



HAL
open science

Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$

Julien Grynberg

► **To cite this version:**

Julien Grynberg. Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Physique Classique [physics.class-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66506 . tel-00829455

HAL Id: tel-00829455

<https://theses.hal.science/tel-00829455v1>

Submitted on 3 Jun 2013

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

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



**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité **Physique**

École doctorale de la Physique de la Particule à la Matière Condensée (ED389)

Présentée par

Julien GRYNBERG

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Mécanismes physiques et chimiques
mis en jeu lors de la fusion du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$**

soutenue le 29 novembre 2012

devant le jury composé de :

M. Michael TOPLIS	Directeur de thèse
Mme Emanuelle GOILLART	Co-encadrant
Mme Annelise FAIVRE	Rapporteur
M. Guy MATZEN	Rapporteur
M. Georges CALAS	Examineur
M. Jean-Marc FLESSELLES	Examineur
Mme Sophie SCHULLER	Examineur
M. Philippe BARBOUX	Membre invité

Table des matières

1	Introduction	7
1.1	Contexte industriel : comment fait-on du verre?	8
1.1.1	Le mélange vitrifiable	8
1.1.2	Le procédé	8
1.1.3	Une qualité de verre variable	9
1.2	Processus importants lors de l'élaboration du verre	12
1.2.1	L'affinage : une étape nécessaire pour corriger les défauts	13
1.2.2	Les réactions dans le mélange vitrifiable	15
1.3	Bilan des études caractérisant la transformation	17
1.3.1	Etudes sur la fusibilité	18
1.3.2	Etudes sur l'affinage	18
1.3.3	Nécessité d'un couplage entre la microstructure et la chimie	19
1.4	Simplification du problème	19
1.4.1	Etude du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	19
1.4.2	Granulométrie	20
1.4.3	Histoire thermique	20
1.4.4	Fusion statique	21
1.5	Etat de l'art du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	21
1.5.1	Diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	21
1.5.2	Réactivité du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	22
1.5.3	Energie d'activation	25
1.5.4	Viscosité des liquides	25
1.5.5	Diffusion de SiO_2 dans un liquide silicaté	25
1.6	Introduction du travail accompli	27
2	Méthodes expérimentales	29
2.1	Préparation des échantillons	30
2.1.1	Pour l'analyse par Diffraction des Rayons-X	30
2.1.2	Pour l'analyse par spectroscopie Raman	30
2.1.3	Pour la Microscopie Electronique à Balayage	30
2.2	Cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2	31
2.3	Quantification des phases par Diffraction des Rayons-X	32
2.3.1	Quantification des proportions relatives des phases cristallines	33
2.3.2	Quantification de la phase amorphe par étalon externe	34

2.4	Analyse statistique des compositions de liquide	34
2.4.1	Mesure locale par EDS	34
2.4.2	Correction et déconvolution d'un spectre Raman	35
2.4.3	Composition locale obtenue par spectroscopie Raman	35
2.4.4	Calcul des proportions absolues des différentes phases	36
2.4.5	Analyse statistique des compositions de liquide	39
2.5	Traitement d'images prises par Microscopie Electronique à Balayage	39
2.5.1	Traitement des bulles	40
2.5.2	Séparation des grains de quartz du silicate amorphe	42
2.5.3	Reconstruction des coupes de creusets	42
2.5.4	Passage du 2D au 3D	42
2.6	Nomenclature des expériences	45
3	Mécanismes réactionnels entre Na_2CO_3 et SiO_2 à l'état solide	47
3.1	Nomenclature des expériences	49
3.2	Cinétique de réaction Na_2CO_3 - SiO_2 (Na_2CO_3 solide)	49
3.2.1	Introduction	49
3.2.2	Influence de la température	49
3.2.3	Influence de la granulométrie	51
3.2.4	Influence de l'atmosphère	53
3.2.5	Influence de la masse de mélange	53
3.2.6	Bilan des cinétiques mesurées	55
3.3	Mécanismes de transport du sodium	55
3.4	Minéralogie et répartition spatiale des produits	57
3.4.1	Répartition spatiale des silicates	57
3.4.2	Minéralogie des silicates	57
3.5	Discussion	60
3.5.1	Mécanismes réactionnels entre Na_2CO_3 et SiO_2	60
3.5.2	Cinétique de réaction globale du système	62
3.5.3	Comparaison avec les ATG réalisées par W. Turner	63
3.5.4	Atmosphère non contrôlée, sans flux extérieur	64
3.5.5	Prédictibilité d'un degré d'avancement de réaction	64
3.6	Conclusion	68
4	Mécanisme réactionnel lors de la fusion de Na_2CO_3	69
4.1	Liste des expériences	71
4.2	Cinétique de réaction	71
4.3	Répartition spatiale des produits	71
4.4	Cinétique de formation et de dissolution des phases intermédiaires	74
4.5	Influence de la granulométrie sur les produits formés	76
4.6	Proportion de quartz résiduel et granulométrie	77
4.7	Discussion	79
4.7.1	Effet de la redescente en température	79
4.7.2	Proportion de phases cristallines et granulométrie	80
4.7.3	Bilan de masse et composition moyenne de liquide	83
4.8	Conclusion	84

5	Evolution isotherme du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	85
5.1	Liste des expériences	87
5.2	Etat initial du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	87
5.3	Etude détaillée du mélange Direct-MM	88
5.3.1	Evolution isotherme déterminée par spectroscopie Raman	89
5.3.2	Comparaison avec la méthode de quantification par DRX	90
5.4	Influence de l'histoire thermique sur les liquides formés	91
5.5	Influence de la granulométrie sur les liquides formés	93
5.5.1	Par le mécanisme réactionnel à basse température ($T < 860^\circ\text{C}$)	94
5.5.2	Après fusion de Na_2CO_3	94
5.6	Discussion	96
5.6.1	Comparaison des résultats obtenus par spectroscopie Raman et par DRX	96
5.6.2	Origine des liquides formés	98
5.6.3	Retour sur la minéralogie des produits formés avant la fusion de Na_2CO_3	100
5.6.4	Composition des liquides et proportion de quartz résiduel	101
5.6.5	Evolution non-triviale des compositions de liquide	101
5.7	Conclusion	102
6	Bulles et ségrégation	103
6.1	Liste des expériences	105
6.2	Origine des bulles	105
6.3	Distribution des tailles de bulles	107
6.3.1	Etude détaillée du mélange Direct-MM-60	107
6.3.2	Evolution au cours du temps	109
6.3.3	Influence de la granulométrie	111
6.3.4	Selon le mécanisme réactionnel	117
6.4	Répartition spatiale du quartz résiduel	118
6.5	Discussion	119
6.5.1	Temps de remontée des bulles	119
6.5.2	Brassage et ségrégation du quartz résiduel	122
6.5.3	Couplage entre les proportions de bulles et de quartz résiduel	123
6.5.4	Taille des bulles et histoire thermique	123
6.6	Conclusion	126
7	Application à un four verrier	127
7.1	Mécanismes réactionnels dans un tas de composition	127
7.2	Evolution à plus haute température	128
7.2.1	Temps de remontée des bulles	129
7.2.2	Dissolution du quartz résiduel	129
7.3	Ecoulements dans le mélange	131
7.4	Origine des défauts	131
8	Conclusions et perspectives	133
8.1	Résultats obtenus	133
8.2	Bilan des différents protocoles expérimentaux	135
8.3	Conclusion générale	137

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1	Contexte industriel : comment fait-on du verre ?	8
1.1.1	Le mélange vitrifiable	8
1.1.2	Le procédé	8
1.1.3	Une qualité de verre variable	9
1.2	Processus importants lors de l'élaboration du verre	12
1.2.1	L'affinage : une étape nécessaire pour corriger les défauts	13
1.2.2	Les réactions dans le mélange vitrifiable	15
1.3	Bilan des études caractérisant la transformation	17
1.3.1	Etudes sur la fusibilité	18
1.3.2	Etudes sur l'affinage	18
1.3.3	Nécessité d'un couplage entre la microstructure et la chimie	19
1.4	Simplification du problème	19
1.4.1	Etude du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	19
1.4.2	Granulométrie	20
1.4.3	Histoire thermique	20
1.4.4	Fusion statique	21
1.5	Etat de l'art du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	21
1.5.1	Diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	21
1.5.2	Réactivité du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	22
1.5.3	Energie d'activation	25
1.5.4	Viscosité des liquides	25
1.5.5	Diffusion de SiO_2 dans un liquide silicaté	25
1.6	Introduction du travail accompli	27

1.1 Contexte industriel : comment fait-on du verre ?

1.1.1 Le mélange vitrifiable

Pour former du verre, on utilise un ensemble de matières premières solides (appelée mélange vitrifiable) à partir desquelles on va obtenir un liquide en les chauffant. Ce liquide, une fois refroidi et non cristallisé, est le verre.

Pour les verres à usage courant (fenêtre, bouteilles...), le quartz (sable) est le constituant principal du mélange, c'est lui qui formera la matrice du verre final une fois transformé en phase amorphe. Donc, pour former du verre, il va falloir fondre le quartz, alors que sa température de fusion à l'état pur est de 1723°C . C'est une température très élevée à atteindre dans un four industriel et peu de matériaux utilisés dans l'enceinte d'un four sont capables de résister à cette température, sans parler du coût énergétique associé. On utilise donc en complément du quartz un 'fondant' comme le carbonate de sodium (Na_2CO_3), qui a pour rôle d'abaisser la température de fusion du quartz et de pouvoir former un liquide silicaté dès 1000°C . C'est la réaction chimique du carbonate de sodium avec le quartz qui permet de former des liquides à des températures aussi basses (comparées à celle de la fusion du quartz). Cependant, pour la plupart des utilisations, un mélange de ces deux seuls matériaux n'est pas satisfaisant puisque le verre produit est soluble à l'eau. On ajoute donc aux matières premières du carbonate de calcium (CaCO_3) afin de fixer le sodium au réseau silicaté et de rendre ainsi le verre non-soluble à l'eau. A ce propos, il faut distinguer les matières premières solides (quartz, carbonate de sodium et de calcium), des oxydes (silice SiO_2 , Na_2O , CaO) qui constituent le liquide après les avoir chauffées (autrement dit, la formation du verre est accompagnée par la perte de CO_2 des carbonates). D'autres constituants comme l'oxyde de fer (Fe_2O_3), de l'alumine (Al_2O_3), de l'oxyde de potassium (K_2O) ou de magnésium (MgO) peuvent être utilisés dans le mélange vitrifiable pour modifier les propriétés du verre, qu'elles soient de nature optique (couleur et transparence), mécanique (résistance aux chocs et à la chaleur) ou chimique (stabilité du réseau aux radiations pour les verres utilisés comme matériau de stockage des déchets nucléaires, par exemple).

Cependant, pour former du verre plat (qu'on utilise pour les fenêtres ou pour protéger les miroirs), le mélange vitrifiable est en général dominé par du quartz (SiO_2), du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du calcaire (CaCO_3), classiquement dans les proportions relatives $64\%_{wt}$ de SiO_2 , $19\%_{wt}$ de Na_2CO_3 et $17\%_{wt}$ de CaCO_3 .

1.1.2 Le procédé

L'ensemble de matières premières est versé périodiquement dans le four, par centaines de kilos environ toutes les minutes, directement sur le bain de verre liquide. La montée en température n'est pas contrôlée et varie selon que l'on s'intéresse au coeur du mélange vitrifiable ou à sa périphérie, que ce soit la partie en contact avec le bain liquide ou celle avec l'atmosphère. Le milieu granulaire agit en effet comme un bouclier thermique, la montée en température est plus lente au milieu du tas de composition qu'à ses bords. De plus, l'élaboration du verre peut se réaliser dans deux grands types de four, le mélange vitrifiable peut être chauffé dans un four à flammes ou dans un four électrique. Dans le cas d'un four à flammes, des brûleurs à gaz sont dispersés le long du four et les flammes nées de la combustion du gaz viennent directement chauffer l'atmosphère et la surface du bain liquide (voir FIG. 1.1). Dans le cas d'un four électrique, des électrodes sont plongés dans le bain liquide et le chauffent de l'intérieur. La température dans un four industriel est d'environ 1500°C . Une température aussi élevée permet de limiter les problèmes liés à l'élaboration d'un verre

homogène et sans défauts. Les problèmes généralement rencontrés pour former un verre de qualité sont les suivants :

- La dissolution de la totalité des grains de quartz ;
- L'élimination des bulles piégées dans le liquide ;
- L'inhomogénéité chimique du liquide.

Parmi les matières premières qui composent le mélange vitrifiable, le quartz est celle qui est la plus difficile à fondre et à incorporer au liquide. Nous verrons parmi l'ensemble des chapitres suivants la façon dont le quartz est attaqué par un fondant et les raisons pour lesquelles il peut parfois être si difficile d'en dissoudre la totalité.

La formation de bulles lors de la fusion des matières premières semble inévitable. Le problème de leur élimination du liquide se pose alors. Nous verrons dans le chapitre 6 comment elles se forment et comment elles sont éliminées au cours de la transformation.

L'homogénéité du liquide est également un critère de qualité important pour le verrier. L'hétérogénéité chimique du liquide entraîne en effet un indice de réfraction variable du verre final. Nous nous intéresserons dans le chapitre 5 aux compositions des liquides formés et à leur évolution au cours du temps.

La solution trouvée par les verriers pour s'affranchir de ces problèmes est de chauffer l'ensemble du mélange vitrifiable et du liquide à une température bien supérieure à celle à laquelle on pourrait faire du verre (le liquidus du verre est de 1000°C). Une température aussi élevée que 1500°C dans l'enceinte du four permet de limiter les problèmes, et ceci grâce à l'ajout de sulfate de sodium (Na_2SO_4) qui permet d'affiner le verre. A partir de 1300°C, le sulfate de sodium se décompose en libérant un mélange de gaz (SO_2 et O_2) dans les bulles encore piégées dans le liquide. Cela permet de faire grossir les bulles existantes, de les faire remonter plus rapidement et de brasser le liquide par le mouvement créé par la remontée des bulles à la surface. Ce brassage accélère par la même occasion la dissolution des derniers grains de quartz dans le liquide. L'ajout de moins de 1%_{wt} de Na_2SO_4 à la composition d'un mélange vitrifiable suffit à améliorer notablement la qualité du verre (homogénéité et défauts) [1].

Le temps de séjour typique d'un mélange vitrifiable, entre son enfournement à la surface du bain liquide et sa sortie du four, est d'environ 24 heures. Le débit moyen d'un four est d'une à trois tonnes par jour et par m² de four, il varie cependant selon la qualité du verre produit. Dans le cas des verres utilisés pour protéger les panneaux solaires par exemple, la transparence et l'homogénéité exigées imposent un verre d'une qualité supérieure. Dans ce cas le temps de séjour du mélange vitrifiable est supérieur à 24 heures et le débit moyen des fours dédiés à leur production est donc très inférieur à une tonne par jour et par m² de four.

1.1.3 Une qualité de verre variable

Le quartz, le calcaire et le carbonate de sodium sont les matières premières principales pour élaborer un verre plat (verre sodocalcique). Elles sont sous forme granulaire lorsqu'elles sont introduites dans le four. Leur taille varie selon leur origine géographique, les carrières dont elles sont extraites et le traitement qu'elles ont subi, elle varie généralement entre 10 μm et quelques millimètres de diamètre. Le carbonate du sodium est lui synthétisé par le procédé Solvay ou extrait de gisements naturels.

Cette différence de granulométrie selon l'origine géographique entraîne des problèmes différents lors de l'élaboration du verre selon l'emplacement des usines verrières. En effet, en variant la granulométrie du calcaire et du quartz, la qualité du verre produit est différente. Des essais en laboratoire

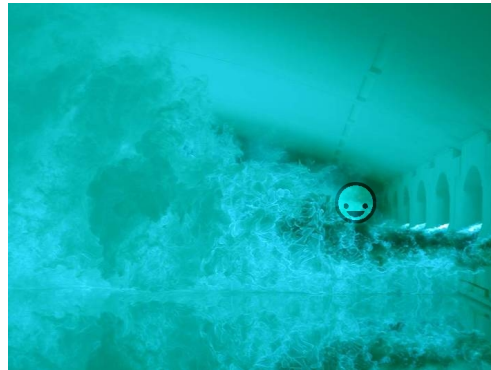
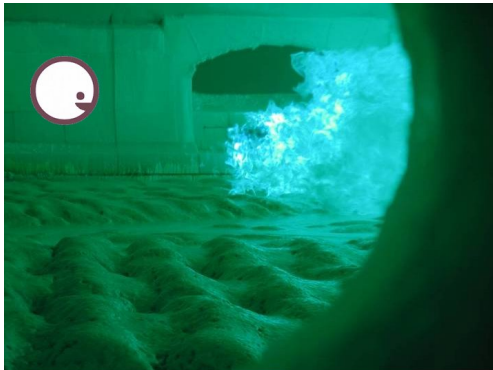
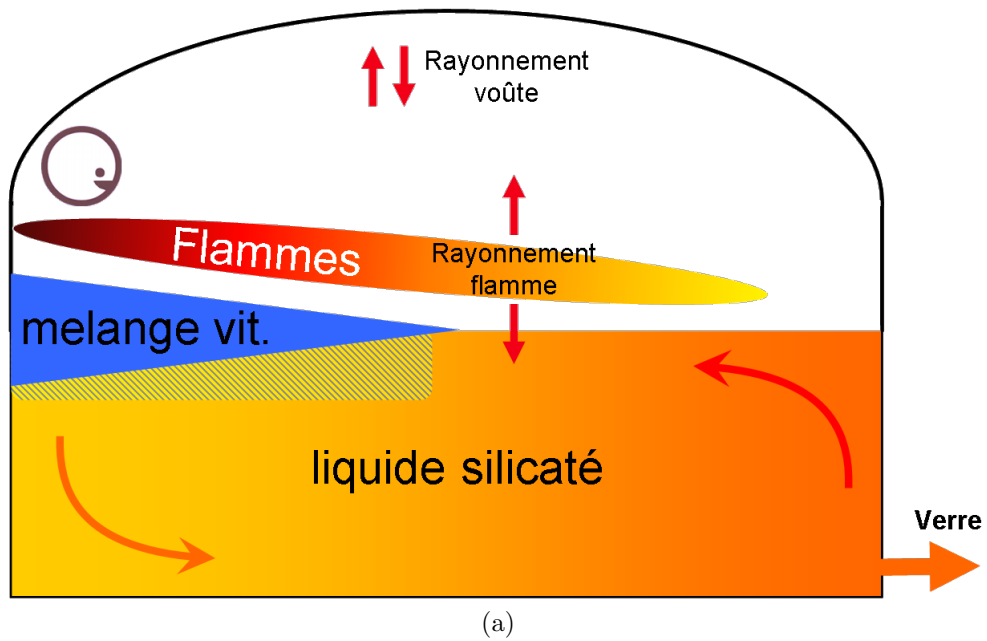


FIGURE 1.1 – Fig. (a) : Schéma d'une coupe de four à flamme. L'enfournement des matières premières se fait sur la gauche, la sortie du verre sur la droite. Les photos (b) et (c) ont été prises à l'intérieur d'un four à flammes. Une tête souriante a été ajoutée sur le schéma et les photos afin de pouvoir visualiser l'endroit du four qui est représenté (de face ou de profil). La photo (b) a été prise au niveau de l'enfournement des matières premières sur le bain liquide. On voit des mottes de mélanges vitrifiables en surface. La photo (c) a quant à elle été prise depuis la sortie du four.

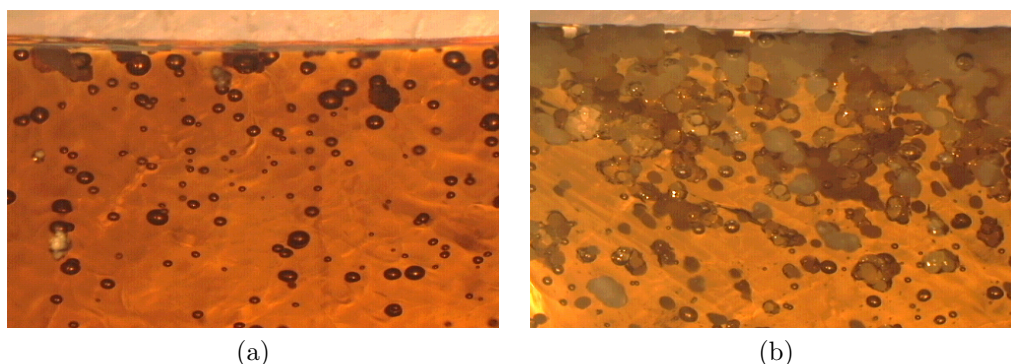


FIGURE 1.2 – Photos prises au microscope de coupes de verre ambré, après une fusion statique en creuset de 2 heures à 1480°C. Il s’agit du haut du creuset qui a été photographié. On observe une différence de qualité du verre selon la taille des grains utilisés. On voit de nombreuses bulles encore piégées dans le verre, et même des grains de quartz résiduels en surface (photo (b)).

ont mis en avant un ensemble de facteurs capables d’expliquer cette différence de qualité constatée en usine.

M. Cable [2] et plus récemment P. Hrma [3] ont montré qu’un mélange vitrifiable constitué de petits grains entraîne la formation de nombreuses bulles dans le liquide, voire d’une mousse ; tandis que de gros grains entraînent une incorporation moins efficace du quartz au liquide. Chopinet et al. ont également montré que la taille des grains de calcaire a une influence sur le degré d’homogénéité du verre formé, dans le cas de gros grains le verre formé a une composition très différente entre la surface et le fond du creuset [4]. En surface le verre est riche en silice (verre léger) et celui formé au fond du creuset est riche en calcium. Cette ségrégation avait déjà été constatée en 1956 par C. Kroger et F. Marwan lors de la fusion d’un mélange sodocalcique, une couche de verre dans laquelle baigne du quartz non dissous se retrouve au sommet du creuset, tandis qu’on ne retrouve aucune trace de quartz dans le fond [5]. Cette ségrégation rend par ailleurs difficile la dissolution du quartz dans le liquide.

Si la granulométrie du mélange vitrifiable a une influence sur la qualité du verre formé, le procédé de préparation des matières premières, en pulvérisant du carbonate de sodium à la surface des grains de quartz par exemple, peut également produire un verre plus homogène, avec des variations de composition de liquide moins importantes [6]. M. Cable suggère d’ailleurs en 1986 d’autres voies de préparation du mélange vitrifiable, par vaporisation des éléments ou par la chimie douce des procédés sol-gel, afin d’obtenir un verre de meilleure qualité [7].

Ces études montrent que la façon dont sont réparties les matières premières à l’entrée du four peut avoir une conséquence majeure sur la qualité du verre à la sortie, mais n’expliquent pas les raisons pour lesquelles on observe cette différence de qualité. De très petits grains entraînent la formation d’une mousse de liquide tandis que le liquide formé est hétérogène dans le cas de grains trop grossiers. Nous nous intéressons dans le cadre de cette thèse à comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la transformation du mélange vitrifiable, et comprendre chaque étape et remonter ainsi à l’origine des différences observées.

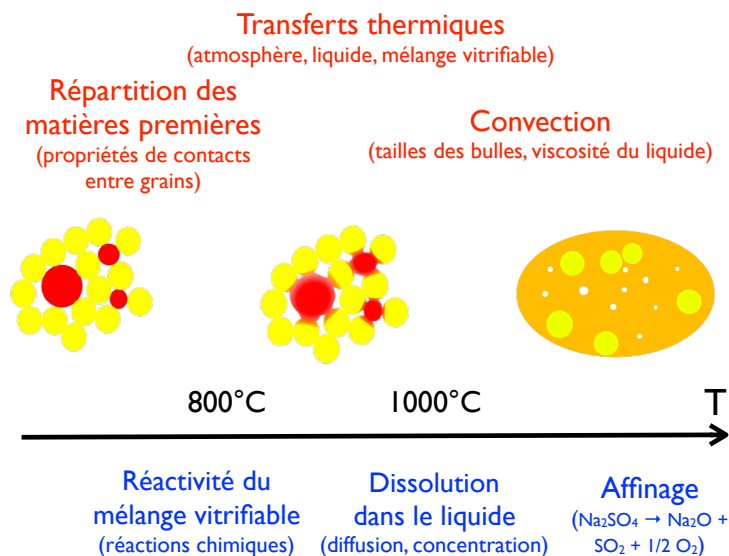


FIGURE 1.3 – Schéma de la transformation du mélange vitrifiable en liquide. Les étapes en rouge concernent des problèmes physiques. Les étapes en bleu concernent plutôt la chimie.

1.2 Processus importants lors de l'élaboration du verre

Entre l'enfournement des matières premières sur le bain liquide et le verre élaboré à la sortie du four, on peut s'interroger sur les étapes par lesquelles le mélange vitrifiable passe avant d'être transformé en un liquide homogène. D'un point de vue du matériau, comment se transforme-t-il progressivement en liquide ? Par quel procédé réussit-on à élaborer un verre parfaitement homogène (à une échelle de 10^{-10} m), alors que les matériaux de départ ont une taille moyenne de $100 \mu\text{m}$ (10^{-4} m) ?

D'un point de vue chronologique, P. Hrma [8] suggère que l'élaboration du verre peut être considérée en trois étapes :

1. l'état initial du mélange vitrifiable avant réaction ;
2. l'étape de réaction vive entre les différents constituants ;
3. le liquide avec ses inclusions gazeuses et solides (bulles et quartz résiduel).

D'un point de vue scientifique, chacune de ces étapes concerne un domaine spécifique (voir FIG. 1.3), avec un fort couplage entre physique et chimie. Le mélange vitrifiable peut être considéré comme un matériau granulaire, avec une répartition spécifique des matières premières liée à la nature des milieux granulaires [9, 10, 11]. La façon dont il réagit concerne essentiellement la chimie, aussi bien la chimie du solide dans un milieu hétérogène (début de la transformation), que la chimie des silicates fondus dès lors que le milieu devient peu à peu liquide. Dès que la proportion de liquide dans le système devient suffisante pour former des bulles, des phénomènes de convection apparaissent sous l'action de la remontée des bulles à la surface. Cette question concerne alors la physique, mais aussi la chimie si l'ensemble des constituants n'a pas fini de réagir. Sous l'effet des mouvements provoqués

par la remontée des bulles, on perd alors la signature de la répartition du mélange granulaire initial.

Nous avons déjà vu que l'état initial du mélange vitrifiable, c'est-à-dire sa composition chimique (proportion des matières premières) et la façon dont sont réparties les matières premières granulaires (granulométrie), a une influence sur la qualité du verre final. Aborder la façon dont réagissent ces matières premières ensemble et la façon dont se comporte plus tard le système {liquide, bulles, grains résiduels} est indispensable pour savoir à quel moment de la transformation chacun des paramètres a un rôle. Cela permettrait peut-être de corriger certains problèmes liés à l'élaboration d'un verre industriel. Cependant, comme le note M. Cable [12], toutes ces études concerneront un point précis de l'élaboration et il faut garder en tête que l'élaboration du verre doit être vu comme un problème d'ensemble dans la mesure où chacune de ces étapes influe sur la suivante. Une solution pour améliorer une étape entraînera peut-être des problèmes-tiers en amont ou en aval.

Il est également intéressant de noter qu'à cela s'ajoutent, dans un four industriel, des phénomènes qu'il n'est pas toujours possible de reproduire lors d'études en laboratoire. Parmi ceux-ci, on peut citer les phénomènes de convection naturelle dans le liquide, liés à des gradients de température dans le bain liquide [13] (voir FIG. 1.1 (a)).

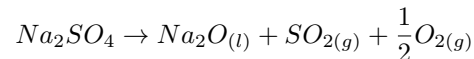
1.2.1 L'affinage : une étape nécessaire pour corriger les défauts

Le caractère hétérogène et la multiplicité des réactions possibles au sein du mélange vitrifiable font qu'il est inévitable que la plupart des verres ne soient pas homogènes en l'absence de toute autre intervention, même quand il n'y a pas eu de ségrégation à grande échelle. Dès le XVII^e siècle, avec Neri en Italie, les verriers savaient que l'agitation est parfois nécessaire pour améliorer l'homogénéité, mais ce n'était pas encore une pratique régulière. L'agitation est parfois réalisée en plongeant une pomme de terre dans le bain de verre (la combustion de la pomme de terre produit des bulles), ou parfois à l'aide d'outils métalliques. Entre le XVII^e siècle et le début du XX^e, peu de tentatives ont été faites pour comprendre et maîtriser l'homogénéité.

Pour remédier à ce problème, on ajoute maintenant des affinaux tels que le sulfate de sodium (Na_2SO_4). Ils ont pour rôle, une fois que les autres constituants ont réagi, de faire grossir les bulles existantes et de brasser le liquide, permettant ainsi son homogénéisation. Il s'agit de l'étape d'affinage.

Élimination des bulles

L'ajout de sulfate de sodium permet l'élimination efficace des bulles encore piégées dans le liquide. Le sulfate de sodium se décompose en effet à partir de 1300°C pour former du SO_2 et du O_2 gazeux [1, 14, 15] :



Dans des conditions réductrices (grâce à l'ajout de coke), l'affinage peut même être réalisé à plus basse température.

Cette décomposition du sulfate de sodium est particulièrement utile pour l'homogénéisation car elle intervient à haute température, quand les autres constituants du mélange ont réagi pour former un liquide et que les plus petites bulles sont encore piégées dedans. L'intérêt d'utiliser du sulfate de sodium est double dans la mesure où il est soluble dans le liquide formé, et sa décomposition est d'autant plus efficace qu'elle vient grossir les bulles existantes plutôt que d'en créer de nouvelles.

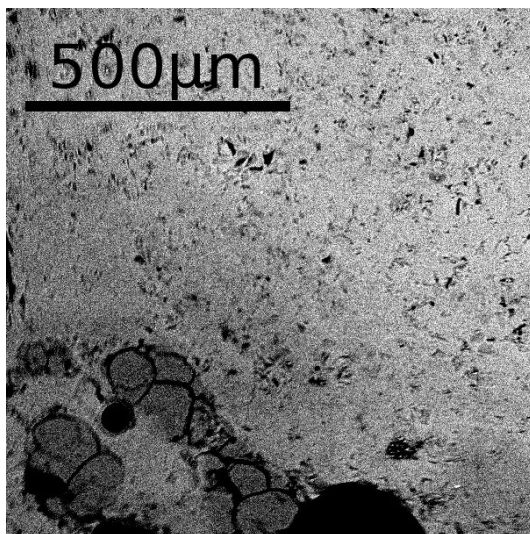


FIGURE 1.4 – Coupe d’un mélange sodocalcique porté à 1280°C et observé en Microscopie Electronique à Balayage (électrons rétro-diffusés). On voit la diffusion de SiO_2 dans le liquide (gris clair) à partir de grains de quartz (gris foncé).

La remontée des bulles à la surface permet ainsi un brassage du liquide et une meilleure homogénéisation de celui-ci. On peut ajouter, à ce mouvement provoqué dans le liquide, la convection naturelle qui a lieu dans le four. Les gradients de température qui existent au sein du bain liquide (à cause de la géométrie du four et de la position des brûleurs ou des électrodes) provoquent des mouvements de convection à plus grande échelle dans le liquide. Ceux-ci sont souhaitables mais ne permettent pas d’homogénéiser le verre à l’échelle du réseau atomique comme le permet l’usage d’affinants.

Dissolution du quartz résiduel

C. Kroger et M. Marwan ont observé en 1956 que lors de la fusion d’un mélange $6.\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$, un liquide exempt de grains de quartz se forme en premier lieu et assez rapidement au fond du creuset, et que la couche exempte de grains s’étend de plus en plus vers la surface [5, 16]. La couche dans laquelle baignent les grains de quartz diminue d’épaisseur, au cours d’un processus de digestion très lent. J. Löfflern H. Jebesen-Marwedel et A. Dietzel s’accordent à dire que l’attaque par le milieu liquide du grain de quartz n’affecte que les couches réellement superficielles du grain [17, 18, 19, 20], autrement dit que la profondeur de diffusion des alcalins dans le grain de quartz n’est pas grande. Le processus de dissolution est très lent parce qu’il est limité par la diffusion et par la viscosité. Le liquide autour des grains de quartz s’enrichit en silice (voir FIG. 1.4), ce qui freine d’autant plus la dissolution de ceux-ci [21].

Cette dissolution est accélérée sous l’effet de mouvements de convection [22], et plus encore quand le liquide contient du sulfate de sodium [23]. L’étape d’affinage, en plus d’éliminer les bulles encore piégées dans le liquide, est donc également bénéfique pour dissoudre les grains de quartz

résiduels.

1.2.2 Les réactions dans le mélange vitrifiable

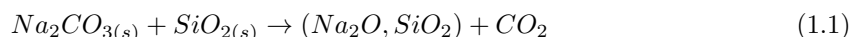
Les matériaux qui constituent le mélange sodocalcique réagissent les uns avec les autres au cours de la montée en température. *On peut se demander si c'est parce que les réactions se font mal que l'étape d'affinage est nécessaire pour améliorer la qualité du verre formé.*

Cette partie résume les observations et les résultats obtenus sur ce sujet pour le mélange sodocalcique. Quelles sont les réactions possibles d'un point de vue thermodynamique ? Quelles sont les réactions qui ont lieu dans le mélange vitrifiable *au cours de la montée en température* ? Quelle est l'influence de paramètres telles que la granulométrie, la composition du mélange vitrifiable et l'atmosphère environnante ?

Les réactions d'un point de vue thermodynamique

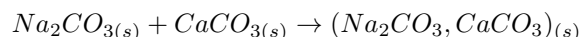
Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) est le matériau le plus réactif du mélange, il réagit aussi bien avec la silice (SiO_2) qu'avec le calcaire (CaCO_3).

Le carbonate de sodium peut réagir avec la silice dès 400°C [24], selon la réaction suivante :

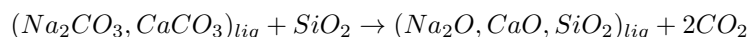


Nous verrons par la suite la nature de ce silicate de sodium.

Il peut également réagir avec le calcaire pour former un double carbonate :

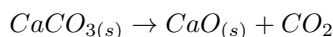


Ce double carbonate fond à 785°C . Il peut alors réagir avec la silice s'il est en contact avec elle et perdre ainsi son CO_2 [25] :



Il s'agit d'une réaction exothermique.

A partir de 800°C , le carbonate de calcium se décompose naturellement pour former de la chaux (CaO) [26, 27, 28].



Cette réaction est fortement endothermique.

Techniques expérimentales et cinétique de réaction

Si l'ensemble de ces réactions est favorisé d'un point de vue thermodynamique, l'évolution du système est cependant très dépendante de leur cinétique. La thermodynamique nous dit là où la réaction veut aller, la cinétique impose d'une certaine façon là où elle va. La vitesse des réactions chimiques suit généralement la loi d'Arrhénius, elle est donc limitée et très lente à basse température, et elle augmente au fur et à mesure de la montée en température. Elle peut être mesurée selon différentes techniques expérimentales.

Ces différentes réactions peuvent être suivies par analyse thermogravimétrique (ATG) [29, 30, 6]. Il s'agit d'une technique par laquelle on mesure la masse du mélange tout au long de la montée en température. Les réactions du carbonate de sodium ou du double carbonate avec la silice entraînent

une perte de CO_2 dans l'atmosphère, c'est cette perte de masse qui va pouvoir être suivie au cours de la transformation et associée à l'une de ces deux réactions. On peut même définir une vitesse de réaction à partir de la dérivée de cette perte de masse au cours de la montée en température.

Ces différentes réactions peuvent également être suivies par analyse thermique différentielle (ATD) [31, 32, 33, 34, 35, 4], où l'on observe tout au long de la montée en température les différentes réactions endothermiques et exothermiques. Cette technique donne des pistes pour envisager un chemin réactionnel au cours de la montée en température, mais en l'absence de toute autre donnée il est difficile de dire à quelle réaction est associée chacun de ces endothermes (ou exothermes).

Récemment, il a été possible de suivre l'évolution de ces réactions par la technique de Diffraction des Rayons-X in-situ (DRX) [36]. Cette technique renseigne sur la nature cristalline des différents réactifs et produits, chaque cristal possédant des pics de diffraction qui lui sont propres. L'avantage de réaliser cette mesure in-situ, est qu'en déterminant les proportions des différents cristaux avec une bonne résolution temporelle on peut également estimer la vitesse de chacune des réactions. Elle nécessite néanmoins un broyage des matériaux en poudres.

La technique de résonance magnétique nucléaire *in-situ* (RMN) a également été utilisée pour éclaircir cette question et obtenir la vitesse de réaction entre Na_2CO_3 et le quartz [37, 38].

Récemment, au sein de l'équipe Matériaux Hétérogènes Réactifs du laboratoire, toutes ces réactions ont commencé à être suivies et visualisées en direct grâce à la tomographie in-situ [39]. Cette technique a permis de suivre l'évolution de chacun des grains du mélange sodocalcique au cours de la montée en température et leur interaction avec les autres. Elle est néanmoins limitée à l'observation de la géométrie des phases.

Influence de la granulométrie

T. Tsujimura [6] a observé que la décarbonatation du carbonate de sodium se produit plus tôt plus les grains sont petits. Le procédé de préparation des matières premières, en pulvérisant du sodium à la surface des grains de quartz, peut également abaisser la température à partir de laquelle les réactions se produisent.

M.D. Dolan [36] a confirmé que la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 ou CaCO_3 dépend de la taille des grains. Plus ils sont petits plus les cinétiques de perte de CO_2 sont rapides. Il précise quant à lui que les gammes de températures dans lesquelles les réactions se produisent ne varient pas en revanche.

La granulométrie a également une influence sur les différentes réactions endothermiques et exothermiques qui peuvent se produire au cours de la montée en température, que ce soit pour le mélange sodocalcique ou pour un mélange $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ [32]. Cela signifie que selon la taille des grains le chemin réactionnel n'est pas nécessairement le même.

Influence de la composition

W.E.S. Turner [29, 30] a montré en 1931 que selon la proportion de silice dans le mélange, qu'il s'agisse d'un mélange sodocalcique ou d'un mélange binaire $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$, la perte de CO_2 est plus rapide pour des compositions riches en silice, et qu'elle est plus rapide à mesure que la température augmente.

F.W. Wilburn [31] et L.F. Oldfield [32] ont observé en 1958 que selon la proportion de carbonate de sodium dans le mélange vitrifiable, les réactions endothermiques et exothermiques lors de la montée en température peuvent varier, c'est-à-dire que le chemin réactionnel peut différer. Il précise

en revanche qu'il est difficile d'identifier à quelle réaction chacun de ces endothermes (ou exothermes) correspond.

Influence de l'atmosphère

T.Moriya et T. Sakaino [40] observent en 1955 une forte dépendance de la vitesse de réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 à la masse de mélange introduite lors de leur analyse thermogravimétrique. Plus la masse de mélange est importante, plus la vitesse de réaction décroît. Sans en être certains, ils attribuent cette influence à la pression partielle de CO_2 . De même, L. Stoch en 1997 s'étonne d'une vitesse de réaction plus faible qu'attendue pour un mélange comprimé et il envisage que le ralentissement des réactions puisse être lié à la pression partielle de CO_2 . Celle-ci intervient en effet dans l'équilibre de la réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 (voir Eq. (1.1)).

$$K = \frac{a_{(\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2)} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3} a_{\text{SiO}_2}}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction et a_i correspond à l'activité de l'élément i . Cette activité peut être considérée constante dans le cas de phases pures (et égales à 1 aux conditions de référence). On peut donc écrire la relation suivante :

$$K = a_{(\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2)} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

Admettons que le silicate formé ($\text{Na}_2\text{O}, \text{SiO}_2$) soit solide et de composition fixe. La constante d'équilibre est alors simplement proportionnelle à la pression partielle de CO_2 à l'équilibre.

Si la pression partielle de CO_2 dans le système est inférieure (respectivement supérieure) à cette pression à l'équilibre, la décomposition de Na_2CO_3 est favorisée (respectivement bloquée).

Le volume de CO_2 dégagé est plus facilement piégé au coeur du mélange pour de grands volumes à analyser, augmentant d'autant la pression partielle de CO_2 . C'est ce que suggèrent T. Moriya et T. Sakaino pour expliquer la dépendance de la vitesse de réaction à la masse de mélange analysée.

La multiplicité des réactions chimiques possibles, la variété des tailles de grains de chacune des espèces, la montée en température qui peut être très différente selon que l'on se trouve au coeur ou en bordure du mélange vitrifiable, tous ces éléments combinés font qu'il se passe une multitude de choses différentes à différents endroits du tas de mélange vitrifiable au moment où il est introduit dans le four. La motivation de ce travail est d'être capable de comprendre la variété de phénomènes et de chemins réactionnels possibles au sein du tas de composition, en déterminant la façon dont les grains réagissent les uns avec les autres et se transforment en liquide.

1.3 Bilan des études caractérisant la transformation

L'état de l'art nous montre que la transformation du mélange vitrifiable a été étudié selon deux grands angles : celui de sa réactivité et de sa fusibilité, par des études essentiellement expérimentales ; le second sur les processus mis en jeu de lors de l'affinage et de l'homogénéisation du liquide, d'un point de vue à la fois expérimental et numérique.

1.3.1 Etudes sur la fusibilité

La section 1.2.2 offre un bon panorama de l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour caractériser la réactivité d'un mélange vitrifiable. Que ce soit un mélange sodocalcique ou un mélange plus exotique, le but est le même, il s'agit de déterminer, selon un jeu de paramètres défini (composition, granulométrie, montée en température, atmosphère), à quelles températures les réactions se produisent, à quelle vitesse, quels sont les produits de ces réactions et à quelles températures les liquides apparaissent. Les techniques utilisées sont souvent globales, c'est-à-dire que leurs résultats donnent les tendances générales selon lesquelles le matériau réagit, pour le jeu de paramètres défini. On a vu que le matériau peut réagir très différemment en variant la taille des grains par exemple. Pour un mélange vitrifiable de composition donnée, le nombre d'études peut alors être important selon les conditions dans lesquelles la réactivité du mélange a été caractérisée. De plus, c'est sans compter le nombre conséquent de compositions de mélanges vitrifiables à analyser, celles pour le verre plat, celles pour les panneaux photovoltaïques, celles pour les verres de conditionnement nucléaire, celles auxquelles on ajoute un certain nombre d'additifs ou d'affinants, etc. On peut ainsi retrouver quasiment l'ensemble des éléments du tableau périodique dans les différents mélanges étudiés [41], notamment ceux utilisés pour le conditionnement de déchets nucléaires.

Ces études dégagent les tendances générales de fusibilité d'un mélange vitrifiable, dans des conditions expérimentales établies. Elles offrent un bon aperçu de la grande variété des chemins réactionnels possibles pour un mélange lors de la montée en température, la complexité augmentant avec le nombre de constituants présents dans le mélange initial. De plus, à nombre de constituants défini, la proportion de ceux-ci dans le mélange a aussi une influence sur le chemin réactionnel suivi par le système. Ces études souffrent en revanche de l'absence de données sur la réactivité locale de chaque mélange, comment tel grain réagit avec tel autre dès lors qu'ils sont au contact ou à proximité. La façon dont réagissent les constituants entre eux à l'échelle granulaire, et non à l'échelle de l'ensemble du mélange, est justement ce que les techniques globales cherchent à déterminer en faisant varier la composition et la granulométrie des mélanges, d'où le nombre conséquent d'études publiées sur le sujet. P. Hrma note d'ailleurs dès 1985 le besoin d'études expérimentales basées sur la microscopie pour observer la configuration géométrique des constituants et leur évolution à l'échelle granulaire. Il a fallu attendre 2010 pour le voir publier un premier article sur le sujet [3], couplant à la fois des analyses globales de la réactivité à des observations de la microstructure du mélange. S. Pédèche [42] avait utilisé pour la première fois lors de sa thèse en 2002 le MEB environnemental pour observer les réactions dans des mélanges sodiques et sodocalciques.

1.3.2 Etudes sur l'affinage

Le second angle d'étude sur la transformation du mélange vitrifiable en liquide concerne plutôt l'étape d'affinage, que ce soit du point de vue des bulles, de la dissolution du quartz résiduel et de l'homogénéisation du liquide par le brassage. Ces études peuvent être expérimentales ou concerner la modélisation de ces phénomènes. On peut noter que contrairement à la réactivité du mélange vitrifiable, où on souhaiterait déterminer les mécanismes de réaction locaux, le système est ici étudié à plus grande échelle, dans la mesure où la remontée des bulles entraîne des phénomènes de convection. Toutes ces études sont nécessaires afin de mieux comprendre l'élaboration d'un verre homogène, elles abordent chacune un point spécifique lié à l'élaboration du verre. Néanmoins elles souffrent de ne pas connaître l'état dans lequel se trouve le système après avoir réagi, avec toutes ses hétérogénéités spatiales, c'est-à-dire l'état initial de leur modélisation. Il y a encore un manque de

données afin de relier ces deux grands angles d'étude. On peut néanmoins citer quelques études qui se sont concentrées sur la dissolution d'une population de particules de quartz dans un liquide silicaté, aussi bien d'un point de vue expérimental [43] que numérique [13, 44]. La plupart des modèles globaux proposés autour de la transformation d'un mélange vitrifiable en un liquide homogène rendent bien compte des transformations globales dans un four, mais mal de l'homogénéité à petite échelle. On peut d'ailleurs citer une étude de D. Martlew qui tente de modéliser entièrement un four industriel, du mélange vitrifiable jusqu'au verre final [45]. Il décrit les écoulements et les transferts thermiques au sein d'un four, cependant ses résultats restent encore insuffisants pour répondre aux critères de qualité exigés par un verrier.

1.3.3 Nécessité d'un couplage entre la microstructure et la chimie

Dans le cadre de cette thèse, nous porterons un regard attentif sur le couplage entre la chimie et la microstructure du matériau, et ce du début à la fin de la transformation. Dans un premier temps il s'agira de comprendre comment la microstructure peut influencer le chemin réactionnel suivi globalement par le mélange. Dans un second temps, il s'agira de caractériser l'état du mélange après réaction complète, à la fois du point de vue de la chimie, c'est-à-dire quels produits ont été formés, et également d'un point de vue physique en s'intéressant à leur répartition spatiale dans le système. Nous nous intéresserons enfin à l'évolution d'un tel système au cours du temps après les premières réactions, d'un point de vue chimique en suivant son évolution sur un diagramme de phase et d'un point de vue physique par la façon dont le mouvement induit un réarrangement de la répartition spatiale des différents silicates. En suivant chaque étape, nous aurons ainsi une vue globale de la transformation du mélange et nous devrions être en mesure de déterminer l'origine des hétérogénéités et de la différence de qualité observées.

La variété de phénomènes possibles lors de la fusion d'un mélange vitrifiable industriel nous poussera à simplifier le système un maximum, afin d'être capable de relier l'évolution de la microstructure à celle de la chimie du matériau.

1.4 Simplification du problème

La multiplicité des réactions possibles lors de la montée en température, entre les constituants de départ, mais également avec les produits de réaction et les affinants, dans un milieu multiphasique (solide, liquide, gaz) en constante évolution, nécessite d'être abordée pas à pas à l'aide d'un système simplifié.

1.4.1 Etude du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$

Nous avons décidé d'étudier un mélange vitrifiable simplifié du point de vue de la chimie en considérant le mélange binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Le quartz (SiO_2) constitue la matrice du verre et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) son principal fondant. Nous avons retiré de la composition du mélange le calcaire (CaCO_3), principal stabilisateur du réseau silicaté vis-à-vis de l'eau, le sulfate de sodium (Na_2SO_4), qui contribue à affiner le verre, et l'ensemble des éléments qui sont ajoutés pour modifier les propriétés du verre (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , MgO , etc.). Nous limitons ainsi le nombre de réactions possibles entre les constituants et les différents produits intermédiaires susceptibles de se former. Nous chercherons à décrire, selon différents paramètres tels que la granulométrie, l'atmosphère environnante et la montée en température, l'ensemble des chemins réactionnels possibles

entre les deux constituants. Nous ne ferons en revanche pas varier la proportion de SiO_2 ou de Na_2CO_3 dans le mélange.

Nous nous limiterons à l'étude du mélange $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Cela correspond à la composition d'un verre sodocalcique classique (64%_{wt} de SiO_2 , 18%_{wt} de CaCO_3 et 16%_{wt} de Na_2CO_3), duquel on aurait retiré la proportion de calcaire et ajouté l'équivalent en carbonate de sodium.

Cette simplification du point de vue de la chimie entraîne en revanche un ensemble de précautions à respecter d'un point de vue expérimental. Il faut limiter au maximum les sources d'altération possibles, c'est-à-dire que toutes les manipulations doivent se faire sans eau (découpe et polissage des échantillons notamment) et l'ensemble des mélanges doit être conservé à l'abri de l'humidité de l'air.

1.4.2 Granulométrie

Nous savons l'influence que peut avoir la granulométrie sur la qualité du verre formé. Afin de déterminer la contribution que chaque taille de grains apporte à la transformation du mélange vitrifiable, nous avons décidé de préparer l'ensemble des mélanges vitrifiables selon des tranches granulométriques précises. De plus, contrairement aux études généralement publiées sur le sujet, dans lesquelles les grains dépassent rarement une centaine de microns de diamètre, nous avons préparé les mélanges pour des tailles de grains se rapprochant un peu plus des distributions de mélanges industriels, avec des grains allant de 100 à 500 μm . Nous couvrons ainsi une bonne partie de la distribution de taille des compositions industrielles pour ces deux matières premières. On peut noter que dans le cas du calcaire les grains peuvent faire jusqu'à quelques millimètres de diamètre.

Le quartz a été tamisé selon deux tranches : {100-160 μm } et {200-250 μm }. Celles-ci correspondent plus ou moins à la taille moyenne des grains de quartz utilisés dans les fours verriers. Le carbonate de sodium a quant à lui été tamisé selon trois tranches granulométriques : {100-160 μm }, {200-250 μm } et {400-500 μm }. Celles-ci se situent également autour de la taille moyenne des grains de Na_2CO_3 utilisés en usine, cependant la distribution de taille est beaucoup plus large dans le cas de Na_2CO_3 que de SiO_2 , avec des grains pouvant aller jusqu'à un ou deux millimètres de diamètre.

Tamiser les matières premières dans des tranches précises nous permet également de relier les résultats à ce que nous enseigne l'étude des milieux granulaires, à la fois sur la densité et la répartition spatiale des grains [9], ainsi que sur les propriétés de contacts entre grains selon leur granulométrie [10, 11].

1.4.3 Histoire thermique

Lors de l'enfournement des matières premières dans un four industriel, il n'y a aucun contrôle sur la montée en température du mélange vitrifiable. Celle-ci est d'ailleurs très différente selon qu'on s'intéresse au coeur du mélange ou à sa périphérie. La montée en température sera extrêmement rapide à la périphérie du mélange vitrifiable, tandis qu'à mesure qu'on se rapproche du coeur du mélange la montée sera plus lente, le milieu granulaire jouant le rôle de bouclier thermique. La variété d'histoires thermiques dans un tas de composition ouvre la possibilité de multiples chemins réactionnels à différents endroits du mélange vitrifiable. Nous verrons en effet dans la partie 1.5.2 que la vitesse des réactions entre SiO_2 et Na_2CO_3 dépend de la température, et donc de la montée en température.

Nous avons donc choisi d'étudier des mélanges de 1 cm^3 maximum. Il ne devrait pas y avoir de problème de transfert thermique pour de tels volumes, ils devraient être ainsi à peu près homogènes

en température lors de la transformation.

Nous avons également décidé d'étudier la réactivité du mélange 3SiO₂ - Na₂CO₃ selon des histoires thermiques modèles. Celles-ci ne correspondent à aucune montée en température réaliste qui pourrait se produire dans un four industriel. Néanmoins elles permettront de mieux appréhender l'ensemble des phénomènes qui peuvent se produire selon qu'on se trouve au coeur du mélange ou en bordure.

1.4.4 Fusion statique

L'enfournement des matières premières se fait traditionnellement sur le bain liquide. Le système subit de plus les mouvements de convection naturels du bain liquide dans le four. Nous avons décidé de nous affranchir de ces deux paramètres en faisant des fusions statiques en creuset.

Les mélanges de quelques grammes sont placés dans des creusets en alumine, qui sont par la suite introduits dans une enceinte chauffée électriquement. Il n'y a ainsi aucune interaction entre les matières premières et le liquide silicaté précédemment formé, ni de phénomènes de convection naturelle pouvant brasser le mélange. Nous limitons ainsi le nombre d'interactions possibles et nous rendons plus facile la lecture des phénomènes observés. Nous gardons en tête que nous cherchons à identifier les mécanismes *élémentaires*, qu'ils soient physiques ou chimiques, liés à la transformation complète d'un mélange vitrifiable en liquide.

Nous avons également décidé de ne pas ajouter d'affinants à la composition du mélange. Nous aurons donc accès à l'état du système avant l'affinage, à la fois du point de vue de la chimie et de la microstructure. Nous pourrons ainsi relier les deux grands angles d'étude sur la transformation du mélange vitrifiable, en caractérisant l'état initial du mélange avant affinage.

1.5 Etat de l'art du système SiO₂-Na₂CO₃

Nous nous intéresserons dans cette partie aux études qui ont été réalisées sur la réactivité du mélange binaire SiO₂-Na₂CO₃ et l'ensemble des données susceptibles d'éclairer ce travail sur la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la transformation de ce mélange en verre.

1.5.1 Diagramme de phase SiO₂-Na₂O

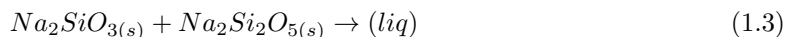
Le diagramme de phase SiO₂-Na₂O représente l'état à *l'équilibre thermodynamique* du système SiO₂-Na₂O (voir FIG. 1.5).

Pour un mélange 3SiO₂ - Na₂O, on voit que pour une température inférieure à 780°C, le mélange à l'équilibre thermodynamique se compose du cristal Na₂Si₂O₅ (disilicate de sodium) et de quartz SiO₂. Pour des mélanges plus riches en Na₂O, le mélange peut également être composé du cristal Na₂SiO₃ (métasilicate de sodium), voire du cristal Na₄SiO₄ (orthosilicate de sodium) pour des mélanges où la proportion de Na₂O est supérieure à celle de SiO₂.

A 780°C, on voit qu'un premier liquide eutectique Na₂Si₂O₅ - SiO₂ se forme, avec une composition égale à 75%_{wt} de SiO₂.

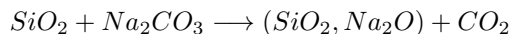


A 830°C, un second liquide eutectique issu de la réaction entre Na₂SiO₃ et Na₂Si₂O₅ peut être formé, avec une composition environ égale à 63%_{wt} de SiO₂.



A 900°C, la composition du liquide peut varier entre 60 et 77%_{wt} de SiO₂. A mesure que la température augmente, le liquide peut s'enrichir en SiO₂ (respectivement Na₂O) pour les mélanges encore plus riches en SiO₂ (en Na₂O).

On peut noter qu'il ne s'agit pas du diagramme de phase SiO₂-Na₂CO₃. Au début de la transformation, le mélange SiO₂-Na₂CO₃ ne se trouve pas sur le diagramme de phase SiO₂-Na₂O, c'est la réaction entre les deux constituants qui lui permet de rentrer progressivement dedans.



