



HAL
open science

Micro-tomographie d'un borosilicate de baryum démixé : du mûrissement à la fragmentation

David Bouttes

► **To cite this version:**

David Bouttes. Micro-tomographie d'un borosilicate de baryum démixé : du mûrissement à la fragmentation. Autre [cond-mat.other]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066302 . tel-01078337v3

HAL Id: tel-01078337

<https://theses.hal.science/tel-01078337v3>

Submitted on 7 Mar 2015

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.



THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité Physique

Présentée par

David Bouttes

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

**Micro-tomographie d'un borosilicate de baryum démixé :
du mûrissement à la fragmentation**

Soutenue le 8 octobre 2014 devant le jury composé de :

| | | |
|-----|----------------------|--------------|
| M. | Dominique Bernard | Rapporteur |
| Mme | Laurence Ramos | Rapporteure |
| Mme | Leticia Cugliandolo | Examinatrice |
| M. | Pierre Levitz | Examineur |
| M. | Yann Vaills | Examineur |
| Mme | Emmanuelle Gouillart | Directrice |
| M. | Damien Vandembroucq | Directeur |

Les Gens

Les quelques deux cent pages qui suivent ne disent pas grand chose des personnes qui ont contribué à leur production, et c'est avec plaisir que je prends quelques instants pour les mentionner. Derrière la production scientifique parfois un peu lissée qu'on lit dans la thèse, il y a moult petites histoires et péripéties. Il est bien de se rappeler que tout ne se fait pas aussi naturellement, facilement, ou directement que le résultat semble vouloir faire croire, et surtout que même si la thèse a un apport personnel indéniable, elle repose avant tout sur un travail à plusieurs, des rencontres et des discussions sur des sujets parfois très divers.

On commence traditionnellement par la fin, avec ceux qui ont permis de clore ces quelques années en tant que doctorant. Cette fin, symbolique, est importante car elle souligne la reconnaissance du travail accompli par des personnes extérieures à sa production, mais bien à même d'en évaluer la teneur. Je tiens à remercier chaleureusement mon jury de thèse, les rapporteurs Dominique Bernard et Laurence Ramos, le président Pierre Levitz, et les examinateurs Leticia Cugliandolo et Yann Vaills, pour leurs lectures du manuscrit, leurs questions et commentaires. Les différentes expertises de chacun ont permis de discuter les nombreux aspects de la thèse.

Si la fin est bien marquée, le début est plus flou : la thèse tient en partie au hasard des rencontres faites il y a quatre ans. A la fin de mon année de master en science des matériaux à l'ETH Zürich je cherchais un stage à Paris. En prospectant les laboratoires parisiens, et avec les informations de camarades déjà bien implantés, j'ai été intéressé par les sujets de recherche de Damien Vandembroucq. Je suis ainsi arrivé au laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes pour faire de la modélisation numérique du fluage de matériaux amorphes. Au cours du stage, Damien m'a inclus dans une petite équipe de choc qui allait au synchrotron ESRF à Grenoble pour faire les premières expériences de tomographie avec les verres démixés, ce qui n'était alors qu'une parenthèse dans mon stage. Il y avait notamment Emmanuelle Guillard et Davy Dalmas du laboratoire Surface du Verre et Interface, Elodie Boller de l'ESRF... Tous ces gens se sont avérés non seulement très compétents et travaillant sur des sujets passionnants : fracture de milieux hétérogènes, séparation de phase, milieux granulaires réactifs pour la synthèse du verre... mais aussi forts sympathiques ! Les quelques jours intenses au synchrotron ont été certainement une contribution non négligeable à ma motivation pour poursuivre ensuite en thèse. Le sujet de la thèse en lui-même, le suivi tomographique de la séparation de phase, était par ailleurs parfaitement en adéquation avec mes désirs : une technique expérimentale de pointe au service de la physique statistique, à partir d'un matériaux élégant (le verre), le tout produisant

des images plutôt esthétiques à mon goût.

La suite n'a pas démenti ces premières bonnes impressions. Bien sûr la physique de la séparation de phase n'était pas aussi simple que ce qu'on avait imaginé (en tout cas on ne pensait pas qu'il y aurait de l'hydrodynamique), mais ce regard un peu naïf sur la phénoménologie, au confluent de la physique statistique, de la chimie du verre et de l'imagerie a été, je pense, profitable, dans la mesure où le luxe principal d'une thèse est le temps. Pour ce qui est des gens, ils furent nombreux, de caractères et de spécialités variées.

Les plus importants sont évidents mes deux directeurs de thèse, Damien et Emmanuelle. J'ai eu la chance de travailler avec eux, et il faut reconnaître qu'il se complètent admirablement. En sciences, cela permettait d'avoir une expertise large passant par la physique statistique, la mécanique des milieux continus, la tomographie et l'analyse d'image... Pour le reste, ce fut un plaisir de passer ces quatre années avec eux, d'avoir leur confiance et de réussir à progresser ensemble. J'ai ainsi découvert le charme des interfaces piégées avec Damien, j'apprends à compter des boucles en python avec Emmanuelle. Mais j'ai aussi discuté de littérature avec le premier en buvant du saké, et de musique avec la seconde en grignotant des tapas... Ce sont des bons directeurs de thèse aussi parce qu'ils sont bien entourés, et le réseau qui s'étend à partir d'eux fut essentiel à la réussite de la thèse. Il y a par exemple les gourous qu'on croise ponctuellement pour une discussion à méditer ensuite longuement, Stéphane Roux pour la corrélation d'image, Marie-Hélène Chopinet pour la structure du verre. Il y a tous ceux qui ont collaboré autour des expériences de tomographie, notamment via des projets de recherche communs. Les expériences doivent ainsi beaucoup aux gardiens de la ligne ID19 à l'ESRF, Elodie Boller et Jean-Paul Valade. Avec d'autres, ils veillent sur les *users* maladroits et viennent remettre en ordre de marche un four ou une caméra à toute heure du jour et de la nuit. Il y a les autres adeptes d'ID19, qui participent au développement des manips : en particulier Luc Salvo et Pierre Lhuissier (qui ne dorment jamais). Toujours à ID19, il y en a d'autres croisés moins souvent, ou recrutés pour faire les expériences : Frédérique Lechenault, Eric Maire, Jérôme Adrien, Sophie Schuller...

Le titre de la thèse mentionne un verre, un borosilicate de baryum. Ce matériau n'est pas exactement familier dans un laboratoire tel que PMMH, et son utilisation n'a été possible que grâce à l'expertise et la technique disponible à Saint-Gobain Recherche, pour la synthèse du verre et pour les mesures des propriétés physiques. Une partie des nombreux contributeurs est mentionnée au fil du texte. Au fil de la thèse, j'ai eu la chance d'être accueilli régulièrement au SVI pour prendre le café, discuter, polir des échantillons, les passer au microscope électronique à balayage, au Raman... Outre le soutien technique, il faut mentionner l'extraordinaire bonne humeur qui réside dans ce petit laboratoire qui dépend pour moitié du CNRS au sein du grand centre de recherche Saint-Gobain. A ce titre, Corinne Claireaux et William Woelffel en sont l'émanation parfaite : humour tonitruant accompagnant une aide scientifique précieuse. J'ai aussi eu la chance d'y croiser fréquemment Davy Dalmas, et bien que mon travail n'ait porté qu'en pointillé sur la fissuration, ce fut toujours un plaisir d'avoir ses remarques et ses conseils. Toujours à Saint-Gobain, Océane Lambert fut un renfort très apprécié pour son dynamisme et sa

bonne humeur lors de ma dernière année.

Mon camp de base était cependant à l'ESPCI, au PMMH. Laboratoire éclaté entre de (trop) nombreux bâtiments, il doit sa cohésion à l'ouverture et à la bonne volonté de ceux qui le composent. On peut penser immédiatement aux rouages indispensables du laboratoire, Frédérique Auger, Amina Miallet, Claudette Barez, mais aussi aux deux directeurs qui se sont succédés, à mon "parrain" Benoît Roman, et globalement je pourrais citer presque tous les membres du laboratoire, qui en font un lieu accueillant. Le laboratoire est un peu dispersé dans l'ESPCI, mais on est plutôt serré dans chaque bureau, et si je ne regrette pas de quitter le mien qui est un peu trop étroit, j'ai une pensée amicale pour ceux avec qui je l'ai partagé. D'abord les "Bortolo", puis les (très nombreux) "Quéré" : en particulier Pascal Raux et Pierre-Brice Bintein qui furent également des camarades à l'école d'été des Houches, et Philippe Bouriane qui aime comme moi les jolies toupies. J'ai aussi une pensée amicale pour mon voisin le pince-sans-rire Kévin Roger. En dehors du petit bureau, la vie au PMMH fut rythmée, tout les lundi, par le club cuisine. C'était l'occasion de partager un repas avec des gens de tout le labo, qui acceptaient de régulièrement faire un peu de cuisine pour les autres. Bravo à eux, et à notre président Philippe Claudin avec qui j'aime discuter de cuisine mais pas que. Je salue également Mehdi Bouzid, Khanh-Dang Nguyen Thu Lam, Botond Tyukodi, Sylvain Patinet qui alimentaient facilement les sujets de conversations lors des pauses. Pour boucler ce tour du PMMH, je remercie particulièrement Guillaume Dupeux, qui m'a introduit à PMMH, à la bande des "Quéré", au club cuisine, bref, qui fut un ingrédient essentiel pour que la sauce prenne rue Vauquelin.

Enfin, j'étais heureux d'être à l'ESPCI aussi parce qu'à quelques rues de là travaillait une certaine doctorante, dans un laboratoire d'écologie du Muséum d'Histoire Naturelle. Son abnégation et son courage pour monter son projet de recherche et aller chercher ses données auprès de partenaires improbables sont un exemple pour moi. Avec elle j'ai aussi profité de ces quatre années de thèse pour m'ouvrir à des questions qui vont au-delà de la physique. Pour cela et pour tout le reste, merci Hélène.

Table des matières

| | |
|--|----------|
| Introduction | 1 |
| Notations | 5 |
| I La séparation de phase : de la théorie au matériau modèle | 7 |
| 1 La séparation de phase dans les liquides | 9 |
| 1.1 Approche thermodynamique et équations d'évolution | 10 |
| 1.1.1 Origine microscopique | 10 |
| 1.1.2 Stabilité de composition | 11 |
| 1.1.3 Décompositions spinodale et binodale | 12 |
| 1.1.4 Expression de l'énergie libre du système | 13 |
| 1.1.5 Équations de la dynamique : Modèle H | 15 |
| 1.1.6 Tension de surface | 15 |
| 1.1.7 Pression de Laplace | 16 |
| 1.2 Lois de croissance et loi d'échelle dynamique | 18 |
| 1.2.1 Étape primitive et étape tardive (mûrissement) | 18 |
| 1.2.2 Loi d'échelle dynamique et auto-similarité | 18 |
| 1.2.3 Croissance par diffusion moléculaire : $\ell(t) \sim t^{1/3}$ | 19 |
| 1.2.4 Croissance hydrodynamique visqueuse : $\ell(t) \sim t$ | 20 |
| 1.2.5 Croissance par coalescence de gouttes | 21 |
| 1.2.6 Autres régimes de croissance | 22 |
| 1.2.7 Transition entre régimes | 23 |
| 1.3 Morphologie de la séparation de phase | 23 |
| 1.3.1 Influence de la condition initiale | 23 |
| 1.3.2 Observations et considérations vues de l'espace direct | 25 |
| 1.3.3 Asymétrie dynamique : viscosité, viscoélasticité, systèmes vitreux | 27 |
| 1.3.4 Séparation de phase secondaire | 28 |
| 1.3.5 Retour sur la physique statistique | 29 |

| | |
|---|-----------|
| Conclusion | 30 |
| 2 Un verre modèle | 31 |
| 2.1 La séparation de phase dans les verres | 31 |
| 2.1.1 Origine microscopique | 32 |
| 2.1.2 Propriétés des verre de silicates : diffusion, viscosité, transition vitreuse | 34 |
| 2.2 Le système étudié : un borosilicate de baryum | 35 |
| 2.2.1 Choix du système | 35 |
| 2.2.2 Synthèse du verre | 36 |
| 2.2.3 Diagramme de phase | 37 |
| 2.3 Caractérisation du système | 39 |
| 2.3.1 Températures de transition vitreuse | 39 |
| 2.3.2 Viscosité | 40 |
| 2.3.3 Tension interfaciale | 43 |
| 2.4 Morphologies initiales et croissance diffusive | 44 |
| 2.4.1 État initial du verre | 45 |
| 2.4.2 Diffusion – Croissance LSW | 47 |
| Conclusion | 49 |
| | |
| II Méthodes expérimentales et numériques | 51 |
| | |
| 3 Tomographie à rayons X synchrotron | 53 |
| 3.1 Principe de la tomographie | 53 |
| 3.1.1 Rétroprojection filtrée | 54 |
| 3.1.2 Tomographie locale | 55 |
| 3.1.3 Reconstruction de la phase | 56 |
| 3.1.4 Polychromaticité et autres écarts à l'idéalité | 57 |
| 3.2 Dispositif expérimental à ID19 – ESRF | 58 |
| 3.2.1 Rayonnement synchrotron | 58 |
| 3.2.2 Ligne de lumière ID19 | 59 |
| 3.2.3 Acquisition des images : platine de rotation et caméra | 59 |
| 3.2.4 Four | 60 |
| 3.3 Traitements thermiques | 62 |
| 3.3.1 Traitements thermiques effectifs | 62 |
| 3.3.2 Temps d'équilibration | 64 |
| 3.4 Écoulements macroscopiques et autres effets de bords | 65 |
| Conclusion | 67 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4 | De l'image à la forme | 69 |
| 4.1 | Filtrage et segmentation | 70 |
| 4.1.1 | Filtrage de la Variation Totale | 70 |
| 4.1.2 | Segmentation : marche aléatoire biaisée | 71 |
| 4.1.3 | Perspectives : reconstruction avec a priori | 73 |
| 4.2 | Topologie | 74 |
| 4.3 | Forme des domaines : volumes, surfaces | 76 |
| 4.3.1 | Mesure des volumes | 76 |
| 4.3.2 | Mesure des surfaces | 76 |
| 4.4 | Tailles caractéristiques | 76 |
| 4.4.1 | Longueur caractéristique "surfactive" | 76 |
| 4.4.2 | Spectre de puissance et fonction de corrélation spatiale | 77 |
| 4.4.3 | Distributions de longueurs de cordes | 78 |
| 4.5 | Courbures locales | 79 |
| 4.5.1 | Courbures moyennes et gaussiennes dans le repère local | 79 |
| 4.5.2 | Mesure par ajustement d'une quadrique | 80 |
| 4.5.3 | Maillage ou pas maillage ? | 82 |
| 4.5.4 | Fiabilité | 83 |
| 4.6 | Effets de taille finie et biais d'échantillonnage | 84 |
| 4.7 | Suivi temporel | 87 |
| | Conclusion | 87 |
| | | |
| III | Mûrissement de bicontinus visqueux asymétriques | 89 |
| | | |
| 5 | Croissance auto-similaire en régime visqueux | 91 |
| 5.1 | Paramètres physiques | 92 |
| 5.2 | Mécanisme de croissance : pincements et réarrangements | 93 |
| 5.3 | Loi de croissance observée | 94 |
| 5.3.1 | Définition de la longueur caractéristique | 94 |
| 5.3.2 | Croissance linéaire limitée par la fragmentation | 95 |
| 5.4 | Loi d'échelle dynamique | 97 |
| 5.4.1 | Principe : croissance auto-similaire | 97 |
| 5.4.2 | Renormalisation des courbures | 99 |
| 5.4.3 | Renormalisation de la topologie | 101 |
| 5.4.4 | Renormalisation des distributions de tailles de cordes | 102 |
| 5.5 | Du point de vue de l'autre phase | 103 |
| 5.6 | Asymétrie et morphologie | 104 |
| | Conclusion | 108 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6 | Forme et stabilité des éléments du système : | |
| | ponts liquides, nœuds du réseau, domaines isolés | 109 |
| 6.1 | Asymétrie et stabilité des ligaments dans le bicontinu | 110 |
| 6.1.1 | Stabilité d'un tube visqueux dans un fluide de viscosité différente | 110 |
| 6.1.2 | Stabilité et rétractation de liens rompus | 112 |
| 6.1.3 | Stabilité et fraction volumique | 114 |
| 6.2 | Dynamique de ruptures dans le réseau | 115 |
| 6.2.1 | Temps de pincement, temps de rétractation | 116 |
| 6.2.2 | Dynamique de fragmentation d'un réseau | 117 |
| 6.2.3 | Fragmentation totale et seuil de percolation | 118 |
| 6.3 | Forme des domaines | 118 |
| 6.3.1 | Dynamique de changement de forme | 119 |
| 6.3.2 | Simulation de la dynamique de changement de forme | 120 |
| 6.3.3 | Forme à fragmentation | 122 |
| 6.3.4 | Statistique de forme | 124 |
| | Conclusion | 126 |
| 7 | Modèle auto-similaire de fragmentation et arrêt de la croissance | 129 |
| 7.1 | Fragmentation et loi d'échelle dynamique | 129 |
| 7.1.1 | Fragmentation progressive du bicontinu | 129 |
| 7.1.2 | Modèle de fragmentation auto-similaire | 133 |
| 7.2 | Seuil de fragmentation et arrêt de la croissance | 136 |
| 7.2.1 | Évolution de la fraction volumique du domaine percolant | 137 |
| 7.2.2 | Vers l'instabilité du domaine percolant | 139 |
| | Conclusion | 141 |
| 8 | Avant le mûrissement visqueux | 143 |
| | Perspectives | 149 |
| | Annexes | 155 |
| A | Liste des expériences | 155 |
| A.1 | vsi01 | 158 |
| A.2 | vsi02 | 159 |
| A.3 | vsi03 | 160 |
| A.4 | vsi04 | 161 |
| A.5 | vsi05 | 162 |
| A.6 | vsi06 | 163 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| A.7 vsi10 | 164 |
| A.8 vsi20 | 165 |
| A.9 verre7 | 166 |
| A.10 verre8 | 167 |
| A.11 verre9 | 168 |
| A.12 v05 | 169 |
| A.13 v12 | 170 |
| A.14 v17 | 171 |
| A.15 v18 | 172 |
| A.16 v21 | 173 |
| A.17 v22 | 174 |
| A.18 v23 | 175 |
| A.19 v30 | 176 |
| A.20 v31 | 177 |
| A.21 v32 | 178 |
| A.22 v36 | 178 |
| A.23 v34 | 179 |
| A.24 v35 | 180 |
| A.25 vba01 | 181 |
| A.26 vba02 | 182 |
| A.27 vba03 | 182 |
| A.28 vbapp02 | 183 |
| A.29 vbap03 | 184 |
| A.30 vbap_s1 et vbapp_s1 | 185 |
| A.31 vbap_s2 et vbapp_s2 | 186 |

Bibliographie**187**

Introduction

La séparation de phase est un processus d'organisation spatiale spontanée d'un système, faisant apparaître des domaines distincts de composition homogène (ou plus généralement d'un paramètre d'ordre qui peut être également l'orientation des composants, le spin, etc.) lorsqu'on modifie un paramètre de contrôle comme la température, la pression ou la composition globale. Outre le côté emblématique et spectaculaire de ce type de phénomène, intéressant de vastes pans de la physique statistique, c'est en science des matériaux un moyen efficace de former une microstructure. De nombreux alliages métalliques présentent ainsi des microstructures hétérogènes qui améliorent leurs propriétés mécaniques ; les formations de gels ou d'émulsions sont d'autres exemples de ce type de mécanisme. L'étude de la séparation de phase peut ainsi être abordée comme un problème pratique pour concevoir un nouveau matériau, comprendre pourquoi le pastis se trouble au contact de l'eau fraîche, ou d'un point de vue plus fondamental, à travers l'étude de la dynamique de systèmes hors-équilibre, avec l'inspiration de modèles simples comme le modèle d'Ising et des problématiques de physique théorique qui touchent jusqu'à l'organisation de la matière lors du Big-Bang.

On s'intéresse ici à l'évolution temporelle des domaines déjà formés lors d'une séparation de phase dans un état liquide. On appelle mûrissement la dynamique de changement de forme des domaines. Celle-ci est dirigée par les interfaces, car d'un point de vue énergétique c'est là que se trouve le coût. Le système évolue donc de façon à les réduire. La dynamique du mûrissement dépend de la physique du problème, mais est fortement contrainte par la géométrie à chaque instant. En effet, les configurations accessibles sont limitées par les modes de transports : diffusion ou hydrodynamique dans le cas des liquides. L'évolution hors-équilibre peut ainsi se retrouver "piégée" dans un état où le mouvement des interfaces n'est plus possible, sans être l'état d'énergie minimum.

Si les bases théoriques de la séparation de phase et du mûrissement sont bien établies, le couplage avec la morphologie est loin d'être un sujet clos, car la compréhension nécessite une étude locale qui est parfois difficile à réaliser. Ce travail de thèse s'appuie sur la tomographie à rayons X, qui permet un regard neuf sur ce type de problématique. Cette technique donne accès à une information tri-dimensionnelle (3D) détaillée, à l'échelle du micron et de la seconde. L'imagerie 3D (tomographie à rayons X ou à électrons, mais aussi microscopie confocale,...) permet de décrire précisément la topologie des domaines, de même que certaines grandeurs locales, comme les courbures, qui sont particulièrement pertinentes du point de vue de la physique

du mûrissement des domaines. Ces mesures ne sont qu'indirectement accessibles par d'autres techniques plus anciennes : soit par des coupes *post mortem*, soit par de la diffraction de lumière (ou de neutron), et l'interprétation est parfois très délicate.

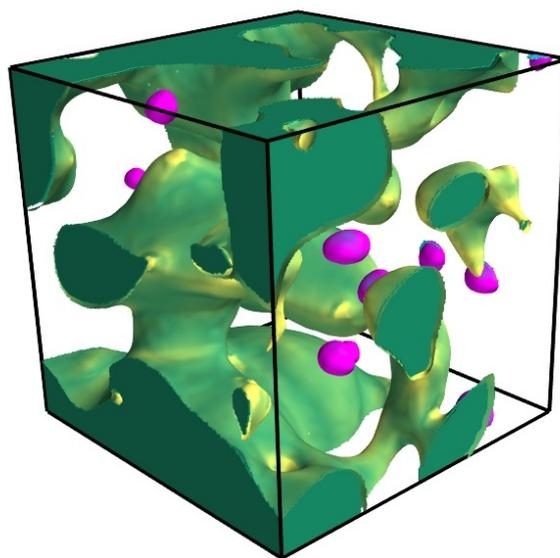
Dans le cas de la séparation de phase dans les liquides, l'étude de la morphologie s'est confrontée à l'effet de l'asymétrie dans le système : d'abord de la fraction volumique de chaque phase, puis des propriétés de transport des phases. En effet, dans le cas des polymères il existe souvent un contraste important de viscosité voire de viscoélasticité, jusqu'au cas des gels où une des phases est pratiquement solide. Des études à partir des années 1980 ont montré que cette asymétrie a un effet important sur la morphologie et plus généralement sur la dynamique de la croissance. Les mécanismes en jeu sont complexes, car plusieurs échelles de temps sont en compétition. Dans la lignée de ces travaux, ce travail de thèse s'intéresse entre autres à l'effet d'un contraste de viscosité important sur la dynamique du mûrissement.

Le système étudié est un verre, un borosilicate de baryum, dont l'intérêt rejoint à la fois des considérations pratiques en science des matériaux et des considérations théoriques en tant que système modèle. En effet, la séparation de phase dans les verres d'oxydes a de nombreuses applications industrielles (membranes poreuses par exemples), mais elle a aussi été utilisée dans le cadre d'études plus fondamentales sur la séparation de phase de manière générale. Le système considéré profite ainsi de l'expertise verrière "industrielle", tout en étant conçu pour être le plus pratique à étudier. Le choix de la composition chimique a bénéficié d'études plus anciennes qui caractérisaient des verres pour des applications optiques, et s'est porté sur une composition particulière formant des domaines avec un bon contraste d'absorption pour les rayons X, et des tailles caractéristiques adaptées aux techniques actuelles de tomographie. Cela reste toutefois un système "modèle" plutôt original, dans la mesure où il n'est pas facile à manipuler : on étudie par exemple l'évolution des domaines à plus de 1000 °C, loin des températures usuelles pour les mélanges de polymères. Un intérêt remarquable par rapport à ces derniers est qu'on exclut les effets viscoélastiques, pour n'observer que des effets visqueux (en l'occurrence avec un fort contraste entre les deux phases).

Pour dire un mot du contexte plus général de cette thèse, le verre étudié est considéré comme un système modèle pour la séparation de phase, mais également comme matériau hétérogène pour l'étude de la fracture. En effet, comprendre la dynamique du mûrissement permet de générer une microstructure contrôlée, et avec des techniques de tomographie similaires à celles utilisées pour la séparation de phase, on peut suivre la propagation d'une fissure dans le verre. On retrouve d'ailleurs certains concepts évoqués plus haut : il s'agit de la propagation d'un front (une interface donc), dans un milieu contraint par les hétérogénéités formées par les domaines. Une autre dynamique hors-équilibre où la géométrie rétroagit sur l'évolution du système. Du point de vue des applications, comprendre l'effet d'une microstructure sur la propagation d'une fissure est crucial, car le comportement final du matériau est sensiblement différent du comportement moyen de ses constituants, selon la manière (géométrie) dont ils sont arrangés ; c'est tout l'intérêt des matériaux composites, et des alliages avec des précipités évoqués plus haut. Je n'en

dirai pas plus sur ce thème, sur lequel je n'ai travaillé qu'en pointillés.

La suite se présente sous la forme de trois parties. La première regroupe le contexte et la description du système. Elle consiste d'abord en une introduction sur la séparation de phase, et une revue de la littérature détaillant des problématiques actuelles concernant le mûrissement de domaines dans les liquides. Puis le matériau d'étude est présenté, avec les spécificités de la séparation de phase dans les verres de silicates, et la caractérisation qui en a été faite (compositions chimiques, viscosités, morphologie initiale, etc). Dans une deuxième partie je détaille les outils expérimentaux et numériques mis en œuvre : le dispositif de tomographie, et les méthodes de traitements d'images. Enfin, la troisième partie regroupe les chapitres traitant des résultats marquants de la thèse, et concerne le mûrissement de domaines dans le régime hydrodynamique visqueux. On s'intéresse à l'évolution de la morphologie, à sa caractérisation à la lumière des concepts théoriques de la séparation de phase, et à l'effet de l'asymétrie du système, que ce soit la fraction volumique ou le contraste de viscosité. L'image illustrant cette introduction donne un aperçu des morphologies étudiées. Cette partie se termine par un petit chapitre évoquant la formation de la condition initiale. Enfin, je conclus sur quelques perspectives.



Visualisation des surfaces de domaines lors de la séparation de phase d'un borosilicate de baryum. Le domaine percolant est en teintes de vert, les domaines isolés en teintes de violet. Les variations de couleur correspondent à la valeur de la courbure moyenne. La largeur de l'image est de 300 μm .

Notations

Afin de faciliter la lecture, je précise quelques conventions de notations. La thèse s'appuie sur plusieurs séries d'expériences, dont la liste figure en annexe A ; on y trouvera les compositions chimiques des verres, les paramètres expérimentaux, et quelques résultats pour chaque série (images tomographiques notamment). Les compositions des différents verres sont également données par la table 2.2.3 et le diagramme de phase de la figure 2.3 page 37. Dans le texte je ferai référence à ces expériences par un nom dont le préfixe donne la composition chimique.

Parmi les grandeurs souvent invoquées, la fraction volumique de chaque phase est très récurrente. Notée Φ , elle désigne celle de la phase la moins visqueuse, ce qui est dans notre cas celle de la phase riche en baryum. A noter que la plupart du temps la discussion se fera du point de vue de cette phase moins visqueuse, qui est minoritaire dans de nombreuses expériences. Les visualisations 3D du système montrent ainsi cette phase, sauf indication contraire.

On verra dans la partie 3.2.4 que la température des expériences est d'une précision modeste, avec un biais systématique, qui est explicité. Dans le corps du texte et les légendes, l'indication de température fera généralement référence à la température de consigne du four (qui a donc un décalage d'une vingtaine de degrés pour les expériences de tomographie) ; les graphes et les différents calculs prennent cependant en compte ce décalage.

Enfin l'essentiel des notations est résumé dans le tableau ci-dessous.

| | |
|----------------|--|
| α | Exposant de loi de croissance |
| β | Exposant de loi puissance (distribution de taille de domaines) |
| γ | Tension de surface |
| ζ | Coordonnée spatiale orthogonale à une interface |
| η | Viscosité |
| $\kappa_{1,2}$ | Courbures principales |
| μ | Potentiel chimique |
| ρ | Masse volumique |
| τ_Φ | Taux de décroissance de la fraction volumique du domaine percolant $\tau_\Phi \equiv d\Phi_i/d\ell$ |
| Φ | Fraction volumique (ou massique, ou molaire selon le contexte), de la phase la moins visqueuse quand c'est pertinent |
| Φ_i | Fraction volumique des domaines isolés |

| | |
|---------------|--|
| Φ_p | Fraction volumique du plus gros domaine ou du domaine percolant |
| ϕ | Composition adimensionnée |
| χ | Caractéristique d'Euler |
| Ω | Volume atomique |
| B_o | Nombre de Bond |
| C | Fonction de corrélation spatiale |
| c | Concentration |
| D | Coefficient de diffusion |
| E_a | Énergie d'activation arrhénienne |
| \mathcal{F} | Énergie libre |
| f_0 | Énergie libre volumique |
| f | Valeur de l'absorption d'un objet |
| g | Constante de pesanteur |
| \mathcal{H} | Enthalpie |
| H | Courbure moyenne |
| I | Intensité de lumière |
| J | Flux de diffusion |
| K | Courbure gaussienne |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| L | Distance |
| ℓ | Longueur caractéristique lors de la croissance des domaines |
| ℓ_S | Longueur surfacique, voir équation 5.3, page 94 |
| M | Mobilité |
| P | Probabilité ou densité de probabilité |
| p | Pression |
| R | Rayon de courbure ou rayon d'une sphère |
| Re | Nombre de Reynolds |
| \mathbf{r} | Position dans l'espace |
| \mathcal{S} | Entropie |
| \mathcal{S} | Sphéricité (voir équation 6.4, page 119) |
| S | Surface |
| s | Surface réduite (voir équation 6.7, page 124) |
| T | Température (attention, selon le contexte, peut être la température de consigne du four) |
| t | Temps |
| V | Volume |
| v | Volume réduit (voir équation 6.7, page 124) |
| v_ℓ | Vitesse de croissance ; $v_\ell \equiv d\ell/dt$ |

Première partie

La séparation de phase : de la théorie au matériau modèle

Chapitre 1

La séparation de phase dans les liquides

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Approche thermodynamique et équations d'évolution | 10 |
| 1.1.1 | Origine microscopique | 10 |
| 1.1.2 | Stabilité de composition | 11 |
| 1.1.3 | Décompositions spinodale et binodale | 12 |
| 1.1.4 | Expression de l'énergie libre du système | 13 |
| 1.1.5 | Équations de la dynamique : Modèle H | 15 |
| 1.1.6 | Tension de surface | 15 |
| 1.1.7 | Pression de Laplace | 16 |
| 1.2 | Lois de croissance et loi d'échelle dynamique | 18 |
| 1.2.1 | Étape primitive et étape tardive (mûrissement) | 18 |
| 1.2.2 | Loi d'échelle dynamique et auto-similarité | 18 |
| 1.2.3 | Croissance par diffusion moléculaire : $\ell(t) \sim t^{1/3}$ | 19 |
| 1.2.4 | Croissance hydrodynamique visqueuse : $\ell(t) \sim t$ | 20 |
| 1.2.5 | Croissance par coalescence de gouttes | 21 |
| 1.2.6 | Autres régimes de croissance | 22 |
| 1.2.7 | Transition entre régimes | 23 |
| 1.3 | Morphologie de la séparation de phase | 23 |
| 1.3.1 | Influence de la condition initiale | 23 |
| 1.3.2 | Observations et considérations vues de l'espace direct | 25 |
| 1.3.3 | Asymétrie dynamique : viscosité, viscoélasticité, systèmes vitreux | 27 |
| 1.3.4 | Séparation de phase secondaire | 28 |
| 1.3.5 | Retour sur la physique statistique | 29 |
| | Conclusion | 30 |

Ce chapitre est une introduction à la description théorique de la séparation de phase, et à son observation expérimentale, en insistant sur le cas des liquides. On peut trouver dans la revue de Bray [Bray, 1994] la majeure partie du cadre formel, en particulier les sections 2.4 à 2.8 qui concernent les liquides (les éléments essentiels sont aussi repris dans [Bray, 2003]). Une autre introduction plutôt orientée émulsion est le cours de Cates aux Houches [Cates, 2012] (qui

reprend notamment l'introduction de [Kendon, 2001]), tandis que le classique dans le domaine des verres d'oxydes est le livre édité par Mazurin et Porai-Koshits [Mazurin and Porai-Koshits, 1984]. D'autres livres traitent de ces questions, par exemple celui de Baluffi, Allen et Carter [Balluffi et al., 2005] ou celui de Onuki qui traite spécifiquement de la séparation de phase [Onuki, 2002].

On verra les éléments théoriques qui permettent de décrire la séparation de phase, avec des considérations thermodynamiques quant aux origines microscopiques, et l'introduction de concepts importants comme la loi d'échelle dynamique. Les lois de croissance typiques dans les liquides sont présentées, mettant de côté d'autres systèmes comme les solides, où les effets élastiques sont importants, ou ceux dont le paramètre d'ordre (composition) n'est pas conservé, comme les domaines magnétiques.

A travers une revue de la littérature, on insistera sur les développements récents pour ce qui concerne l'étude de la morphologie des systèmes démixés.

1.1 Approche thermodynamique et équations d'évolution

Le formalisme classique consiste à écrire une équation d'évolution régissant la dynamique du système, en donnant une expression appropriée de l'énergie du système. Cette expression dépend du système (solide, liquide, spins, etc.), mais les méthodes de résolution sont souvent similaires, et quelques concepts importants sont transversaux. Concernant la géométrie, l'hypothèse d'une croissance auto-similaire, discutée dans la suite, est particulièrement représentative.

1.1.1 Origine microscopique

Dans un modèle physique simplifié, on considère une énergie libre \mathcal{F} , c'est-à-dire la grandeur physique énergétique à minimiser pour trouver l'état d'équilibre du système. En pratique, ce serait plutôt une enthalpie libre (pression imposée), "Gibbs' Free Energy" en anglais, concept introduit par ledit Gibbs [Gibbs, 1877]). On note \mathcal{F}_0 l'énergie libre d'un système homogène, avec deux termes en compétition, un terme d'origine enthalpique \mathcal{H} qui caractérise les interactions entre atomes ou molécules, et un terme d'origine entropique TS (T est la température, S est l'entropie) qui représente l'augmentation du désordre avec la température. Dans ce système homogène, on a donc :

$$\mathcal{F}_0 = \mathcal{H} - TS \quad (1.1)$$

On peut écrire une fonction d'enthalpie en fonction de la composition c , qui prendra une forme plutôt concave s'il y a une pénalité énergétique au mélange, ou convexe dans le cas contraire. Typiquement le terme entropique $-TS$ aura une contribution globalement convexe, en effet on conçoit aisément que l'entropie soit maximale lorsqu'on mélange les constituants, ce qui offre de nombreux degrés de liberté supplémentaires.

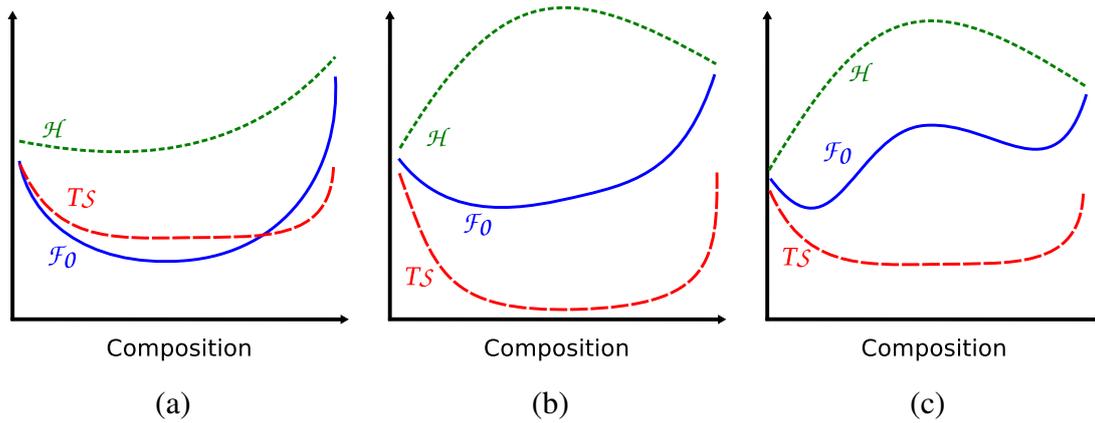


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l'énergie libre \mathcal{F}_0 , de l'enthalpie \mathcal{H} , et du terme entropique $-TS$ dans différents cas. La forme de \mathcal{F}_0 détermine s'il est favorable thermodynamiquement de former une ou deux phases. (a) Une phase stable quelle que soit la température (\mathcal{H} est convexe pour toute composition). (b) Une phase stable à cette température, grâce à une contribution entropique suffisamment importante (haute température). (c) Situation où la démixtion va survenir en fonction de la composition (\mathcal{F}_0 n'est pas convexe).

Si la forme de \mathcal{H} offre la possibilité d'une immiscibilité, c'est la température, qui donne son extension, via le terme entropique. En-dessous d'une température critique donnée T_c , l'énergie libre globale n'est plus strictement convexe, et il existe une zone de composition où le mélange homogène n'est plus énergétiquement favorable. La figure 1.1 illustre ces possibilités.

1.1.2 Stabilité de composition

Plus précisément, on peut d'abord considérer la stabilité de petites fluctuations. En partant toujours de l'état homogène, on suppose que localement deux compositions sont formées $c - \Delta c$ et $c + \Delta c$. On écrit l'énergie libre résultante (ici pour une séparation en deux parties égales) :

$$\mathcal{F}_{sep} \approx \frac{1}{2}(\mathcal{F}_0(c) - \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial c} \Delta c + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}_0}{\partial c^2} \Delta c^2) + \frac{1}{2}(\mathcal{F}_0(c) + \frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial c} \Delta c + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}_0}{\partial c^2} \Delta c^2) + O(\Delta c^3) \quad (1.2)$$

$$\mathcal{F}_{sep} \approx \mathcal{F}_0(c) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{F}_0}{\partial c^2} \Delta c^2 + O(\Delta c^3) \quad (1.3)$$

Le signe de $\mathcal{F}_{sep} - \mathcal{F}_0(c)$, qui détermine la stabilité de la fluctuation de composition, est donc donné exactement par la convexité de \mathcal{F}_0 , soit \mathcal{F}_0'' .

Mais être stable vis-à-vis de petites fluctuations ne signifie pas pour autant que le système soit globalement à l'équilibre. Il peut y avoir une barrière d'énergie à franchir, ici une barrière en composition. On cherche donc la région du diagramme de phase dont l'équilibre thermodynamique est sous la forme de deux phases, indépendamment de la stabilité ou non de fluctuations locales. Soit \mathcal{F}_{sep} l'énergie libre du système séparé, et c_1 et c_2 les compositions de ces phases, et Φ la fraction de phase de composition c_1 :

$$\mathcal{F}_{sep}(c) = \Phi \mathcal{F}_0(c_1) + (1 - \Phi) \mathcal{F}_0(c_2) \quad (1.4)$$

Pour minimiser cette énergie, on cherche c_1 et c_2 tels que $\partial \mathcal{F}_{sep} / \partial c_1 = \partial \mathcal{F}_{sep} / \partial c_2 = 0$, ce qui s'écrit :

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{sep}}{\partial c_1} = \frac{\partial \Phi}{\partial c_1} (\mathcal{F}_0(c_1) - \mathcal{F}_0(c_2)) + \Phi \mathcal{F}'_0(c_1) \quad (1.5)$$

On a par ailleurs, par conservation de matière, $\Phi = \frac{c-c_2}{c_1-c_2}$. En calculant la dérivée de Φ et en substituant, on obtient,

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{sep}}{\partial c_1} = -\frac{\Phi}{c_1 - c_2} (\mathcal{F}_0(c_1) - \mathcal{F}_0(c_2)) + \Phi \mathcal{F}'_0(c_1) = 0. \quad (1.6)$$

Mutatis mutandis pour $\partial \mathcal{F}_{sep} / \partial c_2$, en divisant respectivement par Φ et $(1 - \Phi)$ on trouve

$$\mathcal{F}'_0(c_1) = \frac{\mathcal{F}_0(c_1) - \mathcal{F}_0(c_2)}{c_1 - c_2} = \mathcal{F}'_0(c_2). \quad (1.7)$$

Pour trouver les compositions d'équilibre, il suffit de tracer la tangente commune aux deux zones convexe, ce qui est illustré figure 1.2 (a). On pourrait montrer que si ces points existent, ils sont bien stables (c'est-à-dire $\mathcal{F}''_0(c_1) > 0$ et $\mathcal{F}''_0(c_2) > 0$), ce qui est très intuitif en considérant la courbe. Ces points ne correspondent pas a priori à des minima de \mathcal{F}_0 , qui n'existent d'ailleurs pas nécessairement. On peut noter enfin que l'égalité des dérivées de l'énergie libre aux compositions d'équilibre est équivalente à l'égalité des potentiels chimiques $\mu \sim \delta \mathcal{F}_0 / \delta c$ de chaque phase, ce qui vient donc d'être démontré.

1.1.3 Décompositions spinodale et binodale

En résumé, dans le cas où l'énergie libre du système homogène \mathcal{F}_0 présente une partie non-convexe, il existe une région instable délimitée dans le diagramme de phase par la courbe binodale (figure 1.2). On peut construire cette courbe en traçant la tangente commune aux deux régions convexes de \mathcal{F}_0 . A l'intérieur de cette région, il existe des compositions qui sont instables vis-à-vis de n'importe quelle petite fluctuation, cette région est délimitée par les points tels que $\mathcal{F}''_0 = 0$. La courbe correspondante dans le diagramme de phase est la courbe spinodale. Dans cette région on parle de décomposition spinodale (SD), entre la spinodale et la binodale de nucléation croissance (NC) qui nécessite la formation de germes. Dans le diagramme de phase d'un système ternaire, la région instable forme un dôme (voir l'exemple de celui du système étudié, figure 2.3, page 37).

Il faut noter que la distinction entre décompositions spinodales et binodales caractérise le mécanisme initiateur de la séparation de phase. Ces mécanismes très différents provoquent des changements de compositions, et après un certain temps des domaines de compositions homo-

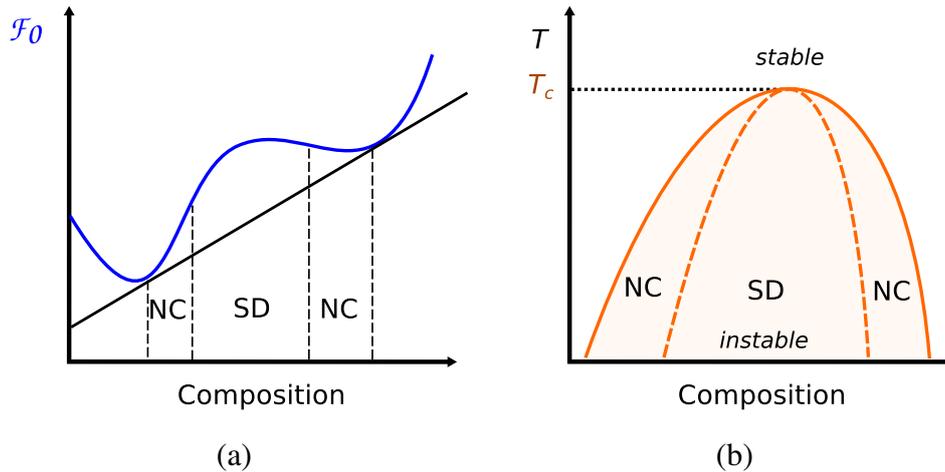


FIGURE 1.2 – (a) Délimitation des zones de séparation par nucléation croissance (NC), et par décomposition spinodale (SD) sur la courbe de l'énergie libre \mathcal{F}_0 en fonction de la composition. La frontière entre la région stable et la région instable est obtenue en cherchant la tangente commune à \mathcal{F}_0 en deux points. (b) L'ensemble des points de séparation entre la région stable et la région instable forment la courbe binodale sur le diagramme de phase (en trait plein), les points de séparation entre nucléation-croissance (NC) et décomposition spinodale (SD) forment la courbe spinodale (en trait pointillé). Ces derniers correspondent à l'annulation de la dérivée seconde de $\mathcal{F}_0(c)$.

gènes (c_1 et c_2 dans la terminologie utilisée) sont formés (voir figure 1.3). Leurs tailles évoluent, puisque le coût énergétique associé aux interfaces favorise cette croissance, on va voir comment dans la suite. Une fois les compositions d'équilibre atteintes, il est délicat de dire si ces domaines ont été formés par décomposition spinodale ou nucléation croissance. On verra que le mode de formation influe sur la géométrie des domaines, mais il n'y a pas de lien univoque évident entre cette dernière et l'un ou l'autre mécanisme de séparation de phase.

1.1.4 Expression de l'énergie libre du système

Jusqu'ici on a considéré uniquement l'énergie libre du système homogène \mathcal{F}_0 pour comprendre les situations où la séparation de phase est possible. On a mis de côté la contribution des variations de composition, en particulier des interfaces, qui est effectivement négligeable dans la limite thermodynamique d'un système complètement séparé. Afin d'étudier la dynamique de la séparation, il est nécessaire d'introduire ces contributions interfaciales qui sont le moteur de l'évolution. Je suis ici le formalisme de Cahn et Hilliard [Cahn and Hilliard, 1958] qui ont évalué la contribution énergétique d'une interface, puis ont considéré la décomposition spinodale [Cahn, 1965].

On considère un modèle où la composition est décrite par $\phi(\mathbf{r})$, telle que $\phi(\mathbf{r}) = \frac{c(\mathbf{r}) - c_2}{c_1 + c_2}$, de telle sorte que $\phi = -1$ pour la phase 1 et $\phi = +1$ pour la phase 2. L'énergie libre du système

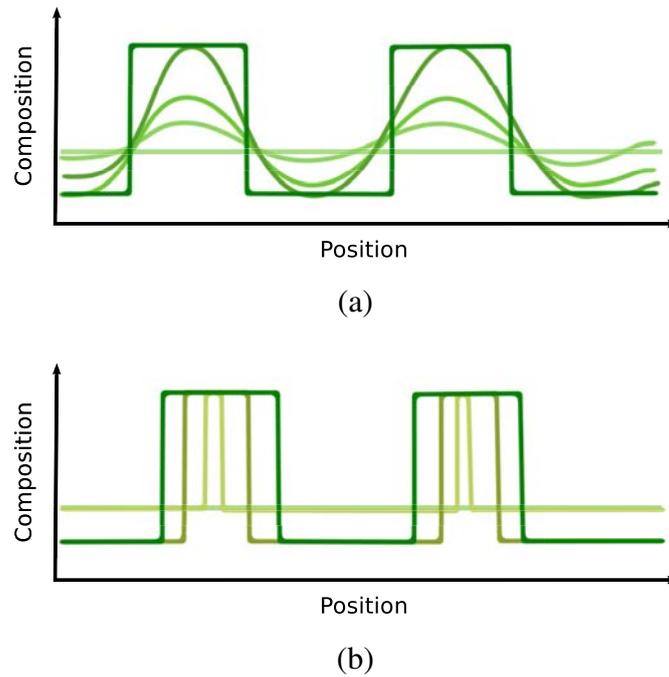


FIGURE 1.3 – Dynamique de la séparation de phase : (a) Décomposition spinodale, où toutes les fluctuations sont instables, et un mode va en particulier croître pour former les domaines. (b) Nucléation-croissance, où la formation de germes est nécessaire pour la croissance.

s'écrit maintenant sous la forme :

$$\mathcal{F}(\phi) = \int dV (f_0(\phi) + \kappa(\nabla\phi)^2). \quad (1.8)$$

Classiquement, f_0 prend la forme d'un développement analytique, vu comme un développement de Landau au voisinage du point critique, ou comme un potentiel d'interactions microscopiques phénoménologique¹ : $f_0(\phi) = a\phi^2 + b\phi^4$ par exemple. Dans cette expression, le signe de a indique s'il existe une zone instable (a est négatif sous la température critique). On peut noter qu'on a omis le terme linéaire en ϕ , qui ajouterait uniquement une constante à l'échelle du système, et le terme en ϕ^3 , qui permet de prendre en compte une asymétrie entre les deux compositions d'équilibre. Ces raffinements ne changent pas les grandes lignes de la phénoménologie de la séparation de phase, exprimées par la version la plus simple du modèle. Dans ce cas qui est souvent utilisé comme exemple [Cates, 2012], le potentiel $f_0(\phi)$ est symétrique, et les compositions des phases séparées correspondent aux minima de la fonction. De même, le terme $\kappa(\nabla\phi)^2$ apparaît dans un développement autour de la composition homogène [Cahn and Hilliard, 1958], et prend en compte les variations de composition.

1. [Cahn and Hilliard, 1958] évoquent par exemple une énergie libre calculée pour des solutions régulières, on peut remarquer que la forme générale de l'énergie libre est similaire : convexe sur les bords et concave au centre. La dépendance en température de la tension de surface est cependant conditionnée par le type de potentiel.

1.1.5 Équations de la dynamique : Modèle H

Une fois la forme de l'énergie libre connue, il faut écrire des équations du mouvement pour le champ ϕ . Dans notre cas, il s'agit d'un champ conservé (par opposition aux dynamiques de paramètre d'ordre non-conservé, comme les domaines magnétiques). L'équation de transport s'écrit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\phi, \quad (1.9)$$

le terme $\mathbf{v} \cdot \nabla \phi$ donne la contribution convective due aux mouvements fluides, et le terme de droite est dû au flux de diffusion $\mathbf{J}_\phi = -M\phi\nabla\mu$, avec μ le potentiel chimique tel que $\mu = \partial F / \partial \phi$ et M la mobilité pour l'interdiffusion des molécules, qui peut dépendre de la composition ϕ . Par ailleurs, on a les équations régissant le mouvement du fluide, l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho(\dot{\mathbf{v}} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) = \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p - \phi \nabla \mu, \quad (1.10)$$

et l'incompressibilité :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (1.11)$$

Dans ces équations, appelées modèle H dans la terminologie de Hohenberg et Halperin [Hohenberg and Halperin, 1977], p est la pression et apparaît de façon à assurer l'incompressibilité du fluide, η est la viscosité dynamique, et $\phi \nabla \mu$ est une force de volume due aux variations de composition. Cette force se déduit en considérant le mouvement d'un petit volume de fluide ΔV , qui se déplace sur une distance telle que la variation de potentiel chimique est $\delta \mu$. La variation d'énergie libre est $\Delta V \phi \delta \mu \approx \Delta V \phi \nabla \mu \cdot \mathbf{r}$, d'où on déduit l'expression de la force de volume.

Plus généralement, les équations de la dynamique dépendent de la physique du problème, tandis que l'expression de l'énergie libre sous la forme d'un développement est générique. Parmi les cas remarquables, toujours selon la terminologie de Hohenberg et Halperin, le modèle B désigne un système à paramètre d'ordre conservé (la composition dans notre cas), mais sans autre transport que diffusif. C'est par exemple le cas de liquides lorsque la convection est négligeable, ce qui concerne le système étudié ici dans certaines conditions. Le modèle A est celui ayant un paramètre d'ordre non-conservé. C'est la dynamique typique de spins pouvant se retourner, les cristaux liquides sont l'exemple classique en matière molle.

1.1.6 Tension de surface

Dans ce formalisme, la tension de surface (ou tension interfaciale) se calcule en considérant une interface plate entre les deux compositions homogènes (c'est-à-dire $\pm\phi$); on cherche la variation de ϕ qui minimise l'énergie libre additionnelle par rapport au système sans interface, sous la contrainte de composition globale constante. Cette énergie supplémentaire par unité de surface est la définition de la tension de surface γ . Dans l'exemple d'énergie libre f_0 , il s'agit de prendre en compte le terme en gradient $\nabla \phi$. On minimise $\mathcal{F} - \lambda \int \phi dV$, où λ est un multiplicateur

de Lagrange (figure 1.4) :

$$\frac{\delta}{\delta\phi} \left(\mathcal{F} - \lambda \int \phi dV \right) = 0 \quad (1.12)$$

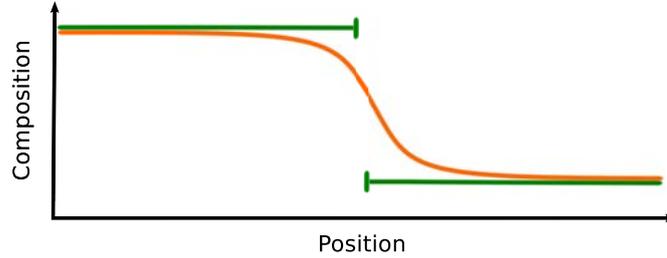


FIGURE 1.4 – La tension de surface est la contribution énergétique qui apparaît lorsqu’on compare un profil de composition qui exclut l’interface (en vert) entre deux compositions homogènes à l’équilibre, et la prise en compte de cette interface (orange). Le profil de l’interface minimise cette contribution additionnelle. Il dépend de l’expression de l’énergie libre, et en particulier du terme en gradient dans le cas de l’expression donnée par l’équation 1.8.

On peut identifier immédiatement λ au potentiel chimique : $\lambda = \partial\mathcal{F}/\partial\phi = \mu$. La résolution de cette minimisation donne le profil de composition $\phi(\zeta)$, avec ζ la coordonnée spatiale perpendiculaire à l’interface. On en déduit la tension de surface, en intégrant la différence entre la nouvelle énergie libre et celle calculée en ayant uniquement des régions homogènes :

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} d\zeta (f_0(\phi(\zeta)) + \kappa(\nabla\phi)^2 - f_0(\phi = \pm 1)) \quad (1.13)$$

avec $f_0(\pm 1)$ l’énergie libre des phases homogènes ($\phi(-\infty) = -1$ et $\phi(+\infty) = +1$: loin de l’interface on a bien les compositions d’équilibre). Ce calcul est effectué par Cahn et Hilliard [Cahn and Hilliard, 1958], où ils montrent que l’épaisseur de l’interface diverge à la température critique, et ils prédisent la variation de γ en fonction de la température (notamment $\gamma \sim (T_c - T)^{3/2}$ au voisinage de la température critique T_c).

1.1.7 Pression de Laplace

On a introduit plus haut une force de volume due aux variations de composition ; après une étape initiale, des domaines de compositions homogènes vont se former, et il est utile de considérer des interfaces d’épaisseur négligeables (par rapport à la taille des domaines) et d’introduire la pression de Laplace. Celle-ci se calcule classiquement ([Lifshitz and Landau, 1987] chap. 7) en considérant le travail (virtuel) δW du déplacement de l’interface sur une petite distance $\delta\zeta$ (ζ étant dans la direction orthogonale à la surface) :

$$\delta W = \int (p_2 - p_1) \delta\zeta dS + \int \gamma \delta S \quad (1.14)$$

avec p_1 et p_2 les pressions de chaque côté de l'interface, dS un élément infinitésimal de surface, γ la tension de surface, δS la variation locale de l'aire. Le terme de gauche est le travail des forces de pression, celui de droite des forces de tension de surface. On cherche la solution d'équilibre, c'est-à-dire $\delta W = 0$. On note R_1 et R_2 les deux principaux rayons de courbure en chaque point de l'interface, dl_1 et dl_2 les éléments de longueurs dans les directions principales (voir le schéma fig 1.5). Les accroissements des éléments de longueur sont alors $(\delta\zeta/R_1)dl_1$ et $(\delta\zeta/R_2)dl_2$. On obtient :

$$\delta S = dl_1 \left(1 + \frac{\delta\zeta}{R_1}\right) dl_2 \left(1 + \frac{\delta\zeta}{R_2}\right) - dl_1 dl_2 \quad (1.15)$$

$$\delta S \approx dl_1 dl_2 \left(1 + \frac{\delta\zeta}{R_1} + \frac{\delta\zeta}{R_2}\right) - dl_1 dl_2 = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \delta\zeta dS \quad (1.16)$$

En remplaçant dans l'équation 1.14, on a finalement

$$\int (p_2 - p_1) + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \delta\zeta dS = 0. \quad (1.17)$$

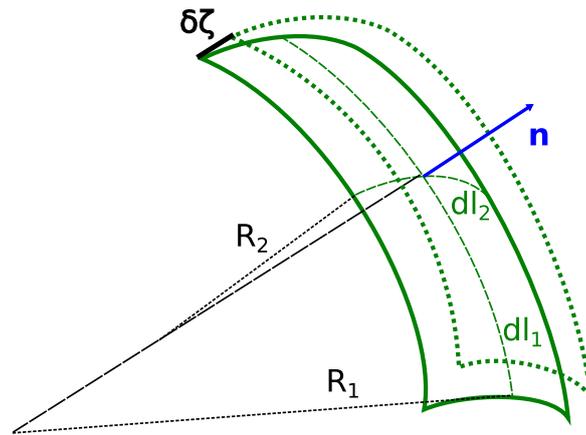


FIGURE 1.5 – Schéma d'un élément de surface dS (en trait plein vert), et cet élément de surface après un déplacement infinitésimal $\delta\zeta$ (en trait pointillé vert). R_1 et R_2 sont les courbures principales.

Ceci étant vrai pour toute portion de surface et tout $\delta\zeta$, on retrouve finalement l'expression de la variation de pression à travers l'interface :

$$\Delta p_{\text{Laplace}} = p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \quad (1.18)$$

Dans cette expression apparaît la courbure moyenne $H = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2)$, avec $\kappa_1 = 1/R_1$ et $\kappa_2 = 1/R_2$ les courbures principales.²

2. L'apparition de la courbure moyenne dans l'expression de la pression de Laplace est en fait immédiate si

1.2 Lois de croissance et loi d'échelle dynamique

1.2.1 Étape primitive et étape tardive (mûrissement)

On peut distinguer deux grandes étapes de la séparation de phase. Tout d'abord, une étape primitive ("early stage"), où des fluctuations apparaissent dans le système homogène, et vont s'amplifier. Comme évoqué précédemment, dans le cas de la décomposition spinodale toute fluctuation est instable. On peut toutefois montrer qu'il existe des modes plus rapides que d'autres. Ainsi certaines fréquences spatiales vont croître plus rapidement [Cahn, 1965]. Dans le cas de la nucléation-croissance, cette étape est caractérisée par la formation de germes au sein du système (voir aussi la figure 1.3).

Dans un deuxième temps, lors de l'étape tardive ("late stage"), les domaines ont atteint leur compositions d'équilibre, et les changements de composition sont localisés à des interfaces dont l'épaisseur est négligeable devant la taille des domaines. Comme mentionné plus haut, lors de cette étape tardive, la croissance qui suit la nucléation-croissance ou la décomposition spinodale est uniquement différenciée par la forme des domaines au début du régime. Dans ce qui suit, je présente les éléments de bases décrivant la croissance des domaines dans cette étape tardive, aussi appelée mûrissement.

1.2.2 Loi d'échelle dynamique et auto-similarité

Un des aspects les plus importants du développement théorique de la séparation de phase est la notion de loi d'échelle dynamique (dynamic scaling). Celle-ci postule que lors de la croissance des domaines, l'état du système à un instant donné peut être défini par une unique longueur $\ell(t)$ et un état de référence, qui dépend de la physique précise de la séparation (transport diffusif ou hydrodynamique, fraction volumique, etc.). Cette hypothèse implique en particulier pour la fonction de corrélation spatiale $C(\mathbf{r}, t)$ qu'il existe une fonction Ψ telle que :

$$C(\mathbf{r}, t) = \Psi\left(\frac{r}{\ell(t)}\right). \quad (1.20)$$

La loi d'échelle dynamique suppose de plus que la longueur caractéristique évolue selon une loi puissance du temps $\ell \sim t^\alpha$, dont l'exposant α dépend de la physique du problème.

Une écriture similaire pour le facteur de structure trouve une application immédiate dans l'observation de la séparation de phase en diffraction de lumière. Si l'existence de cette loi d'échelle

on sait qu'elle définit la variation de l'aire d'une surface en faisant varier le voisinage (donc le volume) (voir par exemple [Meyer et al., 2003]) :

$$2H\mathbf{n} = \lim_{\text{diam}(\mathcal{A}) \rightarrow 0} \frac{\nabla \mathcal{A}}{\mathcal{A}} \quad (1.19)$$

(\mathbf{n} est la normale au point considéré, et \mathcal{A} l'aire d'un voisinage de ce point). Cette expression permet également de bien comprendre qu'une interface de courbure moyenne nulle est celle qui minimise l'énergie de surface. Voir [Taylor, 1992a] pour une discussion de ces propriétés, également lorsque la tension de surface n'est pas isotrope.

n'a été démontrée que pour certains systèmes, ou sous des hypothèses de calculs (groupe de renormalisation par exemple), elle a été observée pour de très nombreux systèmes physiques.

Proposée initialement dans le cadre de simulations du modèle d'Ising [Marro et al., 1979, Binder and Stauffer, 1974], cette loi a pu être mise en évidence par des expériences de diffraction de lumière sur des solutions non miscibles près du point critique [Chou and Goldberg, 1979, Wong and Knobler, 1981, Guenoun et al., 1987]. Le type de système étudié a été étendu aux polymères, dont la dynamique plus lente a permis de compléter ces observations [Wiltzius et al., 1988, Bates and Wiltzius, 1989]. Ces expériences et simulations (voir [Bray, 1994] pour plus de références) ont montré que lors de la croissance, il existe bien une seule longueur ℓ définissant le système.

Cette hypothèse très forte sur la dynamique est très précieuse, puisque qu'elle permet de faire des prédictions précises sur la géométrie du système à n'importe quel instant. On peut de plus trouver la loi de croissance $\ell(t) \sim t^\alpha$ par des arguments d'échelle. Il est remarquable que ce concept soit commun à des systèmes aussi divers, et le fait de pouvoir ou non mettre en évidence une telle longueur dynamique est une information cruciale concernant l'évolution d'un système.

1.2.3 Croissance par diffusion moléculaire : $\ell(t) \sim t^{1/3}$

Comme on l'a vu plus haut en calculant la pression de Laplace, le coût énergétique des interfaces est contrôlé par la courbure moyenne : minimal lorsque la courbure est nulle, il augmente avec celle-ci. Cet effet est reflété par l'augmentation de la pression de Laplace en traversant l'interface. Pour cette raison les interfaces fortement courbées (au sens de la courbure moyenne) vont évaporer des molécules qui iront se condenser sur les interfaces moins courbées où elles seront dans un état d'énergie plus faible. Dans le cas géométriquement simple d'une assemblée de gouttes sphériques, cela veut dire que les gouttes les plus petites sont les plus instables et vont alimenter les autres, ce qui fait globalement augmenter la taille caractéristique des gouttes.

En repartant de la pression de Laplace, discutée plus haut, on peut proposer un argument d'échelle pour la croissance (inspiré de [Huse, 1986]). On considère le potentiel chimique à l'interface μ (plus précisément la contribution au potentiel chimique due à la courbure de l'interface). Il est donné par la variation de l'énergie libre associée à une petite variation de concentration ; ici ce serait le changement de l'interface dû au transport d'une molécule à travers celle-ci. Dans ce cas, la variation d'énergie libre est simplement le travail $\delta\mathcal{F} = \delta W = \gamma H \delta V$ (H est la courbure moyenne, δV la variation de volume correspondante). On a donc :

$$\mu = \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial n} \sim H\gamma \frac{\delta V}{\delta n}, \quad (1.21)$$

n est le nombre de molécules, on identifie $\delta V/\delta n$ à un volume moléculaire Ω , et on suppose que la courbure moyenne est de l'ordre de $1/\ell$.

Par ailleurs, les variations du potentiel chimique μ sont du même ordre dans le système

(puisqu'elle sont dues aux contributions de l'interface) et on suppose qu'elles s'étendent sur des longueurs de l'ordre de $\ell(t)$, $|\nabla\mu| \sim \gamma\Omega/\ell^2$. En effet, la variation du potentiel chimique induit des gradients de concentration autour de l'interface sur une distance qui s'obtient en résolvant l'équation de diffusion. On retrouve bien une variation sur un ordre de grandeur ℓ . Ce calcul est exact dans le cas de gouttes sphériques diluées, mais le résultat est plus délicat à justifier dans un cas plus concentré.

Pour connaître la croissance des domaines on écrit le flux de diffusion :

$$|J| = Mc|\nabla\mu| \sim \frac{Mc\gamma\Omega}{\ell^2}. \quad (1.22)$$

La conservation de la masse implique que $c(d\ell/dt) \sim J$ et avec $M = D/kT$ (D le coefficient de diffusion, T la température et k la constante de Boltzmann) :

$$\frac{d\ell(t)}{dt} \sim \frac{D\gamma}{kT\Delta c\ell(t)^2}, \quad (1.23)$$

en intégrant, on obtient finalement :

$$\ell(t) \sim \left(\frac{\gamma D \Omega}{kT} t \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.24)$$

Cette loi d'évolution en $t^{1/3}$ a été démontrée dans le cas de gouttes sphériques, avec une fraction volumique faible de la phase formant les gouttes, notamment par Lifshitz et Slyozov. Ces derniers ont calculé dans ce cas la distribution de tailles de gouttes, montré qu'elle était auto-similaire et suivait donc l'hypothèse de la loi d'échelle dynamique [Lifshitz and Slyozov, 1961]. On désigne cette croissance sous le terme de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW), le troisième protagoniste ayant également travaillé sur le sujet [Wagner, 1961]. On pourra trouver une écriture plus rigoureuse de la loi de croissance (aussi appelée mûrissement d'Ostwald, "Ostwald ripening") dans [Bray, 1994], [Cates, 2012], ou [Balluffi et al., 2005] (chap. 15). La démonstration est toujours dans une approche de champ moyen, mais en écrivant explicitement le niveau de sur-saturation du système par rapport à l'équilibre. Celui-ci baisse progressivement à mesure que la taille des gouttes augmente. Dans des géométries bicontinues la loi de croissance a été observée numériquement et expérimentalement (de nombreux exemples sont donnés plus loin), même s'il n'existe pas, à ma connaissance, d'écriture analytique plus rigoureuse que la loi d'échelle donnée ici.

1.2.4 Croissance hydrodynamique visqueuse : $\ell(t) \sim t$

Le deuxième régime est celui d'une croissance purement hydrodynamique. La courbure moyenne des interfaces induit des variations de pression qui vont induire des écoulements. Ce mécanisme est pertinent si la géométrie initiale n'est pas une assemblée de sphères où chaque domaine a la même courbure sur toute son interface. On considère ici le cas où le nombre de

Reynolds $\rho v_\ell \ell / \eta$ est très petit (ρ est la masse volumique, v_ℓ est la vitesse d'écoulement, η est la viscosité), et donc le terme inertiel de l'équation de Navier-Stokes (équation 1.10) est négligeable. Un simple équilibre de forces entre le terme visqueux et la pression de Laplace implique :

$$\eta \frac{v_\ell}{\ell(t)^2} \sim \frac{P_{\text{Laplace}}}{\ell} \sim \frac{\gamma}{\ell(t)^2}. \quad (1.25)$$

Toujours sous l'hypothèse de la loi d'échelle dynamique, il n'existe qu'une seule longueur pertinente dans le système. La vitesse d'écoulement s'écrit donc $v_\ell \sim d\ell/dt$. On a alors immédiatement :

$$\ell(t) \sim \frac{\gamma}{\eta} t. \quad (1.26)$$

Cet argument a été proposé initialement par Siggia [Siggia, 1979]. Siggia souligne de plus que la détermination du préfacteur est loin d'être triviale. La géométrie évoquée dans son article est celle de tubes de liquides, et s'il propose une analogie avec un écoulement de Poiseuille, c'est aussitôt pour ajouter que c'est certainement très réducteur vis-à-vis de la géométrie réelle. On trouve 0.1 en supposant un écoulement de Poiseuille dans la géométrie simplifiée, contre 0.01 expérimentalement d'après Siggia. Kendon et al., dans une étude numérique détaillée, rapportent un préfacteur de 0.07 pour un système symétrique [Kendon, 2001]. Le préfacteur dépend évidemment du choix de ℓ qui est dans ce cas l'inverse du premier moment du facteur de structure.

Dans le cas des bicontinus visqueux, qui avaient inspiré Siggia, le mécanisme de croissance est dû à des événements de pincements au sein du bicontinu, qui permettent des réarrangements du fluide. Ces événements ont été observés en microscopie confocale par Aarts *et al.* [Aarts et al., 2005]. La suite de la thèse étudiera en particulier ce régime de croissance, et le chapitre 5 reprendra plus en détails les mécanismes de cette croissance visqueuse pour les bicontinus.

1.2.5 Croissance par coalescence de gouttes

Il est remarquable de constater qu'on obtient une loi de croissance linéaire en temps pour un mode de croissance très différent, dans le cas de gouttes très concentrées. Ce phénomène, dit "coalescence induite par coalescence" (coalescence induced coalescence), se produit lorsque la coalescence de deux gouttes s'accompagne de mouvements de fluides qui provoquent une nouvelle coalescence de gouttes voisines [Tanaka, 1994, Beysens et al., 1994, Nikolayev et al., 1996, Wagner and Cates, 2001]. Notons que dans son article qui introduit le concept, Tanaka évoque plutôt un couplage avec le champ de concentration.

Un autre type de croissance par coalescence existe, dû à la diffusion des gouttes, évoqué par Siggia [Siggia, 1979], et proposé dans un cadre plus large que celui des liquides par Binder et Stauffer [Binder and Stauffer, 1974]. On peut écrire également sa dynamique par une loi d'échelle [Cates, 2012]. On considère une fraction volumique Φ des gouttes de rayon moyen R . La distance entre gouttes L est de l'ordre de $R\Phi^{1/3}$ à petite fraction volumique, ou plus généralement est en $L \sim Rf(\Phi)$. Le temps pour parcourir cette distance, et donc entre deux collisions de gouttes est

d'ordre L^2/D avec D le coefficient de diffusion de la goutte : $D \approx k_B T / \eta R$ (équation de Stokes-Einstein). Lors d'une collision de deux gouttes de rayons R , elles forment une nouvelle goutte de rayon $2^{1/3}R$, on écrit l'accroissement :

$$\frac{\Delta R}{\Delta t} \sim \frac{k_B T}{\eta R(t)^2}. \quad (1.27)$$

En passant à la limite continue et en intégrant, on obtient :

$$R(t) \sim \left(\frac{k_B T t}{\eta} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.28)$$

On retrouve un exposant $1/3$ comme pour la croissance par diffusion des molécules.

La question de la croissance par coalescence intéresse de nombreux systèmes, et au-delà de la présentation assez succincte faite ici, il existe une certaine diversité d'observations, à la fois sur le mécanisme en lui-même (vision de Tanaka par exemple), mais aussi sur l'exposant résultant. Certains proposent que l'exposant dépende de la fraction volumique [McGuire et al., 1995, Martula et al., 2000, Martula et al., 2003, Demyanchuk et al., 2006].

1.2.6 Autres régimes de croissance

On pourrait détailler ensuite d'autres cas qui concernent encore les liquides. Plutôt que d'équilibrer la pression de Laplace avec le terme de viscosité, on peut l'équilibrer avec le terme inertiel, si on est à haut Reynolds. Ceci donne une croissance en $\ell(t) \sim t^{2/3}$ [Furukawa, 1985, Kendon et al., 1999].

Il faut aussi mentionner que de nombreux travaux se sont intéressés à des effets induits par un champ externe tel qu'un cisaillement [Corberi et al., 1998, Gonnella and Lamura, 2007, Stratford et al., 2007, Derks et al., 2008], des écoulements turbulents [Berti et al., 2005, Perlekar et al., 2014], la gravité qui vient généralement arrêter la croissance [Chan and Goldburg, 1987, Puri et al., 1992, To and Chan, 1992, Cau and Lacelle, 1993, Lacasta et al., 1993, Hopkinson and Myatt, 2002, Sato and Sumita, 2007], ou une rampe de température [Cates et al., 2003]. Les effets de surface ou d'un confinement sont aussi étudiés car ils sont pertinents pour de nombreuses applications (couches minces, etc) [Jones et al., 1991, Wang and Composto, 2000, Puri and Binder, 2001, Puri and Binder, 2002].

Enfin, l'introduction d'un troisième composé, avec les tensio-actifs, fait exploser le champ bibliographique, et toutes les perspectives associées. Le cours de Cates donne des éléments d'introduction [Cates, 2012].

1.2.7 Transition entre régimes

Les différents régimes présentés précédemment peuvent s'appliquer au même système à différents moments de la croissance. Dans les premiers temps la diffusion de molécules est le phénomène le plus rapide, c'est d'ailleurs le moteur de l'étape initiale de formation des domaines. Mais rapidement des effets hydrodynamiques peuvent prendre le pas. La transition entre ces différents régimes est loin d'être franche. Que ce soit dans les expériences ou les simulations, il est souvent délicat d'observer deux régimes distincts. Des exposants intermédiaires entre $1/3$ (mécanismes diffusifs) et 1 (croissance hydrodynamique visqueuse) sont ainsi souvent interprétés comme des transitions larges.

Parmi les premières observations, Wong et Knobler rapportent avoir observé une transition entre $\ell \sim t^{1/3}$ et $\ell \sim t$ en diffraction de lumière [Wong and Knobler, 1981]. González-Segredo *et al.* ont simulé un système qui exhibe ce type de transition [González-Segredo *et al.*, 2003]. Une expérience en micro-gravité a pu suivre la séparation de phase sur cinq décades en temps, et mettre en évidence cette longue transition [Bailey *et al.*, 2007]. De même, Kendon *et al.* ont étudié numériquement la transition entre régimes hydrodynamiques visqueux et inertiel, montrant une très large transition sur plusieurs ordres de grandeur [Kendon, 2001].

On peut chercher à estimer quand survient cette transition en comparant les vitesses de croissance par diffusion

$$\frac{d\ell_{\text{Diff}}}{dt} \sim \frac{\gamma D \Omega}{\ell_{\text{Diff}}^2 k_B T}, \quad (1.29)$$

et par mouvement visqueux :

$$\frac{d\ell_{\text{visq}}}{dt} \sim \frac{\gamma}{\eta}. \quad (1.30)$$

On en déduit que la transition survient autour de la longueur $\ell_{\text{transition}}$ telle que :

$$\ell_{\text{transition}} \sim \sqrt{\frac{\eta D \Omega}{k_B T}}. \quad (1.31)$$

1.3 Morphologie de la séparation de phase

1.3.1 Influence de la condition initiale

En fonction de la forme des domaines et de la fraction volumique, les modes de transport seront différemment favorisés, et la croissance peut être fortement impactée. En particulier, la croissance hydrodynamique visqueuse ne peut avoir lieu que pour des bicontinus (on met de côté le cas de la coalescence induite par coalescence) ; la présence de bicontinu n'étant elle-même pas une fonction triviale de la fraction volumique. En effet, les processus à l'œuvre lors de l'étape primitive de la séparation de phase offrent toute une palette de possibilités.

Si on considère le cas de la décomposition spinodale (SD), des fluctuations vont croître dans le système, et il est tentant d'associer ce type de séparation de phase à des structures intercon-

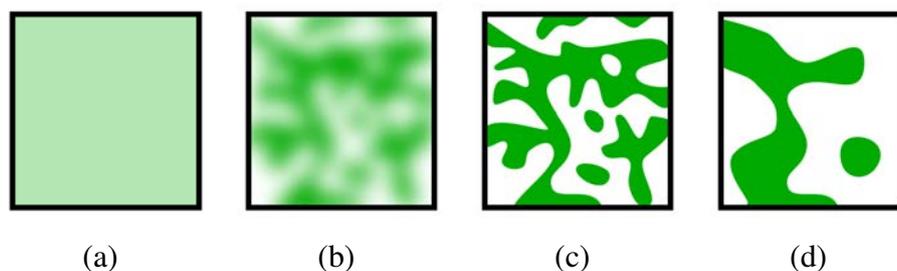


FIGURE 1.6 – Schéma d'une séparation de phase dans le cas d'une décomposition spinodale. Étape primitive (a,b,c), puis mûrissement, lorsque les compositions des domaines atteignent les valeurs d'équilibre (c, d). Le niveau d'intensité de vert indique la composition. Sans être systématique, la décomposition spinodale est souvent associée à des structures bicontinues.

nectées, voir figure 1.6. Pour autant, il existe en fait toute une gamme de composition pouvant donner lieu à une décomposition spinodale menant à des domaines isolés. Le critère étant plutôt un critère de percolation, dont le seuil dépend de la dynamique de la séparation de phase. Hayward, Heermann et Binder montrent par exemple que ce seuil est plus faible qu'un seuil de percolation géométrique obtenu uniquement à partir de la fraction volumique, et qu'il est atteint après un transitoire [Hayward et al., 1987]. De manière générale, en trois dimensions on associe empiriquement les structures bicontinues à des fractions volumiques entre 25% et 75%.

Dans le cas de la nucléation-croissance (NC), on conçoit plus facilement que la formation des domaines soit associée à un certain type de structure. En effet les germes isolés vont vite former des gouttes sphériques, voir la figure 1.6. Mais là encore des contraintes géométriques sont à prendre en compte, et au-dessus d'un seuil de percolation ad hoc il se peut que les domaines se touchent et forment un ensemble ramifié.

