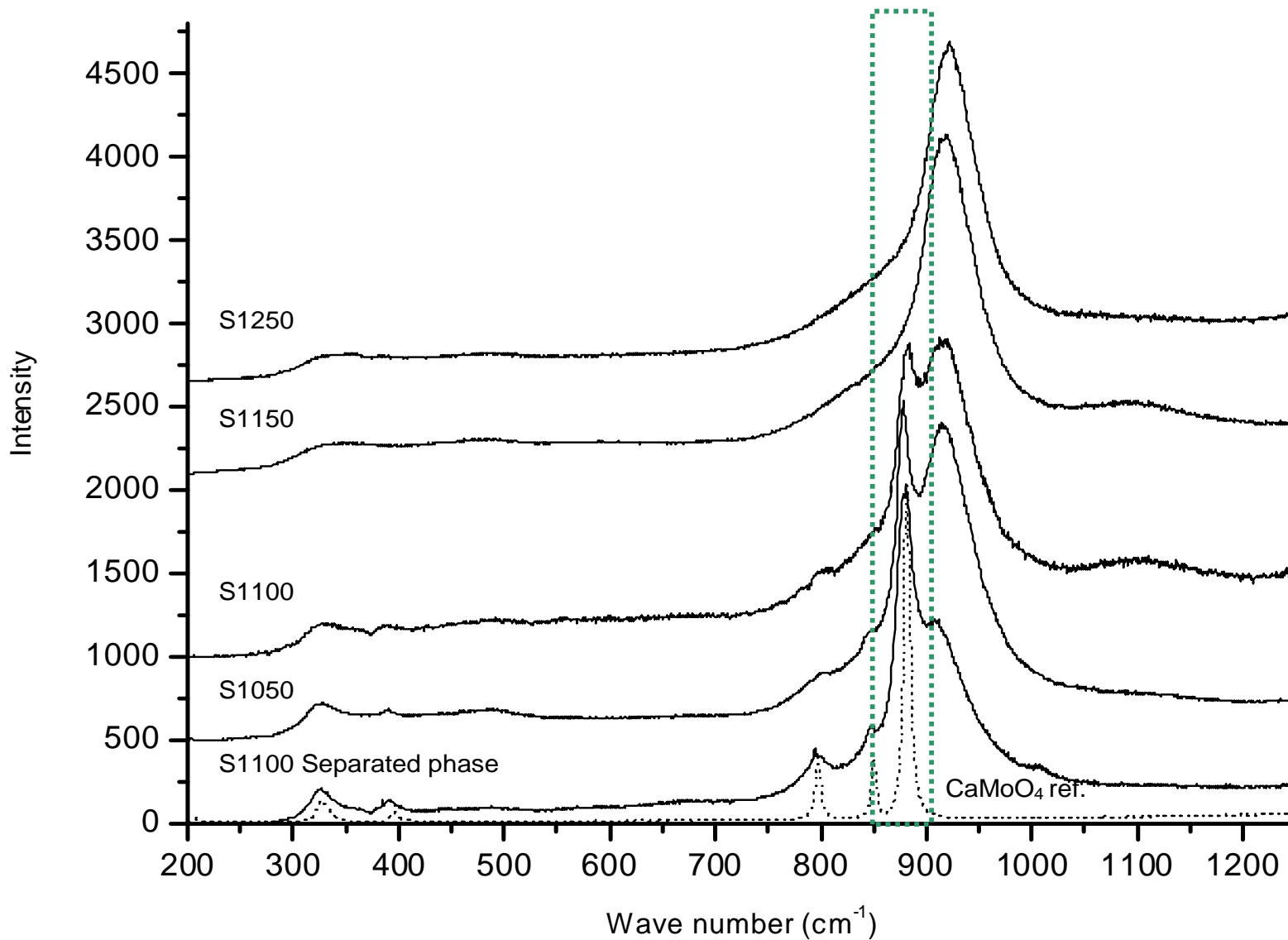


Photo du verre soufflé à 1050 °C (S1050)



Etude la morphologie des verres obtenus après soufflage

Nodules = phases séparées contenant des phases cristallisées

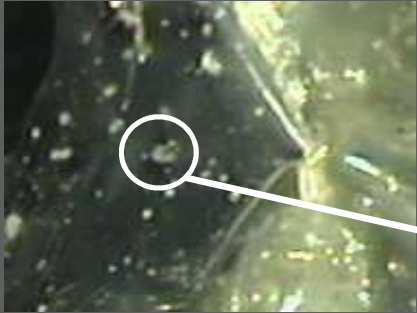


Photo du verre soufflé à 1050 °C (S1050)