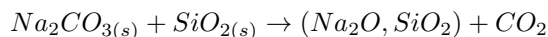
A basse température, la lecture de ce diagramme est compliquée dans la mesure où on ne sait pas s'il reste du Na₂CO₃, quels silicates sont formés et en quelles proportions. C'est de la réactivité du mélange SiO₂-Na₂CO₃ que va dépendre la façon dont le mélange rentre dans le diagramme de phase Na₂O-SiO₂.

Nous verrons de plus les limites de ce diagramme autour de la compétition entre cinétique et équilibre thermodynamique. Nous verrons que le système est hors d'équilibre lors de la transformation et que le diagramme de phase indique plutôt les produits *susceptibles* d'être formés, et non pas comment le mélange SiO₂-Na₂CO₃ réagit.

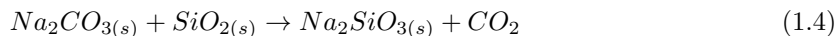
1.5.2 Réactivité du mélange SiO₂-Na₂CO₃

Initialement, le mélange est composé de grains de taille comprise entre une dizaine de microns à quelques millimètres de diamètre. C'est la réaction du carbonate de sodium avec le quartz qui va produire des silicates.

A partir de 400°C [24], Na₂CO₃ et SiO₂ réagissent ensemble pour former un silicate (potentiellement cristallin ou liquide) :



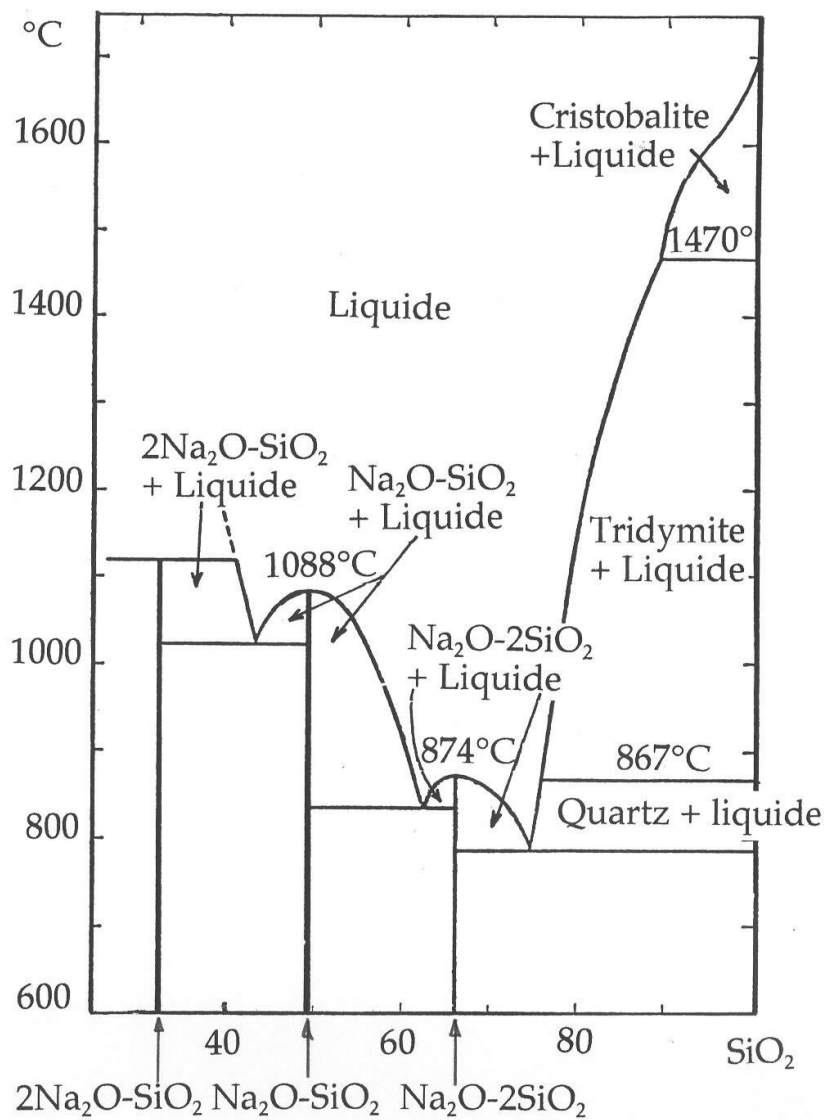
Selon différentes études [47, 37, 38, 48], cette réaction produit le cristal Na₂SiO₃ (métasilicate de sodium, que l'on notera parfois NS par la suite), dont la température de fusion est d'environ 1080°C.



La vitesse de cette réaction dépend de la granulométrie des espèces, elle est plus rapide pour de petits grains de quartz et de Na₂CO₃ [32, 31], et à mesure que la température augmente [30, 31]. Pour le mélange 3SiO₂-Na₂CO₃ par exemple, la décomposition complète de Na₂CO₃ intervient après 35 heures à 650°C, 15 heures à 700°C, un peu plus de 6 heures à 750°C et moins d'une heure au-dessus de 800°C, pour des mélanges de poudres de taille comprise entre 70 et 85 μm [31].

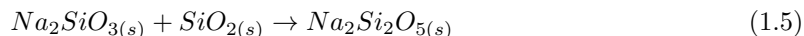
La décomposition complète de Na₂CO₃ en silicates est plus longue à mesure que la composition du mélange est riche en Na₂CO₃ [37, 30]. Pour des mélanges *x*SiO₂-Na₂CO₃, à 750°C par exemple, la décomposition de Na₂CO₃ est complète après 9 heures pour *x* = 1, après 8 heures et demie pour *x* = 2 et un peu plus de 6 heures pour *x* = 3 ou *x* = 4, pour des poudres de taille comprise entre 70 et 85 μm.

En 1979, R. Ott [49] a essayé de poser les bases d'un modèle cinétique de cette réaction en phase solide (modèle de Ginstling-Brounstein), tandis que A. Jones s'est interrogé sur sa géométrie [37].

FIGURE 1.5 – Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ établi en 1930 par F.C. Kracek [46].

A. Hedvall [50] indique par ailleurs que la transformation allotropique du quartz α en quartz β à 550°C augmente la réactivité du mélange.

Le cristal Na_2SiO_3 peut réagir s'il est en contact avec SiO_2 pour former le cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (disilicate de sodium, que l'on notera parfois NS_2 par la suite) [47], dont la température de fusion est de 874°C.



M.D. Dolan [36] a toutefois montré que la cinétique de réaction est inférieure à celle de formation du cristal Na_2SiO_3 et que le produit majoritaire de la décomposition de Na_2CO_3 en silicates est le cristal Na_2SiO_3 .

Si des silicates de sodium sont formés avant 860°C, comme le montre le diagramme de phase (voir FIG. 1.5) les premiers liquides issus des eutectiques entre Na_2SiO_3 - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - SiO_2 peuvent se former.

A 860°C, Na_2CO_3 atteint sa température de fusion et réagit alors sous sa forme liquide avec le quartz. D'après Y. Cho [51], la viscosité de $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(liq)}$ est égale à 4.10^{-3} Pa.s à 870°C, c'est donc un liquide fluide. On peut se demander quelle est la nature des produits de la réaction de Na_2CO_3 à l'état liquide avec le quartz, si ceux-ci sont liquides ou cristallins.

P. Hrma [47] précise par ailleurs que le cristal Na_4SiO_4 (orthosilicate de sodium) n'a jamais été observé lors de ses expériences et celles de M. Cable [52], contrairement à ce que suggèrent le diagramme de phase de F.C. Kracek [46] et les études de P. Niggli en 1914 [53]. Il ajoute cependant que si ce cristal reste un mystère, pour des grains grossiers de silice ou dans des conditions de préparation très longues, il doit être possible de le former.

Les études de F.W. Wilburn [31] et de L.F. Oldfield [32] montrent que selon la granulométrie de Na_2CO_3 , et surtout de SiO_2 , certaines de ces réactions sont privilégiées. Dans le cas d'un mélange avec 15%_{wt} de Na_2O , pour des grains de Na_2CO_3 dont le diamètre est inférieur à 50 μm et pour des grains de quartz dont le diamètre est également inférieur à 50 μm , Na_2CO_3 réagit totalement sous sa forme solide pour former les deux liquides eutectiques à 780°C et 830°C. Dès que les grains sont plus grossiers, une partie du carbonate de sodium réagit sous sa forme liquide à 860°C. Pour des grains de diamètre supérieur à 125 μm , la formation des liquides eutectiques semble négligeable en analyse thermique différentielle (ATD), quasiment l'ensemble de Na_2CO_3 fond et réagit sous sa forme liquide avec les grains de quartz. Pour des grains de quartz de taille inférieure à 50 μm , tant que les grains de Na_2CO_3 n'ont pas une taille supérieure à 100 μm , on ne forme que les deux liquides eutectiques. Même pour des grains de Na_2CO_3 de taille comprise entre 125 et 420 μm , le système forme le premier liquide eutectique à 780°C avant de réagir majoritairement lors de la fusion de Na_2CO_3 . Ces chemins réactionnels correspondent à une montée en température de 10 K.min⁻¹.

On observe également que certaines réactions sont privilégiées selon la composition du mélange [32]. Pour des grains de taille comprise entre 80 et 100 μm , quand la composition de Na_2O n'excède pas 10%_{wt}, on observe la formation des deux liquides eutectiques. Dès lors qu'elle est supérieure, les résultats d'analyse thermique différentielle sont moins clairs. La gamme de températures resserrée dans laquelle se passe la plupart des réactions fait qu'il est difficile d'attribuer la contribution de chacune.

Dans le cadre de ce travail, nous nous attacherons à décrire une cinétique de réaction globale dépendant aussi bien de la température, de la taille des grains et de l'atmosphère environnante. Nous utiliserons des tailles de grains variant entre 100 à 500 μm , plus proches de celles utilisées dans les fours industriels. La minéralogie de cette réaction sera également étudiée. De plus, des observations de la microstructure du mélange nous permettront de comprendre localement comment les grains

réagissent ensemble et éclaireront ainsi par leur aspect local les résultats obtenus par des techniques plus globales.

1.5.3 Energie d'activation

En 1955, T. Moriya et T. Sakaino [40] déterminent une énergie d'activation de 543 kJ.mol^{-1} pour la réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 à l'état solide. En 1962, R. Harrington, J. Hutching et J. Sherman calculent une énergie de 232 kJ.mol^{-1} à partir de leurs mesures [54]. En 1986, A. Nandi et J. Mukerji mesurent une énergie égale à 443 kJ.mol^{-1} [33].

Plus récemment, en 2001, J.W. Kim, Y.D. Lee et H.G. Lee déterminent une énergie d'activation de 426 kJ.mol^{-1} pour la décomposition de Na_2CO_3 en présence de SiO_2 [55].

Enfin, en 2007, M. Dolan détermine une énergie d'activation égale à 162 kJ.mol^{-1} à 800°C [36].

L'ordre de grandeur de ces énergies est la même, quelques centaines de kJ.mol^{-1} , cependant elles peuvent varier du simple [36] au quadruple [40] selon les études. L'énergie d'activation la plus fréquemment retrouvée est d'environ 450 kJ.mol^{-1} . Nous apporterons un regard détaillé sur ces données au cours de ce travail, afin de rationaliser ces différences.

1.5.4 Viscosité des liquides

Dès lors que l'ensemble de Na_2CO_3 a réagi avec SiO_2 et perdu son CO_2 , le mélange binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ se trouve alors sous sa forme $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, c'est-à-dire sur le diagramme de phase (voir FIG. 1.5).

A partir de 780°C , les premiers liquides peuvent être formés. A 900°C , les compositions de liquide peuvent varier entre 60 et $77\%_{wt}$ de SiO_2 (voir FIG. 1.6). Selon la concentration de SiO_2 dans le liquide la viscosité peut varier. Elle augmente à mesure que le liquide est riche en SiO_2 [56]. A 900°C , la viscosité du liquide varie entre 10^2 et 10^4 Pa.s ($1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ Poise}$).

La température a également une influence sur la viscosité. Elle diminue environ d'un ordre de grandeur tous les 100°C . A 1400°C , pour un verre ayant une concentration de $75\%_{wt}$ de SiO_2 (et le complément en Na_2O), la viscosité est égale à environ 10 Pa.s , c'est-à-dire une viscosité légèrement supérieure à celle du miel.

On peut noter que si les liquides formés sont hétérogènes chimiquement, les viscosités seront également hétérogènes. Entre $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(liq)}$ et les silicates amorphes produits, la gamme de viscosité des liquides présents dans le mélange est même très étendue.

1.5.5 Diffusion de SiO_2 dans un liquide silicaté

M. Cable et D. Martlew [21] montrent en 1971 que la corrosion de la silice par $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(liq)}$ décroît rapidement à mesure que les silicates produits s'enrichissent en SiO_2 . Après 5 minutes à 1210°C par exemple, le rayon d'un cylindre de silice de 6 millimètres de diamètre diminue d'environ 1,2 mm dans un liquide contenant $13\%_{wt}$ de SiO_2 et d'environ $400 \mu\text{m}$ dans un liquide contenant $31\%_{wt}$ de SiO_2 .

K.G. Kreiger et A.R. Cooper [43] calculent en 1967 un coefficient de diffusion effectif de la silice dans un liquide de composition $\{60\%_{wt} \text{ SiO}_2; 40\%_{wt} \text{ Na}_2\text{O}\}$ égal à $4,4.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 950°C . Ils indiquent par ailleurs que la dissolution du quartz est plus rapide qu'un processus uniquement contrôlé par la diffusion, ils assument donc des mouvements de convection qui contribuent au transport de la silice.

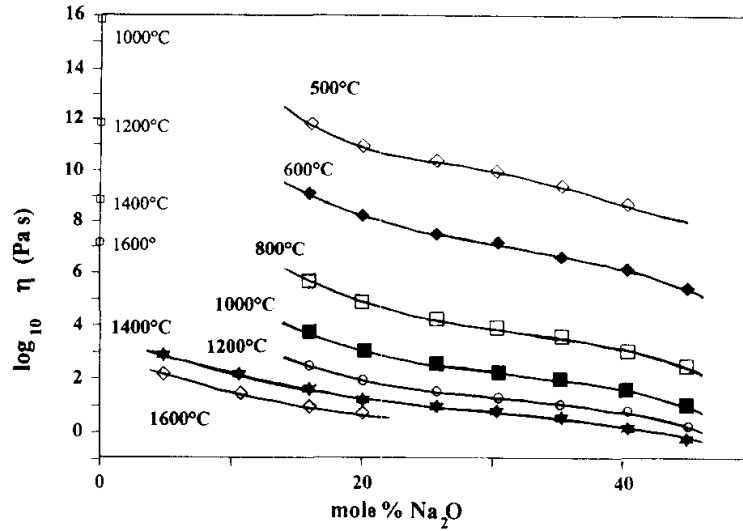


FIGURE 1.6 – Viscosité de silicates sodiques à différentes températures et selon différentes compositions [57]. Plus le liquide est riche en SiO_2 plus la viscosité est élevée. On perd également un ordre de grandeur à chaque fois que la température augmente de 100°C . x_{Si} correspond à la concentration massique du silicate en SiO_2 .

J. Hlavac et H. Nademlynska confirment en 1969 un coefficient de diffusion effectif du quartz de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-8} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, dans un liquide binaire de composition $\{66\%_{wt} \text{SiO}_2 ; 34\%_{wt} \text{Na}_2\text{O}\}$ et pour une gamme de températures comprises entre 900 et 1200°C [58].

En 1980, H.J. Barklage-Hilgefort et G.H. Frischat [59] calculent un coefficient de diffusion effectif compris entre 10^{-8} et 10^{-6} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ dans un liquide binaire de composition $\{75\%_{wt} \text{SiO}_2, 25\%_{wt} \text{Na}_2\text{O}\}$ et dans une gamme de températures comprises entre 1200 et 1500°C . Soit une longueur de diffusion environ égale à $200 \mu\text{m}$ après 1 heure.

En 1984, M. Cable et D. Martlew [52] proposent un modèle de coefficient de diffusion effectif de la silice dans un liquide silicaté sous la forme :

$$D(x_{Si}, T) = 3,3 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{x_{Si}}{10}} e^{-\frac{1,7 \cdot 10^4}{T}} \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$$

où x_{Si} correspond à la composition massique du liquide en SiO_2 et T à la température du liquide en degrés Kelvin.

Une autre façon de considérer le coefficient de diffusion de SiO_2 (formateur du réseau) est de le relier à la viscosité, par exemple grâce à la relation de Stokes-Einstein, aussi appelée équation d'Eyring :

$$D\eta = \frac{kT}{\lambda}$$

où λ est égal à $2R$ dans le cas de la diffusion de SiO_2 [60, 61].

Il s'agit d'un coefficient de diffusion microscopique, il peut être différent du coefficient de diffusion effectif. A 900°C , pour des grains de quartz de rayon égal à $100 \mu\text{m}$ et dans un liquide de composition

égale à 75%_{wt} de SiO₂, il est environ égal à 10⁻¹⁵ cm².s⁻¹. Soit une longueur de diffusion de SiO₂ dans le liquide environ égale à 2.10⁻² μm après 1 heure.

1.6 Introduction du travail accompli

On a vu que la taille des grains a une influence sur la qualité du verre produit, ainsi que sur les vitesses des différentes réactions lors de la montée en température. On sait par ailleurs que la taille des grains a une influence sur leur répartition dans le mélange granulaire [9]. De même, plus les grains sont petits, plus le nombre de contacts entre les grains est important [10, 11], favorisant ainsi les réactions entre espèces (Na₂CO₃ avec SiO₂ ou CaCO₃). Peut-on alors simplement expliquer la différence de qualité du verre formé par des réactions chimiques qui seraient favorisées dans le cas de grains plus petits ? La mise en mouvement du système par la remontée des bulles à la surface et la réorganisation possible des grains rendent cette lecture moins évidente. On peut imaginer que certains produits ou réactifs se dissolvent plus lentement que d'autres dans le liquide et qu'il vaudrait mieux qu'ils soient simplement répartis de la façon la plus homogène possible dès le départ. On peut également imaginer que selon la taille des grains, le mélange n'est pas brassé aussi efficacement. Une étude détaillée de l'ensemble des étapes de la transformation du mélange, depuis les premières réactions jusqu'à la mise en mouvement du système par les bulles, est alors nécessaire pour répondre à cette question générale. Cette étude devra répondre à la nécessité d'une attention couplée entre la chimie et la microstructure afin de comprendre les mécanismes locaux déterminant à la transformation générale.

Dans le chapitre 2, nous détaillerons l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées voire développées au cours de cette thèse afin de répondre à cette problématique. C'est grâce à l'apport de chacune de ces techniques que la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la transformation du mélange vitrifiable a pu être facilitée. Nous verrons que certaines de ces méthodes contribuent à obtenir une donnée locale sur la microstructure tandis que d'autres apportent une information dans l'ensemble du volume du mélange.

Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons aux réactions entre SiO₂ et Na₂CO₃ quand ces deux matériaux sont encore à l'état granulaire. Nous nous interrogerons sur la lecture des chemins expérimentaux observés par analyse thermique différentielle (ATD) dans la littérature. Il s'agit de mesures effectuées dans le volume du mélange vitrifiable. Cependant, est-ce qu'un chemin réactionnel déterminé expérimentalement est la somme de chemins réactionnels locaux qui peuvent être très différents ? L'observation de la microstructure du mélange en cours de réaction nous éclairera sur la façon locale dont les grains réagissent entre eux. De plus, la cinétique de réaction sera décrite dans différentes conditions expérimentales et elle sera accompagnée d'une étude de la minéralogie des produits de la réaction. Un modèle cinétique global sera proposé afin de rendre compte des différences observées.

Le chapitre 4 abordera la question de la fusion de Na₂CO₃ et de son écoulement réactif dans le milieu granulaire. Est-ce que son écoulement est différent selon la granulométrie des matières premières ? Est-ce que selon la façon dont il s'écoule la proportion de quartz attaquée est différente ? Nous nous intéresserons à la proportion des différentes phases cristallines et amorphe après fusion de Na₂CO₃. Nous verrons l'influence de la granulométrie de SiO₂ et de Na₂CO₃ sur cette réaction par voie liquide. Des observations de la répartition spatiale des silicates après écoulement de Na₂CO₃ compléteront ces résultats et apporteront un élément de réponse sur les différences constatées.

Une fois que l'ensemble de Na₂CO₃ a réagi avec SiO₂, l'état du système peut être lu et suivi sur le diagramme de phase Na₂O-SiO₂. Ce sera l'objet du chapitre 5. Nous nous demanderons comment

l'entrée sur le diagramme de phase se fait selon les différents paramètres identifiés (granulométrie, atmosphère, montée en température). Quelle influence ont-ils sur la nature des silicates formés et la composition des premiers liquides ? Est-ce l'entrée sur le diagramme de phase qui est différente ou bien son évolution par la suite ? On peut en effet se demander comment le système va évoluer au cours du temps et de la montée en température le long du diagramme. La mise en place d'un protocole expérimental capable de déterminer la composition locale des liquides nous permettra de répondre à ces questions. Les données sur la répartition spatiale des silicates collectées dans les deux chapitres précédents seront précieuses pour expliquer les résultats obtenus dans ce chapitre, particulièrement axé sur l'évolution chimique du mélange.

Le chapitre 6 abordera la question des mouvements relatifs des différentes phases dans le mélange. Une fois que la proportion de liquide est suffisante pour refermer les pores, la remontée des bulles à la surface entraîne du mouvement dans le système. On peut s'interroger sur l'efficacité de ce brassage. Quel rôle a-t-il dans la transformation du mélange ? Est-ce qu'il est plus ou moins efficace selon la taille des grains ? Nous mettrons en avant l'influence de la granulométrie des matières premières et du temps sur la taille des bulles piégées dans le liquide. Nous verrons également le rôle du mouvement provoqué par la remontée des bulles sur la répartition spatiale des silicates. L'étude détaillée des étapes précédentes permettra de mieux appréhender les résultats obtenus dans ce chapitre.

Nous verrons dans le chapitre 7 la façon dont on peut appliquer l'ensemble de ces résultats à un four industriel et quels éléments de réponse ils apportent aux problèmes généralement rencontrés par un verrier pour élaborer un verre homogène.

Nous essaierons enfin de dresser une vue d'ensemble de la transformation d'un mélange vitrifiable en liquide grâce à l'éclairage de ce travail sur la façon dont chacune des étapes de la transformation influence la suivante.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Sommaire

2.1	Préparation des échantillons	30
2.1.1	Pour l'analyse par Diffraction des Rayons-X	30
2.1.2	Pour l'analyse par spectroscopie Raman	30
2.1.3	Pour la Microscopie Electronique à Balayage	30
2.2	Cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2	31
2.3	Quantification des phases par Diffraction des Rayons-X	32
2.3.1	Quantification des proportions relatives des phases cristallines	33
2.3.2	Quantification de la phase amorphe par étalon externe	34
2.4	Analyse statistique des compositions de liquide	34
2.4.1	Mesure locale par EDS	34
2.4.2	Correction et déconvolution d'un spectre Raman	35
2.4.3	Composition locale obtenue par spectroscopie Raman	35
2.4.4	Calcul des proportions absolues des différentes phases	36
2.4.5	Analyse statistique des compositions de liquide	39
2.5	Traitement d'images prises par Microscopie Electronique à Balayage	39
2.5.1	Traitement des bulles	40
2.5.2	Séparation des grains de quartz du silicate amorphe	42
2.5.3	Reconstruction des coupes de creusets	42
2.5.4	Passage du 2D au 3D	42
2.6	Nomenclature des expériences	45

Nous abordons dans ce chapitre l'ensemble des techniques expérimentales développées au cours de cette thèse. L'ensemble de ces techniques est nécessaire afin d'avoir une vue d'ensemble de la transformation du mélange vitrifiable.

2.1 Préparation des échantillons

Le sable de Roncevaux et du carbonate de sodium Novacarb constituent les matières premières utilisées pour réaliser les fusions. Elles sont conservées dans une étuve à 110°C pour éviter qu'elles s'hydratent. On peut noter que les grains de carbonate de sodium Novacarb sont poreux. Des mélanges de 5 grammes (3,2 grammes de sable et 1,8 grammes de Na_2CO_3) sont placés dans des creusets cylindriques en alumine de 1,5 centimètres de diamètre. Dans le cas de grains de tailles différentes, ceux de quartz ont été préalablement mouillés de deux à trois gouttes d'éthanol avant d'incorporer les grains de Na_2CO_3 . Cela permet d'obtenir des mélanges granulaires homogènes. Les fusions sont réalisées dans un four électrique chauffé par des électrodes de chaque côté de l'enceinte. Le volume de l'enceinte est environ égal à 10^4 cm^3 . Une fois atteint la température de consigne, les échantillons sont sortis aussitôt du four à la fin du temps de séjour fixé et refroidis à température ambiante.

2.1.1 Pour l'analyse par Diffraction des Rayons-X

Une fois sortis du four, les mélanges sont broyés mécaniquement par l'action de billes d'agate et tamisés jusqu'à obtenir une poudre inférieure à $45 \mu\text{m}$. Cette poudre est ensuite analysée par Diffraction des Rayons-X. Toutes les analyses ont été effectuées en l'espace de 48 heures, selon les mêmes conditions expérimentales et avec le même porte-échantillon. Les mélanges ont été préparés et broyés une semaine avant les analyses, en prenant soin de les conserver sous vide entre deux manipulations. Ces échantillons sont très sensibles à l'eau et à l'humidité dans l'atmosphère (voir FIG. 2.1).

2.1.2 Pour l'analyse par spectroscopie Raman

Après la sortie du four, les mélanges sont ensuite cassés en petits bouts de quelques millimètres de diamètre, à l'aide d'un marteau. Ces petits bouts sont étalés dans un moule cylindrique avant d'être enrésinés et polis à l'aide d'un lubrifiant sans eau. Cela permet d'éviter tout contact des silicates de sodium avec l'eau. La conservation des échantillons est assurée dans une cloche sous vide afin de limiter l'altération de la surface polie par l'humidité.

La préparation d'un échantillon pour être analysé au spectromètre Raman prend 2 jours.

2.1.3 Pour la Microscopie Electronique à Balayage

Une fois descendu en température, les échantillons sont enrésinés de façon à ce que le matériau ne casse pas lors de la découpe. Celle-ci est verticale et réalisée à l'aide d'une scie diamantée, qui est malheureusement refroidie à l'eau. Dans la mesure où l'humidité de l'atmosphère est déjà un facteur suffisant pour altérer les échantillons (voir FIG. 2.1), il semble évident qu'une telle découpe à l'eau affecte les silicates, et notamment les plus riches en sodium. Nous abrasons donc systématiquement la surface découpée d'un à deux millimètres, avec un lubrifiant sans eau, de façon à libérer une partie du mélange qui n'a pas été en contact avec l'eau. Cette méthode présente le désavantage d'être

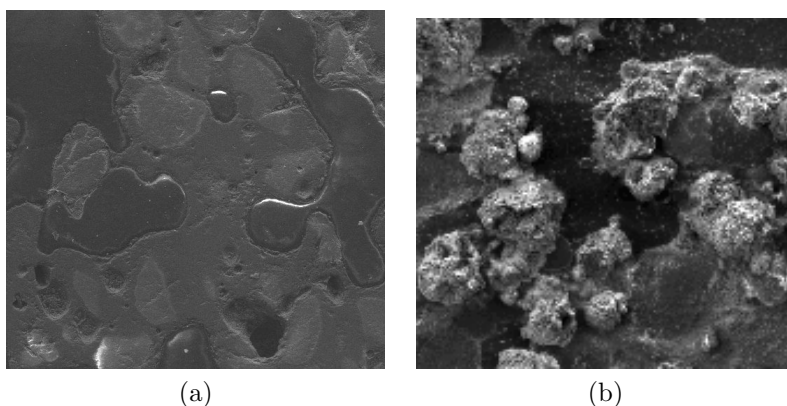


FIGURE 2.1 – Fig. (a) : Coupe polie d'un mélange 3SiO_2 - Na_2CO_3 porté à 900°C observée au MEB (électrons secondaires). On distingue quelques grains de quartz (en gris clair) dans le liquide (gris intermédiaire). Fig. (b) : Le même échantillon, après avoir été laissé quelques jours sur le bureau. On voit la formation de Na_2CO_3 à la surface (en blanc), due à l'humidité dans l'atmosphère. Les images représentent environ 1 mm^2 chacune et ont été prises à des endroits différents du mélange.

agressive vis-à-vis des structures les plus fragiles, notamment les silicates de sodium cristallins. Les mélanges sont ensuite enrésinés à nouveau, pour combler les bulles et améliorer ainsi la qualité des images MEB (voir FIG. 2.2).

Pour les observations expérimentales sur la répartition spatiale des silicates, les mélanges n'ont pas été découpés, ils ont été cassés en petits bouts et enrésinés de façon à ce qu'ils ne soient jamais en contact avec de l'eau (FIG. 3.6, FIG. 4.2, FIG. 4.5, FIG. 4.8 et FIG. 4.9). Deux creusets ont été découpés avec une scie diamantée refroidie avec un lubrifiant sans eau, il s'agit de ceux que l'on voit sur les figures FIG. 6.13 (a) et FIG. 6.14 (a).

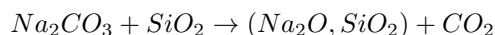
Les échantillons sont enfin polis à la pâte de diamant avec un lubrifiant sans eau, de façon à obtenir une surface lisse à $1\ \mu\text{m}$ près, prête à être observée au MEB. Pour obtenir une bonne qualité d'image, l'échantillon est métallisé avec une couche de 2 nm de platine.

La préparation d'une surface polie et prête à être observée au MEB prend généralement 3 à 4 jours.

2.2 Cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2

Cette partie concerne les résultats obtenus dans le chapitre 3.

La cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 a été déterminée par analyse thermogravimétrique. Une analyse thermogravimétrique consiste à peser la masse d'un échantillon le long d'une montée en température ou d'un palier isotherme. L'intérêt d'utiliser une telle technique dans notre cas est qu'elle nous renseigne sur la réactivité du matériau. La réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 dégage du CO_2 .



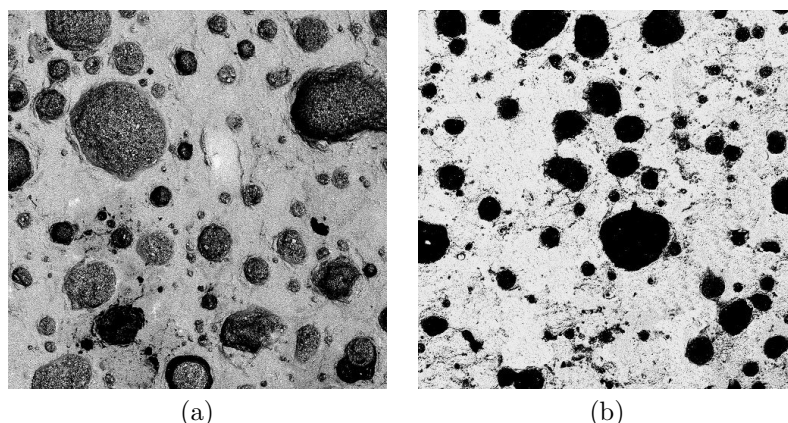


FIGURE 2.2 – Coupe polie d’un mélange $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ porté à 900°C observée au MEB (électrons rétrodiffusés). Fig. (a) : Pas de deuxième enrésinage après la découpe. Les bulles apparaissent en gris moucheté à l’image. Fig. (b) : Enrésinage après découpe du mélange. Les bulles sont comblées de résine, le contraste de l’image est bien meilleur.

Peser le mélange nous renseigne sur la perte de masse du mélange, et plus exactement la perte de CO_2 . Nous utiliserons principalement cette technique *pour des paliers isothermes*, nous serons ainsi capable de définir la perte de masse au cours du temps pour différentes températures. Il est donc possible de définir une vitesse de réaction $v_T(t)$ à la température T sous la forme de la dérivée de la perte de masse selon le temps :

$$v_T(t) = - \left(\frac{dm}{dt}(t) \right)_T$$

Nous associerons cette vitesse de perte de masse à une vitesse de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 .

Nous avons utilisé deux appareils différents pour réaliser ces mesures. Le premier (Netzsch STA 449C) a l’intérêt d’être équipé d’une balance électronique très précise. Il ne fonctionne cependant que sous balayage de N_2 . Nous l’avons utilisé pour mesurer la réactivité des mélanges sous flux de N_2 (voir TABLE 3.1 et FIG. 3.1). Le second (Netzsch STA 409C/CD) présente l’intérêt de fonctionner selon différents balayages, il est en effet équipé de différentes bouteilles de gaz. Il est en revanche équipé d’une balance mécanique dont la précision est moins bonne. Nous l’avons utilisé pour mesurer la réactivité des mélanges sous balayage de N_2 et de CO_2 (FIG. 3.3 et 3.4 (b)). On voit que la précision des mesures est moins bonne que celles effectuées avec une balance électronique.

Le poids des échantillons est différent selon les deux appareils, le premier nécessite 300 mg de mélange tandis que le second en nécessite 1,4 grammes. Les creusets utilisés sont identiques. Il s’agit de petits creusets en alumine de 5 mm de diamètre.

2.3 Quantification des phases par Diffraction des Rayons-X

Cette partie concerne les résultats obtenus dans les chapitres 3, 4 et 5. Ces mesures ont été réalisées à Saint-Gobain Recherche, par Andrea GIOIA, ingénieur de recherche et docteur de l’Uni-

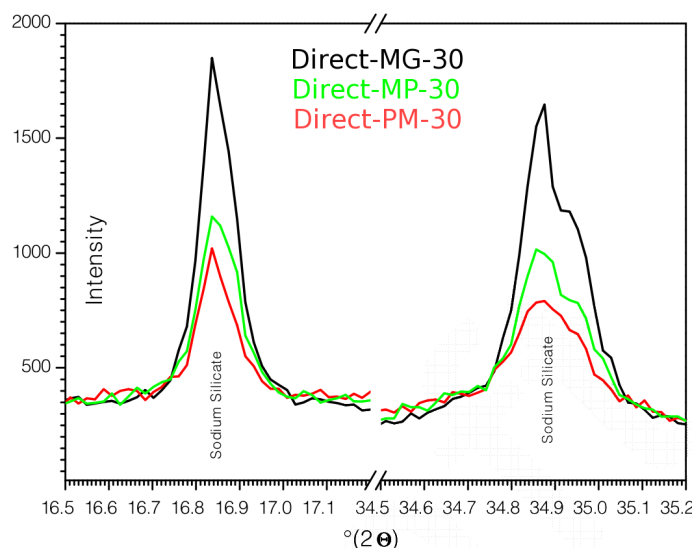


FIGURE 2.3 – Pics de diffraction du métasilicate de sodium Na_2SiO_3 obtenus sur 3 mélanges différents. On voit que l'intensité des pics de diffraction est différente selon les trois mélanges (voir section 2.6 pour la nomenclature des mélanges).

versité de Montpellier II en 2009 [62]. Nous n'avons pas été l'opérateur lors de l'acquisition des spectres de diffraction ni lors du traitement de ceux-ci par affinement Rietveld.

2.3.1 Quantification des proportions relatives des phases cristallines

Soumis à un faisceau incident, chaque cristal renvoie la lumière selon une orientation propre à sa maille cristalline. L'acquisition d'un tel spectre de diffraction pour différents angles d'incidence permet ainsi de remonter à la structure de la maille cristalline. De plus, l'intensité des pics de diffraction du cristal i est proportionnelle au nombre de mailles cristallines i qui ont renvoyé le faisceau incident, à un facteur d'échelle près correspondant au coefficient d'absorption de la maille cristalline i et de l'équipement utilisé (voir FIG. 2.3).

Si l'on connaît la structure de chaque maille cristalline pouvant être présente dans le mélange, l'affinement par méthode Rietveld [63, 64], réalisé ici avec le logiciel *Fullprof*, permet de calculer à partir d'un spectre de diffraction expérimentale la proportion relative du nombre de mailles cristallines i pour chaque cristal i .

La TABLE 2.1 représente l'ensemble des paramètres de mailles utilisés pour l'affinement Rietveld, ils sont extraits de la base de données ICDD [65]. Le cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ possède plusieurs orientations de mailles cristallines selon les conditions de température et de pression. Il s'est avéré que l'affinement par les structures $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est tout à fait satisfaisant. $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est une structure stable entre 600 et 700°C pour une pression de 1 bar. Dans la mesure où l'échantillon a été sorti du four et refroidi directement à température ambiante, il est possible qu'une telle structure se soit retrouvée figée à une température à laquelle elle n'est pas stable normalement. $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

TABLE 2.1 – Paramètres de mailles utilisés pour l’affinement Rietveld des spectres de diffraction collectés.

Phase	Quartz	Metasilicate	δ -Natrosilite	β -Natrosilite	Natrite
Formule	SiO ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ CO ₃
ref ICDD	04-007-5142	04-008-2078	04-009-2739	04-009-6267	04-009-5625
Groupe	P 3121	C m c 21	P 21/n	P 21/a	C 2/m
Z	3	4	4	4	4
Paramètres de maille a, b, c, β (Å)	4,913	10,52	8,393	12,329	8,908
	4,913	6,075	12,083	4,848	5,240
	5,405	4,825	4,843	8,133	6,041
	90,00	90,00	90,37	104,24	101,25

est quant à elle stable pour une température inférieure à 600°C.

2.3.2 Quantification de la phase amorphe par étalon externe

Cette méthode est basée sur les travaux de B. O’Connor et H. Raven [66], elle a été reprise depuis dans différents travaux [67], et notamment sur la quantification de phase amorphe dans les ciments [68, 69, 70].

L’intensité d’un spectre de diffraction dépend du coefficient d’absorption du matériau analysé et de l’équipement utilisé. La mesure d’un spectre de diffraction d’un étalon externe dont les propriétés sont bien connues permet de déterminer le facteur d’échelle correspondant à l’équipement utilisé. L’étalon externe utilisé ici est du corindon, dont le degré de pureté est garanti à hauteur de 99,9%*wt*.

Après affinement Rietveld, la soustraction des pics de diffraction identifiés permet d’obtenir l’intensité diffusée par la phase amorphe. La détermination du facteur d’échelle correspondant à l’équipement utilisé permet alors de déterminer la proportion de la phase amorphe.

2.4 Analyse statistique des compositions de liquide

Cette partie concerne les résultats obtenus dans le chapitre 5.

L’analyse statistique des compositions de liquide a été rendue possible grâce à l’utilisation de la spectroscopie Raman.

2.4.1 Mesure locale par EDS

Le besoin de déterminer des compositions locales de liquide nous a orientés dans un premier temps vers l’EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), qui est couplée au Microscope Electronique à Balayage (Quanta400 de marque FEI) dont nous disposons dans le centre de recherche. Cependant, nous nous sommes rendus compte que cet outil n’est pas adapté à l’analyse de mélanges tels que les nôtres. En effet, du fait de la forte mobilité du sodium et de la concentration importante de Na₂O dans nos mélanges, le sodium migre pendant l’analyse sous l’effet du faisceau électronique (voir FIG. 2.4). Cette migration fausse la mesure des compositions locales de liquides et rend ce

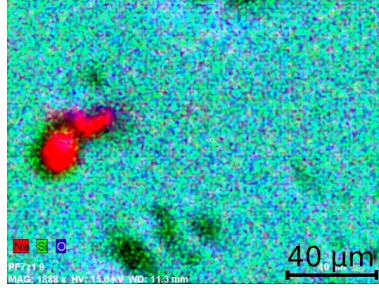


FIGURE 2.4 – Cartographie d’une zone analysée en EDS. On observe une concentration de Na (en rouge) après analyse, sous l’effet du faisceau électronique.

type d’analyse destructif. De plus, nous nous sommes rendus compte que cette migration n’est pas systématique et qu’il n’était pas possible d’appliquer un facteur de correction à l’ensemble des mesures prises.

Après six mois d’analyses peu satisfaisantes, la nécessité de trouver un outil de mesure plus adapté s’est alors imposée et c’est la raison pour laquelle nous nous sommes tournés vers la spectroscopie Raman.

2.4.2 Correction et déconvolution d’un spectre Raman

L’intensité des spectres Raman I_{obs} est enregistrée en fonction de la gamme de fréquence choisie. Les intensités doivent être corrigées des effets de température et de fréquence à partir de l’équation suivante [71, 72, 73] :

$$I(\nu, T) = \nu_0^3 \left(1 - e^{-\frac{h c \nu}{k T}}\right) \frac{\nu}{(\nu_0 - \nu)^4} I_{obs} \quad (2.1)$$

avec h la constante de Planck ($h = 1,0 \cdot 10^{-34}$ J.s), k la constante de Boltzmann ($k = 1,4 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹), c la vitesse de la lumière ($c = 3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), T la température en Kelvin, ν_0 et ν sont respectivement les fréquences des rayonnements incident et diffusé (en cm⁻¹). La longueur d’onde ν_0 du laser utilisé pour la collecte de nos spectres expérimentaux est de 532 nm. Le grossissement utilisé est quant à lui égal à 50, ce qui correspond à un volume analysé environ égal à 1 μm^3 .

Après avoir corrigé le spectre des effets de température et de fréquence, la ligne de base entre 850 et 1250 cm⁻¹ est soustraite. Les spectres corrigés sont enfin normalisés en intensité.

2.4.3 Composition locale obtenue par spectroscopie Raman

T. Furukawa et D. Matson ont obtenu des spectres Raman de silicates de sodium amorphes pour différentes concentrations de Na₂O [74, 75]. D’après B. Mysen et F. Seifert [76, 77], les liaisons de type Q₂ (2 liaisons de type Si-O-Si et 2 liaisons de type Si-O-Na dans une configuration de tétraèdre) se situent entre 950 et 980 cm⁻¹. Les liaisons de type Q₃ (3 liaisons de type Si-O-Si et 1 liaison de type Si-O-Na) correspondent à deux gaussiennes situées entre 1050 et 1100 cm⁻¹ et les liaisons de type Q₄ (4 liaisons de type Si-O-Si) à une gaussienne située entre 1060 et 1190 cm⁻¹.

On voit que selon la concentration de Na_2O , l'intensité de la bande comprise entre 900 et 1000 cm^{-1} est plus ou moins importante. Elle est de plus en plus grande à mesure que la concentration de Na_2O augmente (voir FIG. 2.5). Cela s'explique par le fait qu'avec l'ajout de Na_2O , la structure change et le nombre d'oxygènes pontants diminue (moins de liaisons de type Q_4 et Q_3 au profit des liaisons de type Q_2).

Après correction des effets de température et de longueur d'ondes, nous avons donc déconvolué l'ensemble de ces spectres normalisés entre 850 et 1250 cm^{-1} selon les 4 gaussiennes correspondant aux liaisons Q_2 , Q_3 et Q_4 . La déconvolution de 4 gaussiennes centrées sur 955, 1050, 1100 et 1150 cm^{-1} est tout à fait satisfaisante (voir FIG. 2.6).

Nous avons calculé le rapport de l'aire de la gaussienne Q_2 (955 cm^{-1}) sur l'aire totale des gaussiennes, pour les différentes compositions de silicate de sodium :

$$\frac{S(Q_2)}{\sum_i S(Q_i)} = f(c_{\text{SiO}_2})$$

Ce rapport décroît de façon *monotone* entre $c_{\text{SiO}_2} = 60\%_{wt}$ et $c_{\text{SiO}_2} = 80\%_{wt}$ (voir FIG. 2.6 (d)). De plus, dans notre système la concentration de SiO_2 dans les liquides à 900°C varie entre 60 et 77% $_{wt}$. La décroissance monotone de la fonction f nous permet donc de déterminer la composition d'un silicate de sodium (pour $60 \leq c_{\text{SiO}_2} \leq 80\%_{wt}$) :

$$c_{\text{SiO}_2} = f^{-1}\left(\frac{S(Q_2)}{\sum_i S(Q_i)}\right)$$

avec f^{-1} la fonction inverse de la fonction représentée sur la FIGURE 2.6 (d).

2.4.4 Calcul des proportions absolues des différentes phases

La détermination de la concentration locale du liquide à une cinquantaine d'endroits du mélange nous permet d'estimer une concentration moyenne $\langle c_{\text{SiO}_2} \rangle$ pour chaque mélange.

Nous avons déterminé l'incertitude liée au nombre fini de spectres collectés sur le calcul de la composition moyenne, et ceci en calculant la moyenne sur 25 spectres choisis aléatoirement parmi les 50 et en répétant cette opération une centaine de fois. On trouve ainsi une incertitude maximale égale à 0,7% $_{wt}$ de SiO_2 sur l'ensemble des mélanges.

La détermination d'une composition moyenne de liquide nous donne la possibilité, à partir d'un bilan de masse et de la proportion relative des phases cristallines x_i^r déterminée par Diffraction des Rayons-X, de calculer la proportion de liquide dans le mélange. En effet,

$$X_S = (1 - x_{liq}) \left(x_{\text{SiO}_2}^r + \frac{M_S}{M_{NS}} x_{NS}^r + \frac{2M_S}{M_{NS_2}} x_{NS_2}^r \right) + \langle c_{\text{SiO}_2} \rangle x_{liq}$$

avec X_S la proportion totale de SiO_2 dans le mélange, x_i^r la proportion relative de la phase cristalline i , x_{liq} la proportion de liquide, M_S la masse molaire de SiO_2 , M_{NS} et M_{NS_2} la masse molaire des cristaux Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $\langle c_{\text{SiO}_2} \rangle$ la concentration moyenne de SiO_2 dans le liquide.

Donc,

$$x_{liq} = \frac{X_S - \left(x_{\text{SiO}_2}^r + \frac{M_S}{M_{NS}} x_{NS}^r + \frac{2M_S}{M_{NS_2}} x_{NS_2}^r \right)}{\langle c_{\text{SiO}_2} \rangle - \left(x_{\text{SiO}_2}^r + \frac{M_S}{M_{NS}} x_{NS}^r + \frac{2M_S}{M_{NS_2}} x_{NS_2}^r \right)} \quad (2.2)$$

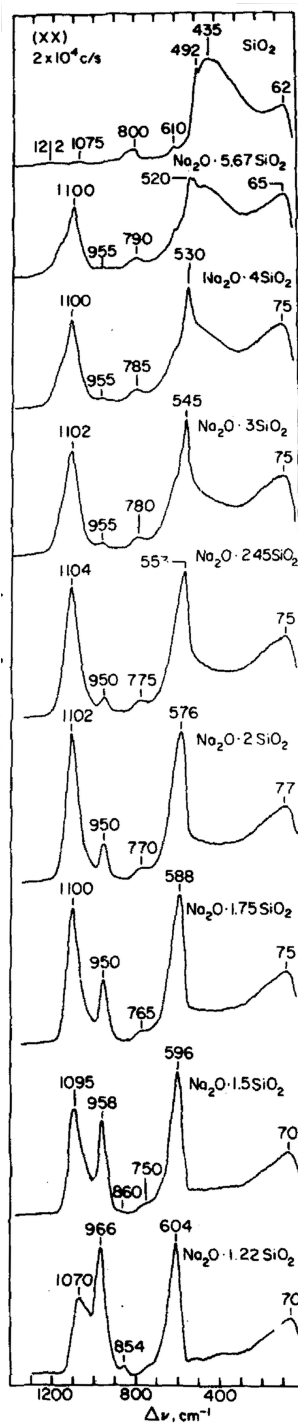


FIGURE 2.5 – Spectres Raman de silicates de sodium amorphe obtenus par T. Furukawa [74].

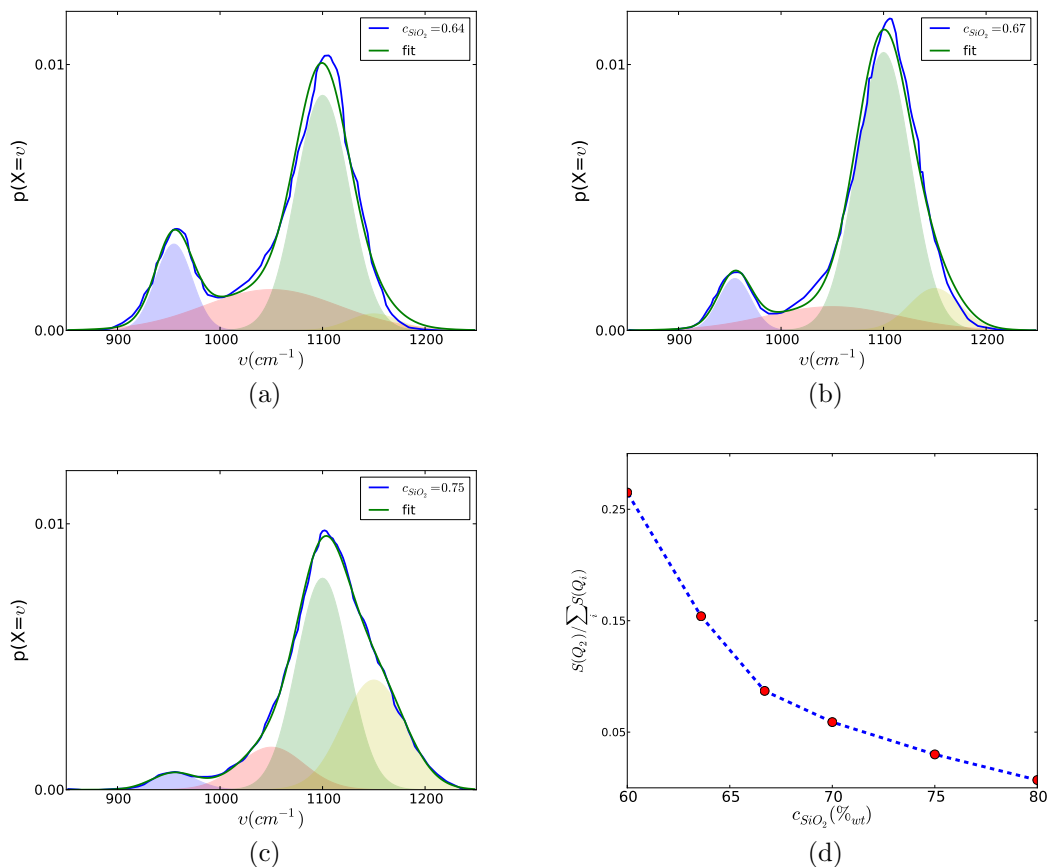


FIGURE 2.6 – Exemple de déconvolution de spectres Raman dans la gamme de fréquence 850-1250 cm^{-1} , correspondant aux liaisons de type Q₂, Q₃ et Q₄. Les spectres sont tirés des articles de T. Furukawa et de W. Matson [74, 75]. Ils ont été corrigés des effets de température et de longueur d’ondes avant déconvolution (voir Eq. (2.1)). L’aire de la gaussienne correspondant aux liaisons de type Q₂ (en bleu) varie en fonction de la concentration locale en Na_2O . Plus la concentration de Na_2O est élevée plus l’aire de cette gaussienne sera grande (figure (a)). Les gaussiennes en rouge et en vert correspondent aux liaisons de type Q₃, celle en jaune aux liaisons de type Q₄. La figure (d) représente le rapport de l’aire de la gaussienne Q₂ sur l’aire totale pour différentes compositions de silicate de sodium. On voit que cette relation est monotone.

La détermination de la proportion de liquide dans le mélange nous permet ainsi d'obtenir les proportions absolues x_i de chaque phase cristalline i .

$$x_i = (1 - x_{liq})x_i^T \quad (2.3)$$

2.4.5 Analyse statistique des compositions de liquide

Il est possible en utilisant la méthode de déconvolution de déterminer la distribution des compositions de liquides formés, par la collecte aléatoire d'un grand nombre de spectres dans la phase amorphe du mélange. Dans la mesure où nos échantillons ne sont pas très gros (environ 1 cm^3), nous avons fait un compromis en collectant seulement une cinquantaine de spectres dans la phase amorphe de chacun des mélanges, et ce *de façon aléatoire*.

La détermination de la concentration locale du liquide à une cinquantaine d'endroits du mélange nous permet ainsi d'estimer la probabilité $p(c_{SiO_2})$ de former un liquide tantôt riche en SiO_2 (entre 72 et 78%_{wt}), tantôt riche en Na_2O (entre 60 et 66%_{wt} de SiO_2) ou de composition intermédiaire (66-72%_{wt}).

La détermination de la proportion de liquide dans le mélange permet donc également d'obtenir les proportions absolues des différentes populations de liquide dans le système, celles riches en SiO_2 ($c_{SiO_2} > 78\%_{wt}$), celles riches en Na_2O avec une concentration de SiO_2 comprise entre ($c_{SiO_2} < 66\%_{wt}$), et la proportion de liquide de composition intermédiaire (66 à 72%_{wt} de SiO_2). La proportion de liquide riche en SiO_2 sera par exemple égale à :

$$x_{liq}(c_{SiO_2} > 72\%_{wt}) = p(c_{SiO_2} > 72\%_{wt})x_{liq} \quad (2.4)$$

On peut donc retrouver par deux méthodes, par quantification par étalon externe par DRX (voir la section 2.3) et par la méthode détaillée ci-dessus, la proportion absolue des phases cristallines et amorphe dans le mélange. Nous comparerons donc les résultats obtenus par les deux méthodes dans la section 5.3.2.

La méthode basée sur la spectroscopie Raman nous permet de plus d'estimer la proportion de chaque population de liquide (riche en SiO_2 , riche en Na_2O ou de composition intermédiaire).

2.5 Traitement d'images prises par Microscopie Electronique à Balayage

Cette partie concerne essentiellement les résultats obtenus dans le chapitre 6. Cependant, les observations expérimentales tirées du Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur la microstructure du mélange à différents moments de la transformation concernent l'ensemble des chapitres.

On peut observer la surface polie en se servant des électrons secondaires, le contraste de l'image correspond alors à la topographie de la surface préparée (voir FIG. 2.1). On peut également observer la surface à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés, le contraste de l'image correspond alors à la chimie de surface, les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs. C'est de cette façon que l'on observera la microstructure des mélanges au cours de la transformation dans les chapitres suivants.

2.5.1 Traitement des bulles

Le contraste en masse atomique du Microscope Electronique à Balayage permet de bien distinguer les bulles de la matière silicatée après avoir comblé les bulles par de la résine (voir FIG. 2.2). Il devient alors intéressant de se pencher sur la taille caractéristique des bulles observées à l'image. Pour cela, nous avons développé un ensemble de routines permettant de traiter de façon automatique un grand nombre d'images MEB, pour séparer les bulles de la matière solide et d'obtenir ainsi leur répartition spatiale et leur distribution.

Considérons l'histogramme de niveaux de gris d'une image prise au MEB (voir FIG. 2.7 (b)), il s'agit du nombre de pixels de l'image attribués à chaque niveau de gris. Du plus sombre, le noir, dont la valeur est 0, au plus clair, le blanc, dont la valeur est 255. On voit que le nombre de pixels noirs est majoritaire (supérieur à 20000), ils correspondent aux bulles. Un ensemble de pixels sombre forme un pic centré autour d'une valeur de 85, qui correspond à la matière. Le fait que la valeur du premier minimum local soit non nulle signifie que les valeurs des pixels attribuées aux bulles et à la matière se recoupent. Pour être sûr de faire une bonne séparation entre les pixels correspondant aux bulles et ceux correspondant à la matière, nous avons utilisé un algorithme appelé *random walker* [78].