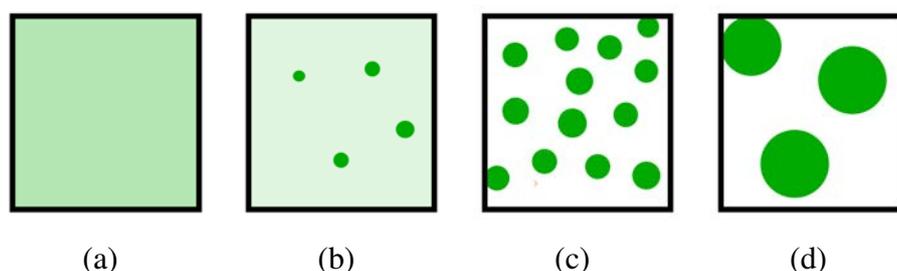


FIGURE 1.7 – Schéma d'une séparation de phase dans le cas de la nucléation croissance. Étape primitive (a,b) avec la formation de germes, puis lorsque la composition des domaines atteignent les compositions d'équilibre (c, d). Le niveau d'intensité de vert indique la composition. La nucléation-croissance est associée à des assemblées de gouttes sphériques, toutefois cette morphologie peut évoluer au cours du temps (en cas de coalescence par exemple).

En résumé, si les premiers instants de la séparation sont cruciaux pour la suite, notamment si les domaines formés sont séparés (gouttes) ou connectés (bicontinu), il est délicat d'associer

de manière univoque la décomposition spinodale ou la nucléation croissance à une morphologie observée une fois que les phases ont atteint les compositions d'équilibre.

Dans la suite on considérera la géométrie des domaines lors du mûrissement, une fois que les compositions sont homogènes et les interfaces nettes.

1.3.2 Observations et considérations vues de l'espace direct

De nombreux travaux, cités précédemment, ont étudié la séparation de phase dans l'espace de Fourier, confirmant les hypothèses de croissance et les lois d'échelles dynamiques. La plupart de ces résultats s'échelonnent entre les années 70 et les années 80. Les seules mesures dans l'espace direct étant plutôt des observations *post mortem* en microscopie optique ou électronique. A partir des années 90, de nouvelles techniques d'observation vont permettre d'observer la séparation de phase dans l'espace direct et en trois dimensions. La microscopie confocale des polymères et des colloïdes a pu faire le lien entre les observations en diffraction et la microstructure, en particulier pour les états bicontinus. White et Wiltzius ont observé la croissance de gouttes [White and Wiltzius, 1995]. Jinnai, Hashimoto et collaborateurs ont systématiquement étudié la séparation de phase de polymères, comparant des simulations 3D à des mesures de diffraction [Koga et al., 1999] tandis qu'ils développaient l'observation en microscopie confocale [Jinnai et al., 1995, Jinnai et al., 1997] (figure 1.8 (a)).

Voir la référence

(a)

(b)

(c)

FIGURE 1.8 – Visualisations en microscopie confocale de différents systèmes. (a) Mélange poly(styrene-*ran*-butadiène) – polybutadiène (SBR/PB), image $160 \times 160 \times 40 \mu\text{m}^3$, [Jinnai et al., 1995]. (b) Mélange polymère (polystyrène) – colloïdes (billes de poly(méthylméthacrylate), image $1400 \times 1400 \mu\text{m}^2$, inserts montrant un pincement $109 \times 109 \mu\text{m}^2$ [Aarts et al., 2005]. (c) Mélange polystyrène (PS) – styrene-*ran*-acrylonitrile copolymère (SAN). Image du haut, fraction massique 50/50, $500 \times 500 \times 140 \mu\text{m}^3$. Image du bas, présentant de la fragmentation, fraction massique 35/65, $260 \times 260 \times 65 \mu\text{m}^3$ [Lopez-Barron and Macosko, 2009].

Des observations *in situ* ont pu confirmer le mécanisme d'évolution par pincements successifs [Aarts et al., 2005] (figure 1.8 (b)). Ces observations permettent de tester et confirmer l'hypothèse de la loi d'échelle dynamique en observant non pas un facteur de structure mais

les distributions de courbures locales [Jinnai et al., 1999, Jinnai et al., 2000]. Ces expériences concernent le régime hydrodynamique visqueux.

La question de la morphologie de la croissance de domaines a sans doute également gagné en intérêt avec le développement de simulations numériques capable de reproduire ces phénomènes. Diverses approches, intégrant les équations différentielles du modèle H, ou bien à l'aide de dynamique moléculaire, ont pu montrer en 2D puis en 3D la forme de ces domaines [Sofonea and Mecke, 1999, Novik and Coveney, 2000]. L'importance des effets hydrodynamiques a pu être mise en évidence, notamment les différences de morphologies entre les différents régimes (diffusif, visqueux, inertiel). Ces travaux ont également suscité des interrogations sur la robustesse de la loi d'échelle dynamique [Wagner and Yeomans, 1998]. Récemment, des simulations en dynamique moléculaire ont confirmé les lois de croissance [Ahmad et al., 2010, Ahmad et al., 2012], et exploré le lien entre morphologie et croissance [Roy and Das, 2013].

En parallèle de ces travaux qui se veulent d'une portée générale, des travaux tournés vers la description de systèmes de polymères fournissent une riche littérature, bien que parfois difficilement transposable. Ainsi Song et Torkelson avaient caractérisé la croissance de domaines afin de produire des membranes microporeuses, mettant en évidence la transition entre régime diffusif et visqueux [Song and Torkelson, 1995]. Un effet remarquable observé par Takeno *et al.* est la transition entre une croissance d'un domaine percolant et celle de gouttes séparées [Takeno et al., 1999]. Cette transition percolation-gouttes ("percolation to droplet transition") a inspiré de nombreux travaux. Par exemple, les simulations d'Aksimientiev *et al.* [Aksimientiev et al., 2000a, Aksimientiev et al., 2000b], montrent une transition de percolation autour de la fraction volumique $\Phi \approx 30\%$ entre un état bicontinu et un état de gouttes isolées, en étudiant la caractéristique d'Euler pour déterminer la topologie. L'état initialement bicontinu se fragmente, ce d'autant plus vite que la fraction volumique est faible (proche du seuil de percolation). Toujours cherchant à étudier cette transition de bicontinu à séparé en gouttes, Demyanchuk *et al.* ont observé expérimentalement la séparation d'un mélange de polymères, couplant de la diffraction de lumière et une observation 2D [Demyanchuk et al., 2004]. Ils montrent ainsi un ralentissement de la croissance en raison de la fragmentation, ce qui est comparable aux résultats présentés dans la troisième partie, bien que le mode d'observation ne permette pas d'affirmer qu'il s'agit exactement du même phénomène. Concernant toujours la morphologie de systèmes relativement spécifiques, Loren *et al.* ont étudié la morphologie interconnectée ou non du système gélatine/maltodextrine, avec différents régimes de croissances : diffusif, hydrodynamique ou par coalescence pour les gouttes [Lorén et al., 2001].

D'autres observations récentes sur des systèmes de différentes fractions volumiques ont confirmé l'intérêt de ce genre d'étude dans l'espace direct [Lopez-Barron and Macosko, 2009] (figure 1.8 (c)). Lopez-Barron et Makosko vont jusqu'à proposer un nouveau mécanisme de croissance à partir de leurs observations, qui expliquerait l'arrêt de la loi d'échelle dynamique [López-Barrón and Macosko, 2010]. Si l'explication reste très discutable, il reste que la portée des hypothèses concernant la croissance auto-similaire, la nature des exposants, et les causes du

ralentissement ou de l'arrêt de la croissance sont encore sujets de discussions. Pour étudier ces questions, accéder à la géométrie dans l'espace direct, que ce soit pour mesurer des courbures ou examiner la topologie (connectivité, fragmentation), est un avantage certain.

1.3.3 Asymétrie dynamique : viscosité, viscoélasticité, systèmes vitreux

L'observation de systèmes de plus en plus divers, en particulier pour les mélanges de polymères, et la richesse des phénoménologies, a suscité le prolongement des théories de la séparation de phase dans les liquides. Tanaka a ainsi développé le concept d'asymétrie dynamique ("dynamic asymmetry") pour étudier la séparation de phase de certains polymères dont une phase est viscoélastique [Tanaka, 2000] (figure 1.9 (a)). De nombreuses références sont citées dans la revue de Tanaka. L'idée étant que s'il existe un contraste fort entre les propriétés de transport des deux phases, la croissance sera impactée. Les effets viscoélastiques sont probablement ceux qui causent le plus d'effets (inversion de phase, évolution spectaculaire de la vitesse de croissance...), mais une asymétrie de diffusion ou de viscosité est également évoquée dans le formalisme de Tanaka.

Voir la ref

(a)

(b)

(c)

FIGURE 1.9 – Exemples de séparation de phase avec une asymétrie dynamique : (a) séparation de phase viscoélastique (polystyrene/diethyl-malonate) [Tanaka, 2000]; (b) gel de colloïdes : particules de poly(méthylméthacrylate) (barre d'échelle 25 μm et 5 μm dans l'insert) [Zhang et al., 2013]; (c) simulation de système formant un gel avec une dynamique vitreuse [Testard et al., 2014].

Moins spectaculaire que les effets viscoélastiques, un pur contraste de viscosité a été un peu moins étudié, car difficile à isoler des effets viscoélastiques dans les systèmes de polymères. Onuki évoque cependant la question [Onuki, 1994], il discute de la viscosité effective et de la morphologie, mais les conclusions sur celle-ci ne sont pas entièrement convaincantes. Il propose une explication de l'observation empirique pour avoir un système bicontinu $\eta_1/\eta_2 \sim \Phi_1/\Phi_2$, où

η_i est la viscosité de la phase i et Φ_i sa fraction volumique [Jordhamo et al., 1986, Miles and Zurek, 1988]. Cette relation implique que dans le cas d'un contraste de viscosité élevé, la phase la moins visqueuse sera percolante même à des fractions volumiques très faibles. Il semblerait que cette condition s'applique plutôt à des systèmes cisailés. Nous verrons d'ailleurs que ce critère de stabilité des bicontinus est en contradiction avec nos observations (la phase la moins visqueuse est plus prompte à se fragmenter). Les simulations (2D) de Luo, Gronski et Friedrich [Luo et al., 2004] vont dans ce sens : sans cisaillement imposé la phase qui reste percolante est la plus visqueuse. Il faut noter que dans ces observations expérimentales et numériques la séparation entre les contributions hydrodynamiques et diffusives n'est pas clairement établie.

Dans cette thèse on a surtout considéré les effets hydrodynamiques, puisque les échelles de temps et d'espace des expériences de tomographie ne permettaient pas d'observer de transport diffusif. On peut toutefois mentionner des études qui mettent en évidence des effets sur la morphologie de l'asymétrie de transport pour ce type de croissance. Novik et Coveney ont suivi la croissance de domaines en trois dimensions [Novik and Coveney, 2000] avec un modèle qui peut reproduire les interactions hydrodynamiques. Cependant ils se restreignent pour des raisons pratiques à une croissance dominée par le transport diffusif, où la taille des domaines augmente comme la racine cubique du temps ($\ell(t) \sim t^{1/3}$). Plus explicite en ce qui concerne les effets sur la morphologie, mais un peu plus éloigné d'un seul contraste de viscosité, on peut mentionner les travaux de Sappelt et Jäckle, [Sappelt and Jäckle, 1997, Sappelt and Jäckle, 1998], où l'une des deux phase est sous sa transition vitreuse, dans un cas où seul le transport diffusif est autorisé (modèle B). Ces simulations 2D montrent que lorsque la phase vitreuse est percolante, les gouttes de l'autre phase coalescent grâce au couplage avec les gradients de concentration de façon similaire à ce que propose Tanaka [Tanaka, 1994].

De manière générale, l'effet de l'asymétrie lorsque les temps de relaxation des deux phases sont très différents suscite actuellement un intérêt important, à la fois d'un point de vue théorique en lien avec la relaxation de système vitreux, mais également de par les nombreux systèmes qui exhibent ce genre de dynamiques, mélanges de polymères ou gels. Ce dernier cas est extrême dans le sens où on observe un arrêt (ou une dynamique vitreuse) lorsqu'une des phases forme le gel. Il existe ainsi des expériences récentes sur des polymères avec des effets visco-élastiques [Koizumi, 2011, Shi et al., 2014]. D'autres rapportent le ralentissement ou l'arrêt de la dynamique pour les gels [Royall et al., 2008, Zhang et al., 2013] (figure 1.9 (b)). Enfin des simulations complètent l'approche expérimentale [Baumer and Demkowicz, 2013], mettant en évidence des dynamiques vitreuses avec des réarrangements locaux dans des gels [Testard et al., 2014] (figure 1.9 (c)).

1.3.4 Séparation de phase secondaire

Un aspect dynamique qui a un impact flagrant sur la morphologie est celui de l'effet d'une vitesse de trempe finie, qui provoque un phénomène de séparation de phase secondaire. Le principe,

illustré figure 1.10, est le suivant : en partant d'une haute température dans la région stable, on fait une première trempe dans la région instable, et des domaines vont croître avec les compositions d'équilibres de cette température. Suite à une nouvelle trempe à une température inférieure, en fonction de la forme du dôme de démixtion, les compositions d'équilibre vont changer. Une nouvelle séparation de phase a lieu au sein des domaines, et des "sous-domaines" sont formés. Plus généralement on observe ce type de structures hiérarchiques lorsque la trempe du système n'est pas assez rapide par rapport à la séparation de phase. On peut trouver un bel exemple dans l'article de Han *et al.*, lors de la trempe d'un verre métallique, la position dans l'échantillon donne des vitesses de trempe différentes, et des structures variées avec en particulier de la séparation secondaire [Han et al., 2011] (figure 1.10 (c)).

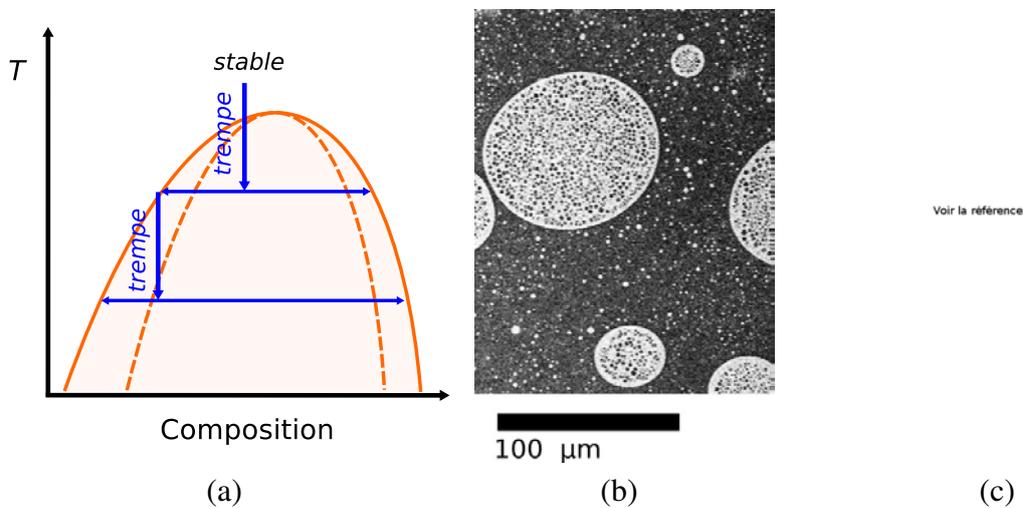


FIGURE 1.10 – (a) Schématisation du traitement thermique menant à une séparation de phase secondaire : après une première trempe où des domaines sont formés et croissent, une seconde trempe rend instables les compositions des domaines, causant une séparation au sein de ces domaines. (b) Image prise au microscope électronique à balayage (MEB) d'une composition de verre utilisée dans la thèse ; après un traitement thermique qui forme des domaines à des tailles de l'ordre de la centaine de microns, des domaines micrométriques se forment lors de la trempe à la sortie du four. La phase riche en baryum apparaît plus claire. (c) Image MEB d'un verre métallique ($\text{Gd}_{27.5}\text{Hf}_{27.5}\text{Co}_{25}\text{Al}_{20}$) après une trempe, la vitesse de trempe dépend de la position dans l'échantillon, ce qui change la morphologie finale. La partie ayant été trempée le moins vite (bas de l'image), présente de la séparation de phase secondaire.

Des morphologies similaires apparaissent aussi quand les domaines croissent alors qu'ils n'ont pas encore atteint les compositions d'équilibre. Cette "double séparation de phase" (double phase separation) a été proposée par Tanaka et Araki [Tanaka and Araki, 1998].

1.3.5 Retour sur la physique statistique

D'un point de vue plus théorique, des simulations et prédictions concernant la géométrie des domaines (distribution de taille, de périmètres...) lors de la séparation de phase en 2D ont

également alimenté l'intérêt pour des observations dans l'espace direct [Sicilia et al., 2007, Sicilia et al., 2008, Sicilia et al., 2009]. Si ces travaux considèrent des équations de la dynamique plus simples que celles régissant deux fluides non miscibles, ils apportent des ingrédients conceptuels qui se transposent plus largement. La manière d'analyser les distributions de tailles ou de formes des domaines à partir de la loi d'échelle dynamique est ainsi fructueuse, comme on le verra dans les chapitres 5 et suivants.

D'autres études théoriques pointent vers la condition initiale : comment celle-ci influence-t-elle le reste de la dynamique ? Biroli *et al.* ont par exemple examiné l'effet de la vitesse de trempe sur un modèle d'Ising [Biroli et al., 2010], Blanchard *et al.* évaluent le destin d'un système en fonction de ses premiers instants [Blanchard et al., 2014]. Le lien avec la percolation, qu'on avait déjà évoqué un peu plus haut pour discuter des premiers instants de la séparation de phase entre décomposition spinodale et nucléation-croissance, est particulièrement crucial. Dans le modèle d'Ising comme dans les liquides, comprendre comment le système remplit l'espace va déterminer son évolution.

Conclusion

Après avoir présenté les éléments de théorie de la séparation de phase, on a revu la littérature en ce qui concerne plus particulièrement le mûrissement de domaines dans les liquides. Les outils théoriques permettent de rendre compte de la croissance. En particulier, dans de nombreux cas, on observe un régime de loi d'échelle dynamique, où la géométrie est conservée lorsqu'on la renormalise par une longueur caractéristique ℓ . Cette longueur croît selon une loi puissance du temps $\ell \sim t^\alpha$, qui dépend de la physique du mûrissement. Les développements théoriques et expérimentaux récents pointent vers deux directions : d'abord une meilleure caractérisation en trois dimensions de la géométrie, qui est parfois complexe avec des structures interconnectées, et d'autre part vers l'étude de systèmes asymétriques en ce qui concerne les propriétés de transport, typiquement avec un contraste important des coefficients de diffusion ou des viscosités entre les deux phases.

Chapitre 2

Un verre modèle

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | La séparation de phase dans les verres | 31 |
| 2.1.1 | Origine microscopique | 32 |
| 2.1.2 | Propriétés des verre de silicates : diffusion, viscosité, transition vitreuse | 34 |
| 2.2 | Le système étudié : un borosilicate de baryum | 35 |
| 2.2.1 | Choix du système | 35 |
| 2.2.2 | Synthèse du verre | 36 |
| 2.2.3 | Diagramme de phase | 37 |
| 2.3 | Caractérisation du système | 39 |
| 2.3.1 | Températures de transition vitreuse | 39 |
| 2.3.2 | Viscosité | 40 |
| 2.3.3 | Tension interfaciale | 43 |
| 2.4 | Morphologies initiales et croissance diffusive | 44 |
| 2.4.1 | État initial du verre | 45 |
| 2.4.2 | Diffusion – Croissance LSW | 47 |
| | Conclusion | 49 |

On a vu dans les pages qui précèdent des éléments de la théorie de la séparation de phase, en particulier pour le cas des liquides, c'est-à-dire avec un paramètre d'ordre (la composition) qui évolue selon deux modes de transport possible, diffusion et écoulements hydrodynamiques. Je présente dans ce qui suit certains aspects plus spécifiques à la séparation de phase dans les verres de silicates, pour arriver progressivement à la présentation du système étudié, un borosilicate de baryum. En plus des références qui sont données dans la suite, on peut se reporter au livre très récent, édité par Neuville, Cormier, Caurant et Montagne [Neuville et al., 2013] (chap. 4 de Sophie Schuller pour la séparation de phase).

2.1 La séparation de phase dans les verres

La présence de lacunes de miscibilité dans les verres de silicates est évoquée dès les années 1920 par Creig [Creig, 1927] pour des systèmes binaires et ternaires. Il avait d'ailleurs relevé

la forme particulière en S du liquidus pour le système $\text{SiO}_2\text{--BaO}$, indiquant une immiscibilité métastable sous celui-ci, confirmée plus tard [Seward et al., 1968].

Des observations sur de nombreux systèmes suivent ces premiers travaux, et des explications thermodynamiques sont proposées, dans l'esprit de ce qui a été présenté précédemment, en explicitant les énergies d'interactions en jeu. Le classique de ces questions, qui reste encore d'actualité, est le livre de Mazurin et Porai-Koshits, qui évoque les différents aspects de la séparation de phase dans les verres, avec de nombreux exemples illustrant notamment les morphologies observées [Mazurin and Porai-Koshits, 1984]. En écho à la présentation du développement théorique présenté précédemment, on peut mentionner que parmi les premiers systèmes modèles qui ont servi de base à la discussion autour de la séparation de phase, le verre poreux Vycor a tenu une place centrale : pris comme exemple par Cahn dans son article sur la décomposition spinodale [Cahn, 1965], étudié un peu plus tard par diffraction de neutrons [Wiltzius et al., 1987], et d'autres techniques (diffractions de rayons X, microscopie électronique, absorption moléculaire) [Levitz et al., 1991].

L'étude de la séparation de phase dans les verres se poursuit, avec un point de vue plutôt théorique sur la séparation de phase [Malik et al., 1998, Dalmas et al., 2007] ou dans une perspective d'applications comme les membranes poreuses [Kukizaki, 2010]. L'utilisation de techniques modernes (microscope à force atomique (AFM), résonance magnétique nucléaire (RMN), microscopie Raman) viennent compléter la diffraction de lumière pour explorer différentes échelles et évaluer la morphologie [Hodroj et al., 2013, Martel et al., 2014]. Dans ce cadre, l'utilisation de la tomographie à rayons X permet d'apporter une vision plus précise de la géométrie à des échelles micrométriques, et probablement pour des tailles plus petites avec le développement de la nanotomographie.

2.1.1 Origine microscopique

La représentation classique de la structure moléculaire d'un verre de silicate est présentée sur la figure 2.1. Un réseau désordonné de silice (SiO_2) forme la base de la structure du verre. La silice pure (SiO_2) est un assemblage de tétraèdres sans ordre à longue portée comme dans les cristaux. Les verres de silicates gardent le réseau désordonné de la silice, qui est ensuite perturbé par les autres éléments. Certains peuvent remplacer le silicium dans le réseau, on les appelle alors "formateurs de réseau". D'autres vont au contraire dépolymériser le réseau, en particulier s'il s'agit de cations alcalins ou alcalino-terreux, dont le baryum fait partie : ce sont les "modificateurs de réseau". Dans leur voisinage, certains oxygènes, au lieu d'être liés à deux atomes de silicium ne sont liés qu'à un seul, on dit qu'ils sont "non-pontants". La démixtion de certaines compositions est expliquée qualitativement en considérant qu'il y a une compétition pour l'accès aux oxygènes, les cations cherchent des oxygènes non-pontants en dépolymérisant le réseau, tandis que les formateurs de réseau (Si, B, P...) tendent à se lier à tous les oxygènes disponibles. Cette compétition peut finalement favoriser thermodynamiquement la formation d'une

phase riche en cations modificateurs de réseau, et d'une autre qui en a peu. Un paramètre souvent utilisé dans les théories de la séparation de phase dans les silicates est la force cationique z/R , avec z la charge du cation et R son rayon, [Kracek, 1930, Warren and Pincus, 1940]. La propension à démixer s'accroît avec cette force cationique, on observe par exemple l'élévation des températures critiques lorsqu'elle augmente. Le formalisme s'est raffiné petit à petit [Levin and Block, 1957, Block and Levin, 1957], et on trouve une riche littérature sur ce sujet dans les années 1970-1980. Voir par exemple l'article de Hudon et Baker [Hudon and Baker, 2002] pour ces nombreux développements qui reproduisent avec succès des diagrammes de phase de compositions binaires ou ternaires (mais les cas de compositions plus complexes sont très souvent beaucoup plus difficiles à prédire).

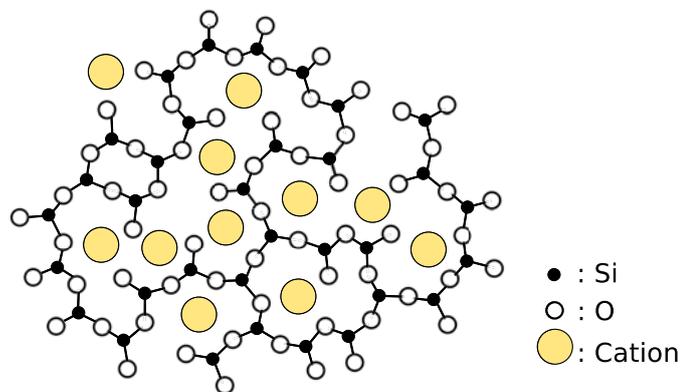


FIGURE 2.1 – Structure moléculaire schématique d'un verre de silicate. Les atomes de silicium forment des tétraèdres avec l'oxygène, ces tétraèdres remplissent l'espace de manière désordonnée. Cette représentation "projetée" en 2D la structure 3D, les tétraèdres apparaissent comme des triangles, et ce serait donc en toute rigueur plutôt la structure d'un verre 2D de Al_2O_3 . Des cations (typiquement alcalins, comme Na^+) modifient le réseau, les oxygènes à leurs voisinages sont "non-pontants". Adapté de [Biscoe and Warren, 1938].

La question de la séparation de phase dans les verres de silicate est intimement liée à la compréhension de sa structure moléculaire. En examinant les distributions de voisins des différents éléments, on considère que la dépolymérisation du réseau de silice s'accompagne de la formation de structures à petites échelle qui organisent la position des cations modificateurs de réseau. La représentation consensuelle décrit ces structures comme des "canaux" qui relient les cations à travers le verre [Greaves, 1985]. La compréhension de la séparation de phase est ainsi un prolongement de celui de la formation de ces structures. Enfin, on peut noter que la séparation de phase est souvent un précurseur de la cristallisation du verre, et là encore les mécanismes microscopiques ont une parenté certaine [Dargaud et al., 2012].

2.1.2 Propriétés des verre de silicates : diffusion, viscosité, transition vitreuse

Le comportement des verres de silicates est marqué par la structure amorphe décrite dans le paragraphe précédent. La structure du verre solide est remarquable dans le sens où elle est peu discernable de celle du liquide. Le passage de l'état liquide surfondu au verre solide est une transition qui est loin d'être aussi franche que la transition du premier ordre entre liquide et cristal ; la formation de cristal n'est d'ailleurs pas interdite, ce n'est pas un équilibre thermodynamique qui sélectionne la transition, mais plutôt une compétition entre les cinétiques (la silice peut former du quartz, les vitro-céramiques sont l'exemple typique de la coexistence de verre et de cristaux).

Le lien étroit entre verre liquide et solide transparait dans le choix de la définition de la transition vitreuse en terme de viscosité : le verre est "solide" au-dessus de 10^{12} Pa·s ! Proche de la transition, le liquide exhibe des comportements de relaxation, et *in fine* la structure du verre solide dépend de la vitesse de trempe. Celle-ci détermine combien de relaxation le verre a vécu avant d'être "piégé" dans une certaine configuration désordonnée. La description correcte des propriétés du verre comme la diffusion ou la viscosité (pour le liquide) doit donc prendre en compte ces spécificités de structure. Celle-ci étant similaire (avec les précautions nécessaires) entre liquide et solide, les arguments travaillent pour les deux états, que ce soit pour la viscosité, la diffusion, ou les causes de la séparation de phase (pour une description des silicates liquides, voir [Stebbins et al., 1995]).

L'évolution de la viscosité en fonction de la température est ainsi souvent décrite par une expression empirique qui prend en compte la transition vitreuse, l'équation de Tamman-Vogel-Fulcher :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_1}\right). \quad (2.1)$$

Cette expression, où A , B et T_1 sont des paramètres ajustables, permet de bien rendre compte des observations, mais la signification physique des paramètres, ou leur prédiction par des mesures autre que la viscosité, n'est pas évidente. Une description qui se veut plus proche de la physique du verre utilise l'entropie configurationnelle, qui prend en compte le caractère vitreux où il existe une distribution de configurations qui relaxent à des temps différents voir ([Stebbins et al., 1995], chap. 3). Une autre expression ayant un caractère physique s'obtient en supposant que la viscosité est due à des mouvements élémentaires de réorganisation, avec une activation arrhénienne :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{T}\right). \quad (2.2)$$

Ce modèle de taux d'activation peut décrire la viscosité dans certaines gammes, en particulier loin de la température de transition vitreuse où l'hypothèse est raisonnable ou pour certains verres comme la silice pure. L'énergie d'activation associée E_a est celle liée au mouvement des espèces les plus lentes, en l'occurrence le silicium qui forme préférentiellement le réseau polymérisé (ou

l'oxygène, qui fait également partie du réseau). Dans ce modèle, l'énergie d'activation devrait être similaire à celle de la diffusion de l'espèce en question (modèle d'Eyring), et le coefficient de diffusion D et la viscosité η sont reliés par la relation :

$$D = \frac{k_B T}{\lambda \eta}, \quad (2.3)$$

où λ est une distance de saut appropriée. Cette relation est proche de l'équation de Stokes-Einstein, dont elle diffère en apparence par un simple facteur multiplicatif, mais le fondement physique (diffusion brownienne d'une sphère) semble moins pertinent. Cette loi a été confirmée pour des silicates, en prenant $\lambda = 2.8 \text{ \AA}$ [Shimizu and Kushiro, 1984].

L'énergie d'activation E_a pour la viscosité dépend de la composition, en particulier de la quantité de modificateurs de réseau. On a par exemple une énergie d'activation de l'ordre de $600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la silice pure [Doremus, 2002], qui diminue, à $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ par addition de 10% d'alcalin ou 25% d'alcalino-terreux [Bockris et al., 1955].

Enfin, la diffusion des différentes espèces qui composent le verre est un phénomène couplé, le mouvements de certains ions induit par exemple le déplacement d'autres. La description exacte de la diffusion dans les verres doit prendre en compte ces couplages, avec des constantes de temps très variables selon les espèces. Le cas de la séparation de phase n'échappe pas à cette problématique lorsque le transport diffusif est dominant. Déterminer quelles espèces diffusent et à quelle vitesse est essentiel pour obtenir une description correcte.

Pour des mesures de diffusion dans les silicates, on peut se reporter notamment à la revue de Zhang, Ni et Chen, qui agrègent de très nombreux résultats sur des compositions d'intérêt géologique [Zhang et al., 2010]. Les énergies d'activations varient de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, dépendent de la composition et sont généralement plus faibles pour les cations alcalins. Les préfacteurs varient sur plusieurs ordres de grandeur. On a par exemple des énergies d'activation de $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le silicium dans ces verres de silicates fondus (l'oxygène a un comportement proche du silicium), de $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le baryum, de $230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le bore.

2.2 Le système étudié : un borosilicate de baryum

2.2.1 Choix du système

La séparation de phase dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ a été décrite par Levin et Cleek [Levin and Cleek, 1958], leur diagramme de phase a servi de base à celui présenté dans la figure 2.3. Il a été étudié dans la lignée d'autres borosilicates (de sodium, et de calcium en particulier) ; le verre au baryum étant également utilisé pour des application optiques (verre

crowns) [Levin and Ugrinic, 1953, Hamilton et al., 1958]¹.

Ce système a été choisi pour l'étude de la croissance de domaines en tomographie à rayons X car il présente deux caractéristiques qui le rendent adéquat pour cette étude expérimentale :

- le dôme de démixtion s'étend très largement au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g). Le système est instable dans une grande gamme de température, et la viscosité modérée du verre permet la croissance de domaines micrométriques dans des temps acceptables pour les expériences : de quelques minutes à quelques heures.
- le système se sépare en deux phases, l'une riche en baryum, l'autre pauvre en baryum, conformément à l'explication qualitative présentée ci-dessus (une phase avec les cations modificateurs de réseau, et une autre quasiment dépourvue). Pour l'observation en tomographie, on obtient un très bon contraste d'absorption, le baryum étant beaucoup plus absorbant dans les X que les autres éléments.

Concernant les bords du ternaire, on peut noter que le binaire $\text{SiO}_2\text{-BaO}$ a été étudié et présente une zone de démixtion compatible avec celle du ternaire [Seward et al., 1968]. Le binaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ est plus étudié car il apparaît dans de nombreux systèmes usuels, mais est plus controversé [Charles and Wagstaff, 1968, Tomozawa, 1999]. Une immiscibilité métastable (sous le liquidus) aurait été observée, mais ce n'est pas clair. Aux échelles d'espace et de temps que nous considérons dans la suite cette possibilité n'a pas d'impact, d'autant que les températures concernées sont très différentes. Finalement le binaire $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ est également décrit dans la littérature, avec un bon raccord avec l'immiscibilité du ternaire [Crichton and Tomozawa, 1997].



FIGURE 2.2 – Photographie de deux verres après la synthèse. À gauche une carotte de verre *vba*, à droite une tranche de verre *Phase Si*, dont on voit les inhomogénéités en transparence.

2.2.2 Synthèse du verre

Le verre a été préparé par Erick Lamotte à Saint-Gobain Recherche. Les matières premières silice, acide borique, et carbonate de baryum, sont fondues à 1600°C pour produire environ 800 cm^3 de verre. Le bore est surdosé pour compenser son évaporation lors de la fusion. Le verre

1. Ces références donnent des caractéristiques comme les indices de réfraction et les densités en fonction de la composition

est finalement recuit à 650 °C. Le verre est généralement déjà démixé à une échelle micrométrique, et apparaît blanc opaque (voir figure 2.2). Le verre massif est ensuite usiné pour former des échantillons pour les traitements thermiques : carottes millimétriques (par Yohann Bale) pour la tomographie, échantillons centimétriques pour les traitements thermiques à Saint-Gobain Recherche.

2.2.3 Diagramme de phase

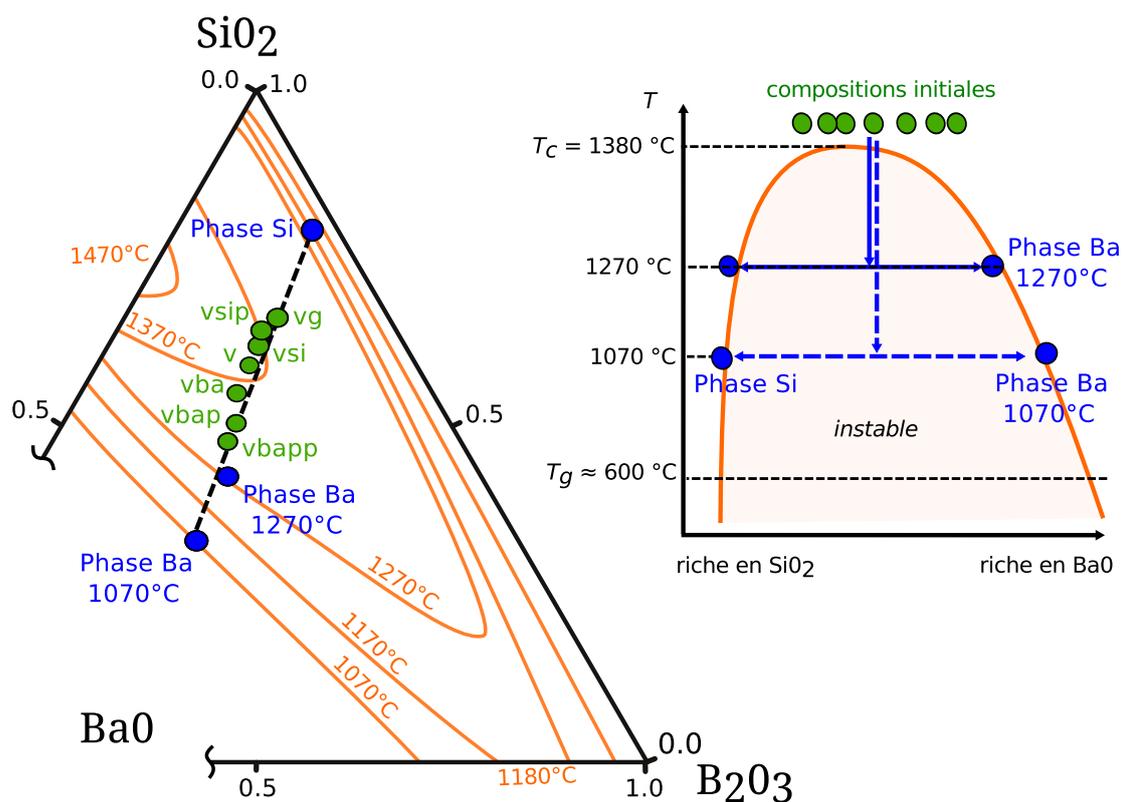


FIGURE 2.3 – Le diagramme de phase massique du verre ternaire. Les isothermes des limites de la lacune de miscibilité sont indiquées en traits oranges pour différentes températures, de même que les températures critiques pour les systèmes binaires $\text{SiO}_2\text{--BaO}$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$. Les compositions étudiées sont indiquées sur le diagramme. La ligne d'interconnexion de la séparation de phase est indiquée en pointillés. A droite, on schématise une coupe dans le diagramme de phase selon la ligne d'interconnexion.

Un verre de composition molaire $(\text{SiO}_2)_{70}(\text{BaO})_{10}(\text{B}_2\text{O}_3)_{20}$ (verre *v* dans la suite) a été élaboré initialement, et des premières expériences ont permis de confirmer la possibilité de former des domaines micrométriques pour l'étude en tomographie à rayons X. Suite à des traitements thermiques à 1070 °C et 1270 °C, la composition des phases séparées a été évaluée en microsonde par Corinne Claireaux (SVI, Saint-Gobain Recherche). Ces mesures ont été effectuées à l'Unité Matériaux et Transformations (Université de Lille 1) avec une microsonde Cameca SX 100. La

précision des compositions obtenues est de l'ordre du pourcent massique, essentiellement limitée par la présence de bore, qui migre sous le faisceau. Afin de diminuer cet effet, les paramètres sont choisis de façon à réduire la densité de charge sur l'échantillon (analyses de 20 secondes, avec une tension accélératrice de 15kV, un courant de 15nA et une taille de spot de 20 μm). De plus, la quantification du bore est extrapolée à partir de quatre mesures pour retrouver la concentration initiale. A noter qu'une faible séparation de phase secondaire ne devrait pas perturber les mesures, qui intègrent la quantité de chaque éléments sur le volume sondé. Ces mesures ont permis de confirmer l'orientation de la ligne d'interconnexion ("tie line") de la séparation de phase, afin de préparer d'autres compositions le long de cette ligne. Les compositions des phases sont en accord avec le dôme de démixtion décrit par Levin et Cleek [Levin and Cleek, 1958].

La figure 2.3 présente le diagramme de phase du ternaire et avec les verres synthétisés. Ces différentes compositions ont permis d'étudier l'influence de la fraction volumiques des phases, tout en gardant la même composition des phases séparées. A la précision des mesures de micronsonde près, on n'a pas pu mettre en évidence de changement d'orientation de la ligne d'interconnexion en faisant varier la température. De même, la phase riche en silice n'a pas une composition variant suffisamment entre 1070 °C et 1270 °C pour les différencier. Les verres représentant les compositions d'équilibre des phases à 1070 °C et 1270 °C ont permis de mesurer les caractéristiques physiques de ces phases (viscosité, masse volumique). Ces verres sont réputés homogènes aux températures correspondantes, mais le passage dans le dôme lors de la trempe qui suit la synthèse provoque la formation de domaines analogues à ceux formés lors de la séparation de phase secondaire après un traitement thermique.

| | SiO ₂ | | BaO | | B ₂ O ₃ | | ρ [10 ³ kg · m ⁻³] | |
|------------------|------------------|--------|-------|--------|-------------------------------|--------|---|------|
| | cible | mesuré | cible | mesuré | cible | mesuré | | |
| Phase Si | 80 | 79.7 | 2.7 | 3.23 | 17.3 | 16.5 | ~ 2.3 | |
| vg | 66 | 66.5 | 14 | 14.4 | 21 | 18.8 | | |
| vsip | 64 | 64.8 | 16 | 16.6 | 20 | 18.6 | | |
| vsi | 62 | 64.7 | 18 | 18.4 | 20 | 16.4 | | |
| v (2013) | 59 | 61.5 | 21.5 | 20.1 | 19.5 | 18 | | |
| v (2012) | 59 | 57.1 | 21.5 | 23.3 | 19.5 | 18.9 | | |
| | | (59) | | (17) | | (24) | | |
| vba | 55 | 57.2 | 25 | 24.9 | 20 | 17.8 | | |
| vbap | 50 | | 27.5 | | 22.5 | | | |
| vbapp | 47 | 47.7 | 30 | 30.6 | 23 | 21.3 | | |
| Phase Ba 1270 °C | 43 | 39.8 | 32 | 34.5 | 25 | 25.2 | | 2.81 |
| Phase Ba 1070 °C | 32.8 | 32.8 | 41.1 | 41.7 | 26.1 | 25.3 | | 3.27 |

TABLE 2.1 – Composition massiques des verres étudiés, et masse volumique ρ des verres correspondant aux phases séparées. Les compositions ciblées avant la synthèse sont comparées à celles mesurées par analyse chimique (voie humide). La composition entre parenthèses a été obtenue en microsonde. Le verre v a été synthétisé en 2005, 2012 et 2013.

Les compositions massiques sont données dans la table 2.2.3, avec les mesures obtenues par analyse élémentaire par voie humide a posteriori. Lors de la synthèse, l'oxyde de bore était sys-

tématiquement surdosé de 5% de son poids (sauf pour la première fusion du verre v , en 2005). Malgré cette compensation, on observe un décalage négatif récurrent d'environ 1.5% de la proportion finale mesurée a posteriori.

2.3 Caractérisation du système

Si le système choisi est présenté comme un modèle, il reste un modèle plutôt original. On a vu que la séparation dans les verres d'oxyde s'inscrit dans l'histoire de l'étude de la séparation de phase, cependant les mélanges de polymères ou les solutions sont mieux représentés dans les travaux expérimentaux. Par ailleurs le ternaire $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ n'est pas le système le plus étudié des borosilicates (comme les borosilicates de sodium). Les lacunes concernant ses propriétés physiques ont donc nécessité de procéder à des efforts de caractérisation, souvent en profitant des ressources de Saint-Gobain Recherche et parfois en mettant en place une expérience dédiée, comme pour la mesure de la viscosité de la phase riche en silice.

Les mesures concernent en particulier les phases séparées, en utilisant les verres synthétisés à partir des mesures microsondes effectuées dans les domaines. Ces mesures "indirectes" laissent une part d'incertitude puisqu'on est pas certain de la composition, mais permettent d'accéder à minima aux ordres de grandeurs.

2.3.1 Températures de transition vitreuse

La proximité de la transition vitreuse est une information importante pour l'étude de la séparation de phase, puisque les phénomènes de transport en jeu ne seront pas les mêmes. Par ailleurs, de même qu'on observe une asymétrie de viscosité, on peut avoir des températures de transition vitreuses différentes pour les deux phases. Afin de les évaluer, on a effectué une expérience de dilatométrie des verres *Phase Si* et *Phase Ba 1070* °C, qui consiste à mesurer la dilatation du verre lors d'une montée en température. La température de transition vitreuse apparaît sous la forme d'une rupture de pente (la dilatation s'accélère), suivie d'un pic, qui correspond au point de ramollissement dilatométrique. Ce dernier est associé à une viscosité de 10^{10} à 10^{11} Pa · s pour un verre sodocalcique. Les résultats de cette mesure sont tracés sur la figure 2.4.

On obtient des valeurs de températures de transition vitreuse de l'ordre de 570 °C pour le verre *Phase Si* et 640 °C pour le verre *Phase Ba 1070* °C, et des températures de ramollissement dilatométrique de l'ordre de 690 °C et 670 °C respectivement.

Une série de mesures calorimétriques et dilatométriques avait été effectuée auparavant sur un verre démixé de composition initiale (verre v), avant d'avoir effectué les mesures de compositions en microsonde. L'analyse des courbes avait mis en évidence des inflexions multiples dues à la présence des deux phases simultanément. On pouvait en déduire la valeur des températures de transition vitreuse et de ramollissement compatibles avec ce qu'on vient de présenter, mais sans pouvoir les attribuer à l'une ou l'autre phase.

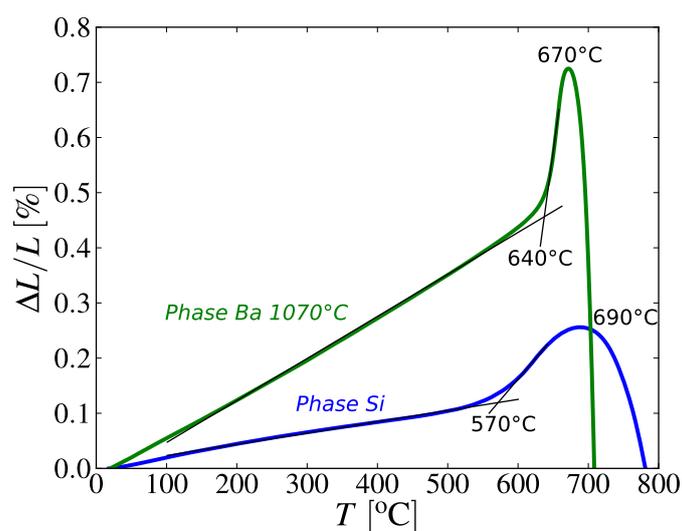


FIGURE 2.4 – Dilatation des verres *Phase Si* (bleu) et *Phase Ba 1070°C* (vert) lors d'une montée en température. La première rupture de pente est associée à la température de transition vitreuse, le pic correspond au point de ramollissement dilatométrique.

2.3.2 Viscosité

La viscosité des phases riches en baryum a été évaluée par un viscosimètre de Couette utilisé de manière routinière à Saint-Gobain Recherche, par Virginie Ferré, Nathalie Ferraud et Martine Chéret. La mesure du couple d'un cylindre cisailant le verre à une vitesse donnée permet d'obtenir sa viscosité, ce à différentes températures. Cette mesure est rendue délicate lorsque la température est sous le dôme de démixtion, le verre n'étant plus homogène en composition.

L'ordre de grandeur de la viscosité de la phase riche en silice étant trop élevé pour une mesure avec le viscosimètre de Couette, on a mesuré cette viscosité en suivant la chute d'une bille de platine dans le verre. L'expérience est effectuée dans un four à hublot, en collaboration avec Eric Janiaud et Rudy Vetro à Saint-Gobain Recherche. La bille, prêtée par le CEA de Marcoule, a un diamètre de 16 mm, et est tenue par une tige et une tringle en platine, qu'on accroche à une platine de translation verticale. La figure 2.5 présente le dispositif expérimental. Le dispositif laisse un jeu suffisant pour qu'un incrément rapide de translation vers le bas laisse la bille en chute libre dans le liquide. On peut répéter la mesure en remontant simplement la bille à la fin de sa chute. Dans les mesures, les incréments de translation de la commande était de 5 mm, avec une vitesse de $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Les images sont prises toutes les 0.27 secondes.

La figure 2.6 montre des images acquises pendant l'expérience de chute de bille. Le verre étant très visqueux, il n'a pas été possible de l'affiner correctement, et les bulles résiduelles diffusent trop la lumière pour qu'il soit transparent, même aux températures élevées (supérieures à 1350°C) où aucune séparation de phase n'est attendue. Plutôt que de suivre la bille, on suit le mouvement d'une tige rigide accrochée à celle-ci, qui permet en outre de contrôler sa position

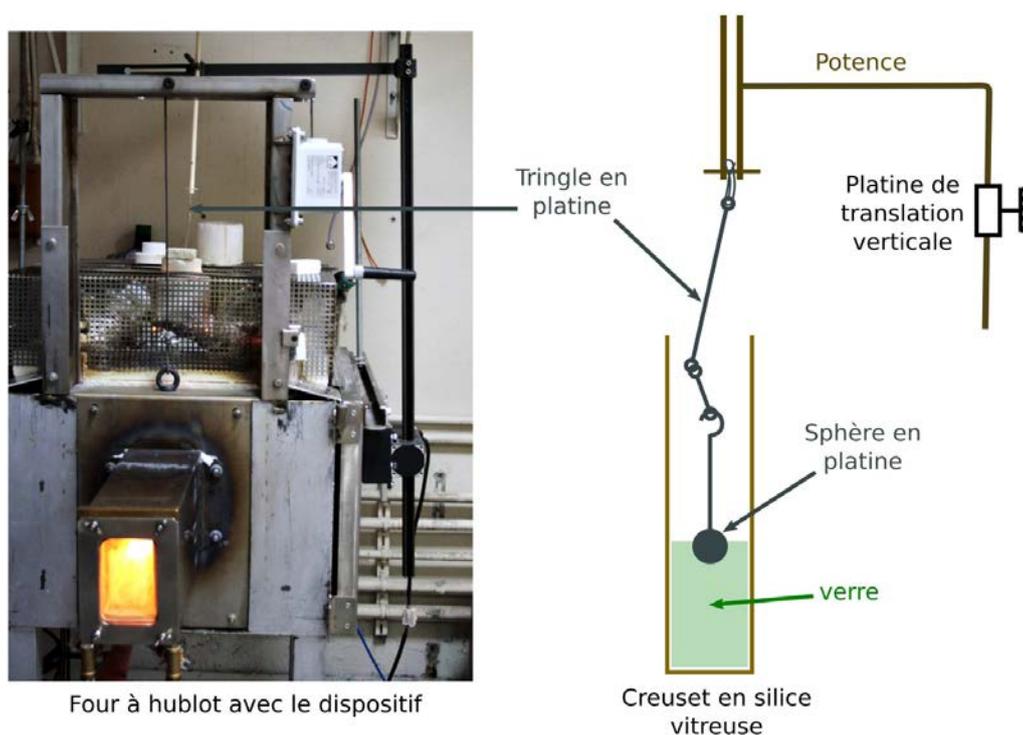


FIGURE 2.5 – Dispositif expérimental pour la mesure de vitesse de chute de la sphère de platine. La sphère est munie d'un crochet, tenue par une tringle qui autorise une chute libre sur une dizaine de millimètres. La position de la bille est obtenue avec une caméra en suivant directement la bille à travers le hublot si le verre est transparent, ou en suivant le crochet sinon. Dans ce cas on a rajouté un fil de platine enroulé autour du crochet pour rajouter de la texture.

verticalement. Une texture, sous la forme d'un petit fil de platine entouré sur la tige, a été rajoutée pour faciliter le suivi.

La vitesse limite d'une sphère dans un fluide visqueux s'obtient en équilibrant la traînée visqueuse, le poids, et la poussée d'Archimède :

$$v_{\text{lim}} = \frac{2gR^2\Delta\rho}{9\eta}, \quad (2.4)$$

avec $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ l'accélération de pesanteur, $R = 8 \text{ mm}$ le rayon de la sphère, $\Delta\rho = \rho_{\text{platine}} - \rho_{\text{verre}}$ la différence de masse volumique, avec $\rho_{\text{platine}} = 21.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_{\text{verre}} = 2.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, et η la viscosité. La sphère est en chute libre dans un creuset cylindrique de diamètre 44 mm, et la hauteur de totale de verre est de l'ordre de 50 mm. La présence des parois du creuset et de la surface libre apportent une contribution importante car la distance aux parois est de l'ordre de la taille de la bille, ce qui ralentit la bille [Brenner, 1961]. On applique un facteur correctif de 1/2 à la vitesse limite, suite à un test avec un verre commercial dont la viscosité était connue par ailleurs (l'ordre de grandeur de la correction est compatible avec la littérature).

Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 2.7. On observe bien un écart conséquent

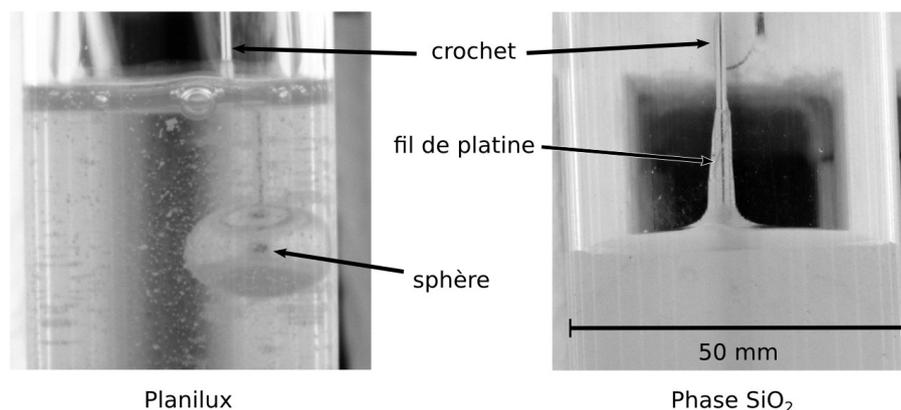


FIGURE 2.6 – Images acquises pendant les mesures. A gauche, un verre commercial (“planilux”), qui est transparent, laissant voir la bille. A droite, le verre *Phase Si*, qui est opaque, probablement en raison de la grande quantité de petites bulles qui diffusent la lumière, plutôt que de la séparation de phase (cette image est prise à 1400 °C). On distingue le petit fil de platine enroulé sur le crochet, qui permet de suivre le mouvement de chute.

de viscosité entre les phases, et des décroissances quasi-exponentielles avec la température. Afin de fixer un ordre de grandeur, la phase la plus riche en silice, celle qui domine la dynamique de croissance, est à 1100 °C environ un milliard de fois plus visqueuse que l’eau.

Pour évaluer la loi de comportement en fonction de la température, on a testé un comportement arrhénien, figure 2.8. Les ajustements exponentiels rendent bien compte des évolutions des viscosités. On a vu que ce type de loi est pertinent loin de la température de transition vitreuse. Si on estime les énergies d’activation à partir de l’ajustement, on obtient environ $340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le verre *Phase Si*, et des valeurs plus faibles pour les verres plus riches en baryum ($230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature, on avait mentionné plus haut l’énergie d’activation de la silice ($600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), qui décroît par ajout d’alcalino-terreux (paragraphe 2.1.2).

Si on ajoute le point de ramollissement dilatométrique, obtenu pour *Phase Si* et *Phase Ba* 1070 °C, on constate que le premier verre a un comportement compatible avec une activation arrhénienne jusqu’à sa température de transition vitreuse, au contraire du second. Selon la terminologie classique, la phase riche en silice serait un liquide fort, tandis que la phase riche en baryum serait un liquide fragile [Angell, 1995]. Il est intéressant de noter que la silice est également un liquide fort, qui devient fragile par ajout d’alcalins. Cette distinction indique que les modes de réorganisation de la phase riche en baryum changent en fonction de la température, et plus particulièrement à l’approche de la transition vitreuse.

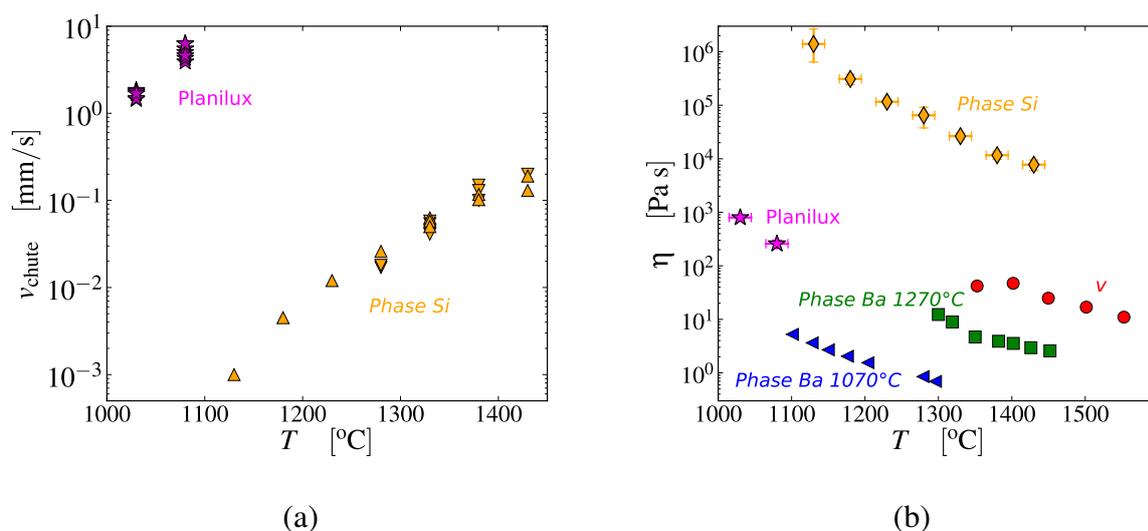


FIGURE 2.7 – (a) Vitesses de chute dans le verre commercial planilux (★) et dans le verre *Phase Si* (▼ jour 1, et ▲ jour 2). (b) Viscosités déduites des mesures de chute de bille ou avec le viscosimètre de Couette : verre v (fusion de 2005) (●), verre *phase Ba 1270°C* (■), verre *phase Ba 1070°C* (◄), verre *phase Si* (◆), et verre planilux (★).

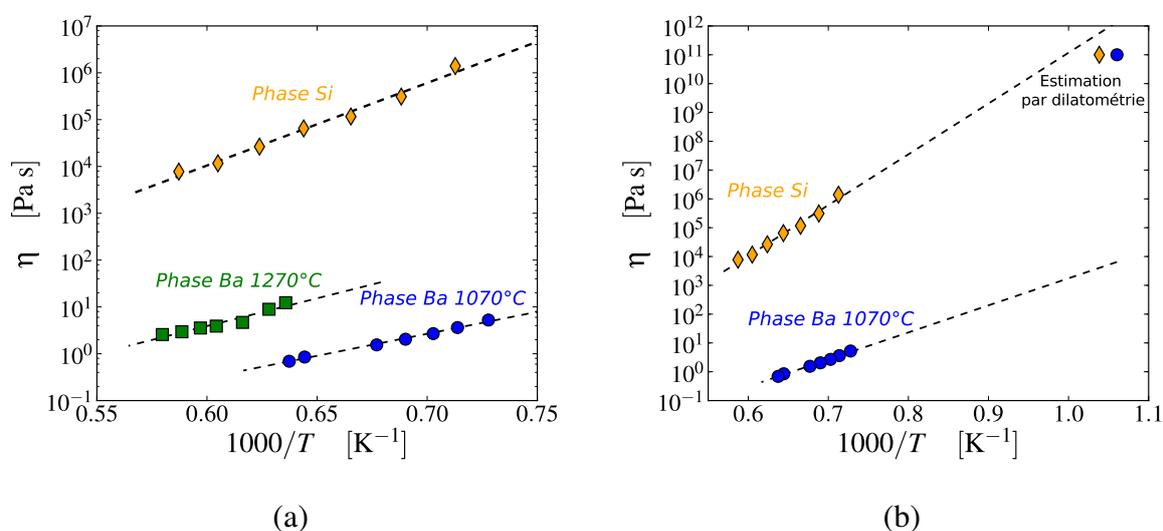


FIGURE 2.8 – Viscosités en fonction de l'inverse de la température. Les lignes pointillées sont des ajustements exponentiels. (b) : on a ajouté le point de ramollissement dilatométrique, mesuré pour les verres *Phase Si* et *Phase Ba 1070°C* en lui attribuant la viscosité 10^{11} Pa · s.

2.3.3 Tension interfaciale

La tension interfaciale γ est un autre paramètre essentiel du système lors de la séparation de phase. Cependant, contrairement à la mesure de viscosité il n'existe pas de technique standard permettant de la mesurer à chaud (au moins à Saint-Gobain Recherche). Dans le cas de

polymères, ou d'autres liquides plus conventionnels, des expériences de type "goutte pendante" peuvent être mises en place relativement aisément (il faut que la "goutte pendante" soit immergée dans le deuxième fluide), mais la transposition dans un four à 1200 °C est évidemment une autre affaire. La difficulté est essentiellement liée au fait qu'on cherche la tension interfaciale entre les deux phases, et pas simplement entre le verre et l'air.

On trouve ainsi très peu de travaux rapportant une mesure de la tension interfaciale dans des verres démixés. La première méthode consiste en fait à utiliser la dynamique de croissance pour en inférer la valeur de la tension de surface. Deubener *et al.* utilisent les lois de croissance lors de la décompositions binodale (croissance dans une matrice riche en soluté puis croissance LSW) pour déduire des valeurs de l'ordre de $0.3 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ à $0.8 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ selon la température et la composition des phases à cette température pour un silicate de sodium [Deubener et al., 1997]. Ils observent une augmentation de la tension interfaciale avec la température, ce qui paraît surprenant. Plus récemment, Wondraczek *et al.* ont utilisé une approche radicalement différente. Toujours dans une géométrie de gouttes, ils en déduisent la tension interfaciale à partir de la déformation des domaines sphériques en ellipsoïdes, sous un cisaillement contrôlé et connaissant les viscosités des phases [Wondraczek et al., 2005]. Cette mesure a le mérite d'être plus directe. Ils obtiennent des valeurs de l'ordre de $10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ pour des borosilicates.

Le nombre de mesures expérimentales reste très faible, et pour vérifier l'ordre de grandeur on a utilisé une méthode similaire à Wondraczek *et al.* (dans l'esprit). On a comparé l'évolution de la forme d'un domaine extraite d'une expérience de tomographie, et une simulation effectuée avec le programme *Gerris* [Popinet, 2009]. Le principe de cette mesure est également évoquée au paragraphe 6.1.1 page 110, et la simulation est évoquée à la fin de la partie 6.3.2 page 120. On retrouve un ordre de grandeur de $10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Au final, il est délicat de proposer une valeur exacte pour la tension interfaciale, mais l'ordre de grandeur $\gamma \sim 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ est le plus plausible d'après la faible littérature, et est cohérent suite à un bref test numérique. Cette valeur semble varier peu tant qu'on ne s'approche pas du point critique, surtout en comparaison de la viscosité. On utilisera cet ordre de grandeur dans la suite.

2.4 Morphologies initiales et croissance diffusive

On discute dans cette partie de la formation de domaines à des échelles inférieures à quelques microns. Ceci est motivé d'abord par la nécessité de caractériser l'état initial du verre, avant les expériences de tomographie. Cela permet également d'estimer des ordres de grandeurs pour les vitesses de croissance dans le régime diffusif. On utilisera ces ordres de grandeurs pour comparer les différents régimes de croissance au chapitre 5.

2.4.1 État initial du verre

En raison de la grande différence de température entre le sommet du dôme de démixtion et la température de transition vitreuse, lors de la trempe qui suit la synthèse à 1600 °C le verre est dans un état instable et une séparation de phase non-contrôlée survient. L'état initial présente ainsi des domaines dont la morphologie dépend de la composition et de l'histoire thermique. Ces domaines sont pour la plupart micrométriques, et visuellement, le verre est blanc mat, sauf les compositions les plus riches en silice : *vg* est blanc brillant, *Phase Si* est d'aspect hétérogène, avec des reflets bleus, des traînées millimétriques et de nombreuses petites bulles piégées en raison de sa très forte viscosité qui a gêné l'affinage. Microscopiquement, c'est plus varié, comme le montre la figure 2.9. Quelques compositions ne sont pas représentées, mais ont un aspect similaires aux compositions les plus proches.

S'il est difficile de donner une interprétation catégorique quant aux processus qui mènent à ces morphologies, on peut dégager quelques tendances. Les compositions extrémales (*Phase Ba 1070 °C*, *vg*, *Phase Si*) sont celles avec des tailles caractéristiques les plus faibles, en particulier du côté riche en silice qui forme des gouttes de quelques centaines de nanomètres. Du côté riche en baryum les domaines présentent un aspect très particulier, en "fleurs", qui évoque des dendrites par l'aspect arborescent. Les compositions intermédiaires ont des tailles caractéristiques plus importantes, de l'ordre de quelque microns à la dizaine de microns. Ce sont les compositions utilisées pour les expériences de tomographie. Celles plus riches en baryum ont un aspect globulaire (*Phase Ba 1270 °C*, *vbapp*, *vbap*, *vba*, *v*), où il est délicat de différencier des structures percolantes d'assemblées de gouttes qui coalescent ponctuellement. Les tailles les plus grandes sont obtenues pour *vs_i*, qui est probablement la composition la plus proche de la composition critique. Sa fraction volumique est en effet proche de 50% lors des expériences à des températures proches de la température critique T_c . Enfin, la composition *vs_{ip}*, un peu plus riche en silice, présente une morphologie en domaines sphériques, mais avec une taille caractéristique plus importante que les compositions extrémales du côté silice. Entre ces domaines dont la taille atteint la vingtaine de microns, on observe une séparation de phase secondaire avec des petits domaines riches en baryum de tailles comparables aux domaines des compositions *vg* et *Phase Si*, inférieures au micron.

A partir de ces observations, on peut évoquer quelques pistes pour l'interprétation. Concernant la différence de taille caractéristique, on peut supposer que le mode de croissance des structures n'est pas le même, plutôt de la diffusion de molécules pour les compositions extrémales, plutôt des mouvement hydrodynamiques ou de la coalescence de gouttes pour les compositions intermédiaires, modes de croissances plus rapides quand ils sont autorisés. A l'appui de ces considérations, on peut noter que les formes en "fleurs" semblent être dues à des processus apparentés à la formation de dendrites, donc diffusifs.² Des formes similaires ont été observées

2. Ces "dendrites" ne sont cependant pas des cristaux. On observe ainsi aucune signature de cristallisation en spectroscopie Raman, ni en microscopie optique en champ sombre ou en lumière polarisée.

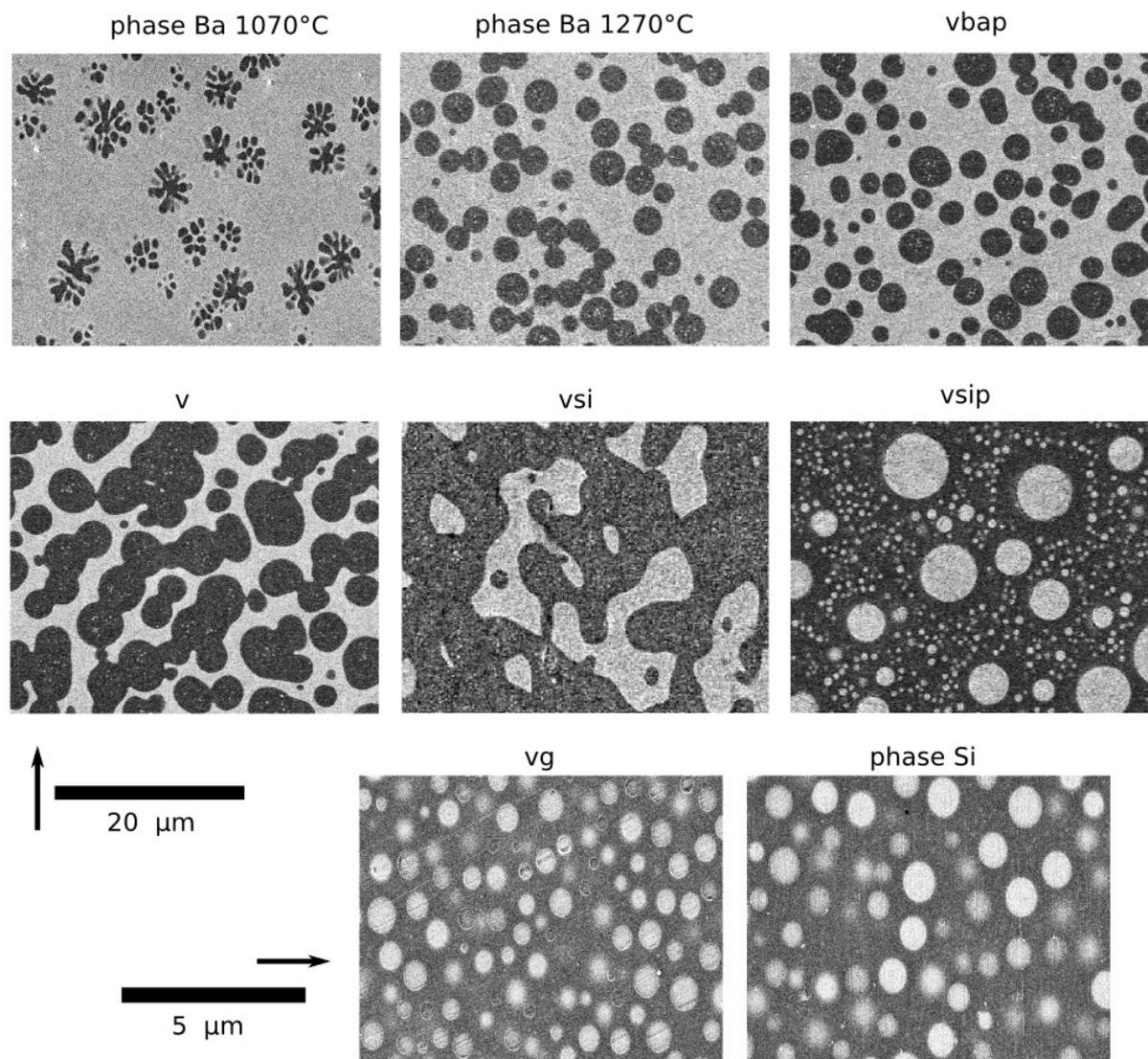


FIGURE 2.9 – Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des verres après la synthèse, par quantité de baryum décroissante, du haut à gauche au bas à droite. Notez les deux échelles différentes selon les compositions : les domaines de la séparation de phase secondaire dans la phase riche en silice de *vsip* sont de la même taille que les domaines de *vg* et *Phase Si*. (Images prise par Raphaël Danguillaume et Océane Lambert avec un MEB Zeiss DSM 982 Gemini à une tension de 10kV à Saint-Gobain Recherche).

dans d'autres verres de silicates [Mazurin and Porai-Koshits, 1984], l'interprétation exacte n'est pas tranchée, l'explication faisant une analogie avec les dendrites [Taylor, 1992b], s'oppose à un processus d'agrégation [Oliveira et al., 2000] (qui me semble moins convainquant). La conclusion est toutefois loin d'être évidente, on pourrait soulever le fait que pour cette composition la température de démixtion est plus basse (a priori de l'ordre de 1100°C), et donc que la croissance est plus lente que les compositions intermédiaires. De l'autre côté du diagramme de phase, les gouttes de phase riche en baryum dans la phase riche en silice sont plus classiques, et on peut vérifier que leur croissance suit bien la loi de Lifshitz-Slyozov-Wagner (voir la partie 2.4.2). Leur

taille plus petite que les “fleurs” s’explique peut-être du fait qu’il est plus facile de diffuser dans une matrice riche en baryum que dans une matrice riche en silice.

Toujours concernant la taille, le fait que la composition la plus proche de la composition critique (v_{si}) forme les domaines les plus grands se comprend car lors de la trempe le système reste le plus longtemps dans la zone instable, et à des températures plus élevées où la mobilité est supérieure. Un aspect difficile à vérifier concerne les premiers instants de la séparation, selon le temps que le système passe dans la zone de nucléation-croissance, on peut supposer que des domaines isolés vont être formés, et selon la vitesse à laquelle ils croissent, atteignent les compositions d’équilibre, la morphologie sera impactée et le mode de croissance également.

Ces questions concernant le début de la séparation de phase, à des échelles de temps et d’espace plus petites que celles considérées pour les expériences de tomographie, seront à nouveau évoquées dans le chapitre 8 page 143. On y verra notamment un exemple de l’effet de la vitesse de trempe.

2.4.2 Diffusion – Croissance LSW

Afin d’observer la croissance diffusivo décrite par la loi de Lifshitz-Slyozov et Wagner (LSW), on a fait vieillir à température constante le verre vg , dont la morphologie est une assemblée de gouttes bien séparées. Après des traitements thermiques de 40 minutes, 2 heures et 6 heures à 1050 °C, 1150 °C, et 1250 °C, on a observé la microstructure en microscopie électronique à balayage (voir figure 2.10). La morphologie est conservée pendant le traitement thermique, et à partir de ces images 2D, on peut reconstruire la distribution de rayons des gouttes. En supposant qu’il ne s’agit que de sphères, on connaît la probabilité de former un disque de rayon donné par l’intersection aléatoire d’un plan. Il suffit d’inverser cette probabilité pour reconstruire la distribution de sphères ([Russ and Dehoff, 2000] chap. 12, [Sahagian and Proussevitch, 1998]).

Le résultat de cette analyse est présenté sur la figure 2.11. On constate que la croissance est bien compatible avec une évolution en puissance un tiers du temps. Plus spécifiquement, la loi de croissance du rayon moyen R_{moyen} s’écrit (voir partie 1.2.3) :

$$R_{moyen}(t) - R_{moyen}(t = 0) \sim \left(\frac{\gamma D \Omega}{kT} t \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.5)$$

L’insert de la figure 2.11 représente l’évolution du préfacteur en fonction de l’inverse de la température ; cette évolution, compatible avec une exponentielle décroissante, est cohérente avec un comportement Arrhénien de la mobilité $M = D/k_B T$.

On a vu qu’un autre mécanisme mène à une croissance en $t^{1/3}$, par coalescence de goutte (voir partie 1.2.5 page 21). L’ordre de grandeur la vitesse de croissance dans ce cas est compatible avec les observations, cependant l’absence de visualisation de gouttes en train de coalescer dans les images permet de mettre cette hypothèse au second plan.

En prenant un volume moléculaire $\Omega \sim 10^{-29} \text{ m}^3$, un ordre de grandeur de la tension interfa-

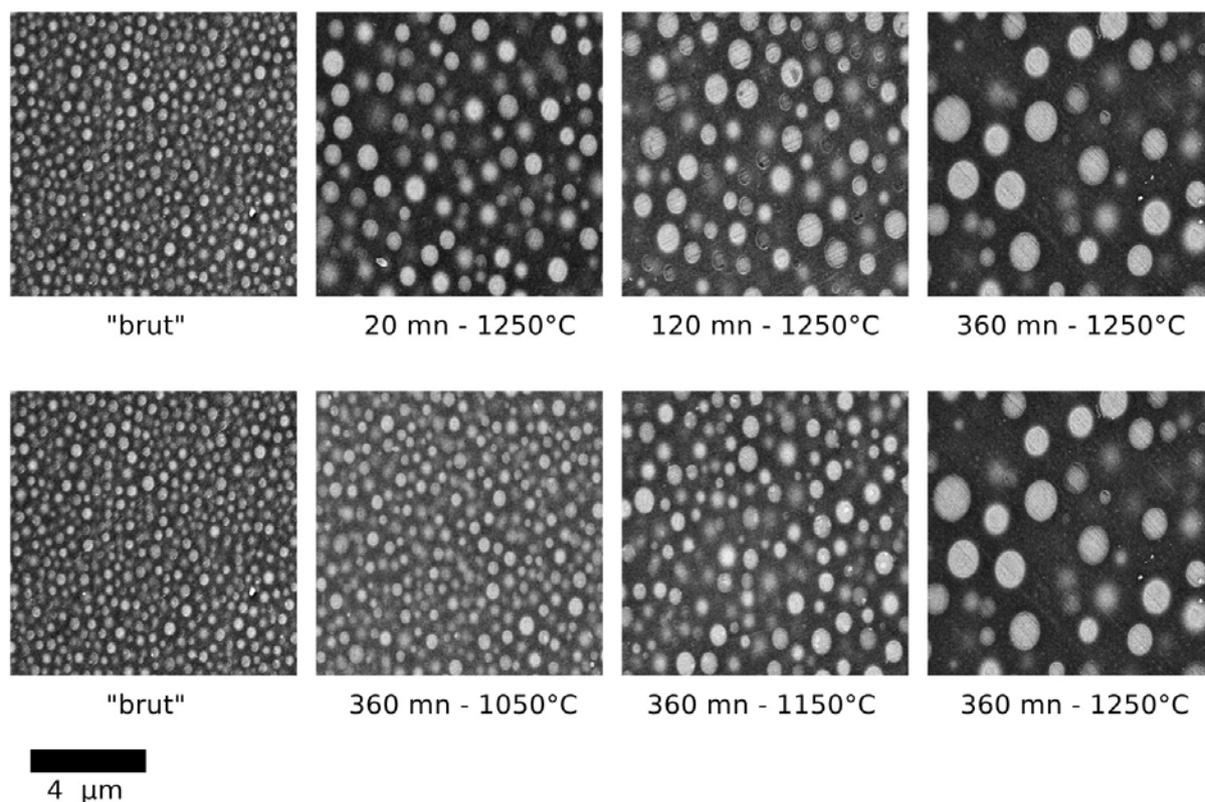


FIGURE 2.10 – Images en microscopie électronique à balayage (MEB) de verre vg après différents traitements thermiques. En haut, influence du temps de traitement ; en bas, influence de la température. (Images Raphaël Danguillaume.)

ciale $\gamma \approx 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, on obtient des coefficients d'interdiffusion D de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ entre 1050°C et 1250°C . Si on tente d'appliquer l'équation 2.3 qui relie coefficient de diffusion et viscosité, on prédirait des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette équation relie la viscosité à la diffusion de l'espèce la plus lente, qui serait probablement le silicium. Le coefficient de diffusion estimé d'après la loi de croissance ne correspond pas forcément exactement au silicium. Il est possible que le coefficient de diffusion pertinent pour la croissance des domaines soit celui du baryum par exemple.

