



HAL
open science

Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus

Corinne Claireaux

► **To cite this version:**

Corinne Claireaux. Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066401 . tel-01127506

HAL Id: tel-01127506

<https://theses.hal.science/tel-01127506v1>

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des matériaux

Unité Mixte de Recherche 125 CNRS / Saint-Gobain Recherche

Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus

Par Corinne Claireaux

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Michael J Toplis et Etienne Barthel

Présentée et soutenue publiquement le 23 Octobre 2014

Devant un jury composé de :

E. BARTHEL	Directeur de Recherches, ESPCI, Paris	Directeur
M-H. CHOPINET	Chercheur Associé, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers	Encadrante
D. DE LIGNY	Professeur, Faculty of Engineering, Erlangen, Allemagne	Rapporteur
E. GARDES	Chargé de Recherches, CIMAP, Caen	Examineur
A. JAMBON	Professeur, IStEP, Paris VI	Examineur
O. PINET	Chef de laboratoire du LDMC, CEA, Marcoule	Rapporteur
M. ROSKOSZ	Maître de Conférences, UMET, Lille	Encadrant
M.J. TOPLIS	Directeur de Recherches, OMP, Toulouse	Co-Directeur

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des matériaux

Unité Mixte de Recherche 125 CNRS / Saint-Gobain Recherche

Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus

Par Corinne Claireaux

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Michael J Toplis et Etienne Barthel

Présentée et soutenue publiquement le 23 Octobre 2014

Devant un jury composé de :

E. BARTHEL	Directeur de Recherches, ESPCI, Paris VI	Directeur
M-H. CHOPINET	Chercheur Associé, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers	Encadrante
D. DE LIGNY	Professeur, Faculty of Engineering, Erlangen, Allemagne	Rapporteur
E. GARDES	Chargé de Recherches, CIMAP, Caen	Examineur
A. JAMBON	Professeur, IStEP, Paris VI	Examineur
O. PINET	Directeur du LDMC, CEA, Marcoule	Rapporteur
M. ROSKOSZ	Maître de Conférences, UMET, Lille	Encadrant
M.J. TOPLIS	Directeur de Recherches, OMP, Toulouse	Co-Directeur

Sometimes glass glitters more than diamonds because it has more to prove.

T. Pratchett, The Truth

REMERCIEMENTS

En prenant un peu de recul sur ces trois années de doctorat, il m'est apparu de manière frappante que la thèse est tout sauf un travail solitaire. Clairement, ce travail n'aurait pas été aussi abouti sans l'aide et le soutien de très nombreuses personnes dont la disponibilité, la gentillesse et l'intérêt porté à toutes mes requêtes et questions m'ont permis de traverser ces trois années dans la joie quotidienne d'apprendre et de progresser.

Alors, tâchons de n'oublier personne.

Au commencement de la thèse, il y avait ceux qui ont formulé la question. Qui ont lentement mûri le projet. Qui ont proposé le bon angle d'attaque pour se lancer dans la compréhension de ces phénomènes microscopique. C'est bien de l'expérience et de la réflexion de Marie-Hélène Chopinet, Michael Toplis et Mathieu Roskosz qu'est né et qu'a été lancé ce passionnant sujet. Merci pour votre encadrement plus ou moins lointain mais avec une constante bienveillance, pour vos encouragements et vos remarques toujours frappées au coin du bon sens. Merci à Marie-Hélène pour tes enseignements scientifiques mais aussi pour avoir été un exemple humain formidable dont les valeurs, les conseils et le rire m'accompagneront pour longtemps. Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude. L'idée de voler de ses propres ailes est un peu effrayante, et ton bureau sans ses plantes, ses montages de publies et son historique occupante paraît affreusement vide mais j'ai l'impression d'avoir grandi et gagné en confiance à moi. Merci à Mike pour tes apparitions ponctuelles qui ont toujours permis de me réorienter quand j'étais un peu perdue, de générer de nouvelles idées quand je ne savais plus où aller et de me dynamiser en cas de panne de motivation. Cette thèse, ce manuscrit et moi-même te devons énormément. Enfin, Mathieu, tu m'as permise de pallier à la défaillance des équipements et des analyses maison en m'aidant à acquérir la quasi-totalité des résultats expérimentaux. Merci pour ton aide, ton soutien à mes idées les plus farfelues et ton introduction au monde des géologues. Maintenant, je sais l'âge de la Terre par cœur. Merci également à mon directeur administratif de thèse, Etienne Barthel, pour avoir toujours signé les documents nécessaires avec une grande gentillesse et surtout pour avoir incarné pendant ces trois ans, le repère rassurant du cliché de chercheur CNRS. Et puis, même si ton nom n'apparaît nulle part dans l'équipe encadrante, merci à Emmanuelle pour m'avoir porté au travers de toutes (vraiment toutes !) les démarches mathématiques et algorithmiques nécessaire à l'analyse des résultats expérimentaux. Merci aussi pour ton

regard extérieur, compréhensif, critique et constructif de tous mes travaux et pour m'avoir emmené de nombreuses fois au synchrotron. C'est bien grâce à toi que je n'ai plus peur ni des fonctions erf, ni des commandes mvr srot !

Au final de la thèse, il y avait la soutenance. Alors merci beaucoup aux membres du jury : Dominique De Ligny, Emmanuel Gardes, Albert Jambon et Olivier Pinet pour avoir accepté d'examiner ce travail. Les enrichissantes remarques et les questions que vous avez soulevées à cette occasion permettront très certainement de faire évoluer ce travail. Merci aussi à Laurent Cormier pour m'avoir sauvé de la catastrophe administrative en me permettant de soutenir ma thèse dans les locaux de l'IMPMC.

Entre le commencement et la fin, trois années se sont écoulées dans le bureau 441. Merci aux deux autres occupants, Yann Cohin et Raphaël Danguillaume pour avoir fait du 4-4-1 (représente !) le bureau de la bolossitude, lieu par excellence du travail et des fous rires, temple de la bâche et de la trashe. Cimer la mifa yann et ton flow cadencé dans l'arène de la prose de BG en mode sniper du clash et raphael qui chille pépouze et craque son slipo sur son portech chelou de la cheloutude des barres de lol tmtc.

Et il a fallu travailler, aussi. Merci tout d'abord à tous ceux qui ont partagé leur expertise technique sur la fabrication des verres : Vanni Faella, Johnny Vallon et Erick Lamotte pour leurs formations à la plupart des fours, ainsi que pour leur capacité à réparer tout ce que j'ai pu casser, Rudy Vetro pour la découpe et le travail à froid, Raphaël Huchet, Dominique Sachot, Thomas Anneix et Yoann Bale pour leur expertise en polissage d'échantillons et de doigts, Icham Rouabah pour m'avoir sauvée un jour où mes gants ont pris feu, Juleeyah Christian et Hélène Servais pour être de super exemples qu'on peut être une fille tout en travaillant avec des kilos de verres en fusion et à Sophie Papin pour tous ses conseils visant à obtenir le meilleur verre possible. C'est encore et toujours une immense fierté de savoir transformer un tas de grains divers en un superbe bloc de verre !

Bien sûr, les manipes ne se sont ni montées, ni faites toutes seules. Merci aux nombreuses petites et grandes mains qui y ont participé, Evelyne Bellina et son four flambant neuf, Fabien Roberrini et Emmanuel Garre alias Emmanuil pour son aide technique en toute chose et toute circonstance, Sabrina Simoes et Pauline Bouhier pour les fusions verrières impromptues. Merci à Alessandro pour avoir essayé de faire se reproduire des matrices de diffusions qui finissaient en moutons dégénérées, à Cyril Condolf pour m'avoir réconcilié avec la thermodynamique.

Mais l'obtention du verre et la réalisation des manipes de diffusion n'étaient que quelques étapes sur le long chemin de la thèse. Encore faut-il caractériser proprement tout cela ; la caractérisation et la analyses étant de vraies affaires de spécialistes. Aussi, merci à Daniel Abriou, Bertrand Testulat et Sylvie Abensour, les pilotes de la capricieuse microsonde et Séverine Bellayer de l'ENSCL pour m'avoir formée et aidée à travailler sur sa propre machine. Merci à Jessy Gillot pour les cours de philosophie Nietzschéenne et pour faire en sorte que le MEB soit en état de marche malgré toute les bêtises que l'on peut faire dedans, à Matthieu Schwartz de m'avoir appris à aimer le Raman et à Johan Biscaras de l'IMPMC pour m'avoir prêté ses équipements et avoir vérifié que je ne mourrais pas d'ennui dans son placard. Les mesures de viscosités de mes verres n'ont pas été une mince affaire, alors merci à Martine Chéret et à Nathalie Ferruau pour avoir bien voulu pratiquer ces analyses, même après que mes verres aient ruinés leur appareil. Merci à Samuel Pierre et Cécile Jousseume pour tout ce qui concerne les analyses en DSC. Enfin, merci à Gregory Tricot de l'Université de Lille 1 pour son humour décapant, sa beaufitude feinte et sa RMN.

Et puis il y a tous les membres plus ou moins officiels du laboratoire mixte ! David Boutes, la plus belle barbe du monde et ses borates sans maillot de bain jaune, Davy Dalmas le ronchon de la mécanique, Ekaterina Chernycheva et Serguey Grachev qui parlent sûrement en russe à МИССТИК, Elin Sondergard la cheffe des walkyries, Franck Pigeonneau qui, j'en suis sûre, calcule des triples intégrales de tête pour s'amuser, Hervé Montigaud, son nom de méchant dans Zorro et son expertise... en expertises, Jérémie le fin psychanalyste et maître des couches avec des toutes petites bosses, Pierre Jop les grains, les séminaires et la méticulosité en chaque chose, Valérie la maman du labo qui veille avec autant d'attention au fait que nous allions bien tous manger et au remboursement de nos notes de frais et aux récents arrivants Vera Pukhkaya, Iryna Gozhyk, Ekaterina Burov et Alban Sauret.

Je pense que ma plus grande réussite et satisfaction personnelle a été d'organiser une cinquantaine de Culbitures, ces soirées culturelle et bituresques entre musée et bistrot. Merci beaucoup à tous les habitués participants : Dr Arthur Le Bris, gauchiste à la calvitie hirsute et rousse lisant le Monde Diplo, Arthur Mazieres, enfin un chimiste ! Aymeric Merceron, l'homme du BTP, oui, hein ? Barbara, la plus douée de tous en DIY et en débats sur le photovoltaïque, Dawn, sa philosophie de vie et ses cookies, Fabifab et ses mésaventures tellement drôles, Florent la folie douce, Isabelllllle Tannou, la plus chouette des poissonnières, des stylistes et des copines de thèse, Jean Roman au nom fait pour être scandé puis applaudi, Dr Jean-Yvon Faou, l'Exemple Majuscule de l'équilibre, Marine Guémas, les

bulles, les maths et le tamouré, Océane Lambert qui défie les clichés du 16ème, Pascaline Hayoun et l'incroyable tiercé blazer, cartable de cuir et bière, Théo Jegorel le roi de la moustache, et, le dernier par l'ordre alphabétique, William Woelffel qui a contribué à tout, partout, le Raman et le jus d'orange avec pulpe, les martinis et les debuggings de Python. Merci.

Une pensée, forte, pour tous les autres doctorants qui ont effleuré cette période. Les anciens : Helena, Alban, Julien, Lina, Joël. Tous à votre manière vous m'avez servi d'exemples pour traverser ces trois années de thèse. Et puis bienvenue à la nouvelle génération : Paul, Jean-Thomas, Thørmås, Damien et Aymar. Vous venez de vous lancer dans trois années de folles montagnes russes, profitez-en ! Et merci à Elodie Meunier pour avoir été une fidèle accompagnatrice et buveuse de thé tout au long de ces années.

Enfin, je remercie Gautier qui a su m'aider, m'encourager et me supporter pendant toute la durée de cette thèse. Ce n'est déjà pas une sinécure au quotidien et encore moins dans les dernières semaines de rédaction et durant la préparation de la soutenance. Cette thèse et moi te devons beaucoup. Merci.

Je tourne une page et j'en ouvre une autre: vivement la suite ! Pour cela, merci à Anne Choulet et Jean-Marc Flesselles pour avoir suivi avec attention ma thèse du leur point de vue complémentaire de l'ingénieur R&D. Merci à vous ainsi qu'à Kamila Plevacova de m'avoir fait confiance pour la suite ! Octavio, Bérangère, Massimiliano, Judith, je suis drôlement fière de rentrer dans votre dream team des formulateurs verriers !

SOMMAIRE

1.	Etat de l'art	5
1.1	La diffusion ou les diffusions?	5
1.1.1	La première loi de Fick, indémodable.....	5
1.1.2	Mouvements de particules : Autodiffusion et Diffusion de traceurs	6
1.1.3	Dans les milieux complexes : la Diffusion couplée	9
1.1.4	Une approximation classique : la Diffusion Binaire Effective	10
1.1.5	Un cas particulier : la uphill diffusion.....	11
1.1.6	Activités thermodynamiques.....	12
1.1.7	Diffusion dans les silicates fondus : études antérieures.	13
1.2	Les silicates vitreux, entre thèses et hypothèses.....	14
1.2.1	Unités structurales et rôle des cations	15
1.2.2	Les formateurs de réseau.....	18
1.2.3	Les modificateurs de réseau	20
1.3	Propriétés de transport	25
1.3.1	Viscosité.....	25
1.3.2	Autour de la transition vitreuse	28
1.3.3	Conductivité électrique	32
1.3.4	Effet alcalin mixte – Pseudo effet alcalin.....	33
2.	Méthodes Expérimentales et Analytiques	41
2.1	Stratégie expérimentale	41
2.2	Expériences de diffusion	42

2.3	Modes opératoires.....	44
2.3.1	Système verrier et synthèse des verres.....	44
2.3.2	Viscosité à haute température	46
2.3.3	Dilatométrie.....	47
2.3.4	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	48
2.3.5	Microscope à balayage électronique	51
2.3.6	Microsonde électronique	52
2.3.7	Spectroscopie Raman	52
3.	Eléments théoriques	57
3.1	Equations de diffusion dans un système quaternaire.....	57
3.2	Dimensionnalité de la matrice de diffusion.....	62
3.3	Modélisation des profils de diffusion	65
3.3.1	Méthode de Boltzman-Matano.....	65
3.3.2	Optimisation du chi carré	66
3.3.3	Cas particulier des profils de diffusion asymétriques	67
3.4	Stabilité du système vis-à-vis de la convection.....	69
3.5	Diffusion et activités thermodynamiques	71
4.	Profils et matrices de diffusion à 1200°C.....	75
4.1	Viscosité et convection	75
4.2	Profils de diffusion	76
4.3	Matrice de diffusion 4×4	82
4.4	Coefficients de diffusion	86
4.5	Chemins diffusifs et fréquences des échanges	89

4.6	Hypothèses sur les mécanismes d'échange	99
4.7	Influence de la réduction de dimensionnalité	101
4.8	Profils d'activités thermodynamiques	105
5.	Influence de la température	115
5.1	Diffusion à 1280 et 1360°C	115
5.2	Energies d'activation	121
5.3	Diffusion autour de la transition vitreuse	125
5.4	Réactions d'échange et propriétés de transport	127
6.	Structure du verre et spectroscopie Raman	139
6.1	Généralités et problématiques	139
6.2	Stratégie expérimentale et numérique	143
6.2.1	Démarche expérimentale	144
6.2.2	Méthode de déconvolution	145
6.3	Allure des composantes et attributions	148
6.4	Evolution et quantification des espèces	153
	Conclusion et Perspectives	161
	Annexes	169
	Bibliographie	175
	Table des illustrations	193
	Table des tableaux	199

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Il existe de nombreuses applications technologiques qui nécessitent un excellent contrôle du transport diffusif comme le dopage des composants microélectroniques, la production d'électrolytes pour batteries ou le renforcement de surfaces par voie chimique. Ces processeurs, ces batteries ou ces matériaux renforcés ne pourraient être produits sans une parfaite maîtrise des phénomènes de transport.

Du point de vue du verrier, les phénomènes de transport sont cruciaux tout au long de la production de verre plat, comme illustré en Figure 1. Lors de la fusion des matières premières, les phénomènes diffusifs vont permettre le transport des réactifs ainsi que l'homogénéisation du batch à petite échelle. Lorsque des dépôts sont effectués sur le vitrage, des réactions contrôlées par la diffusion peuvent se dérouler entre le substrat verrier et les couches. Lors du recuit, d'autres phénomènes contrôlés par la diffusion peuvent se produire, comme la cristallisation ou la séparation de phases. Ce procédé verrier nécessite le contrôle de la viscosité du verre à chaque étape ; cette propriété est liée à la diffusivité de certaines espèces. Enfin, la lente diffusion de l'eau dans le verre conduit au vieillissement du matériau, à sa perte de transparence ou de fonctionnalité.

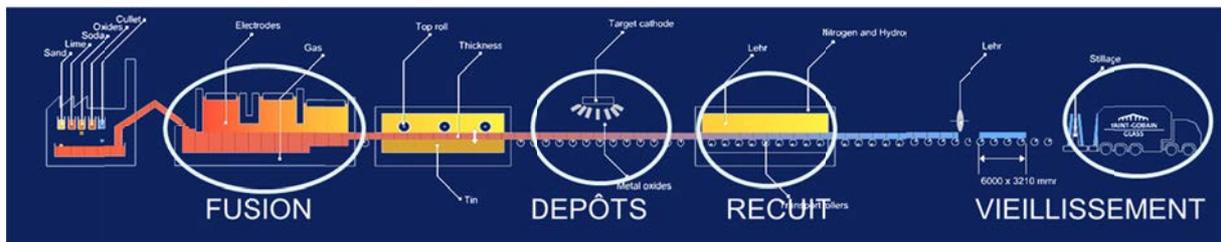


Figure 1. Schéma d'un procédé « float » de production de verre plat. Les étapes lors desquelles la diffusion joue un rôle important sont mises en évidence. Image issue du site <http://in.saint-gobain-glass.com>

La diffusion est un phénomène inévitable qu'il faut comprendre, quantifier et maîtriser. Mais derrière ce mot unique, plusieurs logiques cohabitent : la diffusion est un phénomène macroscopique qui résulte de déplacements à l'échelle atomique. La manière de l'étudier va donc dépendre fortement de l'échelle considérée : de manière traditionnelle sous

forme de flux macroscopiques, ou de manière probabiliste sous la forme de déplacements d'atomes, d'ions, de charges.

En dépit de milliers d'années de manufacture humaine, le verre, matériau d'art et de technique, résiste encore aux tentatives de donner une description complète de sa structure. Les verres sont des systèmes complexes, qui ne possèdent pas d'ordre à longue distance, et dont la structure désorganisée permet d'offrir une large distribution de sites accessibles à de nombreux éléments. La structure des verres n'est pas encore déterminée de façon univoque mais elle peut être décrite de plusieurs points de vue en fonction de l'échelle d'organisation considérée. Les spectroscopies vibrationnelles (Raman, IR...) renseignent sur la connectivité des espèces. Les spectroscopies chimiquement sélectives (RMN, XANES...) permettent d'accéder aux informations sur l'ordre local autour d'une espèce chimique particulière. Les études macroscopiques rendent compte de l'arrangement des constituants du matériau.

C'est dans ce cadre que se place la diffusion, phénomène dynamique permettant de caractériser la mobilité des composants chimiques du verre. L'étude de la diffusion d'un composant permet de quantifier sa vitesse de déplacement. Lorsque plusieurs composants migrent, l'étude de leur diffusion couplée permet de déterminer les interactions et couplages qui les lient. Les mécanismes diffusifs ainsi obtenus nous renseignent sur les relations entre les composants à l'échelle atomique, et donc sur la structuration du matériau. Diffusion et structure sont intimement liées : les phénomènes diffusifs dépendent du milieu dans lequel ils sont étudiés. Une approche complémentaire consiste alors à étudier des modifications de la structure engendrées par les déplacements des composants, ce qui permettra de tirer de nouvelles informations sur la structure du milieu.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

- 1.1 La diffusion ou les diffusions ?
- 1.2 Les silicates vitreux, entre thèse et hypothèses
- 1.3 Propriétés de transport

1. ETAT DE L'ART

1.1 La diffusion ou les diffusions?

Un tel sujet ne saurait être traité sans discuter au préalable de ce que signifie le terme de diffusion. D'une manière générale, on définit la diffusion comme une somme de sauts aléatoires d'unités de matière (ions, atomes, molécules) d'un emplacement à un autre dans un milieu. Cette définition suppose donc l'existence d'emplacements de basse énergie potentielle dans lesquels les atomes résident préférentiellement et entre lesquels ils se déplacent. Si cette notion d'emplacement est adaptée à la diffusion dans les milieux solides, elle devient problématique dans les fluides. Pour pallier à ces problèmes, la définition d'Onsager [Onsager, 1945] est purement descriptive : La diffusion est le mouvement relatif des différents constituants d'un liquide.

1.1.1 La première loi de Fick, indémodable

En 1822, Fourier écrivait la loi éponyme sur le transfert thermique. Celle-ci stipule que la densité de flux de chaleur est proportionnellement liée au gradient de température. Ainsi, dans un milieu défini, l'inhomogénéité d'un paramètre intensif, la température, provoque un phénomène de transport, le flux thermique, tendant à combler le déséquilibre. En écrivant une équation analogue pour décrire le transfert de matière, Fick posait en 1855 la première loi de diffusion :

$$J_i = -D\nabla C_i \quad (1)$$

Où J_i , le flux de l'élément i , est proportionnel à l'opposé de ∇C_i , le gradient local de concentration de i à une constante près, D , appelée coefficient de diffusion. Autrement dit, dans le cas classique où le coefficient de diffusion est positif, une variation de concentration en un endroit engendre un flux de matière allant du côté le plus concentré vers le moins concentré. L'équilibre est atteint quand le flux de matière a rééquilibré les concentrations et fait disparaître le gradient. Cette équation est phénoménologique et considère la diffusion comme un phénomène macroscopique. Or, la diffusion à l'échelle macroscopique est le résultat de déplacements à l'échelle atomique.

1.1.2 Mouvements de particules : Autodiffusion et Diffusion de traceurs

Les lois de Fick permettent de décrire le flux d'un élément provoqué par un gradient de concentration. Cependant, les observations de Brown expliquées par Einstein en 1905 mettent en évidence les mouvements des atomes dans une solution homogène. Ce phénomène est connu sous le nom de mouvement Brownien et résulte des impulsions transmises à la particule par les molécules du milieu soumises à l'agitation thermique. Ainsi, le suivi du déplacement aléatoire d'un atome dans un milieu homogène (Par exemple d'un atome de Si dans SiO₂) donnerait accès à l'autodiffusion du silicium. Or, il est difficile de suivre un atome sans le différencier des autres. Cette difficulté est partiellement levée par l'emploi d'isotopes, [Jambon, Carron, 1976].

Or, tout composé contenant des éléments présentant des isotopes peut être caractérisé par son rapport isotopique. Lorsque ce composé subit un processus chimique ou physique, les différences de masse entre les isotopes conduiront au fractionnement des espèces légères et lourdes de ce composé. Quatre types de fractionnement peuvent se produire : les fractionnements d'équilibre lorsque le composé est soumis à une réaction chimique ou un changement de phase, et les fractionnements cinétiques, impliqués également lors d'une réaction chimique mais plus particulièrement lors des phénomènes de transport.

Dans un gaz parfait, les énergies cinétiques des différents isotopes peuvent être calculées et sont proportionnelles à la masse de l'isotope multipliée par sa vitesse au carré. Les rapports des vitesses ou de diffusivité entre les espèces 1 et 2 sont donc égaux à la racine du rapport inverse des masses. Cette relation est équivalente à celle présentée en équation (2) avec $\beta = 0.5$ et les vitesses remplacées par des coefficients de diffusion.

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^\beta \quad (2)$$

Où D_1/D_2 est le rapport de la diffusion des isotopes de masse m_1 et m_2 [Jambon, 1980]. Or, ce qui est vrai dans un gaz parfait ne l'est plus dans un solide puisque aux effets de masses s'ajoutent les contraintes des liaisons. L'allure de l'équation (2) est toujours valable, mais la valeur de β peut varier, comme illustré en Figure 2.

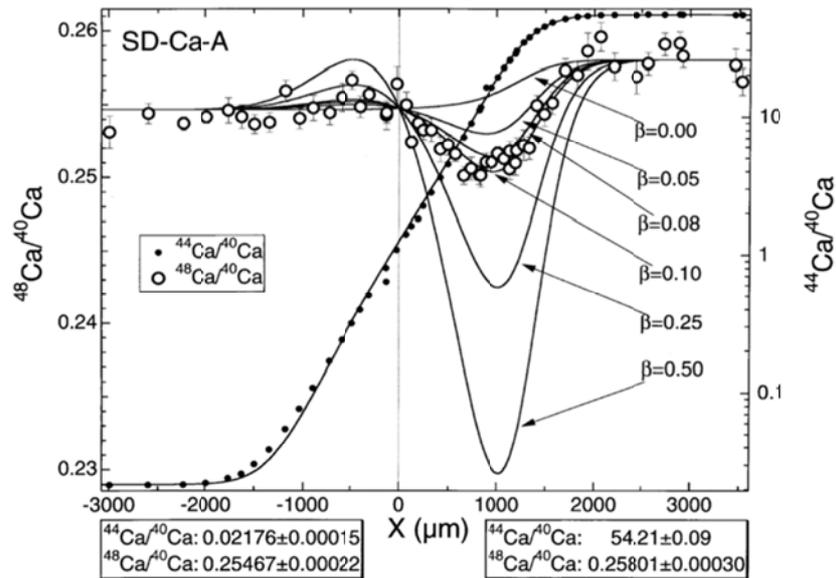


Figure 2. Variations de rapports isotopiques du calcium (cercles ouverts) le long d'un profil de diffusion de calcium contenant initialement la même fraction isotopique et les modélisations pour différents valeurs de β (lignes continues) [Richter et al., 1999].

La cinétique de diffusion est donc fonction de la masse des éléments se déplaçant, l'isotope le plus léger étant le plus mobile. De plus, la fréquence de vibration d'une molécule contenant un isotope lourd est inférieure à celle contenant un isotope léger. Ceci implique qu'une molécule contenant l'isotope lourd est énergétiquement plus stable que celle contenant l'isotope léger. Ainsi, les molécules comportant l'isotope léger interagiront plus facilement que celles contenant l'isotope lourd. Ces différences énergétiques engendrent un fractionnement. Deux isotopes du même élément mais avec des masses différentes peuvent donc diffuser à des vitesses différentes, l'isotope le plus lourd diffusant plus lentement que l'isotope le plus léger.

Par exemple, le calcium possède six isotopes stables. Les variations isotopiques du calcium sont notées par une différence δ relative à un standard et exprimées en pour mille (‰). D'une manière générale, la variation isotopique concerne le rapport $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, les isotopes ^{40}Ca et ^{44}Ca étant les plus abondants et leur différence de masse importante : 16.7 %. La diffusion peut engendrer des variations de rapport isotopique significatives notamment dans le système CAS [Richter et al., 1999], Figure 2, mais aussi NAS et MCS [Watkins et al., 2011]. Le degré de fractionnement isotopique lors de la diffusion dans des silicates fondus ne dépend pas seulement de β , mais aussi de la concentration élémentaire [Richter et al., 1999].

Dans un système à plusieurs composants, les couplages entre différents composants peuvent également influencer le fractionnement isotopique [Watkins et al., 2011, 2009]. La façon dont les mécanismes de transport affectent le fractionnement isotopique reste assez méconnue, ce qui complique les interprétations des rapports isotopiques dans les minéraux [Richter et al., 2009, 2003; Roskosz et al., 2006]. La compréhension et la modélisation de ces phénomènes sont donc perfectibles. Pourtant, les études traitant simultanément des flux de composants et des flux isotopiques dans les systèmes à plusieurs composants sont encore rares [Watkins et al., 2014].

Un autre moyen de suivre un élément sans utiliser de marqueur isotopique est de suivre des atomes présents en toute petite quantité dans un autre milieu, comme le sodium dans la silice [Frischat, 1968]. Ceci donne accès au coefficient de l'espèce présente sous forme de trace, appelé coefficient de diffusion de traceur.

Les coefficients d'auto diffusion et de diffusion de traceurs sont des fonctions de la composition du milieu [Johnson et al., 1951]. Une étude des données d'auto diffusion et de diffusion de traceurs montre que la diffusivité de traceur du sodium est la plus élevée dans les verres et des liquides d'albite (NAS) et diminue au fur et à mesure des substitutions avec l'anorthite (CAS) ou l'orthoclase (KAS) [Zhang et al., 2010]. En revanche, la mobilité du sodium est peu affectée par les faibles variations de composition allant de la jadéite à l'albite [Roselieb, Jambon, 1997]. Ces données brutes doivent toutefois être corrigées pour tenir compte des changements de viscosité du milieu. Dès lors, il apparaît que la diffusivité du sodium dans les silicates fondus est indépendante de la composition du milieu, et dépendrait plutôt de la viscosité [Mungall, 2002].

Les coefficients de diffusion de traceurs peuvent être très différents des coefficients de diffusion du même élément soumis à un gradient de concentration [Kress, Ghiorso, 1993; Liang et al., 1997; Mungall, 2002]. Il est donc important de bien vérifier la nature des coefficients de diffusion. Les coefficients d'autodiffusion sont plus adaptés à la description de mécanismes impliquant des mouvements d'atomes ou d'ions individuels. A l'inverse, la description des procédés impliquant des transports de masse conduisant à des changements de composition se fait à l'aide des coefficients de diffusion couplée. Malheureusement, il n'existe pas encore de modèle complet permettant de relier l'autodiffusion et la diffusion de traceurs à la diffusion couplée.

1.1.3 Dans les milieux complexes : la Diffusion couplée

Dans un milieu monophasé, la somme des fractions de concentration est une constante classiquement égale à 1 ou 100%. Ainsi, quand la concentration relative d'un élément diminue, elle est compensée par l'augmentation de la concentration relative d'au moins un autre élément. Autrement dit, il est impossible qu'il n'existe qu'un seul gradient de concentration dans le milieu ; un deuxième, de sens opposé, est nécessairement présent. Puisque le flux est proportionnel au gradient, tous les éléments soumis à un gradient vont migrer.

Un gradient de concentration se définit pour une espèce qui peut être indépendamment ajoutée ou retirée du mélange. Dans le cas des silicates, la contrainte d'électroneutralité conduit à utiliser les oxydes classiques (SiO_2 , CaO). Ainsi, ce sont les concentrations et les échanges de ces composants qui seront décrits. Cependant, toute autre combinaison électriquement neutre d'anions et de cations peut être également considérée. Il peut être intéressant par exemple de considérer des espèces fictives comme Si_3O_6 ou Ca_6O_6 qui possèdent le même nombre d'oxygènes et donc le même nombre de charges positives. Dans tous les cas, la diffusion couplée se traite macroscopiquement, sans tenir compte des mouvements individuels des atomes ou des charges. L'existence des espèces considérées est hypothétique mais ces espèces doivent avoir une possible existence thermodynamique. Le choix d'un jeu de composants ne nécessite pas la connaissance des mécanismes de diffusion ni des espèces présentes dans le milieu. Cependant, plus elles approchent de la réalité, plus il sera facile d'essayer de comprendre les mécanismes de la diffusion et le comportement d'un système [Chakraborty, 1995].

Il est d'ailleurs intéressant de tracer l'ensemble des compositions obtenues le long du profil de diffusion dans l'espace des compositions. Cette succession de points forme le tracé du chemin de diffusion et donne une vision graphique de l'évolution des compositions pendant le processus de diffusion comme présenté en Figure 3. La diffusion se déroule dans un système ternaire entre deux milieux dont l'un est riche en composant 1 et pauvre en composant 2 ($C_1^+ C_2^-$) ; l'autre est riche en composant 2 et pauvre en composant 1 ($C_1^- C_2^+$). Lorsque les échanges se mettent en place entre ces deux milieux représentés par les points, les compositions obtenues le long du profil de diffusion sont représentées par les lignes reliant ces deux points. S'il s'agit d'un échange binaire entre les composants C_1 et C_2 , les

compositions suivront la courbe pointillée. S'il s'agit d'un échange mettant en jeu un autre composant, les compositions suivront une courbe ayant l'allure de celle en traits pleins.

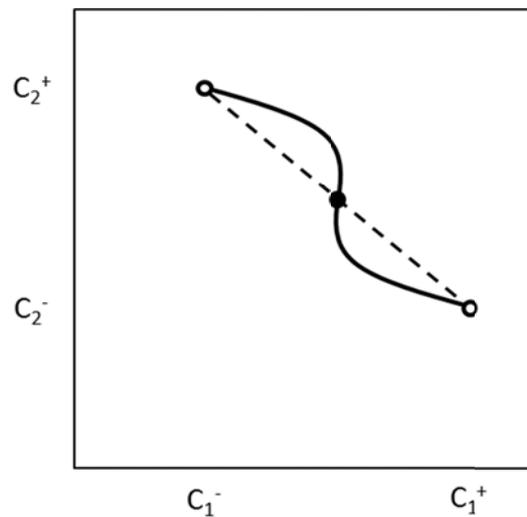


Figure 3. Chemins de diffusion entre deux milieux représentés par les points blancs. La composition centrale se trouve au point noir. La ligne pointillée correspond au chemin de diffusion dans le cas d'un échange binaire entre C1 et C2. La courbe en trait continu correspond à un chemin de diffusion lorsque l'échange met en jeu plus que ces deux composants.

Dans le cas d'une diffusion semi-infinie, c'est-à-dire quand la diffusion n'a pas atteint les bords du système, les extrémités du chemin correspondent aux compositions initiales des deux milieux mis en contact et la composition d'équilibre se situe directement au milieu du chemin. Ce tracé est invariant tant que la diffusion n'affecte pas les compositions aux extrémités. Il permet également de déterminer comment va évoluer la composition en tout point de l'espace au cours du temps. La forme du tracé permet de juger de la complexité des échanges en jeu : lorsque la forme du chemin dévie de la ligne droite, la diffusion résulte de la combinaison de plusieurs réactions d'échanges. L'obtention de ces réactions d'échange passe par l'analyse des vecteurs propres de la matrice de diffusion et est détaillée dans les parties 3.1 et 4.5.

1.1.4 Une approximation classique : la Diffusion Binaire Effective

La plupart des matériaux géologiques et industriels sont des systèmes chimiquement complexes contenant plus d'une dizaine de composants pouvant influencer la mobilité les uns

des autres, ce qui complique l'analyse de la diffusion. La mesure de la mobilité d'un composant dans son propre gradient de concentration peut être traitée par la méthode de la diffusion binaire effective (Effective Binary Diffusion, EBD). Dans cette méthode, le système à composants multiples est traité comme un système pseudo binaire dans lequel tous les composants autres que celui d'intérêt sont traités ensemble en tant que second composant. Ce second composant est considéré comme un solvant, et le composé d'intérêt comme un soluté dont le flux est supposé dépendre uniquement de son propre gradient. Cette méthode n'est pas limitée aux cas où le couplage diffusif entre les éléments est faible mais l'information sur le couplage sera absorbée dans le coefficient d'EBD. Par contre, ces coefficients de diffusion dépendent largement des différences de concentrations. Ces coefficients ne sont pas comparables à ceux obtenus par d'autres expériences sauf dans le cas très précis où les gradients de concentrations sont exactement les mêmes. Ces coefficients ne sont donc pas des coefficients de transport puisque ce ne sont plus des grandeurs intensives. De plus, cette approche est limitée en raison de la dépendance des coefficients d'EBD à la direction de la diffusion dans l'espace de composition. Enfin, elle ne permet pas de tenir compte des cas d'inflexion des profils aussi appelés uphill diffusion. [Cooper, 1965].

1.1.5 Un cas particulier : la uphill diffusion

Il est fréquent d'observer des couplages entre les différents composants qui diffusent dans le milieu. Si le couplage est suffisamment fort, un composant peut être entraîné par le gradient de concentration d'un autre composant au lieu de diffuser en fonction de son propre gradient de concentration [Zhang, 1993]. Ainsi, un élément peut être amené à se déplacer indépendamment de son gradient de concentration, c'est-à-dire qu'il va se concentrer dans une partie du milieu au lieu de s'y répartir de manière homogène. Ce phénomène est illustré par le profil du sodium sur la Figure 4. A l'état initial, la concentration de sodium était la même dans tout l'échantillon. Les seules différences de concentrations étaient celles de silice, plus présent à gauche de l'échantillon, et de calcium, plus présent à droite de l'échantillon. Lors de la diffusion, les marches de concentration de silice et de calcium se sont arrondies, les éléments descendant leurs gradients. Pendant ce temps, le sodium s'est déplacé de la partie gauche vers la partie droite de l'échantillon pour s'y accumuler, créant ainsi un profil avec deux points d'inflexion caractéristique d'une uphill diffusion.

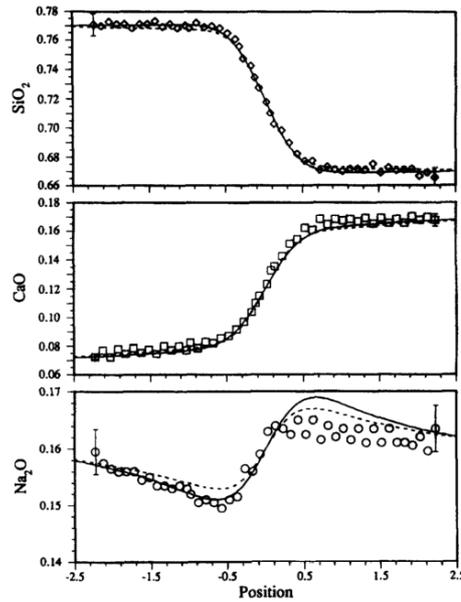


Figure 4. Profils de diffusion entre deux milieux semi-infinis obtenus après traitement thermique montrant la diffusion de silice et de calcium le long de leurs gradients, et une uphill diffusion marquée de sodium [Trial, Spera, 1994].

Ce phénomène est temporaire puisqu'une fois que l'élément moteur de l'uphill diffusion aura diffusé, son gradient sera nul. Le gradient de concentration de l'élément ayant remonté sera de nouveau le moteur de sa diffusion, de telle sorte qu'à la fin du processus de mélange, tous les gradients seront effacés.

1.1.6 Activités thermodynamiques

Jusqu'ici, nous avons considéré que la diffusion est un phénomène qui se produit en conséquence d'un gradient de concentration. Or, le vrai moteur de la diffusion n'est pas le gradient de concentration mais plutôt le gradient de potentiel chimique. Dans un milieu inhomogène, l'activité chimique de chaque espèce varie, ce qui entraîne des variations de potentiel chimique. Chaque espèce va diffuser vers la zone où son potentiel chimique sera le plus bas. Ceci minimise l'enthalpie libre du système, conformément au second principe de la thermodynamique. Cette diffusion selon le gradient de potentiel chimique est prépondérante à la loi de Fick ; elle peut aller dans le même sens ou s'y opposer selon que les gradients de concentration et d'activité vont dans le même sens ou dans des directions opposées.

1.1.7 Diffusion dans les silicates fondus : études antérieures.

Il existe une myriade de systèmes géologiques profondément influencés par la diffusion de divers composants [Zhang et al., 2010]. Bien que les géologues aient étudié la diffusion dans les minéraux depuis le XX^{ème} siècle, peu de mesures expérimentales ont été obtenues avant le développement de la microsonde électronique dans les années 1960. Cette technique a permis de mesurer précisément et quantitativement les profils de diffusion, offrant ainsi un bon moyen de détermination des coefficients de diffusion. Cela a conduit à la croissance spectaculaire du nombre d'articles publiés sur la diffusion dans les minéraux. Une étude approfondie des bases de données [Brady, Cherniak, 2010] montre que plus des trois quarts des coefficients de diffusion ont été obtenus dans des silicates, les feldspaths étant les plus étudiés. Bien que les silicates soient généralement des systèmes complexes contenant plusieurs composants, la plupart des mesures concernent les coefficients de traceur et d'autodiffusion. Les mesures de coefficients d'interdiffusion ne représentent que 11 % des données de diffusion et ils ont été principalement obtenus par le traitement des données via l'approximation d'un système binaire effectif. Il n'y a qu'un nombre limité de mesures expérimentales directes de la diffusion à plusieurs composants dans les aluminosilicates. La plupart du temps, ce sont des systèmes ternaires qui ont été étudiés tels que CaO-Al₂O₃-SiO₂ [Liang, Davis, 2002; Liang et al., 1996b; Oishi et al., 1982; Sugawara et al., 1977], MgO-Al₂O₃-SiO₂ [Kress, Ghiorso, 1993; Richter et al., 1998], Na₂O-CaO-SiO₂ [Wakabayashi, Oishi, 1978], matrice obtenue par [Trial, Spera, 1994], K₂O-Al₂O₃-SiO₂ [Chakraborty et al., 1995a, 1995b] et SrO-SiO₂-K₂O [Varshneya, Cooper, 1972]. Seules trois études ont considéré des systèmes plus complexes : CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ [Kress, Ghiorso, 1993; Richter et al., 1998] et K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O [Mungall et al., 1998]. Il est étonnant qu'aucun aluminosilicate contenant à la fois des alcalins et des alcalino-terreux n'ai été étudié alors que le système CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ est exploité industriellement, notamment par les verriers. Les compositions présentes dans la littérature sont reportées dans un diagramme ternaire (MO+M₂O)-Al₂O₃-SiO₂ avec M = Ca, Na, Mg, K et présentées en Figure 5. On notera la grande étendue des compositions étudiées avec des taux de silice et d'alumine allant respectivement de 76 à 40 wt% de SiO₂ et de 0 à 20 wt% d'Al₂O₃. En dépit de l'absence de sodium dans le verre CAS étudié par Liang, ces compositions intitulées A et D sont très proches du verre central de cette étude noté CNAS.

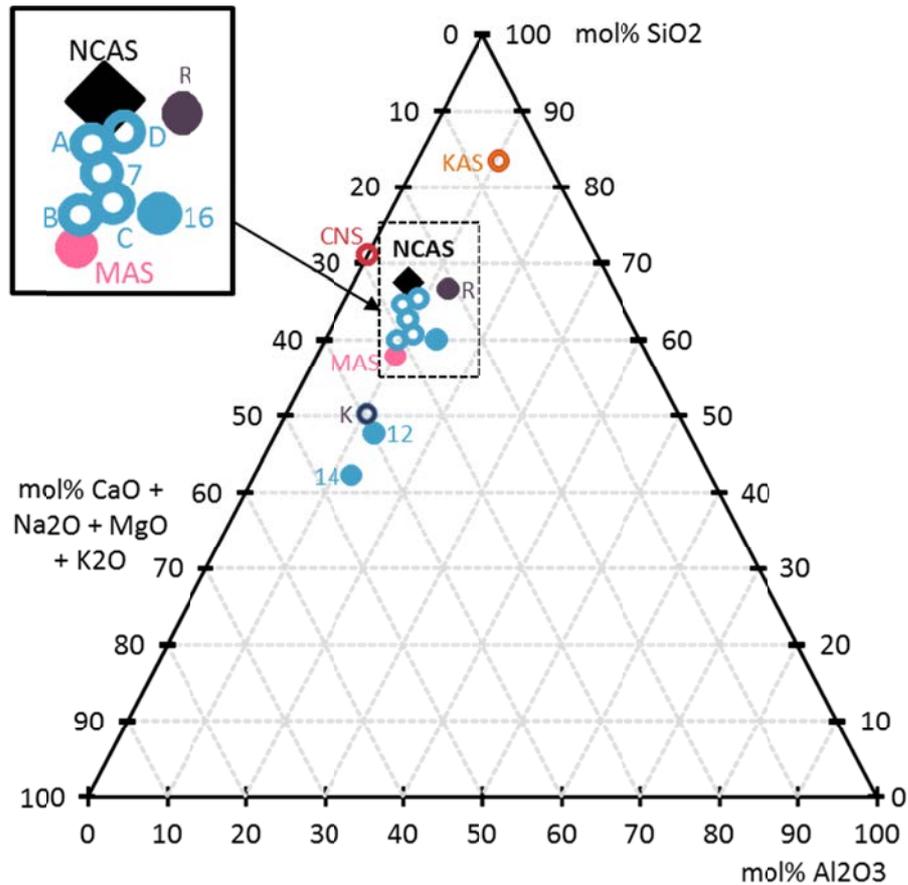


Figure 5. Aluminosilicates étudiés dans la littérature présentés dans le ternaire $(MO+M_2O)-Al_2O_3-SiO_2$. NCAS est le verre central de cette étude. Les verres A, D, 7, B, C, 12, 14 et sont tirés de [Liang et al., 1996b], MAS de [Richter et al., 1998], K et R sont des compositions CMAS étudiées respectivement par [Kress, Ghiorso, 1993; Richter et al., 1998], CNS est tiré de [Trial, Spera, 1994] et KAS de [Chakraborty et al., 1995a].

1.2 Les silicates vitreux, entre thèses et hypothèses.

Comme discuté ci-dessus, la diffusion est un phénomène important en science des matériaux et des phénomènes géologiques. Les processus de diffusion jouent un rôle clé dans la cinétique des changements à l'échelle microscopique, certains conduisant à des phénomènes visibles à l'échelle macroscopique comme par exemple la nucléation, la cristallisation, la séparation de phase, les précipitations, la dissolution de cristaux etc. Ce phénomène est bien sûr affecté par la composition du système et donc par sa structure. Il est donc nécessaire de bien comprendre la structure du milieu dans lequel la diffusion est étudiée.

La structure des silicates liquides est difficile à étudier en raison des températures de liquidus élevées. D'une manière générale, la structure des silicates vitreux est décrite au travers de la structure des silicates amorphes, plus facile d'accès. Pourtant, les verres sont fondamentalement différents des liquides. Les liquides sont supposés se trouver dans un état d'équilibre alors que le verre est un matériau métastable [Mysen, Richet, 2005]. La trempe thermique permet de figer la structure du liquide, de sorte que les éléments de compréhension que nous avons sur la structure du verre semblent pouvoir être appliqués au liquide [Malfait et al., 2008a; Mysen, Frantz, 1994; Stebbins et al., 2008]. Ceci reste vrai même dans des cas de pressions extrêmes puisqu'un silicate liquide comprimé, trempé et détendu conserve une structure analogue à celle d'un silicate comprimé à l'état solide [Malfait et al., 2014].

1.2.1 Unités structurales et rôle des cations

Les fondements de la connaissance structurale du verre ont été posés par Zachariasen [Zachariasen, 1932]. Sa théorie repose sur l'idée que les phases cristallines et vitreuses partagent les mêmes éléments structuraux, la différence résidant dans l'ordre à distance plus éloignée que le premier voisin. Trois conditions pour les formations de verres d'oxydes sont ainsi posées:

- La coordination des formateurs de réseau est faible.
- Les oxygènes ne peuvent pas se lier à plus de deux cations.
- Les tétraèdres ou triangles ainsi définis ne peuvent partager que des sommets les uns avec les autres.

Par la suite, il a été montré que dans un verre de silice, chaque atome de silicium est coordonné par quatre oxygènes et que chaque oxygène est relié à deux atomes de silicium. Le terme de réseau aléatoire a alors été créé pour décrire l'agencement tridimensionnel désordonné du verre, le désordre étant la conséquence d'une simple rotation des angles entre les tétraèdres. Cette notion est illustrée par la Figure 6 (reprise de [Biscoe, Warren, 1938]). Ce schéma permet de différencier deux types d'oxygène en fonction de leur coordination à un seul ou deux atomes de silicium. Ces oxygènes sont respectivement appelés oxygène non-pontant (NBO) et oxygène pontant (BO). De là est né le concept de cation formateur et modificateur de réseau en fonction de leur capacité à se lier avec les oxygènes non-pontant

[Warren, Pincus, 1940]. Les cations modificateurs de réseau tels que le sodium ou le calcium cassent les liaisons entre l'oxygène et les formateurs de réseau (typiquement, le silicium ou l'aluminium). Cette réaction s'écrit :

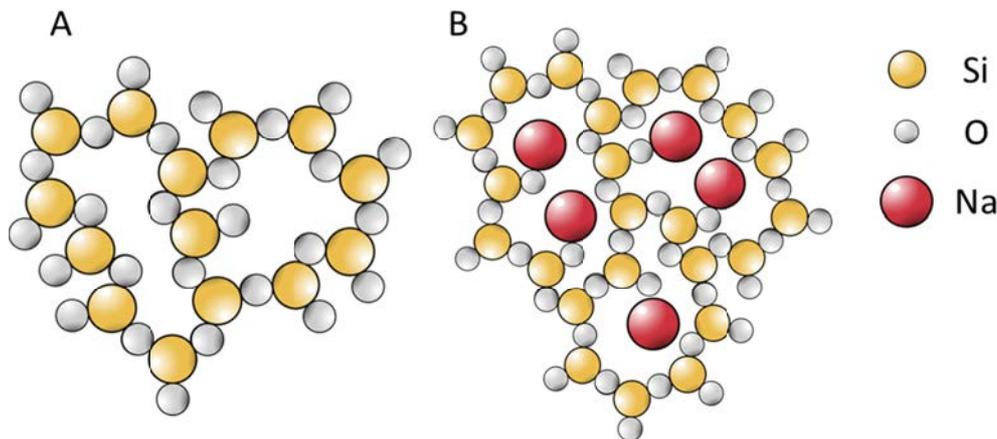


Figure 6. Réseaux aléatoires : A) structure 2D d'un verre de silice. Chaque atome de silicium est coordonné à 4 oxygènes. B) structure 2D d'un verre sodo-silicaté montrant la création de NBO. Les rayons des atomes sont proportionnels à leur rayon de Van der Waals.

L'apport d'oxyde de sodium conduit à la dépolymérisation du réseau par la création de deux oxygènes non-pontant dont les charges sont compensées par un cation Na^+ . L'ajout de cations modificateurs réduisant le nombre de liaisons covalentes dans le verre, ces cations sont aussi appelés « fondants » puisqu'ils réduisent ainsi la température de fusion du verre.

Il faut cependant relativiser la nature covalente de la liaison Si-O dans les verres. D'après certains calculs *ab initio* [Tangney, Scandolo, 2002], les charges ioniques réelles dans les silicates sont plus petites que les charges formelles : +2,76 au lieu de +4 pour la silice et -1,38 au lieu de -2 pour l'oxygène dans la silice fondue. D'autres calculs dans les tétrasilicates de sodium [Ispas et al., 2001] mettent en évidence des charges résiduelles sur les BO engendrant des tétraèdres chargés. Une telle distribution de charges a pour conséquence que la liaison des BO avec le silicium laisse une charge résiduelle qui peut être utilisée pour se lier avec d'autres cations. Ainsi, les silicates peuvent être considérés comme des substances ioniques dans lesquels un anion unique, l'oxygène, se lie à une large variété de cations.

Pour un tétraèdre de silice ou d'alumine, on peut définir le terme Q^n , n étant le nombre d'oxygènes pontants [Schramm, Oldfield, 1984]. Un verre constitué uniquement de silice

contient presque seulement des unités Q^4 . Lorsque le réseau 3D continu de la silice commence à être dépolymérisé par l'apport de cations modificateurs, les premiers NBO formés appartiennent à des espèces Q^3 , c'est-à-dire des tétraèdres de silice ne présentant qu'un seul oxygène non pontant. Une dépolymérisation plus forte conduit à la formation d'espèces Q^2 , puis de dimères Q^1 et de monomères Q^0 . Des organisations caractéristiques de ces espèces Q^n sont présentées en Figure 7. Il faut bien noter que les réseaux sans ordre à longue distances ne sont pas forcément constitués de Q^4 mais peuvent bien contenir tous types d'espèces Q .

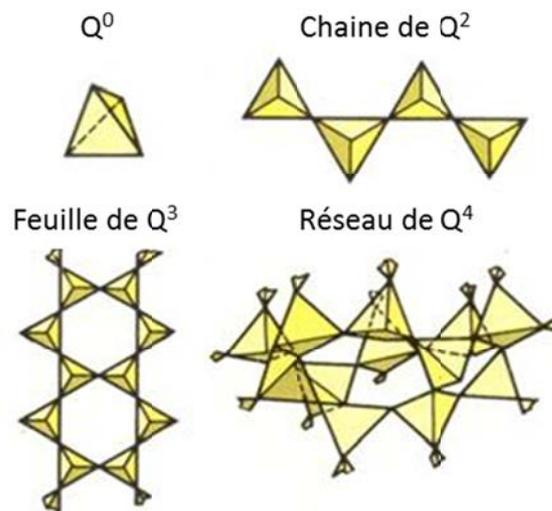
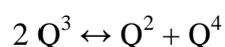


Figure 7. Organisations caractéristiques de tétraèdres de silices présentant différents degrés de polymérisation.