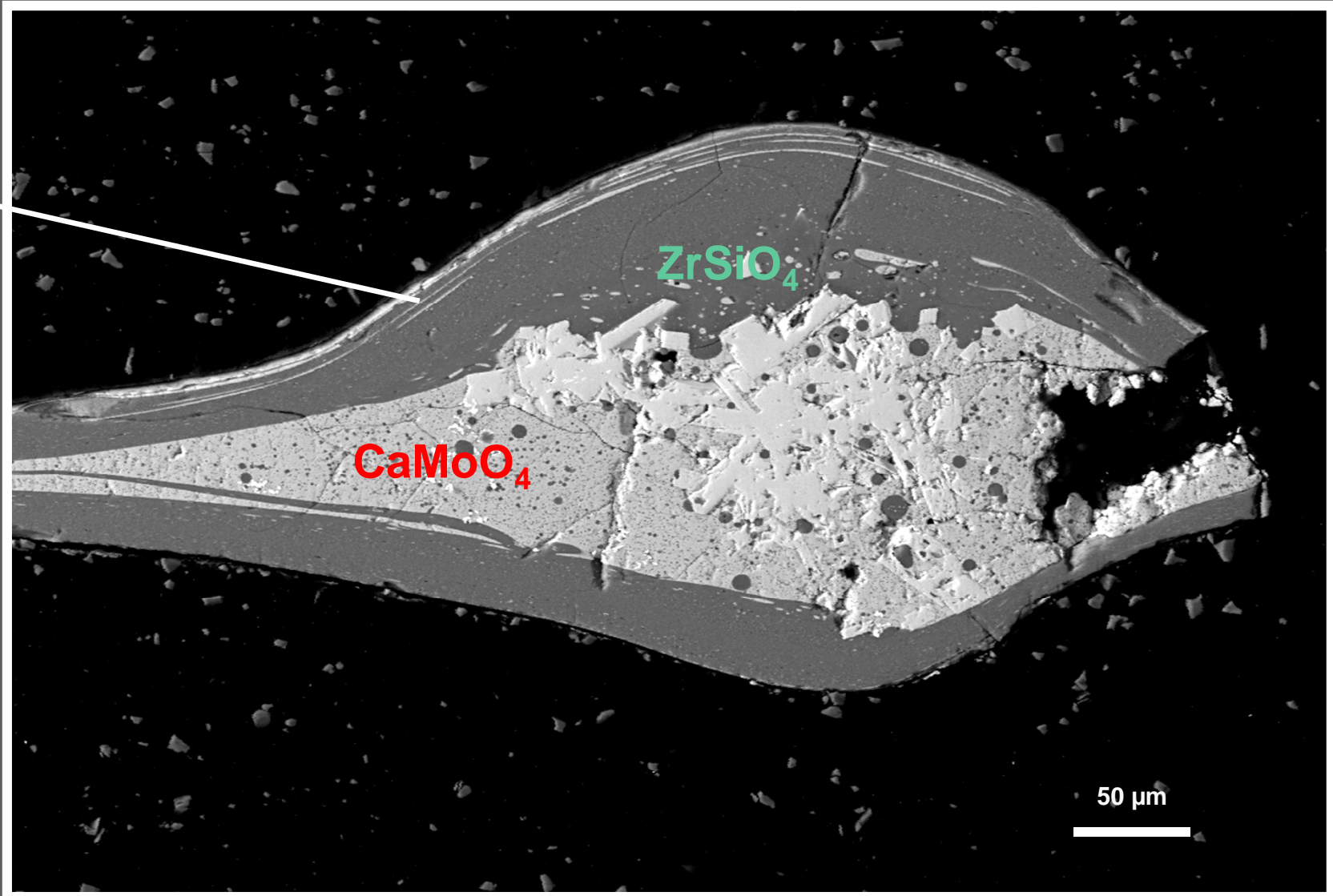
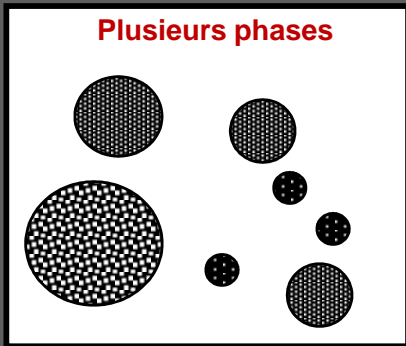
