



UNIVERSITÉ
— PARIS-EST



Ecole de Fréjus
DU VERRE AU LIQUIDE : MESURES DES PROPRIETES ET ETUDES
STRUCTURALES A HAUTE TEMPERATURE

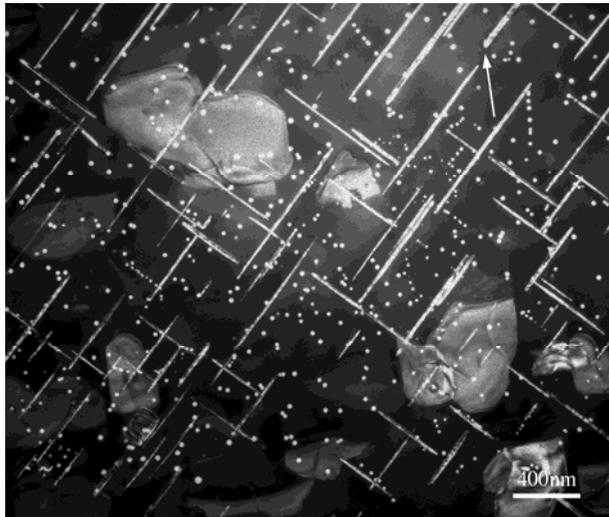
Verres métalliques

Yannick Champion

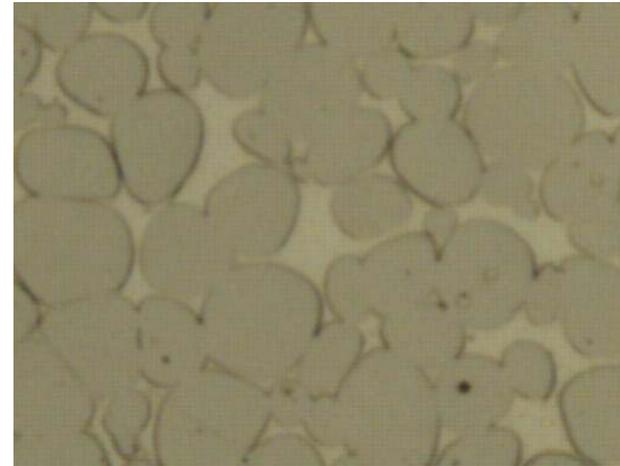
***Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
CNRS, Thiais***

Alliages métalliques « communs »

- Solution solide homogène
- Solidification précipitation
- Dissolution - précipitation

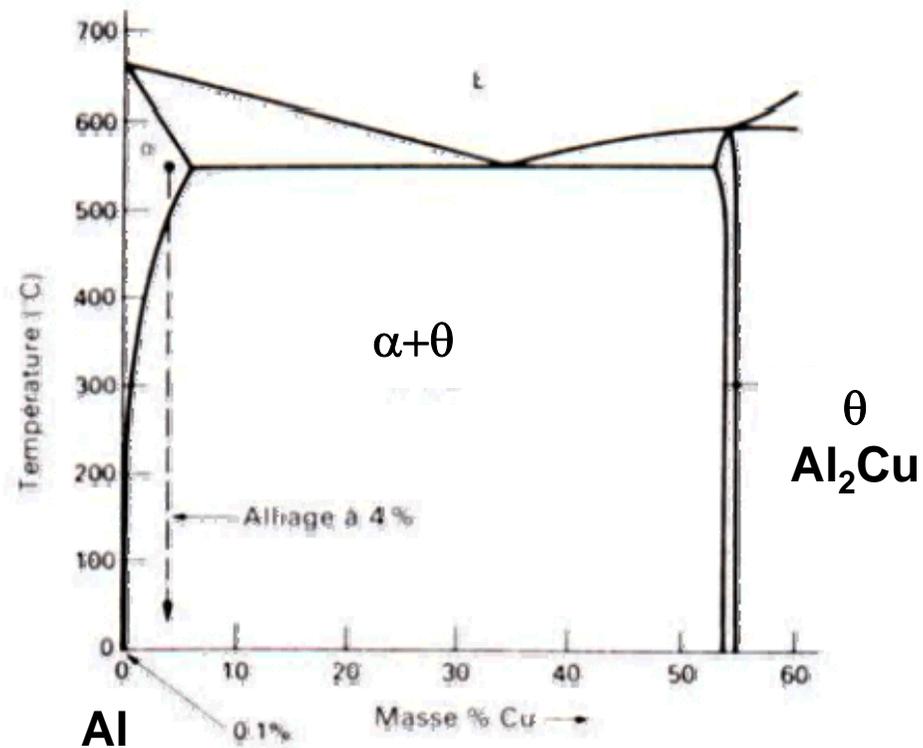


**Plaquettes nanométriques
 Al_3Zr , Précipités Al_2Cu
JP Couzinié, I Guillot (ICMPE)**



**Frittage en phase liquide du
W :
réaction $\text{W} + \text{FeNi} \rightarrow$
re-précipitation
du $\text{W} + \text{phase } \gamma$ (FeNiW)**

***M. Laurent-Brocq (ICMPE) R.
Cury (PTA)***



- Contrôle de la microstructure et de la chimie par la thermodynamique et la diffusion.
- Phases cristallines → dislocation, lacune atomique (diffusion), phonon
...

Plan de l'exposé

- **Très bref rappel sur la germination homogène**
- **Formation des alliages métalliques vitreux ou amorphes**
 - Aspects thermodynamique et cinétique
 - Structure de l'alliage amorphe
 - Critères de formation et élaboration
- **Quelques propriétés physiques (thermiques, électriques, magnétiques, mécanique)**
- **Applications et potentiels**

Très bref rappel sur la germination homogène

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g$$

Difference d'enthalpie libre
Liquid-Solid

$$\Delta g = \Delta H_f - T\Delta S_f + \int_{T_f}^T \Delta c_p dT - T \int_{T_f}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

$$\Delta g_f = \Delta H_f - T_f \Delta S_f = 0 \text{ and } \Delta c_p \approx 0$$

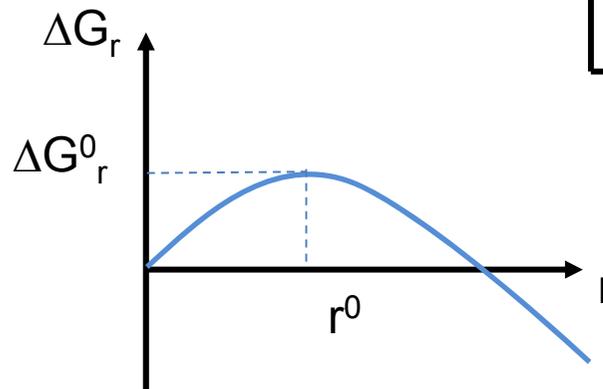
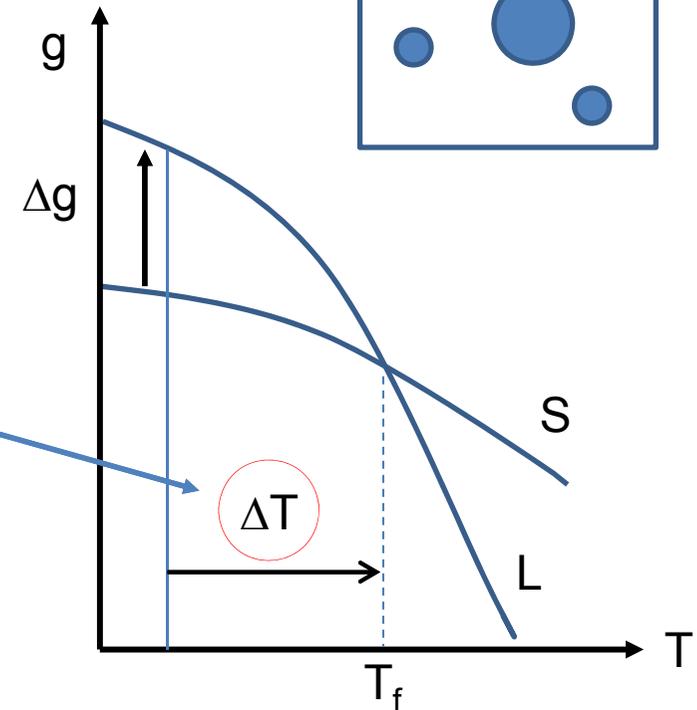
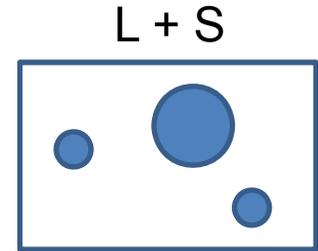
$$\Delta g \approx \Delta S_f (T_f - T) = \Delta S_f \Delta T$$

Surfusion

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = 0 \rightarrow r^0 = \frac{2\gamma}{\Delta g}$$

$$\Delta G_r^0 = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta g^2}$$

$$\Delta G_r^0 \propto \frac{1}{\Delta T^2}$$



Taux de germination

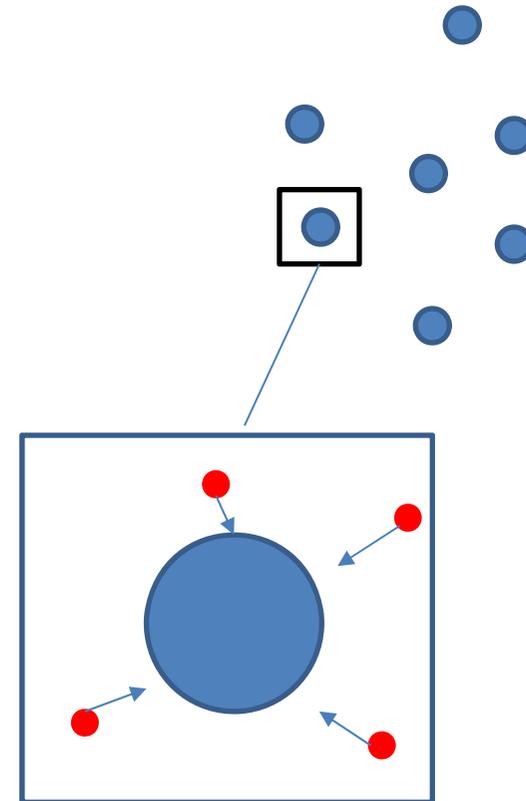
$$I = N_r^0 \times \frac{dn}{dt} = N_r^0 \times \nu \times n_s^0$$

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

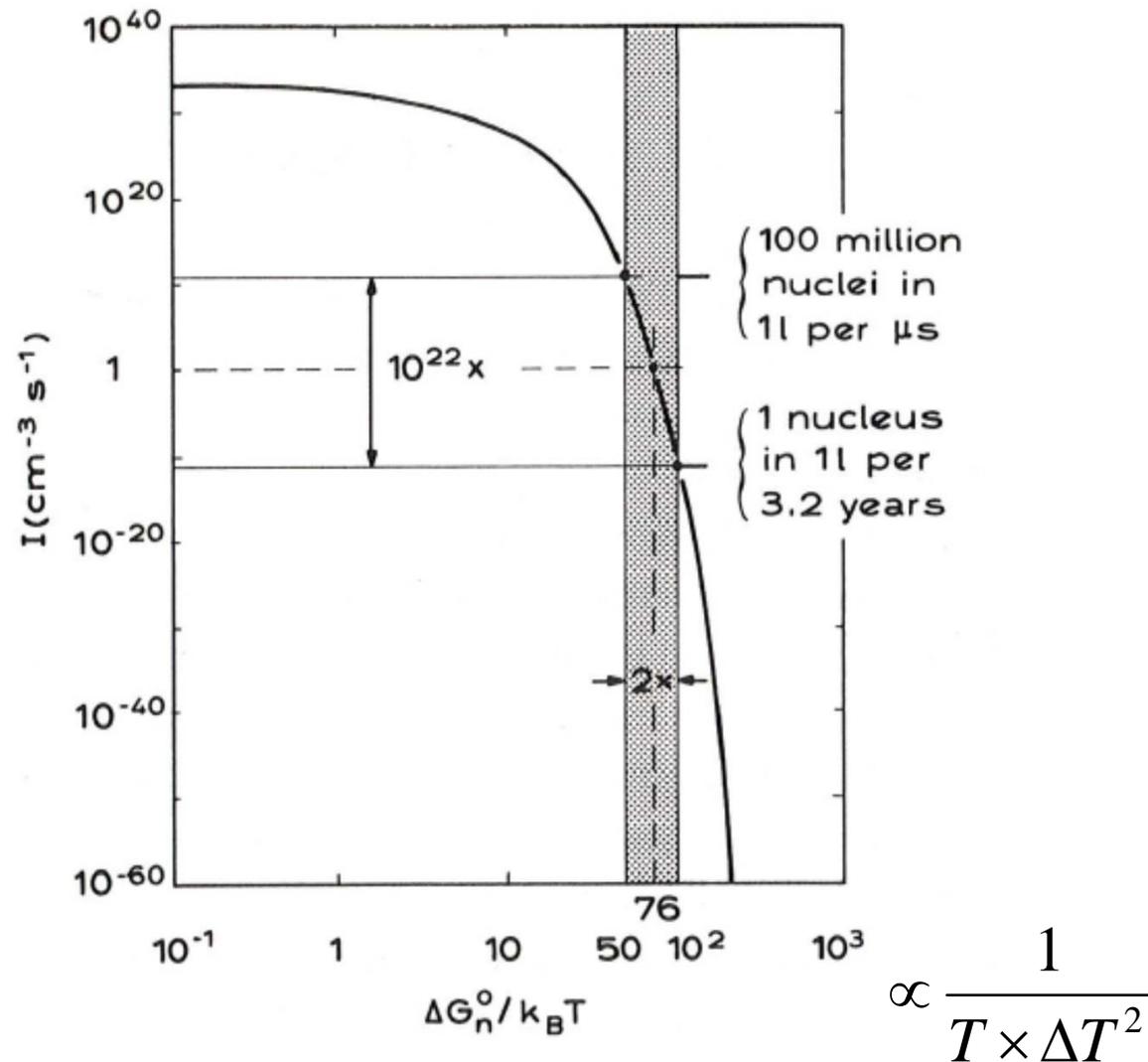
$$I \propto \exp\left(-\frac{A}{T \times \Delta T^2}\right) \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

↑
Germination

↑
Diffusion



Taux de germination en fonction de la force motrice et de la température



Taux de germination en fonction de la température

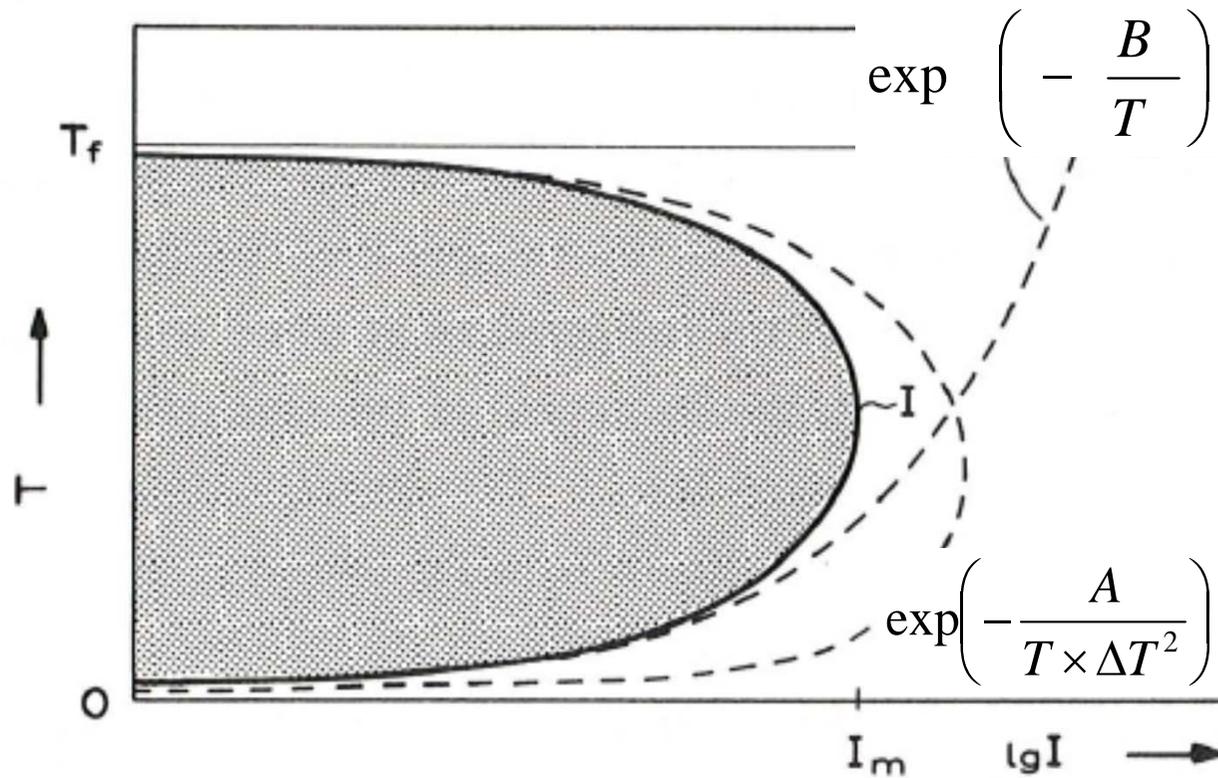
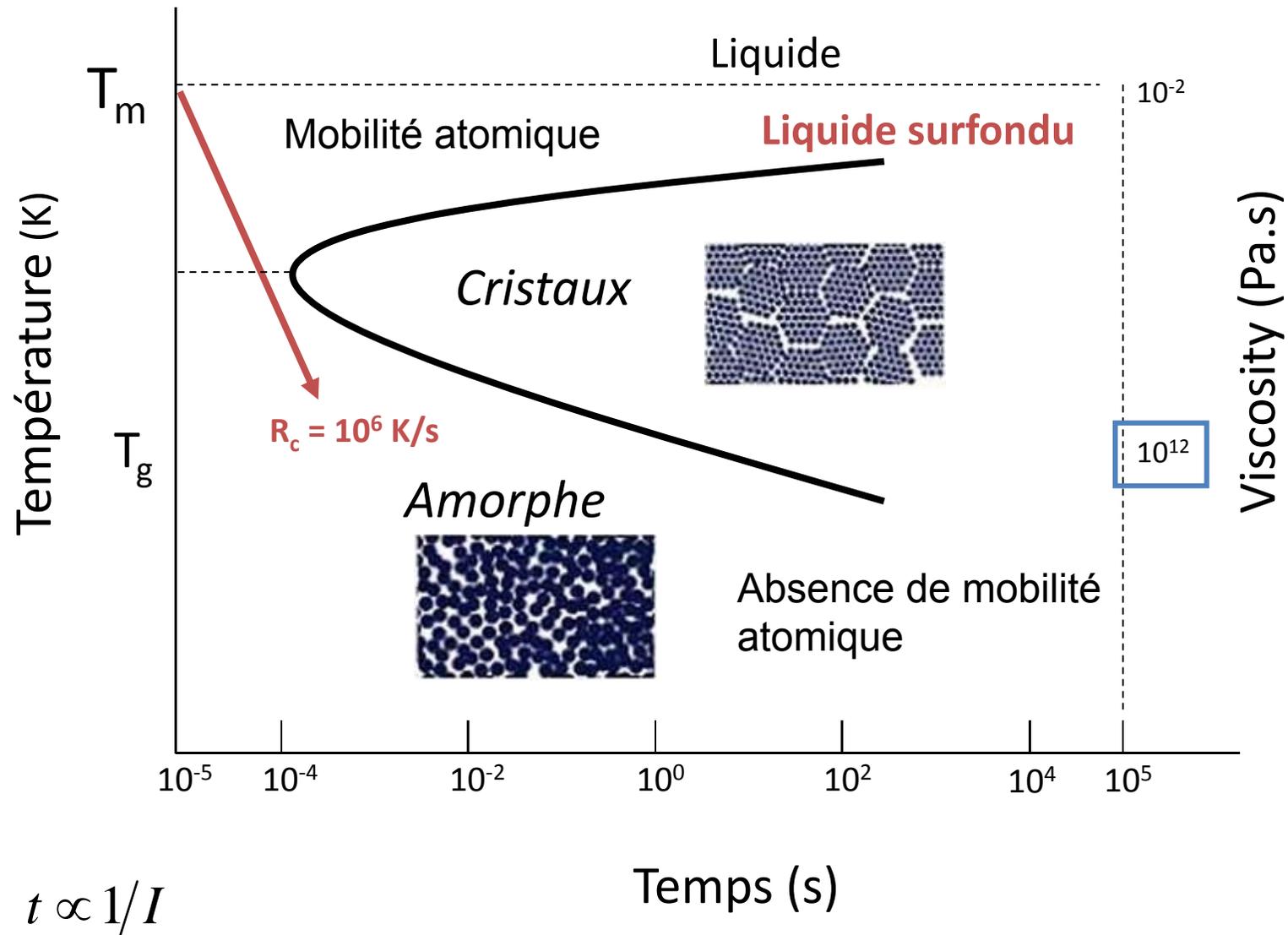


