



HAL
open science

Réactivité effective des mélanges vitrifiables granulaires silico-sodocalciques

William Woelffel

► **To cite this version:**

William Woelffel. Réactivité effective des mélanges vitrifiables granulaires silico-sodocalciques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066598 . tel-01408072

HAL Id: tel-01408072

<https://theses.hal.science/tel-01408072>

Submitted on 3 Dec 2016

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
École doctorale 397 — Physique et Chimie des Matériaux

Thèse de doctorat préparée au laboratoire
SURFACE DU VERRE ET INTERFACES
Unité mixte de recherche 125 CNRS/UPMC/Saint-Gobain Recherche

Réactivité effective des mélanges vitrifiables granulaires silico-sodocalciques

présentée par William WOELFFEL
sous la direction d'Emmanuelle GOUILLART et Michael J. TOPLIS
Soutenue publiquement le mardi 1^{er} décembre 2015 devant le jury composé de :

M. Georges CALAS	Professeur, UPMC	Examineur
M. Guy MATZEN	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M. Pascal RICHEL	Directeur de recherche, IPGP	Rapporteur
M ^{me} Odile MAJÉRUS	Maître de conférences, ENSCP	Examinatrice
M. Jean-Marc FLESSELLES	Directeur de département, SGR	Examineur
M. Michael J. TOPLIS	Directeur de recherche, CNRS	Co-encadrant
M ^{me} Emmanuelle GOUILLART	Directrice du laboratoire SVI	Encadrante
M. Franck PIGEONNEAU	Ingénieur de recherche, SGR	Directeur, Membre invité

À la mémoire de Tomás Tangarife

Remerciements

Le mot de Talleyrand, « si cela va sans le dire, cela ira encore mieux en le disant », m'a rarement paru aussi à propos : qu'il me soit permis de rappeler combien cette thèse doit à la bonne volonté et à l'appui d'un grand nombre de personnes.

J'adresse mes remerciements au jury qui a accepté de juger mon travail : MM. Georges CALAS, Jean-Marc FLESSELLES et M^{me} Odile MAJÉRUS, et plus particulièrement MM. Guy MATZEN et Pascal RICHEL pour leur lecture du manuscrit et les améliorations que leurs remarques y ont apporté. Je remercie également M. Laurent CORMIER, qui m'a aimablement permis d'héberger le pot de soutenance dans les locaux de l'IMPMC, à l'heure où toute l'université était occupée.

Toute ma gratitude revient à mes encadrants, qui ont fait naître et croître cette thèse à mes côtés. Depuis la genèse du sujet jusqu'aux derniers instants, leurs qualités n'ont cessé de nourrir le projet. Merci à Emmanuelle, dont l'étendue des talents est telle que je n'en ai toujours pas aperçu la frontière. Outre ton intelligence perspicace, je voudrais souligner tes exceptionnelles qualités humaines. Sans ta patience et ta bienveillance, qui ont su me remettre en selle lors des moments de d'abattement, sans ton exemplarité qui m'ont poussé à donner le meilleur, ce travail n'aurait pu éclore. Merci à Mike, puits de science dont la capacité à porter un regard nouveau et fructueux sur chaque problème a joué un rôle crucial dans ma thèse. Tes visites, et mes courts passages à Toulouse ont été des balises précieuses sur le chemin de ce premier travail de recherche. Merci à Marie-Hélène, qu'il serait réducteur de décrire simplement comme la mémoire vivante du verre à Saint-Gobain Recherche. C'est ton enthousiasme inaltéré pour l'élaboration du verre dans tous ses aspects qui m'a transmis l'essentiel : l'envie de m'amuser dans mon travail. Merci à Katia, qui a pris le relais de Marie-Hélène avec brio. Cette acrobatie moins facile qu'il n'y paraît démontre amplement l'habileté et la souplesse qui servent avec justesse ton savoir verrier. Je n'y ajouterai qu'un mot : vive le Raman ! Enfin, merci à toi Franck pour les quelques moments où, au détour d'une problématique de mouillage ou d'hydrodynamique, tu prenais le temps de te pencher sur mes questions.

J'ai bénéficié au cours de ces trois ans d'un environnement exceptionnel : Surface du verre et interfaces, au cœur du centre Saint-Gobain Recherche, auquel le laboratoire est fortement

intégré. Sans la compétence pointue des verriers, le quart de la moitié du commencement des échantillons n'aurait pas été élaboré : merci à toute l'équipe de la T7, Johnny VALLON, Vanni FAELLA, Érick LAMOTTE, Icham ROUABAH, Julia CHRISTIAN, mais aussi Sabrina SIMOÈS DO NASCIMENTO qui y aura passé une bonne partie de son apprentissage à SVI ! Mes collaborations avec les ingénieurs de recherche du département d'élaboration des verres ont toujours été une source d'inspiration et de motivation. Je remercie tous ceux qui ont pris le temps de venir assister à mes points de thèse, et particulièrement Sophie PAPIN, qui a prolongé nos échanges jusqu'à m'emmener sur le terrain, avec l'aimable accord de Neil MCDONALD !

Bien naturellement, il faut plus que des échantillons pour bâtir une thèse. Les services d'analyse de SGR se sont montrés plus qu'à la hauteur, alliant courtoisie et qualité du travail, et ne rechignant jamais à transmettre leur savoir et leur savoir-faire. Merci à Daniel ABRIOU et Jessy GILLOT, les infatigables dompteurs de MEB qui n'ont jamais perdu patience alors que je grillais les filaments en série. Merci à Floriane VÉRA, Sylvie ABENSOUR, Simoné DI PIETRO et leurs équipes d'analyse chimique, de microanalyse et de mesures physiques. Je remercie également Yoann BALE, Thomas ANNEIX et Philippe PINZIN qui m'ont transmis l'art de la découpe et surtout du polissage, que j'aurai mis en pratique pendant de longues heures méditatives. Une thèse, c'est aussi capitaliser les savoirs acquis. Armé de l'impressionnant legs de Marie-Hélène, j'ai passé de sympathiques heures à la recherche de pépites de connaissances antiques dans la documentation. L'aide et l'accueil toujours bienveillants d'Isabelle PLOUVIEZ et Éliane MÉNÉGON auront permis de remettre à jour de vénérables articles, étrangement souvent en allemand, remontant jusqu'au XIX^e siècle. Enfin, véritable pivot de ces investigations, la tomographie X sur synchrotron a été un fil conducteur. Les *runs* de tomo ont jalonné ces années, du tout premier mois au dernier, sans cesser d'être fascinants mais fatigants, exigeants mais épanouissants, et toujours très riches d'enseignements. Mon admiration et ma gratitude vont à l'équipe d'ID19 et à nos collègues de *run*, Élodie BOLLER et Jean-Paul VALADE, Pierre LHUISSIER et Luc SALVO.

Il n'est personne à SVI qui n'ait, de près ou de loin, contribué à me faire progresser ou dont je n'ai appris une utile leçon. En quelques mots, et surtout en essayant de n'oublier personne parmi nos permanents : Jérémie TEISSEIRE le roi du sol-gel et son talent de manager, Hervé MONTIGAUD la patience et le soin incarnés, Sergey GRACHEV et Raphaël DANGUILLAUME les cornacs de l'indomptable Misstic, Pierre JOP qui pense encore plus vite qu'il ne patine sur son bolide, Valérie BARDELLA qui ne se départ de son sourire même en nous sauvant la mise avec sa maîtrise de outils CNRS, son homologue Angélique SOULLIER qui œuvre avec efficacité et discrétion à la bonne marche du laboratoire, Emmanuel GARRE toujours volontaire et infiniment astucieux, son habileté et ses histoires auront éclairé tous mes passages au laboratoire de chimie, nos deux récentes recrues Iryna GOZHYK et Alban SAURET qui ne manquent ni d'enthousiasme ni de bonne humeur. À leur côté, il y avait

bien entendu les thésards, apprenties et post-doc qui traversent le laboratoire et colorent sa vie de leurs personnalités. Collègues, amis mais aussi exemples, je veux les remercier pour tous les moments que nous avons partagés : Thomas BARRÈS la passion de l'automobile et la Gascogne, Pauline BOUHIER qui a accompli un travail précieux pour cette thèse, toujours avec le sourire et l'envie de progresser, David BOUTTES à la barbe et à la sérénité léonines, Yann COHIN l'efficacité incarnée, Corinne CLAIREAUX, ma *partner in crime* dans tous les coups verriers, l'énergie et le rire en toutes circonstances, Paul JACQUET à la verve aussi décapante que ses origamis sont délicats, Gautier LEFÈVRE qui ne perdait jamais son latin même en démêlant nos questions post-réunion de service, Fatah MALOUM dont les déboires de démouillage me consolait du polissage, Aymar QUARRÉ DE BOIRY, à bonne fin, et Isabelle TANNOU pour laquelle, faute de mieux, j'alignerai les mots ténacité, Bramble, monomaniaque, et rédaction partagée. Les gens avec qui j'ai partagé le bureau 536 méritent une place à part : merci à Damien BOLORÉ qui partage ma passion des commentaires et trolle comme un champion, Barbara BRUDIEU au grand cœur et aux talents artistiques toujours épatants, Katia CHERNYSHEVA qui a plus d'énergie et d'organisation qu'un bataillon, et veille à ce que le bureau ne se transforme pas en tannière, Marine GUÉMAS qui est passé parmi nous comme une comète, positive et joyeuse même dans l'adversité, enfin Aymeric MERCERON, un ami qui m'aura fait tant avancer. Il me reste à souhaiter bonne chance à ceux qui viennent de se lancer dans l'aventure : Blandine BOLTEAU, Maxime FICHEUX, Jean-Thomas FONNÉ, Ambre PIERSON, Guillaume SAINGIER et Colette TRUBIL !

Plus largement, j'ai eu la chance au fil des conférences et écoles d'été de faire la rencontre de chercheurs passionnés, de doctorants attachants, d'industriels ouverts aux échanges, qui donnent tout son sens à la *communauté du verre*. Échanger sur des sujets aussi variés que la mécanique des verres, les verres bioactifs ou les verres de confinement nucléaire m'a ravi ; pouvoir présenter mes avancées à un public dont j'admire les travaux m'a poussé à donner le meilleur : merci à John PARKER, Reinhard CONRADT et Ruud BEERKENS pour tout ce que Montpellier m'a apporté. Collaborer autour de problématiques ou de techniques communes est une vraie richesse : merci à Grégory TRICOT, le séducteur de la RMN, et à Sophie SCHULLER et Élise REIGNIER le duo de choc de Marcoule, aussi à l'aise sur la piste que dans la *hutch* ! Un merci tout personnel à mes camarades de conférence, Anja CHRISTMANN, Kirsten HELLMANN, Gustavo ROSALES, Deborah WATSON, Alexander « Grumpy » PÖNITZSCH, Simon BARTOLOMEY, Brittany CURTIS, Dimitri PLETZER, Amy NOMMEOTS-NOMM et bien d'autres, dont beaucoup poursuivent leurs carrières dans l'univers du verre.

Hors des cercles professionnels, il y a aussi des amis qui m'ont épaulé et soutenu lorsque le moral vacillait, et qui ont partagé mes joies. Certains ont traversé l'épreuve de la thèse en parallèle, malmenant matériaux et cellules cancéreuses, d'autres sont déjà installés dans le monde du travail, ou ont même fondé une famille. Je les remercie très sincèrement et chaleureusement. Enfin, c'est ma famille que je remercie pour tout son soutien, jusqu'à

l'organisation du pot de thèse, et son affection. En particulier, merci à mes parents qui m'ont offert la chance de faire des études sans devoir m'inquiéter des moyens.

J'ai la fierté et le plaisir de rejoindre désormais le département d'élaboration des verres de Saint-Gobain Recherche. Je suis convaincu de pouvoir y faire fructifier les savoirs acquis au cours de la thèse au cours de cette nouvelle aventure. Demain, j'ira !

Table des matières

Remerciements	v
Introduction	xiii
1 État de l'art	1
1.1 Élaboration industrielle du verre	1
1.1.1 Matières premières et mélange : la composition verrière	2
1.1.2 Enfournement, fusion	5
1.1.3 Digestion, affinage et homogénéisation	8
1.1.4 Enjeux économiques et environnementaux	10
1.2 Géométrie granulaire et cristaux intermédiaires	11
1.2.1 Variété des chemins réactionnels	11
1.2.2 Comparaison à un autre procédé granulaire	15
1.2.3 Simplification du système	16
1.3 Transport de matière et structure du verre	20
1.3.1 Structure des silicates fondus et amorphes	21
1.3.2 Implications pour le procédé d'élaboration silico-sodocalcique	23
1.3.3 Parallèles et différences avec les géosciences	24
1.4 Démarche d'étude	25
2 Méthodes expérimentales et numériques	27
2.1 Synthèse et caractérisation de mélanges partiellement vitrifiés	28
2.1.1 Matières premières et notations	28
2.1.2 Fusions partielles	29
2.1.3 Fusions de verres complètement élaborés	30
2.1.4 Fusions sous atmosphère contrôlée	30
2.1.5 Conditionnement	32
2.1.6 Microscopie électronique à balayage, microsonde	33
2.1.7 Analyse chimique de verres	36
2.1.8 Analyses thermique différentielle et thermogravimétrique	37

2.1.9	Diffraction de rayons X	37
2.2	Tomographie X	37
2.2.1	Éléments théoriques	38
2.2.2	Tomographie <i>in situ</i> à l'ESRF	40
2.2.3	Tomographie de laboratoire	46
2.2.4	Débruitage de l'image tomographique	49
2.2.5	Traitement quantitatif de l'image	52
2.3	Spectroscopie Raman et déconvolution non-gaussienne	55
2.3.1	Introduction	58
2.3.2	Méthodes expérimentales	59
2.3.3	Méthode de déconvolution	60
2.3.4	Résultats	63
2.3.5	Discussion	66
2.4	Diagrammes de phase et simulations thermodynamiques	73
2.4.1	Diagrammes de phase expérimentaux	73
2.4.2	Coupes isoplèthes quasi-binaires	77
2.4.3	Coupes isothermes et nappe de liquidus simulés	77
	Conclusion du chapitre	81
3	Incorporation du calcium dans un silicate fondu	83
3.1	Approximation binaire NS ₂ -Ca du système ternaire SiO ₂ -CaO-Na ₂ O	84
3.1.1	Réactivité du système binaire SiO ₂ -CaCO ₃	84
3.1.2	Silicates de sodium et porteurs de calcium	85
3.1.3	Conditions expérimentales	89
3.1.4	Approche thermodynamique	90
3.2	Réactivité du calcaire dans le disilicate de sodium	91
3.2.1	Prédiction thermodynamique	91
3.2.2	Observation <i>post mortem</i>	92
3.2.3	Observation <i>in situ</i>	95
3.2.4	Dynamique de mouillage	96
3.2.5	Conclusion	97
3.3	Réactivité de la chaux dans le disilicate de sodium	98
3.3.1	Prédiction thermodynamique	98
3.3.2	Observation <i>post mortem</i>	98
3.3.3	État de surface	103
3.3.4	Dynamique de mouillage	105
3.3.5	Suivi tomographique de la cinétique de dissolution	106
3.3.6	Conclusion	108

3.4	Réactivité de la wollastonite dans le disilicate de sodium	109
3.4.1	Prédiction thermodynamique	109
3.4.2	Observation <i>post mortem</i>	109
3.4.3	Profils EDS	112
3.4.4	Dynamique de mouillage	114
3.4.5	Conclusion	115
3.5	Réactivité de la belite dans le disilicate de sodium	115
3.5.1	Prédiction thermodynamique	115
3.5.2	Observation <i>port mortem</i>	115
3.5.3	Profils EDS	118
3.5.4	Conclusion	120
	Conclusion du chapitre	121
4	Réactivité des carbonates mixtes $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$	123
4.1	Occurrence dans le mélange vitrifiable ternaire	124
4.1.1	Formation de carbonates mixtes Na/Ca en atmosphère libre	124
4.1.2	Compétition entre SiO_2 et CaCO_3 pour la réaction avec Na_2CO_3	129
4.2	Synthèse et caractérisation	130
4.2.1	Élaboration en four tubulaire sous CO_2	131
4.2.2	Analyses thermiques	135
4.2.3	Analyse cristallographique	137
4.3	Réaction avec la silice	139
4.3.1	Théorie de la formation des silicates de calcium	139
4.3.2	Plan d'expériences sous atmosphère contrôlée	142
4.3.3	Analyse cristallographique	143
4.3.4	Suivi de réaction par analyses thermiques	146
4.3.5	Dynamique de réaction	151
	Conclusion du chapitre	155
5	Comportement des mélanges vitrifiables ternaires	157
5.1	Fusions arrêtées et paramètres expérimentaux	158
5.1.1	Influence de la montée en température	158
5.1.2	Influence de la durée de traitement thermique	162
5.1.3	Influence de la température	164
5.1.4	Influence de la granulométrie	166
5.2	Du système polyphasé à la fonte quasi-élaborée	170
5.2.1	Nature, morphologie et structure des espèces intermédiaires	170
5.2.2	Chemins de diffusion	175

5.3	Dynamiques de mouillage et chemins réactionnels	180
5.3.1	Chauffage brusque et grains « mâchouillés »	180
5.3.2	Mécanisme chimique de propagation du front	185
5.3.3	Influence de la granulométrie du calcaire	188
5.3.4	Chemin réactionnel et espèces intermédiaires	190
	Conclusion du chapitre	192
6	Hétérogénéité des verres	195
6.1	Impact de la granulométrie du calcaire	195
6.1.1	Démarche d'analyse des spectres Raman	196
6.1.2	Calcaire grossier	197
6.1.3	Calcaire moyen	198
6.2	Impact du porteur de calcium	199
6.2.1	Recalage spectral	200
6.2.2	Hétérogénéité des verres	201
6.2.3	Avancement de la digestion	203
	Conclusion du chapitre	205
	Conclusion, perspectives	209
A	Implémentation du débruitage	213
A.1	Patron CUDA	213
A.2	Module python <code>denoising</code>	215
	Bibliographie	223
	Liste des figures	236
	Liste des tableaux	253

Introduction

Matière d'art mais aussi matière technique, le verre est un symbole de clarté qui imprègne le lexique de bien des langues quand il s'agit de faire référence à la transparence, à la lumière ou encore à la convivialité. Il est surtout un matériau dont la grandeur est d'avoir su se faire humble dans le quotidien sans rien perdre de sa noblesse, héritée de ses luxueuses racines antiques. Cette prouesse a été rendue possible par les progrès considérables de l'industrie verrière, dont les premiers jalons furent posés il y a des siècles, et qui connaît un développement encore actif.

S'il est de coutume de dire que le verre peut receler tous les éléments du tableau périodique, celui du quotidien se contente la plupart du temps des oxydes de silicium, de sodium et de calcium qui forment l'essentiel de sa matière. Sous cette apparente simplicité se cache un procédé de fabrication mettant en jeu un chauffage à près de 1500°C d'un mélange vitrifiable de roches et de minéraux en poudres, principalement du sable et des carbonates de sodium et de calcium. La consommation énergétique subséquente pèse lourdement sur le coût de production. L'usage d'énergies fossiles émettrices de gaz à effet de serre pose des problèmes environnementaux, à l'heure où la conférence sur le climat à Paris COP21 cherche des mesures contraignantes pour plafonner le réchauffement planétaire à 2°C au cours du prochain siècle.

Une moindre émission de gaz polluants, un coût réduit du verre et une amélioration de sa qualité sont autant de perspectives d'amélioration du procédé de production ouvertes par une meilleure compréhension de la réactivité du mélange vitrifiable. Plus génériquement, un milieu granulaire réactif offre des questions ouvertes et transversales en matière de chimie et de physique, qui représentent un défi scientifique motivant : comment s'articulent, dans un milieu divisé et polyphasé, des phénomènes comme la diffusion, les réactions chimiques, la capillarité, le mouillage ?

Notre étude du mélange vitrifiable silico-sodocalcique s'attache à comprendre comment les réactions chimiques qui président à ses transformations sont contrôlées par la microstructure de l'empilement granulaire, et comment elles le modifient en retour. En d'autres termes, c'est le lien entre microstructure et réactivité qui est sondé. Après avoir brossé le portrait du contexte industriel dont le sujet s'inspire et un état de l'art, nous détaillerons le

panel de techniques utilisées pour l'aborder, en mettant l'accent sur la micro-tomographie à rayons X *in situ*, qui nous permet de porter un regard neuf sur la problématique. Le mélange vitrifiable sera ensuite simplifié sous la forme de deux systèmes pseudo-binaires étudiés séparément, afin d'obtenir les points d'appui qui guident son observation. Enfin, des observations portant sur l'hétérogénéité du verre produit et l'avancement de son élaboration closent l'étude.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire

1.1	Élaboration industrielle du verre	1
1.1.1	Matières premières et mélange : la composition verrière	2
1.1.2	Enfournement, fusion	5
1.1.3	Digestion, affinage et homogénéisation	8
1.1.4	Enjeux économiques et environnementaux	10
1.2	Géométrie granulaire et cristaux intermédiaires	11
1.2.1	Variété des chemins réactionnels	11
1.2.2	Comparaison à un autre procédé granulaire	15
1.2.3	Simplification du système	16
1.3	Transport de matière et structure du verre	20
1.3.1	Structure des silicates fondus et amorphes	21
1.3.2	Implications pour le procédé d'élaboration silico-sodocalcique	23
1.3.3	Parallèles et différences avec les géosciences	24
1.4	Démarche d'étude	25

1.1 Élaboration industrielle du verre

L'étude de la réactivité d'un mélange vitrifiable ternaire est naturellement indissociable du procédé de fusion. Cette partie s'attache donc à décrire, dans les grandes lignes et dans la mesure utile pour fournir un cadre à l'étude, un procédé typique de fusion de verre silico-sodocalcique actuel.

La fabrication du verre est en effet connue de l'humanité depuis plusieurs millénaires ; l'histoire légendaire de sa découverte par des marchands phéniciens de natron est une anecdote pittoresque volontiers relatée par les verriers, et dont la mention est incontournable pour toute histoire du verre [Barton et Guillemet, 2005]. Le chemin parcouru est grand

depuis les bijoux de verre antiques, et c'est au XIX^e siècle que la production et le formage ont connu une expansion sans précédent qui a changé le rapport au verre. Jusqu'alors fragile et luxueux, le verre est devenu partie intégrante du quotidien grâce à l'industrialisation : son entrée dans le foyer et dans la construction ouvrent ce que [Hanford Henderson, 1887] désigne comme « l'âge du verre », illustré par l'ouvrage de [Richet, 2000].

L'évolution des moyens de productions se poursuit, motivée par des impératifs économiques et environnementaux. La présente section ne prétend pas dresser un état de l'art exhaustif des moyens actuellement mis en œuvre par l'industrie, mais vise à donner au lecteur un aperçu global de la technologie, afin d'amener les éléments qui ont guidé la réflexion de l'étude du mélange vitrifiable et de ses transformations.

1.1.1 Matières premières et mélange : la composition verrière

Si les verres utilisés pour la plupart des applications grand public sont constitués d'oxydes, il est rare que ces oxydes soient employés comme matières premières. En effet, leur coût d'utilisation est prohibitif, et leur approvisionnement d'origine industrielle. Les matières premières employées sont donc autant que possible d'origine naturelle.

Au premier rang figure le sable, porteur de silice qui constitue à elle seule environ 73 wt% des verres silico-sodocalcique de vitrage ou de flaconnage. C'est cet oxyde qui constitue en réalité la « masse » du verre, et lui transmet sa transparence et sa tenue. Avec une température de fusion de 1722°C [Lide, 2005], il est inenvisageable d'utiliser la silice seule pour élaborer du verre en grande quantité : les difficultés technologiques (matériaux des fours, chauffage) s'y opposent, et cantonnent le verre de silice à des applications de spécialité. La viscosité considérable de la silice au point de fusion ($\log \eta [\text{Pa.s}] = 5,9$ à 1776°C [Doremus, 2002]) rend laborieux l'évacuation des bulles de gaz et le formage.

C'est pourquoi d'autres oxydes, appelés *fondants*, sont introduits dans le verre, dont le rôle est celui d'abaisser la viscosité et la température de liquidus. Le fondant de choix est l'oxyde de sodium, apporté sous forme de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Meilleur marché que les carbonates de potassium ou de lithium, le carbonate de sodium est appelé improprement soude ou carbonate de soude dans le jargon verrier. Il est extrait des carrières du Wyoming pour les besoins de l'industrie américaine (en réalité un sesquicarbonate hydraté appelé trona, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et est synthétisé partout ailleurs dans le monde grâce au procédé Solvay, ce qui en fait une matière première coûteuse. Malgré son prix, le carbonate de sodium est irremplaçable, puisqu'il diminue très efficacement la température de liquidus : un ajout à hauteur de 26 wt% de Na_2O à la silice pure la ramène à 793°C [Kracek, 1929].