On peut également extraire l'énergie d'activation de la mobilité : $E_a \approx 550 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'ordre de grandeur (quelques centaines de kJ) est bien compatible avec la littérature (voir paragraphe 2.1.2), mais c'est plus élevé que ce qu'on a mesuré pour la viscosité de la phase riche en silice (de l'ordre de $340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En conclusion, si cette expérience permet de confirmer un mode de croissance en $t^{1/3}$, une discussion quantitative est délicate, car le préfacteur de l'équation 2.5 est loin d'être trivial, et surtout les mécanismes d'interdiffusions nécessitent de traiter le comportement des différentes espèces chimiques en jeu.

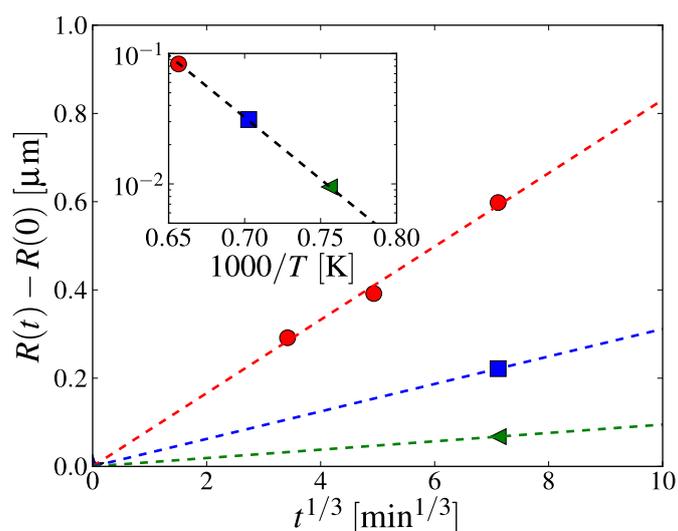


FIGURE 2.11 – Évolution du rayon des gouttes de phase riche en baryum en fonction du temps à la puissance $1/3$. A partir de la condition initiale, le verre a été placé pendant différentes durées à 1050°C ◄, 1150°C ■, et 1250°C ●. Des droites ajustées correspondant à une évolution $R(t) \sim t^{1/3}$ sont ajoutées sur le graphe. Les coefficients directeur des droites ajustées sont représentés dans l'insert en fonction de l'inverse de la température en échelle semi-logarithmique avec les mêmes symboles.

Conclusion

On a évoqué le cas de la séparation de phase dans les verres de silicates, qui ont tenu le rôle de système modèle pour la séparation de phase, et dont de nombreuses applications utilisent les lacunes de miscibilité pour former une microstructure contrôlée. La thèse s'appuie sur un système de ce type, un borosilicate de baryum ayant une large région d'immiscibilité, qui s'étend à l'état liquide (la température critique est de l'ordre de 1380°C). Conformément aux éléments de théorie donnés pour les verres de silicates et d'oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux, le verre se sépare en une phase riche en baryum, et une autre qui en est presque dépourvue. La caractérisation du verre montre que ces deux phases présentent un grand contraste de viscosité, dont l'influence sur la morphologie apparaît dès l'observation de la microstructure formée lors de la trempe initiale.

Deuxième partie

Méthodes expérimentales et numériques

Chapitre 3

Tomographie à rayons X synchrotron

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 3.1 Principe de la tomographie | 53 |
| 3.1.1 Rétroprojection filtrée | 54 |
| 3.1.2 Tomographie locale | 55 |
| 3.1.3 Reconstruction de la phase | 56 |
| 3.1.4 Polychromaticité et autres écarts à l'idéalité | 57 |
| 3.2 Dispositif expérimental à ID19 – ESRF | 58 |
| 3.2.1 Rayonnement synchrotron | 58 |
| 3.2.2 Ligne de lumière ID19 | 59 |
| 3.2.3 Acquisition des images : platine de rotation et caméra | 59 |
| 3.2.4 Four | 60 |
| 3.3 Traitements thermiques | 62 |
| 3.3.1 Traitements thermiques effectifs | 62 |
| 3.3.2 Temps d'équilibration | 64 |
| 3.4 Écoulements macroscopiques et autres effets de bords | 65 |
| Conclusion | 67 |

Ce chapitre introduit d'abord quelques éléments de théorie concernant la tomographie à rayons X, et les techniques de reconstructions d'images 3D. Je décris ensuite le dispositif expérimental pour le suivi de la séparation de phase dans le verre : système d'acquisition des images et four pour les traitements thermiques.

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec Elodie Boller et Jean-Paul Valade (ID19, ESRF), avec le soutien de Luc Salvo et Pierre Lhuissier (SIMAP) dans le cadre du projet "EDDAM".

3.1 Principe de la tomographie

La tomographie est une technique d'imagerie qui permet de visualiser des coupes d'un objet de manière non-destructive, l'ensemble de ces coupes formant *in fine* une image tri-dimensionnelle

du volume de l'objet. Dans ce qui suit, cela désignera en fait la tomodensitométrie, ou tomographie axiale calculée ("Computed Tomography (CT) scan"), qui est une manière d'obtenir ces images parmi d'autres (l'imagerie par résonance magnétique par exemple). Le livre de Kak et Slaney [Kak and Slaney, 1998] (disponible librement sur le web) présente les fondements mathématiques de la tomographie, qui ne sont qu'esquissés ici.

Le principe est d'utiliser l'information contenue dans des radiographies prises à différents angles (voir la figure 3.1), et par des algorithmes astucieux d'en déduire l'image volumique. Formellement, on reconstruit l'absorption des photons X de l'objet $f(x,y)$ (x, y sont les coordonnées spatiales). La projection de l'absorption selon un angle θ s'écrit :

$$P_{\theta}(u) = \iint_{\text{Objet}} f(x,y) \delta(u - x \cos \theta - y \sin \theta) dx dy, \quad (3.1)$$

où δ est le symbole de Kronecker, et u la coordonnée linéique de la projection.

Cette transformation qui associe une projection à un angle θ est la transformée de Radon. La collection des projections est le sinogramme. En pratique, un détecteur mesure l'intensité transmise à travers le matériau I , à partir d'une intensité initiale I_0 . La loi de Beer-Lambert relie l'intensité à l'absorption. Pour chaque angle θ , une radiographie donne la projection de l'absorption :

$$\frac{I(u)}{I_0} = e^{-P_{\theta}(u)}. \quad (3.2)$$

L'intensité I_0 ("flat field" en anglais) est mesurée séparément par une radiographie sans l'objet d'intérêt, ce qui permet de prendre en compte les fluctuations à l'échelle de l'image. Ces fluctuations sont dues aux inhomogénéités du faisceau et au détecteur. De même, une image sans faisceau ("dark") est prise et soustraite aux radiographies pour ramener le bruit du détecteur à une moyenne nulle.

3.1.1 Rétroprojection filtrée

A partir de l'expression de la projection, l'algorithme le plus utilisé est la rétroprojection filtrée (filtered back-projection, FBP), qui "ré-étale" les projections (filtrées donc) dans l'espace de Fourier. Cet algorithme est robuste et rapide, le passage dans l'espace de Fourier effectué par une transformation de Fourier rapide (FFT) étant particulièrement optimisé. On écrit la transformée de Fourier de la projection,

$$\hat{P}_{\theta}(k) = \iiint f(x,y) \delta(u - x \cos \theta - y \sin \theta) e^{iku} du dx dy, \quad (3.3)$$

en intégrant en u ,

$$\hat{P}_{\theta}(k) = \iint f(x,y) e^{ik(x \cos \theta + y \sin \theta)} dx dy. \quad (3.4)$$

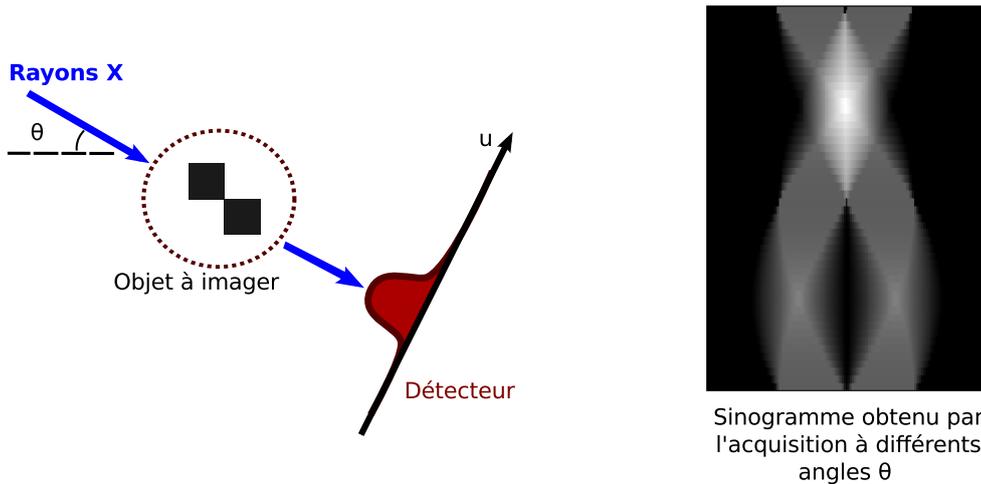


FIGURE 3.1 – La tomographie à rayons X consiste à prendre des radiographies de l’objet considéré à différents angles θ , l’ensemble des projections de l’absorption constitue un sinogramme (à droite dans l’image). A partir du sinogramme, il est possible de reconstruire l’image originelle.

On reconnaît la transformée de Fourier de $f(x,y)$ sur la ligne θ ; en particulier, on a

$$f(x,y) = \iint \hat{f}(k_x, k_y) e^{-i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y \quad (3.5)$$

$$= \iint \underbrace{\hat{f}(k, \theta)}_{=\hat{P}_\theta(k)} e^{-ik(x \cos \theta + y \sin \theta)} \underbrace{k}_{\text{“filtre en rampe”}} dk d\theta \quad (3.6)$$

Dans cette expression, on a la transformée de Fourier de la projection \hat{P}_θ , et le filtrage apparaît sous la forme du terme linéaire en k , qui donne un poids plus important aux petites fréquences spatiales. On définit $\tilde{P}_\theta(u) = \int k \exp(-iku) \hat{P}_\theta(k) dk$ la contribution en Fourier filtrée. On reconstruit l’image en intégrant $\tilde{P}_\theta(u)$ sur toutes les projections, c’est-à-dire tous les angles :

$$f(x,y) = \int \tilde{P}_\theta(x \cos \theta + y \sin \theta) d\theta. \quad (3.7)$$

La formulation continue présentée ci-dessus est discrétisée pour un détecteur avec un nombre fini de pixels (figure 3.2 (a)), qui donnera la résolution spatiale, et un nombre fini d’angles θ . L’intérêt de la méthode tient d’ailleurs au fait que la transformée de Fourier discrète est très rapide grâce à l’utilisation de la FFT.

3.1.2 Tomographie locale

Lorsque la taille latérale de l’objet absorbant est plus grande que la taille du détecteur, on parle de tomographie “locale” (Region of Interest (RoI) tomography, figure 3.2 (b)). A priori la méthode présentée ci-dessus n’est pas complètement valide dans ce cas. En effet, une partie

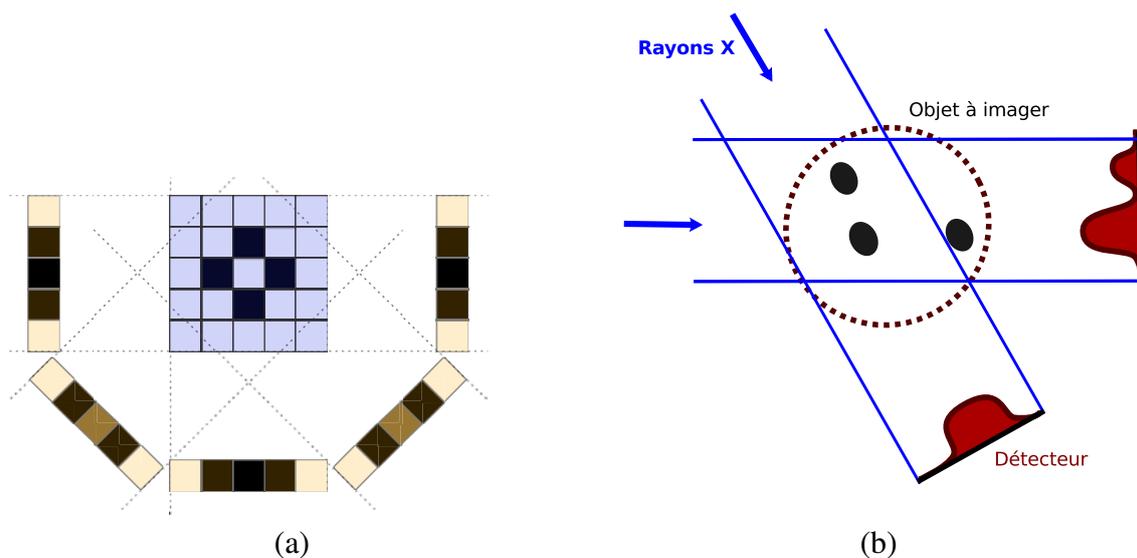


FIGURE 3.2 – (a) Tomographie discrète : un détecteur à quatre pixel (niveaux de beige indiquant le signal reçu) fait des acquisitions à différents angles, l’objet au centre sera reconstruit avec la résolution correspondant au détecteur.

(b) Tomographie locale (Region of Interest Tomography). La taille du détecteur est plus petite qu’au moins une des dimensions de l’objets, dont certaines parties ne contribuent pas à toutes les projections.

extérieure de l’objet va contribuer sur certaines projections, mais pas toutes, ce qui induit des artefacts lors de la reconstruction. En pratique, si le nombre de projections est suffisant, en l’occurrence s’il est équivalent à celui qu’on aurait choisi si on imageait tout l’objet avec la même résolution, le résultat est de bonne qualité. La procédure standard consiste simplement à prolonger les sinogrammes avec la valeur au bord pour réduire les artefacts haute fréquence amplifiées par le filtre en rampe [Kyrieleis et al., 2011]. Il faut noter toutefois que dans ce cas la mesure de l’absorption n’est plus quantitative, puisqu’on a “moyenné” la contribution du reste de l’objet. Dans de nombreuses situations (dont cette thèse), où on cherche à caractériser une géométrie, mais pas à estimer la composition des objets à partir des images, ce n’est pas un problème.

3.1.3 Reconstruction de la phase

Une autre approche très populaire dans le cas du rayonnement synchrotron est la reconstruction de la phase. Si on écrit l’indice optique du matériau sous la forme :

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (3.8)$$

le coefficient d’absorption est dû à la partie imaginaire β , qui change l’amplitude, tandis que la partie réelle agit sur la phase de l’onde. C’est cette partie réelle qu’on va chercher à reconstruire.

Dans le cas de rayonnements cohérents, les rayons X sont diffractés au passage d’une inter-

face, ce qui va former des franges sur le détecteur, dont la taille dépend de la distance à l'objet et des indices de réfraction. Ces figures d'interférences peuvent être vues comme des artefacts, mais elles apportent aussi des informations additionnelles particulièrement précieuses dans le cas d'objets avec un faible contraste d'absorption [Cloetens et al., 1996]. Des algorithmes utilisent spécifiquement cette information pour la reconstruction des images [Cloetens et al., 1999]. L'un d'entre eux, très pratique, permet de faire la reconstruction en utilisant un seul scan à une distance de détecteur donnée [Paganin et al., 2002]. L'imagerie d'objets biologiques est particulièrement concernée par ce type d'approches. Pour l'étude de la séparation de phase on s'est cependant contenté de la reconstruction de l'absorption, dans la mesure où le contraste était particulièrement marqué entre les deux phases du verre démixé. La figure 3.3 présente deux exemples de reconstructions, par reconstruction de la phase (méthode Paganin) ou par rétroprojection filtrée.

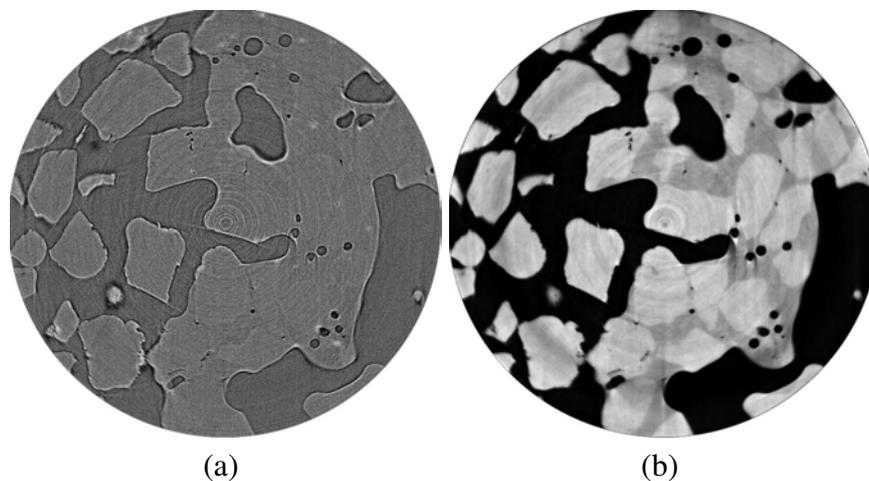


FIGURE 3.3 – Reconstruction de l'absorption (a), ou de la phase (b) d'un mélange vitrifiable à haute température (matières premières du verre réagissant pour donner des liquides silicatés), où du liquide entoure des grains solides. La configuration initiale de l'expérience est un milieu granulaire dans l'air, et le système est encore poreux à cet instant de l'expérience. On observe des franges aux interfaces dans la reconstruction de l'absorption. Ces franges viennent de la rétroprojection des figures d'interférences qui sont formées sur le détecteur. Elles sont localisée aux interfaces avec l'air, où la diffraction est la plus marquée. La reconstruction de la phase permet de faire apparaître la différence entre le liquide et le solide. Les grains solides apparaissent en niveau de gris plus clair que le liquide.

3.1.4 Polychromaticité et autres écarts à l'idéalité

La méthode de reconstruction présentée a considéré une source monochromatique. En pratique les sources de rayons X émettent dans plusieurs longueurs d'ondes, et les objets n'absorbent pas ces longueurs d'ondes de la même manière. On observe ainsi un "durcissement du faisceau" (beam hardening) lorsqu'une partie des rayons X est absorbée préférentiellement. Les photons les moins énergétiques sont généralement les plus absorbés, d'où une augmentation progressive

de l'énergie moyenne du faisceau au fur et à mesure de sa pénétration dans le matériau. Ce durcissement de faisceau dépend de la composition de l'échantillon, et provoque des artefacts. La géométrie exacte du dispositif, la présence de diffraction, de bruit, la qualité de l'échantillonnage, etc. viennent contribuer également à la qualité de la reconstruction. On distingue par exemple des artefacts en anneaux assez typiques sur les images des figures 3.3 et 4.1 page 72, qui sont souvent associés à des défauts sur le détecteur.

3.2 Dispositif expérimental à ID19 – ESRF

3.2.1 Rayonnement synchrotron

La présentation de la physique et de la technique des rayonnements synchrotron étant extrêmement succincte ici, on peut se reporter à [Als-Nielsen and McMorrow, 2011] pour une introduction plus complète.

Très schématiquement, le synchrotron est un anneau de quelques centaines de mètres de diamètre dans lequel des électrons sont confinés par un champ magnétique et tournent à des vitesses suffisamment élevées pour devoir prendre en compte les effets relativistes. Lors des accélérations qu'ils subissent, soit pour maintenir leur confinement dans l'anneau, soit par des dispositifs additionnels, ils émettent des ondes électromagnétiques, et en pratique essentiellement des rayons X. Cette source de rayons X a quelques caractéristiques essentielles :

- elle est très intense, comparée à d'autres sources comme les tubes à rayons X (qui ont l'avantage d'être moins encombrants),
- le rayonnement est parallèle et cohérent, ce qui est très utile pour les expériences de diffraction par exemple,
- le spectre d'émission peut être relativement restreint grâce aux dispositifs d'insertion pour accélérer les électrons. Il s'agit notamment d'ondulateurs, qui sont des séries d'aimants alternés. Installés sur les portions rectilignes de l'anneau, qui est plutôt un polygone à nombreux côtés, ils ont des fréquences d'émissions préférentielles. Pour obtenir un rayonnement monochromatique il faut toutefois ajouter des filtres, ce qui est courant bien qu'on perde en intensité.

Le développement de la tomographie à partir de rayonnements synchrotron trouve son intérêt dans ces caractéristiques : la grande intensité, qui permet des temps de pose courts, et le faisceau parallèle cohérent, qui permet des géométries d'acquisition simples et autorise l'usage de la reconstruction de phase. Les progrès techniques permettent d'observer des échelles spatiales de l'ordre du micron pour suivre des phénomènes dont l'échelle de temps est la seconde ([Baruchel et al., 2006] donne un bref aperçu qui est presque obsolète quelques années plus tard...). Des expériences de mécanique *in situ* [Buffiere et al., 2010] au vol d'une mouche [Walker et al., 2014], il est possible de suivre la dynamique d'objets complexes en trois dimensions. L'observation de la séparation de phase dans les liquides n'a pas fait l'objet de nombreuses études, on peut noter le

travail de Pyun et al. qui ont observé la croissance de mélange de polymères *ex situ* [Pyun et al., 2007]. La croissance de domaine de manière plus générale a été observée, en particulier *in situ*, par exemple dans le cas de semi-solides métalliques [Limodin et al., 2007].

3.2.2 Ligne de lumière ID19

Les expériences décrites dans cette thèse ont été effectuées sur la ligne ID19 du synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (voir [Weitkamp et al., 2010] pour les caractéristiques techniques de la ligne). ID19 dispose de plusieurs ondulateurs, en particulier un émettant préférentiellement à 17.6 keV,¹ que nous avons utilisé en filtrant le pic d'énergie principal avec 5.6 mm d'aluminium (2.8 mm d'aluminium et 0.25 mm de cuivre dans les premières expériences). Ce filtrage permet de garder uniquement la seconde harmonique, qui a une énergie autour de 32 keV. Ce choix était motivé par la trop grande absorption par le baryum à 17.6 keV. À 32 keV le flux est moindre, mais avec une meilleure transmission. Selon la notation utilisée à la partie 3.1, I_0 est plus faible, mais le rapport I/I_0 est plus élevé. Les hautes énergies sont filtrées par 0.3 mm de diamant. Au final, sans être monochromatique, la gamme d'énergie des photons est cependant restreinte par la configuration de l'ondulateur et les filtres. Ce type de faisceau est appelé "pink beam" ; le "white beam" est un faisceau ayant un large spectre d'énergie, sans filtrages.

3.2.3 Acquisition des images : platine de rotation et caméra

Les campagnes de mesures se sont étalées sur trois ans et pendant cette période le dispositif expérimental s'est sensiblement amélioré, puisque l'utilisation d'une nouvelle caméra et d'une nouvelle platine de rotation ont fait gagner plus d'un ordre de grandeur en vitesse d'acquisition. ID19 dispose aujourd'hui d'une platine de rotation rapide Leuven, pouvant tourner à plus de un tour par seconde (jusqu'à 5 tr/s testé avec succès), sur laquelle est monté l'échantillon. Les rayons X sont convertis en lumière visible par un scintillateur, celle-ci est transmise à une caméra par l'intermédiaire d'une optique à objectifs interchangeable.

Deux caméras sont disponibles :

- une caméra CMOS, PCO Dimax permettant de prendre une projections en quelques millisecondes. La rapidité de la caméra, qui permet d'obtenir des scans de l'ordre de la seconde, s'accompagne d'une dynamique modérée (12 bits) et d'un niveau de bruit assez important ($\approx 5\%$).
- une caméra CCD développée à l'ESRF, FReLoN, plus lente : quelques dizaines de millisecondes par projection, mais avec une meilleure dynamique du détecteur (14 bits). Le niveau de bruit est également plus faible ($< 1\%$).

1. L'énergie du pic varie légèrement selon la fermeture du gap de l'ondulateur. Elle est en pratique plutôt à 19 keV pour nos expériences.

Des grandissements de $\times 10$ et $\times 20$ ont été utilisés, ce qui donne une taille de pixel effective de $1.1\ \mu\text{m}$ (respectivement $0.55\ \mu\text{m}$) pour la caméra PCO Dimax et $0.7\ \mu\text{m}$ (respectivement $0.35\ \mu\text{m}$) pour la caméra Frelon. Cette dernière peut faire du “binning”, combinaison de plusieurs pixels voisins, et nous avons par exemple utilisé une taille de pixel effectif de $1.4\ \mu\text{m}$ dans certains cas. Pour les expériences de séparation de phase le temps de scan le plus court a été de 5 secondes, l’absorption due au baryum est le facteur limitant.

On a mesuré l’absorption des verres dans les conditions standards d’acquisition avec un pic d’énergie autour de $32\ \text{keV}$. Les coefficients d’absorptions sont de $0.08\ \text{mm}^{-1}$ pour *Phase Si*, $0.8\ \text{mm}^{-1}$ pour *Phase Ba 1270°C*, et $1\ \text{mm}^{-1}$ pour *Phase Ba 1070°C*, soit une transmission de, respectivement, 85%, 19%, et 14%, à travers 2 mm de verre.

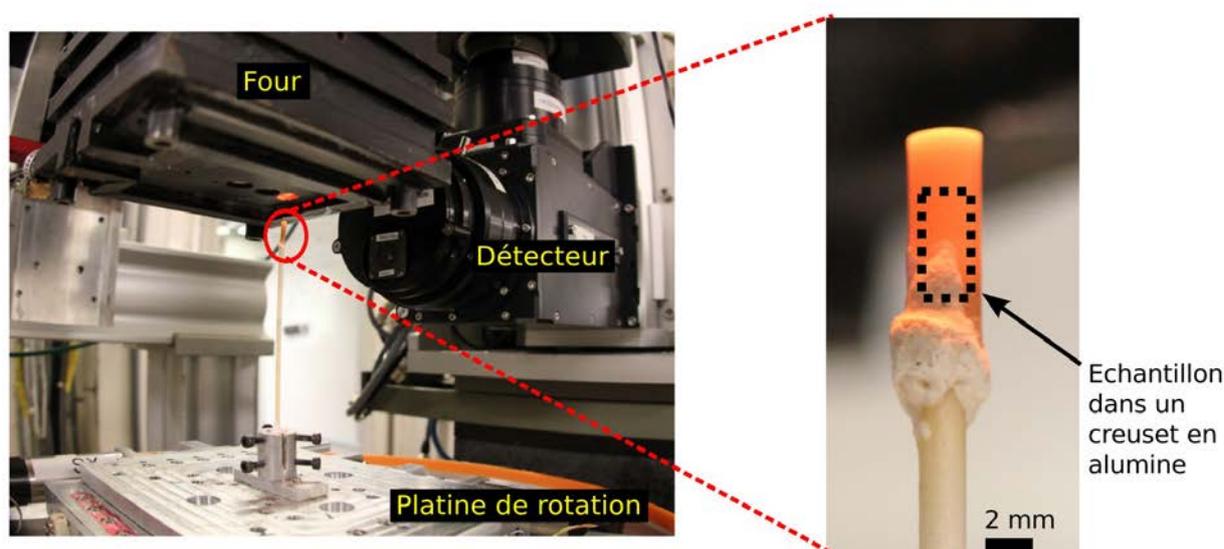


FIGURE 3.4 – Dispositif expérimental à ID19. L’échantillon de verre, un petit cylindre de 2 mm de diamètre, est placé dans un creuset en alumine, lui-même monté sur une tige en alumine de 10 cm de long. La tige est fixée sur la platine de rotation permettant de prendre des radiographies à différents angles. Au-dessus, le four peut descendre pour effectuer les traitements thermiques ; deux petites ouvertures latérales laissent passer les rayons X, autorisant l’imagerie *in situ*.

3.2.4 Four

Les traitements thermiques ont été effectués avec un four spécialement conçu pour être utilisé au synchrotron. Ce four “École des Mines”, est monté sur un support en translation verticale et peut descendre sur l’échantillon pour le mettre en température (voir la figure 3.4). Il peut atteindre une température de $1450\ ^\circ\text{C}$. Pour faire des trempes ou des montées très rapides en température il suffit de le descendre ou, respectivement, de le remonter, ce qui permet de passer de la température ambiante à la température de travail (et vice versa) en quelques dizaines de secondes.

La légèreté du dispositif permet ces manipulations aisées, et la faible inertie thermique du

four autorise des rampes en température rapides ($50 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), et une équilibration sur des temps courts (de l'ordre de la minute). Le désavantage de cette "souplesse thermique" est une précision modeste. La petite taille du four et les ouvertures pour laisser passer le faisceau X engendrent des gradients de température relativement importants autour de l'échantillon. La température de ce dernier n'est ainsi pas exactement celle mesurée par le thermocouple de contrôle. Ce biais est d'ailleurs différent en montée ou en descente de température. Si le four est en montée, la position de l'échantillon (bien en face des résistances) lui donne une température d'environ 30°C de plus que celle du thermocouple de contrôle. En descente ou après une stabilisation cet écart se réduit. Enfin le faisceau X lui-même fait augmenter la température. Cet effet doit être pris en compte surtout lors d'expériences à température ambiante avec des systèmes sensibles à des fluctuations de quelques degrés ou quelques dizaines de degrés. Il n'est pas crucial pour la séparation de phase : à plus de 1000°C la différence n'est que de quelques degrés, et l'effet est bien moins important que les gradients dans le four.

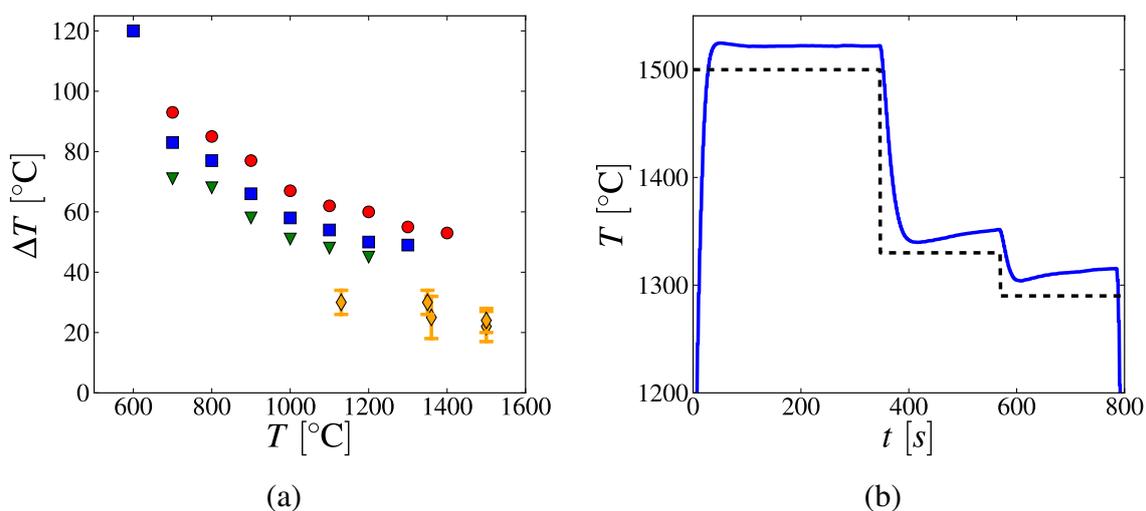


FIGURE 3.5 – (a) Mesures de décalage de température entre un thermocouple sous l'échantillon et la consigne. En montée par palier de 100°C , dès que le thermocouple d'asservissement a atteint la consigne ●, après 2 min ■, après 5 min ▼. Des mesures effectuées pendant des expériences, après avoir stabilisé la température du four pendant au moins un quart d'heure avant de le descendre sur l'échantillon, montrent un décalage de l'ordre de 30°C ◆, les barres d'erreur indiquent les fluctuations pendant l'expérience (quelques degrés dus à l'asservissement, aux sorties du faisceau X...).

(b) Un suivi de la température par le thermocouple placé juste sous l'échantillon. Les températures de consigne sont indiquées en lignes pointillées (1500°C , puis 1330°C et enfin 1290°C). Dans cette expérience, le four a été descendu sur l'échantillon à $t = 0 \text{ s}$, et remonté à $t = 785 \text{ s}$.

La figure 3.5 donne quelques exemples d'évolutions de température illustrant les possibilités de traitements thermiques de même que les limites de précision en température. Un thermocouple est placé en position d'échantillon ou juste en dessous, et on évalue les différences avec la

consigne. Lors de la montée en température, on observe un décalage très important, de plusieurs dizaines de degrés. Pour les expériences, le four était d'abord porté à la température de travail, et après stabilisation pendant au moins un quart d'heure il est descendu sur l'échantillon. Cette procédure limite la différence systématique à une trentaine de degrés (losanges oranges sur la courbe de gauche, et l'évolution temporelle sur la courbe de droite). L'entrée de l'échantillon dans le four doit perturber un peu la régulation, on observe ainsi un léger dépassement dans le suivi de température (figure 3.5 (b)). A ceci s'ajoute des variations transitoires lors des changements de température, et des fluctuations de l'ordre de quelques degrés (asservissement, effets du faisceau, etc).

On a donc au final un biais systématique de l'ordre de 30°C , et des fluctuations de l'ordre de 5°C à 10°C . Dans la suite, on a pris en compte le biais pour les calculs et les graphes. Dans le texte et les légendes, la température indiquée est cependant la température de consigne du four.

3.3 Traitements thermiques

Les expériences rapportées ici concernent la croissance de domaines à température constante. Deux protocoles ont été utilisés, et un troisième testé (voir figure 3.6) :

- Interrompu : le verre est placé à une température fixe, et est régulièrement trempé en relevant le four. Les scans sont effectués à la température ambiante, sans contrainte de temps.
- Continu : le verre est porté à une température donnée, les scans sont effectués avec l'échantillon dans le four. La durée des scans est déterminée pour que les changements des domaines restent inférieurs ou de l'ordre de la taille d'un pixel pendant un scan, afin d'éviter un floutage de l'image.
- Trempe *in situ* : le verre est remélangé au-dessus de la température critique (en pratique autour de 1450°C), puis la température est descendue pour observer la séparation de phase.

La figure 3.7 montre des coupes tomographiques du système lors d'une expérience "continue". La phase riche en baryum, plus absorbante est plus claire que la phase riche en silice.

3.3.1 Traitements thermiques effectifs

La trempe du verre dans le cas du protocole interrompu est supposée rapide par rapport à la dynamique de croissance des domaines, ce qu'on a vérifié a posteriori. La nature vitreuse du système facilite ce protocole puisque la trempe fige la microstructure. Cependant, pour les températures les plus élevées, de la séparation de phase secondaire a été observée dans les domaines riches en baryum. Cette séparation de phase secondaire qui survient pendant la trempe devrait disparaître en revenant en température, mais c'est malgré tout un argument pour préférer le protocole continu quand c'est possible.

Dans les deux premiers protocoles, la condition initiale du verre est donnée par la préparation à Saint-Gobain Recherche. La vitesse finie de la trempe, alors que le dôme de démixtion a une

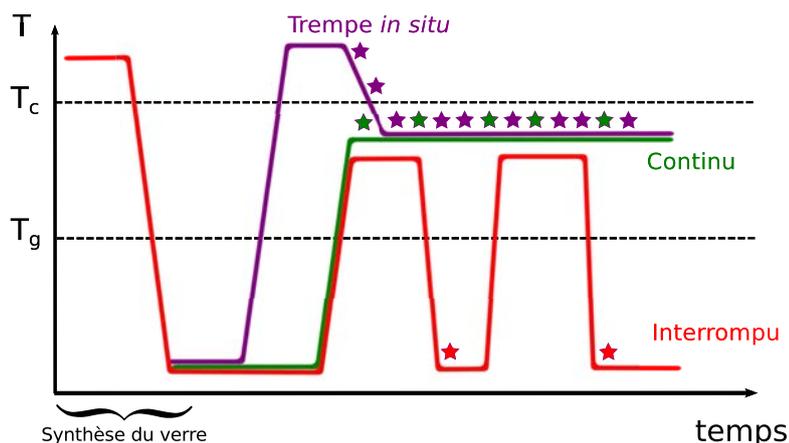


FIGURE 3.6 – Schématisation des traitements thermiques. La verre est synthétisé à Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers) par fusion des matières premières au-dessus de la température critique T_c (en pratique autour de $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pendant la trempe initiale des domaines micrométriques sont formés. À l’ESRF, le verre est porté à la température d’intérêt, au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , et est trempé régulièrement pour acquérir une image (protocole interrompu, en rouge), ou bien les acquisitions ont lieu à la température de travail (protocole continu, en vert). Pour étudier l’effet de la condition initiale, des tests de trempe *in situ* (en violet) ont été effectués. Les scans sont représentés par des étoiles.

température critique élevée, où les viscosités sont faibles, provoque une séparation qui mène à des domaines de taille typique de quelques microns. Afin de tester l’influence de la condition initiale, nous avons envisagé de remélanger le verre au-dessus de la température critique, et de faire la trempe *in situ* (troisième protocole). Les quelques tests n’ont pas été concluants. Deux difficultés surviennent :

- la relative faible viscosité à haute température rend le système sensible à la formation de bulles,
- l’alumine des creusets diffuse dans le verre, et forme une phase riche en baryum et alumine. Globalement la séparation de phase est arrêtée par cette contamination (voir par exemple [Simmons et al., 1974]).

Pour assurer le remélange il faut rester au moins quelques minutes au-dessus de la température critique. Afin d’éviter la contamination d’alumine, cela requiert une barrière de diffusion qui résiste à $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par ailleurs le creuset doit rester (relativement) transparent aux rayons X (hors de question d’utiliser un creuset en platine, qui serait assurément neutre chimiquement, mais opaque aux rayons X). La solution testée a été d’entourer l’échantillon d’une fine ($2\text{ }\mu\text{m}$) feuille de platine. Sous réserve de suffisamment de délicatesse pour ne pas déchirer la feuille en la plaçant, la barrière chimique est effective, mais la feuille froissée retient de l’air qui vient former des bulles dans le verre dès que la température augmente, voir figure 3.8. Le temps limité disponible à l’ESRF n’a pas permis de dépasser ces difficultés.

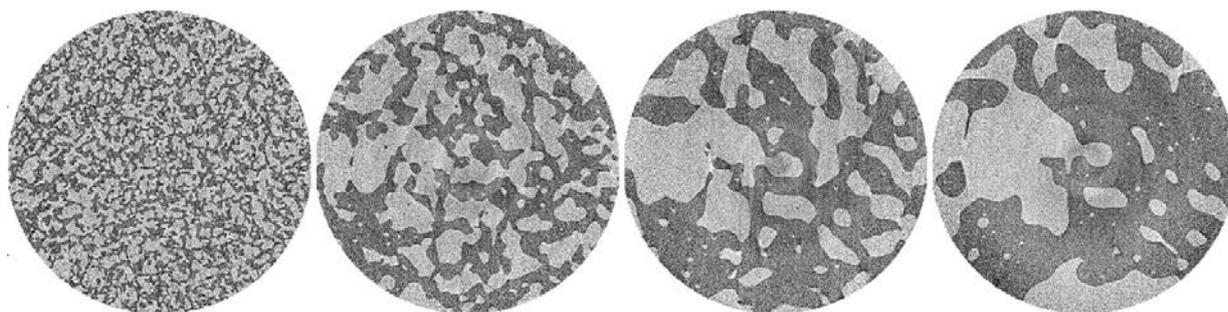


FIGURE 3.7 – Coupes horizontales obtenues lors d’une expérience ($v30$), la phase riche en baryum apparaît plus claire que la phase riche en silice. La forme cylindrique des images correspond à la région de l’échantillon qui a contribué sur toutes les projections.

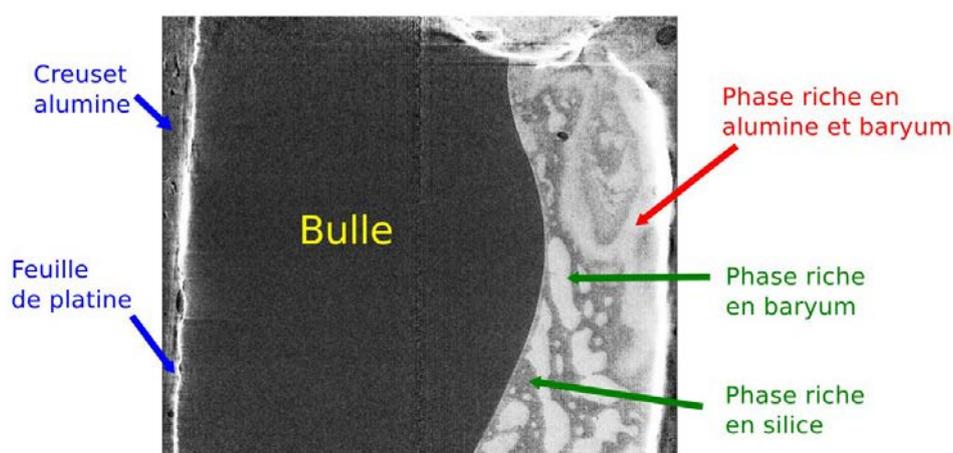


FIGURE 3.8 – Expérience avec une trempe *in situ*. L’image est une coupe tomographique verticale à la fin de l’expérience (la largeur de l’image est celle du creuset, 2 mm. Une feuille de platine d’épaisseur micrométrique a été enroulée autour de l’échantillon (elle sature les niveaux de gris dans cette l’image). L’air emprisonné a formé une bulle qui a rejeté le verre d’un seul côté du creuset (à droite sur l’image), et globalement une partie du verre a coulé en-dessous. Enfin des panaches gris clairs indiquent une contamination à l’alumine en raison de déchirures de la feuille.

3.3.2 Temps d’équilibration

On a vu qu’il existait un temps de mise en température et un temps de trempe, qui pouvaient avoir une influence sur la dynamique. En effet, on travaille sur le mûrissement des domaines, en supposant qu’ils ont atteint les compositions d’équilibre, et ces temps d’équilibration thermique viennent se coupler au temps d’équilibration chimique du système. Cette problématique est très prégnante dans le cas du protocole interrompu, et on avait noté de la séparation de phase secondaire pour les expériences à 1180 °C, ce qui indique que le temps de trempe était trop lent par rapport au temps d’équilibration lors de la baisse de température.

Cependant, lors de la mise ou de la remise en température, on souhaiterait au contraire que le temps d’équilibration chimique soit très court, pour être immédiatement dans les conditions du

mûrissement à compositions chimiques fixées. En pratique ce n'est pas forcément le cas, et cela peut contribuer à une dérive de la fraction volumique de chaque phase. Un exemple intéressant est donné par l'expérience v22 : cette expérience a été interrompue à mi-parcours en raison d'une limitation de la mémoire de la caméra, puis reprise. Lors de la reprise, on observe une évolution transitoire de la fraction volumique (figure 3.9). Celui-ci serait dû à cette équilibration chimique qui décale la fraction volumique d'équilibre en fonction de la température. Cette observation alors que les domaines ont des tailles importantes permet d'écarter les défauts de segmentation qui interviennent lorsque les tailles caractéristiques des domaines sont de l'ordre de quelques voxels.

On n'a pas étudié plus en détail ce phénomène, qui reste a priori marginal dans nos expériences, mais qui fait bien partie des paramètres difficilement contrôlables de l'expérience.

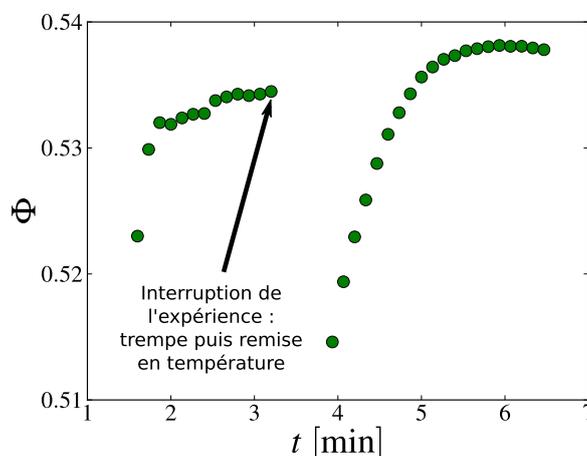


FIGURE 3.9 – Fraction volumique de la phase riche en baryum lors de l'expérience v22 (à une température de consigne de 1280 °C).

3.4 Écoulements macroscopiques et autres effets de bords

Outre la contamination chimique du creuset, les principales complications du phénomène de séparation de phase viennent de la gravité. Elles ont trois composantes, l'effet de la différence de masse volumique, l'écoulement macroscopique de l'échantillon, et la remontée de bulles.

La différence de masse volumique est généralement ce qui change le régime de croissance, déstabilise les structures, et va finalement stratifier le système. A priori dans les expériences à l'ESRF ces effets sont restés faibles comparés à la dynamique de croissance. On peut calculer un nombre de Bond B_o , rapport des effets gravitaire sur les effets de capillarité, pour vérifier cette hypothèse :

$$B_o = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma}, \quad (3.9)$$

avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique, g l'accélération de pesanteur, L la longueur caractéristique du système, et γ la tension de surface. En prenant pour valeur $\Delta\rho \approx 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $g \approx 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$, $\gamma \approx 10^{-2} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, et $L \approx 100 \mu\text{m}$, ce qui est la taille typique à la fin des expériences on trouve $B_o \approx 10^{-2}$. On s'attend donc à ce que les effets de gravité restent largement négligeables.

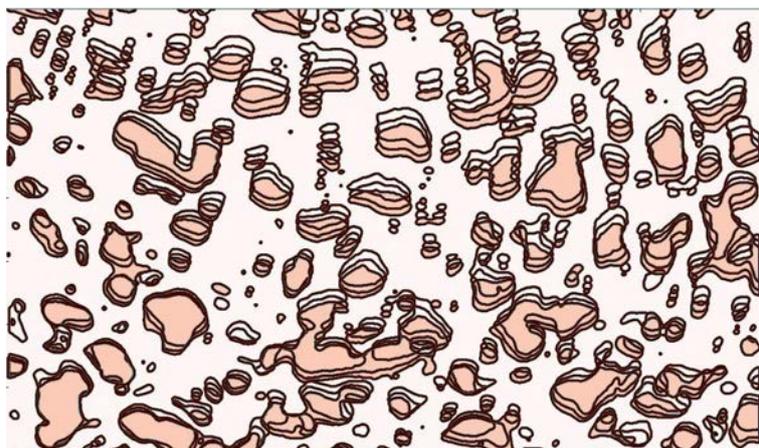


FIGURE 3.10 – Visualisation de l'écoulement macroscopique au début de l'expérience *vs09*; les contours des domaines de trois images successives sont représentés, avec les domaines de la troisième image en rouge pâle. Un mouvement global vers le bas est évident, avec des fluctuations d'intensité et de direction. Le haut de l'image, près du ménisque, est particulièrement affecté par l'écoulement.

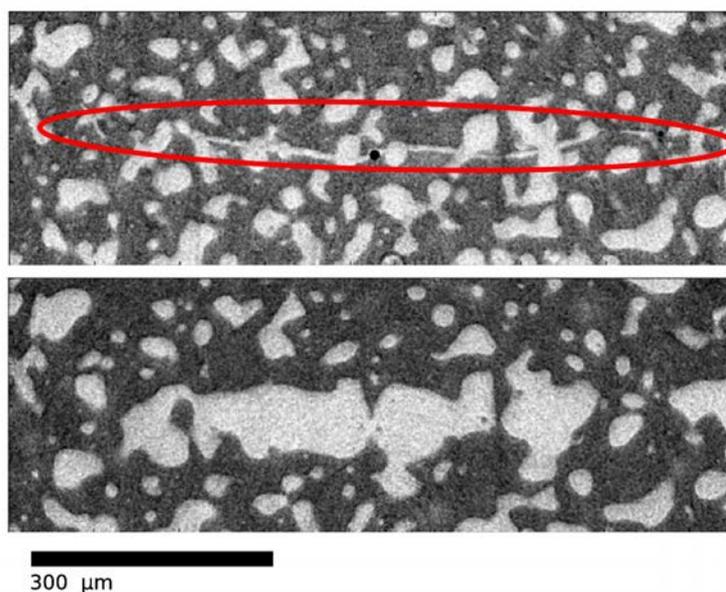


FIGURE 3.11 – Coupe tomographique, juste après une trempe suivie d'une remise à haute température, au début de l'expérience *vs02* (haut). La phase riche en baryum est venue occuper préférentiellement la zone où une fissure s'était formée pendant la trempe (entourée en rouge). Cet événement a profondément influencé la suite du mûrissement (bas).

Si à l'échelle de la microstructure la gravité n'a pas un effet sensible, il en est tout autrement

à l'échelle de l'échantillon. Durant le temps d'une expérience, il va généralement couler un peu car lorsqu'il est placé solide dans le creuset il y a un espace entre le fond de ce dernier et le bas du creuset. Même en prenant garde à avoir les deux surfaces bien plates, on ne peut éviter de laisser une centaine de microns de libre, et un écoulement sur cette distance est flagrant sur les images de tomographie. Le plus problématique est que les bords du creusets induisent un cisaillement en plus du mouvement de translation vers le bas. Ce cisaillement reste modeste, quelques pourcents, surtout près du centre de l'échantillon (écoulement parabolique en première approximation). Les mouvements macroscopiques affectent donc le début de l'expérience, et d'autant plus fortement qu'on est près du fond de l'échantillon, du ménisque, ou d'un bord latéral. La figure 3.10 donne un exemple très prononcé, les images de l'expérience en question sont prises juste sous le ménisque.

Si le verre peut couler un peu, l'air prisonnier sous lui ou près des bords va former des bulles et remonter. La problématique est très similaire à celle de l'écoulement macroscopique en terme de dynamique, à ceci près que la présence d'une bulle dans le champ de vue, même si elle n'induit pas de mouvements de convection, perturbe la séparation de phase. Il existe par exemple des possibles effets d'affinité chimique à l'interface avec l'air (la phase riche en baryum semble attirée).

Enfin, un effet inattendu a été observé au cours d'une expérience où l'échantillon a été trempé à l'air avant de poursuivre une expérience *continue*. Une fissure s'est formée pendant la trempe, et après la reprise en température la phase riche en baryum s'est formée préférentiellement sur cette fissure (voir figure 3.11). La suite de l'expérience a été très contrainte par cet événement, le domaine formé à la place de la fissure est resté plus grand que les autres.

Conclusion

On a présenté le système expérimental, après avoir revu quelques éléments de théorie sur la tomographie à rayons X. Le suivi de la séparation de phase dans le verre de borosilicate de baryum est effectué sur la ligne de lumière ID19, à l'ESRF, où un four spécialement dédié permet de faire des images pendant le traitement thermique. Les contraintes expérimentales sont essentiellement liées à la taille du four et de l'échantillon : la température ne peut être contrôlée qu'à une dizaine de degrés près, et les effets de bords peuvent être sensibles : la taille de l'image est de l'ordre de grandeur de la taille de l'échantillon et du creuset. Ces contraintes restent modestes en comparaison des avantages de la technique, qui permet d'acquérir des images 3D *in situ* en quelques secondes.

Chapitre 4

De l’image à la forme

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 4.1 Filtrage et segmentation | 70 |
| 4.1.1 Filtrage de la Variation Totale | 70 |
| 4.1.2 Segmentation : marche aléatoire biaisée | 71 |
| 4.1.3 Perspectives : reconstruction avec a priori | 73 |
| 4.2 Topologie | 74 |
| 4.3 Forme des domaines : volumes, surfaces | 76 |
| 4.3.1 Mesure des volumes | 76 |
| 4.3.2 Mesure des surfaces | 76 |
| 4.4 Tailles caractéristiques | 76 |
| 4.4.1 Longueur caractéristique “surfactive” | 76 |
| 4.4.2 Spectre de puissance et fonction de corrélation spatiale | 77 |
| 4.4.3 Distributions de longueurs de cordes | 78 |
| 4.5 Courbures locales | 79 |
| 4.5.1 Courbures moyennes et gaussiennes dans le repère local | 79 |
| 4.5.2 Mesure par ajustement d’une quadrique | 80 |
| 4.5.3 Maillage ou pas maillage ? | 82 |
| 4.5.4 Fiabilité | 83 |
| 4.6 Effets de taille finie et biais d’échantillonnage | 84 |
| 4.7 Suivi temporel | 87 |
| Conclusion | 87 |

Une fois les images acquises, il s’agit d’identifier les domaines et d’extraire les grandeurs pertinentes de ces données riches en information. Je présente dans ce chapitre les outils de traitements d’image utilisés. Les algorithmes utilisés sont issus de bibliothèques python quand c’était possible (en particulier `scipy` [Jones et al., 2001] et `scikit-image` [van der Walt et al., 2014]), ou ont été écrits dans ce langage. L’analyse s’appuie également sur de la visualisation 3D avec `Mayavi` [Ramachandran and Varoquaux, 2011].

On verra d’abord la procédure de segmentation, pour passer des images tomographiques brutes à des images binarisées avec la position des domaines. Les différentes mesures morpho-

logiques sont ensuite détaillées. Ces mesures sont pour la plupart courantes pour caractériser une géométrie 3D, en particulier celles qui caractérisent une morphologie globale [Lang et al., 2001, Levitz, 2007].

4.1 Filtrage et segmentation

La première étape du traitement d'image est la segmentation, c'est-à-dire l'identification des phases, pour passer d'une image en niveaux de gris à une image binaire en noir et blanc. En effet, on travaille sur la croissance des domaines une fois qu'ils ont atteint des compositions homogènes, on suppose donc une absorption homogène dans les domaines. La segmentation a été faite en deux étapes, d'abord un débruitage et un filtrage de l'image, puis la segmentation à proprement parler.

Le filtrage de l'image peut s'opérer soit en travaillant localement sur un voisinage de voxels, soit en optimisant une grandeur à l'échelle de l'image. La première approche concerne de nombreux filtres usuels, qui sont simplement des convolutions de l'image par une fonction (le filtre gaussien par exemple, qui permet de débruiter mais "floute" les interfaces), ou d'autres opérations sur des voxels voisins. Le filtre médian (qui est utilisé dans les routines de débruitage), consiste ainsi à remplacer la valeur du niveau de gris d'un voxel par la médiane de ses voisins. Ce filtre a l'intérêt de garder de conserver les interfaces si elle sont plates à l'échelle du voisinage, pas de "flou" comme avec le gaussien. Lorsqu'il a été utilisé, c'est avec un voisinage petit (plus proches voisins), les rugosités qui sont lissées à cette échelle sont donc de l'ordre du voxel.

A l'opposé, le filtrage de la Variation Totale, qui est décrit dans la suite, cherche à optimiser une mesure globale de l'image, en l'occurrence une mesure des fluctuations. Dans cette approche, on considère que les fluctuations rapides sont dues au bruit, et ne représentent pas le système réel. On pourrait imaginer d'autres grandeurs à optimiser en fonction de l'information sur le système.

4.1.1 Filtrage de la Variation Totale

L'image cible étant une image constante par morceaux, nous avons choisi d'utiliser un filtre qui conserve cette caractéristique. La Variation Totale (TV) est une fonction de l'image qui caractérise la "vitesse" de ses fluctuations, dans une formulation continue ; elle s'écrit avec le gradient de la fonction $f(x,y,z)$ donnant la valeur des voxels en chaque point de l'image Ω :

$$TV(f) = \int_{\Omega} |\nabla f(x,y,z)| \, dx dy dz. \quad (4.1)$$

Le filtrage consiste à minimiser cette fonction, sous une contrainte de fidélité à l'image originelle. Si on note $g(x,y,z)$ l'image filtrée, on cherche à résoudre :

$$\min_g \left\{ \underbrace{\int |f(x,y,z) - g(x,y,z)|^2 dx dy dz}_{\|f-g\|^2} + \lambda \underbrace{\int_{\Omega} |\nabla g(x,y,z)| dx dy dz}_{TV(g)} \right\}. \quad (4.2)$$

Le terme de gauche est le carré de la distance à l'image originelle et est le terme de fidélité (le choix de la mesure correspond à un modèle de bruit gaussien), le terme de droite est la variation totale. Le paramètre λ contrôle le poids de chaque terme et doit être choisi "à la main" en fonction du résultat souhaité (en tant que paramètre de la routine numérique). Ce problème d'optimisation s'inscrit dans le formalisme de l'optimisation convexe (la fonction à minimiser est convexe), ce qui permet de prouver certaines propriétés comme l'existence et l'unicité de solutions. L'expression de la Variation Totale, qui contient une valeur absolue (non dérivable en zéro), rend les choses plus délicates. Nous avons utilisé l'algorithme de Chambolle [Chambolle, 2004]. Préalablement à cette étape, l'image est traitée avec un filtre médian sur un petit voisinage. Très rapide, cette opération d'atténuation permet de retirer les fluctuations les plus importantes du bruit, et préserve les interfaces. La figure 4.1 illustre la procédure de filtrage.

4.1.2 Segmentation : marche aléatoire biaisée

Après cette étape de débruitage, les images doivent être segmentées : chaque voxel doit être attribué à une des deux phases. Ceci se fait en deux étapes :

- L'association d'une fraction des voxels à chacune des deux phases. En considérant l'histogramme des niveaux de gris de l'image filtrée on identifie deux pics, plus ou moins séparés, et les valeurs extrêmes par rapport à ces pics sont supposées être dans l'une ou l'autre des phases.
- À partir de ces voxels "sûrs", on utilise un algorithme de segmentation, qui consiste à les faire diffuser dans l'image filtrée, la diffusion étant facilitée lorsque les voxels voisins ont une valeur de niveau de gris proche. Chaque voxel est attribué à la phase qui aura diffusé le plus vite jusqu'à lui. Cette méthode a été proposée par Grady [Grady, 2006]. Elle est réputée plus précise que l'algorithme classique de ligne de partage des eaux ("watershed").

La première étape est cruciale, puisque pour un domaine isolé s'il n'y a pas de marqueur initial à l'intérieur il ne sera jamais segmenté. Sans trouver de méthode parfaite, j'ai constaté qu'il était préférable d'utiliser l'histogramme de l'image débruitée avec uniquement le filtre médian plutôt que l'image filtrée finale. En effet, après le filtrage TV, l'image est lisse par morceaux, mais les domaines de petite taille ont souvent un niveau de gris plus faible, et l'homogénéité spatiale fait qu'il n'y aura pas de voxel appartenant aux extrémités de l'histogramme. Les voxels extrémaux de l'histogramme après le médian sont plus uniformément répartis dans l'image, y

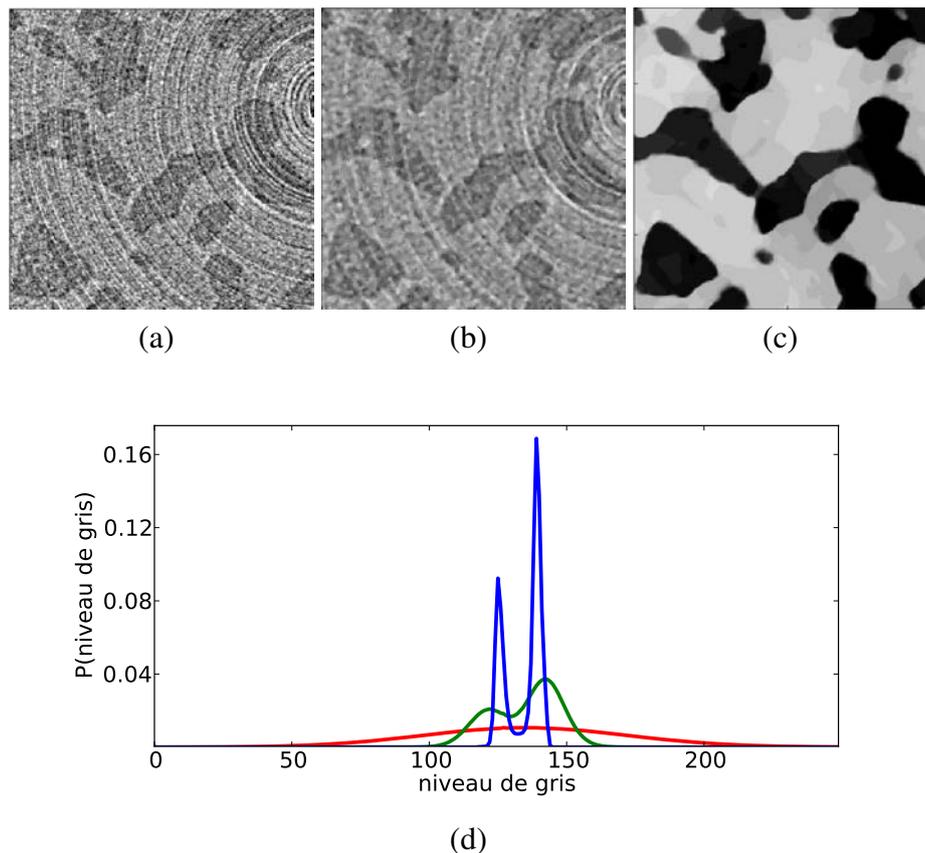


FIGURE 4.1 – Filtrage des images tomographiques (on remarque des artefacts en anneaux, typiques de la reconstruction). (a) Image brute, (b) après filtre médian, (c) après filtrage de la Variation Totale (TV). Les histogrammes de niveaux de gris à chaque étape sont tracés sur la figure (d) (respectivement rouge, vert, bleu). Les images sont des portions de coupe 2D, le filtrage est effectué sur des sous-volumes 3D dont la taille est limitée par les besoins en mémoire des algorithmes.

compris dans les petits domaines. Enfin, dans la mesure du possible, cette attribution se fait par sous-volume, pour compenser des effets de gradients de niveaux de gris à l'échelle de l'image (il y a typiquement un vignettage de l'image du fait qu'on travaille en tomographie locale). La segmentation des petits domaines isolés reste une difficulté majeure, et cela reste la principale source d'erreurs de la segmentation.

Une fois les marqueurs initiaux sélectionnés, la diffusion se fait sur l'image filtrée par Variation Totale, où au sein d'un même domaine les gradients de niveaux de gris sont très faibles. Le concept du marcheur aléatoire biaisé consiste à faire diffuser les marqueurs à travers l'image, la probabilité de diffusion d'un voxel à un voisin étant une fonction de la différence de niveau de gris entre eux. On compare au final les temps de diffusion pour chaque marqueur, pour attribuer la phase en fonction du premier arrivé. En pratique la segmentation peut s'effectuer de différentes façons, on peut par exemple chercher à résoudre le problème de diffusion. L'algorithme décrit par Grady consiste en une analogie avec la conduction électrique sur un graphe, pour calculer les

probabilités par marqueur d'arriver le premier.

La figure 4.2 illustre cette étape de segmentation.

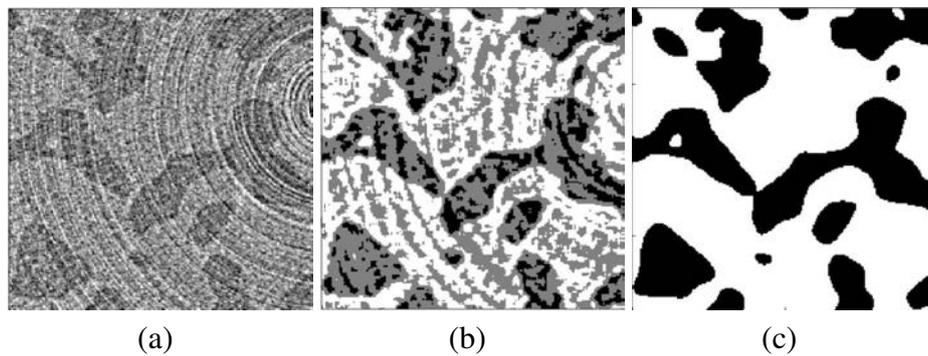


FIGURE 4.2 – Segmentation avec un algorithme de marche aléatoire biaisée. On identifie des voxels appartenant à l'une et l'autre des deux phase à l'aide de l'histogramme des niveaux de gris après le filtre médian. Ces voxels “diffusent” ensuite dans l'image filtrée par Variation Totale, la diffusion étant d'autant plus favorisée que les niveaux de gris des voisins sont proches. (a) Image non filtrée, (b) position des marqueurs initiaux, les voxels gris sont encore indéterminés, (c) image segmentée.

4.1.3 Perspectives : reconstruction avec a priori

De la série de radiographies à l'image segmentée de nombreuses étapes se succèdent, reconstruction, filtrage, segmentation, avec à chaque fois une sensibilité au bruit initial, la possible propagation d'erreur, et le choix souvent arbitraire de paramètres de régularisation. Le grand nombre de degrés de liberté rend difficile une optimisation de la procédure, notamment du fait que les expériences ont chacune leur spécificité : fraction volumique, composition des phases (en fonction de la température) et donc variation de l'absorption, caméra, temps d'exposition...

Le résultat peut donc sembler satisfaisant au vu de ces contraintes, mais la perspective d'une procédure “intégrée”, qui rassemble ces étapes en une seule est séduisante. Plutôt que d'utiliser successivement les informations sur l'échantillon (c'est un objet 3D, puis, il est lisse par morceaux, enfin, il est binaire), on entrevoit qu'une reconstruction avec une contrainte forte directement (c'est un objet 3D binaire et régulier) permettrait de limiter les erreurs plutôt que de les propager. A l'inverse de la rétroprojection filtrée, qui ne suppose absolument aucune information sur l'objet, et qui nécessite un nombre de projections important pour obtenir des images de qualité, il est possible de concevoir des méthodes qui utilisent moins de projections en faisant appel à des informations “a priori”.

Pendant la thèse j'ai pu observer le développement d'algorithmes de reconstruction ayant cette approche ([Gouillart et al., 2013] par exemple). Une difficulté est en particulier le cas de la tomographie locale (qui nous concerne ici), remarquablement bien supportée par la rétroprojection filtrée ou les méthodes de reconstruction de la phase. Il faut espérer que ces méthodes

continueront de progresser car elles permettraient de gagner encore en résolution temporelle durant l'acquisition.

4.2 Topologie

Un atout majeur des images 3D est d'obtenir de manière univoque les informations topologiques. Au-delà de l'aspect pratique qui évite d'avoir recours à toute la palette des outils mathématiques de la stéréologie, cette connaissance précise est cruciale dans le cas de la croissance des domaines, en particulier de la croissance hydrodynamique, puisqu'elle procède uniquement via une structure bicontinue (voir précédemment, paragraphe 1.2.4).

On identifie les domaines comme étant des ensembles de voxels connectés. On étudie la topologie en mesurant la caractéristique d'Euler χ [Lang et al., 2001]. Celle-ci indique le nombre de "trous" contenus dans la structure considérée, elle est définie pour toutes les dimensions de l'espace. En deux dimensions, χ est la différence du nombre d'objets isolés et du nombre de trous. En trois dimensions, la définition des trous est moins évidente, il s'agit plutôt de boucles ou d'anses (voir figure 4.3). Le nombre de boucle est alors $1 - \chi$, un tore a ainsi une caractéristique d'Euler $\chi_{\text{tore}} = 0$ (il a une seule boucle). Les objets sans boucles comme les sphères ont une caractéristique d'Euler $\chi_{\text{sphere}} = 1$. La caractéristique d'Euler est une grandeur extensive, donc pour deux sphères, on a $\chi_{2 \text{ spheres}} = 2$.¹

Une propriété très importante de la caractéristique d'Euler est donnée par le théorème de Gauss-Bonnet, qui la relie à l'intégrale de la courbure gaussienne K sur la surface considérée S :

$$\chi = \frac{1}{4\pi} \int_S K \, dS. \quad (4.3)$$

Suivant l'approche de Nagel et al. [Nagel et al., 2000], je calcule la caractéristique d'Euler en considérant les configurations de 8 voxels voisins. Le principe sous-tendant le calcul utilise le fait que la caractéristique d'Euler d'un objet 3D dépend de la caractéristique d'Euler 2D de coupes de l'objet 3D, qui elles-mêmes sont liées aux caractéristiques d'Euler 1D d'intersection de l'objet avec des lignes. Le principe est illustré pour un cas 2D à la figure 4.4. Dans ce cas, la caractéristique d'Euler de l'objet 2D s'écrit :

$$\chi_{2D} = \frac{1}{\Delta} \int (\chi_{1D}(\text{ligne}(x)) - \chi_{1D}(\text{ligne}(x + \Delta) \cap \text{ligne}(x))) \, dx. \quad (4.4)$$

Dans cette formule, $\text{ligne}(x)$ est l'intersection de l'objet par une ligne en x , selon la direction perpendiculaire à l'axe des x , $\text{ligne}(x + \Delta)$ est l'intersection de l'objet par une ligne en $x + \Delta$, translatée de $-\Delta$. Δ est un incrément arbitrairement petit, χ_{1D} est la caractéristique d'Euler d'un objet 1D, et χ_{2D} celle de l'objet 2D considéré. La méthode de calcul permet donc, en considérant

1. On utilise aussi souvent le genre G d'une surface, qui est directement le nombre de boucles : $G = 1 - \chi$. Ainsi, une sphère a un genre de $G_{\text{sphere}} = 0$, un tore $G_{\text{tore}} = 1$. Par ailleurs la définition de la caractéristique d'Euler est parfois le double de celle que j'utilise ici.

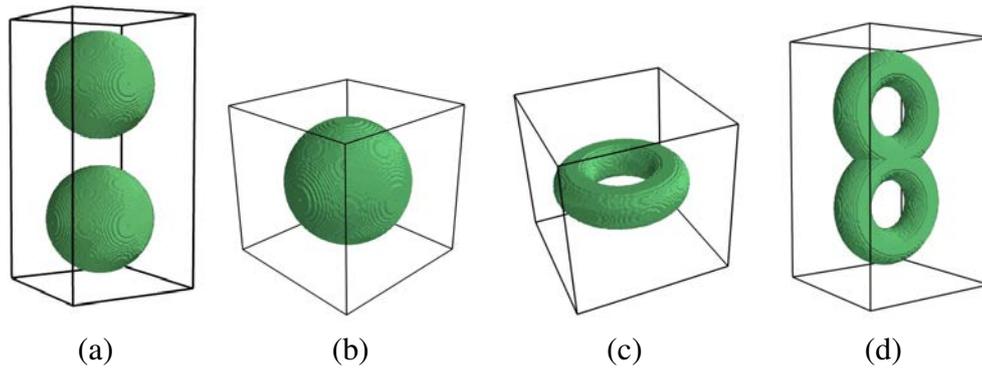


FIGURE 4.3 – De gauche à droite, exemples de géométries avec des caractéristiques d’Euler différentes : (a) deux sphères $\chi_{2 \text{ spheres}} = 2$, (b) une sphère $\chi_{\text{sphere}} = 1$, (c) un tore $\chi_{\text{tore}} = 0$, (d) un double tore $\chi_{\text{double tore}} = -1$ (deux tores disjoints auraient une caractéristique d’Euler nulle.)

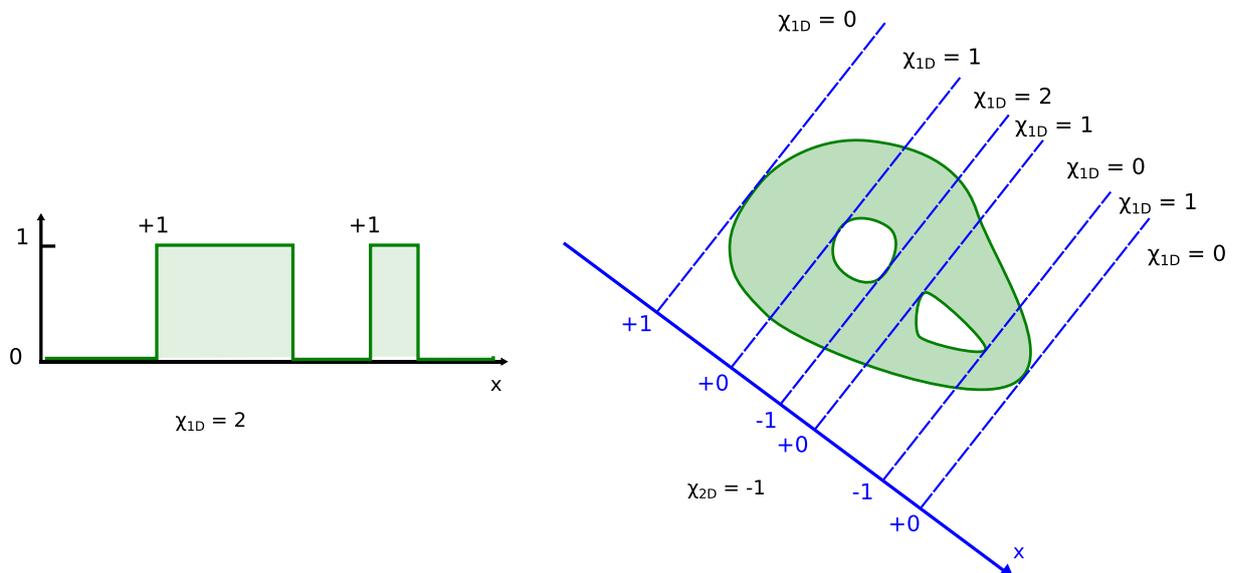


FIGURE 4.4 – Calcul de la caractéristique d’Euler. A gauche, illustration du cas 1D, on compte le nombre d’objets déconnectés, ici deux. A droite, pour calculer la caractéristique d’Euler de l’objet 2D, on balaye cet objet (selon x) avec une ligne et on considère les caractéristiques d’Euler de la ligne χ_{1D} . La progression du comptage de la caractéristique d’Euler 2D est indiquée sur le schéma : lorsque la ligne change de caractéristique d’Euler 1D, on utilise la formule 4.4 pour connaître l’incrément à appliquer.

les voisinages de voxels, de compter ceux qui correspondent à des changements de caractéristique d’Euler 1D pour une ligne balayant le système. Il faut enfin noter que le calcul suppose que l’image discrétisée n’a pas de configuration de voxels ambiguë du point de vue de la connectivité (essentiellement pas de contact uniquement diagonal). Ce dernier point est un événement très rare vu la procédure de segmentation, et est en pratique filtrée spécifiquement à l’issue de celle-ci.

J’utilise cet algorithme de calcul pour la caractéristique d’Euler et pour discuter de la topologie (connectivité et nombre de boucles) des structures, les implications du théorème de Gauss-

Bonnet apparaissent en analysant les distributions de courbures gaussiennes.

4.3 Forme des domaines : volumes, surfaces

Après les informations topologiques, les mesures géométriques les plus évidentes dans notre système sont les volumes et les surfaces. La connaissance de l'évolution du volume permet de vérifier que la fraction volumique est constante, ce qui est supposé être le cas si on est dans la croissance de domaines ayant atteint les compositions d'équilibre. De même, domaine par domaine, le volume sera conservé ou non en fonction du régime de croissance, hydrodynamique ou diffusif.

4.3.1 Mesure des volumes

Le calcul du volume est effectué en comptant les voxels composant un domaine.

4.3.2 Mesure des surfaces

La surface est calculée à partir de l'histogramme de configurations de voxels voisins selon une approche similaire au calcul de la caractéristique d'Euler [Lang et al., 2001]. Pour chaque configuration de huit voxels on détermine un incrément de surface. On suppose là encore qu'il n'y a pas de configurations uniquement diagonales de voxels dans l'image discrétisée. La mesure de surface est par ailleurs très sensible à la rugosité, afin de limiter cette influence, je lisse les surfaces à la fin de la segmentation avec un filtre gaussien très petit, à l'échelle d'un ou deux voxels, pour supprimer la rugosité à l'échelle du voxel, détails qui sont sous la résolution effective du capteur.

4.4 Tailles caractéristiques

Historiquement, la caractérisation de la géométrie des domaines lors de la séparation de phase s'est appuyé sur des observations dans l'espace de Fourier, et de l'étude du spectre, qui est une mesure "intégrée" de la géométrie. Plus généralement la caractérisation géométrique cherche à définir des longueurs caractéristiques représentatives de la structure, à partir du spectre, de distributions de tailles du système ou d'autres mesures.

4.4.1 Longueur caractéristique "surfactive"

L'évolution de la surface ou de la surface spécifique est directement reliée au processus de croissance puisque le système tend à minimiser le coût énergétique des interfaces et donc les

réduire. Dans les analyses, on utilisera notamment une longueur ℓ_S définie par le ratio du volume et de la surface pour caractériser le mûrissement :

$$\ell_S = \frac{3V}{S}, \quad (4.5)$$

où V est le volume et S la surface du ou des domaines considérés.

Cette longueur évaluée pour tout le système peut également être obtenue à partir de la mesures de la fonction de corrélation spatiale ou des distributions de tailles de cordes.

4.4.2 Spectre de puissance et fonction de corrélation spatiale

Historiquement, les premières observations de la dynamique de la séparation de phase ont utilisé des mesures de diffraction. A partir des images 3D, on peut estimer la densité spectrale de puissance de l'image $I(q)$, avec q le vecteur d'onde, qui est équivalente au signal d'intensité obtenu en diffraction. Le vecteur d'onde correspondant au maximum de $I(q)$ donne alors une taille caractéristique des domaines. Par ailleurs la loi de Porod relie la forme de l'intensité $I(q)$ aux grands nombres d'ondes q à la forme des interfaces. Si elles sont nettes (infiniment fines), on a la relation :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) \sim \frac{S}{Vq^4}, \quad (4.6)$$

avec S l'aire des interfaces, et V le volume des domaines.