Diagramme Temps-température-transformation

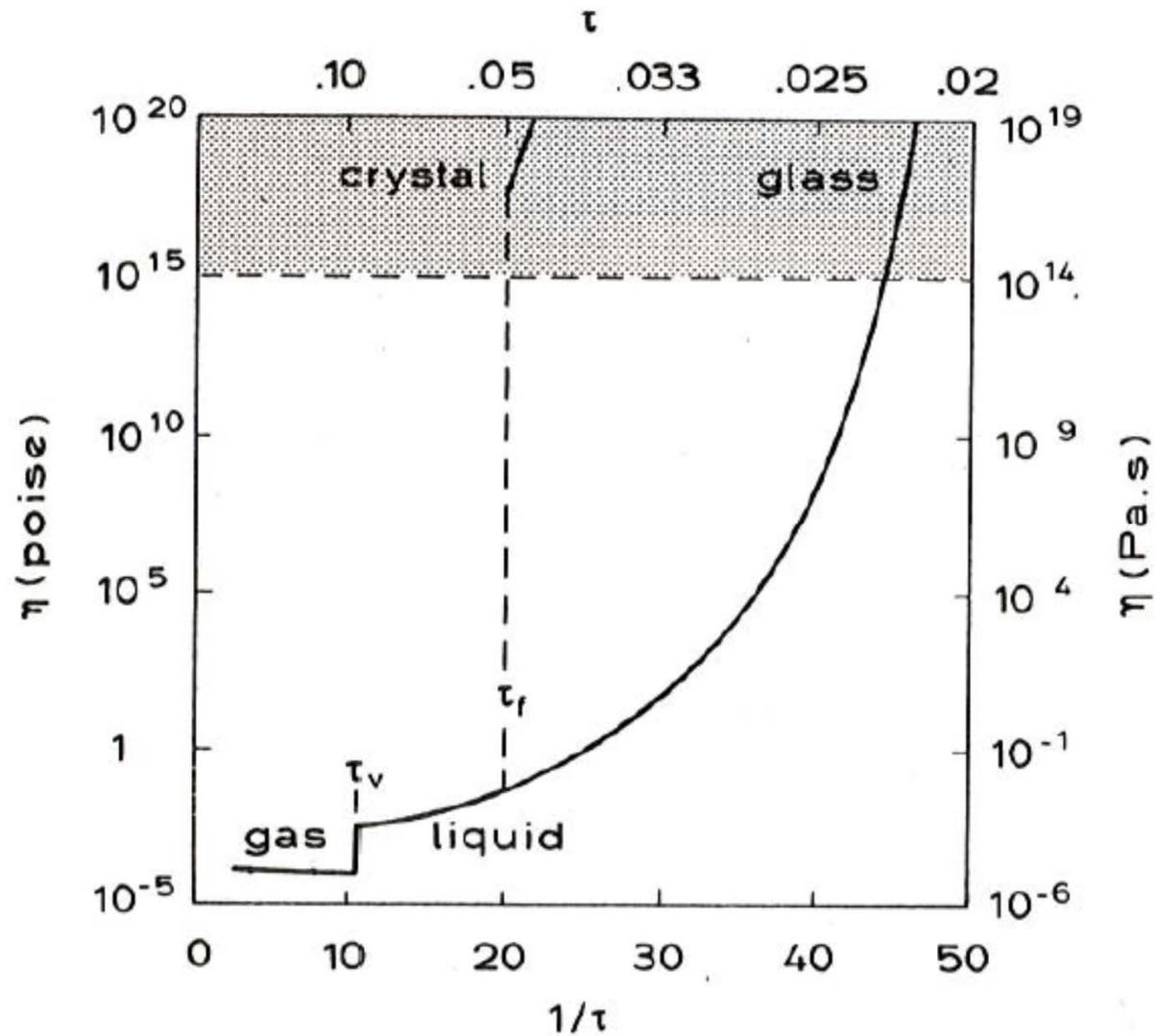


Alliages métalliques amorphes

Aspects thermodynamiques et cinétiques

Evolution de la viscosité avec la température

Viscosité et nature de la T_g



Viscosité, connection thermodynamique et cinétique

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}}$$

$$E\varepsilon = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(\frac{E}{\eta} t\right)$$

Temps de relaxation du verre $\tau = \frac{\eta}{E}$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad E_a \text{ énergie d'activation}$$

Relation de Adam-Gibbs : décrit la relaxation des verres dans le domaine fortement surfondu, A et B sont des constantes, S_c est l'entropie de configuration

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{TS_c}\right)$$

Force du verre, stabilité dans le domaine surfondu

$$S_c = \frac{B}{D} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

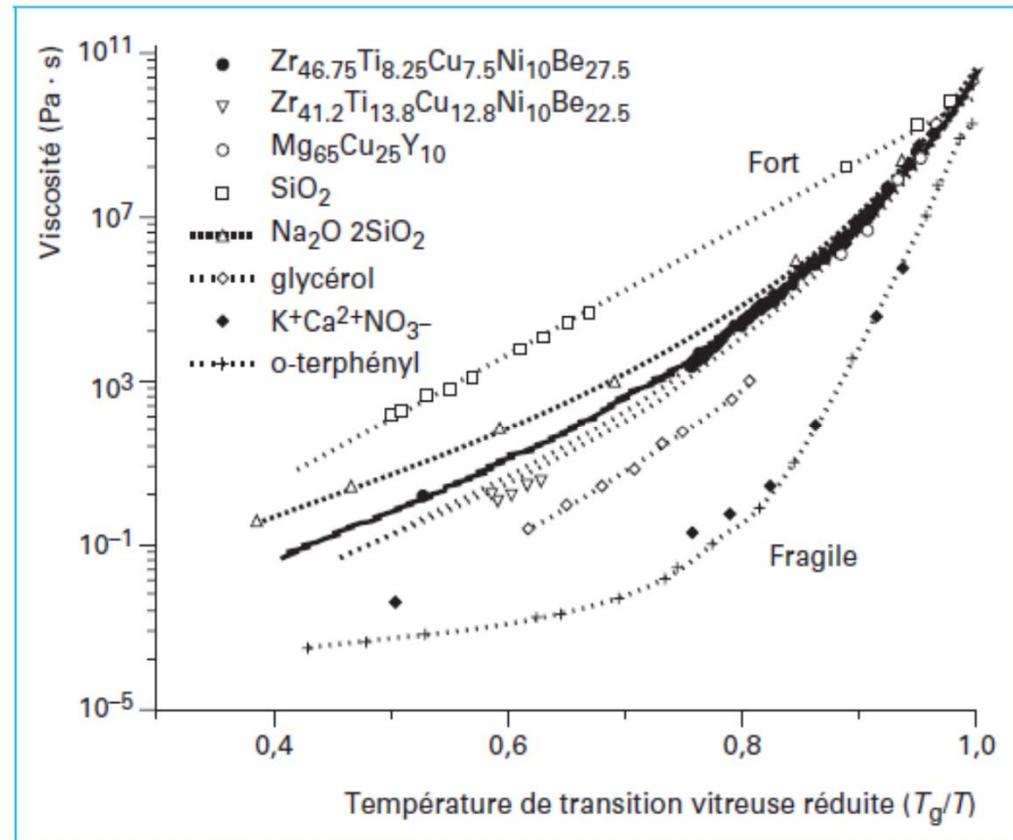
Relation de Vogel-Tammann-Fulcher
D, T_0 sont des constantes

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right)$$

D caractérise la force du verre au sens de Angell (J. non cryst. Sol. 102 (1988) 205-221.

D élevé = verre fort : la viscosité varie peu avec la température. (ex. silice D=150)

Le verre métallique est intermédiaire



R. Busch Acta Mat. 46 (1998) 4725-4732.

Structure de l'alliage amorphe et formabilité

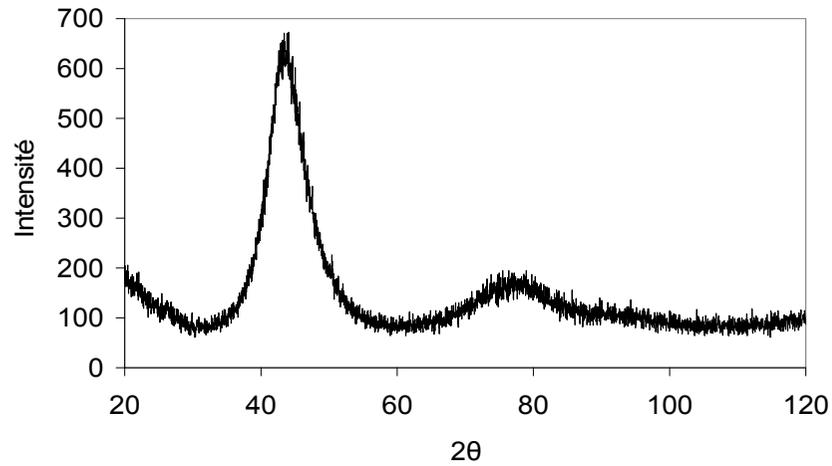
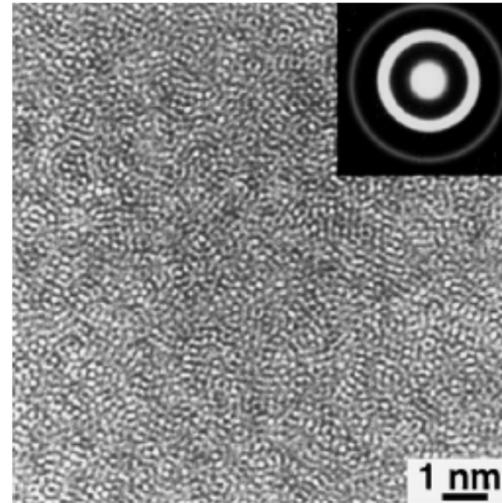
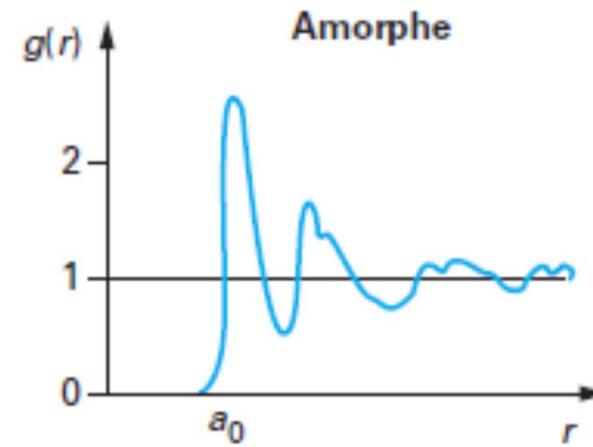
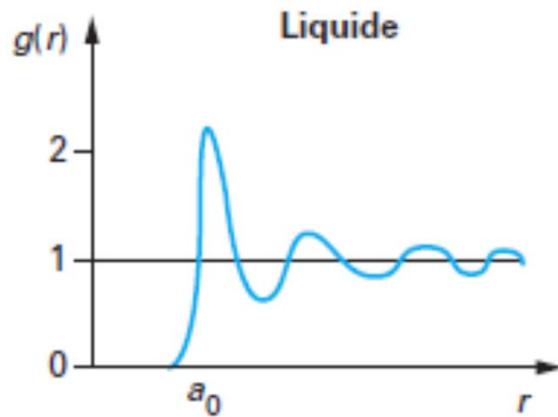


Diagramme de diffraction RX

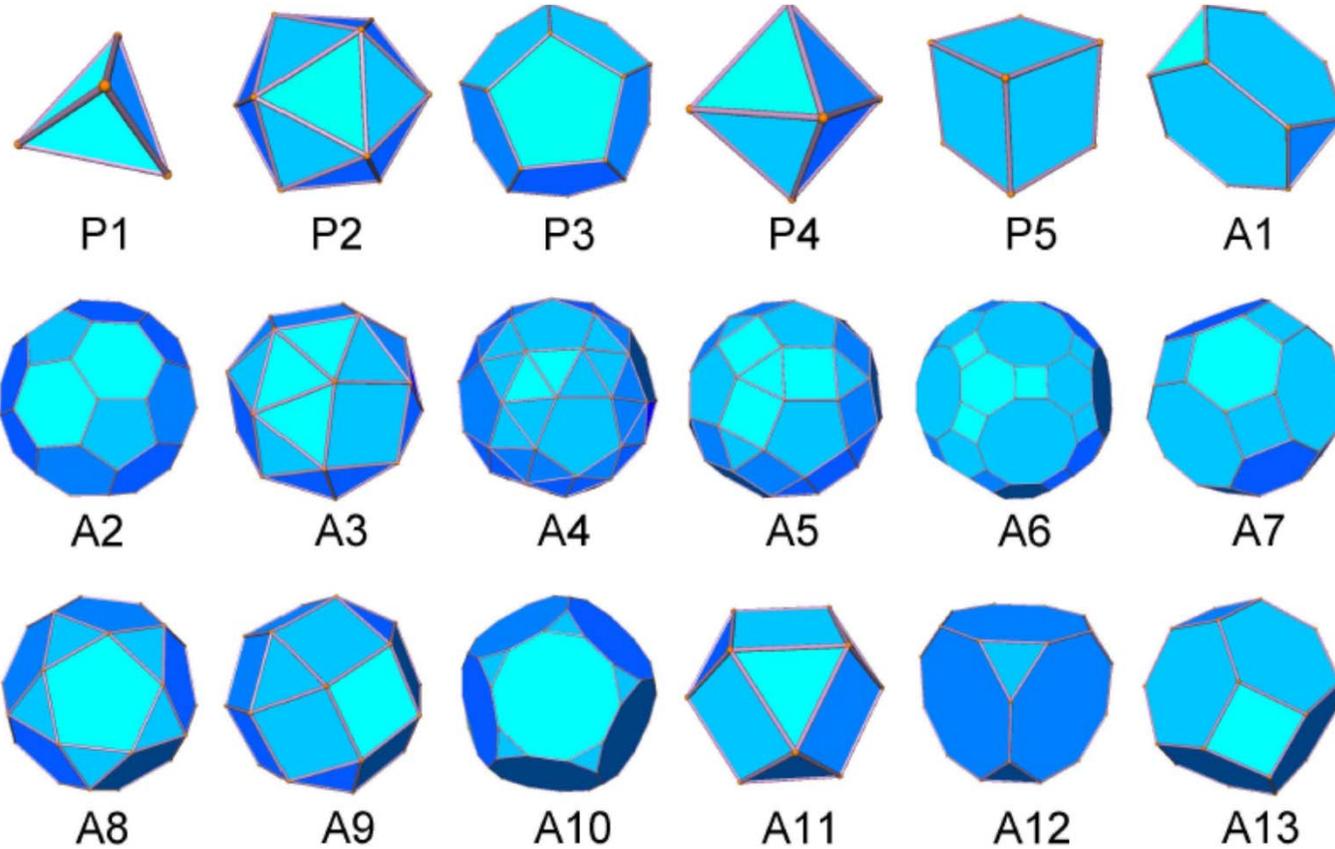


Base FeCoZrBCu, MET HR (*D'après Inoue*)

Un verre métallique n'est pas une distribution aléatoire en 3D d'atomes.



Fonctions de distribution radiale



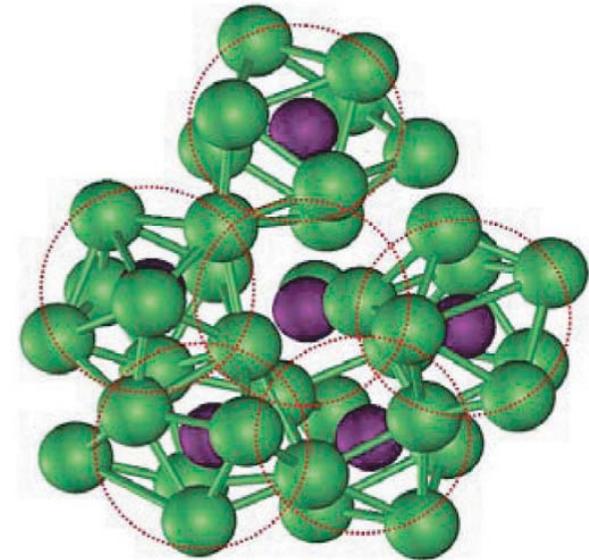
Polyèdres de Platon (P1-P5) et d'Archimède (A1-A13)
 Seuls le cube (P5) et l'octaèdre tronqué (A13) peuvent
 paver l'espace.

F.C. Frank, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 215 43 (1952)

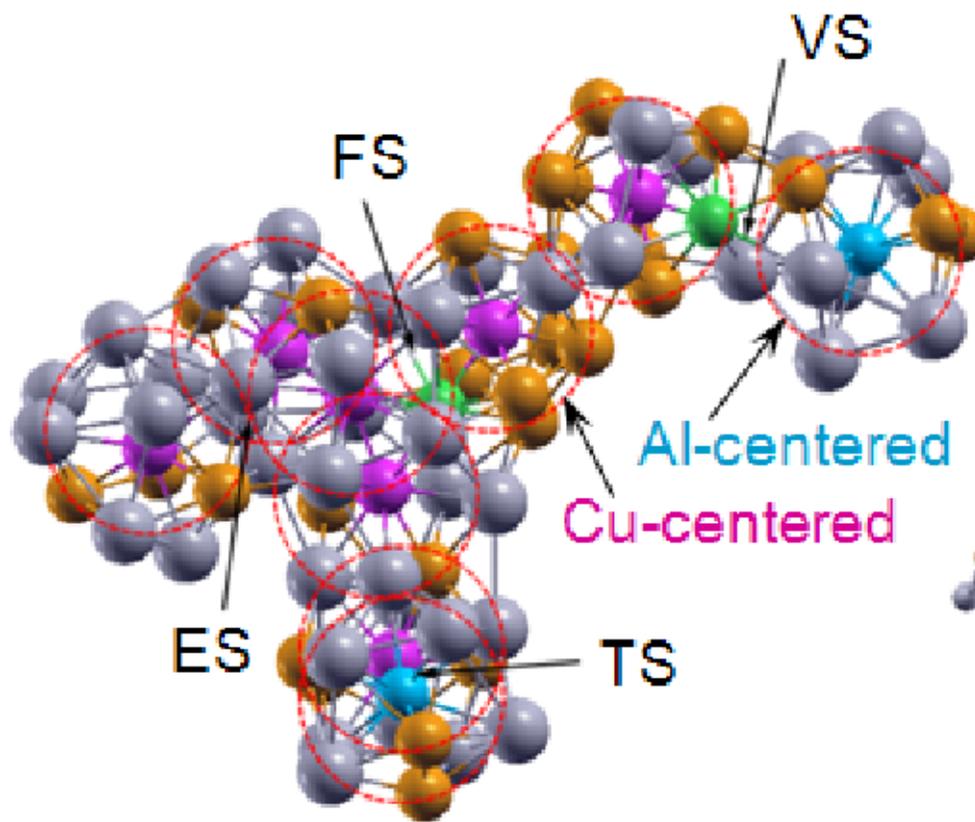
Barrière de germination dans le liquide surfondu provient d'une structuration du liquide en clusters icosaédriques, incompatibles avec un arrangement périodique à longue distance (Torquato, Nature 460 (2009) 876).