Le *random walker* est un algorithme de diffusion anisotrope à partir de marqueurs déjà attribués aux différentes phases. Sur le graphe de l'image, le coefficient de diffusion sur une arête dépend de la différence de niveaux de gris entre les deux pixels de l'arête. On estime la probabilité qu'un pixel soit atteint en premier par une phase donnée en résolvant l'équation de la chaleur à $t = t_\infty$, ce qui s'exprime comme un problème d'algèbre linéaire. Cet algorithme est plus robuste au bruit que l'algorithme de montée des eaux par exemple (*watershed*).

Afin d'attribuer les marqueurs, considérons les notations suivantes : soit I la valeur des pixels ($0 \leq I \leq 255$); soient $min(I)$ les valeurs des minima locaux (les ronds sur la FIGURE 2.7 (b)), et $min_i(I)$ le i^e minimum local ($min_1(I) = min(min(I))$); soient $max(I)$ les valeurs des maxima locaux (les triangles).

Nous attribuons un certain nombre de valeurs de pixels aux bulles (ceux compris entre 0 et $0,8min(min(I))$), et un certain nombre à la matière (tous les pixels dont la valeur est supérieure à $\frac{1}{2}(min_1(I)+max_1(I))$). Un certain nombre de pixels (dont la valeur est comprise entre $0,8min(min(I))$ et $\frac{1}{2}(min_1(I)+max_1(I))$) n'est attribué ni aux bulles ni à la matière (voir FIG. 2.7 (c), pixels bleus). L'attribution de ces pixels aux bulles ou à la matière s'effectue par une marche aléatoire des pixels attribués (blancs et noirs). La probabilité pour qu'un pixel j attribué aux bulles (ou à la matière) se déplace sur le pixel voisin v pour le colorier est égale à :

$$p(j \rightarrow v) = \frac{1}{4}e^{-(I(j)-I(v))\beta}$$

Plus la valeur du pixel voisin v est proche de celle du pixel j , plus la probabilité qu'il soit attribué aux bulles (ou à la matière) est grande. β est un coefficient déterminant à quel point on pénalise les différences de valeurs entre deux pixels voisins.

Une fois que tous les pixels bleus ont été attribués, l'algorithme de marcheurs aléatoires s'arrête. L'image est alors binaire, avec des pixels blancs et des pixels noirs.

Il est ainsi possible de binariser de façon tout à fait satisfaisante une image dont le contraste ne permet pas un simple seuillage.

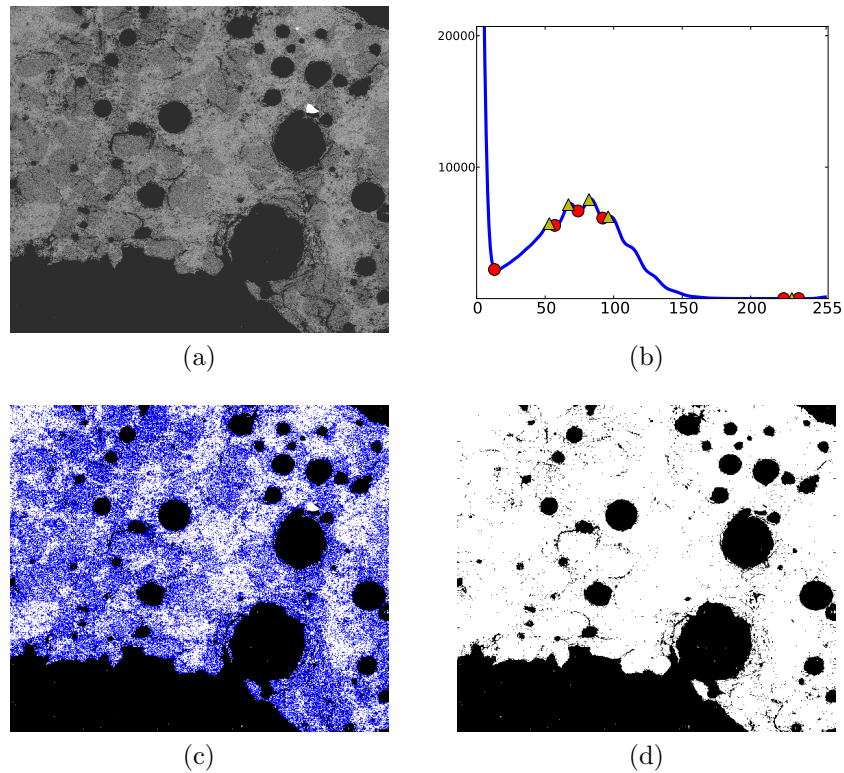


FIGURE 2.7 – Traitement d'image pour séparer les bulles de la matière. Fig (a) : Image de 1 mm^2 d'une coupe MEB de mélange. Fig (b) : Histogramme de niveaux de gris de l'image. Il représente le nombre de pixels de chaque couleur, du noir (égal à 0) au blanc (255). Les ronds représentent les minima locaux, les triangles les maxima locaux. Fig (c) : Attribution de bandes de l'histogramme de niveaux de gris aux bulles (pixels noirs) et à la matière (pixels blancs). Les pixels bleus ne sont attribués ni aux bulles ni aux silicates, ils correspondent aux pixels de valeur comprise autour du premier minimum local. Fig (d) : Algorithme de marcheurs aléatoires [78] pour attribuer les pixels bleus aux bulles ou à la matière. Les petits pixels noirs ne correspondent pas à des bulles, ils sont enlevés par une opération de morphologie mathématique (ouverture).

2.5.2 Séparation des grains de quartz du silicate amorphe

Nous avons vu comment segmenter une image MEB pour séparer les bulles de la matière. Nous allons maintenant nous intéresser à la séparation des grains de quartz du liquide. Cette opération est d'un niveau de difficulté bien supérieur en raison d'un contraste plus faible.

La FIGURE 2.8 (b) représente l'histogramme de niveaux de gris de l'image 2.8 (a). On cherche ici à séparer le gris moyen (grains de quartz) du gris un peu plus foncé (liquide). On voit sur l'histogramme qu'ils correspondent à deux maxima locaux (triangles en $I = 70$ et $I = 110$). Ces deux distributions de gris se recoupent largement, la somme des deux possède néanmoins un minimum autour de $I = 95$. Nous allons appliquer la même méthode que dans la section précédente, en attribuant certains pixels aux bulles ($0 \leq I \leq 0,8min_1(I)$), d'autres au liquide ($1,1min_1(I) \leq I \leq \frac{1}{2}(max_1(I) + min_2(I))$) et les derniers aux grains de quartz ($\frac{1}{2}(min_2(I) + max_2(I)) \leq I$). Une fois ces pixels attribués, nous utilisons l'algorithme des marcheurs aléatoire [78] afin d'attribuer les pixels de valeurs proches des minima locaux. Nous obtenons ainsi l'image 2.8 (c).

Cette image est enfin corrigée de ces défauts par plusieurs étapes successives. Une érosion morphologique des pixels attribués au liquide est réalisée, puis tous les domaines inférieurs à une cinquantaine de pixels sont attribués aux bulles. Les bulles inférieures à une cinquantaine de pixels sont attribuées aux grains de quartz, et enfin les grains de quartz de taille inférieure à une cinquantaine de pixels sont attribués au liquide. Cette opération permet d'obtenir une image plus lisse (voir FIG. 2.8 (d)), avec une segmentation relativement satisfaisante.

2.5.3 Reconstruction des coupes de creusets

Le MEB permet d'automatiser l'acquisition d'images, il est ainsi possible de réaliser des cartographies de quelques cm^2 d'échantillons grâce au mouvement calibré de la platine en X et en Y . L'acquisition d'une centaine d'images permet de recouvrir l'ensemble de la surface des coupes de creuset.

Nous avons développé une routine permettant de recoller l'ensemble de ces images pour reconstruire la surface des coupes de creuset. Après avoir réalisé un traitement d'images préalable, il est ainsi possible d'obtenir la répartition spatiale des bulles ou du grains de quartz dans l'ensemble du creuset (FIG. 6.2, FIG. 6.8, FIG. 6.9, FIG. 6.10, FIG. 6.12, FIG. 6.13 et FIG. 6.14 au chapitre 6).

2.5.4 Passage du 2D au 3D

Les mesures réalisées au MEB sont acquises sur une coupe verticale du mélange. Dans quelle mesure les données que l'on extrait de cette coupe 2D sont transposables au volume du mélange ?

Rayon apparent et rayon réel

Soit S_{pix}^b la surface occupée par une bulle sur l'image. Elle est égale à N pixels. On peut également la définir en μm^2 .

$$S_{pix}^b = C_{pix}^2 S_{2D}^b \quad (2.5)$$

où C_{pix} est le facteur de conversion (égal à $4 \mu m \cdot pix^{-1}$) et S_{2D}^b est la surface de la bulle en μm^2 . Par ailleurs, la surface de la bulle à l'image peut s'exprimer en fonction d'un rayon r_{2D} :

$$S_{2D} = \pi r_{2D}^2 \quad (2.6)$$

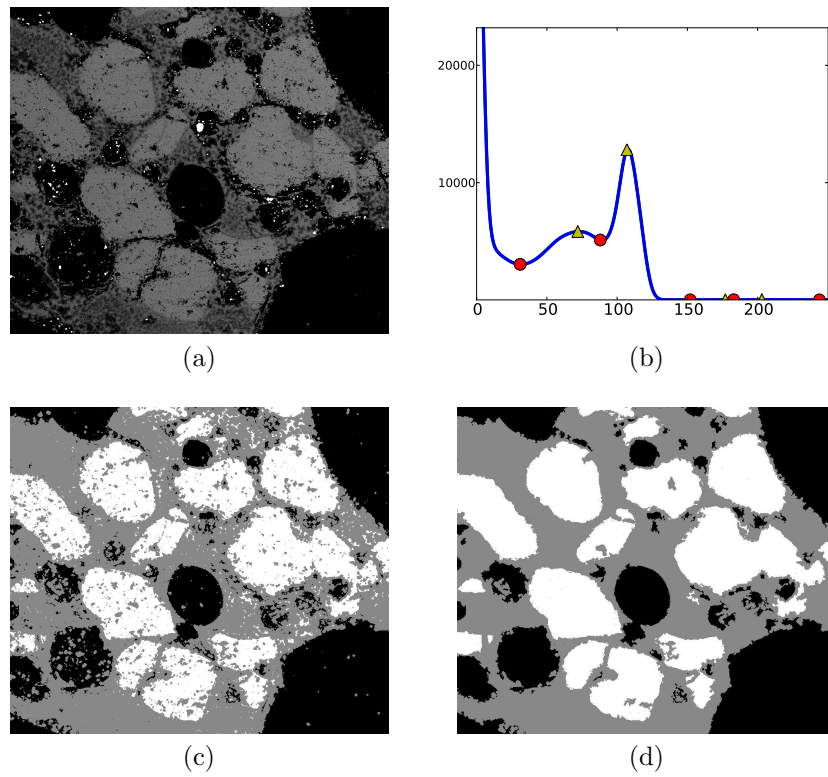


FIGURE 2.8 – Traitement d'image pour séparer les grains de quartz résiduels du liquide. Fig (a) : Image d'une coupe MEB de mélange. Fig (b) : Histogramme de niveaux de gris. Fig (c) : Attribution de bandes de l'histogramme de niveaux de gris puis marcheurs aléatoires. Fig (d) : Correction des défauts par ouverture des domaines gris, attribution des domaines gris inférieurs à 200 pixels au noir, puis attribution des domaines noir inférieur à 100 pixels au blanc, et enfin attribution des domaines blancs inférieur à 100 pixels au gris.

Or, la surface moyenne d'une coupe 2D d'une sphère de rayon R est égale à :

$$\langle S_{2D}^b \rangle = \frac{1}{R} \int_0^R \pi r^2 dr$$

Donc,

$$\langle S_{2D}^b \rangle = \frac{1}{R} \left(\frac{\pi}{3} R^3 \right)$$

Soit,

$$\langle S_{2D}^b \rangle = \frac{1}{3} S_{max}^b$$

D'où, d'après l'équation (2.6) :

$$\langle r_{2D} \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} R \quad (2.7)$$

où R est le rayon de la bulle.

Le rayon r_{2D} calculée à partir des coupes de creuset est donc proportionnel au rayon R de la bulle. Les distributions de tailles de bulles représentées dans le chapitre 6 (FIG. 6.3, FIG. 6.6, FIG. 6.7 et FIG. 6.11) sont ainsi représentés en fonction de R , le rayon réel de la bulle en moyenne. D'après les équations (2.5), (2.6) et (2.7), on peut ainsi écrire la relation suivante :

$$R = \frac{1}{C_{pix}} \sqrt{\frac{3S_{pix}^b}{\pi}} \quad (2.8)$$

où S_{pix}^b est la surface des bulles en pixels et C_{pix} le facteur de conversion (égal à $4 \mu\text{m}\cdot\text{pix}^{-1}$).

Grandeurs stéréologiques

Définissons la proportion de bulles d_{2D}^b le long de la coupe verticale. Elle est égale au rapport de la surface occupée par les bulles sur celle occupées par la matière et les bulles :

$$d_{2D}^b = \frac{\sum_i S_{2D}^b(i)}{\sum_i S_{2D}^b(i) + S_{2D}^{mat}}$$

où S_{2D}^{mat} est la surface de matière à l'image (en pixels).

On peut également définir la proportion de quartz résiduel x_{2D}^{Si} sur l'image :

$$x_{2D}^{Si} = \frac{\sum_i S_{2D}^{Si}(i)}{S_{2D}^{mat}}$$

où $S_{2D}^{Si}(i)$ est la surface occupée par le grain de quartz i (en pixels).

La proportion de bulles d_{2D}^b et de quartz résiduel x_{2D}^{Si} sont des grandeurs stéréologiques, c'est-à-dire que leur valeur le long d'une coupe 2D ou 1D est égale à leur valeur dans le volume, pour peu que le mélange soit homogène [79, 80, 81]. Les mélanges vitrifiables sont préparés de façon à être le plus homogène possible, on peut donc supposer que les proportions de bulles et de quartz résiduels calculées sur des coupes de mélanges sont représentatives du volume.

On peut donc écrire les relations suivantes :

$$x_{2D}^{Si} = x^{Si}$$

$$d_{2D}^b = d^b$$

où x^{Si} est la proportion totale de quartz résiduel et d^b la densité de bulles dans le mélange.

On pourra s'interroger sur la représentativité de telles grandeurs dès lors qu'il y a de la convection dans le creuset. La remontée des bulles à la surface du creuset entraîne du mouvement dans le système, perdant ainsi la signature de la répartition initiale du mélange granulaire, censée être la plus homogène possible à l'échelle des grains. On pourra également se demander s'il n'y a pas d'effets de bords du creuset lors de la remontée des bulles. De tels phénomènes sont préjudiciables pour garantir la représentativité d'une coupe 2D dans un tel volume. Les grandeurs calculées à partir de ces coupes ne seraient alors plus stéréologiques.

2.6 Nomenclature des expériences

Nous avons adopté la nomenclature suivante pour les différents mélanges $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ préparés et présentés dans les chapitres suivants. Un nom de mélange se présente sous la forme suivante :

(histoire thermique)-(granulométrie)-(temps de séjour)

Quatre histoires thermiques seront présentées dans les chapitres suivants (voir FIG. 2.9). L'histoire thermique *Direct* correspond à des mélanges placés directement à 900°C . L'histoire thermique *Plateau* correspond quant à elle à des mélanges placés directement à 820°C pendant 4h, avant de monter à 900°C selon une rampe de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. L'histoire thermique *10Kmin* correspond à une montée en température continue de 10 degrés par minute à partir de la température ambiante. Enfin, dans le chapitre 6, nous verrons le cas de l'histoire thermique *Mixte*, qui correspond à des mélanges placés directement à 750°C pendant 4h, avant de monter à 900°C selon une rampe de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Deux lettres centrales correspondent à la granulométrie des grains de quartz et de Na_2CO_3 . La première lettre correspond à la granulométrie de quartz, la deuxième à celle de Na_2CO_3 ; P pour Petit (grains de taille comprise entre 100 et $160\ \mu\text{m}$), M pour Moyen (200 à $250\ \mu\text{m}$), G pour Gros (400 à $500\ \mu\text{m}$).

Le chiffre à la fin du nom correspond au temps de séjour à 900°C , en minutes.

Par exemple, le mélange Direct-MG-30 correspond à un mélange placé directement à 900°C pendant 30 minutes, pour des grains de quartz de taille Moyenne ($200\text{-}250\ \mu\text{m}$) et de Gros grains de Na_2CO_3 ($400\text{-}500\ \mu\text{m}$).

Quand elle n'est pas précisée, l'atmosphère n'est pas contrôlée, les creusets sont sous air et ne sont pas recouverts par un couvercle.

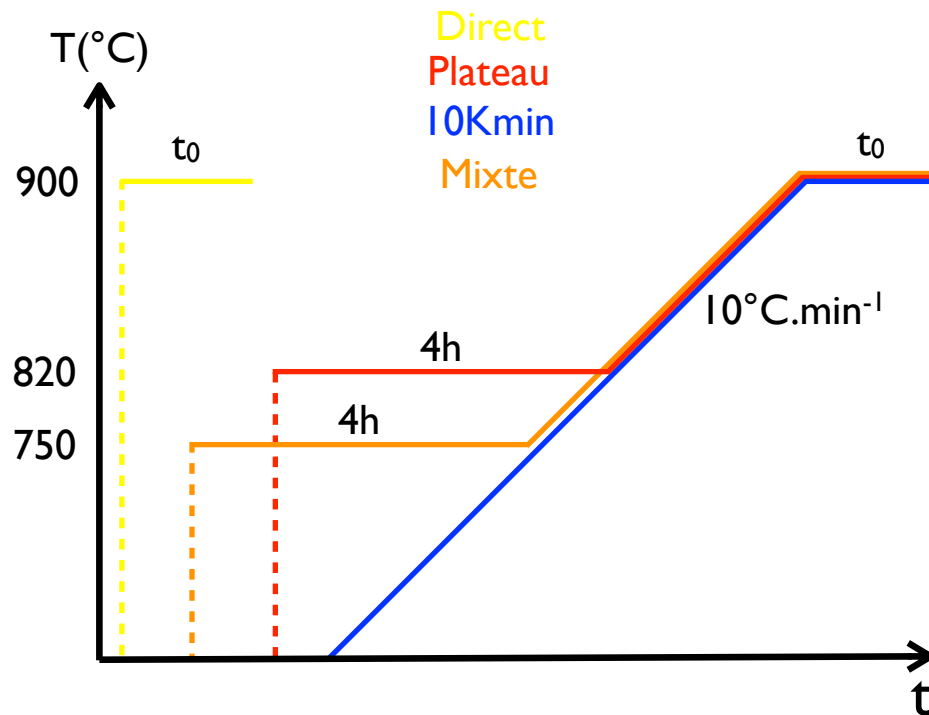


FIGURE 2.9 – Histoires thermiques suivies par les mélanges préparés dans ce travail. Elles sont au nombre de quatre. La plus commune est l'histoire thermique *Direct* qui sera étudiée du début à la fin de ce travail. Nous discuterons également assez longuement de l'histoire thermique *Plateau*. Les montées en température *Mixte* et *10Kmin* apparaissent plus épisodiquement. t_0 correspond au temps de séjour à 900°C ($t_0 = 15, 30, 60, 120$ ou 180 minutes).

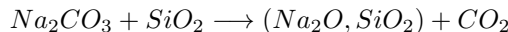
Chapitre 3

Mécanismes réactionnels entre Na_2CO_3 et SiO_2 à l'état solide

Sommaire

3.1	Nomenclature des expériences	49
3.2	Cinétique de réaction Na_2CO_3-SiO_2 (Na_2CO_3 solide)	49
3.2.1	Introduction	49
3.2.2	Influence de la température	49
3.2.3	Influence de la granulométrie	51
3.2.4	Influence de l'atmosphère	53
3.2.5	Influence de la masse de mélange	53
3.2.6	Bilan des cinétiques mesurées	55
3.3	Mécanismes de transport du sodium	55
3.4	Minéralogie et répartition spatiale des produits	57
3.4.1	Répartition spatiale des silicates	57
3.4.2	Minéralogie des silicates	57
3.5	Discussion	60
3.5.1	Mécanismes réactionnels entre Na_2CO_3 et SiO_2	60
3.5.2	Cinétique de réaction globale du système	62
3.5.3	Comparaison avec les ATG réalisées par W. Turner	63
3.5.4	Atmosphère non contrôlée, sans flux extérieur	64
3.5.5	Prédictibilité d'un degré d'avancement de réaction	64
3.6	Conclusion	68

Dans ce chapitre, nous aborderons les mécanismes réactionnels entre le carbonate de sodium et le quartz *tant que ces deux réactifs sont à l'état solide, sous forme granulaire* ($T < 860^\circ\text{C}$, température de fusion de Na_2CO_3). Ils réagissent ensemble selon l'équation suivante :



Cette réaction est activée thermiquement, Na_2CO_3 étant plus stable sous sa forme carbonate à température ambiante que sous sa forme silicate. A mesure que la température augmente cette réaction va ainsi être favorisée.

On voit que l'atmosphère environnante joue un rôle sur l'équilibre de cette réaction, et plus particulièrement la pression partielle de CO_2 dans le milieu. La réaction sera moins favorable dans une atmosphère saturée en CO_2 que dans un milieu où le CO_2 est évacué. De façon générale, tout ce qui permet à Na_2CO_3 d'être déstabilisé favorisera ainsi la réaction avec SiO_2 .

On voit que la réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 s'accompagne nécessairement d'une perte de CO_2 . Une mesure par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) de la perte de masse du mélange au cours du temps permet de déterminer une cinétique de réaction, ce sera l'objet de la première partie de cette section. Nous avons identifié trois paramètres ayant une influence sur leur vitesse de réaction : la température, la granulométrie et l'atmosphère environnante. Chacun de ces paramètres sera abordé dans une partie dédiée. Nous étudierons ainsi la vitesse de réaction selon différentes températures, pour différentes tailles de grains et selon différentes pressions partielles de CO_2 .

Nous verrons ensuite les différents mécanismes de transport du sodium lorsque le matériau est encore sous forme granulaire ; l'un par diffusion solide aux contacts Na_2CO_3 - SiO_2 et l'autre par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère.

Nous nous intéresserons également à la minéralogie des silicates formés. Ces caractérisations sont systématiquement accompagnées de clichés de Microscopie Electronique à Balayage et de loupe binoculaire, illustrant la répartition spatiale des réactifs et des silicates formés à l'échelle de quelques grains, ceci dans le but de faciliter l'interprétation des résultats obtenus.

Enfin, un schéma réactionnel s'appuyant sur toutes ces observations sera proposé.

3.1 Nomenclature des expériences

TABLE 3.1 – Nomenclature des expériences de pertes de masse présentées dans la section 3.2. La première lettre correspond à la granulométrie de SiO_2 , la deuxième à celle de Na_2CO_3 ; P pour Petit (100-160 μm), M pour Moyen (200-250 μm), G pour Gros (400-500 μm). L’atmosphère environnante est également précisée à la fin du nom (balayage de N_2 , balayage de CO_2 ou à l’air), ainsi que la masse du mélange si celle-ci dépasse 300 mg.

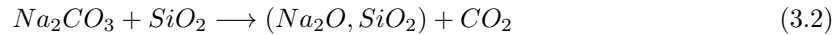
Nom	SiO_2 (μm)	Na_2CO_3 (μm)	atmosphère	masse (mg)
MM- N_2	200-250	200-250	balayage de N_2	300
MM- N_2 -1,4g	200-250	200-250	balayage de N_2	1400
MP- N_2	200-250	100-160	balayage de N_2	300
MG- N_2	200-250	400-500	balayage de N_2	300
PM- N_2	100-160	200-250	balayage de N_2	300
MM- CO_2	200-250	200-250	balayage de CO_2	1400
Turner	80-125	< 60	air ?	1000
MM-5g-couv	200-250	200-250	air (creuset partiellement couvert)	5000
MM-5g-air	200-250	200-250	air (creuset non couvert)	5000

3.2 Cinétique de réaction Na_2CO_3 - SiO_2 (Na_2CO_3 solide)

3.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous présenterons des résultats d’Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) *selon des paliers isothermes*, pour le mélange de composition 3SiO_2 - Na_2CO_3 , pour différentes granulométries de SiO_2 et de Na_2CO_3 et pour des balayages de différents gaz (N_2 et CO_2).

Une mesure de la perte de masse du mélange vitrifiable peut être associée à la proportion de Na_2CO_3 ayant perdu son CO_2 , soit par décomposition naturelle (voir Eq. (3.1)) soit par réaction avec la silice (voir Eq. (3.2)).



D’après E. Preston et W.E.S. Turner [82], en l’absence de tout autre composé et notamment en l’absence d’eau et de quartz, la décomposition de Na_2CO_3 *seul* est très faible, avec une constante d’équilibre de l’ordre de 10^{-7} à 800°C . Nous supposons donc qu’il n’y a pas de perte de $\text{Na}_2\text{O}_{(g)}$ et nous associerons par la suite la perte de masse mesurée expérimentalement à une perte de CO_2 issue de la transformation de Na_2CO_3 en silicate de sodium (Eq. (3.2)).

3.2.2 Influence de la température

Définissons X_{NC} comme la proportion de Na_2CO_3 ayant réagi. Il s’agit du rapport entre la perte de masse mesurée expérimentalement et la masse totale de CO_2 initialement présente dans le

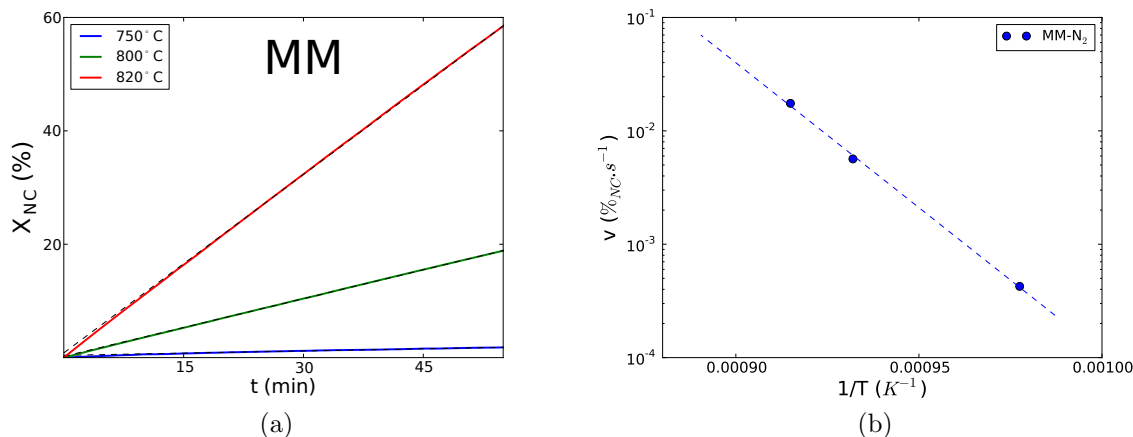


FIGURE 3.1 – Figure (a) : Proportion de Na_2CO_3 $X_{NC}(t)$ ayant réagi au cours du temps sous flux de N_2 pour le mélange MM- N_2 selon différents isothermes (750, 800, 820°C). La perte de masse est linéaire au cours du temps. Figures (b) : Cinétique de réaction $v(T)$ correspondante. Cette réaction semble être décrite par la loi d'Arrhénius dans la mesure où elle est linéaire en $1/T$ sur une échelle semi-logarithmique.

mélange (14,9% $_{wt}$ de CO_2 pour un mélange 3. SiO_2 - Na_2CO_3). X_{NC} correspond également au degré d'avancement de la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 .

On a représenté sur la FIGURE 3.1 (a) le degré d'avancement de la réaction mesuré par ATG pour trois températures différentes pour la même granulométrie, c'est-à-dire la perte de masse mesurée expérimentalement divisée par la masse initiale de CO_2 , au cours du temps et selon une isotherme. On voit que, pour une température donnée, le degré d'avancement de la réaction semble linéaire au cours du temps. Il est cependant de plus en plus rapide à mesure que l'on augmente la température. On peut ainsi écrire la relation suivante :

$$X_{NC}(T, t) = a(T)t + b \quad (3.3)$$

Or, la vitesse de la réaction est égale à la proportion de Na_2CO_3 ayant réagi par unité de temps, soit :

$$v(T, t) = \frac{d(X_{NC})}{dt}$$

Si l'on ajuste la proportion de Na_2CO_3 ayant réagi au cours du temps par une droite (Eq. (3.3)), on peut donc écrire que la cinétique de réaction est égale au coefficient directeur de celle-ci :

$$v(T) = a(T)$$

On peut noter que cette vitesse est indépendante du temps et que la mesure de la perte de masse du système permet ainsi de déterminer expérimentalement la vitesse de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 .

La vitesse de la plupart des réactions chimiques activées thermiquement est décrite par la loi d'Arrhénius.

$$v(T, t) = Ae^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3.4)$$

où E_a correspond à l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfaits et A un facteur pré-exponentiel.

Vérifions si la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est elle-aussi décrite par la loi d'Arrhénius dans cette gamme de température. Si c'est le cas,

$$\log(v) = \log(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

c'est-à-dire que le logarithme de la vitesse varie linéairement en fonction de $1/T$, avec un coefficient directeur proportionnel à l'énergie d'activation E_a de la réaction.

La FIGURE 3.1 (b) représente le logarithme de la vitesse déterminée expérimentalement en fonction de $1/T$, à partir des pertes de masse mesurées précédemment. On voit que cette relation est linéaire sur la gamme de température explorée. La réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 semble donc suivre la loi d'Arrhénius (Eq. (3.4)) pour des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm et dans une atmosphère environnante de N_2 . Si l'on extrait le coefficient directeur de cette relation entre $\log(v)$ et $1/T$, on peut donc l'associer à $-\frac{E_a}{R}$ et déterminer ainsi l'énergie d'activation de cette réaction. On trouve ainsi une énergie d'activation $E_a = 489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$, proches de celle obtenues par A. Nandi en 1986 (443 kJ.mol^{-1}) [33] et de J. Kim en 2001 (426 kJ.mol^{-1}) [55].

3.2.3 Influence de la granulométrie

Nous allons appliquer la même méthode que dans la partie précédente sur des grains de tailles différentes, afin de déterminer leur cinétique de réaction.

Les FIGURES 3.2 (a), (b) et (c) représentent l'ensemble des pertes de masse mesurées sous flux de N_2 selon différents isothermes (750, 800, 820°C) pour :

- des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm (MM- N_2 , en bleu) ;
- des grains de quartz de 200-250 μm et de Na_2CO_3 de 400-500 μm (MG- N_2 , en rouge) ;
- des grains de quartz de 200-250 μm et de Na_2CO_3 de 100-160 μm (MP- N_2 , en jaune) ;
- des grains de quartz de 100-160 μm et de Na_2CO_3 de 200-250 μm (PM- N_2 , en bleu clair).

On constate d'après la FIGURE 3.2 que pour des quantités de mélange équivalentes, les pertes de masse sont plus importantes pour de petits grains (PM- N_2 et MP- N_2) que pour de plus grossiers (MM- N_2 et MG- N_2). Elles ne sont pas forcément linéaires au cours du temps, notamment pour les temps courts ($t < 15 \text{ min}$), et plus particulièrement à 750°C et pour les mélanges de petits grains (PM et surtout MP).

Au-delà de 15 min, on voit que le degré d'avancement de la réaction est néanmoins linéaire au cours du temps (à l'échelle d'une heure). Nous pouvons donc extraire sur cette partie de la courbe une vitesse de réaction qui ne dépend que de la température, comme dans la partie précédente. La FIGURE 3.2 (d) représente le logarithme de cette vitesse en fonction de $1/T$ pour les différentes tailles de grains. On voit que cette relation est à nouveau linéaire. La réaction suit donc vraisemblablement la loi d'Arrhénius, avec la même énergie d'activation E_a égale à $489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ quelle que soit la granulométrie. Le facteur pré-exponentiel A semble lui dépendre de la taille des grains, il est plus grand pour de petits grains. Cela s'explique certainement par le fait qu'en diminuant la taille des grains, on augmente leur nombre et donc le nombre de leurs contacts. Plus le nombre de grains de Na_2CO_3 en contact avec des grains de quartz est grand, plus la réaction devrait être rapide.

La vitesse de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est plus rapide pour de petits grains que pour des gros. La granulométrie a néanmoins un effet de 2^{nd} ordre par rapport à la température. La vitesse augmente d'un ordre de grandeur entre 800 et 820°C. Elle augmente moins d'un facteur deux pour

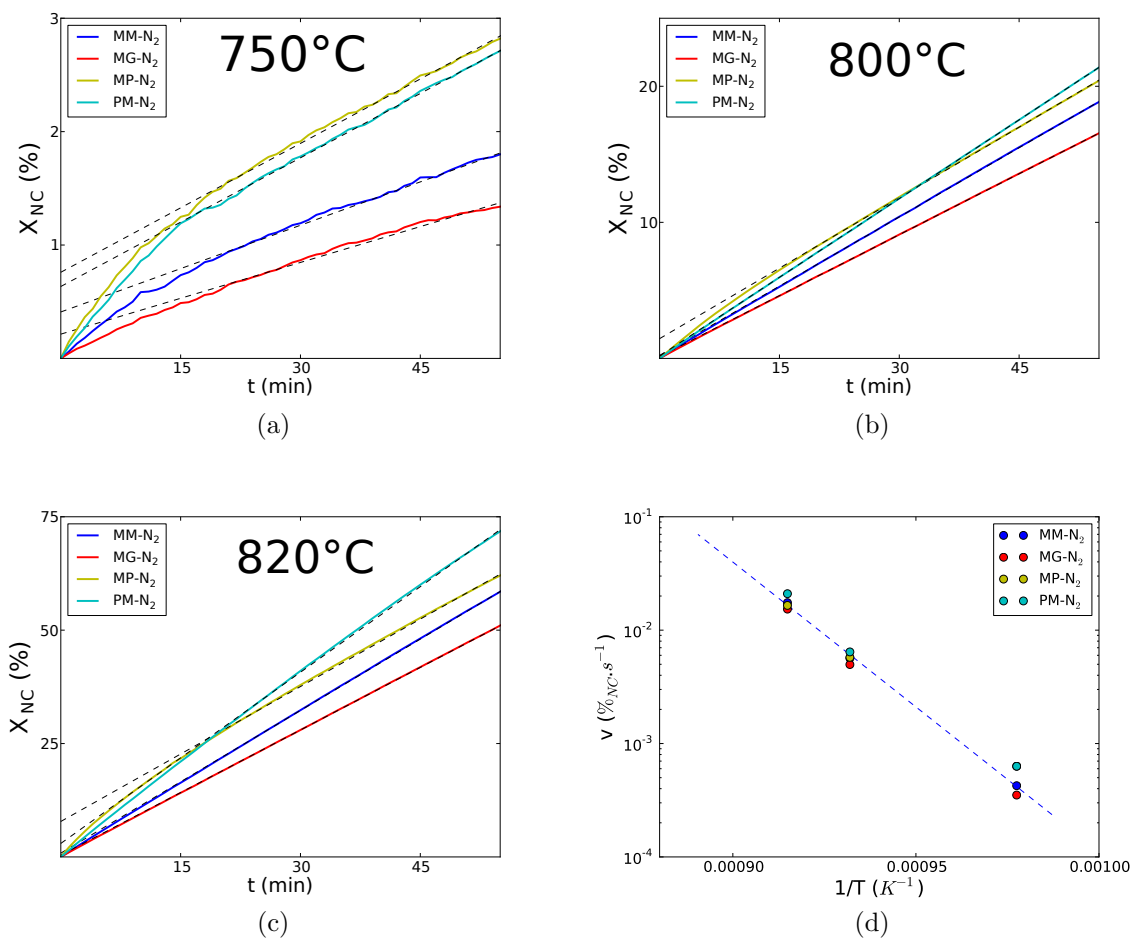


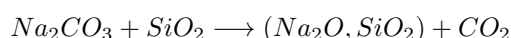
FIGURE 3.2 – Figures (a), (b) et (c) : Proportion de Na_2CO_3 $X_{NC}(t)$ ayant réagi au cours du temps sous flux de N_2 pour différentes tailles de grains (voir TABLE 3.1), à 750°C (a), 800°C (b) et 820°C (c). On constate que la perte de masse est plus importante à plus haute température, elle est également plus rapide pour de petits grains (MP- N_2 et PM- N_2) que pour de gros (MG- N_2). Elle n'est par ailleurs pas forcément linéaire au cours du temps, notamment au début de l'isotherme. Figures (d) : Cinétiques de réaction $v(T)$ correspondantes. Elles semblent être décrites par la loi d'Arrhénius.

des grains deux fois plus petits alors que la surface augmente d'un facteur quatre et leur nombre par un facteur huit (MM- N_2 et PM- N_2 par exemple).

3.2.4 Influence de l'atmosphère

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence de l'atmosphère environnante sur la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 . Nous avons vu que sous balayage continu de N_2 , c'est-à-dire pour une pression partielle de CO_2 très faible au-dessus du creuset ($p_{\text{CO}_2} \ll 1$), la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 suit une loi d'Arrhénius, avec une énergie d'activation $E_a = 489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et un facteur pré-exponentiel A dépendant de la granulométrie. Nous avons suivi le même protocole expérimental pour déterminer cette fois-ci le rôle d'une atmosphère environnante saturée en CO_2 , autrement dit mesurer une vitesse de réaction sous balayage continu de CO_2 ($p_{\text{CO}_2} \simeq 1$).

Rappelons l'écriture de la réaction :



On voit d'après cette équation que l'équilibre de la réaction peut être déplacé selon la pression partielle de CO_2 . Nous voulons déterminer dans quelle mesure une atmosphère saturée en CO_2 peut ralentir ou bloquer cette réaction.

La FIGURE 3.3 (a) représente les pertes de masse mesurées sous flux de CO_2 à 800, 820 et 840°C. Elles ont été mesurées sur un appareil différent doté d'une balance moins précise (voir section 2.2). On voit que les pertes de masse sont faibles et relativement bruitées, par rapport à celles mesurées sous flux de N_2 . Nous avons néanmoins essayé d'ajuster ces courbes par une relation linéaire entre 15 minutes et 1 heure, afin d'en tirer une vitesse de réaction indépendante du temps.

La FIGURE 3.3 (b) représente les vitesses mesurées sous balayage de CO_2 ainsi que l'ensemble des vitesses de réaction mesurées précédemment sous flux de N_2 . On constate que pour des grains de mêmes tailles (MM), la vitesse de réaction est très largement inférieure sous flux de CO_2 (carrés noirs) que sous balayage de N_2 (ronds bleus).

On constate également que sous flux de CO_2 , c'est-à-dire pour une pression partielle de CO_2 proche de 1 atm, la vitesse de réaction augmente moins vite à mesure que la température augmente que pour une pression partielle de CO_2 proche de 0 atm.

3.2.5 Influence de la masse de mélange

La FIGURE 3.4 (b) représente les cinétiques de réaction mesurées par ATG isotherme sous flux de N_2 , pour des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm , pour :

- 0,3 grammes de mélange (ronds bleus) ;
- 1,4 grammes de mélange, sur un équipement doté d'une balance moins précise (ronds verts).

On voit que la vitesse de réaction mesurée est légèrement différente à partir de 800°C, elle est plus lente pour le mélange de 1,4 grammes. On peut s'interroger sur la variation de cette vitesse, alors que les grains font la même taille et que le balayage de N_2 est équivalent (50 à 90 mL.min⁻¹).

Nous avons vu que la vitesse de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est plus lente dans une atmosphère saturée en CO_2 , il est probable que pour une quantité de mélange plus importante, les creusets utilisés étant identiques et plus profonds que larges, le balayage de N_2 soit moins efficace. L'atmosphère environnante aurait donc une pression partielle de CO_2 supérieure que pour de petites quantités. D'où une vitesse de réaction un peu plus lente. Nous y reviendrons néanmoins plus en détail par la suite (voir partie 3.5.1).

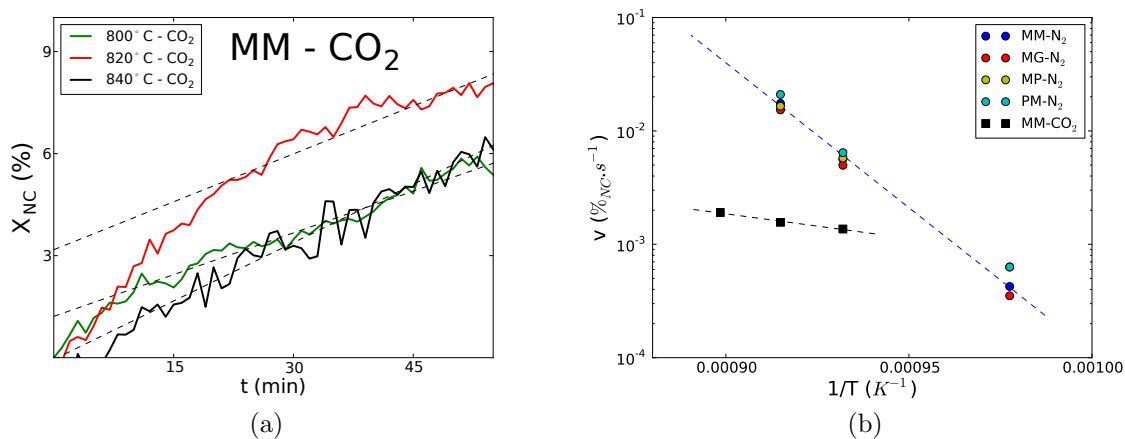


FIGURE 3.3 – Figure (a) : Proportion de Na_2CO_3 $X_{NC}(t)$ ayant réagi au cours du temps sous flux de CO_2 pour le mélange MM- CO_2 . A 800, 820 et 840°C pendant 1h, on voit que les pertes de masse sont faibles par rapport à celles mesurées sous flux de N_2 (voir FIG. 3.2). Figure (b) : Cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 $v(T)$, sous balayage de N_2 (ronds) et de CO_2 (carrés). La température ne semble pas avoir une influence majeure sous flux de CO_2 dans cette gamme de température (carrés noirs). La vitesse de réaction est très inférieure sous flux de CO_2 .

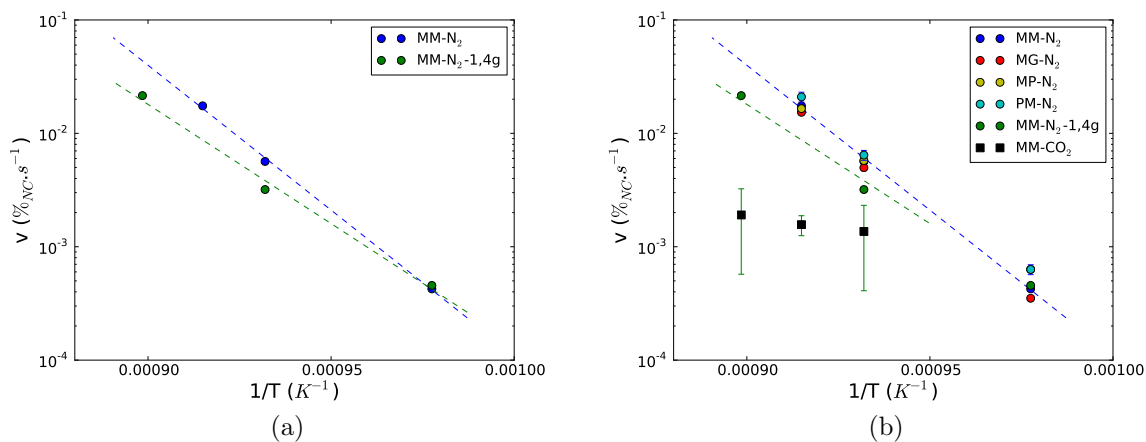


FIGURE 3.4 – Cinétique de réaction $v(T)$ entre Na_2CO_3 et SiO_2 . Figure (a) : $v(T)$ mesurée pour 0,3 grammes de mélange (ronds bleus) et pour 1,4 grammes (ronds verts). La vitesse de réaction est légèrement inférieure au-dessus de 750°C pour une masse de mélange plus importante. Figure (b) : Bilan des cinétiques mesurées.

Nous avons également pesé des mélanges de 5 grammes avant et après enfournement de 4 heures à 820°C dans un four électrique, pour des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm , dans une atmosphère non-contrôlée (mélanges MM-5g-couv et MM-5g-air). Une fois n'est pas coutume, le creuset du mélange MM-5g-couv était *partiellement recouvert* d'un disque d'alumine, pour éviter que la décomposition de Na_2CO_3 entraîne des pertes de sodium en dehors du creuset. La mesure de la masse avant et après l'enfournement indique une perte de masse de 0,3 grammes, c'est-à-dire 38% de la masse totale de CO_2 initialement présente dans le mélange. C'est une proportion très inférieure à celle mesurée sous flux de N_2 (100% de CO_2 dégagé en moins de 2h), mais supérieure à ce qui a été mesurée sous flux de CO_2 ($\simeq 16\%$ en 4h).

Tandis que pour les 2 mélanges MM-5g-air (2x5 grammes), les creusets *n'ont pas été recouverts*. Nous avons mesuré une perte de masse après l'enfournement égale à 1,2 grammes, soit 83% de la masse de CO_2 initialement présente dans le mélange. Il s'agit d'une perte de masse 5 fois plus grande que dans une atmosphère saturée en CO_2 . Nous reviendrons sur ces pertes de masse par la suite (voir 3.5).

3.2.6 Bilan des cinétiques mesurées

Sous flux de N_2 , la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 semble suivre la loi d'Arrhénius dans la gamme de températures explorées, avec une énergie d'activation $E_a = 489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ proche de celle calculée par A. Nandi en 1986 et de J. Kim en 2001, et un facteur pré-exponentiel A augmentant pour de petites tailles de grains. Par ailleurs, sous flux de CO_2 , la vitesse de réaction est largement inférieure à celle mesurée sous flux de N_2 dans la gamme de température explorées.

3.3 Mécanismes de transport du sodium

A l'aide de la tomographie in-situ, E.Gouillart [39] a observé sur le mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ que lors d'une montée continue en température, des silicates peuvent se former à la surface de grains de quartz qui ne sont pourtant pas en contact direct avec Na_2CO_3 . Nous avons voulu comprendre ce phénomène.

Pour mettre en avant les différents mécanismes de transport du sodium tant que le matériau est encore sous forme granulaire, nous avons mis en place deux expériences très simples.

1. Un mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ a été placé dans un four pendant 5 minutes à 750°C avant d'être observé à la loupe binoculaire. Les grains de quartz sont translucides quand on les regarde à la loupe binoculaire, tandis que les grains de Na_2CO_3 apparaissent blanc mat. Après ce passage au four, on constate que les grains de quartz au contact direct avec un grain de Na_2CO_3 sont collés et tiennent mécaniquement à lui (voir FIG. 3.5 (a)).
2. Des grains de quartz et de Na_2CO_3 ont été placés dans des creusets séparés (voir FIG. 3.5 (c)) et insérés pendant 3 heures dans un four à 820°C. On observe à la surface du creuset rempli de grains de quartz que les grains de quartz sont collés les uns aux autres (voir FIG. 3.5 (b)). Les grains au milieu et au fond du creuset ne sont pas collés quant à eux.

La première expérience montre que la réaction se produit à partir des contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 , que celle-ci est rapide, du moins dans un premier temps, et qu'elle se traduit par la fixation des grains de Na_2CO_3 à ceux de SiO_2 . La seconde montre qu'il n'y a pas nécessairement besoin de contact mécanique pour que Na_2CO_3 réagisse avec SiO_2 . Dans ce cas la réaction se fait certainement par transport du sodium par phase vapeur avant de réagir avec SiO_2 . Dans la mesure où le sodium

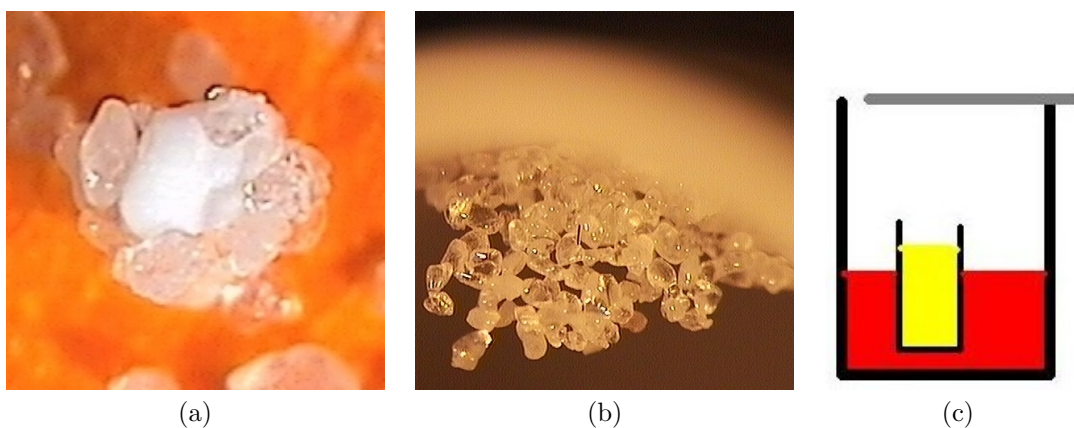


FIGURE 3.5 – Figure (a) : Photo prise à la loupe binoculaire d'un grain de Na_2CO_3 (blanc mat) laissé 4 minutes à 750°C dans un creuset rempli de grains de quartz (translucides). On voit que les grains de quartz sont collés et tiennent mécaniquement à lui. Figures (b) et (c) : Expérience consistant à séparer physiquement Na_2CO_3 de SiO_2 et à les laisser pendant 3 heures à 820°C . Un petit creuset en alumine rempli de grains de quartz (en jaune sur la figure (c)) a été plongé dans un creuset rempli de Na_2CO_3 (en rouge), le tout étant partiellement recouvert. On voit sur la photo (b) que les grains de quartz à la surface du petit creuset sont collés les uns aux autres, ce qui traduit une réaction. Cette expérience a permis de montrer que SiO_2 et Na_2CO_3 réagissent également en l'absence de contact.

diffuse dans le gaz, c'est avant tout la surface de SiO_2 disponible autour d'un grain de Na_2CO_3 qui captera le sodium ainsi libéré. Il s'agit donc d'un mécanisme de réaction semi-local et il pourrait être intéressant à cet effet de mettre en avant une longueur typique de diffusion du sodium dans le gaz.

On peut noter que les conditions expérimentales n'étaient pas tout à fait les mêmes, dans un cas le matériau est resté 5 minutes à 750°C tandis que dans le second il est resté 3 heures à 820°C . Nous pensons que ces expériences auraient pu être réalisées à la même température et pour des temps de séjour équivalents, l'important était de montrer que les contacts favorisent la possibilité de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 , mais qu'ils ne sont pas nécessaires pour autant.

On a donc montré qu'il y a deux mécanismes de transport du sodium, un local au contact entre Na_2CO_3 et SiO_2 , et le second semi-local où le sodium est transporté par voie gazeuse avant de réagir avec SiO_2 .

3.4 Minéralogie et répartition spatiale des produits

Nous avons vu dans la partie précédente comment le sodium pouvait être transporté pour réagir avec SiO_2 , nous allons maintenant regarder la répartition spatiale des produits de réaction à l'aide de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous allons également nous intéresser à la minéralogie des silicates ainsi formés, par spectrométrie Raman et par Diffraction des Rayons X (DRX).

3.4.1 Répartition spatiale des silicates

Afin d'observer la répartition spatiale des réactifs et des produits formés tant que le matériau est encore sous sa forme granulaire, nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Balayage.

Après préparation d'une coupe polie du mélange MM-5g-couv (voir TABLE 3.1), cet échantillon a été observé au MEB (voir FIG. 3.6). On observe à la surface des grains de quartz une couche de silicates, qui sera analysée au spectromètre Raman dans la section suivante. Cette couche est poreuse et on la retrouve à la surface de quasiment tous les grains, avec une épaisseur variable et notamment plus épaisse près de grains de Na_2CO_3 .

Des ponts liquides relient également les grains de quartz entre eux. D'après le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (voir FIG. 1.5), il est possible de former des liquides à 820°C , ceux issus de l'eutectique $\text{NS}_2\text{-SiO}_2$. Cela n'est donc pas surprenant d'observer de tels ponts liquides dans cet échantillon, cela indique même qu'il y a eu formation préalable du cristal NS_2 pour former l'eutectique $\text{NS}_2\text{-SiO}_2$. Nous allons maintenant analyser la minéralogie des silicates formés.

3.4.2 Minéralogie des silicates

Nous avons analysé au spectromètre Raman la surface des grains du mélange MM-5g-couv.

Parmi l'ensemble des spectres collectés à la surface des grains de quartz, on a observé les spectres de silicates cristallins NS et NS_2 (voir FIG. 3.7).

On observe également la présence de phases amorphes, caractérisées par des bandes larges, moins intenses. La composition de ces liquides est égale à $76\%_{wt}$ de SiO_2 (voir section 2.4 du chapitre précédent), ce qui est cohérent avec le diagramme de phase et la formation du liquide eutectique $\text{NS}_2\text{-SiO}_2$ (voir FIG. 1.5).

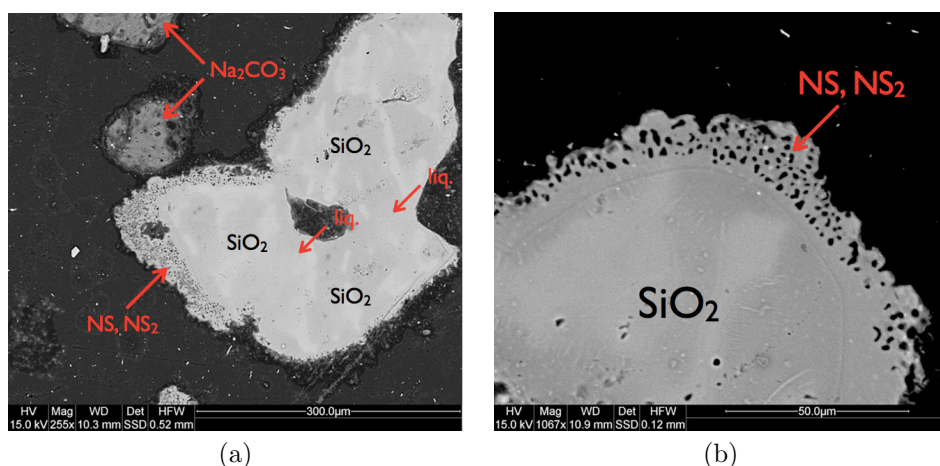


FIGURE 3.6 – Coupe d'un mélange resté 4 heures à 820°C (photos MEB prises avec des paramètres de contraste différents en électrons rétro-diffusés). Sur la photo (a), Na_2CO_3 apparaît en gris foncé, tandis que SiO_2 et les silicates formés apparaissent en gris clair, sans distinction possible entre les deux. On devine néanmoins à la surface des grains de quartz une couche de silicates cristallins, d'aspect très poreux. Cette couche est plus épaisse à proximité du grain de Na_2CO_3 . On devine également des ponts liquides au contact entre des grains de quartz. La photo (b) est un gros plan sur un grain de quartz recouvert d'une couche de silicates cristallins d'une dizaine de microns.