Pour se lier avec le NBO d'un Q^3 , les gros cations ou les cations les plus chargés rencontrent des problèmes d'encombrement stérique. Il leur est plus facile de se lier à des NBO appartenant à des unités structurales plus petites obtenues par des réactions de dismutation de la forme :



Au-delà de la stœchiométrie du métasilicate (N_2S), les Q^1 et Q^0 deviennent communs [Mysen et al., 1982b]. Ils représentent une source abondante de NBO à laquelle les cations peuvent se lier facilement.

Les propriétés des verres sont liées à la façon dont les composants se mélangent. Par exemple, la structure des silicates vitreux devient plus désordonnée avec la diminution de la teneur en silice, l'augmentation de la teneur en alumine et en augmentant l'électronégativité des modificateurs de réseau [Lee, Stebbins, 2003a]. La quantification du désordre dans les

verres est essentielle pour comprendre l'origine microscopique des propriétés de transport ; le but étant de comprendre comment la structure gouverne les propriétés physiques et chimiques des verres.

1.2.2 Les formateurs de réseau

Le degré de polymérisation et la connectivité du réseau font partie des variables qui contrôlent les propriétés des verres et des silicates fondus. Ces variables sont souvent déduites du nombre moyen de NBO par tétraèdre (NBO/T) ou de la fraction de NBO sur la totalité des atomes d'oxygène. Le degré de polymérisation peut aussi être décrit grâce aux constantes de distribution des espèces Q^n .

En se substituant à la silice, quelques éléments incluant l'aluminium peuvent être des formateurs de réseau. Le rayon ionique de l'aluminium est de 0.47 Å et est comparable aux 0.34 Å du silicium. Or, la charge formelle de l'aluminium est seulement de 3+ ce qui l'oblige à s'associer avec un cation pour obtenir une charge totale de 4+ et ainsi entrer dans les sites tétraédriques du réseau silicaté. Le rôle de cation compensateur de charge est joué généralement par un alcalin ou un alcalino-terreux. La substitution de la silice par l'aluminium provoque l'augmentation de la longueur de liaison tétraèdre-oxygène (T-O) d'environ 10%. Ce changement est rendu possible par une augmentation de l'angle T-O-T. [Lee, Stebbins, 2003a]. L'aluminium requérant des cations pour compenser sa charge, il capte ceux disponibles dans le verre qui passent d'un rôle de modificateur de réseau à un rôle de compensateur de charge. L'ajout d'aluminium engendre donc une polymérisation significative du réseau verrier [Mysen, Richet, 2005]. Ceci est illustré par la Figure 8 qui montre les lignes de même polymérisation. Lorsque la composition représentée par un point est enrichie en alumine tout en conservant son rapport silice-sodium, la composition se déplace suivant la flèche dans le diagramme ternaire. L'espèce majoritairement présente change, et les tétraèdres de silice sont de plus en plus polymérisés.

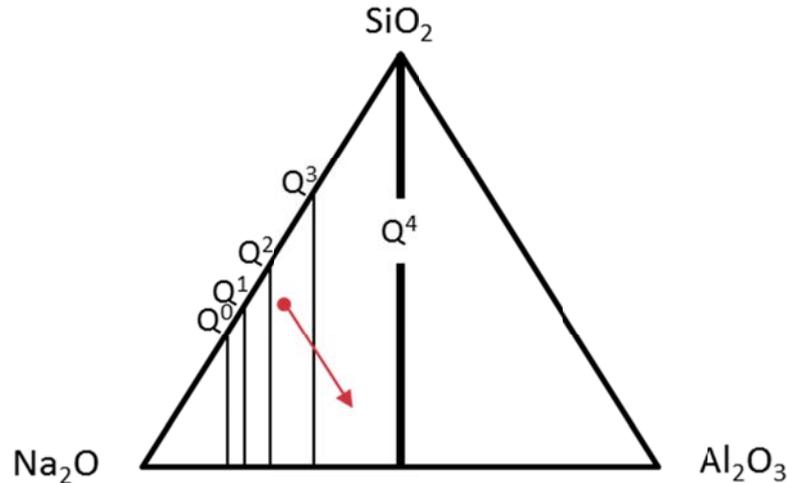


Figure 8. Schéma du diagramme ternaire d'aluminosilicate de sodium. Les lignes verticales représentent les compositions de même polymérisation, et les unités structurales majoritaires associées. Le point rouge est une composition peralcaline, la flèche représente l'évolution de la composition lors d'un ajout d'alumine.

Grâce à ses capacités de substitution et sur la base de structures cristallines connues, on suppose que les cations d'aluminium ont une coordinance de 4 (^{IV}Al) dans les verres fondus à pression ambiante en présence d'un excès de modificateurs [Bottinga et al., 1982; Taylor, Brown, 1979]. Lorsque le système présente un excès d'alcalins par rapport à la quantité nécessaire pour fournir une charge supplémentaire à tous les atomes d'aluminium, le système est appelé peralcalin. Lorsque la proportion d'alcalins est exactement égale à celle nécessaire pour obtenir la charge 4+ sur tous les aluminiums, le système est appelé méta-alumineux. Si le système contient des alcalino-terreux, il sera considéré comme méta-alumineux tant que l'aluminium pourra compenser sa charge avec des ions alcalino-terreux, même s'il y a un défaut d'alcalins. Lorsque la teneur en aluminium est supérieure à celle des cations disponibles, le système est appelé peralumineux. A ce moment, l'aluminium peut changer de coordinance afin de répartir différemment sa charge. Ces limites sont toutefois un peu plus floues, des études RMN de ^{27}Al ont montré que la plupart des verres d'aluminosilicate de calcium peralcalinoterreux contiennent 4 à 7% d' ^{V}Al , leur concentration variant avec la composition. La présence de ^{V}Al est signalée dans le système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, mais pas dans le système CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ [Lee et al., 2005; Stebbins et al., 2008]. La présence d'alcalino-terreux perturbe plus sévèrement le réseau à cause de leur champ plus élevé [Lee et al., 2005]. Dans l'anorthite (CAS), des problèmes stériques associés à la compensation de charge d' Al^{3+} par Ca^{2+} dans la structure cristalline sont supposés. Ce

type de désordre structural générant plus de NBO que prévu par stœchiométrie avait été prédit à partir des variations de viscosité des aluminosilicates avec la composition [Toplis, Dingwell, 2004; Toplis et al., 1997] et reste encore non élucidé [Stebbins et al., 2013; Thompson, Stebbins, 2013, 2012].

L'organisation du réseau est d'une grande importance puisque les configurations locales des unités de réseau peuvent avoir un impact sur les propriétés de transport au sein du matériau. Un aspect de l'ordre à courte distance a été explicité par la règle de Loewenstein [Loewenstein, 1954], qui postule que la liaison Al-O-Si est plus favorable que la combinaison d'Al-O-Al et Si-O-Si. Ainsi, les tétraèdres d'alumine sont répartis parmi les tétraèdres de silice. Ceci a été confirmé par RMN-MAS, qui a permis de montrer que la distribution des formateurs de réseau dans des verres d'aluminosilicate n'est pas totalement aléatoire, et que l'organisation observée résulte de la règle de Loewenstein. Cependant, une fraction non négligeable de liaisons Al-O-Al est observée, et plus particulièrement dans les aluminosilicates de calcium plutôt que dans leurs équivalents contenant du sodium [Lee, Stebbins, 1999]. L'observation détaillée de l'environnement des oxygènes autour des formateurs de réseau a révélé que la liaison Si-NBO est énergétiquement beaucoup plus favorable qu'Al-NBO dans des verres aluminosilicates peralcalins, même avec une faible teneur en silice [Allwardt et al., 2003]. Les tétraèdres d'aluminium ne forment donc pas de NBO.

1.2.3 Les modificateurs de réseau

Comme évoqué dans les paragraphes précédents, les oxydes alcalins et alcalino-terreux jouent un double rôle structural dans le verre. Le premier est de servir de modificateur de réseau. En ce sens, les cations sont liés à des atomes d'oxygènes dans un réseau tétraédrique. L'autre rôle est de compenser la charge des cations comme Al^{3+} afin qu'ils puissent entrer en coordinance tétraédrique. D'une manière générale, le paramètre permettant de distinguer formateurs et modificateurs de réseau est la force cationique, c'est-à-dire la force de liaison avec l'oxygène. La force de champ cationique se calcule en faisant le rapport de la valence du cation sur la longueur de liaison entre le cation et l'oxygène. Les formateurs de réseau, fortement liés aux oxygènes, ont une force cationique élevée. A l'inverse, les modificateurs de réseau, moins liés aux oxygènes, ont une force cationique plus faible [Dietzel, 1942]. La distinction entre formateurs et modificateur de réseau peut également être faite en termes d'énergie de liaison [Sun, 1947]. En raison de la faible énergie de liaison entre

l'oxygène et un modificateur de réseau par rapport à la liaison entre l'oxygène et un formateur de réseau, il a souvent été supposé que les modificateurs de réseau s'insèrent simplement dans les trous du réseau de silice. Cette hypothèse n'est pas complètement correcte puisque des variations marquées des propriétés physiques sont observées lorsqu'un alcalin ou un alcalino-terreux est remplacé par un autre [Mysen, Richet, 2005].

Les cations modificateurs peuvent être considérés comme des sondes de la configuration du réseau adjacent. Dans les minéraux, et dans une certaine mesure dans les verres, ces cations adoptent une certaine variété de coordinations : le sodium peut être coordonné à 5 ou 6 oxygènes, le calcium pouvant être coordonné à un nombre d'oxygène variant entre 7 et 9 [Smyth, Bish, 1988]. Les sites occupés par les modificateurs de réseau leur sont spécifiques ; ce ne sont pas seulement des vides occasionnels dans le réseau désordonné [Greaves, 1985]. Les modèles de structure doivent pouvoir intégrer les interactions ioniques entre les cations modificateurs et l'oxygène ainsi que l'existence d'une structure locale bien définie autour des cations alcalins. Dans un binaire silicate de sodium étudié par EXAFS, il a été observé que la première enveloppe autour du sodium est constituée d'oxygène, son plus proche voisin. La deuxième enveloppe est attribuée à la présence d'un autre atome de sodium. Ceci a conduit Greaves à proposer un modèle de réseau aléatoire (Modified Random Network model) constitué de deux sous-réseaux continus, aléatoires et interpénétrés : un réseau covalent très polymérisé constitué de formateurs de réseau et des canaux ioniques constitué de modificateurs [Greaves et al., 1981]. Ce modèle est schématisé en Figure 9. Il fournit un moyen de visualiser le transport ionique, les alcalins se déplaçant au travers de ces canaux ioniques.

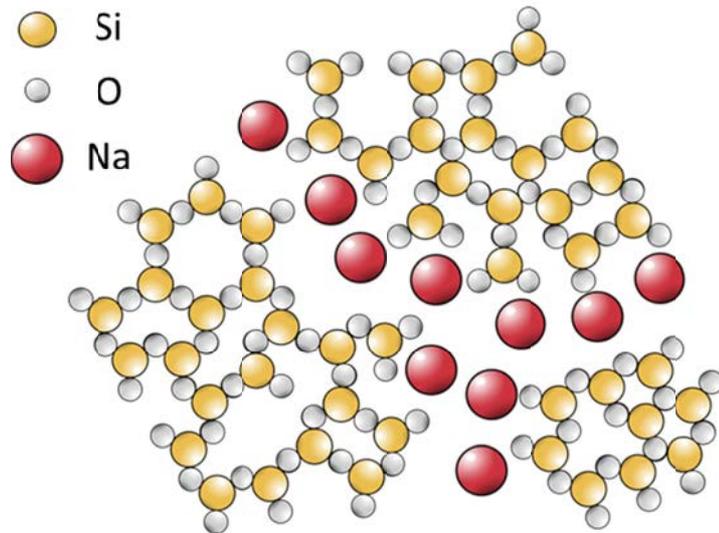


Figure 9. Modified Random Network 2D montrant l'interpénétration du réseau de formateurs de réseau et des canaux de modificateurs.

Lorsque la concentration des modificateurs de réseau augmente dans un verre, ils tendent à former des clusters, puis des canaux ; la mobilité ionique augmente avant d'atteindre un plateau correspondant à un seuil de percolation. Ces seuils de percolations ont été observés suite à des calculs de dynamique moléculaire [Huang, Cormack, 1991, 1990]. Ceci est cohérent avec les mesures d'autodiffusion et de conductivité ioniques dans des verres d'oxydes binaires [Greaves, 1985]. En effet, lorsqu'une faible quantité d'ions modificateurs de réseau est présente dans verre de silicate, les alcalins peuvent être répartis dans tout le milieu ou regroupés dans des zones distantes les unes des autres. Dans les deux cas, ces organisations empêchent les effets de diffusion coopérative. Les distances de saut sont très grandes de sorte que l'enthalpie d'activation pour la diffusion devient aussi importante que les forces de liaison électrostatiques de Coulomb [Greaves, Ngai, 1995]. Lorsque la teneur en modificateurs augmente, la conductivité ionique et donc la diffusivité des espèces mobiles augmente. Les simulations de dynamique moléculaire indiquent que les trajectoires des sauts d'ions sodium forment alors un réseau interconnecté de canaux [Jund et al., 2006, 2001; Sunyer et al., 2002].

Aluminosilicates de sodium

Le processus permettant le transport ionique va être différent en fonction du type d'oxygène auquel les cations de faible force cationique sont coordonnés. Dans un verre de silicate contenant suffisamment de modificateurs de réseau pour créer des canaux de

percolation, les ions alcalins sont principalement coordonnés aux NBO. La proximité entre ces ions permet des effets coopératifs améliorant la diffusion. Ce mécanisme est appelé « saut intra canal ». Dans un verre d'aluminosilicate hautement polymérisé, les ions alcalins compensent la charge négative des unités $[\text{AlO}_4]^-$. Le mécanisme de diffusion des alcalins est appelé « saut de réseau » et doit se faire avec le minimum de changements configurationnel de la structure. Dans ce cas, il est prévu que l'enthalpie d'activation pour la diffusion dans les aluminosilicates alcalins diminue avec la teneur en alumine [Houde-Walter et al., 1993].

La distribution de Na^+ et ses différentes interactions dans un aluminosilicate de sodium ont été étudiée par RMN du ^{23}Na [Lee, Stebbins, 2003b]. Le sodium est caractérisé par un temps de relaxation spin-réseau "liquid-like". Ceci laisse présager de sa très grande mobilité. Cette mobilité implique que les échanges entre de nombreux sites peuvent se faire sans trop désordonner les positions de silicium ou d'oxygène [George et al., 1998]. Le sodium est distribué de manière homogène dans la structure. Cette observation peut paraître contradictoire avec la notion de canaux, mais ces informations obtenues par RMN sont moyennées sur de grands volumes. Le sodium peut alors servir de sonde pour décrire les différents environnements locaux présents dans le verre. L'ion sodium interagit préférentiellement avec les NBO mais aussi avec trois types de BO classés par ordre décroissant d'affinité : Al-O-Al, Al-O-Si et Si-O-Si. Lorsque le rapport Si/Al varie, la proportion de ces trois BO varie également entraînant un changement de longueur moyenne de liaison Na-BO. Cette distance Na-O est l'un des facteurs clés dans le contrôle du transport de sodium puisqu'elle contribue largement à la barrière d'énergie de diffusion. Ces résultats ont été confirmés par RMN du ^{17}O [Lee et al., 2009].

Aluminosilicates de calcium et sodium

Le calcium et le sodium sont des cations de mêmes rayons ioniques qui possèdent des charges différentes. Leurs affinités pour les différents types d'oxygènes présents dans le verre et leur rôle dans la structure du verre sont assez différents. Ceci peut s'illustrer par la différence de structure cristalline entre l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et la néphéline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Si les distances radiales T-O des premières sphères de coordinance sont approximativement les mêmes, ce n'est pas le cas des deuxième et troisième sphères de coordinance qui sont plus éloignées dans les aluminosilicates de calcium que de sodium [Taylor, Brown, 1979]. De plus, il existe une grande différence de C_p entre les liquides d'anorthite et d'albite [Richet, Bottinga, 1984a, 1984b]. Enfin, les enthalpies de mélange des liquides d'aluminosilicates de

calcium sont plus faibles que les enthalpies de mélange des liquides d'aluminosilicates de sodium [Hess, 1995]. Tout ceci permet de justifier que l'association entre aluminium et alcalin est plus favorable qu'entre aluminium et alcalino-terreux. La différence est telle qu'elle pourrait même donner naissance à des topologies différentes. En effet, la RMN a mis en évidence la préférence du calcium pour le rôle de modificateur de réseau se liant aux NBO de la silice plutôt que comme compensateur de charge de l'aluminium [Lee, Stebbins, 2006].

Plusieurs études de RMN [Allwardt et al., 2003; Lee, Stebbins, 2003a, 2003b; Lee et al., 2003] ont tenté de déterminer comment ces cations se répartissent autour des BO et des NBO. La RMN détecte trois types de NBO : Na-NBO, Ca-NBO et des fractions considérables de {Na, Ca}-NBO. La répartition de déplacement chimique indique un plus grand nombre de configurations (et donc un plus grand désordre) autour des liaisons Ca-NBO par rapport aux liaisons Na-NBO. Il est probable que l'association Ca-NBO soit préférée à l'association Na-NBO. Cette hiérarchisation résulte de la concurrence entre les effets stériques et électrostatiques du cation. Lorsque l'effet électrostatique domine, le cation de plus fort champ sera favorisé pour compenser la charge du NBO. D'autre part, lorsque l'effet stérique prédomine, le plus gros cation est favorisé [Lee et al., 2003]. Toutefois, l'appariement le plus favorable semble être celui d'un mélange de Ca et Na autour des NBO. Des calculs *ab initio* suggèrent que les liaisons Na-NBO et Ca-NBO sont respectivement plus courtes que les liaisons Na-BO et Ca-BO [Cormack, Du, 2001; Cormier et al., 2003; Ispas et al., 2002]. Même si elles sont plus faibles que les interactions avec les NBO, les interactions entre les cations et les BO sont mises en évidence par RMN.

Dans les verres dont les unités structurales Q^n dominantes sont Q^2 et Q^3 , le calcium montre une tendance à former des liaisons Ca-NBO préférentiellement avec les Q^2 , alors que les liaisons Na-NBO se font préférentiellement avec les Q^3 [Jones et al., 2001]. Ceci laisse penser que l'équilibre de dismutation de Q^3 en Q^2 et Q^4 peut être déplacé en fonction du cation modificateur de réseau. Il est intéressant de remarquer que dans toutes ces études, la distribution des cations ne montre pas de regroupement dans des régions plus riches en cations au détriment de zones plus polymérisées, contrairement à ce qui est attendu dans le modèle de Greaves. Il n'existe donc pas encore de description définitive de la structure du verre. Elle pourrait venir des futures observations TEM, pour l'instant restreintes à l'observation de verres de silice [Huang et al., 2013, 2012].

1.3 Propriétés de transport

Les propriétés de transport sont le reflet macroscopique de la migration des espèces se déroulant à l'échelle microscopique. En fonction de leur nature, les mobilités des unités structurales du réseau sont associées à des modes de transports différents. La mobilité des formateurs de réseaux, unités structurantes du verre, est associée à un mode de transport visqueux. Les modificateurs de réseau étant des unités plus mobiles et électriquement chargées, ils sont associés à la conductivité électrique du verre.

1.3.1 Viscosité

La viscosité du verre est une de ses propriétés les plus importantes puisqu'elle permet de déterminer ses températures d'affinage, de formage et de recuit. D'une manière générale, la viscosité η quantifie la résistance à l'écoulement du matériau soumis à une force de cisaillement. Plus la viscosité est élevée, moins le matériau s'écoule. Cette propriété est fonction de la composition du verre : plus le verre est dépolymérisé par la présence de modificateurs de réseau, plus l'écoulement est facile, plus la viscosité est faible. La viscosité varie très fortement avec la température : plus le verre est chaud, plus il est fluide et plus la viscosité est faible. La viscosité s'exprime en Pa.s dans les unités SI ou de manière traditionnelle en poises, ce qui équivaut au déci-Pa.s. A haute température, les faibles viscosités se mesurent à l'aide d'un rhéomètre mettant en rotation deux cylindres concentriques avec un certain couple. La viscosité est alors inversement proportionnelle à la vitesse de rotation. Les fortes viscosités se mesurent en suivant l'élongation d'un matériau soumis à une force de traction.

La viscosité est un paramètre variant sur de nombreux ordres de grandeurs entre matériaux comme présenté dans le Tableau 1. De même, la viscosité du verre varie avec la température sur de nombreux ordres de grandeur comme illustré par la Figure 10. Cette figure met clairement en évidence le comportement non-arrhénien de la viscosité sur de larges plages de température.

Tableau 1. Ordre de grandeurs de viscosités en Pa.s de quelques fluides à pression et température ambiante, sauf mention contraire.

Fluide	Viscosité
Eau	10^{-3}
Miel	10
Beurre de cacahuètes	250
Eau (à -13°C)	10^{12}
Verre (à T° de transition)	10^{12}
Verre (à T° de formage)	10^4
Verre (à T° d'élaboration)	10

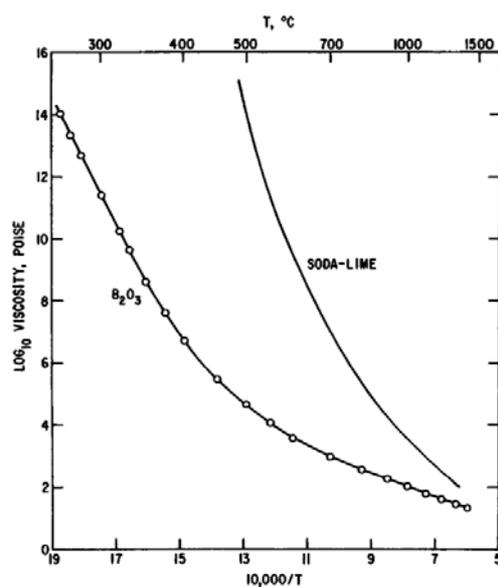


Figure 10. Logarithme de la viscosité d'un verre de trioxide de bore et d'un verre float (70 wt% SiO_2 , 21% Na_2O , 9% CaO) en fonction de l'inverse de la température. Illustration tirée de [Doremus, 2002].

Toutefois, la viscosité peut être approximée par une loi d'Arrhenius sur de petites plages de température (équation 3) où η_0 est un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux, R la constante des gaz parfaits et T , la température.

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3)$$

Pour modéliser le comportement non-Arrhénien de la viscosité, son évolution avec la température est traditionnellement modélisée par l'équation empirique (4) appelée équation de Vogel-Fulcher-Tamman :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (4)$$

Où η_0 , A et T_0 sont des constantes d'ajustement du modèle et sont fonction de la composition du verre. T_0 serait supérieure d'au moins 50°C à la température de transition vitreuse du verre [Adam, Gibbs, 1965]. Différents modèles existent pour retrouver ces paramètres à partir de la composition verrière, dont le récent modèle statistique développé sur 2200 compositions verrières [Fluegel, 2007]. L'évolution de la viscosité avec la température peut parfois dévier du comportement décrit par la loi de VFT, notamment lorsque le verre contient de l'eau.

La viscosité peut se définir comme la mobilité de parties adjacentes d'un système, ce qui diffère de la diffusion qui est la mobilité relative des différents constituants de ce système [Onsager, 1945]. Même si ces grandeurs sont différentes, il existe des liens empiriques entre viscosité et diffusivité des espèces formatrices de réseau. La viscosité peut être reliée à la diffusivité D des espèces de rayon r au travers de l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta} \quad (5)$$

Cette équation s'applique normalement à la diffusion de particules sphériques non chargées dans un fluide peu visqueux, ce qui semble un assez mauvais modèle des phénomènes de diffusion d'espèces dans le verre liquide. Il faut également noter que cette équation ne peut pas être appliquée à la diffusion de l'aluminium. Dans un verre de silice fondue à 1000°C, la diffusion de l'aluminium se fait suivant un coefficient de l'ordre de 10^{-13} cm²/s alors que l'équation de Stokes-Einstein conduit à un coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-23} cm²/s ce qui est bien plus petit que la réalité [Frischat, 1969]. Cette équation est souvent inadéquate pour relier diffusivité et viscosité dans les silicates vitreux.

Une autre équation liant diffusivité des formateurs de réseau et viscosité a été développée par Eyring :

$$D = \frac{kT}{\lambda\eta} \quad (6)$$

Où k est la constante de Boltzmann et λ correspond à une distance de saut atomique de l'ordre de 2.8 Å [Shimizu, Kushiro, 1984], correspondant au diamètre de l'anion O^{2-} . Cette équation donne des relations plus satisfaisantes entre autodiffusion de l'oxygène et viscosité que la relation de Stokes-Einstein [Dunn, 1982; Leshner et al., 1996; Terai, Oishi, 1997; Tinker et al., 2003]. Cependant, elle est contestée dans certains systèmes [Liang et al., 1996a]

En règle générale, la modélisation de la viscosité par une loi d'Arrhénius permet d'extraire une énergie d'activation de l'écoulement visqueux. Celle-ci varie en fonction de la composition : plus un verre contient de modificateurs de réseau, moins il sera visqueux à la même température. L'énergie d'activation de l'écoulement visqueux sera alors plus faible. Ceci n'est pas toujours vrai à proximité de la transition vitreuse et du liquidus où les verres très riches en modificateurs de réseau, appelés verres « fragiles », peuvent présenter de plus fortes énergies d'activation que des verres moins riches en modificateurs de réseau. Sur la plage de température 1100-1400°C, l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux est de l'ordre de 580 kJ/mol dans la silice vitreuse [Hetherington et al., 1964], et elle chute rapidement à 170 kJ/mol dans un binaire contenant de la silice avec 10% d'alcalins ou de la silice avec 25% d'alcalino-terreux [Bockris, 1955].

1.3.2 Autour de la transition vitreuse

La nature de la transition vitreuse est un sujet toujours débattu aujourd'hui. L'un des points clefs de sa compréhension passe par l'idée qu'il ne s'agit pas d'une transition thermodynamique du premier ordre correspondant à un changement d'état à une température bien déterminée. La transition vitreuse est une transition cinétique. La théorie d'Adam-Gibbs [Adam, Gibbs, 1965] décrivant la transition vitreuse à l'aide de l'entropie configurationnelle permet d'expliquer le comportement caractéristique des silicates fondus. Cette théorie repose sur l'idée que les changements configurationnels pouvant se dérouler dans le liquide nécessitent un échange coopératif de régions dont la taille augmente quand la température baisse. Cette augmentation de la taille des régions qui s'échangent limite la mobilité, qui devient très faible aux environs de la transition vitreuse. Ainsi, juste au-dessus de la transition vitreuse, la longueur de corrélation dynamique (un indicateur de la taille des zones qui se réarrangent collectivement) est de l'ordre de six unités moléculaires. Ceci implique que dans

cette gamme de température, environ deux cents molécules doivent se coordonner pour qu'un verre puisse s'écouler [Berthier et al., 2005].

Les barrières énergétiques à la diffusion dépendent de la structure locale du matériau et donc de la composition. En revanche, la fréquence des sauts dépend plutôt de la structure globale et de l'ordre à longue distance dans le matériau [Chakraborty, 1995]. La mobilité des formateurs de réseau autour de T_g a été étudiée par RMN, notamment dans le système $K_2Si_4O_9$ [Farnan, Stebbins, 1994]. Leur idée centrale était de relier la durée de vie de liaison Si-O à la viscosité. La durée de vie de la liaison Si-O est obtenue via la durée d'échange entre les espèces Q^3 et Q^4 . Ce temps caractéristique est de l'ordre de la seconde lorsque la température est 50°C au-dessus de T_g , et de l'ordre du dixième de seconde 80°C au-dessus de T_g . En revanche, sous T_g , l'échange entre espèces Q ne se produit plus. Ces temps caractéristiques leur ont permis de prédire la viscosité aux températures de mesure via les équations de Stokes-Einstein ou d'Eyring. Cela met encore une fois en évidence le lien entre la viscosité du matériau et la capacité des espèces formatrices de réseau à se déplacer.

La diffusion est un phénomène temporel dépendant de paramètres spatiaux. Quelques dizaines de degrés au-dessus de T_g , l'échelle de temps de restructuration du réseau est largement supérieure à l'échelle de temps des sauts de modificateur. Ce découplage a été brillamment mis en évidence dans le trisilicate de sodium comme illustré par la Figure 11 tirée de [Dingwell, Webb, 1990].

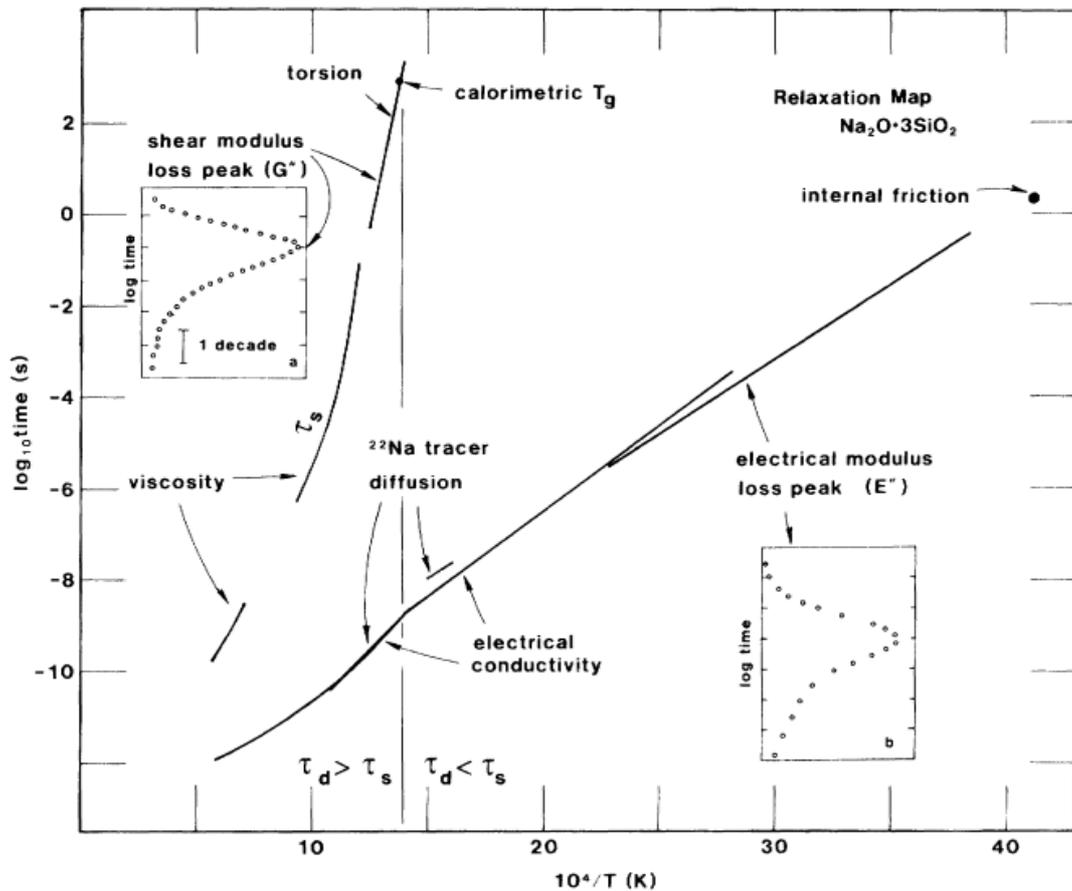


Figure 11. Echelles de temps de relaxations en fonction de l'inverse de la température dans le binaire $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$.

De la même manière, lorsque la température du verre diminue, le temps de corrélation des sauts d'ions sodium ou calcium devient beaucoup plus court que le temps de relaxation du réseau associé à la viscosité. Une compilation de données obtenues sur des verres silico-sodo calciques attestent d'un changement de régime de diffusion près de T_g pour l'oxygène, mais ni pour le calcium, ni pour le sodium (Figure 12).

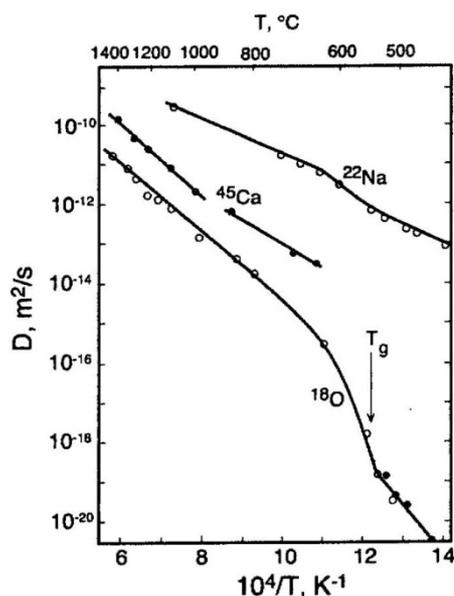


Figure 12. Autodiffusion de l'oxygène, du calcium et du sodium dans un verre de type float. La transition vitreuse est indiquée par la flèche. Illustration tirée de Mysen et Richet 2005.

A basses températures, l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux est beaucoup plus élevée que l'énergie d'activation de la conduction électrique [Bockris, 1955], ce qui indique que ces deux propriétés sont régies par des procédés différents avec des barrières d'énergie différentes. Ce découplage entre propriétés de transport est illustré en Figure 13, où l'on voit qu'à hautes températures ($10^4/T$ et T_g/T faibles), les temps caractéristiques d'écoulement visqueux ou de relaxation de spin d'une part et de conductivité électrique d'autre part sont identiques. Lorsque la température diminue et se rapproche de la transition vitreuse, les temps caractéristiques de ces deux propriétés divergent. L'énorme variation de viscosité avec la température est beaucoup plus importante que la variation de conductivité électrique. Ceci indique que la cinétique de relaxation structurale du réseau varie beaucoup plus avec la température que la mobilité des cations modificateurs. Ce découplage semble d'autant plus important dans les verres calciques que les verres sodiques.

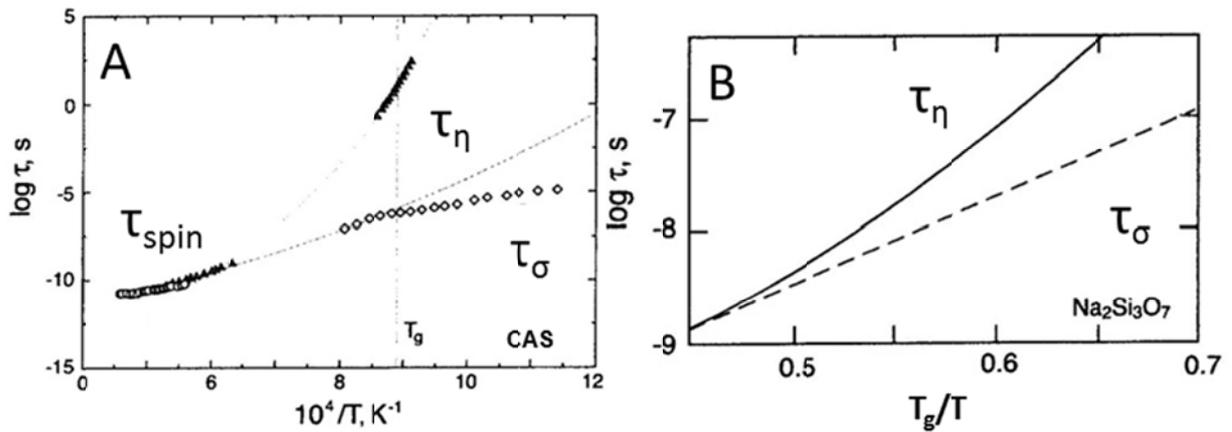


Figure 13. Temps caractéristique de viscosité τ_η et de conductivité τ_σ dans des verres d'aluminosilicate de calcium (A) et silico-sodiques (B) représentés fonction de l'inverse de la température. τ_{spin} correspond à la vitesse de relaxation de spin de l'aluminium et sert à extrapoler le temps caractéristique de viscosité à très hautes températures. Données issues de (A) [Gruener et al., 2001] (B) [George et al., 1998].

Tout ceci montre que la transition vitreuse altère profondément la mobilité des formateurs de réseau. En revanche, la transition vitreuse a peu d'effet sur la mobilité des modificateurs de réseau. On peut alors supposer l'existence d'un mécanisme de diffusion unique se déroulant à toutes les températures dont seule la fréquence serait modifiée. L'évolution de la fréquence de l'échange avec la température serait différente en fonction de la nature des éléments impliqués dans l'échange.

1.3.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique est liée à la mobilité ionique résultant du transport des cations modificateurs de réseau [Bockris et al., 1952]. Si le courant est conduit par une seule espèce ionique de charge Z et de concentration C , la conductivité électrique σ est liée au coefficient de diffusion D de cet ion par l'équation d'Einstein :

$$\sigma = \frac{Z^2 F^2 D C}{RT} \quad (7)$$

Où F est la constante de faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température. La supposition d'une unique espèce portant la charge est très forte, d'où de fréquentes déviations expérimentales à cette équation.

Contrairement à la viscosité, la conductivité électrique évolue avec la température suivant une loi d'Arrhenius. Dans un verre contenant 75% de silice et 25% d'oxyde de sodium, l'énergie d'activation associée à la diffusion du sodium est de 78 kJ/mol juste au-dessus de la transition vitreuse et de 30 kJ/mol sur la plage de 1100-1500°C [Owen, Douglas, 1959]. Autour de la transition vitreuse dans un verre silico-sodo-calcique comparable (SiO_2 74 wt%, Na_2O 16 wt%, CaO 9.9 wt%), les énergies d'activation de déplacement ionique du calcium et du sodium sont respectivement de 183 et 78 kJ/mol [Mysen, Richet, 2005]. L'ajout d'alumine a pour effet d'augmenter la mobilité ionique et de diminuer l'énergie d'activation [Isard, 1959].

Les études de conductivité permettent de décrire la mobilité des cations de faible force ionique en fonction de la température. La composition du matériau joue également un rôle crucial : en présence d'un mélange d'alcalins, la conductivité ionique est affectée.

1.3.4 Effet alcalin mixte – Pseudo effet alcalin

La bonne conductivité ionique d'un matériau peut être rapidement altérée par la substitution d'une petite fraction de l'ion mobile par un autre ion. Ce phénomène est plus prononcé pour les matériaux contenant des ions alcalins et est donc généralement désigné comme l'effet alcalin mixte (Mixed Alkali Effect, MAE). Le MAE influence également la viscosité des verres. Ces effets sont illustrés en Figure 14.

L'effet alcalin mixte est un phénomène extrêmement intéressant puisqu'il est un parfait exemple de l'influence des interactions atomiques entre composants sur les propriétés macroscopiques du matériau. La compréhension de l'impact des interactions entre cations porteurs de charge sur leurs mobilités est certainement la clef pour mieux le comprendre. Pour expliquer ce phénomène, il semble y avoir consensus autour de l'idée que les effets de sélectivité des sites soient importants : un ion lithium migrerait préférentiellement dans un site ayant au préalable contenu un autre ion lithium plutôt que dans un site ayant contenu un ion sodium [Bunde et al., 1994]. Pour qu'un ion lithium puisse entrer dans un site occupé par un sodium, un processus de relaxation du site serait nécessaire pour qu'il s'adapte à l'accueil du lithium. L'effet de ralentissement du MAE est d'autant plus visible que la concentration d'un des deux cations est très faible [Röling, Ingram, 1998]. Cet effet est visible sur la Figure 14 où la variation de résistivité est plus importante aux extrémités de l'abscisse. Ceci tend à faire penser que le MAE implique des interactions à longues portées entre cations.

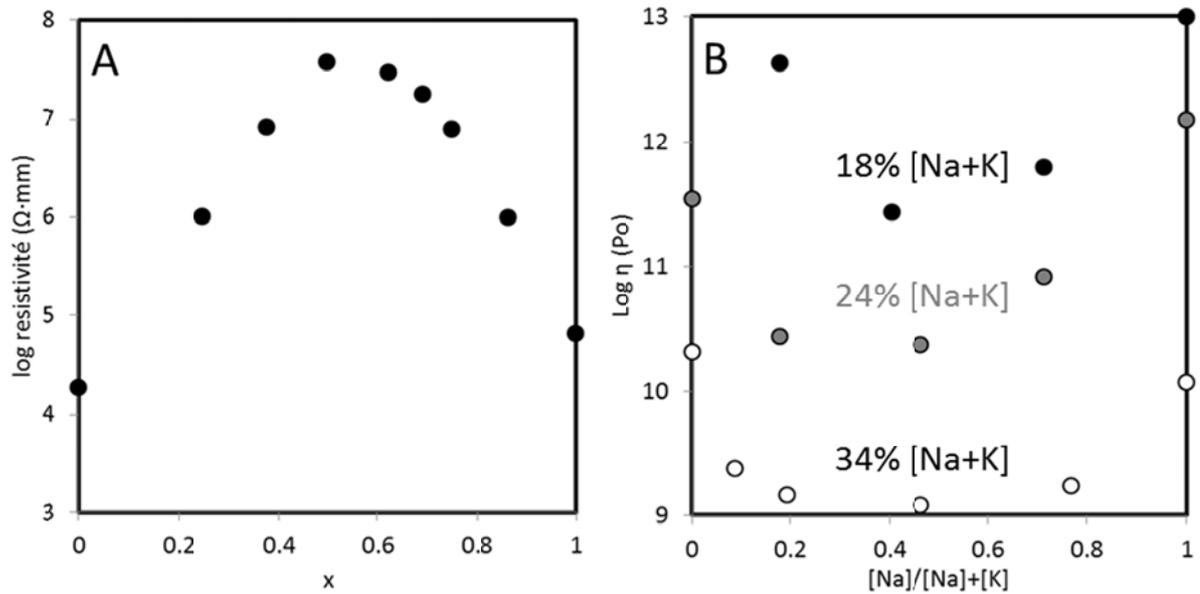


Figure 14. (A) résistivité électrique d'un verre $\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ fonction de la teneur en potassium. (B) viscosité de verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ à 500°C en fonction du rapport sodium sur alcalins. [Isard, 1969].

Le MAE se produit naturellement lorsque les ions ont des tailles ou des polarisabilités différentes. Cet effet n'est donc pas restreint aux interactions entre alcalins mais peut également se produire entre alcalins et alcalino-terreux qui ont des charges différentes mais peuvent avoir des rayons similaires. A ce propos, notons que le calcium et le sodium ont des valences différentes, mais des rayons ioniques proches. Ainsi, ils seraient suffisamment semblables pour migrer au travers de réseaux ioniques dans des sites de taille semblable. En revanche, la force ionique et les contraintes de charges diffèrent. Le sodium et le calcium sont donc suffisamment différents pour que leurs sites soient différents, engendrant l'effet pseudo alcalin.

La différence de taille entre les deux ions augmente le MAE ; c'est pourquoi le verre Li-Rb-PO_4 a été étudié par calcul *ab initio* [Swenson, Adams, 2003]. Le transport des ions se déroulant d'un site d'équilibre à un autre, les ions sont supposés suivre la route la plus favorable énergétiquement, c'est-à-dire celle qui permet la meilleure conservation de valence. La méthode de Monte-Carlo inverse produit une configuration du verre où les cations ne sont pas répartis au hasard car ils semblent être situés dans des canaux minces s'étendant entre les formateurs de réseau. La Figure 15 montre que le volume des canaux occupés par le plus petit

ion est considérablement plus grand que celui occupé par le plus gros ion. Les ions ont des chemins de conduction nettement séparés, le chemin accessible au lithium étant partiellement bloqué par des régions riches en rubidium (rose, image F). La grande disparité d'énergie potentielle de site entre les cations combinée à la faible dimension des chemins de diffusion et à la distribution non aléatoire provoque le blocage caractéristique du MAE.

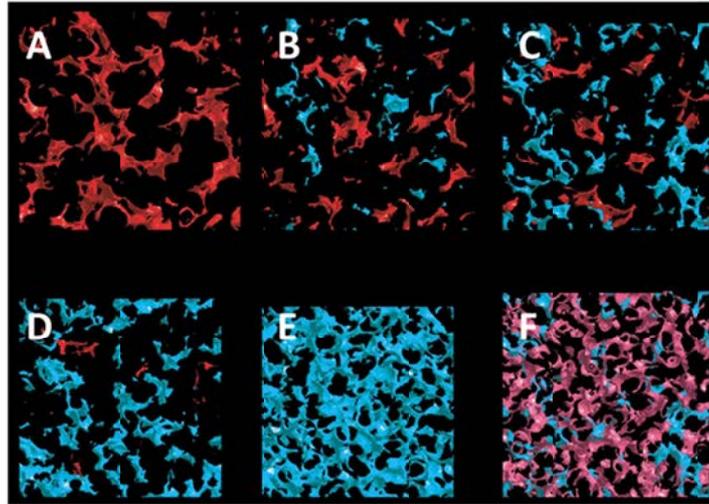


Figure 15. Tranches de verre $\text{Li}_x\text{Rb}_{(1-x)}\text{PO}_4$. La structure correspond aux chemins de conduction de Li (bleu) et Rb (rouge). A) $x=0$, B) $x=0.25$, C) $x=0.5$, D) $x=0.75$, E) $x=1$, F) les régions en rose montrent les chemins de Li bloqués par Rb.

En plus de la compréhension du phénomène par la sélectivité des sites, une autre théorie est basée sur l'idée que l'énergie d'interaction entre deux ions différents est plus forte qu'entre deux ions identiques. Le couplage ainsi créé diminuerait la mobilité ionique. [Bandaranayake et al., 2002; Tomozawa, 1993]. Dans le prolongement de cette idée se trouve le concept du « matrix-mediated coupling » [Ingram, Roling, 2003]. Lorsqu'un cation entre dans un site inadapté, des contraintes de traction et de compression sont localement créées. Une façon de dissiper les contraintes créées par le saut d'ion passe par la relaxation de l'environnement immédiat autour du site, la contrainte étant absorbée par la matrice environnante. Cette relaxation change le paysage énergétique dans le voisinage immédiat du site. On peut alors imaginer que les sauts de cations de différentes tailles soient couplés de sorte que les contraintes de traction et de compression se produisent suffisamment près les unes des autres pour s'annuler. Ainsi, l'ensemble du processus de diffusion se produirait à volume constant. Les déplacements couplés des cations dissemblables faciliteraient le réarrangement du réseau et donc l'écoulement visqueux.

Compte tenu de la similitude des rayons ioniques du calcium et du sodium, l'écart d'énergie potentielle entre deux sites favorables au sodium et au calcium est sans doute faible, permettant de ce fait leur mélange autour des oxygènes [Lee, Stebbins, 2003a]. De plus, un calcul donnant une enthalpie de mélange négative entre sodium et calcium dans les verres prédit une forte tendance au mélange [Ni, 2012]. La formation de paires d'ions {Na, Ca} avec une forte interaction ne ralentirait pas leur mobilité mais au contraire accélérerait l'interdiffusion [Varshneya, 2010]. En effet, des mesures de conductivité électrique et de diffusion ont montré que les mobilités du sodium et du calcium étaient augmentées par la présence de sodium dans les verres silico-sodo-calciques [Natrup et al., 2005]. Ainsi, l'ion sodium pourrait diminuer le coût énergétique associé au saut de calcium en venant occuper le site laissé vacant par le calcium. Cet échange se déroulerait sans modification de la topologie du verre, condition imposée par le modèle de [Mungall, 2002]. Ceci augmenterait la probabilité de sauts efficaces, ce qui va dans le sens des observations de Natrup et le concept de « matrix-mediated coupling ».

Parmi toutes les idées et informations présentées dans cet état de l'art, certaines sont plus fréquemment employées dans la suite du manuscrit. Puisque l'étude concerne la diffusion couplée dans un système à plusieurs composants, les connaissances présentées dans les parties 1.1.1, 1.1.3 et 1.1.5 relatives à la diffusion couplée et à ses conséquences sont particulièrement exploitées.

Cette étude est spécifiquement réalisée dans des aluminosilicates vitreux et fondus. Ainsi, les connaissances structurales présentées dans la partie 1.2 sont d'une importance cruciale pour mieux comprendre et expliquer les phénomènes diffusifs.

Le système aluminosilicaté étudié présente un fort intérêt industriel, et l'étude de la diffusion couplée dans un système aussi complexe est une démarche originale. Elle se fera évidemment en s'appuyant sur les résultats obtenus dans d'autres systèmes silicatés de compositions proches présentés en 1.1.7.

La diffusion des composants des silicates est intrinsèquement liée aux propriétés de transports. Les liens présentés en 1.3.4 entre des grandeurs physiques facilement accessibles comme la viscosité ou la conductivité électrique et la diffusivité fournissent donc de précieuses informations.

CHAPITRE 2

Méthodes expérimentales et analytiques

- 2.1 Stratégie expérimentale
- 2.2 Expériences de diffusion
- 2.3 Modes opératoires

2. METHODES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

2.1 Stratégie expérimentale

Avant toute chose, il faut décider quel type d'expérience de diffusion est nécessaire dans le cadre de l'étude de la diffusion couplée dans un système à plusieurs composants. Puisque l'étude concerne un système contenant plusieurs composants et que l'accent est porté sur les couplages possibles, des expériences impliquant des traceurs migrant dans le verre homogène ne sont pas appropriées. Au lieu de cela, les expériences doivent impliquer des gradients de concentration mesurables permettant de mesurer l'impact des gradients sur la mobilité de tous les composants. L'étude de la diffusion couplée repose donc sur la mesure des échanges de composants entre des verres de compositions différentes. Elle concerne le système quaternaire $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ dont les oxydes peuvent par la suite être respectivement appelés S - N - A - C pour des raisons de praticité.

L'étude expérimentale consiste à juxtaposer deux pièces de verre de différentes compositions dans un récipient placé à une température fixée, et dans notre cas à pression atmosphérique. Le principal facteur de réussite réside dans le choix des couples de diffusion. S'il est tentant de choisir des couples de diffusion ayant de grandes différences de composition pour augmenter le rapport signal sur bruit des analyses, l'expérimentateur est limité par la dépendance de la matrice de diffusion à la composition du verre. La matrice de diffusion est déterminée pour une composition unique ; l'emploi des équations de Fick (équation 1) ne vaut qu'avec l'approximation d'une diffusion constante le long des profils de diffusion. Les écarts de compositions doivent donc être limités.

Une estimation précise de la matrice de diffusion dans un système contenant n composants nécessite au moins $(n-1)$ couples de diffusion différents, chaque couple contenant $(n-1)$ profils indépendants. Cela correspond aux inconnues dans la matrice de diffusion. Idéalement, l'ensemble d'expériences doit être choisi de telle sorte que les $(n-1)$ couples de diffusion se croisent à la composition centrale, et qu'ils soient orthogonaux dans la base des vecteurs propres de la matrice de diffusion. Etant donné que la matrice de diffusion et donc ses vecteurs propres ne sont pas connus a priori, les couples sont choisis de sorte qu'au moins un des composants est constant le long de chaque couple. Une stratégie expérimentale prudente consiste à faire $(2n)$ expériences à l'aide d'au moins n couples différents s'ils sont

orthogonaux, plus de n s'ils ne le sont pas. Deux durées d'expériences différentes apportant des résultats cohérents sont nécessaires pour s'assurer de la reproductibilité de l'expérimentation [Trial, Spera, 1994].

Enfin, la stabilité par rapport à la convection est un autre facteur crucial, d'autant que la convection peut se produire même lorsque le verre de densité inférieure est initialement placé au-dessus du plus dense. En effet, la mobilité des éléments au cours de l'expérience de diffusion peut engendrer des gradients de densité, et ainsi faciliter la convection. Une fois de plus, la prévision de ces phénomènes nécessite la connaissance de la matrice de diffusion. Heureusement, cela peut être contourné en utilisant des expériences de courte durée, des récipients de petits diamètres ou des échantillons minces [Liang et al., 1996b]. Il faut cependant se placer dans des conditions permettant de négliger les effets de bords qui peuvent engendrer des déformations d'interfaces et d'éviter les échanges entre le verre et son contenant.