Simulé par J.D. Bernal, Nature 183 (1959) 141-147, Nature 185 (1960)68-70.

Description: distribution aléatoire de clusters quasi-équivalents issus de l'état liquide surfondu.



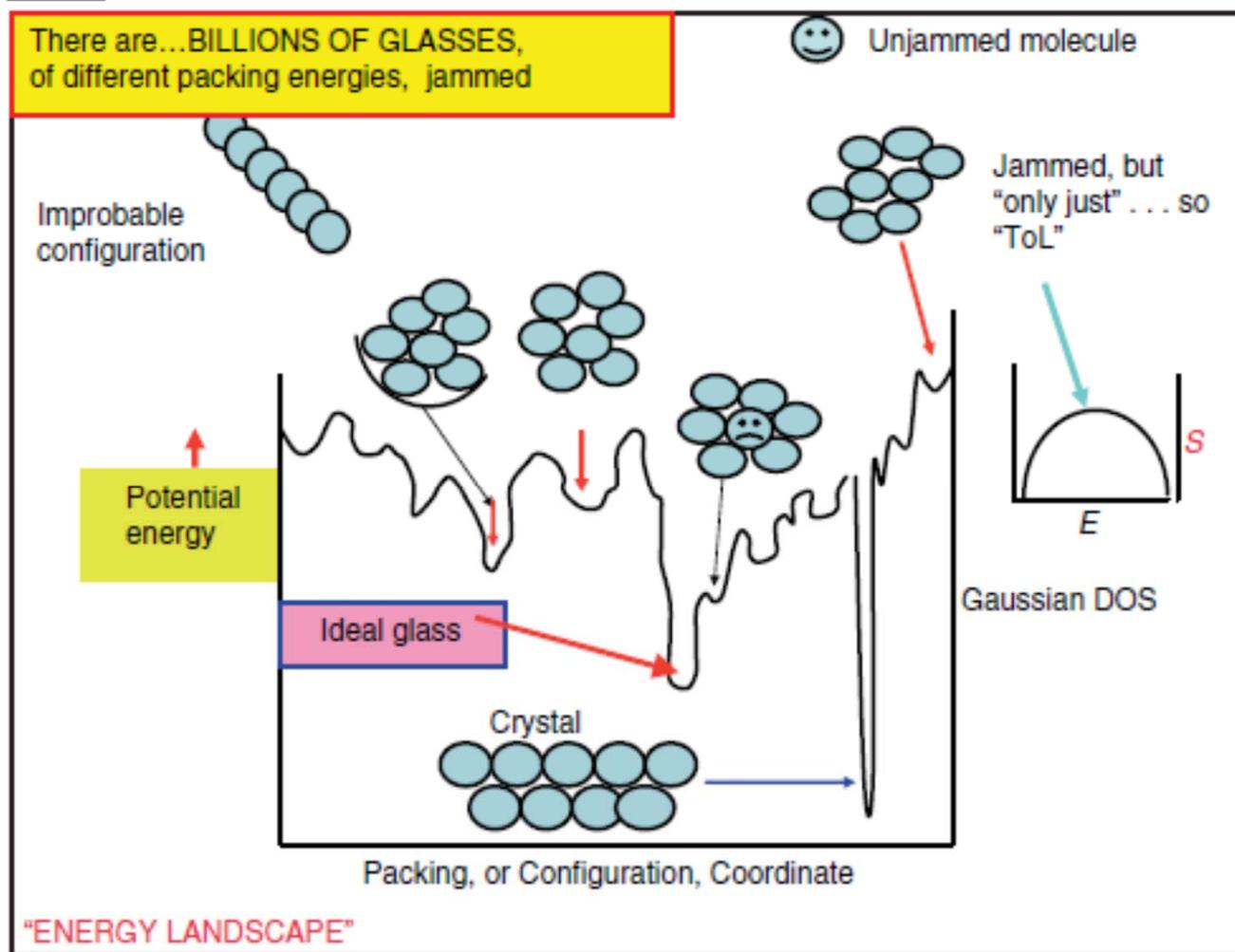
$\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ simulation MD et comparaison avec des mesures aux synchrotron *Sheng et al, Nature 2006*



Les auteurs montrent que l'ajout d'aluminium augmente la proportion d'icosaèdres réguliers.

Ce qui expliquerait la stabilité du verre Zr-Cu (Al) observée expérimentalement pour Al jusqu'à 10% atomique.

Zr-Cu-Al simulation DM, comparaison avec des observations au synchrotron. Cheng et al, PRL 2009

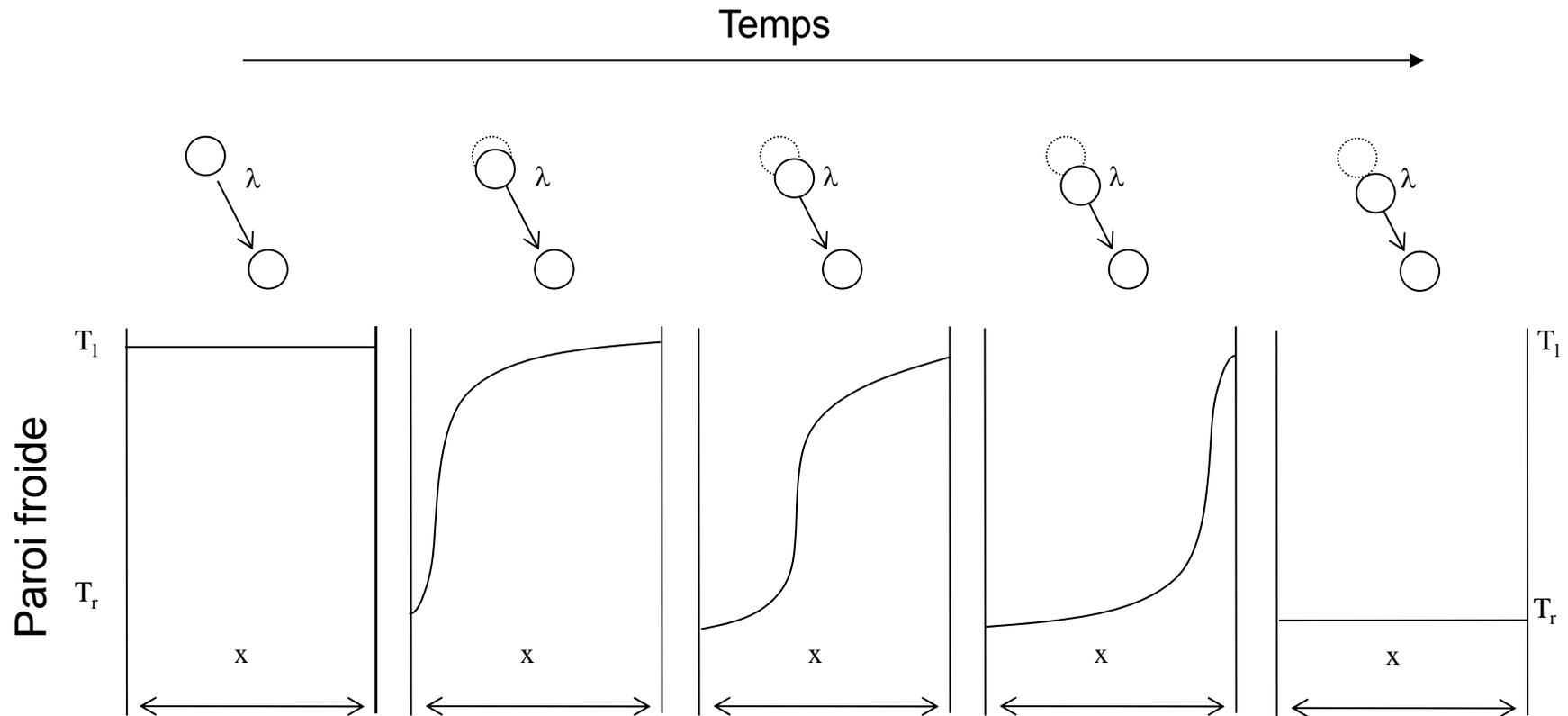


C.A. Angell, MRS BULLETIN 33 (2008) 544

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

Critères de formation et élaboration

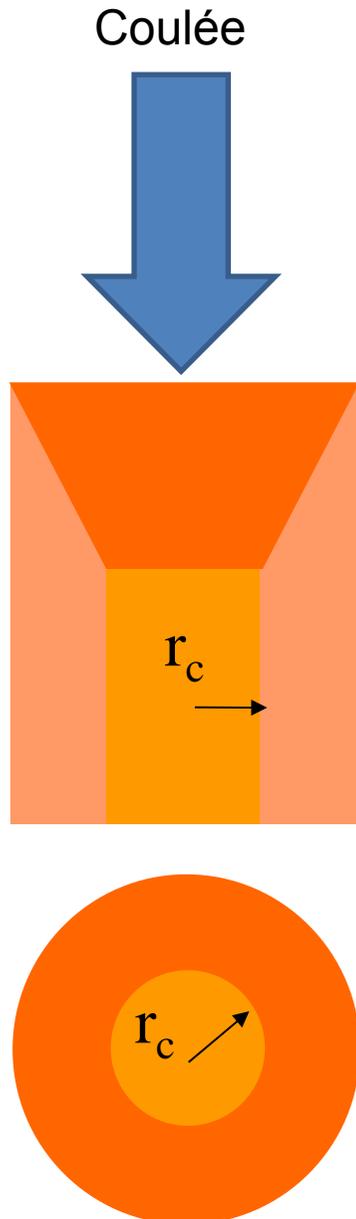
Dissipation thermique vs mobilité atomique



Compétition entre dissipation de la chaleur $t \approx x^2/\alpha$ et diffusion atomique $\tau \approx \lambda^2/D$

$$x < \lambda \sqrt{\alpha/D}$$

Solidification du verre : taux de refroidissement



Taux de refroidissement $R = \frac{dT}{dt} \approx \frac{T_f - T_g}{\tau}$

T_f liquidus, T_g transition vitreuse

Temps caractéristique de la diffusion thermique $\tau \approx \frac{r^2}{\alpha}$

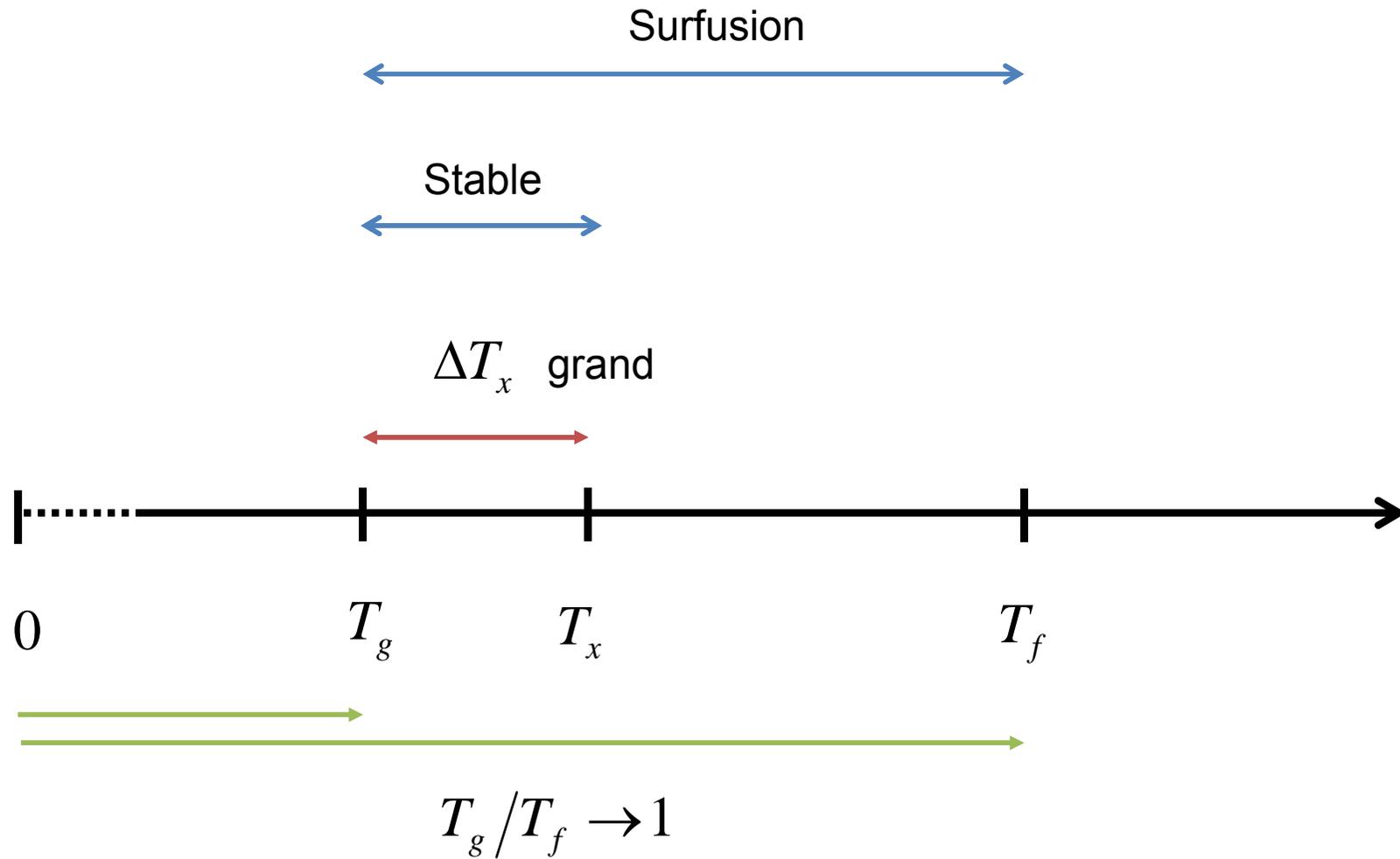
α , diffusivité thermique

$$R = \frac{\alpha(T_f - T_g)}{r_c^2} = \frac{\alpha T_f (1 - T_g/T_f)}{r_c^2} \approx \frac{15}{r_c^2}$$

avec : $\alpha = 3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $T_f \approx 883^\circ\text{C}$ et $T_g \approx 390^\circ\text{C}$

Verre base ZrCuAl

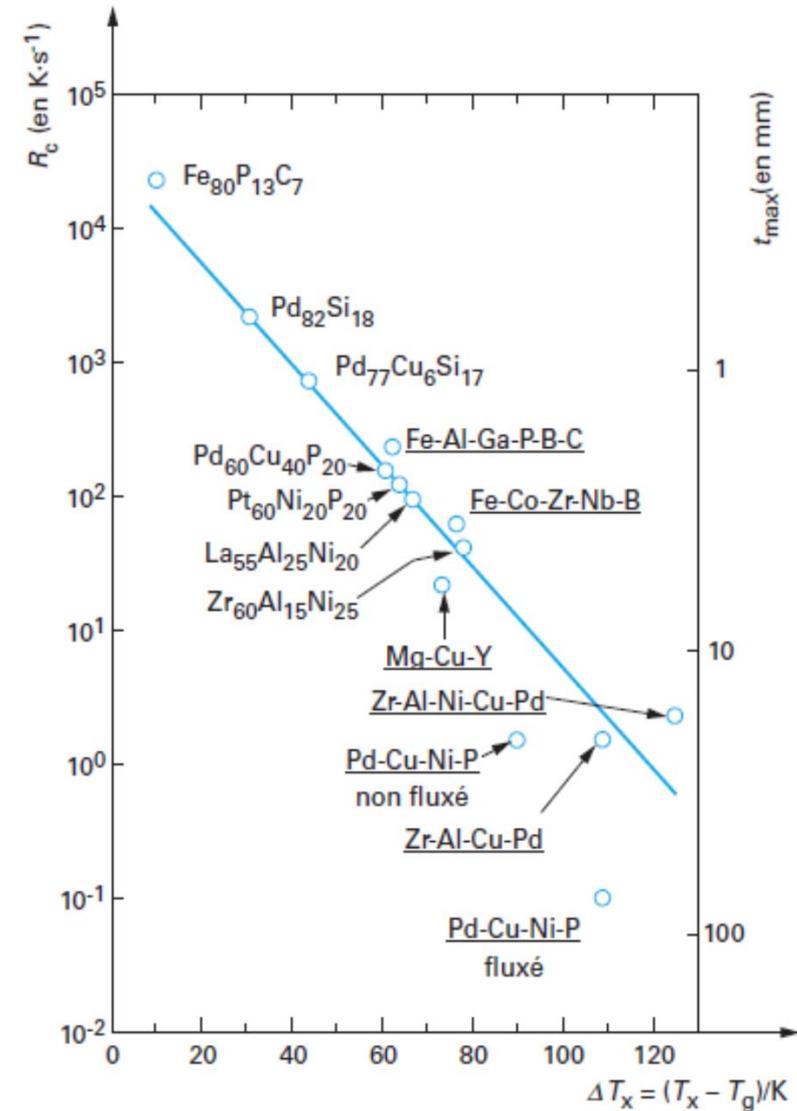
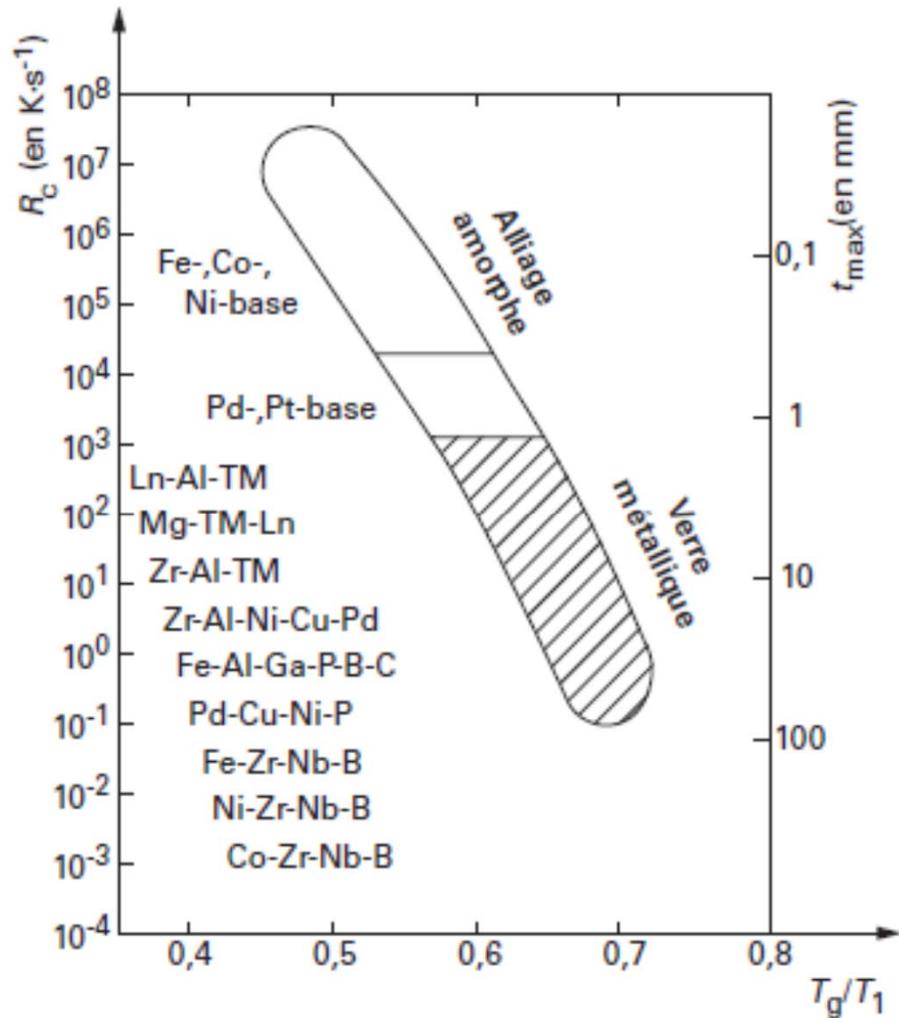
Echelle de température