Le spectromètre Raman permet de déterminer les différentes phases présentes dans le mélange, il n'est néanmoins pas adapté pour quantifier leur proportion dans le volume. Pour être en mesure de quantifier les proportions des différents produits et réactifs, nous avons réalisé par ailleurs des analyses par diffraction des rayons-X (DRX).

Un autre mélange, le mélange MM-5g-air, a été broyé mécaniquement par l'action de billes d'agate et tamisé jusqu'à obtenir une poudre inférieure à $45\mu\text{m}$. C'est cette poudre qui a été analysée en DRX. En utilisant la méthode de quantification par étalon externe (voir section 2.3), nous avons obtenu les résultats suivants :

- $22,4\%_{wt}$ de Na_2SiO_3 (NS) ;
- $5,2\%_{wt}$ de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (NS_2) ;
- $27,7\%_{wt}$ de liquide ;
- $38,7\%_{wt}$ de SiO_2 (quartz) ;
- $6,0\%_{wt}$ de Na_2CO_3 (natrite).

On retrouve bien les différentes phases observées au spectromètre Raman, c'est-à-dire la présence de NS, de NS_2 , de liquide, de quartz et de natrite. En laissant le mélange 4h à 820°C , on forme majoritairement du NS ($22,4\%_{wt}$), on retrouve peu de NS_2 ($5,2\%_{wt}$). D'après le diagramme de phase, il est probable que le NS_2 formé à partir du NS réagisse avec SiO_2 pour former le liquide qu'on retrouve en quantité déjà importante ($27,7\%_{wt}$ de liquide).

La proportion de quartz résiduel est importante et constitue la phase majoritaire du mélange, avec $38,7\%_{wt}$.

Il reste encore des traces de Na_2CO_3 ($6\%_{wt}$, initialement $36\%_{wt}$). On peut d'ailleurs croiser

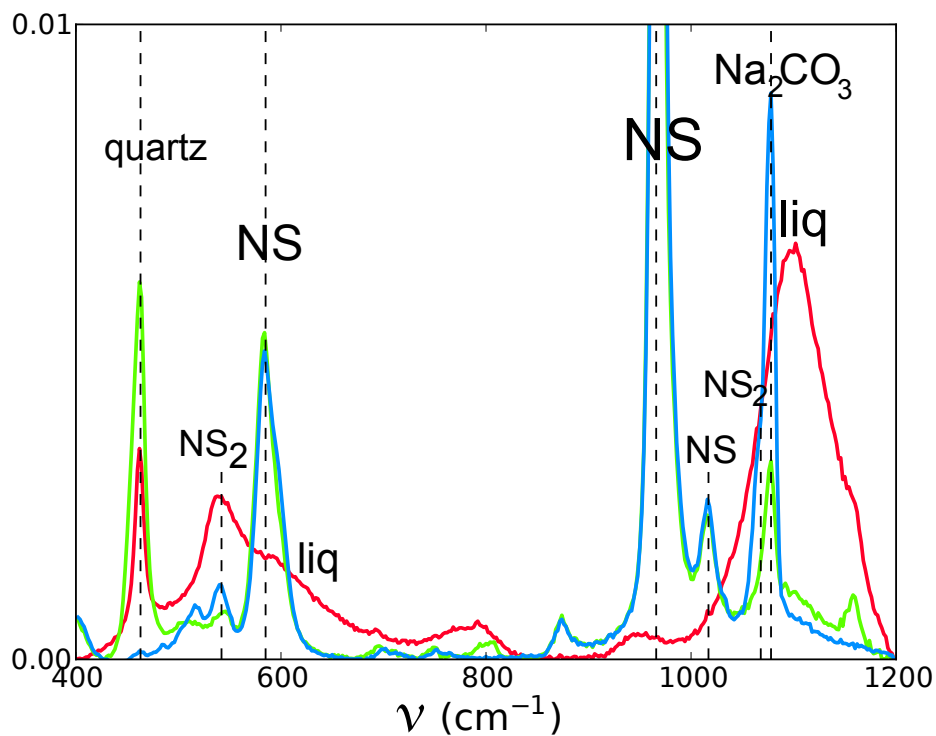


FIGURE 3.7 – Spectres Raman collectés à la surface de grains dans un mélange laissé 4 heures à 820°C. On observe la présence de pics caractéristiques des cristaux NS (pics à 589, 966 et 1017 cm^{-1}) et NS₂ (pics à 543 et 1068 cm^{-1}), ainsi que du quartz (pics à 464 et 1159 cm^{-1}) et de Na₂CO₃ (pic à 1078 cm^{-1}). On observe également la présence de liquides silicatés (bandes larges entre 550-700 cm^{-1} et 900-1200 cm^{-1}).

les techniques et vérifier si l'on obtient la même proportion de Na_2CO_3 d'après la perte de masse mesurée expérimentalement. On a mesuré une perte de 1,25 grammes sur les 10,0 grammes de départ, soit une perte de masse équivalente à 83% du CO_2 initialement introduit. Il reste donc encore 0,25 grammes de CO_2 , pour 8,75 grammes de mélange. Si l'ensemble de ce CO_2 est associé à Na_2O pour former Na_2CO_3 , on peut calculer la masse de Na_2CO_3 encore présente dans le mélange ainsi :

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = m_{\text{CO}_2} + M_{\text{Na}_2\text{O}} \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}$$

où M_X est la masse molaire de X.

Soit une masse de Na_2CO_3 égale à 0,61 grammes sur les 8,75 de mélange.

Par le calcul, on trouve donc qu'on aurait dû mesurer expérimentalement une proportion massique de Na_2CO_3 égale à 6,99%_{wt} (6,0%_{wt} par DRX). On se trouve tout à fait dans la barre d'erreurs des techniques d'acquisition et de quantification par DRX, qui est de 2 à 3%_{wt} absolus.

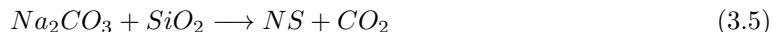
On a vu qu'une couche cristalline de NS et de NS_2 se forme à la surface des grains de sable. Celle-ci présente un aspect poreux et est plus épaisse à proximité d'un grain de Na_2CO_3 . A 820°C, d'après le diagramme de phase le liquide eutectique NS_2 - SiO_2 peut être formé (voir FIG. 1.5), c'est ce qu'on observe fréquemment au contact entre deux grains de quartz, avec un liquide formant un pont capillaire entre ces grains. D'après la quantification des phases par DRX, il reste encore beaucoup de NS à cette température.

3.5 Discussion

3.5.1 Mécanismes réactionnels entre Na_2CO_3 et SiO_2

On a montré dans la partie 3.2.4 que la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 dépend de l'atmosphère environnante. Nous avons mis en avant dans la partie 3.3 deux mécanismes de transport du sodium tant que le matériau est encore sous sa forme granulaire. Nous proposons dans cette section une explication synthétisant l'ensemble de ces observations au travers d'un schéma réactionnel entre Na_2CO_3 et SiO_2 .

A partir de 400°C [24], si Na_2CO_3 et SiO_2 sont en contact, ils réagissent pour former un silicate (réaction (3.5)), et plus exactement un silicate cristallin NS d'après la partie 3.4.2.



Le facteur limitant de cette réaction est le nombre de contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 , celui-ci est imposée par la géométrie et la taille des grains [9, 11].

D'après W.E.S. Turner [29], la décomposition de Na_2CO_3 seul est très faible, avec une constante d'équilibre K_1 de l'ordre de 10^{-7} à 800°C.



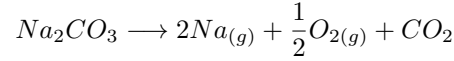
Cependant, le sodium qui se trouve dans le gaz peut réagir avec SiO_2 :



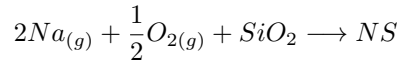
Ce mécanisme réactif est confirmé par la mise en avant d'un mécanisme de transport par phase vapeur (voir partie 3.3).

Le Na_2O étant consommé par SiO_2 , *le facteur limitant de la décomposition de Na_2CO_3 dans le mélange vitrifiable est la pression partielle de CO_2* dans l'atmosphère environnante. Pour simplifier nous avons ici écrit Na_2O . Il peut également se trouver sous une autre forme à l'état gazeux, et notamment sous forme de $\text{Na}_{(g)}$ [83, 84, 85].

Auquel cas, la décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère peut s'écrire ainsi :



Et c'est la réaction de $\text{Na}_{(g)}$ avec SiO_2 qui se produit :



Dans ce cas, la pression partielle de O_2 devrait également avoir un rôle sur la réactivité de Na_2CO_3 . Une pression partielle élevée de O_2 devrait être un facteur limitant de la décomposition de Na_2CO_3 et de sa réaction avec SiO_2 .

Sous balayage de N_2 , le CO_2 est évacué, diminuant la pression partielle de CO_2 (et de O_2 ?) et favorisant la décomposition de Na_2CO_3 . Le sodium ainsi libéré peut réagir avec SiO_2 , qui est l'espèce majoritaire au sein du mélange vitrifiable. Tandis que sous flux de CO_2 , $p_{\text{CO}_2} \simeq 1$ atm. D'après la réaction (3.6) et $K_1=10^{-7}$, la pression partielle de sodium dans le gaz est donc égale à 10^{-7} atm, ce qui limite la réaction (3.7) et la décomposition de Na_2CO_3 . Cela va dans le sens des observations faites dans la partie 3.2.4 sur les cinétiques de réaction. On a constaté que la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est plus rapide sous flux de N_2 que sous flux de CO_2 : sous flux de N_2 la réaction peut se produire à la fois aux contacts $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ (Eq. (3.5)) et par voie gazeuse (Eq. (3.7)), tandis que sous flux de CO_2 , les réactions aux contacts sont favorisées.

Pour confirmer cette hypothèse, selon laquelle dans une atmosphère saturée en CO_2 la réaction ne se produit qu'au contact entre Na_2CO_3 et SiO_2 et non par voie gazeuse, une analyse de perte de masse (ATG) a été réalisée sur un mélange $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ placé pendant 24h à 820°C sous balayage de CO_2 . On a ainsi pu mesurer le degré d'avancement de la réaction sur des temps beaucoup plus longs (voir FIG. 3.8). On constate que le profil d'avancement de la réaction correspond très bien à un profil en $D_{eff}\sqrt{t}$ qui rappelle typiquement ceux de diffusion. Cela conforte notre hypothèse : dans une atmosphère saturée en CO_2 , il y a uniquement réaction par *diffusion solide* aux contacts $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$, la décomposition de Na_2CO_3 par formation de $\text{Na}_{(g)}$ dans l'atmosphère environnante (Eq. (3.6)) étant quasi-nulle.

On peut donc décomposer le mécanisme réactionnel selon le schéma suivant :

- réaction aux contacts $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ par diffusion solide (Eq. (3.5)) ;
- réaction par voie gazeuse si l'atmosphère n'est pas saturée en CO_2 (Eq. (3.6) et (3.7)).

Dans notre interprétation, l'efficacité de la réaction par voie gazeuse peut se lire directement sur la FIGURE 3.8 (b), en comparant les cinétiques de réaction pour une même taille de grains, sous flux de N_2 et de CO_2 (ronds bleus et carrés noirs). L'efficacité de cette réaction (3.7) est encore plus importante à 820°C qu'à 800°C : il y a un ordre de grandeur d'écart entre les vitesses mesurées sous CO_2 et N_2 à 820°C , tandis qu'il y en a un peu moins d'un à 800°C .

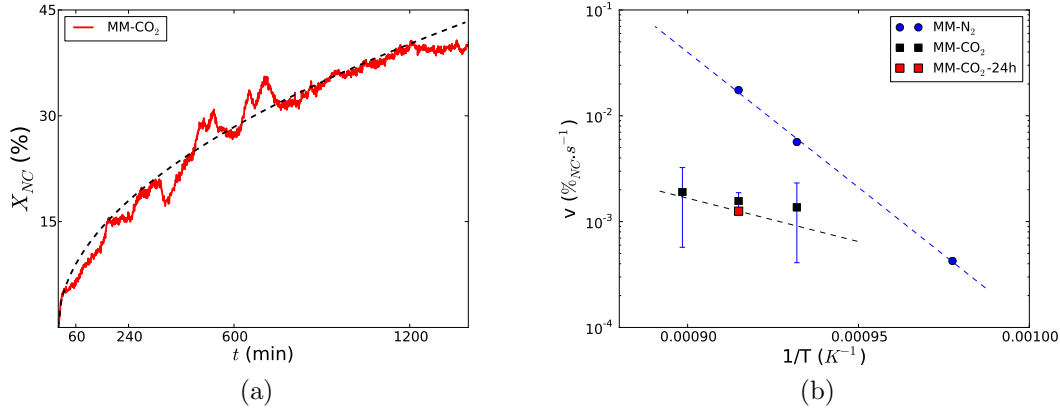


FIGURE 3.8 – Figure (a) : Proportion de Na_2CO_3 $X_{NC}(t)$ ayant réagi au cours du temps sous flux de CO_2 pour des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm . A 820°C pendant 24h, le profil d'avancement correspond à un profil en $D\sqrt{t}$, soit typiquement un profil de diffusion au cours du temps. Figure (b) : Cinétique de réaction correspondante (carré rouge).

3.5.2 Cinétique de réaction globale du système

D'après les résultats obtenus, à ce schéma réactionnel correspondant à deux mécanismes de transport du sodium, nous proposons donc une cinétique de réaction le long d'un isotherme de température T_0 , de l'atmosphère p_{CO_2} , de la granulométrie s et du temps t sous la forme suivante :

$$v(T_0, p_{\text{CO}_2}, s, t) = A(p_{\text{CO}_2})(1 + \epsilon(s))e^{-\frac{E_a}{RT_0}} + \frac{C(s)}{\sqrt{t}}e^{-\frac{E_c}{RT_0}} \quad (3.8)$$

avec une énergie d'activation $E_a = 489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant au mécanisme réactionnel par transport en phase vapeur, E_c l'énergie d'activation correspondant au mécanisme réactionnel par diffusion solide du sodium aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 , $A(p_{\text{CO}_2})$ un facteur pré-exponentiel diminuant avec la pression partielle de CO_2 , $\epsilon(s)$ et $C(s)$ deux facteurs pré-exponentiels augmentant pour des grains de plus en plus petits.

Le premier terme de l'équation correspond à la vitesse de la réaction par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère environnante dans un milieu composé de SiO_2 , avec $\epsilon(s) = \pm 0,5$ selon la granulométrie des mélanges préparés ici (voir FIG. 3.1 (d)). Le second terme correspond à la vitesse de réaction par diffusion solide aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 , il est dépendant du temps. En effet, nous avons vu que la perte de masse liée à cette réaction peut être ajustée par une fonction en \sqrt{t} (voir FIG. 3.8 (a)), c'est la raison pour laquelle la vitesse de ce mécanisme réactionnel décroît au cours du temps comme $\frac{d(\sqrt{t})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{t}}$.

A partir de cette équation, on peut ajuster les données expérimentales obtenues précédemment et retrouver la contribution de la réaction par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère et de celle aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 . La FIGURE 3.9 représente l'ensemble des données cinétiques ajustées par chacun des termes de cette équation. On voit qu'on retrouve ainsi l'énergie d'activation E_a pour toutes les analyses réalisées sous flux de N_2 (mélanges PM-N₂, MP-N₂, MM-

N_2 , MG- N_2 ainsi que MM- N_2 -1,4g). Seul le pré-facteur A varie avec la p_{CO_2} (si l'on compare les mélanges MM- N_2 , MM- N_2 -1,4g et MM- CO_2). Il est quasiment nul pour une pression partielle de CO_2 élevée, $A(p_{CO_2 \approx 1}) \approx 0$.

Si l'on suppose que la vitesse de réaction sous N_2 ne peut pas être inférieure à celle mesurée sous flux de CO_2 , pour les raisons exposées ci-dessus, on peut tout à fait estimer l'énergie d'activation E_c . Admettons que la vitesse de réaction mesurée sous flux de N_2 pendant 1 heure à $750^\circ C$ est égale à celle qu'on aurait pu mesurer sous flux de CO_2 pendant 1 heure à $750^\circ C$, c'est-à-dire que la décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère soit moins efficace que la réaction aux contacts entre deux grains de Na_2CO_3 et SiO_2 , on peut ajuster par une relation linéaire les vitesses de réaction mesurées sous flux de CO_2 à 800, 820 et $840^\circ C$ (pour lesquelles les pertes de masse sont bruitées) avec celle mesurée à $750^\circ C$ sous flux de N_2 (peu de bruit sur la mesure). On obtient alors une énergie d'activation E_c égale à 162 kJ.mol^{-1} , proche de celle mesurée par M. Dolan et S. Misture à 750 et $800^\circ C$ (157 kJ.mol^{-1}) [36].

Nous retrouvons ainsi autour de cette équation et des données expérimentales les deux valeurs d'énergie d'activation que l'on trouve dans la littérature. Celle mesurée par M. Dolan et S. Misture en 2007, ainsi que celles mesurées par A. Nandi en 1986 (443 kJ.mol^{-1}) et K. Jim en 2001 (426 kJ.mol^{-1}).

A $750^\circ C$, on voit d'ailleurs bien l'addition des 2 mécanismes, avec une proportion de Na_2CO_3 ayant réagi proportionnelle à \sqrt{t} aux temps courts et à t aux temps longs.

3.5.3 Comparaison avec les ATG réalisées par W. Turner

Nous avons également extrait des données d'Analyses Thermogravimétriques de W.E.S. Turner [29] une vitesse de réaction entre Na_2CO_3 et $3SiO_2$, sur des analyses probablement réalisées sous air (atmosphère non précisée) en 1931.

Les courbes de pertes de masse pour des températures inférieures à $780^\circ C$ ont été ajustées par des courbes en $2D\sqrt{t}$. La FIGURE 3.9 représente la vitesse de réaction de l'ensemble des données collectées. Les vitesses tirées du travail de W.E.S Turner sont ainsi égales à $\frac{D}{\sqrt{t_0}}$ avec $t_0 = 3600 \text{ s}$ de façon à pouvoir être comparées avec les nôtres. Les courbes de pertes de masse au-dessus de $800^\circ C$ sont linéaires, nous les avons donc ajusté par une relation linéaire.

En appliquant l'équation cinétique que nous proposons (voir Eq. (3.8)), avec l'idée de deux mécanismes réactionnels, nous avons ajusté les données de Turner et nous retrouvons à nouveau la contribution de chacun des deux mécanismes de réaction (voir FIG. 3.9). On peut remarquer les gammes de température dans lesquelles chacun des deux domine (pour cette taille de grains), moins de $780^\circ C$ pour la réaction aux contacts et plus de $800^\circ C$ pour la décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère en présence de SiO_2 .

On retrouve une énergie d'activation E_c proche de celle déterminée par M. Dolan (122 contre 157 kJ.mol^{-1}), et une énergie E_a proche de celle déterminée dans ce travail (508 contre 489 kJ.mol^{-1}). On voit dès lors l'influence remarquable de la granulométrie pour la réaction aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 (en comparant les données de Turner et le graphe MM- CO_2). On peut d'ailleurs s'amuser à faire un petit calcul, les grains utilisées par Turner sont 2 à 3 fois plus petits que ceux utilisés pour le mélange MM- CO_2 , ils sont donc 2^3 à 3^3 fois plus nombreux, avec probablement 2^3 à 3^3 fois de contacts. Soit entre 10 à 30 fois plus de contacts entre grains. Cela signifierait que la réaction aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 devrait être environ 10 à 30 fois plus rapide. On voit sur la FIGURE 3.9 qu'il y a un ordre de grandeur de différence entre les vitesses des mélanges de Turner et MM- CO_2 pour ce mécanisme réactionnel. Cela est cohérent avec ce petit calcul.

On peut également remarquer que le mécanisme de réaction aux contacts est prédominant à des températures plus élevées pour des grains petits. De même, le mécanisme réactionnel aux contacts est également prédominant à des températures plus élevées plus l'atmosphère sera chargée en CO_2 .

3.5.4 Atmosphère non contrôlée, sans flux extérieur

Revenons sur les pertes de masse mesurées expérimentalement dans des fours à atmosphère non contrôlée, c'est-à-dire dans l'air. Nous avons observé que la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est plus rapide que celle mesurée sous flux de CO_2 , et inférieure à celle mesurée sous N_2 . Soit :

$$v(T, \text{N}_2) > v(T, \text{air}) > v(T, \text{CO}_2)$$

Or, la pression partielle de CO_2 dans l'air est égale à 28.10^{-5} atm. , c'est-à-dire :

$$p_{\text{CO}_2}(\text{N}_2) < p_{\text{CO}_2}(\text{air}) < p_{\text{CO}_2}(\text{CO}_2)$$

Cela va dans le sens de notre hypothèse, la décomposition de Na_2CO_3 varie en fonction de la pression partielle de CO_2 . Plus celle-ci est importante plus sa décomposition est limitée et bloque la réaction par voie gazeuse (Eq. (3.7)), d'où une cinétique de réaction plus faible.

On peut d'ailleurs noter que la pression partielle de CO_2 est très certainement supérieure à celle de l'air à l'intérieur d'un tel milieu réactif. Le CO_2 libéré par la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 n'est probablement pas totalement évacué à l'extérieur de l'empilement granulaire, une partie du CO_2 est bloquée par la nature poreuse du milieu et augmente ainsi la pression partielle de CO_2 à mesure que la réaction avance. Il serait intéressant de suivre l'évolution de la pression partielle de CO_2 au sein d'un tel milieu granulaire en réaction. Plus généralement, tout ce qui peut retenir le CO_2 (grands volumes de mélange ou creuset couvert par exemple) ou en augmenter la pression partielle (balayage de CO_2) diminue la réactivité du milieu en bloquant la décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère.

Une étude plus poussée du coefficient $A(p_{\text{CO}_2})$ serait particulièrement intéressante, afin de savoir quelle est la variation de celui-ci à la pression partielle de CO_2 (mis à part qu'il s'agit d'une relation décroissante).

3.5.5 Prédicibilité d'un degré d'avancement de réaction

Nous avons établi des cinétiques de réaction pour des tailles de grains allant de 100 à $500 \mu\text{m}$ et dans une gamme de température comprise entre 750 et 840°C . On peut ajouter à ceci le travail de W.E.S. Turner [82], duquel on peut extraire des cinétiques de réaction pour des grains de taille inférieure à $100 \mu\text{m}$, pour différentes compositions de mélange $x\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (avec $x = 1, 2, 3$ ou 4) et pour des températures aussi basses que 600°C . Il semble que pour des compositions où $x > 2$, les cinétiques de réaction soient identiques. Elles sont plus lentes en revanche pour des mélanges plus riches en sodium.

Il devrait donc être possible de déterminer le pourcentage de Na_2CO_3 ayant réagi tant que le matériau est encore sous sa forme granulaire ($T < 860^\circ\text{C}$), quelle que soit l'histoire thermique du matériau, que ce soit le long d'un isotherme et/ou d'une montée continue en température, dans les cas où :

- $x > 2$ pour le mélange $x\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$;
- la pression partielle de CO_2 est connue ;

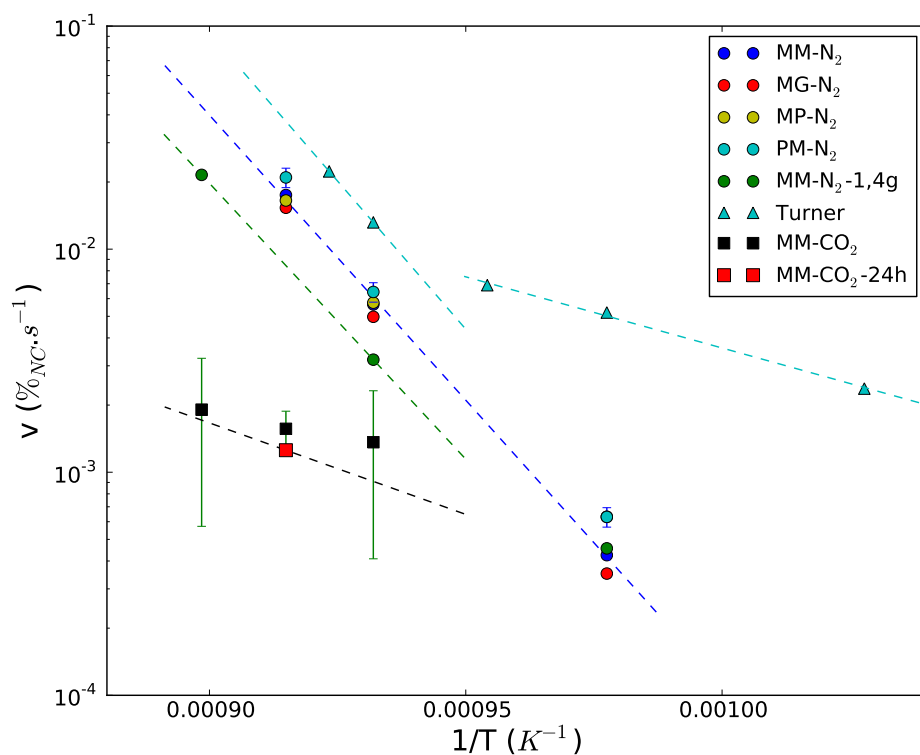


FIGURE 3.9 – Cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 pour différentes tailles de grains sous balayage de N_2 (ronds), de CO_2 (carrés) et sous air (triangle). A partir des ajustements proposés autour de l'équation (3.8), on voit la contribution de chacun des mécanismes réactionnels. Les réactions aux contacts dominent jusqu'à 750°C environ sous balayage de N_2 , et à plus haute température encore sous flux de CO_2 . La réaction par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère devient efficace à partir de 780°C sous air et sous balayage de N_2 .

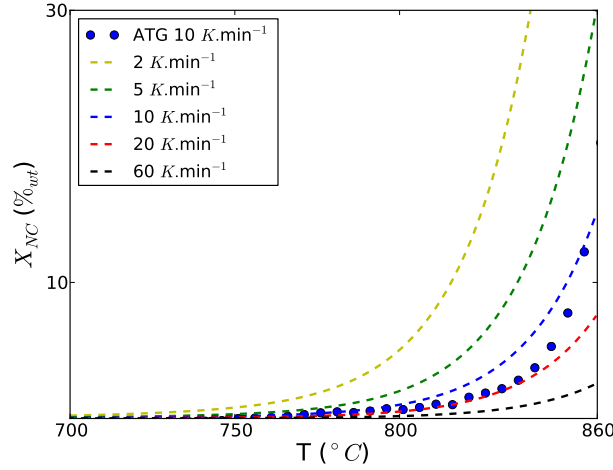


FIGURE 3.10 – Estimation de la proportion de Na_2CO_3 $X_{NC}(t)$ ayant réagi au cours du temps à partir de l'équation (8.1) selon une montée continue en température de $x \text{ K.min}^{-1}$ ($x=2, 5, 10, 20$ ou 60), sous flux de N_2 , pour le mélange MM- N_2 . Les points bleus représentent la mesure expérimentale de $X_{NC}(t)$ pour une rampe de 10 K.min^{-1} .

– les grains ont une taille ne dépassant pas $500 \mu\text{m}$.

En effet, quelle que soit la montée en température $T(t)$:

$$X_{NC} = \int v(T, p_{\text{CO}_2}, s, t) dt$$

Nous proposons que la vitesse de réaction le long d'un isotherme soit égale à :

$$v(T_0, p_{\text{CO}_2}, s, t) = A(p_{\text{CO}_2}) e^{-\frac{E_a}{RT_0}} + \frac{C(s)}{\sqrt{t}} e^{-\frac{E_c}{RT_0}}$$

Dans le cas d'un plateau de t_0 secondes à la température T_0 , la proportion de Na_2CO_3 réagissant le long de cet isotherme s'écrit simplement sous la forme suivante :

$$X_{NC} \simeq A(p_{\text{CO}_2}) e^{-\frac{E_a}{\alpha RT_0}} \int_0^{t_0} dt + C(s) e^{-\frac{E_c}{\alpha RT_0}} \int_0^{t_0} \frac{1}{\sqrt{t}} dt$$

Soit,

$$X_{NC} \simeq \left(A(p_{\text{CO}_2}) e^{-\frac{E_a}{\alpha RT_0}} \right) t_0 + 2 \left(C(s) e^{-\frac{E_c}{\alpha RT_0}} \right) \sqrt{t_0}$$

Considérons maintenant une montée en température continue, avec une rampe de $\alpha \text{ K.s}^{-1}$. C'est-à-dire $T(t) = \alpha t$. Si $\alpha^{-1} < 3000 \text{ s.K}^{-1}$, on peut supposer que le terme $\frac{C(s)}{\sqrt{t}} \simeq C(s)$, avec comme valeur du coefficient $C(s)$ celle déterminée par ajustement linéaire sur l'analyse isotherme

d'une heure. En effet, d'après la FIGURE 3.8 (a), la dérivée de la perte de masse ne semble diminuer significativement qu'au bout de 1 heure. Pour une telle montée en température, on peut alors écrire :

$$X_{NC} \simeq A(p_{CO_2}) \int_0^{T_{max}\alpha^{-1}} e^{-\frac{E_a}{\alpha R t}} dt + C(s) \int_0^{T_{max}\alpha^{-1}} e^{-\frac{E_c}{\alpha R t}} dt \quad (3.9)$$

La FIGURE 3.10 représente ainsi la perte de masse modélisée par cette équation pour différentes montées en température (α variable), pour des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm et sous flux de N_2 . Nous avons ajouté à cette figure une analyse ATG réalisée pour une rampe de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ (voir ronds bleus), pour le mélange MM- N_2 -1,4g. On voit que la modélisation est satisfaisante jusqu'à 800°C, l'analyse expérimentale semble ensuite suivre la rampe de 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ pour rattraper vers 850°C la rampe de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce décalage ΔX_{NC} entre la courbe expérimentale et la modélisation atteint jusqu'à 2,7 %wt (3,7 contre 6,4%wt à 840°C). Il peut être expliqué par la masse de mélange utilisée (1,4 grammes), et donc un balayage de N_2 un peu moins efficace que les données utilisées pour la modélisation. Avec une pression partielle de CO_2 légèrement supérieure, la décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère environnante est moins efficace et la vitesse de réaction légèrement diminuée. A 857°C (dernier point expérimental avant la fusion de Na_2CO_3), $\Delta X_{NC} = 0,6\%_{wt}$ (12,2 contre 12,8%wt).

Dans le cas d'une atmosphère non-contrôlée en revanche, dans la mesure où on ne connaît pas la dépendance du coefficient $A(p_{CO_2})$ à la pression partielle de CO_2 , on ne peut que donner un encadrement de la proportion de Na_2CO_3 ayant réagi, quelle que soit l'histoire thermique et la taille des grains. Il est d'ailleurs difficile de déterminer l'évolution de la pression partielle de CO_2 au sein d'un tel milieu à mesure que la réaction avance, il est probable qu'elle dépende de la taille des grains (ou plus exactement de la taille des pores si l'on considère le mélange comme un milieu poreux). On peut simplement estimer que la pression partielle de CO_2 augmente au cours du temps s'il n'y a pas de flux extérieur pour l'évacuer.

Une étude plus poussée des coefficients $A(p_{CO_2})$ et $C(s)$ serait intéressante pour aller plus loin dans l'estimation du degré d'avancement de cette réaction pour n'importe quel système. Si l'on considère que le coefficient $C(s)$ ne dépend que des contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 , une étude numérique des propriétés de contacts selon la taille des grains devrait suffire à évaluer sa dépendance à la granulométrie.

3.6 Conclusion

Tant que le mélange est encore à l'état solide, nous avons mis en avant deux mécanismes de transport du sodium et nous avons déterminé une cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 pour chacun d'eux.

On peut décomposer le mécanisme réactionnel selon le schéma suivant :

- réaction aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 dès 400°C (Eq. (3.5)) ;
- décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère et réaction à la surface des grains de quartz à partir de 750°C si l'atmosphère n'est pas saturée en CO_2 (Eq. (3.6) et (3.7)).

D'après les résultats obtenus, à ce schéma réactionnel correspondant à deux mécanismes de transport du sodium, nous proposons une cinétique de réaction globale dépendant de la température T , de l'atmosphère p_{CO_2} , de la granulométrie s et du temps t sous la forme suivante :

$$v(T, p_{\text{CO}_2}, s, t) = A(p_{\text{CO}_2})(1 + \epsilon(s))e^{-\frac{E_a}{RT}} + \frac{C(s)}{\sqrt{t}}e^{-\frac{E_c}{RT}} \quad (3.10)$$

avec une énergie d'activation $E_a = 489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant au mécanisme réactionnel par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère environnante, $E_c = 162 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ l'énergie d'activation correspondant au mécanisme réactionnel par diffusion solide du sodium aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 , $A(p_{\text{CO}_2})$ un coefficient diminuant avec la pression partielle de CO_2 , $\epsilon(s)$ et $C(s)$ deux facteurs pré-exponentiels augmentant pour des grains de plus en plus petits.

Cette vitesse de réaction correspond à la vitesse de formation du cristal Na_2SiO_3 .

Cette équation relie les deux énergies d'activation communément trouvées dans la littérature, E_c est proche de celle calculée par M. Dolan et S. Misture en 2007 (157 kJ.mol^{-1}), E_a est quant à elle proche de celles obtenues par A. Nandi (443 kJ.mol^{-1}) et J. Kim (426 kJ.mol^{-1}).

Une étude poussée des coefficients $A(p_{\text{CO}_2})$ et $C(s)$ serait souhaitable pour être en mesure de prédire la proportion de Na_2CO_3 réagissant avant d'atteindre sa température de fusion (860°C), quelles que soient les conditions expérimentales.

Chapitre 4

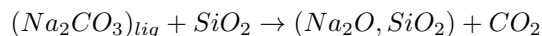
Mécanisme réactionnel lors de la fusion de Na_2CO_3

Sommaire

4.1	Liste des expériences	71
4.2	Cinétique de réaction	71
4.3	Répartition spatiale des produits	71
4.4	Cinétique de formation et de dissolution des phases intermédiaires	74
4.5	Influence de la granulométrie sur les produits formés	76
4.6	Proportion de quartz résiduel et granulométrie	77
4.7	Discussion	79
4.7.1	Effet de la redescende en température	79
4.7.2	Proportion de phases cristallines et granulométrie	80
4.7.3	Bilan de masse et composition moyenne de liquide	83
4.8	Conclusion	84

Nous avons établi dans la section précédente une vitesse de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 *tant que le matériau est encore sous sa forme granulaire*. Nous avons associé à cette réaction un schéma réactionnel mettant en avant deux mécanismes de transport du sodium.

Nous allons aborder dans ce chapitre le cas de la fusion de Na_2CO_3 et de son écoulement dans le mélange vitrifiable. Il s'agit d'un mécanisme réactionnel à part entière.



La fusion de Na_2CO_3 entraîne une réaction rapide avec la silice environnante. Nous illustrerons, grâce à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la répartition spatiale des silicates formés par cet écoulement et leur structure caractéristique.

Avec la diffraction des rayons-X (DRX), la minéralogie des produits issus de cette réaction sera abordée et nous verrons que les premiers silicates produits sont cristallins. La proportion de liquide augmente quant à elle progressivement avec leur dissolution.

Nous avons mis en avant l'influence de la granulométrie de Na_2CO_3 et de SiO_2 sur la proportion de phases cristallines formées ainsi que sur la cinétique de dissolution de ces phases intermédiaires.

Nous verrons également l'influence de la granulométrie de SiO_2 sur la proportion de quartz résiduel.

Nous proposerons enfin un schéma réactionnel permettant d'expliquer l'effet non-linéaire de la granulométrie sur la proportion de phases cristallines formées grâce aux observations réalisées au MEB.

4.1 Liste des expériences

TABLE 4.1 – Liste des différents mélanges Na_2CO_3 - SiO_2 préparés et présentés dans ce chapitre (voir section 2.6 pour les détails de la nomenclature utilisée).

Nom	SiO_2 (μm)	Na_2CO_3 (μm)	temps de séjour (min)	rampe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$
Direct-MM-15	200-250	200-250	15	
Direct-MM-30	200-250	200-250	30	
Direct-MM-60	200-250	200-250	60	
Direct-MG-15	200-250	400-500	15	
Direct-MG-30	200-250	400-500	30	
Direct-MG-60	200-250	400-500	60	
Direct-PM-15	100-160	200-250	15	
Direct-PM-30	100-160	200-250	30	
Direct-PM-60	100-160	200-250	60	
Direct-MP-30	200-250	100-160	30	
10Kmin-MG-5	200-250	400-500	5	✓
10Kmin-MG-10	200-250	400-500	10	✓
10Kmin-MM-5	200-250	200-250	5	✓

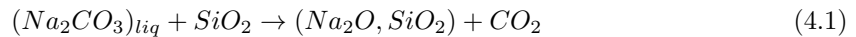
4.2 Cinétique de réaction

Nous avons réalisé une analyse ATG lors d'une montée en température continue de 25 à 1500°C, avec un taux de chauffe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, pour 1,4 grammes de grains de taille comprise entre 200 et 250 μm et sous balayage de N_2 (voir FIG. 4.1). On observe que la perte de masse est maximale et quasi-totale à 870°C (voir la dérivée de la perte de masse, courbe en pointillés). Pour une telle montée en température, d'après le chapitre précédent, la perte de masse avant 860°C est égale à 12% de l'ensemble de CO_2 pouvant être dégagé. Tout le CO_2 est dégagé en moins de 10 minutes au-dessus de la température de fusion de Na_2CO_3 , soit 860°C. La fusion de Na_2CO_3 s'accompagne donc d'une réaction vive et quasi-instantanée avec SiO_2 .

Au-dessus de 860°C et après quelques minutes, on peut donc estimer que l'ensemble de Na_2CO_3 a réagi avec SiO_2 et que l'ensemble du sodium est désormais sous sa forme silicate.

4.3 Répartition spatiale des produits

Afin d'avoir une idée plus précise de la minéralogie et des mécanismes mis en jeu lors de la fusion de Na_2CO_3 , nous allons maintenant nous intéresser à la répartition spatiale des produits issus de la réaction (4.1), grâce à la Microscopie Electronique à Balayage.



Les mélanges 10Kmin-MM-5 et 10Kmin-MG-5 ont été placés dans un four suivant une rampe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un palier de 5 minutes à 900°C. Les creusets ont été aussitôt sortis du four après

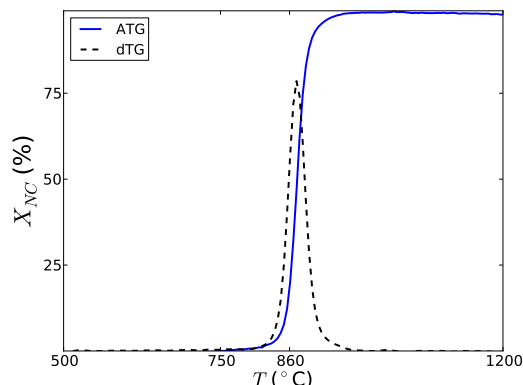


FIGURE 4.1 – Proportion de Na_2CO_3 $X_{NC}(t)$ ayant réagi au cours du temps selon une montée continue en température de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, sous flux de N_2 , pour le mélange MM- N_2 . On voit que Na_2CO_3 réagit majoritairement autour de sa température de fusion ($T = 860^\circ\text{C}$).

ce palier, puis une coupe polie a été préparée pour chacun d’eux afin d’être observée au MEB. Il s’agit d’observations post-mortem.

On estime qu’une large majorité de Na_2CO_3 a fondu et a réagi ainsi avec SiO_2 (plus de 85 % d’après FIG. 4.1). Les silicates formés se répartissent autour des grains de quartz, en différentes strates (voir FIG. 4.2). Ces strates autour des grains de quartz sont caractéristiques de ce mécanisme réactionnel par voie liquide, on ne les observe pas pour des températures inférieures à 860°C .

Le facteur limitant de la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 au-dessus de 400°C étant la mise en contact des deux réactifs ensemble, la fusion de Na_2CO_3 permet justement un tel rapprochement avec SiO_2 , en mouillant les grains de quartz au voisinage. Cela explique certainement la réaction vive et quasi-instantanée que l’on constate (voir FIG. 4.1).

A l’état liquide, $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ est fluide ($4\cdot 10^{-3}$ Pa.s d’après Y. Cho [51]) et on peut imaginer qu’il mouille très bien le(s) grain(s) de SiO_2 dans son voisinage. La réaction (4.1) dégage du CO_2 et s’accompagne d’un changement de volume entre les réactifs et le silicate formé (et plus précisément d’une perte de volume du fait de l’évacuation du CO_2 dans le gaz). Les deux phénomènes combinés pourraient libérer la surface du grain de quartz et permettre un nouvel écoulement de $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ à sa surface. Un tel mécanisme expliquerait les coques et la structure en strates observées sur les silicates ainsi formés.

L’analyse Raman des coques cristallines autour des grains de quartz montre qu’il s’agit de cristaux de NS et de NS_2 (voir FIG. 4.3). Il y a coexistence des deux cristaux dans le volume des zones analysées (de l’ordre de $1\ \mu\text{m}^3$), ceux-ci pouvant être formés dans des proportions différentes localement. Le spectromètre Raman ne permettant pas de quantifier dans le volume la proportion de NS et de NS_2 formée après la fusion de $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$, nous utiliserons l’analyse par diffraction des rayons-X dans la section afin de quantifier la proportion des différentes phases dans le mélange.

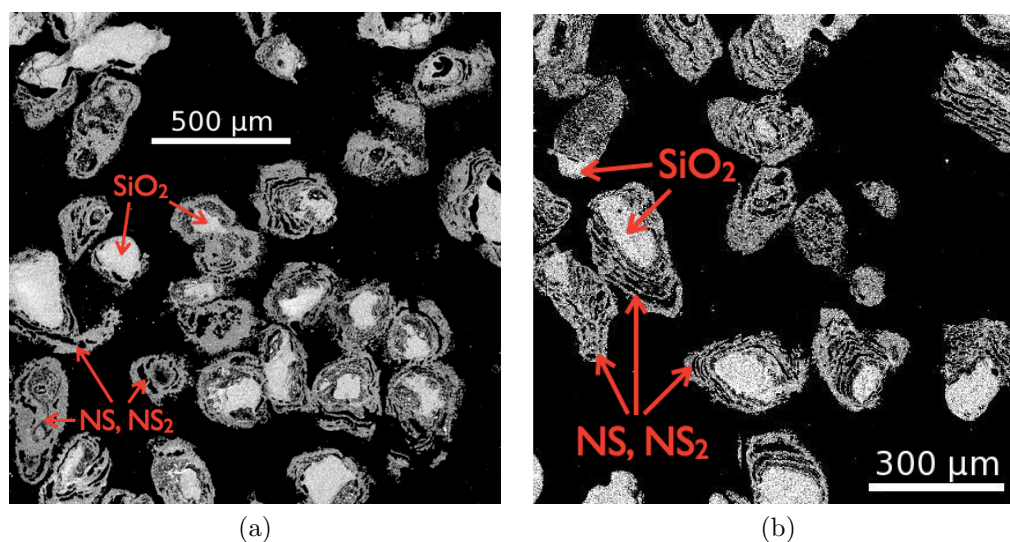


FIGURE 4.2 – Photos MEB de coupes des mélanges 10Kmin-MM-5 (figure (a)) et 10Kmin-MG-5 (figure (b)) restés 5min à 900°C après une rampe de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Des coques cristallines de NS et de NS_2 (en gris) entourent des grains de quartz (en blanc), avec une structure en strates caractéristique de la réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 après fusion de ce dernier.

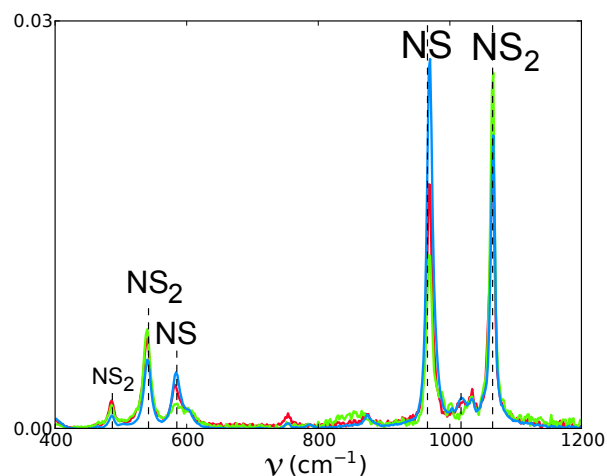


FIGURE 4.3 – Spectres Raman de silicates de sodium cristallins collectés sur la coupe du mélange 10Kmin-MM-5 (voir FIG. 4.2 (a)). On observe la présence de pics caractéristiques des cristaux NS (pics à 589 et 966 cm^{-1}) et NS_2 (pics à 543 et 1068 cm^{-1}). Il y a coexistence des deux cristaux dans le volume des zones analysées (de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}^3$). Ils sont formés dans des proportions locales différentes.

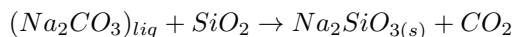
4.4 Cinétique de formation et de dissolution des phases intermédiaires

Nous avons vu que la fusion de Na_2CO_3 s'accompagne d'une réaction très rapide et qu'il mouille efficacement les grains de quartz au voisinage, formant une structure de silicates cristallins en strates autour d'eux.

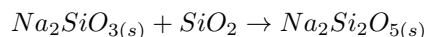
Afin de déterminer dans quelles proportions sont formés les différents silicates issus de la fusion de Na_2CO_3 , nous avons préparé les trois mélanges Direct-MM-15, Direct-MM-30 et Direct-MM-60, c'est-à-dire des mélanges de 5 grammes pour des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm . Ils ont été placés directement à 900°C pendant respectivement 15, 30 et 60 minutes, dans une atmosphère non-contrôlée. D'après la section précédente 3.2, il est raisonnable de penser que lors d'une telle montée à 900°C , pour 5 grammes de mélange, Na_2CO_3 se décompose de façon négligeable avant d'atteindre sa température de fusion, et qu'il réagit donc majoritairement en étant à l'état liquide. Nous pouvons ainsi suivre la formation des premiers silicates issus de cette fusion et leur évolution au cours du temps. La TABLE 4.2 recense l'ensemble des résultats obtenus.

La FIGURE 4.4 représente ainsi l'évolution du système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ à 900°C , elle a été obtenue par quantification des différentes phases formées par analyse par diffraction des rayons-X (voir section 2.3). Chaque phase est représentée par une couleur différente. Une interpolation linéaire est réalisée entre les données obtenues à 15, 30 et 60 minutes. La masse de CO_2 contenue dans Na_2CO_3 est systématiquement retirée afin de raisonner à *masse constante* entre le début et la fin de la réaction. On part ainsi d'une proportion massique de Na_2O contenue dans Na_2CO_3 égale à 25%_{wt}, pour 75%_{wt} de SiO_2 . Après 15 minutes à 900°C , l'ensemble du Na_2CO_3 n'a pas réagi avec SiO_2 , le produit majoritaire de la réaction est le cristal NS (13%_{wt}), on retrouve également du liquide (7%_{wt}) et une trace du cristal NS_2 (2%_{wt}). Après 30 minutes, l'ensemble du Na_2CO_3 a réagi avec SiO_2 pour former les cristaux NS (11%_{wt}) et NS_2 (4%_{wt}), ainsi que du liquide (49%_{wt}). Après 1 heure à 900°C , le système est majoritairement composé de liquide (71%_{wt}) dans lequel baigne du quartz résiduel (25%_{wt}) et des traces de cristaux NS et NS_2 .

D'après ces données, il apparaît que le premier produit de la réaction entre $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ et SiO_2 est le cristal NS. On peut donc écrire l'équation suivante :



Ce cristal peut réagir avec SiO_2 pour former le cristal NS_2 [47].



La proportion de liquide augmente quant à elle par transformation de ces phases cristallines, soit par fusion dans le cas du NS_2 ($T_f(\text{NS}_2) = 874^\circ\text{C}$), soit par dissolution dans le liquide, soit par formation des liquides eutectiques NS- NS_2 et $\text{NS}_2\text{-SiO}_2$. Cela expliquerait par ailleurs la proportion relativement faible de NS_2 constatée au cours de la transformation, dans la mesure où il est systématiquement consommé.

Les photos de la FIGURE 4.5 illustrent par ailleurs les résultats obtenus par Diffraction des Rayons-X. On distingue bien en Microscopie Electronique à Balayage les silicates de sodium formés et les grains de quartz non incorporés au liquide après 30 minutes à 900°C .

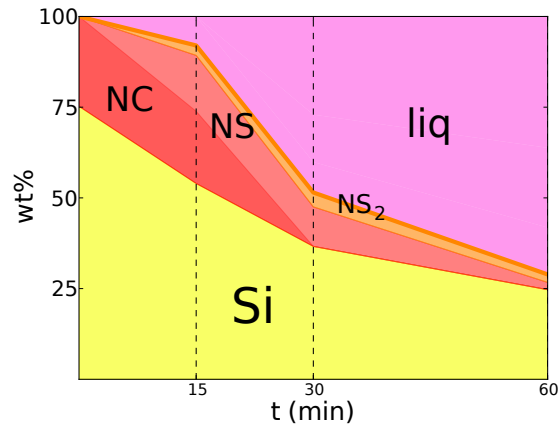


FIGURE 4.4 – Evolution du système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ à 900°C , pour des grains de taille comprise entre 200 et $250\ \mu\text{m}$, dans une atmosphère non-contrôlée. On voit que le premier produit de la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est le cristal NS. Après 30 minutes à 900°C , l'ensemble de Na_2CO_3 a réagi avec la silice pour former les cristaux NS ($11\%_{wt}$) et NS_2 ($4\%_{wt}$), ainsi que du liquide ($49\%_{wt}$). La proportion de liquide augmente à mesure de la dissolution des phases intermédiaires cristallines NS et NS_2 . Après 1 heure à 900°C , il reste des traces de ces deux phases cristallines, le système est néanmoins majoritairement composé de liquide ($71\%_{wt}$) et de quartz résiduel ($25\%_{wt}$).

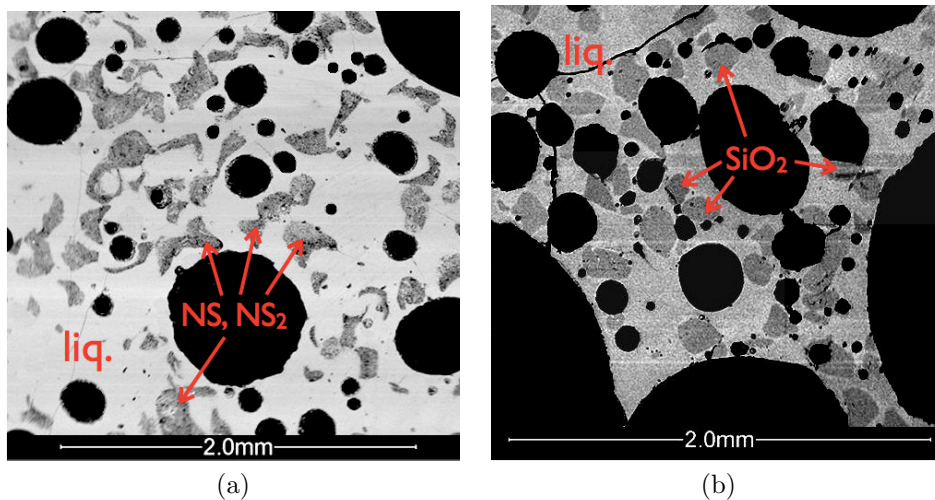


FIGURE 4.5 – Photos MEB d'une coupe du mélange Direct-MM-30, pour des paramètres de contraste différents. Figure (a) : Des phases cristallines de NS et de NS_2 (en gris foncé) baignent dans le liquide silicaté (en gris clair). Figure (b) : grains de quartz (gris légèrement plus foncé) et bulles (en noir) dans le liquide silicaté (gris clair).

TABLE 4.2 – Proportions des différentes phases cristallines et amorphe calculées par la méthode de quantification par étalon externe. Les proportions sont massiques. La barre d'erreurs sur ces valeurs est de $5\%_{wt}$.

Nom du mélange	Na_2CO_3	SiO_2	Na_2SiO_3	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	liquide
Direct-PM-15	25	45	21	4	5
Direct-PM-30	0	27	11	13	49
Direct-PM-60	0	17	0	0	84
Direct-MP-30	0	34	18	19	29
Direct-MM-15	20	54	15	3	8
Direct-MM-30	0	37	11	4	48
Direct-MM-60	0	25	2	2	71
Direct-MG-15	21	60	14	2	3
Direct-MG-30	0	35	25	16	24
Direct-MG-60	0	22	3	2	73

4.5 Influence de la granulométrie sur les produits formés

Par analyse par diffraction des rayons-X, nous avons pu suivre pour une granulométrie la cinétique de formation et de dissolution des phases cristallines formées par fusion de Na_2CO_3 et réaction avec SiO_2 . Nous allons appliquer la même méthode pour différentes tailles de grains (mélanges Direct-MG et Direct-PM).

La FIGURE 4.6 représente l'ensemble des résultats ainsi collectés, avec la cinétique de formation et de dissolution de chacun des silicates entre le début de la transformation et après 1 heure à 900°C , pour les trois mélanges Direct-MM, Direct-MG et Direct-PM. On retrouve certaines tendances quels que soient les mélanges, avec une consommation complète du Na_2CO_3 après 30 minutes, une formation initiale du cristal NS et une augmentation progressive de la proportion de liquide par la dissolution des silicates de sodium cristallins. La dissolution de ces cristaux est par ailleurs complète après 1 heure dans le cas de petits grains de sable (mélange Direct-PM).

La FIGURE 4.7 représente l'influence de la granulométrie sur chacune des phases formées. On voit sur les FIGURES 4.7 (a), (b) et (c) que la taille des grains de Na_2CO_3 et la taille des grains de quartz a une influence sur la proportion de phases cristallines formées. Cette dépendance n'est pas monotone, on forme en effet plus de cristaux sodiques pour de gros et de petits grains de Na_2CO_3 (respectivement $40\%_{wt}$ et $35\%_{wt}$ après 30 minutes à 900°C), tandis que pour des grains de taille moyenne on en forme beaucoup moins ($15\%_{wt}$ après 30 minutes).

De même, alors que l'on forme plus de phases cristallines après 15 minutes et 30 minutes pour de petits grains de quartz (mélange Direct-PM) comparé à des grains de taille moyenne (mélange Direct-MM), le mélange les a entièrement dissous après une heure dans le premier cas, tandis qu'il en existe encore une trace dans le second ($4\%_{wt}$).

La taille des grains de quartz semble avoir une influence sur la proportion de liquide formée après une heure à 900°C , on forme plus de liquide pour de petits grains de quartz ($83\%_{wt}$ pour le mélange Direct-PM). Quelle que soit la taille initiale des grains de Na_2CO_3 , la proportion de liquide semble équivalente après une heure pour des grains de quartz de taille comprise entre 200 et $250 \mu\text{m}$ (73 et $71\%_{wt}$ pour les mélanges Direct-MG et Direct MM).