Une autre grandeur classique est la fonction de corrélation spatiale $C(\mathbf{r})$, définie ainsi :

$$C(\mathbf{r}) = \frac{\langle f(\mathbf{x})f(\mathbf{x}+\mathbf{r}) \rangle - \langle f(\mathbf{x}) \rangle^2}{\langle f(\mathbf{x})^2 \rangle - \langle f(\mathbf{x}) \rangle^2}, \quad (4.7)$$

où $f(\mathbf{x})$ donne la valeur en niveau de gris de l'image (ou dans le cas de l'image segmentée, 0 ou 1 selon la phase), et $\langle \rangle$ désigne la moyenne sur la position \mathbf{x} . Pour un système isotrope, on considère la fonction moyennée sphériquement sur toutes les directions de l'espace θ :

$$C(r) = \langle C(\mathbf{r}) \rangle_\theta. \quad (4.8)$$

On peut extraire des longueurs caractéristiques à partir des moments de $C(r)$, de la valeur de r donnant le premier zéro de $C(r)$, du premier maximum, ou telle que $C(r) = 1/2$. L'équivalent de la loi de Porod pour la fonction de corrélation spatiale concerne les petites distances r ([Zemb and Lindner, 2002]) :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{dC}{dr}(r) = -\frac{Sr}{4V}. \quad (4.9)$$

La pente à l'origine est donc donnée par la longueur "surfactive" définie à la partie 4.4.1.

On peut calculer le spectre de puissance $I(q)$ et la fonction de corrélation spatiale $C(r)$ en utilisant la transformée de Fourier rapide (FFT) ce qui est numériquement avantageux (\langle

$f(\mathbf{x})f(\mathbf{x} + \mathbf{r}) >$ est une convolution qu'il est bien plus rapide de calculer dans l'espace de Fourier). Cependant, ces mesures sont parfois peu adaptées aux images tomographiques : la forme cylindrique est peu compatible avec les routines usuelles, et rogner l'image fait évidemment perdre quantité d'informations. De plus la taille caractéristique des domaines à la fin des expériences est généralement du même ordre de grandeur que la taille de l'image, ceci est source d'artefacts lorsqu'on utilise la transformée de Fourier. On peut remarquer que ces problèmes sont complètement absents des expériences de diffractions, où on sonde un volume beaucoup plus grand que la taille des domaines.

La figure 4.5 donne un exemple de ces mesures. Dans le cas de nos expériences, un pic de $I(q)$ est impossible à identifier, le passage à zéro de $C(r)$, et le pic suivant sont difficiles à déterminer également.

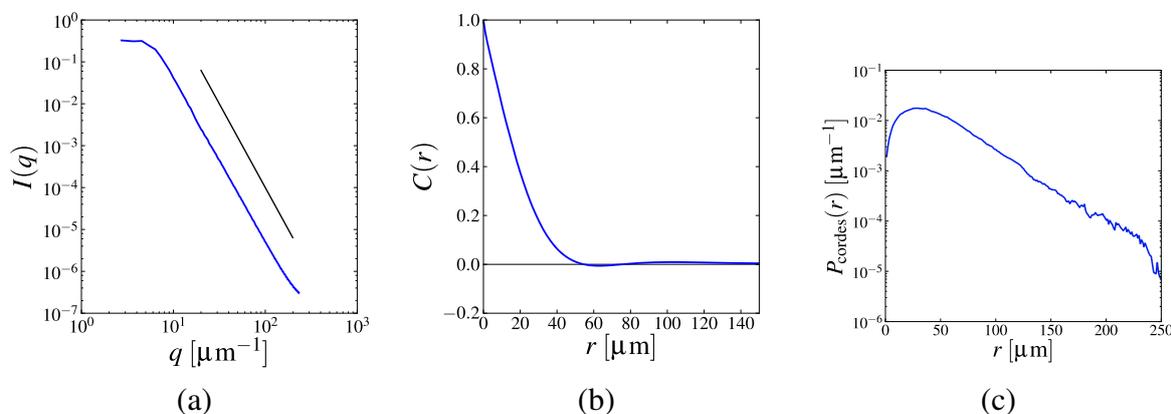


FIGURE 4.5 – (a) Densité spectrale de puissance $I(q)$ (la droite noire indique la loi de Porod en q^{-4}), (b) fonction de corrélation spatiale $C(r)$ et (c) distribution de taille de cordes lors de l'expérience *vs110*, après 2 minutes à 1330°C .

4.4.3 Distributions de longueurs de cordes

Evaluer les distribution de longueurs de cordes est une mesure qui a une certaine parenté avec la fonction de corrélation spatiale : on sonde statistiquement l'ensemble des tailles présentes dans le système. La procédure consiste à jeter aléatoirement une droite dans le système, et à faire l'histogramme des segments formés par l'intersection de la droite et des domaines (figure 4.6) [Torquato and Lu, 1993]. Répétant l'opération pour couvrir l'ensemble du système et des directions de l'espace, on obtient un histogramme complet de taille de corde. Cette mesure a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être robuste, et de délivrer une information complète sur le système, à la manière de la fonction de corrélation spatiale. Un exemple de distribution est donné à la figure 4.5 (c).

Comme pour la fonction de corrélation spatiale, on peut extraire des longueurs caractéristiques à partir des moments de la distribution et de son maximum. Par ailleurs, si les surfaces ne

sont pas fractales, la queue de la distribution est exponentielle, et cette décroissance est contrôlée par une longueur de persistance qui est une autre mesure de longueur caractéristique de la géométrie [Levitz, 2007]. Cette décroissance exponentielle est une sorte d'équivalent de la loi de Porod puisqu'elle est la signature d'interfaces nettes. On a également un lien entre la distribution de cordes et la surface spécifique :

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{\langle r_{\text{cordes}} \rangle}, \quad (4.10)$$

où S est la surface totale, V est le volume totale des domaines, et $\langle r_{\text{cordes}} \rangle$ la moyenne des tailles de cordes. On retrouve encore une fois la longueur définie à la partie 4.4.1.

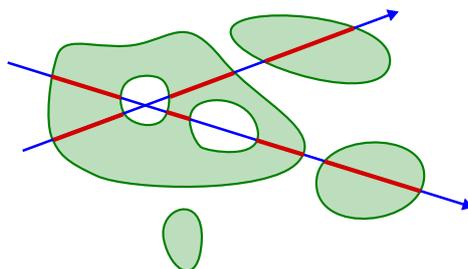


FIGURE 4.6 – La distribution de taille de cordes se calcule en jetant aléatoirement une droite (bleue), et en faisant l'histogramme des longueurs des segments (rouges) formés par l'intersection de la droite et des domaines.

4.5 Courbures locales

Les images tomographiques permettent d'observer localement la forme des interfaces. La description de surfaces régulières est effectuée classiquement avec les courbures moyennes et gaussiennes. La courbure moyenne est importante car elle est liée à la pression de Laplace qui est le moteur du mûrissement (voir la partie 1.1.7 page 16). La courbure gaussienne est un indicateur topologique (voir la partie 4.2).

4.5.1 Courbures moyennes et gaussiennes dans le repère local

On considère une surface "régulière" (disons différentiable au moins deux fois partout), en chaque point on peut définir un plan tangent, et un repère orthonormé (repère de Darboux) $Oxyz$. A partir de ce repère on peut tracer deux arcs orthogonaux, chacun associé à un rayon de courbure : $R_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$, $R_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$. On définit les courbures principales comme étant les valeurs extrémales lorsqu'on fait tourner le repère autour de la normale à la surface ; voir figure 4.7. Les courbures principales sont $\kappa_1 = 1/R_1$ et $\kappa_2 = 1/R_2$, la courbure moyenne est $H = (\kappa_1 + \kappa_2)/2$, la courbure gaussienne est $K = \kappa_1 \kappa_2$.

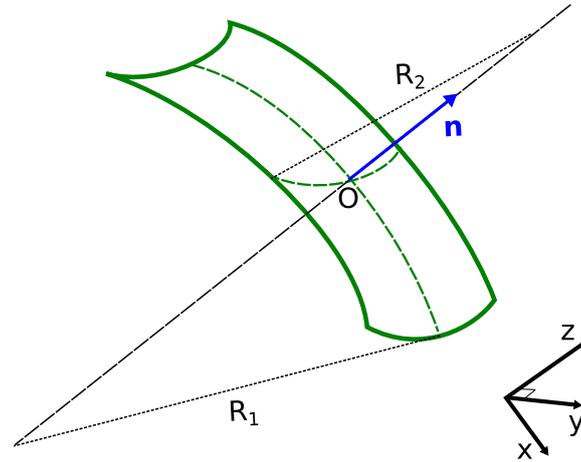


FIGURE 4.7 – Portion de surface, avec le repère de Darboux $Oxyz$, tel que Oxy est le plan tangent, et z est selon la normale \mathbf{n} . La surface peut être approximée localement par une quadrique, d'équation $z = \frac{\epsilon}{2}x^2 + fxy + \frac{g}{2}z^2$. Les rayons de courbures principaux R_1 et R_2 sont obtenus lorsqu'on fait tourner le repère de façon à ce que la surface s'écrive $z = \frac{\tilde{\epsilon}}{2}x^2 + \frac{\tilde{g}}{2}z^2$, ce qui correspond à des extrema des rayons de courbures selon les axes du repère ; ils sont alors $R_1 = \tilde{\epsilon}$ et $R_2 = \tilde{g}$. La surface représentée a une courbure gaussienne $K = \kappa_1 \kappa_2$ négative ($\kappa_{1,2} = 1/R_{1,2}$ sont les courbures principales).

4.5.2 Mesure par ajustement d'une quadrique

Le principe de la mesure a été proposé notamment par Sander et Sucker [Sander et Zucker 1990], étendu par McIvor et Valkenburg [McIvor and Valkenburg, 1997]. Dans le cas de l'étude de la séparation de phase, les mesures de courbures ont été effectuées par des méthodes variées, mais souvent dans l'esprit de ce qui suit, en ajustant une quadrique ou des intersections d'une quadrique avec des plans [Nishikawa et al., 1998, Nishikawa et al., 2001, Lopez-Barron and Macosko, 2009]. Il existe d'autres méthodes d'évaluation des courbures locales, voir par exemple la revue de Petitjean [Petitjean, 2002].

Deux considérations ont amené au choix de cette méthode. La première est d'ordre pratique, l'ajustement d'une quadrique se prête bien à des surfaces représentées par des sites sur une grille par opposition à des représentations de surface par des triangles, qui est plus complexe à mettre en œuvre mais a l'avantage de présenter une information topologique concernant les points.

La seconde concerne la finalité de la mesure. Dans de nombreux cas de traitements d'images le résultat recherché est essentiellement qualitatif. La mesure de courbures en imagerie (médicale) est plutôt un moyen d'identifier des structures, les comparer, éventuellement mieux les segmenter, tandis que dans le cas des verres démixés on souhaite une mesure quantitative la plus précise possible des courbures locales. On verra que l'ajustement par une quadrique permet en effet d'obtenir des résultats quantitatifs.

Le principe est le suivant ; il s'agit d'ajuster une quadrique (équation du type $z = \frac{\epsilon}{2}x^2 + fxy + \frac{g}{2}z^2 + h$) en chaque point d'intérêt de la surface (c'est-à-dire trouver le développement de Taylor

à l'ordre 2 de l'équation de la surface en ce point). Pour ce faire, on procède en deux étapes, d'abord une recherche du plan tangent local, puis l'ajustement de la quadrique à proprement parler. Dans les deux cas on considère le problème d'optimisation au sens des moindres carrés. Le premier ne se résout pas analytiquement, mais le second se réduit à la résolution d'un petit système linéaire.

Je cherche d'abord le plan tangent, d'équation $ax' + by' + cz' + d = 0$ dans le repère initial $O'x'y'z'$, tel qu'il minimise sa distance aux N points d'un voisinage du point de la mesure. On note (x'_i, y'_i, z'_i) les coordonnées de ces points dans le repère initial. La minimisation à effectuer est alors :

$$\min_{a,b,c,d} \left\{ \sum_{i=1}^{i=N} \frac{(ax'_i + by'_i + cz'_i + d)^2}{a^2 + b^2 + c^2} \right\}, \quad (4.11)$$

c'est-à-dire minimiser la somme des carrés des distances des points au plan dont on cherche l'équation.

Je résous ce problème de minimisation en utilisant les algorithmes disponibles dans la librairie `scipy.optimize`. En pratique, je rajoute une condition sur a, b, c telle que $a^2 + b^2 + c^2 \geq 1$ (la norme du vecteur normal au plan), afin de limiter les degrés de liberté de l'optimisation.

Une fois l'équation du plan obtenue, on transpose les coordonnées dans le repère local, et il reste à minimiser (au sens des moindres carrés)² :

$$F(e, f, g, h) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{e}{2} x_i^2 + f x_i y_i + \frac{g}{2} y_i^2 + h - h_i \right)^2 \quad (4.12)$$

C'est à dire trouver (e, f, g, h) tel que :

$$\frac{\partial F}{\partial e} = \frac{\partial F}{\partial f} = \frac{\partial F}{\partial g} = \frac{\partial F}{\partial h} = 0 \quad (4.13)$$

On obtient le système linéaire de quatre équations à quatre inconnues, qui se résout aisément :

$$\begin{cases} \left(\sum_i \frac{x_i^4}{2} \right) e + \left(\sum_i x_i^3 y_i \right) f + \left(\sum_i \frac{x_i^2 y_i^2}{2} \right) g + \left(\sum_i x_i^2 \right) h = \left(\sum_i x_i^2 h_i \right) \\ \left(\sum_i \frac{x_i^3 y_i}{2} \right) e + \left(\sum_i x_i^2 y_i^2 \right) f + \left(\sum_i \frac{x_i y_i^3}{2} \right) g + \left(\sum_i x_i y_i \right) h = \left(\sum_i x_i y_i h_i \right) \\ \left(\sum_i \frac{x_i^2 y_i^2}{2} \right) e + \left(\sum_i x_i y_i^3 \right) f + \left(\sum_i \frac{y_i^4}{2} \right) g + \left(\sum_i y_i^2 \right) h = \left(\sum_i y_i^2 h_i \right) \\ \left(\sum_i \frac{x_i^2}{2} \right) e + \left(\sum_i x_i y_i \right) f + \left(\sum_i \frac{y_i^2}{2} \right) g + N h = \left(\sum_i h_i \right) \end{cases} \quad (4.14)$$

Le choix des points pour l'ajustement est crucial pour obtenir une bonne précision, prendre plus de points peut favoriser l'optimisation, mais uniquement dans la mesure où les points ne sont

2. Je laisse volontairement le degré de liberté en translation, si on impose l'origine au point d'intérêt on risque d'être biaisé en raison des effets de discrétisation qui peuvent le placer "décalé" par rapport aux autres points ; si on utilise l'ajustement du plan tangent, on sera forcément un peu décalé, en particulier dans le cas d'une courbure gaussienne positive, où tous les points sont du même côté du plan.

pas plus éloignés que de l'ordre de grandeur du rayon de courbure dans la direction concernée. Dans le cas contraire, l'approximation de la surface par une quadrique n'est plus valable, et on peut s'attendre à des erreurs très importantes. Le choix a été fait d'itérer sur le voisinage, partant d'un nombre de points restreint, et de l'adapter en fonction des rayons de courbure principaux trouvés à chaque itération. L'ajustement final sera tel que la taille du voisinage est de l'ordre des rayons de courbure. De plus, le voisinage est anisotrope, pour prendre en compte la différence entre les deux rayons de courbure principaux. Un poids gaussien est appliqué à chaque voisin en fonction de sa distance au point de mesure, ce qui permet de lisser les changements de taille de voisinage, et de limiter l'influence des nombreux points lointains.

Le voisinage pour l'ajustement du plan tangent est le plus petit autorisé pour l'ajustement de la quadrique (une dizaine de points en pratique). L'itération pour trouver le voisinage adapté commence par ce dernier. Par ailleurs, on sait que lors du mûrissement les rayons de courbures sont bornés par la taille caractéristique du système ℓ (la définition exacte de cette longueur est donnée au chapitre 5). On limite donc la taille du voisinage par cette longueur ℓ .

Finalement on obtient les courbures principales κ_1 , κ_2 , selon :

$$\kappa_1 = \frac{1}{2} \left(e + g + \sqrt{e - g + 4f^2} \right), \quad (4.15)$$

$$\kappa_2 = \frac{1}{2} \left(e + g - \sqrt{e - g + 4f^2} \right), \quad (4.16)$$

et les directions principales selon les vecteurs :

$$\mathbf{r}_1 = \left(\begin{array}{c} f \\ \frac{1}{2} \left(g - e + \sqrt{e - g + 4f^2} \right) \end{array} \right), \quad (4.17)$$

$$\mathbf{r}_2 = \left(\begin{array}{c} f \\ \frac{1}{2} \left(g - e - \sqrt{e - g + 4f^2} \right) \end{array} \right). \quad (4.18)$$

4.5.3 Maillage ou pas maillage ?

L'ajustement par une quadrique ne nécessite pas de mailler la surface, et la plupart des traitements d'images présentés ici ont laissé de côté cette approche. On peut toutefois noter que le fait de mailler permet de s'affranchir de la taille du voxel comme échelle imposée, ce qui permet de stocker l'information de manière plus efficace. De plus, il est possible d'affiner l'information spatiale des nœuds du maillage, soit en rajoutant des nœuds, soit en travaillant sur leurs coordonnées spatiales. On peut par exemple lisser une surface à une échelle inférieure au voxel. Enfin, l'information topologique (connexion des nœuds) permet de calculer des courbures ou des aires très localement [Desbrun et al., 2000]. Sans avoir beaucoup utilisé ces techniques, ce qui aurait nécessité de revoir une bonne partie de la stratégie de traitement d'image, je les ai parfois employées comme appoint. Elles ont été ponctuellement utilisées pour lisser les surfaces avant les mesures de courbures ou pour de la visualisation plus efficace. Dans une perspective d'amé-

lioration du traitement d'image, utiliser des maillages semble en tout cas une piste sérieuse.

4.5.4 Fiabilité

Afin d'évaluer la fiabilité des mesures, j'ai utilisé des données synthétiques pour évaluer la précision absolue. La figure 4.8 indique les rayons de courbure principaux R_1 et R_2 mesurés sur des sphères et des cylindres de différentes tailles ; un insert trace les courbures principales κ_1 et κ_2 . On constate un bon accord avec ce qui est attendu, avec une erreur de l'ordre de 5% à 10%, qui augmente (en proportion) pour les fortes courbures, lorsque la variation d'un rayon de courbure de ± 1 voxel est comparable à la mesure. On note que pour le cylindre par exemple les deux rayons de courbures sont mesurés avec une bonne précision, bien qu'ayant des valeurs très différentes, grâce au voisinage adaptatif selon la direction des courbures principales.

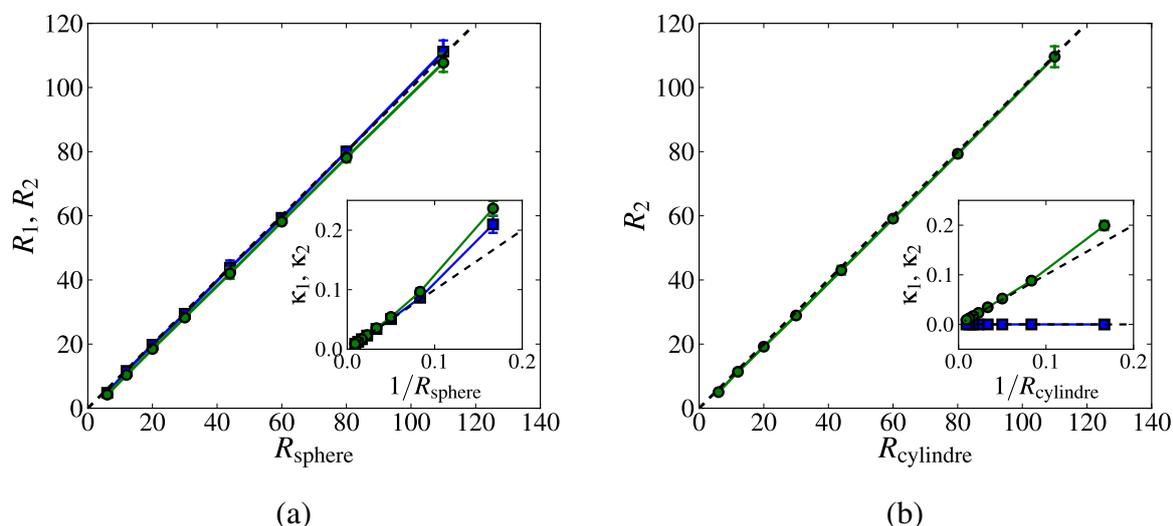


FIGURE 4.8 – Rayons de courbures principaux mesurés pour des sphères (a) et des cylindres (b). En insert sont tracées les courbures principales. Pour le cylindre seul le rayon de courbure perpendiculaire à la direction longitudinale du cylindre est tracé, l'autre étant en théorie infini (ou de courbure nulle, ce qui est visible dans l'insert). Les lignes pointillées noires indiquent les valeurs théoriques.

Une des questions centrales de cette thèse est de savoir si la géométrie est conservée à une renormalisation près. Au-delà de la précision absolue (en unité de voxels) des courbures, il faut vérifier que la mesure ne souffre pas de biais lorsqu'on change d'échelle. Pour tester ceci, j'ai mesuré les distributions de courbures d'une structure tirée d'une expérience, en changeant l'échelle des voxels (figure 4.10). Les images de cette structure avec différentes résolutions sont présentées sur la figure 4.9.

On constate qu'en normalisant les courbures par l'échelle de discrétisation on regroupe bien les mesures sur une même courbe maîtresse, pour les rayons de courbure principaux R_1 et R_2 .

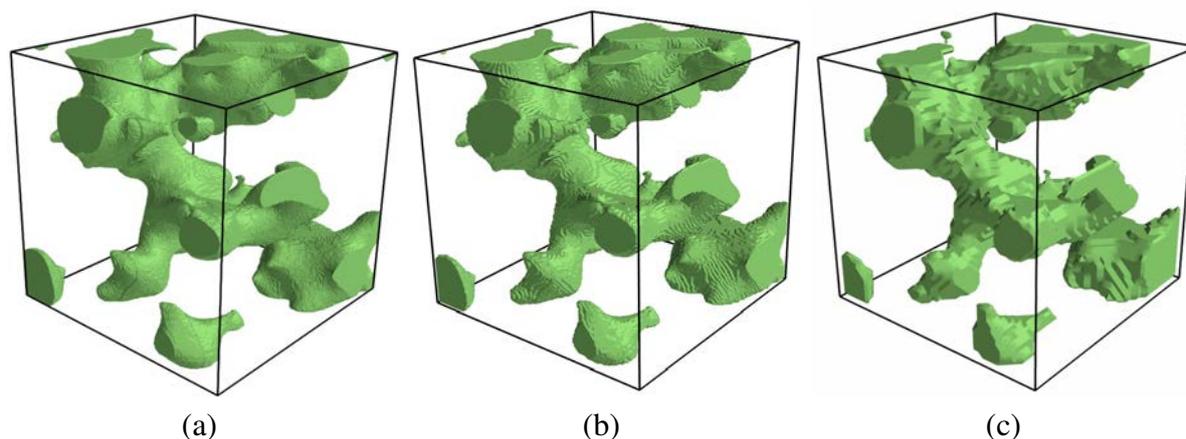


FIGURE 4.9 – Visualisation des données utilisées pour tester les mesures de courbures à différentes résolutions de discrétisation (un huitième du volume est représenté) : 1/1 (a), 1/2 (b) et 1/6 (c).

Les inserts dans les courbes, en échelle semi-logarithmique, permettent de vérifier que toutes les tailles de courbures sont bien mesurées de manière équivalente.

4.6 Effets de taille finie et biais d'échantillonnage

La taille des images est une contrainte centrale lors de l'évaluation des distributions de tailles. Sonder des tailles caractéristiques de l'ordre de la taille de l'image expose en effet à des biais importants. Ce point est notamment sensible pour la mesure des distributions de volumes des domaines. La suite de cette partie traite de la prise en compte de l'effet de taille finie pour cette mesure.

Lors de l'évaluation des distributions de volumes des domaines, les plus grands sont plus susceptibles de toucher un bord de l'image, et ainsi de ne pas être comptabilisés correctement. Afin de compenser ce biais, on évalue la probabilité pour chaque domaine de ne pas toucher un bord de l'image s'il était jeté aléatoirement dedans. En supposant que des domaines de volumes similaires ont des formes similaires et donc des probabilités de toucher les bords du même ordre, on peut corriger la distribution de taille mesurée par cette probabilité calculée a posteriori. Cette approche ne peut pas prendre en compte des tailles de domaines dont il n'existe aucun représentant ne touchant pas les bords. Concernant ces très grands domaines (comparés à la taille de l'image), deux situations classiques sont rencontrées :

- la taille caractéristique (l'épaisseur du domaine disons) reste faible comparée à la taille de l'image. Ce type de domaine est ramifié, et s'étend à travers l'image. Dans l'analyse, on a identifié ces domaines à un ensemble percolant. Il y en a en général un seul dans l'image, et il touche tous les côtés.
- la taille caractéristique est de l'ordre de la taille de l'image. Dans ce cas on ne peut pas

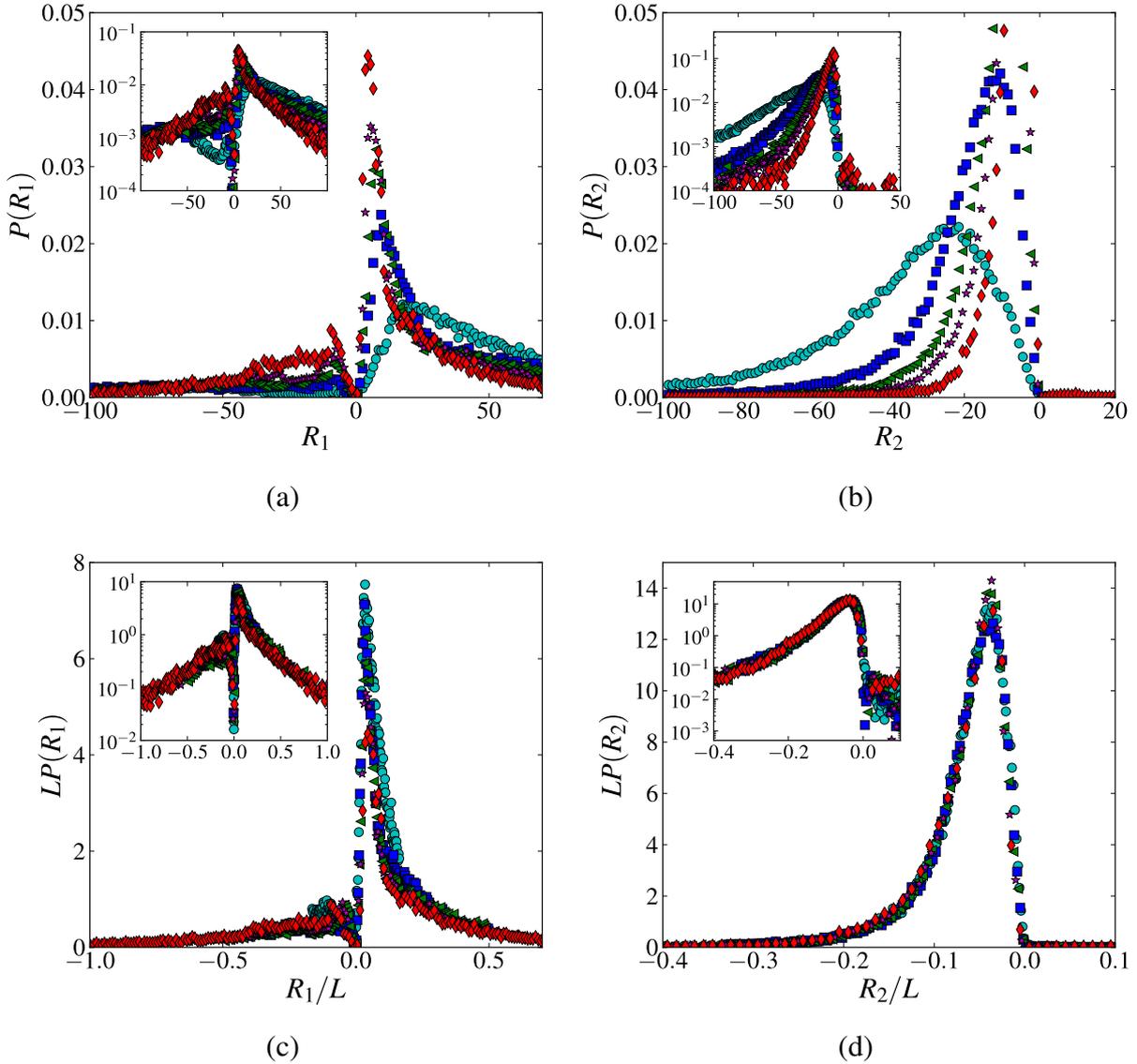


FIGURE 4.10 – Distribution des rayons de courbure principaux R_1 (a) et R_2 (b) pour différentes échelles de discrétisation : $1/1$ (●), $1/2$ (■), $1/3$ (◄), $1/4$ (★), et $1/6$ (◆). Ces mêmes données sont représentées normalisées par l'échelle de discrétisation (ou, ce qui est équivalent ici, par la taille de l'image en voxel L) : (c) R_1 et (d) R_2 . Les inserts présentent les mêmes données en échelle semi-logarithmique.

supposer qu'il a une forme ramifiée ou pas, puisqu'on n'a pas (ou presque) de branchement dans l'image. C'est le cas typique des fins d'expériences, où on ne peut pas extrapoler sur la géométrie à plus large échelle.

Considérons d'abord un cas simple, si on a un domaine parallélépipédique, de côtés l_1, l_2, l_3 , dans une image de même forme, de côtés L_1, L_2, L_3 . Dans ce cas la probabilité de ne pas toucher un bord est :

$$P = \frac{(L_1 - l_1)(L_2 - l_2)(L_3 - l_3)}{L_1 L_2 L_3}, \quad (4.19)$$

géométriquement, c'est le rapport du volume balayée par un des points du domaines, tout en gardant ce domaine dans l'image, et le volume de l'image.

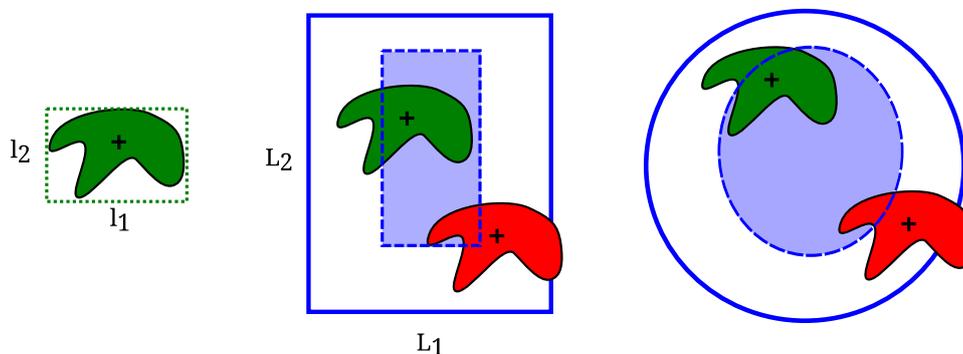


FIGURE 4.11 – Problème de biais statistique d'échantillonnage dans un cas 2D. On considère un domaine (à gauche), dont la boîte minimale a pour côtés l_1 , l_2 . Dans une image rectangulaire (au centre), si on prend un point arbitraire (indiqué par une croix) et qu'on cherche la surface autorisée pour ce point telle que le domaine reste contenu dans l'image (le domaine reste vert), on obtient le rectangle bleu pâle. Le rapport de sa surface à celle de l'image (grand rectangle) donne la probabilité de ne pas toucher un bord : $P = (L_1 - l_1)(L_2 - l_2)/L_1L_2$. Le cas d'une image circulaire (à droite) est plus complexe à calculer analytiquement, on préfère effectuer une intégration de Monte Carlo de la surface autorisée en jetant aléatoirement le domaine (en l'occurrence la croix noire) et en comptant le nombre de cas où il touche un bord (le domaine passe au rouge).

Pour un domaine de forme arbitraire, si l'image est bien parallélépipédique, et qu'on prend la boîte minimale qui contient le domaine, on peut montrer que la formule ci-dessus est toujours valide en prenant les côtés de la boîte. Malheureusement, les images sont cylindriques, et une écriture analytique n'est pas aussi simplement accessible. On procède donc au calcul par une intégration de Monte Carlo, en jetant aléatoirement le domaine dans l'image, et en comptant le nombre de fois qu'il touche un bord. La figure 4.11 illustre cette méthode dans un cas 2D. L'image étant cylindrique, il suffit de faire cette opération pour la projection de chaque domaine sur un plan horizontal de l'image, on obtient une probabilité de ne pas toucher de la projection du domaine P_p . Par ailleurs, la probabilité de ne pas toucher les bords supérieur et inférieur est $P_v = (L_z - l_z)/L_z$, avec L_z la hauteur de l'image et l_z l'extension maximale du domaine dans la direction verticale. La probabilité finale est simplement le produit des deux, car elles sont indépendantes : $P = P_v P_p$.

Les distributions de tailles de domaines présentées dans la troisième partie prennent en compte cette correction empirique du biais. L'influence de la correction reste toutefois modeste sur les graphes en échelle logarithmique, même si elle est visible pour les plus gros domaines.

4.7 Suivi temporel

La tomographie *in situ* permet de faire des expériences 4D, puisque la succession des images 3D autorise le suivi des formes dans le temps. Dans cette thèse, le suivi a été fait domaine par domaine, mais en raffinant, il aurait été possible de suivre le mouvement d'une interface donnée par exemple et calculer le champ de vitesse associé. L'intérêt de ce suivi par domaine est de suivre la fragmentation éventuelle de la structure, et de caractériser l'évolution géométrique par domaine. Un exemple de suivi est donné par la figure 6.8 page 119.

La mise en œuvre du suivi temporel est basée sur une méthode simple, en comparant deux images successives et en identifiant les voxels appartenant à la même phase dans ces images. Sous l'hypothèse que les mouvements entre deux images sont (beaucoup) plus petits que la taille caractéristique des domaines, on a une bonne correspondance d'une image à l'autre.

La précision de cette approche a deux sources d'erreurs. La première est due à des mouvements macroscopiques de l'échantillon. Dans certaines expériences, entre deux images l'échantillon a été translaté de quelques microns ou quelques dizaines de microns, probablement en raison d'une erreur de commande de la platine de translation qui décale l'échantillon pour faire les images de correction de champ plat ("flat field correction"). De plus, dans la plupart des expériences, on observe un écoulement global de l'échantillon au début de l'expérience (voir la section 3.4). Pour limiter l'effet de ces mouvements, une correction de translation uniforme a été implémentée en faisant la corrélation de quelques tranches des deux images.

La deuxième source d'incertitude est liée à la fiabilité de la segmentation. Par exemple si un domaine n'est pas segmenté dans une image de la série, son évolution temporelle est perdue. De manière générale, comme pour les autres mesures, les petits domaines sont susceptibles de présenter des erreurs, et comme pour d'autres mesures liées à la topologie, une petite erreur de segmentation peut avoir un effet brutal.

Conclusion

On a décrit ici l'ensemble des techniques d'analyses d'images pour extraire les grandeurs géométriques d'intérêt. D'abord le processus de segmentation des images brutes, qui procède en deux étapes : un filtrage de la la Variation Totale, puis la segmentation à proprement parler par un algorithme de marcheur aléatoire biaisé. Les différentes mesures, locales ou globales, ont ensuite été décrites : en particulier la topologie avec la caractéristique d'Euler, la surface et le volume des domaines, les courbures moyennes et gaussiennes.

Troisième partie

**Mûrissement de bicontinus visqueux
asymétriques**

Chapitre 5

Croissance auto-similaire en régime visqueux

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 5.1 Paramètres physiques | 92 |
| 5.2 Mécanisme de croissance : pincements et réarrangements | 93 |
| 5.3 Loi de croissance observée | 94 |
| 5.3.1 Définition de la longueur caractéristique | 94 |
| 5.3.2 Croissance linéaire limitée par la fragmentation | 95 |
| 5.4 Loi d'échelle dynamique | 97 |
| 5.4.1 Principe : croissance auto-similaire | 97 |
| 5.4.2 Renormalisation des courbures | 99 |
| 5.4.3 Renormalisation de la topologie | 101 |
| 5.4.4 Renormalisation des distributions de tailles de cordes | 102 |
| 5.5 Du point de vue de l'autre phase | 103 |
| 5.6 Asymétrie et morphologie | 104 |
| Conclusion | 108 |

Le mécanisme de mûrissement visqueux, linéaire en temps, est celui principalement observé dans les expériences de tomographie. Il a déjà été évoqué dans le premier chapitre (paragraphe 1.2.4 page 20), à travers la loi d'échelle de Siggia [Siggia, 1979], et des exemples de la littérature. C'est le point de départ de l'étude de la croissance des domaines dans le verre démixé ; dans la suite on va observer comment cette loi de croissance s'exprime pour le système considéré.

L'examen des images permet une compréhension qualitative, qu'on complète par la suite en définissant une longueur caractéristique du système à chaque instant, et enfin en étudiant des grandeurs géométriques plus complètes, comme les distributions de courbures. On va voir en particulier l'effet de l'asymétrie de viscosité sur la morphologie, dont certains aspects seront approfondis dans les chapitres suivants.

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été publié dans [Bouttes et al., 2014], à partir des expériences avec le protocole interrompu.

5.1 Paramètres physiques

On verra plus loin plusieurs confirmations expérimentales que la croissance est due à des mouvements hydrodynamiques, mais on peut aussi estimer l'ordre de grandeur des vitesses de croissance à partir des lois d'échelles du premier chapitre. On s'intéresse à des structures bi-continues, et on cherche à déterminer si le transport dominant sera diffusif ou hydrodynamique. D'après l'équation 1.31 page 23, la longueur qui sépare les deux régimes est telle que :

$$\ell_{\text{transition}} \sim \sqrt{\frac{\eta D \Omega}{k_B T}}. \quad (5.1)$$

On peut estimer un ordre de grandeur : η est la viscosité de la phase la plus visqueuse (de 10^4 à 10^6 Pa·s), D un coefficient de diffusion moléculaire, Ω un volume moléculaire (10^{-29} m³), k_B la constante de Boltzman, et T la température. Pour le coefficient de diffusion D on utilise les valeurs obtenues lors du mûrissement de gouttes isolées (partie 2.4.2, page 47), soit de 10^{-12} à 10^{-15} m²·s⁻¹. On trouve que $\ell_{\text{transition}}$ est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, ce qui est bien inférieur aux échelles observées dans les expériences.

Plusieurs paramètres physiques peuvent a priori être pertinents pour la description du mûrissement visqueux. On a discuté au chapitre 3 de l'effet de la gravité ; outre des effets macroscopiques faibles (qui sont des effets secondaires du dispositif expérimental), la déformation des domaines en raison de leur contraste de densité est négligeable. Le nombre de Bond ($B_o = \Delta\rho g L^2 / \gamma$), avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique, g la constante de pesanteur, L une longueur caractéristique du système et γ la tension interfaciale) qui compare la gravité aux forces de tension interfaciale, est petit devant 1 (voir partie 3.4).

Concernant les mouvements hydrodynamiques, on montre aisément que les effets inertiels sont négligeables, le nombre de Reynolds $R_e = \rho v_\ell L / \eta$ (ρ est la masse volumique, v_ℓ une vitesse et L une longueur, η est la viscosité) est bien plus petit que 1 : toutes les viscosités du système sont supérieures à 1 Pa·s,¹ L est à la fin des expériences de l'ordre de 100 μm, et v_ℓ est au plus rapide de l'ordre de 10 μm s⁻¹, soit $R_e < 10^{-3}$.

On est donc dans un système purement visqueux, où les grandeurs pertinentes sont les viscosités de chaque phase η_1 et η_2 , la tension interfaciale γ , le temps t et bien sûr la fraction volumique Φ . La température intervient indirectement, via les viscosités (on suppose que la tension interfaciale varie peu).

Dans le problème adimensionné, on a donc trois variables : Φ , η_1 / η_2 , et un temps adimensionné, qui sera représenté dans la suite par la longueur caractéristique ℓ (définie plus loin). Le

1. C'est la viscosité de la phase la moins visqueuse aux températures les plus élevées...

rapport de viscosité est dans l'ensemble de nos expériences très différent de 1, et ce ne sera pas un paramètre qui changera significativement dans la suite. Le seul paramètre qui différencie les expériences est au final la fraction volumique Φ , et ce sera le fil directeur de l'analyse.

5.2 Mécanisme de croissance : pincements et réarrangements

Dans le chapitre 1 on a vu que la croissance de bicontinuos dans le régime hydrodynamique visqueux s'exprime sous forme d'une loi d'échelle où les forces dues à la pression de Laplace sont équilibrées par la dissipation visqueuse. On obtient une croissance linéaire en temps de la longueur caractéristique du système ℓ (η est la viscosité, γ la tension de surface) :

$$\ell(t) \sim \frac{\gamma}{\eta} t \quad (5.2)$$

La croissance en elle-même procède par des pincements de ponts liquides dans le réseau percolant, et un réarrangement subséquent qui augmente la taille des ponts liquides voisins. La figure 5.1 permet de visualiser l'un de ces pincements ; le pont liquide présente une constriction où la courbure moyenne est plus élevée, ce qui induit une différence de pression de Laplace et un mouvement de fluide qui amincit encore le pont, jusqu'à la rupture. Les extrémités coupées se rétractent ensuite de chaque côté.

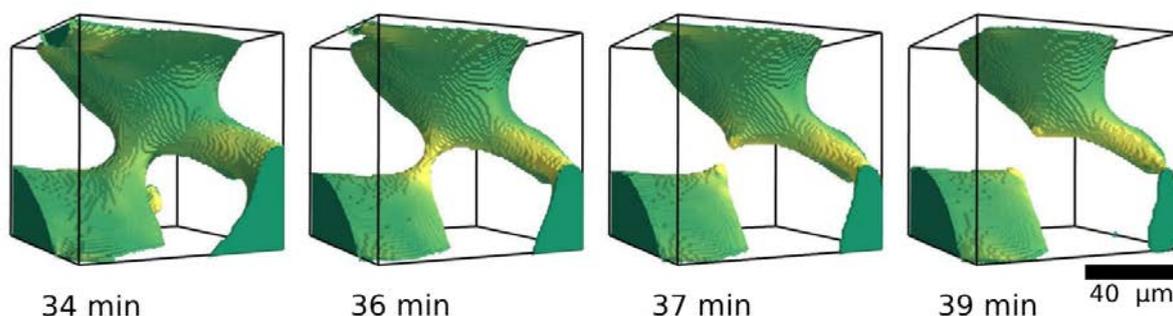


FIGURE 5.1 – Visualisation d'un événement de pincement au sein du domaine percolant de la phase minoritaire. (Traitement thermique à 1130 °C).

Ces événements locaux font grossir la taille caractéristique des autres ponts liquides, la figure 5.2 montre une évolution plus globale du système. On observe bien une croissance de la taille caractéristique, qui accompagne la diminution du nombre de ponts liquides. Ceci se traduit également par une diminution globale de la courbure moyenne H , ce qui indique bien que le système évolue de façon à diminuer le coût interfacial associé. Par ailleurs dans le cas de cette expérience où la fraction volumique de la phase la moins visqueuse est d'environ $\Phi \approx 0.4$, on constate qu'une partie des pincements a contribué à la formation de domaines isolés.

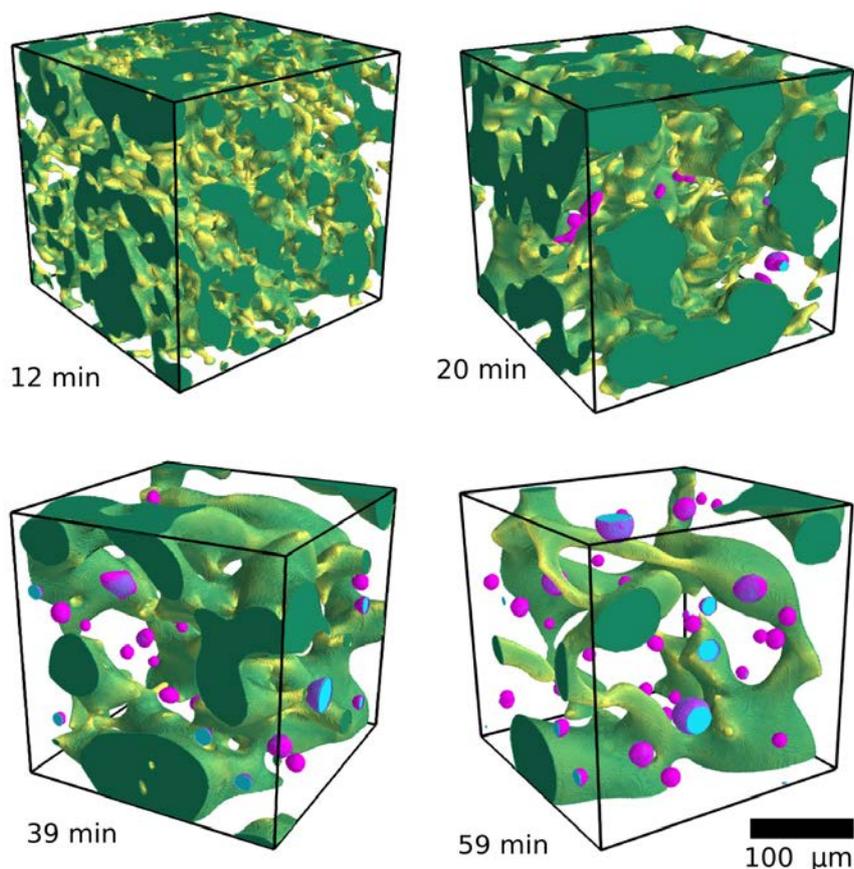


FIGURE 5.2 – Visualisation de la phase minoritaire lors d’un traitement thermique à 1130 °C (v_{34} , $\Phi \approx 0.4$). Le domaine percolant est représenté en niveaux de vert, les domaines isolés en niveaux de violet. Les variations de teinte représentent la valeur des courbures locales. Au cours de l’expérience, on constate que les courbures moyennes diminuent (surfaces plus “lisses”), la taille typique des ponts liquides augmente, et des domaines isolés sont formés.

5.3 Loi de croissance observée

5.3.1 Définition de la longueur caractéristique

On choisit de définir la longueur caractéristique “surfactive” ℓ_S d’un ou plusieurs domaines par le ratio du volume V et de la surface S du ou des domaines concernés :

$$\ell_S = 3 \frac{V}{S}, \quad (5.3)$$

avec un préfacteur 3, qui implique que des sphères de rayon R auront une longueur caractéristique $\ell_S = R$. Ce choix a une interprétation physique immédiate : à volume conservé, ce qui est par exemple le cas pour l’ensemble d’une phase si les compositions chimiques d’équilibre sont atteintes, ℓ_S est l’inverse d’une surface spécifique. On a vu au premier chapitre que l’évolution du système va vers une minimisation des interfaces, l’augmentation de ℓ_S au cours du temps est

une implication immédiate du mûrissement.

Cette longueur peut se calculer par domaine, ou pour le système entier. Dans la suite on va considérer notamment ℓ_S^p comme étant celle du domaine le plus gros du système (en volume), qui est confondu avec le domaine percolant quand il existe ; on définit également ℓ_S^{all} comme étant cette longueur calculée pour tout le système :

$$\ell_S^{\text{all}} = 3 \frac{\sum_{i=1}^N V_i}{\sum_{i=1}^N S_i}, \quad (5.4)$$

(N étant le nombre de domaines).

5.3.2 Croissance linéaire limitée par la fragmentation

Afin d'illustrer plus quantitativement la croissance présentée à la figure 5.2, je représente sur la figure 5.3 l'évolution des longueurs ℓ_S^{all} et ℓ_S^p pour quatre expériences de fractions volumiques Φ différentes, et des températures de traitement thermique également différentes.

À des fractions volumiques proches de 0.5 (figure 5.3 (a)), on observe bien une croissance linéaire de la longueur caractéristique, qu'elle soit mesurée sur l'ensemble du système ou sur le plus gros domaine. En l'occurrence le plus gros domaine est également percolant, et représente la majorité de la phase riche en baryum. Pour les expériences à fraction volumique plus faible (figure 5.3 (b)), la croissance n'est linéaire que pour ℓ_S^p , c'est-à-dire en excluant les domaines isolés formés par fragmentation. Globalement la croissance ralentit et on peut supposer qu'elle s'arrête complètement une fois que tout le système est fragmenté. Cet arrêt est en effet observé pour les expériences aux plus faibles fractions volumiques. Cependant, tant qu'il existe, le domaine percolant suit bien la loi d'évolution linéaire. Par ailleurs, à fractions volumiques similaires, la vitesse de croissance est plus élevée lorsque la température augmente. Ceci est cohérent avec la décroissance de la viscosité avec l'élévation en température.

Pour la suite on définit une longueur de mûrissement visqueux ℓ , comme étant la longueur caractéristique du domaine percolant, en la ramenant à un ajustement linéaire afin de lisser l'évolution, notamment lorsque ce domaine percolant n'existe plus ou que la taille des domaines est de l'ordre de grandeur de la taille de l'image. On utilisera cette longueur comme étalon de la croissance, afin de vérifier dans quelle mesure elle suffit à définir le système (hypothèse de loi d'échelle dynamique). L'écart de l'évolution du système à une croissance linéaire sera aussi évalué à l'aune de cette longueur ℓ . La vitesse de croissance $v_\ell = d\ell/dt$ est la pente de $\ell(t)$.

On considère maintenant l'ensemble des expériences, et on trace sur la figure 5.4 les vitesses de mûrissement v_ℓ en fonction de l'inverse de la température. On note d'abord qu'à température équivalente, les expériences à plus faibles fractions volumiques Φ ont des vitesses de croissance plus faibles, alors que les viscosités sont (a priori) les mêmes.

On peut donner quelques pistes pour l'interprétation de cette variation de vitesse de croissance en fonction de Φ . Du point de vue expérimental, on peut rappeler que la mesure de tempé-

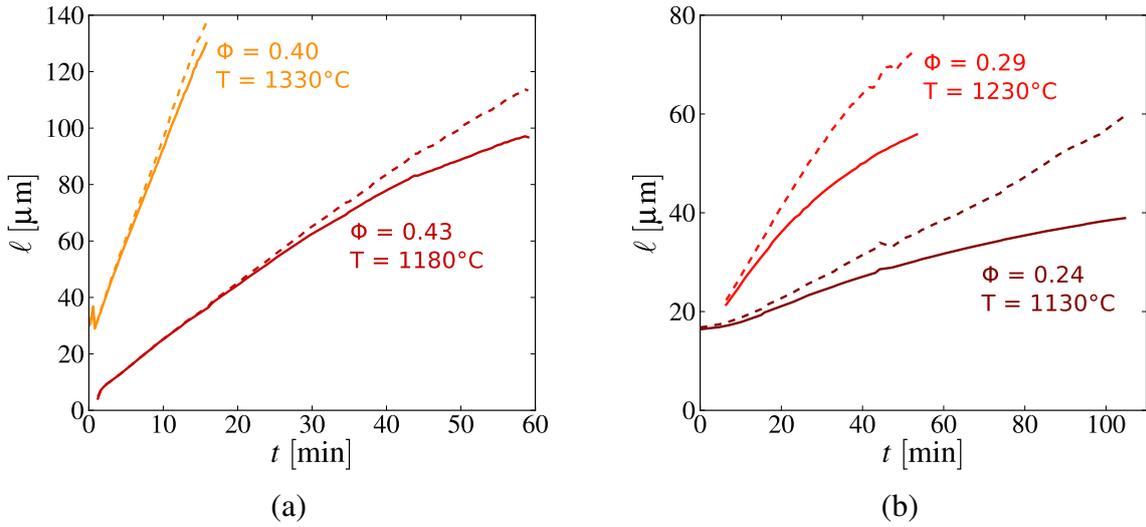


FIGURE 5.3 – Évolution de la longueur caractéristique de tout le système ℓ_S^{all} (traits pleins) et du plus gros domaine ℓ_S^{p} pour différentes expériences. (a) Pour les expériences *v34* ($\Phi = 0.34$, $T_{\text{four}} = 1180^\circ\text{C}$) et *vsi10* ($\Phi = 0.40$, $T_{\text{four}} = 1330^\circ\text{C}$). (b) Pour les expériences *vsi01* ($\Phi = 0.24$, $T_{\text{four}} = 1130^\circ\text{C}$) et *vsi06* ($\Phi = 0.29$, $T_{\text{four}} = 1230^\circ\text{C}$).

rature n'est pas extrêmement fiable, mais c'est plutôt un biais systématique, donc sans effet sur la tendance. On peut aussi mentionner le fait que les différents verres ne donnent pas exactement les mêmes phases séparées (et on ne sait pas évaluer précisément le changement induit par ces fluctuations). Par ailleurs, le choix de la mesure de la longueur caractéristique induit que celle-ci est sensible à la fraction volumique. A titre d'exemple, la mesure n'est pas symétrique quand on change de phase : pour la même surface entre les deux phases, on a un facteur $\Phi/(1 - \Phi)$ entre les deux mesures de longueur.

L'écart marqué entre les vitesses de croissance à une température donnée, en particulier à 1130°C ($1000/T \approx 0.7 \text{ K}^{-1}$), où on a toute une gamme de compositions et donc de fractions volumiques, plaide toutefois pour une origine intrinsèque. On a en effet une accélération de presque un facteur 10 entre les expériences, ce qui semble important au vu des explications mentionnées précédemment. On peut donc avancer que plus la fraction volumique de la phase la moins visqueuse est importante, plus la vitesse de croissance est importante. La réorganisation du fluide lors des ruptures est peut-être favorisée lorsque globalement le système est moins visqueux.² On verra plus loin que la fragmentation, qui est plus rapide à faible fraction volumique, a également une rétroaction importante sur la géométrie de la structure, et sur la dynamique du mûrissement.

Outre la confirmation de la croissance linéaire, l'évolution des vitesses de croissance en fonction de la température permet de vérifier la loi d'échelle pour la croissance hydrodynamique visqueuse. En effectuant un ajustement exponentiel sur les expériences de composition *v*, dont la fraction volumique est comprise entre $\Phi \approx 0.4$ et $\Phi \approx 0.5$, on décrit correctement l'évolution de

2. On pourrait imaginer que la viscosité pertinente s'écrit selon une loi de mélange qui dépend de Φ .

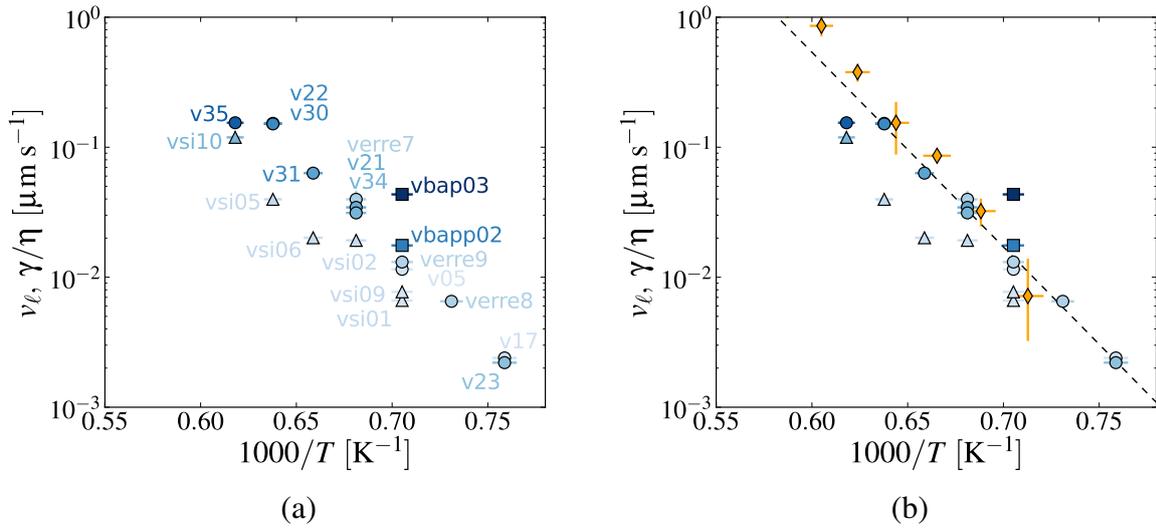


FIGURE 5.4 – (a) Vitesses de croissance des domaines pour l’ensemble des expériences : compositions v (cercles), vsi (triangles), $vbap$ et $vbapp$ (carrés). La ligne pointillée est un ajustement de loi exponentielle pour la composition v . L’intensité de la couleur donne la fraction volumique, du plus clair ($\Phi = 0.24$) au plus foncé ($\Phi = 0.73$). (b) Ces même données, avec ajouté en losanges oranges l’estimation du facteur γ/η (rapport de la tension interfaciale et de la viscosité), à partir des mesures de viscosités effectuées par chute de bille et une estimation de la tension interfaciale : $\gamma \approx 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

v_ℓ en fonction de la température (figure 5.4 (b)). C’est bien cohérent avec une activation arrhéniennienne de la viscosité, ce qui est raisonnable pour un verre loin de sa température de transition vitreuse T_g . L’énergie d’activation mesurée est de l’ordre de $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est comparable à ce qu’on a mesuré par chute de bille (voir partie 2.3.2 page 40). En reportant ces mesures de viscosité et en supposant une tension interfaciale de l’ordre de $\gamma \approx 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (figure 5.4 (b), losanges oranges), on obtient un très bon accord avec la vitesse de croissance des expériences de composition intermédiaires (v). Le préfacteur de la loi d’échelle serait dans ce cas de l’ordre de l’unité. Il faut évidemment noter que le choix de la mesure de ℓ est à prendre en compte pour la détermination de ce préfacteur.

5.4 Loi d’échelle dynamique

5.4.1 Principe : croissance auto-similaire

Le concept de loi d’échelle dynamique (“dynamic scaling”), introduit dans le premier chapitre, énonce qu’il suffit d’une seule longueur pour définir le système ; plus formellement, qu’on peut écrire les grandeurs géométriques sous forme normalisée par une longueur qui rend équivalent le système à chaque instant de son évolution. Classiquement, on considère la fonction de corrélation spatiale $C(\mathbf{r})$, qu’on écrit sous la forme :

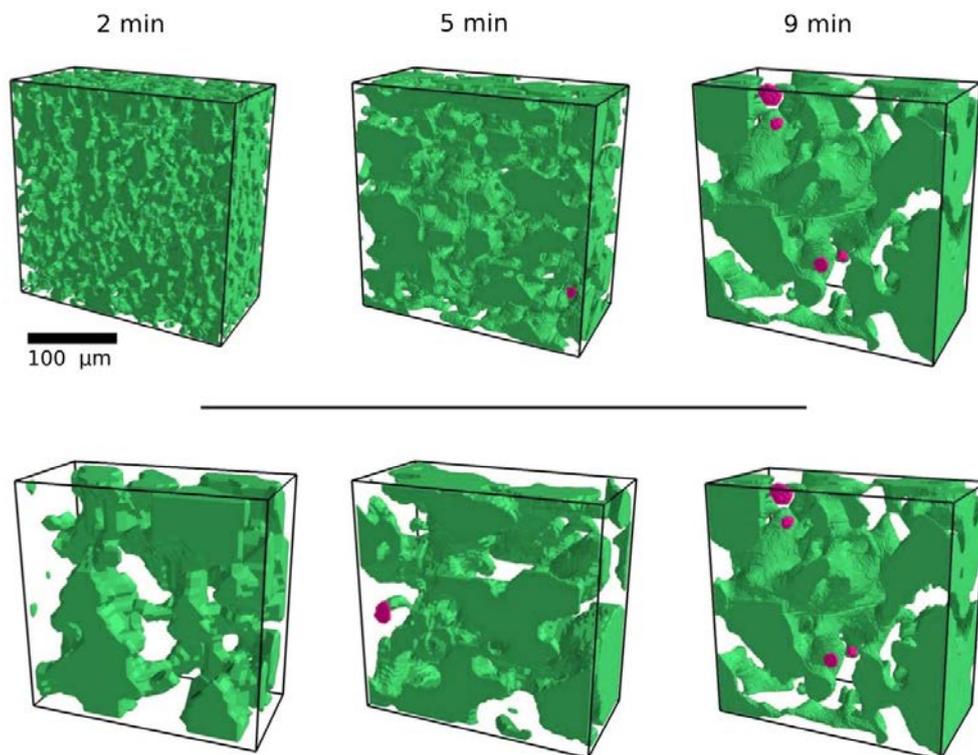


FIGURE 5.5 – Visualisation de la phase la moins visqueuse avant (haut) et après (bas) la renormalisation par la longueur caractéristique ℓ . Les images du bas sont sans dimension. Expérience $v31$ à 1230°C , la fraction volumique Φ est proche de 0.5, et très peu de fragmentation est observée dans cette expérience : les domaines isolés sont en rouge. L’hypothèse de loi d’échelle dynamique impliquerait que les images du bas sont identiques d’un point de vue statistique.

$$C(\mathbf{r}, t) = \Psi_C \left(\frac{r}{\ell(t)} \right), \quad (5.5)$$

avec r une coordonnée spatiale, et Ψ_C une fonction qui dépend de la physique du mûrissement : diffusion, hydrodynamique, etc.

Travaillant dans l’espace direct, on peut plutôt considérer les distributions de courbures moyennes $P_H(H)$ et gaussienne $P_K(K)$. Si la croissance suit la loi d’échelle dynamique, il existe des fonctions Ψ_H et Ψ_K telles que :

$$P_H(H) = \ell \Psi_H [H\ell(t)], \quad (5.6)$$

$$P_K(K) = \ell^2 \Psi_K [K\ell(t)^2]. \quad (5.7)$$

De même pour d’autres grandeurs, comme le nombre d’Euler χ [Fiałkowski et al., 2001] :

$$\chi(t) \sim \ell(t)^{-3}, \quad (5.8)$$

c’est-à-dire que pour une structure interconnectée, le nombre de boucle évolue comme l’inverse

du volume caractéristique ; ou par unité de volume renormalisé le nombre de boucles est constant.

Une illustration de la loi d'échelle dynamique est donnée par la figure 5.5, où les longueurs sont normalisées par la longueur caractéristique ℓ . La structure est conservée par cette renormalisation.

5.4.2 Renormalisation des courbures

Le test de la loi d'échelle dynamique a été effectué en utilisant les courbures locales, qui présentent l'intérêt d'avoir une interprétation intuitive : la courbure moyenne donne directement accès à la physique de la croissance, puisque le système évolue vers sa diminution locale, et la courbure gaussienne est un indicateur de la topologie via le théorème de Gauss-Bonnet (équation 4.3 page 74). Par ailleurs, profitant de l'information 3D des images de tomographie, nous avons pu séparer les contributions des différents domaines, en particulier d'un côté du domaine percolant, et de l'autre des domaines isolés. La figure 5.6 présente les distributions de courbures moyennes avant et après renormalisation pour une expérience, la figure 5.7 est l'équivalent pour les distributions de courbures gaussiennes.

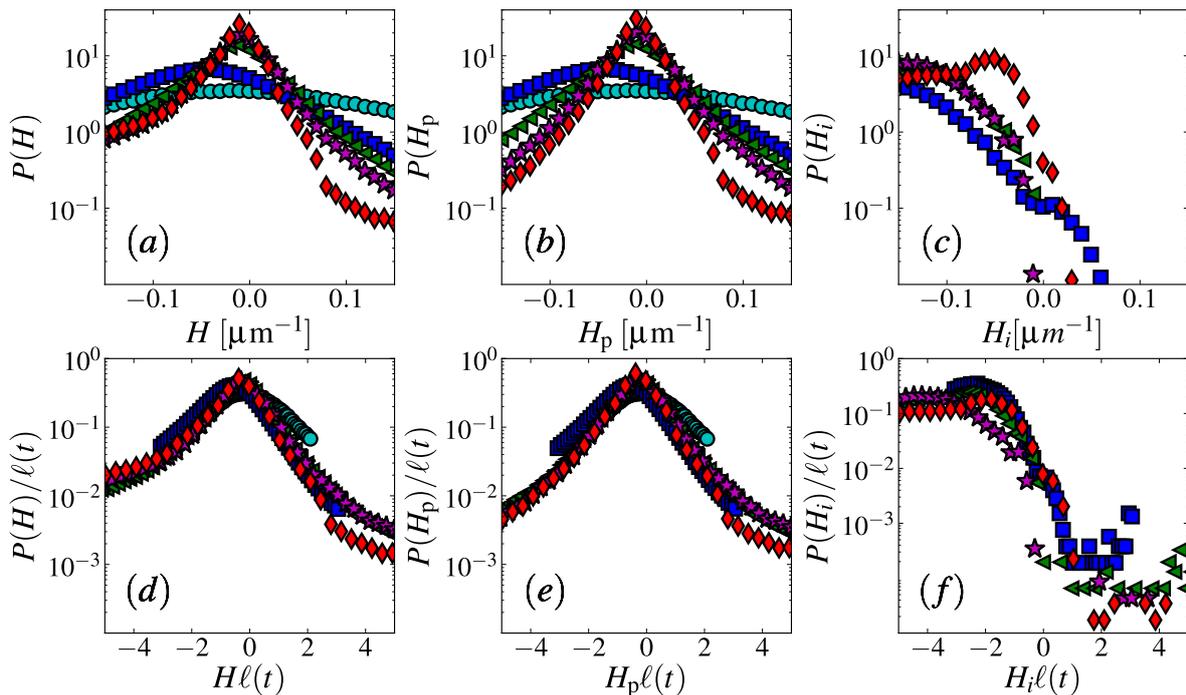


FIGURE 5.6 – Distribution de courbures moyennes H , avant (a), (b), (c), et après (d), (e), (f) renormalisation, lors d'une expérience à 1130°C , avec une fraction volumique de la phase la moins visqueuse $\Phi \approx 0.4$ (*verre9*). Ceci pour tous les domaines : $P(H)$ (a, d), seulement le percolant : $P(H_p)$ (b, e), et seulement les domaines isolés : $P(H_i)$ (c, f). Après 8 (●), 16 (■), 32 (▲), 45 (★), et 64 min (◆). Dans la convention adoptée, les surfaces convexes (comme une sphère) ont des courbures moyennes négatives.

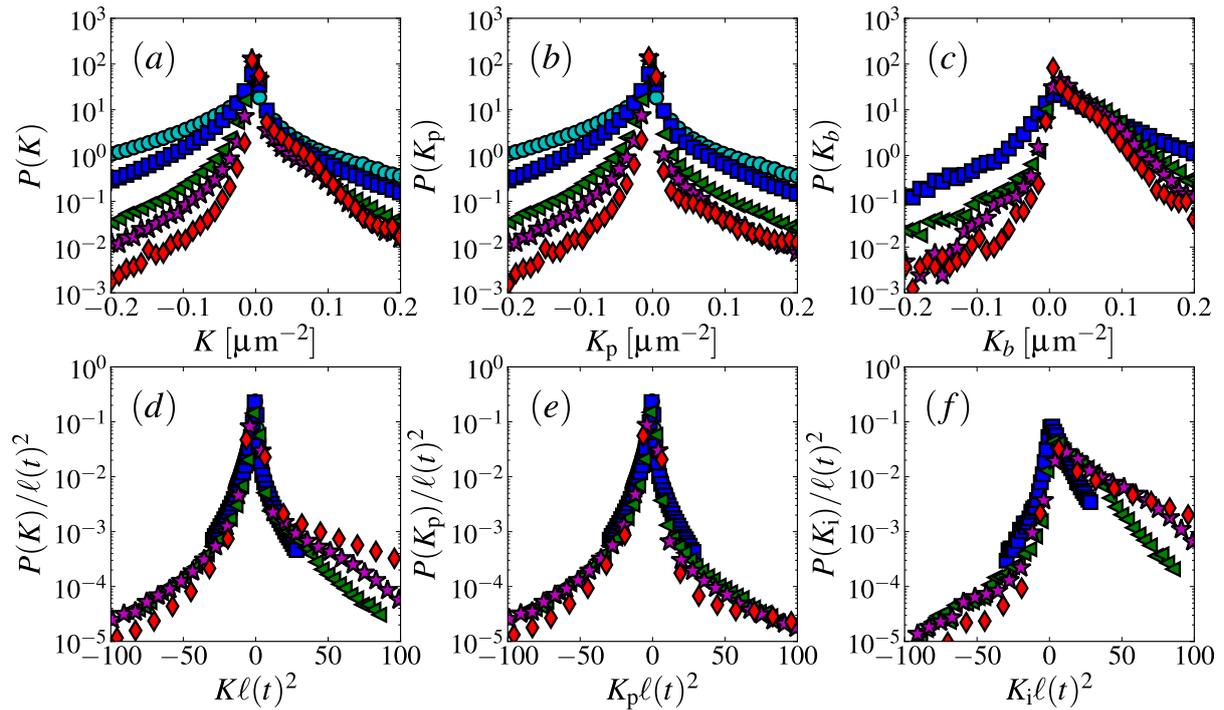


FIGURE 5.7 – Distribution de courbures gaussiennes K , avant (a), (b), (c), et après (d), (e), (f) renormalisation, lors d'une expérience à 1130°C , avec une fraction volumique de la phase la moins visqueuse $\Phi \approx 0.4$ (*verre9*). Même disposition que la figure 5.6

Dans l'expérience considérée, la fragmentation était restée faible, la fraction volumique des domaines isolés étant moins de 10% de celle de la phase la moins visqueuse (celle qui se fragmente, elle-même minoritaire). On constate que les distributions normalisées de courbures de tout le système (courbes (d)) se regroupent sur des courbes maîtresses, ce qui confirme l'hypothèse de la loi d'échelle dynamique. Une petite déviation apparaît, visible en particulier pour les courbures gaussiennes positives, mais également pour les courbures moyennes les plus négatives. Dans la convention choisie, cela correspondant à des surfaces très courbées convexes. Ces déviations disparaissent quand on considère uniquement le domaine percolant (courbes (e)). Les domaines isolés pris sans le reste du système se regroupent plus mal sur une courbe maîtresse.

On comprend donc que les déviations sont dues à la fragmentation qui forme des objets plutôt convexes (ils tendent vers des sphères), et plutôt plus courbés que le reste du système, puisque les petites sphères n'évoluent plus. En effet, le mécanisme de croissance suppose des structures bicontinues, et les autres modes de transport (coalescence de gouttes ou diffusion) sont très lents comparés aux échelles de temps de l'expérience. La loi d'échelle dynamique est donc valable uniquement si on exclut ces domaines isolés. Cette observation est en accord avec la discussion précédente sur les longueurs caractéristiques ; la croissance linéaire n'était confirmée que si on considère uniquement le domaine percolant, tant qu'il existe.

5.4.3 Renormalisation de la topologie

De même qu'on a testé la renormalisation des courbures par la longueur dynamique du mûrissement visqueux ℓ , on peut effectuer le même travail sur la topologie. On s'intéresse à l'évolution de la caractéristique d'Euler calculée pour tout le système χ ou uniquement pour le plus gros domaine χ^p , en fonction du temps.³ Afin de comparer les expériences avec différentes tailles d'images, on a considéré la caractéristique d'Euler par unité de volume : $\chi_v = \chi/V_{\text{image}}$ et $\chi_v^p = \chi^p/V_{\text{image}}$, avec V_{image} le volume des images tomographiques.

La figure 5.8 (a) montre l'évolution de χ et χ^p pour une expérience à fraction volumique de la phase peu visqueuse $\Phi \approx 0.3$. χ est initialement très négatif, ce qui correspond à une structure avec de nombreuses boucles, et augmente tandis que des ruptures diminuent le nombre de boucles ou forment des domaines isolés. Lorsque le système n'est plus bicontinu, la croissance s'arrête, et χ sature à une valeur correspondant au nombre de domaines isolés. Si tous les domaines ont une forme qui se rapproche d'une sphère, leur caractéristique d'Euler est 1 pour chacun d'entre eux. La caractéristique d'Euler du domaine le plus gros χ^p évolue également vers 1 lorsqu'il n'est plus percolant.

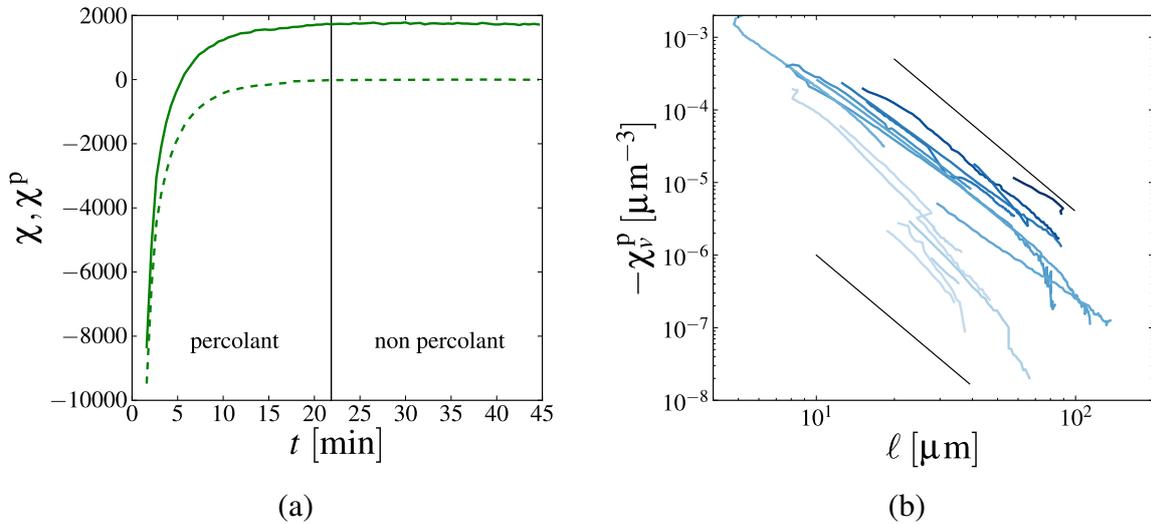


FIGURE 5.8 – (a) Caractéristique d'Euler de tout le système χ (trait plein) ou seulement du plus gros domaine χ^p (trait pointillé) en fonction du temps pour l'expérience *vsi05* ($\Phi \approx 0.3$). La ligne verticale sépare la première partie de l'expérience, lorsque le plus gros domaine est percolant, de la deuxième partie lorsqu'il n'y a plus de percolation de la phase minoritaire.

(b) Évolution des inverses des caractéristiques d'Euler volumiques des domaines percolants $-\chi_v^p$ (lorsqu'ils existent) des expériences *vsi01*, *vsi05*, *vsi06*, *vsi09*, *v05*, *v17*, *v21*, *v22*, *v23*, *v34*, *v30*, *v31*, *v34*, *v35*, *vbap03*, *vbapp02*, en échelle double-logarithmique. La couleur indique la fraction volumique, de $\Phi = 0.25$ (bleu clair) à $\Phi = 0.55$ (bleu foncé). Les droites noires indiquent une évolution en ℓ^{-3} .

3. Voir le paragraphe 4.2 page 74 pour le lien entre la caractéristique d'Euler et la topologie.

Pour tester la loi d'échelle, on a tracé sur la figure 5.8 (b) l'évolution de χ^p en fonction de la longueur caractéristique ℓ tant qu'il existe un domaine percolant⁴, ce pour une dizaine d'expériences à fractions volumiques variées : $\Phi \in [0.25, 0.55]$. Les évolutions sont bien compatibles avec la prédiction $\chi \sim \ell^{-3}$, dans la limite où cette mesure topologique est sensible à la qualité de la segmentation (pour les petits ponts liquides, au début des expériences) et aux effets de bords (à la fin des expériences). Par ailleurs la fraction volumique semble avoir un effet important sur le réseau, puisque lorsqu'elle diminue le nombre de boucles par unité de volume diminue très sensiblement : jusqu'à deux ordres de grandeur en passant de $\Phi = 0.55$ à $\Phi = 0.25$, à taille caractéristique ℓ égale. Cela témoigne de réseaux moins redondants, plus élancés aux faibles fractions volumiques qu'aux grandes fractions volumiques. Dit autrement, lorsque Φ diminue, la taille des boucles augmente.

5.4.4 Renormalisation des distributions de tailles de cordes

L'analyse effectuée sur les distributions de courbures et la topologie peut s'étendre à toutes les autres mesures de la géométrie du système. Par ailleurs, on peut considérer que si la renormalisation est vérifiée sur une mesure qui caractérise bien le système et toutes les échelles de longueurs qui le composent, on peut prédire qu'on obtiendra un résultat similaire pour les autres grandeurs. On pourrait ainsi tracer de manière équivalente les spectres ou les fonctions de corrélation spatiale renormalisées. Pour les raisons évoquées dans la partie 4.4, ces mesures sont souvent difficile à effectuer sur les images tomographiques, et je ne les présente pas ici. On considère plutôt les distributions de tailles de cordes, mesure courante et plus robuste pour les images 3D.

La figure 5.9 présente des distributions de cordes, dans le cas de l'expérience *v35*. La fraction volumique est $\Phi \approx 0.6$, et on n'observe pratiquement aucune fragmentation ; la loi d'échelle dynamique est ainsi bien suivie.

On considère à présent l'expérience *vs101*, qui présente de la fragmentation. On trace les distributions de tailles de cordes à différents instants de l'expérience (figure 5.10). Comme pour les courbures précédemment, on considère les distributions pour l'ensemble du système P_{cordes} , pour le domaine percolant uniquement P_{cordes}^p , ou pour les domaines isolés uniquement P_{cordes}^i . On effectue la renormalisation par la longueur de mûrissement ℓ . Si l'hypothèse de loi d'échelle dynamique est vérifiée, il existe une fonction Ψ_{cordes} telle que :

$$P_{\text{cordes}}(r, t) = \frac{1}{\ell(t)} \Psi_{\text{cordes}} \left(\frac{r}{\ell(t)} \right). \quad (5.9)$$

Les distributions normalisées sont également tracées sur la figure 5.10.