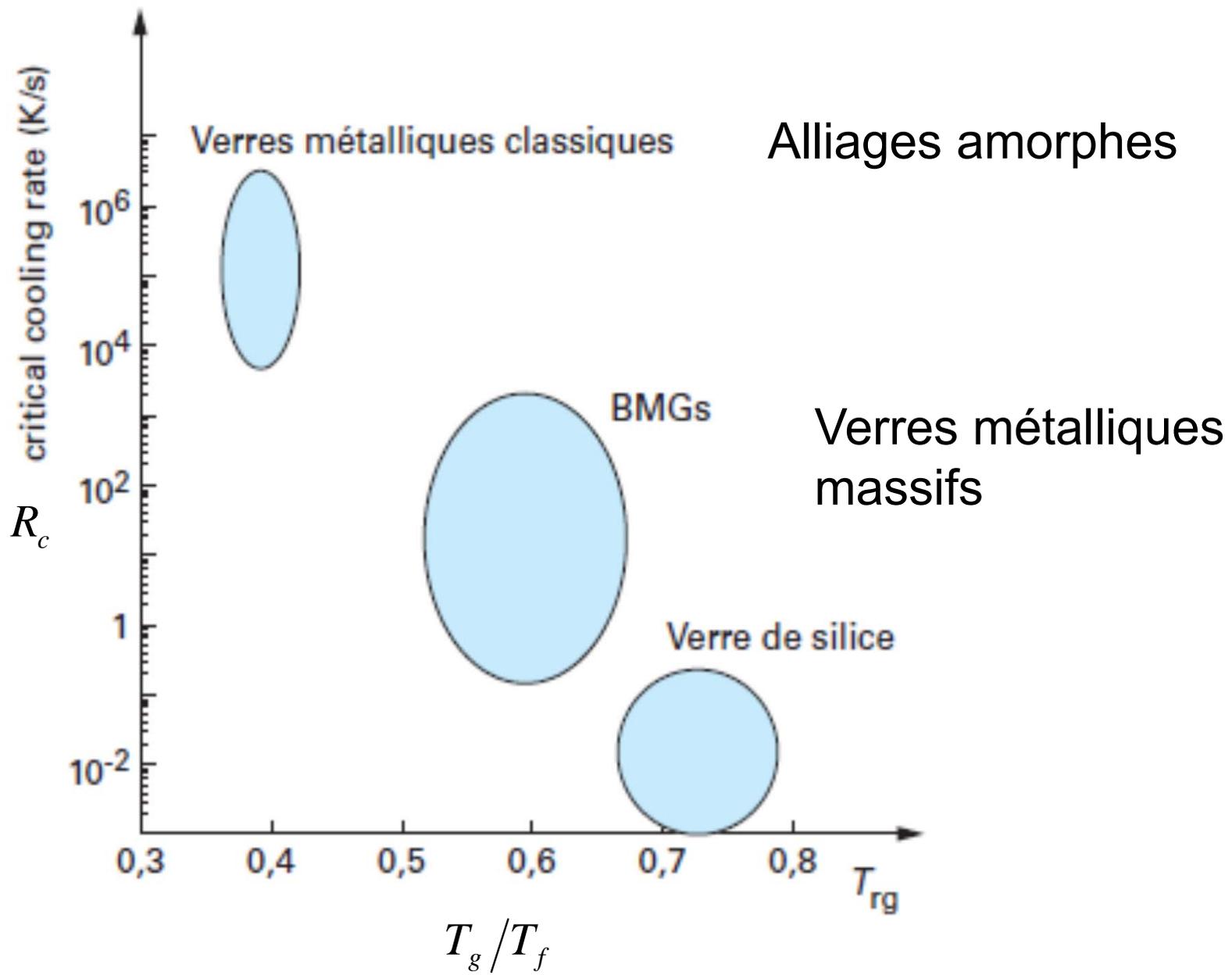


Pour former le verre, le taux de refroidissement $R > R_c$ taux de refroidissement critique.

$$R_c \propto \frac{T_g}{T_f}$$

$$R_c \propto T_x - T_g$$





Exemple d'un verre base Zr

Capacité à l'amorphisation
GFA : glass forming ability

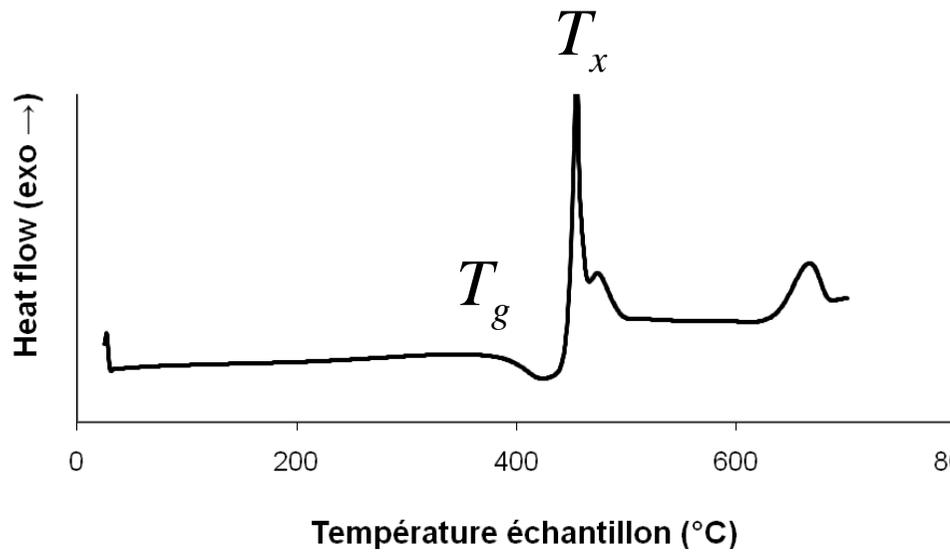
$$R_c \propto T_x - T_g \approx 55\text{K}$$

$$R_c \propto \frac{T_g}{T_m} \approx 0,60$$

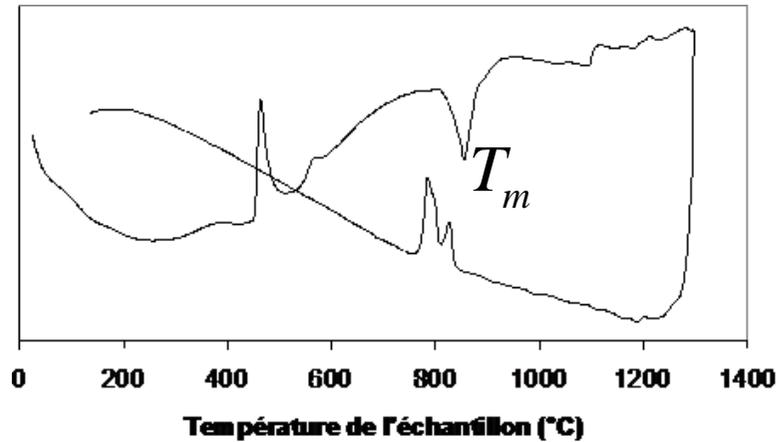
$$R_c \approx 700 - 1000\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$r_c \approx \sqrt{\frac{15}{R_c}} \approx 0.1 - 0.15 \text{ cm}$$

$e \approx 0.2 - 0.3 \text{ cm}$

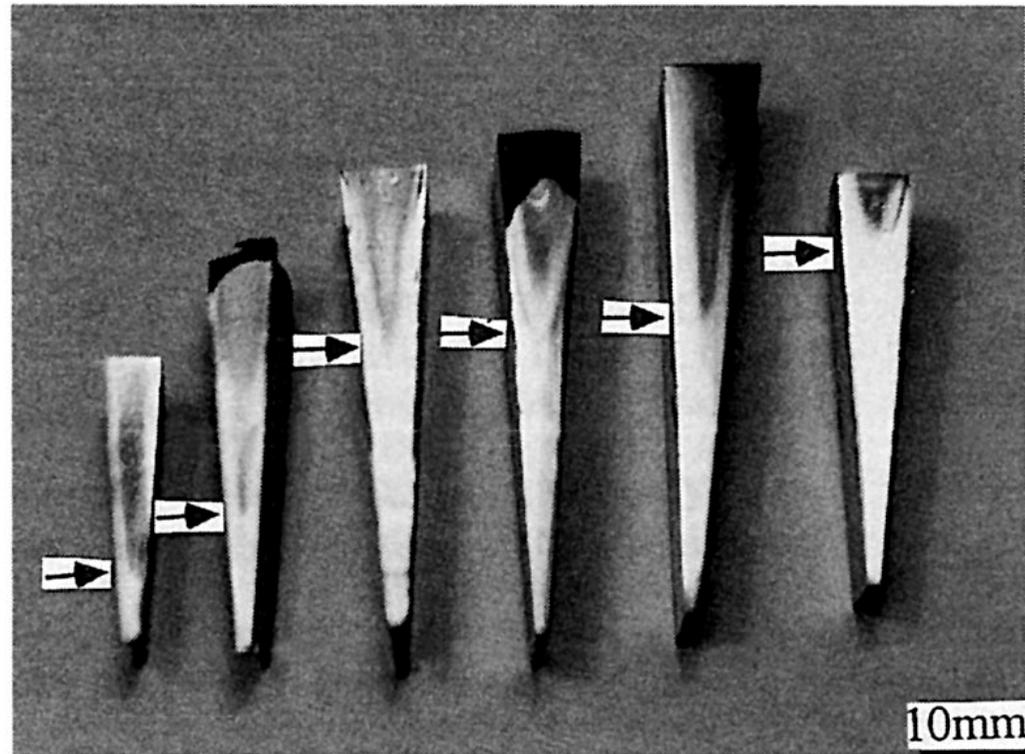


DSC



ATD

Etude expérimentale de la capacité à l'amorphisation

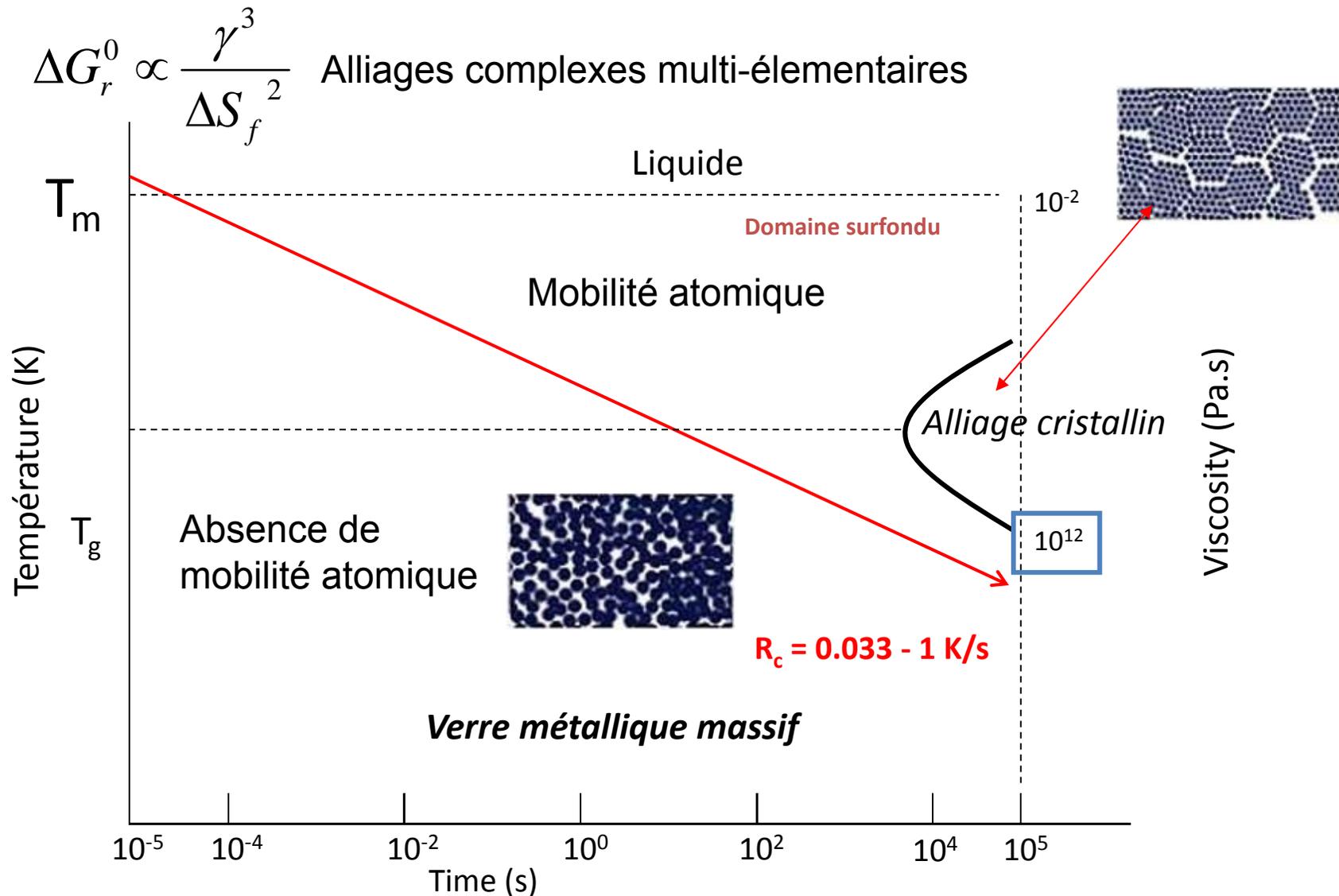


Alliages base Zr

Xing et al, MSEA, 1996

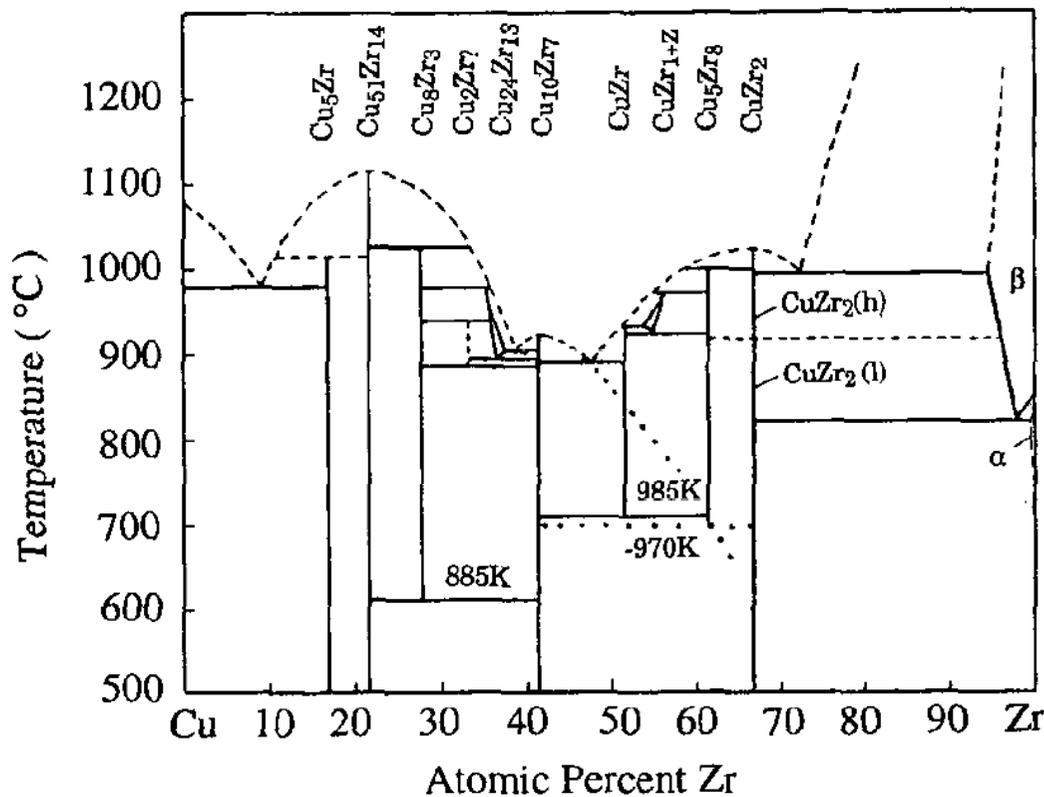
Verres métalliques massifs : forte capacité à l'amorphisation.

Améliorer le GFA : réduire le taux de germination



Règles empiriques

- Au moins 3 atomes (frustration)
- Difference de rayon atomique > 12%.
- Principaux atomes ont une enthalpie de mélange négative
- Eutectique “profond”