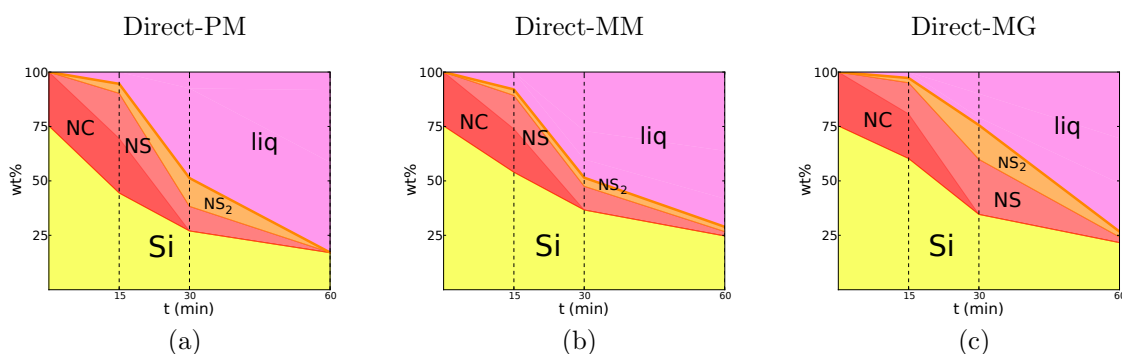


FIGURE 4.6 – Evolution du système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ à 900°C , pour différentes tailles de grains, dans une atmosphère non-contrôlée. La transformation du mélange passe toujours par la formation du cristal NS avant sa dissolution dans le liquide. On voit que l'on forme plus de phases cristallines NS et NS_2 dans le cas de gros grains de Na_2CO_3 (Direct-MG), tandis que l'on forme plus de liquide après 1 heure à 900°C pour de petits grains de quartz (Direct-PM).

On peut toutefois noter que quels que soient les mélanges, la proportion de Na_2CO_3 ne varie quasiment pas entre 0 et 15 minutes à 900°C (25%_{wt} de Na_2O contenu initialement dans Na_2CO_3), tandis que l'augmentation de la proportion de silicates de sodium formés dans le même temps est notable. M.D. Dolan et S.T. Misture [36] ont le même problème lors de leurs analyses DRX *in-situ*, la proportion de Na_2CO_3 ne diminue que très peu au cours du temps alors que la proportion de NS et de NS_2 augmente de façon significative. Nous y reviendrons dans la section 4.7.3.

4.6 Proportion de quartz résiduel et granulométrie

Par analyse par Diffraction des Rayons-X, nous avons pu suivre la formation et la dissolution des phases intermédiaires formées par la fusion et la réaction de Na_2CO_3 avec SiO_2 . Nous allons nous intéresser plus particulièrement dans cette partie à l'évolution de la proportion de SiO_2 suite à la fusion et à l'écoulement de Na_2CO_3 dans le mélange.

La FIGURE 4.7 (c) représente la proportion des différentes phases cristallines et amorphes lors de la fusion de Na_2CO_3 pour différentes granulométrie. Après 30 minutes à 900°C , la proportion de quartz résiduel est plus grande pour les mélanges Direct-MG et Direct-MM (respectivement 35%_{wt} et 37%_{wt}) que pour le mélange Direct-PM (27%_{wt}). La granulométrie de Na_2CO_3 semble avoir une influence mineure sur la dissolution de SiO_2 (mélanges Direct-MG et Direct-MM). Cette tendance est confirmée après 1 heure à 900°C ; si la proportion de quartz résiduel a diminué pour tous les mélanges, elle est toujours plus importante pour les mélanges préparés avec des grains de quartz grossiers (22%_{wt} et 25%_{wt} pour les mélanges Direct-MG et Direct-MM) que pour le mélange préparé pour de petits grains de quartz (17%_{wt} pour Direct-PM).

Par ailleurs, quelle que soit la granulométrie de SiO_2 et de Na_2CO_3 , après 1 heure à 900°C la quasi-totalité des silicates de sodium cristallins a été dissoute dans le liquide, le système est très majoritairement composé de liquide et de quartz résiduel (95%_{wt} et plus selon les mélanges). On peut donc dire que l'incorporation de SiO_2 au liquide est plus efficace pour de petits grains de

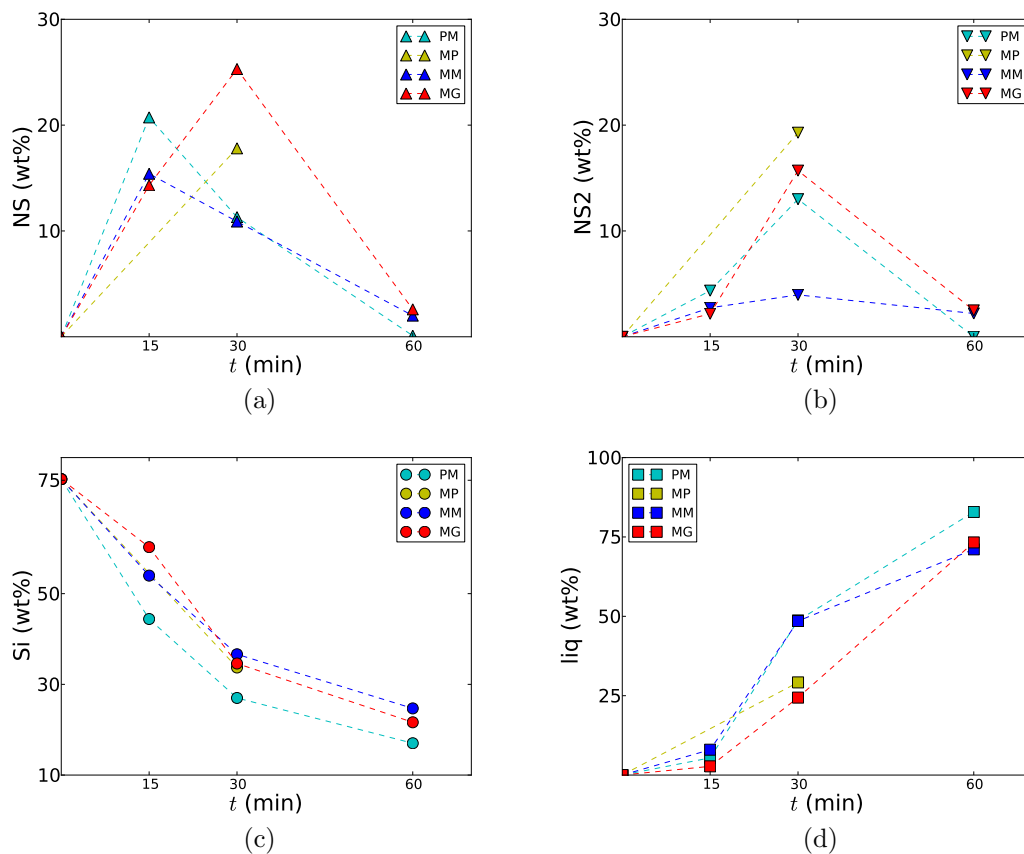


FIGURE 4.7 – Evolution des phases cristallines NS (figure (a)), NS_2 (figure (b)), de quartz (figure (c)) et de liquide (figure (d)) à 900°C , pour différentes tailles de grains, dans une atmosphère non-contrôlée. La granulométrie à la fois de Na_2CO_3 et de SiO_2 a une influence sur la proportion de phases intermédiaires cristallines formées. Les figures (a) et (b) montrent que l'on forme plus de phases cristallines NS et NS_2 dans le cas de gros et de petits grains de Na_2CO_3 (Direct-MG et Direct-MP), tandis que l'on en forme sensiblement moins pour des grains de taille intermédiaire (Direct-MM). Il ne semble pas y avoir de corrélation évidente entre les proportions de NS et de NS_2 . La figure (c) montre que la dissolution de SiO_2 est plus efficace pour de petits grains de SiO_2 . La proportion de liquide augmente quand à elle progressivement dans les mélanges (figure (d)). Ces graphes ont été obtenus à partir des résultats de quantification par DRX sur les mélanges Direct (voir Table. 4.1).

quartz que pour de gros. L'influence de la granulométrie de Na_2CO_3 sur l'incorporation de SiO_2 au liquide est quant à elle discutable, il ne semble pas y avoir de différence majeure entre les mélanges Direct-MG et Direct-MM de ce point de vue.

On peut néanmoins se demander pourquoi l'incorporation de SiO_2 dans les silicates formés est meilleure dans le cas de petits grains de quartz. Il est probable que la surface disponible de SiO_2 ait une influence sur la capacité du système à incorporer SiO_2 dans les produits formés, cette surface étant plus grande pour des grains plus petits. Il est cependant difficile de dire en l'état, avec les résultats obtenus (voir FIG. 4.6 et 4.7), si cette dissolution de SiO_2 est meilleure car le système forme plus de NS_2 que de NS (et incorpore ainsi directement plus de SiO_2 à ses silicates cristallins) ou parce que les liquides formés contiennent plus de SiO_2 . Cette question sera discutée dans le chapitre suivant, avec une étude détaillée des compositions de liquides formés.

On peut en tout cas noter qu'il n'est pas étonnant que la totalité de SiO_2 ne soit pas incorporée au liquide après une heure à 900°C . Par bilan de masse plus les silicates produits sont riches en sodium plus la proportion de quartz résiduel est grande. Or nous avons vu que le premier produit de la réaction issue de la fusion de Na_2CO_3 est le cristal NS , soit un des silicates les plus riches en Na_2O et que sa dissolution n'est pas nécessairement complète après une heure à 900°C .

4.7 Discussion

Nous avons vu que :

- la fusion de Na_2CO_3 s'accompagne d'une réaction rapide avec SiO_2 pour former des intermédiaires cristallins ;
- la proportion de liquide augmente progressivement à mesure de la dissolution de ces cristaux et de SiO_2 ;
- la granulométrie de Na_2CO_3 et de SiO_2 a une influence sur la proportion de phases cristallines formées (voir FIG. 4.7) ;
- la granulométrie de SiO_2 a une influence sur la proportion de quartz résiduel.

Dans cette partie, nous évoquerons dans un premier temps l'effet de la redescende en température sur les analyses post-mortem réalisées. A l'aide de l'imagerie, nous tenterons dans un second temps d'expliquer la dépendance non-monotone de la granulométrie sur les proportions de phases cristallines formées. Nous discuterons enfin des résultats obtenus par Diffraction des Rayons-X autour d'un bilan de masse.

4.7.1 Effet de la redescende en température

Les analyses par Diffraction des Rayons-X ont été réalisées après avoir sorti les mélanges du four et les avoir laissés à l'air libre. La redescende en température a donc été aussi rapide que possible. On peut néanmoins se poser la question sur le résultat de ces analyses, rendent-elles compte de l'état du système juste avant de le sortir du four ou traduisent-elles cet état couplé à l'effet de la redescende en température ? On peut notamment se le demander pour les phases cristallines, ont-elles été formées par cristallisation d'un liquide à la redescende ou lors de la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 ?

En particulier, l'observation de NS_2 au-dessus de sa température de fusion (874°C) peut interpeleler. Il peut très bien s'agir d'une cristallisation d'un liquide à la redescende en température, puisque thermodynamiquement il n'y a pas de raison de l'observer à 900°C . La fusion d'un cristal étant endotherme, il est aussi possible que la cinétique de dissolution ne soit pas instantanée.

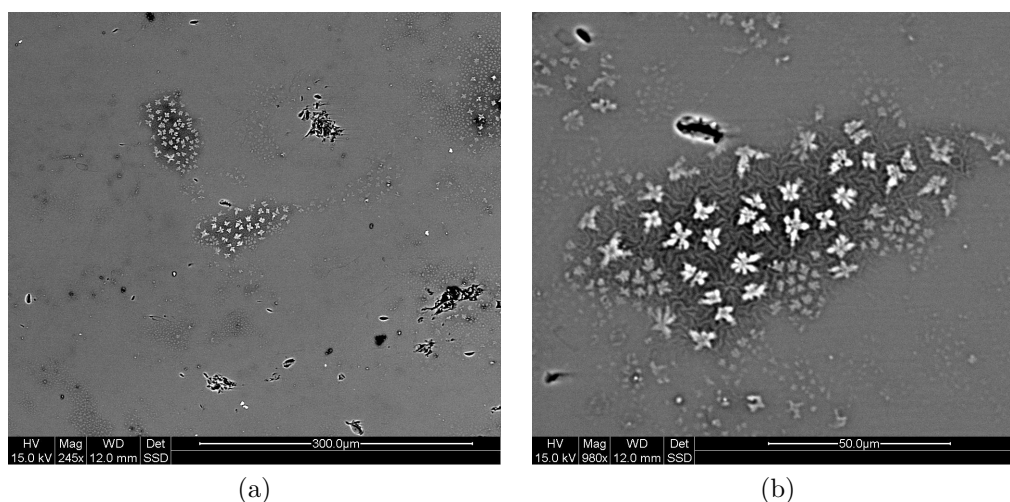


FIGURE 4.8 – Clichés MEB d’une coupe d’un mélange 10Kmin-MM porté à 1280°C pendant 10 minutes, puis 1 heure à 550°C avant de redescendre à température ambiante toute une nuit, ceci afin de relaxer les contraintes dans le matériau (étape de recuit). On voit des structures cristallines en forme de fleurs (en blanc) dans le liquide (en gris). Elles sont caractéristiques d’une cristallisation lors d’une redescente en température pour ce type de mélange. On observe même un phénomène de démixtion du liquide (en gris foncé) sur la figure (b).

Les photos de la FIGURE 4.5 permettent d’apporter un élément de réponse à ces questions. On voit des phases cristallines sodiques baignant dans le liquide silicaté, avec une structure et une échelle très différentes de celles liées à une recristallisation lors d’une redescente en température (voir FIG. 4.8 (a) et (b)). Elles correspondent plus aux structures observées juste après la fusion de Na_2CO_3 et de sa réaction avec SiO_2 (voir FIG. 4.2).

Nous concluons donc que l’on aurait obtenu sensiblement les mêmes résultats d’analyses par diffraction des rayons-X si elles avaient été réalisées *in-situ*.

4.7.2 Proportion de phases cristallines et granulométrie

Nous avons vu que la granulométrie de Na_2CO_3 et de SiO_2 a une influence sur la proportion de phases cristallines formées lors de la fusion de Na_2CO_3 et que cette dépendance est non monotone (voir FIG. 4.7). Pour de petits et de gros grains de Na_2CO_3 (mélanges Direct-MP et Direct-MG), la proportion de NS et de NS₂ est au moins deux fois plus importante après 30 minutes à 900°C que pour des grains de Na_2CO_3 de taille moyenne (mélange Direct-MM).

On peut penser d’après la vitesse de décarbonatation au-dessus de 860°C (voir FIG. 4.1) et les observations MEB (voir FIG. 4.2), que $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ mouille efficacement certains des grains de quartz environnants. Il serait intéressant de pousser plus loin la question de son écoulement dans le mélange, et notamment la question de son écoulement en fonction de la taille des grains. On peut imaginer que l’écoulement sera différent dans le cas de petits grains de Na_2CO_3 que pour de plus gros, le volume de liquide s’écoulant localement n’étant pas le même. Cette étude est d’autant plus complexe qu’il ne s’agit pas d’un simple écoulement dans un milieu granulaire. Ce sont les

grains de Na_2CO_3 , qui participent initialement au réseau de forces au sein de l'empilement, qui fondent et réorganisent ainsi la structure, à la fois par leur transformation et par le mouillage des grains de quartz (formation de ponts capillaires). On peut remarquer qu'à 36% de volume initial des grains (et probablement plus comme le matériau est poreux), les grains de Na_2CO_3 forment un réseau percolant. Il s'agit de plus d'un écoulement réactif et non de l'écoulement d'un simple liquide avec une viscosité fixée; le mouillage des grains de quartz entraîne un dégazage et un changement de volume local liés à la perte de CO_2 lors de la formation des silicates, ceux-ci pouvant être de nature variée (cristalline ou amorphe). Une observation *in-situ* (en tomographie par exemple) serait probablement nécessaire afin de mieux appréhender la question de l'écoulement de $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ dans le mélange vitrifiable.

Dans notre cas, celui de la proportion de cristaux formés, ce n'est pas tant la question de l'écoulement qui nous intéresse, mais plutôt la répartition spatiale des produits formés. Selon que les produits formés soient en contact direct avec un grain de quartz ou qu'ils soient isolés, leur transformation sera différente, et notamment leur dissolution. Nous pensons que si le Na_2CO_3 liquide s'écoule dans un milieu dense en quartz, le silicate cristallin formé sera à proximité directe de SiO_2 et réagira aussitôt pour former un liquide. Tandis que le silicate cristallin formé dans un milieu peu dense en quartz (là où était initialement le grain de Na_2CO_3 par exemple) ne sera en contact avec aucun autre réactif lui permettant de s'enrichir en SiO_2 . Il restera donc temporairement à l'état cristallin de NS et de NS_2 , tant que la proportion de liquide ne sera pas suffisamment importante pour l'incorporer.

La FIGURE 4.9 illustre cette hypothèse, il s'agit d'une coupe du mélange 10Kmin-MG-10 observée au MEB, avec des grains de quartz de taille comprise entre 200 et 250 μm et des grains de Na_2CO_3 deux fois plus gros. Sur la photo, on voit des silicates cristallins (en gris foncé) formés dans un milieu peu dense, avec leur structure en strates caractéristique de la réaction entre SiO_2 et $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$. On distingue également des grains de quartz (en blanc) reliés entre eux par des ponts capillaires liquides (en blanc). Cette figure montre l'attaque préférentielle de quelques grains de quartz par Na_2CO_3 à l'état liquide. On voit qu'à proximité de ce qui devrait être le gros grain de Na_2CO_3 , certains grains de quartz ont été totalement consommés par la réaction avec $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$, tandis que les grains dans un 2^{nd} voisinage ont simplement été mouillés et ont formé un liquide à la jonction entre deux grains de quartz. Nous pensons que le premier produit de la réaction entre SiO_2 et $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ est nécessairement le cristal NS, qu'il est réparti autour du grain de quartz là où $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ l'a mouillé, et que si ce produit de réaction est formé dans un milieu dense en SiO_2 , il a plus de chance d'être à nouveau en contact avec SiO_2 et de former aussitôt un liquide. Dans un milieu localement peu dense en SiO_2 , le silicate restera à l'état cristallin de NS (voire de NS_2).

Cela expliquerait la proportion importante de phases cristallines observée pour de gros grains de Na_2CO_3 , et également pour de petits grains de Na_2CO_3 . En effet, pour de petits grains de Na_2CO_3 , on peut imaginer que le $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ mouille très localement le grain de quartz avec lequel il est en contact et qu'il ne va pas s'écouler du côté où deux grains de quartz sont en contact. Le silicate ainsi formé ne sera pas à nouveau en contact avec SiO_2 et il restera à l'état cristallin.

Dans le cas intermédiaire de grains de Na_2CO_3 de taille moyenne, le volume de liquide est peut-être suffisamment important pour s'écouler entre les grains de quartz au voisinage, formant ainsi rapidement du liquide. De plus, ce volume ne serait cependant pas suffisant pour consommer entièrement les grains à proximité, ils ne seraient donc attaqués qu'en surface. Les silicates cristallins formés ne seraient ainsi pas isolés du quartz dans ce cas et pourraient réagir par la suite. Cela expliquerait la plus faible proportion de silicates cristallins observée pour cette granulométrie après 30 minutes à 900°C.

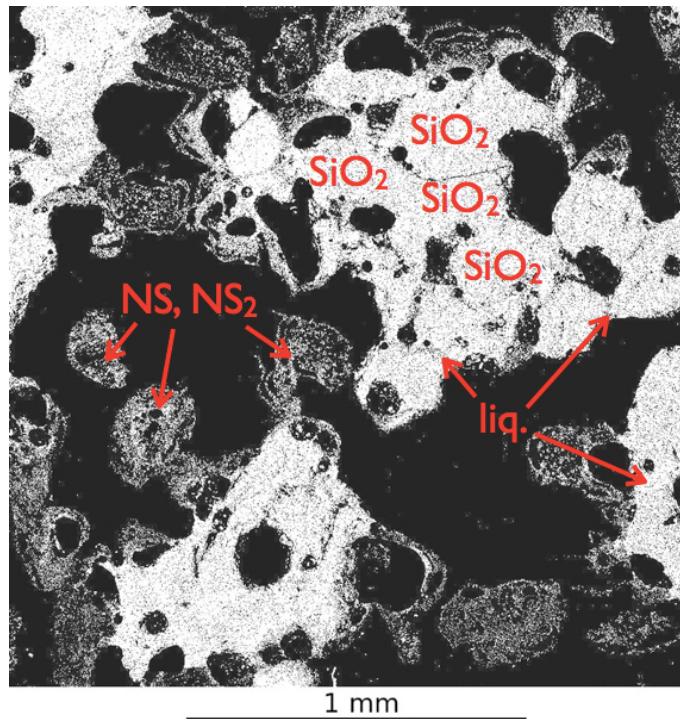


FIGURE 4.9 – Photo MEB d'une coupe du mélange 10Kmin-MG-10, laissé 10 minutes à 900°C pour des grains de quartz de taille comprise entre 200 et $250\ \mu\text{m}$ et des grains de Na_2CO_3 deux fois plus gros. Les silicates cristallins formés apparaissent en gris foncé, avec leur structure en strates caractéristique de la réaction entre SiO_2 et $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{liq}}$, les grains de quartz et le liquide apparaissent quant à eux en blanc (pas de contraste entre les deux). On voit que les silicates cristallins sont présents dans un milieu localement peu dense, tandis qu'on devine des grains de quartz reliés les uns aux autres par des ponts capillaires.

Il serait intéressant à ce titre d'étudier plus en détail l'écoulement réactif de Na_2CO_3 dans un tel milieu granulaire, et notamment en fonction de la taille des grains. Cela permettrait de vérifier cette hypothèse.

4.7.3 Bilan de masse et composition moyenne de liquide

Avec les résultats obtenus par diffraction des rayons-X et la quantification par étalon externe des phases cristallines et amorphes (voir FIG. 4.4, 4.6 et 4.7), on peut extraire par bilan de masse la composition moyenne du liquide au cours de la transformation.

Soit X_S la proportion massique de SiO_2 dans le système. Elle est égale à 75% dans notre cas (25% de Na_2O). Elle est répartie entre les cristaux NS et NS_2 , le liquide et les grains de quartz résiduels. On peut donc écrire l'équation suivante :

$$X_S = x_{\text{SiO}_2} + \frac{M_S}{M_{NS}} x_{NS} + \frac{2.M_S}{M_{NS_2}} x_{NS_2} + c_{\text{SiO}_2} \cdot x_{liq}$$

avec M_S la masse molaire de SiO_2 , M_{NS} et M_{NS_2} la masse molaire des cristaux NS et NS_2 , et c_{SiO_2} la concentration moyenne de SiO_2 dans le liquide.

On peut donc extraire la concentration de SiO_2 dans le liquide :

$$c_{\text{SiO}_2} = \frac{X_S - x_{\text{SiO}_2} - \frac{M_S}{M_{NS}} x_{NS} - \frac{2.M_S}{M_{NS_2}} x_{NS_2}}{x_{liq}} \quad (4.2)$$

Pour rappel, toutes les proportions massiques sont calculées à masse constante, c'est-à-dire en retirant la masse de CO_2 contenue dans Na_2CO_3 et en renormalisant l'ensemble des proportions massiques. x_{NC} est donc la proportion massique de Na_2O contenue dans Na_2CO_3 .

La TABLE 4.3 représente ainsi l'ensemble des compositions moyennes de liquide calculées à partir des proportions des différentes phases cristallines et amorphes. On voit que les compositions moyennes de liquide sont assez étonnantes dans le cas des mélanges restés 15 minutes à 900°C , avec une concentration de SiO_2 variant entre 129 et 289%, avec des barres d'erreur à peu près aussi grandes. Ceci s'explique par la faible proportion de liquide x_{liq} dans ces mélanges et par l'équation (4.2), dans laquelle la composition moyenne est obtenue par division par x_{liq} . La barre d'erreur de cette méthode de quantification de x_{liq} étant de 5%, les résultats obtenus pour les mélanges pour lesquels la proportion de liquide est petite ne sont pas utilisables pour calculer une composition moyenne de liquide.

Les compositions fantaisistes de liquide obtenues pour les mélanges restés 15 minutes à 900°C peuvent également s'interpréter par une surestimation de la quantité de Na_2O dans les différents constituants dans lesquels on le retrouve (Na_2CO_3 , NS et NS_2). Cela peut provenir d'un problème de microstructure lors de l'analyse par diffraction des rayons-X. Le mélange n'a été broyé qu'à $45 \mu\text{m}$, il pourrait être pertinent de refaire cette analyse pour un mélange broyé plus finement afin de voir si l'on obtient les mêmes résultats. En effet, lors de la fusion de Na_2CO_3 , celui-ci s'écoule autour des grains de sable (voir FIG. 4.2), l'analyse par DRX étant une analyse de surface des poudres, il est possible qu'un grain de quartz recouvert de Na_2CO_3 soit considéré comme un volume entier de Na_2CO_3 . On surestimerait ainsi la proportion de Na_2CO_3 au détriment de SiO_2 . Cela va dans le sens des résultats obtenus, aussi bien ici (voir TABLE 4.2) que ceux obtenus par M.D. Dolan [36] en DRX *in-situ*, avec une proportion de Na_2CO_3 ne diminuant quasiment pas dans les premiers instants lors de sa réaction avec les grains de quartz.

TABLE 4.3 – Concentration moyenne de SiO_2 dans les liquides c_{SiO_2} ($\%_{wt}$) calculée à partir de l'équation (4.2) et des données obtenues à partir de la quantification par étalon externe par DRX pour les mélanges Direct.

temps de séjour (min)	Direct-PM	Direct-MP	Direct-MM	Direct-MG
15	289 ± 247		129 ± 59	186 ± 187
30	66.1 ± 4	58.7 ± 8	60.7 ± 5	59.7 ± 7
60	70.2 ± 2		67.2 ± 2	68.6 ± 2

Ce calcul par bilan de masse montre en tout cas que la méthode n'est pas forcément adaptée pour déterminer la composition moyenne des liquides formés, surtout pour les mélanges pour lesquels Na_2CO_3 n'a pas encore fini de réagir avec le quartz.

Les compositions moyennes de liquide calculées pour les mélanges restés 30 minutes et plus à 900°C sont quant à elles cohérentes avec le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, avec une concentration de SiO_2 variant entre 60 et 78%. Nous déterminerons par ailleurs *expérimentalement* les compositions de liquide pour ces différents mélanges dans le chapitre suivant.

4.8 Conclusion

Nous avons vu que la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est rapide dès lors que Na_2CO_3 atteint sa température de fusion (100% de CO_2 dégagé après 10 minutes au-dessus de 860°C , voir FIG. 4.1). $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ s'écoule à la surface des grains de quartz environnants et réagit avec eux pour former dans un premier temps des silicates cristallins NS et NS_2 . La FIGURE 4.9 montre que Na_2CO_3 à l'état liquide attaque préférentiellement quelques grains de quartz dans son voisinage direct. La proportion de ces phases cristallines formées dépend à la fois de la granulométrie de SiO_2 et de Na_2CO_3 , leur dissolution est quasi-complète après 1 heure à 900°C . La proportion de liquide augmente quant à elle progressivement avec la dissolution des différentes phases cristallines (NS, NS_2 et SiO_2).

Nous avons vu l'effet non-monotone de la granulométrie sur la proportion de phases cristallines formées, nous l'expliquons par l'écoulement de $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$ à la surface des grains de quartz ; si celui-ci s'écoule dans un milieu dense en SiO_2 ou entre deux grains de quartz, les silicates formés seront aussitôt liquides, tandis que dans un milieu peu dense les silicates resteront plus longtemps à l'état cristallin de NS et de NS_2 . Il serait néanmoins intéressant d'étudier plus en détail l'écoulement réactif de Na_2CO_3 dans un mélange vitrifiable, et notamment les propriétés de mouillabilité des surfaces par $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$. L'apport de la tomographie *in-situ* pourrait permettre d'apporter des éléments de réponse en suivant l'évolution de la géométrie des phases au moment de la fusion de Na_2CO_3 .

Nous avons enfin vu l'influence de la taille des grains de quartz sur la proportion de quartz résiduel. Son incorporation dans les silicates est plus efficace pour de petits grains de quartz. A l'aide de l'étude des compositions de liquide et de leur concentration en SiO_2 , nous en découvrirons les raisons dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Evolution isotherme du système SiO₂-Na₂O

Sommaire

5.1	Liste des expériences	87
5.2	Etat initial du système SiO₂-Na₂O	87
5.3	Etude détaillée du mélange Direct-MM	88
5.3.1	Evolution isotherme déterminée par spectroscopie Raman	89
5.3.2	Comparaison avec la méthode de quantification par DRX	90
5.4	Influence de l'histoire thermique sur les liquides formés	91
5.5	Influence de la granulométrie sur les liquides formés	93
5.5.1	Par le mécanisme réactionnel à basse température (T < 860°C)	94
5.5.2	Après fusion de Na ₂ CO ₃	94
5.6	Discussion	96
5.6.1	Comparaison des résultats obtenus par spectroscopie Raman et par DRX	96
5.6.2	Origine des liquides formés	98
5.6.3	Retour sur la minéralogie des produits formés avant la fusion de Na ₂ CO ₃	100
5.6.4	Composition des liquides et proportion de quartz résiduel	101
5.6.5	Evolution non-triviale des compositions de liquide	101
5.7	Conclusion	102

Nous avons vu dans les deux chapitres précédents les différents mécanismes réactionnels possibles entre Na_2CO_3 et SiO_2 . Na_2CO_3 peut réagir avec SiO_2 soit par diffusion solide aux contacts entre les grains, soit par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère, soit par fusion et écoulement dans le mélange vitrifiable. Nous avons établi une cinétique de réaction pour ces différents mécanismes, nous avons également déterminé la minéralogie des produits de cette réaction. Nous avons ainsi vu que l'histoire thermique, l'atmosphère et la granulométrie ont une influence sur la transformation du mélange.

Nous allons voir dans ce chapitre l'évolution isotherme du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, une fois que l'ensemble de Na_2CO_3 a réagi et a perdu son CO_2 . Comment le mélange évolue vers sa composition moyenne de 75%_{wt} de SiO_2 ? L'ensemble des mélanges synthétisés pour ce chapitre ont été préparés à une température maximale de 900°C, soit 40°C au-dessus de la température de fusion de Na_2CO_3 (ce qui est suffisant pour que l'ensemble de Na_2CO_3 réagisse avec SiO_2), pour des temps de séjour variant de 30 minutes à 2 heures. On s'intéressera à l'ensemble des silicates de sodium formés, qu'ils soient cristallins ou amorphe.

Nous verrons comment le système entre dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ selon les différents paramètres identifiés dans les deux chapitres précédents. Nous verrons également comment le système évolue dans le diagramme de phase au cours du temps. Nous avons pour cela suivi l'évolution des compositions de liquide à l'aide de la spectroscopie Raman. Nous avons observé que toutes les compositions possibles de liquide sont formées, néanmoins les compositions sont plus ou moins hétérogènes selon la façon dont Na_2CO_3 a réagi précédemment.

Nous verrons l'influence de la granulométrie et du mécanisme réactionnel sur l'évolution des compositions de liquide. Nous nous concentrerons sur deux histoires thermiques, l'une privilégiant la fusion de Na_2CO_3 et l'autre privilégiant la décomposition de Na_2CO_3 à l'état solide.

L'évolution des compositions de liquide est non-triviale. Nous mettrons en parallèle au travers d'un bilan de masse la proportion de liquide calculée par spectroscopie Raman à celle obtenue dans le chapitre précédent par diffraction des rayons-X.

5.1 Liste des expériences

TABLE 5.1 – Nomenclature des différents mélanges $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ préparés et présentés dans ce chapitre (voir section 2.6 pour les détails de la nomenclature utilisée). L'histoire thermique Direct correspond à des mélanges placés directement à 900°C , et privilégiant donc la fusion de Na_2CO_3 . L'histoire thermique Plateau correspond quant à elle à des mélanges placés directement à 820°C pendant 4h, avant de monter à 900°C selon une rampe de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce parcours température-temps privilégie la décomposition de Na_2CO_3 et le mécanisme réactionnel par transport du sodium dans le gaz. Tous les mélanges présentés ici ont été analysés par spectroscopie Raman, certains l'ont également été par DRX.

Nom	Histoire thermique	SiO_2 (μm)	Na_2CO_3 (μm)	t_{sejour} (min)	DRX
Direct-MP-30	Direct	200-250	100-160	30	×
Direct-PM-30	Direct	100-160	200-250	30	✓
Direct-MM-30	Direct	200-250	200-250	30	✓
Direct-MG-30	Direct	200-250	400-500	30	✓
Plateau-PM-30	Plateau	100-160	200-250	30	×
Plateau-MP-30	Plateau	200-250	100-160	30	×
Plateau-MM-30	Plateau	200-250	200-250	30	×
Plateau-MG-30	Plateau	200-250	400-500	30	×
Plateau-MM-60	Plateau	200-250	200-250	60	×
Plateau-MM-120	Plateau	200-250	200-250	120	×
Direct-MM-60	Direct	200-250	200-250	60	✓
Direct-MM-120	Direct	200-250	200-250	120	✓
Direct-MG-60	Direct	200-250	400-500	60	✓
Direct-MG-120	Direct	200-250	400-500	120	✓
Direct-PM-60	Direct	100-160	200-250	60	✓
Direct-PM-120	Direct	100-160	200-250	120	✓

5.2 Etat initial du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

Nous avons vu dans les deux chapitres précédents les différents mécanismes réactionnels entre Na_2CO_3 et SiO_2 . Nous allons voir dans ce chapitre comment le système entre dans le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ selon deux mécanismes réactionnels (mélanges Plateau et Direct, voir TABLE 5.1) et selon différentes granulométries, une fois que la totalité de Na_2CO_3 a réagi avec SiO_2 . Nous verrons également comment les mélanges évoluent dans le diagramme de phase au cours du temps, à température constante de 900°C .

Pour cela, nous avons découpé le diagramme de phase en trois populations de liquide (voir FIG. 5.1). A 900°C , les compositions de liquide possibles thermodynamiquement varient entre 60 à environ $78\%_{wt}$. On peut donc séparer ces liquides entre des liquides riches en Na_2O ($60 < c_{\text{SiO}_2} < 66\%_{wt}$), des liquides riches en SiO_2 ($72 < c_{\text{SiO}_2} < 78\%_{wt}$) et des liquides de compositions intermédiaires ($66 < c_{\text{SiO}_2} < 72\%_{wt}$). Cette séparation constitue trois domaines de composition

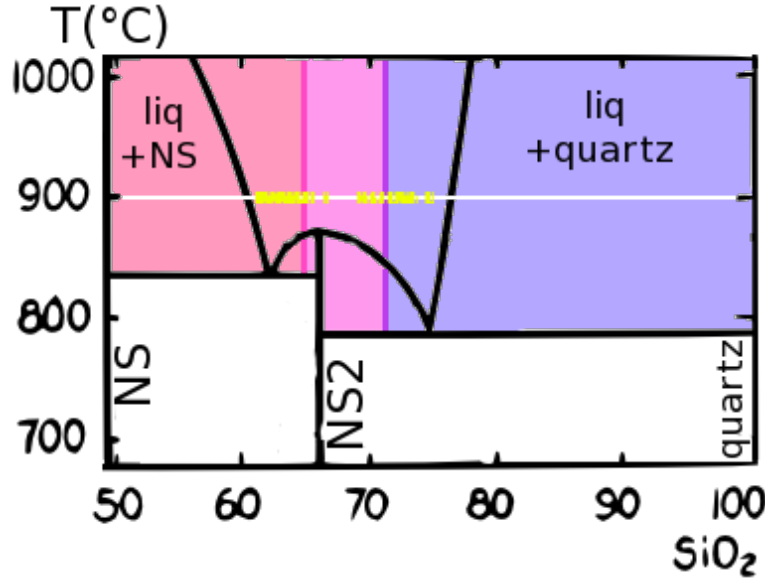


FIGURE 5.1 – Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, séparé en trois populations de liquide ($c_{\text{SiO}_2} < 66\%_{wt}$; $66 < c_{\text{SiO}_2} < 72\%_{wt}$; $c_{\text{SiO}_2} > 72\%_{wt}$). A 900°C , ces trois populations de liquides offrent des domaines équivalents ($\Delta c_{\text{SiO}_2} = 6\%_{wt}$). La cinquantaine de compositions de liquide mesurées sur le mélange Direct-MM-30 a été ajoutée en jaune sur le diagramme. On voit que quasiment toutes les compositions de liquide possibles sont représentées.

d'étendue égale ($\Delta c_{\text{SiO}_2} = 6\%_{wt}$).

La collecte aléatoire d'une cinquantaine de spectres Raman dans la phase amorphe nous permet de déterminer autant de compositions locales de liquides (voir section 2.4). Nous pourrions ainsi déterminer la probabilité de former un liquide dans chacun de ces trois domaines. Un tel découpage est déjà suffisant pour mettre en avant des comportements différents selon les mélanges préparés.

De plus, la collecte aléatoire d'une cinquantaine de compositions locales dans la phase amorphe nous permet de déterminer la composition moyenne du liquide. Celle-ci nous permet par bilan de masse, grâce aux proportions relatives des phases cristallines x_i^r par DRX, la proportion de liquide dans le mélange :

$$x_{liq} = \frac{X_S - \left(x_{\text{SiO}_2}^r + \frac{M_S}{M_{NS}} x_{NS}^r + \frac{2M_S}{M_{NS_2}} x_{NS_2}^r \right)}{\langle c_{\text{SiO}_2} \rangle - \left(x_{\text{SiO}_2}^r + \frac{M_S}{M_{NS}} x_{NS}^r + \frac{2M_S}{M_{NS_2}} x_{NS_2}^r \right)} \quad (5.1)$$

où x_i^r est la proportion relative de la phase cristalline i (voir section 2.4 pour plus de détails).

5.3 Etude détaillée du mélange Direct-MM

Nous allons étudier dans cette partie l'évolution isotherme du mélange Direct-MM. Il s'agit d'un exemple pour suivre pas à pas l'évolution de chacune des phases cristallines et de chaque population

de liquide au cours du temps, grâce à la méthode basée sur la spectroscopie Raman (voir Eq (5.1)).

Nous comparerons ensuite ces résultats avec ceux obtenus par la méthode de quantification par étalon externe par Diffraction des Rayons-X.

5.3.1 Evolution isotherme déterminée par spectroscopie Raman

Afin de suivre l'évolution du mélange Direct-MM sur le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, nous avons préparé plusieurs mélanges pour différents temps de séjour à 900°C , tous placés directement à 900°C dans le four. Les mélanges restés 30 et 60 minutes à 900°C ont été doublés afin d'être analysés à la fois par diffraction des rayons-X et par spectroscopie Raman, cela dans le but d'obtenir les proportions relatives des phases cristallines x_i^c et les compositions des liquides formés. Nous avons également préparé un mélange pour un temps de séjour plus long, deux heures à 900°C . Il est probable que l'ensemble des silicates de sodium cristallins soient dissous pour un tel mélange, nous n'en avons pas observé sur l'ensemble des 50 spectres collectés au spectromètre Raman. Nous ne l'avons donc pas analysé par DRX.

On peut voir sur la FIGURE 5.1 que sur la cinquantaine de compositions locales de liquide mesurées sur le mélange Direct-MM-30, quasiment toutes les compositions de liquide possibles sont formées. Peu après la réaction de la totalité de Na_2CO_3 avec le quartz, le système ne semble ainsi pas rentrer préférentiellement par un endroit du diagramme de phase. Nous allons néanmoins voir que la probabilité de former des liquides plutôt riches en SiO_2 ou en Na_2O varie au cours du temps (ainsi que selon les mélanges).

La FIGURE 5.2 (a) a été tracée à partir des résultats obtenus expérimentalement (par analyse Raman et DRX) et de l'équation (5.1) (voir TABLE 5.2). Elle représente l'évolution des différentes phases cristallines et des différentes populations de liquide au cours du temps, du début de la transformation jusqu'à 2 heures de temps de séjour à 900°C . Une interpolation linéaire est réalisée entre les données obtenues à 30, 60 et 120 minutes. Comme dans le chapitre précédent, la masse de CO_2 initialement contenue dans Na_2CO_3 est retirée afin de raisonner à masse constante entre le début et la fin de la transformation. On part donc d'une proportion massique de Na_2O contenu dans Na_2CO_3 égale à $25\%_{wt}$.

Après 30 minutes à 900°C , on voit qu'on forme plus de liquide riche en Na_2O ($36\%_{wt}$) que de liquide riche en SiO_2 ($11\%_{wt}$) et de liquide intermédiaire ($17\%_{wt}$). Après une heure à 900°C , la proportion de liquide riche en Na_2O est toujours la même ($36\%_{wt}$), en revanche la proportion de liquide riche en SiO_2 et celle de composition intermédiaire augmentent légèrement (respectivement 13 et $22\%_{wt}$). Ce n'est qu'après deux heures que l'évolution des compositions de liquide est notable, la tendance va à un enrichissement des liquides en SiO_2 . On observe une nette diminution de la proportion de liquide riche en Na_2O ($11\%_{wt}$) et une augmentation des deux autres populations de liquide (respectivement 17 et $29\%_{wt}$ pour les liquides riches en SiO_2 et ceux de composition intermédiaire).

Si l'on s'intéresse à la proportion de quartz résiduel, on voit que celle-ci varie peu entre 30 et 60 minutes (de 25 à $24\%_{wt}$). Après deux heures à 900°C , l'ensemble de SiO_2 n'a pas été incorporé aux silicates et la proportion de quartz résiduel est égale à $17\%_{wt}$.

Après fusion de Na_2CO_3 , on forme donc toutes les compositions de liquide possibles sur le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ à 900°C . Les premiers liquides sont majoritairement riches en Na_2O (60 à $66\%_{wt}$ de SiO_2) par rapport aux populations de liquide plus riches en SiO_2 (de 66 à $78\%_{wt}$ en SiO_2). Le système ne semble pas beaucoup évoluer entre 30 et 60 minutes, aussi bien au niveau des compositions de liquide que de la proportion de quartz résiduel. Après deux heures

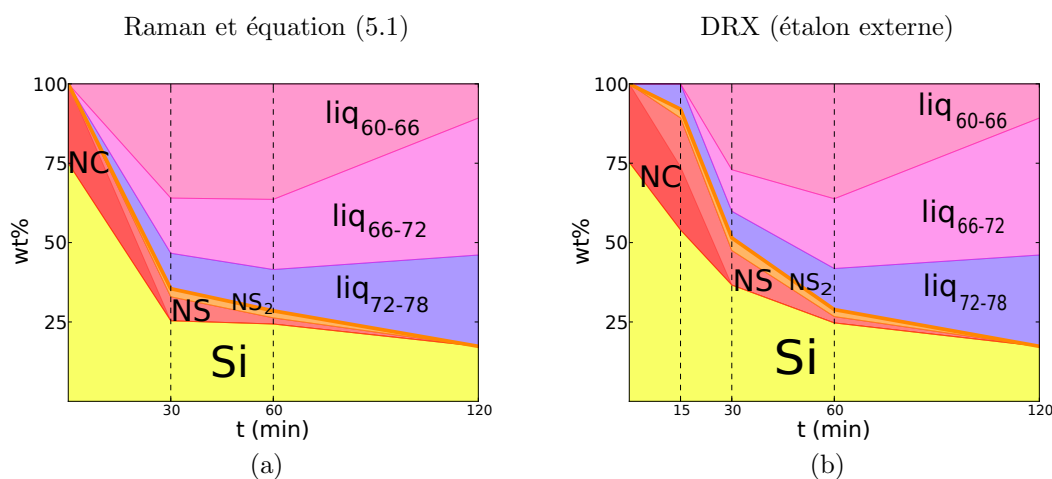


FIGURE 5.2 – Evolution des compositions de liquide du système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ à 900°C déterminée selon deux méthodes pour le mélange Direct-MM. Figure (a) : A partir des compositions de liquide mesurées au spectromètre Raman et de l'équation (5.1). Figure (b) : A partir de la quantification des phases cristallines et amorphes par étalon externe en DRX.

à 900°C , on note un enrichissement global des liquides en SiO_2 , avec une nette diminution de la population de liquide de concentration de SiO_2 comprise entre 60 et $66\%_{wt}$. La proportion de quartz résiduel diminue quant à elle, mais elle est encore loin d'être totalement incorporée aux silicates.

5.3.2 Comparaison avec la méthode de quantification par DRX

La FIGURE 5.2 (b) représente l'évolution isotherme des différentes proportions de phases cristallines et de populations de liquide à partir des résultats de quantification par étalon externe obtenus par DRX (voir TABLE 4.2). Les compositions de liquide ont pu être détaillées grâce à la spectroscopie Raman. On voit qu'après 30 minutes, la proportion globale de liquide est inférieure à celle calculée à partir de la spectroscopie Raman et de l'équation 2.2, de même la proportion de cristaux et notamment de quartz résiduel est supérieure. En revanche, il est rassurant de constater qu'on retrouve les mêmes résultats pour les mélanges restés 1 heure à 900°C , quelle que soit la méthode utilisée.

L'interprétation des données est différente selon les méthodes. Avec la méthode basée sur la spectroscopie Raman et l'équation (5.1), le système n'évolue quasiment pas entre 30 et 60 minutes, c'est-à-dire qu'il n'évolue quasiment pas après la réaction de Na_2CO_3 avec SiO_2 . Du moins du point de vue de la chimie. Il faut attendre deux heures pour constater une évolution. Dans le cas de la quantification par DRX par étalon externe, la proportion de quartz résiduel diminue de façon monotone au cours du temps, et ce même si la totalité de Na_2CO_3 a réagi.

On peut dès lors s'interroger sur la fiabilité des résultats obtenus par les deux méthodes pour les mélanges restés 30 minutes à 900°C . Dans le cas de la méthode basée sur la spectroscopie Raman, la proportion de liquide est calculée à partir de la composition moyenne de liquide déterminée expérimentalement (et égale à $67 \pm 0,7\%_{wt}$ de SiO_2). Dans le cas de la quantification par étalon

TABLE 5.2 – Proportions des différentes phases cristallines et amorphe calculées à partir de l'équation (2.2) de la section 2.4.4. Elles ont été calculées par bilan de masse grâce aux données de compositions de liquide obtenues par spectroscopie Raman et aux proportions *relatives* des phases cristallines obtenues par DRX. Les proportions sont massiques.

Nom du mélange	SiO ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Si ₂ O ₅	liquide
Direct-PM-30	16 ± 2	7 ± 1	7 ± 1	70 ± 2
Direct-PM-60	14 ± 2	0	0	86 ± 2
Direct-PM-120	5 ± 1,5	-	-	95 ± 1,5
Direct-MM-30	25 ± 1,5	8 ± 1	3 ± 1	64 ± 1,5
Direct-MM-60	24 ± 2	2 ± 0,5	2 ± 0,5	72 ± 1,5
Direct-MM-120	17 ± 1	-	-	83 ± 1
Direct-MG-30	27 ± 1	20 ± 1	12 ± 1	41 ± 1,5
Direct-MG-60	22 ± 2	3 ± 1	2 ± 1	73 ± 3
Direct-MG-120	16 ± 2	-	-	84 ± 2
Plateau-MM-30	25 ± 10	-	-	75 ± 10
Plateau-MM-60	19 ± 3	-	-	81 ± 3
Plateau-MM-120	9 ± 1,5	-	-	91 ± 1,5

externe, la proportion de liquide est déterminée expérimentalement. On peut en revanche faire le calcul inverse et estimer une composition moyenne de liquide à partir de l'équation (4.2). On trouve ainsi une composition moyenne égale à 60,7%_{wt} en SiO₂. Soit un écart conséquent de plus de 6%_{wt} selon les deux méthodes. Dans le premier cas, la composition moyenne du liquide serait équivalente à celle du silicate de sodium cristallin NS₂, dans le second la composition moyenne du liquide serait égale à la composition en équilibre avec le cristal NS. Etant donné la variété des compositions de liquide observées expérimentalement au spectromètre Raman, il est étonnant de trouver une composition moyenne égale à la composition la plus riche possible en Na₂O (60%_{wt} en SiO₂).

Par la suite, nous présenterons donc les résultats issus de la méthode par spectroscopie Raman. Nous discuterons dans la partie 5.6.1 des résultats obtenus pour l'ensemble des échantillons par les deux méthodes.

5.4 Influence de l'histoire thermique sur les liquides formés

Nous allons aborder dans cette partie l'entrée sur le diagramme de phase Na₂O-SiO₂ selon deux mécanismes réactionnels différents, l'un privilégiant les réactions entre Na₂CO₃ et SiO₂ tant que le mélange est encore sous sa forme granulaire (T < 860°C), le second par fusion directe de Na₂CO₃ et réaction avec SiO₂ par son écoulement (mélange Direct-MM présenté dans la partie précédente). Nous allons voir quels liquides sont formés pour chacun des deux mécanismes et comment ils évoluent au cours du temps. Pour les deux histoires thermiques, les mélanges sont préparés pour des grains de taille comprise entre 200 et 250 μm.

Pour cela, nous avons préparé une série de mélanges restés 4 heures à 820°C, avant d'être portés à 900°C selon une rampe de 10 K.min⁻¹, pour des temps de séjour différents à 900°C (30, 60 et 120 minutes, que l'on nommera respectivement Plateau-MM-30, Plateau-MM-60 et Plateau-

MM-120). Les creusets n'ont pas été recouverts et l'atmosphère n'était pas contrôlée (pas de flux extérieur). Ces mélanges ont ensuite été préparés de façon à être analysés au spectromètre Raman, nous n'avons pas fait d'analyse par DRX dessus. Seul un mélange resté 4 heures à 820°C dans les mêmes conditions, sans montée à 900°C en revanche, a été analysé en DRX afin de déterminer les proportions des phases cristallines et amorphe.

D'après le chapitre 3, le pourcentage de Na₂CO₃ ayant réagi après 4 heures à 820°C dans une atmosphère non-contrôlée est égal à 83%_{wt} (mesure expérimentale du mélange MM-5g-air, voir section 3.2.5). On peut également estimer le pourcentage de Na₂CO₃ réagissant le long de la rampe de 10 K.min⁻¹ entre 820 et 860°C (température de fusion de Na₂CO₃) d'après l'équation de la vitesse de réaction proposée dans le chapitre 3.

$$X_{NC} = A(p_{CO_2})(1 + \epsilon(s)) \int_{820}^{860} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT + \frac{C(s)}{\sqrt{t}} \int_{820}^{860} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT$$

En supposant que la pression partielle de CO₂ est faible, on trouve $X_{NC} = 9,1\%_{wt}$. En supposant que l'atmosphère est saturée en CO₂, $X_{NC} = 0,6\%_{wt}$. Il est probable que la pression partielle de CO₂ ne soit ni très faible ni proche de 1 atm, ce calcul ne donne qu'un encadrement de la proportion de Na₂CO₃ pouvant réagir entre 820 et 860°C. Nous avons trouvé dans le chapitre précédent que la perte de masse est 5 fois plus grande dans une atmosphère non-contrôlée lorsque les creusets ne sont pas recouverts que sous balayage de CO₂. On peut donc éventuellement estimer à 3%_{wt} la proportion de Na₂CO₃ réagissant le long de la rampe avant 860°C. Soit environ 86%_{wt} de Na₂CO₃ réagissant avant d'atteindre sa température de fusion.

Nous aurions souhaité préparer des mélanges pour lesquels la totalité de Na₂CO₃ aurait réagi avant d'atteindre sa température de fusion, mais nous ne disposons pas alors des données d'Analyse Thermogravimétrique sous flux de CO₂ présentées dans le chapitre 3 et nous ne pensions pas que l'influence de l'atmosphère était aussi importante dans cette gamme de température. On peut néanmoins dire que pour cette histoire thermique la grande majorité de Na₂CO₃ a réagi avant d'atteindre sa température de fusion, c'est-à-dire par diffusion solide et par un transport du sodium par voie gazeuse.

La FIGURE 5.3 (a) représente l'évolution des populations de liquide à 900°C pour une telle histoire thermique. Elle a été obtenue en supposant que l'état de départ correspond à celui déterminé par DRX après 4 heures à 820°C et que le liquide formé est celui issu de l'eutectique entre NS₂-SiO₂, cela semble raisonnable d'après le diagramme de phase Na₂O-SiO₂. En l'absence de données de DRX pour les mélanges restés 30, 60 et 120 minutes à 900°C, nous avons également supposé que l'ensemble des silicates de sodium cristallins est incorporé au liquide. Cela permet de déterminer la proportion globale de liquide et de quartz résiduel grâce à l'équation (5.1). Cela est probablement faux pour le mélange Plateau-MM-30. La proportion globale de liquide ainsi calculée n'est certainement pas correcte, elle serait alors surestimée. Elle donne néanmoins une idée de l'état du système si l'ensemble des silicates de sodium cristallins étaient dissous.

On voit sur la FIGURE 5.3 (a) que les premiers liquides formés sont majoritairement ceux riches en Na₂O (42%_{wt}), contre 13%_{wt} à ceux riches en SiO₂ et 20%_{wt} à ceux de composition intermédiaire. Alors que la population de liquide de composition intermédiaire reste stable après 60 et 120 minutes (18%_{wt}), celle de liquide riche en Na₂O diminue fortement (respectivement 28 et 6%_{wt}) tandis que celle riche en SiO₂ augmente d'autant (respectivement 36 et 67%_{wt}). La proportion de quartz résiduel diminue de façon continue au cours du temps, elle passe de 25%_{wt} après 30 minutes à 19%_{wt} au bout de 1 heure, elle est égale 9%_{wt} après 2 heures à 900°C.

Cette évolution est notable si on la compare au mélange Direct-MM (voir FIGURE 5.3 (a)). On

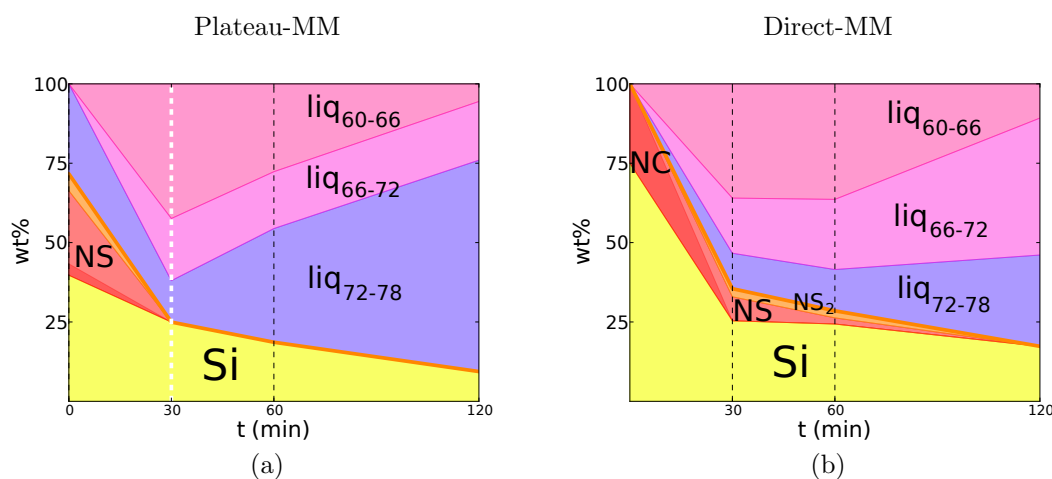


FIGURE 5.3 – Evolution isotherme du système $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ à 900°C , déterminée par bilan de masse à partir des compositions de liquide mesurées au spectromètre Raman et de l'équation (5.1). Figure (a) : Pour le mélange Plateau-MM, en supposant que la totalité des cristaux NS et NS_2 est dissoute après 30 minutes (ce qui est faux d'après les observations MEB). Figure (b) : Pour le mélange Direct-MM.

constate pour les deux histoires thermiques un enrichissement global des liquides en SiO_2 au cours du temps, celui-ci est néanmoins beaucoup plus important pour le mélange Plateau-MM, c'est-à-dire pour le mélange ayant privilégié les mécanismes réactionnels à basse température ($T < 860^\circ\text{C}$). Cela peut s'expliquer par une meilleure répartition des populations de liquide riches en Na_2O autour des grains de quartz, cela expliquerait par ailleurs la diminution continue de la proportion de quartz résiduel et de la population de liquide riche en Na_2O au cours du temps (contrairement au mélange Direct-MM). On peut également penser à un meilleur brassage du système par la remontée des bulles dans le creuset, les populations de liquide riche en Na_2O étant mises en contact avec les grains de quartz par le mouvement provoqué par la remontée des bulles à la surface. On abordera d'ailleurs cette question dans le chapitre suivant.