Comme pour les courbures, on constate que le regroupement des distributions sur une courbe maîtresse est amélioré lorsqu'on exclut les domaines isolés. Ceci confirme que la fragmentation

4. Dans cette gamme, ℓ et ℓ_p sont équivalents.

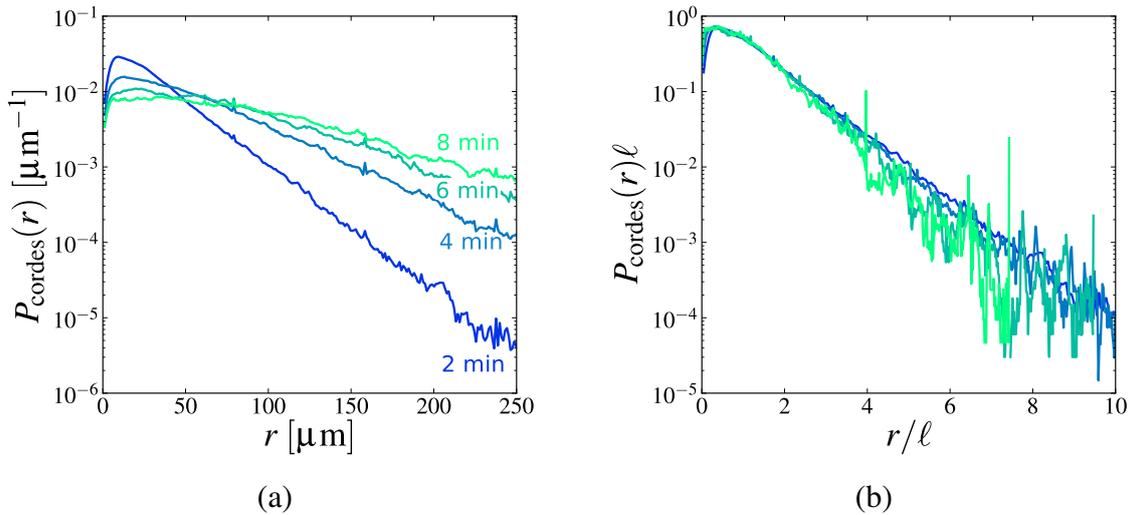


FIGURE 5.9 – Distributions de taille de cordes lors de l'expérience v35, avant (a) et après renormalisation par la longueur dynamique ℓ (b).

est la cause principale de l'arrêt de la croissance auto-similaire. De plus, on constate que les distributions de tailles de cordes des domaines isolés se regroupent également sur une courbe maîtresse après la renormalisation. Cet effet était moins marqué pour les distributions de courbures, et serait une indication que le processus de fragmentation qui génère les domaines isolés est lui-même auto-similaire.

5.5 Du point de vue de l'autre phase

Avant de poursuivre l'analyse, on peut faire une petite parenthèse, et discuter du point de vue adopté. On a considéré ici la phase la moins visqueuse, et on constate qu'elle se fragmente. De manière plus générale, on a illustré le mécanisme de croissance par des pincements de ponts liquides, en particulier de cette phase moins visqueuse. Si on se plaçait du point de vue de l'autre phase, ce ne serait pas un pincement de pont liquide, mais plutôt la résorption d'une boucle. Dans un cas strictement symétrique, tant en viscosité qu'en fraction volumique, les deux événements, fermeture de boucle, et rupture de pont seraient équiprobables.

Du point de vue de la phase qui ne se fragmente pas, qu'elle soit majoritaire et/ou plus visqueuse, la fragmentation revient à former des inclusions dans un domaine percolant unique. L'analyse qui est développée ici ne changerait pas quant aux conclusions concernant la loi d'échelle dynamique, ou la question de l'arrêt de la croissance.

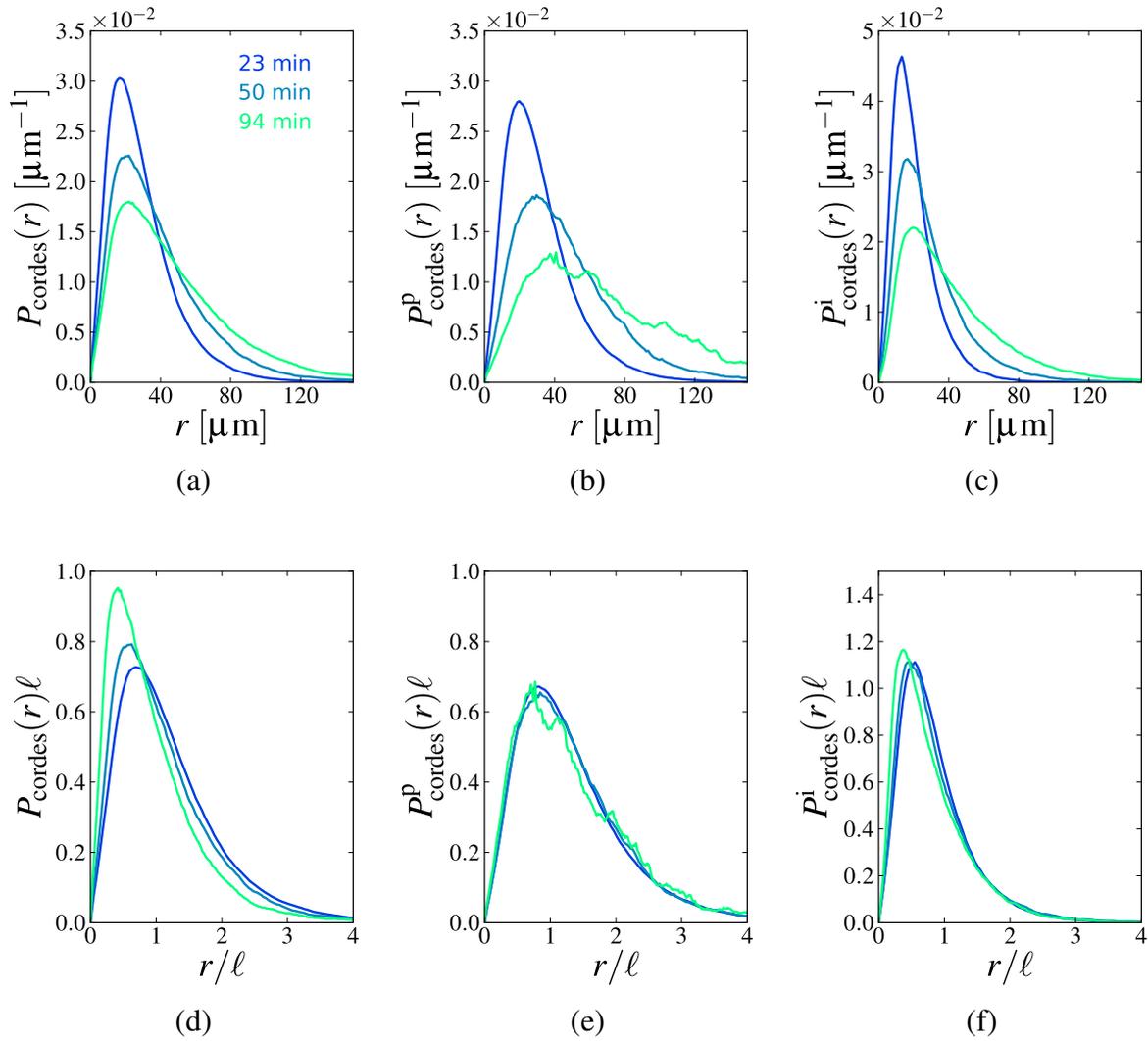


FIGURE 5.10 – Distributions de tailles de cordes lors de l'expérience *vsi01*. (a) Pour l'ensemble du système P_{cordes} . (b) Pour le domaine percolant uniquement $P_{\text{cordes}}^{\text{P}}$. (c) Pour les domaines isolés uniquement $P_{\text{cordes}}^{\text{i}}$. (d), (e) et (f) sont ces mêmes distributions normalisées par la longueur ℓ .

5.6 Asymétrie et morphologie

Renormaliser les structures observées lors du mûrissement permet de les comparer entre elles de manière adimensionnée. Dans le premier chapitre, on avait évoqué des résultats numériques et expérimentaux qui discutaient de l'influence d'un contraste de viscosité sur la morphologie ; il semblait par exemple que lorsque que le ratio de viscosité s'éloigne de 1, on observe des structures plus torturées (voir [Luo et al., 2004] par exemple). Les expériences de tomographie ne permettent pas de tester cet effet, puisque dans toutes les expériences on reste avec un contraste de viscosité très élevé. Néanmoins, on peut discuter de l'effet de la fraction volumique, notamment lorsqu'on inverse les deux phases.

L'effet le plus spectaculaire, et qui est discuté longuement dans la suite de la thèse, est bien

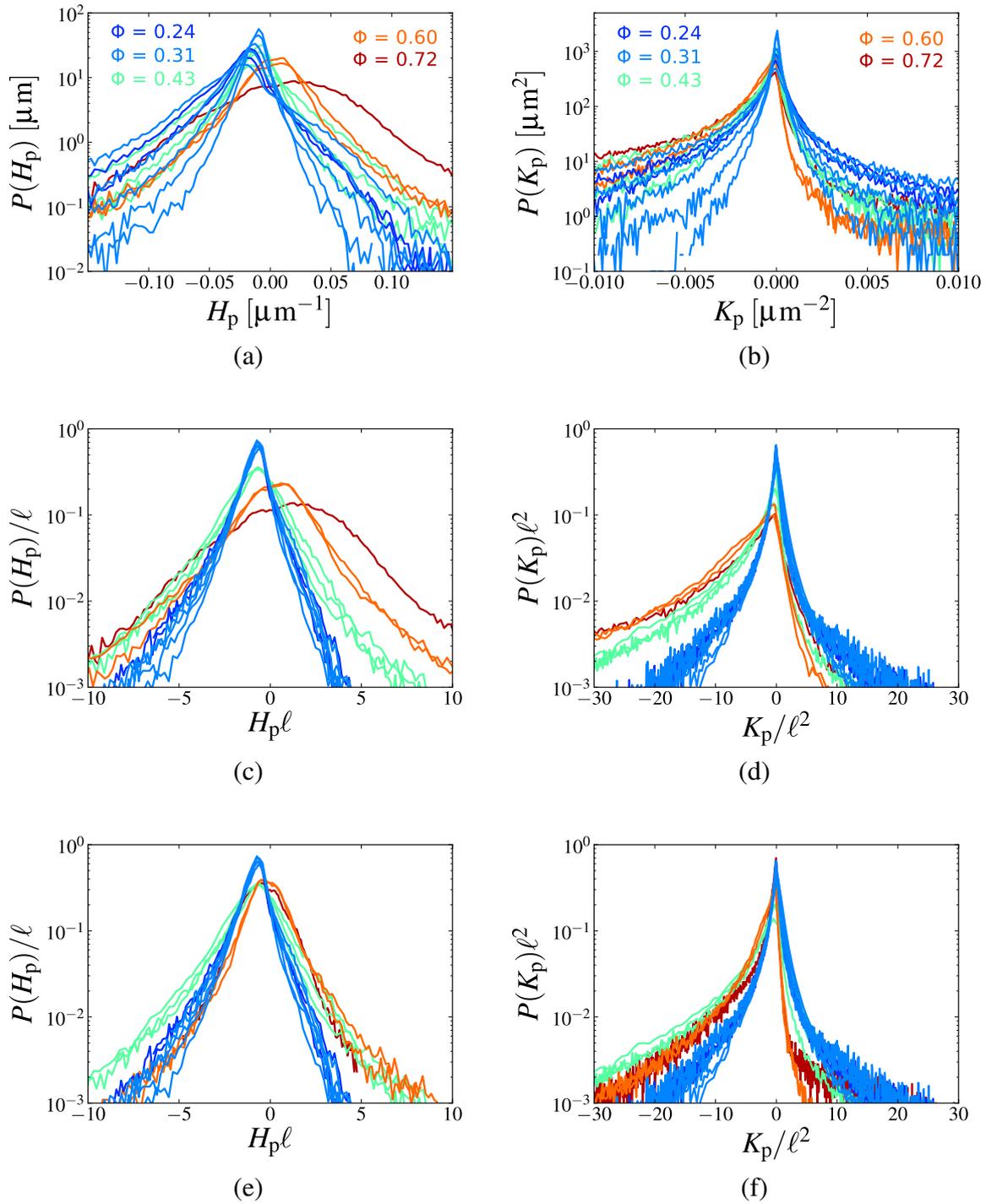


FIGURE 5.11 – Distributions de courbures moyennes (H) et de courbures gaussiennes (K du domaine percolant, avant (a, b) et après (c, d, e, f) renormalisation par la longueur dynamique ℓ , calculées à différents instants des expériences *vsi01* ($\Phi = 0.24$), *vsi05* ($\Phi = 0.31$), *v34* ($\Phi = 0.43$), *v35* ($\Phi = 0.60$) et *vbap_s2* ($\Phi = 0.72$). Les distributions (e) et (f) sont calculées du point de vue de la phase minoritaire, qu'elle soit la plus visqueuse ou non; c'est-à-dire que pour les expériences *v35* et *vbap_s2*, ℓ est corrigée d'un facteur $(1 - \Phi)/\Phi$, et le signe des courbures moyennes est inversé.

sûr la fragmentation, mais on peut aussi comparer les domaines percolants uniquement. Pour ce faire, je trace les distributions de courbures moyennes et gaussiennes normalisées pour différentes expériences (figure 5.11). Ces distributions sont calculées à différents instants de chaque traitement thermique, et le bon regroupement des courbes par expérience indique que le domaine percolant a une géométrie qui suit la loi d'échelle dynamique.⁵ On peut même montrer que ce regroupement est bon entre différentes expériences de même fraction volumique, ce qui confirme qu'une fois le temps normalisé (en l'occurrence via ℓ), le seul paramètre pertinent est la fraction volumique Φ . La figure 5.11 ne présente pas toutes ces courbes pour éviter la surcharge.

Après la normalisation des distributions, on observe des courbes maîtresses bien distinctes (figure 5.11 (c) et (d)), ce qui témoigne de morphologies différentes (à comparer avec ces distributions avant normalisation : figure 5.11 (a) et (b)). On avait évoqué plus haut le fait que le choix de la longueur dynamique ℓ dépend de la fraction volumique Φ , puisque son estimation dépend du volume de la phase considérée. De même, on calcule les courbures moyennes H avec une convention de signe, les formes convexes (sphères par exemple) ont des courbures moyennes négatives. Afin de discuter de l'effet de l'inversion du ratio de viscosité uniquement, on corrige l'estimation de ℓ et H lorsque la fraction volumique Φ est supérieure à 0.5, c'est-à-dire qu'on se place du point de vue de la phase minoritaire quelle qu'elle soit (figure 5.11 (e) et (f)).

Une fois cette correction appliquée, les séparations entre courbes maîtresses sont moins marquées, mais on observe quelques différences notables en fonction de quelle phase est minoritaire. Lorsque la phase minoritaire est la moins visqueuse (courbes bleues), les courbures moyennes sont regroupées autour d'une valeur maximale négative. Ce décentrement lorsqu'on s'éloigne d'une fraction volumique $\Phi = 0.5$ avait été observé pour des mélanges où les viscosités étaient proches (rapport de viscosité de 0.6, [Lopez-Barron and Macosko, 2009]). Cependant, lorsque la phase minoritaire est la plus visqueuse, on n'observe pas de décalage aussi net. Même à la fraction volumique la plus élevée $\Phi = 0.72$, les distributions de courbures moyennes restent sensiblement plus symétriques par rapport à zéro. Les distributions de courbures sont également plus larges dans ce cas.

Concernant les courbures gaussiennes K , dans tous les cas on observe une asymétrie de la distribution du côté des courbures gaussiennes négatives, ce qui est la signature de structures interconnectées. Lorsque la phase minoritaire est plus visqueuse (courbes rouges), les courbures gaussiennes sont globalement plus négatives : les distributions s'étendent plus loin vers les valeurs négatives, et sont coupées plus vite dans les valeurs positives.

On effectue le même travail sur les distributions de tailles de cordes. On trace sur la figure 5.12 des distributions de tailles de cordes des domaines percolants à différents instants de plusieurs expériences. On trace ensuite ces mêmes distributions normalisées par ℓ , et avec la

5. Ceci est vrai tant que la fragmentation n'affecte pas sensiblement la fraction volumique de ce domaine percolant ; ce point fait l'objet de discussions dans les chapitres suivants. Les distributions de courbures des expériences avec une fragmentation importantes (Φ faible) sont prises avant la fin de la percolation, dans une gamme où la fraction volumique du domaine percolant varie modestement.

correction lorsque $\Phi > 0.5$. Dans ce cas on a compté les cordes de la phase riche en silice plutôt que les cordes de la phase riche en baryum, et $\ell_{\Phi > 0.5} = \ell(1 - \Phi)/\Phi$.

Là encore les différences entre courbes maîtresses sont faibles. Lorsque la phase minoritaire est la plus visqueuse, les distributions de tailles de cordes sont légèrement plus piquées. Elles sont déficitaires autour des tailles de l'ordre de 2ℓ , au bénéfice des tailles de l'ordre de ℓ .

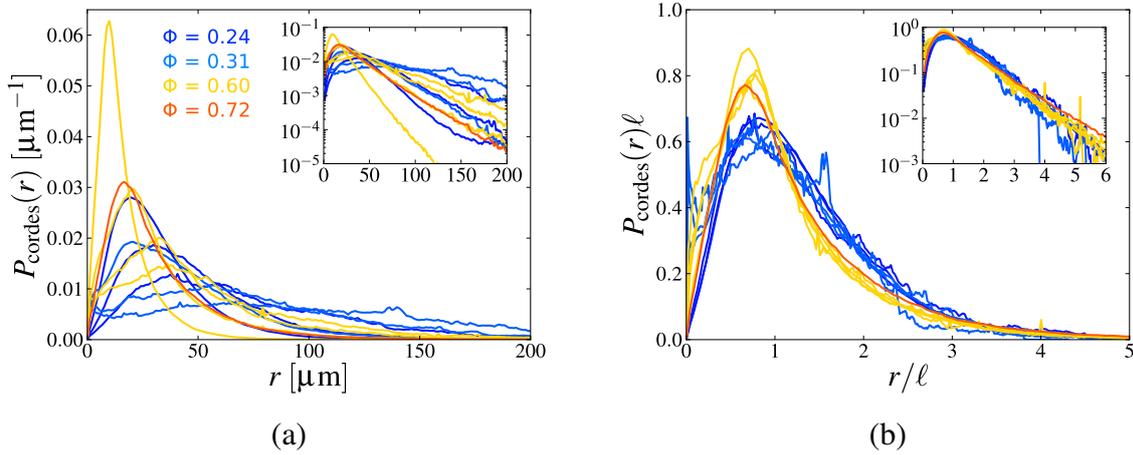


FIGURE 5.12 – Distributions de tailles de cordes du domaine percolant à différents instants des expériences *vsi01* ($\Phi = 0.24$), *vsi05* ($\Phi = 0.31$), et *v35* ($\Phi = 0.60$), *vbap_s2* ($\Phi = 0.72$). (a) Mesures brutes, (b) après normalisation par la longueur de mûrissement ℓ . Les inserts montrent les mêmes données, tracées en échelle semi-logarithmique.

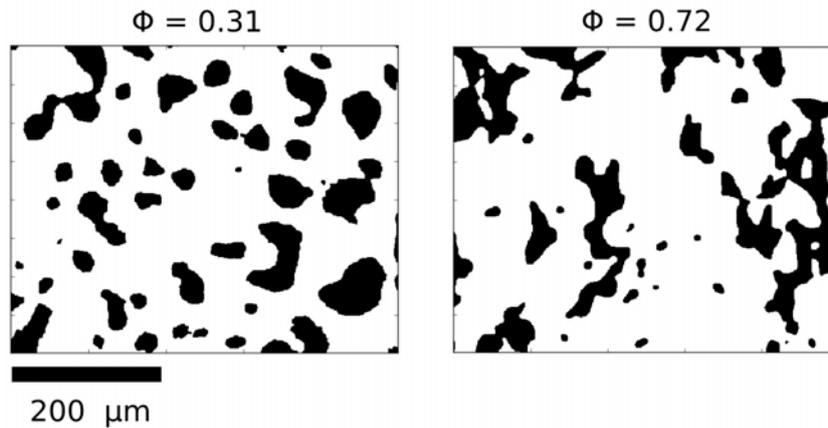


FIGURE 5.13 – Coupe partielle d'images segmentées, en noir la phase minoritaire, qui est la phase riche en baryum et peu visqueuse à gauche (*vsi05*, après 4 minutes), ou la phase pauvre en baryum et très visqueuse (*vbap_s2*) à droite. Les deux images sont prises lorsque la longueur dynamique corrigée est identique : $\ell_{\text{vsi05}} = \ell_{\text{vbap_s2}}(1 - \Phi_{\text{vbap_s2}})/\Phi_{\text{vbap_s2}} = 24 \mu\text{m}$.

On peut compléter ces mesures par l'observation qualitative des domaines ; la figure 5.13 montre deux coupes à fractions volumiques inversées (la phase minoritaire en noir dans les deux

cas). Lorsque la phase minoritaire est la moins visqueuse, elle paraît plus “globulaire” que dans le cas contraire, qui présente des structures filamenteuses ramifiées de largeur plus régulière. Sans chercher à extrapoler les images 2D à la structure 3D, on constate bien qu’il existe deux morphologies différentes.

En présence d’un contraste de viscosité marqué, on observe donc que lorsque la phase la moins visqueuse est minoritaire elle forme plus volontiers des formes convexes (courbures gaussiennes positives), qui sont probablement des “blobs” précurseurs de la fragmentation. Ces “blobs” pourraient expliquer l’augmentation du nombre de tailles de cordes de l’ordre de 2ℓ , en formant des zones plus larges localement. Les distributions de courbures moyennes plus resserrées indiquent peut-être également une structure moins torturée que dans l’autre cas. Ces caractéristiques de la morphologie des domaines percolants annoncent bien la différente sensibilité à la fragmentation des deux phases.

Conclusion

A partir des expériences de tomographie sur le mûrissement du verre démixé, on a pu confirmer le mécanisme de croissance des domaines par pincements et réorganisation du fluide dans une structure bicontinue. On teste l’hypothèse de la loi d’échelle dynamique sur une série de grandeurs géométriques, et on constate qu’elle est pertinente pour caractériser la croissance, jusqu’à ce qu’un processus de fragmentation de la phase la moins visqueuse perturbe la dynamique et éventuellement arrête la croissance.

De manière générale, la morphologie des domaines est déterminée par le contraste de viscosité, ce qui se traduit notamment par des distributions de courbures normalisées qui dépendent de la fraction volumique. La phase la moins visqueuse favorise des structures convexes qui évoluent vers la fragmentation.

Chapitre 6

Forme et stabilité des éléments du système : ponts liquides, nœuds du réseau, domaines isolés

Sommaire

| | | |
|-------------------|---|------------|
| 6.1 | Asymétrie et stabilité des ligaments dans le bicontinu | 110 |
| 6.1.1 | Stabilité d'un tube visqueux dans un fluide de viscosité différente . . . | 110 |
| 6.1.2 | Stabilité et rétractation de liens rompus | 112 |
| 6.1.3 | Stabilité et fraction volumique | 114 |
| 6.2 | Dynamique de ruptures dans le réseau | 115 |
| 6.2.1 | Temps de pincement, temps de rétractation | 116 |
| 6.2.2 | Dynamique de fragmentation d'un réseau | 117 |
| 6.2.3 | Fragmentation totale et seuil de percolation | 118 |
| 6.3 | Forme des domaines | 118 |
| 6.3.1 | Dynamique de changement de forme | 119 |
| 6.3.2 | Simulation de la dynamique de changement de forme | 120 |
| 6.3.3 | Forme à fragmentation | 122 |
| 6.3.4 | Statistique de forme | 124 |
| Conclusion | | 126 |

La croissance visqueuse procède par des écoulements hydrodynamiques, où les éléments constitutifs de la structure sont des ponts liquides qui se déforment et se brisent. Afin d'étudier la dynamique du mûrissement, on fait appel à la littérature concernant l'évolution de filaments visqueux, que l'on compare aux situations rencontrées dans notre système : ruptures ou non de ponts liquides, évolution de la forme des domaines isolés.

Cette comparaison avec des géométries plus simples servira notamment à discuter de la stabilité du réseau bicontinu vis-à-vis de la fragmentation. On peut envisager le problème d'un point de vue purement statistique, en évaluant la probabilité de former un domaine isolé lors de la

rupture d'un lien du réseau. Mais la considération des interactions hydrodynamiques, et des possibles corrélations entre les probabilités de ruptures, est nécessaire pour décrire correctement la dynamique.

6.1 Asymétrie et stabilité des ligaments dans le bicontinu

6.1.1 Stabilité d'un tube visqueux dans un fluide de viscosité différente

Le système que l'on considère a une géométrie relativement complexe, mais on peut tenter, au moins formellement, de la décomposer en éléments plus simples. Si on l'assimile à un réseau, des ligaments liquides sont raccordés entre eux à des nœuds. Ces ligaments sont en première approximation des cylindres et on peut faire appel à la littérature hydrodynamique concernant ce genre de géométrie classique.

La question de la stabilité d'un filament liquide est en effet un problème assez ancien, étudiée dès le XIX^e siècle par Rayleigh [Rayleigh, 1878, Rayleigh, 1892], à la suite de Plateau, qui avait donné un critère de stabilité purement géométrique : la longueur d'onde λ d'une fluctuation d'un cylindre infini de rayon R est instable si $\lambda > 2\pi R$. On s'intéresse au cas de deux fluides dont la viscosité est non négligeable, traité par Tomotika [Tomotika, 1935] à la suite de travaux expérimentaux de G.I. Taylor qui avait mis au point un dispositif d'élongation de gouttes [Taylor, 1934]. Tomotika calcule en particulier les modes instables les plus rapides, qui déterminent la taille des gouttes formées. Les modes rapides divergent vers les grandes longueurs d'onde lorsque le contraste de viscosité tend vers zéro ou l'infini. La longueur d'onde instable la plus petite est obtenue lorsque le cylindre est moins visqueux que le liquide environnant, avec un ratio de viscosité de 0.3, la longueur d'onde la plus instable est alors $\lambda \approx 10R$, peu éloignée du cas symétrique. La tendance est globalement que lorsque le cylindre est moins visqueux il se déstabilise sur des longueurs d'ondes plus petites que le cas inversé. Si le ratio de viscosité est de 1/100, dans le cas du cylindre peu visqueux, la longueur d'onde instable est $\lambda = 15R$; dans le cas inversé, $\lambda = 25R$.

Plus récemment, Stone, Bentley et Leal ont étudié expérimentalement et numériquement la stabilité de gouttes étirées, à partir d'un dispositif apparenté à celui de G.I. Taylor mais mieux asservi (comme on peut l'imaginer avec 50 ans d'écart) [Stone et al., 1986, Stone and Leal, 1989]. La figure 6.1 montre quelques photographies issues de ces travaux. Ces résultats montrent qu'en effet les filaments visqueux sont plus stables et se rétractent plus facilement que les filaments peu visqueux par rapport au fluide environnant. Par ailleurs, ils discutent des effets des extrémités des filaments, qui jouent un rôle crucial dans la fragmentation en plusieurs gouttes. En raison de la géométrie contrainte à l'extrémité, la courbure moyenne est plus importante que dans le reste du tube, ce qui pousse le liquide à se rétracter. Mais lors de la rétractation, il se forme un bulbe à l'extrémité, et le raccord au tube impose une nouvelle zone de forte courbure, qui pousse le fluide d'une part vers la partie cylindrique, et d'autre part vers le bulbe. Cette zone

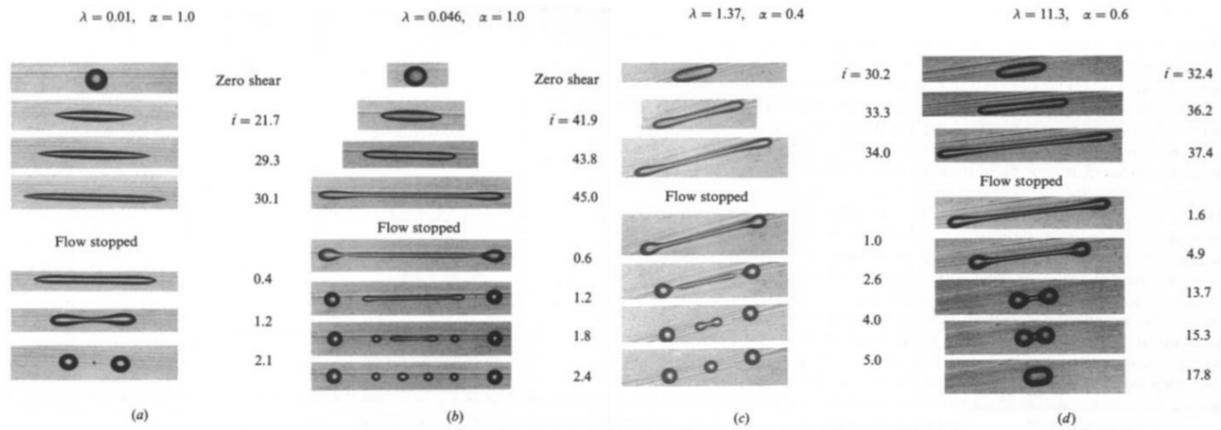


FIGURE 6.1 – Photographies tirées de [Stone et al., 1986] ; de gauche à droite le ratio de viscosité augmente, partant d'une goutte peu visqueuse dans un liquide très visqueux jusqu'à la situation inverse (sur les images λ désigne le ratio de viscosité). Les images du haut sont prises alors qu'un écoulement d'élongation est imposé, puis ce forçage est coupé, et les gouttes relaxent vers une position d'équilibre, avec une ou plusieurs gouttes sphériques. Le cas d'une goutte visqueuse plongée dans un liquide moins visqueux apparaît comme étant le plus stable vis-à-vis de la fragmentation.

tend donc à s'amincir, ce qui cause *in fine* sa rupture. Ce phénomène de pincement du bout ("end pinching" dans l'article de Stone) est en fait le plus important pour la formation de gouttes, car il est beaucoup plus rapide que l'instabilité de Plateau-Rayleigh pour un cylindre infini, décrite au paragraphe précédent.

La différence de comportement lorsqu'on inverse le ratio de viscosité peut se comprendre si on écrit la condition de continuité des contraintes à l'interface, en particulier du cisaillement. En supposant que la direction normale à l'interface est selon ζ , on note η_1 et η_2 les viscosités des deux liquides, et v la vitesse :

$$\eta_1 \left(\frac{\partial v}{\partial \zeta} \right)_1 = \eta_2 \left(\frac{\partial v}{\partial \zeta} \right)_2 \quad (6.1)$$

Si le fluide 1 est beaucoup moins visqueux que le fluide 2, il sera donc plus cisailé que ce dernier (voir le schéma de la figure 6.2). Dit autrement, il est plus facile de dissiper la déformation dans le fluide moins visqueux que dans le fluide plus visqueux, c'est donc le moins visqueux qui sera le plus déformé. Ce point a été observé par Stone et Leal dans leurs simulations [Stone and Leal, 1989], les gradients de vitesse sont plus importants dans le fluide moins visqueux, ce qu'ils associent à une plus grande facilité à se fragmenter. Si le ratio de viscosité détermine le destin du filament (fragmentation ou non), c'est le fluide le plus visqueux qui donne l'échelle de temps : si η est sa viscosité, R le rayon du filament (cylindrique) et γ la tension de surface, le temps caractéristique est $R\eta/\gamma$.

La déformation de gouttes et leurs fragmentations a suscité de nombreux autres travaux, de par l'intérêt à la fois théorique et pratique du sujet (imprimantes à jet d'encre, pulvérisation de liquide, mélange...). On peut mentionner la revue de Eggers, qui s'intéresse à la singularité

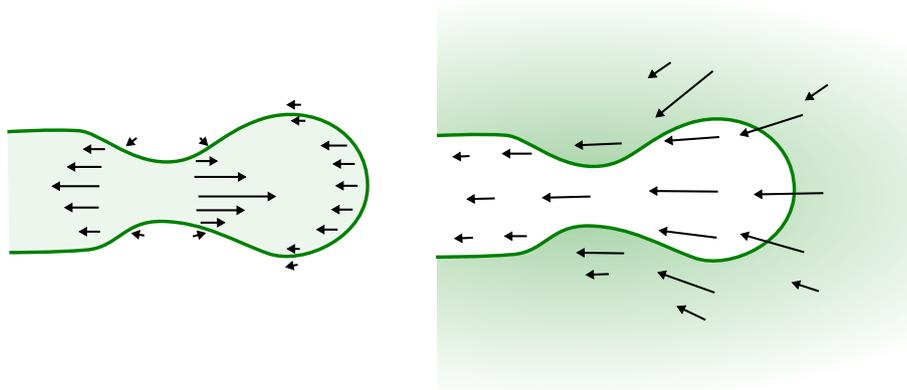


FIGURE 6.2 – Comportement qualitatif de l'extrémité d'un filament de fluide, s'il est peu visqueux par rapport au fluide environnant (à gauche), ou très visqueux par rapport au fluide environnant (à droite). Les flèches indiquent les vitesses des liquides. Dans les deux cas, c'est dans le fluide le moins visqueux (en vert dans ce schéma) qu'on observera les gradients de vitesse les plus importants. Si le filament est plus visqueux, il sera donc plus stable vis-à-vis de la fragmentation, préférant se rétracter. (Adapté de [Stone and Leal, 1989].)

produite par le pincement, dont les caractéristiques auto-similaires font écho à nos considérations géométriques sur la croissance des domaines [Eggers, 1997]. Concernant la fragmentation de liquides, on peut se reporter à la revue de Villermaux, qui discute en particulier des distributions de tailles de gouttes formées [Villermaux, 2007]. Ces deux auteurs ont également écrit ensemble une revue récente sur la physique des jets liquides [Eggers and Villermaux, 2008].

Parmi la vaste littérature sur le sujet, il faut noter le travail de Seward (le même qui a travaillé sur le système BaO–SiO₂), qui a étudié la déformation de gouttes dans un verre démixé cisailé, à partir des travaux de mécanique des fluides qui lui étaient contemporains [Seward, 1974]. Récemment, Wondraczek et al. ont effectué une expérience similaire pour obtenir la tension interfaciale d'un autre verre démixé (borosilicate) [Wondraczek et al., 2005]. Le principe de la mesure de tension de surface en observant la déformation de gouttes avait été discuté par Tjahjadi, Ottino et Stone [Tjahjadi et al., 1994] : la connaissance des viscosités et de la forme d'une goutte à différents instants lors d'un cisaillement suffit à déterminer la tension interfaciale, en ajustant la forme de la goutte à des résultats de simulations.

6.1.2 Stabilité et rétractation de liens rompus

À la lumière de ces considérations sur des géométries plus simples, on peut revenir à notre système bicontin, et s'interroger sur la stabilité des filaments liquides qui le composent. Les ruptures qui se produisent dans le bicontin peuvent en effet entraîner ou non la formation d'un nouveau domaine isolé par fragmentation du réseau. Par la suite, ce domaine peut lui-même se fragmenter de nouveau, ou non.¹

1. Concernant les conventions de vocabulaire de la thèse, le mot "rupture" désigne le pincement d'un pont liquide qui forme deux nouvelles extrémités de part et d'autre de l'événement en question ; le mot "fragmentation" désigne,

La figure 6.3 illustre un tel événement de fragmentation avec la formation d'un domaine isolé à partir du domaine percolant. L'étape précédente la fragmentation montre un filament avec d'un côté une extrémité libre, et de l'autre le reste du réseau percolant. On propose dans la suite deux scénarios de formation de ce type d'extrémités libres et de l'éventuelle fragmentation qui suit. On s'intéresse plus particulièrement au cas d'une fragmentation qui forme un domaine qui ne se fragmentera plus lui-même (fragmentation "ultime").

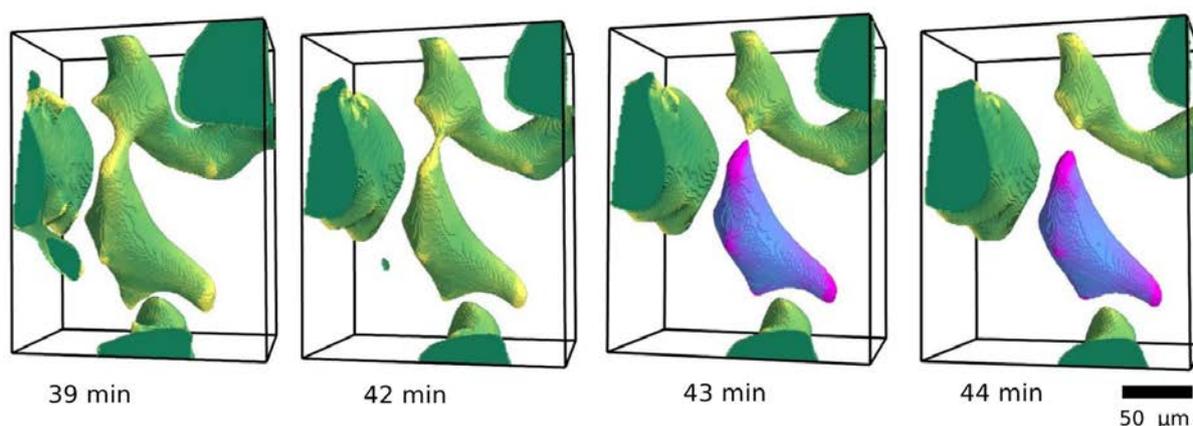


FIGURE 6.3 – Pincement d'un pont liquide menant à la formation d'un domaine isolé qui ne se fragmente plus. (Expérience v34.)

Fragmentation sans couplage avec le voisinage

D'après les expériences de Stone, on peut proposer un critère minimal de stabilité d'un filament lors de la rétractation suite à une rupture. Dans le cas où le filament est très visqueux par rapport au fluide environnant il sera toujours stable (pas de fragmentation). Dans le cas inverse, on peut tenter de définir des contraintes géométriques, illustrée par la figure 6.4. On suppose qu'il a une géométrie cylindrique de rayon R et de longueur L . Pour un rapport de viscosité de $1/10$, le filament peu visqueux sera stable seulement si $L \lesssim 6R$ [Stone and Leal, 1989]. Si ce rapport de viscosité est encore plus marqué, le rapport d'aspect pour la stabilité ne semble pas changer significativement.²

Si on transpose ce ligament dans le réseau bicontinu, son rayon R sera de l'ordre de l'épaisseur des ponts liquides, qu'on note b , et sa longueur est de l'ordre de la distance entre deux nœuds du réseau, qu'on note a . Le critère de stabilité sur les ponts liquides implique que suite à une rupture d'un pont liquide, une rupture lors de la rétractation surviendra si $a/b > 6$. Ce critère semble cependant très sévère en terme géométrique, on verra plus loin que dans un réseau simplifiée, cela correspond à une fraction volumique très faible $\Phi \approx 0.08$.

parmi les ruptures, celles qui génère un nouveau domaine isolé.

2. Dans les expériences de Stone et Leal, il observent la rétractation et la fragmentation après une élongation imposée par un cisaillement. La forme initiale des gouttes lors de la relaxation change en fonction du ratio de viscosité. La détermination exacte du rapport d'aspect stable est donc limitée par cette forme initiale non constante.

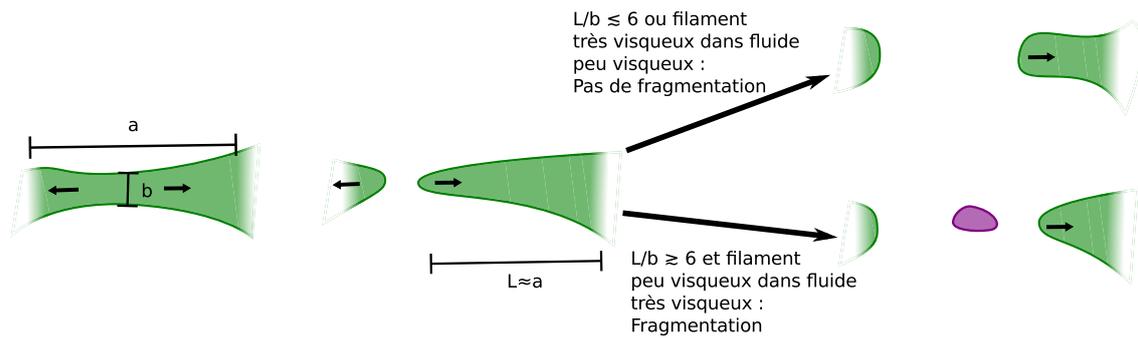


FIGURE 6.4 – Scénarios de fragmentation ou de stabilité lors d’une rupture au sein du réseau percolant. Les flèches indiquent les mouvements liquides induits par la pression de Laplace.

Fragmentation influencée par le voisinage

L’observation d’événements de fragmentation dans les images tomographiques suggère plutôt un couplage entre plusieurs événements. Si on représente la structure percolante comme un ensemble de ponts liquides entre des nœuds qui sont l’intersection de trois (ou plus) de ces ponts, la fragmentation survient à la suite de plusieurs ruptures autour d’un nœud. Ce mécanisme de fragmentation est illustré par la figure 6.5

On note a la distance entre deux nœuds, et b l’épaisseur des ponts liquides. Suite à la rupture de tous les ponts sauf un autour d’un nœud, le ligament avec une extrémité libre aura une longueur L de l’ordre de $2a$. Selon notre critère de stabilité, il sera stable si $a/b < 3$.

6.1.3 Stabilité et fraction volumique

Il reste à évaluer le rapport d’aspect de ces ponts liquides en fonction de la fraction volumique Φ . On simplifie en supposant un réseau cubique simple, qui a l’avantage d’être équivalent du point de vue de chaque phase, puisque le réseau complémentaire est également cubique simple (figure 6.6). La largeur des ponts liquides est b , et la distance entre deux nœuds (l’arête du cube dans cette géométrie) est a . La fraction volumique s’écrit :

$$\Phi = 3 \left(\frac{b}{a}\right)^2 - 2 \left(\frac{b}{a}\right)^3. \tag{6.2}$$

Dans cette approximation très frustre, le processus de fragmentation autour d’un nœud est possible pour des fractions volumiques inférieures à $\Phi = 0.26$. En-dessous de la fraction volumique $\Phi = 0.08$, le rapport d’aspect des ponts liquides a/b est supérieur à 6, et chaque rupture de pont provoquerait une fragmentation (premier mécanisme décrit).

Ces seuils restent très approximatifs, dans la mesure où la géométrie est loin d’être aussi idéale que dans ce qui est décrit : le réseau n’est pas cubique, les tailles de ponts liquides sont variées, et on a évoqué plus haut les couplages non triviaux entre ruptures voisines. On peut donc

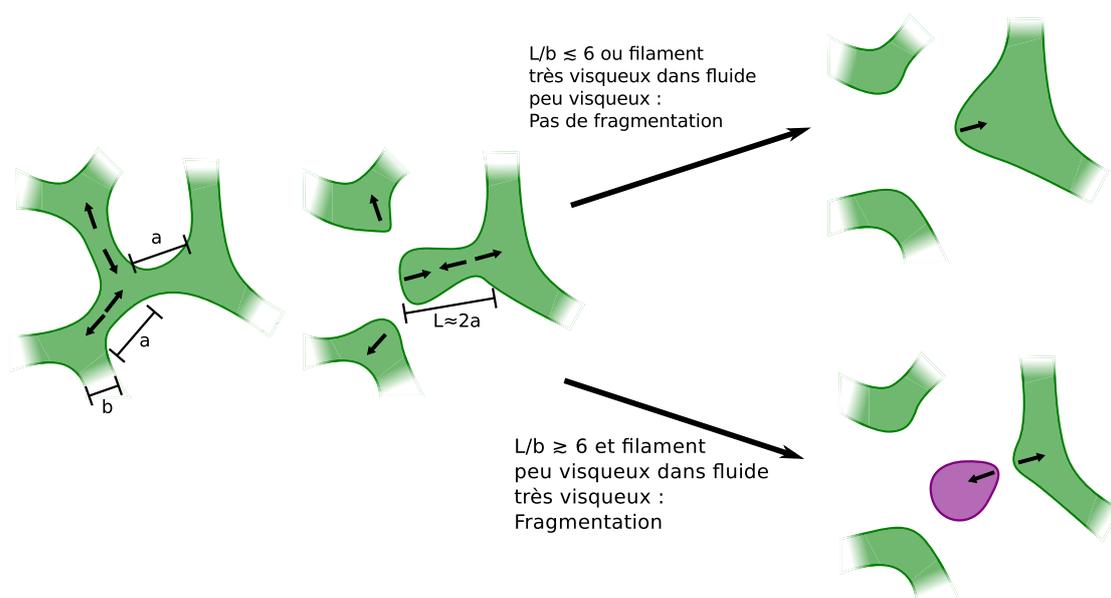


FIGURE 6.5 – Scénarios de fragmentation ou de stabilité autour d’un nœud du réseau bicontinu. Les flèches indiquent les mouvements liquides induits par la pression de Laplace.

prévoir plutôt des transitions progressives entre ces différentes fractions volumiques.

Un premier aperçu frappant de ces considérations consiste à examiner la morphologie des domaines lors d’expériences avec des fractions volumiques inversées. La figure 6.7 montre deux systèmes, l’un de fraction volumique $\Phi \approx 0.27$ (à phase peu visqueuse minoritaire), l’autre de fraction volumique $\Phi \approx 0.72$ (à phase très visqueuse minoritaire), après un même traitement thermique à 1150°C . Seules les phases minoritaires sont représentées, avec une couleur différente pour les domaines isolés. La taille caractéristique est comparable, mais tandis que le système avec la phase peu visqueuse minoritaire se fragmente (et plus loin dans l’expérience il sera complètement fragmenté), le second reste parfaitement bicontinu. Cette observation confirme que les filaments très visqueux par rapport à l’autre fluide sont stables vis-à-vis de la fragmentation.

Lors du mûrissement, la fraction volumique pertinente pour discuter de la stabilité est celle du domaine percolant, et on voit bien qu’elle va évoluer en raison de la fragmentation. On discutera dans le chapitre 7 de cette rétroaction, et de ses conséquences.

6.2 Dynamique de ruptures dans le réseau

On a adopté jusque là un point de vue purement statique sur le problème de la rupture de ponts liquides dans le réseau. On a déterminé des configurations géométriques stables ou instables à partir de comparaisons avec des géométries plus simples. Je donne dans ce qui suit quelques pistes de réflexion pour étendre cette analyse à la dynamique du réseau.

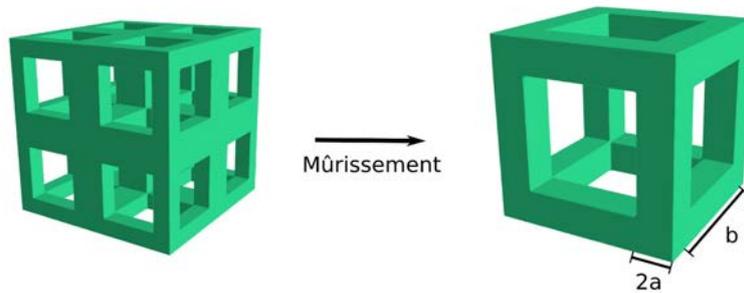


FIGURE 6.6 – Mûrissement d’une structure cubique. Le côté d’un cube b donne la longueur d’un pont liquide, l’épaisseur des ligaments est $2a$. La fraction volumique de cette structure dépend uniquement du rapport b/a . Lors de la croissance, le nombre de boucles et la caractéristique d’Euler sont divisés par 8 lorsque la taille caractéristique (a ou b ici) est multipliée par 2.

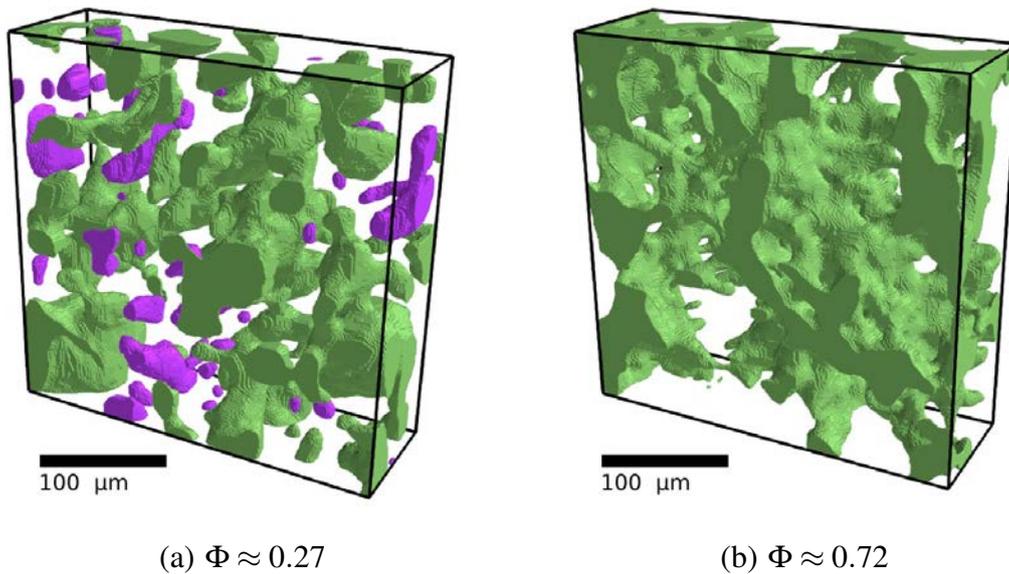


FIGURE 6.7 – Visualisation de la microstructure après 20 minutes de traitement thermique à 1150 °C. Dans les deux images la phase minoritaire est représentée. Le domaine percolant est en vert, les domaines isolés en violet. (a) Composition riche en silice, avec une fraction volumique de phase peu visqueuse $\Phi \approx 0.27$ (*vsi01*); (b) Composition riche en baryum, avec une fraction volumique de phase peu visqueuse $\Phi \approx 0.72$ (*vbap_s2*).

6.2.1 Temps de pincement, temps de rétraction

On a identifié des structures élémentaires dans le réseau pour discuter de la stabilité. On peut tenter la même démarche pour les temps caractéristiques, pour identifier des temps élémentaires de la dynamique. Dans le cas de la rupture d’un pont, on peut différencier deux étapes. Une première est l’amincissement du pont jusqu’à l’instant de rupture, une seconde est la rétraction des extrémités libres.

Il s'agit ensuite d'écrire ces temps en fonction de la fraction volumique Φ et du ratio de viscosité. On pourrait à la fois évaluer le temps caractéristique des réorganisations au sein du réseau, et estimer un critère de fragmentation dynamique.

6.2.2 Dynamique de fragmentation d'un réseau

L'estimation des temps caractéristiques de rupture permettrait d'évaluer des probabilités de rupture de lien à un instant donné. Ces probabilités, qui sont très certainement corrélées entre liens (ou ponts liquides) voisins, invitent à considérer le problème d'un point de vue statistique global. La formation d'un nouveau domaine est en effet semblable à la destruction d'un "lien fragile" sur un réseau percolant, c'est-à-dire le dernier pont liquide qui reliait le sous-réseau au domaine percolant. On entrevoit une approche du problème selon le prisme de la théorie de la percolation, mais où il faudrait prendre en compte la dynamique spécifique.

On trouve ainsi dans la littérature une certaine inspiration, puisque la question du comportement percolant d'un système auquel on retire aléatoirement des liens a été étudié dans les années 1990 (pour une excellente introduction à la percolation, voir [Stauffer and Aharony, 1991]) : le concept de "lien fragile", et l'analogie avec les "liens rouges" qui contrôlent la conduction électrique, est évoqué par exemple par Gyure et Edwards [Gyure and Edwards, 1992]. Les probabilités de former des domaines de taille donnée lors de ruptures aléatoires du réseau sont ainsi calculées dans diverses configurations, essentiellement près du seuil de percolation ([Gouyet and Boughaleb, 1989, Debierre, 1997, Cheon et al., 1999, Lee, 2014] et d'autres). Cette approche reste cependant statique : elle n'inclut pas de relation quant à la dynamique du mûrissement et de la réorganisation (diminution du nombre de liens au fur et à mesure du temps).

Dans une perspective plus dynamique, Galina et Lechowicz proposent un modèle de fragmentation particulièrement simple, pour étudier la dégradation de polymères [Galina and Lechowicz, 1998a, Galina and Lechowicz, 1998b, Galina and Lechowicz, 2000], en incluant une probabilité de rupture qui dépend de la connectivité. Cette approche plus phénoménologique permet d'étudier la formation de domaines et l'arrivée à un seuil de percolation en fonction du choix des probabilités de rupture. On pourrait imaginer une démarche similaire pour étudier la fragmentation lors du mûrissement, en établissant des règles empiriques ou heuristiques.

Au-delà des concepts généraux séduisants, la mise en œuvre de telles approches est très loin d'être évidente. Dans le cas du mûrissement, on est la plupart du temps loin de tout seuil de percolation ; dans ce cas, la théorie de la percolation prédit qu'essentiellement lors de la rupture d'un lien, on ne fragmente pas d'objet de grande taille (probabilité exponentiellement décroissante). C'est donc un problème à la "surface" de l'amas percolant, et finalement le seul critère pertinent est le nombre de sites étant susceptibles de se fragmenter, et la fragmentation en elle-même dépend d'un voisinage restreint, à la manière de ce qui a été présenté plus haut.

6.2.3 Fragmentation totale et seuil de percolation

Au cours de la fragmentation, on va voir qu'on atteint un seuil de percolation et que le mûrissement s'arrête du fait de la disparition du domaine percolant. Près de ce seuil l'utilisation des concepts issus de la théorie de la percolation semble alors très pertinente.

Dans le cadre des théories de la percolation, on sait qu'à l'approche d'un seuil de percolation la probabilité de former un domaine de volume V en coupant un lien va prendre une forme de loi puissance :

$$P_{\text{formation}}(V) \sim V^{-\xi}. \quad (6.3)$$

L'exposant ξ serait par exemple de l'ordre de $\xi \approx 1.5$ en trois dimensions. Au seuil, la rupture aléatoire de ponts engendrerait ainsi une distribution critique de domaines isolés, selon une loi de puissance.

Cependant, cette large distribution sera formée par des domaines de tailles caractéristiques plus grandes que ℓ , qui est elle-même de l'ordre de grandeur d'une maille du réseau. On montre dans la suite que dans ce cas ils vont se fragmenter à nouveau. Par ailleurs, la géométrie des domaines ramifiés est similaire à celle du domaine percolant, et à ce seuil, on peut imaginer qu'elle sera critique (dimension fractale non triviale par exemple). Les mécanismes de ruptures seront donc probablement contraints d'une manière ou d'une autre par cette criticalité, mais *in fine* ce sera toujours un mécanisme local qui déterminera la taille du domaine ultimement formé (c'est-à-dire qui ne se fragmente plus) et sa taille sera donnée par $\ell(t)$.

Ce passage d'un seuil de percolation, et son effet sur le processus de fragmentation, reste très peu exploré ici, notamment du fait que ces questions ont été évoquées progressivement et relativement tardivement dans la thèse. Une analyse fine de la connectivité du domaine percolant serait nécessaire pour évaluer la dynamique exacte, même s'il est probable que la taille limitée des images 3D rende cette analyse difficile (d'un point de vue statistique, en nombre de "liens", on est très loin des études sur la percolation). La question serait alors de comprendre comment articuler un problème dynamique de ruptures successives de liens, qui ont très certainement des corrélations entre eux, et une considération statistique sur la probabilité de former des domaines isolés.

6.3 Forme des domaines

On s'intéresse à présent à la forme des domaines isolés. On va caractériser leur forme en utilisant le concept de loi d'échelle dynamique, puis évaluer leur stabilité vis-à-vis de la fragmentation. Ce dernier point fera à nouveau appel à la discussion sur les gouttes visqueuses élançées.

6.3.1 Dynamique de changement de forme

En suivant des domaines individualisés, on peut évaluer leur dynamique propre. Une fois formés, les domaines peuvent se fragmenter à nouveau s'ils ont une forme ramifiée, ou bien changer uniquement de forme à volume constant. Pour caractériser la forme d'un domaine i , on introduit sa sphéricité \mathcal{S}_i , rapport normalisé de la surface à la puissance $3/2$ et du volume, telle qu'elle vaut 1 pour une sphère, et est supérieure à 1 pour tout autre forme fermée :

$$\mathcal{S}_i = \frac{S_i^{3/2}}{6\sqrt{\pi}V_i}. \quad (6.4)$$

La sphéricité ainsi définie diverge pour les formes très ramifiées.

La figure 6.8 montre le suivi de deux domaines après leurs détachements de l'amas percolant, avec l'évolution de la sphéricité \mathcal{S} et du volume normalisé par le volume final. En dehors d'une nouvelle rupture pour l'un des domaines, qui provoque un saut dans la mesure, les volumes sont conservés. L'évolution de la sphéricité est dans ce cas le reflet exact de l'évolution de la surface, qui décroît. Ce changement de forme à volume constant est typique de la croissance hydrodynamique où le transport diffusif, qui pourrait faire varier le volume, est négligeable.

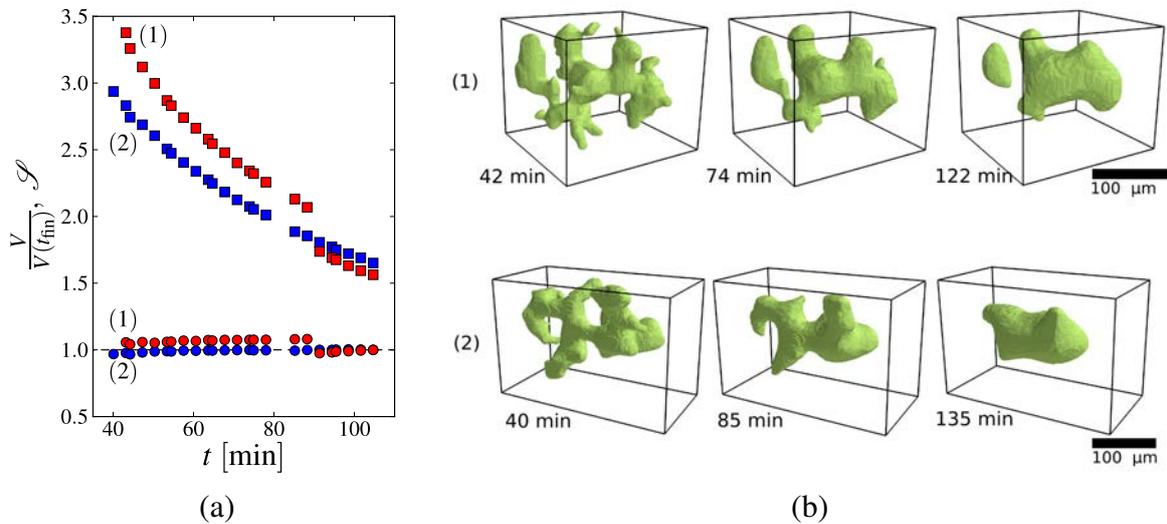


FIGURE 6.8 – Évolution de la forme de deux domaines lors de l'expérience *vsio1*. (a) Sphéricité \mathcal{S} (carrés) et volume normalisé par le volume final $V/V(t_{\text{fin}} = 105 \text{ min})$ (cercles). (b) Visualisation des domaines à différents instants. Le domaine (2) se fragmente, la sphéricité et le volume ne sont mesurés que sur le domaine fragmenté le plus gros.

On peut effectuer ce suivi sur tous les domaines d'une même expérience, et constater que cette évolution est bien générale. On a tracé l'évolution de la sphéricité pour tous les domaines isolés de l'expérience *vsio2* sur la figure 6.9. Le comportement vu précédemment est généralisé, tous ces domaines évoluent vers une forme sphérique, avec éventuellement une nouvelle fragmenta-

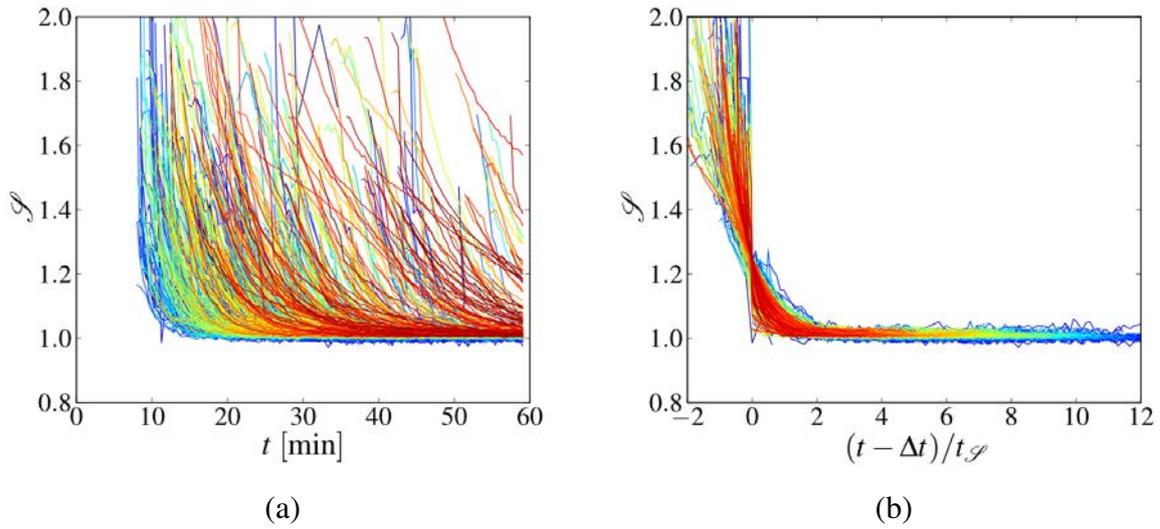


FIGURE 6.9 – Évolution de la sphéricité \mathcal{S} des domaines isolés lors de l'expérience $v34$. Environ 600 domaines sont représenté, le code couleur, de bleu à rouge, donne la taille, respectivement des plus petits aux plus gros. (a) Sphéricité en fonction du temps t , (b) sphéricité en fonction du temps, renormalisée pour chaque domaine par son échelle de temps caractéristique $t_{\mathcal{S}} \sim \eta V^{1/3} / \gamma$, et translatée de Δt telle que $\mathcal{S}((t - \Delta t)/t_{\mathcal{S}} = 0) = 1.25$. La translation de Δt permet de comparer l'évolution de la forme à partir d'une même sphéricité pour tous les domaines.

tion lorsque leur forme initiale le permet. Plus précisément, l'évolution vers une forme sphérique est plus rapide pour les petits domaines que pour les gros. En effet, le temps caractéristique de changement de forme $t_{\mathcal{S}}$ est donné par

$$t_{\mathcal{S}} = \frac{\eta R_{\mathcal{S}}}{\gamma}, \quad (6.5)$$

avec η la viscosité de la phase la plus visqueuse, γ la tension interfaciale et $R_{\mathcal{S}}$ le rayon de la sphère équivalente en volume du domaine considéré :

$$R_{\mathcal{S}} = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (6.6)$$

Pour le calcul de $t_{\mathcal{S}}$, on identifie γ/η au coefficient directeur de ℓ , la vitesse de croissance v_{ℓ} . On peut alors tracer la sphéricité en fonction du temps renormalisé $t/t_{\mathcal{S}}$ (figure 6.9 (b)). Les évolutions de forme des domaines se regroupent sur une même tendance, indépendamment de leur volume, où le changement de forme a bien lieu sur un temps de l'ordre de $t_{\mathcal{S}}$.

6.3.2 Simulation de la dynamique de changement de forme

A partir d'une condition initiale donnée par une image tomographique, il est possible de simuler la dynamique d'un domaine en utilisant un programme résolvant les équations de la

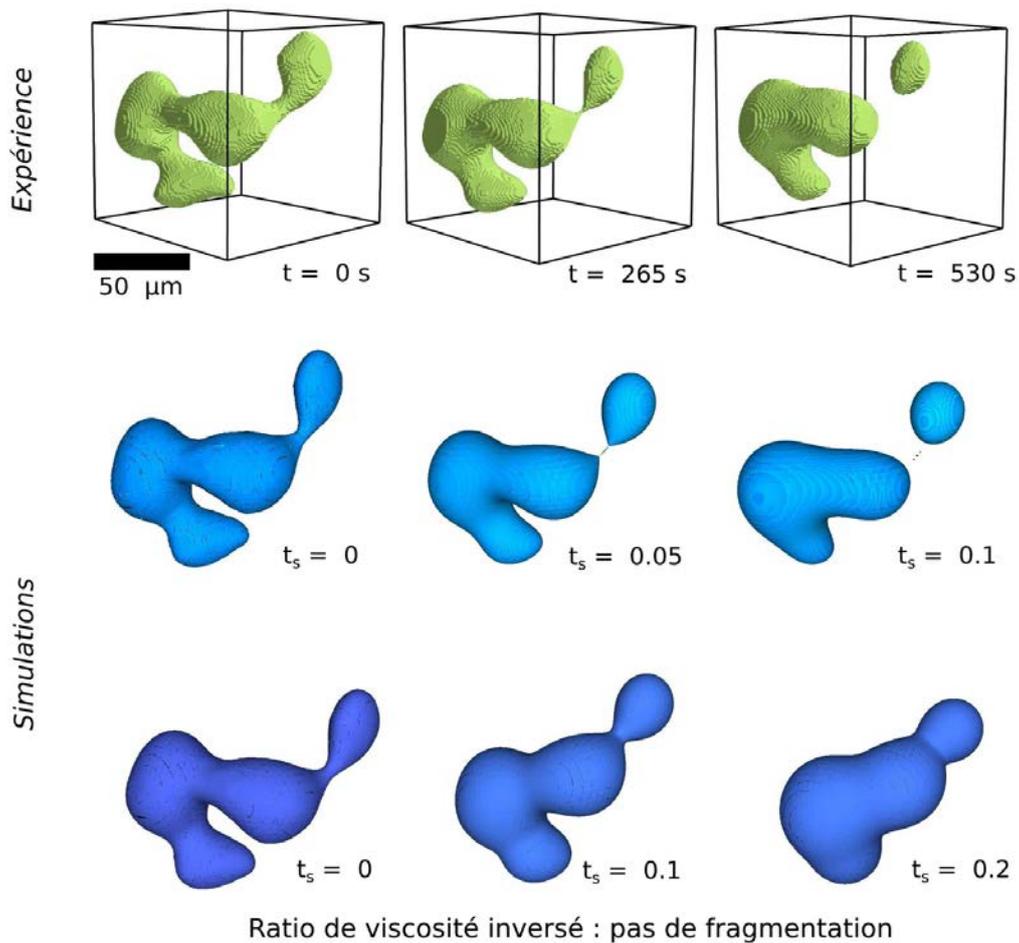


FIGURE 6.10 – Évolution d'un domaine tiré de l'expérience *v34*. En haut tel qu'observé par tomographie, au milieu et en bas simulé par *Gerris* à partir de la première configuration. Au milieu, le domaine est moins visqueux que le fluide environnant (comme dans l'expérience) ; en bas, le domaine est plus visqueux que le fluide environnant. Le temps réel t et le temps de simulation t_s sont indiqués pour chacun, respectivement.

mécanique des fluides, puis de comparer la simulation et l'expérience. Ceci permet de vérifier que l'hydrodynamique suffit pour rendre compte de la dynamique. Par ailleurs, cela permet de tester des configurations de paramètres différentes de l'expérience pour tester leurs effets sur la morphologie (ratio de viscosité en particulier). Enfin, en l'absence d'information complète sur tous les paramètres de l'expérience, il est possible d'en déduire certains en ajustant le résultat de la simulation sur l'expérience (ce qui est plus ou moins la démarche inverse du premier point).

Sans avoir fait une étude numérique exhaustive, je donne un aperçu des possibilités de cette démarche. On a utilisé le programme *Gerris* [Popinet, 2009] pour simuler l'évolution d'un domaine (figure 6.10). Les paramètres de la simulation sont donnés dans le tableau 6.3.2. L'évolution du domaine est qualitativement la même dans la simulation et l'expérience. Fait notable, dans le cas de l'expérience, le domaine initial, assez étendu, se fragmente, et si on inverse le ratio

de viscosité dans la simulation, ce domaine ne se fragmente plus. Ceci est bien dans le sens de la discussion sur la stabilité des filaments visqueux.

| | <i>Gerris</i> | Expérience |
|---------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| Viscosité du domaine | 0.01 (puis 1.) | $\sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ |
| Viscosité du fluide environnant | 1. (puis 0.01) | $\sim 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ |
| Tension de surface | 1. | inconnue |
| Nombre de Reynolds | < 0.1 | $< 10^{-6}$ |
| Taille de la boîte (cube) | 1. | $190 \mu\text{m}$ |
| Temps de rupture | ~ 0.1 | 530 s |
| Conditions au bords | fixes | tout le reste du système... |

TABLE 6.1 – Paramètres de la simulation avec *Gerris*, et paramètres physiques connus avant l’expérience. Le ratio de viscosité et le nombre de Reynolds sont beaucoup moins différents de 1 dans la simulation que dans l’expérience, mais cela ne devrait pas changer fortement le résultat dans la mesure où on regarde uniquement des ordres de grandeur.

Par ailleurs, on a utilisé les simulations pour estimer la tension interfaciale. En effet, si tous les autres paramètres sont fixés, celle-ci changera juste l’échelle de temps de l’évolution. Le principe de cette mesure est également évoquée à la fin de la partie 6.1.1. On a ainsi estimé un ordre de grandeur de $\gamma \sim 10^{-2} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$.

6.3.3 Forme à fragmentation

L’évolution des domaines est donc contrôlée par deux effets : un changement de forme à volume constant, qui s’apparente à la rétractation des divers appendices qui composent le domaine, et la fragmentation de certains de ces appendices. Afin de comprendre sous quels critères un domaine peut se fragmenter, on a représenté sur la figure 6.11 la sphéricité des domaines juste après un tel événement. On différencie les domaines qui se fragmentent à nouveau de ceux qui évoluent à volume constant dans la suite de l’expérience. Leur volume à cet instant est donné par la taille du symbole. Deux expériences sont représentées, mais l’analyse a été effectuée sur toutes les séries disponibles.

La sphéricité ne semble pas être un critère suffisant pour déterminer de manière univoque la future fragmentation ou non d’un domaine, toutefois on observe bien que les domaines plus sphériques sont plus stables. Pour comparer aux observations de Stone *et al.*, la sphéricité critique d’une goutte allongée serait autour de 2 (rapport d’aspect de 6). En pratique on observe des domaines de sphéricité jusqu’à 3 qui ne se fragmentent pas ; un exemple est donnée à la figure 6.8, on constate cependant que dans ce cas le domaine a une forme étoilée, chaque “rayon” respectant le critère de stabilité. A contrario, on observe des fragmentations pour des domaines ayant une sphéricité proche de 1, ce qui correspond à des filaments fins qui se détachent d’un domaine plus régulier.

Enfin, on peut remarquer que les domaines qui vont se fragmenter à nouveau ont des tailles en général plus importantes que ceux qui ne se fragmentent plus. Les formes plus ramifiées

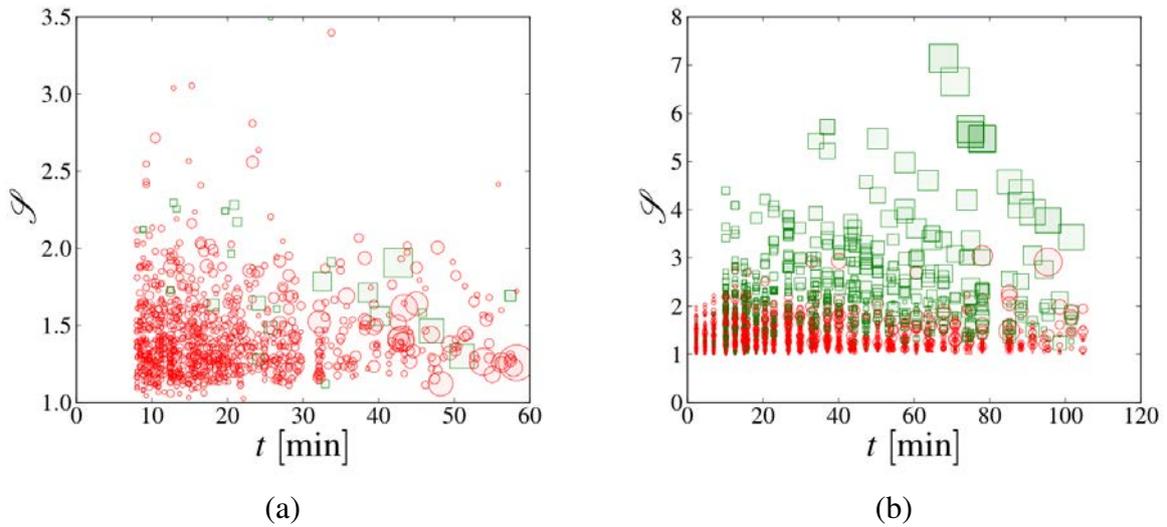


FIGURE 6.11 – Sphéricité des domaines isolés juste après leur fragmentation. En cercle rouge lorsque les domaines ne se fragmentent plus par la suite, fragmentation ultime (\odot), en carré vert lorsqu'on observe une fragmentation dans la suite de l'expérience (\square). La taille des symboles donne le volume des domaines à cet instant. (a) Expérience $v34$ ($\Phi \approx 0.43$), (b) expérience $vs101$ ($\Phi \approx 0.24$).

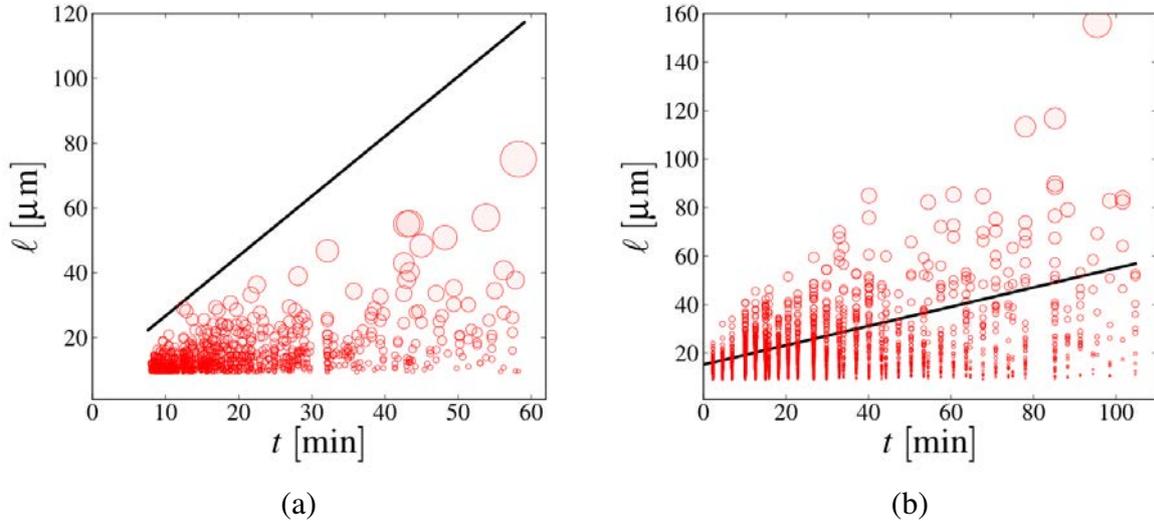


FIGURE 6.12 – Longueur dynamique du mûrissement ℓ (trait plein) et taille caractéristique ($\ell_i = 3V_i/S_i$) des domaines i juste après leur fragmentation ultime (cercles rouges). La taille des symboles est proportionnelle à la taille caractéristique des domaines. (a) Expérience $v34$ ($\Phi \approx 0.43$), (b) expérience $vs101$ ($\Phi \approx 0.24$).

sont en fait associée à des domaines dont le volume est plus grand que ℓ^3 ; ce point est discuté dans le paragraphe suivant. La figure 6.12 confirme que la taille des domaines juste après leur fragmentation ultime est contrôlée par la longueur caractéristique, au moins la taille maximale

qui suit grossièrement l'évolution de ℓ avec un préfacteur inférieur à 1 pour les fractions volumiques intermédiaires ($0.3 \lesssim \Phi \lesssim 0.5$), et supérieur à 1 pour les fraction volumique plus faible ($\Phi \lesssim 0.3$). Le fait que de plus gros domaines sont formés aux fractions volumiques plus faibles est également discuté dans la suite.

6.3.4 Statistique de forme

On va à présent considérer la forme des domaines à un instant donné, d'un point de vue général sur les statistiques de forme. On cherche en particulier à comparer la forme des domaines et leur taille à la longueur dynamique ℓ . Pour cela, on définit le volume réduit v_i et la surface réduite s_i de chaque domaine i , de façon à renormaliser leurs dimensions :

$$v_i = \frac{V_i}{\frac{4}{3}\pi\ell^3} \quad ; \quad s_i = \frac{S_i}{4\pi\ell^2}. \quad (6.7)$$

Pour évaluer la forme d'un domaine, on trace son volume réduit en fonction de la surface réduite (figure 6.13) en échelle logarithmique. Si un domaine à une forme proche d'une sphère, il sera près de la droite (en échelle logarithmique) d'équation $v = s^{3/2}$, s'il a une forme plus ramifiée, il s'éloignera de cette droite vers un excès de surface. La figure 6.14 complète ces distributions par la visualisation de quelques domaines à différentes positions de la courbes. On observe que les domaines de petit volume ont des formes plus sphériques, et ce d'autant plus que leur taille est petite devant la taille caractéristique du mûrissement ℓ . Les domaines de volume comparable ou grand devant ℓ ont au contraire des formes plus allongées ou ramifiées. La longueur dynamique $\ell(t)$ sépare ainsi deux populations de domaines.