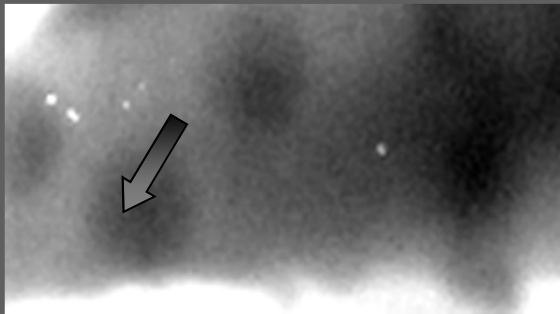
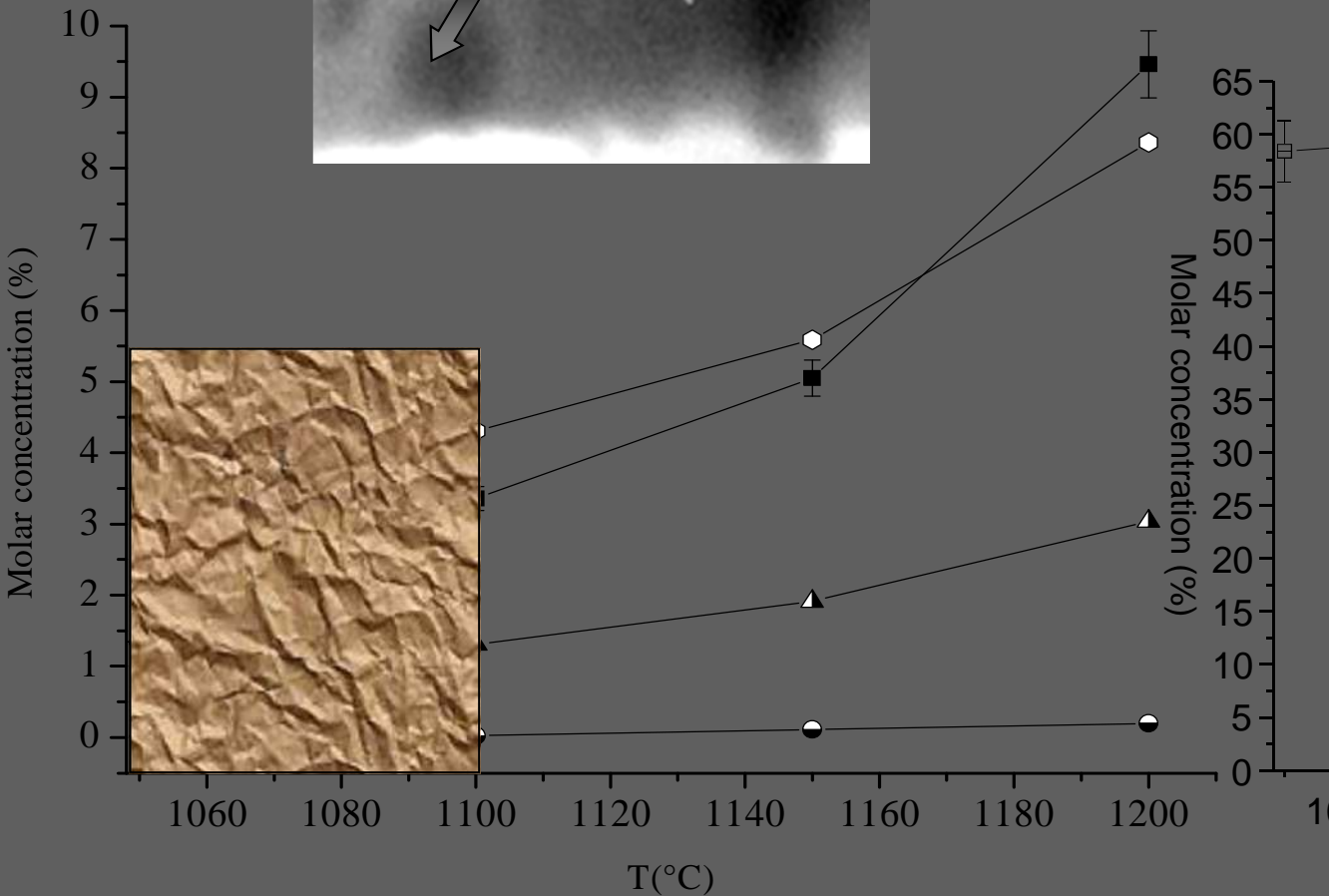