2.2 Expériences de diffusion

Les deux tranches de verre d'un couple de diffusion sont empilées dans un creuset en silice vitreuse de sorte que le verre le plus dense se trouve en bas de l'empilement (voir 3.4). L'interstice entre les verres et le creuset est comblé avec du sable pour maintenir les verres et limiter leur écoulement dans le creuset (Figure 16A). Le système expérimental a été conçu pour réduire la convection provoquée par les différences de densité entre les verres et pour négliger l'inter diffusion entre le creuset et le verre. Les expériences de diffusion ont été réalisées dans un four électrique préchauffé à la température d'étude afin que le creuset contenant les tranches de verre soit directement introduit à la température désirée. La durée du traitement thermique de diffusion est mesurée à partir du moment où le four est revenu à la température de contrôle, ce qui dure environ 20 minutes. Ces 20 minutes correspondent assez bien au temps nécessaire à la thermalisation de l'échantillon. Chaque couple de diffusion fait l'objet de trois expériences différentes durant toutes 20 minutes de thermalisation suivies d'un traitement thermique de 20 minutes, 1 et 3 heures.

Après la durée du traitement thermique de diffusion, le couple de diffusion est immédiatement trempé à l'air, maintenu à 600°C pendant 1 h, puis lentement redescendu à la température ambiante. Compte tenu des différents coefficients de dilatation des verres et du creuset, de fortes contraintes mécaniques sont provoquées dans l'échantillon au cours de la

solidification du verre. Ces contraintes conduisent toujours à la formations de fractures dans l'échantillon (Figure 16B) allant parfois jusqu'à son explosion lors de la recuisson.

Les échantillons ou leurs débris sont ensuite préparés pour les analyses futures. Ils sont immergés sous vide dans une résine époxy qui pénètre dans les fissures et consolide l'échantillon (Figure 16C). Une fois la résine solidifiée, une tranche transversale est prélevée au milieu de l'échantillon. Ce morceau est à nouveau enrésiné dans un moule adapté pour les analyses microsondes puis poli jusqu'au micromètre. L'échantillon est alors prêt pour toutes les mesures le long du profil de diffusion (Figure 16D).

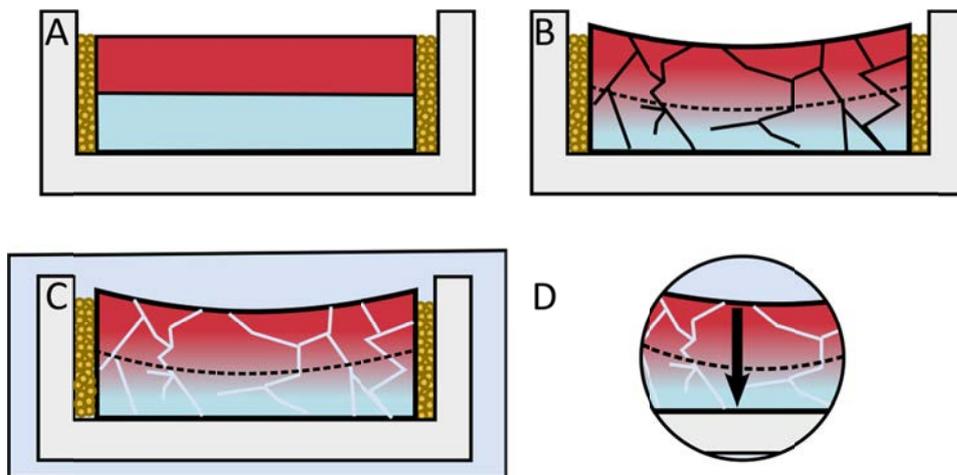


Figure 16 : Etapes d'une expérience de diffusion. A) Avant mise en contact, empilement des verres dans le creuset de silice calés avec du sable. Le verre contenant l'élément bleu est plus dense, celui contenant l'élément rouge est plus léger. B) Après mise en contact, le verre s'est affaissé et craquelé. L'interface entre les deux morceaux disparaît (pointillés) et le gradient de composition s'est lissé. Le verre rouge s'est enrichi en élément bleu et vice-versa. C) L'échantillon est plongé dans une résine pour combler les fissures et le renforcer mécaniquement. D) Une partie de l'échantillon est découpée et ré-enrésinée dans un moule cylindrique pour de futures analyses le long du profil de diffusion illustré par la flèche.

Prenons l'exemple de l'échantillon D, analysé dans le sens de la flèche. On peut ainsi représenter la variation des concentrations des éléments bleu et rouge fonction de la profondeur dans l'échantillon (Figure 17 A et B). Avant le traitement thermique de diffusion, le changement de composition entre les deux verres se fait brutalement à l'interface ce qui donne au profil de concentration une forme de marche (Figure 17A). Après la mise en contact, les échanges ont commencé entre les deux verres et la marche de composition se lisse (Figure

17B). D'une manière générale, les concentrations sont plutôt représentées en fonction de la distance à l'ancienne interface, l'ancienne interface étant l'origine de l'axe. (Figure 17 C et D).

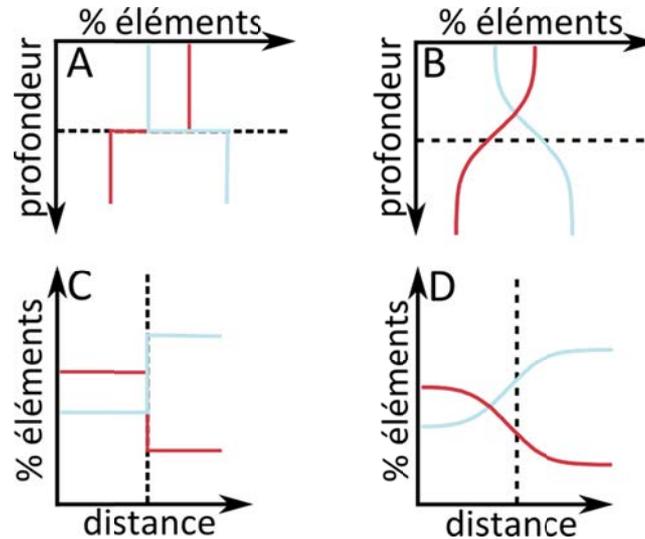


Figure 17 : Profils de composition le long du couple de diffusion représenté en Figure 16 avant traitement thermique (A,C) et après traitement thermique (B, D). L'interface entre les deux verres est représentée en pointillés. Les graphiques A et B présentent les données obtenues dans la direction de la flèche de la Figure 16. Les graphiques C et D contiennent les même données mais présentées dans les coordonnées classiques.

2.3 Modes opératoires

2.3.1 Système verrier et synthèse des verres

L'objectif étant de déterminer les influences croisées des différents composants sur la mobilité atomique, il est naturel d'organiser les compositions verrières de telle sorte que chaque élément soit amené à migrer contre un gradient de concentration de chacun des trois autres. Douze verres sont donc nécessaires pour pouvoir effectuer toutes les substitutions possibles. Ainsi, six couples de diffusion permettent de réaliser tous les échanges binaires entre les quatre composants.

Le système étudié étant un quaternaire, l'espace des compositions est un tétraèdre. Les compositions verrières sont organisées autour d'une composition centrale O : 64.5 wt% SiO₂, 13.3 wt% Na₂O, 10.8 wt% CaO, 11.3 wt% Al₂O₃. Les compositions sont obtenues en

substituant deux à deux tous les éléments : chaque verre contient 2.5 wt% de plus que O en un oxyde, et 2.5% de moins que O entre un autre oxyde. Afin de pouvoir distinguer facilement l'interface entre les deux verres d'un couple, un verre sur deux est coloré en bleu à l'aide de 100 ppm d'oxyde de cobalt. Les verres sont nommés selon la nomenclature suivante : la première lettre désigne le composant en excès, la seconde lettre le composant en défaut. Par exemple, le verre CA contient $10.8 + 2.5$ wt% de CaO et $11.3 - 2.5$ wt % d' Al_2O_3 , les teneurs de SiO_2 et Na_2O étant identiques à celles de O. Ainsi, le couple de diffusion AC/CA met en jeu deux gradients opposés de 5 wt% d' Al_2O_3 et de CaO.

Dans l'espace des compositions, les verres sont les sommets d'un cuboctaèdre régulier d'arrête 2.5 wt% et dont le milieu est le point O. Les compositions des verres mesurées par microsonde (voir 2.3.6) sont résumées dans le Tableau 2 et représentées dans l'espace des compositions en Figure 18. La figure illustre la bonne répartition des six couples dans l'espace des compositions afin de balayer le plus de directions possibles. L'écart de 5 wt% entre les verres d'un même couple a été supposé assez faible pour estimer que la diffusion est uniforme dans les deux verres. Tous les verres sont largement peralcalins. L'absence d'aluminium en coordinance 5 a été vérifiée par RMN 1D de ^{27}Al sur les verres AN et NA à l'Université de Lille 1. Ainsi, nous supposons que l'aluminium n'est présent que sous la forme de tétraèdres de coordinance 4.

Tableau 2 : compositions en wt% des 12 verres utilisés. Les valeurs en gras correspondent aux éléments substitués

	AC	AN	AS	CA	CN	CS	NA	NC	NS	SA	SC	SN
SiO_2	65.1	65.4	62.1	64.3	63.6	61.7	64.3	64.6	62	66.9	66.7	66.8
Na_2O	13.7	10.8	13.5	13.6	10.5	13.3	16	15.9	15.4	13.6	13.2	10.4
Al_2O_3	13.4	13.3	13.5	8.4	12	11.4	8.9	11.6	10.8	8.9	11.7	11.7
CaO	7.8	10.7	10.2	13.7	13.8	13.6	10.7	7.9	11.7	10.6	6.9	10.6

Les verres sont synthétisés par batch d'un kilogramme à partir de matières premières de qualité industrielle. Le sable de Roncevaux est utilisé comme porteur de silice et le calcaire Tacon comme porteur de calcium. Ces deux matières premières sont fournies par Samin, l'alumine hydratée par Keraglass et le carbonate de sodium par Novacarb. 0.3 wt% de sulfate de sodium et 300 ppm de coke sont utilisés comme agents affinants. Les matières premières sont pesées et mélangées plusieurs minutes dans un mélangeur de type turbula puis fondues

dans un creuset en platine de 800 mL chauffé à 1500°C par effet Joule pendant environ 6h. Les deux premières heures sont consacrées à l'enfournement en petites quantités du mélange granulaire et à la fusion. Pour améliorer l'homogénéité, le verre fondu est mélangé pendant les deux heures suivantes à l'aide d'une pale en platine. Le batteur est ensuite arrêté et le système est maintenu deux heures à 1500°C pour permettre aux bulles de s'échapper. Le verre est ensuite coulé en plaque, recuit pendant une heure à 600°C et refroidi lentement. Enfin, la plaque de verre obtenue est découpée en morceaux de l'ordre de 2 × 2 cm de côté et de 5 mm d'épaisseur. Ces morceaux sont grossièrement abrasés (rayures d'une quarantaine de microns) pour avoir des faces parallèles.

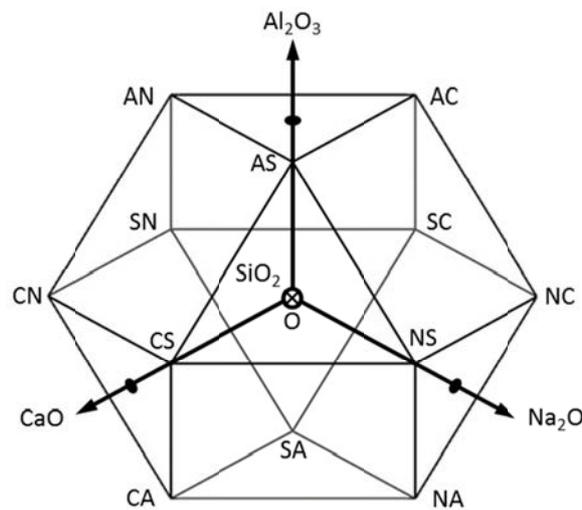


Figure 18 : Position des 12 verres et de O dans l'espace des compositions. L'axe SiO₂ pointe vers l'arrière du dessin.

2.3.2 Viscosité à haute température

La viscosité des douze verres est mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif de couette entre 1100°C et 1400°C. 100 à 150 g de verre broyé sont pesés et fondus dans un creuset de platine. Le creuset contenant le verre fondu est installé dans le four du rhéomètre et un cylindre coaxial au creuset de platine est plongé dans le bain de verre. Ce cylindre est mis en rotation à une vitesse angulaire connue et la force nécessaire à sa mise en rotation est mesurée pendant le refroidissement du verre. La viscosité est proportionnelle au rapport de la force nécessaire à la mise en rotation du cylindre sur la fréquence de rotation. Le facteur de

proportionnalité étant une constante instrumentale, il est obtenu par calibration sur un verre de référence dont la viscosité est connue.

Pour comparer aux données expérimentales, un modèle statistique recoupant les viscosités expérimentales de plusieurs centaines de verres est utilisé pour obtenir les coefficients de l'équation de VFT [Fluegel, 2007]. En dépit du grand nombre de références prises en compte par le modèle, les verres CN, NS, CS et AS sont hors du modèle et les viscosités proposées proviennent d'une extrapolation. Le modèle de Fluegel rend bien compte du comportement des verres les moins visqueux mais tend à sous-estimer légèrement les viscosités les plus élevées. Ce modèle est validé pour extrapoler la viscosité des verres à des températures différentes de celles accessibles expérimentalement.

2.3.3 Dilatométrie

Le dilatomètre utilisé est un appareil Power Unit de NETZSCH. La dilatométrie consiste à mesurer l'élongation d'un barreau de verre de $5 \times 5 \times 25 \text{ mm}^3$ chauffé à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Le barreau de verre est placé horizontalement dans le four. Une pointe montée au bout d'un ressort est mise en appui contre le barreau de verre. Lors de la chauffe et jusqu'à la transition vitreuse, le barreau de verre se comporte comme un solide : il se dilate linéairement avec la température. L'allongement du barreau crée une force sur la pointe, c'est ce qui permet la mesure. La variation de longueur du barreau normalisée par la longueur initiale est tracée en fonction de la température et présentée en Figure 19. La courbe ainsi obtenue peut être divisée en trois parties :

- La partie I correspond à une augmentation constante de la longueur du barreau. La pente de cette partie donne le coefficient d'expansion thermique du verre solide.
- La partie II est une augmentation brutale de la longueur du barreau annonçant un changement d'état. La transition vitreuse T_g est mesurée au point d'inflexion de cette partie.
- La partie III correspond au ramollissement du verre et commence au point de ramollissement dilatométrique R. La diminution de la courbe ne correspond pas à un rétrécissement du matériau, mais à une diminution de la longueur mesurée par la pointe qui s'enfonce dans le matériau ramolli.

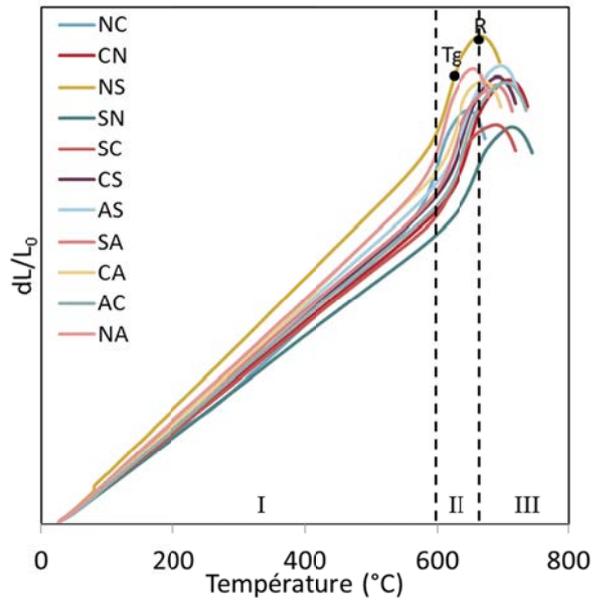


Figure 19. Courbes dilatométriques des verres étudiés permettant de déterminer la température de transition vitreuse T_g et le point de ramollissement dilatométrique R .

Selon le type de mesure effectuée, la transition vitreuse se manifeste par une variation continue ou discontinue des propriétés. Comme pour les propriétés thermodynamiques du 1er ordre (volume, enthalpie, entropie), il n'y a pas discontinuité des propriétés de transport (viscosité, conductivité électrique, dilatométrie), mais un changement dans la dépendance à la température. En revanche, les variations des propriétés thermodynamique du second ordre sont suffisamment rapides autour de la transition vitreuse pour être considérés comme des discontinuités. Ceci est illustré pour le cas de la variation de l'enthalpie en fonction de la température, mesurée par DSC.

2.3.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Comme son nom l'indique, la calorimétrie différentielle à balayage est une méthode différentielle, c'est-à-dire qu'elle est basée sur la comparaison entre une référence, souvent une capsule de platine vide, et une seconde capsule de platine contenant l'échantillon. Le but est de chauffer les deux capsules à la même température. Or, une capsule vide et une capsule contenant un échantillon n'ont pas la même capacité calorifique. Pour maintenir la même température, les flux de chaleur fournis aux deux capsules sont différents. Le flux de chaleur traversant l'échantillon relatif à la référence peut s'écrire en fonction de la capacité calorifique de l'échantillon :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial T} \frac{dT}{dt} = m_{ech} c_{p\ ech} \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

Où Q est le flux de chaleur, m_{ech} la masse d'échantillon et $c_{p\ ech}$ la capacité calorifique de l'échantillon. Ainsi, le tracé de la variation de flux de chaleur en fonction de la température donne accès à la variation de capacité calorifique du matériau. Une variation positive de dQ/dt correspond à un endotherme, une variation négative à un exotherme.

L'appareillage consiste en un appareil de DSC de marque SETARAM. Les analyses ont été réalisées sous flux d'azote avec un cycle thermique composé d'une montée rapide en température à 100°C, d'un palier de stabilisation à 100°C, d'une rampe de 100°C à 1350°C avec une vitesse de balayage fixée à 10°C/min, d'un palier de stabilisation à 1350°C suivi d'un refroidissement rapide vers la température ambiante. L'erreur sur la mesure du c_p est de l'ordre de 5%. Chaque mesure est le fruit de quatre étapes :

- La ligne de base est obtenue en imposant un cycle de chauffe et de refroidissement à deux creusets de platine vides.
- Une mesure de référence est réalisée en soumettant un saphir au même cycle thermique.
- L'analyse proprement dite est réalisée sur des cylindres de verre massif de 10 mm de haut \times 5 mm de diamètre soumis au même cycle thermique. Lors de cette première analyse, l'échantillon fond et épouse parfaitement la forme de la capsule.
- Une deuxième analyse est réalisée sur le même échantillon parfaitement ajusté à la capsule.

Le flux de chaleur/masse/vitesse de chauffage s'exprime en $J.g^{-1}.K^{-1}$ et est représenté en fonction de la température (Figure 20). Lors du passage de la transition vitreuse, le changement de capacité thermique du matériau peut être mesuré sur la courbe expérimentale : elle passe de façon continue de sa valeur dans le liquide à celle du verre. La température de transition vitreuse est mesurée au milieu des tangentes à la courbe de part et d'autre de la transition.

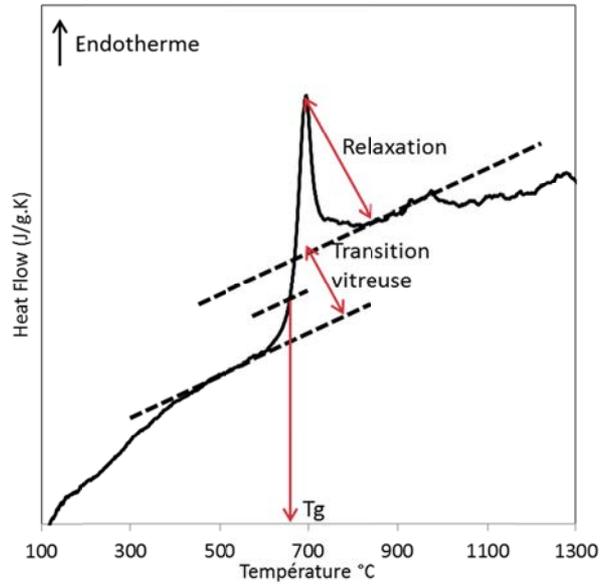


Figure 20. Courbe de DSC du verre AC et détermination de la transition vitreuse par la méthode des tangentes.

A haute température, le temps de relaxation de la structure du verre est court par rapport à une échelle de temps mesurable. A des températures inférieures, la relaxation prend plus de temps et le temps nécessaire pour atteindre une valeur d'équilibre devient semblable à l'échelle de temps expérimental. La relaxation configurationnelle qui apparaît juste après la transition vitreuse est bien observable sur la Figure 20.

Les températures de transitions vitreuses obtenues par DSC et dilatométrie sont présentées en Figure 21. Il apparaît immédiatement que ces deux méthodes donnent des résultats différant systématiquement d'une vingtaine de degrés. La transition vitreuse n'est pas un changement d'état thermodynamique se déroulant à une température fixée. La température de transition vitreuse mesurée expérimentalement est notamment fonction de la vitesse de chauffe du matériau lors de l'analyse. Ainsi, plus la rampe de température est rapide, plus la transition vitreuse sera mesurée tardivement. La T_g est donc décalée vers les températures plus hautes. Les rampes de températures pour les mesures de dilatométrie et de DSC sont respectivement de 5 et 10°C/min. Ceci pourrait expliquer le décalage entre les deux mesures. Puisque la DSC est la méthode la plus couramment employée pour déterminer des températures de transition vitreuse, c'est celle obtenue par cette méthode qui sera considérée.

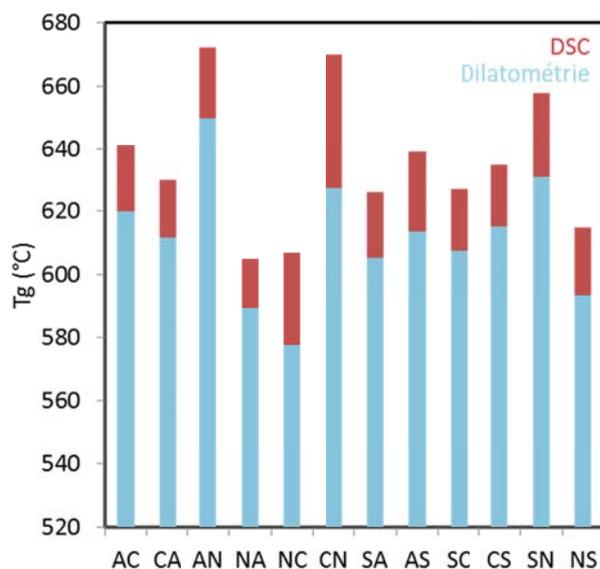


Figure 21. Températures de transition vitreuse obtenues pour tous les verres par exploitation des courbes de dilatométrie (bleu) et de DSC (rouge).

2.3.5 Microscope à balayage électronique

Les échantillons sont observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sous un flux d'électrons soumis à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 15 nA et en forçant la visualisation des contrastes. L'imagerie des électrons rétrodiffusés est principalement utilisée. En effet, la quantité d'électrons rétrodiffusés détectés dépend de la nature chimique des couches traversées par le flux d'électrons. La quantité d'électrons émis augmente avec la masse atomique globale du milieu. Ceci permet donc une visualisation par contraste chimique : les zones contenant des atomes de masse atomique plus élevée (comme le calcium) émettent beaucoup d'électrons et apparaissent plus claires, les zones contenant des atomes de masse atomique plus faible (comme le sodium) apparaissent plus foncées. Le contraste entre éléments chimiques est utilisé pour s'assurer de l'absence de convection et de la stabilité de la diffusion dans les échantillons (Figure 22). Les échantillons montrant des interfaces perturbées par la convection sont écartés.

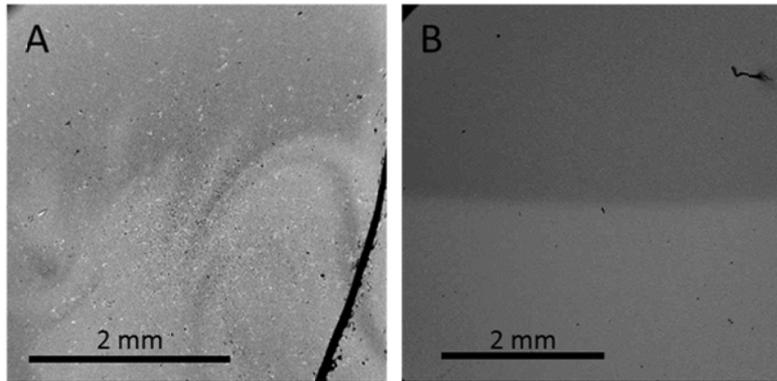


Figure 22 : Images MEB en électrons rétrodiffusés. Le contraste est très visible entre le verre le plus dense et le plus clair en bas ; le moins dense et le plus foncé en haut. A) Cas de convection bien visible à l'interface. B) Cas de diffusion uniforme.

2.3.6 Microsonde électronique

Les profils de diffusion sont mesurés à l'aide d'une microsonde électronique Cameca SX-100 à l'Université de Lille 1. Les analyses sont effectuées pendant 20 secondes avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 15 nA et une taille de spot de 20 μm pour réduire la densité de charge sur l'échantillon. Ces précautions ne sont pas suffisantes pour éviter la migration des ions sodium sous le faisceau électronique, ce qui peut conduire à sa sous-estimation. La quantification de sodium est obtenue par un sous-comptage de 4 fois 5 secondes. Cela permet au logiciel d'acquisition d'effectuer une régression sur la fuite de sodium et de revenir à sa concentration initiale. Cependant, la précision sur la mesure du sodium est d'environ 1 wt% au lieu de 0.2 wt% pour les autres composants. Le long d'un profil de diffusion, deux points de mesure sont toujours espacés d'au moins 30 μm afin de limiter l'impact de la migration du sodium d'un point sur le suivant. Les compositions de verres fabriqués ont été contrôlées en moyennant les mesures obtenues à l'extrémité des profils de diffusion.

2.3.7 Spectroscopie Raman

De nombreux spectres Raman ont été collectés le long des profils de diffusion. Pour ce faire, un spectromètre Jobin-Yvon Xplora de l'IMPMC à l'Université Pierre et Marie Curie a été utilisé. Le système utilise un laser vert de longueur d'onde 532 nm, d'une puissance de 1.48 W, qui est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope de grossissement $\times 100$. Le spectromètre est calibré sur un wafer de silicium. La taille de volume

sondé par le laser est de l'ordre du μm^3 , la résolution spectrale du signal de l'ordre du cm^{-1} . Les spectres ont été obtenus en trois acquisitions d'une minute sur la plage spectrale 200 – 1400 cm^{-1} . Les spectres subissent ensuite une série de traitements : tout d'abord, ils sont déplacés verticalement de telle sorte que le minimum d'intensité de chaque spectre soit égal à 0. La correction de température et de fréquence, est appliquée [McMillan, Wolf, 1995]. Celle-ci permet d'aplatir les intensités artificiellement élevées dans la zone 500 – 700 cm^{-1} . Enfin, les spectres sont normalisés de telle sorte que l'aire sous la courbe est égale à 1. Ceci revient à considérer que tous les spectres contiennent la même quantité de vibrations ou encore que le volume d'échantillon sondé est toujours le même. Ces traitements sont appelés par la suite le nettoyage des spectres.

L'ensemble des démarches expérimentales, des modes opératoires et des méthodes analytiques a été présentée dans ce chapitre. La stratégie globale et le processus expérimental présentés en 2.1 et 2.2 permettent d'obtenir l'ensemble des données de diffusion. Rappelons que le matériau est complexe puisque composé de quatre éléments ayant des propriétés très différentes, et que la gamme de température est très étendue, ce qui démultiplie les différences de comportement du matériau. La mise au point de ces procédures n'a pas été une mince affaire ; ce sont de plus des points particulièrement cruciaux puisque les jeux de données expérimentales en résultant forment le cœur de cette étude de la diffusion.

CHAPITRE 3

Eléments théoriques

- 3.1 Equations de diffusion dans un système quaternaire
- 3.2 Dimensionnalité de la matrice de diffusion
- 3.3 Modélisation des profils de diffusion
- 3.4 Stabilité du système vis-à-vis de la convection
- 3.5 Diffusion et activités thermodynamiques

3. ELEMENTS THEORIQUES

Le modèle binaire effectif décrit en 1.1.4 peut être utilisé pour décrire globalement les profils de concentration individuels, mais n'offre pas un modèle cohérent pour la diffusion dans un système à plusieurs composants. Le modèle binaire effectif ne peut pas prédire correctement la forme des gradients de concentration et la direction des flux de diffusion dans tous les cas, notamment lorsque des couplages forts engendrent des diffusions uphill. Étant donné que les coefficients d'EBD sont très variables dans les liquides silicatés, une description cohérente de la diffusion nécessite que les flux d'éléments soient calculés en fonction de tous les gradients de concentration.

3.1 Equations de diffusion dans un système quaternaire

Les profils de concentration sont un indicateur macroscopique de la diffusion. L'étude de la diffusion se fait généralement au travers de l'équation de Fick :

$$J_i = -D\nabla C_i \quad (9)$$

Où J_i , le flux de l'élément i , est proportionnel à l'opposé de ∇C_i , le gradient local de concentration de i à une constante près, D , appelée coefficient de diffusion. Autrement dit, dans le cas classique où le coefficient de diffusion est positif, une variation de concentration en un endroit engendre un flux de matière allant du côté le plus concentré vers le moins concentré. L'équilibre est atteint quand le flux de matière a rééquilibré les concentrations et fait disparaître le gradient.

Si, dans le volume considéré, il n'y a ni production ni consommation d'élément i et s'il n'y a pas de convection dans le milieu, les seuls flux d'élément i sont provoqués par la diffusion. Ainsi, toute variation de concentration de l'élément i dans le volume est égale au flux de matière entrant moins le flux de matière sortant de ce volume. Cette assertion correspond à la loi de conservation de la masse, qui peut s'écrire sous forme d'équation :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla J_i \quad (10)$$

Cette équation peut être combinée avec l'équation (9) et simplifiée en considérant que le coefficient de diffusion ne varie pas dans le milieu. La deuxième loi de Fick est alors obtenue :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \nabla^2 C_i \quad (11)$$

Ainsi, les variations de la concentration dans le temps et dans l'espace sont reliées. L'équation différentielle (11) peut être résolue et la distribution de concentration connue à chaque instant.

L'emploi de ces équations pose un certain nombre de questions. Tout d'abord, le choix des unités. En fonction de l'unité de concentration (nombre de particules par unité de volume, fraction molaire ou pourcentage massique par exemples), les unités de flux devront être adaptées. Dans tous les cas, les coefficients de diffusion sont homogènes à une distance au carré divisé par un temps, et exprimés en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en unités SI. Ensuite, les notions de mouvements et de flux imposent un choix de référentiel d'étude. La définition de la diffusion selon Onsager indique que la diffusion est une mobilité relative. Cela semble indiquer que le référentiel naturel est celui du « solvant », c'est-à-dire l'espèce la plus présente dans le milieu ou encore l'une des espèces du mélange se déplaçant moins que les autres. Ainsi, dans le cas des silicates fondus, le réseau de silice est souvent pris comme référentiel dans lequel les autres cations migrent de site en site. Le silicium étant fortement lié aux oxygènes, sa mobilité est faible ; le référentiel du réseau de silice coïncide donc souvent avec le référentiel du laboratoire. De plus, la silice est le composant le plus présent, il peut donc s'apparenter à un solvant. Cependant, à des températures élevées ou sur des durées assez longues, la mobilité de la silice ne peut plus être négligée. Or, la loi de Fick telle que décrite plus haut suppose un référentiel statique et doit être modifiée pour tenir compte du mouvement supplémentaire du référentiel de mesure. Enfin, les limites du modèle doivent être connues. Les lois de Fick ne peuvent s'appliquer que dans un milieu continu. Or, à l'échelle des sauts individuels, le milieu ne peut plus être considéré comme tel. Il faut donc s'assurer de travailler à une échelle spatiale et temporelle suffisamment grande pour pouvoir définir des volumes, des concentrations et des durées. Dans le même ordre d'idées, les lois de Fick s'appliquent mal aux milieux dont la structure change, ceci arrivant typiquement près de la transition vitreuse. Enfin, dans des conditions très loin de l'équilibre (turbulences dans le milieu, gradient de

concentration très élevés), l'évolution ne se fait plus en régime linéaire et les flux peuvent ne plus être proportionnels aux gradients.

L'approche EBD décrite en 1.1.4 équivaut à ignorer les diffusivités croisées et la capacité d'un composant à diffuser dans une direction opposée à son gradient ; ces deux caractéristiques sont pourtant communément observées dans les silicates fondus (voir 1.1.5). Ainsi, une représentation plus générale de la diffusion dans un système à plusieurs composants est nécessaire. L'obtention de la matrice de diffusion est une méthode classique et rigoureuse pour décrire la diffusion dans des systèmes complexes. Il s'agit de la généralisation des lois de Fick [Onsager, 1945]. Dans ce cas, on considère que la diffusion d'un composant donné dépend linéairement de son propre gradient de concentration et également des gradients de concentration des autres composants. Alors, le flux de matière J_1 du composant 1 soumis à un gradient de fraction massique ∇C_1 dans un système quaternaire est écrit :

$$J_1 = -\rho(D_{11}\nabla C_1 + D_{12}\nabla C_2 + D_{13}\nabla C_3 + D_{14}\nabla C_4) \quad (12)$$

Où ρ est la masse volumique moyenne du milieu et D_{ij} le coefficient de diffusion du composé i provoqué par un gradient de concentration de l'élément j . Les D_{ii} sont appelés coefficients principaux ou diagonaux. Les D_{ij} sont les coefficients hors-diagonale ou coefficients croisés.

Dans un système ne contenant ni sources ni puits de matière, l'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho C_1)}{\partial t} = \nabla \rho D_{11} \nabla C_1 + \nabla \rho D_{12} \nabla C_2 + \nabla \rho D_{13} \nabla C_3 + \nabla \rho D_{14} \nabla C_4 \quad (13)$$

Ces deux équations sont des généralisations de la première et la deuxième loi de Fick pour la diffusion dans un système quaternaire isotrope. Lorsque les variations de la composition du système et de la densité sont faibles, les termes non linéaires associés à la dérivée de la densité et des coefficients de diffusion peuvent être négligés. L'hypothèse selon laquelle les coefficients de diffusion sont constants dans le système est forte, mais très probablement vérifiée tant que la variation de la composition du système est inférieure à 5 à 10 wt% [Trial, Spera, 1994]. Ainsi, l'équation (13) devient :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11}\nabla^2 C_1 + D_{12}\nabla^2 C_2 + D_{13}\nabla^2 C_3 + D_{14}\nabla^2 C_4 \quad (14)$$

Cette équation peut être écrite pour chacun des quatre composés. L'ensemble des quatre équations peut alors être présenté sous forme matricielle :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & \cdots & D_{14} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{41} & \cdots & D_{44} \end{bmatrix} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_4 \end{bmatrix} \quad (15)$$

La matrice contenant tous les coefficients de diffusion est désignée comme [D], la matrice colonne contenant les concentrations comme [C]. Cette façon d'écrire l'équation de diffusion met en avant les couplages entre les éléments : par exemple, la variation de C_1 au cours du temps est fonction des gradients de concentration de tous les autres composés. L'équation (15) peut également s'écrire :

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} = [D] \cdot \frac{\partial^2 [C]}{\partial x^2} \quad (16)$$

Comme pour les équations de Fick (9 à 11), ces généralisations ne sont valables que dans des situations où les variations de concentrations ne sont pas trop grandes. Elles ne peuvent pas être utilisées dans des cas de mélange convectif ou de diffusion réactive ; cela annulerait la nécessaire linéarité entre flux et gradient de concentration. Il existe des contraintes sur la matrice [D]. Toutes les valeurs propres doivent être réelles et positives, ce qui conduit aux quatre équations suivantes, présentées pour un système de dimension 3×3 en raison de leur complexité :

$$\begin{aligned} A &= [D_{11} + D_{22} + D_{33}] > 0 \\ B &= [(D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}) + (D_{22}D_{33} - D_{23}D_{32}) \\ &\quad + (D_{11}D_{33} - D_{13}D_{31})] > 0 \end{aligned} \quad (17)$$

$$C = \text{Det}[D] > 0$$

$$-4 \left(B - \frac{1}{3} A^2 \right)^3 - 27 \left(C - \frac{1}{3} AB + \frac{2}{27} A^3 \right)^2 > 0$$

Les trois premières équations assurent la positivité des valeurs propres, la dernière assure qu'elles sont réelles (Gupta & Cooper, 1971).

Si le système est stable, toutes les valeurs propres de [D] sont réelles et positives. [D] est alors diagonalisable, ce se traduit par l'égalité :

$$[D] = [P].[\Lambda].[P]^{-1} \quad (18)$$

Où P est une matrice dont les colonnes sont les vecteurs propres de [D] et [\Lambda] est une matrice diagonale contenant les valeurs propres λ de [D]. En combinant les équations (16) et (18), un nouveau système de quatre équations est obtenu, de la forme :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \lambda_i \frac{\partial^2 u_i}{\partial x^2} \quad (19)$$

Avec $[u] = [P]^{-1}.[C]$, vecteur des compositions dans la base des vecteurs propres et i est un nombre entier compris entre 1 et 4. Désormais, les équations de diffusion sont découplées puisque chaque $[u]$ ne dépend plus que de son propre gradient. Les équations peuvent alors être résolues en fonction de la géométrie du dispositif expérimental. Classiquement, le système expérimental est composé de la juxtaposition de deux morceaux de matériaux de compositions différentes. La diffusion se déroule alors de l'interface de contact qui définit le plan $x=0$ vers les bords libres des deux milieux mis en contact. Tant que la diffusion n'atteint pas les bords des deux milieux, ils sont considérés comme semi-infinis. La solution de l'équation (19) dans la base des vecteurs propres est alors [Chakraborty, 1994; Gupta, Cooper, 1971; Liang et al., 1996b; Trial, Spera, 1994; Zhang, 2010] :

$$u_i = -\frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_i t}}\right) \quad (20)$$

Cette solution peut s'écrire dans l'espace des compositions :

$$C_i = \bar{C}_i + \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^4 P_{ij} u_j P_{jk}^{-1} \Delta C_k \quad (21)$$

Avec \bar{C} la concentration moyenne des deux milieux en contact et ΔC l'écart de concentration entre les deux milieux. Exprimé autrement,

$$C_i = \bar{C}_i + \frac{\Delta C_i}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (22)$$

L'obtention d'une matrice complète des coefficients de diffusion est bien plus complexe que s'il s'agissait seulement d'utiliser l'approximation de l'EBD. Cependant, elle possède l'avantage considérable de rendre compte des possibilités de diffusion uphill. Dans ce cas, la diffusion uphill est simplement reflétée par l'importance relative des coefficients hors-diagonale de [D] par rapport aux coefficients diagonaux. Plus précisément, si $D_{ij} > D_{ii}$, la mobilité du composant i sera moins influencée par son propre gradient que par le gradient de concentration du composé j. Une uphill diffusion de i est alors prévisible.

3.2 Dimensionnalité de la matrice de diffusion

Dans un système monophasé, la somme des fractions massiques des quatre composants est égale à 1, ou à 100%. Il n'y a finalement que trois composants dont les concentrations sont indépendantes. La concentration du quatrième élément peut être facilement remplacée par une combinaison linéaire des trois autres. Cette substitution est tentante car elle simplifie nettement le système en réduisant la dimension de la matrice de diffusion de 4×4 à 3×3 . Elle doit cependant être discutée.

La dimensionnalité de la matrice de diffusion a un impact sur les coefficients de diffusion contenus dans cette matrice. Soit un système dans lequel le quatrième composant est choisi comme étant dépendant des trois autres. Les coefficients de diffusion dans la matrice 3×3 sont les neuf coefficients des trois premières colonnes et des trois premières lignes de la matrice 4×4 auxquels les coefficients de la quatrième colonne sont soustraits. Ceci est illustré dans l'équation suivante :

$$D^4 = \begin{bmatrix} D_{11}^4 = D_{11} - D_{14} & D_{12}^4 = D_{12} - D_{14} & D_{13}^4 = D_{13} - D_{14} \\ D_{21}^4 = D_{21} - D_{24} & D_{22}^4 = D_{22} - D_{24} & D_{23}^4 = D_{23} - D_{24} \\ D_{31}^4 = D_{31} - D_{34} & D_{32}^4 = D_{32} - D_{34} & D_{33}^4 = D_{33} - D_{34} \end{bmatrix} \quad (23)$$

Où les D_{ij}^4 sont les coefficients de la matrice 3×3 obtenue en supposant le composé 4 dépendant et les D_{ij} sont les coefficients de la matrice 4×4 . De plus, les coefficients de la matrice 4×4 sont reliés par l'ensemble d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
D_{11} + D_{21} + D_{31} + D_{41} &= 0 \\
D_{12} + D_{22} + D_{32} + D_{42} &= 0 \\
D_{13} + D_{23} + D_{33} + D_{43} &= 0 \\
D_{14} + D_{24} + D_{34} + D_{44} &= 0
\end{aligned}
\tag{24}$$

S'il existe de nombreux liens entre les coefficients, le processus de réduction de dimensionnalité de la matrice de diffusion est irréversible : à notre connaissance, il n'existe aucun moyen d'obtenir les seize coefficients de la matrice 4×4 à partir de ces treize équations redondantes (23 et 24), même en faisant une permutation de l'élément considéré comme dépendant.

La première allégation selon laquelle une matrice $(n-1) \times (n-1)$ pourrait ne pas être suffisante pour décrire la diffusion dans un silicate fondu contenant n composants a été écrite par [Kress, Ghiorso, 1993] à propos des systèmes MAS et CMAS. Ce rejet d'un formalisme utilisé pendant les 50 dernières années a été si frappant que [Richter et al., 1998] ont reproduit les expériences et observé des phénomènes de convection qui ont déplacé et déformé les gradients de concentration. En utilisant des couples stables vis-à-vis de la convection, ils sont parvenus à décrire la diffusion dans les systèmes MAS et CMAS avec des matrices 2×2 et 3×3 . La remise en cause du formalisme mathématique était donc infondé puisque basé sur des données expérimentales entachées d'erreur.

Cependant, l'utilisation de matrices de diffusion de dimension $(n-1) \times (n-1)$ conduit à des discussions complexes quant au choix du composé dépendant qui joue également le rôle de référentiel d'étude. Les flux de composants sont décrits par rapport à un réseau fixe de SiO_2 qui est mobile dans le référentiel du laboratoire. En plus des transformations de référentiel, ces matrices ne contiennent pas d'informations facilement extractibles sur la mobilité et les interactions du $n^{\text{ième}}$ composé. Comme montré dans les équations (23), les coefficients de diffusion apparents sont en fait des différences de coefficients. Leur étude est très fastidieuse puisque ces coefficients apparents changent de signe ou d'ordre de grandeur avec le composé dépendant. Les matrices obtenues de cette manière ne sont pas très utiles pour comparer les coefficients de diffusion en raison de leur non unicité. Cette méthode est plus facile à traiter mathématiquement mais semble toutefois de pertinence limitée.

Heureusement, certaines propriétés de la matrice de diffusion sont invariantes quelle que soit la dimensionnalité ou le choix du composant dépendant. Ces propriétés sont les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de diffusion. Les valeurs propres sont complètement indépendantes de la représentation du système et restent constantes. Les coordonnées des vecteurs propres changent en fonction de la composante dépendante mais leur orientation dans l'espace de composition reste identique [Kirkaldy et al., 1987]. L'invariance de ces grandeurs permet de supposer qu'elles contiennent des informations clé pour comprendre les mécanismes de diffusion dans un système à plusieurs composants. Les vecteurs propres de la matrice de diffusion contiennent des informations sur la stœchiométrie des processus d'échange dans le milieu alors que les valeurs propres contiennent la fréquence de ces échanges [Chakraborty et al., 1995b].

Une question se pose sur la possibilité de décrire la diffusion à l'aide d'une combinaison linéaire des réactions homogènes obtenues à partir des vecteurs propres lorsque le chemin de diffusion est en forme de « S », c'est à dire lorsque plus de deux composants interviennent (voir Figure 3) [Liang et al., 1996b]. Ce cas est très fréquent, et ne peut effectivement pas être décrit par une réaction d'échange unique issue de la combinaison linéaire de deux vecteurs propres. En réalité, chaque chemin de diffusion doit répondre à trois critères : le chemin doit être symétrique autour du point où il coupe le vecteur reliant les deux compositions extrêmes, être enfermé dans un parallélogramme dont les côtés sont parallèles aux vecteurs propres et sa pente terminale doit être parallèle au vecteur propre principal [Gupta, Cooper, 1971]. Comme le chemin de diffusion est contenu dans un plan défini par les vecteurs propres, chaque point sur le chemin de diffusion peut être décrit par une combinaison linéaire entre les vecteurs propres [Thompson, Morral, 1986]. Ainsi, le chemin de diffusion peut être considéré comme une combinaison de vecteurs propres dont les proportions relatives varient le long du chemin de diffusion.

Pour étudier le quaternaire CNAS, nous avons fait en sorte qu'un quatrième composant soit dépendant, ce qui signifie que sa concentration est déduite de la différence à 100 de la somme des trois autres. Cependant, nous avons décidé de garder une matrice de diffusion dimension 4×4 . Cette approche est un peu plus difficile car plus de coefficients sont nécessaires, mais est encore mathématiquement résolvable [Miller et al., 1986]. Il existe certaines contraintes sur cette matrice spécifique : premièrement, la somme des coefficients de diffusion dans une colonne doit être égale à zéro (équation 24). La matrice de diffusion est de dimension 4, mais son rang est égal à 3 puisqu'il n'y a que 3 colonnes indépendantes. Ceci

implique que 0 est une valeur propre de multiplicité 1 de [D]. Cela implique aussi que la matrice 4×4 n'est pas inversible, mais est diagonalisable tant que les valeurs propres sont différentes.

3.3 Modélisation des profils de diffusion

3.3.1 Méthode de Boltzman-Matano

Deux méthodes sont souvent utilisées pour l'analyse des données de diffusion. La méthode de Boltzmann-Matano est basée sur les équations de conservation des espèces qui sont transformées et résolues par l'intégration de la pente des profils de concentration. Dans cette méthode, les équations de conservation de la quantité de matière sont réécrites en tenant compte de la dépendance du coefficient de diffusion à la composition :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (25)$$

Avec x , la distance de diffusion et C_1 et C_2 les concentrations initiales dans les deux milieux mis en contact. Ainsi,

$$\int_{C_1}^{C_2} x dC = 0 \quad (26)$$

Le changement de variable suivant est posé :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (27)$$

L'équation 27 est résolue et ainsi, le coefficient de diffusion pour une composition C^* est obtenu :

$$D(C^*) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_{C^*} \int_{C_1}^{C^*} x dC \quad (28)$$

Cette méthode est valide tant que la diffusion n'engendre pas de variation volumique de l'échantillon, ce qui est souvent le cas. Ainsi, l'équation (28) peut être résolue numériquement ou graphiquement.

Cependant, l'application de cette méthode à des résultats expérimentaux pose un certain nombre de problèmes. La première source d'erreur est liée à la dérivée dx/dC , puisque des petites variations de concentrations correspondant au bruit de la microsonde vont engendrer de fortes variations voire même des changements de signe de cette dérivée. Une autre source d'erreur est liée aux valeurs de l'intégrale de xdC à de faibles concentrations. En effet, plus les valeurs sont petites, plus elles seront l'objet d'une grande incertitude relative. Une légère augmentation de la concentration peut engendrer une forte augmentation de la valeur de l'intégrale en fonction de la forme de la courbe de concentration le long du profil de diffusion. Ces sources d'erreurs conduisent à des incertitudes qui peuvent atteindre plus de 80% et l'incertitude sur le coefficient d'inter diffusion sera encore plus élevée en raison de la propagation des erreurs [Saggioro, Ziemath, 2006]. C'est pourquoi la méthode d'optimisation par réduction du χ^2 a été préférée.

3.3.2 Optimisation du chi carré

Cette méthode fonctionne directement avec les données de concentrations qui sont plus fiables que les gradients de concentration. L'équation de modèle pour les profils de concentration est connue lorsque $[D]$ est constante (équation 22). Le programme modifie itérativement les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de diffusion qui sont les valeurs d'entrées. La matrice de diffusion associée est calculée, des profils de diffusion sont obtenus et l'écart aux profils expérimentaux est calculé. Ensuite, l'algorithme de Levenberg-Marquardt est utilisé pour minimiser la différence entre les données et le modèle au sens des moindres carrés. L'objectif de l'algorithme est de minimiser la fonction d'erreur pour trouver le meilleur ajustement aux profils de concentration mesurés expérimentalement :

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N+1} \left(\frac{c_i(x_j, t_j) - w_i(a, x_j, t_j)}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (29)$$

La concentration du constituant i prédite par l'équation de modèle est $w_i(a, x, t)$ alors que les concentrations mesurées sont $c_i(x, t)$. a est un paramètre contenant les valeurs propres et des éléments indépendants des vecteurs propres. M est le nombre total de profils mesurés par microsonde et σ_{ij} est l'incertitude sur la concentration du constituant i au lieu et à l'instant (x_j, t_j) . La qualité de l'ajustement est déterminée par la probabilité qu'une valeur plus petite de χ^2 soit obtenue. Cette probabilité est calculée en utilisant la distribution chi-carré des $(M \times (N+1) - N^2)$ degrés de liberté.

L'ensemble des profils issus des expériences de diffusion à la même température sont ajustés en même temps. L'ajustement tient compte du bruit expérimental via l'erreur de mesure sur la concentration. Deux procédures d'ajustement ont été utilisées : d'une part, la matrice 4×4 a été déterminée avec un contenu de SiO_2 déduite de la différence à 100 des trois autres composants. D'autre part, quatre matrices 3×3 ont été déterminées par la procédure classique largement décrite dans la littérature. Les codes d'optimisation ont été écrits en langage Python, et sont présentés en annexe.

Il faut enfin noter que l'espace des solutions est irrégulier et comporte plusieurs minimas locaux. Cela signifie que si les paramètres initiaux entrés dans l'algorithme sont trop éloignés de la solution réelle, des matrices de diffusion incorrectes peuvent être obtenues. Ces matrices incorrectes peuvent parfois se distinguer par une mauvaise superposition des données expérimentales et de celles issues de l'optimisation. Dans d'autres cas, ce sont les comparaisons avec la littérature qui permettront de distinguer les matrices incohérentes. Par exemple, une matrice comportant des valeurs diagonales négatives, des coefficients de signes ou d'ordres de grandeurs anormaux pourra être écartée. Pour éviter de longs tâtonnements dans des cas de diffusion ternaire, la méthode décrite par [Schut, Cooper, 1982] peut être utilisée pour définir rapidement une matrice de diffusion à partir d'une seule expérience. Cette méthode, utilisée avec succès dans les ternaires, est difficile à généraliser dans un quaternaire. De plus, comme dans la méthode de Boltzmann-Matano, les incertitudes dans le calcul des dérivées et des intégrales multiplient les erreurs sur les coefficients de diffusion. Malgré cela, les matrices de diffusions obtenues par ce procédé peuvent être utilisées pour initialiser la procédure de raffinement des moindres carrés.

3.3.3 Cas particulier des profils de diffusion asymétriques

La littérature contient de nombreux cas de profils de diffusion asymétriques comme schématisé en Figure 23 [Chakraborty, Ganguly, 1992; Laan et al., 1994; Liang et al., 1996b; Loomis et al., 1985; Meissner et al., 1998; Watkins et al., 2009]. Ces asymétries sont la conséquence de la dépendance de la diffusivité à la concentration. Elles peuvent être causées par de trop grands gradients de concentrations qui provoquent une non-linéarité des équations de diffusion. D'une manière générale, les asymétries sont visibles lorsque les espèces les plus mobiles sont amenées à diffuser dans un fort gradient de silice. La pente du profil de concentration est plus raide du côté le plus riche en silice, ce qui signifie que la mobilité de l'espèce diminue lorsque la teneur en silice augmente. Une cause possible de cette asymétrie

est un écart de viscosité important entre les deux verres du couple. Ainsi, les mobilités sont différentes de part et d'autre de l'interface, ce qui conduit à l'obtention de profils de diffusions asymétriques. Cet écart de viscosité peut être dû à un écart de composition trop grand, ou à une température de diffusion proche de la transition vitreuse de l'un des verres, ce qui exalte les différences de viscosité de part et d'autre de l'interface.

Ces cas sont généralement traités à l'aide de la méthode de Boltzmann-Matano. En effet, il existe une valeur de distance X_M appelée plan de Matano telle que l'équation (28) reste valable pour des profils asymétriques. Le plan de Matano est défini par l'équation suivante :

$$X_M = \frac{1}{C_1 - C^*} \int_{C_1}^{C^*} x dC \quad (30)$$

Où l'on voit bien que X_M est la position moyenne pondérée des concentrations. Ce plan délimite sur le profil de concentration deux quantités égales de matière ayant diffusé. Lorsque le profil de diffusion est asymétrique, le plan de Matano est différent du plan de l'interface initiale. Le plan de Matano se déplace avec l'évolution des profils de diffusion.