Une telle teneur se heurte en pratique à l'hygroscopie et au manque de teneur hydrolytique du verre produit. Un verre de silicate d'alcalin aussi riche en sodium ne résiste pas aux intempéries, ce qui exclut tout débouché en vitrage ou en conditionnement. Une partie

des oxydes alcalins est donc remplacé par des oxydes alcalino-terreux, dont la tenue est nettement supérieure : MgO, CaO, etc. Ils sont apportés sous forme de carbonates naturels d'origine sédimentaire, comme le calcaire riche en calcite (CaCO_3) et la dolomie, constituée de carbonate de magnésium et de calcium. Leur action fondante est cependant moindre que celle du sodium.

La coloration du verre fait partie, au même titre que sa transparence, des propriétés qui assurent son succès. Maîtriser cette coloration est un but essentiel pour le verrier. L'obtention d'un verre aussi transparent et incolore (« blanc ») que possible a longtemps été synonyme de luxe. *A contrario*, des colorations franches et intenses sont recherchées pour des applications décoratives ou artistiques comme le vitrail. C'est par ajout de faibles quantités de métaux de transition comme le chrome ou le fer que beaucoup de colorations sont obtenues, typiquement 0,1 wt% Fe_2O_3 dans le verre à vitrage. Naturellement présent dans la plupart des roches sous forme d'oxyde ou d'oxy-hydroxyde, le fer est un polluant fréquent des sables et calcaires exploités pour la fabrication du verre, auquel il apporte une coloration bleutée sous forme Fe^{2+} . Il est nécessaire de l'oxyder en fer ferrique pour atténuer sa teinte. Si l'objectif, à l'inverse, est d'obtenir une teinte ambrée, il faut faire coexister le fer III avec des ions sulfure S^{2-} . Pour obtenir une teinte vert émeraude, un supplément d'oxyde de chrome Cr_2O_3 est ajouté au mélange vitrifiable. Les possibilités sont aussi variées que les colorations, mais cet aperçu bref met en lumière leur point commun : le contrôle de l'état rédox du verre, c'est-à-dire le contrôle de l'état d'oxydo-réduction des éléments multivalents. Cet objectif est atteint par ajout d'agents décolorants, qui jouent souvent également le rôle d'agents affinants. On peut citer notamment le sulfate de sodium Na_2SO_4 et le coke. Leur action sera explicitée plus loin dans cette partie.

D'autres minéraux peuvent entrer dans un mélange vitrifiable pour y apporter d'autres oxydes formateurs en plus de la silice. La néphéline syénite et les feldspaths servent couramment de porteurs d'alumine, de même que des roches comme la phonolite. Leurs apports en alcalins doivent naturellement être compensés par des ajustements correspondants de la teneur en carbonate de sodium. Quant à l'oxyde de bore, il peut être apporté sous forme d'acide borique B_2O_3 , de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou de colémanite $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, les deux derniers nécessitant respectivement un ajustement de l'apport en oxyde de sodium et en oxyde de calcium.

Puisque la plupart des matières premières sont issues de carrières, elles subissent en premier lieu un broyage pour obtenir une granulométrie compatible avec l'élaboration de verre, variable selon le type de roche. Le sable doit présenter une polydispersité très restreinte, avec une granulométrie moyenne de l'ordre de 200 μm , alors qu'il n'est pas rare que la taille des grains de calcaire s'échelonne entre une cinquantaine de micromètres et un centimètre. Les matières premières en poudre sont mélangées et une proportion d'eau est introduite, généralement à hauteur de quelques pourcents massiques de la composition. Cet ajout confère de

la cohésion au mélange granulaire, qui est autrement sujet à des phénomènes de ségrégation lorsqu'il est soumis à des écoulements ou des vibrations. Comme les différents constituants de la composition ont des dispersions granulaires différentes, une ségrégation granulaire du mélange vitrifiable conduirait à une ségrégation chimique avant même que la fusion n'ait eu lieu, ce qui serait très défavorable. La **Figure 1.1** illustre la survenue de ce phénomène dans un silo de stockage de mélange vitrifiable. L'humidification limite en outre les envols lorsque le mélange vitrifiable est soumis à l'action de flux de gaz, comme les flammes d'un four. Dernier avantage : si l'eau est apportée sous forme de vapeur, sa condensation permet de réchauffer le mélange au dessus de la température de formation de carbonate de sodium hepta- ou décahydraté, ce qui empêche la prise en masse préjudiciable de la composition. L'élimination de l'eau par évaporation dans le four induit cependant un surcoût énergétique, c'est pourquoi l'humidification de la composition est aussi réduite que possible.

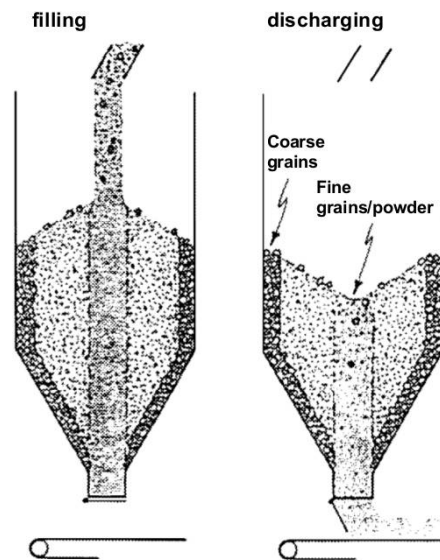


FIGURE 1.1 – Schéma de la ségrégation granulaire du mélange dans un silo de stockage de mélange vitrifiable. À gauche, lors du remplissage du silo, à droite, lors de sa vidange. Figure d'après J.-M. Combes (Saint-Gobain Conception Verrière).

Enfin, une proportion croissante de verre issu de la collecte des déchets ménagers est employé comme matière première. Ce verre recyclé est désigné sous le terme de calcin ménager, par opposition au calcin usine, qui est issu des rebuts de production du site industriel. L'usage de calcin est avantageux à double titre. D'une part, sa composition est déjà très proche de celle du verre final : il n'est donc pas soumis à un risque de ségrégation des constituants, et ne nécessite plus de mélange. D'autre part, il est constitué d'oxydes, ce qui signifie qu'il ne requiert de chaleur que pour élever sa température et fondre, non pour des réactions chimiques de décarbonatation ou de dissociation chimique des constituants. Principale ombre au tableau, l'impureté du calcin est pénalisante pour la production de verre blanc. La collecte des déchets ménagers mêle fréquemment verre blanc et verres colorés ; des

résidus organiques ou métalliques (étiquettes, couvercles, aliments, etc.) sont fréquemment présents. Des opérations de tri renchérissent par conséquent l’approvisionnement en calcin, qui reste cependant compétitif. Le caractère recyclable du verre, qui permet de préserver les ressources naturelles, est largement mis en avant pour sa promotion auprès du grand public.

En résumé, le mélange vitrifiable est formé de roches en poudres et de calcin, mélangés à l’état granulaire et légèrement agglomérées par humidification. La composition exacte répond à des impératifs de coût, à des spécifications de formage et naturellement aux besoins de l’utilisation finale. Dans le cadre de cette thèse, le calcin est cependant écarté, afin de se concentrer sur l’élaboration du verre à partir des matières premières cristallines, sans interaction avec du verre déjà élaboré.

1.1.2 Enfournement, fusion

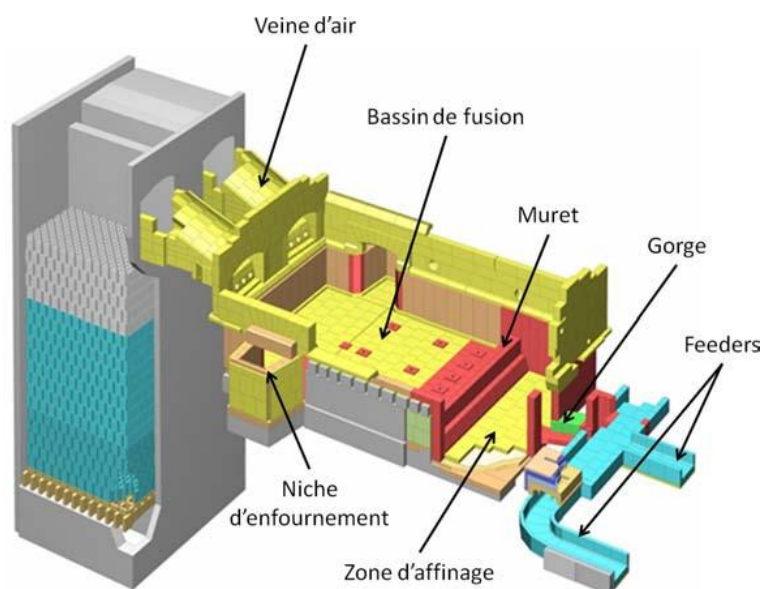


FIGURE 1.2 – Schéma d’un four à boucle, souvent utilisé dans la production de verre creux pour le conditionnement, ou pour la fabrication de fibres de renforcement. La flamme de chauffage est injectée alternativement par l’une des deux veines d’air, elle suit une trajectoire en « u » qui bute sur le fond du four, d’où le nom de four à boucle. Les gaz de combustion sont évacués par l’autre veine d’air.

La préparation de la composition est un processus discontinu qui alimente des silos de stockage, ce qui permet un enfournement et donc aussi un soutirage continu. Cette opération est réalisée à l’extrémité du four opposée à celle où le verre est soutiré. Les figures 1.2 et 1.3 montrent des vues schématiques de deux grands types de fours à régénérateurs utilisés pour la fabrication de verre plat et de verre creux. Les matières premières y sont introduites par les niches d’enfournement latérales, poussées par des empîements en céramique ou des vis sans fin, en ayant soin de minimiser l’entrée simultanée d’air froid.

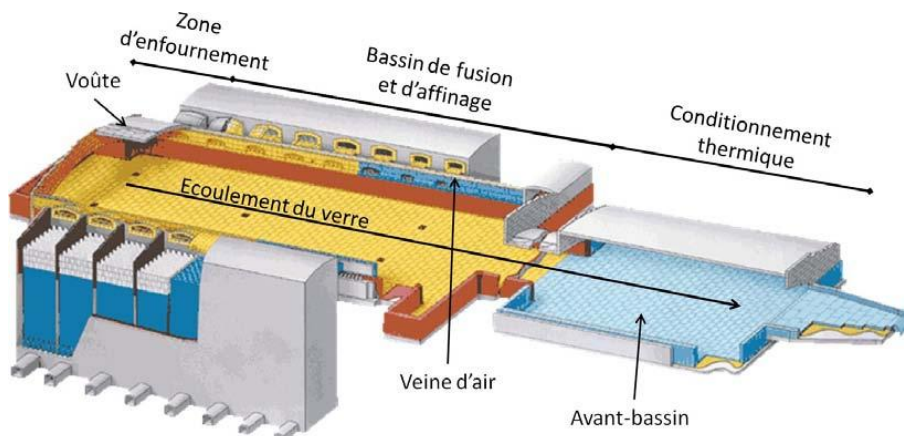


FIGURE 1.3 – Schéma d'un four à brûleur transverse, utilisé pour la production de verre plat pour le vitrage. Alternativement, toutes les veines d'un côté du four injectent les flammes de chauffage, dont les gaz de combustion sont évacués par les veines opposées, d'où le nom du four.

À l'intérieur du four, le mélange vitrifiable est déposé directement sur le bain de verre en fusion, sur lequel il flotte (Figure 1.4). Il forme une couche d'une trentaine de centimètres appelée tapis de composition, qui se fragmente progressivement en mottes. Le mélange vitrifiable subit donc un chauffage par les rayonnements de la flamme et de la voûte en même temps que par la conduction et la convection du bain (Figure 1.5), ce dernier étant plus efficace [Faber *et al.*, 1992]. La montée en température est par conséquent variable suivant les endroits considérés : brusque pour le sommet du tapis directement exposé au rayonnement, rapide pour le bas du tapis au contact du bain de verre, et plus douce au cœur de la couche. La variété des sources de chauffage est une première source d'hétérogénéité pour le verre en devenir. En effet, les cinétiques et équilibres de réaction peuvent être fortement influencés par la température, et des rampes de températures différentes sont donc susceptibles d'orienter le mélange vitrifiable vers des chemins physico-chimiques divergents.

Cette étape fortement endothermique de formation de liquides à partir du mélange vitrifiable est improprement appelée fusion. En effet, *il ne s'agit pas d'un simple changement d'état* comme le terme le laisse entendre. Il ne s'agit pas davantage d'une fusion eutectique, puisque les oxydes qui forment des liquides eutectiques ne sont pas introduits dans la composition. En réalité, une série de réactions chimiques entre composés initialement solides se produit, conduisant à l'émission de CO_2 , à la formation de composés solides intermédiaires, qui émettent des liquides par fusion eutectique ou par fusion de corps pur. Ces liquides sont à leur tour susceptibles de réagir avec les espèces solides en présence. Le mélange vitrifiable devient fortement polyphasé [Hrma *et al.*, 1986] : les effondrements successifs de l'empilement granulaire, les forces de capillarité, l'émission de gaz réorganisent le milieu. Les gradients thermiques en sont affectés, ce qui boucle le couplage entre les transferts de chaleur et les transformations physico-chimiques. Le comportement du mélange est donc

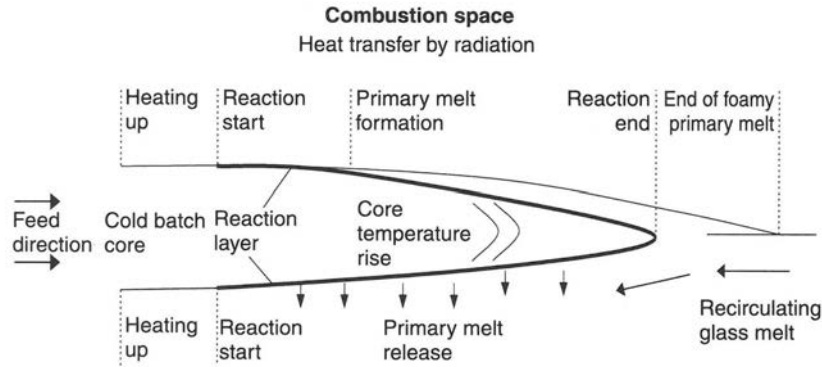


FIGURE 1.4 – Schéma en coupe du tapis de composition extrait de [Beerkens *et al.*, 2002]. La composition est enfournée par la gauche et flotte sur le bain de verre. Sa fusion s'accroît à mesure qu'elle progresse dans le four. Le tapis s'amincit jusqu'à former une pointe, et peut parfois se fragmenter.

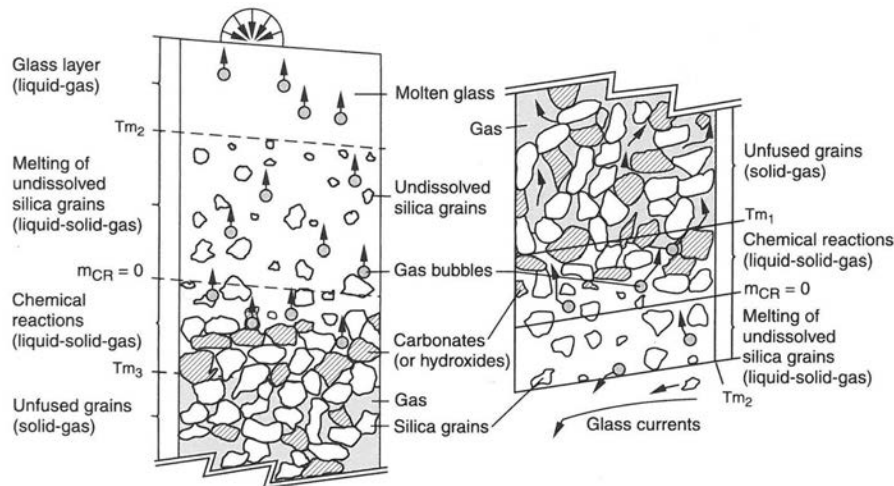


FIGURE 1.5 – Schéma des transformations ayant lieu dans la partie supérieure (à gauche) et la partie inférieure (à droite) du tapis de composition, extrait de [Beerkens *et al.*, 2002].

très difficilement prévisible à partir de sa seule configuration initiale.

L'état d'équilibre thermodynamique est plus accessible, puisqu'il ne s'encombre pas du chemin suivi par le système. La quantité d'énergie à apporter pour convertir le mélange vitrifiable de départ en silicate fondu d'une part et en gaz (vapeur d'eau, CO_2 , SO_2 , etc.) d'autre part peut ainsi être calculée. Pour une composition silico-sodocalcique classique, elle est d'environ $2,63 \text{ GJ.t}^{-1}$ d'après [Barton et Guillemet, 2005], tandis que [Conradt, 2008] donne pour un verre de composition 74 wt% SiO_2 -10 wt% CaO -16 wt% Na_2O une enthalpie de formation de $2,45 \text{ GJ.t}^{-1}$.

1.1.3 Digestion, affinage et homogénéisation

La consommation réelle d'un four performant est en réalité plus proche de 9 GJ.t^{-1} sans utilisation de calcin [Sesigur *et al.*, 2014], même s'ils peuvent atteindre des performances de $4,5 \text{ GJ.t}^{-1}$ avec 50 wt% de calcin [Beerkens et van Limpt, 2002]. Plusieurs raisons expliquent cette surconsommation importante par rapport à la demande chimique en énergie. Toutes partagent le point commun d'être dictées par le besoin d'un produit fini de qualité, c'est-à-dire exempt de défauts.

La première raison est à chercher dans la lenteur des réactions de conversion du mélange vitrifiable en liquide. En effet, si l'essentiel de la « fusion » a lieu en environ une heure, elle conduit à un silicate fondu très riche en grains de sable infondus. Ces grains de sable séjournent longtemps dans le liquide avant que leur dissolution n'arrive à terme : il s'agit de l'étape de digestion. Sa lenteur résulte d'un part de la faible différence de teneur en silice du silicate fondu par rapport aux grains de sable. La dissolution de la silice dans une fonte silicatée quasi-élaborée est en effet d'autant plus basse que la teneur en silice du liquide s'approche de la saturation. D'autre part, la mobilité atomique de la silice est considérablement moindre que celle des oxydes modificateurs de réseau provenant des fondants [Mysen et Richet, 2005], ce qui a pour conséquence de rendre le liquide plus visqueux autour des grains de sable en cours de dissolution. Autrement dit, le transport par diffusion en est ralenti, de même que la convection, puisque la forte viscosité s'oppose au mélange efficace du milieu. Les bulles en ascension dans le liquide « butent » sur les domaines visqueux et les contournent. Par conséquent, les grains de silice en cours de dissolution se voient regroupés, ce qui handicape encore leur digestion puisque leurs zones de diffusion deviennent recouvrantes [Schweiger *et al.*, 2010]. Dernier facteur aggravant : la poussée d'Archimède tend à faire remonter les grains de silice, moins denses que le silicate fondu environnant. La mauvaise répartition spatiale des grains de sable et leur polydispersité réduisent de deux ordres de grandeur la cinétique de digestion [Hrma et Marcial, 2011].

En résumé, la digestion est une étape lente de l'élaboration : [Beerkens *et al.*, 1994] montrent que plus de 50 % de dissolution est atteinte en 10 minutes, dans le cas idéal de grains de sable sphériques et régulièrement espacés, pour des températures supérieures à 1200°C . En revanche, selon la granulométrie, il faut parfois plus de 20 h pour achever le processus. Puisque la dissolution de la silice est lente, le temps de séjour du verre dans le four doit être augmenté. Or un séjour long se traduit par des pertes thermiques importantes, que l'industrie cherche à minimiser. C'est là une des explications de la taille croissante des fours : un grand four a un rapport surface/volume plus favorable.

Un silicate fondu débarrassé de ses grains de silice infondus¹, il reste encore beaucoup

1. En fonction des besoins du formage et/ou du consommateur : les infondus sont plus pénalisants pour la fabrication de laine d'isolation que pour celle de bouteilles sombres.

de bulles de faible diamètre, issues de la clôturation des pores de l'empilement granulaire lors de la fusion, et de l'émission de CO_2 par les carbonates. La valeur indicative de 10^8 bulles par mètre cube est généralement retenue [Perrodin, 2011]. Leur taille s'échelonne entre quelques micromètres et plusieurs millimètres. Même à la viscosité de 10 Pa.s atteinte par le verre au point chaud du four, plusieurs jours seraient nécessaires pour qu'elles remontent le mètre de profondeur typique du bain de verre. On trouve ici une deuxième cause à la lenteur du procédé d'élaboration du verre. Les agents affinants ont pour rôle de se décomposer à température élevée pour gonfler les bulles, et ce faisant accélérer leur remontée. Dans le cas du sulfate de sodium, la réaction est $\text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, et sa température de déclenchement est abaissée de 1430–1480°C à 1200–1300°C par ajout de coke. D'autres espèces peuvent jouer ce rôle, comme l'oxyde cérique CeO_2 , l'oxyde arsénieux As_2O_3 ou l'oxyde antimonieux Sb_2O_3 combinés au nitrate de sodium [Zarzycki, 1982]. L'usage des deux derniers est réglementé pour des questions de santé publique, tandis que le coût du premier motive un usage modéré.

L'émission de dioxygène et de dioxyde de soufre par les agents affinants gonfle les bulles, et donc accélère leur remontée. Les bulles s'enrichissent au passage en gaz dissous dans le mélange (*stripping*). L'ascension des bulles cisaille le liquide visqueux, ce qui l'homogénéise chimiquement. C'est pourquoi il est de première importance que les étapes de digestion et d'affinage soient bien distinctes. Si l'agent affinant est gaspillé avant la fin de la digestion, les disparités chimiques ne peuvent plus être gommées, et la digestion est retardée par flottaison de la silice. Or, les fours sont constitués d'un seul réservoir (Figure 1.2 et Figure 1.3). Les étapes sont donc séparées grâce à un contrôle de la thermique du four : un point chaud, situé généralement aux deux tiers de la longueur du four, déclenche l'affinage. Ce point chaud peut être doublé d'un chauffage électrique par effet Joule grâce à des électrodes immergées, ou même d'un bouillonneur pour accentuer la séparation en boucles convectives (voir Figure 1.6 pour un schéma d'ensemble de la circulation dans un four). Pour les besoins du formage, le verre fondu doit enfin subir une homogénéisation thermique, sous forme d'un refroidissement contrôlé. Cette étape permet aussi de résorber les bulles qui n'ont pas été éliminées par l'affinage [De Jong *et al.*, 2000].

En résumé, la lenteur de la digestion, sa nécessaire séparation de l'affinage, lui-même rendu nécessaire par la lenteur de la remontée des bulles, sont à l'origine de la durée importante de l'élaboration dans les grands fours conventionnels. Ce gigantisme vise à améliorer l'efficacité thermique, le revers de la médaille étant une distribution de temps de séjour très large : le temps de résidence minimal d'une particule fluide n'est que de 15 % à 20 % du temps de séjour moyen [Beerkens, 2008], qui est généralement de 24 h à 48 h.

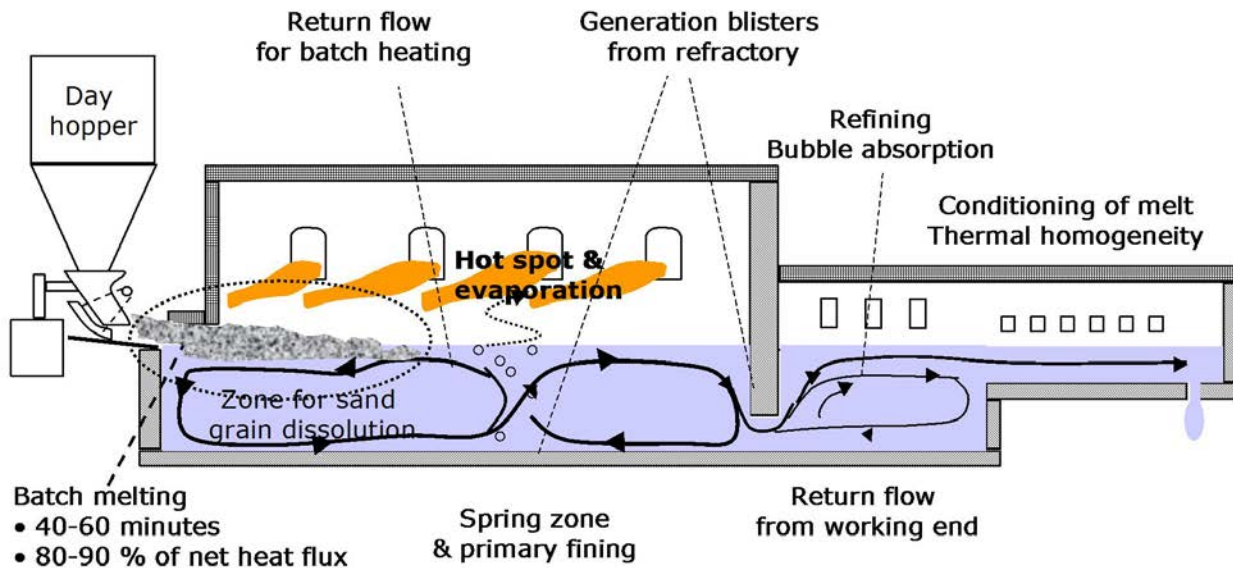


FIGURE 1.6 – Schéma de circulation dans un four analogue à 1.2. La composition est introduite à gauche, sa fusion et la digestion sont confinées dans la première boucle de convection. Le point chaud, où a lieu l'affinage, la sépare de la deuxième boucle de recirculation. La résorption des petites bulles et le conditionnement thermique ont lieu en aval du muret.