Eutectique

Zr-Cu
Hf-Cu
Au-Si
Ag-Cu
La-Ni

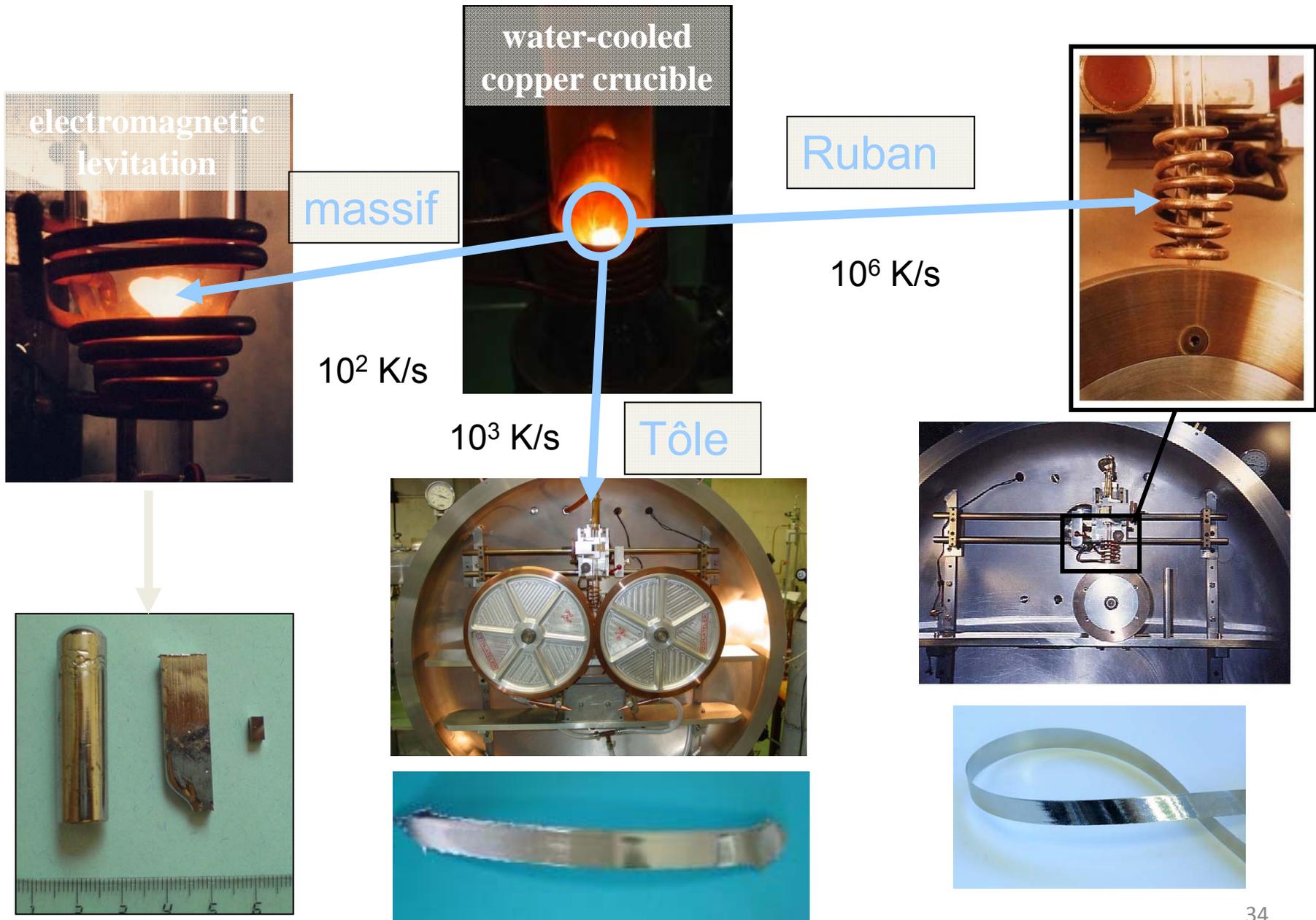
Liaison forte, intermétalliques

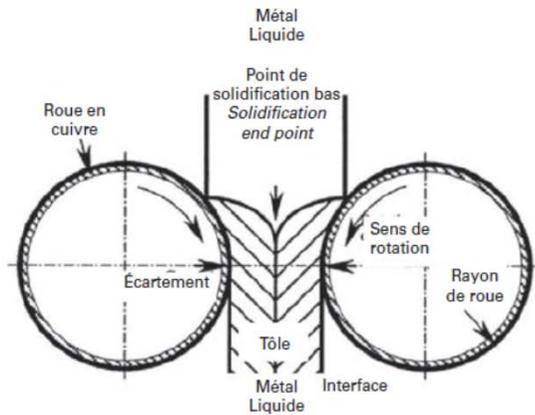
B, C, Be, P
Base Fe, Ni,

Faible diffuseur : Y

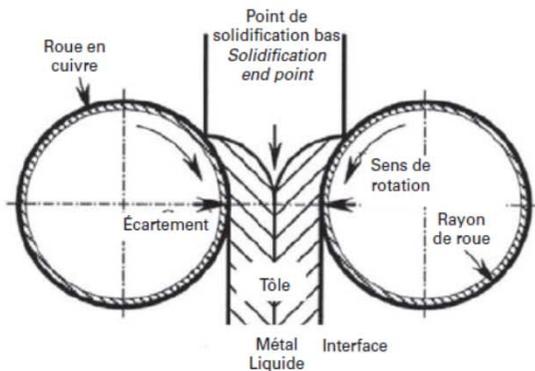
Base Mg

Exemples de modes de preparation de laboratoire : solidification

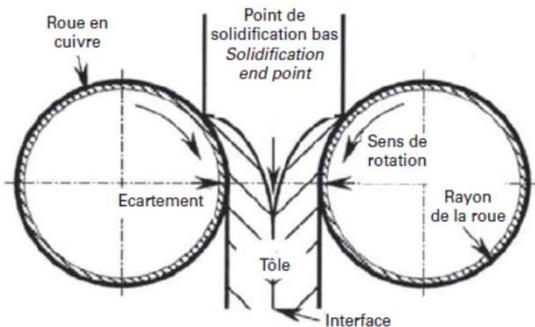




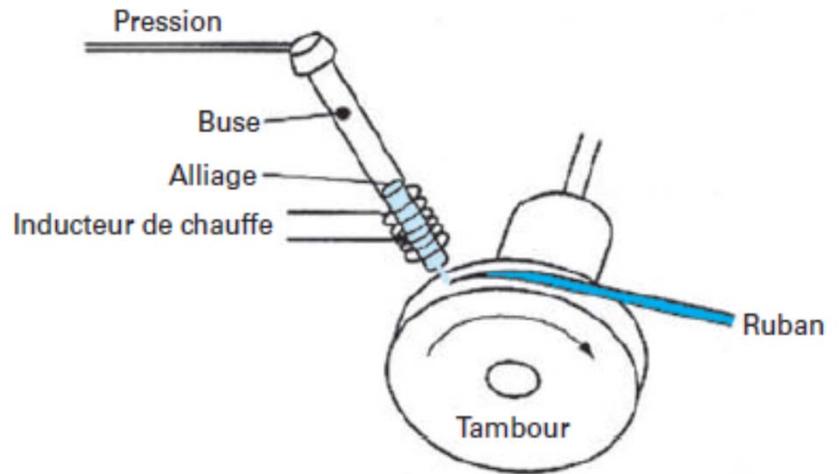
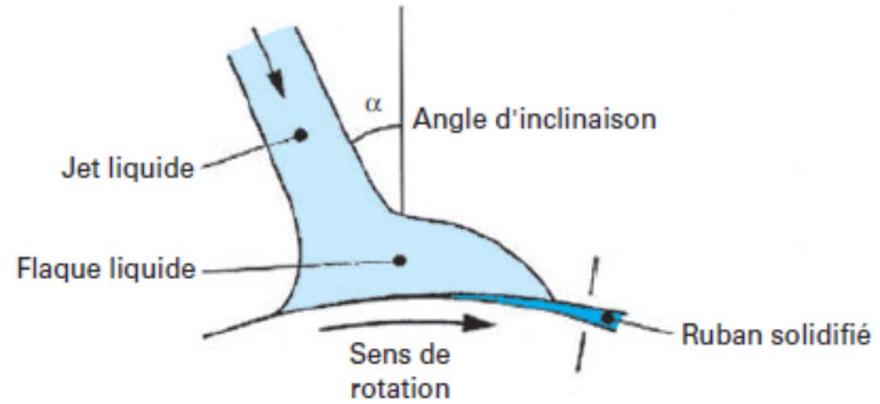
(a) solidification trop rapide produisant le laminage à l'état solide de la tôle



(b) conditions idéales

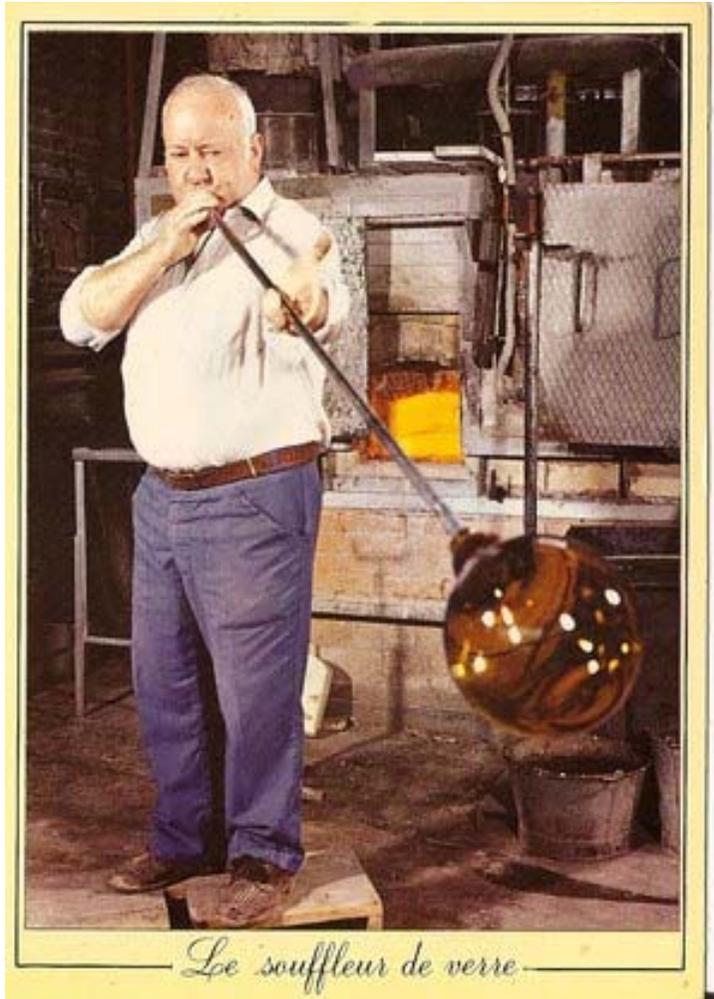


(c) refroidissement trop lent



Twin roll casting

Planar flow



... pas pour le verre
Métallique

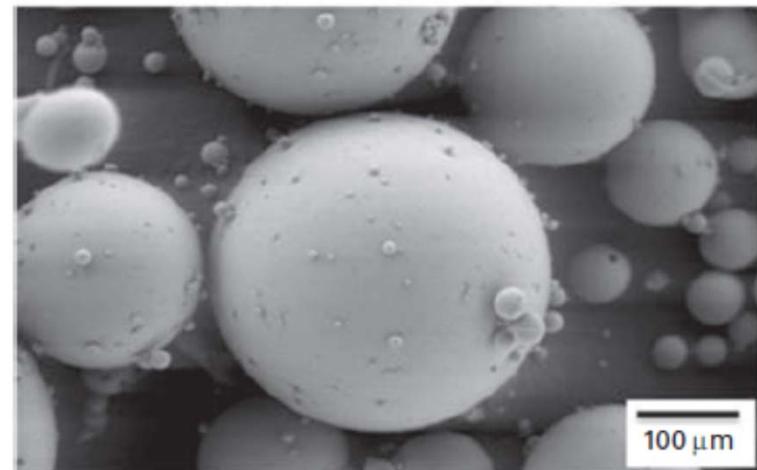
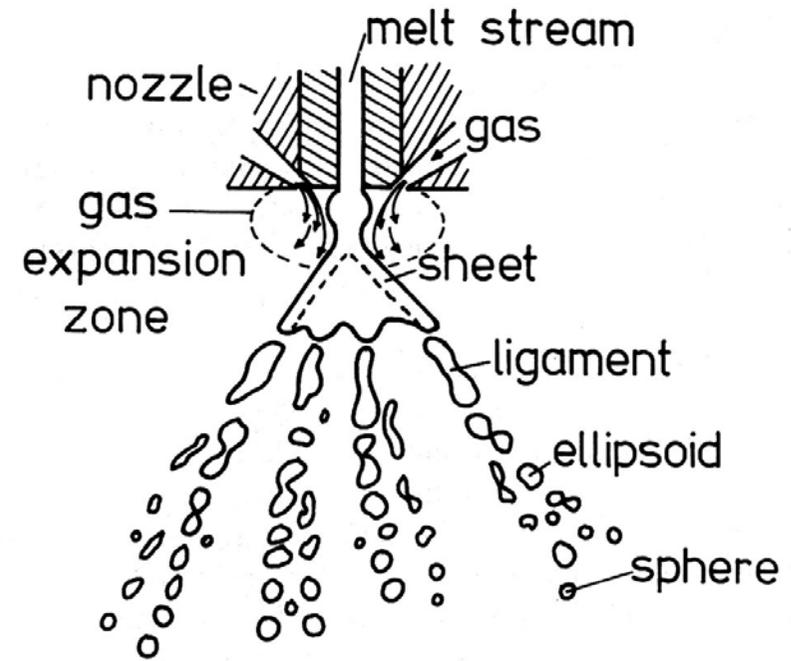
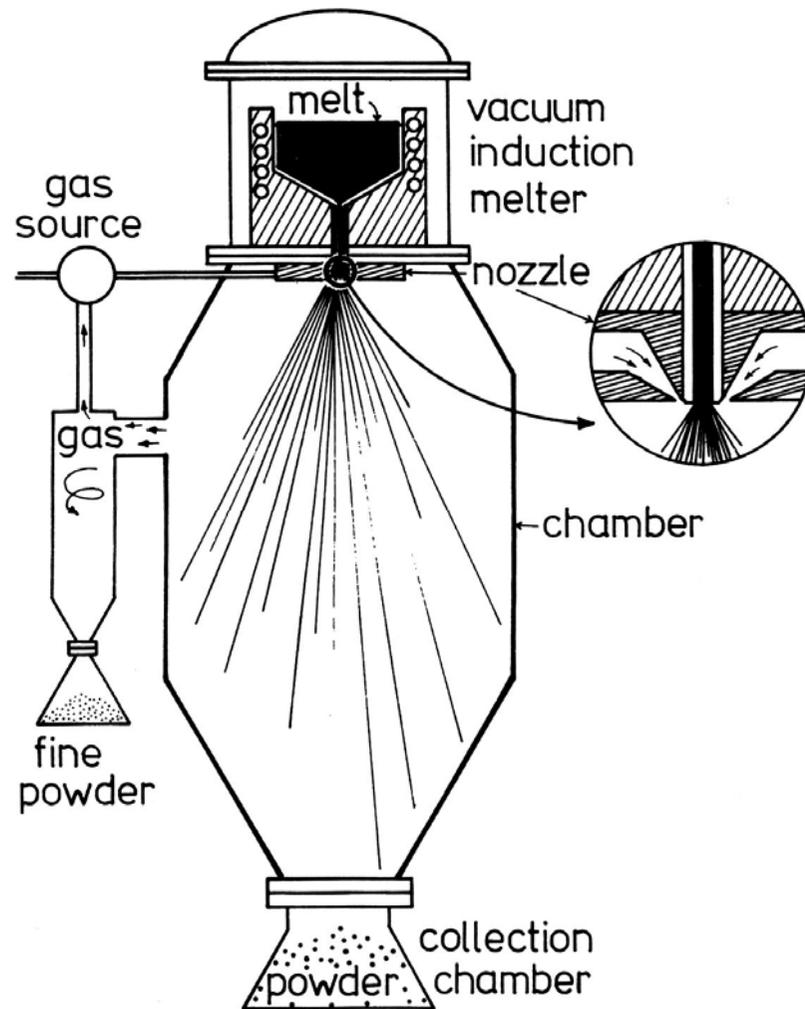
formabilité
post élaboration dans
Le domaine surfondu
« stable »