Afin de comparer ces formes à la géométrie du domaine percolant, on a tracé de manière similaire son volume et sa surface réduite à différents moments. Pour tester une éventuelle géométrie non triviale au sens de la dimension fractale, on a mesuré ces volumes et surfaces sur différents sous-volumes de tailles variables (figure 6.15). On observe que le volume réduit v_{perco} varie linéairement avec la surface réduite s_{perco} , que ce soit en considérant des sous-volumes ou au cours de l'expérience. Le préfacteur est par ailleurs de l'ordre de 1 : $v_{\text{perco}} \approx s_{\text{perco}}$, et ce comportement est similaire à celui des gros domaines (par rapport à ℓ). Ce résultat témoigne du fait que les petits domaines ont été complètement transformés par le mûrissement, tandis que les plus gros ont encore la "mémoire" de leur géométrie initiale, c'est-à-dire celle de l'amas percolant. Toutes les informations géométriques de longueur plus petite que ℓ sont effacées, les plus grandes restent.

Contrairement aux travaux de Sicilia *et al.* ([Sicilia et al., 2007, Sicilia et al., 2009]), on n'observe donc pas de relation avec un exposant non trivial (différent de 1) de la surface en fonction du volume ($v = f(s)$) pour les structures ramifiées. Ce n'est pas particulièrement surprenant dans la mesure où les expériences ne sont pas réputées avoir lieu à un point critique. La géométrie des domaines ne présente donc pas d'aspect fractal particulier. On peut noter que l'expérience choisie

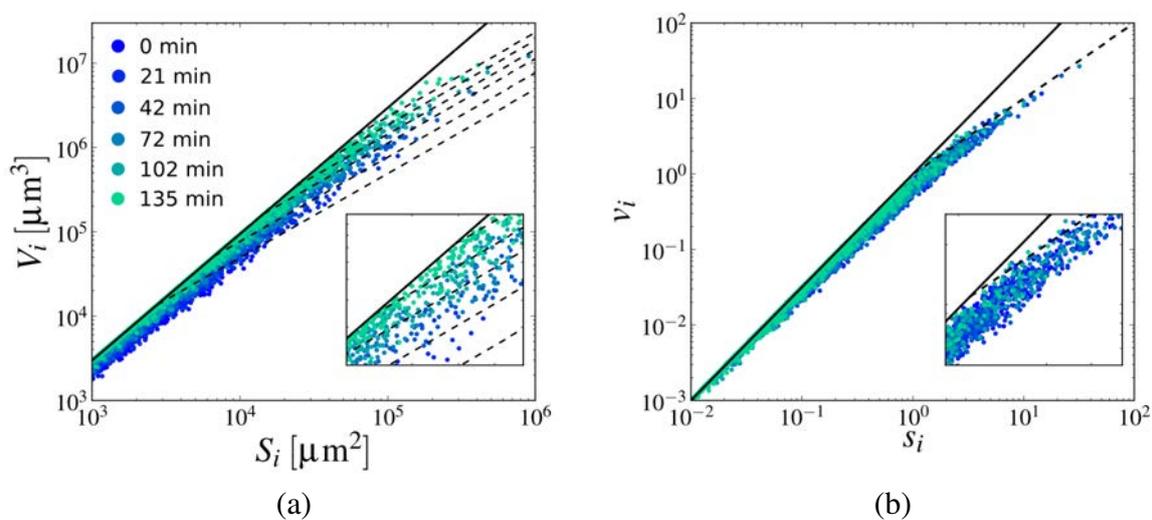


FIGURE 6.13 – Forme des domaines isolés lors de l'expérience *vsi01*. (a) Volume V_i en fonction de la surface S_i de chaque domaine i . (b) Volume réduit v_i en fonction de la surface réduite s_i . Les droites noires représentent la caractéristique d'une sphère : $v = s^{3/2}$, les droites pointillées de géométries telles que $v = s$. Les inserts sont des zooms des régions centrales.

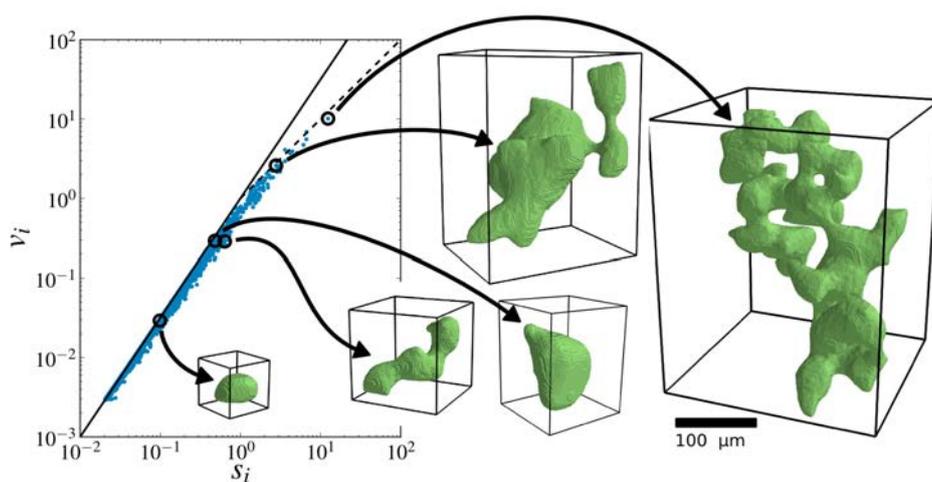


FIGURE 6.14 – Même graphe qu'à la figure 6.13 (b), la distribution est tracé pour un seul temps (après 71 minutes). Quelques domaines indiqués sur le graphes sont visualisés à la même échelle.

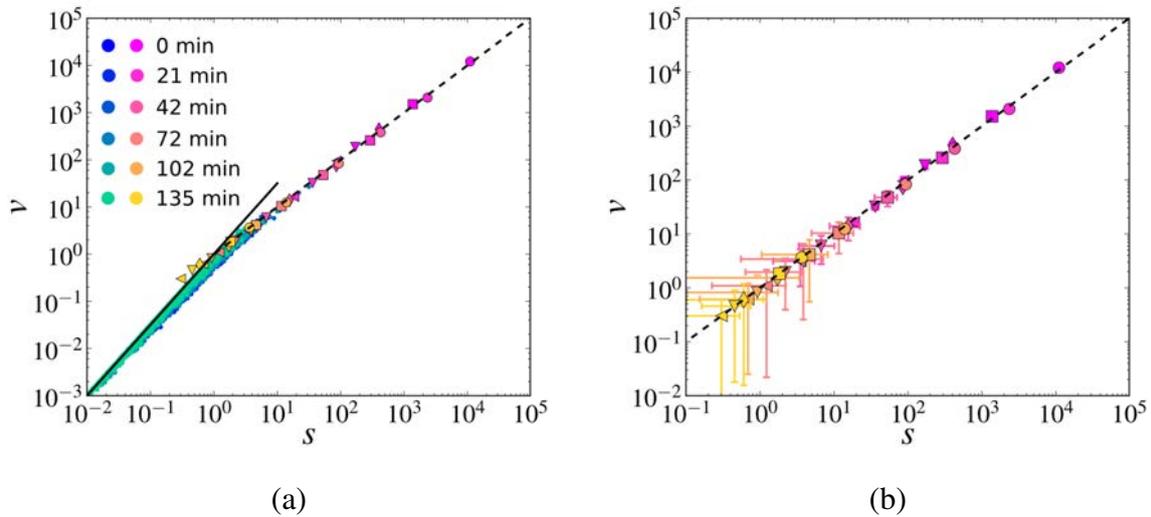


FIGURE 6.15 – (a) Mêmes courbes qu’à la figure 6.13 (b), mais en incluant le domaine percolant, (b) uniquement le domaine percolant. Le volume et la surface de ce domaine sont calculés pour l’ensemble de l’image (cercles), ou par sous-volumes (de taille latérale 1/2 de l’image totale : carrés, 1/4 : losanges, 1/8 : triangle vers le bas, 1/16 : triangle vers la gauche, 1/32 : triangle vers la droite). Les barres d’erreurs de la figure (b) indiquent la dispersion des mesures sur les sous-volumes. La droite noire représente la caractéristique d’une sphère : $v = s^{3/2}$, la droite pointillée de géométries telles que $v = s$.

pour illustrer ce propos contient une transition d’un état percolant vers un état non-percolant, et on aurait pu imaginer que cette transition puisse laisser une marque sur ce genre de mesure.

Il est possible qu’il y ait en effet un aspect critique qu’on ne peut pas mettre en évidence, car trop ténu ou localisé dans le temps (à un seul instant de l’expérience). S’il y avait une relation non triviale entre v et s de la forme $v \sim s^\alpha$, l’exposant α serait entre 1 et $3/2$, ce qui est une plage bien réduite. Par ailleurs, à essayer de mesurer directement la dimension fractale en volume ou surface (par méthode de type “box counting”), on se heurte à des effets de taille. Les sous-volumes sont vite de l’ordre de grandeur de la taille caractéristique des domaines, ce qui apparaît clairement sur la courbe 6.15 (a) : pour les plus petits sous-volumes, on a moins de surface par unité de volume qu’une sphère ! Pour effectuer une telle analyse rigoureusement, il faudrait interrompre une expérience au seuil de percolation, et effectuer des images de bonne qualité et de grande taille (le plus délicat étant de s’arrêter au bon moment).

Conclusion

A partir de comparaisons avec la littérature des filaments visqueux, on a pu dégager des mécanismes élémentaires qui déterminent la dynamique de croissance et de fragmentation. Les filaments peu visqueux dans un fluide très visqueux sont plus enclins à se rompre en plusieurs

gouttes, et on constate en effet que la fragmentation du bicontinu a lieu lorsque la phase minoritaire est la moins visqueuse. A partir d'un critère de stabilité hydrodynamique des filaments, on peut proposer des gammes de fractions volumiques où la fragmentation survient. Enfin, en étudiant la forme des domaines isolés, on montre d'abord qu'elle est profondément marquée par le mûrissement ; les domaines de taille plus petite que la longueur caractéristique ℓ sont essentiellement sphériques, tandis que les plus grands gardent la mémoire de la forme du bicontinu, et sont plus ramifiés. La propension des domaines isolés à se fragmenter de nouveau peut être également comprise en faisant l'analogie avec le critère de stabilité des filaments visqueux.

Chapitre 7

Modèle auto-similaire de fragmentation et arrêt de la croissance

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 7.1 | Fragmentation et loi d'échelle dynamique | 129 |
| 7.1.1 | Fragmentation progressive du bicontinu | 129 |
| 7.1.2 | Modèle de fragmentation auto-similaire | 133 |
| 7.2 | Seuil de fragmentation et arrêt de la croissance | 136 |
| 7.2.1 | Évolution de la fraction volumique du domaine percolant | 137 |
| 7.2.2 | Vers l'instabilité du domaine percolant | 139 |
| | Conclusion | 141 |

A partir des observations issues des expériences de tomographie, on propose un modèle de fragmentation qui prend en compte le caractère auto-similaire du mûrissement. L'arrêt de la croissance en raison de la décomposition progressive du domaine percolant est ensuite discuté, de même que les limites du modèle, qui ne prend pas en compte la rétroaction de la fragmentation sur la structure.

7.1 Fragmentation et loi d'échelle dynamique

7.1.1 Fragmentation progressive du bicontinu

Distribution de taille de domaines isolés

On a vu que lorsque la phase minoritaire est la moins visqueuse elle se fragmente et forme des domaines isolés. Si la taille (mesurée d'après leur volume ou leur surface) de ces domaines est grande devant la longueur dynamique ℓ , ils ont une forme ramifiée, héritée du domaine percolant, et sont plus susceptibles de se fragmenter à nouveau. Ce processus de fragmentation est stoppé lorsque leur taille est comparable à la longueur ℓ , les domaines isolés ont alors des formes qui

convergent vers des sphères. Ces domaines sont finalement piégés dans cet état qui n'autorise pas de croissance dans le régime hydrodynamique visqueux.

Afin de caractériser la distribution de domaines obtenue par ce processus de fragmentation, on trace la densité de domaines de volume V , par unité de volume, n_V , qui est telle que :

$$V_{\text{image}} \int_0^{\infty} n_V(V) dV = N_{\text{tot}} \quad (7.1)$$

avec N_{tot} le nombre de domaines isolés dans l'image, et V_{image} le volume de l'image.

Par ailleurs, si les domaines isolés sont bien issus de la fragmentation, en mesurant leur volume lors de la fragmentation ultime (c'est-à-dire le dernier événement de rupture pour chaque domaine) on devrait retrouver la même distribution. La figure 7.1 (a) montre la distribution n_V à différents instants d'une expérience (traits pleins), et la distribution des domaines fragmentés ultimes (traits pointillés). Les distributions n_V sont donc obtenues de manière statique, en traitant chaque image indépendamment, tandis que les tailles à fragmentation ultime sont obtenues à partir des suivis individuels des domaines lors d'une expérience complète. L'accord entre les deux mesures est bon. Les différences peuvent venir de pertes lors du suivi des domaines. Le surnombre de petits domaines comptés comme issus de la fragmentation mais non observés sur les distributions de taille est éventuellement dû à l'évaporation (par transport diffusif) de ces petits domaines. Ce point n'a pas été confirmé en évaluant par exemple les vitesses d'évaporation en fonction de la taille.

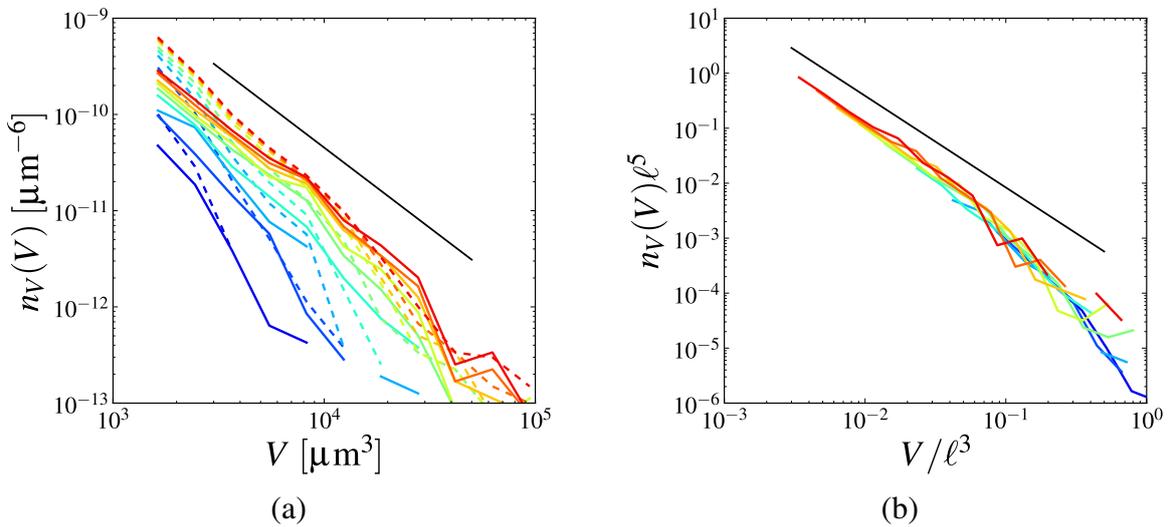


FIGURE 7.1 – (a) Distributions de tailles (volumes) des domaines isolés lors de l'expérience $v2I$ ($\Phi \approx 0.45$) (traits pleins), et distributions des tailles des domaines à leur fragmentation ultime (traits pointillés). Les distributions sont tracées à intervalles de temps régulier, du bleu au rouge sur les courbes. (b) Distributions des tailles des domaines, toujours pour la même expérience, normalisées selon l'équation 7.2. Les droites noires indiquent une loi puissance d'exposant $-5/3$.

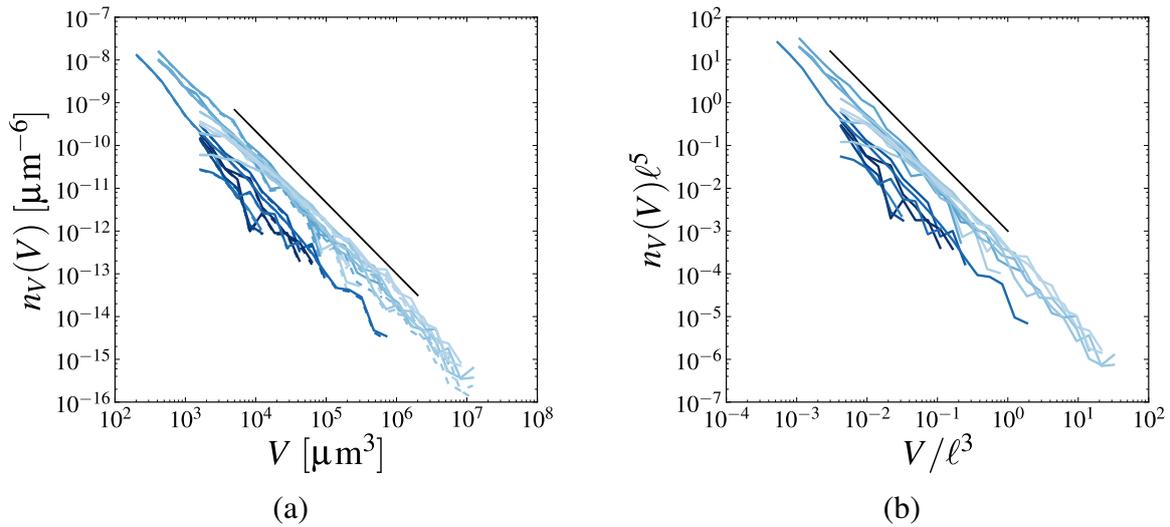


FIGURE 7.2 – (a) Distributions de tailles des domaines à la fin de l'ensemble des expériences. Les courbes pointillées sont les distributions avant correction du biais d'échantillonnage (voir partie 4.6 page 84). (b) Ces distributions normalisées selon l'équation 7.2. L'intensité du bleu indique la fraction volumique Φ , du bleu pâle ($\Phi = 0.2$) au bleu foncé ($\Phi = 0.5$). Les droites noires indiquent une loi puissance d'exposant $-5/3$.

L'évolution générale de la distribution suit ce qui a été déduit précédemment. Le nombre de domaines isolés augmente avec le temps, puisqu'ils restent figés sous forme de sphère.¹ Au fur et à mesure que la taille caractéristique du domaine percolant augmente, des domaines de plus en plus gros sont formés.

Mais l'examen des distributions de taille révèle un effet frappant de cette fragmentation : la distribution de taille semble converger vers une distribution large, et plus précisément avec une loi puissance d'exposant $\beta = -5/3$. Ceci se retrouve dans toutes les expériences où on observe de la fragmentation (lorsque $\Phi \lesssim 0.5$ disons). Les distributions de tailles à la fin des expériences sont tracées sur la figure 7.2. Cette distribution à queue lourde est bien la signature du couplage entre la croissance du domaine percolant, et le détachement des domaines isolés depuis le domaine percolant. On teste l'aspect auto-similaire de la distribution de taille de domaines en considérant que les distributions de tailles ont l'expression suivante :

$$n_V(V) \sim \ell^{-3\beta} \Psi_V \left(\frac{V}{\ell^3} \right). \quad (7.2)$$

Les distribution normalisées sont tracées sur la figure 7.1 (b) pour une expérience. Les distributions se regroupent bien sur une courbe maîtresse, telle que les domaines petits devant la longueur dynamique $\ell(t)$ ont une distribution en loi puissance d'exposant $-5/3$, suivi d'une coupure progressive pour les volumes supérieurs à $\ell(t)^3$.

1. Dans la limite de l'évaporation des plus petits domaines.

Finalement, on constate que les préfacteurs des distributions sont corrélés à la fraction volumique Φ : à fraction volumique plus faible, le nombre de domaines de taille donnée est plus important dans les distributions finales (figure 7.2). Ceci est en accord avec la discussion précédente sur la stabilité des ligaments en fonction de la fraction volumique. À plus faible fraction volumique la fragmentation est favorisée, et on comprend donc ce surplus de formation de domaines isolés.

En anticipant la suite on peut noter que la distribution de taille asymptotique ne peut être uniquement une loi puissance d'exposant $-5/3$. En effet, le premier moment, c'est-à-dire le volume des domaines isolés (par unité de volume), diverge en $+\infty$. Si le processus de fragmentation peut avoir une composante auto-similaire formant une distribution qui suit cette loi sur une certaine plage, on s'attend à observer une coupure au-delà d'une certaine taille caractéristique. Cela rejoint les discussions précédentes sur le ralentissement de la croissance en raison de la fragmentation : à quel moment elle causera l'arrêt de la percolation, et donc du mûrissement visqueux.

Taux de fragmentation

A partir du suivi temporel des domaines, on peut calculer des taux de formation de domaines isolés. Le nombre de domaines formés par unité de temps et par unité de volume peut être compté en évaluant la dérivée du nombre de domaines isolés : $(dN_i/dt)/V_{\text{image}}$ (où N_i est le nombre de domaines isolés et V_{image} le volume de l'image) ou bien en utilisant le suivi des domaines pour compter le nombre de fragmentations ultimes par unité de temps $n_{f,t}$. Cette dernière mesure présente l'intérêt de ne pas être sensible à l'éventuelle évaporation des petits domaines. Afin de comparer les expériences à différentes températures, on normalise les taux de fragmentations ultimes par la vitesse de croissance v_ℓ . Ceci revient dans le cas de la croissance en $\ell \sim t$ à considérer le taux de fragmentation par variation de ℓ : $dN_i/d\ell$ et $n_{f,\ell} = n_{f,t}/(d\ell/dt)$. On a tracé ces taux de fragmentation pour les expériences $v34$ et $v31$ sur la figure 7.3 (a) en fonction de ℓ . L'évolution est compatible avec un comportement en ℓ^{-3} , mais comme on pouvait s'y attendre, ce type de mesure est très bruité du fait de la faible statistique (quelques centaines de domaines formés pendant une expérience) et incertain du fait que les petits domaines ont autant de poids que les gros.

Pour confirmer ce comportement en ℓ^{-3} de la fragmentation, on a tracé $\ell^3 n_{f,\ell}$ pour plus d'expériences sur la figure 7.3 (b). Là encore, les mesures sont très bruitées, mais le comportement en ℓ^{-3} du taux de formation de domaines isolés reste compatible avec les mesures. On observe par ailleurs que le taux de formation de domaines isolés est plus élevé pour les fractions volumiques plus faibles, ce qui est cohérent avec les distributions de tailles discutées plus haut.

Une fragmentation liquide inhabituelle

Dans le contexte de la fragmentation de liquides, la distribution de taille apparentée à une loi puissance est remarquable, car dans les systèmes usuels (jets liquides par exemple) on observe

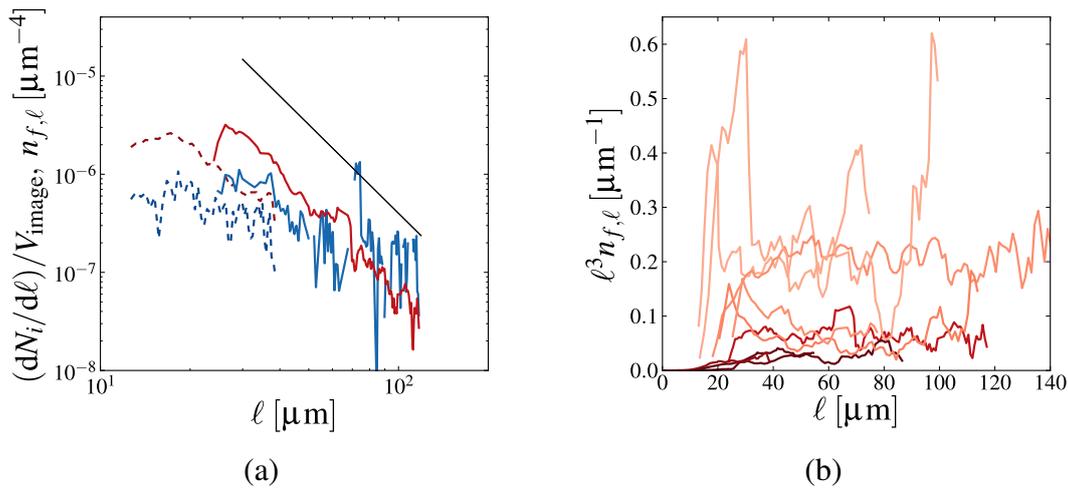


FIGURE 7.3 – (a) Taux de formation de domaines isolés (par unité de longueur) pour $v34$ (trait plein) et $v31$ (trait pointillé). Trait bleu : $(dN_i/d\ell)/V_{\text{image}}$; trait rouge $n_{f,\ell}$. La droite noire indique une évolution en ℓ^{-3} . (b) Taux de formation de domaine (par unité de longueur) normalisé $\ell^3 n_{f,\ell}$, pour différentes expériences. L'échelle de couleur indique la fraction volumique, du rouge pâle ($\Phi = 0.25$) au rouge foncé ($\Phi = 0.55$).

des distributions plus resserrées [Villermaux, 2007]. La structure tri-dimensionnelle formée par la séparation de phase, dont la taille caractéristique croît en même temps qu'elle se fragmente, est la raison essentielle de cette distribution large. Dans les systèmes plus courants, la taille finale des gouttes est plutôt contrôlée par des structures unidimensionnelles (ligaments) dont la taille latérale est bornée. On trouve cependant quelques références qui décrivent des distributions de gouttes larges [Sotolongo-Costa et al., 1996, Moukarzel et al., 2007], lorsqu'on procède à une atomisation très brutale d'une goutte liquide. Les mécanismes élémentaires de ces expériences sont hypothétiques, car on a seulement accès aux distributions finales, mais on peut suggérer que dans ce cas également on passe par une structure tri-dimensionnelle ; la brièveté de la dynamique permettant d'éviter de former les formes unidimensionnelles intermédiaires classiques. Dans nos expériences comme dans ces références, le passage par une transition de percolation semble un paramètre essentiel à la compréhension de la dynamique de fragmentation, mais le couplage avec l'hydrodynamique reste une question ouverte.

7.1.2 Modèle de fragmentation auto-similaire

Afin d'expliquer la formation d'une distribution de taille de domaine avec une queue lourde, on propose un modèle qui a pour ingrédient élémentaire que le processus de fragmentation suit la loi d'échelle dynamique. La formulation du modèle ne tient pas compte explicitement de la physique de la croissance, ici l'hydrodynamique des ruptures, et pourrait donc s'adapter à d'autres cas où il y a un couplage entre la croissance d'une structure et sa fragmentation. Je

présente d'abord une version très simplifiée pour donner les idées de base, avant de donner un peu plus de détails, et de discuter des limites. En particulier, la fragmentation finit par impacter la structure, jusqu'à l'arrêt de la croissance.

L'hypothèse la plus forte concerne la distribution de domaines formés à un instant donné. On suppose que cette distribution instantanée suit la loi d'échelle dynamique, ce qui semble confirmé (au moins dans une certaine mesure) par nos observations. On a en particulier vu que les distributions de taille au cours du temps peuvent être regroupées sur une courbe maîtresse, et que le taux de fragmentation décroissait selon une loi compatible avec une évolution en ℓ^{-3} .

Modèle minimal : Dirac de domaines fragmentés à un instant donné

On suppose trois hypothèses pour la formation des domaines isolés :

- La longueur caractéristique évolue linéairement avec le temps : $\ell(t) \sim t$, dans le cas de la croissance hydrodynamique visqueuse.
- Les domaines formés à un instant t ont un volume $V(t) \sim \ell(t)^3$, c'est-à-dire que la taille des domaines est contrôlée par la largeur typique des ponts liquides au moment de leur formation.
- Le nombre de fragmentation par unité de temps suit la loi d'échelle dynamique : $dN_i/dt \sim \ell(t)^{-3}$.

Sous ces hypothèses, les domaines de la distribution finale de volume V ont été formés au même moment $t_V \sim V^{1/3}$. Le nombre de domaines de volume compris entre V et $V + dV$ est donc :

$$n_V(V)dV \sim \frac{dN_i}{dt}(t_V)dt, \quad (7.3)$$

en remplaçant $dN_i/dt \sim \ell^{-3} \sim V^{-1}$, et en utilisant $dt \sim d\ell \sim V^{-2/3}dV$, on obtient

$$n_V(V) \sim V^{-5/3} \quad (7.4)$$

ce qui est en très bon accord avec les distributions asymptotiques observées.

Extension du modèle à une distribution non triviale

Dans le modèle présenté ci-dessus, les domaines fragmentés à un instant t ont un volume de l'ordre de ℓ^3 . Dit autrement, les domaines fragmentés vont évoluer vers des sphères de rayon $\sim \ell$. Il y a deux remarques importantes quant à cette hypothèse : concernant la possible refragmentation du domaine, et concernant les variations de tailles lors de la fragmentation.

La première remarque est que certains domaines vont à nouveau se fragmenter, car leur forme est très ramifiée. C'est le cas des domaines isolés dont le volume est grand devant ℓ^3 , voir la discussion sur la forme des domaines, section 6.3. Cependant, si on s'intéresse à la distribution de taille asymptotique, l'ordre dans lequel se font les ruptures n'est pas essentiel. Formellement, on peut considérer qu'un domaine isolé très ramifié fait encore partie du domaine percolant

dans le cadre de ce modèle ; on a vu qu'il a la même géométrie. L'instant de fragmentation se comprend plutôt comme la dernière fragmentation d'un domaine, dont l'évolution ne sera plus qu'un changement de forme vers une sphère. Sous cette hypothèse de fragmentation "ultime", on comprend bien qu'il existe une taille maximale $\sim \ell^3$ au-dessus de laquelle un domaine se fragmentera à nouveau. Dans la suite, l'instant de formation d'un domaine sera donc celui de cette fragmentation ultime.

De manière plus générale, la distribution instantanée est bien plus complexe qu'un simple Dirac de $\ell(t)^3$. Il y a en particulier une distribution qui s'étend vers les petites tailles pour laquelle il est difficile de mettre en évidence une coupure. Toutefois, si on suppose qu'il existe une distribution de volume qui suit la loi d'échelle dynamique, on retrouve le même résultat à un facteur près, ce qu'on fait dans ce qui suit.

Soit $n_{f,t}(V,t)$ cette distribution instantanée suivant la loi d'échelle dynamique, comme dN_i/dt précédemment² :

$$n_{f,t}(V,t) = \frac{1}{\ell(t)^6} \tilde{n}_f \left(\frac{V}{\ell(t)^3} \right), \quad (7.5)$$

c'est la densité de domaines par unité de volume, par unité de volume du système (d'où le $1/\ell^6$). On vérifie aisément que $dN_i/dt = \int_{V=0}^{\infty} n_{f,t}(V,t) dV \sim 1/\ell(t)^3$.

Le nombre de domaines de volume V (par unité de volume) formés asymptotiquement est donc (avec $\ell(t) \sim t$) :

$$n_V(V) = \int_{t=0}^{t=\infty} n_{f,t}(V,t) dt \quad (7.6)$$

$$= \int_{t=0}^{t=\infty} \frac{1}{(v\ell t)^6} \tilde{n}_f \left(\frac{V}{(v\ell t)^3} \right) dt \quad (7.7)$$

On fait le changement de variable $u = V/(v\ell t)^3$,

$$n_V(V) = \int_{u=0}^{u=\infty} \frac{u^2}{V^2} \tilde{n}_f(u) \frac{V^{1/3} u^{-4/3}}{3v\ell} du, \quad (7.8)$$

$$= \frac{V^{-5/3}}{3v\ell} \int_{u=0}^{u=\infty} \tilde{n}_f(u) u^{2/3} du. \quad (7.9)$$

On retrouve l'expression précédente (équation 7.4), avec un préfacteur qui dépend de la distribution de fragmentation instantanée \tilde{n}_f . L'hypothèse de la taille caractéristique des domaines à la fragmentation peut donc se généraliser à une distribution donnée, sous réserve que cette distribution de taille suive la loi d'échelle dynamique.

On peut faire un raisonnement similaire pour calculer la distribution de taille à un temps t

2. Il y a une certaine ambiguïté ici, est-ce le taux de fragmentation par unité de temps $n_{f,t}$ qui évolue en ℓ^{-3} , ou bien le taux de fragmentation par unité de longueur $n_{f,\ell}$? Dans le cas de la croissance visqueuse $\ell \sim t$. On peut confondre les deux quantités sans trancher. Mais dans le cas plus général ($\ell \sim t^\alpha$) la distinction devient essentielle. Il me semblerait plus cohérent de considérer le taux de fragmentation par unité de longueur, puisque c'est bien le changement de forme qui est auto-similaire, peu importe le temps que prend ce changement.

fini. Dans le cas simplifié (distribution de Dirac) on a une coupure singulière à la taille $V \sim \ell(t)^3$, dans le cas général, la coupure est donnée par le choix de la distribution.

Dynamique de fragmentation bornée

Les discussions qui précèdent s'appuient fortement sur l'hypothèse de la loi d'échelle dynamique, à la fois pour ce qui est de la taille caractéristique de la structure qui augmente linéairement en temps et pour le nombre de domaines isolés formés à un instant donné (ou la distribution de taille instantanée dans la version plus générale). Pourtant, on peut supposer que la fragmentation elle-même vient perturber la croissance de la structure, et *in fine* remettre en cause la loi d'échelle dynamique. Ceci est d'autant plus flagrant que la distribution asymptotique proposée entraîne une divergence du volume total de domaines fragmentés (par unité de volume) : si le modèle de fragmentation est valide sur une certaine plage, il ne peut se poursuivre indéfiniment.

A partir du modèle de fragmentation, on peut proposer un critère d'arrêt. On suppose que la fragmentation se poursuit en suivant le modèle jusqu'à ce que la fraction volumique du domaine percolant Φ_p atteigne le seuil de percolation Φ_c . Ce seuil dépend de la physique du problème, en l'occurrence de la stabilité hydrodynamique du bicontinu. La loi d'évolution de Φ_p s'écrit à partir de la distribution de domaines formés à un instant donné :

$$d\Phi_p(t) = \int_0^\infty V n_f(V, t) dt \quad (7.10)$$

$$= \left(\int_0^\infty u^3 \tilde{n}_f(u) du \right) dt = A dt. \quad (7.11)$$

Le flux de fragmentation est donc constant $d\Phi_p/dt = A$. Lorsque la structure est petite on détache de nombreux petits domaines, et lorsqu'elle grossit on en détache moins mais de plus grande taille.

Le seuil de percolation sera atteint au bout du temps $t_c = (\Phi_p(t=0) - \Phi_c)/A$, ce qui fixe également la taille maximale des domaines à partir de t_c : $l_{\max} \approx v_\ell t_c$. Dans ce modèle, la taille limite des domaines, atteinte à l'arrêt de la percolation, est proportionnelle à la différence entre la fraction volumique initiale et la fraction volumique du seuil de percolation. Ce seuil de percolation est discuté plus en détail dans la partie suivante.

7.2 Seuil de fragmentation et arrêt de la croissance

En changeant la composition du verre utilisé pour les expériences, en restant sur la même ligne d'interconnexion, et dans une moindre mesure en variant la température du traitement thermique, nous avons pu explorer différents ratios volumiques. Les expériences à faible ratio volumique de la phase la moins visqueuse (plus riche en baryum) ont pu mettre en évidence un

ralentissement puis un arrêt de la croissance en raison de la fragmentation de la structure bicontinue initiale. On a d'abord discuté de la stabilité de la structure en faisant une analogie avec le cas de filaments allongés. Puis, en développant un modèle de fragmentation et en analysant la formation des domaines isolés dans le cadre d'une croissance auto-similaire, on a vu que cette fragmentation devait rétroagir avec la croissance. La fragmentation induit en effet la décroissance de la fraction volumique du domaine percolant.

Dans ce qui suit on discute de l'effet de l'interaction entre la fragmentation et la fraction volumique du domaine percolant, pour comprendre à quels seuils la fragmentation peut avoir lieu puis doit s'arrêter.

7.2.1 Évolution de la fraction volumique du domaine percolant

On considère la fraction volumique de la phase minoritaire Φ , on constate qu'elle n'est pas constante pour toutes les expériences (figure 7.4 (a)). Les variations au début des expériences sont dues à des effets de segmentation³ ou à l'équilibration des phases. On observe d'ailleurs cet effet pour $v22$, une expérience à haute température qui a été interrompue (voir partie 3.3.2). Les autres variations viennent des effets de taille finie : les images ne sont pas statistiquement représentatives, et/ou les bords du creuset influencent le mouvement de la phase riche en baryum ($v05$, $v17$ en particulier).

L'évolution de la fraction de phase percolante (ou du plus gros domaine en l'absence de percolation) Φ_p , suit les tendances générales de Φ , plus une évolution due à la fragmentation, qui est d'autant plus marquée que la fraction volumique initiale est faible. La perte de percolation survient grossièrement entre $\Phi_p = 0.1$ et $\Phi_p = 0.2$ (figure 7.4 (b)). Pour isoler l'effet de la fragmentation sur la fraction de phase percolante, plutôt que de regarder directement la variation de Φ_p , on considère la fraction volumique de domaines isolés Φ_i (avec $\Phi = \Phi_p + \Phi_i$).

Les évolutions de Φ_i , tracées sur la figure 7.5, n'excluent pas une évolution linéaire (et donc affine de Φ_p) prédite par le modèle de fragmentation auto-similaire. La faible amplitude de l'évolution de la taille caractéristique ℓ par expérience (un ordre de grandeur au mieux) masque probablement la rétroaction de la fragmentation sur le taux de fragmentation. C'est donc une approximation raisonnable pour rendre compte de la formation de la distribution de taille de domaines sur une expérience.

Dans la lignée de nos autres observations, la vitesse d'évolution de Φ_p , augmente lorsque Φ_p décroît : ce qui n'apparaît pas clairement sur une expérience est frappant en les comparant. Afin d'explorer plus en détail cette rétroaction, on a tracé sur la figure 7.6 le taux d'évolution par unité de longueur $\tau_\Phi = d\Phi_i/d\ell$ en fonction de Φ_p , en faisant l'approximation affine à l'échelle d'une expérience, et en faisant ce calcul tant que le domaine percolant existe. On observe une

3. "Épaissir" une phase d'un voxel peut faire varier la fraction volumique de quelques pourcents au début d'une expérience, lorsque la surface spécifique est importante. La précision de la segmentation étant de l'ordre du voxel, la précision sur la mesure de la fraction volumique s'en ressent.

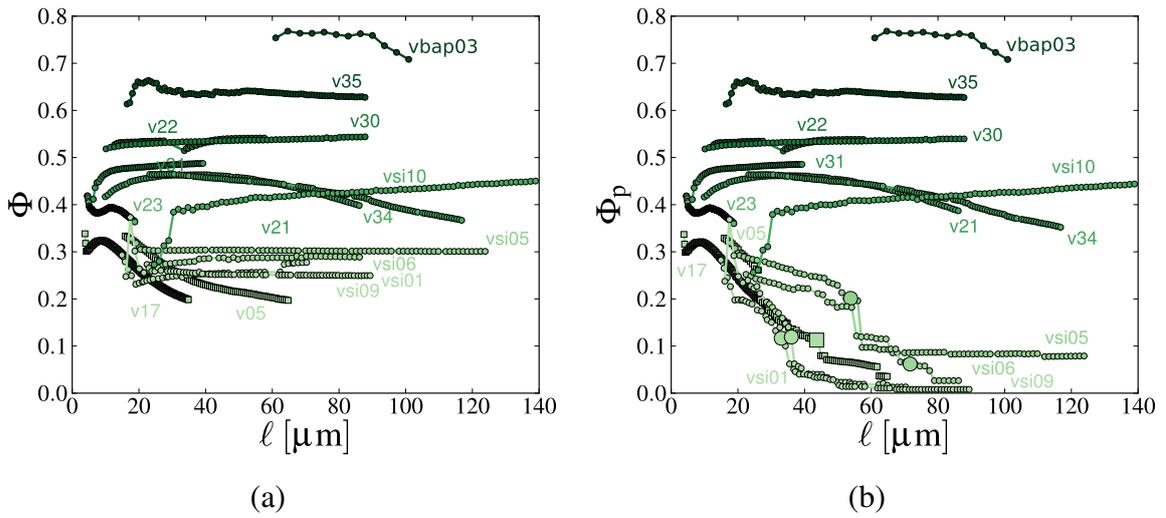


FIGURE 7.4 – Évolution de fractions volumiques pour les expériences $v05$, $v17$, $v21$, $v22$, $v23$, $v30$, $v31$, $v34$, $v35$, $vsi01$, $vsi05$, $vsi06$, $vsi09$, $vsi10$, $vbap03$: (a) Fraction volumique de la phase la moins visqueuse Φ ; (b) Fraction volumique du domaine percolant Φ_p , les symboles grossis indiquent la perte de percolation lorsque le plus gros domaine cesse de toucher tous les bords (cette mesure est sensible à la taille finie de l'image).

évolution claire en fonction de la fraction volumique, avec une accélération franche lorsqu'elle diminue. Il est remarquable que des points issus d'expériences à différentes températures et à partir de différentes compositions chimiques se regroupent sur une même courbe maîtresse.

Finalement, on peut reprendre l'argument du paragraphe 7.1.2, pour estimer la taille limite atteinte à l'arrêt de la fragmentation. On utilise cette fois une expression empirique de l'évolution de la fraction volumique : $\tau_\Phi = d\Phi_p/d\ell = 0.03 \exp(-\Phi_p/0.08) [\mu\text{m}^{-1}]$. Cette expression décrit correctement les données, elle est tracée en pointillés sur la figure 7.6. En intégrant, on trouve la loi d'évolution de $\Phi_p(\ell)$:

$$\Phi_p(\ell) = 0.08 \ln \left(-0.38\ell + \exp \left(\frac{\Phi(t=0)}{0.08} \right) \right), \quad (7.12)$$

avec ℓ en μm . À partir de cette expression empirique, on peut estimer la taille limite à fragmentation, lorsque Φ_p tend vers 0. On a retracé l'évolution de $\Phi_p(\ell)$ et $\Phi_i(\ell)$ pour les différentes expériences, avec la loi d'évolution empirique de l'équation 7.12, sur la figure 7.7. On retrouve bien un accord raisonnable au vu de la démarche. L'ordre de grandeur des tailles de domaines à l'arrêt de la croissance serait ainsi de $400 \mu\text{m}$, $1300 \mu\text{m}$, et $4800 \mu\text{m}$ à partir de fractions volumiques de 0.4, 0.5 et 0.6 respectivement.

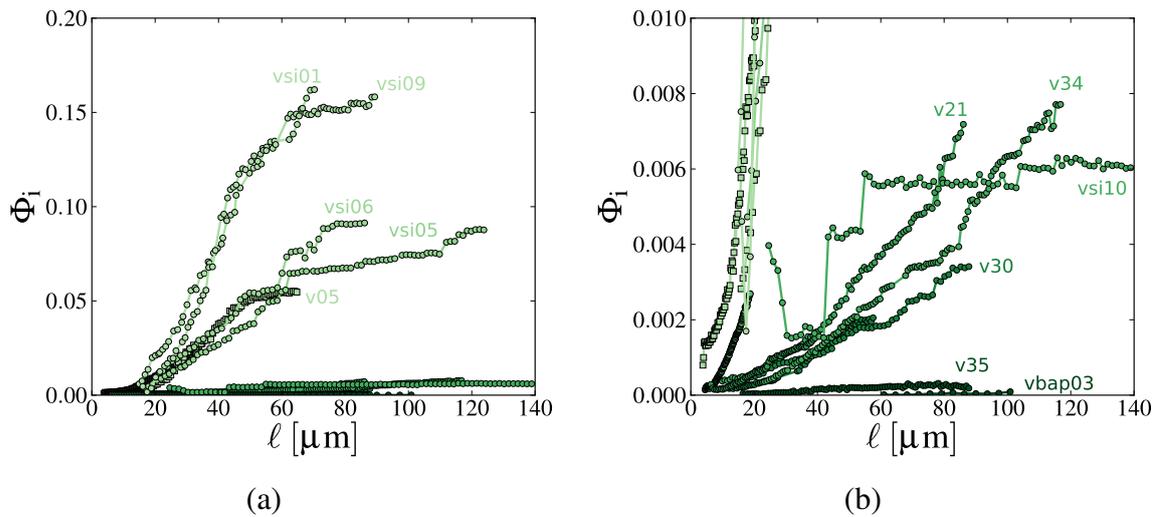


FIGURE 7.5 – Fraction volumique des domaines isolés de la phase minoritaire Φ_i en fonction de la longueur caractéristique ℓ (expériences $v05$, $v17$, $v21$, $v22$, $v23$, $v30$, $v31$, $v34$, $v35$, $vsi01$, $vsi05$, $vsi06$, $vsi09$, $vsi10$). Voir aussi la figure 7.7 (b) pour un graphe en échelle logarithmique.

7.2.2 Vers l'instabilité du domaine percolant

On reprend la discussion sur la stabilité de la structure percolante, en essayant d'estimer le rapport d'aspect des ponts liquides au cours de l'expérience. La figure 5.8 (b) donnait l'évolution de la caractéristique d'Euler volumique du domaine percolant χ_v^p en fonction de la longueur dynamique ℓ , on peut tracer ces mêmes données, mais en faisant apparaître une longueur caractéristique des boucles $\ell_\chi = (\chi_v^p)^{-1/3}$ qui donne un ordre de grandeur de la longueur des ponts liquides. Si on suppose de plus que ℓ est de l'ordre de la largeur des ponts,⁴ le rapport d'aspect est simplement ℓ_χ/ℓ . Cette quantité est tracée pour l'ensemble des expériences sur la figure 7.8 (a). Les expériences à plus faible fraction volumique sont celles dont le rapport d'aspect évolue le plus, en s'accroissant au cours du temps.

En traçant à nouveau ce rapport d'aspect en fonction de Φ_p , les points se regroupent. La fraction volumique est bien le paramètre de contrôle du rapport d'aspect des ponts liquides. Ceci vient conforter la discussion de la partie 6.1.3 page 112. On avait prédit des conditions de stabilité en faisant le lien entre fraction volumique et rapport d'aspect dans une géométrie simplifiée (réseau cubique simple). L'équation 6.2 qui liait ces deux quantités dans ce cas n'est pas directement applicable ici, car ℓ ne donne pas exactement la largeur des ponts. On retrouve néanmoins le résultat indiquant qu'autour de rapports d'aspects de l'ordre de 6, et de fractions volumiques de l'ordre de 0.1, tous les liens sont instables, c'est-à-dire que la croissance s'arrête

4. L'approximation est un peu brutale, car la mesure de ℓ choisie intègre en fait à la fois la longueur et la largeur des ponts. Dans la limite d'un réseau élançé, les ponts sont simplement une assemblée de cylindres et on néglige la contribution des nœuds ; dans ce cas, $\ell = 3R/2$ avec R le rayon des ponts liquides. Le facteur correctif de 1.5 reste modeste, les rapports pour la stabilité étant de part la complexité de la structure plutôt indicatif.

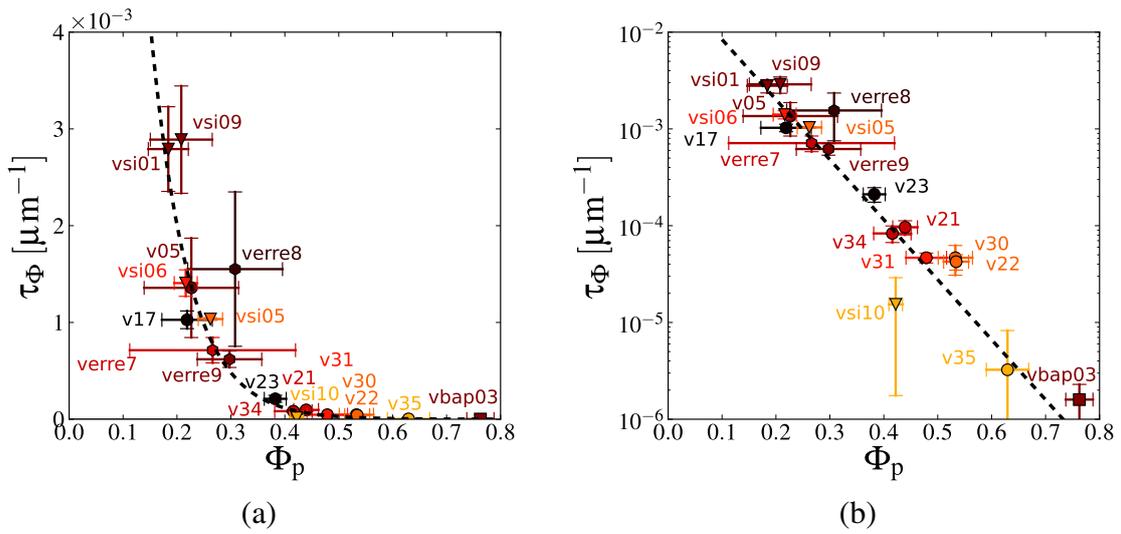


FIGURE 7.6 – Taux de décroissance de Φ_p par unité de longueur (τ_Φ), calculé pour l'ensemble des expériences où c'était possible. (a) En échelle linéaire, (b) en échelle semilogarithmique. Non représentées sur la figure : la composition *vsi_p*, qui est fragmentée dès la synthèse, a une fraction volumique $\Phi = 0.14$. La ligne pointillée est la loi empirique donnée par l'équation 7.12. Les compositions sont données par les symboles : *vsi* : triangles, *v* (protocole continu) : cercles, *v* (protocole interrompu) : hexagones, *vbap* : carrés. Les couleurs, du noir à l'orange, donnent les températures de traitement thermique, des plus basses aux plus élevées, respectivement.

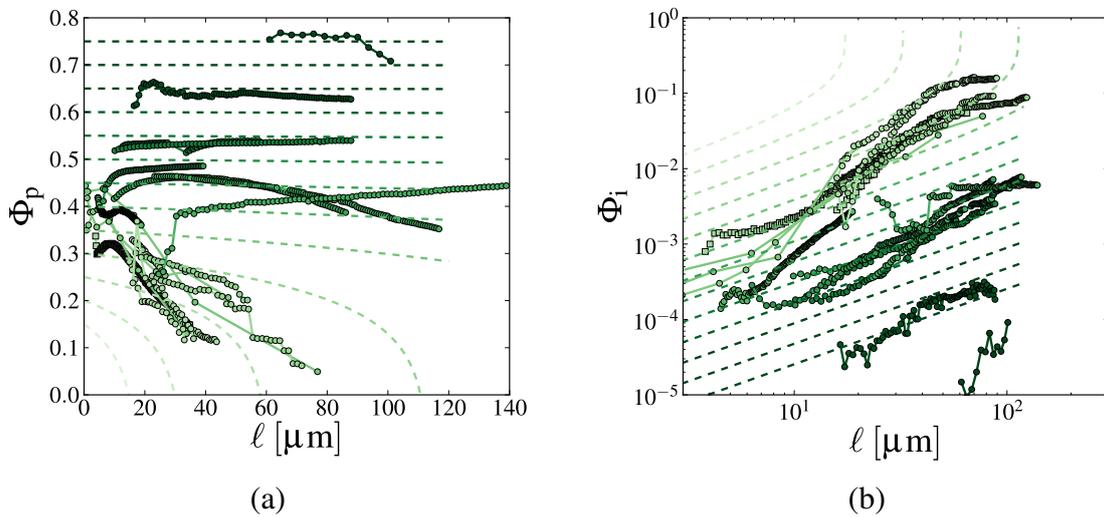


FIGURE 7.7 – (a) Fraction volumique du domaine percolant (tant qu'il existe) Φ_p en fonction de la longueur dynamique ℓ . (b) Fraction volumique des domaines isolés de la phase minoritaire Φ_i en fonction de la longueur caractéristique ℓ . Les lignes pointillées sont les évolutions prédites par l'équation empirique 7.12. La taille limite des domaines est obtenue lorsque Φ_p tend vers 0.

en même temps que la percolation. Tandis qu'entre une fraction volumique de 0.1 et 0.3, ce qui correspond à des rapports d'aspect entre 3 et 6, une fragmentation rapide détache des domaines

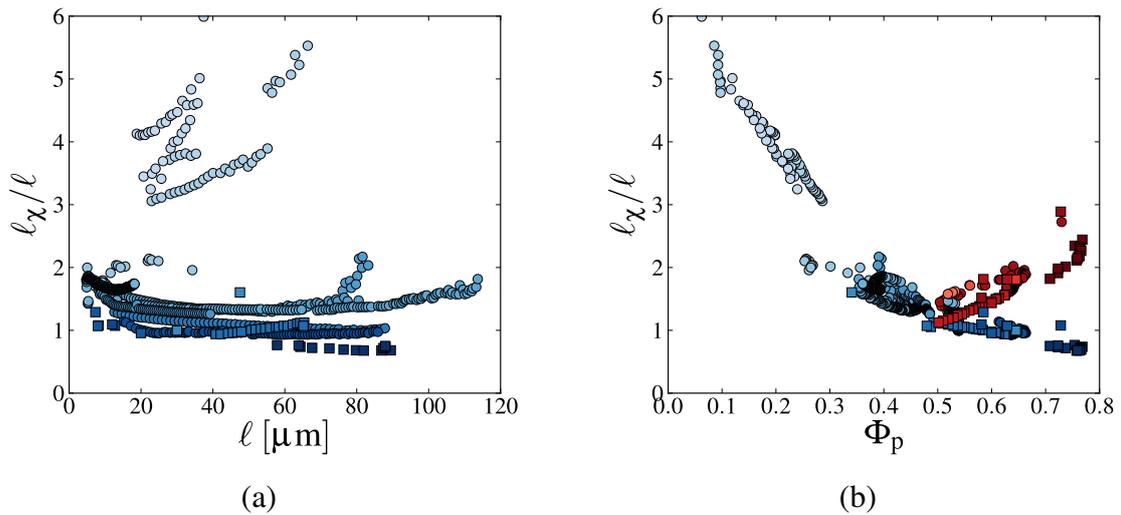


FIGURE 7.8 – (a) Évolution du rapport d’aspect l_x/l pour les expériences *vsi01*, *vsi05*, *vsi06*, *vsi09*, *v21*, *v34*, *v30*, *v31*, *v35*, *verre9*, *verre8*, *v23*, *vbap03*, *vbapp_s1*, *vbapp_s1*, *vbap_s1*, *vbap_s2*.

(b) Ce même rapport d’aspect en fonction de la fraction volumique du domaine percolant Φ_p (points bleus). On a tracé ce même rapport une deuxième fois pour les systèmes de fraction volumique $\Phi > 0.5$, avec un facteur correctif de $(1 - \Phi)/\Phi$ pour l (points rouges).

comparables en volume à quelques ponts liquides (donc de tailles caractéristiques légèrement supérieures à l , voir aussi la figure 6.12).

Si on se place du point de vue de la phase la plus visqueuse lorsqu’elle est minoritaire, on peut corriger la mesure de la longueur caractéristique l par un facteur $(1 - \Phi)/\Phi$. Cela consiste à considérer le volume de la phase la plus visqueuse plutôt que celui de la moins visqueuse dans l’équation 5.3 page 94 qui définit l . Après cette correction, visualisée par les points rouges sur la figure 7.8 (b), on retrouve bien que le rapport d’aspect augmente à nouveau lorsque $\Phi > 0.5$; les filaments sont à nouveau de plus en plus élancés, mais sont cette fois constitués de la phase la plus visqueuse. Le rapport d’aspect maximal de ce côté est autour de 3, et en l’absence d’expérience à fraction volumique Φ plus élevée que 0.74 (avec *vbap03*), on n’a pas pu aller sonder la stabilité dans la limite $\Phi \rightarrow 1$.

Conclusion

On a proposé un modèle de fragmentation à partir de deux ingrédients : une loi de croissance de la longueur caractéristique l linéaire en temps, et une génération de domaines fragmentés dont la distribution instantanée de tailles suit la loi d’échelle dynamique. Ce modèle prédit une distribution de taille de domaines isolés selon une loi puissance d’exposant $-5/3$, ce qui est très cohérent avec nos observations. Cependant ce modèle exclut toute rétroaction sur la structure,

alors que la distribution prédite n'est pas intégrable, et cette contradiction apparente fait pressentir l'arrêt de la croissance. L'étude de la fragmentation en fonction de la fraction volumique Φ montre en effet une forte rétroaction : la fragmentation s'accélère lorsque la fraction volumique décroît, jusqu'à la disparition du domaine percolant. On peut finalement prédire empiriquement la taille maximale des domaines à l'arrêt de la croissance. Le modèle auto-similaire reste cependant pertinent lorsque la fraction volumique du domaine percolant n'est pas sensiblement modifiée par la fragmentation durant la durée d'observation ; c'est le cas si cette durée est limitée (faible variation de la taille caractéristique) ou bien lorsque la fraction volumique est élevée ($\Phi \gtrsim 0.4$), et le taux de fragmentation est faible.

Chapitre 8

Avant le mûrissement visqueux

La majorité des résultats de la thèse a porté sur le mûrissement visqueux de structures bi-continues. Les variations de température de traitement et de composition initiale ont permis de dresser un tableau assez complet de la phénoménologie du mûrissement hydrodynamique visqueux, dans le cas où une phase est beaucoup plus visqueuse que l'autre. Par ailleurs, concernant d'autres mécanismes de croissance, on a évoqué très succinctement des possibles effets diffusifs qui pourraient faire évaporer les petits domaines, et on a brièvement discuté de la microstructure initiale lors de la présentation et de la caractérisation du système.

Je discute dans ce chapitre de ces autres mécanismes de croissance qui conditionnent notamment la formation de la microstructure. Les résultats qui accompagnent la discussion sont tirés du stage de master d'Océane Lambert au laboratoire SVI à Saint-Gobain Recherche, que j'ai co-encadré au printemps 2014.

Morphologies à plus petite échelle

On a vu dans la présentation du système la grande variété de morphologies obtenues dès la synthèse du verre (figure 2.9 page 46), où on entrevoit déjà des effets de transport asymétrique. La question se pose donc de comprendre comment ces structures initiales sont formées, et notamment comment un transport diffusif différent dans les deux phases influence cette formation. A titre d'exemple, on avait évoqué le cas de ces structures en "fleur", riches en silice, et donc très visqueuses (ou lentes pour la diffusion) qui évoque des dendrites d'un genre un peu spécial.

Transition vers la percolation

Avec la compréhension de la microstructure initiale, il y a celle de sa transition vers celle décrite dans les expériences de tomographie. En effet, si on a bien observé une géométrie auto-similaire pendant la croissance à des échelles supérieures à quelques microns, ce qu'on observait semble bien différent des morphologies initiales. Les quelques expériences aux plus faibles températures révèlent à ce titre des pistes prometteuses. La figure 8.1 montre l'évolution de la microstructure d'une composition riche en baryum, de fraction volumique de la phase riche en

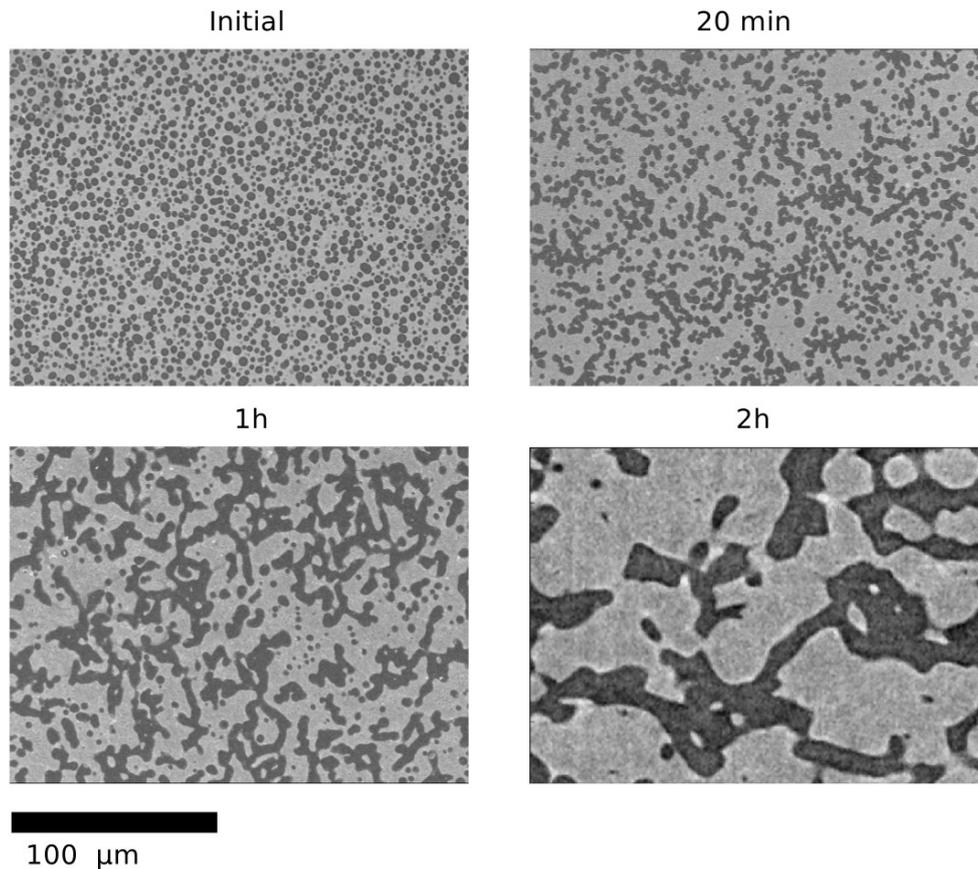


FIGURE 8.1 – Évolution de la microstructure lors d’un traitement à 1050 °C, à partir d’une composition telle que la phase riche en baryum est majoritaire ($\Phi \approx 0.6$). Expérience *vbap_sl*. Images au microscope électronique à balayage (MEB), sauf dernière image (coupe tomographique).

baryum $\Phi \approx 0.6$, à une température de 1050 °C. La condition initiale est celle d’une assemblée de gouttes, dont on ne peut pas écarter la possibilité qu’elles forment un état percolant, mais qui semblent isolées. Sous l’effet du traitement thermique, la percolation devient évidente, et la croissance s’accélère pour rejoindre des tailles où les images de micro-tomographie ont une résolution suffisante (après deux heures).

Un nouveau mécanisme est donc possible avant la croissance hydrodynamique visqueuse par pincements de ponts capillaires. On considère une assemblée de gouttes sphériques, que la diffusion fait se rencontrer et coalescer. La phase dans laquelle elles diffusent est beaucoup moins visqueuse que celle qui les compose, elles seraient en première approximation solides, et forment bientôt une structure agrégée, un “gel”. Une fois ce “gel” percolant, la croissance par pincements peut accélérer le mûrissement. La dynamique étant d’abord dominée par la diffusion des gouttes dans la phase moins visqueuse, puis par la croissance hydrodynamique que l’on connaît où la vitesse de croissance est donnée par la plus grande viscosité.

Ce scénario est à confirmer, et il s’agit de comprendre les différentes contributions (diffusion

moléculaire, diffusion des gouttes, interactions hydrodynamiques) pour éclaircir la formation et l'évolution de ces morphologies.

Effet de la vitesse de trempe

Afin de ralentir la dynamique, un changement de composition est nécessaire, et le stage d'Océane Lambert a été l'occasion d'étudier de nouvelles compositions avec un ajout d'alumine. Cet ajout abaisse le dôme de démixtion et le rétrécit. Il est ainsi possible de travailler à des températures plus basses, où la croissance sera plus lente.

De plus, différents traitements thermiques ont été testés pour étudier l'influence de la trempe initiale sur la morphologie. La formation de gouttes dans phase riche en silice semble liée à une vitesse de trempe lente, au contraire d'une trempe rapide qui forme un bicontinu (figure 8.3). C'est un passage prolongé dans la zone de nucléation-croissance qui formerait des domaines isolés. Une fois formés, ces domaines isolés contraignent la géométrie même si au cours de la trempe l'équilibre des compositions se décale. Ce scénario est illustré par la figure 8.2.

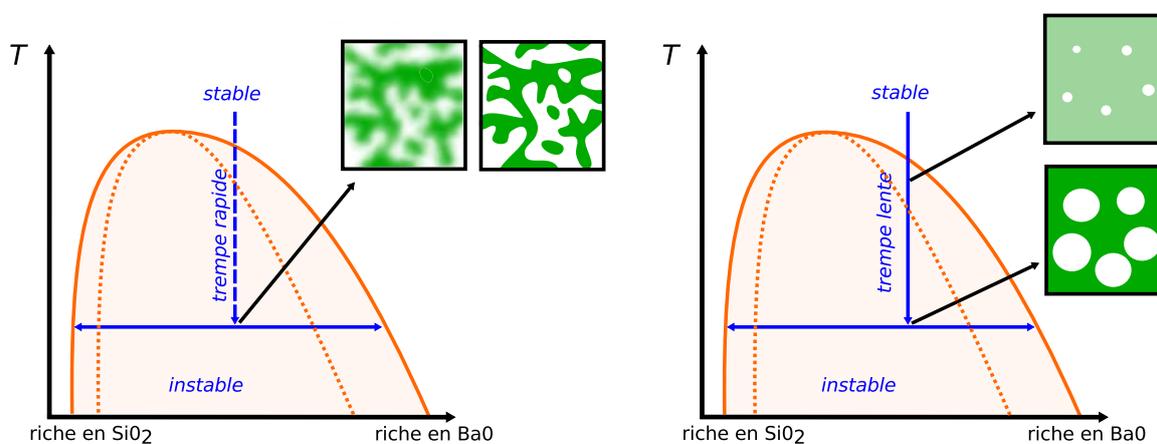


FIGURE 8.2 – Lors d'une trempe rapide (à gauche), le passage dans la zone de nucléation-croissance est très bref, et la morphologie des domaines est surtout dominée par la dynamique de décomposition spinodale "typique", et percolante. Lors d'une trempe plus lente (à droite), à partir d'une même composition, le passage dans la zone de nucléation-croissance ou dans une zone de décomposition spinodale telle que des domaines isolés sont formés est plus prolongé. On obtient alors une morphologie en gouttes, qui va conditionner la suite du mûrissement. A noter que pendant la trempe lente la fraction volumique des gouttes augmente (à mesure que la température décroît), en raison du décalage par rapport à la composition critique, et du fait que le dôme est raide du côté silice. La phase riche en silice est en blanc dans ce schéma.

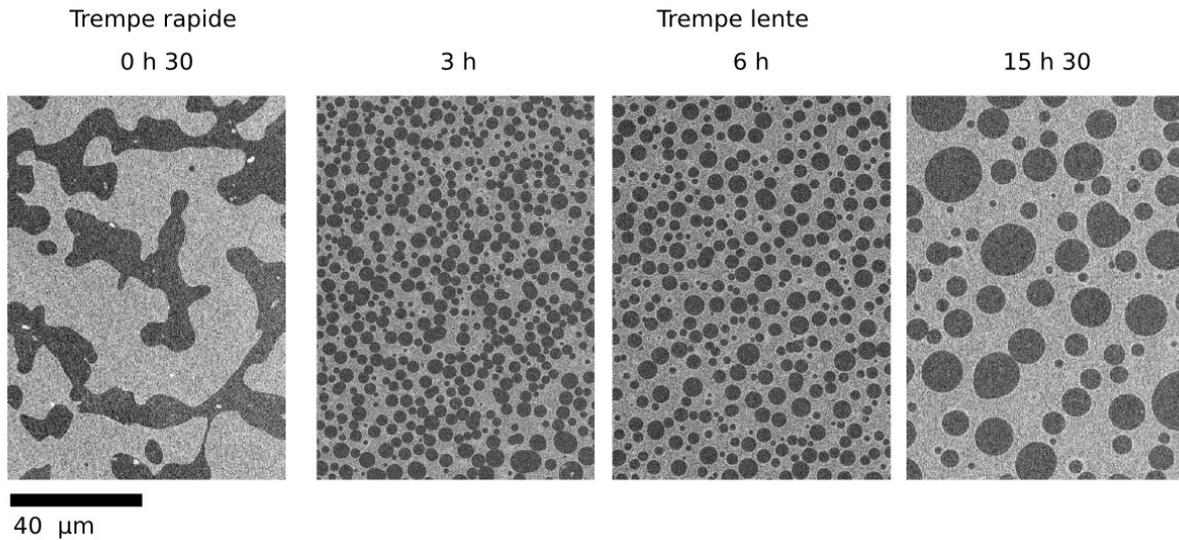


FIGURE 8.3 – Morphologies d’un verre avec une substitution d’alumine, après différents traitements thermiques à 1100 °C. A gauche, le traitement thermique est effectué après une trempe très rapide (à l’eau), on obtient une morphologie bicontinue, qui mûrira de la manière décrite dans la thèse. A droite, après une trempe plus lente : on obtient des gouttes de phase riche en silice, qui croissent par coalescence. (Images MEB Océane Lambert).

Croissance par coalescence et percolation

Dans le cas de morphologies avec des gouttes riches en silice, un régime de croissance par coalescence a été observé. La taille caractéristique semble évoluer selon une loi puissance $\ell \sim t^{1/2}$. Cet exposant effectif $1/2$ n’est pas prédit par les lois de croissances usuelles présentées au premier chapitre dans le cas de coalescence de goutte, mais il rend bien compte des observations. Par ailleurs, au cours de la croissance il semble que les gouttes tendent à être plus sphériques. Ce changement de forme est un indice qu’on n’est pas dans un cas où la loi d’échelle dynamique s’applique. Plus précisément, on peut expliquer que deux temps caractéristiques sont en jeu : le premier est celui de la diffusion brownienne d’une goutte à une autre, et dépend de la viscosité de la phase pauvre en silice, le second est celui de la coalescence et de la reprise d’une forme sphérique, et est dépendant de la viscosité de la phase riche en silice (qui compose les gouttes). Ces deux temps n’évoluent pas de la même manière en fonction de la taille caractéristique : le premier temps, diffusif, est en $\sim \ell^3$, le second, visqueux, en $\sim \ell$. La loi de croissance pourrait donc être la résultante d’un couplage non trivial entre ces différentes constantes de temps.

Dans la limite où une des phases est beaucoup plus visqueuse que l’autre, on avait évoqué plus haut la possibilité de la formation d’un “gel” percolant. La formation de cette structure dépend du même mécanisme qui fait varier la forme moyenne des gouttes au cours de la croissance. Le “gel” se formera dans la limite des petites échelles et d’un fort contraste de viscosité. Si on n’a pas observé de transition vers la percolation dans les expériences avec les verres avec

un ajout d'alumine, c'est peut-être que le contraste de viscosité à la température des traitement thermique était plus faible que dans le cas de la figure 8.1. On peut objecter que dans la limite des petites tailles le temps de changement de forme visqueux diverge par rapport à celui de diffusion, mais en descendant dans les tailles, la diffusion moléculaire doit être prise en compte plutôt que l'hydrodynamique pour la relaxation des interfaces...

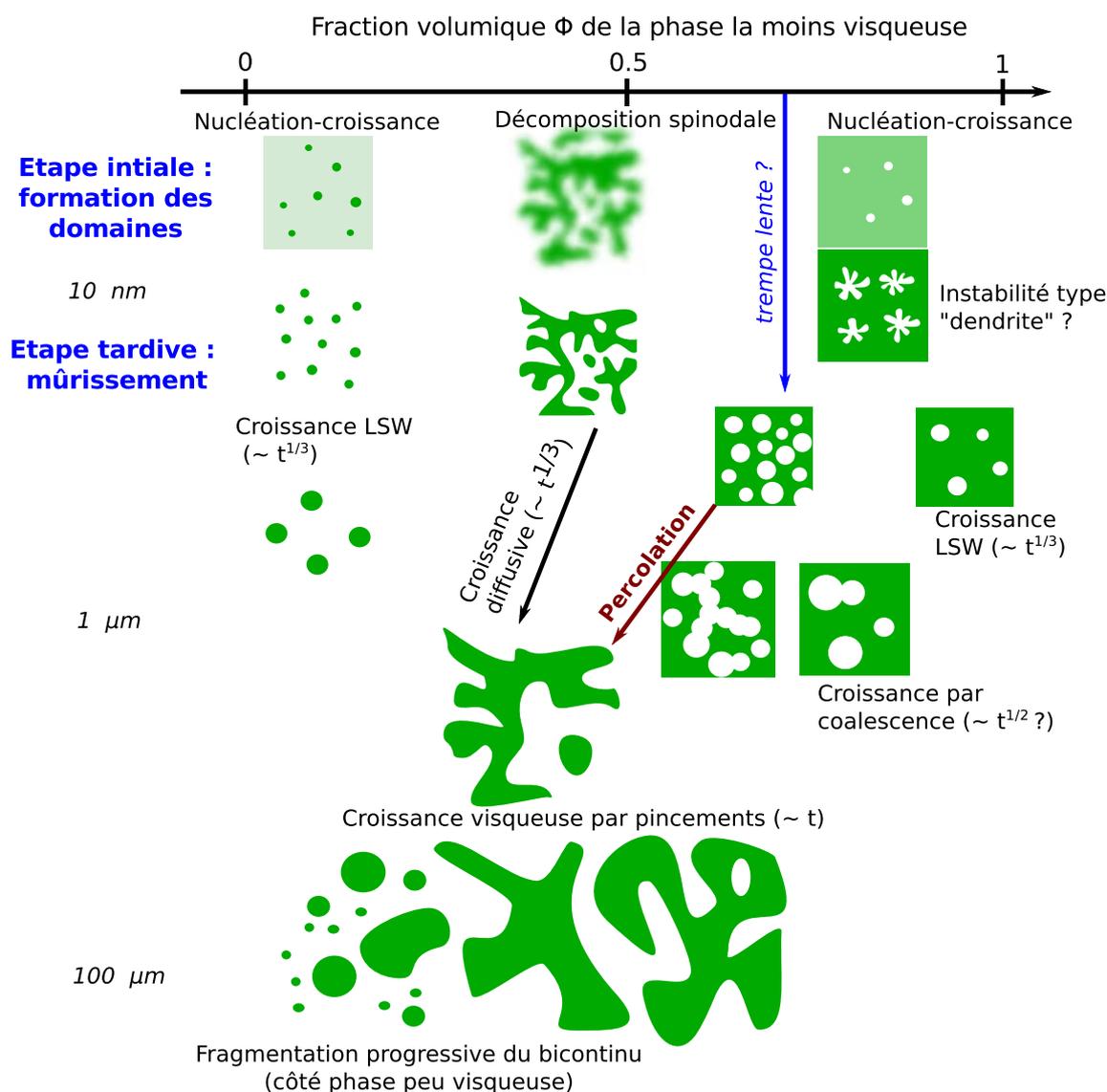


FIGURE 8.4 – Schématisation des mécanismes de croissances et les morphologies associées, discutées dans le texte. Les ordres de grandeurs des tailles sont purement indicatifs, et dépendent du système.

De la fragmentation dans le régime diffusif ?

La thèse a été l'occasion de décrire en détail un processus de fragmentation de bicontinu visqueux, on peut se demander si on pourrait avoir un phénomène analogue dans le cas de mûrissement par diffusion, avec à nouveau un contraste de transport important, cette fois via le coefficient de diffusion. Le critère de stabilité serait bien entendu très différent. En supposant que la phase visqueuse est celle où la diffusion est plus lente, un filament très visqueux, dans lequel la diffusion est difficile, pourra toujours s'évaporer (pour aller se condenser plus loin) facilement dans la phase peu visqueuse qui le contient. Le cas contraire est moins clair, mais il n'est pas impossible que les filaments moins visqueux (ou dans lesquels la diffusion est plus facile) soient plus stables.

Diagramme de phase des morphologies

On a évoqué quelques mécanismes qui vont conditionner la formation de différentes morphologies, en fonction de la vitesse de trempe, du contraste de viscosité ou de diffusivité, de la fraction volumique des phases, et bien sûr du temps. Il serait tentant d'essayer d'établir une sorte de diagramme de phase des différentes morphologies en fonction de ces paramètres, afin d'être en mesure de contrôler la microstructure pour un système donné. Une tentative d'ébauche, reprenant les mécanismes visqueux discutés dans la thèse, et les scénarios hypothétiques discutés précédemment, est représentée figure 8.4.

Conclusion

Les différents scénarios présentés ci-dessus restent pour une large part hypothétiques, mais témoignent bien de l'importance de la rétroaction entre morphologie et croissance, qu'il s'agit de comprendre. Pour cela, les verres démixés sont à la fois de bons systèmes modèles, et offrent des perspectives d'applications industrielles intéressantes, liées au contrôle de la texture à l'échelle nanométrique. La stratégie d'étude passera comme pour ce qui a été fait dans la thèse par la nécessaire caractérisation du système (viscosité, diffusion), et l'utilisation de techniques d'observations appropriées pour étudier la morphologie. Le développement récent de la nano-tomographie à rayons X semble à ce titre particulièrement adapté à ce type d'observations [Bleuet et al., 2009, Quey et al., 2013].

Perspectives : morphologie et asymétrie

Je conclus ici la présentation de mes travaux de thèse. Après une synthèse des résultats concernant le mûrissement du verre démixé, je donne quelques pistes pour la poursuite de l'étude de la séparation de phase.

Morphologies du mûrissement visqueux

Au vu de nos expériences de mûrissement visqueux de verre démixé, et après une analogie avec la relaxation de filaments visqueux, on peut dégager quelques conclusions concernant la morphologie induite par l'asymétrie de viscosité et de fraction volumique entre les phases. Les constituants élémentaires du réseau bicontinuo sont des ponts liquides dont les ruptures par pincements entraînent la croissance globale du système. Par ailleurs, sous certaines conditions géométriques, ces ruptures occasionnent des fragmentations, c'est-à-dire la formation de domaines isolés. Cette fragmentation survient en particulier lorsque la phase minoritaire est la moins visqueuse. Ceci constitue la conséquence la plus spectaculaire de l'asymétrie entre les phases.