Image Microscope Electronique à Balayage d'un nodule

Lorsque T ↓ : Evolution de la composition du verre



Phases séparées enrichies en Mo, P, Ca, O

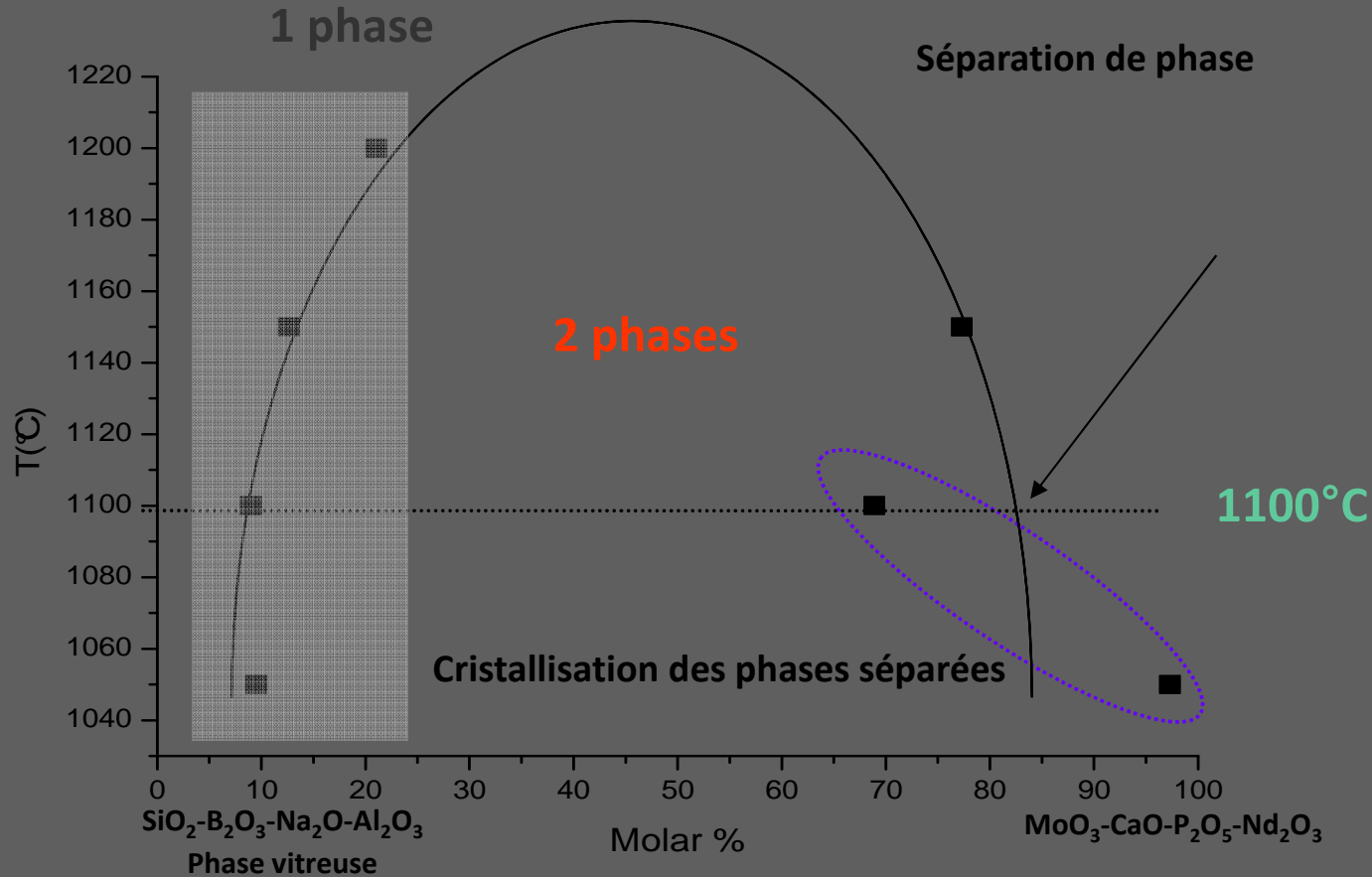


% Molaire oxyde	S1150
Phases séparées	
SiO ₂	2,8
Na ₂ O	0,0
B₂O₃	18,5
CaO	36,2
MoO₃	34,3
P₂O₅	6,3
Al ₂ O ₃	0,6
ZnO	0,8
ZrO ₂	0,0
Nd₂O₃	0,5

Diminution de la température

- Formation des phases séparées enrichies en Mo, Ca, P, O (Nd, B)
- Diminution des concentrations en MoO₃, P₂O₅, CaO dans la matrice vitreuse
- Augmentation de la concentration en SiO₂
- Stabilisation des concentrations quand la cristallisation devient importante (1100°C)