Vidéo 1 : production industrielle de rubans

Vidéo 2 : fusion en lévitation et trempe

Poudre de verre métallique

Atomisation sous gaz



Approche du frittage

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

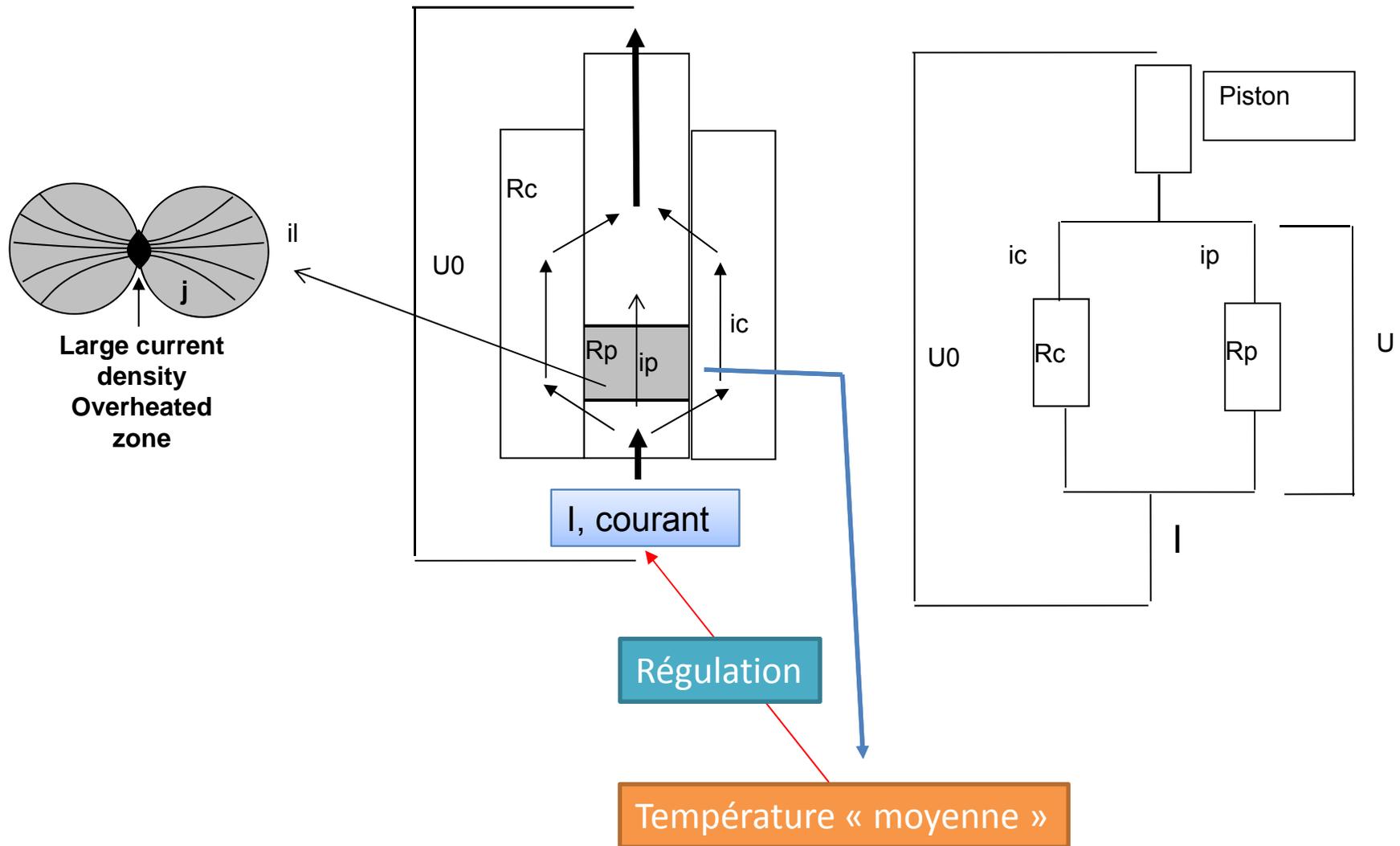


Pression uniaxiale jusqu'à
500 MPa à 500°C



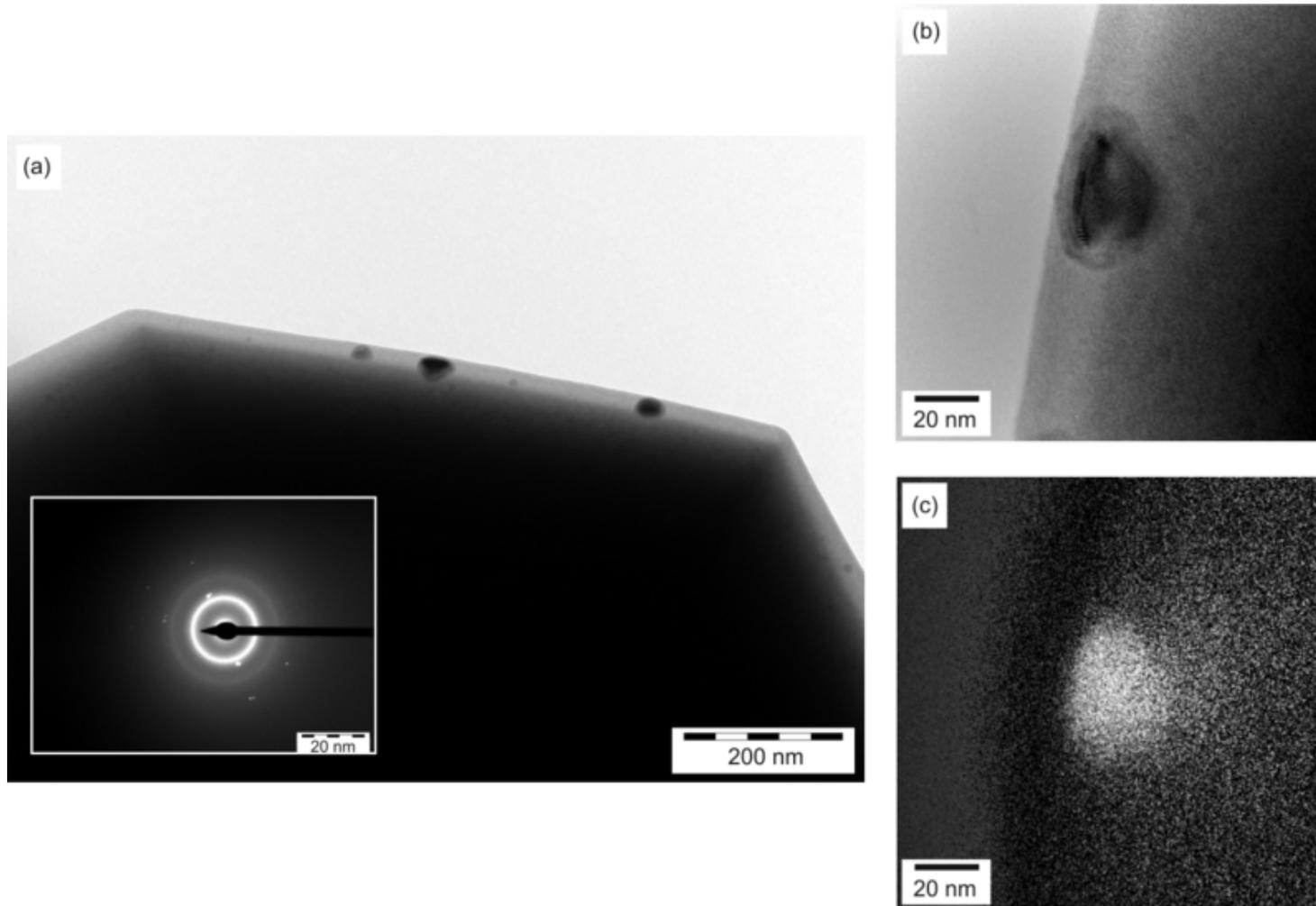
Outils en WC-Co

Repartition du courant

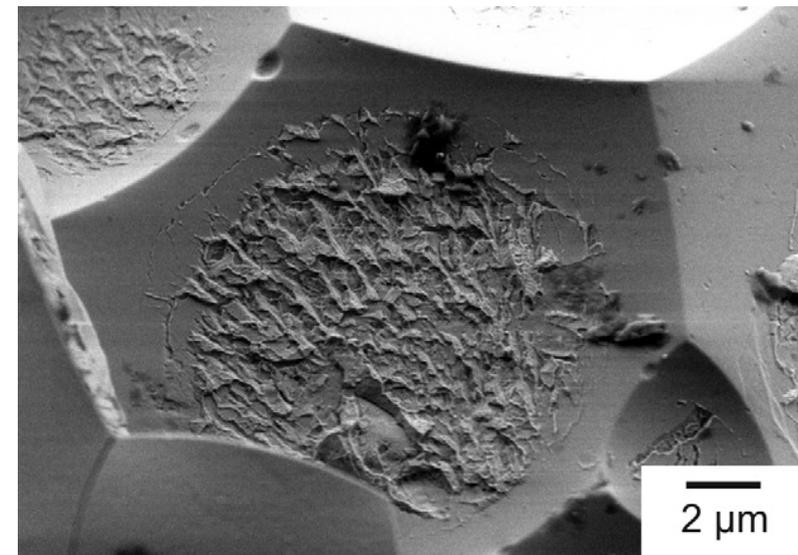
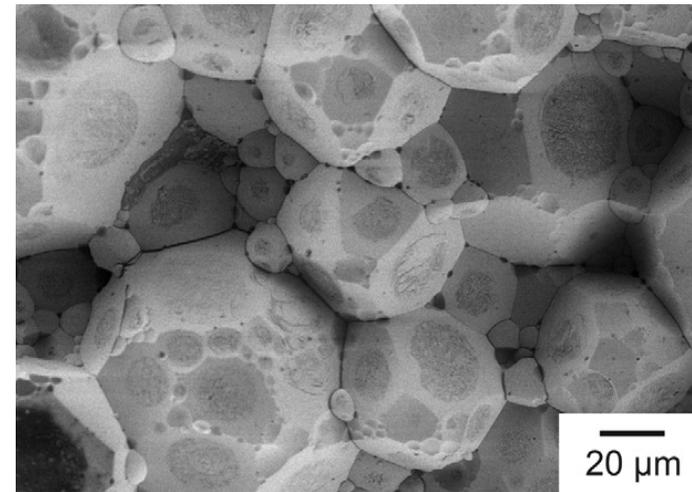
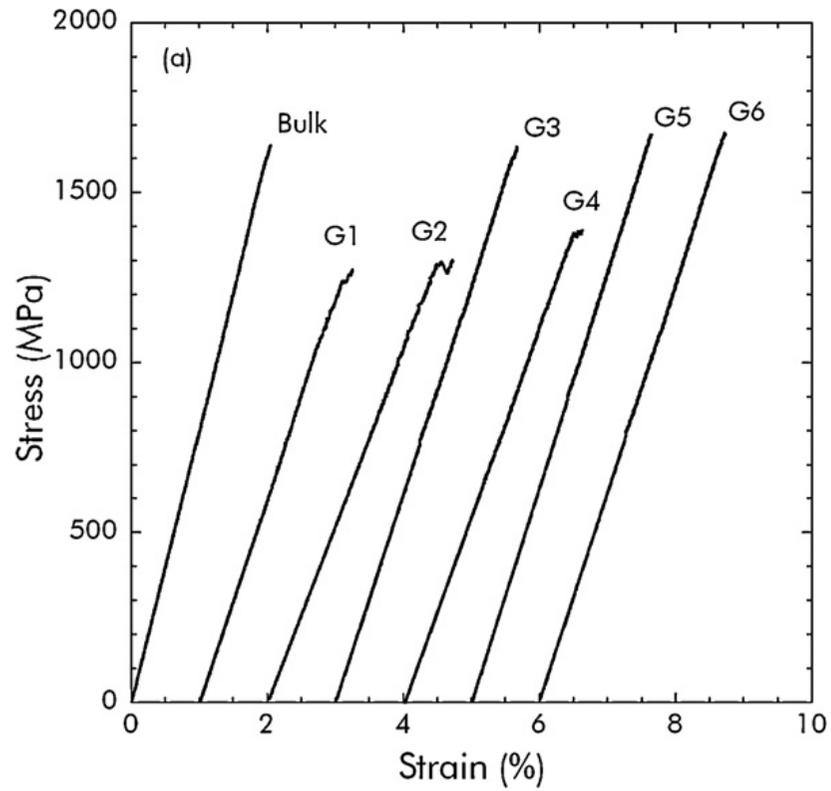


Approche des micro-mécanismes

La dévitrification informe sur les états thermiques en fonction du temps



Comportement mécanique en compression



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 :

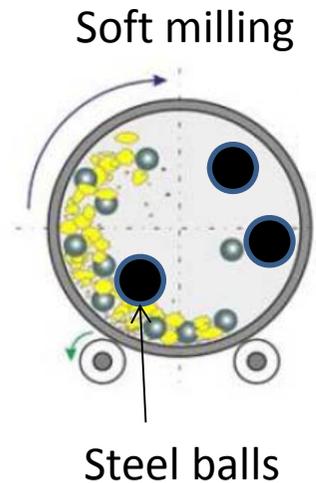
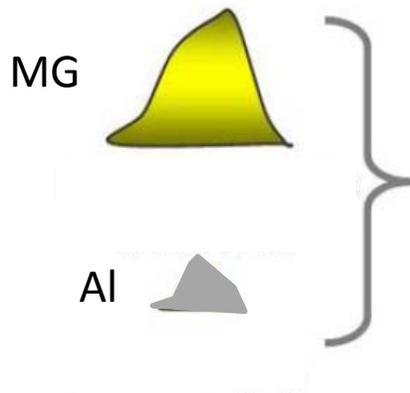
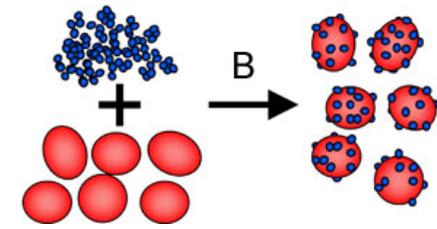
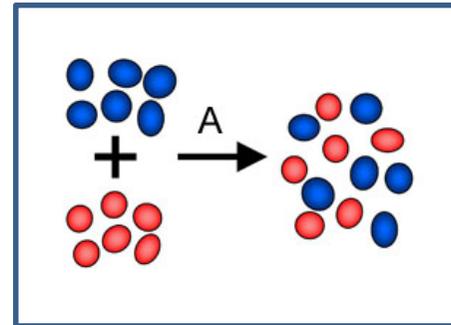
Temperature de frittage

Module élastique 70-80 GPa

Different :

Résistance mécanique : 1700-80 MPa

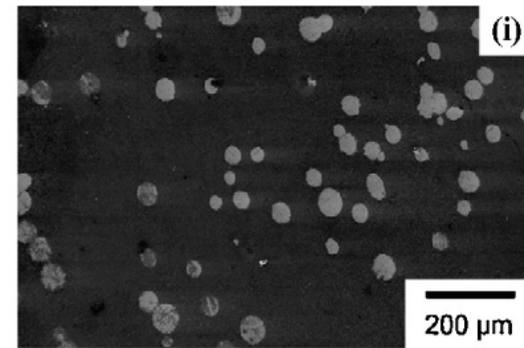
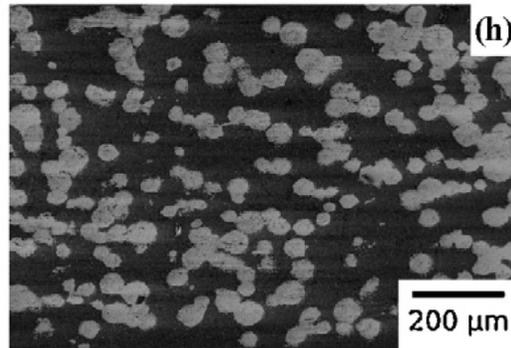
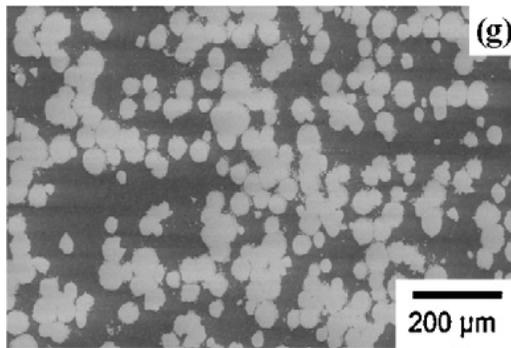
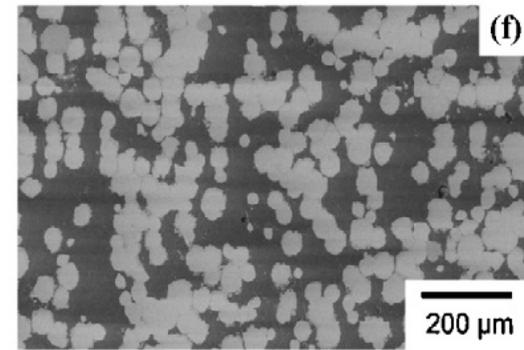
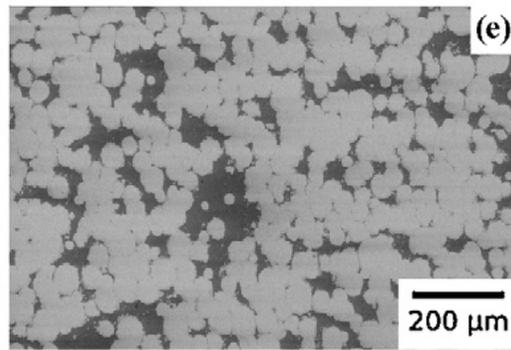
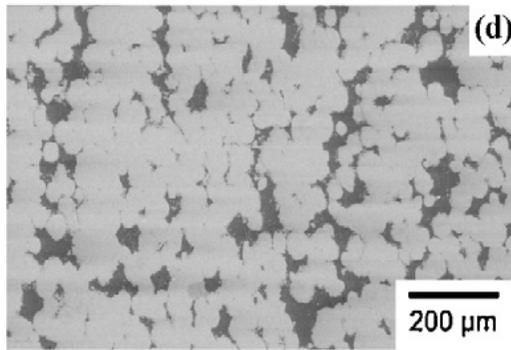
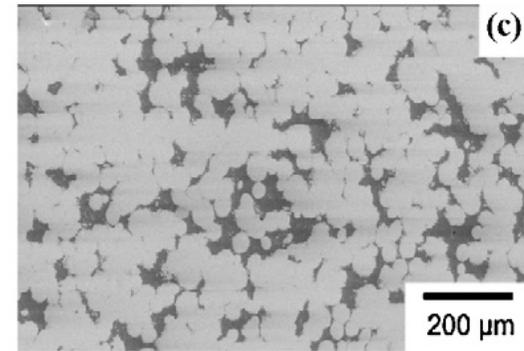
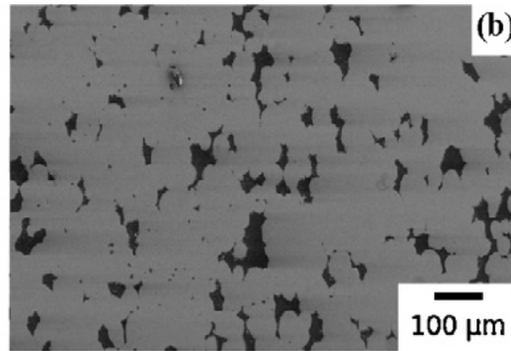
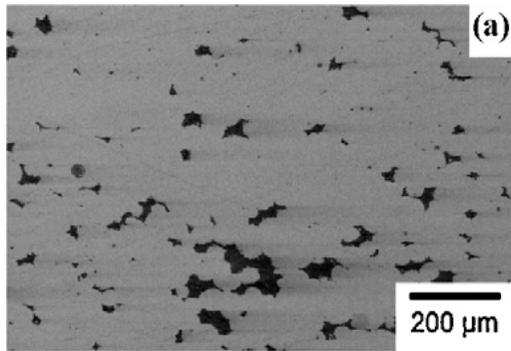
"Fragile" - ductile



SPS

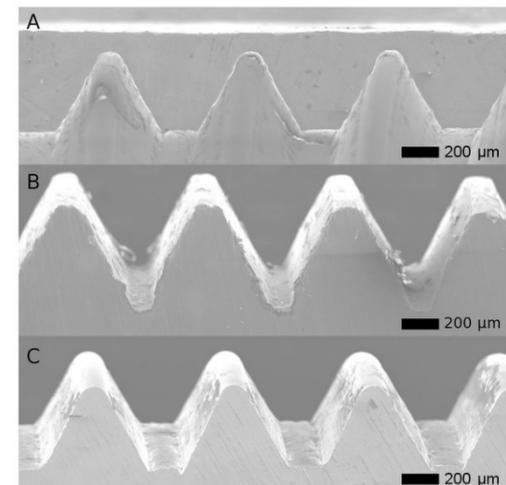
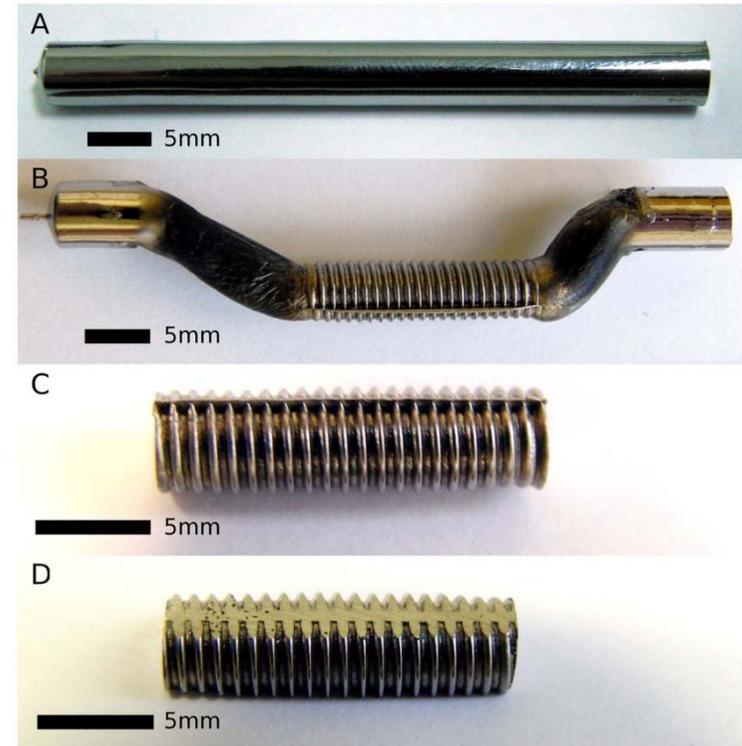
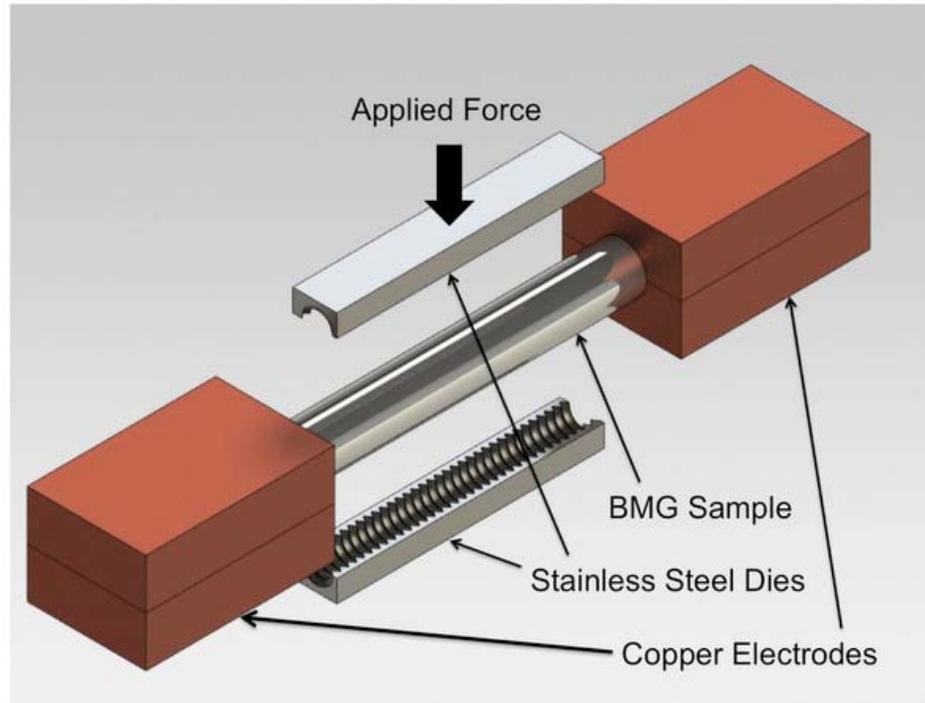


10 % volume fraction Al



90 % volume fraction Al

Chauffage par courant électrique homogène Décharges capacitives.