En considérant uniquement les domaines percolants, l'examen des grandeurs géométriques montre déjà une différence entre les morphologies où la phase minoritaire est la plus visqueuse et celles où elle est la moins visqueuse. Ces différences peuvent s'évaluer à travers des mesures de la géométrie comme les distributions de courbures. Qualitativement, lorsque la phase minoritaire est la plus visqueuse elle forme des ligaments de largeur régulière, tandis que lorsque c'est la moins visqueuse elle forme plutôt des bulbes qui sont des précurseurs de la fragmentation.

Lorsqu'elle survient, la fragmentation va être progressive, et former une large distribution de tailles de domaines. Le couplage avec le mûrissement a deux aspects : d'abord la taille des domaines formés à un instant donné dépend de la taille caractéristique du système ℓ et la fragmentation a un caractère auto-similaire hérité de la croissance visqueuse. On peut utiliser ceci pour prédire la formation d'une distribution de domaines en loi puissance d'exposant $-5/3$. La seconde partie du couplage est une rétroaction de la fragmentation sur la structure en faisant varier la fraction volumique du domaine percolant, et donc le rapport d'aspect des ponts liquides qui le composent. Ceci met fin à la loi d'échelle dynamique même si le domaine percolant conserve un caractère auto-similaire plus longtemps que le système dans son ensemble. On finit par traverser un seuil de percolation, et la fragmentation totale du système arrête la croissance. On peut déterminer empiriquement ce seuil. La rétroaction de la fragmentation sur la structure du domaine

percolant est d'autant plus importante que la vitesse de fragmentation dépend de la fraction volumique de ce dernier.

Au final, à partir d'une certaine fraction volumique initiale, on peut générer des morphologies allant de domaines isolés avec une large distributions de taille et une coupure supérieure, jusqu'à un bicontinu de taille arbitraire, en passant par une morphologie associant les deux. La taille maximale des domaines dépend uniquement de la fraction volumique initiale. À très faible fraction volumique de phase la moins visqueuse ($\Phi \lesssim 0.15$) le bicontinu est instable et est immédiatement fragmenté. Aux fractions volumiques intermédiaires la fragmentation est progressive, et à haute fraction volumique ($\Phi \gtrsim 0.6$) le bicontinu ne se fragmente pas. La figure 8.5 présente quelques exemples de ces morphologies. À noter que dans la limite d'un ratio de viscosité infini, le bicontinu serait stable vsi-à-vis de la fragmentation, même pour une fraction volumique qui tend vers 1. Cette limite reste à explorer plus en détails.

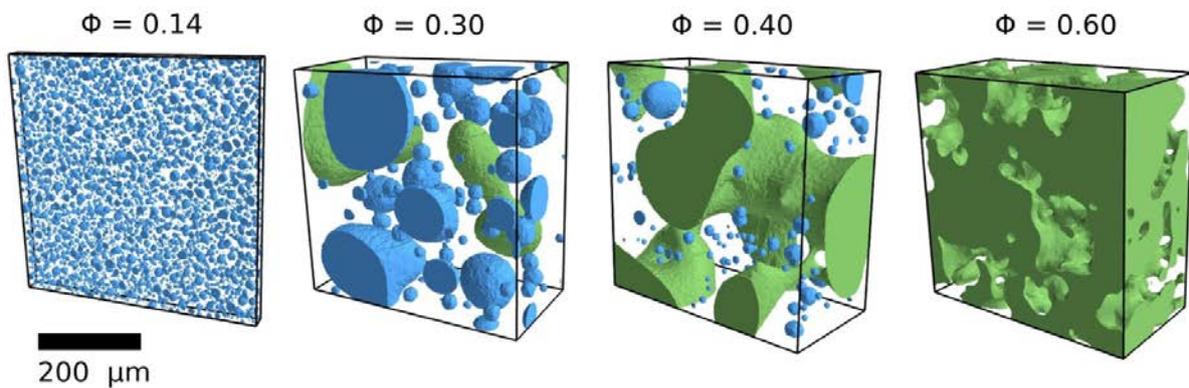


FIGURE 8.5 – Morphologies obtenues en fonction de la fraction volumique de phase la moins visqueuse (Φ). De gauche à droite (Φ croissant) : expériences *vsip_s*, *vsio5*, *vsio10*, *vbapp_s2*. La phase la moins visqueuse est représentée, en vert le domaine percolant, en bleu les domaines isolés.

Dans le cas d'un système où les deux phases ont la même viscosité, le mécanisme de fragmentation devrait être encore pertinent, mais les seuils seraient symétriques par rapport à $\Phi = 0.5$. Ce point reste à confirmer, les informations de la littérature concernant la transition de bicontinu à fragmenté en fonction de la fraction volumique sont parcellaires (voir la partie 1.3.2 page 25). À ma connaissance, il n'y a pas d'expérience ayant étudié précisément la dynamique de la fragmentation dans ce cas, en particulier en relevant les distributions de tailles de domaines isolés, même si la fragmentation progressive du bicontinu a déjà été mentionnée.

Perspectives

Dans la continuité de ce qui a été discuté, deux principales directions de recherche se dégagent, illustrées par la figure 8.6. La première concerne les discussions sur le couplage entre

structure percolante et dynamique de croissance ou de fragmentation. On a adopté un point de vue statique pour discuter de la stabilité des formes des domaines, et l'étape suivante serait d'étendre la discussion pour prédire les temps d'évolution. On avait par exemple remarqué que le préfacteur de la loi de croissance $\ell(t) \sim (\gamma/\eta)t$ augmentait avec la fraction volumique de phase la moins visqueuse Φ , mais sans proposer de prédiction à ce sujet. Par ailleurs, le lien entre fragmentation et percolation est une question qui reste à explorer. Une analyse plus poussée de la structure percolante, et des corrélations entre ruptures, pourrait aider pour proposer des modèles prédictifs. On envisage qu'il soit également possible de proposer une expression du taux de fragmentation qui ne soit pas simplement un ajustement empirique (équation 7.12 page 138). La phénoménologie exacte au passage du seuil de percolation est également à explorer. La fragmentation à haute fraction volumique $\Phi \rightarrow 1$ réserve certainement des questions quant au couplage entre percolation et hydrodynamique.

Pour étudier plus en détails la structure du réseau, on pourra faire appel à des méthodes d'analyses d'images qui n'ont pas été très utilisées jusqu'ici. La squelettisation du domaine percolant permettrait par exemple de le réduire à un ensemble de nœuds connectés par des liens 1D. On pourrait ensuite étudier la dynamique de la topologie de ce réseau, en localisant les événements de rupture. Les images tomographiques *in situ* présentent cependant une statistique limitée, et il sera peut-être souhaitable de les compléter par des images *post mortem*. Il est probablement possible de contrôler un traitement thermique préalable pour s'arrêter autour de l'instant où on atteint le seuil de percolation. Des images de haute qualité permettraient alors de caractériser finement les propriétés statistiques du réseau à ce seuil : dimension fractale, connectivité, etc.

La deuxième direction de recherche est tournée vers les états initiaux des expériences. On a vu au chapitre 8 la diversité des morphologies observées à des échelles inférieures ou égales à quelques microns. On a entrevu à cette échelle également des effets du contraste de viscosité, qui se transpose en contraste de coefficient de diffusion. Le couplage entre les différents effets amène une phénoménologie très riche. De même que la visualisation 3D a aidé à la compréhension du mûrissement à des échelles micrométriques, la mise en œuvre d'expériences de nano-tomographie pour ces plus petites échelles sera très certainement fructueuse. S'il est peu probable qu'il soit possible de faire des expériences *in situ* à ces échelles, l'accès à la morphologie 3D permettra cependant d'identifier et caractériser les états percolants. Le nécessaire ralentissement de la dynamique de séparation de phase pour étudier ces plus petites échelles est possible en considérant d'autres compositions de verres.

Parmi les protocoles décrits au chapitre 3, on avait mentionné la possibilité de suivre une trempe *in situ*. Les conditions expérimentales étaient trop complexes pour obtenir des résultats exploitables. Le ralentissement de la dynamique avec un nouveau système facilite une nouvelle tentative. Le suivi de la séparation de phase au passage de la température critique est un objectif ambitieux mais particulièrement pertinent. Près du point critique le système est symétrique en fraction volumique et en viscosité, ce qui pourrait donner un point de référence pour comparer les morphologies. Mais surtout, suivre la formation de la morphologie *in situ* a de nombreuses

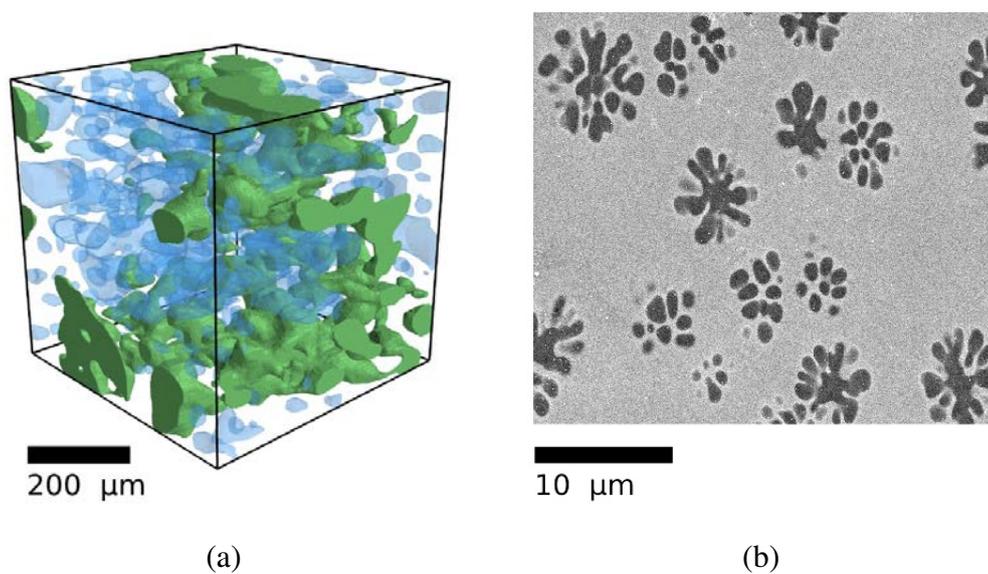


FIGURE 8.6 – (a) Visualisation de la phase riche en baryum lors de l’expérience *vs101*. Le domaine percolant est représenté en vert, les domaines isolés en bleu transparent. L’image est prise autour de la transition d’un état percolant à un état complètement fragmenté. (b) État initial du verre *Phase Ba 1070°C*. La structure en “fleurs” résulte du contraste de viscosité entre les deux phases.

motivations théoriques, qu’on avait évoquées au chapitre 1. L’effet de la vitesse de trempe ou la transition vers un état percolant sont deux exemples de ces motivations.

Annexes

Annexe A

Liste des expériences

Je présente dans cette annexe les expériences de séparation de phase effectuées au cours de la thèse. Dans le fil du texte j'ai fait appel à ces résultats pour appuyer le propos, ils sont référencés ici de manière plus exhaustive. Le lecteur curieux pourra venir examiner les spécificités de chaque expérience. Par ailleurs on pourra constater l'évolution des performances techniques au cours des trois ans, en terme de résolution spatiale et temporelle. Enfin, si les résultats des différentes expériences confortent l'interprétation, c'est aussi l'occasion de montrer qu'aucune expérience n'a été totalement exempte de défauts qui apparaissent parfois dans la trentaine d'expériences "réussies" : bulles, écoulement macroscopique, contamination par le creuset, interruption intempestive, panne du four, défaut sur le détecteur induisant des artefacts... L'interprétation n'est donc pas le résultat de l'analyse d'une expérience unique, mais bien de la comparaison critique de cette trentaine d'expériences.

Un effet récurrent qui n'a pas été discuté dans la thèse est la formation d'instabilités à l'échelle de l'échantillon : des structures de grandes tailles sont formées très vite, mais leurs surfaces ont des ramifications de tailles caractéristiques plus petites, plus compatibles avec les échelles de temps du mûrissement visqueux. Cette instabilité, qu'on retrouve notamment dans les expériences *v12*, *v18*, *vba01*, *vba02*, *vba03*, apparaît lorsque la phase riche en baryum est majoritaire. Il semble qu'elle soit liée à des effets de bords, car on n'observe pas ces morphologies dans les échantillons traités thermiquement à Saint-Gobain Recherche, dont la taille est plus importante (ils sont carottés après les traitements). On observe également un changement important de fraction volumique dans ces expériences, qui semble lié à cette instabilité : la phase riche en baryum, moins visqueuse, s'échappe du système, soit en coulant, soit en formant une nouvelle phase en réagissant avec le creuset en alumine. Pour ces raisons, les parties exploitables des expériences à fraction volumique Φ élevée sont très réduites.

Le tableau A.2 donne la liste des expériences qui ont servi de base à la thèse. Les aspects principaux de chacune d'entre elles sont détaillés dans les pages suivantes. Les compositions chimiques sont désignées par les noms d'usage, la correspondance est rappelée dans le tableau A.1. Le nom de chaque expérience est composé d'un préfixe donnant la composition chimique, suivi

d'un numéro ; la lettre additionnelle *s* indique les expériences dont les traitements thermiques ont été effectués à Saint-Gobain Recherche, avec donc des images *post mortem*.

| Nom | SiO ₂ | BaO | B ₂ O ₃ |
|------------|------------------|------|-------------------------------|
| vsip | 64 | 16 | 20 |
| vsi | 62 | 18 | 20 |
| v ou verre | 59 | 21.5 | 19.5 |
| vba | 55 | 25 | 20 |
| vbap | 50 | 27.5 | 22.5 |
| vbapp | 47 | 30 | 23 |

TABLE A.1 – Composition massiques des verres utilisés pour les expériences de tomographie, voir aussi la figure 2.3 page 37.

Dans ce qui suit, pour chaque expérience, je donne quelques paramètres expérimentaux : date, caméra, objectif, scintillateur, filtres et onduleur, nombre de projections, avec la durée de chaque projection, et éventuellement la durée entre deux scans (entre parenthèses), et finalement la température de traitement thermique. Quelques coupes verticales d'images tomographiques illustrent chaque expérience. Ces images sont uniquement filtrée avec un filtre médian. La segmentation est indiquée dans certains cas par des contours rouges. Ensuite, lorsque les données le permettent, deux figures donnent des informations sur la dynamique du mûrissement :

- Sur la première figure, je donne l'évolution de la longueur caractéristique du mûrissement visqueux linéaire ℓ (trait noir plein), et les longueurs surfaciques mesurées sur l'ensemble du système (ℓ_S^{all} , trait bleu plein) et sur le plus gros domaine uniquement (ℓ_S^{p} , trait bleu pointillé). Se reporter au paragraphes 5.3.1 et 5.3.2 (page 95) pour la définition de ces longueurs. La taille caractéristique des domaines isolés est donnée à chaque fragmentation : si c'est une fragmentation ultime (cercle vert) ou non (carré vert). Voir le paragraphe 6.3.3 (page 122).
- Sur la seconde figure, je trace des distribution de tailles (volumes) des domaines isolés à des moments régulièrement espacés de l'expérience, en échelle double-logarithmique. La loi puissance d'exposant $-5/3$ est indiquée par un trait noir pointillé.
- Finalement, en insert de la deuxième figure, la fraction volumique de la phase la moins visqueuse Φ est tracée en fonction du temps (trait bleu), de même que la proportion de domaines isolés au sein de cette phase Φ_i (trait rouge). Attention, la notation Φ_i est différente de celle utilisée précédemment (d'un facteur Φ).

| Nom | Φ | T_{four} | Caméra | Taille voxel | Taille projection | Date |
|----------|-----------------|-------------------|------------|--------------------|-------------------|---------|
| vsip_s | 13% | — | PCO (S) | — | — | 11–2013 |
| vsi01 | 24% | 1130 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 04–2013 |
| vsi02 | 28% | 1180 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 07–2013 |
| vsi05 | 31% | 1280 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 800×1104 | 07–2013 |
| vsi06 | 29% | 1230 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 07–2013 |
| vsi09 | 26% | 1130 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 704×1200 | 11–2013 |
| vsi10 | 40% | 1330 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 576×624 | 11–2013 |
| vsi20 | 40% | 1340 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 624×624 | 02–2014 |
| verre7 | $\approx 35\%$ | 1180 °C | Frelon (I) | 0.7 μm | 512×1024 | 12–2010 |
| verre8 | $\approx 35\%$ | 1080 °C | Frelon (I) | 0.7 μm | 512×1024 | 12–2010 |
| verre9 | $\approx 35\%$ | 1130 °C | Frelon (I) | 0.7 μm | 512×1024 | 12–2010 |
| v05 | $\approx 35\%$ | 1130 °C | Frelon (C) | 1.4 μm | 512×512 | 02–2011 |
| v12 | $\approx 40\%$ | 1080 °C | Frelon (C) | 1.4 μm | 512×512 | 02–2011 |
| v17 | $\approx 30\%$ | 1030 °C | Frelon (C) | 1.4 μm | 512×512 | 02–2011 |
| v18 | 50% | 1130 °C | Frelon (C) | 1.4 μm | 512×512 | 02–2011 |
| v21 | 42% | 1180 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 600×1104 | 06–2012 |
| v22 | 53% | 1280 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 600×720 | 06–2012 |
| v23 | 39% | 1030 °C | PCO (C) | 0.55 μm | 1104×1200 | 06–2012 |
| v30 | 50% | 1280 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 600×624 | 11–2012 |
| v31 | 49% | 1230 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 600×624 | 11–2012 |
| v32 | $\approx 50\%$ | 1280 °C | PCO (T) | 1.1 μm | 600×624 | 11–2012 |
| v34 | 43% | 1180 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 11–2012 |
| v35 | 60% | 1330 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 576×528 | 11–2012 |
| v36 | $\approx 60\%$ | 1330 °C | PCO (T) | 1.1 μm | 576×528 | 11–2012 |
| vba01 | $\approx 60\%$ | 1180 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 04–2013 |
| vba02 | $\lesssim 60\%$ | 1180 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 07–2013 |
| vba03 | — | 1130 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 800×1968 | 07–2013 |
| vbapp02 | $\lesssim 60\%$ | 1130 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 11–2013 |
| vbap03 | 74% | 1130 °C | PCO (C) | 1.1 μm | 1104×1200 | 11–2013 |
| vbapp_s1 | $\approx 60\%$ | 1050 °C | PCO (S) | 0.55 μm | 1500×2016 | 02–2014 |
| vbap_s1 | 60% | 1050 °C | PCO (S) | 0.55 μm | 1500×2016 | 02–2014 |
| vbapp_s2 | 65% | 1150 °C | PCO (S) | 1.1 μm | 2016×2016 | 11–2013 |
| vbap_s2 | 72% | 1150 °C | PCO (S) | 1.1 μm | 2016×2016 | 11–2013 |

TABLE A.2 – Listes des expériences présentées dans la suite. Le préfixe du nom indique la composition, voir le tableau A.1, le préfixe “verre” est équivalent à “v” mais désigne les expériences avec le protocole *interrompu*. Φ est la fraction volumique de phase riche en baryum (moins visqueuse). T_{four} est la température de consigne du four. “Caméra” indique si on a utilisé la Frelon ou la PCO Dimax, la lettre entre parenthèse indique le protocole : I (interrompu), C (continu), T (trempé *in situ*). Les tailles des projections sont en voxels : hauteur×largeur, telle que l’image reconstruite est de taille hauteur×largeur×largeur. La date indique le mois et l’année de l’expérience.

A.1 vsip_s

| | | | | | |
|--------|----------------------------|---------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Novembre 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | — |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 2016 \times 2016 \times 2016 |
| Obj. | $\times 10$ et $\times 20$ | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | — |

Remarques : Structure probablement formée lors de la trempe après la synthèse du verre. Hétérogénéités à l'échelle de l'échantillon.

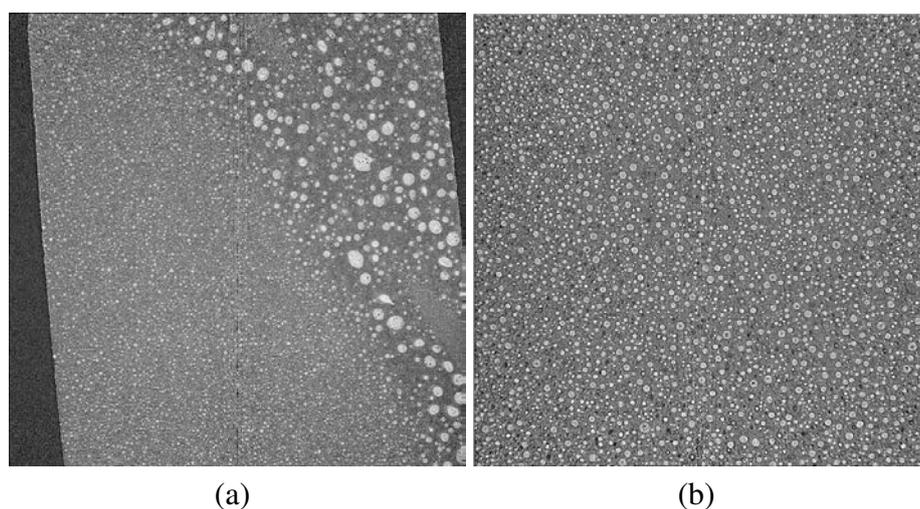


FIGURE A.1 – Coupes verticales d'images reconstruites. (a) Après 60 minutes à 1150°C, objectif $\times 10$, taille de voxel 1.1 μm . (b) Après 20 minutes à 1250°C, objectif $\times 20$, taille de voxel 0.55 μm .

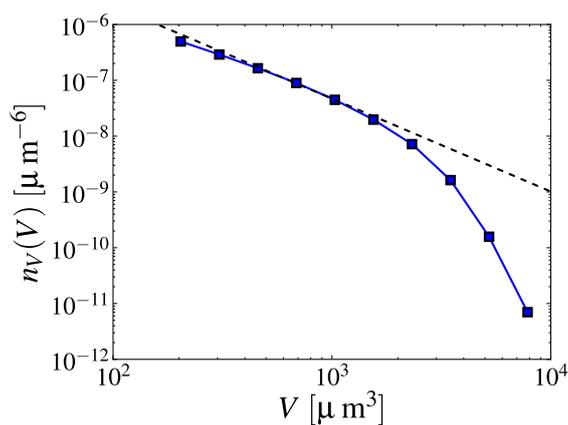
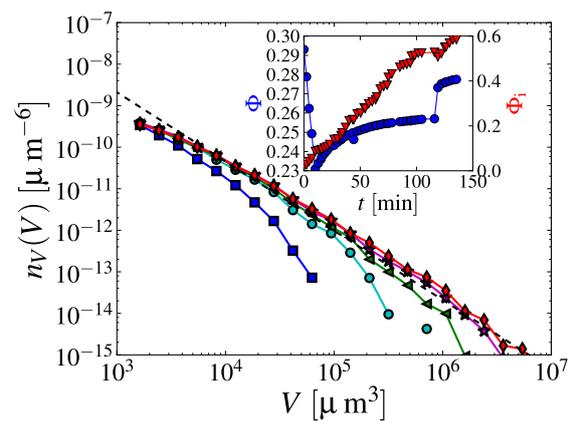
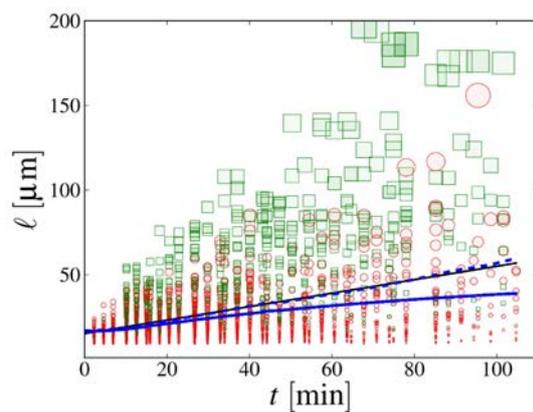
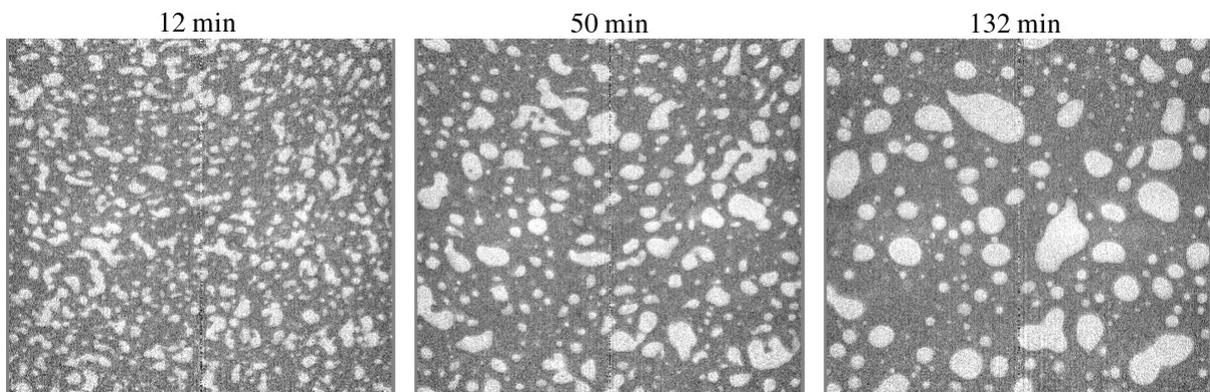


FIGURE A.2 – Distribution des volumes de domaines isolés. La ligne pointillée est une loi puissance d'exposant 5/3.

A.2 vsi01

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Avril 2013 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 1500 de 10 ms (60 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | — | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | — | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |

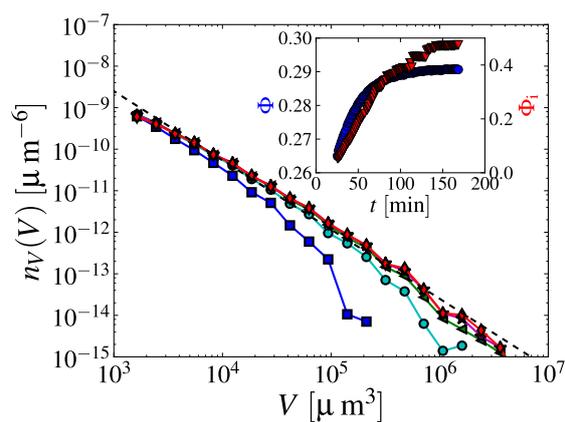
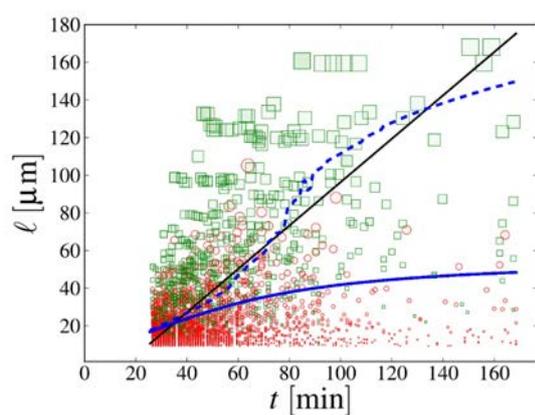
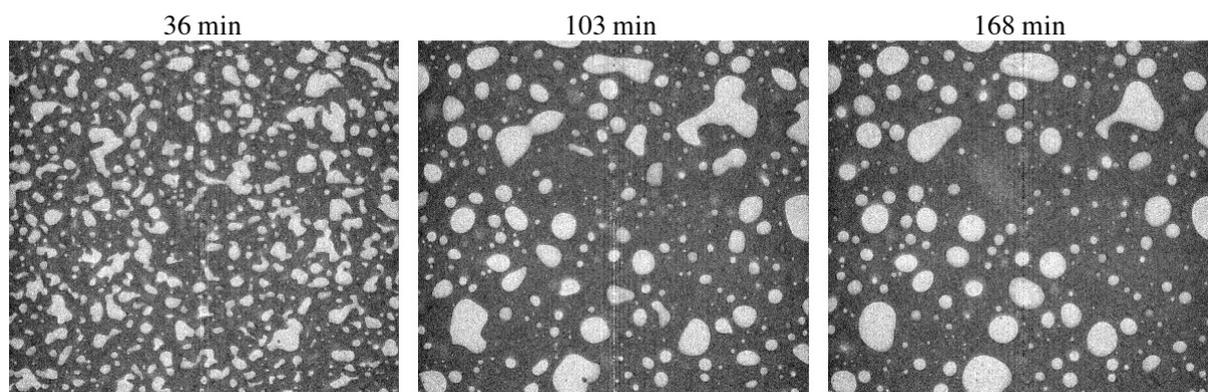
Remarques : Changement de température pour les dernières images : $T = 1180^{\circ}\text{C}$.



A.3 vsi02

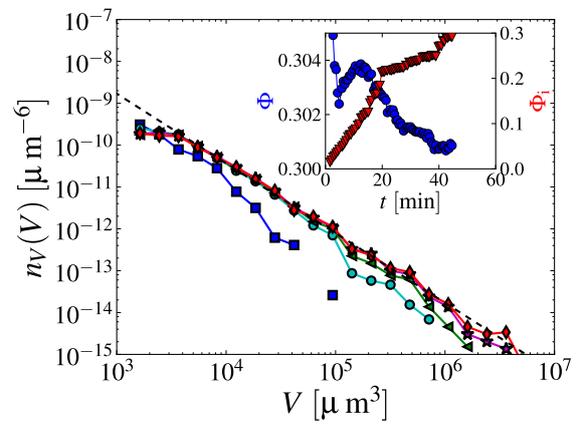
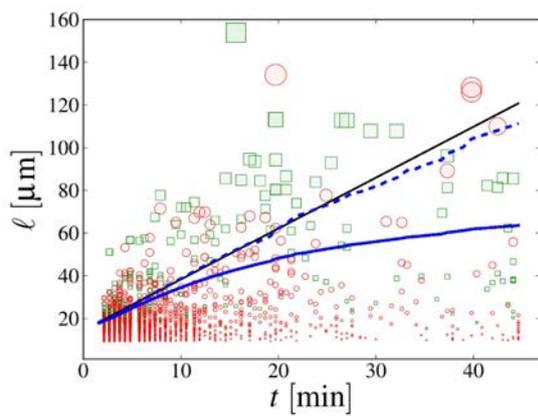
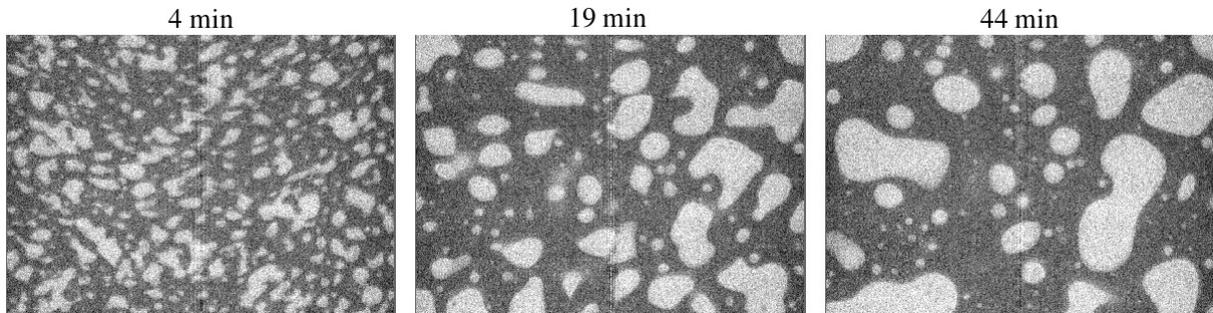
| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Juillet 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 1200 de 12 ms (60 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1180 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Interruption au tout début de l'expérience, qui provoque une fissure dans l'échantillon. Cette fissure se referme à la remise en température, mais perturbe singulièrement la formation des domaines (voir la figure 3.11, page 66).



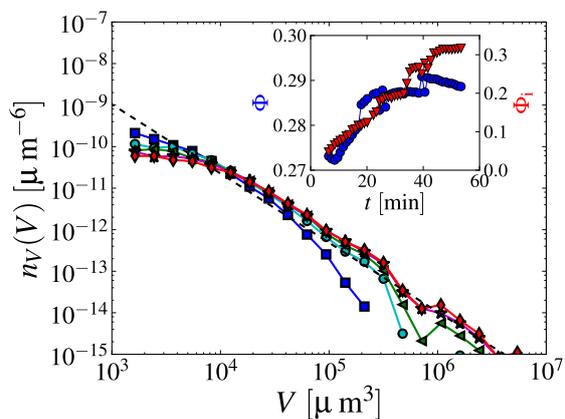
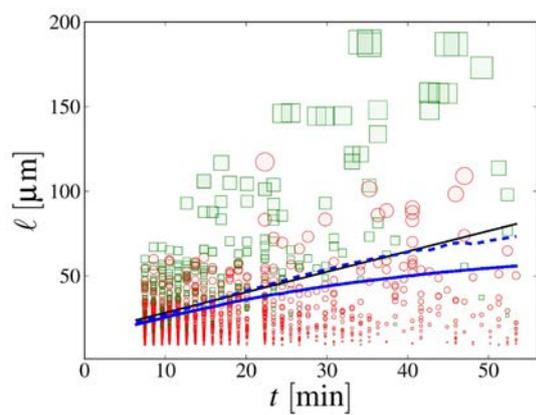
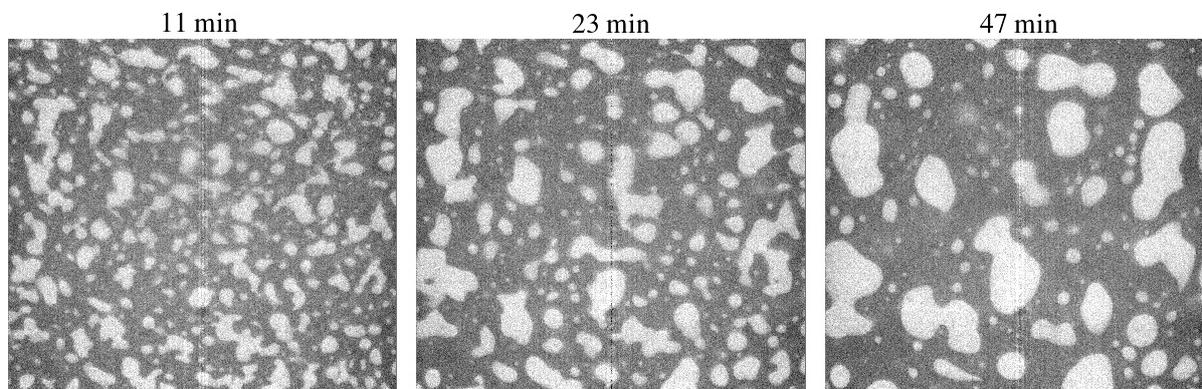
A.4 vsi05

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|-------------------------------|
| Date | Juillet 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 900 de 9 ms (32 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | $800 \times 1104 \times 1104$ |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1280 $^{\circ}\text{C}$ |



A.5 vsi06

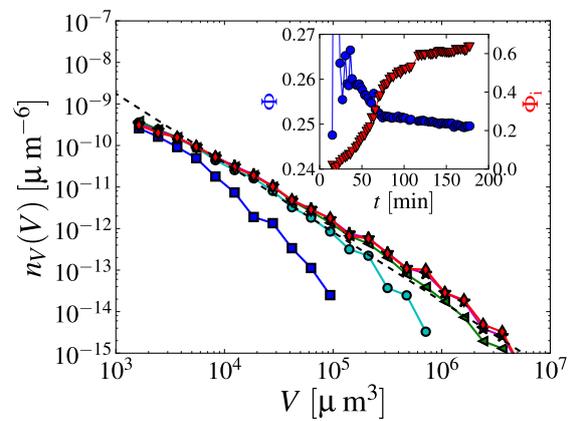
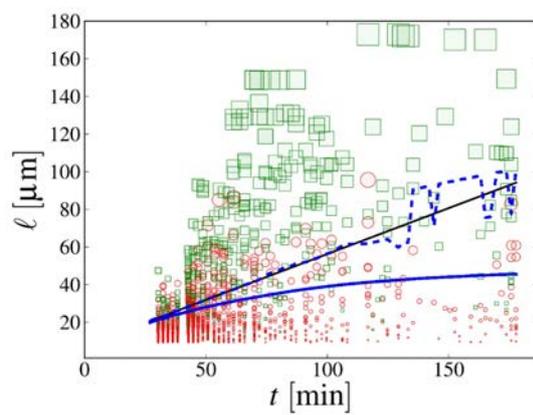
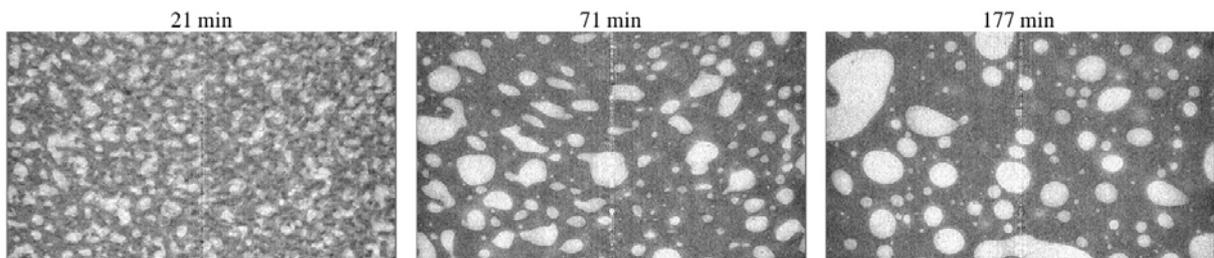
| | | | | | |
|--------|------------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------|
| Date | Juillet 2013 | Scintillateur | GGG $10\ \mu\text{m}$ | Projections | 1200 de 13 ms (64 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | $1104 \times 1200 \times 1200$ |
| Obj. | $\times 10$ ($1.1\ \mu\text{m}$) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | $1230\ ^\circ\text{C}$ |



A.6 vsi09

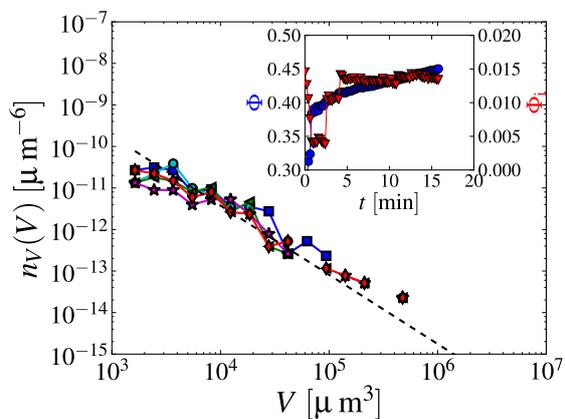
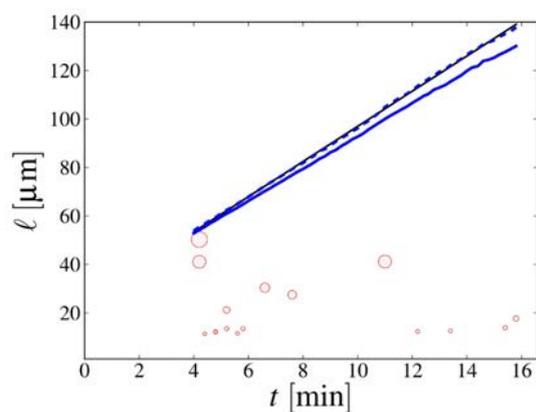
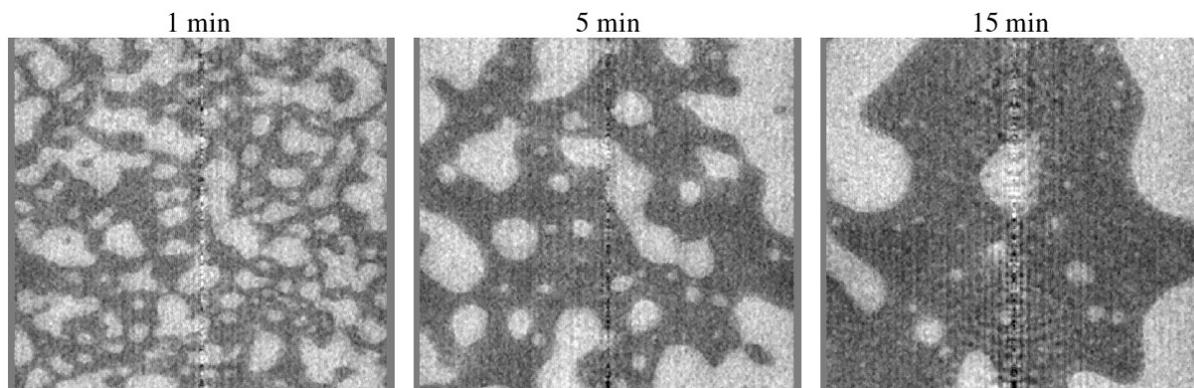
| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Novembre 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 1500 de 10 ms (120 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Nom initial “vsib”, surface près du haut de l’image, les images segmentées sont coupées (taille finale 704 \times 1200 \times 1200).



A.7 vsi10

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|-------------------------------|
| Date | Novembre 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 750 de 8 ms (12 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 576 \times 624 \times 624 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1330 $^{\circ}\text{C}$ |

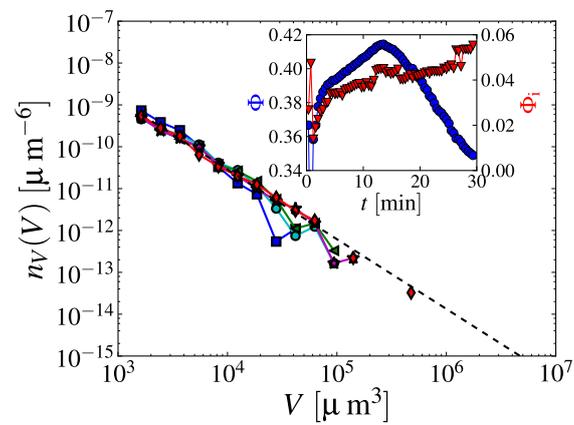
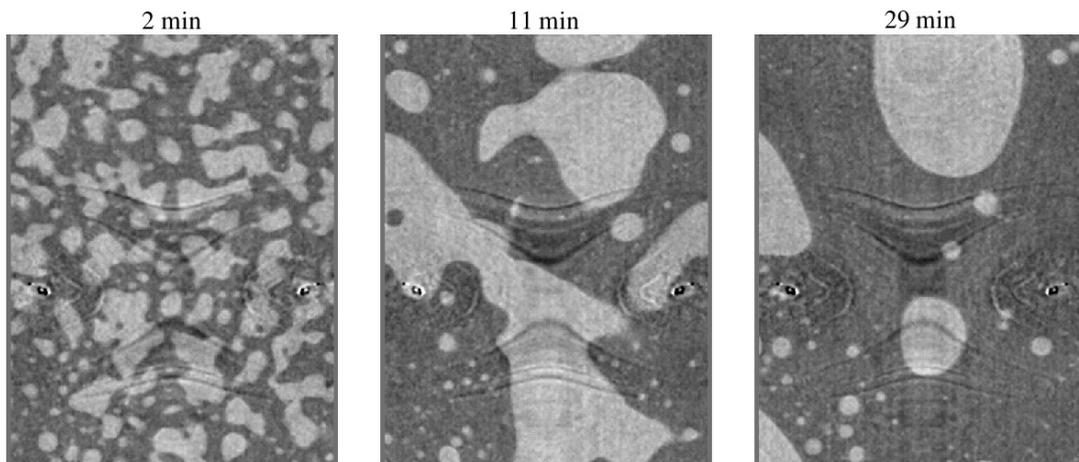


A.8 vsi20

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------|
| Date | Février 2014 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 700 de 9 ms (26 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 624 \times 624 \times 624 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1340 $^{\circ}\text{C}$ |

Rmarques :

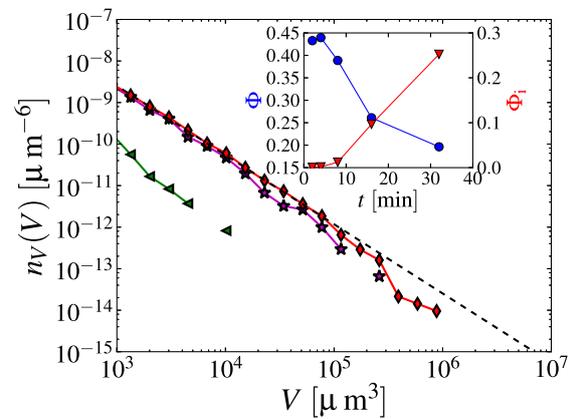
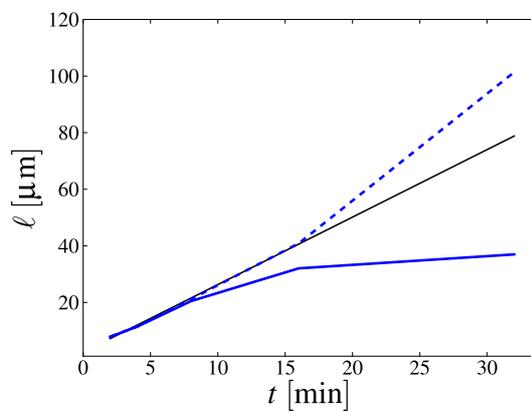
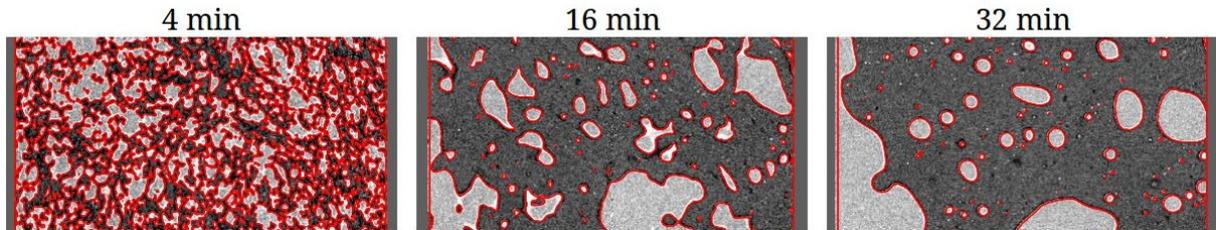
Taille effective plus petite pour cause d'oubli de centrage avant le début de l'expérience. Nombreux artefacts (notamment en raison de ce problème de centrage).



A.9 verre7

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------|------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Date | Décembre 2010 | Scint. | GGG 6.2 μm | Proj. | 900 de 0.2 s |
| Caméra | Frelon | Filtres | Multicouche+0.25 mm Al | Image | 512 \times 1024 \times 1024 |
| Obj. | $\times 10$ (0.7 μm) | Ond. | U32 Gap 13.5 | T_{four} | 1180 $^{\circ}\text{C}$ |

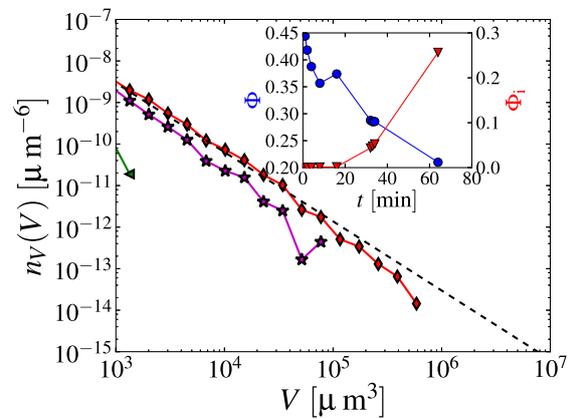
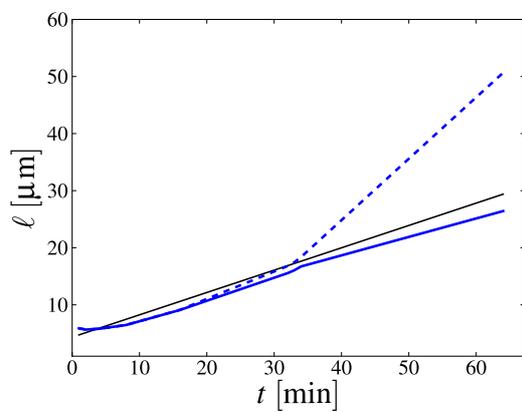
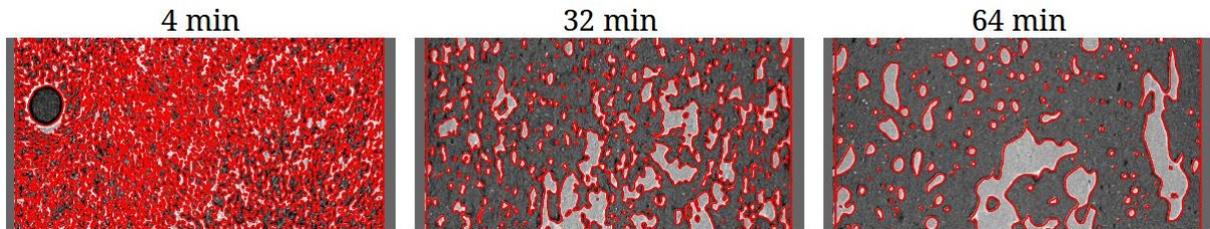
Remarques : Protocole interrompu. Plusieurs images de l'échantillon, par tranches.



A.10 verre8

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------|------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Date | Décembre 2010 | Scint. | GGG 6.2 μm | Proj. | 900 de 0.2 s |
| Caméra | Frelon | Filtres | Multicouche+0.25 mm Al | Image | 512 \times 1024 \times 1024 |
| Obj. | $\times 10$ (0.7 μm) | Ond. | U32 Gap 13.5 | T_{four} | 1080 $^{\circ}\text{C}$ |

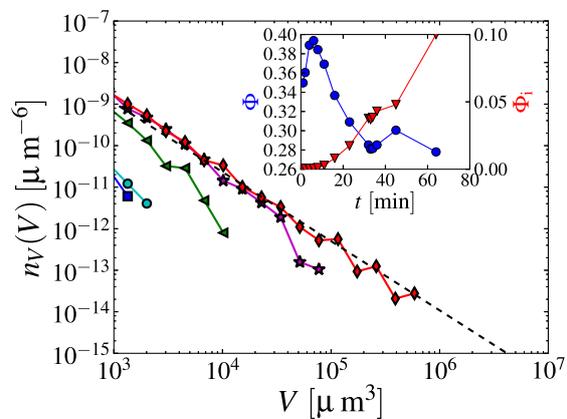
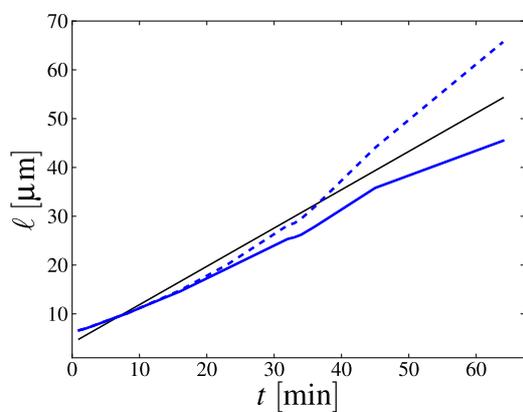
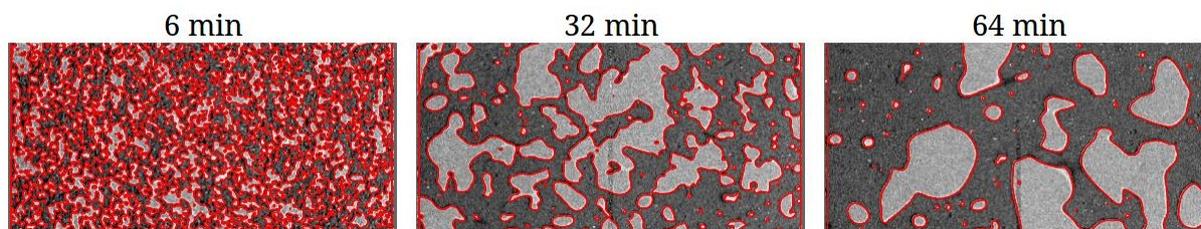
Remarques : Protocole interrompu. Plusieurs images de l'échantillon, par tranches.



A.11 verre9

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------|------------------------|-------------------|---------------------------------|
| Date | Décembre 2010 | Scint. | GGG 6.2 μm | Proj. | 900 de 0.2 s |
| Caméra | Frelon | Filtres | Multicouche+0.25 mm Al | Image | 512 \times 1024 \times 1024 |
| Obj. | $\times 10$ (0.7 μm) | Ond. | U32 Gap 13.5 | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |

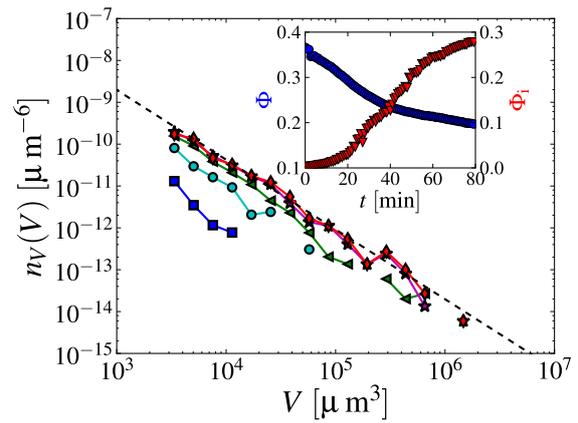
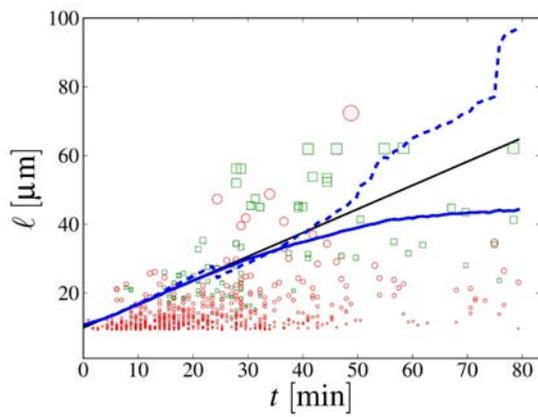
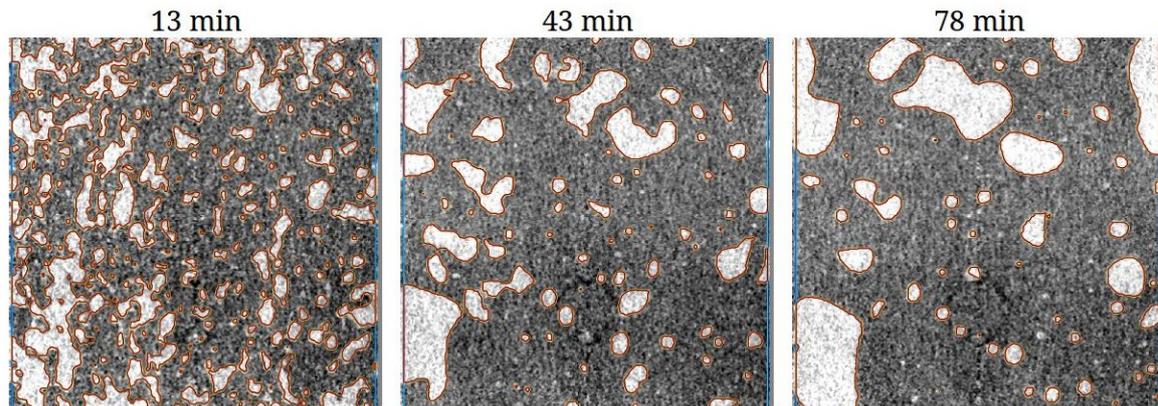
Remarques : Protocole interrompu. Plusieurs images de l'échantillon, par tranches.



A.12 v05

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Date | Février 2011 | Scintillateur | GGG 10 μm | Proj. | 400 de 30 ms (40 s) |
| Caméra | Frelon | Filtres | Multicouche+0.25 mm Al | Image | $512 \times 512 \times 512$ |
| Obj. | $\times 10$ (1.4 μm) | Ondulateur | U32 Gap 13.5 | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |

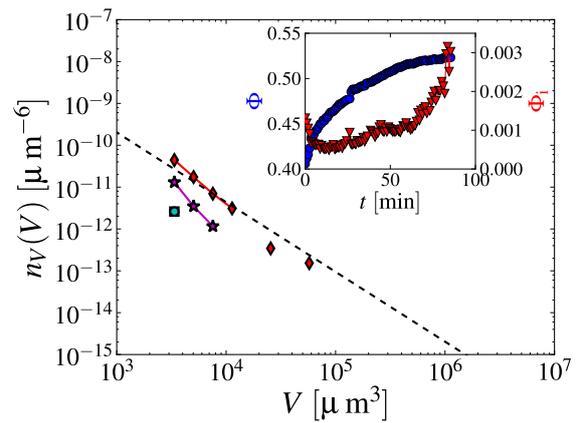
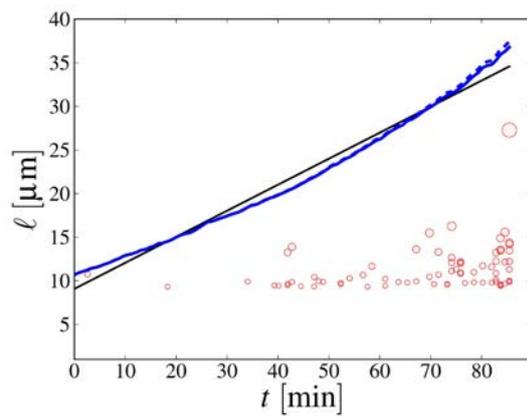
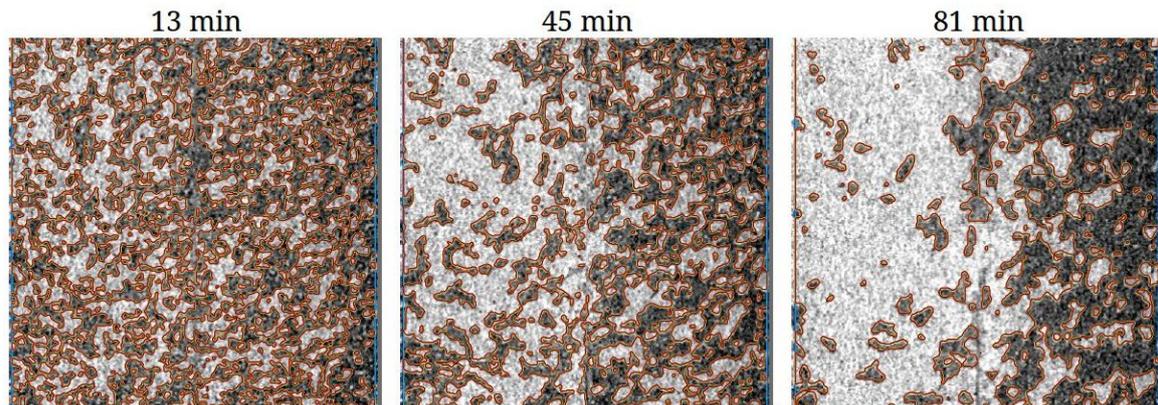
Remarques : Taille de voxel de 1.4 μm avec du “binning”. Changement important de fraction volumique



A.13 v12

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Date | Février 2011 | Scintillateur | GGG 10 μm | Proj. | 400 de 30 ms (40 s) |
| Caméra | Frelon | Filtres | Multicouche+0.25 mm Al | Image | $512 \times 512 \times 512$ |
| Obj. | $\times 10$ (1.4 μm) | Ondulateur | U32 Gap 13.5 | T_{four} | 1080 $^{\circ}\text{C}$ |

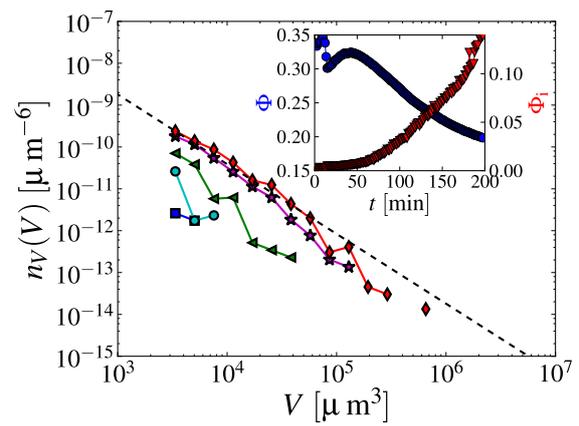
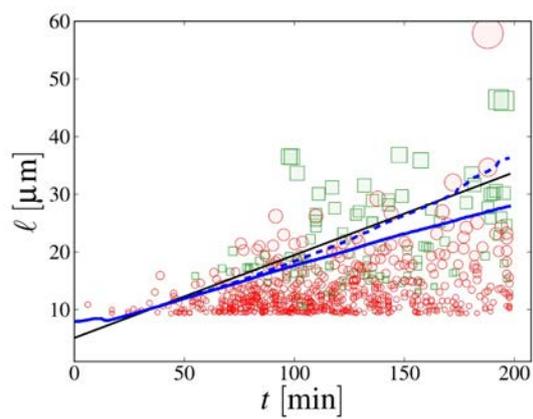
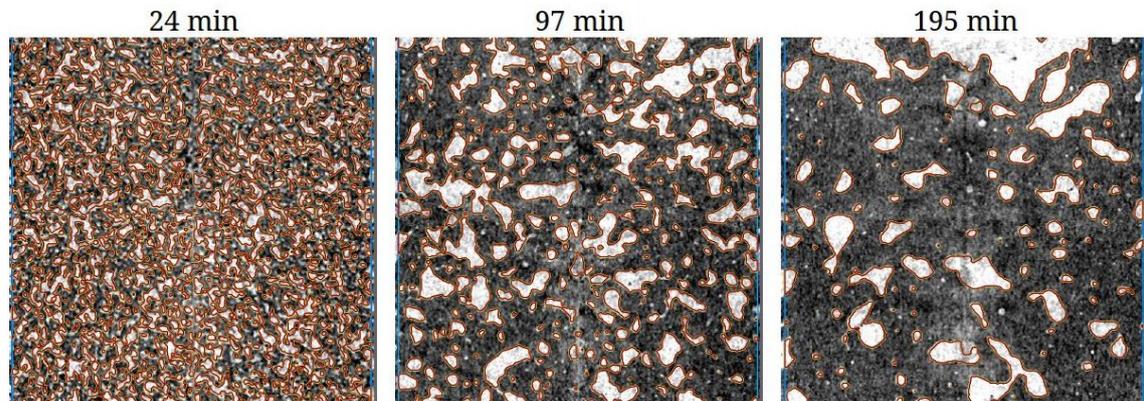
Remarques : Taille de voxel de 1.4 μm avec du “binning”. Inhomogénéités à l’échelle de l’échantillon.



A.14 v17

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Date | Février 2011 | Scintillateur | GGG 10 μm | Proj. | 600 de 50 ms (70 s) |
| Caméra | Frelon | Filtres | Multicouche+0.25 mm Al | Image | $512 \times 512 \times 512$ |
| Obj. | $\times 10$ (1.4 μm) | Ondulateur | U32 Gap 13.5 | T_{four} | 1030 $^{\circ}\text{C}$ |

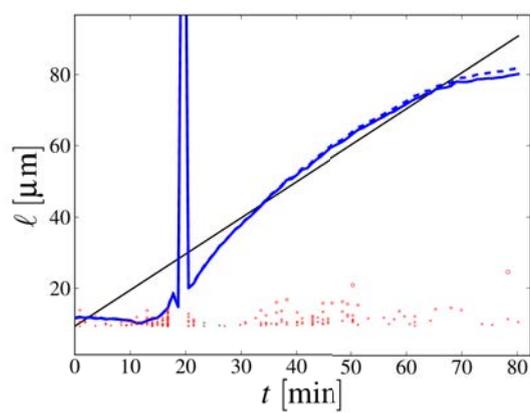
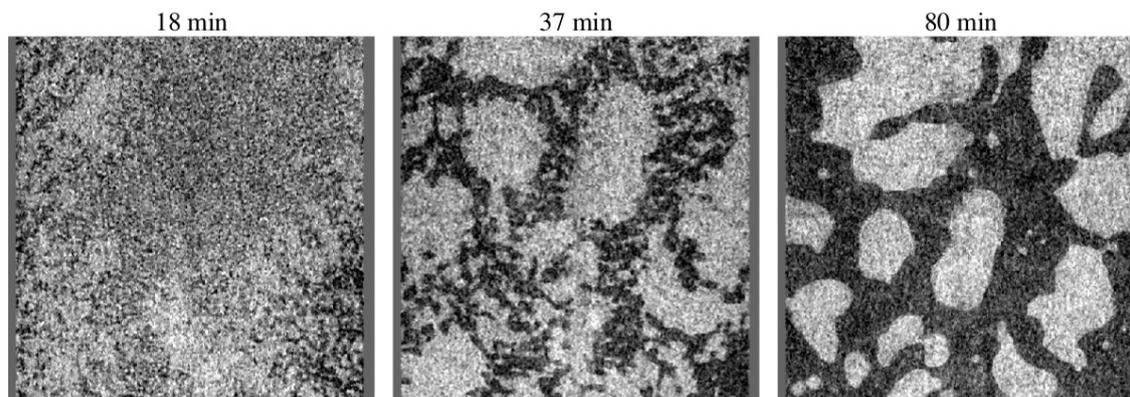
Remarques : Taille de voxel de 1.4 μm avec du “binning”.



A.15 v18

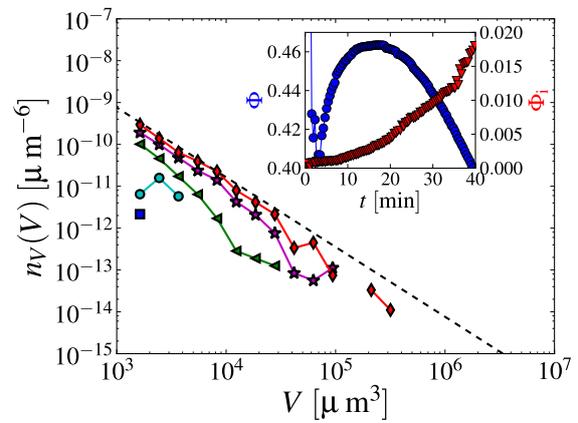
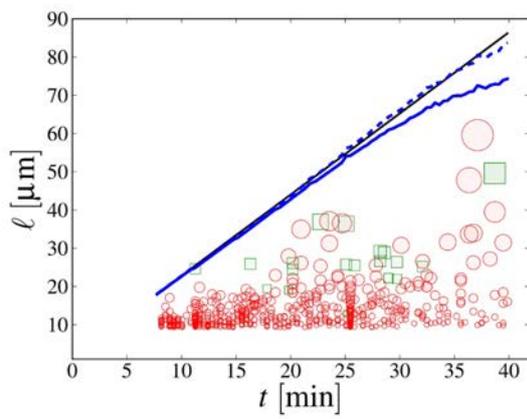
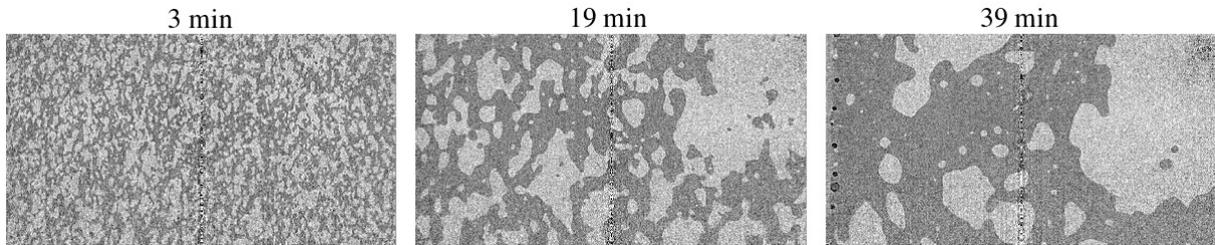
| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|------------------------|-------------------|-------------------------------|
| Date | Février 2011 | Scintillateur | GGG 10 μm | Proj. | 400 de 35 ms (50 s) |
| Caméra | Frelon | Filtres | Multicouche+0.25 mm Al | Image | 512 \times 512 \times 512 |
| Obj. | $\times 10$ (1.4 μm) | Ondulateur | U32 Gap 13.5 | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Taille de voxel de 1.4 μm avec du “binning”.



A.16 v21

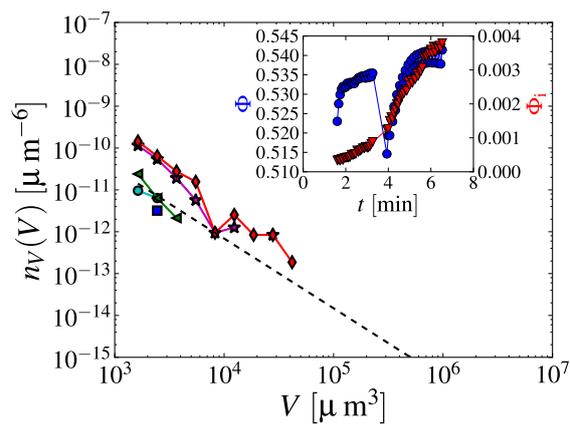
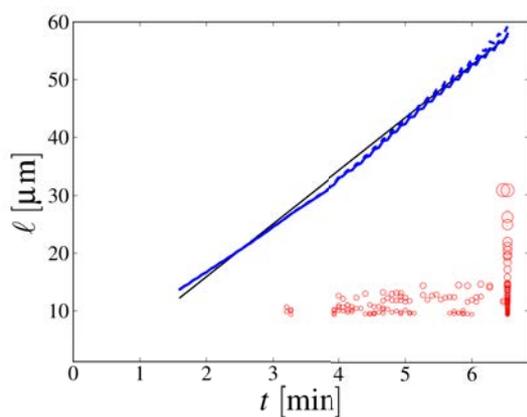
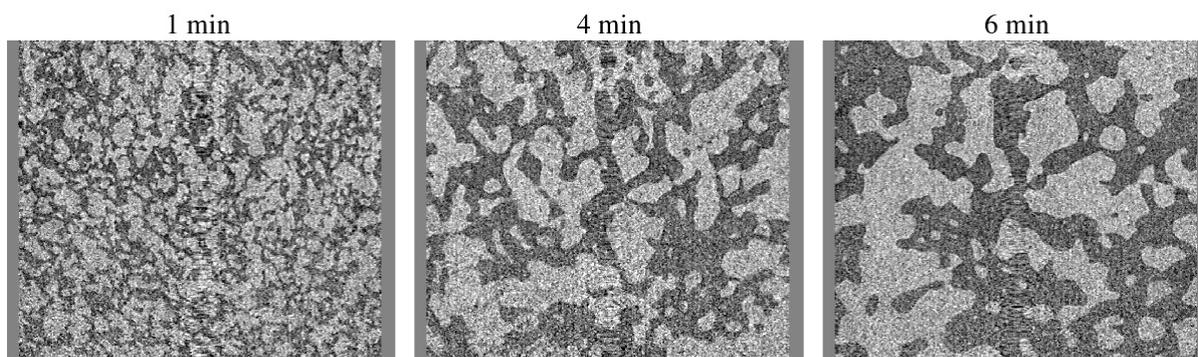
| | | | | | |
|--------|--------------|---------------|------------------|-------------------|--------------------|
| Date | Juin 2012 | Scintillateur | — | Projections | 800 de 5 ms (24 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | 1104 × 1200 × 1200 |
| Obj. | ×10 (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1180 °C |



A.17 v22

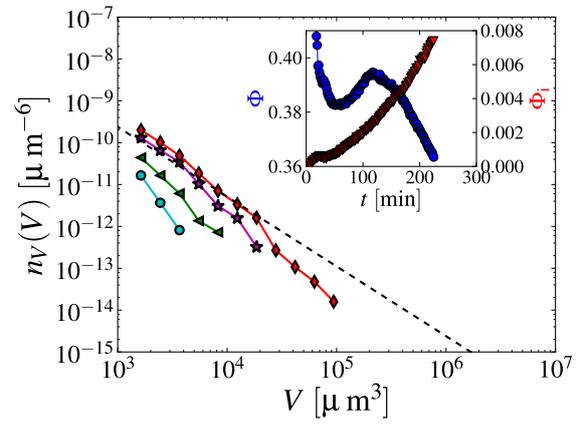
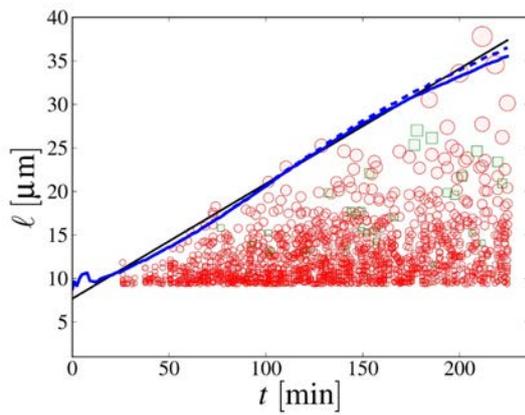
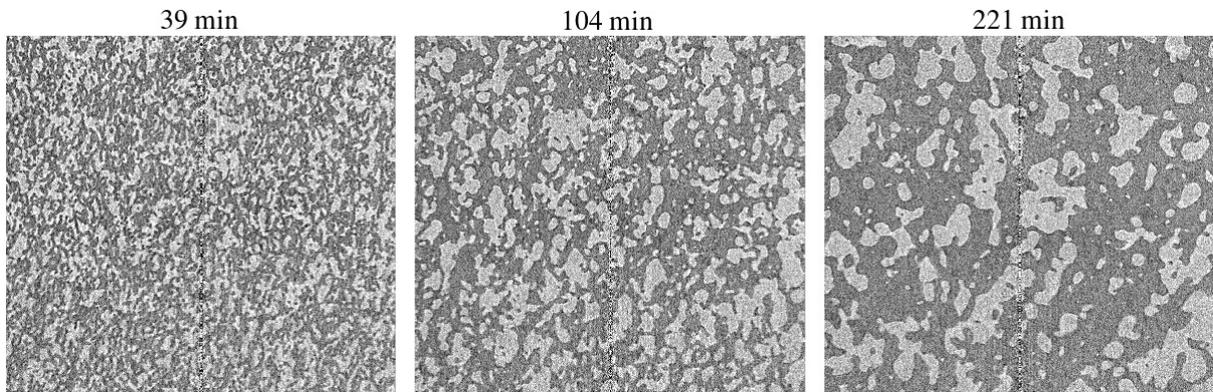
| | | | | | |
|--------|--------------|---------------|------------------|-------------------|-----------------|
| Date | Juin 2012 | Scintillateur | — | Projections | 600 de 6.6 ms |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | 600 × 720 × 720 |
| Obj. | ×10 (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1280 °C |

Remarques : Interruption pendant l'expérience : échantillon trempé à l'air, puis reprise du traitement thermique (pour cause de limitation mémoire). Acquisition en continu : radiographies prises sur 360° ; un scan sur deux inversé à la reconstruction.