1.1.4 Enjeux économiques et environnementaux

Les grands fours ont l'inconvénient supplémentaire de représenter un investissement considérable. Leur durée de fonctionnement doit donc être en rapport. Pour des grands fours à verre plat (tirée de 1000 t.j^{-1}), une durée de vie de 18 ans est commune [Sesigur *et al.*, 2014]. Ceci constitue un facteur d'inertie préjudiciable à l'industrie du verre dans un contexte économique difficile : la valeur marchande du verre de vitrage est en effet très basse.

Le recours à une température élevée pour obtenir du verre de qualité est lui aussi problématique. La température de liquidus des verres silico-sodocalciques est habituellement d'environ 1050°C . Le surcoût d'un chauffage prolongé à plusieurs centaines de degrés au dessus du liquidus, qui est thermodynamiquement injustifié, est triple :

- des températures élevées restreignent le choix des matériaux du four, et les dégradent. Cette corrosion est source de défauts dans le verre.
- un chauffage à haute température produit des oxydes d'azotes, dont les émissions nocives pour l'environnement et la santé sont réglementées. Les techniques d'oxycombustion parent à ce problème, au prix d'un approvisionnement en oxygène plus ou moins onéreux.
- la consommation de gaz naturel élevée se traduit par un coût d'opération important et une émission de gaz à effet de serre en rapport.

Ce dernier point est particulièrement d'actualité. Dans le cadre du programme Europe

2020², la stratégie 20-20-20 vise en effet à réduire les émissions de gaz à effet de serre de 20 % par rapport au niveau de 1990, passer à 20 % la part d'énergie renouvelable et augmenter de 20 % l'efficacité énergétique en 2020. L'industrie du verre a un rôle à jouer dans cette initiative contraignante.

En somme, la persistance d'hétérogénéités chimiques et physiques dans le verre qui oblige à chauffer à plusieurs centaines de degrés au dessus du liquidus est source d'une surconsommation énergétique importante. C'est pourquoi il est d'intérêt de mieux comprendre les mécanismes qui transmettent l'hétérogénéité du mélange vitrifiable au verre en devenir.

1.2 Géométrie granulaire et cristaux intermédiaires

La variabilité des mélanges vitrifiables est très grande : la composition varie en fonction de la destination du verre aussi bien que des matières premières disponibles, usine par usine. Un trait commun fondamental est sa nature granulaire, qui lui confère des propriétés décisives aussi bien pour le transfert thermique que du point de vue de la réactivité.

1.2.1 Variété des chemins réactionnels

L'échelle de taille typique des constituants majoritaires du mélange vitrifiable est 100-500 μm , avec une polydispersité plus importante pour certaines matières premières comme le calcaire que pour d'autres, telles que le sable de silice. Ainsi, un mélange vitrifiable dans ses premiers instants ne peut se résumer à une composition globale. Il faut au contraire le considérer comme une somme de contacts granulaires deux à deux. En effet, en l'absence de compaction, il est très improbable d'avoir des contacts entre trois grains

Les rapports de granulométrie entre espèces régissent la fréquence des contacts entre constituants. Le cas de populations de sphères dures peut être résolu analytiquement [Danisch *et al.*, 2010], en excellent accord avec les simulations numériques. [Grynberg *et al.*, 2015] ont pu exploiter ce modèle pour l'étude des mélanges binaires $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Un mélange vitrifiable industriel comporte cependant bien plus d'espèces, et les grains sont loin d'être sphériques, comme l'illustre la coupe tomographique de la [Figure 1.7](#).

Puisque les contacts sont limités et n'impliquent les grains que deux par deux, un mélange de n espèces est, au début de la fusion, une superposition de $\binom{n}{2} = \frac{n(n-1)}{2}$ binaires juxtaposés. La [Figure 1.7](#) montre au passage que, dans une composition dominée par le sable (65-70 wt%), beaucoup de contacts impliquent deux grains de sable. Tous les contacts ne sont donc pas inter-espèces. De plus, la forte porosité de l'empilement granulaire laisse la place à des réactions à distance grâce à un transport de matière en phase gazeuse [Grynberg *et al.*,

2. Europe 2020 - La stratégie de l'Europe en faveur de la croissance - Commission européenne http://ec.europa.eu/europe2020/index_fr.htm

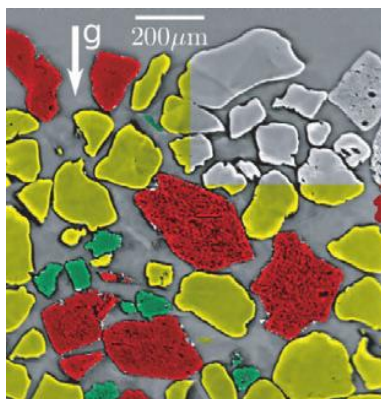


FIGURE 1.7 – Coupe tomographique de mélange vitrifiable $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ tirée de [Gouillart *et al.*, 2012]. Les grains jaunes sont des grains de sable, en rouge les grains de Na_2CO_3 et en vert des grains de calcaire fin.

2015]. Pour résumer, les premiers instants de la fusion d'un mélange vitrifiable ne permettent pas d'écrire des équations chimiques d'ensemble pour le système, mais des séries d'équations dont la validité est locale et dépend des couples mis en jeu, voire de l'atmosphère.

Des réactions chimiques différentes selon les contacts produisent des produits de réaction différents. Les techniques d'imagerie répondent à ce besoin de saisir la diversité, les observations *in situ* les complètent. La diffractométrie des rayons X *in situ* pendant un chauffage ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et $200 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) est utilisée par [Dolan et Misture, 2004a] pour étudier dans un premier temps les matières premières. Tous les constituants grossiers sont broyés à moins de $100 \mu\text{m}$. L'atmosphère n'est pas contrôlée. Sans surprise, la déshydratation et les transitions de phase de Na_2CO_3 sont observées respectivement avant 100°C et à $450\text{--}500^\circ\text{C}$. La fusion a lieu entre 850°C et 900°C , en accord avec la température de fusion tabulée $T_m = 858^\circ\text{C}$ [Lide, 2005]. CaCO_3 calcine à partir de 650°C pour une rampe de chauffage de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sa décomposition est totale à 750°C ; à $200 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ la décomposition intervient entre 800°C et 900°C . Quant au quartz, sa transition $\alpha \rightarrow \beta$ à 573°C est nettement perceptible, mais la conversion en tridymite n'est pas observée.

Dans un deuxième temps, l'étude des mélanges silico-sodocalciques simplifiés et industriels [Dolan et Misture, 2004b] puis celle des borosilicates [Dolan et Misture, 2004c] sont abordées. Les mélanges binaires $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ contenant 20 wt%, 33 wt% et 40 wt% de Na_2CO_3 ne montrent pas de différence marquée lorsqu'ils sont chauffés à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$: la formation de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ débute vers 650°C et le signal disparaît vers 830°C , Na_2SiO_3 est détecté de 700°C à 900°C environ. Le signal de Na_2CO_3 disparaît à la température de fusion, et l'intensité du signal du quartz diminue brusquement simultanément. Le mélange 50 wt% $\text{CaCO}_3\text{-}50 \text{ wt}\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ chauffé à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ forme en faible quantité un composé équimolaire $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ entre 500°C et 650°C . À cette dernière température, la présence de CaO devient significative. Lors de la même expérience avec une rampe de température

de $200 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, ce composé n'est plus détectable. Les auteurs en concluent que sa formation sera négligeable dans un mélange vitrifiable industriel, soumis à un taux de chauffage élevé. Une composition 66 wt% SiO_2 -17 wt% CaCO_3 -17 wt% Na_2CO_3 est également chauffée à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ sont détectés comme dans le cas du mélange binaire SiO_2 - Na_2CO_3 . L'oxyde de calcium et les silicates de calcium CaSiO_3 et Ca_2SiO_4 se forment également. À 800 – 850°C , les composés $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ sont détectés. Seul le premier des deux persiste entre 900°C et 1000°C . Des expériences identiques avec des mélanges à teneur réduit en silice (50 wt% SiO_2 -25 wt% CaCO_3 -25 wt% Na_2CO_3 et 33 wt% SiO_2 -33 wt% CaCO_3 -33 wt% Na_2CO_3) ont également été effectuées. Ils diffèrent du précédent essentiellement par l'absence de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, remplacé par $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ qui persiste alors jusqu'à environ 1150°C . L'ajout de 50 wt% de calcin issu d'un mélange vitrifiable industriel à la composition 66 wt% SiO_2 -17 wt% CaCO_3 -17 wt% Na_2CO_3 conduit à la disparition des phases binaires, silicates de calcium et silicates de sodium. Pour certains des mélanges énumérés, des études isothermes sont conduites : des diffractogrammes sont régulièrement acquis et traités par affinement Rietveld. De leurs études, Scott Misture et Michael Dolan concluent que la formation de silicates de calcium a lieu par réaction entre la silice et l'oxyde de calcium, tandis que $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ serait formé soit par réaction entre un silicate et un carbonate, soit par réaction entre la silice et le double carbonate. De l'absence de double carbonate lors du chauffage rapide du binaire CaCO_3 - Na_2CO_3 , ils déduisent que la première hypothèse est plus probable que la dernière. Les conditions de chauffage, où le mélange vitrifiable est très exposé à l'atmosphère, ainsi que l'analyse superficielle en raison de la pénétration limitée des rayons X, atténuent la portée des résultats lorsqu'on souhaite établir une comparaison avec la fusion de la composition dans un four. C'est en particulier le cas si certaines réactions sont sensibles à l'atmosphère.

Les études par HT-XRD mettent donc en évidence l'apparition d'une gamme de composés cristallins initialement absents du mélange, et qui ne persistent pas dans le verre. Ces corps génèrent, par fusion eutectique avec leurs voisins, une variété de liquides. Ces changements d'état peuvent être suivis, en même temps que certaines réactions, par des analyses thermiques. [Taylor et Rowan, 1983] étudient les corps purs SiO_2 , CaCO_3 et Na_2CO_3 avant d'analyser leurs mélanges binaires puis des compositions ternaires. Les mesures sont conduites avec des matières premières tamisées entre $74 \mu\text{m}$ et $88 \mu\text{m}$, sous flux d'air. Leur conclusion sur les mélanges de carbonates de sodium et de calcium est opposée à celle de [Dolan et Misture, 2004b] : ils déduisent de la disparition de l'inversion cristalline de Na_2CO_3 à 475°C , remplacée par un endotherme à 435°C , que le carbonate double $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ s'est largement formé. Ce faisant, ils confirment des analyses thermiques différentielles présentées par [Nandi et Mukerji, 1977] et revisitées par [Mukerji et al., 1980], bien que ces travaux soient conduits sous vide partiel ($0,1$ – $0,2 \text{ mmHg}$) et avec une rampe de chauffage de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ contre $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ chez Taylor & Rowan. Lors de l'analyse de la réactivité

d'un mélange ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ additionnée de sulfate de sodium, [Taylor et Rowan, 1983] avancent la formation de carbonate double entre 400°C et 500°C qui réagit ensuite avec le quartz dès 800°C pour former un liquide vitreux, et éventuellement de la wollastonite CaSiO_3 en présence de sulfate de sodium.

[Hong et Speyer, 1993] effectuent des expériences similaires, en ajoutant du feldspath aux matières premières habituelles. À la différence de leurs prédécesseurs, ils broient les matières premières pendant 12 h avant de les pastiller pour promouvoir les réactions en phase solide. Le chauffage est effectué sous atmosphère d'air statique, à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. À la différence des expériences de Dolan et Misture, Hong et Speyer ne notent l'apparition de silicates de sodium dans un mélange 77 wt% SiO_2 -33 wt% Na_2CO_3 qu'à partir de 762°C , avec une accélération nette de la perte de masse après la fusion du carbonate de sodium. Dans le cas d'un mélange 30 wt% CaCO_3 -70 wt% Na_2CO_3 , les auteurs voient dans un pic exothermique peu intense et large, centré à 685°C , la signature de la formation en phase solide du composé $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, dont la présence est confirmée par diffractométrie. L'événement endothermique piqué à 790°C est sa fusion. Quant au mélange $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$, aucun signe de réactivité n'est trouvé ; le calcaire calcine à une température plus ou moins basse suivant l'accumulation de CO_2 . [Savard et Speyer, 1993] prolongent ces travaux pour l'étude de l'impact de la granulométrie des matières premières sur la fusion, avec ajout de NaCl en guise d'accélérateur de fusion, mais en utilisant de la dolomie. Ils concluent qu'une granulométrie grossière (125–250 μm) promeut les réactions entre le carbonate de sodium et la dolomie dans un premier temps, qui se décomposent ensuite au contact du métagélas de sodium formé à la surface des grains de silice. Lorsque la granulométrie est fine ($< 45 \mu\text{m}$), le disilicate de sodium est formé en quantité notable dès 690°C . Sa fusion eutectique avec la silice résiduelle produit des liquides à plus basse température que dans le cas de grains grossiers. Ces travaux corroborent ceux de [Sheckler et Dinger, 1990], qui couplent les analyses thermogravimétriques et diffractométriques pour étudier l'impact de la dispersion granulométrique sur la fusion d'un mélange vitrifiable 62 wt% SiO_2 -16 wt% CaCO_3 -22 wt% Na_2CO_3 (soit une composition équivalente en oxydes de 74,0 wt% SiO_2 -10,7 wt% CaCO_3 -15,3 wt% Na_2CO_3). Leurs expériences confirment la dépendance du chemin réactionnel à la taille des grains : des mélanges de grains fins ne font pas apparaître les mêmes espèces intermédiaires que des mélanges à grains grossiers ; la polydispersité a pour conséquence une superposition de chemins réactionnels. Sheckler & Dinger s'appuient sur la série de travaux menés par Kröger [Kröger et Marwan, 1955, Kröger et Ziegler, 1954, Kröger et Ziegler, 1953, Kröger et Illner, 1940, Kröger et Graeser, 1939, Kröger et Illner, 1939, Kröger, 1937a, Kröger, 1937b, Kröger, 1937c, Kröger et Fingas, 1935a, Kröger et Fingas, 1935b, Kröger et Fingas, 1935c, Kröger et Fingas, 1933] pour interpréter leurs séries de réactions. Certaines analyses DRX sont plutôt surprenantes, puisqu'elles détectent de l'oxyde de sodium entre 775°C et 850°C environ. L'atmosphère sous laquelle le chauffage

est effectué n'est cependant pas précisée.

[Tsujiura *et al.*, 2009, Tsujiura *et al.*, 2012] proposent une nouvelle lecture de ces travaux dans le cadre de mélanges vitrifiables granulés, préparés par atomisation et séchage d'une barbotine. Ils notent que les travaux précédents ont démontré que la formation des composés intermédiaires ne dépend pas de la composition d'ensemble du mélange, mais uniquement des interactions entre grains en contact. C'est pourquoi un mélange granulé par barbotine se comporte différemment : la dissolution de Na_2CO_3 dans l'eau lui permet d'enrober les grains de sable et de calcaire. Par conséquent, la fusion du carbonate de sodium n'est plus observée mais un silicate de sodium est détecté à la surface des granules.

Enfin, il est utile de mentionner qu'un milieu granulaire constitue un obstacle efficace au transfert thermique. Le tapis de composition, ou *batch blanket*, isole efficacement le bain de verre qu'il recouvre du rayonnement de la voûte du four : le comité technique TC21 de l'ICG³ préconise de retenir les valeurs typiques de conductivité thermique $\lambda_{\text{batch}}=0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $\lambda_{\text{melt}}=30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [Beerkens *et al.*, 2002]. Cette propriété peut cependant être exploitée pour les fours à voûte froide [Pokorný et Hrma, 2012], dont le chauffage se fait soit entièrement par effet Joule soit à l'aide d'un brûleur immergé.

1.2.2 Comparaison à un autre procédé granulaire

Cette diversité des chemins physico-chimiques suivis par le mélange vitrifiable en cours de fusion ne poserait que peu de problème si le transport de matière était rapide dans la phase liquide, ou si un autre moyen d'homogénéisation était mis en œuvre. L'exemple des ciments constitue de ce point de vue une comparaison pertinente [Taylor, 1997].

Le processus de fabrication appelé clinkérisation, met en jeu des argiles (aluminosilicates), des sables siliceux et du calcaire pour la production de ciment Portland ordinaire. Les constituants sont mélangés puis chauffés dans un premier temps dans une série de fours cycloniques, avant de terminer par un chauffage jusqu'à 1450°C dans un four tubulaire rotatif. La progression du clinker, à contre-courant du flux de chaleur, est le fruit d'avalanches successives, dont la fréquence et l'ampleur sont directement liées à la pente et à la vitesse de rotation du four. Le mélange et la progression assurés par ce procédé aboutissent à un produit homogène, en dépit des limites liées à la nature granulaire. Le clinker, constitué aux deux tiers de silicate de tricalcium (alite, Ca_3SiO_5), est enfin broyé finement pour augmenter sa surface spécifique et ainsi lui conférer ses propriétés hydrauliques. Des ajouts de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme agent retardant sont fréquents.

Le ciment est mélangé à de l'eau pour former une pâte plastique qui est mise en forme librement avant de durcir. Cette opération est appelée gâchage. La prise du ciment est la conséquence d'une série de réactions entre l'eau et les grains de ciment [Odler, 2003], qui

3. International Commission on Glass <http://www.icglass.org/>

conduisent dans un premier temps à la dissolution d'ions dans l'eau de gâchage. Après une à quatre heures, la saturation est atteinte, et des aiguilles de trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite, $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) se forment exothermiquement en présence d'ions sulfate. Les silicates de calcium s'hydratent et forment des gels de silicates de calcium hydratés, appelés gels CSH. La présence d'une phase aqueuse percolante permet de poursuivre les réactions en assurant la migration de ions. Ainsi les gels CSH finissent par former un réseau enchevêtré fondamental pour la solidité du ciment, tandis que l'hydroxyde de calcium (portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) peut absorber du CO_2 atmosphérique pour précipiter du carbonate de calcium. Les aluminates de calcium restants réagissent avec les aiguilles d'ettringite pour former des monosulfoaluminates de calcium hydratés $((\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

La différence entre l'élaboration du verre et d'une part la clinkérisation, d'autre part la prise du ciment, réside dans la vitesse des phénomènes de transport. Une agitation cyclonique puis rotative dans le procédé de clinkérisation évite l'effet de bouclier thermique exercé par le tapis de composition qui flotte à la surface du bain de verre. Le mélange continu qui s'opère dans les cyclones, et est poursuivi dans le four tubulaire rotatif, pallie les limites de la diffusion et assure l'homogénéité du clinker. Dans le ciment gâché, c'est la rapidité de la diffusion des ions dans la phase aqueuse qui permet aux gels CSH de poursuivre leur développement pendant des mois pour remplir la porosité du milieu, et ainsi renforcer la solidité. Le procédé verrier repose quant à lui entièrement sur de la convection libre, dirigée par un chauffage sciemment conçu, pour mélanger la fonte en digestion. L'étape d'affinage joue le rôle de mélange microscopique pour parvenir à homogénéiser par diffusion le silicate fondu. Les hétérogénéités sont donc problématiques dans le cadre de l'élaboration du verre parce que les transport de chaleur et de masse bien plus lent ne permettent pas de les gommer rapidement.

1.2.3 Simplification du système

Puisque le mélange vitrifiable est le siège de réactions d'autant plus variées que les espèces en présences sont disparates, et que celles-ci sont la conséquence directe de la granularité du système où le transport est lent, il apparaît nécessaire de simplifier le mélange considéré.

Le plus simple des mélanges considérés est généralement le mélange binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Le diagramme de phase à l'équilibre correspondant (Figure 1.8) est donc celui du système d'oxydes $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, puisque la silice et le carbonate de sodium réagissent avec émission de CO_2 pour former des silicates de sodium. Le formation de composés définis cristallins comme Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ permet l'existence d'eutectiques, dont le plus fusible met en jeu $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et la silice. Plus la température est élevée, plus la gamme de teneur possible en silice du liquide est étendue.

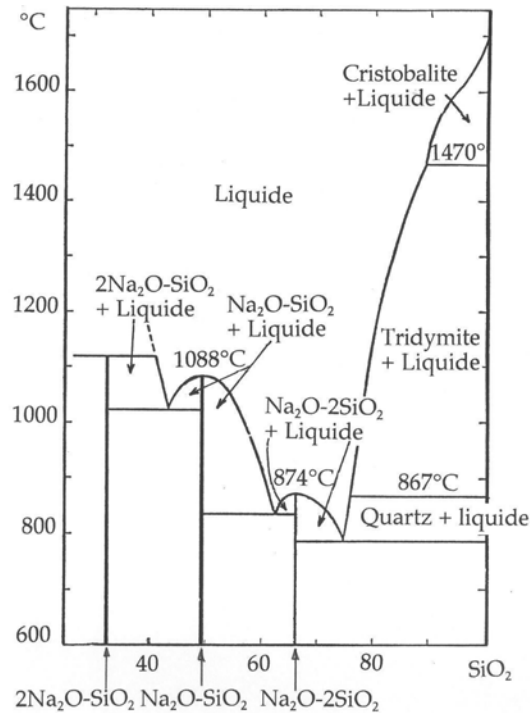


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase binaire SiO_2 - Na_2O d'après [Kracek, 1929].

Les réactions entre le carbonate de sodium et la silice ont fait l'objet d'une précédente thèse au laboratoire Surface du Verre et Interfaces [Grynberg, 2012], dont on se borne ici à rappeler les grandes lignes. En phase solide, lorsque la composition du mélange vitrifiable ne s'éloigne pas trop des compositions verrières classiques, le premier composé formé au contact entre les grains de sable et de carbonate de sodium n'est pas le plus riche en sodium mais Na_2SiO_3 [Hrma, 1985, Jones *et al.*, 2005a, Jones *et al.*, 2005b]. La formation de l'orthosilicate de sodium peut cependant être observée lorsqu'un large excès de carbonate de sodium est introduit, ce qui permet la réaction entre Na_2CO_3 et Na_2SiO_3 [Kröger et Fingas, 1933]. Les cinétiques de décomposition sont étudiées en fonction de la température par [Howarth *et al.*, 1933] et [Wilburn et Thomasson, 1958] : pour le mélange 3SiO_2 - Na_2CO_3 par exemple, la décomposition complète du carbonate de sodium est atteinte après 35 heures à 650 °C, 15 heures à 700 °C et un peu plus de 6 heures à 750 °C. Les travaux de [Oldfield, 1958] montrent que selon la granulométrie de Na_2CO_3 , et surtout de SiO_2 , certaines de ces réactions sont privilégiées. Dans le cas d'un mélange avec 15 wt% de Na_2O , pour des grains de Na_2CO_3 dont le diamètre est inférieur à 50 μm et pour des grains de quartz dont le diamètre est également inférieur à 50 μm , Na_2CO_3 réagit totalement sous sa forme solide pour former les deux liquides eutectiques à 780 °C et 830 °C. Dès que les grains sont plus grossiers, une partie du carbonate de sodium réagit sous sa forme liquide à 860 °C. On observe là aussi que certaines réactions sont privilégiées selon la composition du mélange. Pour des grains de taille comprise entre 80 μm et 100 μm , quand la teneur en Na_2O n'excède pas 10 wt%,

on observe la formation des deux liquides eutectiques. Dès lors qu'elle est supérieure, les résultats d'analyse thermique différentielle sont moins clairs. La gamme de températures resserrée dans laquelle se passe la plupart des réactions fait qu'il est difficile d'attribuer la contribution de chacune. Certaines études [Niggli, 1913b] élargissent le champ de l'étude aux autres carbonates alcalins. L'analyse thermogravimétrique met en lumière deux aspects cruciaux pour l'étude des réactions $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$:

- la perte de masse provenant de l'émission de CO_2 est suffisante pour traduire l'avancement de la réaction, puisque la seule possibilité de consommation de Na_2CO_3 est la formation de silicates de sodium ;
- le taux de perte de masse en fonction du temps est variable selon le gaz de balayage utilisé, ce qui signe une sensibilité de la réaction à l'atmosphère.