Georg Kaltenboeck, et al SCIENTIFIC REPORTS
4 : 6441, DOI: 10.1038/srep06441 (2014)

Quelques propriétés physiques

Propriétés thermiques et électriques

Le désordre atomique produit de la diffusion des phonons et des électrons :

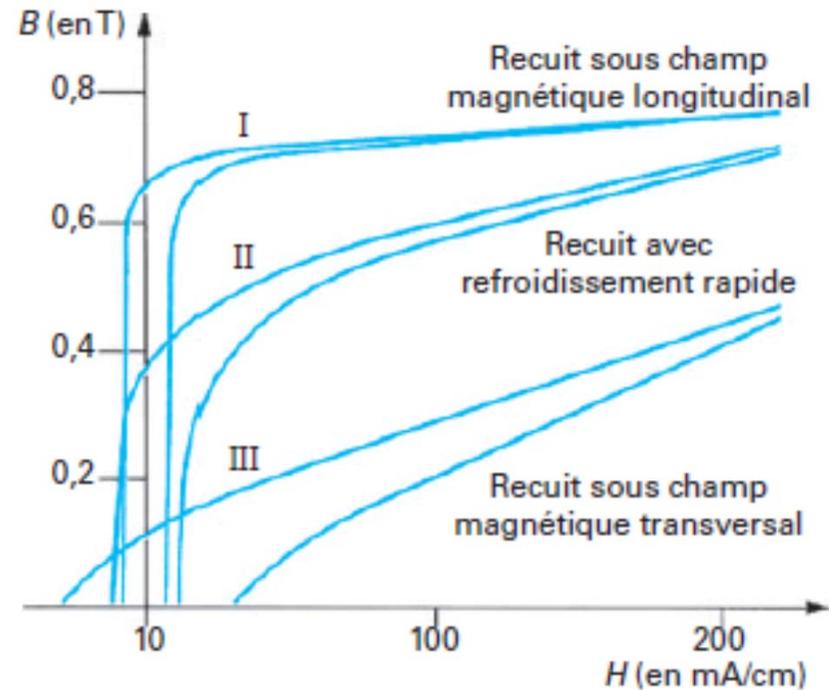
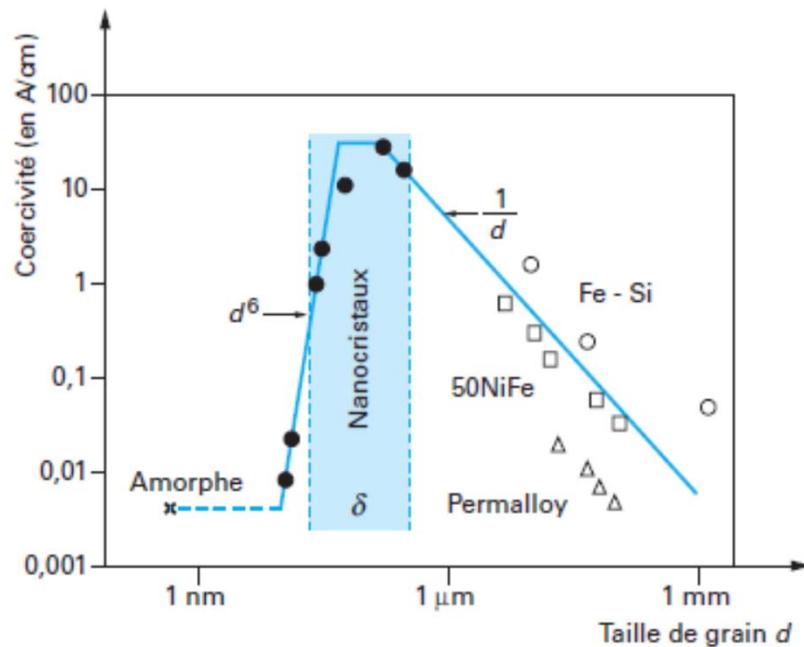
- Diffusivité et conductivité thermiques à peu près deux fois plus faibles que les alliages cristallins.
- Résistivité électrique plus élevée de deux à trois ordres de grandeurs

Propriétés magnétiques

Anisotropie magnéto-cristalline aléatoires

$$H_c \propto 1/d$$

$$H_c \propto d^6$$



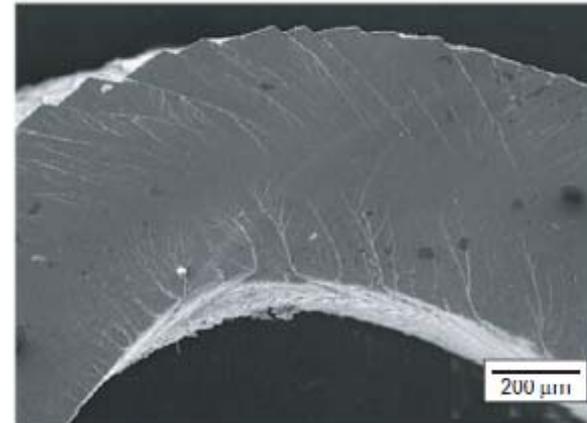
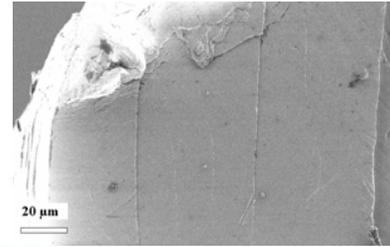
- I Champ magnétique longitudinal
- II Refroidissement rapide
- III Champ magnétique transversal



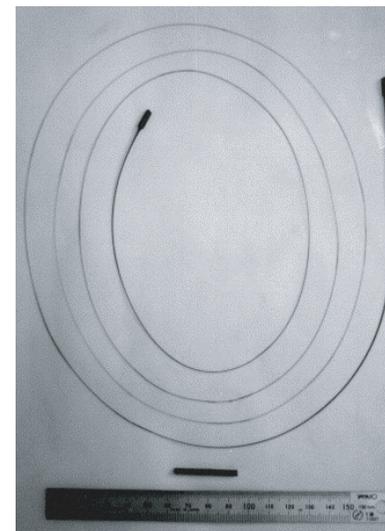
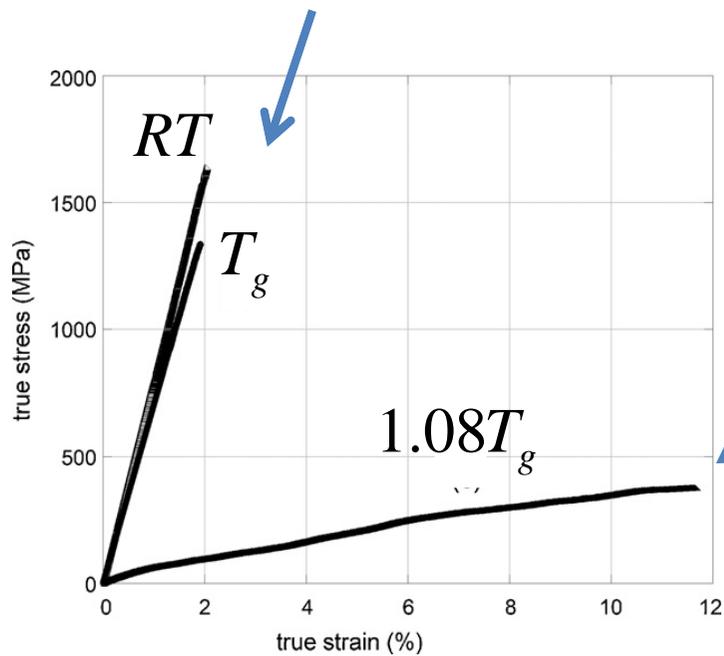
Comportement mécanique



Dubach et al, Scripta mat. 60 (2009) 567.



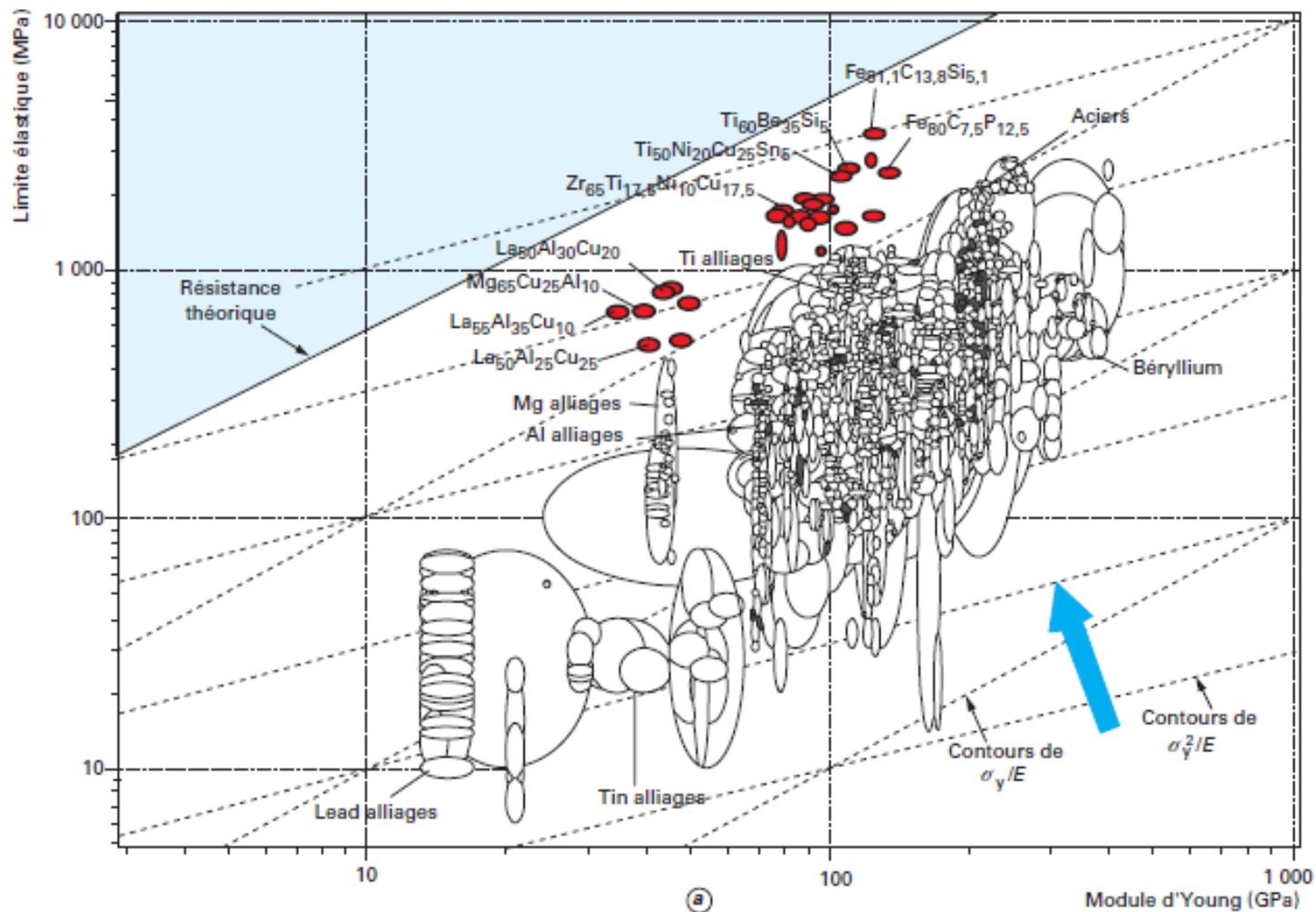
Déformation
Hétérogène
 $T < 0,7T_g - T < T_g$



Déformation
Homogène
 $T > 0,7 T_g - T > T_g$

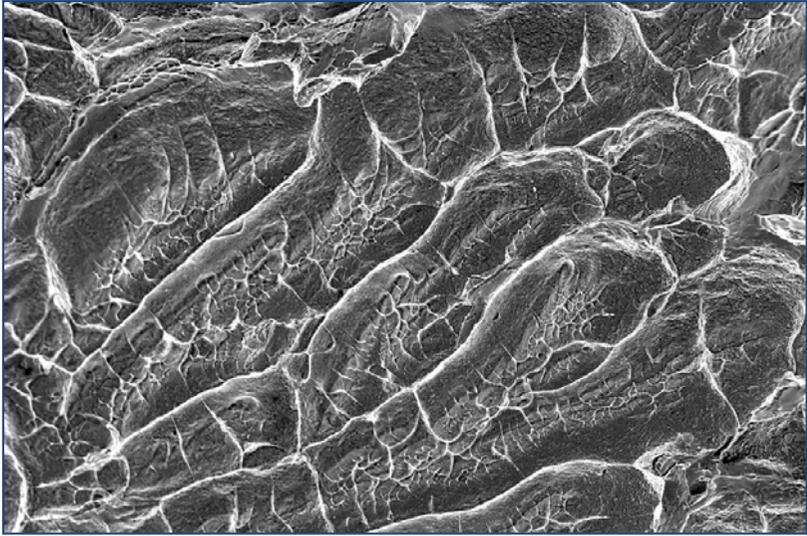
Nieh et al, Scripta mat. 54 (2006) 387.

Résistance proche de la résistance théorique à rupture Grande déformation élastique (2%)



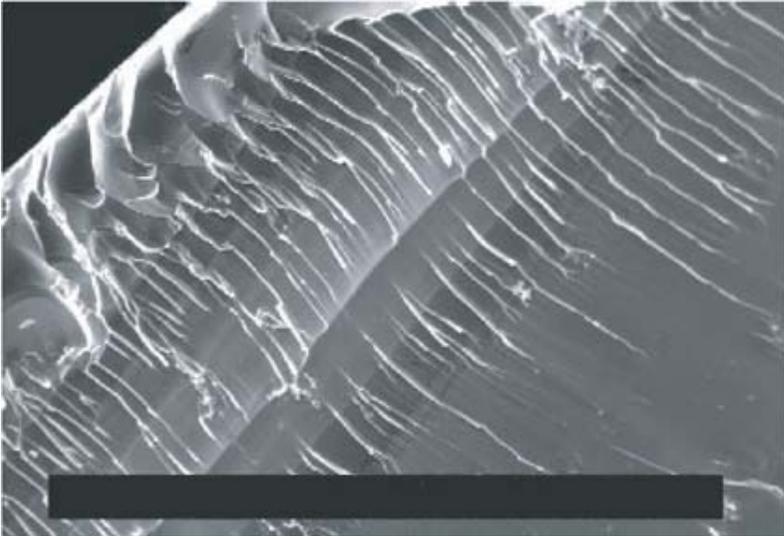
Volume libre et comportement en rupture

Ductile



Zr-based

Fragile



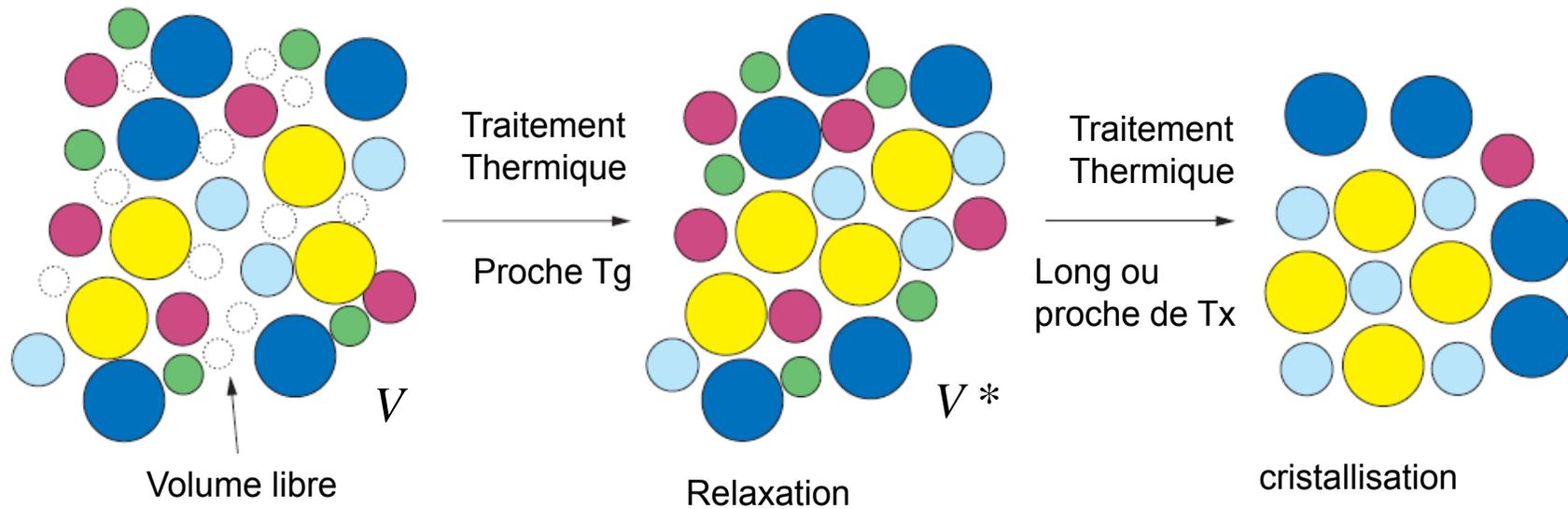
Mg-based

Puech et al AEM 2007

| Material | ρ (g/cm ³) | B (GPa) | μ (GPa) | E (GPa) | ν | μ/B | K_c (MPa m ^{1/2}) | G_c (kJ/m ²) |
|---|-----------------------------|-----------|-------------|-----------|-------|---------|-------------------------------|----------------------------|
| Fused silica | 2.203 | 36.4 | 31.3 | 72.9 | 0.166 | 0.858 | 0.5 | 0.003 |
| Window glass | 2.421 | 38.8 | 27.7 | 67.2 | 0.211 | 0.716 | 0.2 | 0.004 |
| Toughened glass | 2.556 | 61.9 | 34.4 | 87.0 | 0.266 | 0.555 | 0.5 | 0.003 |
| Mg ₆₅ Cu ₂₅ Tb ₁₀ | 3.979 | 44.71 | 19.6 | 51.3 | 0.309 | 0.439 | 2 | 0.07 |
| Ce ₇₀ Al ₁₀ 0Ni ₁₀ Cu ₁₀ | 6.67 | 27 | 11.5 | 30.3 | 0.313 | 0.427 | 10 | 3 |
| Fe ₅₀ Mn ₁₀ Mo ₁₄ Cr ₄ C ₁₆ B ₆ | | 180 | 76.1 | 200.0 | 0.314 | 0.423 | 2 | 0.02 |
| Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀ | 8.315 | 128.2 | 36.9 | 101.1 | 0.369 | 0.288 | 67 | 38 |
| Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀ | 6.69 | 107.7 | 32.0 | 87.3 | 0.365 | 0.297 | 27 | 7 |
| Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5} | | 167 | 31.5 | 88.8 | 0.41 | 0.189 | 51 | 35 |
| | | 175 | 32.9 | 92.9 | 0.41 | 0.188 | 29 | 61 |
| | | 180 | 34.4 | 93.6 | 0.41 | 0.191 | 67 | 33 |
| | | 164 | 30.1 | 85.0 | 0.41 | 0.184 | 50 | 23 |
| | | 170 | 31.9 | 89.9 | 0.41 | 0.188 | 50 | 24 |
| Zr ₅₇ Ti ₅ Cu ₂₀ Ni ₈ Al ₁₀ | 6.52 | 99.2 | 30.1 | 82.0 | 0.362 | 0.303 | 80 | 68 |
| Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5} | 6.12 | 114.7 | 37.4 | 101.3 | 0.353 | 0.324 | 86 | 72 |
| Zr ₄₁ Ti ₁₄ Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5} | 6.12 | 114.7 | 37.4 | 101.3 | 0.341 | 0.324 | 86 | 74 |
| Annealed 0.75 h @ 623 K | | 114 | 37.5 | 101.6 | 0.351 | 0.329 | 68 | 40 |
| Annealed 1.5 h @ 623 K | | 114 | 37.5 | 101.6 | 0.351 | 0.329 | 42.5 | 16 |
| Annealed 3 h @ 623 K | | 114.4 | 38.8 | 107.5 | 0.347 | 0.339 | 27 | 6 |
| Annealed 6 h @ 623 K | | 114.4 | 42.1 | 111.4 | 0.336 | 0.368 | 32 | 8 |
| Annealed 12 h @ 623 K | | 115 | 43.2 | 113.3 | 0.333 | 0.376 | 9 | 0.6 |
| Annealed 24 h @ 623 K | 6.192 | 118.6 | 48.8 | 128.7 | 0.319 | 0.411 | 8 | 0.4 |
| Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇ | | 228.5 | 49.0 | 137.3 | 0.4 | 0.214 | 77 | 60 |
| | | 207 | 44.3 | 124.0 | 0.4 | 0.214 | | 110 |
| Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3} P _{22.5} | | | | 94.8 | 0.42 | 0.167 | 79 | 80 |
| Pt _{57.5} Cu _{14.7} Ni _{5.3} P _{22.5} | | | | 94.8 | 0.42 | 0.167 | 84 | 90 |