On peut également noter que d'un point de vue chimique, l'état du système pour les deux histoires thermiques est sensiblement équivalent après 30 minutes à 900°C . Leur évolution sur le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ est différente au cours du temps en revanche, probablement à cause de la répartition spatiale différente des silicates formés.

5.5 Influence de la granulométrie sur les liquides formés

Nous avons vu dans la section précédente l'influence de l'histoire thermique sur l'évolution du système dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Nous allons voir dans cette partie l'influence de la granulométrie selon les histoires thermiques sur l'évolution du système à 900°C .

5.5.1 Par le mécanisme réactionnel à basse température ($T < 860^\circ\text{C}$)

Plusieurs mélanges ont été préparés selon l'histoire thermique Plateau (4 heures à 820°C avant une montée de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ à 900°C) pour un temps de séjour de 30 minutes à 900°C . Ces mélanges ont été préparés pour différentes granulométries (voir TABLE 5.1), et ont tous été analysés au spectromètre Raman. Une cinquantaine de spectres de liquide a été collectée aléatoirement pour chacun d'eux, nous avons ainsi pu établir pour chaque granulométrie les probabilités de former les populations de liquides riche en Na_2O , riche en SiO_2 et ceux de composition intermédiaire (de 66 à 72%_{wt} en SiO_2). Nous n'avons pas réalisé d'analyse par DRX sur ces mélanges. En l'absence des proportions relatives des phases cristallines nous ne pouvons donc pas déterminer la proportion de liquide dans le système pour chacun d'eux. C'est la raison pour laquelle nous ne pouvons présenter que des probabilités de formation pour chacune des populations de liquide, et non par leur proportion dans le système.

La FIGURE 5.4 (a) représente ces probabilités. On voit que l'on forme majoritairement des liquides riches en Na_2O quelle que soit la granulométrie. Hormis le mélange Plateau-MG, il semble que la granulométrie n'ait pas d'influence sur les probabilités de former chacune des populations de liquide, on retrouve quasiment les mêmes probabilités pour les mélanges Plateau-PM, Plateau-MP et Plateau-MM. La probabilité de former la population de liquide riche en SiO_2 est égale à 17% pour les trois mélanges, celle de former les liquides intermédiaires est respectivement égale à 24, 29 et 26%, et celle de former les liquides riches en Na_2O respectivement égale à 59, 54 et 57%.

Quant au mélange Plateau-MG, la probabilité de former un liquide riche en Na_2O est encore supérieure et égale à 77%, celles de former les deux autres populations de liquide sont inférieures et égales à 11,5%. Cette différence avec les autres mélanges peut s'expliquer par la plus faible proportion de Na_2CO_3 réagissant avec SiO_2 avant sa température de fusion (voir chapitre 3, FIG. 3.1). Ce que l'on observe au Raman est certainement l'effet couplé du mécanisme réactionnel à basse température ($T < 860^\circ\text{C}$) et de la réaction par fusion de Na_2CO_3 , plus marqué pour ce mélange que pour les autres.

On peut donc penser d'après ces résultats que dans le cas de la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 à l'état solide ($T < 860^\circ\text{C}$), l'entrée dans le diagramme de phase ne dépend pas de la granulométrie.

5.5.2 Après fusion de Na_2CO_3

Nous avons préparé plusieurs mélanges selon l'histoire thermique Direct (mélanges placés directement à 900°C), selon différentes granulométries et pour des temps de séjour de 30, 60 et 120 minutes à 900°C . Pour cette série de mélanges, la fusion directe de Na_2CO_3 et sa réaction par écoulement à la surface des grains de quartz a été privilégiée. Les mélanges Direct-PM, Direct-MM et Direct-MG ont été préparés à la fois pour la spectroscopie Raman et pour une analyse par DRX. Le mélange Direct-MP n'a été préparé que pour un temps de séjour de 30 minutes, pour être analysé en spectroscopie Raman. Il aurait été préférable de doubler les analyses (Raman et DRX) pour toutes les granulométries, mais comme dans le cas des mélanges préparés selon l'histoire thermique Plateau, par manque de temps nous n'avons pas pu passer l'ensemble des mélanges en DRX et nous avons donc dû faire des choix sur ceux qui étaient notre priorité. Nous avons néanmoins un jeu complet de granulométrie pour un temps de séjour de 30 minutes pour les deux histoires thermiques.

La FIGURE 5.4 (b) représente les probabilités de formation de chacune des populations de liquide pour l'ensemble des granulométries après 30 minutes à 900°C . On voit que la distribution de probabilités est au contraire beaucoup plus variée selon les granulométries. La probabilité de former des liquides riches en SiO_2 n'est élevée que pour le mélange Direct-PM, c'est-à-dire pour de petits

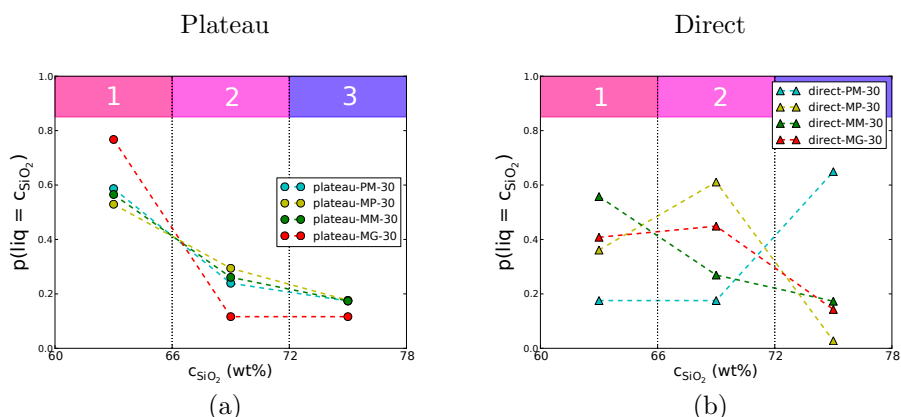


FIGURE 5.4 – Probabilités de former les populations de liquide $\{1, 2, 3\}$ selon différentes granulométries, pour un temps de séjour de 30 minutes à 900°C . Figure (a) : Pour les mélanges restés 4 heures à 820°C avant de monter à 900°C , on voit que l'on forme majoritairement des liquides riches en Na_2O , quelle que soit la granulométrie. Hormis pour le mélange Plateau-MG, la granulométrie ne semble pas avoir d'influence majeure. Figure (b) : Pour les mélanges placés directement à 900°C , on voit que les granulométries de SiO_2 et de Na_2CO_3 ont une influence sur les populations de liquide formées. La probabilité de former des liquides riches en SiO_2 est plus grande pour le mélange Direct-PM (petits grains de quartz).

grains de quartz. Elle est égale à 65%. La probabilité de former des liquides riches en Na_2O varie de façon non monotone avec la granulométrie, elle est plus élevée pour le mélange Direct-MM, puis pour les mélanges Direct-MG et Direct-MP. Quant à la probabilité de former des liquides dont la concentration en SiO_2 est comprise entre 66 et 72% $_{wt}$, elle est plus élevée pour le mélange Direct-MP, puis pour les mélanges Direct-MG et Direct-MM. Cela est cohérent avec les proportions de NS et de NS_2 mesurées par analyses DRX dans le chapitre précédent (voir TABLE 4.2), nous avons en effet vu que la proportion de NS_2 est plus importante pour le mélange Direct-MP après 30 minutes à 900°C .

Il semble donc que la granulométrie ait une influence sur la composition des liquides formés après 30 minutes à 900°C , dans le cas de la fusion de Na_2CO_3 et de son écoulement dans le mélange. Rappelons que l'ensemble de Na_2CO_3 a réagi pour former des silicates après 30 minutes à 900°C .

Nous avons également réalisé des analyses en DRX sur la série de mélanges Direct-PM, Direct-MM et Direct-MG, pour des temps de séjour de 30, 60 et 120 minutes, afin d'être en mesure de calculer la proportion de chacune des phases cristallines et de chacune des populations de liquide au cours du temps. Les FIGURES 5.5 (a), (b) et (c) représentent l'évolution des proportions de chacune de ces phases, calculée à partir de l'équation 2.2, c'est-à-dire à partir des données de spectroscopie Raman et des proportions relatives des phases cristallines déterminées par DRX.

On voit que l'évolution du système est très différente pour le mélange Direct-PM, pour lequel on forme très tôt une proportion importante de liquide riche en SiO_2 (46% $_{wt}$ après 30 minutes) et peu de liquide riche en Na_2O (12% $_{wt}$ après 30 minutes). La dissolution complète des silicates de sodium cristallins entraîne après une heure une augmentation de la population de liquide dont la

concentration en SiO_2 est comprise entre 66 et 72%_{wt} (34%_{wt} après une heure). Après deux heures à 900°C, le liquide est très majoritairement riche en SiO_2 (89%_{wt}), on trouve encore néanmoins quelques liquides plus riches en Na_2O (5%_{wt} pour les liquides dont 60%_{wt} < c_{SiO_2} < 72%_{wt}). La proportion de quartz résiduel est faible et ne varie quasiment pas entre 30 et 60 minutes (de 16 à 14%_{wt}). Elle est égale à 5%_{wt} après 2 heures à 900°C.

Pour le mélange Direct-MM, on voit que l'on forme majoritairement des liquides riches en Na_2O après 30 minutes (36%_{wt}) et peu de liquides riches en SiO_2 (11%_{wt}). La proportion de liquide dont 66%_{wt} < c_{SiO_2} < 72%_{wt} augmente de façon continue au cours du temps, elle passe de 17 à 22%_{wt} entre 30 et 60 minutes. Elle est majoritaire au sein du système après deux heures à 900°C (43%_{wt}). La population de liquide riche en Na_2O est stable entre 30 et 60 minutes, elle devient minoritaire après deux heures (11%_{wt}). On n'observe pas d'évolution flagrante entre 30 minutes et 1 heure pour la population de liquide riche en SiO_2 (de 11 à 13%_{wt}), elle augmente en revanche après deux heures (29%_{wt}). De même, la proportion de quartz résiduel ne varie quasiment pas entre 30 et 60 minutes (de 25 à 24%_{wt}), il faut attendre deux heures pour constater une dissolution de SiO_2 dans le liquide (17%_{wt} de quartz résiduel).

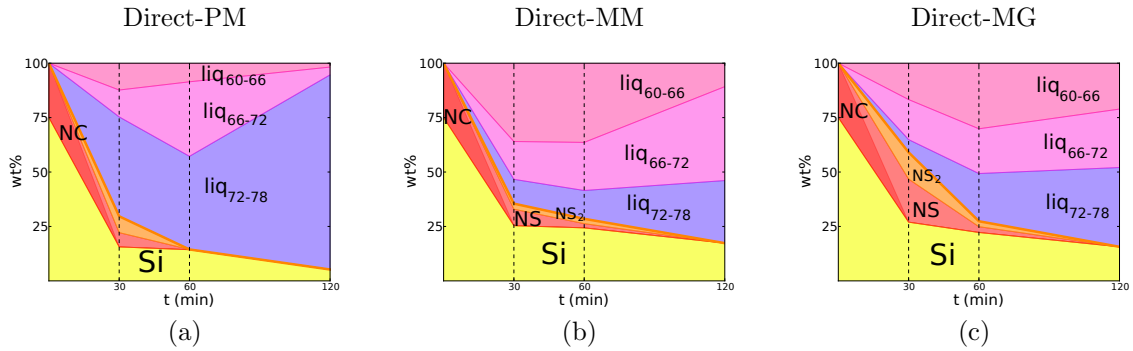
Le mélange Direct-MG forme moins de liquide que les deux autres après 30 minutes à 900°C, la proportion de silicates de sodium cristallins est en effet plus importante. Cependant, tout comme pour le mélange Direct-MM, les premiers liquides formés sont majoritairement riches en Na_2O et leur proportion augmente encore après 1 heure (de 17 à 30%_{wt}). Comparée aux deux mélanges précédents, elle ne diminue légèrement après 2 heures (21%_{wt}). La population de liquide de composition intermédiaire augmente peu à peu au cours du temps (18, puis 21 et enfin 27%_{wt} après 2 heures). La proportion de liquide riche en SiO_2 est faible au bout de 30 minutes (6%_{wt}), avant d'augmenter après 1 et 2 heures (22 et 36%_{wt}), au point d'en devenir le liquide majoritaire. La proportion de quartz résiduel diminue de façon continue au cours du temps (27, puis 22 et enfin 16%_{wt} après 2 heures).

On peut donc dire que la proportion de quartz incorporée aux silicates (liquide et cristallins) est supérieure pour de petits grains de quartz, et ce dès le début de la transformation. Ceci s'explique par la grande proportion de liquide riche en SiO_2 formé. Dans le cas des mélanges Direct-MM et Direct-MG, on forme majoritairement des liquides riches en Na_2O au début de la transformation et les compositions de liquide restent très variées même après 2 heures. La granulométrie de SiO_2 semble avoir une influence prédominante sur l'entrée et l'évolution dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. L'influence de la granulométrie de Na_2CO_3 est moins claire quant à elle. Il est également frappant de constater que la proportion de quartz résiduel varie peu entre 30 et 60 minutes. De plus, quels que soient les mélanges, il en reste toujours après 2 heures à 900°C. Lors de la réaction avec $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{liq}}$, si SiO_2 n'a pas été bien incorporée aux silicates il est ainsi difficile de la dissoudre par la suite.

5.6 Discussion

5.6.1 Comparaison des résultats obtenus par spectroscopie Raman et par DRX

La TABLE 5.3 représente les compositions moyennes de liquide mesurées par spectroscopie Raman et déconvolution de la bande de fréquences comprise entre 850 et 1250 cm^{-1} , pour les mélanges



x_{liq} calculée à partir des données Raman et de l'équation (5.1)

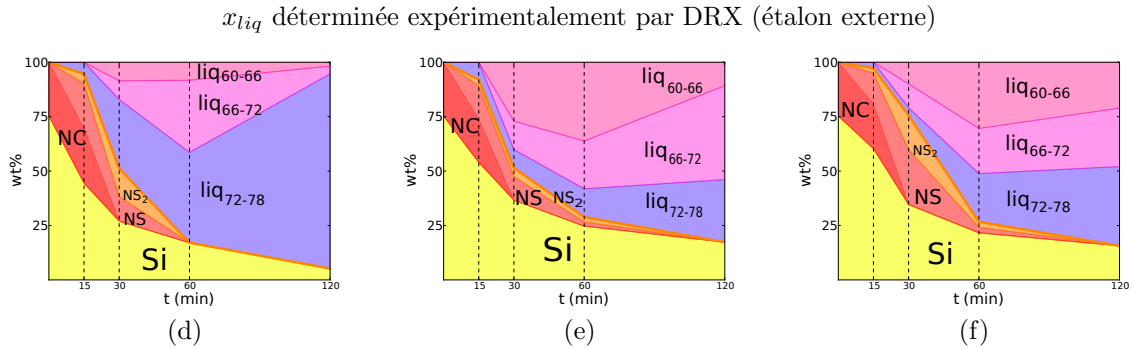


FIGURE 5.5 – Evolution isotherme des proportions des phases cristallines et des différentes populations de liquide pour des mélanges placés directement à 900°C, pour différentes tailles de grains, dans une atmosphère non-contrôlée. Figures (a), (b) et (c) : Evolution obtenue par l'équation (2.2) par bilan de masse à partir des proportions relatives des phases cristallines mesurées en DRX et des compositions de liquide mesurées au spectromètre Raman. Figures (d), (e) et (f) : Evolution obtenue par quantification des phases cristallines et amorphes par étalon externe en DRX et par mesure des compositions de liquide au spectromètre Raman. L'évolution du système est différente pour le mélange Direct-PM, pour lequel on forme plus de liquide riche en SiO₂ dès le début de la transformation et dans lequel on incorpore donc plus de SiO₂ aux silicates. La taille des grains de Na₂CO₃ semble avoir une influence plus limitée sur l'évolution du système après une heure, on remarque néanmoins un comportement légèrement différent pour les mélanges Direct-MM et Direct-MG. D'après les figures (a), (b) et (c), la proportion de quartz résiduel ne varie quasiment pas entre 30 et 60 minutes, on observe une légère diminution après deux heures à 900°C.

Direct. On voit que les compositions moyennes évoluent peu entre 30 et 60 minutes à 900°C et elles s'enrichissent en SiO₂ après deux heures. La barre d'erreur a été calculée en calculant une centaine de fois la composition moyenne pour 25 spectres choisis aléatoirement parmi les 50. L'écart-type maximal est égal à 0,9%, ce qui est tout à fait satisfaisant.

La TABLE 4.3 du chapitre précédent représente les compositions moyennes de liquide calculées par bilan de masse à partir de la quantification des phases cristallines et amorphes par Diffraction des Rayons-X, pour les mélanges Direct. Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus par spectroscopie Raman, on voit que pour les mélanges restés 30 minutes à 900°C, les concentrations moyennes de liquide mesurées au Raman sont systématiquement plus riches en SiO₂ que celles calculées par bilan de masse avec la quantification de la phase amorphe par DRX (de 5 à 7% plus riche en SiO₂).

En revanche, il est rassurant de constater que les résultats des deux méthodes sont en très bon accord pour tous les mélanges restés 1 heure à 900°C, ceux pour lesquels la proportion de liquide est majoritaire. On constate que la variation maximale de la concentration moyenne de SiO₂ selon les mélanges est de 0,6%_{wt}. Les proportions de liquide et de quartz résiduel sont également sensiblement équivalentes; pour le mélange Direct-PM-60 par exemple, on retrouve une proportion de liquide égale à 85%_{wt} par la méthode basée sur la spectroscopie Raman et 83%_{wt} par la quantification par DRX, quant à la proportion de quartz résiduel elle varie entre 14%_{wt} et 17%_{wt}. L'écart entre les mesures correspond aux barres d'erreurs des techniques d'acquisition.

La technique de mesure de x_{liq} par DRX par étalon externe apporte des résultats satisfaisants quand l'ensemble des silicates de sodium cristallins est dissous. Le nombre de pics de diffraction liés aux cristaux et leur intensité rendent en effet délicats l'obtention de l'intensité diffusée par la phase amorphe. Quand le mélange n'est plus composé que de liquide et de quartz, on retrouve des résultats tout à fait cohérents entre les deux méthodes, c'est-à-dire pour les mélanges restés le plus longtemps à 900°C. Ces méthodes permettent de déterminer l'entrée dans le diagramme de phase Na₂O-SiO₂ et également de suivre l'évolution des phases une fois dedans. Nous pensons néanmoins que la méthode basée sur la spectroscopie Raman et le calcul de la proportion de liquide par l'équation (2.2) est plus fiable dans les mélanges pour lesquels l'ensemble des silicates de sodium cristallins n'est pas encore dissous.

TABLE 5.3 – Concentration moyenne de SiO₂ dans les liquides c_{SiO_2} (%_{wt}) mesurée par spectroscopie Raman pour les mélanges Direct, à partir d'une cinquantaine de spectres Raman d'amorphe collectés de façon aléatoire.

temps de séjour (min)	Direct-PM	Direct-MP	Direct-MM	Direct-MG
30	71,2 ± 0,7	67,3 ± 0,5	67,3 ± 0,7	67,4 ± 0,5
60	70,8 ± 0,6		67,0 ± 0,7	68,0 ± 0,9
120	73,5 ± 0,3		69,8 ± 0,5	70,4 ± 0,8

5.6.2 Origine des liquides formés

Nous avons vu que la spectroscopie Raman permet de déterminer une composition locale de silicate de sodium amorphe, et en collectant aléatoirement un grand nombre de spectres il est même possible de déterminer une probabilité de former une des trois populations de liquide $\{c_{SiO_2} < 66\%_{wt}; 66\%_{wt} < c_{SiO_2} < 72\%_{wt}; c_{SiO_2} > 72\%_{wt}\}$ pour chaque mélange. On peut se demander quelle est

l'origine de ces liquides et s'il est possible de déterminer les intermédiaires cristallins qui ont été formés avant d'être dissous pour obtenir chacune de ces populations de liquide. Cela permettrait de s'abstenir d'avoir à systématiquement coupler les analyses par DRX et par spectroscopie Raman, afin de connaître les proportions des phases cristallines. On pourrait très bien étudier les mélanges au bout d'une heure de temps de séjour à 900°C, puisque hormis la dissolution des silicates de sodium cristallins l'état du système ne semble pas beaucoup varier entre les premières étapes de transformation et 1 heure. En supposant que la totalité des silicates de sodium cristallins est incorporée au liquide (ce qui n'est pas tout à fait exact selon les granulométries), l'étude des compositions de liquide au spectromètre Raman nous permettrait de dresser l'état du système avec ces différentes populations de liquide et la proportion de quartz résiduel. Si l'on est capable de comprendre l'origine de chaque population de liquide à un moment donné, il ne serait pas forcément nécessaire d'étudier le système plus en amont.

Si l'on regarde le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, on voit que la population de liquide riche en Na_2O ($c_{\text{SiO}_2} < 66\%_{\text{wt}}$) peut être formée par le liquide eutectique NS-NS₂ ou également par enrichissement d'un liquide de composition intermédiaire ($66\%_{\text{wt}} < c_{\text{SiO}_2} < 72\%_{\text{wt}}$) en présence de NS. Dans les deux cas, l'origine de ces liquides provient de la formation initiale de NS. *On peut donc associer une proportion élevée de liquide riche en Na_2O dans le système à une formation importante de NS au moment de la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 .*

De même, si l'on s'intéresse à la population de liquide riche en SiO_2 , on voit qu'elle peut être formée par le liquide eutectique NS₂- SiO_2 ou par un enrichissement en SiO_2 d'un liquide de composition intermédiaire. Cela signifie que cette population de liquide se forme principalement proche de grains de quartz. *On peut donc associer une proportion élevée de liquide riche en SiO_2 à une bonne proximité préalable entre des liquides de composition $c_{\text{SiO}_2} > 66\%_{\text{wt}}$ et des grains de quartz.*

De même, si l'on s'intéresse à la population de liquide de composition intermédiaire ($66\%_{\text{wt}} < c_{\text{SiO}_2} < 72\%_{\text{wt}}$), on voit qu'à 900°C on peut la former par fusion du silicate de sodium cristallin NS₂, par enrichissement en SiO_2 d'un liquide riche en Na_2O ou par enrichissement en Na_2O d'un liquide riche en SiO_2 . Si le temps de séjour est suffisamment court pour que la diffusion de SiO_2 et de Na_2O ne soit pas efficace dans le liquide, l'origine de ce liquide vient de la fusion de NS₂. Une grande proportion de cette population de liquide peut donc être associée à une formation préalable de NS₂. En revanche, dès que la diffusion de SiO_2 et de Na_2O commence à devenir efficace dans le liquide, il est difficile de donner une origine précise à ces liquides.

On peut appliquer ce raisonnement pour les mélanges Direct restés 1 heure à 900°C. Pour le mélange Direct-PM (voir FIG. 5.5 (a)), cela signifierait que le liquide est très bien réparti autour des grains de quartz, puisque l'on forme majoritairement des liquides riches en SiO_2 . Cela n'est pas forcément surprenant dans la mesure où la surface spécifique de SiO_2 est 4 fois plus grande pour ce mélange que pour les deux autres (grains de quartz deux fois plus petits). Pour les mélanges Direct-MM et Direct-MG (voir Fig 5.5 (b) et (c)), cela signifierait que l'on forme initialement beaucoup de NS dans la mesure où les liquides riches en Na_2O sont initialement majoritaires, et que le liquide n'est pas forcément bien réparti autour des grains de quartz dans la mesure où les liquides riches en SiO_2 sont minoritaires. D'après les graphes, il est évident que l'on forme plus de NS pour le mélange Direct-MG au bout de 30 minutes. C'est moins évident pour le mélange Direct-MM pour lequel la quasi-totalité des silicates de sodium cristallin a déjà été dissoute. En revanche, après 30 minutes, la proportion de liquide riche en Na_2O est très supérieure pour ce mélange que pour les deux autres, ce qui laisse effectivement penser que la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 a également majoritairement formé du NS pour le mélange Direct-MM.

L'application de ce raisonnement pour les mélanges Direct restés 2 heures à 900°C reste valable si

l'on admet que la diffusion de Na₂O et de SiO₂ est encore plus importante. On voit que l'on aurait formé peu de NS pour le mélange Direct-PM, ou alors que les liquides de composition $c_{SiO_2} < 72\%_{wt}$ auraient tous été très bien répartis autour des grains de quartz. Pour les mélanges Direct-MM et Direct-MG, la proportion non-négligeable de liquide riche en Na₂O (respectivement 11 et 21%_{wt}) signifie que la réaction entre Na₂CO₃ et SiO₂ a formé beaucoup de NS, et pas forcément bien réparti dans le système. Il est toujours difficile en revanche de raisonner sur la proportion de liquide de composition intermédiaire.

On peut également appliquer ce raisonnement pour le mélange Plateau-MM (voir FIG. 5.3 (b)). On voit qu'après 30 minutes à 900°C, la grande majorité du liquide est riche en Na₂O, ce qui signifie que l'on a formé beaucoup de NS. C'est effectivement le cas d'après les données de DRX pour le mélange resté 4 heures à 820°C. On constate en revanche une nette diminution de la proportion de liquide riche en Na₂O, aussi bien après 1 heure et plus encore après 2 heures à 900°C. On peut interpréter cette diminution comme une bonne répartition du NS autour du système, comme on le voit d'ailleurs en Microscopie Electronique à Balayage (voir FIG. 3.6 (b)). La population de liquide riche en Na₂O est ainsi directement en contact et bien répartie autour des grains de quartz. Cette bonne répartition s'explique d'ailleurs très bien avec un transport du sodium par diffusion dans le gaz (voir chapitre 3), une diffusion isotrope et certainement à plus longue portée que l'écoulement de Na₂CO₃ dans le système.

Il semblerait donc que le découpage du diagramme de phase en trois régions $\{c_{SiO_2} < 66\%_{wt}; 66\%_{wt} < c_{SiO_2} < 72\%_{wt}; c_{SiO_2} > 72\%_{wt}\}$ permette, à partir de données de spectroscopie Raman sur les silicates amorphes, de déterminer quels intermédiaires cristallins le système a initialement formé, et éventuellement si ceux-ci étaient bien répartis autour des grains de quartz. Bien que très utile, nous pensons donc qu'avec l'éclairage apporté par les résultats présentés dans les chapitres 3 et 4 sur la transformation du mélange, l'analyse par DRX n'est plus forcément nécessaire et que seule l'*analyse statistique des silicates amorphes par spectroscopie Raman* suffit.

5.6.3 Retour sur la minéralogie des produits formés avant la fusion de Na₂CO₃

Nous avons vu dans le chapitre 4 que la minéralogie des silicates cristallins formés lors de la réaction entre (Na₂CO₃)_{liq} et SiO₂ dépend de la granulométrie des deux espèces. La réaction est tellement rapide que la taille des grains n'a vraisemblablement pas d'influence sur la cinétique de réaction.

Dans le chapitre 3, nous avons vu que lorsque le mélange est encore à l'état granulaire (T < 860°C) la taille des grains a une influence sur la cinétique de réaction entre Na₂CO₃ et SiO₂. Nous avons déterminé la nature et la minéralogie des produits formés après avoir laissé un mélange 4 heures à 820°C, nous n'avons en revanche pas regardé l'influence de la granulométrie sur la minéralogie des silicates formés par ce mécanisme réactionnel.

Si l'on regarde la FIGURE 5.4 (a), sur laquelle sont représentées les probabilités de former chacune des populations de liquide pour différentes granulométries, pour un temps de séjour de 30 minutes à 900°C on voit que quelle que soit la taille des grains la distribution de probabilité est sensiblement équivalente. Ce comportement est tout à fait différent si l'on s'intéresse aux populations de liquide formées par la réaction entre (Na₂CO₃)_{liq} et SiO₂ (voir FIG. 5.4 (b)), on observe une grande variété de distributions. Cela rejoint les résultats de DRX sur l'influence de la granulométrie sur la proportion de silicates cristallins formés par la réaction entre (Na₂CO₃)_{liq} et SiO₂. Ces éléments

nous incitent à penser que la taille des grains n'a pas d'influence sur la minéralogie des silicates formés par le mécanisme réactionnel à basse température ($T < 860^\circ\text{C}$), elle n'en a que sur la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 .

Nous pensons donc que lorsque la température est inférieure à la température de fusion de Na_2CO_3 , la taille des grains a une influence sur la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 , mais pas sur la minéralogie des silicates formés. En revanche, lorsque Na_2CO_3 devient liquide, la taille des grains a une influence sur la minéralogie des silicates formés, mais pas sur la cinétique de réaction.

5.6.4 Composition des liquides et proportion de quartz résiduel

Nous nous étions interrogés dans le chapitre précédent (voir section 4.6) sur la raison pour laquelle le mélange Direct-PM incorpore plus de SiO_2 aux silicates de sodium que les mélanges Direct-MM et Direct-MG. En l'absence de données sur les compositions des liquides formés, nous ne pouvions pas dire si c'est parce que le système forme plus de NS_2 que de NS ou si c'est parce que les premiers liquides formés sont plus riches en SiO_2 .

Les FIGURES 5.5 (a), (b) et (c), ainsi que la FIGURE 5.3 (b) apportent directement un élément de réponse à ce sujet. On voit qu'après 30 minutes à 900°C , la proportion de liquide riche en SiO_2 est majoritaire pour le mélange Direct-PM, contrairement aux mélanges Direct-MM, Direct-MG et Plateau-MM. Comme nous l'avons vu dans la section 5.6.2, cette population de liquide est formée par l'eutectique NS_2 - SiO_2 ou par enrichissement d'un liquide en SiO_2 , c'est-à-dire qu'elle se forme toujours à proximité d'un grain de quartz. La proportion élevée de cette population de liquide nécessite donc une bonne répartition du liquide à la surface des grains de quartz. Il est dès lors peu surprenant de constater une proportion plus élevée de liquide plus riche en SiO_2 pour le mélange Direct-PM que pour les autres, dans la mesure où la surface de SiO_2 disponible est 4 fois plus élevée pour ce mélange.

On peut pousser la question plus loin en regardant l'état du système après 2 heures à 900°C pour les différents mélanges. On voit que plus la population de liquide riche en SiO_2 est grande, plus petite est la proportion de quartz résiduel. Ceci est particulièrement remarquable pour le mélange Plateau-MM, pour lequel les premiers liquides sont particulièrement riches en Na_2O mais également bien répartis à la surface des grains de quartz, grâce à un transport du sodium par phase vapeur (voir Fig 3.6). La bonne répartition initiale des silicates cristallins à la surface des grains de quartz entraîne une excellente dissolution des grains de quartz comparée aux mélanges Direct-MM et Direct-MG, pour lesquels la taille des grains de quartz est équivalente.

Une bonne répartition initiale des silicates (cristallins ou amorphe) à la surface des grains de quartz ainsi qu'une grande surface de SiO_2 disponible favorise donc la dissolution de SiO_2 dans le mélange au cours du temps.

5.6.5 Evolution non-triviale des compositions de liquide

Nous avons vu l'évolution des différentes populations de liquide au cours du temps pour différents mélanges. Nous avons constaté un enrichissement global des liquides en SiO_2 . Néanmoins, il est difficile de comprendre leur évolution si l'on ne s'intéresse qu'à la chimie et au diagramme de phase Na_2O - SiO_2 . En effet, deux mélanges peuvent entrer de la même façon sur le diagramme de phase Na_2O - SiO_2 et ne pas suivre la même évolution dessus.

C'est le cas des mélanges Direct-MM et Plateau-MM par exemple (voir FIG. 5.3 (a) et (b)),

pour lesquels l'état du système est sensiblement le même après 30 minutes à 900°C et qui ne suit pourtant pas la même évolution au cours du temps. On voit ici la nécessité d'une échelle locale afin d'être en mesure d'appréhender l'évolution du système.

Avec les données actuelles, il semble donc compliqué de poser les bases d'une loi d'évolution précise des compositions de liquide. Une meilleure répartition des silicates à la surface des grains de quartz semble favoriser la formation de liquides riches en SiO₂. Jusqu'à maintenant, nous nous étions intéressés à l'état du système en l'absence de mouvement, sous le point de vue de ses transformations chimiques. Néanmoins, la remontée des bulles à la surface entraînant la mise en mouvement du mélange, il est possible qu'elle ait une influence sur l'évolution des compositions. Nous nous intéresserons dans le chapitre suivant sur l'origine des bulles et leur effet sur la répartition spatiale du liquide et des grains de quartz résiduels.

5.7 Conclusion

Nous avons vu que l'entrée dans le diagramme de phase Na₂O-SiO₂ est différente selon le mécanisme réactionnel et la granulométrie. Dans le cas où Na₂CO₃ se décompose dans l'atmosphère et réagit ainsi avec le quartz, il semble qu'on forme principalement le liquide eutectique NS-NS₂. La bonne répartition des silicates formés autour des grains de quartz permet par la suite un enrichissement efficace des liquides en SiO₂ et une bonne dissolution des grains de quartz.

Dans le cas où Na₂CO₃ atteint sa température de fusion et réagit par voie liquide avec le quartz, la granulométrie des grains de quartz a une forte influence sur l'entrée du système dans le diagramme de phase Na₂O-SiO₂. Plus les grains de quartz sont petits, plus la proportion de liquide riche en SiO₂ est grande et la proportion de quartz résiduel petite. La dissolution des grains de quartz est très lente une fois que la totalité de Na₂CO₃ a réagi.

Lorsque la température est inférieure à la température de fusion de Na₂CO₃, la taille des grains a une influence sur la cinétique de réaction entre Na₂CO₃ et SiO₂, mais pas sur la minéralogie des silicates formés. En revanche, lorsque Na₂CO₃ devient liquide, la taille des grains a une influence sur la minéralogie des silicates formés, mais pas sur la cinétique de réaction.

Grâce à l'observation de la microstructure avant la formation des premiers liquides dans les deux chapitres précédents, nous avons pu constater que l'étude de l'évolution des compositions de liquide au cours du temps peut également donner des informations sur la répartition spatiale des silicates autour des grains de quartz. De plus, le découpage du diagramme de phase en trois régions $\{c_{SiO_2} < 66\%_{wt}; 66\%_{wt} < c_{SiO_2} < 72\%_{wt}; c_{SiO_2} > 72\%_{wt}\}$ permet, à partir de la mesure locale des compositions des silicates amorphes, de déterminer quels intermédiaires cristallins le système a initialement formé, et si ceux-ci étaient bien répartis autour des grains de quartz. Nous pensons donc qu'avec l'éclairage apporté par les résultats présentés dans les chapitres 3 et 4 sur la réactivité du mélange SiO₂-Na₂CO₃, l'analyse statistique des silicates amorphes par spectroscopie Raman peut suffire seule à apporter les informations de répartition spatiale et de minéralogie des silicates intermédiaires formés.

Nous avons étudié jusqu'à maintenant le système du point de vue de sa seule transformation chimique. Il sera maintenant intéressant d'étudier l'origine des bulles et leur effet sur la répartition spatiale du mélange.

Chapitre 6

Bulles et ségrégation

Sommaire

6.1	Liste des expériences	105
6.2	Origine des bulles	105
6.3	Distribution des tailles de bulles	107
6.3.1	Etude détaillée du mélange Direct-MM-60	107
6.3.2	Evolution au cours du temps	109
6.3.3	Influence de la granulométrie	111
6.3.4	Selon le mécanisme réactionnel	117
6.4	Répartition spatiale du quartz résiduel	118
6.5	Discussion	119
6.5.1	Temps de remontée des bulles	119
6.5.2	Brassage et ségrégation du quartz résiduel	122
6.5.3	Couplage entre les proportions de bulles et de quartz résiduel	123
6.5.4	Taille des bulles et histoire thermique	123
6.6	Conclusion	126

Jusqu'à maintenant, nous nous étions intéressés à l'état du système en l'absence de mouvement, sous le point de vue de ses transformations chimiques. Néanmoins, une fois que la proportion de liquide est suffisante pour former des bulles, la remontée de celles-ci à la surface entraînent la mise en mouvement du mélange. Il est très probable que cela ait une influence sur l'évolution du système. Nous allons voir dans ce chapitre l'effet des bulles sur la répartition spatiale du liquide et des grains de quartz résiduels, nous nous intéresserons à l'efficacité du brassage selon les différents mélanges et nous pourrons ainsi déterminer le rôle des bulles et du mouvement sur l'évolution du système.

Pour cela, nous avons préparé des coupes verticales de mélanges que nous avons cartographiées au MEB. L'observation de ces coupes de quelques cm^2 nous permet de visualiser la répartition spatiale et la taille des bulles dans le mélange.

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'origine des bulles dans le système, comment se forment-elles ? Comment sont-elles piégées dans le liquide ?

Nous verrons en détail deux types de graphes que l'on peut obtenir des cartographies MEB autour de l'étude d'un mélange. Ces graphes nous donnent des informations complémentaires sur les petites bulles et les plus grosses. Le recoupement de ces données nous permet d'envisager la distribution de tailles de bulles.

Nous verrons ensuite l'évolution de la distribution de tailles des bulles au cours du temps. Nous nous intéresserons également dans des parties dédiées à l'influence de l'histoire thermique et de la granulométrie sur cette distribution.

Nous intéresserons par la suite à la répartition spatiale des grains de quartz résiduel dans le mélange, au début de la transformation et après la remontée des bulles dans le creuset.

Nous discuterons enfin autour de la vitesse de remontée des bulles, de leur interaction avec la matière, et notamment avec les grains de quartz.

6.1 Liste des expériences

TABLE 6.1 – Liste des différents mélanges $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ préparés et présentés dans le chapitre 6. Il s’agit de mélanges ayant suivi quatre histoires thermiques différentes (voir FIG. 2.9). Certains mélanges présentés ici ont été analysés par spectroscopie Raman et par DRX dans les chapitres précédents, d’autres ont suivi dans ce chapitre un traitement d’images spécifique afin de séparer les grains de quartz résiduels du liquide (voir section 2.5.2).

Nom	SiO_2 (μm)	Na_2CO_3 (μm)	t_{sej} (min)	Raman	DRX	MEB SiO_2
Direct-MP-60	200-250	100-160	60	×	×	×
Direct-PM-60	100-160	200-250	60	✓	✓	×
Direct-MM-60	200-250	200-250	60	✓	✓	×
Direct-MG-60	200-250	400-500	60	✓	✓	×
Plateau-MM-60	200-250	200-250	60	✓	×	×
Direct-MM-30	200-250	200-250	30	×	✓	✓
Direct-MM-60	200-250	200-250	60	✓	✓	×
Direct-MM-180	200-250	200-250	180	×	×	✓
Mixte-MM-30	200-250	200-250	30	×	×	✓
Mixte-MM-60	200-250	200-250	60	×	×	×
Mixte-MM-180	200-250	200-250	180	×	×	✓
10Kmin-MM-10	200-250	200-250	10	×	×	×
10Kmin-MG-10	200-250	400-500	10	×	×	×

6.2 Origine des bulles

A partir du moment où les bulles posent un problème pour élaborer un verre de qualité, on peut s’interroger sur leur origine dans le mélange. Sont-elles créées par le dégagement de CO_2 issus des réactions chimiques entre Na_2CO_3 et SiO_2 ?

Nous avons préparé deux mélanges (10Kmin-MM-10 et 10Kmin-MG-10) qui sont restés 10 minutes à 900°C , après avoir suivi une montée en température de 10 degrés par minute. Après avoir préparé une coupe verticale de chacun de ces mélanges, nous les avons cartographiés au MEB (voir FIG. 6.1). On remarque une différence entre le bas et le haut du creuset. Il y a plus de liquide dans la partie supérieure du mélange.

Dans le bas du creuset, le mélange a un réseau de pores ouverts qui rappelle celui d’un mélange granulaire. La réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 a donc dégagé du CO_2 dans un milieu de porosité ouverte. Le CO_2 a pu s’échapper sans former de bulles. A priori, ce n’est donc pas la réaction entre les deux constituants qui est à l’origine de la formation des bulles dans le liquide.

Lors de la montée continue de 10 degrés par minute, nous avons mesuré une température supérieure de 50°C dans l’atmosphère par rapport à la température de consigne et par rapport au coeur du mélange. En revanche, lors du palier de 10 minutes à 900°C , la température dans l’atmosphère se stabilise bien autour de 900°C . Il est probable que la couche supérieure du mélange ait ainsi atteint la température de consigne de 900°C plus tôt que le reste du mélange. Il est donc

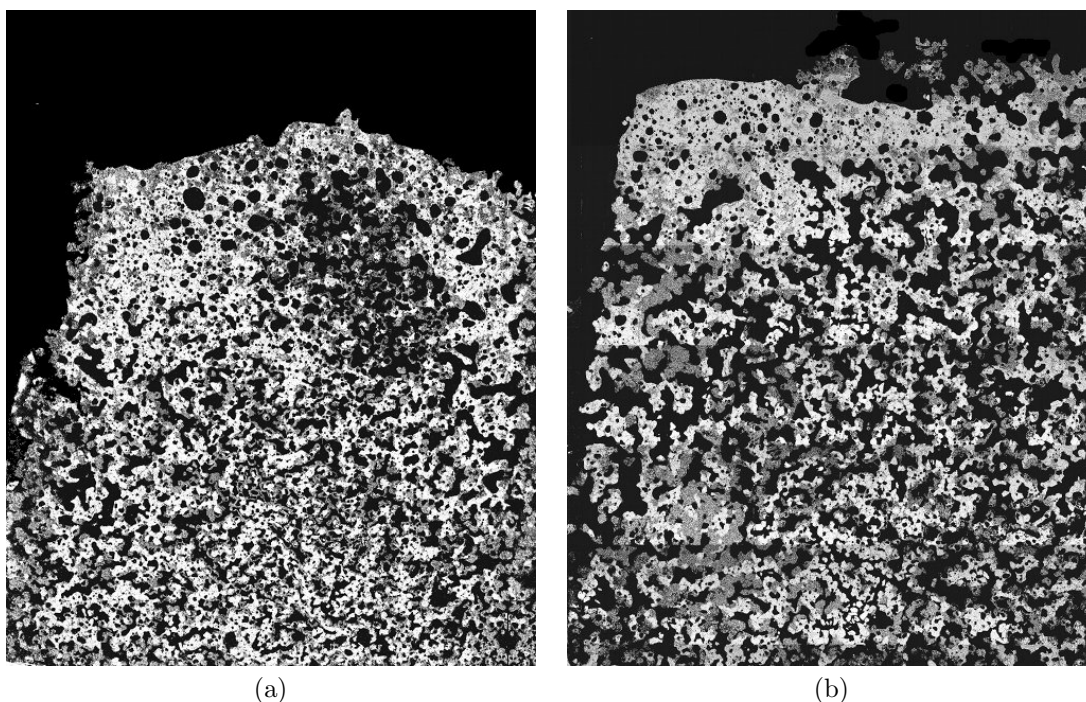


FIGURE 6.1 – Coupes verticales des mélanges 10Kmin-MM-10 (a) et 10Kmin-MG-10 (b). La matière apparaît en blanc, les silicates les plus riches en sodium en gris. Le gaz est en noir. On voit une différence entre le haut et le bas du creuset. Dans le haut du creuset, il y a suffisamment de liquide pour former des bulles. Dans le bas du creuset, le milieu ressemble plus à un milieu granulaire mouillé, avec un réseau de pores ouvert, avec des pores plus gros pour le mélange 10Kmin-MG-10. Les creusets font 1,5 centimètres de large.

probable que le degré d'avancement de la réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 n'ait pas été le même entre le haut et le bas du creuset lors de la montée en température, et qu'il ait été supérieur dans la partie haute du mélange. Nous avons vu dans le chapitre 4 que la proportion de liquide augmente progressivement dans le mélange par dissolution des phases intermédiaires cristallines. Nous pensons que la couche supérieure du mélange a ainsi eu plus de temps pour former du liquide, et qu'elle en ait eu assez pour former suffisamment de liquide pour refermer les pores du mélange et piéger ainsi des bulles. On peut remarquer sur la FIGURE 6.1 que la taille des pores du mélange 10Kmin-MG est plus grande que ceux du mélange 10Kmin-MM. Cela peut s'expliquer par la corrélation entre la taille des grains et celles des pores [86]. Nous verrons justement par la suite l'influence de la granulométrie sur la taille des bulles formées.

Pour de tels volumes de mélanges vitrifiables, la réaction entre Na_2CO_3 et les grains de quartz dégage du CO_2 dans un milieu de porosité encore ouverte. La formation de bulles vient de la fermeture par le liquide des pores ouverts du milieu granulaire. Il est possible que les phases intermédiaires cristallines piègent également du gaz lors de leur dissolution (voir FIG. 3.6 et FIG. 4.2).

6.3 Distribution des tailles de bulles

Nous allons étudier dans cette partie la distribution des tailles de bulles pour différents mélanges. Dans un premier temps, nous détaillerons l'étude du mélange Direct-MM-60 afin de nous familiariser avec les types de graphes présentés dans ce chapitre. Nous suivrons également l'évolution des distributions de tailles de bulles au cours du temps pour deux histoires thermiques (Direct et Mixte). Nous ferons varier la granulométrie de SiO_2 et de Na_2CO_3 séparément pour les mélanges Direct et nous verrons enfin l'influence du mécanisme réactionnel (décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère ou fusion de Na_2CO_3 et réaction par voie liquide) sur les tailles de bulles.

6.3.1 Etude détaillée du mélange Direct-MM-60

Le mélange Direct-MM-60 a été placé directement à 900°C pendant 1 heure. Nous en avons préparé une coupe verticale polie afin d'être cartographiée au MEB (voir FIG. 6.2). Une centaine d'images ainsi qu'un traitement d'images adapté ont été nécessaires afin d'obtenir la FIGURE 6.2 (voir section 2.5), pour laquelle le contraste sépare les bulles de la matière. Le noir correspond à la matière (liquide, silicates de sodium cristallins et quartz résiduel), les bulles sont quant à elle colorées avec une couleur correspondant à leur taille (les plus grosses en rouge jusqu'aux plus petites en bleu). On voit la variété de tailles de bulles le long de cette coupe, avec des bulles allant de quelques microns jusqu'à quelques millimètres de diamètre. Leur répartition semble assez homogène dans le creuset. On peut remarquer que leur forme n'est pas tout à fait ronde pour les plus grosses, mais plutôt ovoïde. Plus large que haute pour les bulles piégées au milieu du creuset, et légèrement étirées à la fois vers le sommet et vers le bord du creuset pour les bulles piégées à proximité des parois. Elles sont clairement déformées par le milieu. La "bulle" au sommet du creuset est l'atmosphère libre.

Nous avons extrait de cette coupe reconstruite deux types d'informations afin d'appréhender la distribution de tailles des bulles. La première est le nombre de bulles de rayon inférieur à R par mm^2 . La seconde est la surface occupée par des bulles de rayon inférieur à R par mm^2 . Il s'agit d'une grandeur adimensionnée que l'on nommera $d_b(R)$, en référence à une densité de bulles de rayon inférieur à R . Par mesure de précaution, nous avons fixé à $10\ \mu\text{m}$ la limite de détection de la plus petite bulle, elle est liée à la qualité des images acquises et au traitement d'images que l'on effectue ensuite. Toutes les "bulles" de rayon inférieur à $10\ \mu\text{m}$ ne sont donc pas considérées comme telles lors du tracé des graphes. La taille des boîtes utilisées pour tracer ces graphes est de $10\ \mu\text{m}$.

La FIGURE 6.3 (a) représente le nombre de bulles de rayon inférieur ou égal à R par mm^2 . Il y a un peu plus de 6 bulles par mm^2 pour ce mélange. Le nombre de bulles de rayon inférieur ou égal à R augmente linéairement jusqu'à $R = 100\ \mu\text{m}$, pour lequel on atteint déjà 5 bulles par mm^2 . Le nombre de bulles augmente de façon beaucoup plus progressive pour des bulles de taille supérieure, jusqu'à atteindre un peu plus de 6 bulles par mm^2 pour des bulles de rayon inférieur ou égal à $R_{max} = 2,2\ \text{mm}$.

La FIGURE 6.3 (b) représente quant à elle la surface occupée par des bulles de rayon inférieur ou égal à R par mm^2 . C'est-à-dire la densité de bulles $d_b(R)$ de rayon inférieur ou égal à R .

$$d_b(R) = \frac{S_b(r \leq R)}{S_b + S_{Si}}$$

avec S_b la surface occupée par des bulles de rayon $\leq R$ et S_{Si} la surface occupée par les silicates et le quartz.

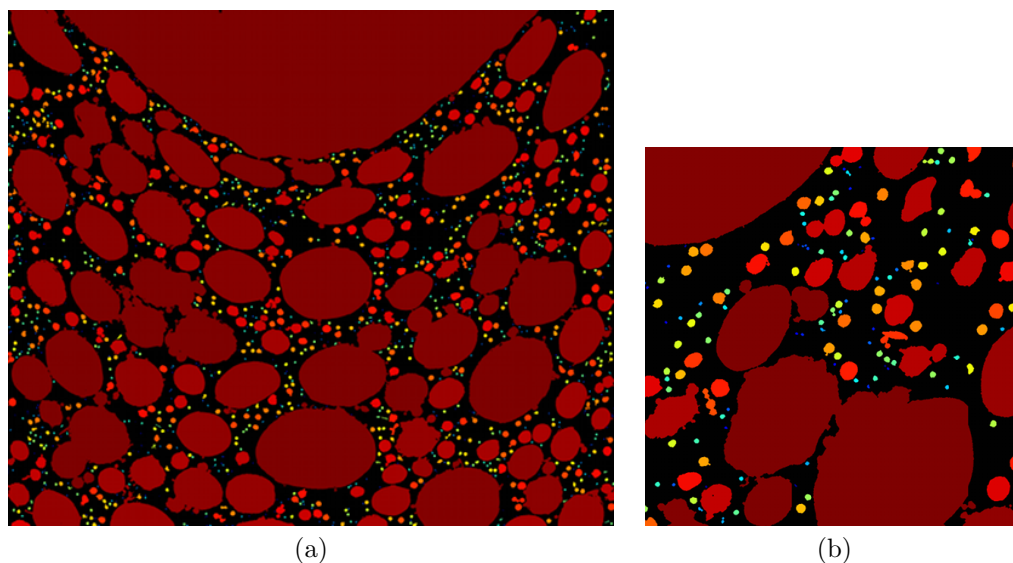


FIGURE 6.2 – Coupe verticale du mélange Direct-MM-60. Fig. (a) : Cartographie du creuset de 1,5 cm de large. La matière apparaît en noir et chaque bulle est coloriée selon sa taille, du rouge pour les plus grosses jusqu’au bleu pour les plus petites, en passant par le jaune. Fig. (b) : Zoom x4 de la figure (a).

Si le mélange est homogène, il s’agit d’une grandeur stéréologique (voir section 2.5). C’est-à-dire que la densité surfacique occupée par les bulles est également la densité volumique occupée par celles-ci.

On voit que les petites bulles ($R \leq 100 \mu\text{m}$), les plus nombreuses, occupent moins de 5% de la surface de la coupe du mélange. En revanche, les plus grosses ($R \geq 1 \text{ mm}$), moins d’une dizaine (voir FIG. 6.2 (a)), en occupent quasiment 30%. La proportion de surface occupée par les bulles de rayon inférieur à R croît lentement jusqu’à $R_0 = 500 \mu\text{m}$ ($d_b(R_0) = 10\%$). Elle connaît une croissance importante pour $R \geq 500 \mu\text{m}$. La proportion de surface occupée par l’ensemble des bulles (en ne considérant pas la surface occupée par l’atmosphère libre) est égal à 52% pour le mélange Direct-MM-60 (point bleu sur la FIGURE 6.3 (b)). Cette représentation est particulièrement utile si l’on s’intéresse aux plus grosses bulles, qui sont bien mieux mis en avant que sur la FIGURE 6.3 (a). Pour les quelques bulles les plus grosses, la hauteur de chaque ”marche” représente la proportion de surface occupée par chacune d’elle (environ 5% pour la plus grosse par exemple). On peut d’ailleurs remarquer que la taille des grosses bulles dépasse très largement la taille initiale des grains (diamètre d’environ $200 \mu\text{m}$), cela implique nécessairement un réarrangement du matériau, c’est-à-dire un mouvement qui dépasse l’échelle locale de quelques grains.

On voit au travers de ces deux graphes que chacun d’eux apporte une information complémentaire. Le nombre de bulles par mm^2 met en avant les bulles les plus petites ($R \leq 100 \mu\text{m}$). La densité de bulles met en avant les bulles plus grosses. Bien que peu nombreuses, on imagine que les plus grosses ont une influence beaucoup plus importante sur le brassage que les autres. Tandis que les petites, plus nombreuses, sont celles qui remontent le plus lentement à la surface et qui nécessiteront

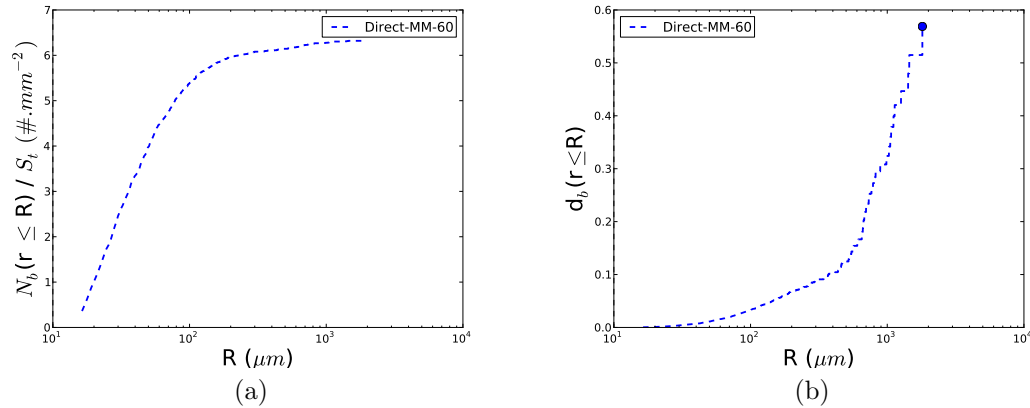


FIGURE 6.3 – Distribution des tailles de bulles pour le mélange Direct-MM-60. Figure (a) : Nombre de bulles de rayon $\leq R$ par mm^2 . Le nombre de bulles total par mm^2 dépend essentiellement des bulles de rayon inférieur ou égal à $100 \mu\text{m}$. Figure (b) : Densité de bulles de rayon $\leq R$. La proportion de surface occupée par les bulles dépend essentiellement des bulles de rayon supérieur à $500 \mu\text{m}$.

une étape d'affinage pour être éliminées efficacement. La lecture groupée de ces deux graphes nous permet donc d'évaluer la distribution de tailles des bulles, des plus petites aux plus grosses.