J. Grynberg en a dérivé un modèle qui permet de quantifier la cinétique de consommation du carbonate de sodium à une température fixe T , en prenant en compte d'une part les réactions en phase solide aux contacts avec les grains de silice, et d'autre part la réactivité non-locale grâce au transport en phase gazeuse :

$$v(T, p_{\text{CO}_2}, s, t) = A(p_{\text{CO}_2})(1 + \epsilon(s)) e^{-\frac{E_A}{RT}} + \frac{C(s)}{\sqrt{t}} e^{-\frac{E_C}{RT}}, \quad (1.1)$$

où s est la granulométrie, p_{CO_2} la pression partielle de CO_2 , t le temps, R la constante des gaz parfaits. Le facteur préexponentiel $A(p_{\text{CO}_2})$ diminue avec une pression de CO_2 croissante, tandis que $\epsilon(s)$ et $C(s)$ croissent avec une diminution de la granulométrie. La valeur de l'énergie d'activation $E_A = 489 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est en accord avec la littérature [Nandi et Mukerji, 1977, Dolan et Misture, 2007], il en va de même pour l'énergie d'activation de la réaction non-locale pour laquelle on trouve $E_C = 162 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Un autre résultat majeur de ces travaux mérite mention : l'hétérogénéité des silicates de sodium solides formés se répercute sur le verre en devenir. La Figure 1.9 illustre des résultats sur trois granulométries, mettant en contact du sable de silice tamisé 200–250 μm avec des grains de carbonate de sodium fins (100–160 μm , à gauche), moyens (200–250 μm , au centre) et grossiers (400–500 μm , à droite). Les mélanges sont enfournés à 900°C, où ils séjournent pendant 30 min à 2 h. Une coupe polie de l'échantillon est analysée par spectroscopie Raman : des pointés aléatoires permettent d'identifier la proportion surfacique des espèces cristallines et de la phase amorphe. Cette dernière est ensuite analysée par déconvolution Gaussienne des spectres. On observe que l'hétérogénéité plus prononcée d'un mélange aux grains grossiers conduit à la formation de davantage de métasilicate de sodium, solide. Ceci a pour conséquence une fusion eutectique NS-NS₂, qui produit des liquides dont la composition est éloignée de la composition d'ensemble, 75 wt% SiO_2 -25 wt% Na_2CO_3 .

Dans le cadre de cette thèse, afin de faire un compromis entre représentativité d'un mélange vitrifiable silico-sodocalcique réel et facilité de compréhension, c'est un mélange ter-

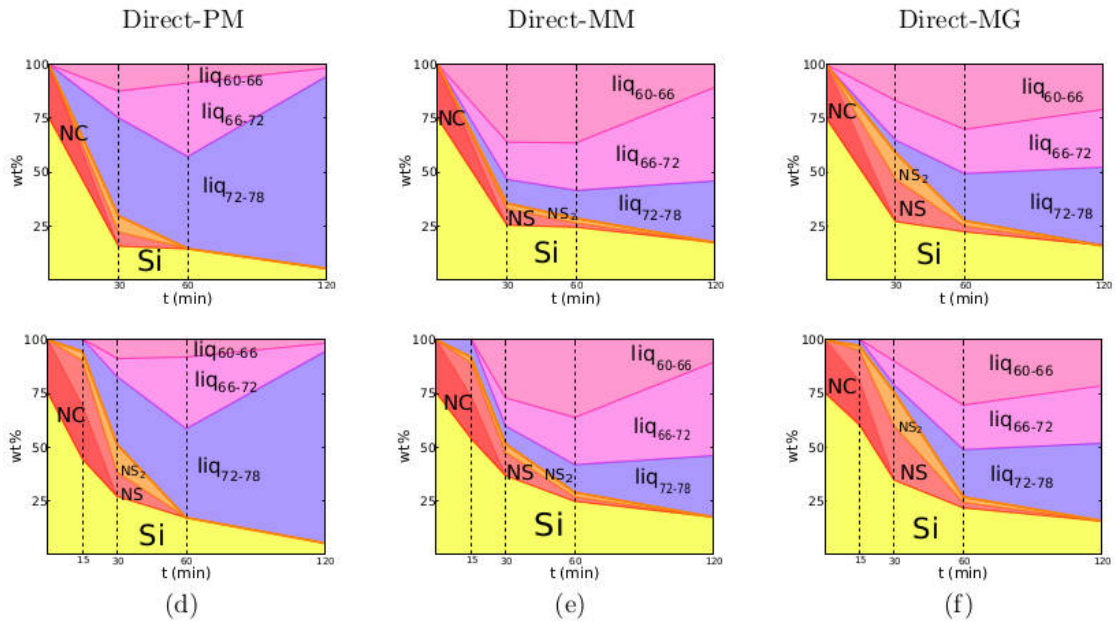


FIGURE 1.9 – Évolution isotherme des proportions des phases cristallines et des différentes populations de liquide pour des mélanges 66 wt% SiO_2 -34 wt% Na_2CO_3 placés directement à 900°C , pour différentes tailles de grains, dans une atmosphère non contrôlée. Les graphiques du haut montrent une évaluation par identification de spectres Raman et déconvolution gaussienne des spectres vitreux, les graphiques du bas représentent une quantification par affinement Rietveld de diffractogrammes avec un étalon externe.

naire SiO_2 - CaCO_3 - Na_2CO_3 qui est étudié. La Figure 1.10 montre un diagramme de phase du système d'oxydes correspondant. La part des autres alcalins, comme le lithium et le potassium, est en effet réduite dans les verres industriels : moins courants que le sodium, ils ne sont apportés que lorsqu'une propriété spécifique est recherchée, comme un abaissement de la mobilité atomique par effet d'alcalins mixtes dans les verres pour tubes cathodiques [Hwang *et al.*, 2002], ou encore un plus fort indice de réfraction pour le cristal au plomb [Zarzycki, 1982]. Les verres à vitrage ressemblent beaucoup aux verres de conditionnement, mais substituent à une partie du calcaire de la dolomie. Ces substitutions, potassium et lithium contre sodium, magnésium contre calcium, sont négligées ici, vu les analogies fortes entre les réactivités des carbonates d'une même série d'éléments. L'alumine et les oxydes mineurs comme TiO_2 , ZrO_2 , etc. jouent un rôle dans les propriétés de résistance à la corrosion du verre, mais leur teneur est mineure dans les verres de vitrage et de conditionnement (≤ 1 wt%) qui représentent près de 90 % de la production mondiale de verres [Barton et Guillemet, 2005]. De plus, la résistance mécanique et hydrolytique d'un verre ternaire SiO_2 - CaO - Na_2O est assez proche de celle d'un verre industriel pour constituer un objet d'étude pratique.

En résumé, le choix du système simplifié SiO_2 - CaCO_3 - Na_2CO_3 pour approcher un verre industriel conserve la complexité provenant de la nature granulaire, tout en la limitant. Cette composition ternaire représente tous les alcalins par du sodium, et tous les alcalino-terreux

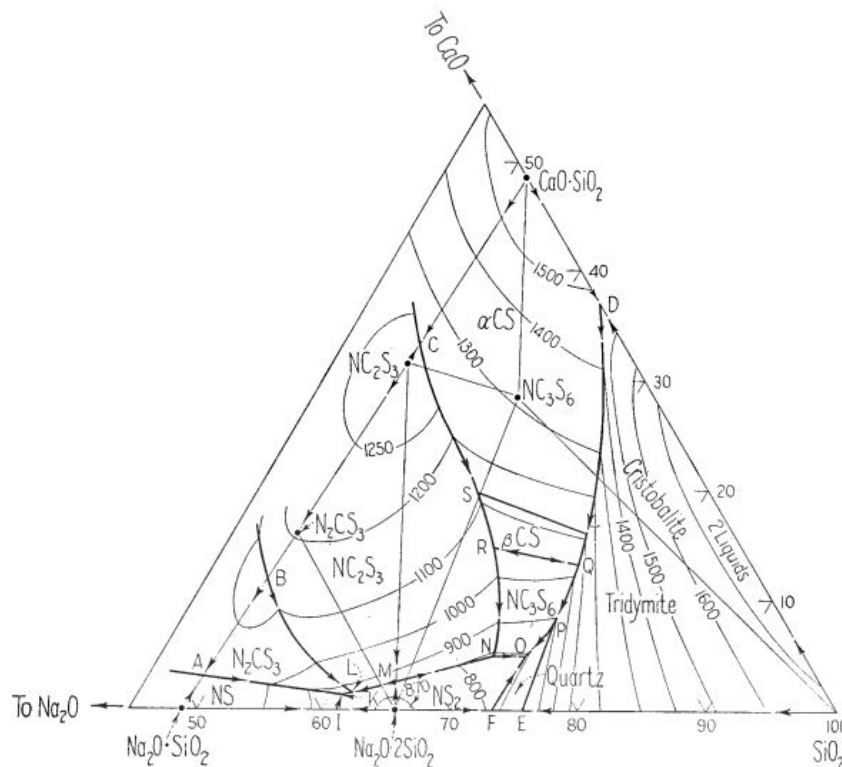


FIGURE 1.10 – Diagramme de phase ternaire du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, restreint à la zone $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$, établi par [Morey et Bowen, 1925]. Les compositions sont exprimées en wt%. Les verres communs sont situés à proximité des vallées eutectiques, visualisables grâce aux lignes isothermes.

par du calcium. Les principaux constituants sont préservés, ce qui permet de se focaliser sur les interactions majoritaires. Réduire le nombre de constituants offre l'avantage de pouvoir les tamiser pour contrôler les fréquences de contact en jouant sur la granulométrie.

1.3 Transport de matière et structure du verre

L'aspect granulaire du mélange vitrifiable, qui impacte ses propriétés physiques et chimiques, est crucial pour l'élaboration du verre. L'autre trait mis en lumière pour expliquer en quoi la persistance des hétérogénéités pose problème est la lenteur du transport de masse dans les silicates. Il est, à ce titre, nécessaire de se pencher sur la structure des verres pour mieux comprendre comment la mobilité atomique y préside à des phénomènes macroscopiques [Calas *et al.*, 2002] comme la dissolution de cristaux ou leur nucléation et croissance, ou encore la séparation de phase. On se restreindra ici aux verres d'oxydes, et plus particulièrement aux silicates.

1.3.1 Structure des silicates fondus et amorphes

La structure des silicates fondus est difficilement accessible, en raison de leur température de liquidus souvent élevée. Toutefois, le verre offre un excellent substitut [Majérus *et al.*, 2004, Cormier *et al.*, 2011] pour une étude commode dans les conditions ambiantes. Il est en effet obtenu par refroidissement rapide d'un liquide. Cette trempe fige la structure du réseau silicaté : le verre présente donc l'organisation qu'avait le liquide à une température plus élevée, dite température fictive, qui dépend de la vitesse de refroidissement.

On fait généralement remonter à [Zachariasen, 1932] les fondamentaux de la structure des verres. Cristallographe, il postule que la différence entre une phase cristalline et son analogue vitreux réside dans un désordre à l'échelle de plusieurs atomes, tandis que l'organisation entre premiers voisins serait la même dans les deux cas. Dans le cas de la silice vitreuse, la coordination tétraédrique des atomes de silicium par des atomes d'oxygène est identique à celle du quartz, mais le désordre provient de la rotation entre les sommets des tétraèdres. Récemment, les images de microscopie électronique en transmission de [Huang *et al.*, 2012] (Figure 1.11) ont apporté une preuve expérimentale directe de ce modèle du réseau aléatoire proposé 80 ans plus tôt.

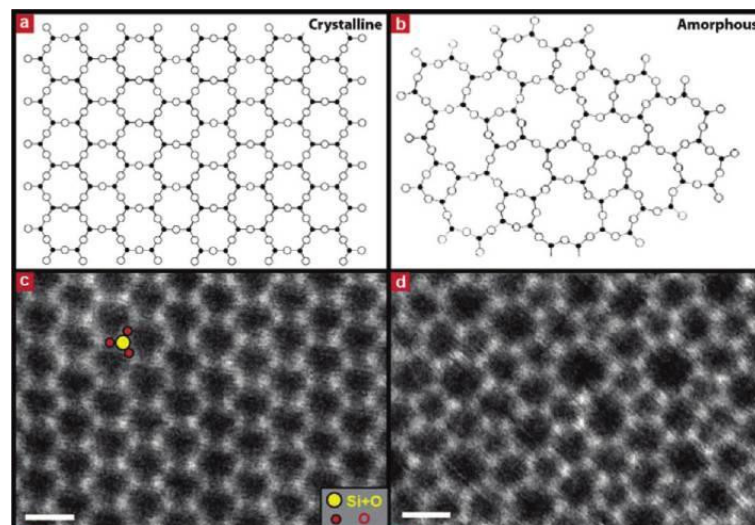


FIGURE 1.11 – Images STEM d'une bicouche de silice cristalline (à gauche) et vitreuse (à droite) sur graphène tirée de [Huang *et al.*, 2012]. L'accord avec le modèle de Zachariasen schématisé sur les premières vignettes est excellent.

L'ajout de fondants introduit une source de désordre supplémentaire par la formation d'oxygènes non-pontants, c'est-à-dire des atomes d'oxygène qui ne sont pas liés à deux atomes de silicium mais à un seul. La charge négative portée par l'atome d'oxygène est alors compensée par la présence à proximité d'un contre-cation alcalin ou alcalino-terreux. La Figure 1.12 représente l'effet de l'ajout de Na_2O à un réseau aléatoire de silice : les liens entre certains tétraèdres sont rompus grâce à l'apparition d'oxygènes non-pontants.

On parle alors de réseau aléatoire modifié, car le désordre structural créé par l'apport de cations se regroupe dans des hétérogénéités ou « canaux » du verre [Greaves, 1985]. C'est cette capacité qui distingue les cations dits formateurs de réseau, comme Al^{3+} ou Si^{4+} , des cations modificateurs de réseau comme Na^+ , Mg^{2+} ou K^+ . Les premiers forment des liaisons plutôt covalentes avec les anions oxyde, tandis que les seconds ont une liaison plus ionique [Warren et Pincus, 1940]. Cette vision de la structure du verre est relativement simplifiée, l'élucidation complète est encore loin d'être acquise [Wright, 2014].

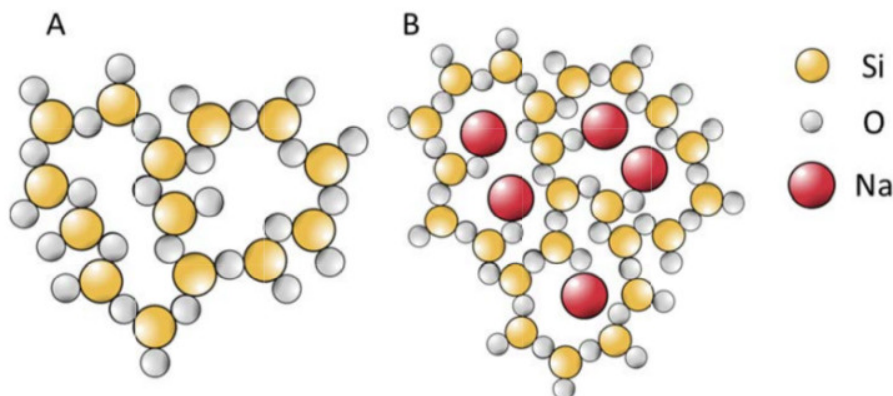


FIGURE 1.12 – Représentation schématique de l'effet dépolymérisant de l'ajout de Na_2O à un verre de silice (A). Les quatre oxygènes non-pontants sont chacun compensés par un cation Na^+ (B).

Dans un verre de silice pure, d'un point de vue stœchiométrique, tous les oxygènes sont pontants, autrement dit chaque tétraèdre est connecté à quatre autres par ses voisins, formant une chaîne ininterrompue. L'introduction de fondants modifie le réseau et coupe des liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$: on parle de dépolymérisation du réseau, par analogie avec une chaîne de polymère organique qui se verrait brisée par rupture de liaisons entre deux monomères.

Les unités structurales du réseau sont donc des tétraèdres, qu'on désigne aussi sous le terme Q^n , avec n le nombre d'oxygènes pontants. Dans le réseau tridimensionnel continu de la silice vitreuse, tout tétraèdre est Q^4 . L'ajout de petites quantités de modificateur fait d'abord apparaître des tétraèdres avec un seul oxygène non-pontant, et donc trois oxygènes pontants : ce sont des unités Q^3 . Davantage de fondant fait apparaître au sein du réseau des unités Q^2 , puis des dimères Q^1 , voire des unités isolées Q^0 .

La présence et l'organisation de ces unités structurales Q^n permet aussi de classer les silicates naturels [Montagne *et al.*, 2013]. Les tétraèdres isolés Q^0 sont formés pour une stœchiométrie de deux unités de modificateur pour une unité de silice. Ces unités SiO_4^{4-} sont caractéristiques des orthosilicates, dont les plus emblématiques représentants naturels sont la forstérite Mg_2SiO_4 et la fayalite Fe_2SiO_4 . Les unités Q^1 peuvent se coupler deux par deux par un sommet : on parle de pyrosilicates ou sorosilicates. Leur stœchiométrie est de trois unités modificatrices par unité de silice. Lorsque la teneur en silice égale celle du modificateur, des

unités Q^2 sont formées : il s'agit des métasilicates, parmi lesquels figurent le métasilicate de sodium $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ et la wollastonite ou métasilicate de calcium CaSiO_3 . Les tétraèdres s'y organisent en chaînes, qui peuvent être simples (pyroxènes, pyroxénoïdes) ou doubles (amphiboles), ou en cycles. Le terme de métasilicate est en principe réservé à cette organisation en chaîne, aussi appelée inosilicate, tandis que les cyclosilicates sont les minéraux formés par unités Q^2 organisées en anneaux. Dans la suite du présent manuscrit, le terme de métasilicate sera utilisé plus libéralement pour désigner tout silicate respectant la stœchiométrie 1 : 1 avec les modificateurs de réseau. La distinction structurale n'est en effet pertinente que pour les matériaux cristallins. Le terme de sesquisilicates est parfois employé pour désigner les espèces dont la stœchiométrie entre silice et modificateurs de réseau est 3 : 2, bien qu'il ne corresponde pas à une organisation des unités Q^n . À partir d'une connectivité Q^3 , des feuillets peuvent se former. Ces phyllosilicates incluent les disilicates, où le rapport molaire entre le modificateur de réseau et la silice est 1 : 2, comme dans le disilicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Un réseau pleinement polymérisé est quant à lui appelé tectosilicate.

Dans les silicates fondus, et par extension dans les verres qui représentent un liquide surfondu refroidi au dessous de la température de transition vitreuse, règne cependant un désordre topologique. Tous les tétraèdres n'ont pas non plus le même nombre d'oxygènes non-pontants : il y a en outre un désordre chimique. On définit alors un nombre moyen d'oxygènes non-pontants par tétraèdre Q appelé NBO/T pour *non-bridging oxygen(s) per tetrahedral cation*. NBO/T peut être directement calculée à partir de la stœchiométrie pour un verre ternaire SiO_2 -CaO- Na_2O .

1.3.2 Implications pour le procédé d'élaboration silico-sodocalcique

La formation d'un verre silico-sodocalcique s'effectue en faisant réagir du sable de silice avec des fondants pour obtenir un silicate fondu homogène, mis en forme et refroidi de façon à préserver l'organisation du liquide. D'un point de vue structurel, il s'agit donc de briser le réseau tectosilicate par action de carbonates, qui à son contact libèrent des oxydes modificateurs de réseau en émettant CO_2 . Les réactions dépolymérisent donc la silice : on passe d'unités Q^4 à un verre avec NBO/T=0,73–0,78 pour des verres de vitrage ou de conditionnement. L'échelle de l'hétérogénéité qui est initialement celle du milieu granulaire, typiquement de quelques centaines de micromètres, doit être ramenée à celle du réseau aléatoire modifié, qui est nanométrique.

Les premières réactions qui mettent en jeu la silice cristalline et les carbonates de sodium et de calcium forment des produits fortement dépolymérisés. Ces derniers doivent ensuite réagir avec la silice restante pour parvenir à la digérer. Or la mobilité atomique est d'autant plus grande que le réseau est déjà dépolymérisé, car la présence d'oxygènes non-pontants

permet un déplacement relatif des tétraèdres sans rupture de liaison siloxane. C'est pourquoi la phase de digestion est lente : un grain de sable en cours de dissolution par le silicate fondu consomme les modificateurs dans le liquide avoisinant, et réduit la possibilité d'apport en abaissant les coefficients de diffusion. C'est aussi la cause de l'épaississement du silicate fondu lorsqu'il s'enrichit en silice.

1.3.3 Parallèles et différences avec les géosciences

La dissolution de minéraux dans des silicates fondus est naturellement un domaine d'intérêt pour de nombreux processus géologiques [Liang, 1999]. L'interaction entre le magma et la chambre magmatique, la durée de persistance des xénolithes entraînés lors de la remontée magmatique [Chen et Zhang, 2009] en sont deux illustrations. L'importance de la solubilité des gaz dans le magma est de premier plan pour les phénomènes volcaniques [Bagdassarov *et al.*, 1996], et cette solubilité est fortement liée à la composition du magma. De plus, la viscosité joue un rôle important dans la dangerosité des éruptions, puisqu'elle détermine le type d'émission effusive (hawaïenne, strombolienne) ou explosive (vulcanienne, péléenne, etc.) [Parfitt et Wilson, 1995, Wylie *et al.*, 1999]. Ces deux facteurs, viscosité et solubilité des gaz, sont directement liés à l'évolution de la polymérisation du magma et donc à ses variations de composition au contact de roches. L'augmentation de viscosité par dissolution de roches riches en silice est donc particulièrement étudiée [Shaw, 2000, Acosta-Vigil *et al.*, 2006].

À l'image du four verrier, le silicate fondu d'un processus naturel n'est mélangé que par l'action des gradients thermiques, chimiques et des bulles de gaz. Les changements de composition induits par dissolution de roches sont ainsi susceptibles d'être à l'origine de mouvements convectifs [Shaw, 2006]. La trajectoire d'un magma n'est tout de même pas aussi prévisible que celle d'une particule fluide dans un four, et les variations de température et de pression peuvent amener les silicates fondus à dissoudre et à reprécipiter des minéraux [Liang, 2003].

Trois différences majeures méritent d'être soulignées. D'une part, les systèmes d'intérêt géologiques ont souvent une composition sensiblement éloignée des verres silico-sodocalciques [Edwards et Russell, 1996]. La teneur en alcalins est globalement plus basse, et il est rare que le sodium soit largement majoritaire. Le calcium et le magnésium sont présents simultanément et souvent en quantités comparables. L'aluminium est loin d'être un élément trace, de même que le fer. D'autre part, les processus de fusion partielle et de dissolution sont souvent étudiés à des températures et des pressions pertinentes pour des processus géologiques, donc éloignées des conditions de surface [Brady, 1995, Yu *et al.*, 2014]. Enfin, le contact entre les matériaux est assuré dans un processus géologique, alors la nature divisée du mélange vitrifiable est une limitation importante.

1.4 Démarche d'étude

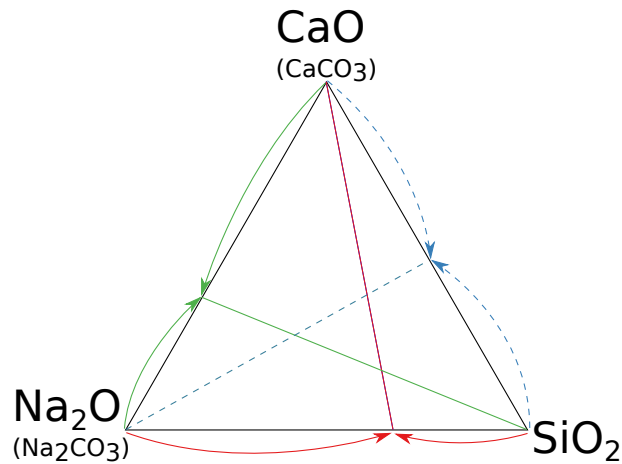


FIGURE 1.13 – Décomposition du système ternaire en sous-systèmes : le **chapitre 3** traite des réactions entre un silicate de sodium et des porteurs de calcium (en rouge), le **chapitre 4** se focalise sur les réactions entre carbonates, puis sur l'interaction entre ces carbonates mixtes et la silice (en vert). Le dernier sous-système, en pointillés, ne s'exprime pas dans l'élaboration du verre car le carbonate de sodium est plus réactif que les autres constituants.

Afin de pouvoir cerner les mécanismes qui propagent l'hétérogénéité granulaire au verre en formation, et ce faisant pénalisent l'élaboration, il est nécessaire de suivre la réactivité dès les premiers instants. Vu que les réactions débutent au contact, il apparaît logique d'étudier les trois couples binaires qui forment les arrêtes du diagramme ternaire SiO₂-CaO-Na₂O, qui est aux premiers stades en fait SiO₂-CaCO₃-Na₂CO₃ (schéma en **Figure 1.13**). L'étude des mélanges granulaires binaires SiO₂-Na₂CO₃ à la suite de la thèse de [Grynberg, 2012] a été résumée au paragraphe 1.2.3 et sert de base. Dans les conditions d'élaboration du verre, la réactivité du système SiO₂-CaCO₃ (flèches pointillées bleues) ne peut s'exprimer. Des explications plus détaillées montrent au **chapitre 3** pourquoi il en réalité plus pertinent d'étudier comment le produit des réactions SiO₂-Na₂CO₃ (flèches rouges) interagissent avec des espèces riches en calcium (ligne rouge). Le dernier système binaire entre constituants du mélange vitrifiable, CaCO₃-Na₂CO₃, marqué par des flèches vertes sur la **Figure 1.13**, est abordée au **chapitre 4**. La réaction entre ces carbonates mixtes et la silice, matérialisée par la ligne verte, y est aussi étudiée.