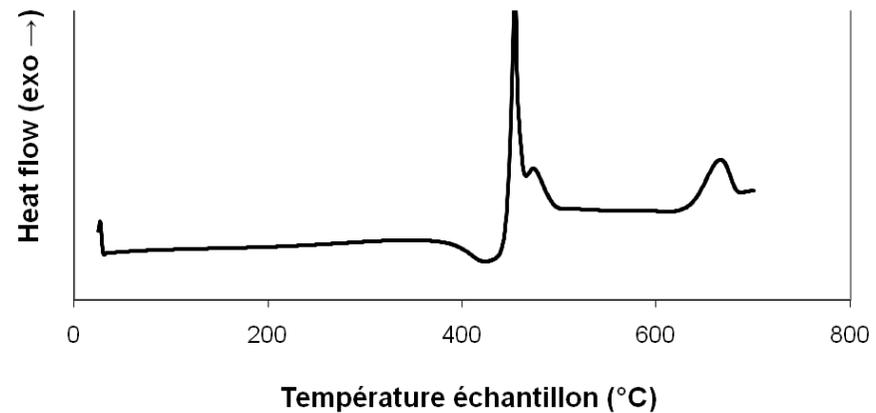
Un module élastique E plus élevé donne une plus faible ténacité

Description statistique : distribution aléatoire d'atomes et de volume libre

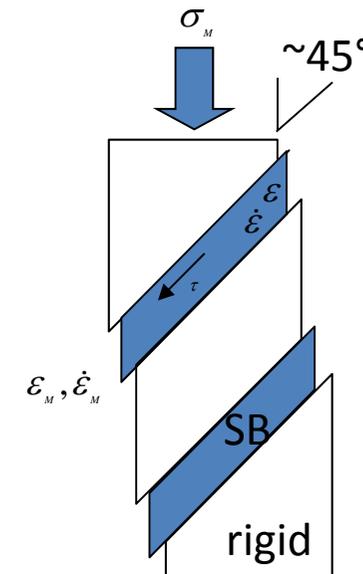
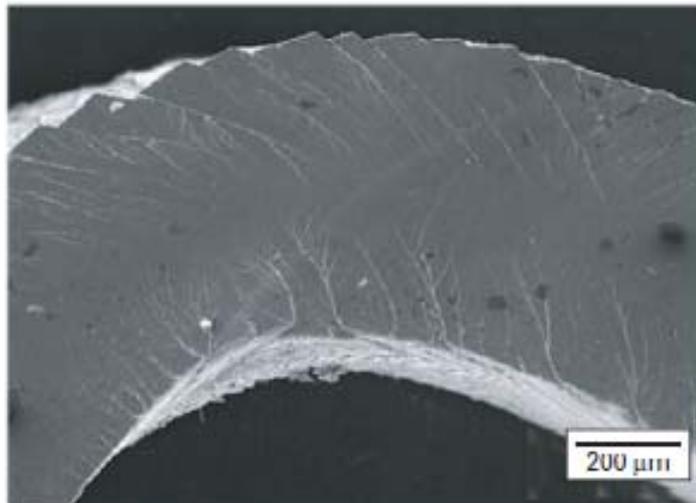
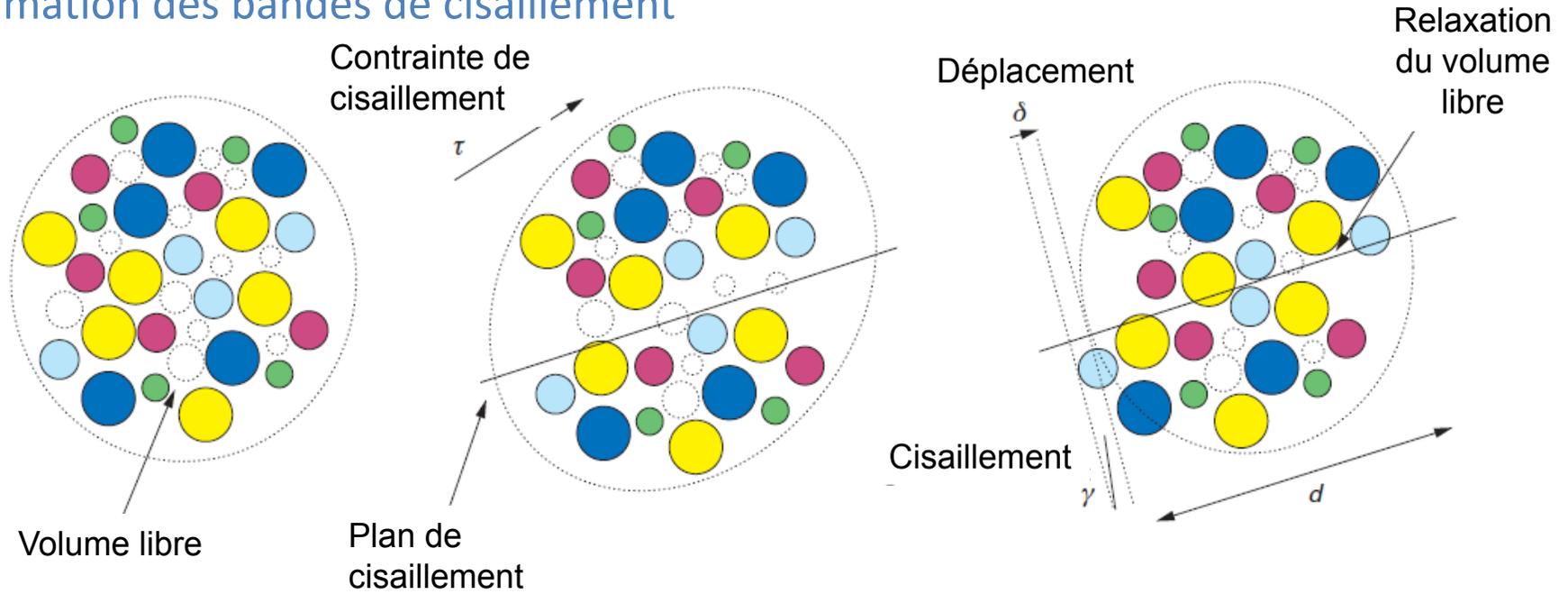


Fraction de volume libre

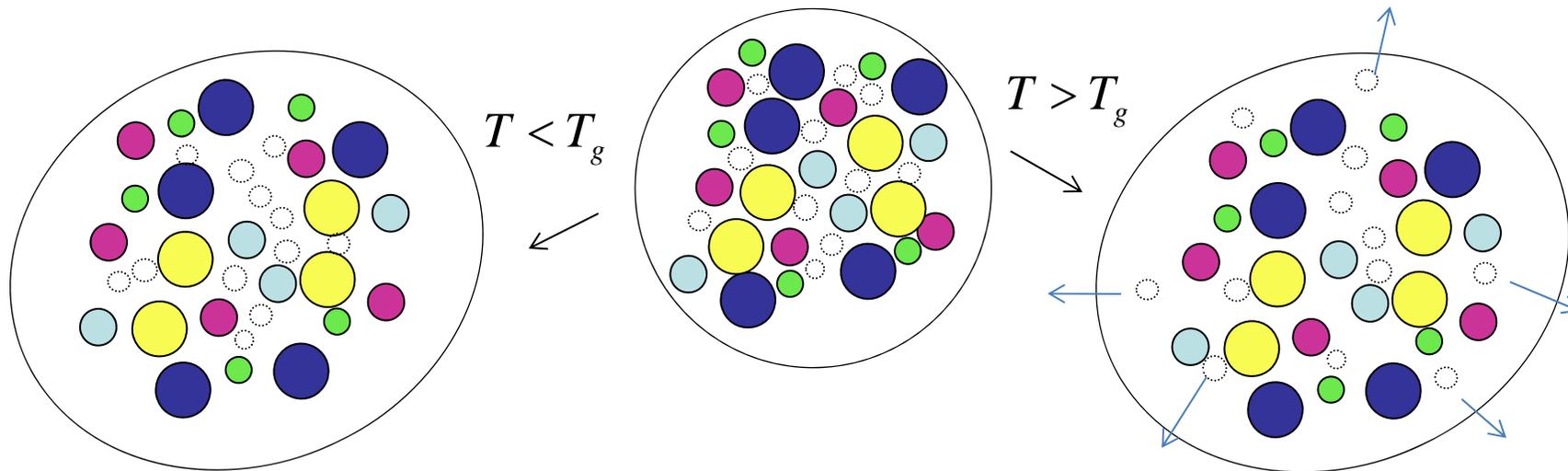
$$x = \frac{V - V^*}{V^*}$$



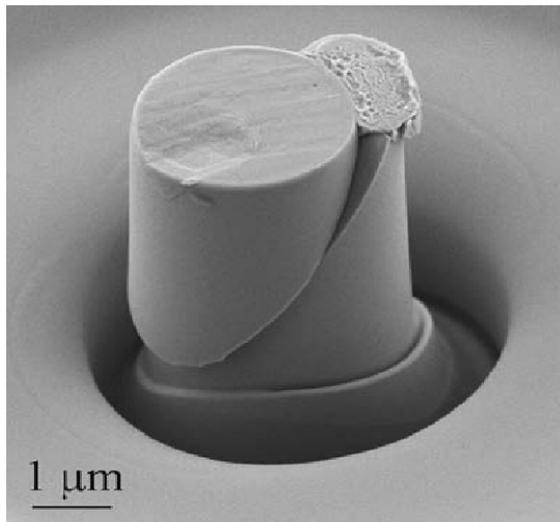
Modèle d'Argon (Acta Met. 1979) : shear transformation zone (STZ) contrôle la formation des bandes de cisaillement



Un modèle unique décrivant la déformation hétérogène et homogène unique

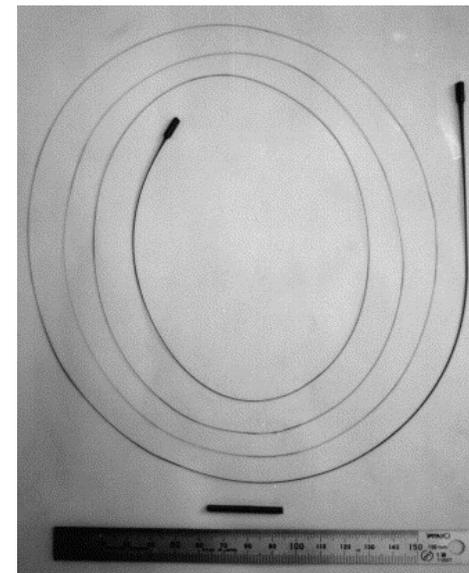


Absence de diffusion atomique:
dilatation locale : localisation



Champion et Blétry, *Techniques de l'ingénieur*, n2720

Diffusion: Dilatation locale et
Redistribution du volume libre



Blétry et al, *Acta mat.* 2007

Applications et potentiels

Transformateur de distribution

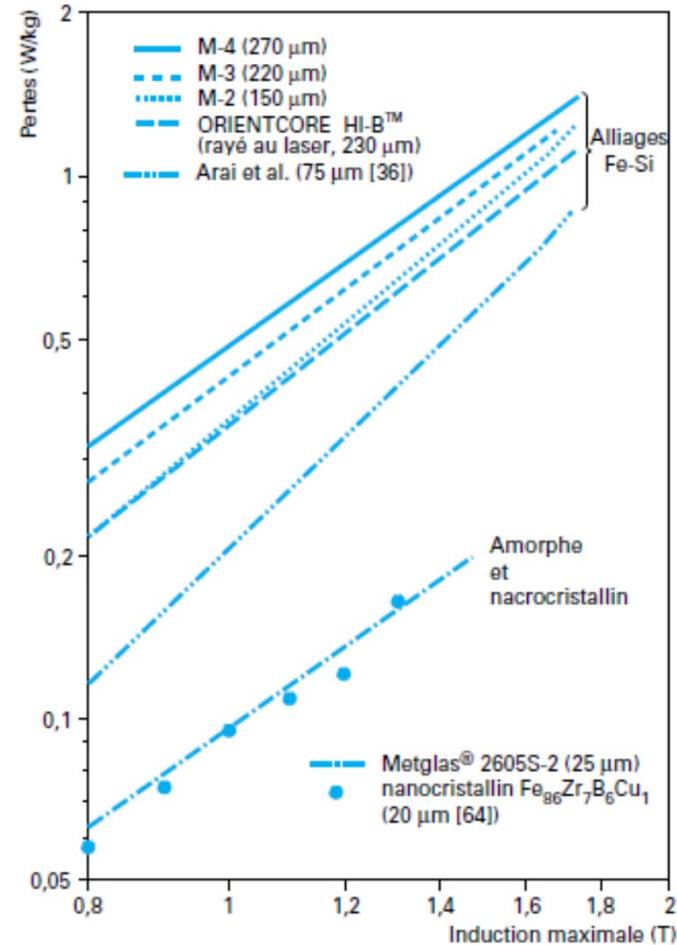


Transformateur de distribution
et économie d'énergie (rapport ADEME)
Réduction des pertes à vide.

Remplacement du FeSi orienté
Verre métallique : induction à saturation élevée
résistance mécanique élevée mais fragile.

Transformateur 400 Hz

JC Perron, Techn. Ing. D2 150



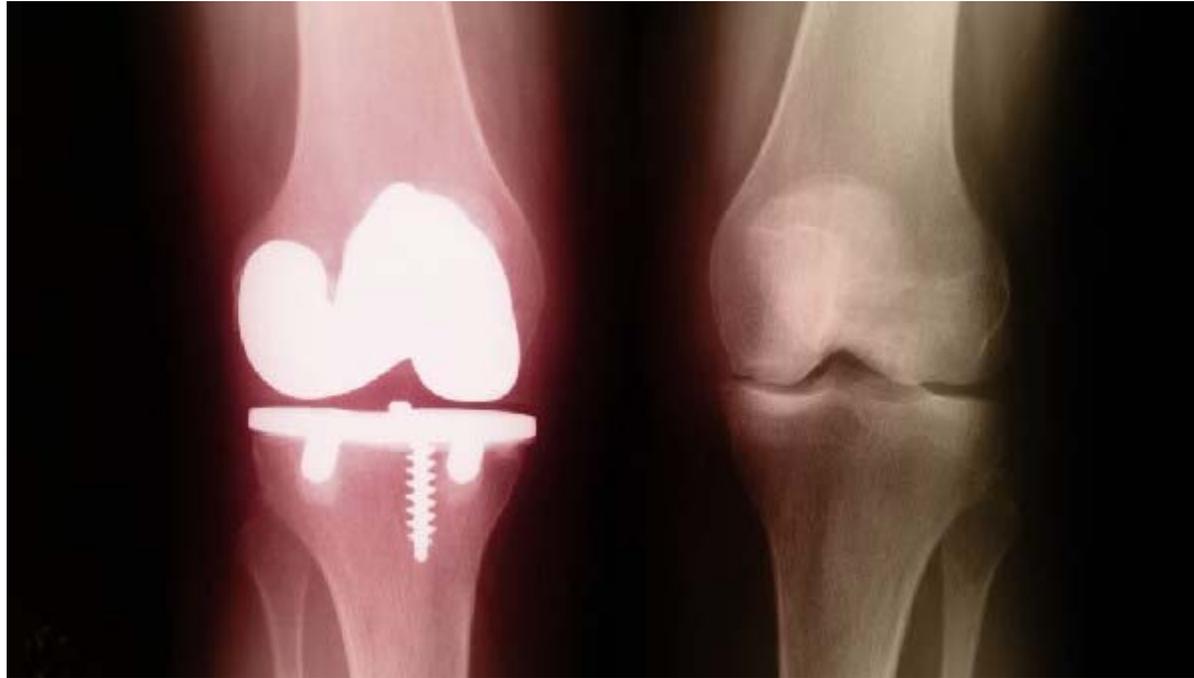
Composants passifs de l'électronique de puissance

Induction et résistivité élevées :
Faibles pertes à Hte Fz (MHz)
Remplacement ferrites

Structurales



Structurale potentielle



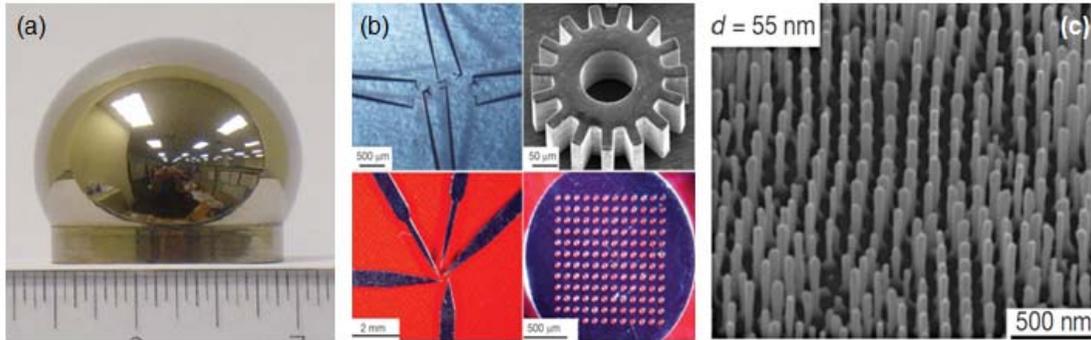
$Mg_{60}Cu_{35}Zn_5$ (ETH, Suisse)

- Très résistant
- Se dissout lentement dans les tissus
- Non toxique et absence de formation de bulles H₂

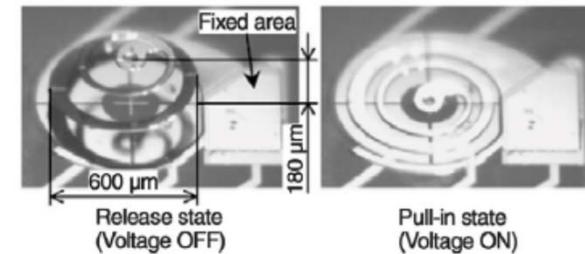
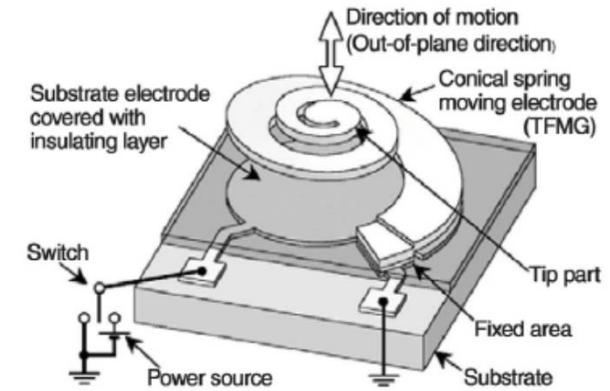
Bruno Zberg et al, NATURE MATERIALS 8 (2009) 887

Remplacement de l'inox ou Ti nécessitent une 2nd intervention.

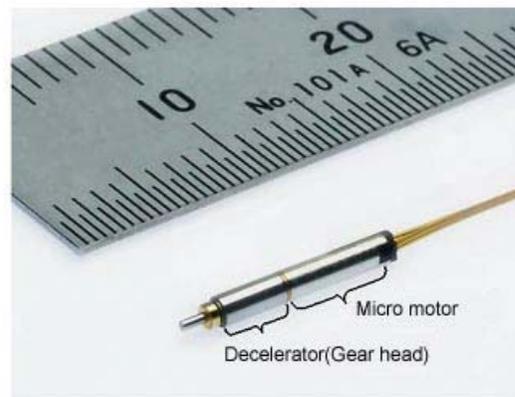
Micro-objets fonctionnels



Surface fonctionnalisée
Université de Sydney



*Microactuateur ressort
conique Pd₇₆Cu₇Si₁₇*



Micro-engrenage, Tohoku Univ. Sendai Japon

Dans, Greer, Materials today 12 (2009)

Bibliographie

Verres métalliques

Revues

- Alliages métalliques amorphes, Y. Champion, Techniques de l'ingénieur. M4 025
- Bulk Metallic glasses, WH Dong et al. Materials science and engineering, R 44 (2004) 45-89.
- Atomic level structure and structure property relationship in metallic glasses. YQ Cheng et al Prog. Mater. Sci. 56 (2011) 379-473.

Lire aussi sur la structure : Dense packing of Platonic and Archimedean solids, S. Torquato et al Nature 460 (2009) 876-880.

Transition vitreuse, thermodynamique

- Supercooled liquids and the glass transition, PG Debenedetti, Nature 410 (2001) 259-267.