6.3.2 Evolution au cours du temps

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la taille des bulles au cours du temps, pour des tailles de grains comprises entre 200 et $250 \mu\text{m}$ et pour deux histoires thermiques différentes. La première correspond aux mélanges placés directement à 900°C . La seconde à un plateau de 4 heures à 750°C puis une montée à 900°C par une rampe de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (mélanges Mixte-MM). Pour cette dernière, d'après le chapitre 3, en l'absence de contrôle de la pression partielle de CO_2 on peut estimer entre 10 à 20% la proportion de Na_2CO_3 ayant réagi à l'état granulaire avant d'atteindre sa température de fusion. Il s'agit donc d'un parcours température-temps pour lequel les deux mécanismes de réaction (Na_2CO_3 à l'état granulaire ou liquide) interviennent. Le temps de séjour à 900°C varie entre 30 minutes et 3 heures selon les mélanges.

Les FIGURES 6.4 et 6.5 représentent les coupes verticales de ces séries de mélanges. On voit que la hauteur de matière dans le creuset diminue au cours du temps, cela signifie que des bulles ont atteint la surface et se sont échappées. La hauteur de matière dans le creuset après 30 minutes est sensiblement la même que la hauteur du mélange granulaire initial. La taille des plus grosses bulles augmente sensiblement au cours du temps.

Les FIGURES 6.6 (a) et 6.7 (a) représentent la distribution cumulée du nombre de bulles par mm^2 au cours du temps pour les deux histoires thermiques Direct et Mixte. On voit que le nombre de bulles diminue au cours du temps, avec une diminution nette du nombre de petites bulles ($R \leq 100 \mu\text{m}$) entre 30 et 60 minutes quelle que soit l'histoire thermique (2 fois moins de petites bulles environ). On peut noter que le nombre de petites bulles ($R \leq 100 \mu\text{m}$) est à peu le même

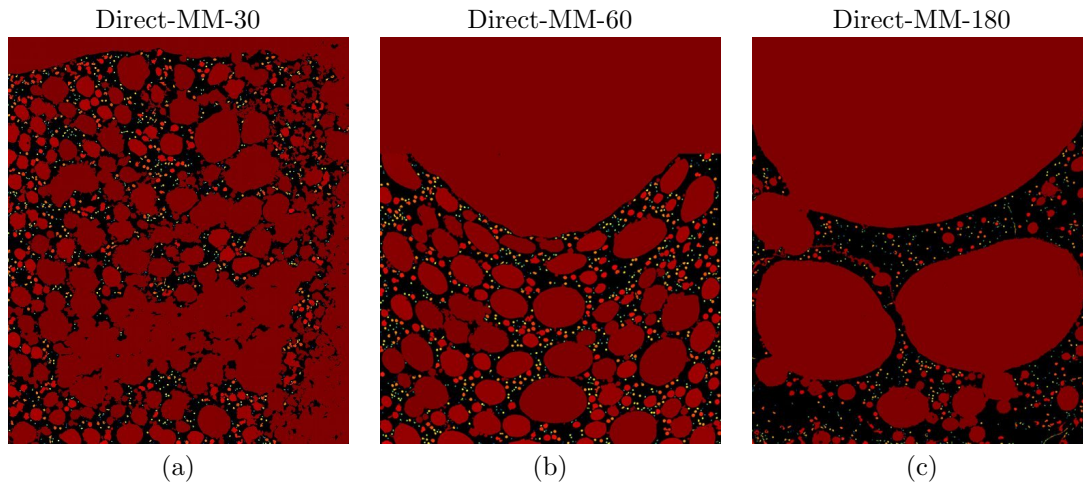


FIGURE 6.4 – Coupe verticale du mélange Direct-MM au cours du temps à 900°C. La hauteur de matière (en noir) dans le creuset diminue entre 30 minutes et 1 heure. Cela signifie que des bulles (en couleurs) ont atteint la surface et se sont échappées. La hauteur de matière reste stable entre 1 heure et 3 heures, tandis que la taille des plus grosses bulles augmente sensiblement. Le creuset fait 1,5 centimètres de large.

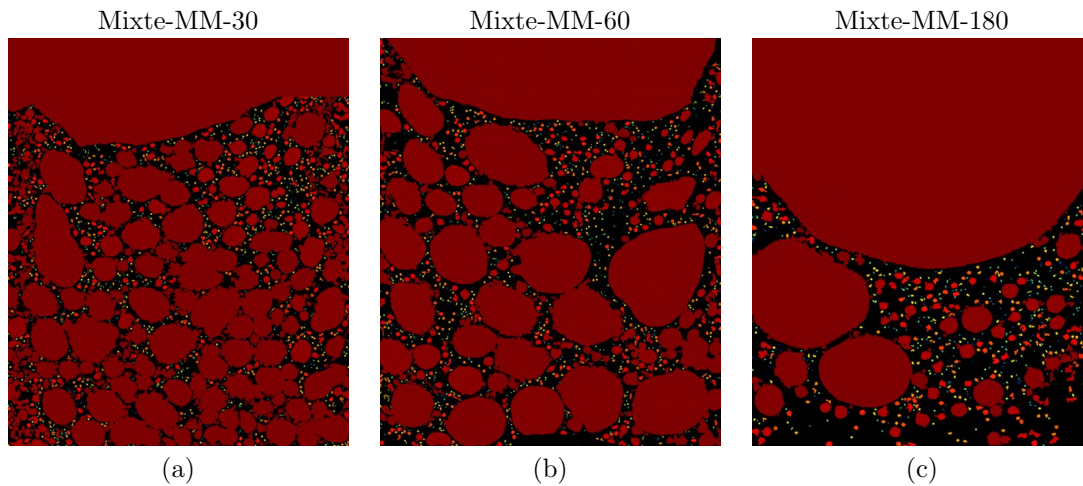


FIGURE 6.5 – Coupe verticale du mélange Mixte-MM au cours du temps à 900°C. La hauteur de matière (en noir) dans le creuset reste stable entre 30 minutes et 1 heure, elle diminue après 3 heures. La taille des plus grosses bulles augmente au cours du temps. Le creuset fait 1,5 centimètre de large.

après 30 minutes à 900°C pour les deux histoires thermiques (un peu moins de 8 bulles par mm²). La diminution du nombre de bulles est plus importante entre 30 et 60 minutes pour l'histoire thermique Mixte que pour les mélanges Direct (voir TABLE 6.2). Après 3 heures à 900°C, on remarque que la proportion de bulles de rayon supérieur à 60 μm diminue pour les mélanges Direct, tandis que la proportion de bulles plus petites reste équivalente. Pour l'histoire thermique Mixte, le nombre de bulles diminue très légèrement entre 60 et 180 minutes. Quel que soit le mélange, le nombre de bulles total dans le mélange est à peu près égal au nombre de bulles de rayon inférieur ou égal à 100 μm.

D'après la TABLE 6.2, la bulle la plus grosse pour chacune des histoires thermiques est obtenue pour le temps de séjour le plus court à 900°C ($R_{max} \approx 5$ mm). Cela peut sembler surprenant dans la mesure où l'observation des cartographies nous laisse plutôt penser que les plus grosses bulles grossissent au cours du temps et qu'il ne semble pas y avoir une bulle aussi grosse pour les mélanges laissés 30 minutes à 900°C. Cependant, nous avons vu que les bulles ont comme origine la fermeture des pores par le liquide et qu'elle est progressive au cours du temps (voir FIG. 6.1). Dans le cas des mélanges Direct-MM-30 et Mixte-MM-30, la "bulle" de rayon $R_{max} \approx 5$ mm correspond à la fermeture du réseau de pores ouverts par le liquide, celui-ci n'étant pas encore en proportion suffisante pour le noyer totalement et former des bulles à part entière. D'après la TABLE 6.2, la densité de matière des mélanges Direct-MM-30 et Mixte-MM-30 est environ égale à 35% ($1 - d_b$), cela doit a priori correspondre à la densité de matière après réaction de la totalité de Na₂CO₃. La densité de matière diminue donc quasiment d'un facteur deux entre le début et la fin de la réaction.

Les FIGURES 6.6 (b) et 6.7 (b) représentent la distribution cumulée de la fraction de surface occupée par les bulles au cours du temps pour les mélanges Direct et Mixte. Ce type de graphe met en avant les bulles de rayon supérieur à une centaine de microns. Pour les mélanges restés 30 minutes à 900°C, on ne considéra pas la marche la plus grande autour de $R = 5$ mm dans la mesure où il ne s'agit pas d'une bulle mais d'un réseau de pores tout juste fermé. Pour le mélange Mixte, on voit que la proportion de bulles de rayon inférieur à 2 millimètres diminue entre 30 minutes et 1 heure, tandis que celle de rayon supérieur à 2 millimètres occupe une surface plus importante. Après 3 heures, la proportion de bulles a diminué dans le mélange et il n'y a pas plus de bulles de rayon compris entre 800 μm et 2 mm.

Pour les mélanges Direct, on voit qu'après 3 heures à 900°C, le mélange a éliminé quasiment l'ensemble des bulles de rayon compris entre 300 μm et 2 mm. Seules deux grosses bulles de rayon supérieur occupent maintenant la surface équivalente aux bulles de taille $300 < R < 2000$ μm dans le cas du mélange resté 1 heure à 900°C.

La diminution du nombre de petites bulles ($R \leq 100$ μm) et l'augmentation de la taille des plus grosses ($R \geq 500$ μm) au cours du temps peuvent être raisonnablement expliquées par la coalescence entre les bulles lors de leur remontée à la surface. La probabilité qu'elles rencontrent une autre bulle et qu'elles fusionnent ensemble augmente en effet au cours du temps. Ce processus de maturation est probablement à l'origine de l'évolution des distributions observée.

6.3.3 Influence de la granulométrie

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la granulométrie sur les tailles de bulles. Pour cela, nous avons préparé plusieurs mélanges placés directement à 900°C pendant une heure, selon différentes tailles de grains (mélanges Direct-PM-60, Direct-MP-60, Direct-MM-60 et Direct-MG-60, voir Tab. 6.1). Il s'agit de mélanges pour lesquels la fusion de Na₂CO₃ a été privilégiée. D'après les analyses DRX, l'ensemble des silicates de sodium cristallins formés par la réaction entre

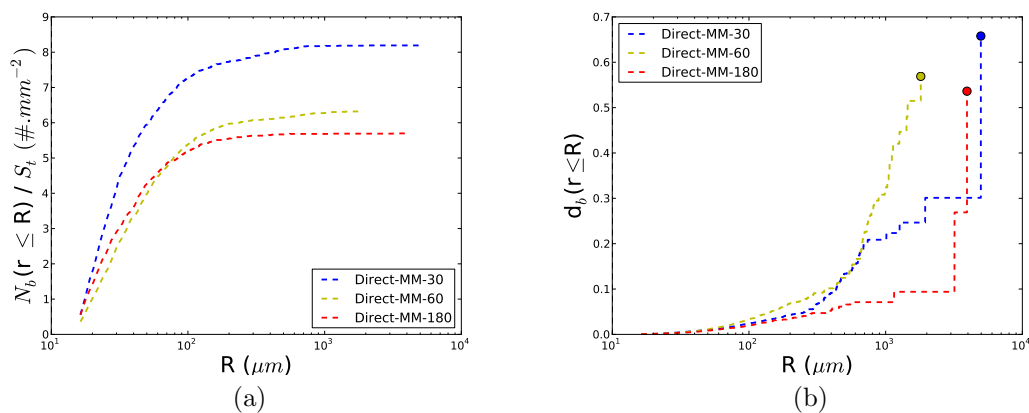


FIGURE 6.6 – Distribution des tailles de bulles au cours du temps pour le mélange Direct-MM. Figure (a) : Evolution du nombre de bulles de rayon $\leq R$ par mm^2 . Le nombre de bulles diminue au cours du temps. Figure (b) : Evolution de la densité de bulles de rayon $\leq R$. La taille des plus grosses bulles augmente au cours du temps (si l'on omet la plus grosse "bulle" du mélange Direct-MM-30 qui correspond à un réseau de pores tout juste fermé).

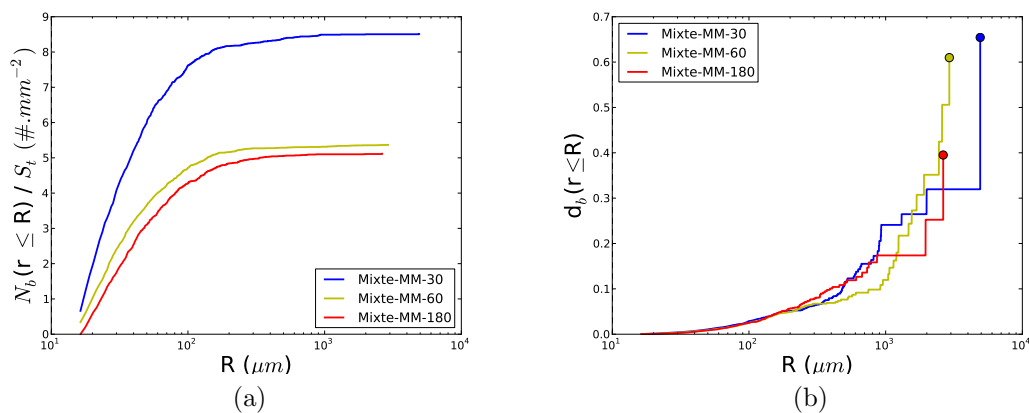


FIGURE 6.7 – Distribution des tailles de bulles au cours du temps pour le mélange Mixte-MM. Figure (a) : Evolution du nombre de bulles de rayon $\leq R$ par mm^2 . Le nombre de bulles diminue au cours du temps. Figure (b) : Evolution de la densité de bulles de rayon $\leq R$. La taille des plus grosses bulles augmente au cours du temps (si l'on omet la plus grosse "bulle" du mélange Mixte-MM-30 qui correspond à un réseau de pores tout juste fermé).

TABLE 6.2 – Evolution du rayon moyen $\langle R \rangle$, du rayon maximal R_{max} , du nombre moyen de bulles N_b par mm^2 et de la densité de bulles d_b au cours du temps à 900°C pour les histoires thermiques Direct et Mixte (voir Tab. 6.1 pour les références des mélanges).

Nom du mélange	$\langle R \rangle \pm \sigma$ (μm)	R_{max} (μm)	N_b ($\#.mm^{-2}$)	d_b
Direct-MM-30	$1,0.10^2 \pm 3,2.10^2$	$5,0.10^3$	8, 2	0,65
Direct-MM-60	$1,3.10^2 \pm 3,4.10^2$	$1,8.10^3$	6, 3	0,57
Direct-MM-180	$1,0.10^2 \pm 5,1.10^2$	$3,9.10^3$	5, 7	0,54
Mixte-MM-30	$1,0.10^2 \pm 3,3.10^2$	$4,9.10^3$	8, 9	0,65
Mixte-MM-60	$1,4.10^2 \pm 4,8.10^2$	$2,9.10^3$	5, 4	0,61
Mixte-MM-180	$1,3.10^2 \pm 3,8.10^2$	$2,6.10^3$	5, 1	0,39

$(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(liq)}$ et SiO_2 n'est pas encore totalement dissous, mais leur proportion est minoritaire ($<10\%_{wt}$). Les mélanges sont majoritairement composés de liquide ($>70\%_{wt}$ de la matière) et de quartz résiduel.

On voit que la morphologie des mélanges est sensiblement différente selon la granulométrie, notamment pour le mélange Direct-PM-60 (voir FIG. 6.8). Il est constitué de deux très grosses bulles centrales d'environ 1 centimètre de diamètre. Il n'y a pas de liquide au centre du creuset, celui-ci est réparti sur les bords. Le mélange Direct-MP-60 ressemble quant à lui au mélange Direct-MM-60 que l'on a vu précédemment (voir FIG. 6.9), avec des bulles pouvant aller jusqu'à quelques millimètres de diamètre et du liquide occupant l'ensemble du volume du creuset. Le mélange Direct-MG-60 semble avoir des bulles de tailles plus homogènes, avec de nombreuses bulles d'environ 1 millimètre de diamètre qui sont parmi ses plus grosses (voir FIG. 6.10). La surface de ce mélange est encore à peu près plane. Quels que soient les mélanges, de nombreuses petites bulles de quelques dizaines de microns de diamètre sont encore piégées dans le liquide.

D'après la TABLE 6.3, le nombre moyen de bulles pour ces mélanges varie entre 6 et 10 par mm^2 selon les mélanges. Les mélanges Direct-MP et Direct-MM sont ceux qui ont le plus petit nombre de bulles par mm^2 , avec environ 6 bulles par mm^2 après 60 minutes. Les mélanges Direct-PM et Direct-MG sont ceux qui en ont le plus avec respectivement 9 et 10 bulles par mm^2 . La FIGURE 6.11 (a) représente le nombre de bulles de rayon inférieur à R par mm^2 . Quels que soient les mélanges, le nombre de bulles augmente de façon croissante et linéaire jusqu'à un rayon de $100 \mu\text{m}$ ("rayon" moyen des grains), pour lequel environ 90% de bulles ont un diamètre inférieur. Le nombre de bulles de taille supérieure augmente de façon beaucoup plus lente. Le nombre de bulles total dans le mélange est donc influencé avant tout par les bulles de rayon inférieur à $100 \mu\text{m}$.

La FIGURE 6.11 (b) représente la surface occupée par des bulles de rayon inférieur à R par mm^2 . Les bulles de rayon $\leq 100 \mu\text{m}$ (les plus nombreuses) occupent moins de 10% de la surface, alors que les bulles de rayon $\leq 1 \text{ mm}$ en occupent de 10 à 50%. La proportion de surface occupée par les bulles augmente fortement pour des bulles de rayon compris entre $200 \mu\text{m}$ et 1 mm pour le mélange Direct-MG-60. Pour les mélanges Direct-MP-60 et Direct-MM-60, on remarque une forte croissance pour des rayons supérieurs, compris entre $500 \mu\text{m}$ et 2 mm . Pour le mélange Direct-PM-60, elle augmente fortement pour des rayons compris entre $1,5$ et 5 mm . La proportion totale de bulles est plus petite pour le mélange Direct-MG (51%), elle est un peu plus grande pour les mélanges Direct-MP et Direct-MM (57 et 59%). Elle est plus grande pour le mélange Direct-PM (quasiment 70%), avec une bulle d'environ 1 cm de diamètre occupant près de 50% de la surface à elle seule

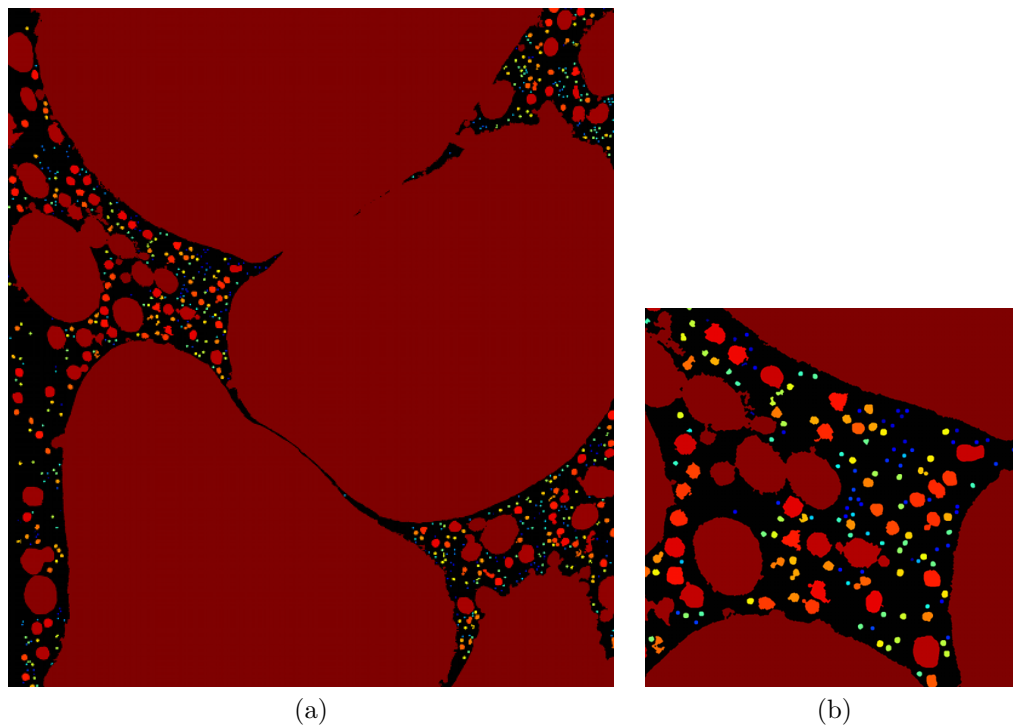


FIGURE 6.8 – Coupe verticale du mélange Direct-PM-60. Fig. (a) : Cartographie du creuset de 1,5 cm de large. La matière apparaît en noir et chaque bulle est coloriée selon sa taille, du rouge pour les plus grosses jusqu'au bleu pour les plus petites, en passant par le jaune. Fig. (b) : Zoom x4 de la figure (a).

TABLE 6.3 – Rayon moyen $\langle R \rangle$, rayon maximal R_{max} , nombre moyen de bulles N_b par mm^2 et densité de bulles d_b pour différents mélanges restés 1 heure à $900^\circ C$ (voir Tab. 6.1 pour les références des mélanges).

Nom du mélange	$\langle R \rangle \pm \sigma$ (μm)	R_{max} (μm)	N_b ($\#.mm^{-2}$)	d_b
Direct-PM-60	$1,0.10^2 \pm 3,6.10^2$	$4,5.10^3$	8,9	0,69
Direct-MP-60	$1,5.10^2 \pm 4,3.10^2$	$1,9.10^3$	5,8	0,59
Direct-MM-60	$1,3.10^2 \pm 3,4.10^2$	$1,8.10^3$	6,3	0,57
Direct-MG-60	$87 \pm 2,2.10^2$	$1,4.10^3$	9,7	0,51
Plateau-MM-60	$1,4.10^2 \pm 3,9.10^2$	$1,9.10^3$	5,2	0,46

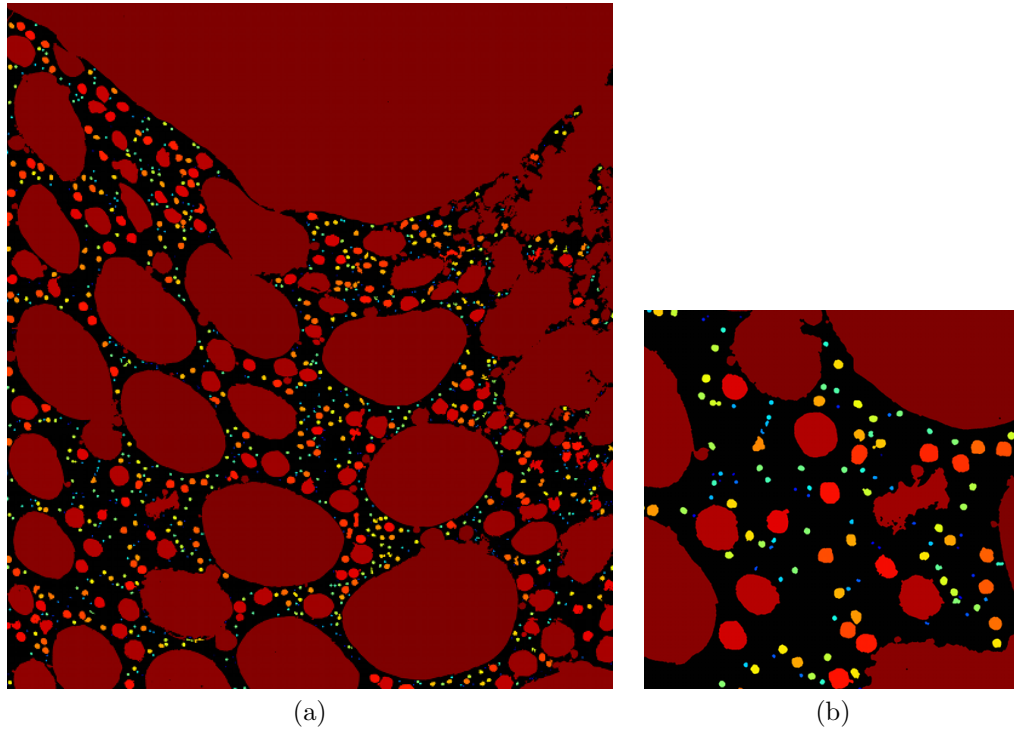


FIGURE 6.9 – Coupe verticale du mélange Direct-MP-60. Fig. (a) : Cartographie du creuset de 1,5 cm de large. La matière apparaît en noir et chaque bulle est coloriée selon sa taille, du rouge pour les plus grosses jusqu'au bleu pour les plus petites, en passant par le jaune. Fig. (b) : Zoom x4 de la figure (a).

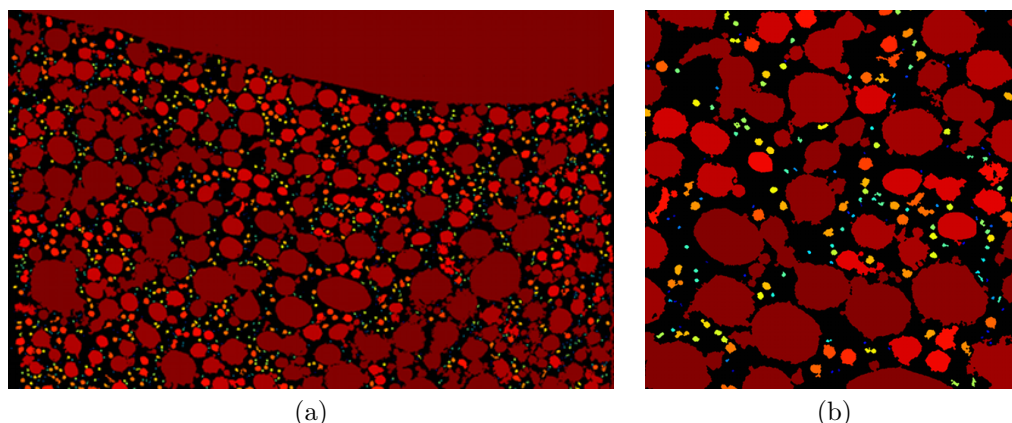


FIGURE 6.10 – Coupe verticale du mélange Direct-MG-60. Fig. (a) : Cartographie du creuset de 1,5 cm de large. La cartographie n'est pas complète, il manque 3 à 4 millimètres dans la partie inférieure du creuset, dû à un problème lors de l'acquisition des images. La matière apparaît en noir et chaque bulle est coloriée selon sa taille, du rouge pour les plus grosses jusqu'au bleu pour les plus petites, en passant par le jaune. Fig. (b) : Zoom x4 de la figure (a).

(”marche” la plus à droite sur le graphe).

Comment expliquer que le mélange Direct-MG-60 présente un nombre élevé de bulles par mm^2 comparé aux mélanges Direct-MP et Direct-MM ? De même, comment expliquer que la taille de ses plus grosses bulles est inférieure à celle des plus grosses des mélanges Direct-MP et Direct-MM (voir FIG. 6.11) ? Nous avons vu que le nombre de bulles diminue au cours du temps tandis que leur taille augmente (voir FIG. 6.6 et FIG. 6.7), probablement par coalescence lors de leur remontée. Nous avons vu au chapitre 5 que le mélange Direct-MG est celui pour lequel la formation de liquide est la plus tardive. Il est probable pour ce mélange, que le processus de maturation des bulles n'ait pas eu lieu, contrairement au mélange Direct-MM, et plus encore pour le mélange Direct-PM, pour lequel la proportion de liquide est importante dès 30 minutes à 900°C . Il est probable que le mélange Direct-MG-60 adopte une distribution de bulles similaire aux mélanges Direct-MP-60 et Direct-MM-60 si on l'avait laissé un peu plus longtemps à 900°C , et que la taille des grains de Na_2CO_3 n'a donc pas d'influence notable sur la taille des bulles. Il serait judicieux de refaire ces mesures de tailles de bulles selon la granulométrie pour des temps de séjour équivalents à partir du moment où les pores sont refermés. Il serait par ailleurs intéressant de déterminer la proportion de liquide suffisante pour refermer totalement les pores ouverts du mélange.

On peut également remarquer que la proportion de surface occupée par les bulles du mélange Direct-PM-60 ressemble à celle des mélanges restés 3 heures à 900°C (mélanges Direct-MM-180 et Mixte-MM-180, voir FIG. 6.6 (b) et FIG. 6.7 (b)). Le mélange Direct-PM étant celui qui forme du liquide le plus tôt lors de la transformation, il est probable qu'il ait eu un temps de maturation supérieur aux mélanges restés aussi 1 heure à 900°C . En revanche, son nombre de bulles par mm^2 est très supérieur aux mélanges restés 3 heures à 900°C , et sa distribution de nombre de bulles par mm^2 ressemble plus aux mélanges Direct-MM-30 et Mixte-MM-30. Le temps de maturation n'explique donc pas tout, il est très probable que la granulométrie ait une influence sur la distribution de tailles des bulles.

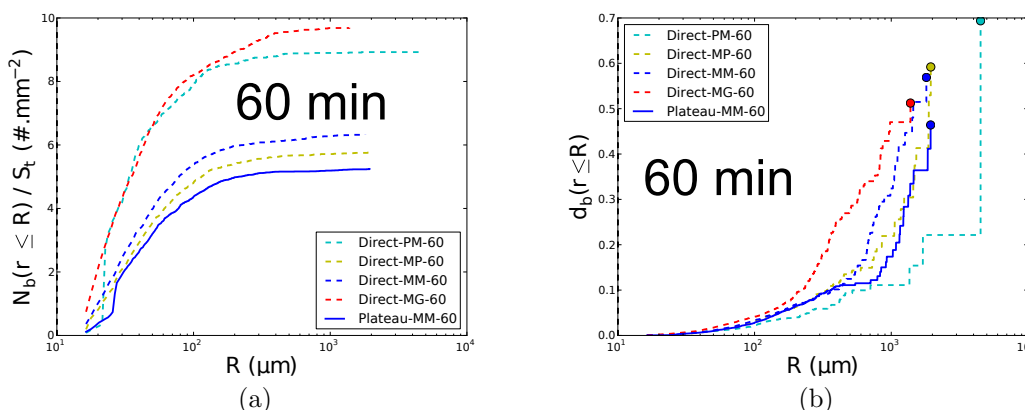


FIGURE 6.11 – Fig. (a) : Nombre de bulles de rayon $\leq R$ par mm^2 selon différentes tailles de grains pour l'histoire thermique Direct (courbes en pointillés) et selon un mécanisme réactionnel différent (mélange Plateau en trait plein). Le nombre de bulles piégées dans le mélange est conditionné par les plus petites. $10 \mu\text{m}$ représente la limite de détection du protocole expérimental utilisé. Fig. (b) : Densité de bulles de rayon $\leq R$ selon différentes tailles de grains pour l'histoire thermique Direct (courbes en pointillés) et selon un mécanisme réactionnel différent (mélange Plateau en trait plein). La densité du mélange est conditionnée par les quelques grosses bulles qu'il contient.

Nous pensons donc qu' à *temps de maturation égal*, la taille des bulles est liée à la taille des pores entre les grains de quartz (généralement les plus petits et les plus difficiles à dissoudre du mélange).

6.3.4 Selon le mécanisme réactionnel

Pour des grains de taille comprise entre 200 et $250 \mu\text{m}$, nous avons préparé deux mélanges, l'un placé directement à 900°C (Direct-MM-60) et le second laissé 4 heures à 820°C avant de monter à 900°C selon une rampe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (Plateau-MM-60). Les deux mélanges sont restés 1 heure à 900°C . Le second est censé privilégier le mécanisme de réaction par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère et réaction avec SiO_2 ($\approx 86\%_{wt}$ de Na_2CO_3 réagissant ainsi avant d'atteindre sa température de fusion).

La FIGURE 6.12 représente la coupe du mélange Plateau-MM-60. Sa morphologie ressemble plus à celle du mélange Direct-MM, avec moins de bulles de taille intermédiaire et quelques grosses bulles de quelques millimètres de diamètre. Le liquide est également réparti dans l'ensemble du volume du creuset. D'après la TABLE 6.3, le rayon moyen des bulles est le même pour les deux mélanges ($130 \mu\text{m}$ pour Direct-MM et 140 pour Plateau-MM). Leur plus grosse bulle fait sensiblement la même taille également ($1,8 \text{ mm}$ de rayon pour Direct-MM et $1,9$ pour Plateau-MM). En revanche, le nombre de bulles est supérieur pour le mélange Direct-MM (6 bulles par mm^2 contre 5 pour le mélange Plateau-MM).

La FIGURE 6.11 (a) montre bien que le mélange Plateau-MM est celui qui contient le moins de bulles, et dès les plus petites bulles ($R \leq 100 \mu\text{m}$). La FIGURE 6.11 (b) montre quant à elle que

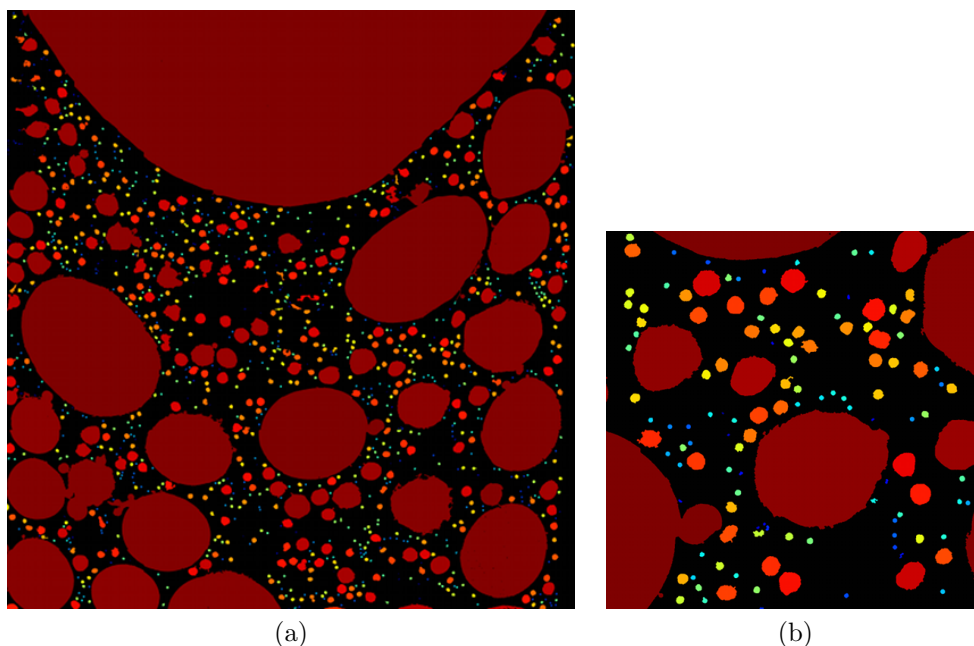


FIGURE 6.12 – Plateau 60 MM. Fig. (a) : creuset de 1,5 cm de large. Fig. (b) : zoom x4.

la densité de bulles du mélange Plateau-MM est plus marquée pour des bulles de rayons compris entre $800\ \mu\text{m}$ et $2\ \text{mm}$, supérieurs à ceux pour lesquels la distribution est marquée pour le mélange Direct-MM (entre $400\ \mu$ et $1\ \text{mm}$). La densité totale de bulles est par ailleurs plus faible pour le mélange Plateau-MM (46% contre 57%). Dans la mesure où les bulles sont plus grosses pour le mélange Plateau-MM et qu'il contient moins de bulles, à taille de grains équivalente, il est probable qu'il ait eu un temps de maturation supérieur (formation de liquide dès 830°C , liquide eutectique entre Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) et que plus de bulles ont eu le temps d'atteindre la surface dans son cas.

Ces deux types de graphes nous montrent que le mécanisme réactionnel privilégié entre SiO_2 et Na_2CO_3 peut également avoir une influence sur la distribution des tailles de bulles, dans la mesure où le liquide n'apparaît pas forcément au même moment lors de la transformation.

6.4 Répartition spatiale du quartz résiduel

Nous avons vu comment le nombre de bulles et leur taille varient au cours du temps selon la granulométrie et le mécanisme réactionnel. Nous allons maintenant voir comment elles affectent la répartition spatiale du quartz résiduel au cours du temps pour les histoires thermiques Direct et Mixte, et pour des mélanges dont les grains ont une taille comprise entre 200 et $250\ \mu\text{m}$.

Pour cela, les cartographies MEB des coupes des mélanges Direct-MM- X et Mixte-MM- X ($X = 30$ ou 180 minutes) ont suivi un traitement d'images spécifique afin d'être en mesure de séparer les grains de quartz résiduels, des silicates de sodium (amorphe ou cristallins) et des bulles.

Quelle que soit l'histoire thermique, on voit que la répartition des grains de quartz est relativement homogène dans le liquide après 30 minutes à 900°C (voir FIG. 6.13 (a) et FIG. 6.14 (a)). On en trouve dans l'ensemble du volume du creuset. Ce n'est plus le cas pour les mélanges restés 3 heures à 900°C, pour lesquels quasiment l'ensemble des grains de quartz se trouvent à la surface du creuset (voir FIG. 6.13 (b) et FIG. 6.14 (b)). On ne trouve pas de trace d'eux dans le fond du creuset. Cette couche de grains de quartz résiduels bloque d'ailleurs la remontée de bulles de quasiment 1 centimètre de diamètre dans le cas du mélange Direct-MM-180.

Ces coupes permettent également de déterminer une proportion de quartz résiduel. La proportion de surface occupée par les grains de quartz par rapport la surface des grains et de liquide passe de 26% après 30 minutes à 29% après 3 heures dans le cas des mélanges Direct, et de 38 à 20% dans le cas des mélanges Mixte. On peut s'interroger sur la représentativité de ces valeurs par rapport à l'ensemble du volume du creuset. Est-ce que ces coupes verticales sont représentatives de l'ensemble du mélange ? L'augmentation de la proportion de quartz résiduel entre 30 minutes et 3 heures pour les mélanges Direct est en effet assez troublante. De plus, ces valeurs déterminées pour les mélanges restés 30 minutes à 900°C sont supérieures à celles déterminées par DRX et spectroscopie Raman. Nous avons déterminé une proportion de quartz résiduel égale à 25%_{wt} pour le mélange Direct-MM-30 (voir FIG. 5.3), elle diminuait jusqu'à 17%_{wt} après 2 heures à 900°C. Nous donnons plus de crédit aux valeurs obtenues par DRX et spectroscopie Raman, dans la mesure où elles ont été obtenues dans l'ensemble du volume des mélanges, et non le long d'une coupe. De plus, une telle coupe a la garantie d'être homogène et représentative en l'absence de mouvement. Or ce n'est pas le cas dès lors que des bulles sont formées dans le mélange, une bulle de rayon supérieur à une centaine de microns implique nécessairement un réarrangement de la structure granulaire initiale. La proportion de quartz résiduel n'a plus alors la garantie d'être une grandeur stéréologique, c'est-à-dire que sa valeur le long d'une coupe soit égale à sa valeur dans le volume.

Cependant, l'étude de la microstructure des coupes de creuset offre une information spatiale précieuse qui est inaccessible autrement. L'évolution de la répartition spatiale des grains de quartz entre la fin des réactions et un temps de séjour plus long à 900°C est en effet assez frappante. On peut s'interroger sur l'impact de la remontée des bulles dans le creuset sur la répartition spatiale du quartz résiduel, il semble probable qu'elles soient à l'origine de cette ségrégation. Nous vérifierons cette hypothèse dans la section suivante.

6.5 Discussion

6.5.1 Temps de remontée des bulles

Nous avons obtenu un ensemble de résultats décrivant la distribution de tailles des bulles au cours du temps, selon leur granulométrie et le mécanisme réactionnel privilégié entre SiO₂ et Na₂CO₃. Nous pouvons maintenant nous interroger sur le temps qu'il faudra à l'ensemble de ces bulles pour atteindre la surface, en fonction de leur taille bien sûr, mais également de la viscosité environnante. D'après le diagramme de phase, la gamme de composition de liquide s'étale entre $60 \leq c_{SiO_2} \leq 77$ %_{wt}, où c_{SiO_2} représente la concentration de SiO₂ dans le liquide. D'après la littérature et la FIGURE 1.6 (voir chapitre 1), cela correspond à une viscosité variant entre 10² et 10⁴ Pa.s⁻¹ à 900°C.

Pour évaluer la vitesse de remontée de chacune des bulles, nous allons nous servir de la loi de Stokes qui décrit la vitesse de remontée (ou de sédimentation) d'une sphère dans un liquide de

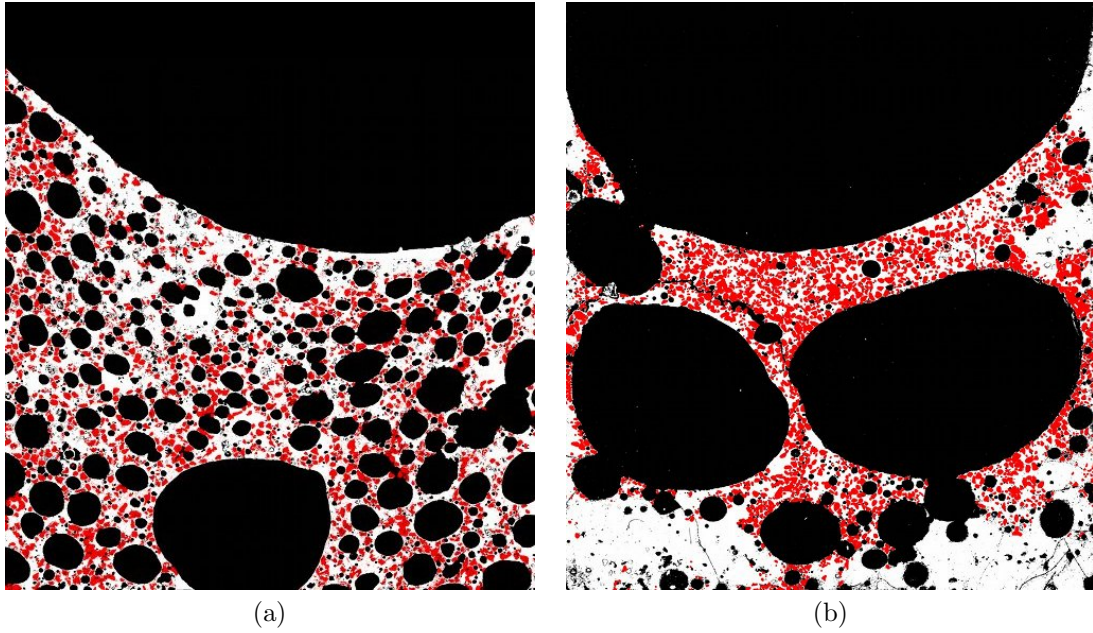


FIGURE 6.13 – Répartition du quartz résiduel (en rouge) dans le liquide (en blanc) après environ 30 minutes (Fig. (a)) et après 3 heures (Fig. (b)) à 900°C pour l'histoire thermique Direct.

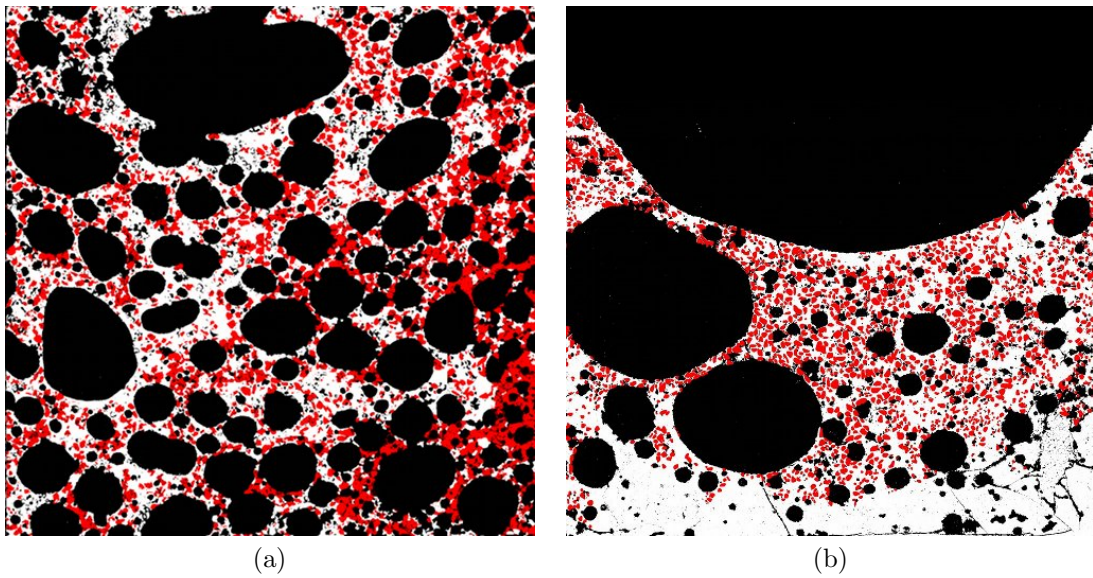


FIGURE 6.14 – Répartition du quartz résiduel (en rouge) dans le liquide (en blanc) après environ 30 minutes (Fig. (a)) et après 3 heures (Fig. (b)) à 900°C pour l'histoire thermique Mixte.

viscosité η :

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 g \Delta \rho}{\eta} \quad (6.1)$$

où v correspond à la vitesse limite atteinte par la sphère, r est le rayon moyen de la sphère et $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre la sphère et le fluide.

D'après cette formule, on voit que la vitesse décroît d'un ordre de grandeur à chaque fois que la viscosité en augmente d'un. Elle est encore plus dépendante à la taille des bulles puisqu'elle augmente de deux ordres de grandeur quand le rayon en augmente d'un.

Prenons une masse volumique moyenne égale à $2,5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ pour le liquide à 900°C . On prendra une masse volumique de 1 kg.m^{-3} pour le gaz piégé dans les bulles.

La FIGURE 6.15 représente la vitesse de remontée d'une bulle de rayon R en explorant l'ensemble des gammes de viscosité possible à 900°C , pour des tailles de bulles correspondant à celles observées dans les sections précédentes. On voit par exemple que pour une bulle de rayon $R = 100 \mu\text{m}$ la vitesse de remontée varie entre $1,7 \cdot 10^{-1}$ et 17 mm.h^{-1} . Cela signifie que l'ensemble des bulles de rayon $R \approx 100 \mu\text{m}$ devraient s'être déplacées au maximum sur $3,4 \text{ cm}$ entre 1 heure et 3 heures à 900°C , et au minimum sur l'équivalent d'une taille de grains. Pour des bulles de rayon millimétrique ($R \approx 1 \text{ mm}$), la vitesse de remontée varie entre 2 et 200 cm.h^{-1} . De telles bulles peuvent atteindre la surface du creuset dans le cas de nos mélanges (2 à 3 centimètres de hauteur). Pour les plus grosses bulles observées ($R \approx 5 \text{ mm}$), la vitesse de remontée des bulles varie entre $0,5$ à 50 m.h^{-1} . De telles bulles doivent nécessairement atteindre la surface après 3 heures à 900°C . Or ce n'est pas ce que l'on constate (voir FIG. 6.13 et FIG. 6.14). En effet, le liquide est loin d'être homogène et une proportion non négligeable de grains de quartz baigne dedans (voir FIG. 6.13 et FIG. 6.14), ce qui augmente d'autant la viscosité effective du liquide [87]. En effet, d'après la loi de Roscoe-Einstein, la viscosité effective d'un liquide contenant une suspension de particules est égale à :

$$\eta_{eff} = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-n} \quad (6.2)$$

avec η_0 la viscosité du liquide, ϕ la fraction de particules en suspension, ϕ_m et n des paramètres que l'on peut respectivement prendre égaux à $0,6$ et $2,5$ [88]. ϕ_m est censé représenter la fraction compacte maximale de particules en suspension.

La viscosité effective augmente de façon significative à partir d'une fraction de particules égale à 40% . Entre 40% et 60% de particules, la viscosité peut augmenter jusqu'à 7 ordres de grandeur. La vitesse de remontée d'une bulle diminue alors d'autant, dans la mesure où elle dépend de la viscosité effective du liquide $v = \frac{2}{9} \frac{r^2 g \Delta \rho}{\eta_{eff}}$ (la dissolution des grains de quartz dépend quant à elle de la viscosité η_0 du liquide).

En plus d'être déjà piégées dans des liquides aux viscosités assez élevées, les grains de quartz résiduels peuvent bloquer encore plus les bulles dans le mélange, pour peu que leur proportion dépasse localement 40% . Tant que les grains de quartz sont répartis de façon homogène, ce n'est pas le cas, nous n'avons jamais mesuré une proportion de quartz résiduel supérieure à 40% . La viscosité effective est donc égale à la viscosité du liquide tant que le mélange est homogène. En revanche, dès lors qu'il y a ségrégation, la proportion locale de quartz peut dépasser 40% et augmenter d'autant la viscosité effective. Cela explique l'existence de bulles centimétriques bloquées par une couche de grains de quartz en surface après 3 heures à 900°C .

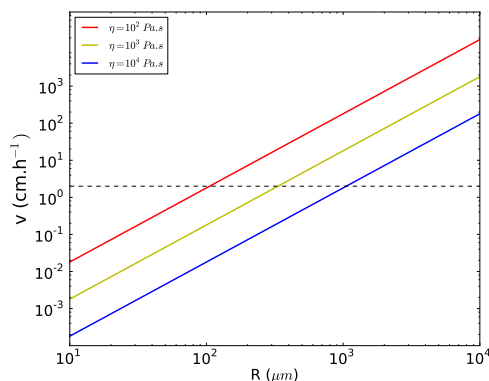


FIGURE 6.15 – Vitesse de remontée d’une bulle de rayon R dans un liquide de viscosité η , avec η variant entre 10^2 et 10^4 Pa.s, c’est-à-dire les viscosités des liquides formés à 900°C . La vitesse de remontée d’une bulle de rayon $R = 100 \mu\text{m}$ varie entre $1,7 \cdot 10^{-2}$ et $1,7 \text{ cm.h}^{-1}$.

6.5.2 Brassage et ségrégation du quartz résiduel

D’après la vitesse de remontée des bulles (voir FIG. 6.15), le brassage du mélange est très certainement assuré par la remontée des plus grosses bulles à la surface. Tant que le mélange est homogène, le brassage est d’autant plus efficace au cours du temps, dans la mesure où la taille des bulles augmente avec leur coalescence. Nous avons vu par ailleurs que la répartition spatiale des grains de quartz, initialement homogène, est hétérogène après 3 heures à 900°C . La répartition spatiale des grains de quartz est probablement affecté par la convection lié à la remontée des bulles à la surface. La différence de masse volumique entre le liquide et le quartz étant très faible, contrairement aux bulles, la loi de Stokes (voir Eq. (6.1)) ne permet pas en effet d’expliquer à elle seule la ségrégation des grains de quartz à la surface du creuset.

Cette ségrégation est probablement liée à l’écoulement des liquides les moins visqueux (les plus riches en Na_2O) dans le fond du creuset. On imagine que ceux-ci coulent plus facilement sous l’effet du brassage des bulles et que les liquides près de grains de quartz (plus visqueux) coulent plus difficilement et sont donc *poussés* vers le haut. Il est probable que l’écoulement soit affecté par les parois du creuset.

On peut noter que cette interaction entre bulles et grains est couplée. Les premières poussent les seconds à la surface du creuset. Tandis que les seconds bloquent la remontée des premières et les empêchent d’atteindre la surface.

Cette ségrégation est d’autant plus problématique qu’elle est difficile à corriger par la suite. Avec la quasi totalité des grains de quartz à la surface du creuset, et des liquides riches en Na_2O dans le fond, le système devient inerte d’un point de vue chimique. Une fois que le liquide dans lequel baigne les grains de quartz en surface est saturé en SiO_2 ($c_{max}(\text{SiO}_2) = 77\%_{wt}$ à 900°C et $83\%_{wt}$ à 1300°C), la dissolution des grains de quartz dans lequel ils baignent est bloquée. En l’absence d’intervention extérieure, il faut alors attendre la diffusion de Na_2O du fond vers le haut du creuset pour dissoudre le quartz résiduel.

On peut également remarquer que si l’étape d’affinage améliore de façon notable la qualité

et l'homogénéité du verre, grâce au brassage des bulles, ce brassage ne semble pas souhaitable avant la dissolution de la totalité des grains de quartz. Celui-ci provoquant alors la ségrégation du mélange en faisant remonter l'ensemble des grains de quartz à la surface sous l'effet de la remontée des bulles. Il serait intéressant à ce titre de calculer un temps caractéristique de remontée des premières grosses bulles et de le comparer à un temps de dissolution des grains de quartz. A priori, si ce dernier est supérieur au temps de remontée des bulles, le risque d'une ségrégation du mélange devient important, avec la formation d'un verre léger riche en SiO_2 en surface (après dissolution de l'ensemble des grains de quartz). En cela, la compréhension des premières étapes de la transformation et de leur interaction les unes avec les autres est précieuse. Un meilleur contrôle sur les mécanismes mis en jeu avant l'étape d'affinage devrait permettre d'élaborer un verre plus homogène, en évitant tout phénomène de ségrégation notamment, et peut-être d'alléger un peu la charge de procédés coûteux en énergie pour corriger l'ensemble des défauts.

6.5.3 Couplage entre les proportions de bulles et de quartz résiduel

Nous avons vu que la proportion de grains de quartz dans le liquide augmente sa viscosité effective, retenant par la même occasion les bulles dedans. Nous avons vu dans les chapitres 4 et 5 que la proportion de quartz résiduel est différente selon la granulométrie de SiO_2 et selon le mécanisme réactionnel privilégié. Dans le cas de la décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère, la proportion de quartz résiduel diminue fortement entre 30 minutes et 2 heures à 900°C , ce qui n'est pas le cas des mélanges où les silicates ont été formés par fusion de Na_2CO_3 et réaction avec SiO_2 . On peut imaginer que dans le cas de l'histoire thermique Mixte, la dissolution de SiO_2 soit favorisée par rapport aux mélanges Direct. Avec une proportion de quartz résiduel inférieure, la viscosité effective du liquide est inférieure et retient un peu moins les bulles dans le mélange.

Or on constate que la densité de bulles diminue plus entre 1 heure et 3 heures à 900°C pour l'histoire thermique Mixte que pour l'histoire thermique Direct. Cela va dans le sens de notre hypothèse, pour laquelle la proportion de quartz résiduel est plus élevée pour les mélanges Direct et elle retient donc d'autant plus les bulles dans le creuset. La coupe du mélange Direct-MM-180 est assez spectaculaire à cet effet (voir FIG. 6.13 (b)), avec deux bulles de quasiment 1 centimètre de diamètre bloquées par une couche de grains de quartz flottant en surface. De telles bulles ont une vitesse de remontée de 4 cm.h^{-1} dans le liquide le plus riche en SiO_2 à 900°C , c'est-à-dire le plus visqueux ($\eta=10^5 \text{ Pa.s}$). Cela montre combien la couche de grains de quartz en surface bloque leur remontée.