En somme, parmi les trois sous-systèmes binaires SiO₂-Na₂CO₃, SiO₂-CaCO₃ et CaCO₃-Na₂CO₃, seul le dernier sera abordé. La réactivité de deux systèmes pseudo-binaires, disilicate de sodium et porteurs de calcium d'une part au **chapitre 3**, carbonates mixtes et silice d'autre part au **chapitre 4**, est étudiée. Le couplage entre la nature granulaire des réactifs et les processus physico-chimiques impose de garder l'échelle locale à l'esprit. C'est pourquoi une palette de techniques d'observation est exploitée, qui sont présentées au **chapitre 2**, avec

un accent particulier sur la tomographie X *in situ*. Celle-ci s'avère précieuse lorsqu'il s'agit, au [chapitre 5](#), d'exploiter les informations des systèmes pseudo-binaires pour appréhender un mélange complet. Enfin, l'impact des voies réactionnelles mises en évidence sur le verre obtenue est esquissé au [chapitre 6](#).

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et numériques

Sommaire

2.1 Synthèse et caractérisation de mélanges partiellement vitrifiés .	28
2.1.1 Matières premières et notations	28
2.1.2 Fusions partielles	29
2.1.3 Fusions de verres complètement élaborés	30
2.1.4 Fusions sous atmosphère contrôlée	30
2.1.5 Conditionnement	32
2.1.6 Microscopie électronique à balayage, microsonde	33
2.1.7 Analyse chimique de verres	36
2.1.8 Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie	37
2.1.9 Diffractométrie de rayons X	37
2.2 Tomographie X	37
2.2.1 Éléments théoriques	38
2.2.2 Tomographie <i>in situ</i> à l'ESRF	40
2.2.3 Tomographie de laboratoire	46
2.2.4 Débruitage de l'image tomographique	49
2.2.5 Traitement quantitatif de l'image	52
2.3 Spectroscopie Raman et déconvolution non-gaussienne	55
2.3.1 Introduction	58
2.3.2 Méthodes expérimentales	59
2.3.3 Méthode de déconvolution	60
2.3.4 Résultats	63
2.3.5 Discussion	66
2.4 Diagrammes de phase et simulations thermodynamiques	73
2.4.1 Diagrammes de phase expérimentaux	73
2.4.2 Coupes isoplèthes quasi-binaires	77
2.4.3 Coupes isothermes et nappe de liquidus simulés	77
Conclusion du chapitre	81

La diversité des informations recherchées sur les états intermédiaires d'une composition verrière en cours de fusion conduit à employer une combinaison de techniques d'analyses variées, locales ou globales, structurelles ou chimiques. C'est pourquoi les échantillons doivent pouvoir être préparés de façon aussi adaptable que possible, tout en conservant une échelle représentative des matériaux granulaires employés. Toutefois, les caractéristiques particulières de la tomographie X, en particulier de la tomographie X *in situ*, justifient une préparation spécifique.

2.1 Synthèse et caractérisation de mélanges partiellement vitrifiés

2.1.1 Matières premières et notations

Un mélange vitrifiable, désigné en jargon verrier sous le nom de composition, est industriellement préparé à partir de roches broyées et de minéraux synthétiques. Dans un souci d'équilibre entre pureté chimique et similarité à la composition industrielle, seules les matières premières industrielles les plus pures et porteuses d'un seul oxyde sont employées pour élaborer les échantillons étudiés ici. Il s'agit du sable de Roncevaux et du calcaire de Saint-Germain, fournis par Samin, ainsi que du carbonate de sodium Novacarb®. Leur composition est donnée par le tableau 2.1. De la wollastonite Nyco HARRP 20 × 40 ainsi que du silicate de dicalcium Mineral Research Processing ont été utilisés. Avant emploi, les matières premières sont séchées en étuve à plus de 120°C pendant plus de 12 h, ce qui permet de les déshydrater complètement [Grønvold et Meisingset, 1983].

Les matières premières sont tamisées manuellement par agitation et passage au pinceau sur des grilles de plus en plus fines. L'emploi du pinceau permet de séparer les grains agglomérés par électricité statique. Quatre coupes granulométriques sont extraites, en accord avec la nomenclature géologique définie par [Wentworth, 1922] pour les sables :

Ultra-fine (UF) 100–160 μm

Fine (F) 160–200 μm

Moyenne (M) 200–250 μm

Grossière (G) 400–500 μm

Par la suite, toutes les compositions ternaires sont décrites par un triplet de la forme SiO_2 wt%(UF/F/M/G)-CaO wt%(UF/F/M/G)-Na₂O wt%(UF/F/M/G). Un mélange vitrifiable formé de sable et de carbonate de sodium de granulométries moyennes, et de calcaire grossier, aboutissant à un verre constitué à 75 wt% de silice, 11 wt% de chaux et 14 wt%

d'oxyde de sodium est ainsi noté 75(M)-11(G)-14(M). Ces résultats sont donnés par les fournisseurs.

Pour alléger les formules chimiques, vu que les stœchiométries des oxydes sont fixes (pas d'éléments multivalents comme les métaux de transition), la notation de chimie des cimentiers sera utilisée. Elle consiste à abrégier les oxydes en une seule lettre majuscule, ou une minuscule barré si l'oxyde est volatil : SiO_2 devient S, CaO devient C, Na_2O devient N, CO_2 devient \bar{c} , etc. Ainsi, le métasilicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est décomposé comme $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ et donc noté NS_2 . De même, $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ est constitué de $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ et est donc noté N_2CS_3 .

La sensibilité du mélange vitrifiable à l'atmosphère est connue [Grynberg *et al.*, 2015], notamment en matière d'état rédox et de mécanismes de transport du sodium (P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$). C'est pourquoi, idéalement, l'atmosphère devrait être contrôlée, ce qui est en pratique difficilement réalisable sans recourir à des instruments particuliers. On prend donc le parti d'utiliser à chaque fois que c'est possible la même masse de mélange vitrifiable dans les mêmes creusets. Ainsi, le confinement des gaz émis par le mélange au cours du traitement thermique est le même, et les effets d'échelle restent similaires.

2.1.2 Fusions partielles

Les échantillons partiellement vitrifiés à basse ou moyenne température (900–1000°C) sont élaborés dans des creusets en alumine pour des durées allant jusqu'à 1h30, sans pollution significative (≤ 1 wt% Al_2O_3) de l'échantillon par le creuset. Pour des températures ou des durées supérieures, il est nécessaire d'employer des creusets en platine rhodié de 100 mL.

La composition verrière est versée brusquement dans le creuset après agitation manuelle. Le creuset est ensuite tassé légèrement. Cela permet de limiter la ségrégation des espèces lorsque des granulométries différentes sont utilisées. Le creuset est placé dans un four électrique Nabertherm. Un premier four a été utilisé pour toutes les fusions jusqu'à juillet 2013, puis un autre pour toutes les fusions ultérieures lorsque le premier a été mis hors-service, de

	SiO_2	CaO	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Cl_2
Sable de Roncevaux	99,6	0,03	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00
Calcaire St-Germain	0,05	55,55	0,00	0,02	$\leq 0,01$	0,25	0,00
Carbonate de sodium	0,00	0,00	58,10	0,00	$\leq 0,01$	0,00	0,04

TABLEAU 2.1 – Composition en oxydes des matières premières industrielles en wt% d'après les fournisseurs. La teneur en CO_2 n'est pas indiquée. Les impuretés notables sont l'alumine dans le sable, liée à la présence de grains de feldspath, le magnésium dans le calcaire, en raison de son origine sédimentaire. Le chlore dans le carbonate de sodium provient du procédé de synthèse à partir de NaCl et CaCO_3 .



(a) Photographie

(b) Vue à la loupe binoculaire

FIGURE 2.1 – De gauche à droite sur chaque image : sable de Roncevaux de granulométrie moyenne, calcaire de Saint-Germain de granulométrie grossière et carbonate de sodium de granulométrie moyenne. Les carreaux du quadrillage mesurent 5 mm de côté.

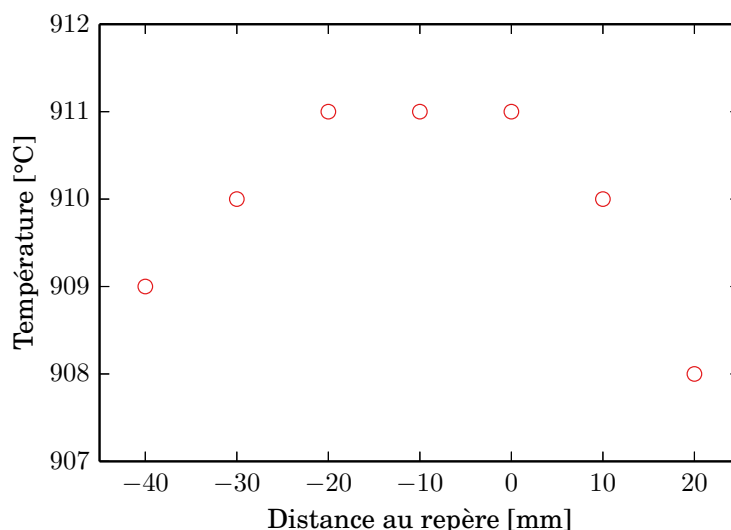
façon à conserver des conditions aussi reproductibles que possible. Le temps de fusion est mesuré à partir de la remontée du four à 2°C de la consigne. Aucune recuisson de l'échantillon n'est nécessaire lorsque le nombre de défauts est suffisant pour assurer la dissipation des contraintes. C'est le cas des fusions à basse et moyenne températures. Les mélanges vitrifiés à plus de 1100°C sont recuits à 550°C immédiatement après leur sortie du four pour dissiper les tensions.

2.1.3 Fusions de verres complètement élaborés

Les verres sont préparés par batch de 500 g à 1 kg par les apprenties du laboratoire Sabrina Simoès do Nascimento et Pauline Bouhier. Le mélange vitrifiable est homogénéisé mécaniquement dans un mélangeur Turbula, puis enfourné par petites quantités pendant deux heures dans un creuset en platine rhodié chauffé par effet Joule à 1500°C. Le mélange liquide est ensuite agité mécaniquement par une pale en platine rhodié appelée guinand pour l'homogénéiser, puis laissé à reposer pour évacuer les bulles. Enfin, le verre est coulé sur une plaque puis mis à recuire pendant une heure à 550°C pour dissiper les contraintes mécaniques, avant d'être ramené à température ambiante en une dizaine d'heures.

2.1.4 Fusions sous atmosphère contrôlée

Un four tubulaire vertical en alumine, à chauffage résistif, est balayé par un flux réglable de gaz. Deux thermocouples intégrés au four assurent la boucle de régulation. Le dispositif de suspension est présenté en [Figure 2.2a](#) et est constitué comme suit : les échantillons sont placés dans un creuset en Pt-Rh suspendu par une anse à une canne en alumine. Un thermocouple de contrôle affleure au bas de la canne, juste au dessus du creuset suspendu.



(a) Dispositif de suspension. Le (b) Courbe d'homogénéité de la température du four tubulaire réglet métallique mesure 16 cm sous un balayage de 250 sccm de CO_2 .

FIGURE 2.2 – Système de suspension de l'échantillon (a) : le creuset en platine peut contenir jusqu'à une vingtaine de grammes de poudre de carbonates. Au vu de la courbe d'étalonnage (b, établie avec une consigne à 900°C), le creuset peut tout entier être placé dans une zone thermiquement homogène à $0,5^\circ\text{C}$ près.

Une fiche à l'extrémité supérieure de la canne permet de lire la température. La canne en alumine est enchâssée dans le couvercle métallique du four et maintenue grâce à un joint torique dans une bague qui l'empêche de coulisser sous son propre poids. Il est en revanche possible de coulisser manuellement la canne pour ajuster l'altitude du creuset.

Une calibration de température est établie, pour un balayage de 250 sccm¹ de CO_2 , en laissant la canne arriver à l'équilibre thermique, puis en la décalant d'un centimètre par rapport à un repère gravé, et en répétant l'opération. Cela permet de déterminer la position et l'étendue de la zone d'homogénéité thermique du four pour la gamme de température considérée. La courbe d'homogénéité thermique est donnée en Figure 2.2b. Une zone de 4 cm dans laquelle la température est uniforme (ici $910,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ entre -30 mm et +10 mm)

1. *Standard cubic centimetres per minute*, correspond à des $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ aux conditions normales de températures et de pression, c'est-à-dire $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1,01 \text{ bar}$



FIGURE 2.3 – Plots de 25 mm et 40 mm ; le quadrillage mesure 5 mm de côté. Le plot de gauche contient la section verticale d’une carotte de verre élaboré à 1300°C pendant 45 min. Le plot de droite, métallisé au platine et couvert sur sa partie gauche de laque d’argent, contient un demi-creuset de 20 × 30 mm renfermant du mélange vitrifiable partiellement fondu.

permet de soumettre le creuset à un chauffage uniforme.

2.1.5 Conditionnement

Les échantillons fondus en creusets en platine doivent être extraits du creuset avant d’être préparés pour analyse. Une scie à cloche munie d’un foret creux de diamètre 20 mm ou 25 mm à bord d’attaque diamanté est utilisée pour extraire une carotte du creuset après refroidissement. La course de la scie à cloche est réglée de façon à s’approcher au plus près du fond du creuset, sans pour autant permettre de récupérer toute la hauteur de l’échantillon.

Le mélange partiellement vitrifié, sous forme de carotte ou dans son creuset d’alumine, est enrobé dans une résine époxy sous forme de plot cylindrique de 25 mm ou 40 mm de diamètre (voir Figure 2.3). La résine assure la cohésion des éventuels grains peu liés et protège en outre l’échantillon de la dégradation par l’air (humidité, CO₂). Le plot est scié transversalement par une lame diamantée lubrifiée à l’eau². Des essais de scie pour matériaux cimentaires, non lubrifiée, produisent un état de surface très endommagé qui nécessite une longue abrasion pour remettre le demi-plot dans un état adapté aux microanalyses. Après séchage immédiat, le demi-plot est abrasé par un tapis diamanté de 75 µm ou 40 µm pour retirer la couche superficielle ayant pu subir l’altération de l’eau. Un lubrifiant à base d’alcool type Mecaprex LA® (Presi) ou DP Brown® (Struers) est utilisé.

Le polissage est réalisé manuellement dans le cas des plots de 40 mm de diamètre, ou automatiquement pour les plots de 25 mm. Des tapis diamantés de granulométrie décroissante

2. La lubrification par l’eau s’est révélée inévitable, les découpes dans lubrifiants par lames abrasives endommageant trop l’échantillon. L’exposition à l’eau est cependant raccourcie autant que possible ; les couches superficielles de l’échantillon sont ensuite abrasées.

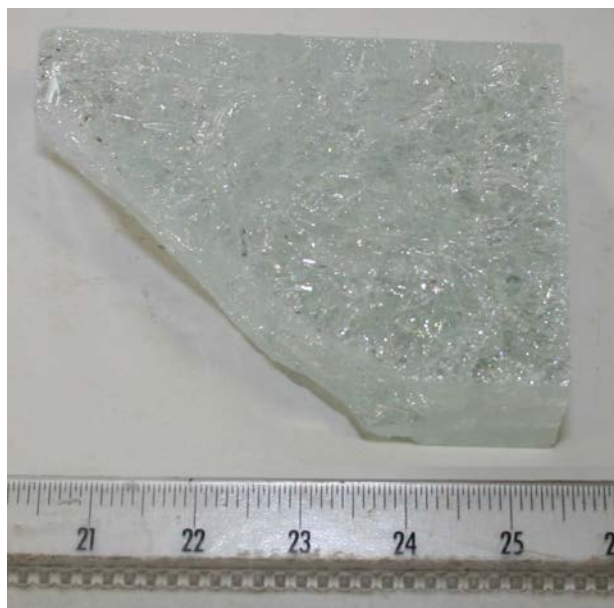


FIGURE 2.4 – Fragment de verre trempé. L'échelle est graduée en cm.

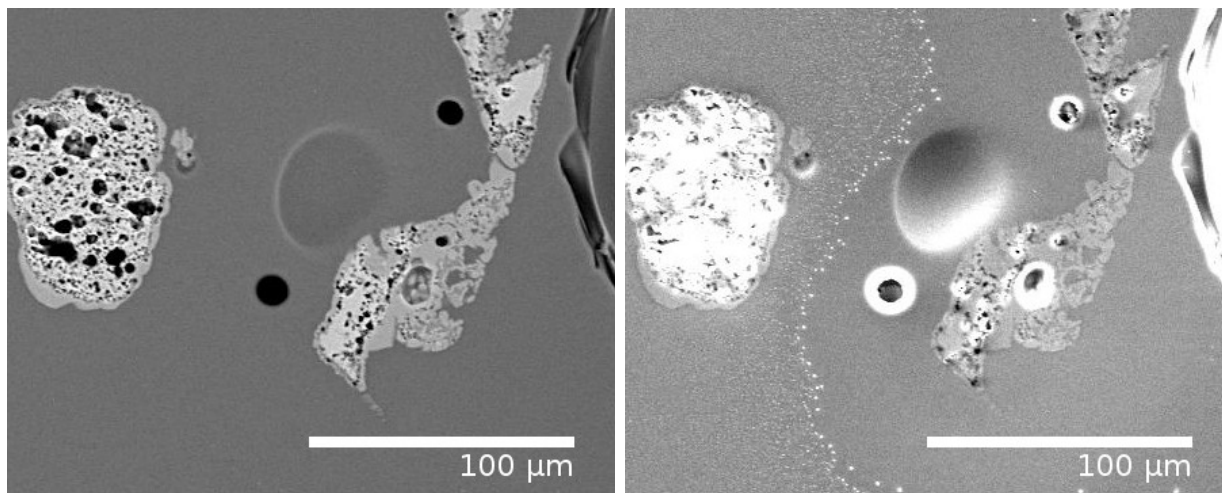
de 20 μm à 1 μm , lubrifiés à l'alcool, sont utilisés pour préserver le mélange partiellement vitrifié de l'hydrolyse. Après polissage, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur garni de gel de silice, sous vide statique.

Le broyage des verres, pour les besoins de l'analyse chimique ou pour les utiliser comme matière première, est précédé d'une étape de trempe. Des fragments sont détachés de la plaque à coups de marteau, puis sont placés dans un four électrique entre 300°C et 400°C pendant une heure environ, pour les amener à température. Les fragments sont ensuite plongés dans l'eau, ou éventés à l'air comprimé si le verre présente une faible résistance hydrolytique. Le choc thermique provoque l'apparition de nombreuses fractures (Figure 2.4) et de contraintes qui fragilisent le verre. Le fragment est ensuite concassé au marteau, puis broyé au mortier d'agate à la main. Cette opération est effectuée sous atmosphère d'azote dans le cas des verres hygroscopiques.

2.1.6 Microscopie électronique à balayage, microsonde

Les échantillons métallisés par une couche de 2 nm de platine sont observés dans un microscope FEI Quanta 400 doté d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés SSD et d'un détecteur d'électrons secondaires, ainsi que d'une diode EDS. La tension d'accélération est de 15 kV à 20 kV, avec un courant d'éclairage de 1,01 nA calibré à la cage de Faraday. En raison de la nature composite et polyphasée de la plupart des échantillons (nombreux infondus, bulles), il est important d'être vigilant au relief pour éviter une interprétation erronée des contrastes en électrons secondaires (Figure 2.5).

Les spectres EDS sont obtenus après 60 s de collecte avec une diode SDD Bruker XFlash



(a) Image en électrons rétrodiffusés

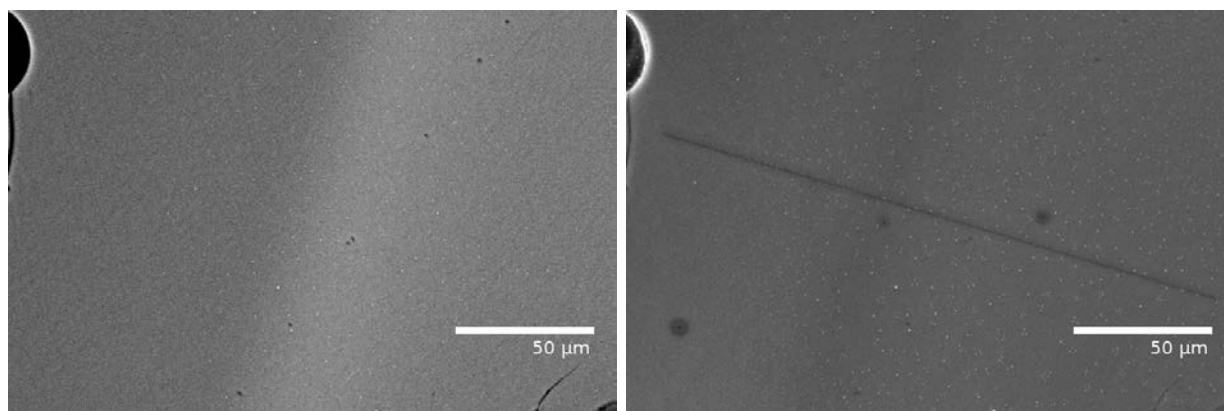
(b) Image en électrons secondaires

FIGURE 2.5 – Coupe d'un échantillon 75(M)-11(P)-14(M) 45 min à 1100°C. Le contraste chimique offert par l'imagerie en électrons rétrodiffusés (Figure 2.5a) suggère la présence d'une zone plus pauvre en éléments lourds au centre de l'image. L'observation du relief en électrons secondaires (Figure 2.5b) montre qu'il s'agit en réalité d'un artefact lié à la présence d'une bulle. Le procédé d'enrésinage et de découpe ne permet pas de remplir la porosité non connectée de l'échantillon.

5030 étalonnée au cuivre à chaque utilisation du MEB. Au cours de l'acquisition, l'intensité de la raie $K\alpha_1$ du sodium est surveillée : une décroissance ou un comportement chaotique traduisent la migration des ions Na^+ sous le faisceau. Ces dommages sont visibles en électrons secondaires après le pointé EDS (Figure 2.6). La quantification des éléments est effectuée sans étalon, suivant la méthode $\phi(\rho, z)$. La multiplicité des usages et usagers du microscope, la fréquence des interventions de maintenance sur la colonne électronique et les nombreux défauts de planéité des échantillons sont autant de facteurs limitant la justesse et la précision de la quantification EDS bien plus que l'absence d'étalons.

Dans le cas où un grossissement supérieur à $\times 2000$ est nécessaire, l'échantillon est observé avec un microscope électronique à balayage Zeiss DSM982 Gemini après métallisation au graphite. La tension d'éclairage est de 15 kV. Les spectres EDS sont obtenus après 60 s de collecte avec une diode Bruker XFlash 6|30.

L'homogénéité de verres massifs est évaluée par microsonde électronique. Ces analyses sont effectuées par un service dédié à Saint-Gobain Recherche, à l'aide d'une microsonde Cameca SX-50. Des verres d'étalonnage de composition connue sont employés pour étalonner l'appareil. La tension d'accélération est de 15 kV. Les éléments majeurs des verres (Si, Na, Ca) sont analysés avec un courant de 10 nA, contre 150 nA pour les éléments traces (Mg, Fe, Cr, Al...). Pour contrecarrer la migration des ions Na^+ , en particulier dans les verres à forte teneur en sodium, le faisceau effectue une série de balayages rectilignes autour du point mesuré (Figure 2.7).



(a) Image en électrons rétrodiffusés avant l'acquisition du profil EDS (b) Image en électrons secondaires après l'acquisition du profil EDS

FIGURE 2.6 – Coupe d'un échantillon présentant un verre hétérogène. L'acquisition d'un profil EDS transversal endommage la surface du verre.

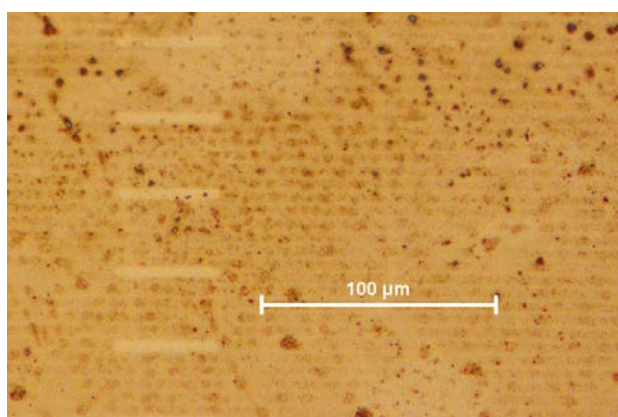


FIGURE 2.7 – Microscopie optique d'un échantillon de verre après mesures à la microsonde électronique Cameca SX-50. L'endommagement de la couche de métallisation permet de visualiser le trajet du faisceau d'électrons.