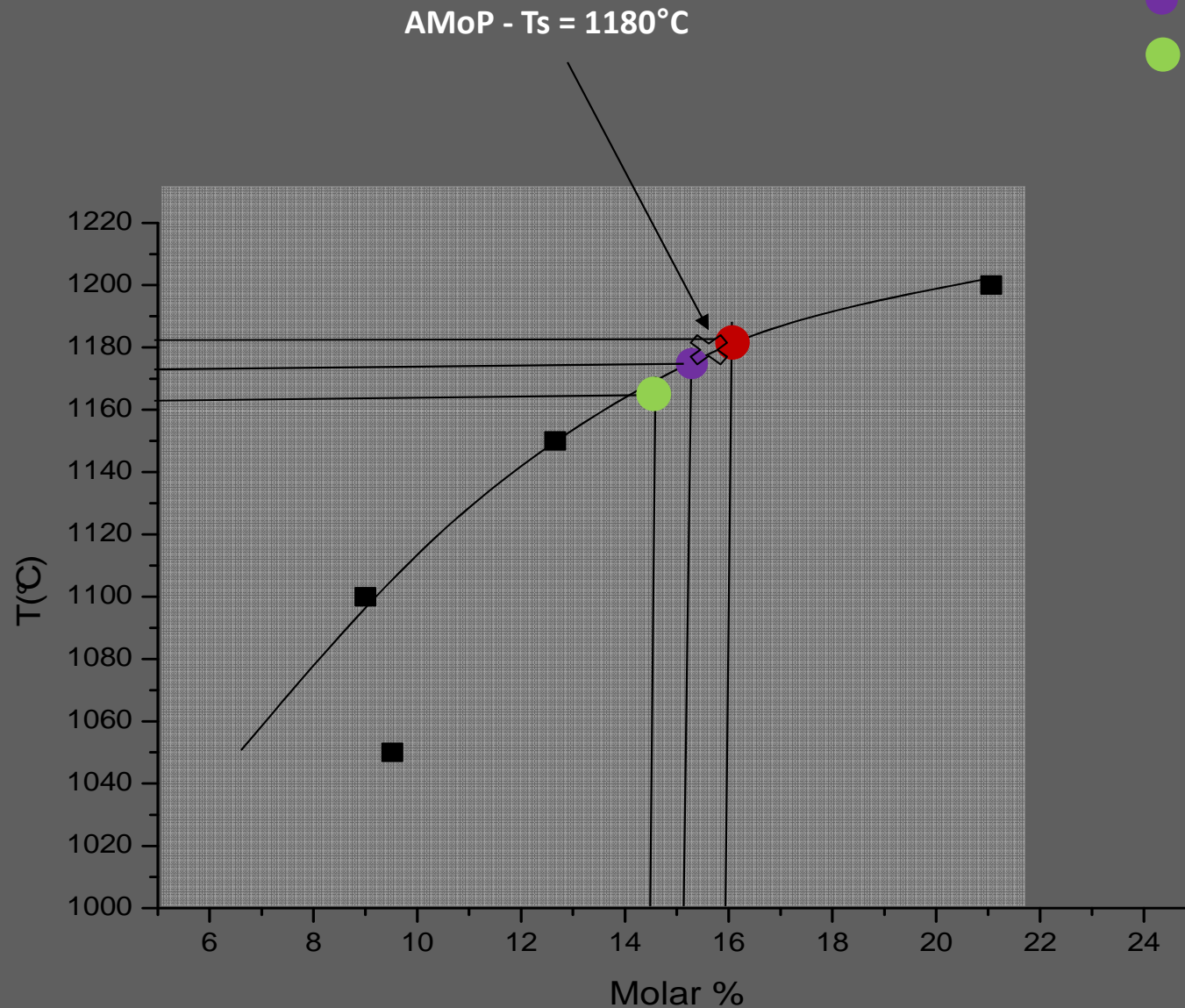
Représentation de la lacune de miscibilité présente dans les verres UMo



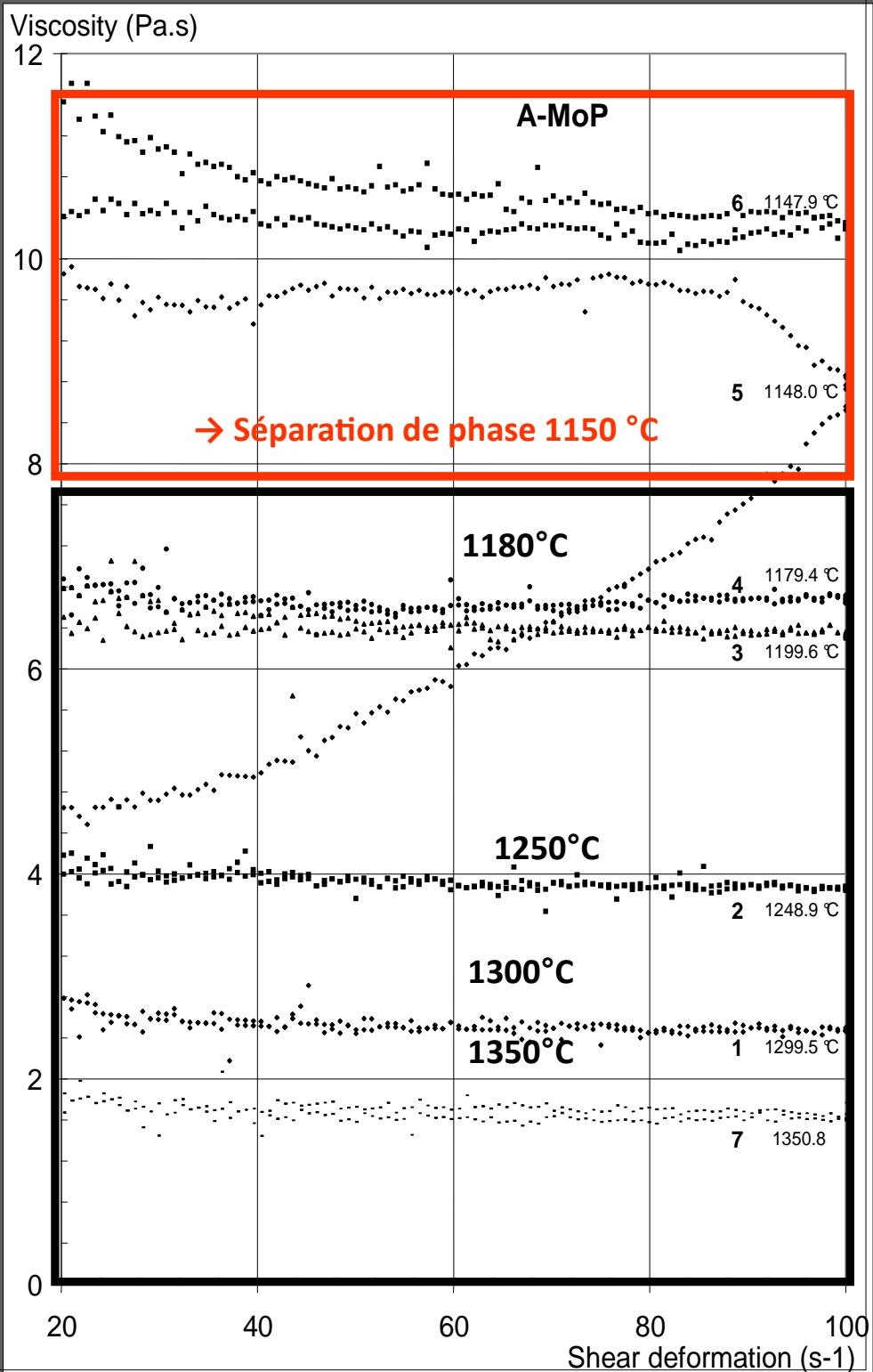
Lacune de miscibilité dans système vitreux ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$) et ($\text{CaO-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_3$) du verre AMoP (12% massique MoO_3)