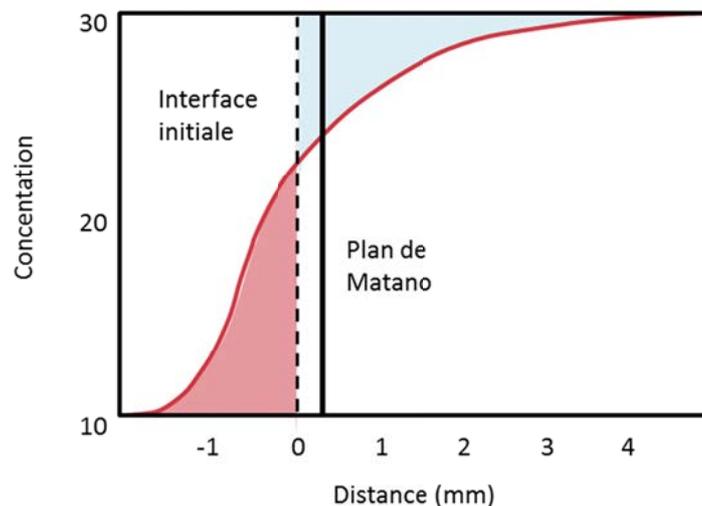


Figure 23. Profil de concentration asymétrique. L'interface initiale correspond à la ligne pointillée, la ligne continue étant le plan de Matano. Les aires colorées sont différentes et correspondent aux quantités de matière ayant diffusé de part et d'autre de l'interface initiale.

3.4 Stabilité du système vis-à-vis de la convection

Dans un four verrier industriel, le chauffage du batch se fait par le sommet du four. Ce gradient de température est renforcé par la différence de température entre les matières premières froides entrant dans le four et le reste du verre fondu. Le flux de convection ainsi provoqué dans le four est particulièrement stable [Hartlep, Ripoll, 2008]. Lors des expériences de diffusion, le four utilisé est chauffé par les côtés. Les différences de température dans l'échantillon ne sont pas très marquées ; le mode de convection risquant de venir perturber les expériences de diffusion est différent. Il s'agit plutôt d'instabilités de Rayleigh-Bénard engendrées par des variations de masse volumique du milieu. Les formes de rouleau caractéristiques de ce phénomène sont illustrées en Figure 24. Il faut également noter que la convection peut être provoquée sans qu'il n'y ait initialement de différences de densité entre les milieux. Les différences de densités sont engendrées par les couplages entre les composants, provoquant ainsi les formes caractéristiques dites de « fingering » [Liang et al., 1994; Richter et al., 1998].

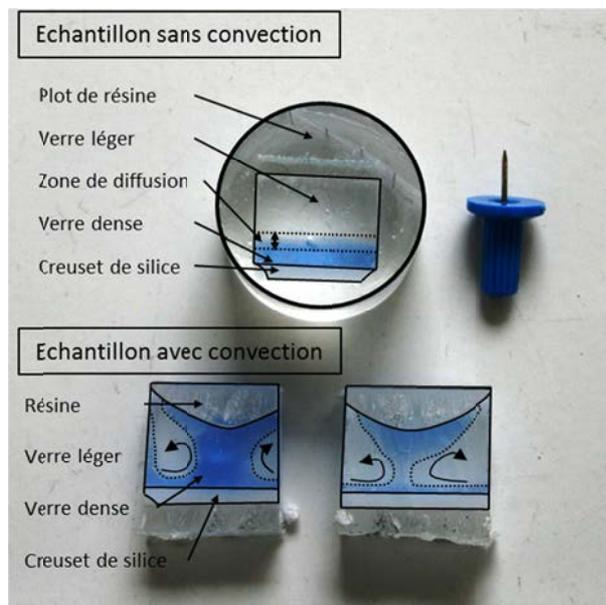


Figure 24. Exemples d'échantillons avec et sans convection. La forme des panaches évoque bien une convection de Rayleigh-Bénard.

La convection de Rayleigh-Bénard observée dans ces échantillons se prédit grâce au nombre de Rayleigh qui quantifie le rapport entre la poussée d'Archimède et les forces visqueuses. Il s'écrit :

$$Ra = \frac{g \cdot \Delta T \cdot l^3 \cdot \beta}{\eta \cdot \alpha} \quad (31)$$

Où g , la gravité, ΔT , la variation de température dans l'échantillon, l^3 , le volume caractéristique de l'échantillon, β la dilatation thermique volumique du verre fondu, η , la viscosité dynamique du verre fondu, d sa densité et α , sa diffusivité thermique. Pour calculer l'ordre de grandeur de ce nombre, il faut pouvoir estimer la dilatation thermique volumique et la diffusivité thermique du verre fondu. Ces valeurs sont estimées à partir de la littérature [Fluegel et al., 2005; Shibata et al., 2005]. La densité des verres est calculée et leur viscosité est mesurée expérimentalement.

Les densités de chaque verre sont estimées à température ambiante avec le modèle d'Appen [Appen, 1970]. La densité à 1200°C est estimée en faisant la moyenne des densités obtenues par les modèles adéquats [Bottinga, Weill, 1972; Priven, 2004]. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3. On peut observer qu'avec l'augmentation de la température, l'écart de densité entre les verres tend à diminuer.

Tableau 3. Estimation des densités des verres et de la significativité de leurs différences à 20°C et 1200°C. Si le rapport Δ/err est inférieur à un, l'écart de densité entre les verres est non significatif

	AC	CA	AN	NA	AS	SA	NC	CN	SC	CS	SN	NS
20°	2.50	2.54	2.50	2.53	2.51	2.52	2.51	2.53	2.50	2.55	2.50	2.54
Δ/err	2.22		1.67		0.56		1.11		2.78		2.22	
1200°	2.36	2.39	2.38	2.37	2.36	2.38	2.35	2.40	2.36	2.40	2.38	2.36
Δ/err	1.07		0.36		0.71		1.79		1.43		0.71	

Ces densités peuvent être très différentes au sein d'un même couple et cette différence est un moteur pour la convection. Or, le nombre de Rayleigh ne tient compte que du gradient de température au sein de l'échantillon. Il faut donc calculer un gradient de température équivalent à la différence de densité entre les deux membres du couple. Ce calcul se fait au travers de la constante β qui représente la dilatation thermique volumique du verre fondu. Elle peut se traduire à l'aide des masses volumiques ρ des deux verres. Ainsi,

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{\rho_{moyen}}{m} \frac{m \left(\frac{1}{\rho_{min}} - \frac{1}{\rho_{max}} \right)}{\Delta T} \quad (32)$$

3.5 Diffusion et activités thermodynamiques

Puisque la diffusion est fonction du gradient de potentiel chimique et du gradient de potentiel électrique, les flux d'éléments dans un système à plusieurs composants peuvent s'écrire [De Groot, Mazur, 1962; Onsager, 1945],

$$J_i = - \sum_j \frac{L_{ij}}{T} \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial x} \quad (33)$$

Où [L] est la matrice des coefficients de diffusion d'Onsager et $\tilde{\mu}_j$ le potentiel chimique généralisé de l'élément j. Ce potentiel généralisé contient le potentiel chimique μ_j et électrique :

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j + \varphi q_j \quad (34)$$

Où φ est le champ électrique interne, q la charge de l'élément j et μ son potentiel chimique.

En conséquence de l'irréversibilité thermodynamique de la diffusion, la matrice [L] est positive et définie comme [D] mais elle est également symétrique. En développant l'expression du potentiel chimique, [L] et [D] peuvent être reliés :

$$LG = D \quad (35)$$

Où, dans le cas d'un mélange idéal entre les composants,

$$G_{ij} = \frac{\partial(\mu_i - \mu_n)}{\partial C_j} \quad (36)$$

La matrice [L] est importante puisqu'elle fournit des informations directes sur l'aspect microscopique de la diffusion et sur les sauts de particules dans le système verrier étudié.

La description théorique et mathématique de la diffusion est relativement complexe en dépit de l'aspect familier du phénomène. Cette complexité est notamment due au système verrier en lui-même puisque le nombre de composants nécessite une généralisation des équations de la diffusion à plusieurs dimensions. Par ailleurs, les méthodes traditionnelles de traitement des données de diffusion peuvent conduire à une trop forte simplification du problème, ce qui engendre de la perte d'informations. D'où l'écriture d'un nouvel algorithme permettant la modélisation des profils de diffusion, ce qui représente un savoir-faire en lui-même.

La maîtrise de ces outils est indispensable pour parvenir à extraire des informations exploitables à partir des données expérimentales. Cependant, elle n'est pas du tout nécessaire pour comprendre les résultats extraits et les discussions qui en découlent.

CHAPITRE 4

Profils et matrice de diffusion à 1200°C

-
- 4.1 Viscosité et convection
 - 4.2 Profils de diffusion
 - 4.3 Matrice de Diffusion 4×4
 - 4.4 Coefficients de diffusion
 - 4.5 Chemins diffusifs et fréquence des échanges
 - 4.6 Hypothèses sur les mécanismes d'échanges
 - 4.7 Influence de la réduction de dimensionnalité
 - 4.8 Profils d'activités thermodynamiques

4. PROFILS ET MATRICES DE DIFFUSION A 1200°C

Après avoir défini le système d'étude, synthétisé et caractérisé ses verres, l'expérimentateur peut réaliser les expériences de diffusion selon le protocole décrit en 2.2. Il reste toutefois à déterminer la température de travail. Celle-ci doit être en-dehors de la gamme de température de cristallisation et être suffisamment élevée pour obtenir des profils de diffusion en un temps raisonnable. Il faut enfin réussir à éviter la convection qui, en mélangeant le milieu, rend impossible toute étude de diffusion.

4.1 Viscosité et convection

L'évolution de la viscosité des verres avec la température aux alentours de 1200°C est représentée en Figure 25. Il apparaît naturellement que les verres contenant le plus de formateurs de réseau (AN, AC, SN, SC) sont plus visqueux que les verres contenant le plus de modificateurs de réseau (CA, NS, NA, CS). L'écart de viscosité maximal est d'un facteur 6.

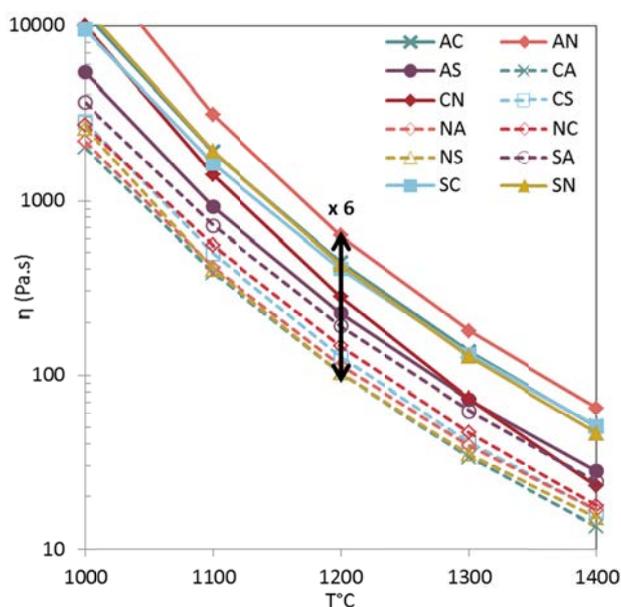


Figure 25. Viscosités expérimentales des 12 verres en fonction de la température. Les valeurs de 1100°C à 1400°C sont expérimentales, la viscosité à 1000°C est obtenue par extrapolation selon la loi de VFT et le modèle de Fluegel (voir 2.3.2).

Les ordres de grandeur permettant l'estimation du nombre de Rayleigh (31) sont présentés dans le Tableau 4. L'équation (23) est employée pour calculer une variation de

température dans l'échantillon équivalent à la différence de masse volumique entre les verres du couple. L'application numérique conduit à une variation de température de l'ordre de 350°C à laquelle est ajoutée une variation expérimentale de l'ordre de 10°C.

Tableau 4. Ordres de grandeur des paramètres entrant dans le calcul du nombre de Rayleigh pour un verre d'aluminosilicate fondu.

g	10 m.s^{-2}
ΔT	360 K
l^3	$4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
β	$60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
η	10^2 Pa.s
d	$2\,400 \text{ kg.m}^{-3}$
α	$10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Le nombre de Rayleigh ainsi obtenu est $Ra \approx 200$. Or, tant que le nombre de Rayleigh reste inférieur à un seuil critique situé entre 1700 et 2000, il n'y a pas de risque de convection. Ainsi, à 1200°C, les expériences ne devraient pas présenter de convection. A 1150°C, l'ensemble des échantillons cristallise totalement en 20 min. Au-delà de 1200°C, la viscosité et la densité diminuent ; le nombre de Rayleigh augmente. 1200°C semble alors être une température optimale : le verre est au-dessus de sa température de cristallisation ce qui permettra de suivre la diffusion, mais il ne sera pas assez fluide pour que la convection se mette facilement en place. Cependant, le nombre obtenu semble faible au vu des cas de convections obtenus lors de l'expérimentation. Cette sous-estimation peut être liée aux nombreux paramètres obtenus par diverses estimations et modélisations. D'autres facteurs expérimentaux peuvent également favoriser la convection comme les bulles figées dans les lames de verres qui remontent à la surface lors du traitement thermique, ou les porosités entre les grains de sable servant à caler les lames de verre.

4.2 Profils de diffusion

Dix-huit expériences de diffusion ont été réalisées pour les six couples de diffusion pendant 20 min, 1 h et 3 h à 1200°C. L'échantillon NC/CN traité thermiquement pendant 3 h présente des panaches de convection à l'interface. L'échantillon SC/CS traité 20 min présente

des microcristaux de wollastonite à l'interface sans doute liés à un refroidissement trop lent. Ces deux échantillons ne sont pas inclus dans le traitement des résultats.

L'équation (22) met en évidence que les profils de concentration sont fonction d'un paramètre spatio-temporel correspondant à distance à l'interface divisée par la racine carrée du temps de mise en contact. Ainsi, lorsque les traitements thermiques sont effectués à la même température mais pendant des durées différentes, les profils de concentration doivent se superposer lorsqu'ils sont tracés en fonction de ce paramètre spatio-temporel. Cette façon de représenter les données est utilisée en Figure 26 pour les couples AC/CA et SN/NS traités thermiquement pendant 20 min, 1 h et 3 h. La bonne superposition des profils en dépit de leur complexité indique que la diffusion est le seul phénomène responsable de la mobilité atomique, puisque des déformations provoquées par des phénomènes convectifs ne seraient pas reproductibles d'une expérience à l'autre. Comme annoncé en 2.3.6, une plus grande dispersion de la mesure de sodium par rapport aux autres composants est observée.

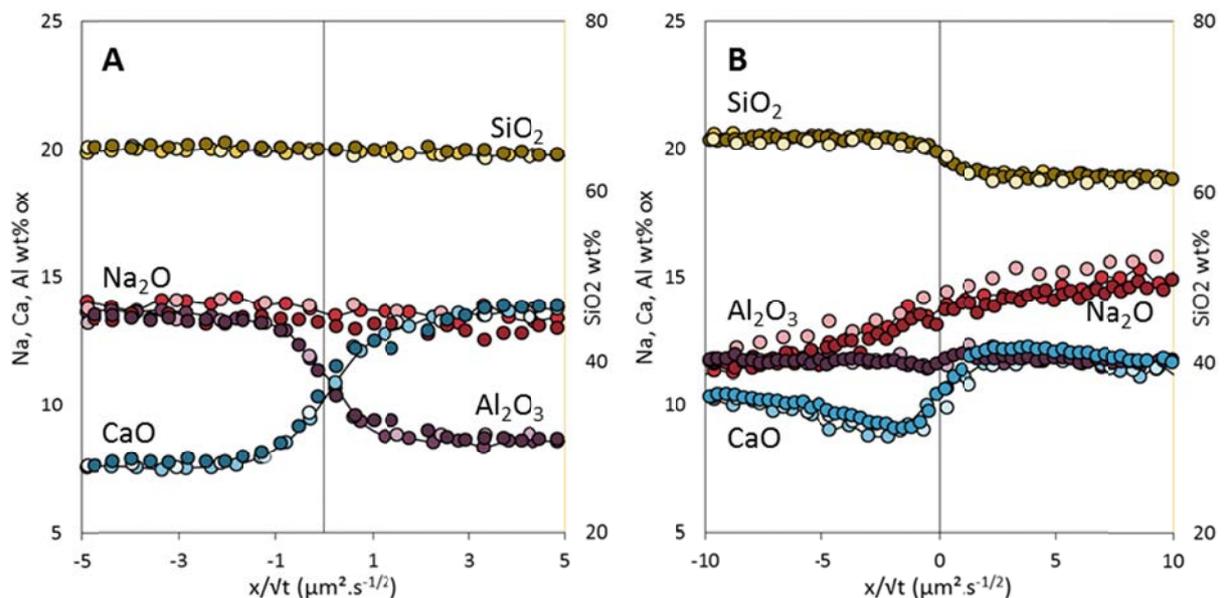


Figure 26. Profils de concentration des couples AC/CA (A) et SN/NS (B) en fonction de la distance à l'interface sur la racine du temps de mise en contact. 20 min (points clairs), 1 h (points mediums) et 3 h (points foncés). Les lignes noires relient les points obtenus après 1 h.

Les profils de concentration des six couples de diffusion après mise en contact d'une heure à 1200°C sont présentés en Figure 27. Les concentrations en Na_2O , CaO , Al_2O_3 et SiO_2 en pourcentage massique d'oxydes sont tracées en fonction de la distance à l'interface divisée par la racine carrée du temps de diffusion. Pour des raisons de clartés du graphique, la teneur

en silice est représentée sur un axe secondaire à gauche du graphique. Pour éviter que les courbes ne se superposent, l'échelle de l'axe de la silice est différente. La silice se déplaçant peu, cette mise en page n'écrase pas d'information. La partie supérieure de l'empilement des verres est à la gauche du graphique. Sur cette figure, les lignes noires représentent les profils de concentrations obtenus par la modélisation (voir 4.3). Certains profils sont légèrement asymétriques, ce qui indique que la matrice de diffusion n'est pas tout à fait constante le long des profils. Cependant, le modèle arrive bien à reproduire les profils : les courbes issues de la modélisation ne rendent pas seulement compte des grandes tendances des données expérimentales ; elles arrivent également à suivre les subtiles inflexions résultant de la diffusion uphill.

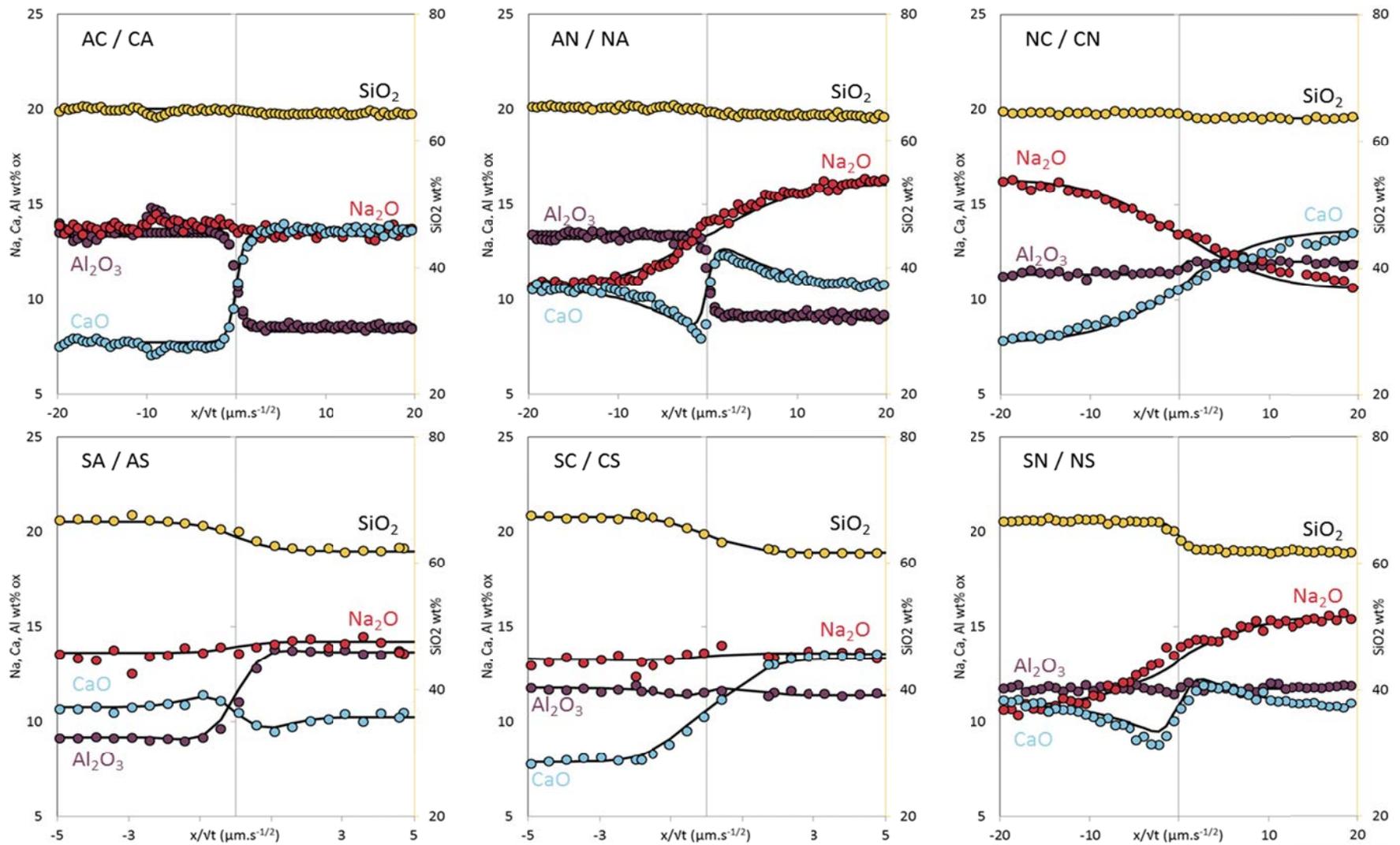


Figure 27. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde des six couples de diffusion après 1h à 1200°C en fonction de la distance à l'interface sur la racine du temps. Les points représentent les données expérimentales, les lignes sont les profils obtenus par réduction du χ^2 .

Un moyen d'évaluer combien les profils de diffusion sont asymétriques consiste à étudier le chemin de diffusion dans l'espace des compositions. Il a été montré que si la matrice de diffusion est constante, l'intersection du chemin de diffusion et de la ligne de mélange entre les deux compositions de départ doit être au milieu de la ligne de mélange [Gupta, Cooper, 1971]. Le couple de diffusion AN/NA est pris comme exemple parce que c'est l'une des expériences les plus dynamiques, la silice étant le seul composant dont la concentration reste constante. C'est aussi le couple de diffusion présentant le plus gros écart de viscosité entre les deux verres. A l'autre extrême, le couple NC-CN est également illustré. Les compositions initiales AN et NA, les compositions NC et CN, les chemins de diffusion et la composition centrale O sont projetés sur un plan ternaire Al_2O_3 - Na_2O - CaO qui correspond au quaternaire sans SiO_2 (Figure 28). Le point O est bien sur la ligne reliant les compositions AN et NA ainsi que les compositions NC et CN. Le point O est proche mais bien distinct de l'intersection de la ligne rejoignant AN et NA avec le chemin de diffusion. Ceci confirme que les profils de diffusion du couple AN/NA ne sont pas tout à fait symétriques et que la diffusivité n'est pas tout à fait constante le long du profil de diffusion. En revanche, le point O est bien sur le chemin de diffusion du couple NC/CN, ce qui indique que ce profil de diffusion est symétrique et que la diffusivité est constante. Les écarts de viscosité d'un facteur 6 entre les deux verres AN et NA sont sans doute à l'origine de cette déviation à la symétrie.

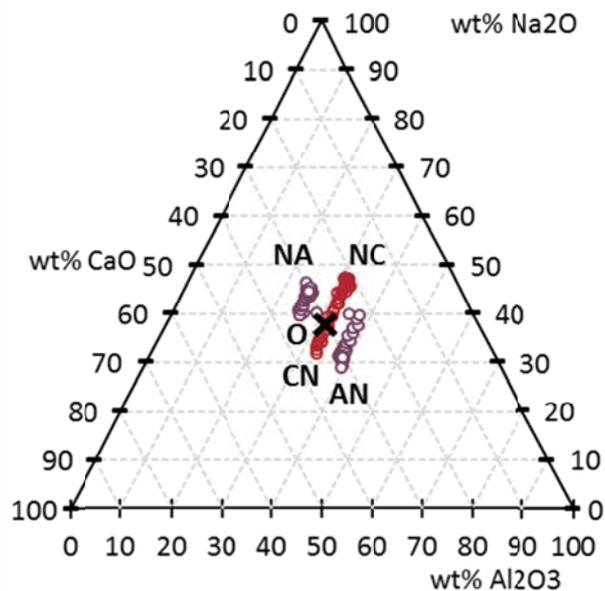


Figure 28. Projection des compositions le long des profils de diffusion AN/NA et NC/CN 1h, 1200°C et de la composition centrale O sur le plan ternaire Na_2O - Al_2O_3 - CaO .

Plusieurs caractéristiques qualitatives peuvent être discutées en étudiant directement la Figure 27. Tout d'abord, il existe deux familles de distance de diffusion. La mobilité du sodium et parfois celle du calcium sont associées à de longues distances de diffusion : environ 3 mm pour une expérience d'une heure (couple NC/CN, Figure 27c par exemple). Une distance plus courte, de l'ordre de 600 μm , est toujours associée à la diffusion de silicium et d'aluminium, parfois de calcium (couples SA/AS, AC/CA, SC/CS). Il semble que l'alumine et la silice sont contraintes à des diffusions sur de courtes distances et que ces éléments raccourcissent la distance de diffusion de calcium. Au contraire du calcium, le sodium est insensible à toute limitation et diffuse toujours sur de plus grandes distances (SN/NS, AN/NA).

D'autre part, des diffusions uphill de calcium et d'aluminium ont été observées dans la moitié des couples de diffusion. Chaque fois que le sodium diffuse contre une espèce diffusant lentement comme la silice ou l'aluminium, une uphill de calcium est générée (AN/NA, SN/NS). Quand l'aluminium diffuse contre toute autre espèce que le calcium, une uphill de calcium est générée (AN/NA, SA/AS). Lorsque la silice et le sodium diffusent l'un contre l'autre, une grande uphill de calcium est provoquée, ainsi qu'une plus petite uphill d'aluminium (SN/NS). Ces phénomènes sont la preuve directe de l'existence de couplages forts entre les composants qui seront discutés en termes de coefficient de diffusion croisés et des réactions d'échange par la suite. De plus, toutes ces uphills confirment que la simplification par EBD n'est pas pertinente pour ce système quaternaire. Selon [Gupta, Cooper, 1971] les uphills devraient toujours apparaître par paires, mais cela n'est pas toujours très visible sur les profils expérimentaux. La variabilité de la concentration du sodium dans le couple AN/NA est faible, et il est possible que dans les couples SA/AS et SC/CS une uphill diffusion de sodium soit présente, mais pas observable à cause de l'erreur de mesure sur les concentrations.

4.3 Matrice de diffusion 4×4

La modélisation des profils permet d'obtenir une matrice de diffusion 4×4 présentée dans le Tableau 5 avec ses vecteurs propres (en colonnes) et les valeurs propres associées. Rappelons qu'un coefficient de diffusion D_{Na-Na} positif indique que lorsque le sodium est soumis à un gradient de sodium, il sera poussé de la zone riche en sodium vers la zone la plus pauvre en sodium. On dit alors que le sodium descend son gradient. A l'inverse, un

coefficient de diffusion négatif D_{Na-Ca} indique que lorsque le sodium est soumis à un gradient de calcium, il va se déplacer de la zone la plus pauvre en calcium vers la zone la plus riche en calcium. On dit alors que le sodium remonte le gradient de calcium.

Tableau 5. Matrice de diffusion 4×4 ($\times 10^8 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), vecteurs propres et valeurs propres associées obtenues à partir de la modélisation des profils de diffusion à 1200°C .

D_{Na-Na}	D_{Na-Ca}	D_{Na-Al}	D_{Na-Si}	Vect 1	Vect 2	Vect 3	Vect 4
19	-13	-14	-9.8	-0.74	0.03	-0.05	-0.46
D_{Ca-Na}	D_{Ca-Ca}	D_{Ca-Al}	D_{Ca-Si}	0.67	0.79	0.60	0.31
-16	12	13	8.7	0	-0.29	-0.76	-0.37
D_{Al-Na}	D_{Al-Ca}	D_{Al-Al}	D_{Al-Si}	0.06	-0.54	0.21	-0.74
-0.23	-0.17	0.08	0.03				
D_{Si-Na}	D_{Si-Ca}	D_{Si-Al}	D_{Si-Si}	Valp 1	Valp 2	Valp 3	Valp 4
-2.0	0.75	0.97	1.0	31	0.6	0.2	0

Les diffusivités de chaque élément dans son propre gradient apparaissent sur la diagonale de [D]. Ces coefficients sont différents des coefficients d'autodiffusion qui caractérisent la diffusion en l'absence de gradient. Un examen qualitatif de ces coefficients diagonaux montre qu'il existe une différence de près de deux ordres de grandeur entre les coefficients de diffusion du sodium et du calcium d'une part et les coefficients de diffusion du silicium et de l'aluminium d'autre part. Cette différence de mobilité est attendue puisque la silice et l'alumine sont des formateurs de réseau ce qui signifie qu'ils ont besoin de rompre des liaisons fortement covalentes pour se déplacer. Comme le sodium et le calcium sont des modificateurs de réseau, ils sont liés à l'oxygène par l'intermédiaire de liaisons ioniques qui nécessitent moins d'énergie pour être rompues. En comparant pour chaque ligne les termes diagonaux et hors diagonaux, il n'y a pas de termes hors diagonale négligeables. Ceci montre que les couplages entre les éléments sont forts et ne peuvent pas être négligés devant la mobilité des composants dans leur propre gradient. Les signes et les ordres de grandeur des coefficients diagonaux sont examinés plus en détail par la suite.

La somme des coefficients de diffusion dans une colonne de la matrice [D] de taille 4×4 est supposée être égale à 0 (voir 3.2). Ceci est vérifié avec une erreur de l'ordre de 10% de la somme. Mais ni cet ordre de grandeur ni les erreurs expérimentales ne sont représentatives de l'erreur sur les coefficients de diffusion. Une façon de quantifier la

sensibilité d'un problème aux paramètres d'entrée est de calculer le conditionnement. Pour un problème linéaire, celui-ci se définit par la formule suivante :

$$\text{cond}[D] = \|D\| \cdot \|D^{-1}\| = \frac{\text{valeur propre max}}{\text{valeur propre min}} \quad (37)$$

Malheureusement, la matrice [D] possède une valeur propre nulle et n'est pas inversible. Son conditionnement divergerait vers une valeur infinie. Toutefois, l'optimisation sur la matrice [D] ne concerne pas cette valeur propre fixée à 0. Puisqu'on ne regarde pas les variations de cette quatrième valeur propre, on considère seulement les trois premières, ce qui revient à calculer le conditionnement de la matrice 3×3 . Ainsi, le conditionnement de [D] vaut 155. Or, un système linéaire est bien conditionné si le conditionnement de sa matrice est proche de 1. En dépit de ce résultat, il est intéressant de remarquer que le mauvais conditionnement de [D] n'est pas provoqué par le choix de considérer une matrice 4×4 au lieu d'une matrice 3×3 . Ce calcul simple permet de montrer la sensibilité de la matrice de diffusion aux données expérimentales de diffusion. Mais la matrice de diffusion n'est que le résultat de la procédure d'optimisation par diminution des moindres carrés. C'est en réalité le conditionnement de l'algorithme qui importe. Intuitivement, le conditionnement de la matrice et celui de la procédure d'optimisation sont liés puisque plus le conditionnement de la matrice est élevé, plus l'optimisation sera difficile. En revanche, la sensibilité de l'algorithme d'optimisation peut être évaluée à part.

La robustesse du résultat donné par l'algorithme d'optimisations a été vérifiée. Le χ^2 correspondant à l'erreur du modèle a été calculé pour des variations relatives de chaque coefficient de la matrice des vecteurs propres allant de plus à moins 50%. Le même processus a été appliqué à la matrice des valeurs propres. La variation de l'erreur globale du modèle en fonction des variations relatives de chaque coefficient de la matrice des vecteurs propres est présentée en Figure 29. Toutes les courbes d'erreur sont en forme de puits, ce qui montre que chaque paramètre possède un minimum. Ce minimum de χ^2 est toujours obtenu pour une variation relative des coefficients nulle, ce qui signifie bien que chaque coefficient est à la valeur assurant une erreur minimale. Le même processus a été appliqué à la matrice des valeurs propres. Les valeurs propres sont également au fond de leur puits d'erreur. Lorsque les valeurs d'initialisation sont suffisamment éloignées du puits d'erreur que nous considérons être le bon, l'algorithme d'optimisation risque de trouver un autre puits d'erreur et conduire ainsi à l'obtention d'une autre solution. L'étude de l'erreur a donc été conduite sur l'intervalle

relatif de $\pm 500\%$ des valeurs. En dépit d'une si grande plage de variations, la plupart des valeurs ne présentent pas d'autre puits d'erreur que celui observé. Quelques autres présentent un autre puits de potentiel obtenu pour des variations relatives de l'ordre de 100 à 300%, ce qui signifie qu'il faut doubler voire quadrupler le paramètre initial pour risquer de tomber dans un autre puits d'erreur. Ces coefficients de la matrice des vecteurs propres sont associés aux coefficients D_{Na-Ca} , D_{Ca-Ca} , D_{Ca-Al} , D_{Al-Na} et D_{Si-Al} . Cependant, l'erreur au fond de ces nouveaux puits est supérieure à l'erreur obtenue par notre optimisation. L'algorithme est donc robuste. On remarque toutefois que les puits de potentiel des coefficients D_{Na-Na} , D_{Na-Al} , D_{Na-Ca} et D_{Si-Ca} sont moins profonds que les autres. Ces coefficients sont donc moins contraints et plus imprécis.

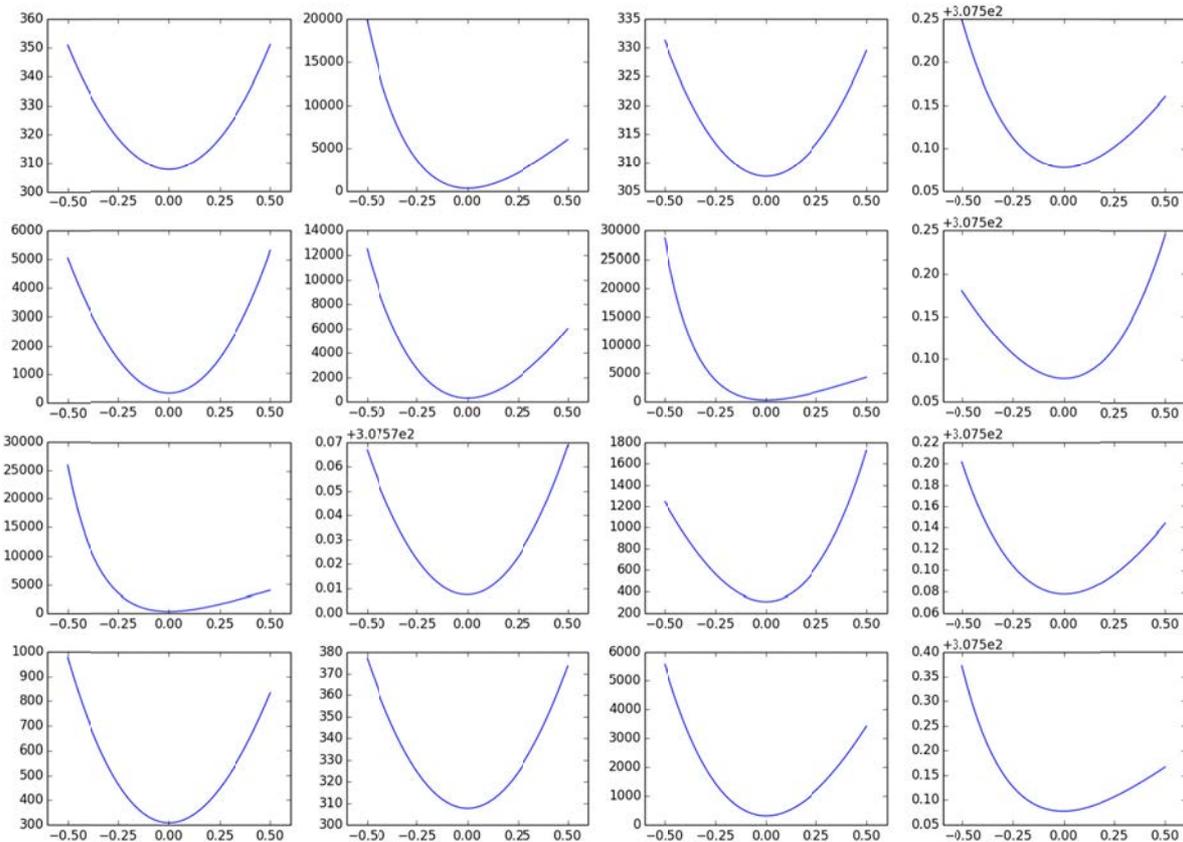


Figure 29. Chaque panneau correspond à l'évolution de l'erreur du modèle en fonction de la variation relative d'un coefficient de la matrice des vecteurs propres de -50% à $+50\%$. Le panneau en haut à gauche présente la variation de l'erreur pour des variations de D_{Na-Na} , celui en bas à droite pour D_{Si-Si} . Le minimum d'erreur est toujours trouvé pour une variation nulle, c'est-à-dire pour la valeur présentée dans la matrice de diffusion.

La sensibilité de l'optimisation aux paramètres expérimentaux a également été testée. Pour ce faire, les données de compositions des verres aux extrémités du gradient de diffusion ou la différence de concentration entre les verres a été modifiée de 1%, ce qui correspond assez bien à l'erreur de mesure sur la teneur en sodium. L'impact sur les valeurs propres et sur les vecteurs propres est inférieur à 2%. L'optimum trouvé par l'algorithme semble très robuste. Une dernière façon de perturber l'algorithme consisterait en l'application d'un bruit aléatoire sur les profils expérimentaux de concentration. Cette méthode permettrait de quantifier la robustesse de l'algorithme aux perturbations des valeurs expérimentales mais, étant compliquée à mettre en œuvre, elle n'a pas été encore testée.

4.4 Coefficients de diffusion

Puisque nous avons utilisé une matrice 4×4 pour décrire les flux de composants d'un système quaternaire, l'interprétation des coefficients est plus simple. Dans ce cas, D_{Ca-Ca} est simplement un coefficient reliant le flux de calcium à son gradient dans le référentiel du laboratoire. Les couplages contenus dans les termes hors diagonale ne sont pas fonction du choix d'un élément dépendant et peuvent être étudiés directement. Au contraire, les coefficients des matrices 3×3 comme D_{Ca-Ca}^{Al} contiennent la relation entre le flux et le gradient de calcium ainsi que des informations cachées sur le couplage de calcium à l'aluminium. Les coefficients de diffusion sont discutés par composants.

Le coefficient d'autodiffusion de sodium D_{Na-Na} est le plus élevée de tous les composants. Le sodium est un petit ion très mobile qui est capable de descendre son propre gradient beaucoup plus rapidement que d'autres modificateurs [Jambon, Carron, 1976]. Ceci laisse supposer que la diffusion des alcalins est découplée de la relaxation structurale du réseau [Dingwell, Webb, 1990; Mungall, 2002]. Les coefficients indiquant l'influence des gradients des autres composants $D_{Na-Ca,Al,Si}$ sur le flux de sodium sont plus petits que le coefficient D_{Na-Na} mais ne semblent pas négligeables au premier abord. Le sodium est supposé se coupler à l'aluminium et à la silice [Liang et al., 1996b] puisqu'il joue le rôle de compensateur de charge pour le premier et de modificateur de réseau pour le second. Ces couplages peuvent être suffisamment importants pour qu'un échange calcium/silice engendre une uphill diffusion du sodium dans les verres CNS [Trial, Spera, 1994]. Dans le quaternaire étudié, le couplage n'est pas suffisant pour créer un tel phénomène. Il est intéressant de regarder la place de D_{Na-Na} dans un diagramme arrhénien correspondant au logarithme des

coefficients de diffusion de traceurs ou de coefficients d'autodiffusion en fonction de l'inverse de la température. D_{Na-Na} obtenu à 1200°C se trouve dans la tendance des résultats compilés dans les plagioclases comme illustré en Figure 30 [Behrens, 1992; Brady, Cherniak, 2010; Jambon, Carron, 1976].

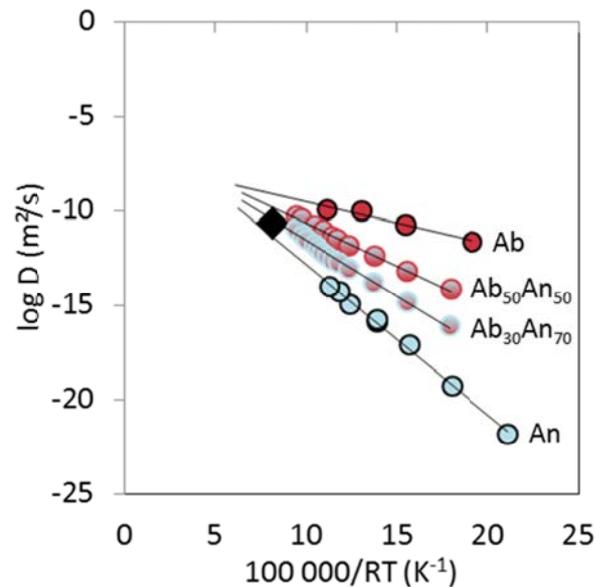


Figure 30. Diagramme arrhénien de la diffusion de ^{22}Na dans différents verres et liquides d'aluminosilicates : Ab = albite, An = anorthite. Le losange noir correspond au coefficient D_{Na-Na} de la matrice [D].

Le coefficient diagonal du calcium est plus petit que celui du sodium. Ce résultat est attendu puisque la diffusivité des cations diminue avec l'augmentation de leur rayon [Jambon, Carron, 1976]. A l'inverse du sodium, le coefficient diagonal du calcium D_{Ca-Ca} est plus petit que les termes croisés D_{Ca-Na} et D_{Ca-Al} . Cela signifie que la mobilité du calcium est très influencée par les interactions avec le sodium et l'aluminium, l'interaction avec le sodium étant la plus importante. Quand un gradient de sodium est créé dans le couple de diffusion, le calcium sera systématiquement déplacé vers le haut du gradient de sodium. Quand un gradient d'aluminium est créé, le calcium va descendre le gradient d'aluminium. Ceci explique les uphill caractéristiques du calcium provoquées par le gradient de sodium dans les couples SN/NS et AN/NA, et par le gradient d'aluminium dans le couple SA/AS qu'on retrouve dans la littérature [Liang, Davis, 2002; Liang et al., 1996b; Sugawara et al., 1977]. L'élément auquel est couplé le calcium détermine la distance et la direction de migration du calcium : de longues distances quand la diffusion est contrôlée par le sodium, de courtes distances quand

elle est contrôlée par l'aluminium. En comparaison avec la littérature, les uphill du calcium sont beaucoup plus marquées dans cette étude que dans la plupart des autres cas de diffusion couplée : l'amplitude de la forme de uphill du calcium est toujours inférieure à 1 wt% dans la littérature alors qu'elle se situe entre 2 et 4 wt% dans ce système CNAS, ceci pour des différences de concentration de part et d'autre de l'interface du même ordre de grandeur dans toutes les études.

Les deux coefficients croisés du sodium et du calcium sont très élevés. Ceci prouve l'existence d'une interaction forte entre ces ions. Cette forte interaction a déjà été prédite par les observations RMN qui montrent l'appariement de ces ions autour des NBO [Lee, Stebbins, 2003a]. Ces deux coefficients croisés sont négatifs ce qui signifie que le sodium aura tendance à remonter le gradient du calcium pour aller dans les zones les plus riches en calcium et réciproquement pour le calcium. Leur forte tendance à se mélanger est cohérente avec les calculs d'enthalpie de mélange négative entre deux verres binaires d'alcalins [Ni, 2012; Tomozawa, 1993]. En revanche, cela signifie que, dans le cas d'un échange entre sodium et calcium, le sodium sera à la fois poussé par sa tendance à descendre son gradient de concentration et à remonter le gradient de concentration de calcium. De même, le calcium sera poussé à descendre son gradient de concentration et à remonter celui du sodium. Ces deux forces allant dans la même direction, on peut alors dire que la présence de sodium accélère significativement la diffusion du calcium, d'autant plus que D_{Ca-Na} est plus grand que D_{Ca-Ca} . Dans une moindre mesure puisque D_{Na-Na} est supérieur à D_{Na-Ca} , la mobilité du sodium est aussi accélérée par la présence de calcium. Cette observation est contradictoire avec celles de l'effet pseudo alcalin supposé ralentir les diffusions des éléments. En revanche, elles sont en parfait accord avec les observations réalisées par [Natrup et al., 2005] discutées dans le cadre de l'effet alcalin mixte en 1.3.4. Du point de vue structurel, on peut imaginer la diffusion de calcium et de sodium dans les mêmes sites ioniques puisqu'ils ont les mêmes diamètres ioniques, l'un venant remplir le site laissé vacant par l'autre.

De manière moins spectaculaire que pour le calcium, les coefficients croisés de l'aluminium avec les autres composants sont du même ordre de grandeur que la diffusivité dans son propre gradient. Il est difficile de faire une évaluation quantitative, car les coefficients sont petits, mais la uphill diffusion de l'aluminium dans le couple SN/NS et l'inflexion de son profil dans le couple SC/CS sont probablement causées par ses interactions avec le sodium et le calcium. L'uphill d'aluminium dans le couple SC/CS a déjà été observé

[Liang, Davis, 2002; Liang et al., 1996b; Sugawara et al., 1977]. L'aluminium nécessite un compensateur de charge pour entrer dans les sites tétraédriques du réseau de silicate. Comme le compensateur de charge le plus favorable est le sodium (voir 1.2.3), l'aluminium pourrait préférer migrer vers des régions riches en sodium, ce qui expliquerait le coefficient de diffusion D_{Al-Na} négatif. A l'inverse, la compensation de charge par le calcium génère des problèmes stériques. Toutefois, l'aluminium nécessite un compensateur de charge, même s'il s'agit du calcium. C'est pourquoi le coefficient de diffusion D_{Al-Ca} est négatif et plus faible que D_{Al-Na} .

La diffusion de la silice selon son propre gradient est du même ordre de grandeur que l'influence de gradients d'aluminium et de sodium. Ceci montre que la silice et l'aluminium sont fortement liés au sein du réseau. Ce résultat est cohérent avec un aspect de l'ordre à courte distance dans le verre qui est exprimé par la règle de Loewenstein (voir 1.2.2). L'aluminium et la silice sont des formateurs de réseau; leur migration ne peut être obtenue qu'après la rupture de liaisons plutôt covalentes avec l'oxygène. La rupture des liaisons Al-O favorise les réarrangements locaux et le déplacement de ses voisins qui sont susceptibles d'être de la silice. Dans les systèmes MAS, NCS et CAS, la silice est fortement couplée au calcium ou au magnésium [Liang, Davis, 2002; Liang et al., 1996b]. Cela engendre de nombreuses uphill de silice lors des échanges M/A [Richter et al., 1998], N/C [Trial, Spera, 1994] et C/A [Liang et al., 1996b; Sugawara et al., 1977]. Nous n'observons pas de uphill de la silice, et des couplages modérés avec le calcium et le sodium. L'importance de l'échange entre sodium et silice a pourtant été expérimentalement observé dans certains granites fondus [Mungall et al., 1998]. De plus, le mécanisme de diffusion du sodium nécessite des ruptures et des reformations de liaisons Si-O-Si [Mungall, 2002]. Ainsi, la silice remonterait le gradient de sodium et vice-versa. Ce mécanisme permet d'expliquer le signe des coefficients croisés de la silice et du sodium, mais il semble d'une faible importance dans le système CNAS puisque la silice ne diffuse que sous son propre gradient.