L'analyse de profils de diffusion est effectuée à l'aide d'une microsonde Cameca SX-100 à l'Université de Lille 1, en collaboration avec Corinne Claireaux [Claireaux, 2014]. Les données sont collectées pendant 20 s, avec une tension d'accélération de 15 kV, sous un courant de 15 nA, sur une zone de 20 μm de diamètre pour réduire la densité de courant sur l'échantillon. Ces précautions, qui visent à diminuer la migration des ions sodium sous le faisceau, sont insuffisantes. Elles sont complétées par un sous-comptage sur quatre périodes de 5 s, au lieu d'un comptage du signal pendant 20 s. Cela permet au logiciel d'acquisition de remonter à la teneur initiale en sodium par régression linéaire. La précision sur la teneur en sodium reste malgré tout d'environ 1 wt%, contre 0,2 wt% pour les autres éléments. Afin de limiter l'impact de la mesure à un point sur le suivant, deux points de mesure sont espacés d'au moins 30 μm .

2.1.7 Analyse chimique de verres

Les verres produits en batch sont analysés par un service dédié de Saint-Gobain Recherche. Une cinquantaine de grammes de verre est nécessaire pour pouvoir combiner au besoin des techniques de chimie par voie humide à la spectrométrie de fluorescence X.

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est la technique privilégiée pour analyser des verres industriels ou de composition proche de verres industriels, car elle allie simplicité et rapidité. La préparation se limite à la fusion d'une perle ou d'une pastille à partir de l'échantillon et de fritte de verre alcalin. Cette perle est ensuite exposée à des rayons X, déclenchant l'excitation des électrons de cœur. La désexcitation, par descente d'un électron d'une couche supérieure vers la couche vacante, produit des rayons X caractéristiques de l'élément. Le spectre d'émission de la perle fondue est analysé en énergie au moyen d'une diode. L'analyse XRF est donc multi-élémentaire, mais nécessite un étalonnage avec une référence chimiquement proche de l'échantillon pour être quantitative. Elle ne permet pas, en revanche, le dosage des éléments légers, qui se désexcitent davantage par émission Auger que par fluorescence X. La spéciation des éléments multivalents, comme Fe, est également hors de portée.

Une combinaison de techniques de chimie par voie humide peut compléter l'analyse XRF. Dans ce cas, l'échantillon subit une minéralisation acide après broyage à 50 μm . Le calcium est titré par complexométrie, la spectrocolorimétrie permet de doser l'aluminium et le fer, la gravimétrie dose la teneur en silice. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS), mono-élémentaire, et la spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES), multi-élémentaire, complètent cet éventail.

2.1.8 Analyses thermique différentielle et thermogravimétrie

L'analyse thermique différentielle ou thermodifférentielle (ATD) est réalisée par Nathalie Ferruaud, dans un service dédié de Saint-Gobain Recherche au moyen d'une thermobalance STA409 de marque Netzsch. L'ATD consiste à placer un échantillon d'environ 100 mg dans une coupelle munie d'un thermocouple, tandis qu'une coupelle identique contient un échantillon de référence inerte comme un saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Placés dans une enceinte contrôlée balayée par un flux de gaz, les deux échantillons sont soumis à un même flux de chaleur, induisant une élévation de température de 5 K/min à 10 K/min pour le saphir. La différence de température entre l'échantillon et la référence est enregistrée, trahissant les événements exothermiques ou endothermiques se produisant au fil de la montée en température.

La plupart des appareils d'ATD modernes permettent également de suivre la masse de l'échantillon pendant sa montée en température. Il s'agit alors d'une analyse thermodifférentielle couplée à une analyse thermogravimétrie (ATD/ATG). Cela permet de distinguer les événements thermiques engendrant une perte de masse (émission de gaz, sublimation, évaporation, etc.) de transitions de phase (fusion, transition vitreuse, etc.). Les produits d'émission sont entraînés par le balayage gazeux et peuvent être analysés en couplant la thermobalance à un spectromètre de masse. Ce couplage ATD/ATG/MS permet l'identification des produits émis lors d'une perte de masse, sauf si l'espèce est identique au balayage gazeux.

2.1.9 Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie des rayons X (DRX) se fonde sur les interférences constructives entre les rayons X diffusés élastiquement par des plans cristallins successifs. Elle est par conséquent inopérante sur les matériaux amorphes comme le verre, mais d'intérêt pour étudier la nature des espèces, potentiellement cristallines, formées au cours de la fusion du mélange vitrifiable.

Les diffractogrammes sont acquis au laboratoire CEMHTI³ sur un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) en géométrie Bragg-Brentano (θ - θ), équipé d'une anticathode au cuivre pour émission $K\alpha_{1,2}$ et d'un détecteur linéaire LYNXEYE. L'identification des espèces est réalisée grâce au logiciel EVA à partir de la base de données ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) dans sa version pdf2 2012.

2.2 Tomographie X

L'intérêt de la microtomographie X pour l'étude de matériaux complexes n'est plus à démontrer [Landis et Keane, 2010]. À l'instar d'autres techniques tomographiques, comme la

3. Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation - UPR3079 CNRS, Site Haute Température, Orléans

tomographie à émission de positrons ou la prospection électrique [Dickin et Wang, 1996], elle offre la possibilité d'observer en trois dimensions la structure d'objets. Non-destructive, la tomographie X ou tomographie axiale calculée (*CT scan* ou *CAT scan*) trouve naturellement des applications dans le domaine médical [Mettler et al., 1993, Mettler et al., 2000], pour l'étude des objets du patrimoine [De Witte et al., 2008], parfois à la croisée des deux [Cesarani et al., 2003].

Cette section ébauche dans un premier temps les principes mathématiques sur lesquels la tomographie se fonde. Les différences marquées entre la tomographie sur synchrotron et la tomographie de laboratoire, tant en matière de mise en œuvre que de capacités, sont ensuite détaillées, avant de préciser les traitements numériques employés pour exploiter les données.

2.2.1 Éléments théoriques de tomographie en faisceau parallèle

La tomographie X (schéma de principe p. 39) consiste à reconstruire coupe par coupe l'objet analysé à partir de radiographies obtenues à différents angles. Les principes mathématiques, dont cette partie brosse un portrait d'ensemble, sont détaillés par l'ouvrage de référence de [Kak et Slaney, 2001].

Un rayon X traverse l'objet suivant un chemin optique s en étant partiellement absorbé, par effet Compton et photoélectrique. Son intensité I au sortir de l'objet est atténuée par rapport à l'intensité incidente I_0 conformément à la loi de Beer-Lambert⁴ :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\int_s \mu(s) ds\right). \quad (2.1)$$

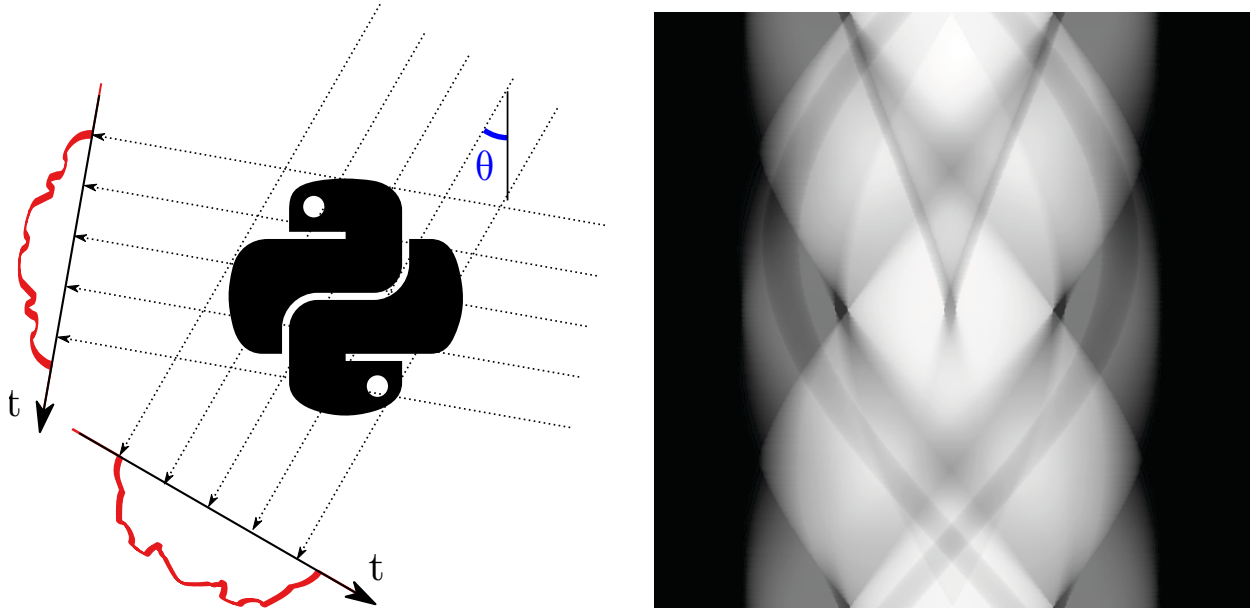
Ainsi, la mesure de l'intensité d'un rayon X, puis le calcul de $\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$, équivaut à une intégrale linéique de l'absorbance μ de l'objet. Une radiographie complète P de l'objet, prise à un angle θ avec un décalage t par rapport au centre est donc une projection de l'absorption :

$$P_\theta(t) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \mu(x, y) \delta(t - x \cos \theta - y \sin \theta) dy dx \quad (2.2)$$

où δ est l'impulsion de Dirac. Cette projection constitue la transformée de Radon de l'absorption.

Une expérience de tomographie enregistre des radiographies de l'objet sur une plage angulaire (Figure 2.8). Afin de reconstruire une coupe de l'objet, l'algorithme le plus employé, et utilisé dans les expériences à l'ESRF (voir sous-section 2.2.2) comme en tomographie de laboratoire (sous-section 2.2.3) est la rétroprojection filtrée. Cet algorithme s'appuie d'une part sur les méthodes de transformation rapide de Fourier (FFT) pour passer facilement

4. On considère ici le cas d'un objet non diffractant, illuminé par une source monochromatique parallèle ou parfaitement ponctuelle.



(a) Deux radiographies acquises pour un même objet donnent deux projections (en rouge), qui correspondent à la transformation de Radon pour deux angles θ .

(b) L'ensemble des transformées de Radon sur une plage angulaire de 180° forme le sinogramme de l'objet.

FIGURE 2.8 – Schéma de principe d'une expérience de tomographie en faisceau parallèle. **a** L'objet est éclairé par un faisceau de rayons X (en pointillés) tournant. **b** Sur le sinogramme, chaque projection est représentée par une ligne en niveau de gris. La première ligne du sinogramme correspond à $\theta = 0^\circ$ (éclairage vertical de haut en bas), puis le faisceau est tourné dans le sens horaire jusqu'à $\theta = 180^\circ$.

de l'espace réel (x, y) à l'espace de Fourier (u, v) , d'autre part sur l'échange Fourier-Radon. Il est en effet identique de prendre \hat{P}_θ la transformée de Fourier d'une projection P_θ et $\hat{\mu}(w \cos \theta, w \sin \theta)$ la tranche de direction $(\cos \theta, \sin \theta)$ de la transformée de Fourier 2D de l'objet de départ $\mu(x, y)$. En effectuant un changement de repère par rotation d'angle θ , il vient :

$$P_\theta(t) = \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \mu(x, y) \delta(t - x \cos \theta - y \sin \theta) dx dy \quad (2.3)$$

$$= \int_{s=-\infty}^{+\infty} \mu(t \cos \theta - s \sin \theta, t \sin \theta + s \cos \theta) ds. \quad (2.4)$$

La transformation de Fourier de cette fonction d'une variable est donc

$$\widehat{P}_\theta(w) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \mu(t \cos \theta - s \sin \theta, t \sin \theta + s \cos \theta) e^{-2i\pi w t} ds dt \quad (2.5)$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} \mu(x, y) e^{-2i\pi w (x \cos \theta + y \sin \theta)} dx dy \quad (2.6)$$

$$= \hat{\mu}(w \cos \theta, w \sin \theta) \quad (2.7)$$

Dès lors qu'on accumule les projections de l'objet, on peut construire un échantillonnage de sa transformée de Fourier. Il suffit ensuite de prendre la transformée de Fourier inverse pour reconstruire l'objet, qui fait apparaître un filtre linéaire passe-haut en coordonnées polaires :

$$\mu(x, y) = \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mu}(w, \theta) e^{2i\pi w(x \cos \theta + y \sin \theta)} w dw d\theta \quad (2.8)$$

et par symétrie de la projection autour de l'objet,

$$= \int_0^\pi \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\mu}(w, \theta) e^{2i\pi w(x \cos \theta + y \sin \theta)} |w| dw \right) d\theta. \quad (2.9)$$

L'équation (2.9) montre que, pour chaque angle θ , on a une contribution filtrée linéairement par le terme $|w|$ qui est « étalée » dans l'espace réel, d'où le nom de l'algorithme. En pratique, le nombre d'angles auxquels des radiographies sont enregistrées est cependant limité, et le problème est discret et non continu.

2.2.2 Tomographie *in situ* à l'ESRF

Toutes les expériences de tomographie *in situ* ont été conduites sur la ligne de lumière ID19 du synchrotron ESRF (*European synchrotron radiation facility*) à Grenoble⁵.

L'anneau principal de l'ESRF, d'un diamètre de plus de 840 m, contient des électrons en rotation à des vitesses relativistes, dont l'énergie avoisine 6 GeV. Sous une pression de 10^{-9} mbar, les électrons voyagent par paquets suivant des segments rectilignes, et sont déviés par des aimants de courbure. L'accélération produite par ces changements de direction produit un rayonnement de freinage, principalement dans le domaine des rayons X. Des dispositifs d'insertion constitués de séries de paires d'aimants à polarité alternée jalonnent également le parcours des électrons. Ces *insertion devices* (ID) confèrent aux électrons une trajectoire en zigzag, où chaque courbure est une source de *Bremsstrahlung*. Ces faisceaux de lumière se superposent et interfèrent, produisant un rayonnement intense et spatialement cohérent, formé d'une fréquence fondamentale et d'harmoniques. Régler l'entrefer des aimants sur les onduleurs permet d'ajuster la valeur de la fréquence fondamentale. Les harmoniques d'ordre plus élevés peuvent ensuite être sélectionnées en filtrant le faisceau de rayons X à l'aide d'atténuateurs, comme des lames d'aluminium ou de cuivre d'épaisseur contrôlée, au détriment de la luminosité. Un troisième type de dispositif, constitué de lentilles de focalisation magnétiques, maintient la compacité du faisceau d'électron.

L'intensité de la lumière synchrotron, pouvant atteindre 10^{13} photons par seconde par

5. ESRF-The European Synchrotron, 71 avenue des Martyrs, Grenoble

mm² sur ID19, reste son principal avantage. Le rayonnement synchrotron présente également la caractéristique notable d'être pratiquement parallèle, ce qui n'est pas le cas des rayons X issus des tubes générateurs utilisés en laboratoire. Sa cohérence spatiale permet en outre d'exploiter l'information de phase sans forcément recourir à des grilles de calibration.

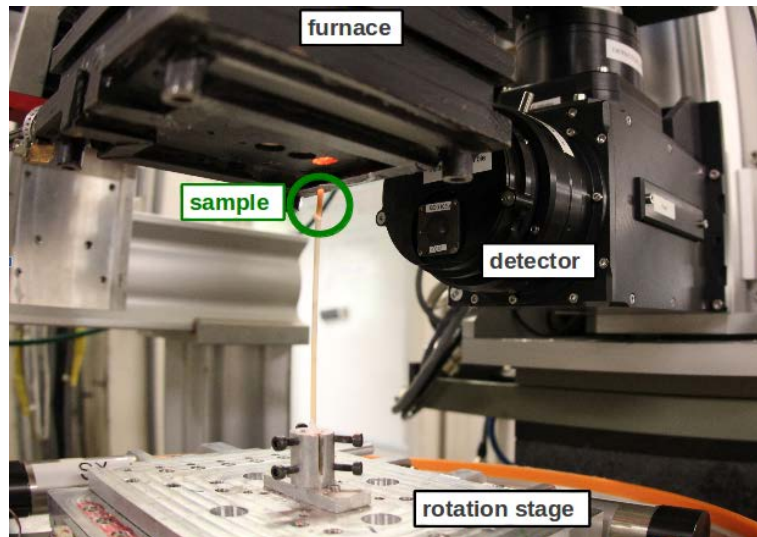
Pour l'étude *in situ* de mélanges silico-sodocalciques, il importe d'avoir un maximum de luminosité, tandis que des rayons X durs sont dénués d'intérêt : le seuil K du calcium, le plus élevé de notre système, est de 4,04 keV. C'est pourquoi l'harmonique d'énergie 17,6 keV est employée pour toutes nos expériences. Le faisceau n'est cependant pas strictement monochromatique, on parle de *pink beam*. ID19 est une ligne de lumière longue, l'échantillon est placé à environ 150 m de la source de rayons X. Une telle distance est suffisante pour que la légère divergence du faisceau permette d'imager jusqu'à 45 mm en largeur et 2 mm en hauteur, ce qui est plus que suffisant pour imager nos échantillons.

Les campagnes de mesure se sont réparties sur plus de deux années, au cours desquelles l'équipement disponible sur ID19 n'a eu de cesse de se perfectionner. En particulier, deux fours ont été utilisés pour les observations *in situ* des réactions de fusion du mélange vitrifiable :

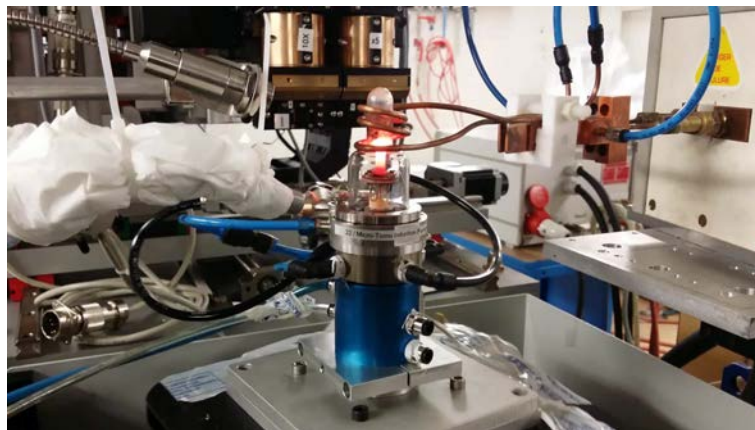
Le four « École des mines » (Figure 2.9a) est un four électrique à résistance percé d'un trou à l'avant et d'un trou à l'arrière, permettant au faisceau de rayons X de le traverser. L'inertie thermique des réfractaires d'isolation est suffisante pour stabiliser la température, qui peut monter jusqu'à 1450°C. Monté sur un support de translation verticale et percé d'un trou de 2 × 3 mm dans la sole, le four s'abaisse sur l'échantillon préalablement aligné avec le faisceau X. La petite dimension de l'ouverture de la sole limite la taille de l'échantillon, ce qui a l'avantage de permettre une montée en température brusque : de la température ambiante à 900°C en moins de 10 s.

Le four à cloche (Figure 2.9b) est constitué d'un porte-échantillon métallique intégré à la platine par un raccord tournant, surmonté d'une cloche en silice vitreuse. La cloche est fixée par un collier dont l'étanchéité est assurée par un joint torique. Le raccord tournant, conçu et réalisé par Emmanuel Garre, permet une double circulation d'eau (pour le refroidissement) et de gaz, ce qui en fait un four à atmosphère contrôlée. Une spire de cuivre, alignée de façon à ne pas obturer le faisceau X, chauffe le porte-échantillon par induction magnétique. L'échantillon est échauffé par conduction, ce qui peut conduire à d'importants gradients de température.

Les contraintes des systèmes de chauffage limitent la taille des échantillons à quelques millimètres au plus. Par ailleurs, la taille doit aussi permettre l'acquisition de radiographies en un temps proche d'une milliseconde pour atteindre la performance d'une tomographie complète par seconde. C'est pourquoi des creusets en alumine de diamètre 2 mm et de paroi 0,1 mm sont utilisés. La dissolution de l'alumine ne compromet pas l'intégrité du creuset,



(a) Four « École des mines » en noir : le trou de la sole ovale rougeoyant trahit la température élevée du four. Le faisceau de rayons X arrive par la gauche.



(b) Four à cloche : la spire d'induction en cuivre couple avec le porte-échantillon en molybdène à travers la cloche de silice vitreuse. Le faisceau de rayons X arrive par la droite.

FIGURE 2.9 – Fours utilisés à ID19 pour l'acquisition de tomographies pendant la fusion du mélange vitrifiable. Le four à cloche est utilisé pour toutes les expériences à partir de juin 2014.

même s'il existe un risque de pollution du mélange vitrifiable. Par ailleurs, 0,2 mm d'alumine absorbent très peu les rayons X en comparaison d'une épaisseur similaire de platine rhodié. Un creuset de 10 mm de haut permet de contenir environ 20 mg de mélange vitrifiable. La contrainte géométrique limite donc la statistique granulaire, ce qui impose de sélectionner une zone d'intérêt pour l'observation.

Le porte-échantillon employé avec le four « École des mines » est constitué d'une tige d'alumine de 10 cm, dans laquelle passent un fil de platine et un fil de platine rhodié. Soudé à l'extrémité supérieure de la tige, ce thermocouple affleure sous l'échantillon et permet un suivi de la température du bas de l'échantillon. Un décalage existe cependant, qui ne peut être mesuré par le thermocouple, en raison de l'échauffement produit par le faisceau de rayons X. En effet, placer le thermocouple dans le faisceau révèle une surchauffe de 20°C, mais la différence de diamètre et d'absorbance entre l'échantillon et le thermocouple rend cette valeur indicative. Des calibrations de températures plus précises sont présentées par [Bouttes, 2014]. Le porte-échantillon du four à cloche comporte également un thermocouple intégré. L'espace entre les spires d'induction permet, outre le passage du faisceau de rayons X, de mesurer la température par pyrométrie optique à deux longueurs d'onde.

La rotation des porte-échantillons est assurée par une platine Leuwen. Montée sur un axe de translation orthogonal à la direction d'éclairage, elle permet également de retirer momentanément l'échantillon du champ de vision pour enregistrer l'image du faisceau X, c'est-à-dire l'intensité I_0 dans l'équation (2.1). L'enregistrement régulier du « blanc » est important dans le cas d'expériences longues, car l'intensité du faisceau dépend directement du courant circulant dans l'anneau du synchrotron, décroissant entre deux remplissages.

L'image de l'échantillon, ou à défaut du faisceau de rayons X, est convertie par un cristal scintillateur LuAG (grenat d'aluminium-lutécium dopé) de 10 ou 25 μm d'épaisseur en lumière visible. Un miroir incliné de 45° renvoie son image à un objectif de microscope placé devant la caméra rapide PCO Dimax®. D'une part, l'image est ainsi enregistrée sans exposer le capteur CMOS aux rayons X résiduels, qui terminent leur course sur un *beamstop* de cuivre et de plomb. Des défauts sont susceptibles d'apparaître dans le scintillateur en cours d'expérience. Cela constitue une source notable d'artefacts dans la reconstruction tomographique. D'autre part, deux objectifs de microscope ont été utilisés : $\times 10$ et $\times 20$, ce qui correspond à des tailles de pixel de 1,1 μm et 0,55 μm . Comme la taille du capteur de la caméra est fixe, la zone maximale imagée en résolution $\times 20$ est deux fois plus petite qu'en résolution $\times 10$.

Pour une zone imagée de $n \times m$ pixels, il est nécessaire d'acquérir au moins n radiographies afin que la rétroprojection ne soit pas sous-échantillonnée. La caméra doit donc enregistrer n^2m pixels, chacun codé sur 2 octets pour traduire la dynamique des niveaux de gris perceptibles par le capteur CMOS. Observer une zone de 1008×800 pixels revient donc à enregistrer 1,6 Go de données. Si le temps d'exposition pour chaque projection est

de 2 ms, on a d'une part une rotation de 0,25 tr/s, d'autre part un débit moyen de données de 400 Mo/s. Or la caméra Dimax ne dispose que de 32 Go de mémoire interne, et ne peut la décharger pendant qu'elle acquiert de nouvelles données. Par conséquent, deux stratégies sont employées :

- des tomographies sont enregistrées à chaque tour, jusqu'à saturation de la mémoire interne de la caméra. Le four est ensuite déplacé vers le haut, pour tremper l'échantillon. Le système n'évolue plus pendant que la caméra est déchargée, ce qui peut prendre plusieurs minutes. Lorsque toutes les données ont été transférées, le four est abaissé sur l'échantillon, qui remonte rapidement à température, et les enregistrements peuvent reprendre. Cette stratégie a l'avantage d'offrir la meilleure résolution temporelle : avec un temps d'exposition de 1 ms, on peut acquérir une tomographie de $1008 \times 1008 \times 800$ voxels en 1 s toutes les 2 s, et cela à 19 reprises. En revanche, la trempe et la remontée en température provoquent des déplacements dans l'échantillon en raison de la dilatation des gaz. Il est possible de perdre de vue la zone d'intérêt.
- des tours « blancs » sont ajoutés entre deux tomographies pour laisser à la caméra le temps de transférer le contenu de sa mémoire interne. Pendant ces cycles, l'échantillon poursuit sa rotation dans le four, éclairé par le faisceau de rayons X, mais les radiographies ne sont pas enregistrées. La caméra peut ainsi transférer les données de sa mémoire interne vers l'ordinateur de pilotage. Au début du tour suivant, après la fin de la décharge, l'enregistrement des projections recommence. Il est évident que l'intervalle laissé entre deux tomographies est pénalisant pour le suivi détaillé de phénomènes rapides. Cependant, cette stratégie pérenne permet le suivi de phénomènes sans limitations de durée et sans exposer l'échantillon à des soubresauts de température.