Estimation des températures de séparation de phase de différents verres UMo

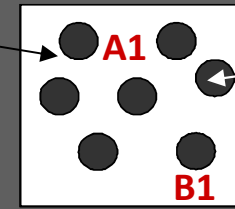
- AMo-12 - $T_s = 1185^\circ\text{C}$
- AMo-11 - $T_s = 1170^\circ\text{C}$
- AMo-10 - $T_s = 1160^\circ\text{C}$



Mesure de la température de séparation de phase



Matrice vitreuse
(Si, B, Al, O, Zn, Zr, ...)



Phases séparées (Mo, P, Ca, Nd, O)

η : 320 Pa.s à 1150°C

$\eta < 1$ Pa.s à 1150°C

Composition des phases très différentes → Comportement rhéologique modifiés

$$\eta = \frac{k\sigma}{\Omega}$$

η : viscosité

σ : contrainte

Ω : déformation

k : constant

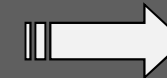
Comportement newtonien du liquide entre 1300°C and 1180°C

Modification du comportement du verre à l'état liquide entre 1180°C et 1150°C

Verre S1200



Verre S1150

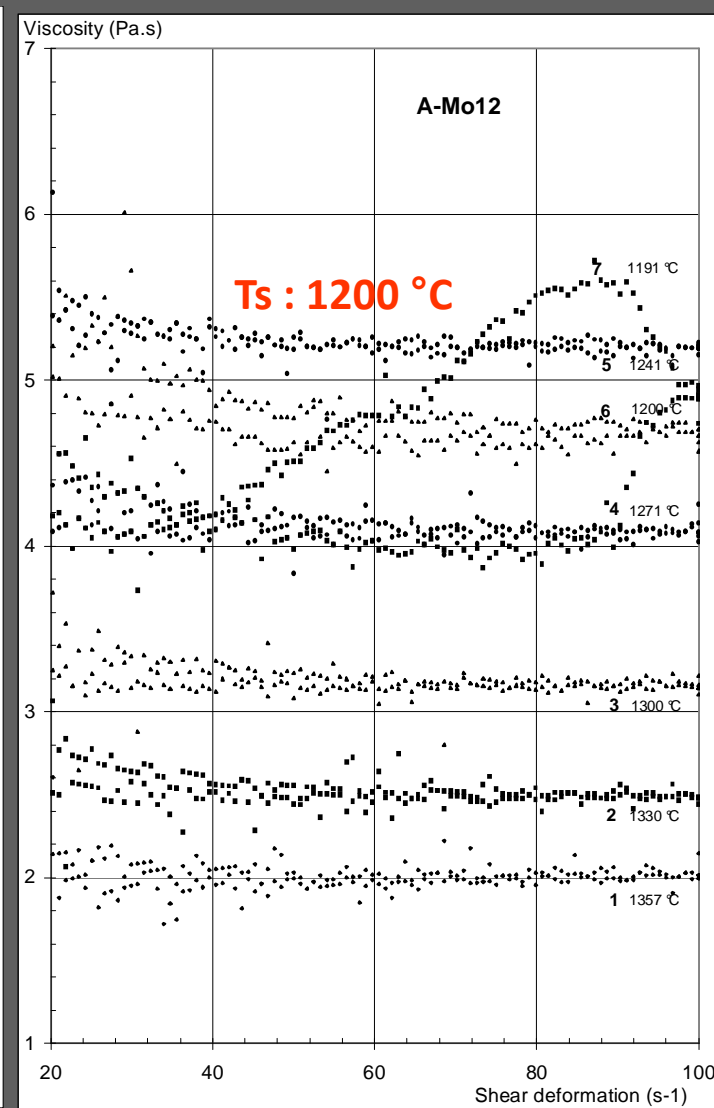
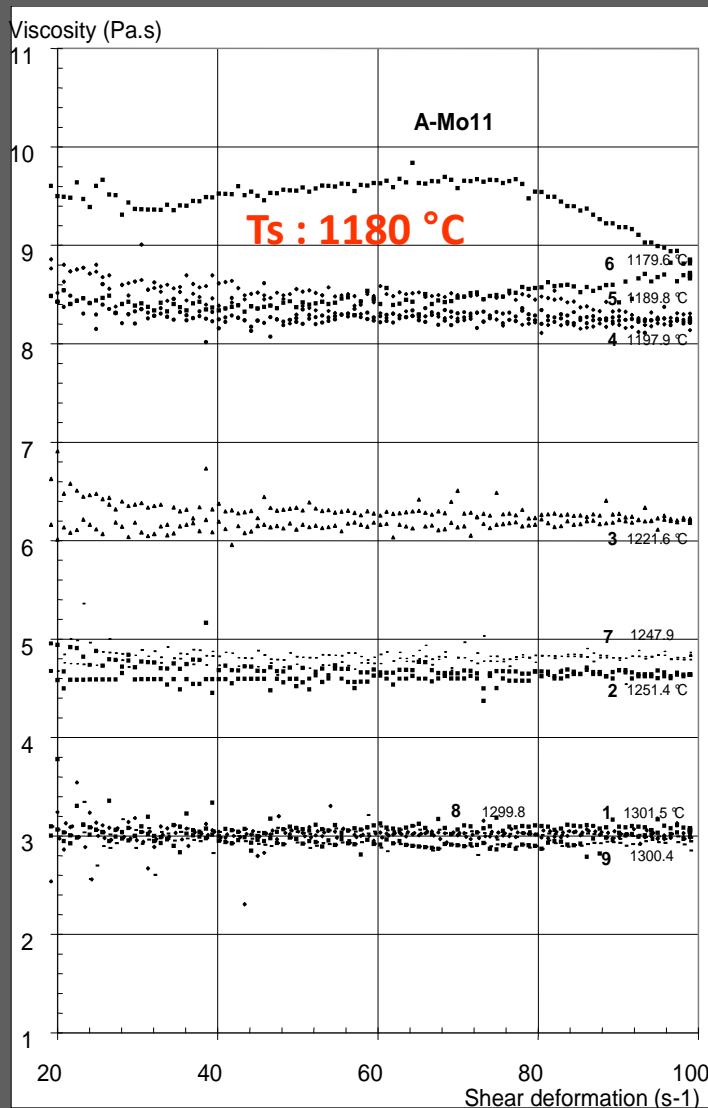
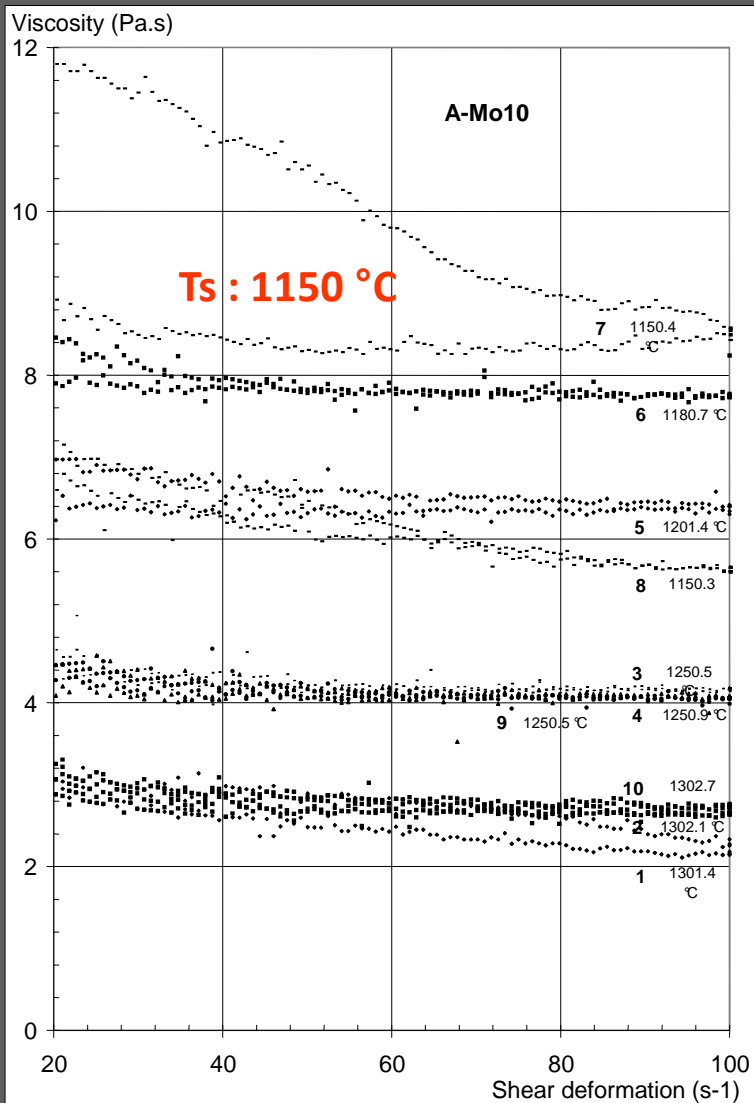