4.5 Chemins diffusifs et fréquences des échanges

Les vecteurs propres de la matrice de diffusion décrivent la direction prise par le chemin de diffusion dans l'espace des compositions. A partir de cette information, la stoechiométrie des mécanismes de diffusion peut être obtenue. Les valeurs propres contiennent quant à elles les importances relatives de ces mécanismes. [Chakraborty et al.,

1995b]. Trois vecteurs propres forment une base dans l'espace de composition ; ils sont indépendants les uns des autres. Comme expliqué dans les éléments théoriques (3.1), le quatrième vecteur propre est associé à la valeur propre 0. Seuls les trois vecteurs propres associés à une valeur propre non nulle sont à considérer. Il s'agit de $Vect_1$, $Vect_2$ et $Vect_3$:

$$\begin{aligned}
 Vect_1 &= -0.74 X_{Na_2O} + 0.67 X_{CaO} + 0.06 X_{SiO_2} \\
 Vect_2 &= 0.03 X_{Na_2O} + 0.79 X_{CaO} - 0.29 X_{Al_2O_3} - 0.54 X_{SiO_2} \\
 Vect_3 &= -0.05 X_{Na_2O} + 0.60 X_{CaO} - 0.76 X_{Al_2O_3} + 0.21 X_{SiO_2}
 \end{aligned} \tag{38}$$

$Vect_1$, $Vect_2$ et $Vect_3$ contiennent des informations sur les composants du liquide qui s'échangent. Tels quels, ces vecteurs appartiennent à l'espace des compositions massiques CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂. Les réactions vont donc être écrites en termes d'échanges d'oxydes. Or, nous considérons que le moteur de la diffusion sera les gradients de concentration des cations, l'oxygène ne se déplaçant que pour assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Pour assurer la conservation des charges en ne considérant que la mobilité des cations, nous choisissons de faire une normalisation par l'oxygène. Cela signifie qu'un changement de base va être opéré de l'espace des compositions en oxydes réels vers un espace d'oxydes fictifs ayant le même nombre d'anions [Chakraborty et al., 1995b]. La nouvelle base sera donc Ca₆O₆ - Na₁₂O₆ - Al₄O₆ - Si₃O₆, exprimé en pourcentage molaire. Pour ce faire, il faut tout d'abord se placer à la composition centrale O et convertir les pourcentages massiques m_i de tous les composants i en fraction molaire X_i :

$$X_i(O) = \frac{\frac{m_i(O)}{M_i}}{\sum_{j=1}^4 \frac{m_j(O)}{M_j}} \tag{39}$$

Le facteur de conversion massique molaire F_i est ainsi obtenu pour chaque élément :

$$F_i = \frac{X_i(O)}{m_i(O)} \tag{40}$$

La matrice de passage des pourcentages massiques en fractions molaires est alors déterminée :

$$[Mol] = Diag[F_i] \tag{41}$$

$[Mol]$ est une matrice diagonale contenant les facteurs de conversion de pourcentage massique en pourcentage molaire pour chaque composant. Elle permet le changement de base de l'espace des compositions massiques aux compositions molaires d'oxydes réels. Il faut ensuite passer des oxydes réels aux oxydes fictifs. Les facteurs multiplicatifs f_{ox} sont simples : 6 pour CaO et Na₂O, 3 pour SiO₂ et 2 pour Al₂O₃.

$$[Ox] = Diag[f_{ox}] \quad (42)$$

$[Ox]$ est la matrice de passage permettant de projeter les vecteurs de la base des oxydes réels dans la base des oxydes fictifs associés. Pour chaque vecteur propre, le changement de base se résume de la manière suivante :

$$v_i = Vect_i. [Mol]. [Ox] \quad (43)$$

Dans cette nouvelle base, les vecteurs propres sont :

$$\begin{aligned} v_1 &= -4.5 X_{Na12O6} + 4.1 X_{Ca6O6} + 0.4 X_{Si3O6} \\ v_2 &= 0.2 X_{Na12O6} + 5.3 X_{Ca6O6} - 2 X_{Al4O6} - 3.6 X_{Si3O6} \\ v_3 &= -0.1 X_{Na12O6} + 0.7 X_{Ca6O6} - 0.9 X_{Al4O6} + 0.26 X_{Si3O6} \end{aligned} \quad (44)$$

Le but de ces opérations était un changement de l'espace des compositions en pourcentage massique d'oxyde vers des pourcentages molaires d'oxydes fictifs ayant le même nombre d'oxygène afin que les réactions soient équilibrées du point de vue des charges. En ne considérant que la mobilité des cations, le système peut être réécrit en multipliant chaque coefficient par le nombre de cations associé :

$$\begin{aligned} v_1 &= -54 X_{Na+} + 24.4 X_{Ca2+} + 1.08 X_{Si4+} \\ v_2 &= 2.4 X_{Na+} + 31.9 X_{Ca2+} - 7.8 X_{Al3+} - 10.9 X_{Si4+} \\ v_3 &= -0.72 X_{Na+} + 4.4 X_{Ca2+} - 3.8 X_{Al3+} + 0.8 X_{Si4+} \end{aligned} \quad (45)$$

Les vecteurs v_1 , v_2 et v_3 forment une nouvelle base. dv_1 et $dv_2 = 0$ le long de v_3 . Ainsi, $dv_1 = 0$ donne :

$$2 \Delta X_{Na+} = \frac{24.4}{27} \Delta X_{Ca2+} + \frac{1.08}{27} \Delta X_{Si4+} \quad (46)$$

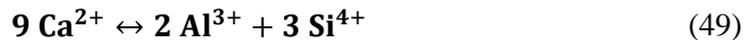
Puisque les vecteurs propres définissent des directions dans l'espace des compositions, on peut définir quelle quantité de calcium et de silicium sont couplées à un échange avec du sodium. Le coefficient stœchiométrique du silicium étant dix fois inférieur à ceux du sodium et du calcium, on néglige la participation du silicium à l'échange. La réaction d'échange simplifiée associée au premier vecteur propre s'écrit :



La même procédure appliquée à v_2 donne :

$$\frac{2.4}{10.6} \Delta X_{\text{Na}^+} + 3 \Delta X_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{7.8}{10.6} \Delta X_{\text{Al}^{3+}} + \frac{10.9}{10.6} \Delta X_{\text{Si}^{4+}} \quad (48)$$

De même, la quantité de sodium participant à l'échange est négligée. Pour obtenir des coefficients entiers, l'ensemble des coefficients stœchiométriques est multiplié par trois. La réaction d'échange simplifiée associée au deuxième vecteur propre s'écrit :



Enfin, le même calcul est appliqué à v_3 :

$$0.72 X_{\text{Na}^+} + 3.8 X_{\text{Al}^{3+}} \leftrightarrow 4.4 X_{\text{Ca}^{2+}} + 0.8 X_{\text{Si}^{4+}} \quad (50)$$

Ce qui conduit approximativement à l'échange suivant :



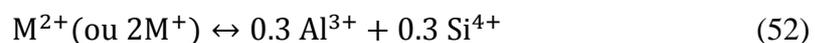
Le sodium et le calcium étant les modificateurs de réseau et donc les ions les plus mobiles, leur échange paraît naturel et énergétiquement favorisé. Cette intuition est confirmée par la valeur propre associée à ce vecteur propre ($3.1 \cdot 10^{-12}$ m²/s) qui est deux ordres de grandeur plus élevée que les autres. La réaction (47) est largement prédominante dans le système étudié. Les réactions (49) et (51) mettent en évidence un processus impliquant à la fois le calcium et les deux formateurs de réseau. Il est attendu que ces réactions soient plus lentes puisqu'elles nécessitent la rupture de liaisons à forte tendance covalente. Effectivement, les valeurs propres associées à ces réactions sont respectivement de $0.62 \cdot 10^{-13}$ et $0.19 \cdot 10^{-13}$ m²/s. La diffusion dans le système quaternaire étudié peut alors être décrite comme une combinaison des trois réactions (47), (49) et (51) se produisant simultanément, mais dans des proportions différentes. Il faut bien noter que seules (n-1) réactions d'échanges peuvent être obtenues à partir d'une la matrice de diffusion de taille n. Les réactions obtenues sont les plus

significatives, c'est-à-dire celles ayant les mécanismes les plus rapides, et donc les valeurs propres les plus élevées. Il est probable que d'autres chemins de diffusions existent.

La même démarche a été suivie pour extraire les équations d'échanges des matrices de diffusions de la littérature. Elles sont récapitulées dans le Tableau 6. La composition et la structure du matériau étant des facteurs importants dans le cadre des études de diffusion, les comparaisons avec des systèmes aussi différents peut sembler hasardeuse. Les données de [Kress, Ghiorso, 1993] sur les systèmes MAS et CMAS sont controversées. Les expériences ont été reproduites par [Richter et al., 1998] qui ont mis en évidence la présence de convection engendrant des déformations des gradients de concentration et donc des différences de résultats. Si les valeurs propres trouvées par les deux groupes sont identiques, les vecteurs propres et donc les coefficients de diffusion sont très différents. Leurs résultats sont donc à regarder avec précautions. Les réactions d'échange semblent alors se regrouper en familles distinctes :

L'échange I entre le sodium et le calcium qui correspond à notre vecteur propre majeur est également le vecteur propre principal dans le ternaire CNS. En revanche, aucun échange binaire entre le calcium et le magnésium n'est mis en évidence dans le système CMAS. Soit il y aurait une interaction bien spécifique correspondant aux éléments impliqués dans l'effet pseudo-alcalin, soit le magnésium ne se comporte pas comme un modificateur de réseau « classique » à cause de son petit rayon ionique.

Une réaction d'échange II entre d'une part les alcalins ou alcalino-terreux et d'autre part les formateurs de réseau est mise en évidence dans tous les systèmes contenant du calcium CAS, CMAS, CNAS. Cette réaction se retrouve avec le potassium dans le système KAS et le magnésium dans le MAS. Il s'agit du vecteur principal de tous les systèmes sauf du CNAS dont il est le deuxième vecteur. Cette réaction peut s'approximer :



La matrice de diffusion obtenue pour le système CNAS montre bien qu'en présence d'un gradient d'aluminium, la mobilité du calcium est principalement contrôlée par ce gradient. Cela se voit sur les profils de diffusion où la distance de diffusion du calcium peut être aussi petite que celle des formateurs de réseau. Il n'est donc pas très étonnant de voir se produire une réaction d'échange entre les alcalino-terreux et les formateurs de réseau. Il est intéressant

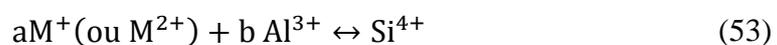
de remarquer combien la stœchiométrie de cet échange est stable malgré les grandes différences de compositions entre les systèmes.

Tableau 6. Equations d'échange issues de la littérature. Pour en faciliter la lecture, les échanges d'éléments de même nature sont écrits de la même couleur. Les valeurs propres sont exprimées en m²/s. Les températures sont en degrés Celsius. Les réactions sont équilibrées à l'arrondi près.

Système	Réactions d'échange	Température	Valeur propre	Ref
NCS	2 Na ⁺ ↔ Ca ²⁺	1200	11·10 ⁻¹¹	[Trial, Spera, 1994]
	Na ⁺ + 1.5 Ca ²⁺ ↔ Si ⁴⁺		0.44·10 ⁻¹¹	
KAS	10 K ⁺ ↔ 0.9 Al ³⁺ + 1.8 Si ⁴⁺	1400	64.2·10 ⁻¹¹	[Chakraborty et al., 1995a, 1995b]
	0.4 K ⁺ + 1.2 Al ³⁺ ↔ Si ⁴⁺		14·10 ⁻¹¹	
MAS	Mg ²⁺ ↔ 0.3 Al ³⁺ + 0.3 Si ⁴⁺	1550	7.0·10 ⁻¹¹	[Richter et al., 1998]
	0.5 Mg ²⁺ + 0.5 Si ⁴⁺ ↔ 1 Al ³⁺		2.0·10 ⁻¹¹	
	Mg ²⁺ ↔ 0.2 Al ³⁺ + 0.3 Si ⁴⁺	1500	7.6·10 ⁻¹¹	[Kress, Ghiorso, 1993]
	1.4 Mg ²⁺ + 0.4 Al ³⁺ ↔ Si ⁴⁺		2·10 ⁻¹¹	
CMAS	Ca ²⁺ ↔ 0.4 Mg ²⁺ + 0.2 Al ³⁺ + 0.2 Si ⁴⁺	1500	5.9·10 ⁻¹¹	[Richter et al., 1998]
	1 Mg ²⁺ + 0.1 Si ⁴⁺ ↔ 0.8 Al ³⁺		2.7·10 ⁻¹¹	
	0.3 Mg ²⁺ + 0.3 Ca ²⁺ + 0.4 Si ⁴⁺ ↔ Al ³⁺		0.3·10 ⁻¹¹	
	Mg ²⁺ ↔ 0.5 Al ³⁺ + 0.3 Ca ²⁺	1500	5.9·10 ⁻¹¹	[Kress, Ghiorso, 1993]
Ca ²⁺ ↔ 0.1 Mg ²⁺ + 0.4 Al ³⁺ + 0.1 Si ⁴⁺	2.7·10 ⁻¹¹			
	Ca ²⁺ + 0.1 Mg ²⁺ ↔ 0.5 Si ⁴⁺ + 0.1 Al ³⁺		0.3·10 ⁻¹¹	
CAS 14	Ca ²⁺ ↔ 0.5 Al ³⁺ + 0.1 Si ⁴⁺	1450	12.3·10 ⁻¹¹	[Sugawara et al., 1977]
	0.6 Ca ²⁺ + 0.9 Al ³⁺ ↔ Si ⁴⁺		5·10 ⁻¹¹	
	Ca ²⁺ ↔ 0.3 Al ³⁺ + 0.3 Si ⁴⁺	1500	11·10 ⁻¹¹	[Oishi et al., 1982]
0.5 Ca ²⁺ + 0.5 Si ⁴⁺ ↔ Al ³⁺	4.3·10 ⁻¹¹			

	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.4 \text{Al}^{3+} + 0.2 \text{Si}^{4+}$ $0.4 \text{Ca}^{2+} + 0.5 \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	1500	$13 \cdot 10^{-11}$ $2.5 \cdot 10^{-11}$	[Liang et al., 1996b]
CAS A	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.3 \text{Al}^{3+} + 0.3 \text{Si}^{4+}$ $0.4 \text{Ca}^{2+} + 1.1 \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$	1500	$3.4 \cdot 10^{-11}$ $0.8 \cdot 10^{-11}$	idem
CAS D	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.3 \text{Al}^{3+} + 0.2 \text{Si}^{4+}$ $0.7 \text{Ca}^{2+} + 0.8 \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$	1500	$3.6 \cdot 10^{-11}$ $1.1 \cdot 10^{-11}$	idem
CAS 7	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.1 \text{Al}^{3+} + 0.4 \text{Si}^{4+}$ $0.3 \text{Ca}^{2+} + 1.2 \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$	1500	$4.3 \cdot 10^{-11}$ $1.4 \cdot 10^{-11}$	idem
CAS B	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.4 \text{Al}^{3+} + 0.2 \text{Si}^{4+}$ $0.1 \text{Ca}^{2+} + 1.2 \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$	1500	$4.7 \cdot 10^{-11}$ $2.3 \cdot 10^{-11}$	idem
CAS C	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.3 \text{Al}^{3+} + 0.3 \text{Si}^{4+}$ $0.3 \text{Ca}^{2+} + 1.2 \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$	1500	$5.6 \cdot 10^{-11}$ $1.1 \cdot 10^{-11}$	idem
CAS 16	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.4 \text{Al}^{3+} + 0.2 \text{Si}^{4+}$ $0.2 \text{Ca}^{2+} + 0.6 \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	1500	$9.9 \cdot 10^{-11}$ $2.3 \cdot 10^{-11}$	idem
CAS 12	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.4 \text{Al}^{3+} + 0.2 \text{Si}^{4+}$ $0.3 \text{Ca}^{2+} + 1.1 \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$	1500	$13.1 \cdot 10^{-11}$ $3.5 \cdot 10^{-11}$	idem
CNAS	$2 \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.2 \text{Al}^{3+} + 0.3 \text{Si}^{4+}$ $\text{Ca}^{2+} + 0.2 \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$	1200	$3.1 \cdot 10^{-11}$ $6.0 \cdot 10^{-13}$ $2.0 \cdot 10^{-13}$	Cette étude

Une réaction d'échange III entre d'une part la silice et d'autre part l'aluminium et des modificateurs de réseau est mise en évidence dans les systèmes NCS, KAS, CMAS et certains CAS et MAS. Elle s'apparente à un échange :



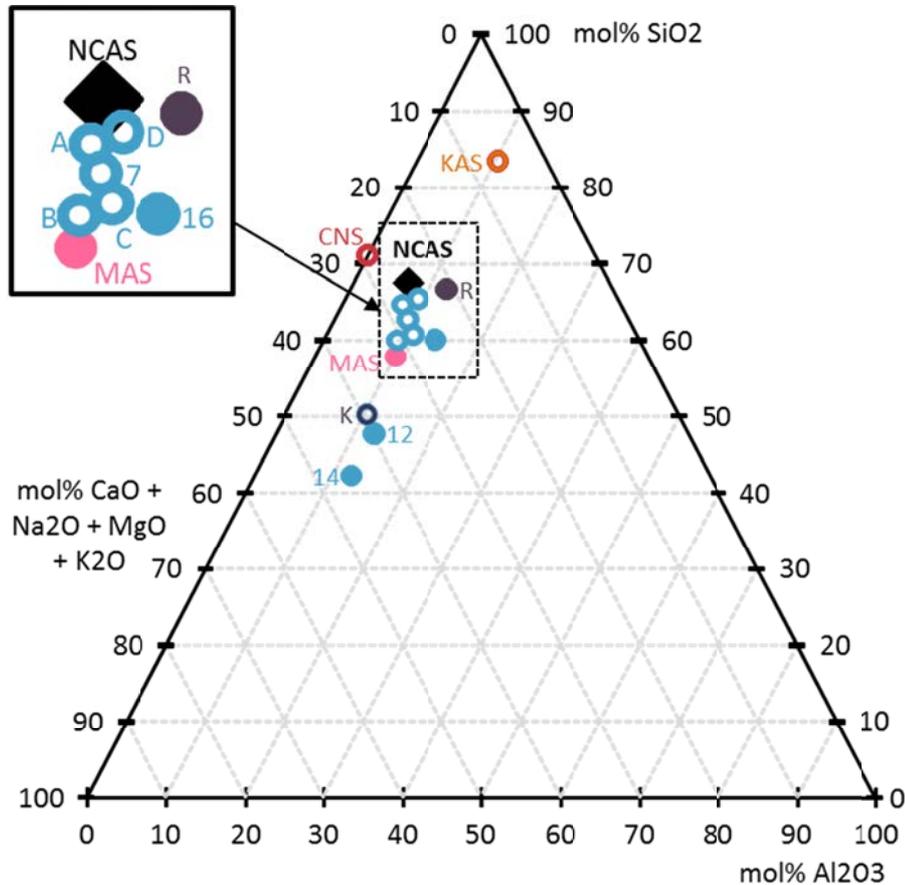
Cette réaction n'apparaît pas dans le système CNAS et certains CAS et MAS. A la place à lieu un autre **échange III'** gouverné par un échange avec l'aluminium au lieu de la silice, du type :



Ces deux échanges III et III' sont parfois décrits dans le même système : la composition MAS est la même pour Richter et Kress et Ghiorso ; la composition CAS 14 est identique pour Liang, Sugawara et Oishi. Les données de Kress et Ghiorso sont controversées dans le système CMAS, on peut alors douter des résultats obtenus pour le système MAS. De même, Liang remet en cause les données de Sugawara. Cela reviendrait à discuter de la validité de la réaction d'échange III. Pourtant, d'autres systèmes CAS étudiés par Liang contiennent la réaction III' au lieu de la réaction III. Il est donc difficile de savoir si ces deux réactions existent vraiment, ou si l'une d'entre elle est issue d'une modélisation erronée des données. Si ces deux réactions existent, il est compliqué de déterminer le point de bascule entre l'une ou l'autre puisque les deux apparaissent dans des études différentes du même système. S'il s'agit d'une erreur de modélisation, elle apparaît dans différentes études. Il faut bien remarquer que les valeurs propres associées à cet échange sont toujours les plus faibles ; c'est donc la réaction dont les coefficients stœchiométriques seront les plus impactés par des erreurs de modélisation.

Dans ce système CNAS, il y a suffisamment d'ion sodium pour compenser la charge de tous les tétraèdres d'aluminium. La probabilité que l'alcalino-terreux présent dans le système soit un compensateur de charge de l'aluminium est faible. De plus, les profils de diffusion mettent clairement en évidence que le calcium tend à diffuser en uphill vers la zone la moins riche en aluminium. Dans les systèmes CAS A et CAS 7, la diffusion uphill du calcium se fait dans la direction inverse. Dans les systèmes contenant moins de silice comme CAS 14, l'uphill diffusion se fait dans le même sens que dans le système CNAS. On peut alors soupçonner l'existence de compositions engendrant un basculement entre les réactions III et III'. Ces changements de composition donneraient lieu à des modifications de l'activité des composants, changeant ainsi la direction du gradient de concentration, et donc la direction de la diffusion uphill.

La Figure 5 (section 1.1.7) reproduite ci-dessous permet de visualiser la dispersion des compositions étudiées, représentées dans un diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(MgO+CaO+Na}_2\text{O+K}_2\text{O)}$.



Ainsi, on voit que la composition centrale du système CNAS étudiée est plus proche des systèmes CAS A, D et 7 que des systèmes CAS 12, 14, 16. En effet, la somme des teneurs en sodium et calcium dans CNAS est presque égale à la teneur en calcium seul dans les systèmes CAS A, D et 7. En revanche, la teneur en calcium est beaucoup plus élevée dans les systèmes CAS 12 et 14. Lorsque les points sont remplis, leur diffusion est régie par la réaction III'. Lorsque les points sont vides, leur diffusion passe par la réaction III. Il est intéressant d'observer que la réaction d'échange obtenue pour le quaternaire CNAS est différente de celle obtenue pour les compositions les plus proches (CAS A, D, 7, B, C) mais est identique à celle obtenue dans des systèmes contenant plus de modificateurs de réseau comme CAS 14 et 12. Ceci laisse à penser que la présence de sodium dans le système engendre le même effet qu'une teneur beaucoup plus importante en calcium. De plus, bien que notre étude soit bornée à la pression atmosphérique et à des températures modérées (1200°C contre 1500°C dans les autres études), les valeurs propres associées aux échanges sont du même ordre de grandeur.

Ces deux constatations ne sont pas sans rappeler l'effet pseudo-alcalin. En effet, le système montre des fréquences d'échange élevées et des vecteurs propres correspondant à un système contenant davantage de modificateurs de réseau

Dans la base des oxydes fictifs et en conséquence de la conservation de la charge, les vecteurs propres (a, b, c) associés aux échanges sont tous de la forme (a, b, -a-b). Tous ces vecteurs sont coplanaires, c'est-à-dire qu'ils sont compris dans le même plan, passant par l'origine du repère et caractérisé par son vecteur normal de coordonnées (1, 1, 1). Les vecteurs propres peuvent être représentés dans l'espace des compositions $\text{Al}_4\text{O}_6\text{-Si}_3\text{O}_6\text{-(M}_6\text{O}_6\text{+M}_{12}\text{O}_6)$ comme illustré en Figure 31. L'axe MO_6 portant à la fois les alcalins et les alcalino-terreux, l'échange I est équivalent à un point au centre du plan. Les vecteurs propres semblent être regroupés en deux faisceaux, celui contenant les vecteurs propres principaux pointant vers l'axe MO_6 , l'autre contenant les vecteurs propres secondaires se dispersant entre l'axe Al_4O_6 et l'axe $-\text{Si}_3\text{O}_6$. Ces regroupements de vecteurs montrent bien qu'il existe une certaine universalité dans les équations d'échange. Au sein de chaque groupe, c'est-à-dire pour chaque réaction d'échange, les différences entre les vecteurs correspondent aux différences de coefficients stœchiométriques dans les réactions.

Les vecteurs propres principaux (ou dans notre cas le second vecteur propre) qui correspondent à l'échange II sont peu dispersés en dépit de la diversité des systèmes étudiés dans la littérature. Ceci met en évidence la similarité des réactions d'échanges dans tous ces aluminosilicates. Les vecteurs propres secondaires (et dans notre cas le troisième vecteur propre) semblent plus dispersés que les vecteurs propres principaux. Le faisceau est en réalité constitué de deux groupes, ceux correspondant à l'échange III et ceux correspondant à l'échange III' c'est-à-dire ceux dont l'échange se fait entre l'ion modificateur et l'ion Si^{4+} ou Al^{3+} . Il y a sans doute coexistence de ces deux mécanismes, la difficulté résidant dans la découverte du point de bascule entre ces deux mécanismes.

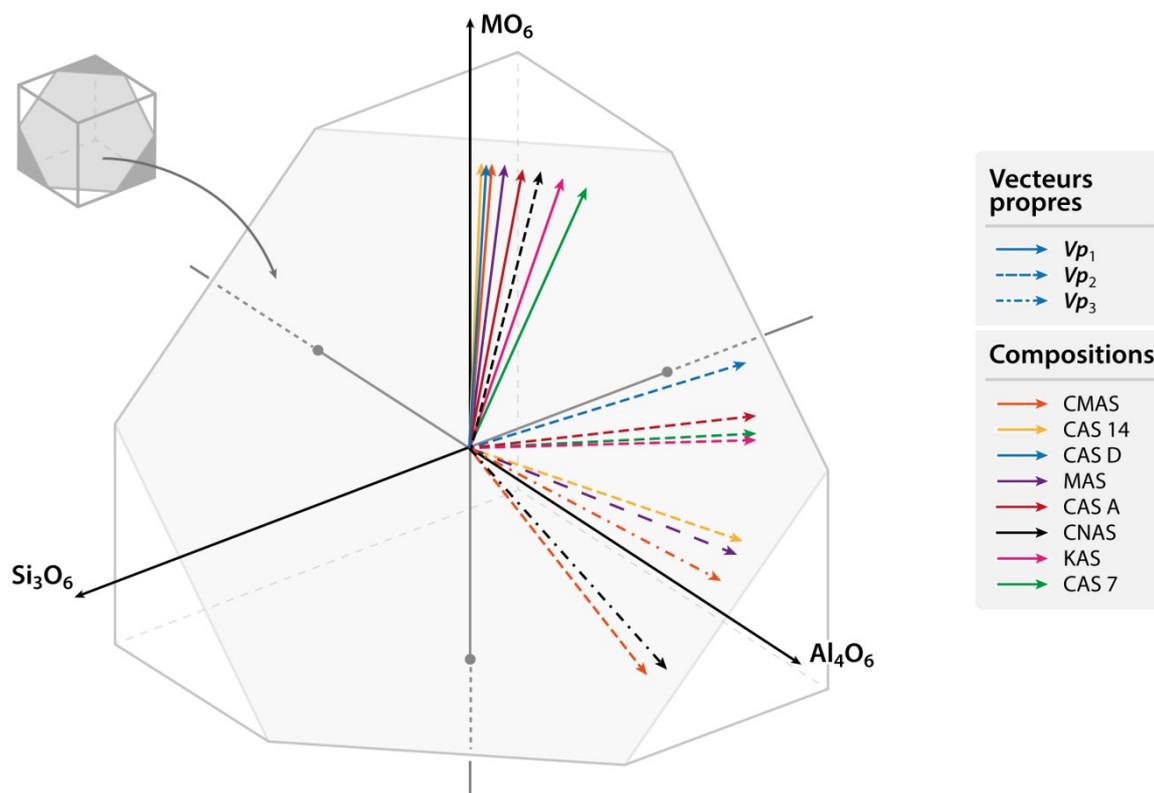


Figure 31. Vecteurs propres normés des matrices de diffusions issues de la littérature représentés dans l'espace des oxydes fictifs. Les lignes pleines correspondent au vecteur propre principal, les tirets au second vecteur propre, les pointillés au troisième vecteur propre.

4.6 Hypothèses sur les mécanismes d'échange

Les équations d'échanges discutées dans la partie précédente donnent une vision macroscopique de la diffusion. Elles traduisent le résultat global des réactions d'échange. Elles offrent aussi une fenêtre sur le mécanisme microscopique de diffusion des espèces, relié à la structure du verre. Ces réactions permettent donc de proposer des mécanismes de diffusion, certes hypothétiques, mais basés sur les connaissances actuelles de la structure des verres et appuyés sur la réalité physique des équations d'échanges.

La première réaction d'échange obtenue dans le quaternaire NCAS et dans le binaire NCS est un simple échange binaire entre les ions modificateurs de réseau. Ces ions se déplacent au sein de canaux présents dans le réseau de formateurs sans que l'état du réseau n'influence leur diffusion. Les oxygènes non-pontant jouent le rôle de passeur de charges et

permettent l'avancée des cations. Une manière de voir ce mécanisme est proposé en Figure 32.

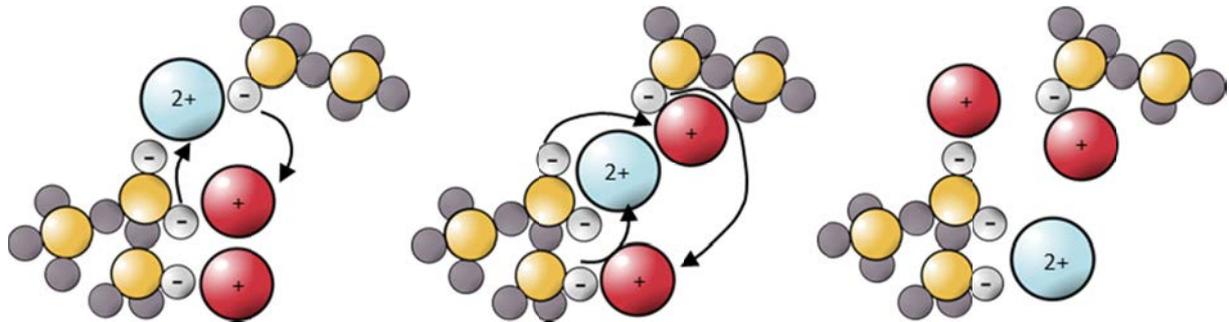


Figure 32. Proposition d'un mécanisme d'échange de cations modificateurs. Le calcium (en bleu) et le sodium (en rouge) se déplacent dans deux directions opposées. Les flèches indiquent les mouvements de charges négatives. Les oxygènes pontant sont plus foncés.

Les deux autres réactions d'échange impliquent les formateurs de réseau. La première réaction est un échange entre un alcalino-terreux et des proportions égales de silice et d'aluminium. Il ne s'agit pas de remplacer le site d'un modificateur par deux formateurs. L'interprétation que nous en faisons consiste plutôt à décomposer cette équation en une migration d'ion calcium au travers du réseau de formateurs comme illustré en Figure 33. Ce mécanisme passe par un état de transition comportant un aluminium en coordinance 5, avant qu'un oxygène pontant ne se détache de l'aluminium pour former un NBO dont la charge sera partiellement neutralisée par le calcium. Le calcium favorise la formation des aluminiums en coordinance 5 [Lee, Stebbins, 2006], c'est pourquoi nous proposons un mécanisme de ce type.

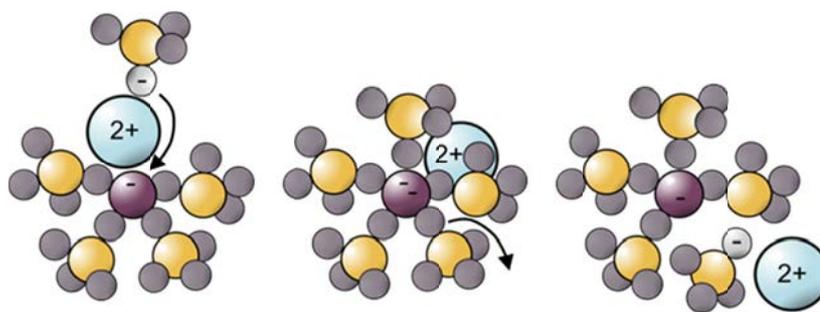
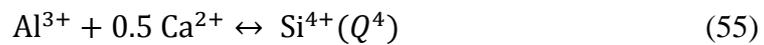
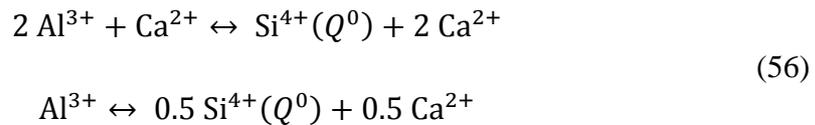


Figure 33. Proposition d'un mécanisme d'échange de calcium, contre l'aluminium et la silice. Le calcium (en bleu) se déplace vers la droite. L'aluminium (en violet) passe par un état de transition en coordinance 5. Les flèches indiquent les mouvements de charges négatives. Les oxygènes pontant sont plus foncés.

La dernière réaction consiste en l'échange d'un formateur de réseau contre un autre formateur de réseau et un alcalino-terreux. Les vecteurs propres associés sont plus dispersés que pour les autres réactions. Il paraît difficile de proposer un mécanisme microscopique. En revanche, les réactions bilan peuvent être discutées. La nature des formateurs de réseau de part et d'autre de l'équation semble changer avec le degré de polymérisation et peut-être la force cationique du modificateur de réseau. En réalité, les équations III et III' ne diffèrent fondamentalement que par le signe du coefficient stœchiométrique du modificateur. Si l'on imagine une réaction d'échange entre un tétraèdre de silice Q^4 et un tétraèdre d'aluminium compensé par une demi charge de calcium, le bilan donne immédiatement la réaction III :



A l'inverse, si on imagine un échange entre un tétraèdre de silice Q^0 compensé par deux calciums contre deux tétraèdres d'aluminium compensé par un calcium, le bilan est alors équivalent à la réaction III'.



4.7 Influence de la réduction de dimensionnalité

Afin de comparer notre approche à ce qui se fait habituellement dans la littérature, toutes les matrices de diffusion de taille 3×3 ont été calculées avec la même procédure d'ajustement que la matrice 4×4 et sont présentés dans les Tableau 7 et Tableau 8. La réduction de la dimension provient de la substitution d'un composant considéré comme dépendant par une combinaison linéaire des trois autres, ainsi que discuté en 3.2. Bien que les coefficients de diffusion varient avec le composant dépendant, les valeurs propres des matrices 3×3 restent identiques comme prévu [De Groot, Mazur, 1962]. Les valeurs des vecteurs propres varient également avec le composant dépendant, mais leur orientation dans l'espace de composition devrait être invariante et sera discutée.

Tableau 7. Matrices de diffusion 3×3 obtenues à partir des profils de diffusion à 1200°C en considérant un composé dépendant. Les coefficients sont en $\mu\text{m}^2/\text{s}$.

Si dépendant				Al dépendant			
$D_{\text{Na-Na}}^{\text{Si}}$	$D_{\text{Na-Ca}}^{\text{Si}}$	$D_{\text{Na-Al}}^{\text{Si}}$		$D_{\text{Na-Na}}^{\text{Al}}$	$D_{\text{Na-Ca}}^{\text{Al}}$		$D_{\text{Na-Si}}^{\text{Al}}$
29	-2.8	-4.3		32	1.2		4.4
$D_{\text{Ca-Na}}^{\text{Si}}$	$D_{\text{Ca-Ca}}^{\text{Si}}$	$D_{\text{Ca-Al}}^{\text{Si}}$		$D_{\text{Ca-Na}}^{\text{Al}}$	$D_{\text{Ca-Ca}}^{\text{Al}}$		$D_{\text{Ca-Si}}^{\text{Al}}$
-25	3.4	4.4		-29	-0.8		4.5
$D_{\text{Al-Na}}^{\text{Si}}$	$D_{\text{Al-Ca}}^{\text{Si}}$	$D_{\text{Al-Al}}^{\text{Si}}$					
-0.2	-0.2	0.1					
				$D_{\text{Si-Na}}^{\text{Al}}$	$D_{\text{Si-Ca}}^{\text{Al}}$		$D_{\text{Si-Si}}^{\text{Al}}$
				-3.4	-0.2		0
Ca dépendant				Na dépendant			
$D_{\text{Na-Na}}^{\text{Ca}}$		$D_{\text{Na-Al}}^{\text{Ca}}$	$D_{\text{Na-Si}}^{\text{Ca}}$		$D_{\text{Ca-Ca}}^{\text{Na}}$	$D_{\text{Ca-Al}}^{\text{Na}}$	$D_{\text{Ca-Si}}^{\text{Na}}$
31		-1.8	2.7		29	29	25
					$D_{\text{Al-Ca}}^{\text{Na}}$	$D_{\text{Al-Al}}^{\text{Na}}$	$D_{\text{Al-Si}}^{\text{Na}}$
$D_{\text{Al-Na}}^{\text{Ca}}$		$D_{\text{Al-Al}}^{\text{Ca}}$	$D_{\text{Al-Si}}^{\text{Ca}}$		-0.2	0.05	0.04
-0.28		0.26	0.15		$D_{\text{Si-Ca}}^{\text{Na}}$	$D_{\text{Si-Al}}^{\text{Na}}$	$D_{\text{Si-Si}}^{\text{Na}}$
$D_{\text{Si-Na}}^{\text{Ca}}$		$D_{\text{Si-Al}}^{\text{Ca}}$	$D_{\text{Si-Si}}^{\text{Ca}}$		3.3	3.5	3.5
-3		0.25	0.20				

Tableau 8. Vecteurs propres (en colonnes 1×3) et valeurs propres associées aux quatre matrices de diffusion 3×3 du Tableau 7. Les coefficients sont en $\mu\text{m}^2/\text{s}$.

Si dépendant			Al dépendant			Ca dépendant			Na dépendant		
Vp1	Vp2	Vp3	Vp1	Vp2	Vp3	Vp1	Vp2	Vp3	Vp1	Vp2	Vp3
-0.7	0	0	-0.7	0	0	-1	0	0			
0.7	1	-0.6	0.6	1	0.9				-1	0.8	-0.6
0	-0.3	0.8				0	0.5	-1	0	-0.3	0.8
			0	0.3	0.5	0	0.8	0.3	0	-0.5	-0.2
31	0.7	0.2	31	0.6	0.2	31	0.5	0.2	31	0.6	0.2

Les matrices 3×3 peuvent être calculées à partir de la matrice 4×4 présentée dans le Tableau 5 selon l'équation 23. A titre d'exemple, la matrice calculée avec la silice comme élément dépendant est illustrée en Tableau 9. Elle est à comparer avec la matrice 3×3

Si dépendant obtenue expérimentalement et présentée dans le Tableau 7. La similitude entre les coefficients calculés et les coefficients obtenus par modélisation des profils expérimentaux valide notre approche qui consiste à conserver une matrice de dimension n, celle-ci permettant d'obtenir les résultats en dimension (n-1) si souhaité.

Tableau 9. Matrice 3 × 3 calculée à partir de la matrice 4 × 4 avec la silice comme élément dépendant. Les coefficients sont en μm²/s.

D_{Na-Na}^{Si}	D_{Na-Ca}^{Si}	D_{Na-Al}^{Si}
28	-3.1	-4.5
D_{Ca-Na}^{Si}	D_{Ca-Ca}^{Si}	D_{Ca-Al}^{Si}
-25	3.5	4.5
D_{Al-Na}^{Si}	D_{Al-Ca}^{Si}	D_{Al-Al}^{Si}
-0.26	-0.19	0.05

Comme expliqué dans les éléments théoriques, la matrice 4 × 4 possède trois valeurs propres non nulles, comme les matrices 3 × 3. Quel que soit l'élément indépendant, les valeurs propres de toutes les matrices sont presque les mêmes: 31, 0.6 et 0.2. Les vecteurs propres contiennent toujours les mêmes réactions d'échange. En revanche, ils ne s'expriment pas de la même manière lorsque la dimension des matrices change. En effet, le nombre de composants est réduit et l'information manquante doit être retrouvée. Par exemple, nous considérons la matrice où le sodium est considéré en tant que composant indépendant. Ainsi, les vecteurs propres sont:

$$Vect_1 = -X_{CaO}$$

$$Vect_2 = 0.8 X_{CaO} - 0.3 X_{Al_2O_3} - 0.5 X_{SiO_2} \quad (57)$$

$$Vect_3 = -0.60 X_{CaO} + 0.8 X_{Al_2O_3} + 0.2 X_{SiO_2}$$

Pour pouvoir comparer aux résultats obtenus avec la matrice 4 × 4, les vecteurs propres sont projetés dans l'espace des pourcentages molaires d'oxydes comportant le même nombre d'oxygènes. Les vecteurs propres dans cette nouvelle base sont :

$$v_1 = -6.7 X_{Ca6O6}$$

$$v_2 = 9.2 X_{Ca6O6} - 3.45 X_{Al4O6} - 5.75 X_{Si3O6} \quad (58)$$

$$v_3 = -4.5 X_{Ca6O6} - 6 X_{Al4O6} + 1.5 X_{Si3O6}$$

L'objectif est par exemple de déterminer la quantité de sodium, aluminium et silice qui sont échangées contre une certaine quantité de calcium. Comme v_1 , v_2 et v_3 forment une base, $d v_2$ et $d v_3 = 0$ le long de v_1 . Lorsque $d v_2 = 0$,

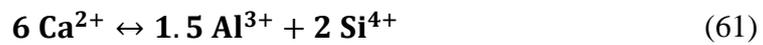
$$\Delta X_{Ca6O6} = \frac{3.45}{9.2} \Delta X_{Al4O6} + \frac{5.75}{9.2} \Delta X_{Si3O6} \quad (59)$$

$$= 0.38 \Delta X_{Al4O6} + 0.63 \Delta X_{Si3O6}$$

Le principe de conservation de la matière est respecté puisque la somme des variations de quantité de Ca_6O_6 , Al_4O_6 et Si_3O_6 est nulle. Ainsi, la réaction d'échange au cours de la diffusion contenue dans le second vecteur propre peut s'écrire :



Ce qui est équivalent à :



Avec le même mode opératoire, v_3 donne :

$$\Delta X_{Al4O6} = \frac{4.46}{5.95} \Delta X_{Ca6O6} + \frac{1.49}{5.95} \Delta X_{Si3O6} \quad (62)$$

$$= 0.75 \Delta X_{Ca6O6} + 0.25 \Delta X_{Si3O6}$$

La réaction d'échange décrite par le troisième vecteur propre est alors



Enfin, v_1 impose une condition de fermeture de telle sorte que

$$6.67 \Delta X_{Na12O6} = 6.67 \Delta X_{Ca6O6} \quad (64)$$

Qui peut être écrite comme l'échange de réaction suivante



Ces échanges sont très proches de ceux obtenus à partir de la matrice 4×4 . La même démarche peut être faite en choisissant un autre élément dépendant, et les mêmes équations d'échanges sont obtenues. Ainsi, les matrices $n \times n$ et $(n-1) \times (n-1)$ conduisent aux mêmes réactions et taux d'échange. Toutefois, la modélisation directe d'une matrice $n \times n$ à l'avantage de donner une matrice de diffusion complète.

4.8 Profils d'activités thermodynamiques

Les activités thermodynamiques des composants du quaternaire NCAS à 1200°C sont calculées pour toutes les compositions le long des profils de diffusion des six couples grâce au logiciel et à la base de données FactSage. Les profils d'activités ainsi obtenus sont présentés en Figure 34. S'il existe de nombreuses données de qualité sur les activités des binaires silice-oxyde métallique, le nombre de données disponibles diminue brutalement avec la complexité du système. Les aluminosilicates de calcium ont été particulièrement étudiés pour leur rôle dans le traitement des métaux [Mysen, Richet, 2005] mais les données nécessaires au calcul d'activités dans le quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ sont incomplètes. Ce manque de données engendre des erreurs dans l'estimation de l'activité de l'alumine.

Ces profils montrent qu'entre les deux verres d'un couple, il peut exister des gradients d'activités bien différents des gradients de concentration. Le couple AC/CA présente deux faibles gradients d'activité d'aluminium et de calcium engendrant deux profils de diffusion « classiques ». Le couple SA/AS présente les gradients d'activités attendus en aluminium et silice mais aussi un important gradient d'activité de calcium. C'est ce gradient d'activité qui provoque l'uphill diffusion du calcium, largement observable sur les profils de diffusion. De même, le couple NC/CN présente des gradients de calcium et de sodium mais aussi de silice et d'aluminium. Cependant, ces gradients sont sans doute trop faibles pour engendrer des uphill de ces formateurs de réseau de faible mobilité. Toutes les uphill de calcium peuvent s'expliquer par les importants gradients d'activité dans les couples AN/NA, SA/AS et SN/NS.

La forme d'uphill du profil d'activité de l'aluminium calculé dans le couple SN/NS mérite d'être discutée. Initialement, l'activité de l'aluminium était à peu près constante de part et d'autre de l'interface. Les couplages diffusifs auraient donc créé ce profil en uphill. Le premier réflexe est de le considérer comme un artéfact puisque par définition, un élément ne

peut pas migrer contre son gradient d'activité. Pourtant, l'activité d'un composant ne suit pas une loi simple de diffusion :

$$\frac{a}{\partial t} \neq \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{\gamma} \frac{\partial a}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{\gamma} \frac{\partial a}{\partial x} \right) + C \frac{\partial \gamma}{\partial t}$$
(66)

Où a est l'activité, D le coefficient de diffusion basé sur l'activité et γ le coefficient d'activité du composant en solution c'est-à-dire $\gamma = a/C$. L'activité de l'aluminium étant initialement constante, à $t = 0, \partial a / \partial x = 0$. En revanche, les variations de concentration de tous les autres composants peuvent faire varier γ de telle sorte que $\partial \gamma / \partial t \neq 0$. Ainsi, les variations d'activité de l'aluminium peuvent être engendrées au cours du temps par les variations de composition du milieu l'entourant. Malgré ceci, le flux d'aluminium sera toujours dans la direction du gradient d'activité. L'applicabilité de ce raisonnement peut se vérifier par le fait que les maximum et minimum de l'uphill d'activité ne sont pas au même endroits que les maximum et minimum de l'uphill de concentration mais correspondent bien aux points où commence la variation de concentration [Zhang, 1993].

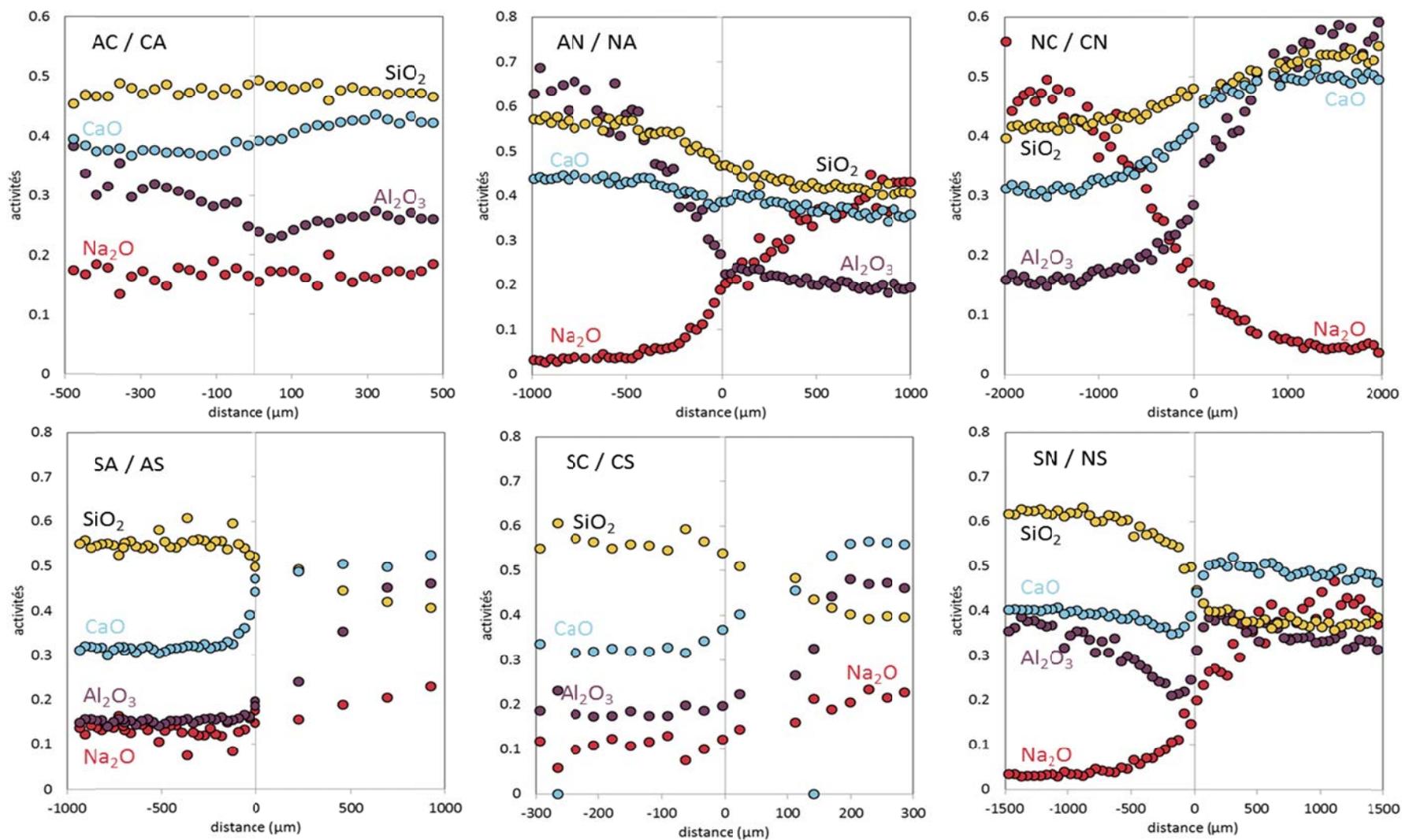


Figure 34. Profils d'activité le long des profils de diffusion des six couples traités 1h à 1200°C. Pour représenter toutes les activités à la même échelle, certaines ont été multipliées par les coefficients suivants : $\text{Na}_2\text{O} \times 10^9$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 10^5$, $\text{CaO} \times 10^4$.

Les influences réciproques du calcium et de l'aluminium peuvent être mises en évidence en regardant les couples AC/CA et NC/CN. Dans le premier, les gradients de concentration et d'activité du calcium et de l'aluminium sont opposés. Mais les différences d'activité de part et d'autre de l'interface sont très faibles. Dans le couple NC/CN, le gradient de concentration de calcium est identique, mais le gradient d'activité est beaucoup plus élevé. Cette différence de gradient d'activité de calcium montre que plus il y a d'aluminium, plus l'activité du calcium est élevée, ce qui réduit son gradient d'activité. Dans le couple NC/CN, le fort gradient de calcium coïncide avec la présence d'un fort gradient d'aluminium. Dans le couple SA/AS, le gradient d'aluminium coïncide avec un gradient de calcium. Ceci montre bien la sensibilité de l'activité thermodynamique de l'aluminium à la teneur en calcium dans le milieu. Dans notre système, plus il y a de calcium, plus l'activité de l'aluminium est élevée. De même, plus il y a d'aluminium, plus l'activité du calcium est élevée. Cette relation est sans doute vérifiée dans des verres plus dépolymérisés comme CAS 14. En revanche, elle semble différente dans d'autres compositions verrières plutôt proches, comme les systèmes CAS A, CAS 7 et CAS D. Dans ces systèmes, les diffusions uphill de l'aluminium et du calcium se font réciproquement vers les milieux plus riches en calcium et en aluminium. On peut alors supposer que les relations entre les activités de l'aluminium et du calcium sont inversées. Les profils d'activités montrent également que le sodium diminue l'activité du calcium, ceci se voyant particulièrement bien dans le profil SN/NS, ou AN/NA. Dans ce dernier, le gradient de calcium engendré par le gradient d'aluminium est bien plus faible qu'attendu comme dans SC/CS. Ceci est dû au gradient de sodium qui contrebalance l'effet du gradient d'aluminium, rendant le profil de calcium pratiquement plat. L'influence de l'aluminium et du sodium sur l'activité du calcium est forte, au point que, comme montré dans la matrice de diffusion, la mobilité du calcium est plus gouvernée par les gradients d'aluminium et de sodium que par son propre gradient. Ainsi, les actions combinées de l'aluminium et dans notre cas du sodium, contrôlent la direction et la distance de déplacement du calcium. C'est sans doute ce qui justifie les deux réactions d'échange III et III' discutées en 4.5.

Pour avoir une vision plus quantitative des gradients d'activité, les flux de matière peuvent être écrits en fonction, non plus du gradient de concentration comme dans la loi de Fick, mais d'une grandeur thermodynamique liée à l'activité. Cette démarche est présentée en 3.5.

Il aurait été intéressant de procéder à une modélisation des profils d'activités de la même manière que nous avons modélisé les profils de concentration. La matrice [G] aurait ainsi pu être obtenue. [D] étant connue, il aurait été possible d'obtenir la matrice [L] en tenant compte du champ électrique interne via le potentiel chimique généralisé (équation 32). Malheureusement, les données thermodynamiques sur le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ et particulièrement sur l'activité de l'aluminium sont incomplètes et parfois erronées. Les profils d'activités contiennent des erreurs d'estimation qui empêchent toute modélisation satisfaisante. De plus, contrairement aux concentrations, la somme des activités n'est pas égale à 1. L'activité de l'aluminium ne peut donc pas être corrigée en utilisant une combinaison linéaire des autres activités. Cette démarche, pourtant intéressante, n'a pas pu être menée.

Une autre démarche consiste à déterminer la matrice [L] en utilisant des modèles empiriques liant la matrice de diffusion [D] à l'auto diffusion des composants et aux propriétés thermodynamiques du silicate fondu. Les modèles classiquement utilisés dans les fluides moléculaires ou ioniques sont ceux de Darken et de Nernst-Planck. L'extension de ces modèles à la diffusion dans un système à plusieurs composants est extrêmement complexe : elle nécessite de décomposer la matrice de diffusion en trois matrices contenant l'auto diffusion des composants, leurs fractions volumiques molaires et leurs activités thermodynamiques. Bien que des hypothèses simplificatrices puissent être faites, ces trois paramètres sont également importants et difficiles d'accès en raison des fortes interactions entre composants qui modifient la cinétique de diffusion, des mélanges thermodynamiquement non-idéaux et de la variation des fractions volumiques molaires le long des profils de diffusion. Le modèle de diffusion « ionic common-force » développé par Liang [Liang et al., 1997] permet de reproduire qualitativement les profils de diffusion obtenus dans le système CAS. Ce travail met particulièrement en avant la difficulté d'obtenir des données thermodynamiques de qualité qui sont absolument nécessaires à la réussite de la modélisation. Cette nécessité n'étant pas satisfaite ici, il est très difficile d'exploiter ces données thermodynamiques.

A l'aide des procédures expérimentales et des outils théoriques présentés dans les deux chapitres précédents celui-ci, les données expérimentales de diffusion obtenues à 1200°C dans le système quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ont été traitées et modélisées avec une grande certitude.

La matrice de diffusion ainsi obtenue fournit de nombreuses informations. Tout d'abord, elle contient les coefficients de diffusions qui sont des outils indispensables à la quantification de la mobilité des composants. La matrice indique de nombreuses et intenses interactions entre les composants qui expliquent les phénomènes d'uphill diffusion observés sur les profils expérimentaux. Les caractéristiques générales des profils de diffusion ainsi que les interactions entre les composants sont en accord avec les données thermodynamiques calculées le long des profils.

L'analyse des vecteurs propres de la matrice de diffusion a permis d'extraire les équations d'échanges qui synthétisent, en trois réactions simples, les principaux mécanismes à l'œuvre lorsque des phénomènes diffusifs sont provoqués dans le système quaternaire. Ceci permet de décrire les chemins diffusifs préférentiels suivis par le système.

Ce traitement des données de diffusion permettant l'obtention des équations d'échange a été étendu aux autres aluminosilicates étudiés dans la littérature. Ce corpus de données a permis de dégager une certaine universalité des phénomènes diffusifs malgré la diversité des compositions et de la polymérisation des systèmes.

Enfin, ces réactions d'échanges combinées aux connaissances actuelles sur la structure des verres permettent de faire des hypothèses sur les mécanismes microscopiques de la diffusion des espèces constituantes du matériau.