Dernière caractéristique notable de la tomographie sur synchrotron : la cohérence spatiale donne lieu à des interférences, visibles comme des bordures noires et blanches autour des grains sur la [Figure 2.10a](#). Cette information de phase se révèle d'autant plus pertinente que les éléments du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ ont des absorptions similaires [[Hubbell et Seltzer, 2004](#)], ce qui limite le contraste d'absorption. Or, le mélange granulaire en cours de réaction est fortement polyphasé : phases liquides, grains, bulles, sont autant d'interfaces propices au contraste de phase. [[Paganin et al., 2002](#)] établit et implémente un algorithme de reconstruction artificielle de la phase à partir d'images d'absorption, permettant de passer d'un contraste interfacial à un contraste de zone. *Stricto sensu*, l'algorithme de Paganin est conçu pour un objet homogène éclairé par un faisceau monochromatique. En pratique, son implémentation par [[Weitkamp et al., 2011](#)], disponible pour les reconstructions à l'ESRF, démontre qu'un échantillon polyphasé éclairé en *pink beam* peut aussi convenir. La [Figure 2.10b](#) montre la reconstruction en pseudo-phase par cet algorithme de

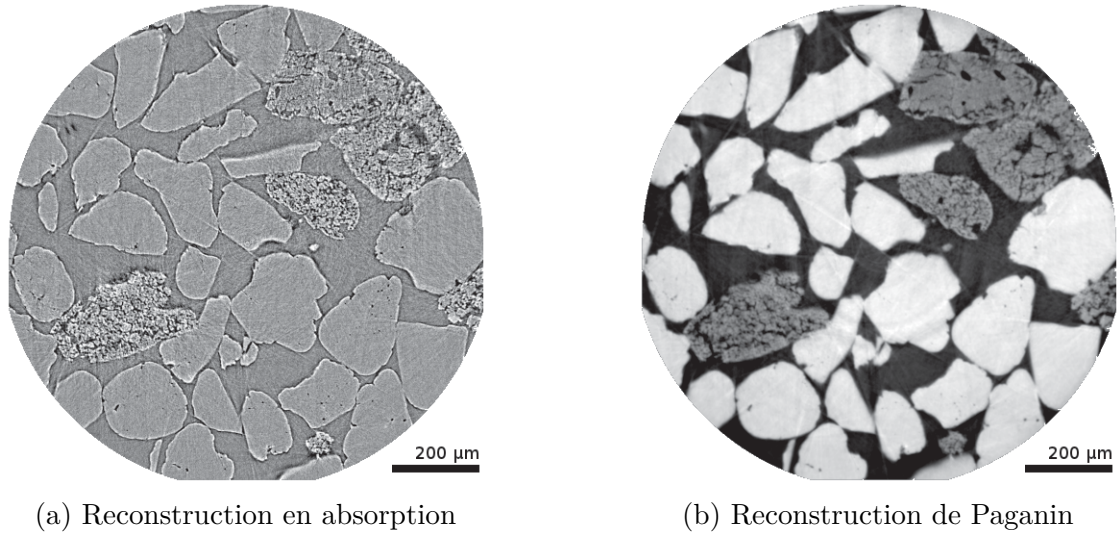


FIGURE 2.10 – Comparaison de deux modes reconstruction, en absorption et en pseudo-phase avec l’algorithme de Paganin, pour une même coupe tomographique un mélange binaire sable-carbonate de sodium. **a** On distingue faiblement les grains de sable (texture lisse) et les grains de carbonate de sodium (texture rugueuse, mouchetée) de l’atmosphère en gris légèrement plus sombre. **b** Les grains de sable apparaissent en blanc, les grains de carbonate de sodium en gris. L’atmosphère est le fond noir ; le bord des grains est légèrement flou.

Paganin de la même coupe tomographique que la [Figure 2.10a](#). Le contraste de niveau de gris permet de discerner les espèces chimiques, et fonctionne dans le même sens que le contraste des électrons rétrodiffusés en microscopie électronique : le niveau de gris augmente avec le numéro atomique.

La reconstruction de Paganin se fonde sur un filtre passe-bas dans l’espace de Fourier, qui « étale » les franges d’interférences dues au contraste de phase. Outre la distance entre l’échantillon et le scintillateur, qui est fixe au cours d’une expérience, le paramètre libre de ce filtre est le rapport $\frac{\delta}{\beta}$. L’indice de réfraction complexe d’un matériau dans la gamme des rayons X est décomposé comme $n = 1 - \delta + i\beta$, où β est la composante responsable de l’absorption. Le rapport $\frac{\delta}{\beta}$ dépend donc du matériau, idéalement homogène, imagé puis reconstruit avec la méthode de Paganin. En pratique, la partie imagée de nos échantillons peut contenir des proportions variables des différents composants du mélange vitrifiable. On ne cherche donc pas à calculer *a priori* ce rapport, mais on reconstruit un même volume de données avec plusieurs valeurs et on observe l’impact sur la qualité du résultat : une sous-estimation conserve des franges d’interférences et un mauvais contraste, tandis qu’une surestimation rend floue l’image. La valeur optimale de $\frac{\delta}{\beta}$ est donc celle qui maximise l’écart entre les niveaux de gris des voxels de différentes phases, tout en minimisant la dispersion des niveaux de gris des voxels d’une même phase. Ce problème est abordé par une approche de partition des données (*data clustering*). On sait combien de phases sont visibles sur la

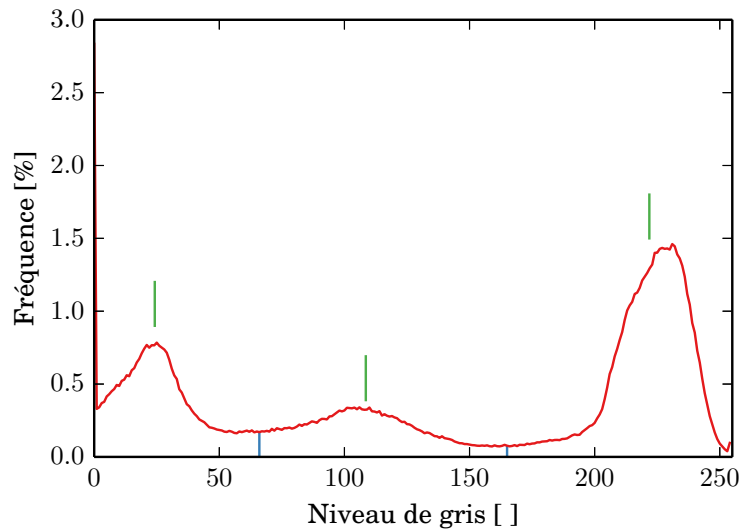


FIGURE 2.11 – Histogramme de la coupe tomographique [Figure 2.10b](#). Les lignes bleues sont les limites des groupes. Les lignes vertes marquent les centroïdes des groupes.

tomographie (atmosphère, sable, calcaire, etc.) et attribue chaque voxel à une phase, c'est-à-dire à un groupe (*cluster*) selon sa proximité de niveau de gris au centroïde du groupe. La [Figure 2.11](#) illustre le résultat obtenu par la méthode des k -moyennes. L'inertie de chaque groupe est définie, de façon analogue au moment d'inertie d'un solide, comme la somme des carrés des distances euclidiennes des voxels au centroïde. Adimensionnée par la variance et la taille de l'image, cette inertie fournit un score qui détermine le choix du rapport $\frac{\delta}{\beta}$: le meilleur rapport est celui qui produit une valeur localement minimale du score d'inertie de la reconstruction.

2.2.3 Tomographie de laboratoire

À la différence de la tomographie sur synchrotron, la tomographie de laboratoire (voir [Figure 2.12](#)) est réalisée grâce un tube à rayons X à fenêtre latérale. Un canon à électrons vertical focalise un faisceau sur un point d'une plaque de tungstène inclinée de 45° . Les rayons X résultant du *Bremsstrahlung* et des émissions caractéristiques de fluorescence divergent du point source, et éclairent l'échantillon au travers d'une fenêtre en béryllium. La tension d'accélération des électrons (jusqu'à 150 kV) et le courant du canon (jusqu'à 500 μA) peuvent être réglés presque indépendamment. Le faisceau produit est fortement polychromatique, et non cohérent.

Le polychromatisme a pour conséquence un artefact de durcissement de faisceau (« *beam hardening* ») : à mesure que le faisceau de rayons X traverse l'échantillon, ses composantes de basse énergie sont plus absorbées que les rayons X durs. Le rayonnement «change de couleur», ce qui fausse la reconstruction en absorption décrite par l'équation (2.1). La consé-

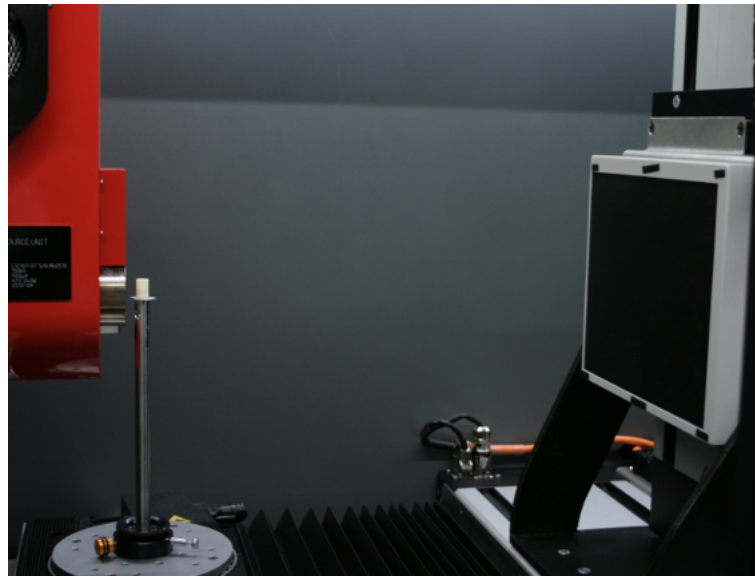
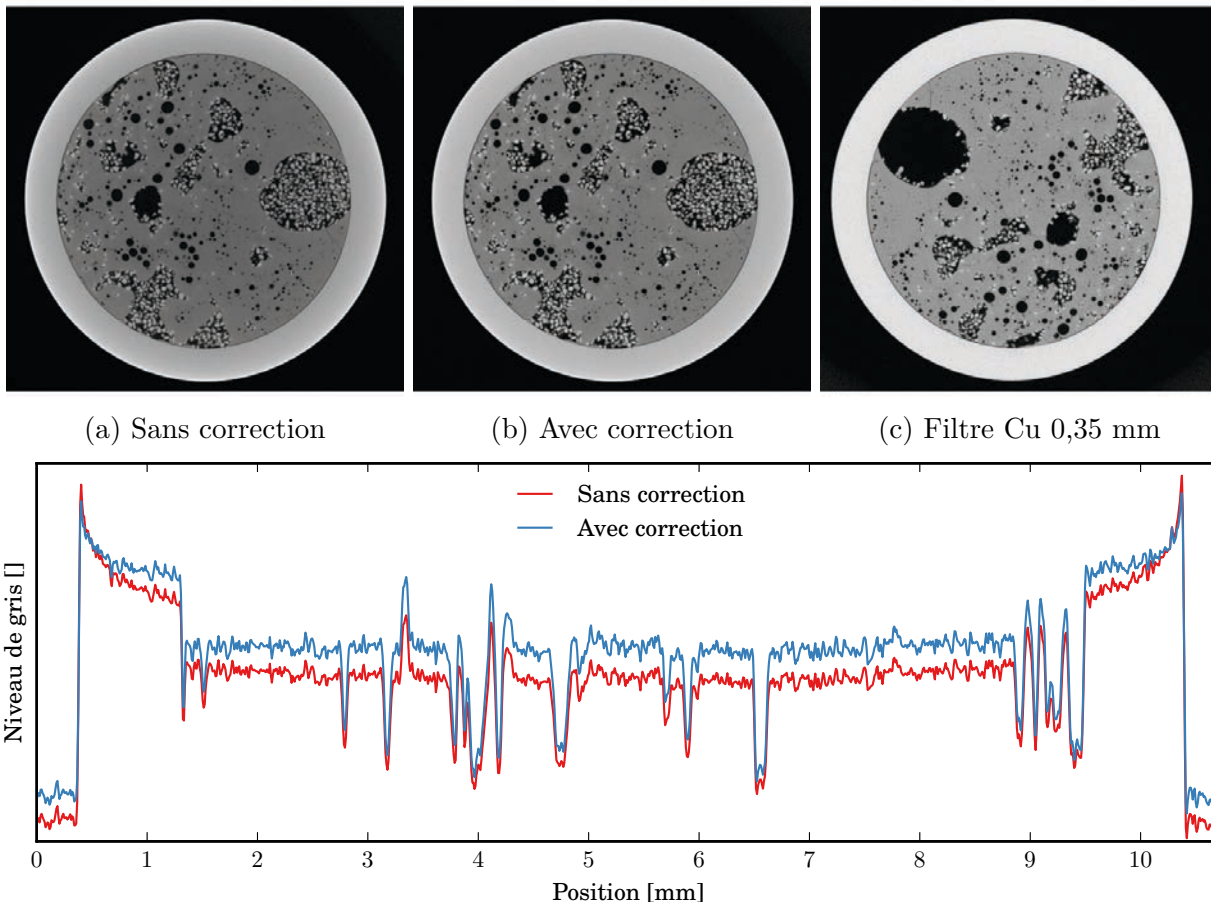


FIGURE 2.12 – Vue intérieure du tomographe RX Solutions EasyTom®. Le creuset en alumine contenant l'échantillon, en blanc sur la tige porte-échantillon métallique) mesure 15 mm de haut. Le tube générateur de rayon X scellé, en rouge, illumine l'échantillon au travers d'une fenêtre en béryllium. À droite, l'écran imageur est formé d'une feuille de protection en carbone vitreux couvrant un scintillateur CsI. Le tube à rayons X bouge librement dans son plan vertical. La platine de rotation du porte échantillon dispose de 2 degrés de translation dans le plan horizontal; l'imageur et la platine peuvent être approchés indépendamment l'un de l'autre du tube à rayons X. L'imageur est également mobile dans son plan vertical.



(d) Profil des niveaux de gris de la coupe horizontale médiane.

FIGURE 2.13 – Tomographie d’un échantillon avec (a) et sans (b) correction de durcissement. (c) Tomographie du même échantillon (c) avec un filtre de cuivre de 0,35 mm. Une coupe horizontale au milieu de l’image (d) révèle la surestimation de l’absorption sur les bords de l’échantillon (*cupping*) caractéristique du durcissement du faisceau. La correction numérique appliquée lors de la reconstruction diminue son impact, mais un filtrage du faisceau de rayons X offre de meilleures performances, au détriment de la durée d’acquisition.

quence, illustrée par la [Figure 2.13](#), est une surestimation de l’absorbance sur les bords de l’échantillon. Des filtres polynomiaux peuvent être appliqués lors de la reconstruction pour limiter ces artefacts [[Krumm et al., 2008](#), [Vedula et Munshi, 2008](#)]. Expérimentalement, des filtres de cuivre ou d’aluminium de 0,3 mm à 1 mm peuvent être appliqués sur la fenêtre de béryllium pour absorber les rayons X doux. Ce filtrage préalable a l’inconvénient de réduire encore la luminosité du faisceau. Alors que le temps d’exposition pour une radiographie sur la ligne ID19 est de l’ordre de la milliseconde, il est typiquement de 100 ms à 500 ms dans le tomographe pour des échantillons de mélange vitrifiable d’un centimètre d’épaisseur sans filtre. Cela exclut d’emblée toute mesure en temps réel.

La forme conique du faisceau est source d’artefacts dits de « *cone beam* ». L’échantillon est en rotation autour de la direction orthogonale à celle du cône de projection. Par conséquent,

les points éloignés du plan médian ne sont pas dans le cône pendant la totalité de la rotation. Lors de la reconstruction tomographique, des effets de flou apparaissent sur le haut et le bas de l'échantillon.

Enfin, des effets de pénombre limitent la résolution. Le point focal du canon à électrons n'est pas strictement ponctuel. Son étendue dépend de la puissance appliquée, et croît linéairement à basse puissance. Concrètement, la taille de voxel minimale est de 4 μm , et exige des temps d'exposition de 0,5 s à 1 s. Compte tenu de la largeur de l'imageur, même des creusets de 2 mm de diamètre ne peuvent alors être imagés entièrement.

2.2.4 Débruitage de l'image tomographique

Après reconstruction par rétroprojection filtrée, un volume tomographique est constitué de n^2m voxels. La dynamique de l'imageur détermine le nombre de bits nécessaires pour coder un voxel : huit pour la caméra PCO Dimax sur ID19, trente-deux pour le scintillateur du tomographe de laboratoire EasyTom. Bien souvent, la dynamique réelle de l'image ne justifie pas d'utiliser plus d'un octet pour représenter les niveaux de gris. C'est pourquoi les données sont en fin de compte enregistrées comme entiers non-signés, ce qui permet de ramener le poids d'un voxel à un seul octet tout en représentant 256 niveaux de gris. Cela se fait au prix d'une légère saturation d'un demi-pourcent de l'histogramme à chaque extrémité, visible sur la [Figure 2.11](#). En pratique, un volume tomographique représente par conséquent 1,5 à 4 Go de données. Une expérience suivie sur une période de 30 min à 1 h peut occuper plusieurs centaines de gigaoctets. Le traitement de tels volumes de données nécessite des moyens matériel et logiciel adaptés.

Le compromis entre la qualité des radiographies et le temps de pose est à l'origine de bruit dans les données tomographiques. Lors d'un suivi *in situ* comme c'est le cas à ID19, ou quand la dose de rayons X ne peut être augmentée sans risque, ce problème s'accroît. Ce bruit bien visible sur les reconstructions en absorption est pénalisant pour les traitements de segmentation qui visent à distinguer les grains et phases fluides les uns des autres. De nombreuses techniques de débruitage d'images sont disponibles [[Buades et al., 2005a](#)], et ce problème fait l'objet de recherches actives, en particulier pour les applications médicales de la tomographie [[Zhang et al., 2015](#)]. Les solutions les plus courantes impliquent des filtres de convolution gaussien ou médian. Elles ont l'inconvénient notable d'ajouter du flou à l'image, ce qui n'est pas pour faciliter le repérage des frontières entre phases (voir [Figure 2.14](#)). Une façon plus quantitative de représenter le bruit et l'impact du débruitage est de tracer l'histogramme des niveaux de gris des images. La [Figure 2.15](#) montre que le bruit se traduit par l'aplatissement du pic central, c'est-à-dire la dispersion autour de la valeur centrale. Si les filtres réduisent tous ce phénomène, le filtre gaussien ne préserve pas les valeurs extrêmes de l'histogramme, et le filtre médian agrège les valeurs, ce qui fait apparaître des dents de scie.

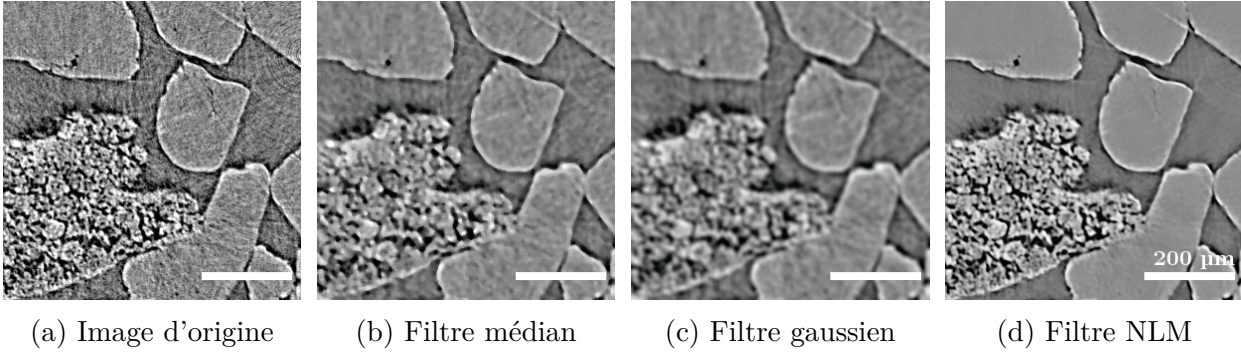


FIGURE 2.14 – Extrait d’une coupe tomographique d’un mélange binaire sable-carbonate de sodium, reconstruite en absorption, **a** telle quelle puis débruitée par **b** un filtre médian, **c** un filtre gaussien et **d** un filtre *non-local means*. La barre d’échelle correspond à 100 μm .

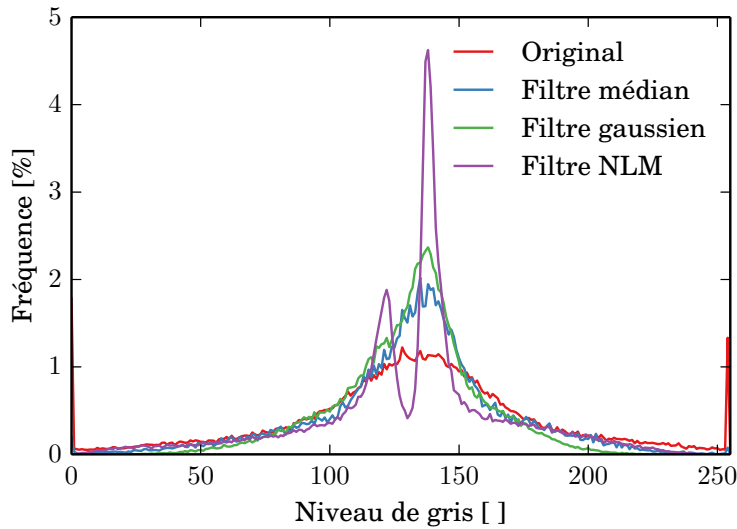


FIGURE 2.15 – Histogramme des niveaux de gris des images de la [Figure 2.14](#)

La méthode des moyennes non-locales (NLM), présentée page 51, diminue l’aplatissement liée au bruit tout en suivant l’histogramme d’origine pour les niveaux de gris élevée ou bas, donc pour les franges sombres et claires aux frontières des phases.

Le filtre gaussien de largeur $2k+1$ et d’écart-type σ , définit en trois dimensions un noyau de convolution gaussien :

$$\forall (a, b, c) \in \{-k, \dots, k\}^3, \quad K_\sigma(a, b, c) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^{3/2}} e^{-\frac{a^2+b^2+c^2}{2\sigma^2}}. \quad (2.10)$$

Une tomographie de $N = n \times n \times m$ voxels correspond formellement à la fonction réelle p

$$p : \Omega = \llbracket 0; n-1 \rrbracket^2 \times \llbracket 0; m-1 \rrbracket \rightarrow \mathbb{R}$$

$$(x, y, z) \mapsto p(x, y, z).$$

Pour un voxel aux coordonnées (x, y, z) ⁶, on définit $\mathcal{P}_k(x, y, z)$ le patch de largeur $2k + 1$ centrée autour du point (x, y, z) comme

$$\mathcal{P}_k(x, y, z) = \left\{ p(x + a, y + b, z + c), \quad (a, b, c) \in \llbracket -k; k \rrbracket^3 \right\}. \quad (2.11)$$

La valeur filtrée $q(x, y, z)$ est calculée en convoluant le patch $\mathcal{P}_k(x, y, z)$ par le noyau gaussien. Dans le contexte du traitement d'image, cela revient au produit scalaire du noyau gaussien et du patch :

$$q(x, y, z) = \mathcal{P}_k(x, y, z) * K_\sigma = \sum_{a=-k}^k \sum_{b=-k}^k \sum_{c=-k}^k p(x + a, y + b, z + c) K_\sigma(a, b, c). \quad (2.12)$$

Ainsi chaque voxel du volume d'origine est remplacé par une moyenne des voisins de son patch, pondérée par la distance spatiale au centre du patch suivant un noyau gaussien. Le flou ajouté à l'image (Figure 2.14c) en découle immédiatement : les voxels voisins peuvent être proches mais n'avoir pas de lien avec le voxel central. C'est le cas lorsque le patch est centré sur le bord d'un grain. Le filtre médian ne remplace pas le voxel par la moyenne pondérée mais par la médiane de ses $(2k + 1)^2$ voisins. Il est particulièrement indiqué pour éliminer des valeurs aberrantes comme dans un bruit poivre et sel. Toutefois, il « floute » également les détails de l'image, notamment les textures rugueuses comme celles d'un grain de carbonate de sodium (Figure 2.14b).