Il est probable que les plus grosses bulles du mélange Mixte aient pu quant à elles atteindre la surface entre 1 heure et 3 heures, dans la mesure où la densité de bulles a diminué (de 0,65 à 0,39).

La mesure de l'évolution de la densité (de bulles ou de matière) informe ainsi indirectement sur la proportion de quartz résiduel. Il devrait être possible de comparer son évolution pour différents mélanges et de déterminer ainsi lesquels contiennent encore le plus de quartz à dissoudre. Les mélanges pour lesquels la densité évolue le plus lentement sont ceux pour lesquels les bulles mettent le plus de temps à atteindre la surface, c'est-à-dire les mélanges qui ont la proportion de quartz résiduel la plus élevée.

6.5.4 Taille des bulles et histoire thermique

La FIGURE 6.16 permet de comparer la distribution de tailles de bulles entre les histoires thermiques Plateau, Direct et Mixte (voir FIG. 2.9 pour la nomenclature).

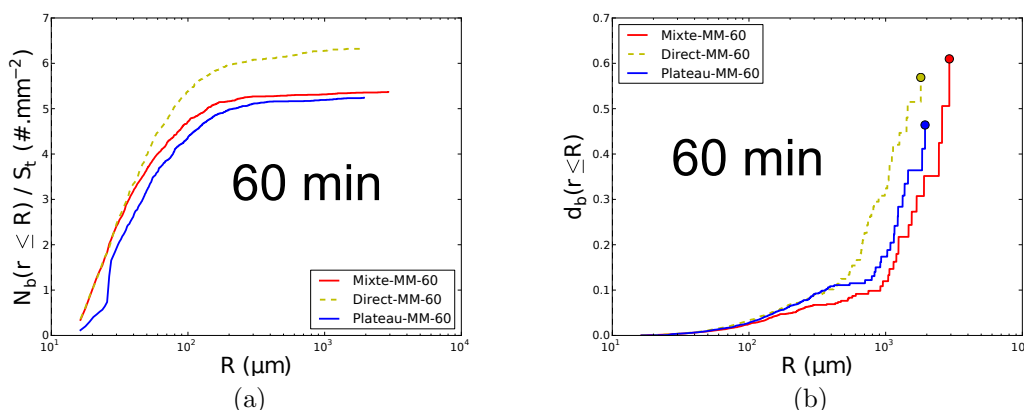


FIGURE 6.16 – Comparaison de la distribution de tailles de bulles pour les histoires thermiques Plateau (en bleu), Direct (en jaune) et Mixte (en rouge). Fig. (a) : Comparaison du nombre de bulles de rayon $\leq R$ par mm². Fig. (b) : Comparaison de la densité de bulles $d_b(R)$ de rayon $\leq R$. On voit que la distribution de tailles des bulles du mélange Mixte-MM-60 ressemble plus à celle du mélange Plateau-MM-60 que du mélange Direct-MM-60.

On voit qu'après 1 heure de temps de séjour à 900°C, le nombre de bulles par mm² est similaire entre les mélanges Mixte-MM-60 et Plateau-MM-60. Par ailleurs, la densité globale de bulles est plus petite pour le mélange Plateau-MM-60 que pour le mélange Mixte-MM-60 (respectivement 46% et 61%). Il y a moins de bulles de taille comprise entre 200 et 500 μm pour le mélange Mixte-MM-60 (voir FIG. 6.16 (b)). Hormis cela sa distribution est tout à fait comparable à celle du mélange Plateau-MM-60, avec une augmentation nette de la surface occupée par des bulles de rayon supérieur à 800 μm.

Le mélange Direct-MM-60 contient plus de bulles que les deux autres, notamment des bulles de rayon supérieur à 50 μm. La plupart de ses grosses bulles ont une taille comprise entre 400 μm et 2 mm.

On peut s'interroger sur la similitude des distributions de tailles de bulles de les deux histoires thermiques Mixte et Plateau, alors que la proportion de Na₂CO₃ réagissant après décomposition dans l'atmosphère est petite pour les mélanges Mixte ($15 \leq X_{NC} \leq 20\%_{wt}$). On aurait pu penser que leur distribution soit plus proche des mélanges Direct que des mélanges Plateau, ce qui n'est pas le cas. Il est possible que cette similitude puisse s'expliquer par un temps de maturation des bulles supérieur pour les mélanges Mixte et Plateau.

On peut également mettre en avant la cohésion du mélange vitrifiable, assurée par la proportion de Na₂CO₃ ayant réagi avant sa température de fusion. En effet, on voit que dans un creuset rempli de grains de quartz un unique grain de Na₂CO₃ peut coller autour de lui une boule de trois à quatre couches de grains de quartz après 4 heures à 750°C (voir FIG. 6.17 (b)). Et ce même s'il ne réagit qu'à hauteur de 6% avec SiO₂ (d'après le chapitre 3). On imagine qu'un tel mélange cohésif a un comportement différent lors de la formation de liquide et qu'il subit notamment moins de réarrangement lors de la réaction de Na₂CO₃ avec les grains de quartz.

Même si elle est faible, la décomposition de Na₂CO₃ dans l'atmosphère avant sa température de

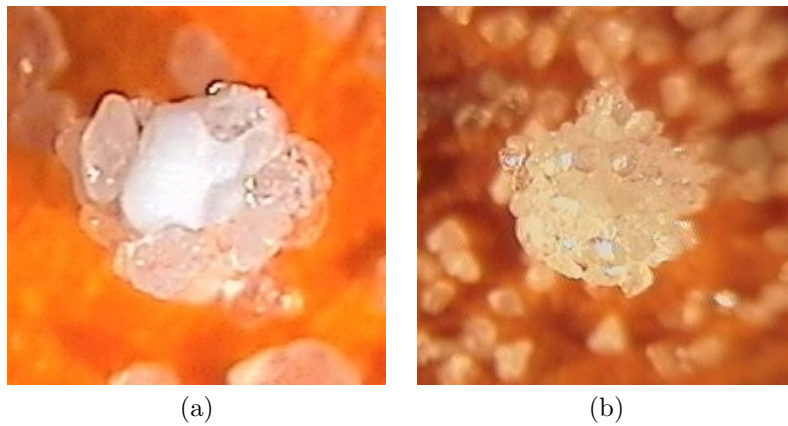


FIGURE 6.17 – Photos prises à la loupe binoculaire d'un grain de Na_2CO_3 (en blanc mat) laissé dans un creuset rempli de grains de quartz (translucides). Fig (a) : 4 minutes à 750°C . Fig. (b) : 4 heures à 750°C . On voit qu'après 4 minutes à 750°C les grains de quartz qui sont au contact avec le grain de Na_2CO_3 sont collés à lui. Après 4 heures à 750°C , on voit une boule de trois à quatre couches de grains de quartz collés les uns aux autres. Le grain de Na_2CO_3 est au milieu de la boule.

fusion tient un rôle majeur sur la cohésion du mélange et il est possible qu'elle ait également une influence sur les tailles des bulles formées.

6.6 Conclusion

A mesure que le système réagit, la proportion de liquide augmente dans le mélange et referme progressivement les pores du milieu granulaire initial. Les bulles sont ainsi formées par la fermeture des pores par le liquide. On peut également imaginer qu'elles sont formées lors de la dissolution des phases cristallines Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Nous avons vu que le nombre de bulles diminue au cours du temps, avec un nombre de bulles variant entre 5 à 10 par mm^2 selon les mélanges. La taille des plus grosses bulles augmente quant à elle au cours du temps, très probablement par coalescence lors de leur remontée à la surface.

La transformation chimique du mélange entraîne une formation plus ou moins précoce de liquide dans le mélange. A temps de séjour équivalent à 900°C , le processus de maturation des bulles n'est donc pas forcément le même selon l'histoire thermique et la granulométrie.

La taille et le nombre de bulles semblent dépendre également de la taille initiale des grains de quartz, ou plus exactement de la taille des pores entre les grains. Plus les grains de quartz sont petits, plus le nombre de petites bulles est grand. La taille des grains de quartz a donc une influence sur le chemin réactionnel par le mélange, mais également sur la distribution de taille des bulles. La dépendance de la proportion de bulles à la taille des grains de Na_2CO_3 semble moins évidente.

La taille des bulles semble aussi dépendre de l'histoire thermique suivie par le mélange. Même faible, la décomposition de Na_2CO_3 provoque la cohésion du mélange granulaire. Il est probable que cette cohésion plus ou moins forte du matériau entraîne des réarrangements plus ou moins conséquents lors de la fusion de Na_2CO_3 et qu'elle ait donc une influence sur la taille des bulles.

De plus, un même état chimique ne signifie pas forcément un même état physique du système. En effet, d'après le chapitre 5, les mélanges Direct-MM-60 et Direct-MG-60 ont à peu près les mêmes proportions de liquides et de phases cristallines, avec des compositions de liquides similaires. Cependant, leur distribution de taille de bulles n'est pas du tout la même, le brassage est probablement différent par conséquence.

La répartition des grains de quartz dans le mélange et dans le liquide est initialement homogène. La remontée des bulles dans le creuset provoque probablement la ségrégation des grains de quartz à la surface du mélange. Cette ségrégation est problématique à maints égards, et notamment du point de vue de la transformation chimique du mélange. Un tel système est totalement inerte chimiquement, le liquide dans lequel baigne les grains de quartz est saturé en SiO_2 et les liquides les plus riches en Na_2O ont coulé au fond du creuset, loin du quartz résiduel. Même si l'ensemble des grains de quartz finit par être dissous (en attendant très très longtemps ou en augmentant significativement la température), un tel verre sera nécessairement hétérogène, avec un verre riche en SiO_2 en surface et un verre plus riche en Na_2O au fond du creuset. La question de comment s'écoulent les différentes phases amorphe et cristalline dans un tel système reste entière.

Enfin, tant que le mélange est homogène, la viscosité effective est proche de la viscosité du liquide. Avec la ségrégation des grains de quartz à la surface du creuset, la proportion de quartz peut localement dépasser 40% et augmenter considérablement la viscosité effective. Cela ralentit terriblement la remontée et l'élimination des bulles du liquide. On peut ainsi se retrouver avec des bulles centimétriques bloquées par une couche de grains de quartz en surface (voir FIG. 6.13 et FIG. 6.14). La dissolution des grains de quartz avant la remontée des bulles est donc souhaitable pour éviter ce genre de situation.

Chapitre 7

Application à un four verrier

Ce chapitre a pour but de constituer un exercice de réflexion autour de ce travail et de la façon dont il pourrait être prolongé à la réalité d'un four industriel. A partir des observations expérimentales tirées des chapitres précédents, comment peut-on appréhender le problème de la transformation d'un tas de composition d'une centaine de kilogrammes et d'une vingtaine de centimètres de hauteur lors de son introduction dans le four ?

Dans un premier temps nous verrons quels mécanismes réactionnels se produisent à différents endroits du tas de composition.

Nous verrons ensuite comment le système peut être envisagé à plus haute température ($T > 900^\circ\text{C}$) à partir de nos résultats expérimentaux, à la fois du point de vue de l'élimination des bulles et de la dissolution du quartz résiduel.

Nous nous interrogerons sur la transposition des résultats obtenus en fusion statique à un tas de composition industriel.

Nous verrons enfin quelles peuvent être les origines des défauts observés lors de l'élaboration d'un verre plat.

7.1 Mécanismes réactionnels dans un tas de composition

Considérons un tas de mélange vitrifiable au moment où il est introduit dans le four. Nous avons vu comment la montée en température influence les différents mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la transformation et nous savons que la montée en température n'est pas la même selon que l'on s'intéresse au coeur ou à la périphérie du mélange. Nous nous intéresserons donc à différents endroits du tas de composition et nous verrons comment chacun d'eux peut se transformer selon sa montée locale en température. Nous considérerons que la vitesse de montée en température à la périphérie du mélange est de $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et qu'elle est de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ au coeur. Nous prendrons également une vitesse de montée intermédiaire et égale à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un 3^e endroit du mélange.

Nous supposerons que l'atmosphère est saturée en CO_2 au coeur du tas de composition et à tout endroit qui n'est pas à sa périphérie. Nous prendrons une pression partielle de CO_2 quasi-nulle à la périphérie du mélange.

Pour simplifier les choses, nous considérerons que le tas de mélange vitrifiable est un mélange $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ dont la taille des grains est comprise entre 200 et $250 \mu\text{m}$. Cela permettra de faire le lien avec les observations expérimentales tirées de ce travail.

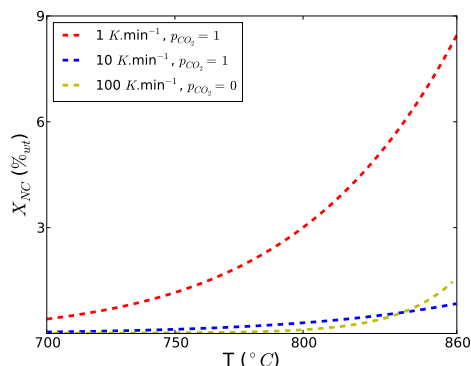


FIGURE 7.1 – Calcul de la proportion de Na_2CO_3 réagissant par diffusion solide et après décomposition dans l’atmosphère avec les grains de quartz, à différents endroits du tas de composition.

Nous cherchons ici à déterminer quel mécanisme réactionnel a lieu à ces 3 endroits du tas de composition. Nous calculerons ainsi X_{NC} la proportion de Na_2CO_3 réagissant avant d’atteindre sa température de fusion (860°C). Nous supposons que la totalité de Na_2CO_3 n’ayant pas encore réagi fond instantanément en atteignant 860°C . Nous avons volontairement pris des conditions un peu extrêmes pour tester la variété de mécanismes réactionnels possibles dans le tas de composition.

A l’aide du modèle de cinétique de réaction proposé dans le chapitre 3, nous pouvons ainsi calculer la proportion de Na_2CO_3 ayant réagi avant d’atteindre sa température, à trois endroits différents du tas de composition (voir FIG. 7.1). On voit que X_{NC} est maximal pour une montée en température de 1 degré par minute, malgré une atmosphère saturée en CO_2 . Cela correspond au coeur du tas de composition d’après nos hypothèses. Cependant, moins de 9%_{wt} de Na_2CO_3 réagit ainsi. La proportion de Na_2CO_3 réagissant avec le quartz avant 860°C est quasi-nulle pour les deux autres endroits du mélange (moins de 2%_{wt}).

Quel que soit l’endroit auquel on se trouve dans le tas de composition, on peut donc penser que la quasi-totalité de Na_2CO_3 réagit à l’état liquide avec le reste du mélange vitrifiable. Les phénomènes qui se produisent dans un tas de composition peuvent donc être rapprochés de ceux observés pour les mélanges Direct préparés dans ce travail.

7.2 Evolution à plus haute température

D’après la partie précédente, nous pouvons supposer que l’état de notre tas de composition binaire *après réaction* correspond plus ou moins à celui du mélange Direct-MM-60 (voir chapitre 5), aussi bien d’un point de vue chimique que physique.

Nous disposons donc de sa distribution de tailles de bulles, de la composition moyenne de son liquide et de sa proportion de quartz résiduel. Par ailleurs, la dépendance de la viscosité à la température et à la composition du liquide est connue. De même, la dépendance du coefficient de diffusion de SiO_2 à la température et à la composition du liquide est connue. Il devrait ainsi être possible d’estimer le comportement du système à plus haute température ($T > 900^\circ\text{C}$), à la fois du

point de vue de l'élimination des bulles comme de la dissolution du quartz.

7.2.1 Temps de remontée des bulles

Nous avons vu que la répartition des grains de quartz devient hétérogène sous l'action de la remontée des bulles dans le mélange. Nous allons calculer le temps de remontée t_0 des plus grosses bulles sur H cm. Ce temps est susceptible d'être celui à partir duquel il y a ségrégation du mélange. Nous estimerons ensuite la proportion de quartz résiduel pour ce temps t_0 . Une fois que l'ensemble des grains de quartz est séparé des liquides riches en alcalins, on peut supposer que la dissolution du quartz se produit sur une échelle de temps beaucoup plus longue.

Le temps de remontée t_s d'une bulle de rayon r sur une hauteur H est égal à :

$$t_s = \frac{9}{2} \frac{H}{r^2 g \Delta \rho} \eta_{eff} \quad (7.1)$$

Il est difficile d'estimer a priori la viscosité effective η_{eff} d'un tel système, dans la mesure où elle dépend significativement de la proportion *locale* de quartz. Nous avons cependant observé que le rayon de la plus grosse bulle varie d'environ 2 mm à 4 mm entre 1 heure et 3 heures à 900°C, *avec une proportion de gaz piégée dans le liquide constante* par ailleurs. Nous supposons ainsi qu'aucune bulle de rayon égal à 2 mm ne s'est échappée du creuset d'une hauteur $h_0 = 1$ cm en $\Delta t = 2$ heures. Leur temps de remontée est nécessairement supérieur. On peut donc estimer une viscosité effective minimale.

$$\min(\eta_{eff}) = \frac{2}{9} \frac{r^2 g \Delta \rho}{h_0} \Delta t$$

On trouve ainsi une viscosité effective $\eta_{eff} = 1,6 \cdot 10^4$ Pa.s⁻¹ pour un temps de remontée égal à 2 heures, c'est-à-dire une viscosité effective 16 fois supérieure à la viscosité d'un liquide de composition moyenne égale à 66%_{wt} en SiO₂ à 900°C (composition moyenne du liquide pour le mélange Direct-MM-60).

7.2.2 Dissolution du quartz résiduel

Nous avons vu que la remontée des bulles à la surface entraîne également la remontée des grains de quartz et la ségrégation du mélange. Cette dernière est problématique pour la bonne dissolution du quartz. Nous cherchons ainsi dans cette section à déterminer si la dissolution du quartz est plus rapide que le temps de remontée des bulles à plus haute température.

A $T_0 = 900^\circ\text{C}$, tant que la répartition du quartz est homogène dans le liquide et qu'il y a des bulles pour brasser l'ensemble, nous considérerons que la dissolution du quartz suit une loi linéaire avec le temps :

$$x_{SiO_2}(t) = -at + b$$

D'après la TABLE 5.2, $a = 7\%_{wt} \cdot \text{h}^{-1}$ et $b = 24\%_{wt}$.

Pour une température $T > 900^\circ\text{C}$, nous admettrons que la dissolution du quartz suit toujours une loi linéaire avec le temps.

$$x_{SiO_2}(t) = -A(T)t + b$$

Nous supposons que $A(T)$ est proportionnel à la longueur de diffusion de SiO_2 dans le liquide :

$$A(T) = a \sqrt{\frac{D(T)}{D_0}}$$

avec D_0 le coefficient de diffusion de SiO_2 dans un liquide silicaté à 900°C .

Or,

$$D = \frac{kT}{\eta}$$

En posant $\Delta T = T - T_0$, on peut donc écrire une proportion de quartz dissous sous la forme suivante :

$$\Delta x_{\text{SiO}_2}(t, T) \propto \sqrt{\frac{T_0 + \Delta T}{T_0}} \sqrt{\frac{\langle \eta_0 \rangle}{\langle \eta \rangle}} t$$

Pour $t = t_s$, c'est-à-dire une fois que les plus grosses bulles sont remontées à la surface et que le mélange est alors probablement ségrégué, la fraction de quartz dissous est donc proportionnelle à :

$$\Delta x_{\text{SiO}_2}(t_s, T) \propto \sqrt{1 + \frac{\Delta T}{T_0}} \sqrt{\frac{\langle \eta_0 \rangle}{\langle \eta \rangle}} \eta_{eff}$$

On voit ici que la difficulté d'estimer la viscosité effective rend difficile une bonne estimation de la dissolution du quartz avant la ségrégation des grains.

Cependant, d'après la relation de Roscoe-Einstein (voir Eq. (6.2)), on peut tout de même aller plus loin et écrire les relations suivantes :

$$t_s(T) \propto \langle \eta \rangle \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad (7.2)$$

$$\Delta x_{\text{SiO}_2}(t_s, T) \propto \sqrt{1 + \frac{\Delta T}{T_0}} \sqrt{\langle \eta_0 \rangle \langle \eta \rangle} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad (7.3)$$

avec ϕ la fraction locale de grains, ϕ_m et n des paramètres que l'on peut respectivement prendre égaux à 0,6 et 2,5 [88].

Afin de pouvoir comparer le comportement de ces deux grandeurs à mesure que la température augmente, on peut considérer leur rapport :

$$\frac{t_s(T)}{\Delta x_{\text{SiO}_2}(t_s, T)} \propto \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\Delta T}{T_0}}} \sqrt{\frac{\langle \eta \rangle}{\langle \eta_0 \rangle}}$$

La viscosité moyenne du liquide $\langle \eta \rangle$ diminue d'un ordre de grandeur entre 900 et 1300°C (voir FIG. 1.6). On voit alors que le taux de dissolution du quartz croît plus lentement que le temps de remontée des plus grosses bulles diminue entre 900 et 1300°C . On aura donc dissout moins de quartz à 1300°C avant la ségrégation du système par la remontée des grosses bulles qu'à 900°C .

On peut néanmoins penser que la remontée des bulles plus petites par la suite est bénéfique, elles devraient permettre d'adoucir un peu l'hétérogénéité provoquée par la remontée des plus grosses, en brassant à nouveau le mélange du bas (riche en alcalins) vers le haut (riche en SiO_2). Augmenter la température permet alors d'augmenter la vitesse de remontée des bulles les plus petites, d'augmenter

le coefficient de diffusion de SiO_2 et la concentration maximale de SiO_2 dans le liquide (d'après diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$).

Proposer un modèle complet et précis de dissolution avant la ségrégation des grains de quartz semble donc encore précoce. De plus, nous n'avons pas considéré ici que la viscosité du liquide augmente à mesure que la composition moyenne du liquide s'enrichit en SiO_2 , c'est-à-dire à mesure que le quartz est dissous. La viscosité du liquide dépend ainsi de x_{SiO_2} à la fois indirectement (par la composition moyenne du liquide) et directement (par sa proportion locale ϕ), ce qui rend la résolution des équations du modèle d'autant plus complexes.

7.3 Ecoulements dans le mélange

Une meilleure compréhension de l'écoulement d'un système composé de grains, de liquide et de bulles serait souhaitable. Dès lors qu'il y a suffisamment de liquide et de bulles pour provoquer le mouvement du mélange, on peut en effet se demander dans quelle mesure les résultats obtenus lors d'une fusion statique en creuset sont transposables à la transformation d'un tas de composition dans un four industriel. Il n'est pas évident que l'écoulement des différentes phases amorphe et cristalline soit équivalent dans les deux cas, notamment parce que les parois du creuset impliquent nécessairement des effets de bords vis-à-vis de l'écoulement. On le voit particulièrement bien sur la coupe du mélange Direct-PM-60 (voir FIG. 6.8), dans lequel deux grosses bulles ont repoussé toute la matière contre les parois du creuset. Les coupes de creuset des autres mélanges restés 60 minutes à 900°C montrent aussi que les grosses bulles sont étirées verticalement vers les bords.

De même, pour un volume aussi important qu'un tas de composition, on imagine assez bien que les réactions entre les différents constituants et la production de liquide n'auront pas lieu au même moment à chaque endroit du mélange. La montée en température étant beaucoup plus rapide à la périphérie du tas de composition, c'est probablement à cet endroit que le liquide est formé le plus tôt, tandis que Na_2CO_3 n'a pas encore fini de réagir au coeur. On peut alors s'interroger sur la façon dont ce volume de CO_2 sera évacué, on peut imaginer la formation de "cheminées" naturelles par lesquelles il s'évacue. Cette dégageant beaucoup plus tardif du CO_2 a certainement une influence sur le brassage et l'écoulement de l'ensemble que l'on ne peut pas soupçonner en étudiant nos mélanges de 1 cm^3 .

7.4 Origine des défauts

Dans un four industriel, on tolère jusqu'à un grain de quartz résiduel par mètre carré de verre plat produit. Cela représente un mélange vitrifiable qui a fondu à plus de $99,99\%_{wt}$. Le procédé d'élaboration du verre se passe donc bien dans plus de $99,99\%$ des cas. Même en posant les bases d'un modèle global de dissolution, il sera difficile de répondre avec à la problématique des quelques incidents qui se produisent épisodiquement dans un four. Avec les observations expérimentales de la transformation du mélange binaire, on peut cependant s'interroger sur les origines de problèmes locaux qui peuvent être à l'origine des $0,01\%$ de défauts. En examinant de très près l'évolution de l'organisation locale du mélange vitrifiable, on a mis en évidence des mécanismes susceptibles de conduire à des événements locaux néfastes, pouvant conduire à des défauts.

Ce travail a notamment mis en avant le problème de la bonne répartition spatiale des produits issus de la réaction entre Na_2CO_3 et le quartz dans le mélange, et plus particulièrement à la surface

des grains de quartz. La décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère permet ainsi une répartition isotrope des silicates cristallins à la surface des grains de quartz, ce qui est préférable pour une bonne dissolution du quartz. En revanche, à l'état liquide Na_2CO_3 attaque préférentiellement quelques grains de quartz dans son voisinage direct, les consommant parfois entièrement et créant ainsi des zones concentrées en Na_2O . Dans un four industriel, il semble que ce soit ce mécanisme réactionnel qui est privilégié. Nous avons vu de plus que la remontée des plus grosses bulles à la surface entraîne les grains de quartz avec elles, provoquant ainsi la ségrégation du mélange, avec une couche de grains de quartz en surface et un liquide riche en alcalins au fond. Cette situation provoque la formation d'un liquide hétérogène, riche en SiO_2 en surface et plus pauvre au fond.

On peut donc imaginer que localement, un mélange granulaire étant difficile à rendre parfaitement homogène, des grains de quartz soient isolés et ne soient pas attaqués par $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$, mais qu'ils réagissent plutôt dans un second temps avec des liquides silicatés déjà riches en SiO_2 . Si ce groupe isolé de grains de quartz se trouve initialement proche de la surface du tas de composition, la situation est d'autant plus problématique. Ils n'ont pas été attaqués par $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(liq)}$ et ils vont baigner dans un liquide déjà très riche en SiO_2 à cause de la ségrégation du mélange. Il est possible que la dissolution de ces quelques grains groupés soit alors beaucoup plus longue que dans le reste du tas de composition et dépasse ainsi le temps de séjour dans le four. On peut imaginer que la situation est moins problématique pour un groupe isolé de grains de quartz situé au milieu du tas de composition. Même s'ils ne sont pas directement attaqués par $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{liq}$, ils pourront être dissous tout au long de leur remontée à la surface, par des liquides probablement plus riches en alcalins que ceux en surface.

Si ce travail met en avant les limites de la transposition de résultats obtenus lors de fusions statiques à haute température, il apporte néanmoins des éléments de réponse sur les possibles origines des défauts observés lors de l'élaboration d'un verre plat dans un four industriel.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

8.1 Résultats obtenus

Cinétique de réaction à l'état solide

Tant que le mélange est encore à l'état solide, nous avons mis en avant deux mécanismes réactionnels entre Na_2CO_3 et SiO_2 :

- l'un par réaction aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 dès 400°C [24] ;
- le second par décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère et réaction à la surface des grains de quartz à partir de 750°C si l'atmosphère n'est pas saturée en CO_2 (Eq. (3.6) et (3.7)).

D'après les résultats obtenus, à ce schéma réactionnel correspondant à deux mécanismes de transport du sodium, nous proposons une cinétique de réaction globale dépendant de la température T , de l'atmosphère p_{CO_2} , de la granulométrie s et du temps t sous la forme suivante :

$$v(T, p_{\text{CO}_2}, s, t) = A(p_{\text{CO}_2})(1 + \epsilon(s))e^{-\frac{E_a}{RT}} + \frac{C(s)}{\sqrt{t}}e^{-\frac{E_c}{RT}} \quad (8.1)$$

avec une énergie d'activation $E_a = 489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant au mécanisme réactionnel par décomposition de Na_2CO_3 , $E_c = 162 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ l'énergie d'activation correspondant au mécanisme réactionnel par diffusion solide du sodium aux contacts entre Na_2CO_3 et SiO_2 , $A(p_{\text{CO}_2})$ un coefficient diminuant avec la pression partielle de CO_2 et $C(s)$ un facteur pré-exponentiel augmentant pour des grains de plus en plus petits.

Cette vitesse de réaction correspond à la vitesse de formation du cristal Na_2SiO_3 et n'est valable que pour une température inférieure à la température de fusion de Na_2CO_3 (860°C).

Cette équation relie les deux énergies d'activation communément trouvées dans la littérature, E_c est proche de celle calculée par M. Dolan et S. Misture [36] en 2007 (157 kJ.mol^{-1}), E_a est quant à elle proche de celles obtenues par A. Nandi [33] (443 kJ.mol^{-1}) et J. Kim [55] (426 kJ.mol^{-1}).

Une étude poussée des coefficients $A(p_{\text{CO}_2})$ et $C(s)$ serait souhaitable pour être en mesure de prédire la proportion de Na_2CO_3 réagissant avant d'atteindre sa température de fusion (860°C), quelles que soient les conditions expérimentales.

Fusion de Na_2CO_3

Nous avons vu que la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 est rapide dès lors que Na_2CO_3 atteint sa température de fusion. Na_2CO_3 à l'état liquide attaque préférentiellement quelques grains de quartz dans son voisinage direct. Les premiers produits de cette réaction sont cristallins (Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). La proportion des deux phases cristallines formées dépend à la fois de la granulométrie de SiO_2 et de Na_2CO_3 . La proportion de liquide augmente quant à elle progressivement avec la dissolution des différents cristaux (Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et quartz). Par ailleurs, l'incorporation du quartz dans les silicates produits est plus efficace pour de petits grains de quartz.

La question de l'écoulement réactif de $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(liq)}$ dans le mélange vitrifiable est encore mal comprise. L'apport de la tomographie *in-situ* pourrait permettre d'apporter des éléments de réponse en suivant l'évolution de la géométrie des phases au moment de la fusion de Na_2CO_3 .

Evolution dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Nous avons vu que l'entrée dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ est différente selon le mécanisme réactionnel et la granulométrie. Dans le cas où Na_2CO_3 se décompose dans l'atmosphère et réagit ainsi avec le quartz, il semble qu'on forme principalement le liquide eutectique $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. La bonne répartition des silicates formés autour des grains de quartz permet par la suite un enrichissement efficace des liquides en SiO_2 et une bonne dissolution des grains de quartz.

Dans le cas où Na_2CO_3 atteint sa température de fusion et réagit par voie liquide avec le quartz, la granulométrie des grains de quartz a une forte influence sur l'entrée du système dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Plus les grains de quartz sont petits, plus la proportion de liquide riche en SiO_2 est grande et la proportion de quartz résiduel petite. La dissolution des grains de quartz est très lente une fois que la totalité de Na_2CO_3 a réagi.

Lorsque la température est inférieure à la température de fusion de Na_2CO_3 , la taille des grains a une influence sur la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 , mais pas sur la composition des silicates formés. En revanche, lorsque Na_2CO_3 devient liquide, la taille des grains a une influence sur la composition des silicates formés, mais pas sur la cinétique de réaction.

Mise en mouvement du mélange par la remontée des bulles

A mesure que le système réagit, la proportion de liquide augmente dans le mélange et referme progressivement les pores du milieu granulaire initial. Les bulles sont ainsi formées par la fermeture des pores par le liquide. Il est probable qu'elles soient également formées lors de la dissolution des phases cristallines Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Nous avons vu que le nombre de bulles diminue au cours du temps, avec un nombre de bulles initial variant entre 5 à 10 par mm^2 selon les mélanges. La taille des plus grosses bulles augmente quant à elle au cours du temps, très probablement par coalescence lors de leur remontée à la surface.

La transformation chimique du mélange entraîne une formation plus ou moins précoce de liquide dans le mélange. A temps de séjour équivalent dans le four, le processus de maturation des bulles n'est donc pas forcément le même selon la montée en température et la granulométrie. Deux endroits d'un même tas de composition peuvent ainsi suivre un brassage très différent.

De plus, un même état chimique ne signifie pas forcément un même état physique du système. Certains mélanges étudiés ici, présentant aussi bien des compositions de liquides que des proportions de phases amorphe et cristallines similaires, ont des distributions de tailles de bulles différentes.

La répartition des grains de quartz dans le mélange et dans le liquide est initialement homogène. La remontée des bulles dans le creuset provoque probablement la ségrégation des grains de quartz à la surface du mélange. Cette ségrégation est problématique à maints égards, et notamment du point de vue de la transformation chimique du mélange. Un tel système est totalement inerte chimiquement, le liquide dans lequel baigne les grains de quartz est saturé en SiO_2 et les liquides les plus riches en Na_2O ont coulé au fond du creuset, loin du quartz résiduel. Même si l'ensemble des grains de quartz finit par être dissous (en attendant très très longtemps ou en augmentant significativement la température), un tel verre sera nécessairement hétérogène, avec un verre riche en SiO_2 en surface et un verre plus riche en Na_2O au fond du creuset.

8.2 Bilan des différents protocoles expérimentaux

ATG avec paliers isothermes et atmosphère contrôlée

Dans des conditions d'atmosphère contrôlée et pour des paliers isothermes, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de mettre en avant des vitesses de réaction très différentes selon la température et la pression partielle de CO_2 . Dans un tel cadre, il a également été possible de souligner l'influence de la granulométrie sur la cinétique de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 . De plus, couplée à ces analyses, l'observation de la microstructure au MEB a permis d'associer trois régimes cinétiques à un mécanisme de transport du sodium propre pour chacun d'eux (transport en phase solide, vapeur ou liquide).

Il serait intéressant de prolonger les analyses sous balayage de CO_2 pour différentes tailles de grains, afin d'être sûr de pouvoir relier la vitesse de réaction aux nombres de contacts entre le quartz et Na_2CO_3 par unité de volume. Des analyses sous flux de gaz à pression partielle de CO_2 intermédiaire complèteraient également le modèle cinétique proposé dans ce travail, sans être forcément très compliquées à mettre en place.

Analyse statistique des compositions de silicate de sodium par spectroscopie Raman

La méthode d'analyse statistique des silicates amorphes s'est montrée particulièrement satisfaisante. Il s'agit d'une méthode d'analyse non-destructive, sur des silicates de sodium dont les proportions locales en Na_2O peuvent être particulièrement élevées. La mise en place de cette technique d'analyse a été rendue nécessaire par l'impossibilité d'utiliser la spectroscopie EDS pour déterminer une composition locale de liquide, dans la mesure où le sodium migrerait sous l'effet du faisceau électronique. La spectroscopie EDS présente pourtant l'avantage de visualiser plus facilement les zones analysées qu'au spectromètre Raman.

La possibilité de déconvoluer un spectre Raman pour en extraire la contribution de chaque type de liaison (Q_2 , Q_3 et Q_4) permet de déterminer localement la composition d'un silicate de sodium amorphe. La mise en place d'une déconvolution automatisée a permis le traitement rapide d'un grand nombre de spectres. A partir de la mesure locale et aléatoire d'une cinquantaine de spectres de phase amorphe, il a ainsi été possible de déterminer pour chaque mélange la distribution des compositions de liquide dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Le découpage du diagramme de phase en trois régions est suffisant pour déterminer quels intermédiaires cristallins le système a initialement formé. De plus, grâce à l'observation de la micro-

structure avant la formation des premiers liquides, nous avons pu constater que l'étude de *l'évolution* des compositions de liquide au cours du temps peut également donner des informations sur la répartition spatiale des silicates autour des grains de quartz. Maintenant que les premières étapes de la transformation du système sont relativement bien comprises, nous pensons que l'analyse statistique des silicates amorphes par spectroscopie Raman peut suffire à apporter seule les informations de répartition spatiale et de minéralogie des silicates intermédiaires formés.

Traitement d'images de coupes de mélanges cartographiées au MEB

L'acquisition de cartographies des coupes de creuset a permis de quantifier et de mettre en avant la répartition spatiale des bulles dans l'ensemble du mélange. Le traitement d'images développé pour identifier les bulles de la matière solide est suffisamment robuste pour avoir été automatisé à toute cartographie de mélange vitrifiable. Les facteurs limitants de l'obtention de tels résultats sont plutôt le temps de préparation des échantillons (3 à 4 jours), supérieur à celui nécessaire pour l'analyse en spectroscopie Raman (2 jours), et le manque de disponibilité du MEB, qui limite à un (voire deux) le nombre d'acquisition de cartographies par semaine (2 à 3 heures pour une cartographie d'une centaine d'images, quand tout se passe bien).

En revanche, la mise en place d'un traitement d'images automatisé s'est révélée beaucoup plus complexe que prévu pour l'identification de chaque bulle et de chaque grain de quartz parmi la matière solide. En l'absence d'élément lourd dans notre composition de mélange (le calcium par exemple), le contraste des images est à la limite d'être suffisant pour identifier avec certitude chacune des trois phases (gaz, silicates de sodium et quartz). Le traitement d'images développé nécessite encore un ajustement des paramètres à chaque étape du traitement pour chaque cartographie. C'est la raison pour laquelle seules quatre coupes de creuset ont subi ce post-traitement. Le temps d'acquisition (2 cartographies sont parfois nécessaires, l'une pour séparer les bulles de la matière, l'autre pour distinguer le quartz) et le temps de post-traitement rendent la méthode assez lourde à mettre en place. L'ajout d'éléments lourds à la composition du mélange faciliterait considérablement le travail d'identification du quartz résiduel. Les routines développées dans le cadre de ce travail pourront donc servir efficacement à l'identification des trois phases (gaz, silicates et quartz) pour des cartographies de mélanges vitrifiables contenant plus d'éléments que Na, Si et O.

8.3 Conclusion générale

Ce travail a mis en avant le problème de la bonne répartition spatiale des produits de réaction entre Na_2CO_3 et SiO_2 dans le mélange, et plus particulièrement à la surface des grains de quartz. Une bonne répartition entraîne un schéma réactionnel déplacé vers des silicates produits riches en SiO_2 , ce qui est souhaitable pour une bonne dissolution du quartz. La répartition spatiale des produits de réaction à la surface des grains de quartz n'est isotrope que dans le cas de la décomposition de Na_2CO_3 dans l'atmosphère. Chaque grain de quartz est alors recouvert d'une couche de silicates cristallins Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Un tel mécanisme se produit dans une gamme de température comprise entre 750 et 859°C, pour peu que l'atmosphère ne soit pas saturée en CO_2 . En revanche, l'attaque des grains de quartz par $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(liq)}$ ne se limite qu'à quelques grains dans le voisinage direct. Les silicates de sodium ainsi produits ne sont pas uniformément répartis à la surface des grains de quartz, la consommation privilégiée de quelques grains de quartz forme au contraire des "poches" concentrées de Na_2O dans le mélange. Dans un four industriel, il semble que ce mécanisme réactionnel soit privilégié à chaque endroit du tas de composition. Cela est d'autant plus problématique que la dissolution des grains de quartz est beaucoup plus longue après la réaction de la totalité de Na_2CO_3 avec le mélange, et qu'elle l'est d'autant plus quand les produits de réaction riches en Na_2O sont mal répartis autour de chaque grain de quartz. Une dissolution trop longue du quartz peut par la suite entraîner la ségrégation du mélange, avec la remontée des grains de quartz résiduels à la surface, sous l'effet de la remontée des bulles. Cette situation est à éviter au possible pour le verrier, dans la mesure où la dissolution du quartz résiduel peut alors dépasser les temps de séjour du mélange dans le four et qu'une telle couche de grains empêche l'élimination des bulles. Dans le meilleur des cas, le verre formé sera hétérogène chimiquement, avec un verre riche en SiO_2 à la surface et un verre riche en alcalins dans le fond.

Tout ce qui poussera le système à une meilleure répartition des silicates à la surface du quartz devrait entraîner la formation d'un verre de meilleure qualité, pour un coût énergétique moindre dans la mesure où la dissolution du quartz serait ainsi accélérée par la formation de silicates intermédiaires plus riches en SiO_2 .

Une meilleure compréhension du brassage d'un système composé de grains, de liquide et de bulles serait souhaitable afin d'être en mesure de relier l'évolution de l'état chimique à l'état physique du système. Il n'est pas évident que l'écoulement des différentes phases amorphe et cristallines soit équivalent dans un tas de composition déposé à la surface du bain liquide que lors d'une fusion statique en creuset, pour lequel les parois impliquent nécessairement des effets de bord vis-à-vis de l'écoulement. Il est ainsi peu probable que les résultats obtenus pour des fusions statiques en creuset soient transposables à la réalité d'un four industriel dès lors que les bulles se mettent à remonter à la surface et provoquent des mouvements qui dépassent l'échelle de quelques grains. Plus généralement, la question de la façon dont *s'écoule* un tel système reste entière.

Bibliographie

- [1] W. C. Bauer A. R. Conroy, W. H. Manring. The Role of Sulfate in the Melting and Fining of Glass Batch. *Glass industry*, 47, 1966.
- [2] M. Cable. The influence of sand particle size on the refinement of sodium-calcium-silicate glass in a laboratory furnace. *Glass and Ceramics*, 16(3) :175–176, March 1959.
- [3] Michael J. Schweiger, Pavel Hrma, Carissa J. Humrickhouse, José Marcial, Brian J. Riley, and Nathan E. TeGrotenhuis. Cluster formation of silica particles in glass batches during melting. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(25-27) :1359–1367, June 2010.
- [4] Marie-Hélène Chopinet, Emmanuelle Gouillart, Sophie Papin, and Michael J. Toplis. Influence of limestone grain size on glass homogeneity. *European journal of glass science and technology. Part A, Glass technology*, 51(3) :116–122, 2010.
- [5] C. Kröger and Marwan. Ueber die Geschwindigkeit der zur Glasschmelze Führenden Reaktionen. *Glastechn. Ber.*, 29 :275–289, 1956.
- [6] Tomoyuki Tsujimura, Chikao Tanaka, and Osamu Sakamoto. Batch reactions and CO₂ degassing properties of spray dried granules for a Na₂O-CaO-SiO₂ glass. *European Journal of Glass*, 50(6) :305–311, 2009.
- [7] Michael Cable. The physics and chemistry of glass-making. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1-3) :7–16, July 1986.
- [8] Pavel Hrma. Complexities of batch melting. *Advances in the fusion of glass*, pages 10.1.10–18, 1989.
- [9] C. Voivret, F. Radjaï, J.-Y. Delenne, and M. El Youssoufi. Space-filling properties of polydisperse granular media. *Physical Review E*, 76(2), August 2007.
- [10] T. Aste, M. Saadatfar, and T. Senden. Geometrical structure of disordered sphere packings. *Physical Review E*, 71(6), June 2005.
- [11] T Aste, M Saadatfar, and T J Senden. Local and global relations between the number of contacts and density in monodisperse sphere packs. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, 2006(07) :P07010–P07010, July 2006.
- [12] Michael Cable. The physical chemistry of glass-making. *Society of Glass Technology*, pages 163–177, July 1968.
- [13] A. Ungan and R. Viskanta. Melting behavior of continuously charged loose batch blankets in glass melting furnaces. *Glastechnische Berichte*, 59(10) :279–291, 1986.
- [14] Lubomiar Nemeč. Refining in the Glassmelting Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 60(9-10) :436–440, September 1977.

- [15] R. Brückner. Zur Kinetik des Stoffaustausches an den Grenzflächen zwischen Silikatglas- und Salzschnmelzen und des Stofftransportes in Silikatglasschnmelzen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von Na_2SO_4 und seinen Zersetzungsprodukten. *Glastechn. Ber.*, 34-35.
- [16] *Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles, 6-10 octobre 1958; compte rendu*. Union scientifique continentale du verre, Secrétariat, 1958.
- [17] J. Löffler. Ueber den Einfluss des Einschmelzvorganges insbesondere seiner ersten Stadien auf die Homogenität. *Glastechn. Ber.*, 30 :117–121, 1957.
- [18] J. Löffler. Diffusionsvorgänge um das Sandkorn. *Glastechn. Ber.*, 20 :129–133, 1957.
- [19] Jebesen-Marwedel. Schmelzen und Lösen von Sand zu Glas. *Glastechn. Ber.*, 30 :122–129, 1957.
- [20] A. Wagner E. Dietzel. Einfluss von SO_3 auf die Oberflächenspannung von Gläsern. In *Atti III Cong. Internat. Vetro, Venezia*, pages 354–363, 1953.
- [21] M. Cable and D. Martlew. The corrosion of silica by sodium carbonate and carbonate rich melts. *Glass technology*, 12 :142–147, 1971.
- [22] Manoj K. Choudhary. *Free convection effects on the dissolution of a spherical particle*. 1989.
- [23] M. Cable and D. Martlew. The dissolution of silica in melts containing sodium carbonate, sodium sulphate and silica. *Glass technology*, 28 :203–207, 1987.
- [24] J.T. Howarth and W.E.S. Turner. The reaction between sodium carbonate and silica measured by the decomposition pressure. *Journal of the Society of Glass Technology*, 1930.
- [25] J.W. Smith, D.R. Johnson, and W.A. Robb. Thermal synthesis of sodium calcium carbonate ? a potential thermal analysis standard. *Thermochimica Acta*, 2(4) :305–312, 1971.
- [26] C.N. Satterfield and F. Feakes. Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate. *AIChE journal*, 5(1) :115–122, 1959.
- [27] J. Khinast, GF Krammer, C. Brunner, and G. Staudinger. Decomposition of limestone : The influence of CO_2 partial pressure and particle size on the reaction rate. *Chemical engineering science*, 51(4) :623–634, 1996.
- [28] I. Ar and G. Doğu. Calcination kinetics of high purity limestones. *Chemical Engineering Journal*, 83(2) :131–137, 2001.
- [29] J.T. Howarth, R.F.R. Sykes, and W.E.S. Turner. A study of the fundamental reactions in the formation of soda-lime-silica glasses. *Sheffield Meeting*, 1931.
- [30] J.T. Howarth, W. Maskill, and W.E.S. Turner. The rate of reaction between silica and sodium carbonate at different temperatures and the process of vitrification. *Journal of the Society of Glass Technology*, 1933.
- [31] F.W. Wilburn and C.V. Thomasson. The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials. *Journal of the Society of Glass Technology*, 1958.
- [32] L.F. Oldfield. The differential thermal analysis of simple glass batch reactions. *Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles*, pages 383,412, 1958.
- [33] A. K. Nandi and J. Mukerji. Reaction of silica with Na_2CO_3 and with the eutectic and double carbonate of Na_2CO_3 and CaCO_3 . *ICG Congres*, 1 :177–185, 1986.
- [34] Chad A. Sheckler and Dennis R. Dinger. Effect of Particle Size Distribution on the Melting of Soda-Lime-Silica Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1) :24–30, January 1990.

- [35] M. E. Savard and R. F. Speyer. The effects of particle size and additions of Na₂SO₄ and NaNO₃ on the reactions in soda-lime-silica glass batches. *Glass technology*, 34(5) :210–219, 1993.
- [36] Michael D Dolan and Scott T Misture. Kinetics of glass batch reactions. *Glass technology*, 48(2) :89–100, 2007.
- [37] Aled R Jones, Rudolf Winter, Pierre Florian, and Dominique Massiot. Tracing the reactive melting of glass-forming silicate batches by in situ ²³Na NMR. *The journal of physical chemistry. B*, 109(10) :4324–32, March 2005.
- [38] Aled R Jones, Rudolf Winter, G Neville Greaves, and Ian H Smith. ¹³C MAS NMR Investigation of Glass-Forming Reactions between Na₂CO₃. *The journal of physical chemistry. B*, 109 :23154–23161, 2005.
- [39] Emmanuelle Gouillart, Michael J. Toplis, Julien Grynberg, Marie. Helene Chopinet, Elin Sondergard, Luc Salvo, Michel Suéry, Marco Di Michiel, and Gael Varoquaux. In-situ synchrotron microtomography reveals multiple reaction pathways during soda-lime glass synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, page 4, January 2012.
- [40] T. Moriya and T. Sakaino. On the rate of solid reaction in the Na₂CO₃-SiO₂ system. *Tokyo Inst. Tech. Series B*, 2 :13–46, 1955.
- [41] P. Hrma, M.J. Schweiger, C.J. Humrickhouse, J.A. Moody, R.M. Tate, T.T. Rainsdon, N.E. Tegrotenhuis, B.M. Arrigoni, J. Marcial, C.P. Rodriguez, et al. Effect of glass-batch makeup on the melting process. *Ceramics-Silikaty*, 54(3) :193–211, 2010.
- [42] S. Pédèche. *Etude in situ du mécanisme de fusion d'un mélange vitrifiable : application au verre E*. PhD thesis, 2002.
- [43] K. Kreider and A. Cooper. Dissolution kinetics of quartz spheres in a sodium silicate melt. *Glass technology*, 8 :71–73, 1967.
- [44] O.S. Verheijen. *Thermal and chemical behavior of glass forming batches*. PhD thesis, 2003.
- [45] D. Martlew. Chemistry, physics and time : the computer modelling of glassmaking. *Faraday Discuss.*, 122(0) :283–297, 2003.
- [46] F.C. Kracek. The system sodium oxyde-silica. *Journal of Physical Chemistry*, 1930.
- [47] Pavel Hrma. Reaction between Sodium Carbonate and Silica Sand at 874°C < T < 1022°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(6) :337–341, June 1985.
- [48] Frantisek Novotny and Rostislav Losot. Chemical reactions in a soda-lime silicate batch. *Advanced Materials Research*, 39-40 :459–464, 2008.
- [49] W.R. Ott. Kinetics and mechanism of the reaction between sodium carbonate and silica. *Ceramurgia International*, 5(1) :37–41, 1979.
- [50] A. Hedvall. La chimie des solides. In *Conférence à l'université libre de Bruxelles*, 1954.
- [51] Y.J. Cho, H.C. Yang, H.C. Eun, J.H. Yoo, and J.H. Kim. Axial gas phase dispersion in a molten salt oxidation reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(6) :1250–1255, 2004.
- [52] M. Cable and D. Martlew. The effective binary diffusivity of silica in sodium silicate melts : a review and recommendation. *Glass technology*, 25 :270–276, 1984.
- [53] Paul. Niggli. The phenomena of equilibria between silica and the alkali carbonates. *J. Am. Chem. Soc.*, 35(11) :1693–1727, 1913.

- [54] R. Harrington, J. Hutching, and J. Sherman. *Advances in Glass Technology*. New York, 1962.
- [55] Jong-Wan KIM, Yong-Deuk LEE, and Hae-Geon LEE. Decomposition of Na_2CO_3 by interaction with SiO_2 in mold flux of steel continuous casting. *ISIJ international*, 41(2) :116–123, 2001.
- [56] JF Stebbins. Silicate species exchange, viscosity, and crystallization in a low-silica melt : In situ high-temperature MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 80 :861–864, 1995.
- [57] R. Knoche, D.B. Dingwell, F.a. Seifert, and S.L. Webb. Non-linear properties of supercooled liquids in the system $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. *Chemical Geology*, 116(1-2) :1–16, September 1994.
- [58] H. Nademlynska and J. Hlavac. Dissolution of spherical silica particles in molten sodium disilicate. *Glass technology*, 10 :54–58, 1969.
- [59] H.J. Barklage-Hilgefort and G.H. Frischat. Reactions between SiO_2 and $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass melts. *Physics and chemistry of glasses*, 21 :212–215, 1980.
- [60] Daniel J. Lacks, David B. Rear, and James a. Van Orman. Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volumes of liquids along the MgO-SiO_2 join as functions of pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5) :1312–1323, March 2007.
- [61] I Avramov. Relationship between diffusion, self-diffusion and viscosity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009.
- [62] Andrea Gioia. *Influence des dopants M_2O_5 ($M = \text{Nb}$, Ta) sur les relations structure- des matériaux réfractaires à haute teneur en zircon*. PhD thesis, Université de Montpellier II, 2009.
- [63] HM Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969.
- [64] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1) :36–50, February 1999.
- [65] *SpringerMaterials The Landolt-Börnstein Database*. Springer-Verlag, 2007.
- [66] B. O'Connor and M. Raven. Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures. *Powder diffraction*, 3 :2–6, 1988.
- [67] H. Hermann and M. Ermrich. Microabsorption Correction of X-Ray Intensities Diffracted by Multiphase Powder Specimens. *Powder diffraction*, 4 :189–195, 1989.
- [68] K.L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, and E. Bermejo. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, 34(9) :1541–1547, September 2004.
- [69] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, M. Braeu, and P. Gaerberlein. Quantitative in situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures. *Powder Diffraction*, 24(02) :112–115, June 2009.
- [70] Daniel Jansen, Friedlinde Goetz-Neunhoeffler, Christopher Stabler, and Jürgen Neubauer. A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(6) :602–608, June 2011.
- [71] D.A. Long. *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill, New-York, 1977.
- [72] V Magnien. *Etude cinétique des réactions d'oxydoréduction dans les silicates*. PhD thesis, 2006.

- [73] B. Cochain. *Cinétiques et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus Études expérimentales de verres nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels*. PhD thesis, 2009.
- [74] Toshiharu Furukawa. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 75(7) :3226, 1981.
- [75] S. K. Sharma D. W. Matson and J. A. Philpotts. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58 :323–352, July 1983.
- [76] BO Mysen and LW Finger. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *American Mineralogy*, 67 :686–695, 1982.
- [77] Bjørn O. Mysen, David Virgo, and Friedrich A. Seifert. The structure of silicate melts : Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Reviews of Geophysics*, 20(3) :353, 1982.
- [78] Leo Grady. Random walks for image segmentation. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 28(11) :1768–83, November 2006.
- [79] H. E. Schroeder and S. Münzel-Pedrazzoli. Morphometric model, tissue sampling and test of stereologic procedures. *Journal of Microscopy*, 99(3) :301–329, December 1973.
- [80] P. Soille and H. Talbot. Directional morphological filtering. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 23(11) :1313–1329, 2001.
- [81] Laurent Najman and Hugues Talbot. Mathematical morphology : from theory to applications. June 2010.
- [82] E. Preston and W.E.S. Turner. The decomposition of sodium carbonate. *Journal of the Society of Glass Technology*, 1934.
- [83] H. St. C. O'Neill. A method for controlling alkali-metal oxide activities in one-atmosphere experiments and its application to measuring the relative activity coefficients of $\text{NaO}_{0.5}$ in silicate melts. *American Mineralogist*, 90(2-3) :497–501, February 2005.
- [84] R. Mathieu, H. Khedim, G. Libourel, R. Podor, L. Tissandier, E. Deloule, F. Faure, C. Rapin, and M. Vilasi. Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(45-46) :5079–5083, November 2008.
- [85] R. Mathieu, G. Libourel, E. Deloule, L. Tissandier, C. Rapin, and R. Podor. Na_2O solubility in CaO-MgO-SiO_2 melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2) :608–628, January 2011.
- [86] S. Rémond, J. L. Gallias, and A. Mizrahi. Characterization of voids in spherical particle systems by Delaunay empty spheres. *Granular Matter*, 10(4) :329–334, February 2008.
- [87] R Roscoe. The viscosity of suspensions of rigid spheres. *British Journal of Applied Physics*, 3(8) :267–269, August 1952.
- [88] Anne-Marie Lejeune and Pascal Richet. Rheology of crystal-bearing silicate melts : An experimental study at high viscosities. *Journal of Geophysical Research*, 100(B3) :4215, 1995.