CHAPITRE 5

Influence de la température

- 5.1 Diffusion autour du liquidus : 1280°C et 1360°C
- 5.2 Energies d'activation
- 5.3 Diffusion autour de la transition vitreuse
- 5.4 Réactions d'échange et propriétés de transport

5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

5.1 Diffusion à 1280 et 1360°C

Le système verrier, les modes opératoires, les méthodes analytiques et le mode de calcul sont exactement les mêmes que ceux utilisés pour les expériences à 1200°C. La différence réside uniquement dans la température du traitement thermique permettant la diffusion. Pour avoir une estimation de la stabilité du système, la densité à 1400°C a été estimée en faisant la moyenne des densités obtenues par des modèles [Bottinga et al., 1982; Priven, 2004] dont les résultats sont présentés dans le Tableau 10. Il apparaît immédiatement que les écarts de densité entre les verres d'un couple sont très faibles. Avec ces densités et une viscosité de l'ordre de 50 Pa.s, le nombre de Rayleigh est deux fois plus élevé que dans les verres à 1200°C.

Tableau 10. Estimation des densités des verres à 1400°C.

	AC	CA	AN	NA	AS	SA	NC	CN	SC	CS	SN	NS
1400°	2.32	2.35	2.34	2.33	2.34	2.33	2.32	2.36	2.31	2.36	2.34	2.34

Les expériences à 1280°C ont été réalisées avec des traitements thermique de 20 min et 1 h. La faible épaisseur des plaques de verre ne permet pas de faire des expériences plus longues puisque le profil de diffusion risquait d'atteindre les bords de l'échantillon. A cause de la convection apparaissant pendant les expériences longues, seuls les traitements thermique de 20 min sont acceptables pour les couples AC/CA, NC/CN et SN/NS. En revanche, la convection n'a pas pu être évitée dans le couple AN/NA. De la cristallisation de wollastonite a perturbé l'interface de l'expérience SC/CS 20 min. Quatre expériences ont été réalisées pendant 20 min à 1360°C sur les couples suivants: SA/AS, NC/CN, SC/CS et SN/NS. Les profils de couples AC/CA et AN/NA étaient déformés à cause de la convection ; ils ne sont donc pas traités. L'ensemble de ces expériences à haute température est récapitulée dans le Tableau 11.

Tableau 11. Récapitulatif des conditions expérimentales à hautes températures.

	AC/CA	AN/NA	AS/SA	NC/CN	SC/CS	SN/NS
1280°C	20 min	-	20 min, 1h	20 min	1h	20 min
1360°C	-	-	20 min	20 min	20 min	20 min

La modélisation des profils de diffusion nécessite d'avoir un grand nombre de données en entrée. Or, seules 6 expériences à 1280°C et 4 expériences à 1360°C ont pu être réalisées, ce qui est peu en comparaison des 17 expériences à 1200°C. Ces quantités de données sont largement insuffisantes pour contraindre correctement l'algorithme d'optimisation. Ainsi, pour modéliser les données obtenues à 1280°C et 1360°C, les vecteurs propres sont fixés et égaux à ceux issus de la modélisation des profils à 1200°C. Les paramètres laissés libres à l'optimisation ne sont plus que les valeurs propres. Les profils de diffusion expérimentaux ainsi que les courbes issues de la modélisation sont présentés en Figure 35 pour la diffusion à 1280°C et en Figure 36 pour la diffusion à 1360°C.

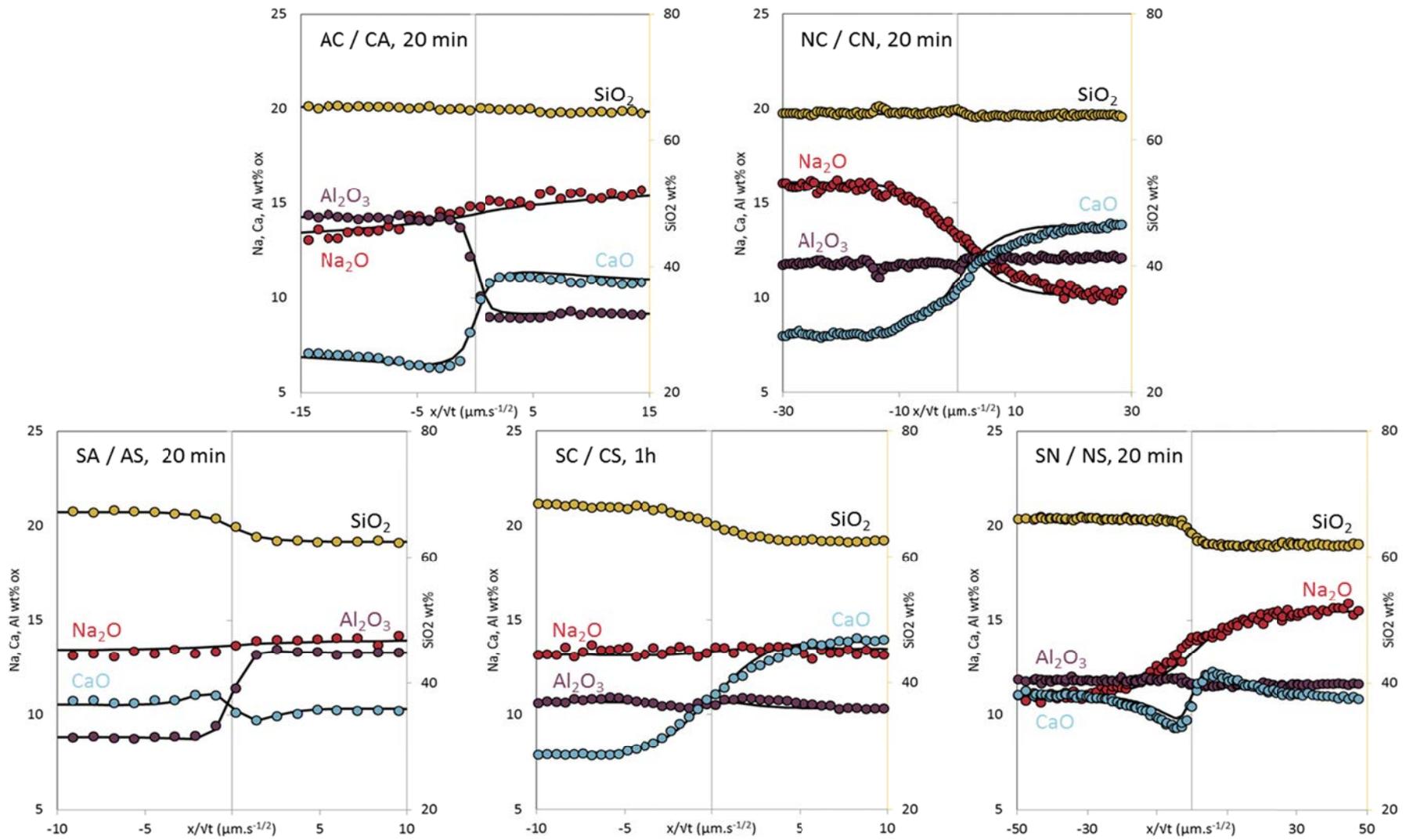


Figure 35. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde de cinq couples de diffusion portés à 1280°C pendant 20 min ou 1h. Ces profils sont représentés en fonction de la distance à l'interface divisée par la racine du temps. Les points représentent les données expérimentales, les lignes sont les profils issus de la modélisation.

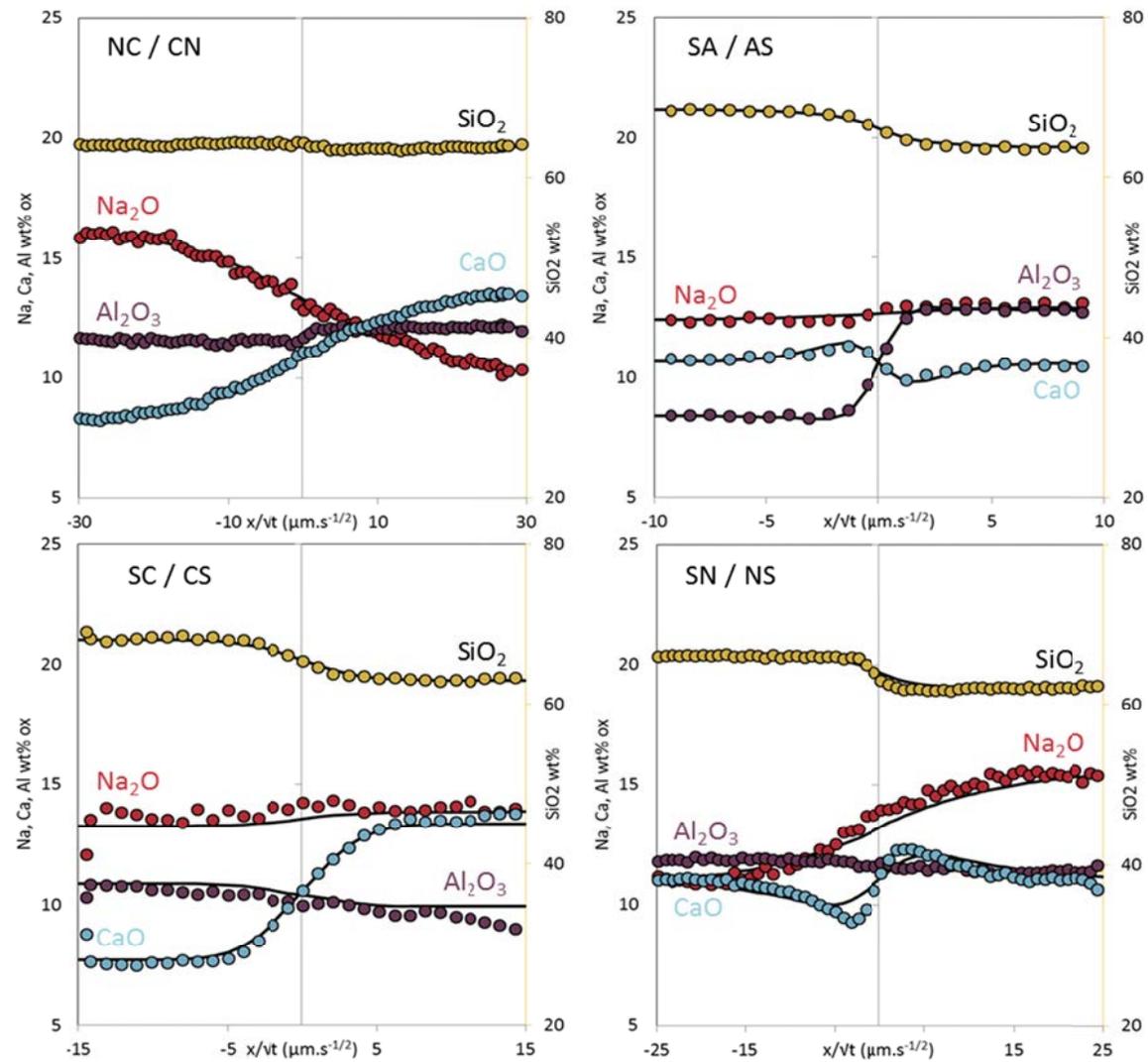


Figure 36. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde des quatre couples de diffusion portés à 1360°C pendant 20 min. Ces profils sont représentés en fonction de la distance à l'interface divisée par la racine du temps. Les points représentent les données expérimentales, les lignes sont les profils issus de la modélisation.

Il est intéressant de constater que les traits caractéristiques des profils de diffusion à 1200°C se retrouvent dans les profils à plus haute température. Les couples NC/CN et SC/CS présentent toujours des formes classiques de profil de diffusion. Les uphill de calcium sont toujours clairement visibles dans les couples SA/AS et SN/NS. En revanche, une légère différence est visible sur le couple AC/CA. En effet, la composition des verres du couple AC/CA traité à 1280°C (Figure 35) est un peu différente de celle du couple AC/CA traité à 1200°C (Figure 27). Le modèle arrive toujours bien à rendre compte de la forme des profils. Cependant, une légère différence est perceptible : des inflexions de type uphill à l'arrêt des marches de concentrations sont visibles sur les profils à 1280°C, alors qu'elles n'apparaissent pas sur les profils à 1200°C. Cela est dû à la présence d'un léger gradient de sodium qui engendre une uphill de calcium comme dans tous les couples où le sodium diffuse. Cette différence de composition des verres aurait pu avoir une influence plus marquée sur les profils de diffusion si l'expérience avait été menée pendant une durée plus longue. Heureusement, la différence reste faible pour une expérience de courte durée. La modélisation des profils de diffusion est un peu moins bonne pour les expériences SC/CS et SN/NS à 1360°C. Ceci est probablement dû à des phénomènes de mélange convectif qui déforment les interfaces et donc les profils de diffusion. D'une manière générale, la conservation des allures globales des profils de diffusion et la bonne qualité de la modélisation permettent de confirmer la conservation des vecteurs propres malgré les changements de température.

La modélisation des profils ayant été faite sur la base des vecteurs propres de la matrice obtenue à 1200°C, la discussion concernant les vecteurs propres a déjà été présentée en 4.5. En revanche, des profils obtenus à 1280°C et 1360°C ont été optimisés en considérant les valeurs propres des matrices de diffusion comme des variables libres. Ces valeurs propres sont donc discutées par la suite

5.2 Energies d'activation

Les logarithmes des trois valeurs propres des matrices obtenues à 1200°C, 1280°C et 1360°C sont positionnés sur un graphique arrhénien en Figure 37. Il est évident que trois points ne sont pas suffisants pour s'assurer avec certitude du comportement arrhénien, mais les données semblent suivre une tendance linéaire. Les valeurs propres principales, en noir, correspondent à la fréquence de l'échange (47) $2 \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$. Les secondes valeurs propres,

en gris, quantifiant l'échange (49) $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 0.2 \text{Al}^{3+} + 0.3 \text{Si}^{4+}$. Enfin, les dernières valeurs propres, en blanc, contiennent la cinétique de l'échange (51) $1.3 \text{Ca}^{2+} + 0.3 \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$.

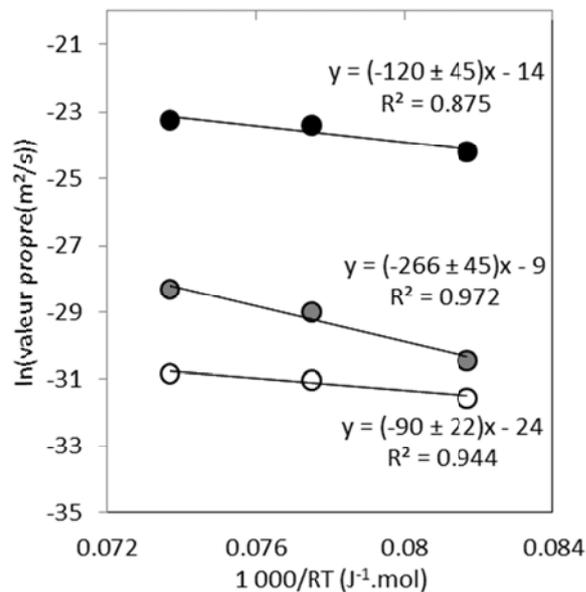


Figure 37. Les valeurs propres des matrices obtenues à 1200, 1280 et 1360°C sont représentées en fonction de l'inverse de la température multipliée par la constante des gaz parfaits. Les points noirs correspondent à la valeur propre principale, les points gris à la deuxième valeur propre et les points blancs à la plus petite valeur propre.

Si la diffusion suit bien une loi arrhénienne, la pente des régressions linéaires donne l'énergie d'activation associée à chaque échange. Ainsi, les énergies d'activation pour les échanges (47), (49) et (51) seraient respectivement de 120 ± 45 kJ/mol, 266 ± 45 kJ/mol et 90 ± 22 kJ/mol. Ces valeurs peuvent être comparées à un certain nombre d'énergies d'activation listées dans le Tableau 12. Ce tableau contient tout d'abord les énergies d'activation associées à l'autodiffusion (Self D) du calcium et de la silice dans les systèmes CAS 7 et CAS 12 [Liang et al., 1997] ainsi que les énergies d'activation obtenues par traitement arrhénien des valeurs propres des matrices de diffusion des deux systèmes ([Λ]). Les valeurs sont d'ailleurs remarquablement proches. Le tableau contient ensuite des énergies d'activations associées à la conductivité du sodium (σ) et à son autodiffusion ou à sa diffusion de traceur à plusieurs températures dans divers silicates et aluminosilicates. Ceci permet de mettre en évidence que l'énergie d'activation de diffusion du sodium peut varier du simple au double en fonction de la composition du milieu. Lorsque le milieu est riche en sodium, il y a beaucoup de sites favorables à l'accueil du sodium et les sauts ioniques sont plus efficaces.

Les comparaisons doivent également être faites avec précautions lorsque les températures considérées ne sont pas du même côté de la transition vitreuse. En effet, les sauts ioniques dans un solide amorphe ne sont pas forcément énergétiquement équivalents à la diffusion dans un milieu liquide. Enfin, les mécanismes diffusionnels observés par RMN, diffusion de traceurs et conductivité correspondent à des mouvements de particules dont les mécanismes et donc les énergies d'activation peuvent être différentes de ceux obtenus par diffusion couplée (1.1.2 et 1.1.3). Afin d'avoir une idée des ordres de grandeurs, quelques données relatives à l'énergie d'activation de diffusion des autres composés (calcium, aluminium, silice) sont présentées. On remarquera que l'énergie d'activation de diffusion de l'aluminium est plus élevée que la plupart de celles associées à la diffusion de la silice. Enfin, les données de viscosimétrie à haute température (1100 – 1500°C) des verres NCAS ont été modélisées par une loi d'arrhénius, ce qui permet de présenter une énergie d'activation moyenne de la viscosité.

L'échange (47) se déroulant entre deux cations mobiles ayant une forte tendance au mélange, il semble naturel que son énergie d'activation soit faible. Cette énergie est comparable à celle de la diffusion du sodium dans un verre silico-sodo-calcique ou dans un mélange d'albite et d'anorthite, c'est-à-dire dans un aluminosilicate mixte de sodium et de calcium. Elle est également comparable à la diffusion du calcium dans les basaltes de composition proche.

L'échange (49) met en jeu le calcium, la silice et l'aluminium. Ces derniers étant les formateurs de réseau, la rupture des liaisons avec l'oxygène nécessite une énergie élevée. Ceci est confirmé par l'énergie d'activation qui est plus élevée que celle de la réaction (51) et est comparable à la diffusion de la silice dans les systèmes CAS 7 et CAS 12. Elle est en revanche bien inférieure à la diffusion de l'aluminium et la silice dans les liquides de composition andésitique ou dacitique. Or, ces roches contiennent plus de formateurs de réseau que le système CNAS étudié ici. La mobilité des formateurs de réseau étant liée à la viscosité du verre (voir 1.3.1), il semble naturel que l'énergie d'activation de cet échange soit proche de celle de la viscosité. C'est effectivement le cas puisque l'énergie d'activation de l'échange (49) est de 266 ± 45 kJ/mol et l'énergie d'activation moyenne du flux visqueux est de 220 kJ/mol.

Tableau 12. Energie d'activation de diffusion des espèces en kJ/mol.

	Na	Ca	Al	Si	T°C	Verre - Liquide	Ref
Self D		219		257	1500	CAS 7	¹
		211		197	1500	CAS 12	¹
[Λ]		215		240	1375-1650	CAS 7	¹
		192		217	1375-1650	CAS 12	¹
σ + Self	121	193			630-850	Si74 Na16 Ca10	²
RMN	71				530-1130	Ab 100	³
Tracer	53				350-1000	Ab 100	⁴
Tracer	76				350-1000	Ab 69 An 31	⁴
Tracer	178				350-1000	Ab 10 An 90	⁴
Tracer	85				140-900	Rhyolite	³
Tracer		159			1350-1500	Basalt	³
Tracer			313		1200-1400	Andesite	³
Self				451	1350-1660	Haplodacite	³
Viscosité				198 - 239	1100-1500	CNAS	
[Λ]		120			1200-1360		
			260		1200-1360		
			90		1200-1360		

L'échange (51) met en jeu les mêmes composants que l'échange précédent. Pourtant, l'énergie d'activation est beaucoup plus faible. Deux raisons peuvent être évoquées pour expliquer ceci. Tout d'abord, comme expliqué en 3.3, la matrice de diffusion est mal contrainte. Ceci signifie qu'une petite variation des valeurs d'entrées engendre une forte variation du résultat final. Or, la matrice des vecteurs propres est bien conditionnée. La matrice de diffusion étant globalement le produit de la matrice des vecteurs propres par la matrice des valeurs propres (équation 18), la source du problème de conditionnement vient sans doute de la matrice des valeurs propres. Ceci n'est pas étonnant puisque conformément à la solution de l'équation de diffusion (équation 20), les valeurs propres ont une influence

¹ [Liang, Davis, 2002]

² [Natrup et al., 2005]

³ [Liu et al., 1987]

⁴ [Zhang et al., 2010]

exponentielle sur la solution. Ces dernières valeurs propres sont très faibles et proviennent d'une matrice mal conditionnée. L'énergie d'activation associée est plus faible que celle correspondant à la réaction d'échange (47). Cela remet clairement en cause la validité de cette valeur absolue.

5.3 Diffusion autour de la transition vitreuse

Pour ces expériences à basses températures, le système verrier, les modes opératoires, et les méthodes analytiques sont presque exactement les mêmes que ceux décrits aux paragraphes 2.1 et 2.2. Puisque les expériences concernent des diffusions dans un matériau très visqueux, les distances de diffusions seront nécessairement plus courtes. Les surfaces des lames de verres ont été polies avec un soin tout particulier jusqu'à atteindre une qualité de polissage optique (rayures $\leq 1 \mu\text{m}$). Lorsque ces morceaux de verre sont superposés, des franges d'interférence apparaissent à l'interface, ce qui prouve la très faible épaisseur d'air entre les morceaux. La diffusion peut bien se dérouler à l'interface alors même que les matériaux ramollissent peu, et épousent donc difficilement la forme l'un de l'autre.

Une autre différence expérimentale réside dans les températures et les durées de traitement thermique de diffusion. Au sein d'un même couple, les températures de transition vitreuses peuvent être très différentes. Ceci est particulièrement vrai si le couple est constitué d'un verre plus riche en modificateur de réseau, (donc avec une T_g relativement basse) et d'un verre plus riche en formateur de réseau (donc avec une T_g plus élevée). Cet écart est particulièrement marqué entre les verres AN et NA, SN et NS, NC et CN. Les températures de traitement thermique de diffusion ont été choisies pour être 10°C plus élevées que la plus haute transition vitreuse des deux verres du couple d'après les valeurs obtenues par DSC. Ainsi, il est certain que les deux verres ont dépassé leur transition vitreuse. Cependant, dans cette situation, le verre ayant la transition vitreuse la plus basse est porté à une température largement supérieure à sa T_g . Par exemple, l'écart est de plus de 70°C dans le couple AN/NA. Les viscosités à la température de traitement thermique sont estimées [Fluegel, 2007] et présentées dans le Tableau 13. L'écart entre les viscosités est de plus d'un ordre de grandeur entre les verres des couples AN/NA, SN/NS et NC/CN. Puisque la viscosité est si différente entre les membres du couple, la diffusivité dans ces verres sera également différente. Il faut donc s'attendre à ce que les profils soient asymétriques de part et d'autre de l'interface entre les deux verres.

Tableau 13. Logarithme des viscosités (en Pa.s) des verres estimées par Fluegel à leur température de traitement thermique.

AC	CA	AN	NA	SA	AS	NC	CN	SC	CS	SN	NS
9.6	9.5	9.5	7.9	9.5	10.1	8.8	10.8	10.8	10.2	10.4	9.0

Les expériences réalisées sont récapitulées dans le Tableau 14. Afin de vérifier la bonne température du four, une mesure est réalisée à l'aide d'un thermocouple suspendu juste au-dessus de l'échantillon après que le four soit arrivé à l'équilibre. Les durées de diffusion ont toutes permis que les deux tranches de verres se collent l'une à l'autre sans qu'elles puissent être arrachées. Ceci prouve que les formateurs de réseau ont suffisamment diffusé pour former un réseau continu entre les deux milieux.

Tableau 14. Paramètres des expériences de diffusion à basses températures.

Couple	AC/CA	AN/NA	NC/CN	SA/AS	SC/CS	SN/NS
T°C	652	683	657	647	647	657
t (jours)	40	47	45	35	35	41

L'ensemble des profils expérimentaux pour les six couples de verres sont présentés en Figure 38. Grâce à la durée des expériences, les formateurs de réseau ont pu diffuser sur une distance de l'ordre de 40 μm , ce qui est juste au-dessus de la résolution spatiale de la microsonde. Ainsi, les profils sont suffisamment longs pour avoir au moins un point de mesure autour de l'ancienne interface. Il est intéressant de remarquer que toutes les caractéristiques observées à hautes températures sont observables à basse température : la diffusion uphill de calcium dans les couples AN/NA, SA/AS et SN/NS ainsi que la uphill d'aluminium du couple SN/NS. Cela signifie que les couplages entre les éléments semblent peu affectés par le changement de température. Les profils de diffusion des éléments mobiles sont visiblement très asymétriques. Cette asymétrie est particulièrement marquée dans les couples comprenant deux verres ayant des viscosités très différentes à la température de l'expérience, comme AN/NA ou SN/NS. Dans le verre le moins visqueux, NA ou NS, la mobilité est plus grande. La diffusion peut donc se dérouler sur de grandes distances, et le profil est moins raide. A l'inverse, dans le verre le plus visqueux comme AN ou SN, la diffusion se déroule sur de plus petites distance et le profil est donc plus abrupt.

Se pose alors la question de la modélisation de ces profils. Comme vu en 1.1.1 et 3.1, les lois de Fick s'appliquent mal aux milieux dont la structure change, ce qui pourrait être le cas ici entre les deux verres. En espérant que ce ne soit pas le cas, les asymétries empêchent l'utilisation de l'algorithme de modélisation des profils tel qu'il a été écrit pour les expériences de diffusion à haute température. Bien que la diffusion semble constante dans chaque moitié du système, l'hypothèse selon laquelle les coefficients de diffusion sont constants dans tout le système est clairement inappropriée. Il faut donc trouver une solution différente.

5.4 Réactions d'échange et propriétés de transport

Comme discuté en 3.3.3, la littérature présente de nombreux cas de modélisation de profils de diffusion asymétriques, l'asymétrie étant due à une dépendance des coefficients de diffusion à la composition. Ces données sont généralement traitées en utilisant la méthode dite de Boltzmann-Matano. Cette méthode nécessite une évaluation précise du gradient de concentration qui peut être compliquée lorsque les profils ne sont pas parfaitement lisses. Un autre inconvénient réside dans le fait que la méthode de Boltzmann-Matano travaille directement sur les coefficients de diffusion, ce qui empêche d'utiliser les contraintes connues sur les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion. Étant donné les problèmes de conditionnement de la matrice de diffusion, les petites distances de diffusion et la faible résolution des profils de diffusion, cette méthode semble très hasardeuse à mettre en place dans notre système.

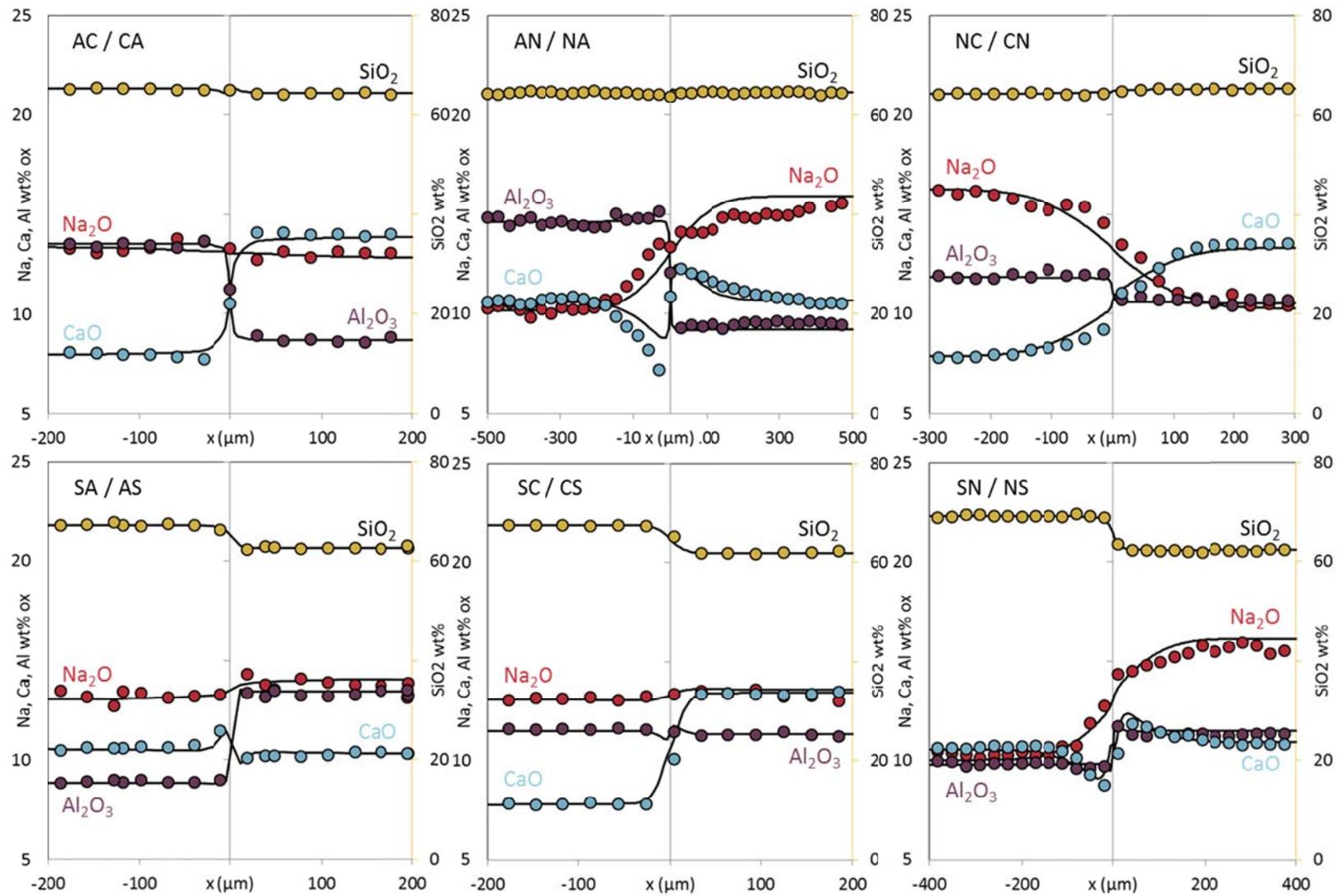


Figure 38. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde des six couples de diffusion autour de la transition vitreuse pendant une quarantaine de jours (Tableau 14) en fonction de la distance à l'interface. Les lignes noires sont les profils modélisés par la méthode décrite en 4.5.

Il est tout de même tentant de chercher à modéliser les profils symétriques comme AC/CA, SC/CS ou SA/AS. Comme il s'agit toujours du même système CNAS, les vecteurs propres peuvent une nouvelle fois être supposés constants. La matrice de diffusion s'obtenant grâce aux matrices des valeurs propres et des vecteurs propres, il reste à trouver une méthode permettant d'estimer les trois valeurs propres. Comme discuté en 1.3, la diffusion est reliée aux propriétés de transport. Ces propriétés de transport peuvent être scindées en deux catégories en fonction de leur évolution avec la température. La conductivité, associée au mouvement des modificateurs de réseau, suit une évolution arrhénienne sur de grandes gammes de température. La viscosité, associée au mouvement des formateurs de réseau, est non arrhénienne sur de larges gammes de températures. Son évolution est décrite par une loi de VFT. A hautes températures, ces propriétés sont comparables et évoluent parallèlement. Elles se découplent sur plusieurs ordres de grandeurs autour de la transition vitreuse. Ces découplages ont été observés dans les verres silico sodiques, magnésiques et calciques [George, Stebbins, 1998, 1996; Gruener et al., 2001] par études croisées de relaxation en RMN, de la conductivité et de la viscosité sur de larges plages de températures. Ces résultats sont présentés en Figure 13. Il apparaît également que ces découplages ne sont pas identiques selon la nature du cation modificateur : le sodium est moins couplé au flux visqueux que le calcium ou le magnésium. Ainsi, la tendance linéaire des valeurs propres obtenues en 5.2 sur une petite plage de hautes températures n'est pas surprenante. En revanche, nous posons l'hypothèse que leurs évolutions à basses températures ne suivent pas les mêmes tendances, une idée que nous testerons par la suite.

La première valeur propre est associée à un échange entre les ions modificateurs sodium et calcium. Cette réaction étant indépendante des formateurs de réseau, les valeurs propres sont supposées décroître avec la température selon un comportement arrhénien. Les deux autres valeurs propres sont associées à des échanges contenant des formateurs de réseau. On peut alors supposer que, comme la viscosité, elles dévient du comportement arrhénien et suivent une loi de type VFT. On peut alors poser l'hypothèse suivante : la décroissance des deux dernières valeurs propres avec la température pourrait être obtenue par extrapolation des données obtenues à haute température par l'inverse de la loi de VFT qui décrit l'évolution moyenne de la viscosité des verres. Ces extrapolations correspondent aux courbes continues de la Figure 39.

Les valeurs propres ainsi obtenues sont de $1.1 \cdot 10^{-13}$, $9.5 \cdot 10^{-21}$ et $3.2 \cdot 10^{-22}$ m²/s. Connaissant la matrice des valeurs et des vecteurs propres, la matrice des coefficients de diffusion peut être obtenue grâce à l'équation (18) et les profils de diffusion calculés par la relation (22). Les profils calculés sont ensuite superposés aux données expérimentales pour juger de la qualité du modèle. Cette méthode donne des valeurs correctes en première approximation. Cependant, les courbes calculées peuvent être améliorées.

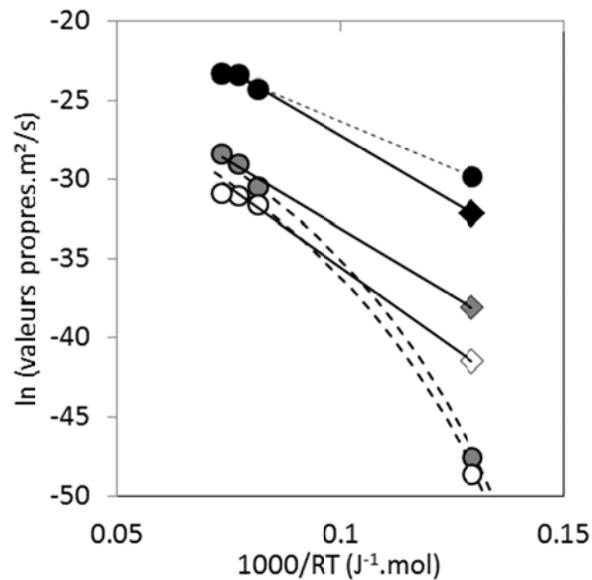


Figure 39. Extrapolation des valeurs propres à basses températures. Les points noirs correspondent à la valeur propre principale, extrapolée avec une loi arrhénienne, en pointillés. Les points gris et blancs correspondent respectivement aux deuxièmes et troisièmes valeurs propres qui sont extrapolées par l'inverse de la loi de VFT, en pointillés. Les losanges correspondent aux valeurs optimisées par réduction de l'erreur. Les lignes pleines sont des guides pour l'œil qui relient tous les points optimaux.

La première valeur propre est celle sur laquelle le travail d'optimisation est réalisé en premier. En effet, elle est relative au vecteur propre largement majoritaire. Une petite variation de cette valeur propre engendre donc des modifications importantes du modèle, et de l'erreur. C'est cette première valeur propre qui aura le plus gros impact sur la qualité du modèle. Son optimisation préalable permet ensuite d'optimiser les valeurs propres plus faibles dont l'impact est écranté par cette valeur principale.

Une étude systématique de l'erreur en fonction de la première valeur propre est menée et aboutit à un optimum à $1.1 \cdot 10^{-15}$ m²/s. Ce faisant, l'erreur entre les courbes expérimentales

et calculées est divisée par 7. Cette étude systématique est reproduite pour la deuxième valeur propre et aboutit à un optimum à $3 \cdot 10^{-17}$ m²/s. La deuxième valeur propre est faible, son impact sur l'erreur est donc plus faible. Son optimisation ne réduit l'erreur que d'un facteur 1.5. Enfin, la dernière valeur propre étant très faible, son impact sur l'erreur est difficilement quantifiable tant que cette valeur reste inférieure à 10^{-19} m²/s. Ces optimisations sont présentées en Figure 40. Grâce à la combinaison de ces valeurs propres optimisées et des vecteurs propres obtenus à haute température, les profils de diffusion modèles sont calculés et représentés par des courbes continues en Figure 38.

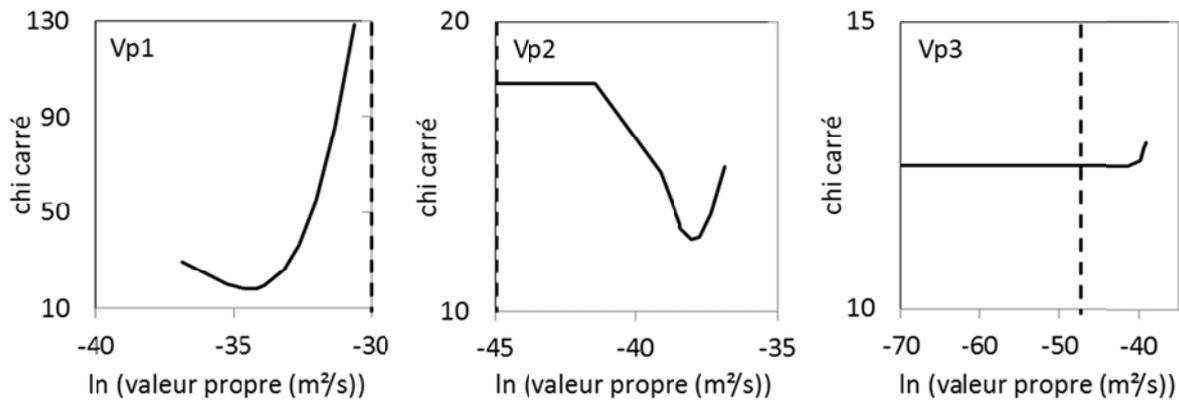


Figure 40. Etude de l'erreur entre les courbes expérimentales et calculées fonction du \ln des valeurs propres. La ligne noire pointillée indique la valeur propre initiale avant optimisation. Les minimas sont bien marqués pour les deux premières valeurs. La troisième valeur propre semble ne posséder qu'une borne supérieure.

A l'issue de cette optimisation, nous pouvons revenir sur nos hypothèses de départ et faire des remarques suivantes. Premièrement, il semblerait que le découplage entre Vp1 et Vp2 est bien inférieur à nos prédictions. En effet, l'écart entre les deux premières valeurs propres est à peu près deux ordres de grandeur, à haute et à basse température. Deuxièmement, la variation des valeurs propres des trois vecteurs propres semble non-arrhéniennne, même pour Vp1 dont la réaction d'échange ne fait pas intervenir directement des formateurs de réseau. Cependant, la dépendance à la température des valeurs propres Vp1 et Vp2 ne semble pas aussi forte que les variations de viscosité. Pour Vp3 il est délicat de conclure, car nous ne pouvons qu'imposer une limite supérieure pour la valeur propre de Vp3 près de Tg.

Cette méthode donne des profils de diffusion calculés qui rendent compte de toutes les caractéristiques importantes des profils expérimentaux comme les distances globales de diffusion et les diffusions uphill. Bien sûr, elle ne permet pas de déterminer la variation des coefficients de diffusion avec la composition. Les fortes asymétries des profils de calcium et de sodium dans les couples AN/NA, SN/NS et NC/CN ne peuvent donc pas être modélisés. Cette méthode possède toutefois de nombreux avantages. Elle se base sur une matrice de diffusion qui satisfait à tous les critères mathématiques présentés dans les équations (17), ce qui n'est pas toujours le cas pour celles obtenues par la méthode de Boltzmann-Matano [Liang et al., 1996b]. De plus, elle repose sur l'optimisation de valeurs propres obtenues à l'aide de lois simples : une loi arrhénienne pour les échanges entre cations modificateurs, et l'inverse d'une loi de viscosité de type VFT pour les échanges gouvernés par des cations formateurs de réseau.

Après avoir réussi à décrire, modéliser et comprendre les mécanismes diffusifs dans le quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ à 1200°C , ce chapitre s'est attaché à élargir les connaissances à d'autres gammes de températures.

Les résultats obtenus à plus **hautes températures** permettent d'extraire des énergies d'activation pour les différentes équations d'échanges. Ces énergies d'activations sont cohérentes avec celles obtenues dans d'autres systèmes. De plus, elles peuvent être utilement reliées à des énergies caractéristiques de propriétés de transport, comme la conductivité électrique ou la viscosité du matériau.

L'étude de la diffusion à **basse température** a permis de discuter les liens entre propriétés de transport et diffusion. En effet, les réactions d'échanges sont invariantes avec la température. C'est la fréquence à laquelle ces réactions vont se produire qui varie avec la température. Cette évolution avec la température se fait en fonction des éléments impliqués dans les mécanismes et selon des lois plus ou moins comparables à celles relatives aux propriétés de transports, comme la conductivité électrique ou la viscosité.

Ainsi, il est possible d'obtenir avec une grande certitude l'ensemble des coefficients de diffusion, les mécanismes d'échanges et leur fréquence relative tout en tenant compte des forts couplages cationiques. Ceci est accessible dans une très large gamme de températures allant de la transition vitreuse au liquidus.

Les réactions d'échange semblent présenter une certaine universalité dans la famille des verres aluminosilicatés, les résultats mais aussi la logique et la démarche ce travail peuvent sans doute être transposé à d'autres systèmes verriers.

CHAPITRE 6

Structure du verre et spectroscopie Raman

- 6.1 Généralités et problématique
- 6.2 Stratégie expérimentale et numérique
- 6.3 Allure des composantes et attributions
- 6.3 Evolution et quantification des espèces

6. STRUCTURE DU VERRE ET SPECTROSCOPIE RAMAN

La diffusion chimique étudiée au travers des lois de Fick et des matrices des coefficients de diffusion est un phénomène macroscopique. Or, comme discuté en 1.1.2 puis schématisé en 4.6, la diffusion est également un phénomène microscopique à laquelle la structure du matériau participe de manière plus ou moins importante. Si la description macroscopique de la diffusion a été longuement traitée dans ce manuscrit, l'aspect microscopique l'est beaucoup moins. Ceci est bien sûr dû à la difficulté d'étudier le verre à petite échelle, puisque ce matériau amorphe ne possède pas d'ordre à longue distance. De plus, le verre présente une grande variabilité de géométries de sites cristalochimiques et d'environnements. Tout ceci engendre nécessairement un élargissement des signaux expérimentaux. Ainsi, les techniques habituellement employées pour déterminer la structure des cristaux ne sont pas toujours adaptées à l'analyse des matériaux amorphes. L'objectif de ce chapitre un peu à part est donc de faire le lien entre diffusion et structure du verre.

Les spectroscopies vibrationnelles basées sur l'absorption infrarouge ou la diffusion Raman sont des techniques classiques de caractérisation et d'étude de la structure des minéraux et des verres. La spectroscopie Raman possède de nombreux avantages techniques. Les spectromètres de tables sont nombreux et facilement accessibles. L'obtention de spectres est rapide : l'acquisition ne prend que quelques minutes. Cette méthode est spatialement bien résolue puisque les équipements confocaux permettent de sonder un volume de l'ordre du μm^3 . La littérature regorge de références sur l'étude de silicates et d'aluminosilicates vitreux par spectroscopie Raman et l'attribution des bandes de vibration [McMillan, 1984; Mysen et al., 1982a]. Ces nombreuses références concernent principalement l'étude de la variation relative des espèces Q^n présentes dans le verre. La spectroscopie Raman permettrait donc d'étudier facilement la modification de la structure du verre le long des profils de diffusion.

6.1 Généralités et problématiques

La spectroscopie Raman est basée sur l'interaction entre un rayonnement lumineux et la matière. La lumière étant une onde électromagnétique, son champ électrique peut interagir avec les électrons du matériau, induisant ainsi un moment dipolaire. D'une autre manière, on peut considérer que les photons du faisceau incident transmettent leur énergie aux électrons.

Le moment dipolaire induit dépend de la force du champ électrique incident et de la polarisabilité des molécules constituant le matériau. La relaxation du moment dipolaire induit, qui correspond à une désexcitation des atomes, engendre la réémission de photons. La majorité des photons sont réémis à une fréquence identique à celle du rayonnement incident. Il s'agit de la diffusion dite de Rayleigh. La désexcitation peut également se produire par un mélange de relaxation vibrationnelle et d'émission de photons. L'énergie de ces photons et la fréquence du faisceau réémis est donc légèrement différente de celle du rayonnement incident. Il s'agit de la diffusion Stokes et anti-Stokes. Le décalage entre la fréquence du rayonnement incident et la fréquence du faisceau réémis par diffusion de Stokes est caractéristique de la fréquence vibrationnelle des constituants du milieu. Ce sont donc ces émissions qui sont mesurées par la spectroscopie Raman ; elles représentent un milliardième du faisceau incident.

Afin de pouvoir interpréter les spectres, il est nécessaire de connaître la forme des bandes de vibration. Dans le cadre des approximations classiques de vibrations harmoniques, la forme de bande d'émission Raman est intrinsèque au phénomène et correspond à une fonction Lorentzienne. L'anharmonicité et la présence de plusieurs atomes et vibrations couplées engendrent des pertes d'énergies vibrationnelles et élargissent les bandes de vibrations. De plus, les matériaux amorphes présentent une large gamme de géométries locales qui donnent lieu à un élargissement inhomogène des bandes de vibrations. Ainsi, il est traditionnellement considéré que les bandes de vibration ont une forme de fonction Gaussienne [McMillan et al., 1982; Mysen et al., 1982a]. Cependant, les calculs théoriques de densité d'états vibrationnels (VDOS), le caractère des modes de vibration et des calculs *ab initio* remettent en question ce choix [Spiekermann et al., 2013, 2012a, 2012b; Zotov, 2001; Zotov et al., 1999b]

Le spectre vibrationnel d'un système est donc défini par la nature des atomes le constituant, leur organisation et les forces qui les lient. Ces paramètres sont caractéristiques du système étudié de telle sorte que le spectre Raman peut permettre l'identification du système en le comparant à une base de données. Cette méthode est largement utilisée pour la reconnaissance des minéraux ; c'est ce que l'on appelle la méthode du fingerprinting. Elle peut également être utilisée pour les verres : le matériau amorphe peut être considéré comme une sorte de matrice cristalline très déformée. Son spectre est donc comparé à celui d'un cristal de composition proche. L'élargissement inhomogène des bandes est alors attribué à la

perte d'ordre à longue et moyenne distance. Cela fonctionne bien pour les matériaux contenant un petit nombre d'unités structurales différentes [Brawer, 1975].

Une étape supplémentaire dans l'identification du matériau et la compréhension de sa structure consiste à attribuer les bandes de vibrations à des modes de vibrations des unités structurales du matériau. Ceci peut se faire par étude des corrélations entre l'abondance des espèces présentes dans le milieu et l'intensité des bandes de vibration, ou par une modélisation de la structure et des modes de vibrations du milieu. Les unités structurales individuelles comme les tétraèdres SiO_4 ou les oxygènes pontants Si-O-Si sont alors considérés comme des molécules plus ou moins déformées dont les vibrations sont perturbées par les couplages avec le milieu les entourant.

Même si la spectroscopie Raman possède une bonne résolution spatiale, tous les spectres de vibrations des différentes unités structurales présentes seront acquis en même temps. Contrairement à la RMN, ce n'est pas l'environnement structural local près d'éléments spécifiques qui est obtenu mais une information globale sur une région pouvant contenir de nombreuses unités structurales différentes. Il faut donc pouvoir extraire du spectre les différentes bandes de vibrations individuelles. Pour ce faire, la procédure traditionnelle consiste à proposer à un algorithme d'optimisation de reproduire le spectre Raman avec un certain nombre de bandes gaussiennes. Le nombre de bandes est déterminé comme étant celui au-delà duquel la différence entre le spectre réel et le spectre modélisé ne diminue plus et l'erreur résiduelle semble aléatoire [Mysen et al., 1982a]. Les bandes ainsi obtenues sont alors attribuées à différents modes de vibrations des unités structurales en se basant sur des attributions de référence. Deux hypothèses fortes sont posées :

- Les épaulements correspondent à la présence de bandes de vibrations.
- Les déplacements de bandes décrits dans la littérature sont considérés non pas comme des déplacements mais comme des variations d'intensité relatives de deux bandes voisines.

Toutes les bandes ainsi obtenues sont schématisées en Figure 41, les couleurs correspondant aux compositions auxquelles elles sont les plus présentes. Les bandes peuvent être séparées en trois grandes familles en fonction de leur nombre d'onde.

La nature des bandes de vibrations dans les zones à nombre d'onde faible ou intermédiaire est encore mal connue puisque de nombreux modes de vibrations peuvent s'y

superposer [Furukawa et al., 1981]. En revanche, les vibrations observées à hauts nombres d'onde sont attribués grâce aux ressemblances entre les spectres de verres et des cristaux correspondant. Les cristaux de silice présentent une bande de vibration à 1200 cm^{-1} , les disilicates à 1100 cm^{-1} , les métasilicates à 1000 cm^{-1} , les pyrosilicates à 900 cm^{-1} et les orthosilicates à 850 cm^{-1} [Brawer, White, 1977; Brawer, 1975; Matson et al., 1983; McMillan, Piriou, 1983, 1982].

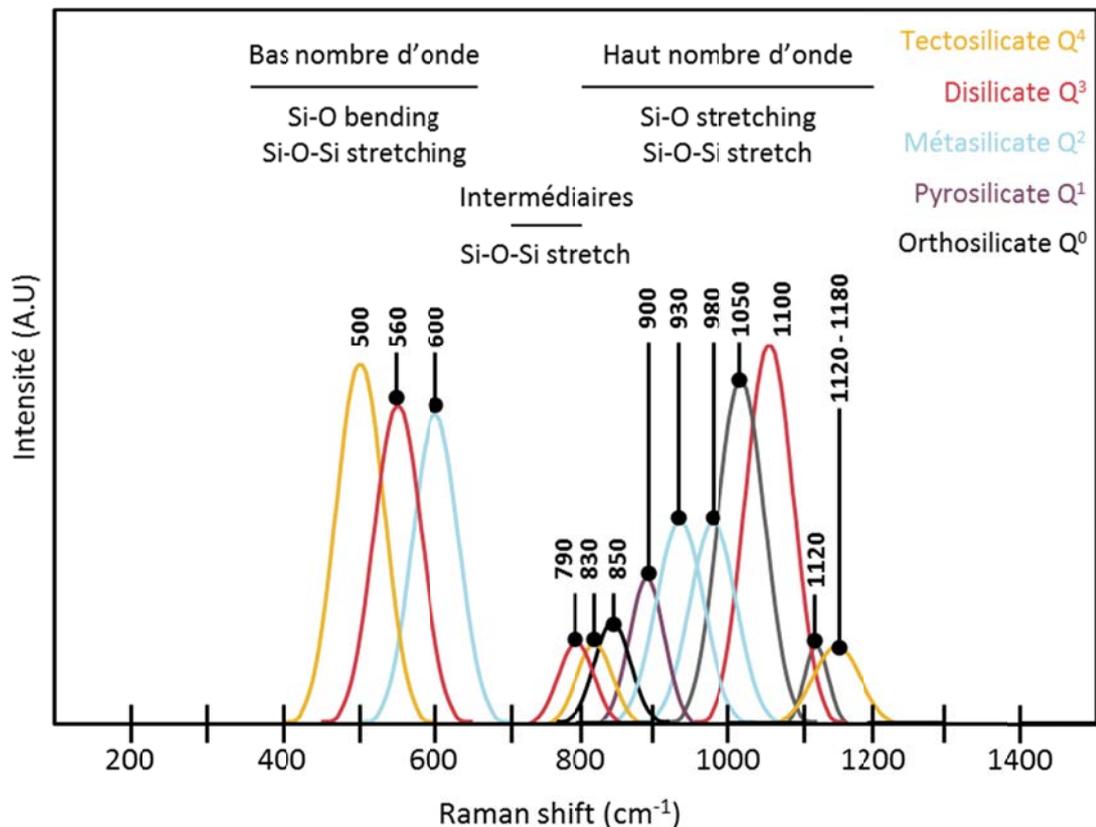


Figure 41. Position et intensité moyenne des bandes de vibrations Raman classiquement utilisées dans la littérature. Les couleurs renvoient aux unités vibrationnelles auxquelles elles sont généralement attribuées. Les bandes grises sont moins communément référencées.