Par corrélation avec les résultats d'analyses MET des verres soufflés →
comportement attribué au début de séparation de phase

● A-Mo-10 - $T_s = 1160^\circ\text{C}$
5.1 molar % MoO_3

● A-Mo-11 - $T_s = 1170^\circ\text{C}$
5.6 molar % MoO_3

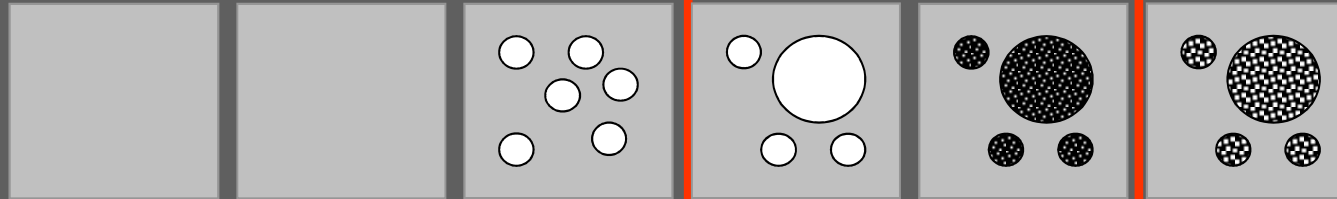
● A-Mo-12 - $T_s = 1185^\circ\text{C}$
6.2 molar % MoO_3



Estimation des températures de séparation de phase avec une incertitude de 10°C à 15°C




Description du mécanisme de séparation de phase et de cristallisation

1250°C 1200°C 1150°C 1100°C 1050°C



Séparation de phase
liquide-liquide

Cristallisation

-  $ZrSiO_4$
-  Phases séparées
-  Cristallisation partielle $CaMoO_4$
-  Cristallisation importante $CaMoO_4$

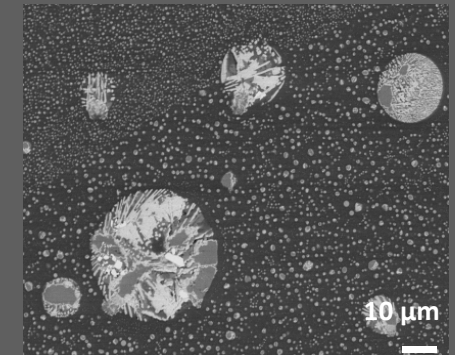
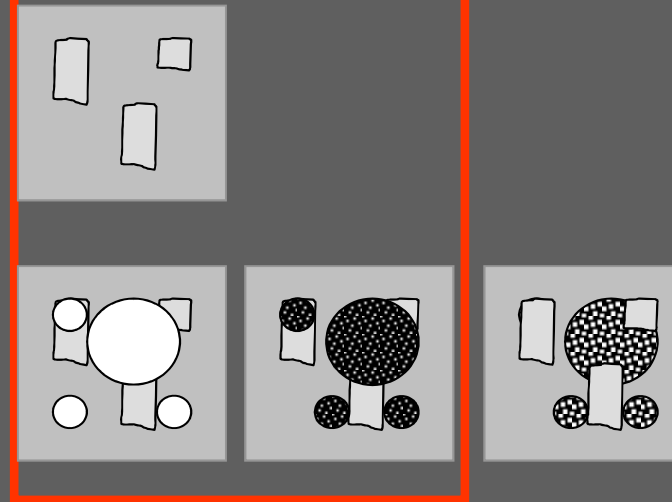


Image MEB verre UMo après refroidissement

- Température de séparation de phase dépendante de la teneur en MoO_3 entre 1200°C et 1150°C
- Cristallisation de $CaMoO_4$ dans les phases séparées limite la coalescence des phases à l'état liquide
- Cristallisation des zircons conduit à la formation d'amas de tailles limitées à 200 μm

Remerciements

Jacques Rogez : IM2MP Aix Marseille / thermodynamique expérimentale

Alain Cartalade : Modèle à champs de phase (CEA Saclay)

Emmanuelle Guillard, David Bouttes : St Gogain recherche / μ Tomographie X (ESRF)

Thibault Charpentier : CEA/IRAMIS / RMN & modélisation

Frédéric Angeli : LCLT / RMN MAS

Dominique de Ligny : LPCML Lyon / μ Raman

Renaud Podor , Johann Ravaux, H. Brau : ICSM/LME / MEB environnemental en température

Laurent Cormier : UMPC Jussieu / EXAFS, HRTEM

Bruno Penelon : SECM/LDMC

Sylvie Poissonnet : CEA Saclay/SRMP / Analyse microsonde

Ian Farnan : Université Cambridge : RMN HT

Scott Kroeker : Université Manitoba : RMN ^{133}Cs