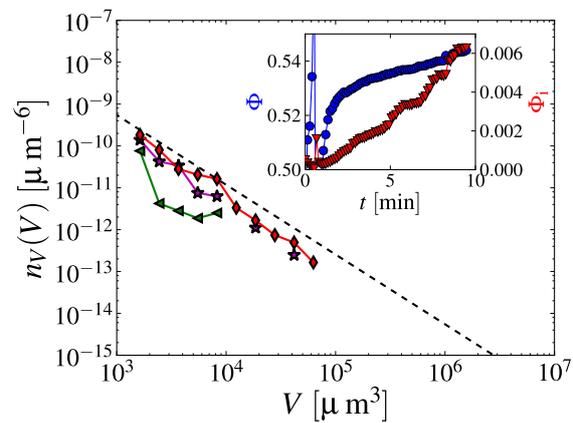
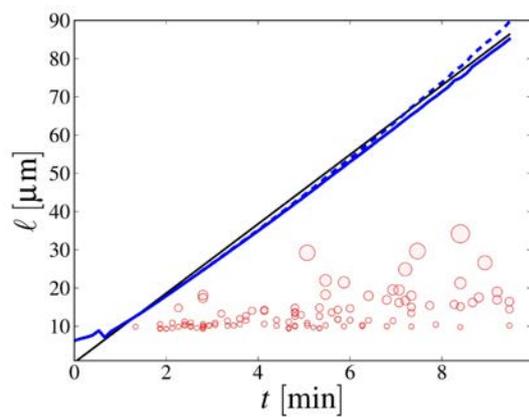
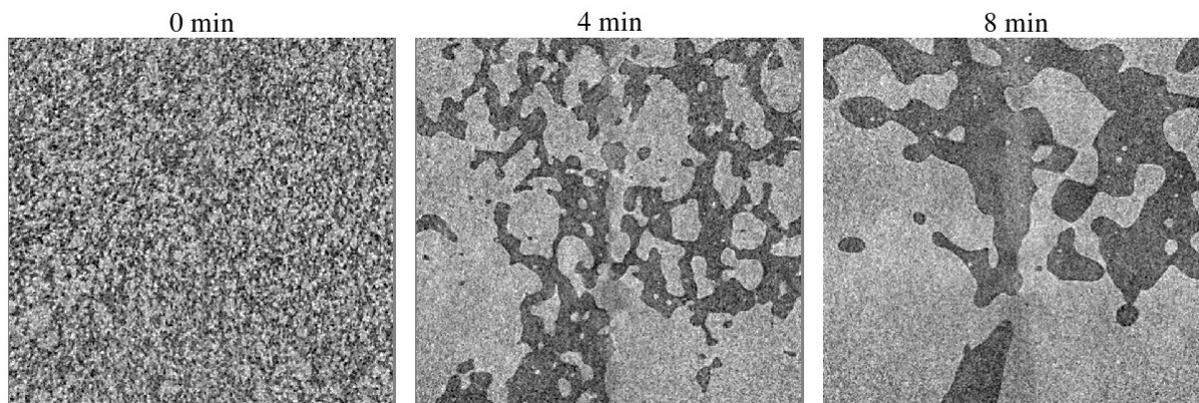
A.18 v23

| | | | | | |
|--------|---------------|---------------|------------------|-------------------|----------------------|
| Date | Juin 2012 | Scintillateur | — | Projections | 1000 de 20 ms (80 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | 1104 × 1200 × 1200 |
| Obj. | ×20 (0.55 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1030 °C |



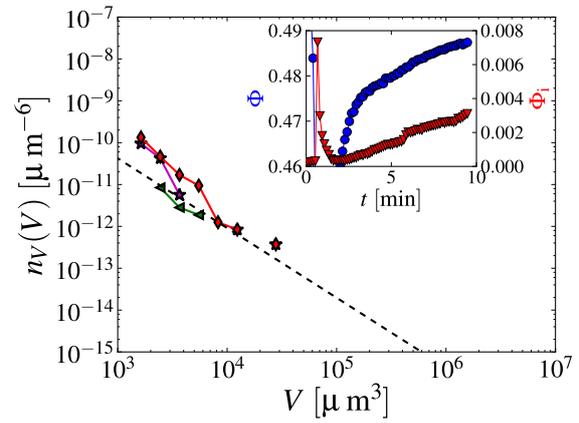
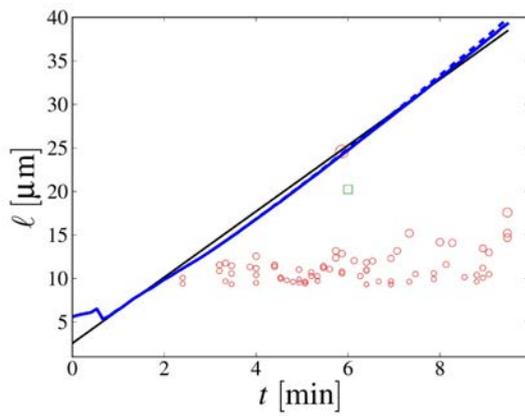
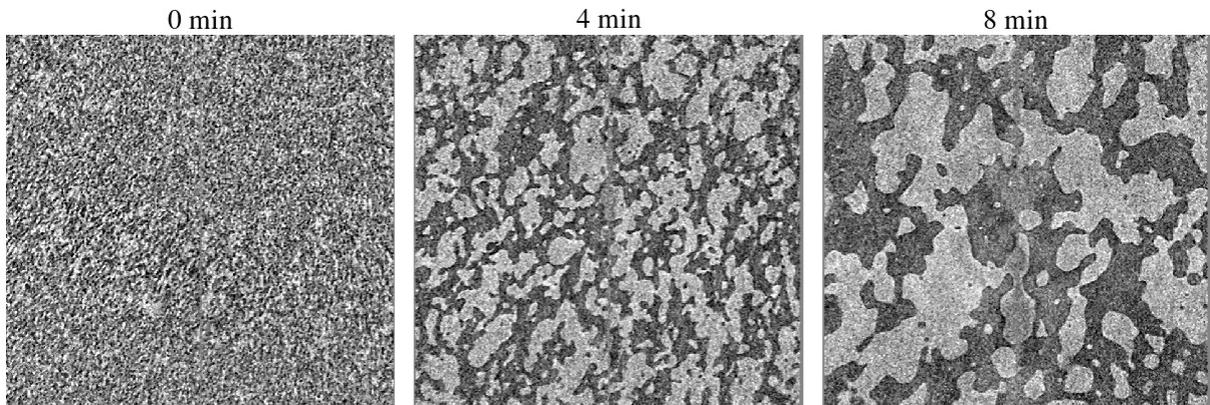
A.19 v30

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|
| Date | Novembre 2012 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 580 de 6.9 ms (8 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | $600 \times 624 \times 624$ |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1280 $^{\circ}\text{C}$ |



A.20 v31

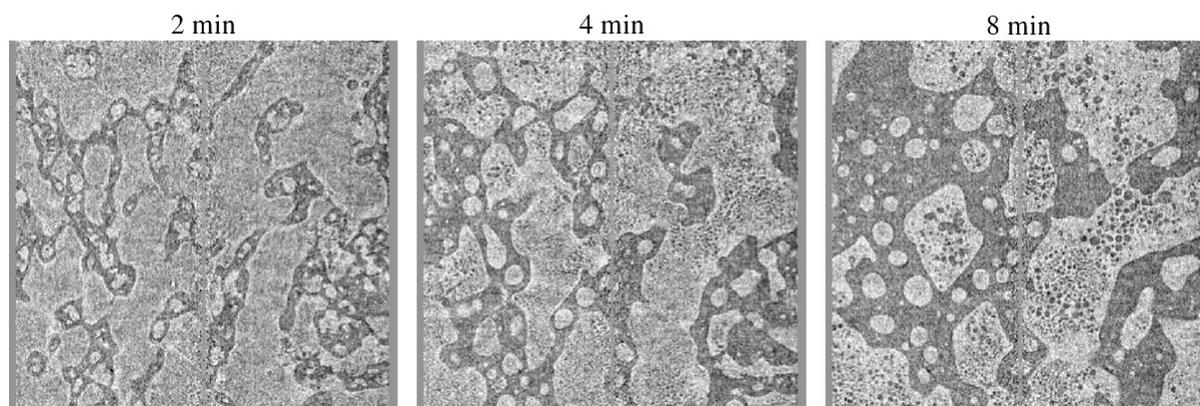
| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|
| Date | Novembre 2012 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 580 de 6.9 ms (8 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | $600 \times 624 \times 624$ |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1230 $^{\circ}\text{C}$ |



A.21 v32

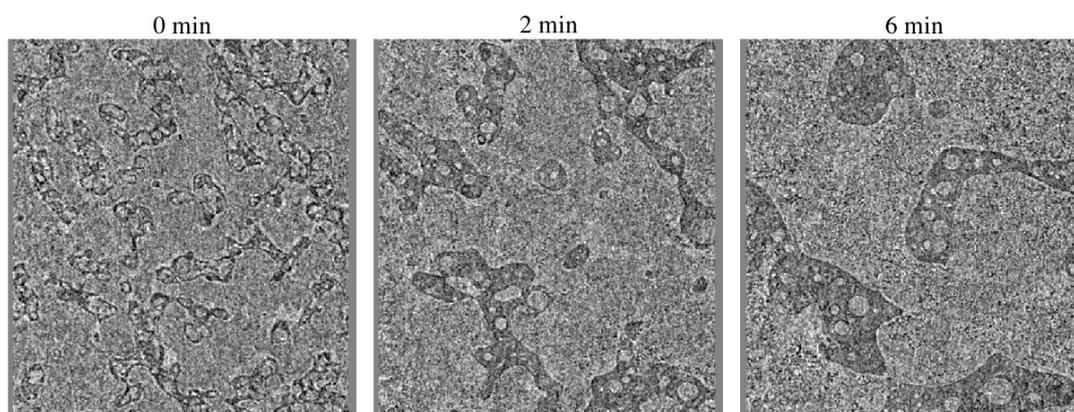
| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------|
| Date | Novembre 2012 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 580 de 6.9 ms (8 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | 600 \times 624 \times 624 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1280 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Remélange à 1500 $^{\circ}\text{C}$ pendant une minute, puis traitement à 1280 $^{\circ}\text{C}$. Séparation de phase secondaire.

**A.22 v36**

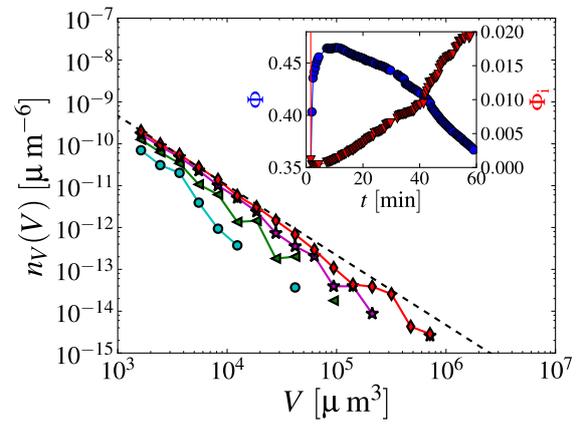
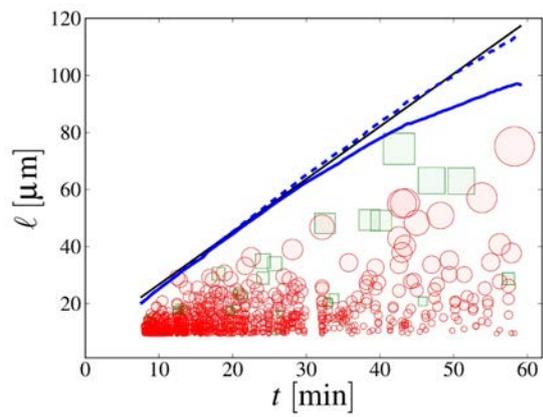
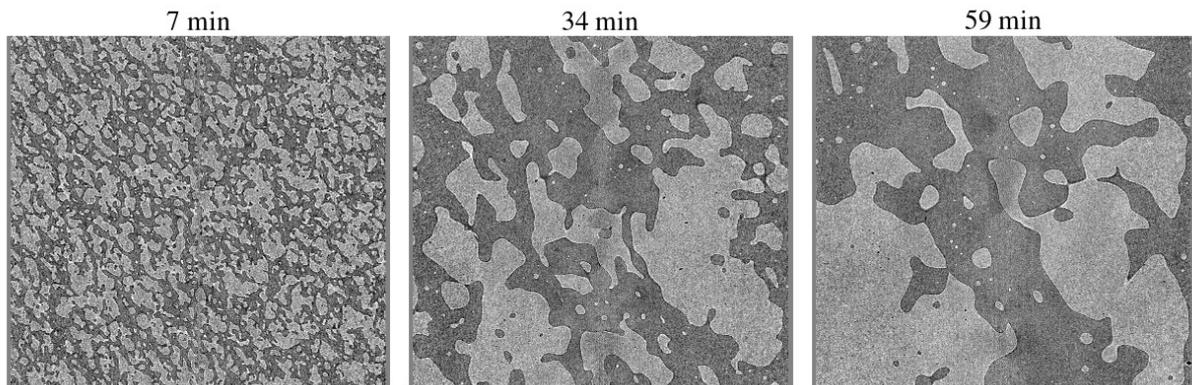
| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------|
| Date | Novembre 2012 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 500 de 5.2 ms (5.2 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | 576 \times 528 \times 528 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1330 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Remélange à 1450 $^{\circ}\text{C}$ pendant une minute, puis traitement à 1330 $^{\circ}\text{C}$.



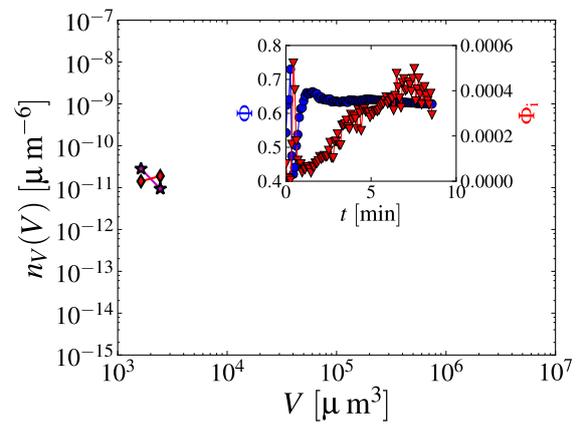
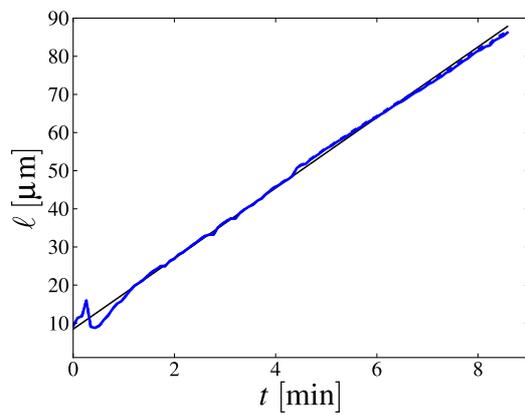
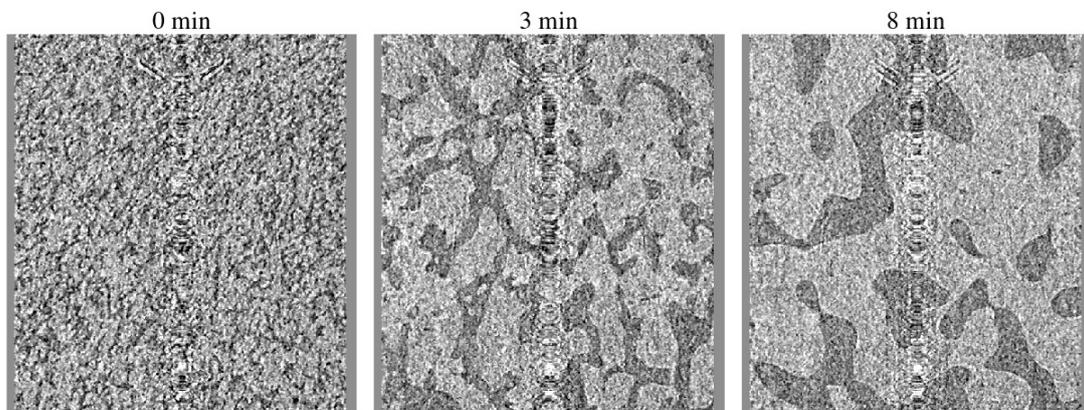
A.23 v34

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Novembre 2012 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 1000 de 6 ms (36 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1180 $^{\circ}\text{C}$ |



A.24 v35

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|-----------------------------|
| Date | Novembre 2012 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 500 de 5.2 ms (5.2 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 0.1 Cu + 2 mm Al | Image | $576 \times 528 \times 528$ |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | Gap 11.5 | T_{four} | 1330 $^{\circ}\text{C}$ |

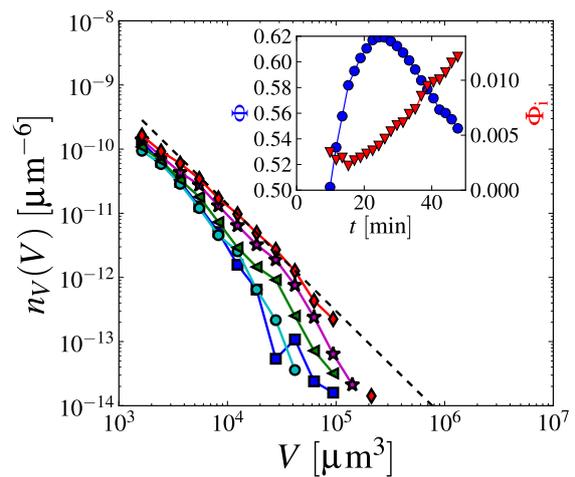
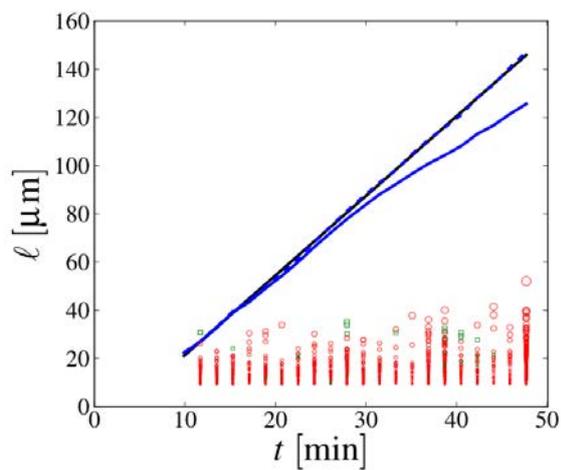
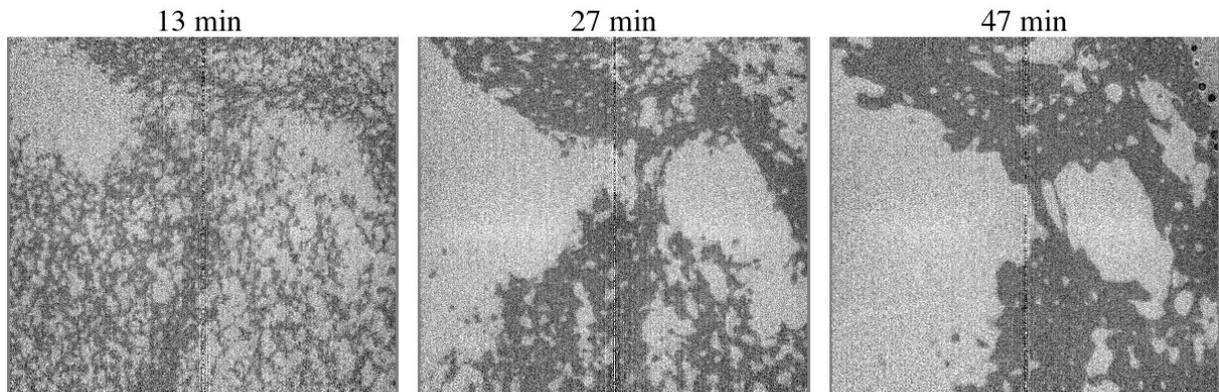


A.25 vba01

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Avril 2013 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 1200 de 6 ms (54 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | — | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | — | T_{four} | 1180 $^{\circ}\text{C}$ |

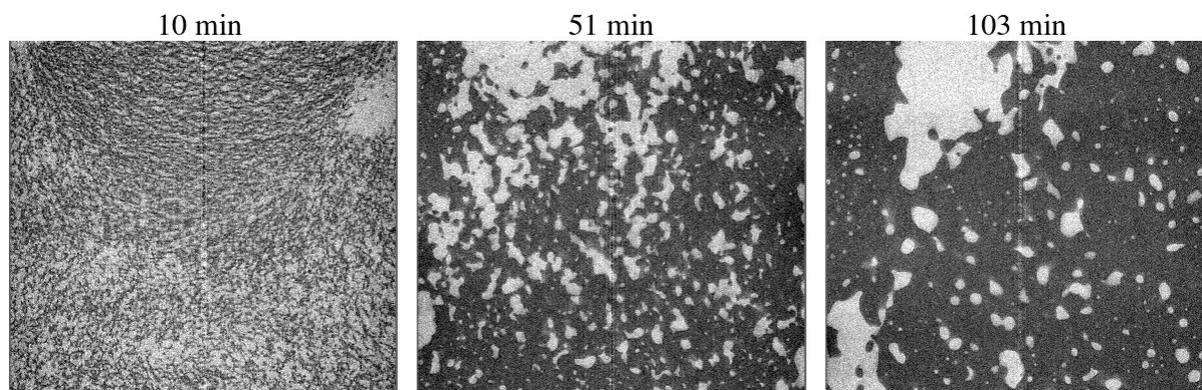
Remarques :

Déstabilisation en structures “chevelues” à l’échelle de l’échantillon.



A.26 vba02

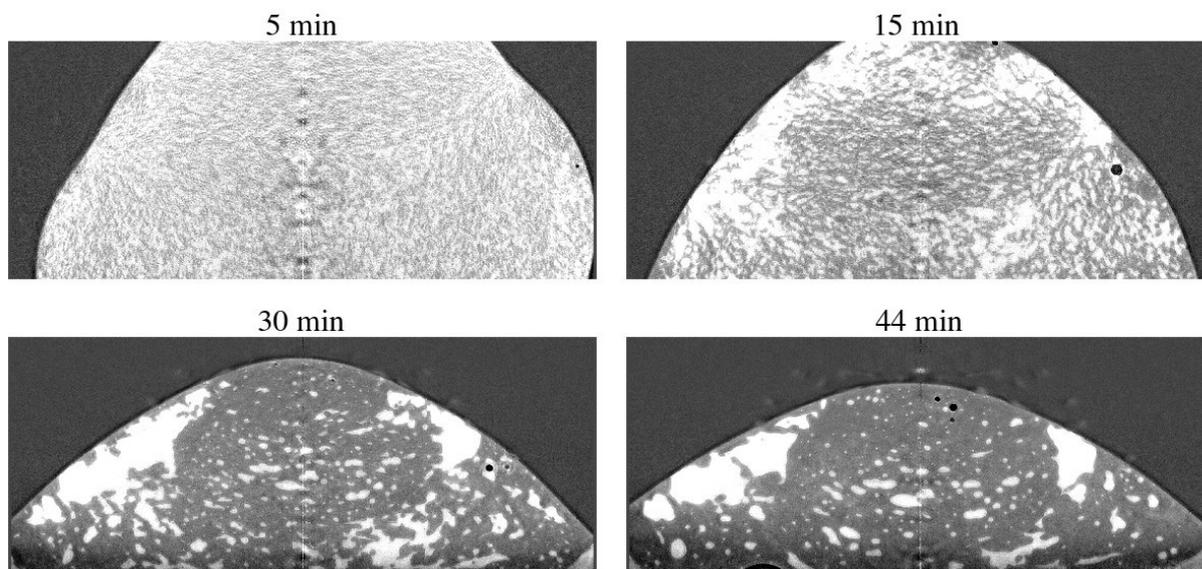
| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Juillet 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 1200 de 12 ms (60 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1180 $^{\circ}\text{C}$ |



A.27 vba03

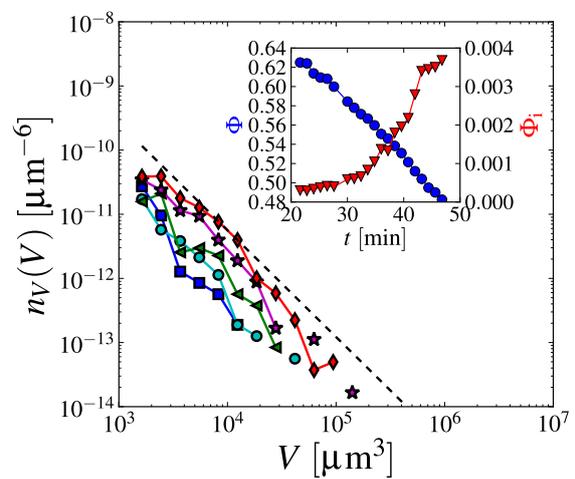
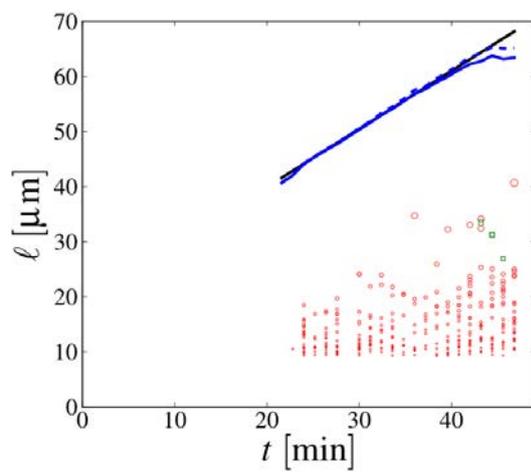
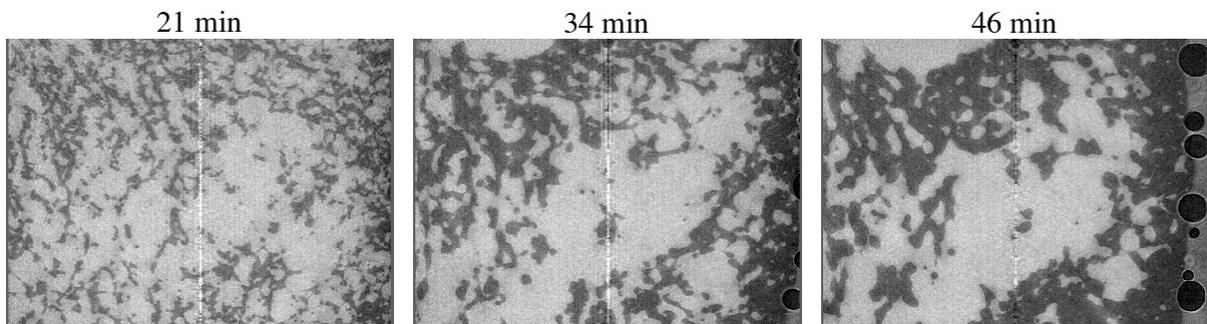
| | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|-------------------------|
| Date | Juillet 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 1500 de 9 ms (60 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | non (setup 19keV) | Image | |
| 800 \times 1968 \times 1968 Obj. | $\times 20$ (0.55 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 13.5 | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Carotte de 0.75 μm , sans creuset. Comme *vba02*, instabilité à l'échelle de l'échantillon, et perte (écoulement ?) de la phase baryum.



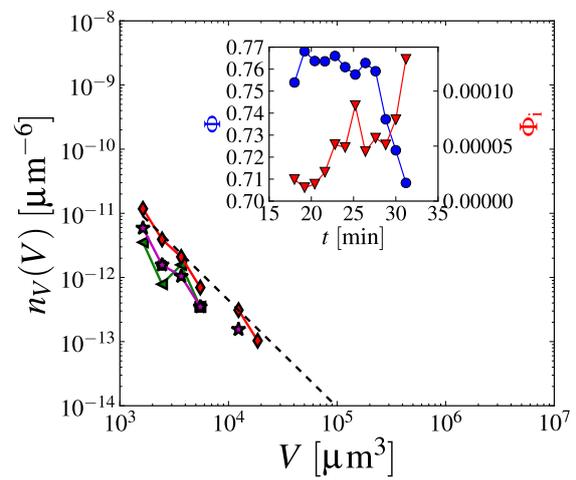
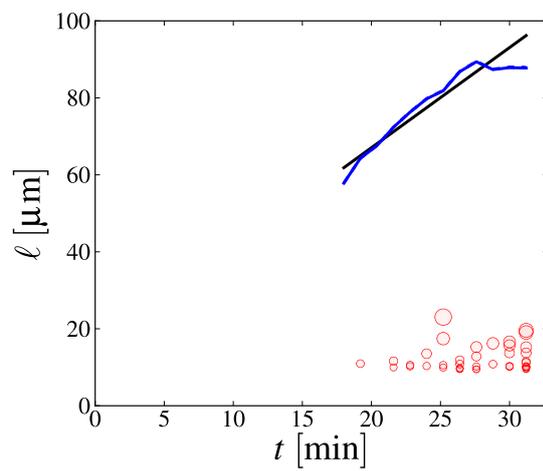
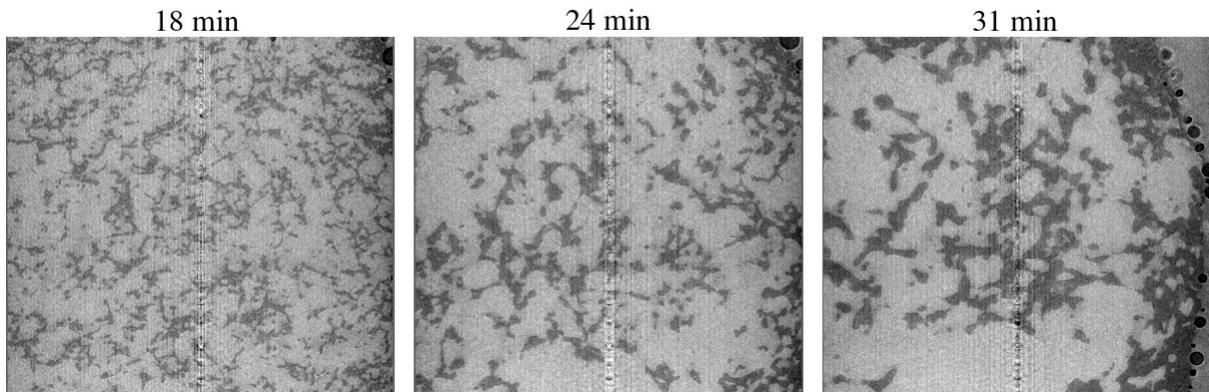
A.28 vbapp02

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Novembre 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 1500 de 12 ms (72 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |



A.29 vbap03

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Date | Novembre 2013 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 1500 de 12 ms (72 s) |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 1104 \times 1200 \times 1200 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{four} | 1130 $^{\circ}\text{C}$ |



A.30 vbap_s1 et vbapp_s1

| | | | | | |
|--------|-----------------------------------|---------------|-----------------------|------------------|---------------------------------|
| Date | Février 2014 | Scintillateur | LuAg 25 μm | Projections | 2500 de 10 ms |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 500 \times 2016 \times 2016 |
| Obj. | $\times 20$ (0.55 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{SGR} | 1050 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Images *post mortem*. Les traitements thermiques ont été effectués à Saint-Gobain Recherche.

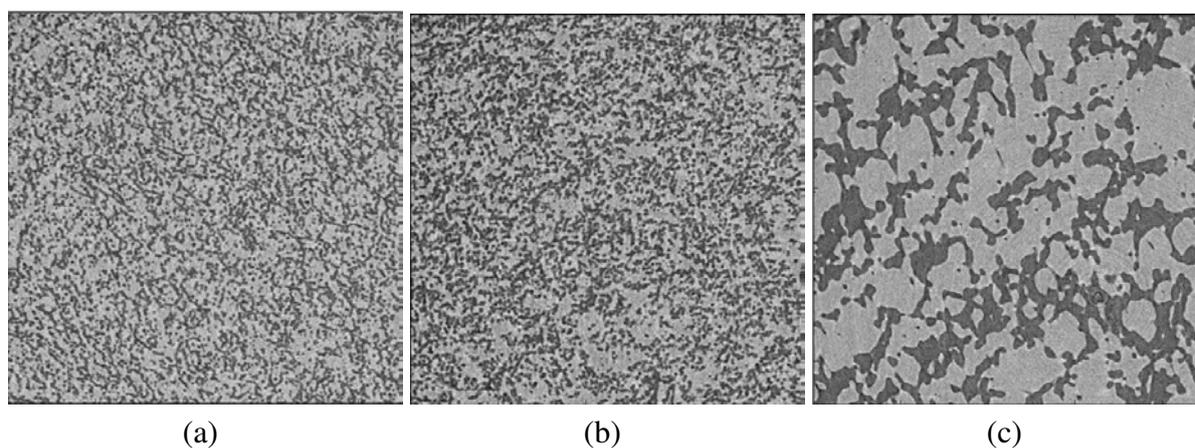


FIGURE A.3 – **vbap_s1**. Coupes partielles (largeur 500 μm) d'images reconstruites. (a) Après 20 minutes à 1050 $^{\circ}\text{C}$, (b) après 60 minutes à 1050 $^{\circ}\text{C}$, (c) après après 120 minutes à 1050 $^{\circ}\text{C}$. Fraction volumique $\Phi \approx 0.6$.

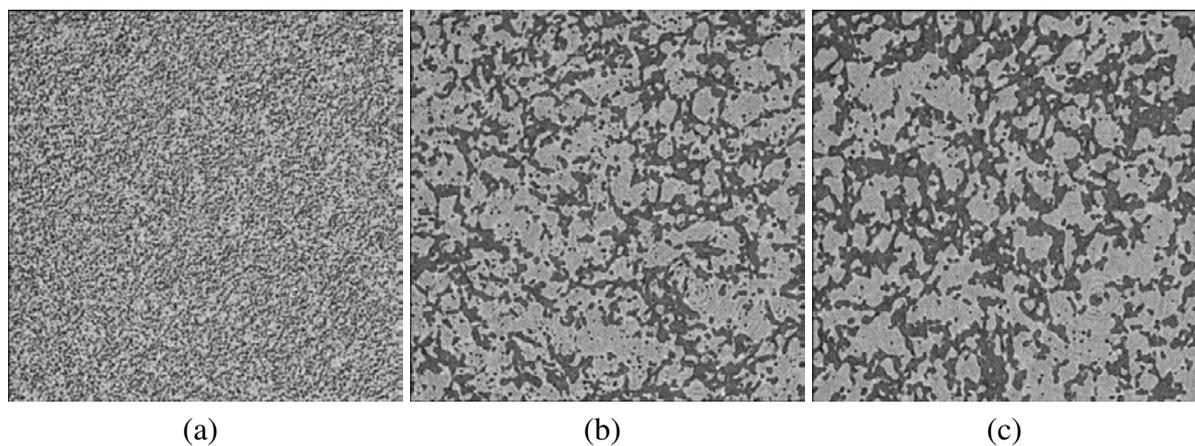


FIGURE A.4 – **vbapp_s1**. Coupes partielles (largeur 500 μm) d'images reconstruites. (a) Après 20 minutes à 1050 $^{\circ}\text{C}$ (fraction volumique $\Phi \approx 0.73$), (b) après 60 minutes à 1050 $^{\circ}\text{C}$ (fraction volumique $\Phi \approx 0.62$), (c) après après 120 minutes à 1050 $^{\circ}\text{C}$ (fraction volumique $\Phi \approx 0.58$)

A.31 vbap_s2 et vbapp_s2

| | | | | | |
|--------|----------------------------------|---------------|----------------------|------------------|----------------------------------|
| Date | Novembre 2014 | Scintillateur | GGG 10 μm | Projections | 1500 de 10 ms |
| Caméra | PCO | Filtres | 5.6 mm Al | Image | 2016 \times 2016 \times 2016 |
| Obj. | $\times 10$ (1.1 μm) | Ondulateur | U17.6 Gap 11.5 | T_{SGR} | 1150 $^{\circ}\text{C}$ |

Remarques : Images *post mortem*. Les traitements thermiques ont été effectués à Saint-Gobain Recherche.

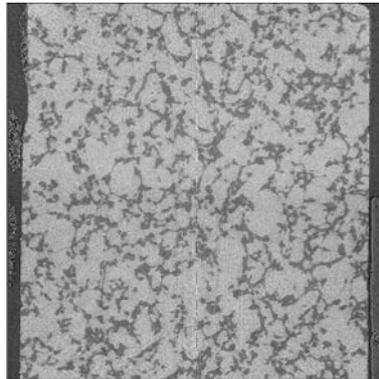


FIGURE A.5 – **vbap_s2**. Coupe verticale de l'image reconstruite. Après 20 minutes à 1150 $^{\circ}\text{C}$. Fraction volumique : $\Phi \approx 0.72$.

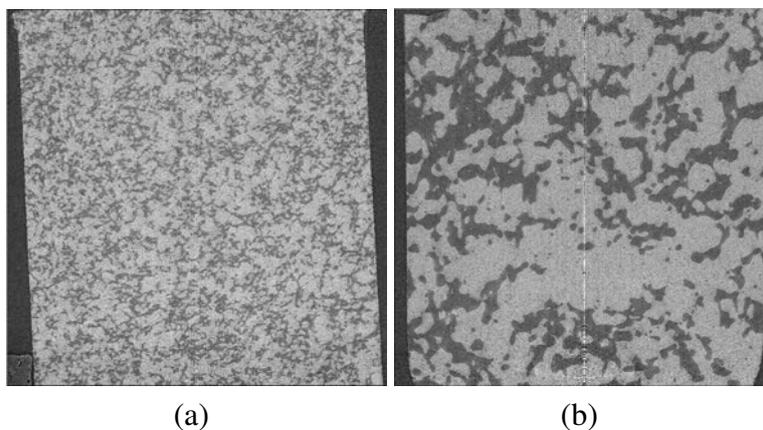


FIGURE A.6 – **vbapp_s2**. Coupes verticales d'images reconstruites. (a) Après 20 minutes à 1150 $^{\circ}\text{C}$, (b) après 60 minutes à 1150 $^{\circ}\text{C}$. Fraction volumique $\Phi \approx 0.65$.

Bibliographie

- [Aarts et al., 2005] Aarts, D. G. A. L., Dullens, R. P. A., and Lekkerkerker, H. N. W. (2005). Interfacial dynamics in demixing systems with ultralow interfacial tension. *New Journal of Physics*, 7(40).
- [Ahmad et al., 2010] Ahmad, S., Das, S., and Puri, S. (2010). Kinetics of phase separation in fluids : A molecular dynamics study. *Physical Review E*, 82(4) :040107.
- [Ahmad et al., 2012] Ahmad, S., Das, S., and Puri, S. (2012). Crossover in growth laws for phase-separating binary fluids : Molecular dynamics simulations. *Physical Review E*, 85(3) :1–9.
- [Aksimentiev et al., 2000a] Aksimentiev, A., Holyst, R., and Moorthi, K. (2000a). Kinetics of the droplet formation at the early and intermediate stages of the spinodal decomposition in homopolymer blends. *Macromolecular Theory and Simulations*, 9(8) :661–674.
- [Aksimentiev et al., 2000b] Aksimentiev, A., Moorthi, K., and Holyst, R. (2000b). Scaling properties of the morphological measures at the early and intermediate stages of the spinodal decomposition in homopolymer blends. *Journal of Chemical Physics*, 112(13) :6049–6062.
- [Als-Nielsen and McMorrow, 2011] Als-Nielsen, J. and McMorrow, D. (2011). *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley & Sons.
- [Angell, 1995] Angell, C. A. (1995). Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206) :1924–1935.
- [Bailey et al., 2007] Bailey, A. E., Poon, W. C. K., Christianson, R. J., Schofield, A. B., Gasser, U., Prasad, V., Manley, S., Segre, P. N., Cipelletti, L., Meyer, W. V., Doherty, M. P., Sankaran, S., Jankovsky, A. L., Shiley, W. L., Bowen, J. P., Eggers, J. C., Kurta, C., Lorik, T., Pusey, P. N., and Weitz, D. A. (2007). Spinodal Decomposition in a Model Colloid-Polymer Mixture in Microgravity. *Physical Review Letters*, 99(20) :1–4.
- [Balluffi et al., 2005] Balluffi, R., Allen, S., and Carter, W. (2005). *Kinetics of Materials*. John Wiley & Sons.
- [Baruchel et al., 2006] Baruchel, J., Buffiere, J.-Y., Cloetens, P., Di Michiel, M., Ferrie, E., Ludwig, W., Maire, E., and Salvo, L. (2006). Advances in synchrotron radiation microtomography. *Scripta Materialia*, 55(1) :41–46.
- [Bates and Wiltzius, 1989] Bates, F. S. and Wiltzius, P. (1989). Spinodal decomposition of a symmetric critical mixture of deuterated and protonated polymer. *The Journal of Chemical Physics*, 91(5) :3258.
- [Baumer and Demkowicz, 2013] Baumer, R. and Demkowicz, M. (2013). Glass Transition by Gelation in a Phase Separating Binary Alloy. *Physical Review Letters*, 110(14) :145502.
- [Berti et al., 2005] Berti, S., Boffetta, G., Cencini, M., and Vulpiani, A. (2005). Turbulence and Coarsening in Active and Passive Binary Mixtures. *Physical Review Letters*, 95(22) :224501.

- [Beysens et al., 1994] Beysens, D., Guenoun, P., Sibille, P., and Kumar, A. (1994). Dimple and nose coalescences in phase-separation processes. *Physical Review E*, 50(2) :1299–1302.
- [Binder and Stauffer, 1974] Binder, K. and Stauffer, D. (1974). Theory for the slowing down of the relaxation and spinodal decomposition of binary mixtures. *Physical Review Letters*, 33(17) :1006–1009.
- [Biroli et al., 2010] Biroli, G., Cugliandolo, L. F., and Sicilia, A. (2010). Kibble-Zurek mechanism and infinitely slow annealing through critical points. *Physical Review E*, 81(5) :050101.
- [Biscoe and Warren, 1938] Biscoe, J. and Warren, B. (1938). X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 21(8) :287–293.
- [Blanchard et al., 2014] Blanchard, T., Corberi, F., Cugliandolo, L. F., and Picco, M. (2014). How soon after a zero-temperature quench is the fate of the Ising model sealed? *EPL (Europhysics Letters)*, 106(6) :66001.
- [Bleuet et al., 2009] Bleuet, P., Cloetens, P., Gergaud, P., Mariolle, D., Chevalier, N., Tucoulou, R., Susini, J., and Chabli, A. (2009). A hard x-ray nanoprobe for scanning and projection nanotomography. *The Review of scientific instruments*, 80(5) :056101.
- [Block and Levin, 1957] Block, S. and Levin, E. (1957). Structural Interpretation of Immiscibility in Oxide Systems : II, Coordination Principles Applied to Immiscibility. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(4) :113–118.
- [Bockris et al., 1955] Bockris, J. O. M., Mackenzie, J. D., and Kitchener, J. A. (1955). Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Transactions of the Faraday Society*, 51 :1734–1748.
- [Bouttes et al., 2014] Bouttes, D., Gouillart, E., Boller, E., Dalmas, D., and Vandembroucq, D. (2014). Fragmentation and Limits to Dynamical Scaling in Viscous Coarsening : An Interrupted in situ X-Ray Tomographic Study. *Physical Review Letters*, 112(24) :245701.
- [Bray, 1994] Bray, A. J. (1994). Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in Physics*, 43(3) :357–459.
- [Bray, 2003] Bray, A. J. (2003). Coarsening dynamics of phase-separating systems. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 361(1805) :781–91 ; discussion 791–2.
- [Brenner, 1961] Brenner, H. (1961). The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical Engineering Science*, 16 :242–251.
- [Buffiere et al., 2010] Buffiere, J. Y., Maire, E., Adrien, J., Masse, J. P., and Boller, E. (2010). In Situ Experiments with X ray Tomography : an Attractive Tool for Experimental Mechanics. *Experimental Mechanics*, 50(3) :289–305.
- [Cahn, 1965] Cahn, J. W. (1965). Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. *The Journal of Chemical Physics*, 42(1) :93–99.
- [Cahn and Hilliard, 1958] Cahn, J. W. and Hilliard, J. E. (1958). Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *The Journal of Chemical Physics*, 28(2) :258.
- [Cates, 2012] Cates, M. E. (2012). Complex Fluids : The Physics of Emulsions. *arXiv preprint arXiv :1209.2290*.
- [Cates et al., 2003] Cates, M. E., Vollmer, J., Wagner, A., and Vollmer, D. (2003). Phase separation in binary fluid mixtures with continuously ramped temperature. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 361(1805) :793–804 ; discussion 804–7.

- [Cau and Lacelle, 1993] Cau, F. and Lacelle, S. (1993). Late-stage phase separation and sedimentation in a binary liquid mixture. *Physical Review E*, 47(2) :1429–1432.
- [Chambolle, 2004] Chambolle, A. (2004). An Algorithm for Total Variation Minimization and Applications. *Journal of Mathematical Imaging and Vision*, 20 :89–97.
- [Chan and Goldburg, 1987] Chan, C. K. and Goldburg, W. I. (1987). Late-stage phase separation and hydrodynamic flow in a binary liquid mixture. *Physical Review Letters*, 58(7) :674–677.
- [Charles and Wagstaff, 1968] Charles, R. J. and Wagstaff, F. E. (1968). Metastable Immiscibility in the B₂O₃–SiO₂ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(1) :16–20.
- [Cheon et al., 1999] Cheon, M., Heo, M., Chang, I., and Stauffer, D. (1999). Fragmentation of percolation clusters in general dimensions. *Physical Review E*, 59(5) :R4733–6.
- [Chou and Goldburg, 1979] Chou, Y. C. and Goldburg, W. I. (1979). Phase separation and coalescence in critically quenched isobutyric-acid—water and 2, 6-lutidine—water mixtures. *Physical Review A*, 20(5) :2105–2113.
- [Cloetens et al., 1996] Cloetens, P., Barrett, R., Baruchel, J., Guigay, J.-P., and Schlenker, M. (1996). Phase objects in synchrotron radiation hard x-ray imaging. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 133(29) :133–146.
- [Cloetens et al., 1999] Cloetens, P., Ludwig, W., Baruchel, J., Van Dyck, D., Van Landuyt, J., Guigay, J.-P., and Schlenker, M. (1999). Holotomography : Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays. *Applied Physics Letters*, 75(19) :2912.
- [Corberi et al., 1998] Corberi, F., Gonnella, G., and Lamura, A. (1998). Spinodal Decomposition of Binary Mixtures in Uniform Shear Flow. *Physical Review Letters*, 81(18) :3852–3855.
- [Creig, 1927] Creig, J. W. (1927). Immiscibility in silicate melts. *American Journal of Science*, 13(73).
- [Crichton and Tomozawa, 1997] Crichton, S. N. and Tomozawa, M. (1997). Prediction of phase separation in binary borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215(2-3) :244–251.
- [Dalmas et al., 2007] Dalmas, D., Lelarge, A., and Vandembroucq, D. (2007). Quantitative AFM analysis of phase separated borosilicate glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(52-54) :4672–4680.
- [Dargaud et al., 2012] Dargaud, O., Cormier, L., Menguy, N., and Patriarche, G. (2012). Multi-scale structuration of glasses : Observations of phase separation and nanoscale heterogeneities in glasses by Z-contrast scanning electron transmission microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(10) :1257–1262.
- [Debierre, 1997] Debierre, J.-M. (1997). Exact Scaling Law for the Fragmentation of Percolation Clusters : Numerical Evidence. *Physical Review Letters*, 78(16) :3145–3148.
- [Demyanchuk et al., 2004] Demyanchuk, I., Wiczorek, S. A., and Hołyst, R. (2004). Percolation-to-droplets transition during spinodal decomposition in polymer blends, morphology analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 121(2) :1141–7.
- [Demyanchuk et al., 2006] Demyanchuk, I., Wiczorek, S. A., and Hołyst, R. (2006). Phase separation in binary polymer/liquid crystal mixtures : network breaking and domain growth by coalescence-induced coalescence. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(20) :9869–75.
- [Derks et al., 2008] Derks, D., Aarts, D. G. A. L., Bonn, D., and Imhof, A. (2008). Phase separating colloid polymer mixtures in shear flow. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(40) :404208.

- [Desbrun et al., 2000] Desbrun, M., Meyer, M., and Barr, A. H. (2000). Discrete Differential-Geometry Operators in nD. *Preprint, the Caltech Multi-Res Modeling Group*, pages 1–26.
- [Deubener et al., 1997] Deubener, J., Osborne, Z., and Weinberg, M. (1997). Determination of the liquid-liquid surface energy in phase separating glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215(2-3) :252–261.
- [Doremus, 2002] Doremus, R. H. (2002). Viscosity of silica. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7619.
- [Eggers, 1997] Eggers, J. (1997). Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of modern physics*, 69(1833) :865–929.
- [Eggers and Villermaux, 2008] Eggers, J. and Villermaux, E. (2008). Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, 71(3) :036601.
- [Fiałkowski et al., 2001] Fiałkowski, M., Aksimentiev, A., and Hołyst, R. (2001). Scaling of the Euler Characteristic, Surface Area, and Curvatures in the Phase Separating or Ordering Systems. *Physical Review Letters*, 86(2) :240–243.
- [Furukawa, 1985] Furukawa, H. (1985). Effect of inertia on droplet growth in a fluid. *Physical Review A*, 31(2).
- [Galina and Lechowicz, 2000] Galina, H. and Lechowicz, J. (2000). Monte-Carlo modeling of degradation of polymer networks : 3. Lattice networks. *Polymer*, 41(2) :615–619.
- [Galina and Lechowicz, 1998a] Galina, H. and Lechowicz, J. B. (1998a). Monte-Carlo modeling of degradation of polymer networks. *Polymer Gels and Networks*, 6(2) :103–111.
- [Galina and Lechowicz, 1998b] Galina, H. and Lechowicz, J. B. (1998b). Monte Carlo modeling of degradation of polymer networks : 2. Highly branched molecules. *Polymer Gels and Networks*, 6(3-4) :247–255.
- [Gibbs, 1877] Gibbs, J. W. (1877). *On the equilibrium of heterogeneous substances*. Connecticut Academy of Arts and Sciences.
- [Gonnella and Lamura, 2007] Gonnella, G. and Lamura, A. (2007). Long-time behavior and different shear regimes in quenched binary mixtures. *Physical Review E*, 75(1) :011501.
- [González-Segredo et al., 2003] González-Segredo, N., Nekovee, M., and Coveney, P. V. (2003). Three-dimensional lattice-Boltzmann simulations of critical spinodal decomposition in binary immiscible fluids. *Physical Review E*, 67(4) :1–17.
- [Gouillart et al., 2013] Gouillart, E., Krzakala, F., Mézard, M., and Zdeborová, L. (2013). Belief-propagation reconstruction for discrete tomography. *Inverse Problems*, 29(3) :035003.
- [Gouyet and Boughaleb, 1989] Gouyet, J. F. and Boughaleb, Y. (1989). Structure of noise generated on diffusion fronts. *Physical Review B*, 40(7) :4760–4768.
- [Grady, 2006] Grady, L. (2006). Random walks for image segmentation. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 28(11) :1768–83.
- [Greaves, 1985] Greaves, G. (1985). EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71 :203–217.
- [Guenoun et al., 1987] Guenoun, P., Gastaud, R., Perrot, F., and Beysens, D. (1987). Spinodal decomposition patterns in an isodensity critical binary fluid : Direct-visualization and light-scattering analyses. *Physical Review A*, 36(10) :4876–4890.
- [Gyure and Edwards, 1992] Gyure, M. F. and Edwards, B. F. (1992). Fragmentation of percolation clusters at the percolation threshold. *Physical Review Letters*, 68(17) :2692–2695.

- [Hamilton et al., 1958] Hamilton, E. H., Cleek, G. W., and Grauer, O. H. (1958). Some Properties of Glasses in the System Barium Oxide–Boric Oxide–Silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(6) :209–215.
- [Han et al., 2011] Han, J. H., Mattern, N., Kim, D. H., and Eckert, J. (2011). Phase separation and microstructure evolution of rapidly quenched Gd–Hf–Co–Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 :S42–S45.
- [Hayward et al., 1987] Hayward, S., Heermann, D. W., and Binder, K. (1987). Dynamic percolation transition induced by phase separation : A Monte Carlo analysis. *Journal of Statistical Physics*, 49(5-6) :1053–1081.
- [Hodroj et al., 2013] Hodroj, A., Simon, P., Florian, P., Chopinet, M.-H., and Vaills, Y. (2013). Phase Separation and Spatial Morphology in Sodium Silicate Glasses by AFM, Light Scattering and NMR. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(8) :2454–2460.
- [Hohenberg and Halperin, 1977] Hohenberg, P. C. and Halperin, B. I. (1977). Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 49(3) :435–479.
- [Hopkinson and Myatt, 2002] Hopkinson, I. and Myatt, M. (2002). Phase Separation in Ternary Polymer Solutions Induced by Solvent Loss. *Macromolecules*, 35(13) :5153–5160.
- [Hudon and Baker, 2002] Hudon, P. and Baker, D. R. (2002). The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. Silicate systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303(3) :299–345.
- [Huse, 1986] Huse, D. A. (1986). Corrections to late-stage behavior in spinodal decomposition : Lifshitz-Slyozov scaling and Monte Carlo simulations. *Physical Review B*, 34(11) :7845–7850.
- [Jinnai et al., 1997] Jinnai, H., Hashimoto, T., Lee, D., and Chen, S. (1997). Morphological characterization of bicontinuous phase-separated polymer blends and one-phase microemulsions. *Macromolecules*, 9297(96) :130–136.
- [Jinnai et al., 1999] Jinnai, H., Nishikawa, Y., and Hashimoto, T. (1999). Curvature distributions of spinodal interface in a condensed matter system. *Physical Review E*, 59(3) :R2554–R2557.
- [Jinnai et al., 1995] Jinnai, H., Nishikawa, Y., Koga, T., and Hashimoto, T. (1995). Direct observation of three-dimensional bicontinuous structure developed via spinodal decomposition. *Macromolecules*, 28 :4782–4784.
- [Jinnai et al., 2000] Jinnai, H., Nishikawa, Y., Morimoto, H., Koga, T., and Hashimoto, T. (2000). Geometrical Properties and Interface Dynamics : Time Evolution of Spinodal Interface in a Binary Polymer Mixture at the Critical Composition. *Langmuir*, 16(9) :4380–4393.
- [Jones et al., 2001] Jones, E., Oliphant, T., Peterson, P., and Others (2001). SciPy : Open source scientific tools for Python.
- [Jones et al., 1991] Jones, R. A. L., Norton, L. J., Kramer, E. J., Bates, F. S., and Wiltzius, P. (1991). Surface-directed spinodal decomposition. *Physical Review Letters*, 66(10) :1326–1329.
- [Jordhamo et al., 1986] Jordhamo, G., Manson, J., and Sperling, L. (1986). Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. *Polymer Engineering and Science*, 26(8) :517–524.
- [Kak and Slaney, 1998] Kak, A. C. and Slaney, M. (1998). *Principles of computerized tomographic imaging*. IEEE Press.

- [Kendon, 2001] Kendon, V. (2001). Inertial effects in three-dimensional spinodal decomposition of a symmetric binary fluid mixture : a lattice Boltzmann study. *Journal of Fluid Mechanics*, 440 :147–203.
- [Kendon et al., 1999] Kendon, V. M., Desplat, J.-C., Bladon, P., and Cates, M. E. (1999). 3D Spinodal Decomposition in the Inertial Regime. *Physical Review Letters*, 83(3) :576–579.
- [Koga et al., 1999] Koga, T., Jinnai, H., and Hashimoto, T. (1999). Interfacial curvature in phase-separating binary fluids : comparison between computer simulation and experiments. *Physica A*, 263 :369–377.
- [Koizumi, 2011] Koizumi, S. (2011). UCST behavior observed for a binary polymer mixture of polystyrene/poly(vinyl methyl ether) (PS/PVME) with a PS rich asymmetric composition as a result of dynamic asymmetry & imbalanced local stress, viscoelastic phase separation, and pinning by vitrification. *Soft Matter*, 7(8) :3984.
- [Kracek, 1930] Kracek, F. (1930). The cristobalite liquidus in the alkali oxide-silica systems and the heat of fusion of cristobalite. *Journal of the American Chemical Society*, 53(4) :1436–1442.
- [Kukizaki, 2010] Kukizaki, M. (2010). Large-scale production of alkali-resistant Shirasu porous glass (SPG) membranes : Influence of ZrO₂ addition on crystallization and phase separation in Na₂O–CaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glasses ; and alkali durability and pore morphology of the membranes. *Journal of Membrane Science*, 360(1-2) :426–435.
- [Kyrieleis et al., 2011] Kyrieleis, A., Titarenko, V., Ibison, M., Connolly, T., and Withers, P. J. (2011). Region-of-interest tomography using filtered backprojection : assessing the practical limits. *Journal of Microscopy*, 241(1) :69–82.
- [Lacasta et al., 1993] Lacasta, A., Hernández-Machado, A., and Sancho, J. (1993). Front and domain growth in the presence of gravity. *Physical Review B*, 48(13) :9418–9425.
- [Lang et al., 2001] Lang, C., Ohser, J., and Hilfer, R. (2001). On the analysis of spatial binary images. *Journal of microscopy*, 203 :303–313.
- [Lee, 2014] Lee, S. B. (2014). Multiple fragmentation of critical continuum percolation clusters. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 393 :480–488.
- [Levin and Block, 1957] Levin, E. and Block, S. (1957). Structural interpretation of immiscibility in oxide systems : I, analysis and calculation of immiscibility. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(3) :95–106.
- [Levin and Cleek, 1958] Levin, E. M. and Cleek, G. W. (1958). Shape of Liquid Immiscibility Volume in the System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(5) :175–179.
- [Levin and Ugrinic, 1953] Levin, E. M. and Ugrinic, G. M. (1953). The system barium oxide-boric oxide-silica. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 25(1) :47–53.
- [Levitz, 2007] Levitz, P. (2007). Toolbox for 3D imaging and modeling of porous media : Relationship with transport properties. *Cement and Concrete Research*, 37(3) :351–359.
- [Levitz et al., 1991] Levitz, P., Ehret, G., Sinha, S. K., and Drake, J. M. (1991). Porous vycor glass : The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 95(8) :6151.
- [Lifshitz and Landau, 1987] Lifshitz, E. M. and Landau, L. D. (1987). *Fluid mechanics : Volume 6 (course of theoretical physics)*. Butterworth-Heinemann.

- [Lifshitz and Slyozov, 1961] Lifshitz, I. M. and Slyozov, V. V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1) :35–50.
- [Limodin et al., 2007] Limodin, N., Salvo, L., Suéry, M., and DiMichiel, M. (2007). In situ investigation by X-ray tomography of the overall and local microstructural changes occurring during partial remelting of an Al–15.8wt.% Cu alloy. *Acta Materialia*, 55(9) :3177–3191.
- [Lopez-Barron and Macosko, 2009] Lopez-Barron, C. R. and Macosko, C. W. (2009). Characterizing interface shape evolution in immiscible polymer blends via 3D image analysis. *Langmuir*, 25(16) :9392–404.
- [López-Barrón and Macosko, 2010] López-Barrón, C. R. and Macosko, C. W. (2010). A new model for the coarsening of cocontinuous morphologies. *Soft Matter*, 6(12) :2637.
- [Lorén et al., 2001] Lorén, N., Altskär, A., and Hermansson, A. (2001). Structure evolution during gelation at later stages of spinodal decomposition in gelatin/maltodextrin mixtures. *Macromolecules*, 34 :8117–8128.
- [Luo et al., 2004] Luo, K., Gronski, W., and Friedrich, C. (2004). Morphology and Dynamics of Phase-Separating Fluids with Viscosity Asymmetry. *Macromolecular Theory and Simulations*, 13(4) :365–373.
- [Malik et al., 1998] Malik, A., Sandy, A. R., Lurio, L. B., Stephenson, G. B., Mochrie, S. G. J., McNulty, I., and Sutton, M. (1998). Coherent X-ray Study of Fluctuations during Domain Coarsening. *Physical Review Letters*, 81(26) :5832–5835.
- [Marro et al., 1979] Marro, J., Lebowitz, J., and Kalos, M. (1979). Computer simulation of the time evolution of a quenched model alloy in the nucleation region. *Physical Review Letters*, 43(4) :282–285.
- [Martel et al., 2014] Martel, L., Massiot, D., and Deschamps, M. (2014). Phase separation in sodium silicates observed by solid-state MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 390 :37–44.
- [Martula et al., 2003] Martula, D. S., Bonnecaze, R. T., and Lloyd, D. R. (2003). The effects of viscosity on coalescence-induced coalescence. *International Journal of Multiphase Flow*, 29(8) :1265–1282.
- [Martula et al., 2000] Martula, D. S., Hasegawa, T., Lloyd, D. R., and Bonnecaze, R. T. (2000). Coalescence-Induced Coalescence of Inviscid Droplets in a Viscous Fluid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(2) :241–253.
- [Mazurin and Porai-Koshits, 1984] Mazurin, O. V. and Porai-Koshits, E. A. (1984). *Phase Separation in Glass*. North-Holland, Amsterdam.
- [McGuire et al., 1995] McGuire, K. S., Laxminarayan, A., and Lloyd, D. R. (1995). Kinetics of droplet growth in liquid—liquid phase separation of polymer—diluent systems : experimental results. *Polymer*, 36(26) :4951–4960.
- [McIvor and Valkenburg, 1997] McIvor, A. M. and Valkenburg, R. J. (1997). A comparison of local surface geometry estimation methods. *Machine Vision and Applications*, 10(1) :17–26.
- [Meyer et al., 2003] Meyer, M., Desbrun, M., Schröder, P., and Barr, A. H. (2003). Discrete Differential-Geometry Operators for Triangulated 2-Manifolds. *Visualization and mathematics III*, pages 33–57.
- [Miles and Zurek, 1988] Miles, I. S. and Zurek, A. (1988). Preparation, structure, and properties of two-phase co-continuous polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 28(12) :796–805.

- [Moukarzel et al., 2007] Moukarzel, C., Fernández-Sabido, S., and Ruiz-Suárez, J. (2007). Phase transition in liquid drop fragmentation. *Physical Review E*, 75(6) :061127.
- [Nagel et al., 2000] Nagel, W., Ohser, J., and Pischang, K. (2000). An integral-geometric approach for the Euler-Poincaré characteristic of spatial images. *Journal of Microscopy*, 198 :54–62.
- [Neuville et al., 2013] Neuville, D. R., Cormier, L., Caurant, D., and Montagne, L. (2013). *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. EDP Science.
- [Nikolayev et al., 1996] Nikolayev, V. S., Beysens, D., and Guenoun, P. (1996). New hydrodynamic mechanism for drop coarsening. *Physical Review Letters*, 76(17) :3144–3147.
- [Nishikawa et al., 1998] Nishikawa, Y., Jinnai, H., Koga, T., Hashimoto, T., and Hyde, S. T. (1998). Measurements of interfacial curvatures of bicontinuous structure from three-dimensional digital images. 1. A parallel surface method. *Langmuir*, 14(11) :1242–1249.
- [Nishikawa et al., 2001] Nishikawa, Y., Koga, T., Hashimoto, T., and Jinnai, H. (2001). Measurements of Interfacial Curvatures of Bicontinuous Structure from Three-Dimensional Digital Images. 2. A Sectioning and Fitting Method. *Langmuir*, 17(11) :3254–3265.
- [Novik and Coveney, 2000] Novik, K. E. and Coveney, P. V. (2000). Spinodal decomposition of off-critical quenches with a viscous phase using dissipative particle dynamics in two and three spatial dimensions. *Physical Review E*, 61(1) :435–48.
- [Oliveira et al., 2000] Oliveira, J. M., Rui, N. C., and Fernandes, M. H. V. (2000). Formation of convoluted silica precipitates during amorphous phase separation in the Ca₃(PO₄)₂-SiO₂-MgO system. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(5) :1296–1298.
- [Onuki, 1994] Onuki, A. (1994). Domain growth and rheology in phase-separating binary mixtures with viscosity difference. *EPL (Europhysics Letters)*, 175(28) :175–179.
- [Onuki, 2002] Onuki, A. (2002). *Phase Transition Dynamics*. Cambridge University Press.
- [Paganin et al., 2002] Paganin, D., Mayo, S. C., Gureyev, T. E., Miller, P. R., and Wilkins, S. W. (2002). Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object. *Journal of Microscopy*, 206 :33–40.
- [Perlekar et al., 2014] Perlekar, P., Benzi, R., Clercx, H. J. H., Nelson, D. R., and Toschi, F. (2014). Spinodal Decomposition in Homogeneous and Isotropic Turbulence. *Physical Review Letters*, 112(1) :014502.
- [Petitjean, 2002] Petitjean, S. (2002). A survey of methods for recovering quadrics in triangle meshes. *ACM Computing Surveys*, 34(2) :211–262.
- [Popinet, 2009] Popinet, S. (2009). An accurate adaptive solver for surface-tension-driven interfacial flows. *Journal of Computational Physics*, 228 :5838–5866.
- [Puri and Binder, 2001] Puri, S. and Binder, K. (2001). Power Laws and Crossovers in Off-Critical Surface-Directed Spinodal Decomposition. *Physical Review Letters*, 86(9) :1797–1800.
- [Puri and Binder, 2002] Puri, S. and Binder, K. (2002). Surface-directed phase separation with off-critical composition : Analytical and numerical results. *Physical Review E*, 66(6) :061602.
- [Puri et al., 1992] Puri, S., Binder, K., and Dattagupta, S. (1992). Dynamical scaling in anisotropic phase-separating systems in a gravitational field. *Physical Review B*, 46(1).

- [Pyun et al., 2007] Pyun, A., Bell, J. R., Won, K. H., Weon, B. M., Seol, S. K., Je, J. H., and Macosko, C. W. (2007). Synchrotron X-ray Microtomography for 3D Imaging of Polymer Blends. *Macromolecules*, 40(6) :2029–2035.
- [Quey et al., 2013] Quey, R., Suhonen, H., Laurencin, J., Cloetens, P., and Bleuet, P. (2013). Direct comparison between X-ray nanotomography and scanning electron microscopy for the microstructure characterization of a solid oxide fuel cell anode. *Materials Characterization*, 78 :87–95.
- [Ramachandran and Varoquaux, 2011] Ramachandran, P. and Varoquaux, G. (2011). Mayavi : 3D Visualization of Scientific Data. *Computing in Science & Engineering*, 13(2) :40–51.
- [Rayleigh, 1878] Rayleigh (1878). On the instability of jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10 :4–13.
- [Rayleigh, 1892] Rayleigh (1892). On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine*, 34(207) :145–154.
- [Roy and Das, 2013] Roy, S. and Das, S. K. (2013). Effects of domain morphology on kinetics of fluid phase separation. *Journal of Chemical Physics*, 139(4) :044911.
- [Royall et al., 2008] Royall, C. P., Williams, S. R., Ohtsuka, T., and Tanaka, H. (2008). Direct observation of a local structural mechanism for dynamic arrest. *Nature materials*, 7(7) :556–61.
- [Russ and Dehoff, 2000] Russ, J. C. and Dehoff, R. T. (2000). *Practical Stereology*. Springer US, Boston, MA.
- [Sahagian and Proussevitch, 1998] Sahagian, D. L. and Proussevitch, A. A. (1998). 3D particle size distributions from 2D observations : stereology for natural applications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84(3-4) :173–196.
- [Sappelt and Jäckle, 1997] Sappelt, D. and Jäckle, J. (1997). Computer simulation study of phase separation in a binary mixture with a glass-forming component. *Physica A*, 240 :453–479.
- [Sappelt and Jäckle, 1998] Sappelt, D. and Jäckle, J. (1998). Percolation inversion in spinodal decomposition of mixtures with strong kinetic asymmetry. *Polymer*, 39(21) :5253–5256.
- [Sato and Sumita, 2007] Sato, M. and Sumita, I. (2007). Experiments on gravitational phase separation of binary immiscible fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 591 :289–319.
- [Seward et al., 1968] Seward, T., Uhlmann, D., and Turnbull, D. (1968). Phase Separation in the System BaO-SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(5) :278–285.
- [Seward, 1974] Seward, T. P. (1974). Elongation and spheroidization of phase-separated particles in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 15 :487–504.
- [Shi et al., 2014] Shi, W., Liu, W., Yang, J., He, Z., and Han, C. C. (2014). Hierarchical coarsening in the late stage of viscoelastic phase separation. *Soft Matter*, 10(15) :2649–55.
- [Shimizu and Kushiro, 1984] Shimizu, N. and Kushiro, I. (1984). Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 :1295–1303.
- [Sicilia et al., 2007] Sicilia, A., Arenzon, J. J., Bray, A. J., and Cugliandolo, L. F. (2007). Domain growth morphology in curvature-driven two-dimensional coarsening. *Physical Review E*, 76(6) :1–25.

- [Sicilia et al., 2008] Sicilia, A., Arenzon, J. J., Dierking, I., Bray, A. J., Cugliandolo, L. F., Martínez-Perdiguero, J., Alonso, I., and Pintre, I. C. (2008). Experimental Test of Curvature-Driven Dynamics in the Phase Ordering of a Two Dimensional Liquid Crystal. *Physical Review Letters*, 101(19) :1–4.
- [Sicilia et al., 2009] Sicilia, A., Sarrazin, Y., Arenzon, J. J., Bray, A. J., and Cugliandolo, L. F. (2009). Geometry of phase separation. *Physical Review E*, 80(3) :1–9.
- [Siggia, 1979] Siggia, E. D. (1979). Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Physical Review A*, 20(2) :595.
- [Simmons et al., 1974] Simmons, J. H., Mills, S. A., and Napolitano, A. (1974). Viscous flow in glass during phase separation. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(3) :109–117.
- [Sofonea and Mecke, 1999] Sofonea, V. and Mecke, K. R. (1999). Morphological characterization of spinodal decomposition kinetics. *European Physical Journal B*, 8(1) :99–112.
- [Song and Torkelson, 1995] Song, S.-W. and Torkelson, J. M. (1995). Coarsening effects on the formation of microporous membranes produced via thermally induced phase separation of polystyrene-cyclohexanol solutions. *Journal of Membrane Science*, 98(3) :209–222.
- [Sotolongo-Costa et al., 1996] Sotolongo-Costa, O., Moreno-Vega, Y., Lloveras-González, J. J., and Antoranz, J. C. (1996). Criticality in droplet fragmentation. *Physical Review Letters*, 76(1) :42–45.
- [Stauffer and Aharony, 1991] Stauffer, D. and Aharony, A. (1991). *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, London.
- [Stebbins et al., 1995] Stebbins, J., McMillan, P., and Dingwell, D. (1995). Structure, dynamics and properties of silicate melts. *Reviews in Mineralogy*, 32.
- [Stone et al., 1986] Stone, H. A., Bentley, B. J., and Leal, L. G. (1986). An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 173(-1) :131.
- [Stone and Leal, 1989] Stone, H. A. and Leal, L. G. (1989). Relaxation and breakup of an initially extended drop in an otherwise quiescent fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 198 :399–427.
- [Stratford et al., 2007] Stratford, K., Desplat, J.-C., Stansell, P., and Cates, M. E. (2007). Binary fluids under steady shear in three dimensions. *Physical Review E*, 76(3) :030501.
- [Takeno et al., 1999] Takeno, H., Nakamura, E., and Hashimoto, T. (1999). Heterogeneous percolation-to-cluster transition in phase separation of an off-critical polymer mixture. *The Journal of Chemical Physics*, 110(7) :3612.
- [Tanaka, 1994] Tanaka, H. (1994). New coarsening mechanisms for spinodal decomposition having droplet pattern in binary fluid mixture : Collision-induced collisions. *Physical Review Letters*, 72(11) :1702–1705.
- [Tanaka, 2000] Tanaka, H. (2000). Viscoelastic phase separation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :207–264.
- [Tanaka and Araki, 1998] Tanaka, H. and Araki, T. (1998). Spontaneous Double Phase Separation Induced by Rapid Hydrodynamic Coarsening in Two-Dimensional Fluid Mixtures. *Physical Review Letters*, 81(2) :389–392.
- [Taylor, 1934] Taylor, G. I. (1934). The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 146(858) :501–523.

- [Taylor, 1992a] Taylor, J. E. (1992a). II—mean curvature and weighted mean curvature. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(7) :1475–1485.
- [Taylor, 1992b] Taylor, P. (1992b). Peculiar Morphology in Some Phase-Separated Multicomponent Silicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 77 :1276–1277.
- [Testard et al., 2014] Testard, V., Berthier, L., and Kob, W. (2014). Intermittent dynamics and logarithmic domain growth during the spinodal decomposition of a glass-forming liquid. *Journal of Chemical Physics*, 140(16) :164502.
- [Tjahjadi et al., 1994] Tjahjadi, M., Ottino, J. M., and Stone, H. A. (1994). Estimating interfacial tension via relaxation of drop shapes and filament breakup. *AIChE journal*, 40(3) :385–394.
- [To and Chan, 1992] To, K. and Chan, C. (1992). Scaling behaviour in the demixing of a binary-liquid mixture under gravity. *EPL (Europhysics Letters)*, 311(4) :311–316.
- [Tomotika, 1935] Tomotika, S. (1935). On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical*, 10(870) :322–337.
- [Tomozawa, 1999] Tomozawa, M. (1999). A source of the immiscibility controversy of borate and borosilicate glass systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 208(1) :206–208.
- [Torquato and Lu, 1993] Torquato, S. and Lu, B. (1993). Chord-length distribution function for two-phase random media. *Physical Review E*, 47(4) :2950.
- [van der Walt et al., 2014] van der Walt, S., Schönberger, J. L., Nunez-Iglesias, J., Boulogne, F., Warner, J. D., Yager, N., Gouillart, E., and Yu, T. (2014). scikit-image : image processing in Python. *PeerJ*, 2 :e453.
- [Villermaux, 2007] Villermaux, E. (2007). Fragmentation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 39(1) :419–446.
- [Wagner and Cates, 2001] Wagner, A. J. and Cates, M. E. (2001). Phase ordering of two-dimensional symmetric binary fluids : A droplet scaling state. *EPL (Europhysics Letters)*, 56(4) :556–562.
- [Wagner and Yeomans, 1998] Wagner, A. J. and Yeomans, J. M. (1998). Breakdown of Scale Invariance in the Coarsening of Phase-Separating Binary Fluids. *Physical Review Letters*, 80(7) :1429–1432.
- [Wagner, 1961] Wagner, C. (1961). Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Zeitschrift für Elektrochemie*, 65(7-8) :581–591.
- [Walker et al., 2014] Walker, S. M., Schwyn, D. A., Mokso, R., Wicklein, M., Müller, T., Doube, M., Stampanoni, M., Krapp, H. G., and Taylor, G. K. (2014). In Vivo Time-Resolved Microtomography Reveals the Mechanics of the Blowfly Flight Motor. *PLoS Biology*, 12(3) :e1001823.
- [Wang and Composto, 2000] Wang, H. and Composto, R. J. (2000). Thin film polymer blends undergoing phase separation and wetting : Identification of early, intermediate, and late stages. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22) :10386.
- [Warren and Pincus, 1940] Warren, B. and Pincus, A. (1940). Atomic Consideration of Immiscibility in Glass Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 23(10) :301–304.
- [Weitkamp et al., 2010] Weitkamp, T., Tafforeau, P., Boller, E., Cloetens, P., Valade, J.-P., Bernard, P., Peyrin, F., Ludwig, W., Helfen, L., Baruchel, J., Denecke, M., and Walker, C. T. (2010). Status and evolution of the ESRF beamline ID19. *AIP Conference Proceedings*, 1221(33) :33–38.

- [White and Wiltzius, 1995] White, W. R. and Wiltzius, P. (1995). Real space measurement of structure in phase separating binary fluid mixtures. *Physical Review Letters*, 75(16) :3012–3015.
- [Wiltzius et al., 1987] Wiltzius, P., Bates, F. S., Dierker, S. B., and Wignall, G. D. (1987). Structure of porous Vycor glass. *Physical Review A*, 36(6) :2991–2994.
- [Wiltzius et al., 1988] Wiltzius, P., Bates, F. S., and Heffner, W. R. (1988). Spinodal decomposition in isotopic polymer mixtures. *Physical Review Letters*, 60(15) :1538–1541.
- [Wondraczek et al., 2005] Wondraczek, L., Deubener, J., del Pozo, H., and Habeck, A. (2005). Interfacial Energy in Phase-Separated Glasses from Emulsion Rheology. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(6) :1673–1675.
- [Wong and Knobler, 1981] Wong, N. C. and Knobler, C. M. (1981). Light-scattering studies of phase separation in isobutyric acid+ water mixtures : Hydrodynamic effects. *Physical Review A*, 24(6) :3205–3211.
- [Zemb and Lindner, 2002] Zemb, T. and Lindner, P. (2002). *Neutron, X-rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. North Holland.
- [Zhang et al., 2013] Zhang, I., Royall, C. P., Faers, M. A., and Bartlett, P. (2013). Phase separation dynamics in colloid–polymer mixtures : the effect of interaction range. *Soft Matter*, 9(6) :2076.
- [Zhang et al., 2010] Zhang, Y., Ni, H., and Chen, Y. (2010). Diffusion Data in Silicate Melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1) :311–408.

Résumé

On utilise un verre de borosilicate de baryum comme système modèle pour étudier la séparation de phase dans les liquides. Plus spécifiquement, on considère le mûrissement dans le régime hydrodynamique visqueux, où la taille caractéristique des domaines ℓ évolue linéairement en temps : $\ell \sim (\gamma/\eta)t$, avec η la viscosité et γ la tension de surface. Le système est initialement bicontinu, ce qui est nécessaire pour ce régime de croissance.

La morphologie des domaines est obtenue grâce à des expériences de microtomographie à rayons X *in situ* sur la ligne ID19 du synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Des outils d'analyse d'image 3D spécialement développés pour l'étude permettent d'extraire des grandeurs d'intérêt. On a ainsi mesuré les volumes et les surfaces des domaines, les distributions de tailles de cordes, la caractéristique d'Euler et les courbures moyennes et gaussiennes locales. Ces grandeurs sont étudiées à travers le prisme de la loi d'échelle dynamique, qui prédit une croissance auto-similaire.

Le système se sépare en deux phases ayant un contraste de viscosité très marqué (plusieurs ordres de grandeur). Le paramètre de contrôle essentiel est la fraction volumique de la phase la moins visqueuse. Lorsque cette phase moins visqueuse est minoritaire, elle se fragmente progressivement, jusqu'à arrêter la croissance. Cette fragmentation présente un caractère auto-similaire en raison de son couplage avec le mûrissement, ce qui génère des distributions de tailles de domaines larges, qu'on prédit sous la forme d'une loi puissance. Plus généralement, le mûrissement de la structure suit la loi d'échelle dynamique tant que la fragmentation reste marginale.

Abstract

We use a barium borosilicate glass as a model system to study phase separation in liquids. We consider here the coarsening process in the viscous hydrodynamical regime, where the characteristic length scale ℓ grows linearly with time : $\ell \sim (\gamma/\eta)t$, with η the viscosity and γ the interfacial tension. The system is initially bicontinuous, which is mandatory for this growth regime.

X-ray microtomography experiments are performed *in situ* at the ID19 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in order to obtain the morphology of the domains. We developed dedicated image processing routines for the analysis of the 3D images. We computed the volumes and surface areas of the domains, chord-length distributions, the Euler characteristic as well as local mean and Gaussian curvatures. Dynamic scaling hypothesis predicts a self-similar growth, which served as a basis for the discussion of these measurements.

The glass separates in two phases with a very high viscosity contrast (several orders of magnitude). The main control parameter in our experiments is then the volume fraction of the less viscous phase. When this low-viscosity phase is the minority one, it undergoes a gradual fragmentation that eventually stops the coarsening. This fragmentation process bears self-similar features, which result in a wide distribution of domains sizes. We indeed predict a power-law distribution. More generally, we observed that the coarsening process follows the dynamic scaling hypothesis as long as fragmentation remains insignificant.