En dépit d'une trentaine d'années d'acquisition et de déconvolution de spectres par cette méthode, de nombreuses questions restent en suspens. Tout d'abord, comme discuté précédemment, la forme gaussienne des bandes ne fait pas toujours consensus. Ensuite, les modélisations traditionnelles considèrent une unique bande de stretching des Q^2 aux alentours de 950 cm^{-1} . Celle-ci présente alors d'importants déplacements en fonction de la composition qui sont anti-corrélés aux déplacements de la bande des Q^3 . Ces déplacements sont attribués à des variations d'environnement autour des espèces vibratoires qui modifieraient la fréquence et la section efficace de vibration [Brawer, 1975; McMillan, 1984; Mysen et al., 1982b]. Un

modèle pour expliquer le déplacement de ces bandes reste toutefois à trouver. La bande des Q^3 est parfois décomposée en deux bandes distinctes correspondant à des modes de vibrations « normaux » et « modifiés » par un autre arrangement de son environnement [Furukawa et al., 1981; Matson et al., 1983]. La bande généralement attribuée aux Q^4 est peu distincte du massif des Q^2 et Q^3 , il est assez difficile de la placer convenablement. De plus, les bandes sont mal résolues dans la zone de nombres d'ondes intermédiaires. Ces variations de nombre et de fréquence des bandes engendrent de réels problèmes pour la modélisation des spectres. Afin d'avoir une meilleure modélisation, il est tentant de changer le centre des bandes, leur largeur et leur nombre. Les publications de Bjorn Mysen sur l'étude de divers aluminosilicates par spectroscopie Raman contiennent de nombreuses interrogations à ce sujet [Mysen, 1999, 1990; Mysen et al., 2003, 1985, 1982a, 1982b, 1981]. L'ajustement manuel des déconvolutions de spectres dépend de la stratégie de l'expérimentateur et influence directement les concentrations relatives d'espèces Q^n ainsi obtenues. Il faut donc trouver une méthode plus rigoureuse pour extraire les composantes vibrationnelles et les attribuer aux espèces actives. De plus, il faut souligner que l'intensité relative des composantes vibrationnelles n'est pas directement proportionnelle à la concentration de l'espèce vibratoire. En effet, la relation entre l'intensité du signal et la quantité d'espèce vibratoire passe par un paramètre supplémentaire appelé « section efficace ». Cette section efficace est liée à la polarisabilité de l'espèce vibratoire ; elle est donc plus petite pour une espèce Q^4 qu'une espèce Q^2 . Ces sections efficaces ne sont pas connues a priori, ce qui empêche l'interprétation directe des intensités des bandes. Une calibration par spectroscopie RMN est nécessaire pour quantifier les espèces structurales présentes dans les deux verres initiaux, déterminer la section efficace des vibrations et ainsi permettre une interprétation quantitative des résultats de la spectroscopie Raman.

6.2 Stratégie expérimentale et numérique

Décomposer les spectres à l'aide de bandes revient à dire qu'un spectre Raman peut être décrit comme la somme de spectres partiels correspondant aux vibrations espèces actives. Or, la méthode traditionnelle ne permet pas d'obtenir un jeu de spectres partiels immuables, puisque leur forme, leur position et leur nombre ne fait pas consensus. L'objectif ici est donc de trouver une méthode qui permet d'obtenir un nombre défini de spectres partiels ayant une forme et une position bien définie, sans faire de supposition sur le nombre, la forme et la position des bandes. L'abondance de chaque espèce peut être estimée à partir de l'aire de la

composante associée multipliée par un facteur correspondant à la section efficace du signal qui peut être obtenu en quantifiant la quantité réelle d'espèces par RMN. La seule hypothèse posée reviendrait alors à dire que les bandes de vibrations ne changent pas de forme avec la composition.

En rupture avec la méthode traditionnelle de déconvolution, l'analyse en composantes principales (ACP) a été utilisée plusieurs fois avec succès sur des verres binaires silico potassique, silico-sodique et silico-calcique [Herzog, Zakaznova-Herzog, 2011; Malfait et al., 2008b, 2007; Zakaznova-Herzog et al., 2007]. Cette méthode se base sur l'analyse statistique d'un grand nombre de spectres Raman issus de verres présentant de légères différences de compositions. Les variations de composition engendrent des variations entre les spectres. L'ACP permet d'obtenir le nombre de composantes indépendantes nécessaire à l'explication des variations entre les spectres, c'est-à-dire le nombre de composantes nécessaires à l'explication de la variance du jeu de données. Une fois le nombre de composantes obtenues, il faut en obtenir la forme. Dans la zone de vibrations des tétraèdres Q^n , les équilibres entre les espèces présentes et la conservation de la matière permettent de contraindre un algorithme visant à expliquer la variance entre les spectres à l'aide du nombre de composantes fixé. Ainsi, les spectres partiels sont obtenus. C'est de cette méthode dont nous nous sommes inspirés.

6.2.1 Démarche expérimentale

Les spectres de verres d'aluminosilicates ne diffèrent pas beaucoup des spectres de silicates [Mysen et al., 1982b]. Cette observation est cohérente avec l'insertion des tétraèdres d'aluminium dans le réseau silicaté ; les vibrations des tétraèdres de silice et d'aluminium étant globalement les mêmes. Cependant, la présence de deux formateurs de réseau augmente considérablement les possibilités d'environnements structuraux différents. Ceci a pour conséquence d'élargir les bandes de vibration. Ainsi, nos essais de déconvolution de spectres Raman sont réalisés sur un système simplifié ne contenant pas d'aluminium. L'ACP étant une méthode statistique, un grand nombre de spectres doivent être acquis. De grandes quantités de compositions et donc de données spectrales peuvent être obtenus par évaporation d'un alcalin ou par préparation de nombreux verres de compositions différentes. Ici, les spectres Raman sont acquis le long de profils de diffusion de taille centimétrique de sorte que plusieurs dizaines de compositions peuvent être sondées en partant seulement de deux compositions initiales.

Trois verres S, C et N sont préparés avec les mêmes méthodes que celles décrites en 2.3.1. Leurs compositions sont présentées dans le Tableau 15 et forment un triangle équilatéral centré autour de la composition O dans le diagramme ternaire. Des lames de ces verres sont superposées et chauffées pendant une heure à 1000°C pour créer des profils de diffusion comme décrit en 2.2. Les échantillons sont enrésinés, polis, et les profils de diffusion sont obtenus par analyse microsonde comme présenté en 2.3.6. Les mesures de spectroscopie Raman sont effectuées le long du profil de diffusion selon la méthode décrite en 2.3.7. Ainsi, 169 spectres ont été acquis.

Tableau 15. Composition des verres ternaires en pourcentage massique. S est le plus riche en silice, C en calcium, N en sodium. La composition O correspond au centre du triangle.

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
S	75.3	13.9	9.9
C	67	13.8	17.7
N	67.6	21.2	10
O	70	16.3	12.5

6.2.2 Méthode de déconvolution

Une fois les spectres obtenus, l'ensemble est soumis à la procédure de déconvolution schématisée en Figure 42. L'ensemble de spectres bruts peuvent être nettoyés suivant la procédure décrite en 2.3.7. Cela donne des spectres nettoyés. Les spectres bruts sont tout d'abord soumis à l'ACP. Pour ce faire, l'ensemble des spectres est considéré comme une matrice contenant n lignes et p colonnes, n = 169 étant le nombre de spectres et p = 715 le nombre de longueurs d'ondes auxquelles l'intensité du signal a été mesuré. La matrice est remplie des intensités mesurées pour chaque spectre à chaque longueur d'onde.

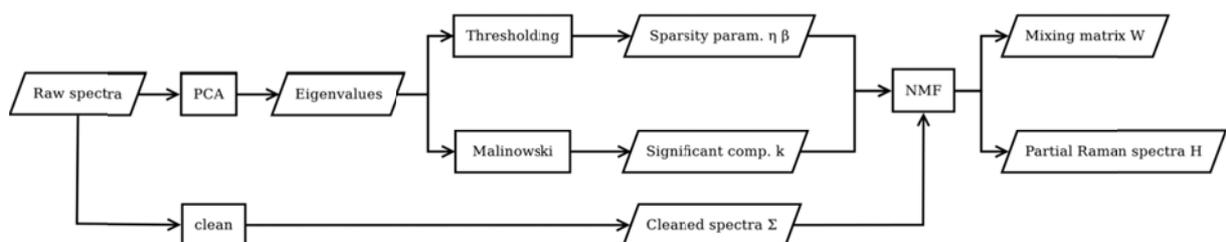


Figure 42. Schéma de la procédure de déconvolution des spectres Raman.

Nous sommes partis de l'hypothèse que chaque spectre est le produit d'un certain nombre k de spectres partiels correspondant aux différents modes de vibrations des espèces présentes multipliés par leur abondance relative. Ceci peut se transposer à l'échelle matricielle : la matrice $S = [n \times p]$ des spectres est le produit de la matrice des abondances relatives $A = [n \times k]$ par la matrice des spectres partiels $P = [k \times p]$.

Ainsi,

$$S = A \times P \quad (67)$$

La matrice de covariance de S donne par définition :

$$cov(S) = S^T \times S \quad (68)$$

Cette matrice de covariance est carrée, réelle et symétrique donc diagonalisable. Ainsi, il existe une matrice Q contenant les vecteurs propres de la matrice de covariance telle que :

$$Q^{-1} \times cov(S) \times Q = diag(\lambda_i) \quad (69)$$

Les λ_i sont les valeurs propres de la matrice de covariance. Les vecteurs propres formant par définition une base, la matrice Q est orthonormale. Ainsi,

$$Q^T = Q^{-1} \quad (70)$$

Et donc

$$Q^T \times S^T \times S \times Q = diag(\lambda_i) \quad (71)$$

$$(S \times Q)^T \times S \times Q = diag(\lambda_i)$$

On pose alors

$$U = S \times Q \quad (72)$$

Ainsi,

$$S = U \times Q^{-1} = A \times P \quad (73)$$

D'où,

$$\begin{aligned} A &= U = S \times Q \\ P &= Q^{-1} \end{aligned} \quad (74)$$

Les λ_i indiquent la quantité d'information contenue dans la composante correspondante. Elles peuvent donc servir à déterminer le nombre de composantes nécessaires à l'explication de la variance entre les spectres k . Si k est trop petit, les composantes contiendront en réalité plusieurs spectres partiels. Si k est trop grand, les composantes contiendront trop de bruit expérimental. L'indicateur de Malinowski [Malinowski, 1977] est utilisé pour trouver le compromis entre un grand nombre de composantes significatives et la réduction du nombre de composantes contenant du bruit.

Après avoir obtenu le nombre de composantes nécessaires à l'explication de la variance entre les spectres, il faut pouvoir reconstruire ces composantes. Cette reconstruction se fait à partir des spectres nettoyés dont la matrice n'est plus S mais Σ . L'équation (73) est donc réécrite

$$\Sigma = W \times H \quad (75)$$

Avec W , matrice des abondances relatives des spectres partiels contenus dans la matrice H et ε l'erreur résiduelle. H contient k spectres partiels. Le même mécanisme pourrait être réappliqué à l'ensemble pour obtenir W et H . Or, par définition de la spectroscopie, les composantes vibrationnelles sont nécessairement positives. Cette contrainte impose que Σ , W et H sont positives. Pour tirer parti de cette contrainte, la factorisation en matrices non-négatives est utilisée à la place de l'ACP. Comme pour l'ACP, il s'agit d'expliquer la variance du jeu de données avec un seuil minimal de 99.5% de la variance. Chaque spectre de la matrice Σ est écrit comme la combinaison linéaire des k spectres partiels :

$$\Sigma_i = \sum_{j=1}^k w_{ij} H_j \quad (76)$$

La factorisation est obtenue en minimisant l'écart au carré entre Σ et le produit $W \times H$. Malheureusement, ce problème ne possède pas de solution unique. Les solutions engendrant

des composantes bruitées sont donc pénalisées en ajoutant une contrainte dite de parcimonie (sparsity) caractérisée par deux paramètres couplés η et β . W et H sont alors obtenues. Cette méthode fait l'objet d'un article en cours de rédaction [Woelffel et al., 2015].

6.3 Allure des composantes et attributions

La matrice H contient les spectres partiels correspondant aux bandes de vibrations des espèces Raman-actives. Les composantes obtenues par déconvolution des spectres sur toute la plage de nombre d'ondes sont représentées en Figure 43.

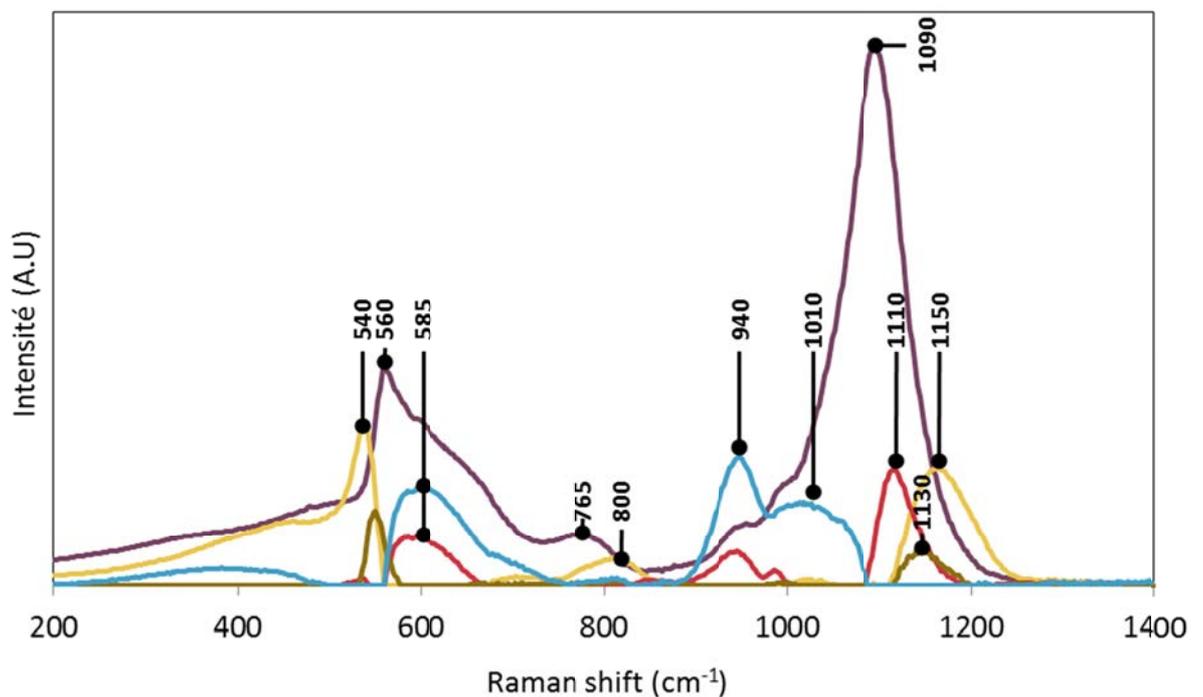


Figure 43. Spectres Raman partiels obtenus par déconvolution sur toute la plage de nombre d'ondes.

Les composantes obtenues par déconvolution des spectres sur la plage de nombre d'ondes $850 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration des espèces Q^n sont représentées avec celles obtenues par ACP et par simulation dans les systèmes binaires en Figure 44. Les formes et les positions sont très proches des composantes obtenues par déconvolution sur toute la plage de nombres d'onde. La seule différence notable réside dans la disparition de la composante brune dont l'intensité réelle est beaucoup plus faible que les autres qui a été absorbée par la composante jaune. Les composantes de formes et de positions similaires sont mises ensemble, ce qui donne une première idée de leur identification. Afin de les identifier

plus précisément, les corrélations sont calculées entre les abondances relatives de chaque bande et les compositions mesurées par microsonde. Une très forte corrélation positive est observée entre la bande bleue et le calcium en même temps qu'une corrélation fortement négative avec la silice. Cela signifie que l'intensité de cette bande augmente avec la teneur de calcium et diminue avec la teneur en silice. Elle peut donc être logiquement attribuée à l'espèce Q^2 . La tendance inverse est observée pour la bande jaune, positivement corrélée avec la teneur silice et négativement corrélée avec la teneur en sodium et en calcium. Elle est naturellement attribuée à l'espèce Q^4 . L'attribution des bandes violette et rouge est plus complexe. De par leur forme et leur position, il semble naturel de les attribuer toutes les deux à l'espèce Q^3 . La bande rouge est positivement corrélée à la teneur en sodium, négativement corrélée à la teneur en calcium et décorrélée de la teneur en silice. Il s'agirait donc d'un Q^3 dont la charge serait compensée par un sodium. La bande violette est faiblement corrélée à la teneur en calcium, négativement corrélée à la teneur silice et décorrélée de la teneur en sodium. Il s'agirait donc d'un Q^3 dont la charge serait compensée par le calcium ou par un mélange des espèces modificatrices. Le calcium ayant une masse atomique plus élevée que le sodium, la vibration des liaisons Si-NBO compensés par du calcium est censée être mesurée à un plus grand nombre d'onde que la vibration de la même entité compensée par du sodium, plus léger [Matson et al., 1983]. Il semble alors plus probable que cette bande violette soit associée à une vibration moyenne du Q^3 , ou à la vibration d'une autre espèce dépolymérisée. Ces attributions peuvent être directement transposées aux composantes présentées en Figure 43.

Toutes ces composantes ont des formes très caractéristiques bien différentes des traditionnelles gaussiennes. La forme bimodale de la vibration de l'espèce Q^2 est particulièrement notable. Ceci peut s'expliquer par les différents modes de vibration d'un tétraèdre. Chaque espèce Q^n peut vibrer de quatre manières différentes : par étirement symétrique ou asymétrique des liaisons Si-O, et par flexion symétrique ou asymétrique du tétraèdre. Les vibrations associées aux flexions se situent plutôt dans les bas nombres d'onde et celles associées aux étirements dans les hauts nombres d'ondes [McMillan, Wolf, 1995]. Les bandes de vibrations des espèces Q^n sont donc des étirements. Les écarts entre les vibrations symétriques et asymétriques sont généralement faibles devant la largeur de bande, c'est pourquoi il n'y a qu'une seule bande apparente pour les espèces Q^1 , et Q^4 . Le cas du Q^2 est un peu plus compliqué. Les vibrations symétriques et asymétriques du tétraèdre se superposent. Mais l'ensemble BO-Si-BO est en fait couplé à l'étirement symétrique et

asymétrique de l'ensemble NBO-Si-NBO. L'étirement asymétrique de l'ensemble NBO-Si-NBO participe au spectre vibrationnel du Q^2 , ce qui conduit à l'apparition de ce double pic [Spiekermann et al., 2013, 2012b; Zotov et al., 1999b].

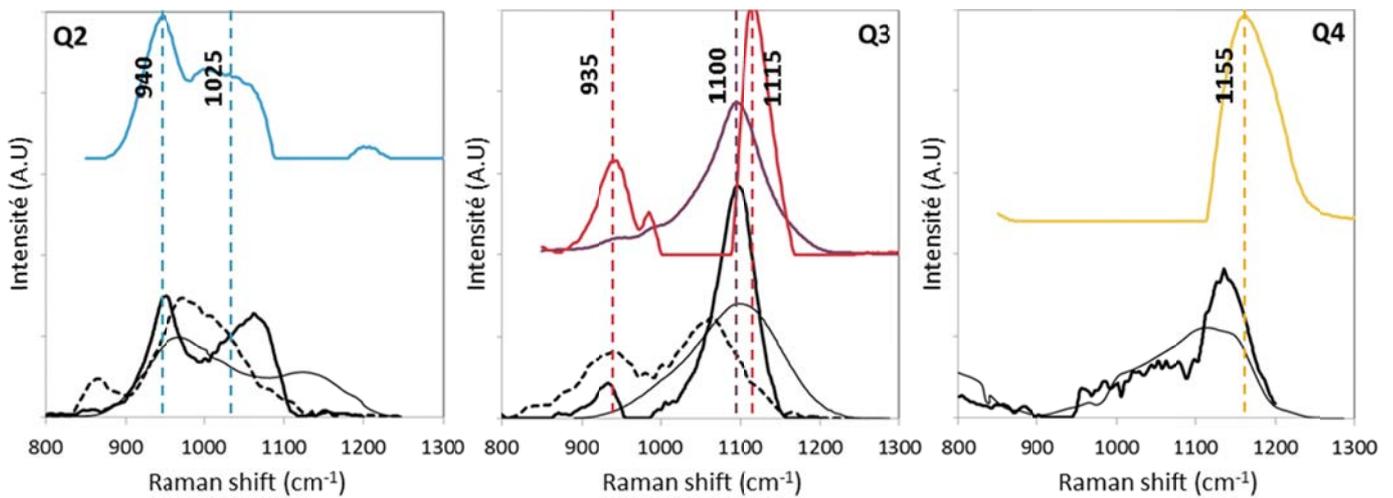


Figure 44. Composantes obtenues par factorisation non-négative sur le système ternaire en couleur. Composantes obtenues par ACP sur les binaires sodique [Malfait et al., 2008b] et calcique [Herzog, Zakaznova-Herzog, 2011] en trait épais plein et pointillé. Composantes obtenues par densité vibrationnelle du binaire sodique [Zotov et al., 1999a] en trait fin. Les aires sous les courbes sont identiques.

Les attributions des vibrations Q^3 nécessitent d'être discutées puisque deux signaux sont obtenus. La bande rouge centrée à 1115 cm^{-1} , très corrélée à la teneur en sodium, semble bien correspondre à la bande Q^3 classiquement présentée dans la littérature. La bande violette, centrée à 1100 cm^{-1} , plus large et plus intense possède des corrélations plus floues. Cette bande a été déjà observée et son attribution discutée dans la littérature [Brawer, White, 1977, 1975; Brawer, 1975; Furukawa et al., 1981; Mysen, Frantz, 1994, 1993; Mysen et al., 1982a] alors même qu'il ne pouvait pas y avoir d'autre unité structurale Q^3 . Cette bande est présente quel que soit le degré de polymérisation du verre. Elle est parfois attribuée aux étirements des liaisons Si-O-Si de toutes les espèces Q [Mysen, 2009; Steele-MacInnis, Schmidt, 2014]. Certaines simulations l'attribuent plutôt à la somme des vibrations asymétriques des liaisons Si-O dans toutes les espèces Q [Spiekermann et al., 2013, 2012b]. Ce signal est superposé à la deuxième bosse de la vibration du Q^2 . Leur séparation est donc difficile ; cela pourrait expliquer pourquoi la deuxième « bosse » de la bande des Q^2 ressemble à un plateau au lieu de présenter une forme mieux définie. Enfin, la forme et la position de la bande de vibration

marron l'associe clairement à la présence d'unité Q^4 . Il est cependant difficile de l'attribuer à un mode de vibration particulier.

Une fois les différents spectres partiels attribués à une espèce, il est intéressant de considérer leurs différents modes de vibration pour voir en quoi elles permettent de mieux comprendre les déconvolutions traditionnelles présentées en Figure 41. La partie des spectres Raman de verres la plus étudiée dans la littérature est sans conteste celle des hauts nombres d'ondes. Lorsque des modificateurs de réseau sont ajoutés à un verre de silice, l'apparition successive de bandes à 1100-1050, 1000-950, 900 et 850 cm^{-1} est attendue, ce qui correspond à l'apparition des espèces Q^3 à Q^0 , les espèces Q^4 vibrant aux alentours de 1200 cm^{-1} . Les compositions que nous avons étudiées ne sont pas assez dépolymérisées pour contenir des espèces Q^0 et Q^1 , mais les bandes obtenues à 1150, 1100 et aux alentours de 1000 cm^{-1} sont cohérentes avec les observations décrites dans la littérature. La forme bimodale du signal des unités Q^2 répond aux hésitations sur la position du signal Q^2 à 930 ou 980 cm^{-1} . Les deux contributions presque superposées de la vibration asymétrique des Q^3 et de la somme des vibrations symétriques des espèces Q^n permettent de répondre aux questions concernant l'existence de deux modes de vibrations des unités Q^3 . Lors de l'augmentation de la teneur en modificateurs de réseau, la bande présente vers 1100 cm^{-1} se décalerait vers les bas nombres d'ondes alors que la bande centrée sur 950 cm^{-1} se décalerait vers les hauts nombres d'ondes [McMillan, 1984]. Ces déplacements apparents pourraient en réalité être causés par des changements de rapports d'intensité entre les bandes des Q^2 et Q^3 à des positions fixes. Ces changements d'intensités relatives engendrent des changements de forme des spectres. Si les spectres sont déconvolués avec des composantes gaussiennes ne rendant pas bien compte de la forme réelle des bandes de vibrations, la position des composantes devra nécessairement être ajustée pour chaque spectre. C'est sans doute ce qui provoque l'impression de déplacement.

Les vibrations à plus bas nombres d'ondes ont également été étudiées. Elles correspondent aux flexions des espèces Q^n et aux étirements des groupes Si-O-Si. De nombreuses unités vibrent dans cette gamme, ce qui complexifie les attributions de bandes. De plus, les vibrations sont sensibles à l'angle Si-O-Si [Spiekermann et al., 2012a]. En général, deux bandes vers 500 et 600 cm^{-1} sont considérées, la bande à 500 cm^{-1} possédant un épaulement vers 560 cm^{-1} . Lorsque les modificateurs de réseau sont ajoutés, la bande à 500 cm^{-1} semble se déplacer vers les plus grands nombre d'onde. Son intensité diminue avec la dépolymérisation [McMillan, Wolf, 1995]. Ces deux bandes sont classiquement attribuées à

l'étirement de liaisons Si-O-Si des espèces Q^4 et Q^3 [Deschamps et al., 2011; Xue, Stebbins, 1991]. Notre déconvolution propose deux bandes à 540 et 545 cm^{-1} très corrélées avec la présence d'unités Q^4 , et dont l'intensité va logiquement diminuer avec la dépolymérisation. Ces bandes seront progressivement remplacées par la bande à 560 cm^{-1} , corrélée aux unités Q^3 , ce qui engendre un déplacement apparent de la bande. Lorsque des modificateurs de réseau sont ajoutés, la bande à 600 cm^{-1} augmente en intensité mais sa position reste stable. Ce n'est que si le verre est très dépolymérisé qu'elle se déplace vers 700 cm^{-1} [McMillan, Wolf, 1995]. Cette bande est classiquement attribuée à l'étirement symétrique de liaisons Si-O-Si des espèces Q^2 [Deschamps et al., 2011; Xue, Stebbins, 1991]. Avec notre déconvolution, cette bande à 585 cm^{-1} contient des vibrations associées aux unités Q^2 et Q^3 . Lors de la dépolymérisation, ces unités sont très présentes, ce qui est cohérent avec la forte intensité de la bande. Les vibrations à 700 cm^{-1} correspondent sans doute à l'apparition d'espèces Q^1 , absentes du système verrier étudié ici.

Enfin, les vibrations aux nombres d'ondes intermédiaires sont généralement discutées sous la forme de deux bandes à 830 et 790 cm^{-1} . La première diminue lors de la dépolymérisation du verre et disparaît vers la composition du disilicate, la seconde se déplace vers les bas nombres d'ondes avant de disparaître dans les verres plus dépolymérisés que le métasilicate [McMillan, Wolf, 1995]. La bande à 800 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations symétriques des oxygènes pontants Si-O-Si [Spiekermann et al., 2012b]. Notre déconvolution donne deux bandes à 800 et 760 cm^{-1} respectivement corrélées à la présence d'unités Q^4 et Q^3 . La rapide disparition de la première bande lors de la dépolymérisation est cohérente avec la disparition des unités Q^4 à l'avantage des espèces Q^3 , ce qui engendre un déplacement apparent de la bande vers des nombres d'ondes plus bas. La bande de vibration étant associée aux espèces Q^3 , sa disparition dans des verres moins polymérisés que le métasilicate est bien cohérente. Le nombre d'oxygènes pontant diminuant lors de la dépolymérisation, l'attribution à ce mode de vibration paraît adapté. L'ensemble de nos hypothèses sur l'attribution des bandes de vibration est présentée dans le Tableau 16.

Tableau 16. Récapitulatif des attributions de bandes de vibrations.

Espèce	Mode de vibration	Déplacement Raman (cm ⁻¹)
Q ⁴	Bending ?	540
X	Bending ?	545
Q ⁿ	Bending ?	560
Q ²	Etirement symétriques Q ² -O-Si	585
Q ³	Etirement symétriques Q ³ -O-Si	585
Q ⁿ	Etirement symétriques Q ⁿ -O-Si Anneaux à 3 et 4 membres ?	765
Q ⁴	Etirement symétriques Q ⁴ -O-Si	800
Q ²	Etirement symétrique NBO- Q ² -NBO	940
Q ²	Etirement symétrique BO-Q ² -BO Etirement asymétrique NBO-Q ² -NBO	1010
Q ⁿ	Etirement asymétrique Q ⁿ -O	1090
Q ³	Etirement symétrique Q ³ -O	1110
X	Lié au Q ⁴ ?	1130
Q ⁴	Etirement symétrique Q ⁴ -O	1150

Les spectres partiels obtenus sans à priori sur le verre silico-sodo-calciques sont similaires à ceux obtenus par des méthodes de déconvolution semblables dans les binaires silice-sodium et silice-calcium. Elles sont également en accord avec les résultats de modélisation par vibrational density of states les plus récents. De plus, il existe une excellente cohérence entre les modifications de spectres Raman avec la composition abondamment décrites dans la littérature et les bandes obtenues par la déconvolution. Se pose maintenant la question des équilibres entre les espèces Q présentes, et de la possibilité de rendre cette méthode quantitative.

6.4 Evolution et quantification des espèces

La matrice W contient les proportions relatives des spectres partiels. Ces proportions peuvent donc être tracées le long des profils de diffusion. Les proportions des composantes présentées en Figure 43 sont tracées le long des profils de diffusion en Figure 45. Leur évolution le long des profils de diffusion suit logiquement ce qui a été discuté dans en 6.3 : La

bande Q^4 augmente avec la présence de silice comme cela est particulièrement visible dans le couple SC. La bande Q^2 augmente avec la présence de calcium, la bande Q^3 avec la présence de sodium, comme illustré le long du profil NC. Ceci est cohérent avec les observations RMN discutées en 1.2.3. Les relations entre calcium et Q^2 ou sodium et Q^3 ne sont cependant pas univoques. Par exemple, le profil SN parcouru de gauche vers la droite montre une augmentation constante de la teneur en sodium. Le signal associé à la vibration des unités Q^3 augmente continuellement avant d'atteindre un plateau. A l'endroit où l'intensité de la vibration des Q^3 atteint un plateau, la vibration des Q^2 augmente fortement. Ceci permet de conclure qu'une proportion non négligeable d'ions sodium se retrouve alors associée à des unités Q^2 .

La bande dite Q^n est globalement stable dans tous les verres et est légèrement plus importante dans les verres les plus dépolymérisés N et C par rapport au verre S. La constance de son intensité permet d'écarter une autre hypothèse. Les spectroscopistes sont habitués à observer des déplacements de bandes avec la composition. Ceci est notamment le fait de la déconvolution classique des spectres Raman en gaussiennes, méthode qui nécessite un réajustement de la position des bandes. Ainsi, lors de la substitution du sodium par le calcium, on s'attend à une diminution du signal du Q^3 , associé à la présence de sodium, à l'augmentation du signal du Q^2 , associé à la présence de calcium et à l'augmentation d'un signal Q^3 qui serait non pas un Q^3 sodique mais calcique. Ce Q^3 calcique serait responsable d'un décalage visible du maximum du massif des Q. De par la forme et la position de la bande violette (Figure 44), celle-ci serait facilement attribuable au Q^3 calcique. Or, cette bande est faiblement corrélée à la teneur en calcium. Son signal n'augmente pas le long du profil NC et n'augmente que très peu le long du profil SC. La bande violette ne peut donc être attribuée à la vibration d'un Q^3 calcique. En revanche, son comportement le long des profils de diffusion est bien cohérent avec son attribution aux vibrations globales des NBO. Les bandes bleues et rouges, associées aux vibrations des espèces Q^2 et Q^3 contiennent donc les contributions moyennes des NBO compensés par le sodium et le calcium.

Enfin, L'évolution de la bande X le long des profils de diffusion est complexe. Cette bande n'est présente que dans les profils faisant intervenir un gradient de silice. La participation de cette bande à l'ensemble du spectre est au maximum de 2% ce qui est très faible. Plus précisément, la présence de la bande X est corrélée à la dérivée de la bande des Q^4 . Cela signifie que l'intensité de cette bande est maximale au milieu de la chute de quantité

d'espèce Q^4 , c'est-à-dire là où le plus de tétraèdres ont migré ou se sont transformés. Or, le mécanisme le plus connu décrivant la migration des tétraèdres de silice nécessite la création d'un complexe de transition sous la forme SiO_5 [Farnan, Stebbins, 1994; Stebbins, Poe, 1999]. Bien sûr, la vibration de cette espèce ne représente qu'une petite quantité du signal Raman. Il est donc possible de négliger cette composante, ou même de remettre en cause cette attribution. Jusqu'à présent, la silice pentaédrique n'a été observée que dans des systèmes soumis à de fortes pressions, ce qui n'est pas le cas des échantillons de diffusion. En revanche, si son existence en tant qu'espèce transitoire mise en jeu dans les processus de diffusion était avérée, la silice pentaédrique rentrerait dans la catégorie des coordinances minoritaires mais significativement présentes dans le verre. De plus la connaissance de la quantité de ces espèces minoritaires est importante pour réaliser une description précise de la structure globale du verre [Massiot et al., 2008]. Une bonne façon de vérifier si cette composante correspond à une espèce de transition consisterait à fabriquer le verre correspondant à la composition intermédiaire entre S et C. La déconvolution du spectre Raman obtenu sur ce verre permettrait de déterminer si l'espèce vibratoire apparaît dans un verre n'ayant pas subi de transformation par la diffusion. Une nouvelle fois, l'habitude d'observer des déplacements de bandes avec la composition pousse à interpréter cette bande différemment. Ainsi, cette bande ne serait pas une bande de vibration à part entière mais un moyen pour l'algorithme de déconvolution de rendre compte d'un déplacement de la bande des Q^4 avec la composition. Or, cette bande X apparaît uniquement dans les zones où de nombreuses transformations d'espèces Q^4 se produisent, et disparaît dans les verres aux extrema des profils de diffusion. La présence de cette bande ne peut donc pas seulement s'expliquer par les changements de compositions.

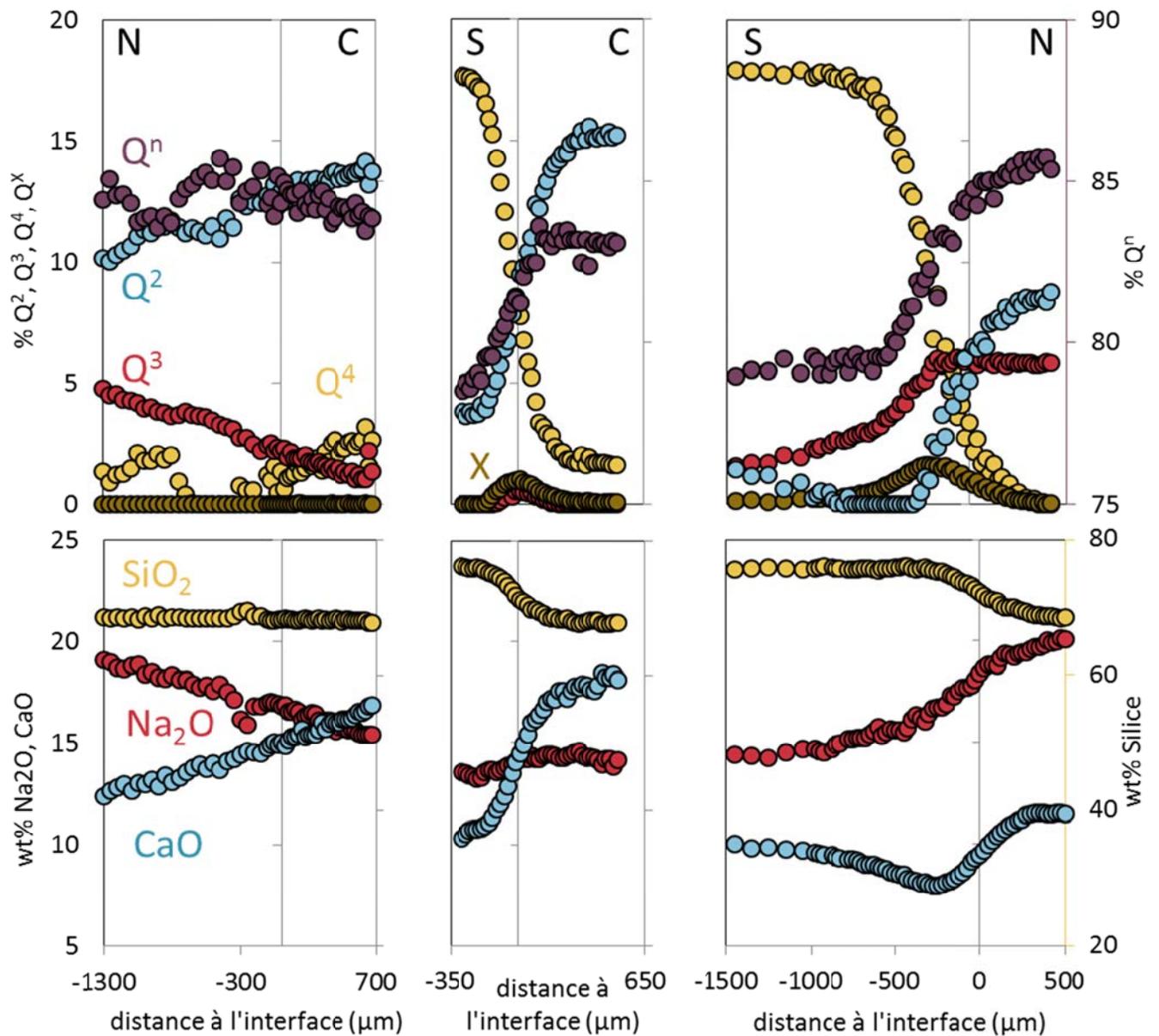


Figure 45. Proportions des spectres partiels de la Figure 43 le long des profils de diffusion (haut) et compositions massiques le long des profils de diffusion (bas).

L'étude de l'évolution des spectres Raman sur autant de compositions différentes ouvre la possibilité de quantifier la spéciation entre les espèces. En effet, il existe une constante d'équilibre de dismutation K telle que :

$$K = \frac{[Q^3]^2}{[Q^2][Q^4]} \quad (77)$$

Cette constante est fonction de la composition. Le calcium se trouvant préférentiellement en compensateur de charges d'espèces Q^2 , il favorise la dismutation des espèces Q^3 . A l'inverse,

le sodium se trouve préférentiellement en compensateur de charge d'espèces Q^3 . Ainsi, la constante K associée à la présence de sodium devrait être plus grande que celle associée à la présence de calcium. En effet, dans un binaire silico-sodique, $K = 0.1$ et dans un silico-sodo-calcique, $K = 0.03$ [Navrotsky, 1995]. Pour calculer cette constante, il faut donc être capable de distinguer les contributions sodiques et calciques des vibrations des différentes espèces Q . Malheureusement, les composantes Q obtenues par déconvolution des spectres Raman semblent une information moyenne des contributions sodiques et calciques.

Un autre moyen d'étudier la spéciation des espèces consiste à coupler les informations obtenues par déconvolution de spectres Raman à des données structurales quantitatives obtenues par RMN du ^{29}Si . 416 spectres de la silice ont été acquis sur les verres S et C à l'Université de Lille 1. Les spectres RMN sont déconvolués à l'aide du logiciel « dmfit » développé au CEMHTI [Massiot et al., 2002] et attribuées grâce à l'abondante littérature concernant la RMN des verres de silicates. Il apparaît alors que le verre S contient 59% de Q^3 et 41% de Q^4 . Le verre C contient 7% de Q^2 , 75% de Q^3 et 18% de Q^4 . Les NBO/T calculées avec les données RMN sont respectivement de 0.59 et 0.89 pour les verres S et C. Elles sont bien comparables au NBO/T calculée à l'aide des compositions nominales des verres S et C qui sont respectivement de 0.64 et 0.95.

La déconvolution des spectres Raman semble indiquer qu'environ 2% du signal du verre S est liée à la présence de vibration de Q^2 . Cela permet de donner un ordre de grandeur raisonnable sur l'erreur de déconvolution. Etant donné que nous disposons de la déconvolution des spectres Raman et des données quantitatives issues de la RMN, la combinaison des deux permettrait d'obtenir les sections efficaces des vibrations Raman. Ainsi, il serait possible de transformer cette spectroscopie en un outil quantitatif, tout du moins dans la gamme de compositions explorées. Or, l'attribution des bandes à des vibrations spécifiques est un processus assez difficile et les discussions qui en découlent complexifient l'appariement des signaux RMN et Raman. Ce travail est toujours en cours. Enfin, les nombreuses données de composition et d'intensité relatives des composantes spectrales ouvrent la perspective de développer le Raman comme un outil quantitatif, non pas en attribuant les bandes de vibrations à des espèces quantifiées par RMN mais en pratiquant une régression mathématique sur le large jeu de donnée obtenu. Toutes ces idées ne sont pour l'heure que des ébauches qui sont encore en cours de développement et d'essais.

Si la diffusion est un phénomène qui peut s'étudier à l'échelle macroscopique au travers des lois de Fick et des matrices de diffusion, c'est aussi un phénomène s'appuyant sur la mobilité des atomes au travers de mécanismes se déroulant à l'échelle microscopique. A cette échelle, la structure du matériau devient une donnée importante. Ce chapitre est donc un peu différent du reste du manuscrit puisqu'il se focalise principalement sur la structure du verre, évidemment liée aux phénomènes de diffusion. Le matériau étudié est une version simplifiée du quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ puisque la présence d'aluminium augmente les différentes possibilités de géométries et de sites, et complexifie l'interprétation des signaux expérimentaux.

Ce travail pour une meilleure compréhension de la structure du verre s'est essentiellement appuyé sur la spectroscopie Raman. La maîtrise des expériences de diffusion ont permis de réaliser des profils de diffusion centimétriques dans un système simplifié, donnant ainsi accès à un grand nombre de compositions verrières, et donc à un grand nombre de spectres Raman. Les méthodes analytiques classiquement employées n'étant pas tout à fait satisfaisantes, il a fallu développer de nouveaux outils mathématiques et informatiques pour extraire des informations des spectres Raman.

Les composantes spectrales ainsi obtenues laissent place à de nombreuses questions sur leurs attributions. Elles sont discutées comparativement aux positions de bandes employées dans la littérature ou aux récents calculs *ab initio*. Les corrélations entre les intensités relatives des bandes et la composition du matériau permettent d'alimenter ces discussions. Enfin, leur évolution le long des profils de diffusion est une autre piste pour discuter des attributions.

En plus de donner accès à des informations structurales, la spectroscopie Raman pourrait devenir une technique quantitative des espèces vibratoires, et notamment des espèces Q^n . Pour l'heure, cet idéal n'est pas atteint puisque cela nécessite une attribution certaine des bandes de vibrations, afin de permettre la calibration des signaux des espèces vibratoires. C'est dans cette perspective que ce travail se poursuit.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les silicates vitreux ne constituent pas qu'un matériau d'intérêt industriel. Par exemple, les silicates cristallins et fondus sont des constituants importants des planètes du système solaire. En effet, les verres volcaniques issus du refroidissement de magmas témoignent de la différenciation planétaire et peuvent même permettre de préciser les conditions de fusion partielle dans ces milieux inaccessibles [Baratoux et al., 2011]. Par ailleurs, le calcul de l'âge et/ou les conditions de formation des roches nécessitent de tenir compte des phénomènes d'échanges et de transport. La diffusion est donc d'une grande importance pour comprendre et modéliser certains phénomènes géologiques. Du point de vue des sciences des matériaux, la diffusion est aussi un phénomène clef dans tous les changements structuraux possibles lors de la préparation, du traitement et du chauffage des matériaux. Les phénomènes d'homogénéisation, de séparation de phase, de nucléation, cristallisations et précipitations sont tous des illustrations macroscopiques de processus diffusifs.

Cette thèse concerne la diffusion couplée dans un système verrier contenant quatre oxydes classiquement employés par les verriers. Il est constitué de deux formateurs de réseau, la silice SiO_2 et l'alumine Al_2O_3 , ainsi que deux modificateurs, l'oxyde de calcium CaO et l'oxyde de sodium Na_2O . Le matériau est complexe, puisque constitué de composants ayant des rôles très différents au sein de la structure du matériau. Leurs modes de diffusion et leurs mobilités sont donc différents. La gamme de températures considérée est large puisqu'elle s'étend de la transition vitreuse vers 650°C au liquidus, au-delà de 1200°C . Sur cette plage de températures, le matériau est toujours liquide, mais sa viscosité évolue sur plusieurs ordres de grandeurs allant de la viscosité de la glace à celle du miel.

La diffusion couplée est un phénomène qui a déjà été étudié dans de nombreux systèmes silicatés. L'originalité de notre démarche réside tout d'abord dans la complexité du système étudié puisque les études de systèmes quaternaires sont très rares et dans l'étendue de la gamme de températures considérées. La modélisation et le traitement mathématique de toutes ces données a été un travail délicat dont la difficulté s'est révélée au fur et à mesure de l'avancée des travaux. Cette complexité est due au système verrier en lui-même qui requiert une généralisation des équations de la diffusion à plusieurs dimensions. La trop forte

simplification du problème par les méthodes habituelles de traitement engendre de la perte d'informations. C'est pourquoi une nouvelle démarche a été préférée, et d'autres outils ont été développés.

A l'aide des procédures expérimentales et des outils d'exploitation de données ainsi développés, les données expérimentales de diffusions obtenues à 1200°C dans le système quaternaire ont été traitées et modélisées avec une grande fiabilité. Les premiers résultats obtenus concernent la nature macroscopique de la diffusion. La matrice de diffusion contient les coefficients de diffusion qui sont des outils indispensables à la quantification de la mobilité des composants. Egalement, la matrice montre de nombreuses et intenses interactions entre les composants qui expliquent les phénomènes d'uphill diffusion observés sur les profils expérimentaux. Les caractéristiques générales des profils de diffusion ainsi que les interactions entre les composants sont en accord avec les données thermodynamiques calculées le long des profils.

D'autres informations sont obtenues, mais cette fois-ci à l'échelle microscopique. L'analyse des vecteurs propres de la matrice de diffusion fournit les équations d'échanges qui synthétisent, sous la forme de trois réactions d'échanges très simples, les principaux chemins de diffusion suivis au sein de notre système quaternaire. Or, ce qui vaut pour une composition verrière n'est pas forcément vrai dans une autre. C'est pourquoi ce traitement des données de diffusion conduisant à l'obtention des équations d'échange a été appliqué aux autres aluminosilicates étudiés dans la littérature. Le résultat obtenu est remarquable puisque malgré la diversité des compositions et de l'état de polymérisation des systèmes, l'ensemble de données converge vers des chemins de diffusions présentant une certaine universalité.

L'objectif étant de réaliser une description de la diffusion sur une gamme de températures allant de la transition vitreuse au liquidus, le travail s'est poursuivi à la fois à hautes et basses températures. Les résultats obtenus à plus hautes températures conduisent à l'obtention d'énergies d'activations pour les différentes équations d'échange. La plupart de ces énergies d'activations sont cohérentes avec celles obtenues dans d'autres systèmes. De plus, elles semblent corrélées à des énergies caractéristiques de propriétés de transport. La fréquence à laquelle ces réactions d'échange se produisent varie avec la température en fonction des éléments impliqués dans les mécanismes. La variation des fréquences d'échange sur une large gamme de température semble non-arrhéniennne, même pour la première réaction ne faisant pas intervenir de cations formateurs de réseau. Or, la conductivité électrique d'un

matériau diminue avec la température en suivant une loi arrhénienne. Cela illustre donc que les modificateurs de réseau ne se comportent pas totalement comme des porteurs de charge évoluant librement dans le matériau. De plus, les découplages attendus entre la première réaction d'échange et les deux autres réactions mettant en jeu des formateurs de réseau sont bien inférieurs à nos prédictions. La diffusivité des formateurs de réseau ne peut donc pas être complètement prédite à l'aide des modèles d'évolution de la viscosité. Ainsi, les résultats obtenus à basse température ont permis de discuter les liens entre propriétés de transport et diffusion.

Nous sommes donc capables d'obtenir l'ensemble des coefficients de diffusion, des mécanismes d'échanges et leur fréquence relative tout en tenant compte des forts couplages cationiques. Toutes ces informations sont accessibles dans le matériau sur une très large gamme de températures. De plus, nous avons mis en évidence que les réactions d'échange dans la famille des verres aluminosilicatés semblent suivre des chemins de diffusion préférentiels. Cela signifie donc que les résultats mais aussi la logique et la démarche de ce travail peuvent probablement être transposé à d'autres systèmes verriers.

Si la diffusion est un phénomène qui peut s'étudier à l'échelle macroscopique au travers des lois de Fick et des matrices de diffusion, c'est aussi un phénomène s'appuyant sur la mobilité des atomes au travers de mécanismes se déroulant à l'échelle microscopique. Des hypothèses sur les mécanismes microscopiques de la diffusion des espèces constituantes du matériau sont donc proposées. A cette échelle, la structure du matériau devient une donnée importante. Nous nous sommes donc intéressés à la structure du matériau, intimement liée aux propriétés de diffusion, sous la forme d'un système simplifié.

L'étude de la structure s'est appuyée sur la spectroscopie Raman. Les expériences de diffusion permettant de réaliser de longs profils de concentrations, elles donnent accès à un grand nombre de compositions verrières, et donc à un grand nombre de spectres Raman. Encore une fois, les méthodes analytiques classiquement employées n'étant pas tout à fait satisfaisantes, il a fallu développer de nouveaux outils mathématiques et numériques pour extraire de cet ensemble de spectres bruts, sans avoir trop d'a priori concernant les composantes vibratoires individuelles. Les composantes spectrales ainsi obtenues posent de nombreuses questions pour parvenir à leur attribuer un réel sens physique. Les composantes sont discutées à la lumière des nombreuses observations décrites dans la littérature, de la déconvolution par des bandes gaussiennes jusqu'aux calculs *ab initio*. Notre démarche

expérimentale permet également d'interpréter les spectres partiels au travers des corrélations entre leurs intensités relatives et la composition du matériau ainsi qu'en étudiant leur évolution le long des profils de diffusion. En plus de donner accès à des informations structurales, la possibilité de faire de la spectroscopie Raman une technique de quantification des espèces vibratoires est discutée. Il se trouve que les intensités relatives des spectres partiels ne donnent pas directement accès à la quantité d'espèce vibratoire. La conversion d'une grandeur à l'autre passe par un facteur, la section efficace de vibration, qui n'est pas connu. Il faut donc calibrer les intensités relatives au moyen d'autres techniques quantitatives comme la RMN. Bien sûr, la calibration nécessite auparavant d'avoir attribué les bandes vibratoires avec certitude, ce qui n'est pas encore le cas. Nous sommes cependant optimistes quant à la possibilité de faire de la spectroscopie Raman un outil quantitatif.

L'ensemble de ce travail soulève bien sûr de nouvelles perspectives. Tout d'abord, la multiplicité des diffusions (diffusion couplée, diffusion de traceurs ou d'isotopes) ne fait que mettre en lumière la difficulté de développer un modèle reliant toutes ces mobilités. En effet, il n'existe aucun modèle permettant de relier à coup sûr l'autodiffusion d'un élément et sa diffusion couplée dans un liquide ou dans un verre. Nous avons pu constater la complexité des relations entre ces différents modes de diffusion en effectuant des mesures de rapport isotopique du calcium le long des profils de diffusions obtenus à 1200°C. Il s'est avéré que lorsque le calcium diffuse sur de très petites distances, c'est-à-dire lors d'un échange avec l'alumine ou lors de la diffusion uphill engendrée par l'interdiffusion de la silice et l'aluminium, le rapport isotopique du calcium est constant. En revanche, lorsque le calcium diffuse sur de longues distances, c'est à dire lors de l'échange avec le sodium ou lors de la diffusion uphill provoquée par l'interdiffusion entre le sodium et l'aluminium, le fractionnement isotopique varie de manière significative. Ces expériences montrent que les couplages complexes entre les cations ont une influence sur la mobilité des espèces mais aussi sur la mobilité des isotopes constituant ces espèces.

Lors de l'analyse et de la discussion des résultats expérimentaux, seule la mobilité des cations a été considérée. Pourtant, le verre est constitué d'oxydes et l'oxygène constitue près de 50% massique des compositions étudiées. Dans le cadre de cette étude, nous avons considéré que l'oxygène ne se déplaçait que pour assurer l'électroneutralité locale du matériau. Il serait cependant intéressant d'étudier sa propre diffusion, par exemple en mesurant la diffusivité isotopique de l'oxygène dans nos systèmes. En effet, la diffusivité de

l'oxygène est un paramètre crucial dans les études d'équilibre d'oxydo-réduction. Dans le cas de déséquilibre de redox, les mobilités cationiques et la diffusivité de l'oxygène sont découplées, les mouvements supplémentaires de charges et de lacunes assurant la neutralité de l'ensemble [Cook, Cooper, 2000].

Une autre perspective réside dans la possibilité d'étendre la gamme des compositions verrières. Par exemple, il serait possible d'enrichir le système en y ajoutant de la zircone ou du chrome. En effet, ces éléments sont des constituants importants des briques de réfractaires qui forment les parois des fours verriers. Ces éléments sont donc au contact du verre pendant les années de fonctionnement des fours verriers et interviennent dans les échanges qui se produisent à l'interface entre le batch de verre et les réfractaires. D'une autre manière, les compositions étudiées pourraient intégrer le bore, élément utilisé dans de nombreuses compositions verrières industrielles comme le Pyrex. Le bore est également un constituant important des verres de conditionnement de déchets nucléaires. Ces verres étant destinés à la conservation d'éléments radioactifs, ils doivent présenter une résistance mécanique et chimique très élevée à long terme.

L'estimation de l'altération des verres de conditionnement nucléaires sur des durées aussi longues que 300 000 ans est une question cruciale. L'étude de la diffusion non plus dans les liquides, mais dans les solides, est donc une perspective intéressante. L'altération des verres passe notamment par des processus d'interdiffusion entre les éléments alcalins présents dans le verre et les protons de l'eau, l'hydrolyse des oxygènes pontants par les protons ou les hydroxyles de l'eau et des processus de condensation ou cristallisation d'espèces dissoutes. La diffusion de l'eau est donc un phénomène clef de l'altération du verre. Elle est particulièrement complexe puisqu'il s'agit de diffusion réactive ; c'est-à-dire qu'il faut tenir compte des équilibres et de la cinétique de spéciation de la molécule H₂O en ions OH⁻ et H⁺. De plus, la constante d'équilibre de dismutation de l'eau, et donc sa diffusivité, sont des fonctions de la teneur en eau et de la composition du milieu ainsi que des paramètres de pression et de température. L'étude de la diffusion de l'eau est donc une question particulièrement délicate [Zhang, Ni, 2010].

Une connaissance approfondie de la diffusion est donc cruciale pour le développement de nouveaux matériaux. J'espère que l'ensemble de ces travaux et ce manuscrit participeront à leur manière à l'avancée des connaissances dans ce domaine.

ANNEXES

ANNEXES

Code Python pour la modélisation des profils à 1200°C

```
# cd C:\Users\C0745247\Desktop\diff_1200
# %run diff_optim_4_1200C.py

import numpy as np
from numpy import linalg as LA
from scipy.special import erf
from glob import glob
import matplotlib.pyplot as plt
import os
import pylab
from scipy import optimize

# lecture données fichier configurations

config = np.genfromtxt('configurations.txt', delimiter='\t', skip_header=1)
concentrations = config[:,3:7]
marche = config[:,7:11]
temps = config[:,2]

# paramètres d'entrée valeurs propres et matrice de passage (colonne N, C, A, S)
# calcul de la matrice de diffusion Diff

vp = np.array([30, 0.5, 0.2, 0])

P = np.matrix([[ 0.74, -0.04, -0.06, -0.05],
               [-0.67, -0.79, 0.32, 0.61],
               [ 0.01, 0.29, -0.37, -0.76],
               [-0.07, 0.54, -0.74, 0.21]])

la = np.matrix(np.diag(vp))
Diff = P * la * P.I

# définition de la fonction de calcul de coût
coeffs = np.concatenate((vp, np.array(P).ravel()))
def cost_function(coeffs):
    cost = process_exp(coeffs, exp_nb=0, plot=False)
    for i in range(1, 15):
        cost = np.concatenate((cost, process_exp(coeffs, exp_nb=i, plot=False)))
    return cost

def process_exp(coeffs, exp=None, exp_nb=None, plot=True):
    vp = coeffs[:4]
    P = np.matrix(coeffs[4:].reshape((4, 4)))
```

```

# récupération des données expérimentales
if exp is not None:
    files = glob('*' + exp + '*')
    filename = files[0]
    exp_nb = int(str(filename)[:2])
else:
    files = glob('[0-9]*.txt')
    files.sort()
    filename = files[exp_nb]
dum = np.genfromtxt(filename, delimiter='\t', skip_header=1)
x = dum[:,0] # distance à l'interface
Naexp = dum[:,2]
Alexp = dum[:,3]
Siexp = dum[:,4]
Caexp = dum[:,5]
t = temps[exp_nb] # durée de l'expérience

# calcul des profils de concentrations à partir des valeurs d'entrée
C1 = erf(x/np.sqrt(4*vp[0]*t))
C2 = erf(x/np.sqrt(4*vp[1]*t))
C3 = erf(x/np.sqrt(4*vp[2]*t))
C4 = 1 - C1 - C2 - C3
deltas = -0.5 * marche[exp_nb,[0,1,2,3]]
milieux = concentrations[exp_nb,[0,1,2,3]]
orig = P.I * deltas[:, None]
evol = np.array([orig[0] * C1, orig[1] * C2, orig[2] * C3, orig[3] * C4])
profils = milieux[:, None] + P * np.matrix(evol)
Na = np.array(profils[0]).ravel()
Ca = np.array(profils[1]).ravel()
Al = np.array(profils[2]).ravel()
Si = np.array(profils[3]).ravel()

# Calcul de l'écart entre courbes calculées et expérimentales
error = np.concatenate(((Na - Naexp),
                        (Ca - Caexp),
                        (Si - Siexp),
                        (Al - Alexp)))

# Et on plotte tout le fourbi
if plot:
    fig_profil=pylab.figure()
    Siox = fig_profil.add_subplot(111)
    NaCaAlox = Siox.twinx()
    Siox.plot(x, Si, label="Si", color='#EBC64E', lw=2)
    Siox.plot(x, Siexp,marker='x', label="Si exp", color='#EBC64E')
    NaCaAlox.plot(x, Na, label="Na", color='#DD6964', lw=2)
    NaCaAlox.plot(x, Naexp,marker='o', label="Na exp", color='#DD6964')
    NaCaAlox.plot(x, Ca, label="Ca", color='#B7DEE8', lw=2)
    NaCaAlox.plot(x, Caexp,marker='v', label="Ca exp", color='#B7DEE8')
    NaCaAlox.plot(x, Al, label="Al", color='#764263', lw=2)

```

```

NaCaAlox.plot(x, Alexp,marker='x', label="Al exp", color='#764263')
NaCaAlox.axis([-3000,3000,0,25])
Siox.axis([-3000,3000,20,80])
NaCaAlox.set_title(filename)
NaCaAlox.set_xlabel('distance / micron')
NaCaAlox.set_ylabel('wt % Na2O, CaO, Al2O3')
Siox.set_ylabel('wt % SiO2')
NaCaAlox.legend()
Siox.legend()
pylab.show()
# pour sauvegarder les résultats, dé-commenter les lignes suivantes :
# truc = np.column_stack((x, Na, Ca, Al, Si))
# savename = 'fit{0:02d}.txt'
# with open(savename.format(exp_nb), 'w') as output_file:
#     output_file.write('# x[um2/s]\tNa\tCa\tAl\tSi\n')
#     np.savetxt(output_file, truc, delimiter='\t')
return error

#procédure d'optimisation pour réduire l'erreur par descente du gradient
optim = optimize.leastsq(cost_function, coeffs, ftol=1.49012e-18, full_output=True, factor =
10) #xtol=1.49012e-18

la = np.matrix(np.diag(res[:4]))
P = np.matrix(res[4:].reshape((4, 4)))
Diff = P * la * P.I
vp, vecp = np.linalg.eig(Diff)
la = np.matrix(np.diag(vp))

# pour sauvegarder les résultats, dé-commenter les lignes suivantes :
# machin = np.column_stack((la, vecp, Diff))
# savename = 'fit_data.txt'
# np.savetxt(savename, machin, delimiter='\t')

for i in range(16):
    tmp = process_exp(res, exp_nb=i, plot=True)

```


BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Adam, G., Gibbs, J., 1965. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* 43, 139–146.
- Allwardt, J.R., Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2003. Bonding preferences of non-bridging O atoms : Evidence from ^{17}O MAS and ^{31}P MAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 88, 949–954.
- Appen, A.A., 1970. Chemistry of glass.
- Bandaranayake, P.W.S.K., Imrie, C.T., Ingram, M.D., 2002. Pressure dependent conductivities and activation volumes in $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{PO}_3$ glasses: evidence for a new matrix-mediated coupling mechanism in mixed-cation glasses? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3209–3213.
- Behrens, H., 1992. Na and Ca tracer diffusion in plagioclase glasses and supercooled melts. *Chem. Geol.* 96, 267–275.
- Berthier, L., Biroli, G., Bouchaud, J.-P., Cipelletti, L., El Masri, D., L'Hôte, D., Ladieu, F., Pierno, M., 2005. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science* (80-.). 310, 1797–1800.
- Biscoe, J., Warren, B., 1938. X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 206, 287–293.
- Bockris, J., 1955. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* 51, 1734–1748.
- Bockris, J., Kitchener, J., Ignatowicz, S., Tomlinson, J.W., 1952. Electric conductance in liquid silicates. *Trans. Faraday Soc.* 48, 75–91.
- Bottinga, Y., Weill, D., Richet, P., 1982. Density calculations for silicate liquids. I. Revised method for aluminosilicate compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 909–919.
- Bottinga, Y., Weill, D.F., 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids : a model for calculation. *Am. J. Sci.* 272, 438–475.

- Brady, J.B., Cherniak, D.J., 2010. Diffusion in minerals: an overview of published experimental diffusion data, in: Zhang, Y., Cherniak, D.J. [Eds.], *Diffusion in Minerals and Melts*. Mineralogical Society of America, Washington, 899–920.
- Brawer, S., 1975. Theory of the vibrational spectra of some network and molecular glasses. *Phys. Rev. B* 11, 3173–3194.
- Brawer, S., White, W., 1975. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates. *J. Chem. Phys.* 63, 2421.
- Brawer, S., White, W., 1977. Raman Spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. II. Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 23, 261–278.
- Bunde, A., Ingram, M., Maass, P., 1994. The dynamic structure model for ion transport in glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 174, 1222–1236.
- Chakraborty, S., 1994. Relationships between Thermodynamic Mixing and Diffusive Transport in Multicomponent Solutions: Some Constraints and Potential Applications. *J. Phys. Chem.* 98, 4923–4926.
- Chakraborty, S., 1995. Diffusion in Silicate Melts, in: Stebbins, J.F., McMillan, P., Dingwell, D.B. [Eds.], *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*. Mineralogical Society of America, Washington, 411–503.
- Chakraborty, S., Dingwell, D.B., Rubie, D.C., 1995a. Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂: I. Experimental measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 255–264.
- Chakraborty, S., Dingwell, D.B., Rubie, D.C., 1995b. Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂: II. Mechanisms, systematics, and geological applications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 265–277.
- Chakraborty, S., Ganguly, J., 1992. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in spessartine-almandine diffusion couples, evaluation of effective binary diffusion coefficients, and applications. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 111, 74–86.
- Cooper, A.R., 1965. Model for multi-component diffusion. *Phys. Chem. Glas.* 6, 55–61.

- Cormack, A.N., Du, J., 2001. Molecular dynamics simulations of soda–lime–silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 293-295, 283–289.
- Cormier, L., Ghaleb, D., Neuville, D.R., Delaye, J., Calas, G., 2003. Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses : a computer simulation study. *J. Non. Cryst. Solids* 332, 255–270.
- De Groot, S.R., Mazur, P., 1962. Non-Equilibrium Thermodynamics. Wiley, Amsterdam.
- Deschamps, T., Martinet, C., Bruneel, J.L., Champagnon, B., 2011. Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-Raman study. *J. Phys. Condens. Matter* 23, 035402.
- Dietzel, A., 1942. Die kationenfeldstarken und ihre beziehungen zu entglasungsvorgangen, zur verbindungsbildung und zu den schmelzpunkten von silicaten. *Z. Elektrochem.* 48, 9–23.
- Dingwell, D.B., Webb, S.L., 1990. Relaxation in silicate melts. *Eur. J. Mineral.* 2, 427–449.
- Doremus, R.H., 2002. Viscosity of silica. *J. Appl. Phys.* 92, 7619–7629.
- Dunn, T., 1982. Oxygen diffusion in three silicate melts along the join diopside-anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2293–2299.
- Farnan, I., Stebbins, J.F., 1994. The nature of the glass transition in a silica-rich oxide melt. *Science* (80-.). 265, 1206–1209.
- Fluegel, A., 2007. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glas. Technol. J. Glas. Sci. Technol.* 48, 13–30.
- Fluegel, A., Earl, D.A., Varshneya, A.K., Seward, T.P., 2005. Statistical analysis of glass melt properties for high accuracy predictions : Density and thermal expansion of silicate glass melts, in: *Meeting of the German Society of Glass Technology*. Würzburg.
- Frischat, G.H., 1968. Sodium Diffusion in SiO₂ Glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 528–530.
- Frischat, G.H., 1969. Evidence for calcium and aluminium diffusion in SiO₂ glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 625.

- Furukawa, T., Fox, K.E., White, W.B., 1981. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 75, 3226.
- George, A.M., Richet, P., Stebbins, J.F., 1998. Cation dynamics and premelting in lithium metasilicate (Li_2SiO_3) and sodium metasilicate (Na_2SiO_3): A high-temperature NMR study. *Am. Mineral.* 83, 1277–1284.
- George, A.M., Stebbins, J.F., 1996. Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. *Phys. Chem. Miner.* 526–534.
- George, A.M., Stebbins, J.F., 1998. Structure and dynamics of magnesium in silicate melts : A high-temperature NMR study. *Am. Mineral.* 83, 1022–1029.
- Greaves, G., 1985. EXAFS and the structure of glass. *J. Non. Cryst. Solids* 71, 203–217.
- Greaves, G.N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., Gurman, S.J., 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature* 293, 611–616.
- Greaves, G.N., Ngai, K.L., 1995. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Phys. Rev.* 52, 6358–6380.
- Gruener, G., Odier, P., De Sousa Meneses, D., Florian, P., Richet, P., 2001. Bulk and local dynamics in glass-forming liquids: A viscosity, electrical conductivity, and NMR study of aluminosilicate melts. *Phys. Rev. B* 64, 024206.
- Gupta, P.K., Cooper, A.R., 1971. The [D] Matrix for multicomponent diffusion. *Physica* 54, 39–59.
- Hartlep, T., Ripoll, J.-F., 2008. Rayleigh-Bénard convection at $\text{Pr} = 120$ and $\text{Ra} = 10$ in a large aspect ratio domain, in: *Center for Turbulence Research*. 411–416.
- Herzog, F., Zakaznova-Herzog, V.P., 2011. Quantitative Raman spectroscopy: Challenges, shortfalls, and solutions-Application to calcium silicate glasses. *Am. Mineral.* 96, 914–927.
- Hess, P.C., 1995. Thermodynamic Mixing Properties and Structure, in: *Stebbins, J.F., McMillan, P., Dingwell, D.B. [Eds.], Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*. Mineralogical Society of America, Washington, 145–189.

- Hetherington, G., Jack, K.H., Kennedy, J.C., 1964. The viscosity of vitreous silica. *Phys. Chem. Glas.* 5, 130.
- Houde-Walter, S.N., Inman, J.M., Dent, A.J., Greaves, G.N., 1993. Sodium and Silver Environments and Ion-Exchange Processes in Silicate and Aluminosilicate Glasses. *J. Phys. Chem.* 97, 9330–9336.
- Huang, C., Cormack, A.N., 1990. The structure of sodium silicate glass. *J. Chem. Phys.* 93, 8180.
- Huang, C., Cormack, A.N., 1991. Structural differences and phase separation in alkali silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 95, 3634.
- Huang, P.Y., Kurasch, S., Alden, J.S., Shekhawat, A., Alemi, A.A., McEuen, P.L., Sethna, J.P., Kaiser, U., Muller, D.A., 2013. Imaging atomic rearrangements in two-dimensional silica glass: watching silica's dance. *Science* (80-.). 342, 224–7.
- Huang, P.Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V, Hovden, R., Mao, Q., Meyer, J.C., Smet, J., Muller, D.A., Kaiser, U., 2012. Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Nano Lett.* 12, 1081.
- Ingram, M., Roling, B., 2003. The concept of matrix-mediated coupling: a new interpretation of mixed-cation effects in glass. *J. Phys. Condens. Matter* 15, S1595–S1605.
- Isard, J.O., 1959. An investigation of the dielectric relaxation exhibited by glass. Part II. Soda-silica and soda-lime-silica glasses. *J. Soc. Glas. Technol.* 43.
- Isard, J.O., 1969. The Mixed Alkali Effect in Glass. *J. Non. Cryst. Solids* 1, 235–261.
- Ispas, S., Benoit, M., Jund, P., Jullien, R., 2001. Structural and electronic properties of the sodium tetrasilicate glass Na₂Si₄O₉ from classical and ab initio molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B* 64, 214206.
- Ispas, S., Benoit, M., Jund, P., Jullien, R., 2002. Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate: comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations. *J. Non. Cryst. Solids* 310, 946–955.
- Jambon, A., 1980. Isotopic fractionation: A kinetic model for crystals growing from magmatic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1373–1380.

- Jambon, A., Carron, J.-P., 1976. Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of albite and orthoclase composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 897–903.
- Johnson, J.R., Bristow, R.H., Blau, H.H., 1951. Diffusion of Ions in Some Simple Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 34, 165–172.
- Jones, A.R., Winter, R., Greaves, G.N., Smith, I.H., 2001. MAS NMR study of soda-lime–silicate glasses with variable degree of polymerisation. *J. Non. Cryst. Solids* 293-295, 87–92.
- Jund, P., Kob, W., Jullien, R., 2001. Channel diffusion of sodium in a silicate glass. *Phys. Rev. B* 64, 134303.
- Jund, P., Sunyer, E., Jullien, R., 2006. Sodium diffusion in an artificially frozen silica glass. *J. Non. Cryst. Solids* 352, 5188–5191.
- Kirkaldy, J., Young, D., Lane, J., 1987. Diffusion profiles associated with the onsager matrix in non-equilibrium AA*-vacancy and AB-vacancy solutions. *Acta Metall.* 35, 1273–1279.
- Kress, V.C., Ghiorso, M.S., 1993. Multicomponent diffusion in MgO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4453–4466.
- Laan, S. Van Der, Zhang, Y., Kennedy, A.K., Wyllie, P.J., 1994. Comparison of element and isotope diffusion in multicomponent silicate melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 123, 155–166.
- Lee, S.K., Cody, G.D., Mysen, B.O., 2005. Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Am. Mineral.* 90, 1393–1401.
- Lee, S.K., Mysen, B.O., Cody, G.D., 2003. Chemical order in mixed-cation silicate glasses and melts. *Phys. Rev. B* 68, 1–7.
- Lee, S.K., Stebbins, J.F., 1999. The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 84, 937–945.
- Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2003a. Nature of Cation Mixing and Ordering in Na-Ca Silicate Glasses and Melts. *J. Phys. Chem. B* 107, 3141–3148.

- Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2003b. The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses : A high-field Na-23 MAS and 3QMAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1699 – 1709.
- Lee, S.K., Stebbins, J.F., 2006. Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses : O-17 NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations. *Geochimica* 70, 4275–4286.
- Lee, S.K., Stebbins, J.F., Keun, S., 2009. Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts : An 17-O NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1109–1119.
- Leshner, C.E., Hervig, R.L., Tinker, D., 1996. Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 405–413.
- Liang, Y., Davis, A.M., 2002. Energetics of multicomponent diffusion in molten CaO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 635– 646.
- Liang, Y., Richter, F.M., Chamberlin, L., 1997. Diffusion in silicate melts : III . Empirical models for multicomponent diffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5295–5312.
- Liang, Y., Richter, F.M., Davis, A.M., Watson, E.B., 1996a. Diffusion in silicate melts : I. Self diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4353–4367.
- Liang, Y., Richter, F.M., Watson, E.B., 1994. Convection in multicomponent silicate melts driven by coupled diffusion. *Nature* 369, 390–392.
- Liang, Y., Richter, F.M., Watson, E.B., 1996b. Diffusion in silicate melts : II . Multicomponent diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 5021–5035.
- Liu, S.B., Pines, A., Brandriss, M., Stebbins, J.F., 1987. Relaxation Mechanisms and Effects of Motion in Albite (NaAlSi₃O₈) Liquid and Glass : A High Temperature NMR Study. *Phys. Chem. Miner.* 15, 155–162.
- Loewenstein, W., 1954. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* 39, 92–96.

- Loomis, T.P., Ganguly, J., Elphick, S.C., 1985. Experimental determination of cation diffusivities in aluminosilicate garnets II. Multicomponent simulation and tracer diffusion coefficients. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 90, 45–51.
- Malfait, W.J., Halter, W.E., Verel, R., 2008a. Si NMR spectroscopy of silica glass: T1 relaxation and constraints on the Si–O–Si bond angle distribution. *Chem. Geol.* 256, 269–277.
- Malfait, W.J., Seifert, R., Sanchez-valle, C., 2014. Densified glasses as structural proxies for high-pressure melts: configurational compressibility of silicate melts retained in quenched and decompressed glasses. *Am. Mineral.* in press.
- Malfait, W.J., Zakaznova-Herzog, V.P., Halter, W.E., 2007. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts. *J. Non. Cryst. Solids* 353, 4029–4042.
- Malfait, W.J., Zakaznova-Herzog, V.P., Halter, W.E., 2008b. Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts. *Am. Mineral.* 93, 1505–1518.
- Malinowski, E.R., 1977. Theory of error in factor analysis. *Anal. Chem.* 44, 606–612.
- Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G., 2002. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* 40.
- Massiot, D., Fayon, F., Montouillout, V., Pellerin, N., Hiet, J., Roiland, C., Florian, P., Coutures, J., Cormier, L., Neuville, D.R., 2008. Structure and dynamics of oxide melts and glasses: A view from multinuclear and high temperature NMR. *J. Non. Cryst. Solids* 354, 249–254.
- Matson, D.W., Sharma, S.K., Philpotts, J.A., 1983. The structure of high silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J. Non. Cryst. Solids* 58, 323–352.
- McMillan, P., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* 69, 622–644.
- McMillan, P., Piriou, B., 1982. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *J. Non. Cryst. Solids* 53, 279–298.

- McMillan, P., Piriou, B., 1983. Raman Spectroscopy of calcium aluminate glasses and crystals. *J. Non. Cryst. Solids* 55, 221–242.
- McMillan, P., Piriou, B., Navrotsky, A., 1982. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2021–2037.
- McMillan, P., Wolf, G.H., 1995. Spectroscopy of Silicate Liquids, in: *Stebbins, J.F., McMillan, P., Dingwell, D.B. [Eds.], Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*. Mineralogical Society of America, Washington, 247–315.
- Meissner, E., Sharp, T.G., Chakraborty, S., 1998. Quantitative measurement of short compositional profiles using analytical transmission electron microscopy. *Am. Mineral.* 83, 546–552.
- Miller, D.G., Vitagliano, W., Sartorio, R., 1986. Some Comments on Multicomponent Diffusion : Negative Main Term Diffusion. *J. Phys. Chem.* 1, 1509–1519.
- Mungall, J.E., 2002. Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 125–143.
- Mungall, J.E., Romano, C., Dingwell, D.B., 1998. Multicomponent diffusion in the molten system K₂O - Na₂O - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O. *Am. Mineral.* 83, 685–699.
- Mysen, B., Frantz, J., 1994. Silicate melts at magmatic temperatures: in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 1, 1–14.
- Mysen, B.O., 1990. Effect of pressure, temperature, and bulk composition on the structure and species distribution in depolymerized alkali aluminosilicate melts and quenched melts. *J. Geophys. Res.* 95, 15733–15744.
- Mysen, B.O., 1999. Structure and properties of magmatic liquids: from haplobasalt to haploandesite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 95–112.
- Mysen, B.O., 2009. Solution mechanisms of silicate in aqueous fluid and H₂O in coexisting silicate melts determined in-situ at high pressure and high temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5748–5763.

- Mysen, B.O., Finger, L.W., Virgo, D., Seifert, F.A., 1982a. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *Am. Mineral.* 67, 686–695.
- Mysen, B.O., Frantz, J.D., 1993. Structure of silicate melts at high temperature: In-situ measurements in the system BaO-SiO₂ to 1669°C. *Am. Mineral.* 78, 699–709.
- Mysen, B.O., Lucier, A., Cody, G.D., 2003. The structural behavior of Al³⁺ in peralkaline melts and glasses in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ Si NMR spectroscopy. *Am. Mineral.* 88, 1668–1678.
- Mysen, B.O., Richet, P., 2005. Silicate Glasses and Melts, Properties and structure. Elsevier, Amsterdam.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Kushiro, I., 1981. The structural role of aluminum in silicate melts; a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere. *Am. Mineral.* 66, 678–701.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Seifert, F.A., 1982b. The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma. *Rev. Geophys.* 20, 353–383.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Seifert, F.A., 1985. Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. *Am. Miner.* 70, 88–105.
- Natrup, F. V, Bracht, H., Murugavel, S., Roling, B., 2005. Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2279–86.
- Navrotsky, A., 1995. Energetics of Silicate Melts, in: Stebbins, J.F., McMillan, P., Dingwell, D.B. [Eds.], *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*. Mineralogical Society of America, Washington, 121–143.
- Ni, H., 2012. Compositional dependence of alkali diffusivity in silicate melts : Mixed alkali effect and pseudo-alkali effect. *Am. Mineral.* 97, 70–79.
- Oishi, Y., Namba, M., Pask, J.A., 1982. Analysis of Liquid-State Interdiffusion in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂ Using Multiatomic Ion Models. *J. Am. Ceram. Soc.* 65, 247–253.
- Onsager, L., 1945. Theories and problems of liquid diffusion. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 46, 241–265.
- Owen, A.E., Douglas, R.W., 1959. Surface tension and density measurements on molten glasses in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. *J. Soc. Glas. Technol.* 43, 179–191.

- Priven, A., 2004. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. *Glas. Technol. J. Glas. Sci. Technol.* 45, 244–254.
- Richet, P., Bottinga, Y., 1984a. Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transitions, and properties of the amorphous phases. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67, 415–432.
- Richet, P., Bottinga, Y., 1984b. Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO₂, NaAlSi_nO_{2n+2} and KAlSi₃O₈. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 453–470.
- Richter, F.M., Davis, A.M., DePaolo, D.J., Watson, E.B., 2003. Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3905–3923.
- Richter, F.M., Liang, Y., Davis, A.M., 1999. Isotope fractionation by diffusion in molten oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2853–2861.
- Richter, F.M., Liang, Y., Minarik, W.G., 1998. Multicomponent diffusion and convection in molten MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1985–1991.
- Richter, F.M., Watson, E.B., Mendybaev, R., Dauphas, N., Georg, B., Watkins, J., Valley, J., 2009. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4250–4263.
- Roling, B., Ingram, M.D., 1998. Determination of divalent cation mobilities in glass by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA): evidence for cation coupling effects. *Solid State Ionics* 105, 47–53.
- Roselieb, K., Jambon, A., 1997. Tracer diffusion of potassium, rubidium, and cesium in a supercooled jadeite melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3101–3110.
- Roskosz, M., Luais, B., Watson, H., Toplis, M., Alexander, C., Mysen, B., 2006. Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 851–867.
- Saggiaro, B., Ziemath, E., 2006. Diffusion coefficient of K⁺ in ion exchanged glasses calculated from the refractive index and the Vickers hardness profiles. *J. Non. Cryst. Solids* 352, 3567–3571.

- Schramm, S., Oldfield, E., 1984. High-resolution oxygen-17 NMR of solids. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 2502–2506.
- Schut, R.J., Cooper, A.R., 1982. A method for determination of [D] in ternary systems from a single experiment. *Acta Metall.* 30, 4–6.
- Shibata, H., Suzuki, A., Ohta, H., 2005. Measurement of Thermal Transport Properties for Molten Silicate Glasses at High Temperatures by Means of a Novel Laser Flash Technique. *Mater. Trans.* 46, 1877–1881.
- Shimizu, N., Kushiro, I., 1984. Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 1295–1303.
- Smyth, J.R., Bish, D.L., 1988. Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals, Allen & Un. ed. Londres.
- Spiekermann, G., Steele-MacInnis, M., Kowalski, P.M., Schmidt, C., Jahn, S., 2012a. Vibrational mode frequencies of H₄SiO₄, D₄SiO₄, H₆Si₂O₇, and H₆Si₃O₉ in aqueous environment, obtained from ab initio molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 137, 164506.
- Spiekermann, G., Steele-MacInnis, M., Kowalski, P.M., Schmidt, C., Jahn, S., 2013. Vibrational properties of silica species in MgO–SiO₂ glasses obtained from ab initio molecular dynamics. *Chem. Geol.* 346, 22–33.
- Spiekermann, G., Steele-macinnis, M., Schmidt, C., Jahn, S., 2012b. Vibrational mode frequencies of silica species in SiO₂-H₂O liquids and glasses from ab initio molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 136, 154501.
- Stebbins, J.F., Dubinsky, E. V, Kanehashi, K., Kelsey, K.E., 2008. Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 910–925.
- Stebbins, J.F., Poe, B.T., 1999. Pentacoordinate silicon in high-pressure crystalline and glassy phases of calcium disilicate (CaSi₂O₅). *Geophys. Res. Lett.* 26, 2521–2523.
- Stebbins, J.F., Wu, J., Thompson, L.M., 2013. Interactions between network cation coordination and non-bridging oxygen abundance in oxide glasses and melts: Insights from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.* 346, 34–46.

- Steele-MacInnis, M., Schmidt, C., 2014. Silicate speciation in H₂O-Na₂O-SiO₂ fluids from 3 to 40 mol% SiO₂, to 600°C and 2 GPa. *Earth Planet. Inter.* 136, 126–141.
- Sugawara, H., Nagata, K., Goto, K., 1977. Interdiffusivities matrix of CaO-Al₂O₃-SiO₂ melt at 1723K to 1823K. *Metall. Trans. B* 8B, 605–612.
- Sun, K.-H., 1947. Fundamental Condition of Glass Formation. *J. Am. Ceram. Soc.* 30, 277–281.
- Sunyer, E., Jund, P., Jullien, R., 2002. Characterization of channel diffusion in a sodium tetrasilicate glass via molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B* 65, 214203.
- Swenson, J., Adams, S., 2003. Mixed Alkali Effect in Glasses. *Phys. Rev. Lett.* 90, 155507.
- Tangney, P., Scandolo, S., 2002. An ab initio parametrized interatomic force field for silica. *J. Chem. Phys.* 117, 8898.
- Taylor, M., Brown, G.E., 1979. Structure of mineral glasses—I. The feldspar glasses NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 61–75.
- Terai, R., Oishi, Y., 1997. Self diffusion of oxygen in soda-lime glass. *Glas. Berichte* 50, 68–73.
- Thompson, L.M., Stebbins, J.F., 2012. Non-stoichiometric non-bridging oxygens and five-coordinated aluminum in alkaline earth aluminosilicate glasses: Effect of modifier cation size. *J. Non. Cryst. Solids* 358, 1783–1789.
- Thompson, L.M., Stebbins, J.F., 2013. Interaction between composition and temperature effects on non-bridging oxygen and high-coordinated aluminum in calcium aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.* 98, 1980–1987.
- Thompson, M., Morral, J., 1986. The effect of composition on interdiffusion in ternary alloys. *Acta Metall.* 34, 339–346.
- Tinker, D., Leshner, C.E., Hutcheon, I.D., 2003. Self-diffusion of Si and O in diopside-anorthite melt at high pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 133–142.
- Tomozawa, M., 1993. Alkali ionic transport in mixed alkali glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 152, 59–69.

- Toplis, M.J., Dingwell, D.B., 2004. Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 5169–5188.
- Toplis, M.J., Dingwell, D.B., Lenci, T., 1997. Peraluminous viscosity maxima in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2605–2612.
- Trial, A.F., Spera, F.J., 1994. Measuring the multicomponent diffusion matrix : Experimental design and data analysis for silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3769–3783.
- Varshneya, A.K., 2010. Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 1, 131–142.
- Varshneya, A.K., Cooper, A.R., 1972. Diffusion in the System K₂O-SrO-SiO₂: III, Interdiffusion Coefficients. *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 312–317.
- Wakabayashi, H., Oishi, Y., 1978. Liquid-state diffusion of Na₂O-CaO-SiO₂ system. *J. Chem. Phys.* 68, 2046.
- Warren, B.E., Pincus, A.G., 1940. Atomic consideration of immiscibility in glass systems. *J. Am. Ceram. Soc.* 23, 301–304.
- Watkins, J., Liang, Y., Richter, F., 2014. Diffusion of multi-isotopic chemical species in molten silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 139, 313–326.
- Watkins, J.M., DePaolo, D.J., Huber, C., Ryerson, F.J., 2009. Liquid composition-dependence of calcium isotope fractionation during diffusion in molten silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 7341–7359.
- Watkins, J.M., DePaolo, D.J., Ryerson, F.J., Peterson, B.T., 2011. Influence of liquid structure on diffusive isotope separation in molten silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3103–3118.
- Woelffel, W., Claireaux, C., Toplis, M.J., Barthel, E., Chopinet, M.-H., Gouillart, E., 2015. Soda-lime glass analysis through NMF processing of Raman spectra. *J. Non. Cryst. Solids*.

- Xue, X., Stebbins, J., 1991. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* 76, 8–26.
- Zachariasen, W., 1932. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 196, 3841–3851.
- Zakaznova-Herzog, V.P., Malfait, W.J., Herzog, F., Halter, W.E., 2007. Quantitative Raman spectroscopy: Principles and application to potassium silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 353, 4015–4028.
- Zhang, Y., 1993. A modified effective binary diffusion model. *J. Geophys. Res.* 98, 901–920.
- Zhang, Y., 2010. Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background, in: Zhang, Y., Cherniak, D.J. [Eds.], *Diffusion in Minerals and Melts*. Mineralogical Society of America, Washington, 5–59.
- Zhang, Y., Ni, H., Chen, Y., 2010. Diffusion Data in Silicate Melts. *Rev. Mineral.* 72, 311–408.
- Zotov, N., 2001. Effects of composition on the vibrational properties of sodium silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids* 287, 231–236.
- Zotov, N., Ebbsjo, I., Timpel, D., Keppler, H., 1999a. Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between Na₂Si₄O₉ and SiO₂ glasses. *Phys. Rev. B* 60, 6383–6397.
- Zotov, N., Marinov, M., Mousseau, N., Barkema, G., 1999b. Dependence of the vibrational spectra of amorphous silicon on the defect concentration and ring distribution. *J. Phys. Condens. matter* 11, 9647.

TABLE DES ILLUSTRATIONS ET DES TABLEAUX

TABLE DES ILLUSTRATIONS

- Figure 1. Schéma d'un procédé « float » de production de verre plat. Les étapes lors desquelles la diffusion joue un rôle important sont mises en évidence. Image issue du site <http://in.saint-gobain-glass.com> 1
- Figure 2. Variations de rapports isotopiques du calcium (cercles ouverts) le long d'un profil de diffusion de calcium contenant initialement la même fraction isotopique et les modélisations pour différents valeurs de β (lignes continues) [Richter et al., 1999]. 7
- Figure 3. Chemins de diffusion entre deux milieux représentés par les points blancs. La composition centrale se trouve au point noir. La ligne pointillée correspond au chemin de diffusion dans le cas d'un échange binaire entre C1 et C2. La courbe en trait continu correspond à un chemin de diffusion lorsque l'échange met en jeu plus que ces deux composants. 10
- Figure 4. Profils de diffusion entre deux milieux semi-infinis obtenus après traitement thermique montrant la diffusion de silice et de calcium le long de leurs gradients, et une uphill diffusion marquée de sodium [Trial, Spera, 1994]. 12
- Figure 5. Aluminosilicates étudiés dans la littérature présentés dans le ternaire (MO+M₂O)-Al₂O₃-SiO₂. NCAS est le verre central de cette étude. Les verres A, D, 7, B, C, 12, 14 et sont tirés de [Liang et al., 1996b], MAS de [Richter et al., 1998], K et R sont des compositions CMAS étudiées respectivement par [Kress, Ghiorso, 1993; Richter et al., 1998], CNS est tiré de [Trial, Spera, 1994] et KAS de [Chakraborty et al., 1995a]. 14
- Figure 6. Réseaux aléatoires : A) structure 2D d'un verre de silice. Chaque atome de silicium est coordonné à 4 oxygènes. B) structure 2D d'un verre sodo-silicaté montrant la création de NBO. Les rayons des atomes sont proportionnels à leur rayon de Van der Waals. 16
- Figure 7. Organisations caractéristiques de tétraèdres de silices présentant différents degrés de polymérisation. 17
- Figure 8. Schéma du diagramme ternaire d'aluminosilicate de sodium. Les lignes verticales représentent les compositions de même polymérisation, et les unités structurales majoritaires

associées. Le point rouge est une composition peralcaline, la flèche représente l'évolution de la composition lors d'un ajout d'alumine.....	19
Figure 9. Modified Random Network 2D montrant l'interpénétration du réseau de formateurs de réseau et des canaux de modificateurs.....	22
Figure 10. Logarithme de la viscosité d'un verre de trioxide de bore et d'un verre float (70 wt% SiO ₂ , 21% Na ₂ O, 9% CaO) en fonction de l'inverse de la température. Illustration tirée de [Doremus, 2002].....	26
Figure 11. Echelles de temps de relaxations en fonction de l'inverse de la température dans le binaire Na ₂ O-3SiO ₂	30
Figure 12. Autodiffusion de l'oxygène, du calcium et du sodium dans un verre de type float. La transition vitreuse est indiquée par la flèche. Illustration tirée de Mysen et Richet 2005. .	31
Figure 13. Temps caractéristique de viscosité τ_{η} et de conductivité τ_{σ} dans des verres d'aluminosilicate de calcium (A) et silico-sodiques (B) représentés fonction de l'inverse de la température. τ_{spin} correspond à la vitesse de relaxation de spin de l'aluminium et sert à extrapoler le temps caractéristique de viscosité à très hautes températures. Données issues de (A) [Gruener et al., 2001] (B) [George et al., 1998].	32
Figure 14. (A) résistivité électrique d'un verre Na ₂ O-xK ₂ O-2SiO ₂ fonction de la teneur en potassium. (B) viscosité de verres Na ₂ O-K ₂ O-SiO ₂ à 500°C en fonction du rapport sodium sur alcalins. [Isard, 1969].	34
Figure 15. Tranches de verre Li _x Rb _(1-x) PO ₄ . La structure correspond aux chemins de conduction de Li (bleu) et Rb (rouge). A) x=0, B) x=0.25, C) x=0.5, D) x=0.75, E) x=1, F) les régions en rose montrent les chemins de Li bloqués par Rb.	35
Figure 16 : Etapes d'une expérience de diffusion. A) Avant mise en contact, empilement des verres dans le creuset de silice calés avec du sable. Le verre contenant l'élément bleu est plus dense, celui contenant l'élément rouge est plus léger. B) Après mise en contact, le verre s'est affaissé et craquelé. L'interface entre les deux morceaux disparaît (pointillés) et le gradient de composition s'est lissé. Le verre rouge s'est enrichi en élément bleu et vice-versa. C) L'échantillon est plongé dans une résine pour combler les fissures et le renforcer mécaniquement. D) Une partie de l'échantillon est découpée et ré-enrésinée dans un moule cylindrique pour de futures analyses le long du profil de diffusion illustré par la flèche.	43

Figure 17 : Profils de composition le long du couple de diffusion représenté en Figure 16 avant traitement thermique (A,C) et après traitement thermique (B, D). L'interface entre les deux verres est représentée en pointillés. Les graphiques A et B présentent les données obtenues dans la direction de la flèche de la Figure 16. Les graphiques C et D contiennent les mêmes données mais présentées dans les coordonnées classiques.....	44
Figure 18 : Position des 12 verres et de O dans l'espace des compositions. L'axe SiO ₂ pointe vers l'arrière du dessin.	46
Figure 19. Courbes dilatométriques des verres étudiés permettant de déterminer la température de transition vitreuse T _g et le point de ramollissement dilatométrique R.....	48
Figure 20. Courbe de DSC du verre AC et détermination de la transition vitreuse par la méthode des tangentes.....	50
Figure 21. Températures de transition vitreuse obtenues pour tous les verres par exploitation des courbes de dilatométrie (bleu) et de DSC (rouge).	51
Figure 22 : Images MEB en électrons rétrodiffusés. Le contraste est très visible entre le verre le plus dense et le plus clair en bas ; le moins dense et le plus foncé en haut. A) Cas de convection bien visible à l'interface. B) Cas de diffusion uniforme.....	52
Figure 23. Profil de concentration asymétrique. L'interface initiale correspond à la ligne pointillée, la ligne continue étant le plan de Matano. Les aires colorées sont différentes et correspondent aux quantités de matière ayant diffusé de part et d'autre de l'interface initiale.	68
Figure 24. Exemples d'échantillons avec et sans convection. La forme des panaches évoque bien une convection de Rayleigh-Bénard.....	69
Figure 25. Viscosités expérimentales des 12 verres en fonction de la température. Les valeurs de 1100°C à 1400°C sont expérimentales, la viscosité à 1000°C est obtenue par extrapolation selon la loi de VFT et le modèle de Fluegel (voir 2.3.2).....	75
Figure 26. Profils de concentration des couples AC/CA (A) et SN/NS (B) en fonction de la distance à l'interface sur la racine du temps de mise en contact. 20 min (points clairs), 1 h (points médiums) et 3 h (points foncés). Les lignes noires relient les points obtenus après 1 h.	77

- Figure 27. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde des six couples de diffusion après 1h à 1200°C en fonction de la distance à l'interface sur la racine du temps. Les points représentent les données expérimentales, les lignes sont les profils obtenus par réduction du χ^2 79
- Figure 28. Projection des compositions le long des profils de diffusion AN/NA et NC/CN 1h, 1200°C et de la composition centrale O sur le plan ternaire Na₂O-Al₂O₃-CaO. 81
- Figure 29. Chaque panneau correspond à l'évolution de l'erreur du modèle en fonction de la variation relative d'un coefficient de la matrice des vecteurs propres de -50% à +50%. Le panneau en haut à gauche présente la variation de l'erreur pour des variations de D_{Na-Na} , celui en bas à droite pour D_{Si-Si} . Le minimum d'erreur est toujours trouvé pour une variation nulle, c'est-à-dire pour la valeur présentée dans la matrice de diffusion..... 85
- Figure 30. Diagramme arrhénien de la diffusion de ²²Na dans différents verres et liquides d'aluminosilicates : Ab = albite, An = anorthite. Le losange noir correspond au coefficient D_{Na-Na} de la matrice [D]..... 87
- Figure 31. Vecteurs propres normés des matrices de diffusions issues de la littérature représentés dans l'espace des oxydes fictifs. Les lignes pleines correspondent au vecteur propre principal, les tirets au second vecteur propre, les pointillés au troisième vecteur propre. 99
- Figure 32. Proposition d'un mécanisme d'échange de cations modificateurs. Le calcium (en bleu) et le sodium (en rouge) se déplacent dans deux directions opposées. Les flèches indiquent les mouvements de charges négatives. Les oxygènes pontant sont plus foncés. ... 100
- Figure 33. Proposition d'un mécanisme d'échange de calcium, contre l'aluminium et la silice. Le calcium (en bleu) se déplace vers la droite. L'aluminium (en violet) passe par un état de transition en coordinance 5. Les flèches indiquent les mouvements de charges négatives. Les oxygènes pontant sont plus foncés. 100
- Figure 34. Profils d'activité le long des profils de diffusion des six couples traités 1h à 1200°C. Pour représenter toutes les activités à la même échelle, certaines ont été multipliées par les coefficients suivants : Na₂O×10⁹, Al₂O₃×10⁵, CaO×10⁴..... 107
- Figure 35. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde de cinq couples de diffusion portés à 1280°C pendant 20 min ou 1h. Ces profils sont représentés en fonction de la

distance à l'interface divisée par la racine du temps. Les points représentent les données expérimentales, les lignes sont les profils issus de la modélisation.	117
Figure 36. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde des quatre couples de diffusion portés à 1360°C pendant 20 min. Ces profils sont représentés en fonction de la distance à l'interface divisée par la racine du temps Les points représentent les données expérimentales, les lignes sont les profils issus de la modélisation.	119
Figure 37. Les valeurs propres des matrices obtenues à 1200, 1280 et 1360°C sont représentées en fonction de l'inverse de la température multipliée par la constante des gaz parfaits. Les points noirs correspondent à la valeur propre principale, les points gris à la deuxième valeur propre et les points blancs à la plus petite valeur propre.	122
Figure 38. Profils de concentration en pourcentage massique d'oxyde des six couples de diffusion autour de la transition vitreuse pendant une quarantaine de jours (Tableau 14) en fonction de la distance à l'interface. Les lignes noires sont les profils modélisés par la méthode décrite en 4.5.	129
Figure 39. Extrapolation des valeurs propres à basses températures. Les points noirs correspondent à la valeur propre principale, extrapolée avec une loi arrhénienne, en pointillés. Les points gris et blancs correspondent respectivement aux deuxièmes et troisièmes valeurs propres qui sont extrapolées par l'inverse de la loi de VFT, en pointillés. Les losanges correspondent aux valeurs optimisées par réduction de l'erreur. Les lignes pleines sont des guides pour l'œil qui relient tous les points optimaux.	132
Figure 40. Etude de l'erreur entre les courbes expérimentales et calculées fonction du ln des valeurs propres. La ligne noire pointillée indique la valeur propre initiale avant optimisation. Les minimas sont bien marqués pour les deux premières valeurs. La troisième valeur propre semble ne posséder qu'une borne supérieure.	133
Figure 41. Position et intensité moyenne des bandes de vibrations Raman classiquement utilisées dans la littérature. Les couleurs renvoient aux unités vibrationnelles auxquelles elles sont généralement attribuées. Les bandes grises sont moins communément référencées.	142
Figure 42. Schéma de la procédure de déconvolution des spectres Raman.	145
Figure 43. Spectres Raman partiels obtenus par déconvolution sur toute la plage de nombre d'ondes.	148

Figure 44. Composantes obtenues par factorisation non-négative sur le système ternaire en couleur. Composantes obtenues par ACP sur les binaires sodique [Malfait et al., 2008b] et calcique [Herzog, Zakaznova-Herzog, 2011] en trait épais plein et pointillé. Composantes obtenues par densité vibrationnelle du binaire sodique [Zotov et al., 1999a] en trait fin. Les aires sous les courbes sont identiques. 150

Figure 45. Proportions des spectres partiels de la Figure 43 le long des profils de diffusion (haut) et compositions massiques le long des profils de diffusion (bas)..... 156

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1. Ordre de grandeurs de viscosités en Pa.s de quelques fluides à pression et température ambiante, sauf mention contraire.	26
Tableau 2 : compositions en wt% des 12 verres utilisés. Les valeurs en gras correspondent aux éléments substitués.....	45
Tableau 3. Estimation des densités des verres et de la significativité de leurs différences à 20°C et 1200°C. Si le rapport Δ/err est inférieur à un, l'écart de densité entre les verres est non significatif.....	70
Tableau 4. Ordres de grandeur des paramètres entrant dans le calcul du nombre de Rayleigh pour un verre d'aluminosilicate fondu.	76
Tableau 5. Matrice de diffusion 4×4 ($\times 10^8 \text{.cm}^2 \text{.s}^{-1}$), vecteurs propres et valeurs propres associées obtenues à partir de la modélisation des profils de diffusion à 1200° C.....	83
Tableau 6. Equations d'échange issues de la littérature. Pour en faciliter la lecture, les échanges d'éléments de même nature sont écrits de la même couleur. Les valeurs propres sont exprimées en m^2/s . Les températures sont en degrés Celsius. Les réactions sont équilibrées à l'arrondi près.	94
Tableau 7. Matrices de diffusion 3×3 obtenues à partir des profils de diffusion à 1200°C en considérant un composé dépendant. Les coefficients sont en $\mu\text{m}^2/\text{s}$	102
Tableau 8. Vecteurs propres (en colonnes 1×3) et valeurs propres associées aux quatre matrices de diffusion 3×3 du Tableau 7. Les coefficients sont en $\mu\text{m}^2/\text{s}$	102
Tableau 9. Matrice 3×3 calculée à partir de la matrice 4×4 avec la silice comme élément dépendant. Les coefficients sont en $\mu\text{m}^2/\text{s}$	103
Tableau 10. Estimation des densités des verres à 1400°C.	115
Tableau 11. Récapitulatif des conditions expérimentales à hautes températures.	116
Tableau 12. Energie d'activation de diffusion des espèces en kJ/mol.	124

Tableau 13. Logarithme des viscosités (en Pa.s) des verres estimées par Fluegel à leur température de traitement thermique.....	126
Tableau 14. Paramètres des expériences de diffusion à basses températures.	126
Tableau 15. Composition des verres ternaires en pourcentage massique. S est le plus riche en silice, C en calcium, N en sodium. La composition O correspond au centre du triangle.	145
Tableau 16. Récapitulatif des attributions de bandes de vibrations.	153

Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus

Résumé :

Cette thèse traite de la diffusion couplée dans un système verrier industriel contenant quatre oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O). La gamme de températures considérée s'étend de la transition vitreuse (650°C) au liquidus (1200°C). Les premiers résultats concernent la nature macroscopique de la diffusion. La matrice des coefficients de diffusion permet de quantifier la mobilité des composants et met en évidence de nombreuses interactions entre eux. D'autres informations sont obtenues à l'échelle microscopique. Les équations d'échanges synthétisent les principaux chemins de diffusion suivis au sein du système sous la forme de réactions. L'ensemble des données de la littérature est traité et semble converger vers des chemins de diffusion préférentiels. Des hypothèses sur les mécanismes de la diffusion des espèces sont proposées. Les résultats obtenus à basse température permettent de discuter les liens entre propriétés de transport et diffusion. L'étude de la structure du matériau s'est appuyée sur la spectroscopie Raman. Les expériences de diffusion donnent accès à un grand nombre de compositions verrières, permettant ainsi de développer un outil statistique de traitement des spectres. Les composantes spectrales ainsi obtenues sont discutées à la lumière des nombreuses observations décrites dans la littérature. Cette démarche permet également d'interpréter les composantes au travers des corrélations entre leurs intensités relatives et la composition du matériau ainsi qu'en étudiant leur évolution le long des profils de diffusion. La possibilité de faire de la spectroscopie Raman une technique de quantification des espèces est discutée.

Mots clés : [diffusion ; silicates ; verre ; liquide ; structure ; mobilité]

Atomic mobility in silicate glasses and melts

Abstract :

This manuscript deals with the coupled diffusion in an industrial glass system containing four oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O). The temperature range extends from the glass transition temperature (650°C) to the liquidus (1200°C). The first results concern the macroscopic nature of diffusion. The matrix containing the diffusion coefficients quantifies the mobility of the components and highlights many interactions between them. Other information can be obtained at the microscopic scale. The exchange equations summarize the main diffusion paths followed by the system in reactions form. All the data from the literature are processed and they seem to converge towards preferential diffusion paths. Hypothesis about the mechanisms of diffusion of the species are proposed. The results obtained at low temperatures open a discussion of the relationship between transport properties and diffusion. The study of the structure of the material was based on Raman spectroscopy. Diffusion experiments provide a large number of glass compositions, which allowed us to develop a statistical tool for handling spectra. The spectral components thus obtained are discussed in the light of the many observations described in the literature. This approach allowed us to interpret the components through correlations between their relative intensities and the composition of the material and by studying their evolution along the diffusion profiles. The possibility of a Raman spectroscopy technique for quantifying species is discussed.

Keywords : [diffusion ; silicates ; glass ; liquid ; structure ; mobility]