La méthode des moyennes non-locales (NLM, *non-local means*), définie par [Buades *et al.*, 2005b], consiste à ne pas comparer le voxel avec ses voisins, mais le patch avec chaque patch de l'image, puis à les moyenner selon leur ressemblance. Le postulat est que l'image contient probablement des zones similaires entre elles, et qu'il est plus pertinent de moyenner entre elles des zones se ressemblant. La dissemblance entre un patch de référence $\mathcal{P}_k(x, y, z)$ et un quelconque patch $\mathcal{P}_k(t, u, v)$ est alors définie comme l'écart au carré en niveaux de gris, convolué par un noyau gaussien :

$$d^2 = K_h * (\mathcal{P}_k(x, y, z) - \mathcal{P}_k(t, u, v))^2 \quad (2.13)$$

$$= \sum_{a=-k}^k \sum_{b=-k}^k \sum_{c=-k}^k K_h(a, b, c) (v(x + a, y + b, z + c) - v(t + a, u + b, v + c))^2. \quad (2.14)$$

En effet, la ressemblance des patches a plus d'importance en leurs centres, puisque cette ressemblance détermine combien les voxels centraux vont être moyennés. On attribue alors une pondération $w_{xyz}(t, u, v)$ au patch $\mathcal{P}_k(t, u, v)$ d'autant plus importante qu'il ressemble

6. Pour les pixels situés à moins de k d'un bord de l'image, il faut décider de compléter les valeurs manquantes du patch. Cela peut se faire en remplissant par des zéros (*zero padding*), en miroir par rapport au bord de l'image (*symmetric padding*).

au patch de référence $\mathcal{P}_k(x, y, z)$:

$$w_{xyz}(t, u, v) = e^{-d^2} = \exp - \left(K_h * (\mathcal{P}_k(x, y, z) - \mathcal{P}_k(t, u, v))^2 \right). \quad (2.15)$$

La valeur filtrée $q(x, y, z)$ est calculée en moyennant le voxel de départ $p(x, y, z)$ avec tous les autres voxels de l'image, en proportion de cette pondération :

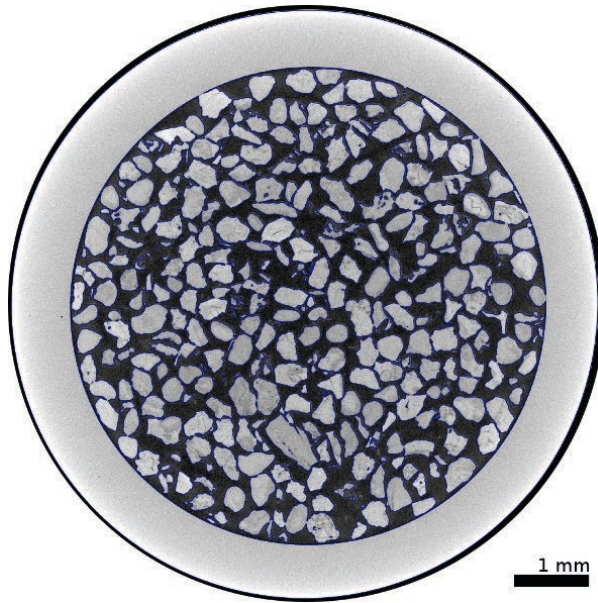
$$q(x, y, z) = \frac{\sum_{(t,u,v) \in \Omega} w_{xyz}(t, u, v) p(t, u, v)}{\sum_{(t,u,v) \in \Omega} w_{xyz}(t, u, v)}. \quad (2.16)$$

Une rapide analyse asymptotique indique que la complexité de cet algorithme pour une tomographie de taille n^2m , est $\mathcal{O}(n^4m^2)$. Élargir les radiographies, c'est-à-dire augmenter la valeur de n , d'un facteur 10 % a donc pour conséquence une augmentation de plus de 45 % du travail de débruitage. On limite en pratique cette complexité en ne comparant pas le patch de référence à tous les patches de l'image, mais seulement à ceux présents dans un voisinage de largeur $2N + 1$. Outre le gain de temps qui en résulte, cette simplification revient à supposer que l'image ne présente des zones autosimilaires qu'à moyenne échelle. L'implémentation détaillée de cet algorithme sous forme d'un code parallèle exécutable sur carte graphique est donnée en [Appendice A](#).

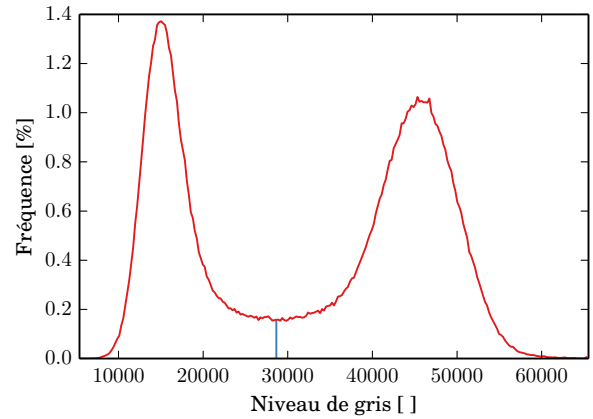
2.2.5 Traitement quantitatif de l'image

Un volume tomographique permet la visualisation de coupes de l'échantillon dans toutes les directions. L'obtention d'information quantitatives nécessite ensuite de donner du sens aux images : quels voxels représentent du gaz, quels voxels forment un grain, de quelle espèce s'agit-il, etc. Une première approche consiste à segmenter le volume en zones, pour discerner par exemple les phases condensées des phases gazeuses. Puis, on cherche à segmenter les différentes espèces au sein des phases condensées : phase liquide, sable, carbonate de sodium, calcaire. Enfin, il est dans certaines conditions possible d'individualiser les grains, ce qui permet un suivi microscopique de la cinétique de réaction. On peut alors relier des observations macroscopiques de décarbonatation, suivie par ATD/ATG ou DSC, à un front de propagation dans un grain.

Dans le cas où un seul corps pur est observé, il suffit de trouver une valeur seuil de niveau de gris qui sépare les voxels d'atmosphère des voxels du corps. La figure [2.16](#) illustre le cas avec des grains de chaux : l'image montre une séparation nette entre matière et atmosphère, qui se reflète dans l'histogramme des niveaux de gris. Le seuillage d'Otsu [[Otsu, 1979](#)] est adapté à cette tâche, car il divise en deux classes l'histogramme en minimisant la variance intra-classe et en maximisant la variance inter-classes. Lorsque le matériau est polyphasé,



(a) Reconstruction en absorption. Les lignes de niveau bleues correspondent au seuil d'Otsu.



(b) Histogramme des niveaux de gris de l'intérieur de la coupe. La ligne bleue est le seuil d'Otsu.

FIGURE 2.16 – Coupe tomographique de laboratoire d'un échantillon de chaux, de granulométrie grossière, dans un creuset en alumine. L'histogramme montre deux populations de pixels, correspondant à l'atmosphère pour le pic centré autour de 16000 et aux grains de chaux pour le pic centré autour de 45000. Le tracé de la ligne de niveau correspondant au seuil d'Otsu départage l'histogramme en deux, et délimite convenablement les grains de chaux.

l'histogramme des niveaux de gris est souvent insuffisant pour assurer une bonne segmentation. Certains voxels peuvent clairement être identifiés à une phase par leurs niveaux de gris, mais pour d'autres l'attribution est ambiguë.

La morphologie mathématique [Serra, 1986] et l'algorithme du marcheur aléatoire [Grady, 2006] permettent de contourner cette difficulté grâce à une démarche en plusieurs temps, illustrée par la Figure 2.18. Le principe est d'identifier pour chaque phase une population de voxels dont on est sûr qu'elle l'identifie. Ces *marqueurs* doivent tous appartenir à la phase, et ne doivent pas être trouvés hors de la phase. Ils sont déterminés par seuillage de niveau de gris, ce qui peut s'avérer insuffisant : la bordure des grains clairs, comme sur la Figure 2.10b, comporte souvent des pixels de niveau de gris intermédiaire. Ils forment une frange mince qui serait attribuée de façon erronée à la présence d'une autre phase en bordure des grains clairs. C'est pourquoi des opérations de morphologie mathématique sont appliquées pour s'en débarrasser.

Définie comme la somme de Minkowski d'un élément structurant et d'un domaine d'une image binaire, la dilatation se comprend intuitivement comme l'agrandissement du domaine en « passant l'élément structurant sur les bords » du domaine. Inversement, l'érosion peut

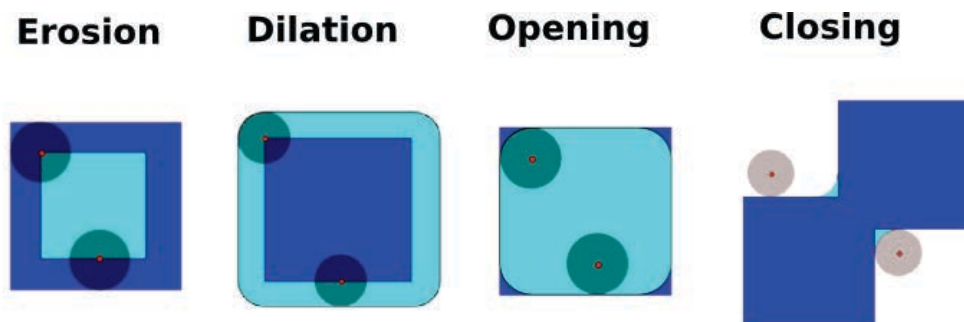
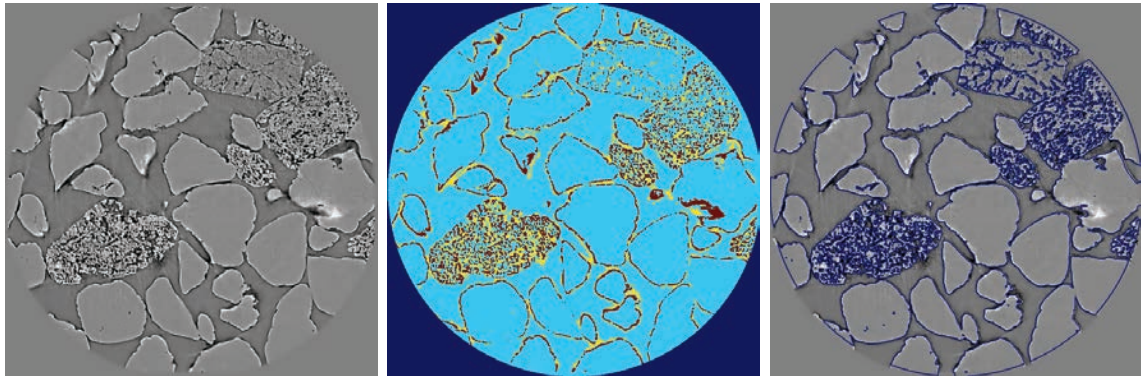


FIGURE 2.17 – Opérations élémentaires de la morphologie mathématique, l'érosion et la dilatation d'un carré bleu roi par un élément structurant circulaire conduisent à un domaine plus petit ou plus grand, en bleu cyan. La composition d'une dilatation après érosion est l'ouverture, elle préserve la taille et assez bien la forme des domaines qu'elle n'élimine pas. La fermeture, opérée par érosion d'une dilatation, peut connecter des domaines. Figure d'après http://scipy-lectures.github.io/advanced/image_processing/index.html

se voir comme la soustraction de l'élément structurant passant sur les bords du domaine. L'érosion permet donc d'éliminer des petits domaines en « ronger » : seuls les domaines plus grands persistent, mais leur taille est réduite. Pour pallier cela, on peut ensuite appliquer autant de dilatations que d'érosions, et retrouver une forme similaire à la forme d'origine pour les grands domaines. Cette composition de dilatation après une érosion est une ouverture morphologique. Réciproquement, la fermeture est la composition d'une érosion après une dilatation. Elle a la vertu de reconnecter des domaines proches qui ont été séparés, par exemple suite à un seuillage trop conservatif. Ces opérations sont illustrées sur la [Figure 2.17](#).

Une fois que les marqueurs de chaque phase ont été déterminés, on attribue à chaque population une « couleur ». Restent des voxels indéterminés, sans couleur. On fait alors diffuser la couleur des marqueurs dans les voxels indéterminés : la couleur passe d'un voxel à un de ses voisins de proche en proche, aléatoirement, d'où le nom de l'algorithme. Le saut est toutefois pondéré par le contraste de niveau de gris sur l'image initiale, d'où le bénéfice en terme de segmentation. Les marqueurs sont imperméables à la diffusion et ne peuvent changer de couleur. Chaque voxel indéterminé finit par être atteint par des couleurs, et on obtient ainsi la probabilité d'être atteint par chaque couleur en premier. Le voxel prendra la couleur qui a la plus grande probabilité de l'atteindre en premier. L'algorithme de la marche aléatoire présente plusieurs avantages remarquables :

- aucun pré-supposé sur la forme ou la structure de l'image n'est fait ;
- il est possible de définir des voxels imperméables et inertes à la diffusion, pour représenter des frontières de l'image ;
- la pénalisation du contraste peut être ajustée pour accélérer et/ou affiner la segmentation selon le nombre de marqueurs et la complexité de l'image ;
- le problème est analogue à la recherche d'une fonction harmonique u , qui satisfait



(a) Coupe tomographique dé-bruitée (b) Marqueurs de segmentation (c) Résultat du marche aléatoire

FIGURE 2.18 – Utilisation du seuillage et de la marche aléatoire pour distinguer les phases condensées (ici grains de sable lisses et de carbonate de sodium rugueux) de l’atmosphère. L’image de départ **a** est seuillée pour former deux populations de marqueurs, visibles sur la figure **b** : en rouge les marqueurs des phases condensées, en jaune ceux de l’atmosphère. On tire ici profit du contraste de phase visible sur la reconstruction en absorption. Les pixels indéterminés sont en bleu clair ; les pixels interdits à la diffusion en dehors de l’échantillon. La marche aléatoire de ces marqueurs permet de détecter correctement les limites des phases condensées (figure **c**) malgré la texture complexe des grains de Na_2CO_3

l’équation de Laplace $\nabla^2 u = 0$ et des conditions aux limites de Dirichlet (valeurs fixes aux bornes du domaine). La diffusion par marche aléatoire est alors le régime transitoire pendant lequel u satisfait l’équation de diffusion $\nabla^2 u = \frac{\partial u}{\partial t}$.

Cette dernière analogie permet des calculs matriciels, appuyés sur les bibliothèques d’algèbre linéaire hautement optimisées, plus rapides qu’une véritable approche diffusive stochastique. Le problème diffusif peut également être reformulé comme un problème de convergence de moyennes locales pondérées par le contraste entre pixels. Cette approche, détaillée dans [Grady, 2006], a été implémentée en CUDA⁷ pour exécution sur carte graphique afin d’améliorer les performances.

L’ensemble de ces opérations est présentée en deux exemples sur les figures 2.18 et 2.19.

2.3 Spectroscopie Raman et déconvolution non-gaussienne

Si les rayons X permettent d’imager des matériaux par tomographie, ils ne permettent pas d’accéder à la structure du verre. La spectroscopie Raman confocale offre l’avantage unique de sonder à l’échelle d’environ $1 \mu\text{m}^3$ la structure du réseau silicaté grâce au couplage entre les modes de vibrations plus ou moins locaux et la diffusion Raman. Or, la structure à moyenne comme à grande portée d’une verre silicaté n’est pas sans lien avec sa composition. C’est dans l’optique de fournir un outil analytique non-destructif et facile d’accès qu’une

7. Dialecte du langage C++ permettant l’exécution de calculs sur GPU compatible.

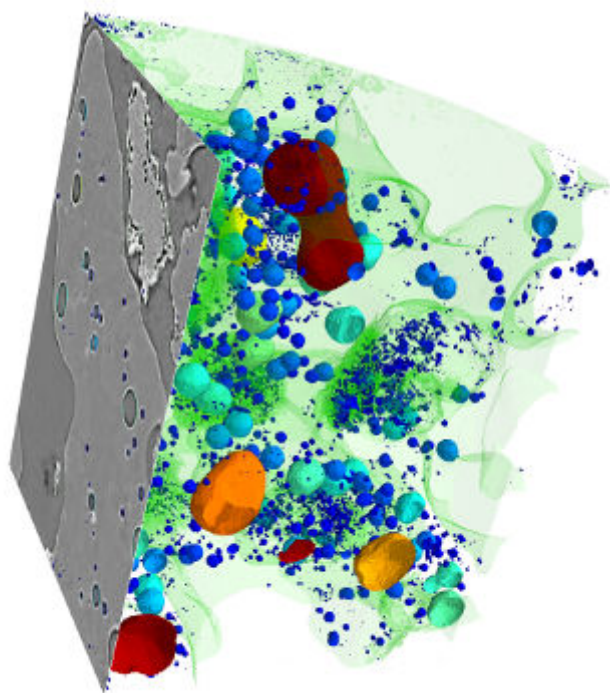


FIGURE 2.19 – Exemple de traitement de données de tomographie X *in situ* : la reconstruction en absorption d’un quart de l’échantillon est visible en gris. La surface des bulles a été détectée grâce au contraste de phase. Chaque bulle est colorée en fonction de son diamètre équivalent, et la surface libre est marquée par un voile vert.

procédure de déconvolution innovante a été développée. Un article détaillant la stratégie et les méthodes expérimentales, ainsi que les résultats en termes de déconvolution de la structure des verres silico-sodocalciques et la régression entre la structure et la composition a été accepté pour publication dans *Journal of Non-Crystalline Solids*, et est joint ci-après.

Notre approche se fonde sur le traitement statistique d’une famille de spectres acquis sur autant de verres différents. Pour contourner la difficulté que représente la préparation de plus d’une centaines de verres, une méthode de diffusion, développée dans le cadre de la thèse de [Claireaux, 2014], a été employée. Trois verres de compositions différentes ont été mis en contact deux à deux. Un traitement thermique adéquat permet de d’obtenir trois profils de diffusions, qui donnent ainsi accès à toutes les compositions de verres intermédiaires entre ces trois pôles.

Des sections transversales de ces profils de diffusion sont polies, permettant de collecter des spectres Raman et des pointés de microsonde sur autant de compositions intermédiaires que la résolution spatiale des techniques l’autorise. Des traitements statistiques, fondés sur l’analyse en composantes principales et la factorisation matricielle non-négative, permettent de déterminer des spectres Raman partiels avec un minimum de présupposés sur la forme

des spectres, sans utiliser les informations chimiques obtenues par microsonde électronique. Un effet secondaire bienvenu de cet algorithme est son efficacité pour débruiter les spectres sans altérer le signal par des procédures classiques de filtrage. Cette propriété est mise à profit dans une collaboration débutante avec l'équipe SMILES⁸ du Collège de France pour le traitement de spectres RMN de solides.

Les spectres Raman partiels ainsi extraits sont non seulement en accord avec la littérature existante sur la structure des verres silico-sodocalciques, mais permettent de mettre en lumière de nouvelles corrélations entre des régions du spectre souvent traitées indépendamment. Leur mise en corrélation avec les informations chimiques renforce l'interprétation, et permet de dresser une régression linéaire entre le poids des spectres partiels dans le spectre d'un verre et sa composition chimique. Cet aspect est mis en pratique dans le [chapitre 6](#) pour évaluer l'hétérogénéité des verres élaborés.

8. Spectroscopie, Modélisation, Interfaces pour L'Environnement et la Santé - Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris - UMR7574, Paris

Analysis of soda-lime glasses using Non-negative Matrix Factor deconvolution of Raman spectra

William Woelffel^a, Corinne Claireaux^a, Michael J. Toplis^b, Ekaterina Burov^a, Étienne Barthel^{a,e}, Abhay Shukla^d, Johan Biscaras^d, Marie-Hélène Chopinet^a, Emmanuelle Gouillart^a

^aSurface du Verre et Interfaces (UMR 125), CNRS/Saint-Gobain Recherche, 39 quai Lucien LeFranc, 93300 Aubervilliers, France

^bInstitut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (UMR 5277), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 avenue Belin, Toulouse, 31400, France

^cLaboratoire Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés (UMR 7615), ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

^dInstitut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (UMR 7590), CNRS/UPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

^eÉcole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI) ParisTech, PSL Research University, Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, CNRS UMR 7615, 10 rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05, France and Sorbonne-Universités, UPMC Univ. Paris 06, SIMM, 10, Rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05, France.

Abstract

Novel statistical analysis and machine learning algorithms are proposed for the deconvolution and interpretation of Raman spectra of silicate glasses in the Na₂O-CaO-SiO₂ system. Raman spectra are acquired along diffusion profiles of three pairs of glasses centered around an average composition of 69.9 wt% SiO₂, 12.7 wt% CaO, 16.8 wt% Na₂O. The shape changes of the Raman spectra across the compositional domain are analyzed using a combination of principal component analysis (PCA) and sparse non-negative matrix factorization (NMF). This procedure yields components accounting for the observed changes, as well as their mixing proportions, without any direct prior assumption as to their actual shape, number or position. These methods are applied separately to the *Q* band (wavenumbers in the range 850–1400 cm⁻¹), the main band (200–850 cm⁻¹) and to the whole spectra (200–1400 cm⁻¹). Compositional profiles obtained by Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) are then used to relate spectral components to structural entities. Spectral components extracted from a *Q* band analysis and a complete spectral analysis show significant similarities both in terms of shape of the components and their mixing proportions. This result implies a link between *Qⁿ* species and the shift of the medium-range network features in the main band of the Raman spectra. To illustrate the possibilities of the method, a linear regression model is used to relate the proportions of spectral components derived from the Raman spectra to chemical composition. This model can be used to determine the composition of different glasses inside the investigated compositional domain with reasonable accuracy.

Keywords: Soda-lime glass, Raman spectroscopy, EPMA, diffusion, chemical analysis, deconvolution

1. Introduction

Raman spectroscopy is a widely used technique for the study of the structure of silicate glasses and melts [1, 2]. Various structural units of the silicate network have Raman-active vibrational modes, and rapid acquisition times enable *in situ* studies of melt structure at high temperature [3–10] or phase transformations [11]. Furthermore, Raman spectroscopy is appreciated for the fact that it is non-destructive and can be used in fields such as cultural heritage [12–14]. It also has the advantage that the volume excited by the laser is small

(~1 μm³) allowing the study of spatial heterogeneities of composition or structure, *e.g.* resulting from ionic exchange [15], laser-irradiation [16] or densification following micro-indentation [17, 18].

Despite such successes, application of Raman spectroscopy to amorphous silicates is hampered by the fact that there is no simple *a priori* way to relate the shape of broad Raman bands to specific network vibrations and structures, and that the intensity of a Raman band is not a quantitative measure of species abundance, in contrast to other widely used techniques such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR) [19]. Comparison with crystalline structures and the evolution of spectra with chemical composition has been used to interpret the positions of broad Raman bands in terms of struc-

Email addresses: william.woelffel@saint-gobain.com
(William Woelffel), corinne.claireaux@saint-gobain.com
(Corinne Claireaux)

tural entities. This approach has been particularly applied to the spectral range 850–1400 cm^{-1} , where silicate tetrahedra surrounded by a variable number of non-bridging oxygens (the Q^n species defined by the NMR community, where n is the number of bridging oxygens) are expected to resonate [20, 21]. Indeed, a large body of the silicate literature is devoted to discussions of how to interpret Raman spectra in terms of Q^n species, for different kinds of network modifiers [4, 20, 21] or in the presence of other network formers [22–25]. At lower wavenumber, silicate glasses also show significant broad intensity in the range (200–850 cm^{-1}) typically referred to as the main band. These resonances are associated with T–O–T bending (where T is a tetrahedral network forming cation), although the exact relationship to the structural entities that resonate in the high wavenumber Q band (850–1300 cm^{-1}) is not generally considered [26]. Although theoretical models have been used to provide insight into the principal features of Raman spectra of amorphous silicates [27, 28] and amorphous silica [29], this approach does not currently have the ability to quantitatively interpret signal shape and intensity of multicomponent glasses. Historically, a common proxy for band shapes consists in fitting Raman spectra with a given number of Gaussians of variable positions, widths and intensities [13, 14, 30–32]. Inside the Q band, such Gaussians are attributed to specific Q^n units and environments. Using such an approach, a reasonable correlation has been found in lithium silicates [32] between the ratios of Gaussian bands fitted to Raman spectra, and the ratio of Q^n units determined from ^{29}Si NMR. However, broad and complex band shapes often require the use of a large number of Gaussian components [10, 33, 34] for a correct fit. Furthermore, Gaussian-fitting methods typically do not impose band positions, which may thus vary between spectra, limiting the interpretation in terms of well defined Q^n units. Finally, even in simple binary silicates the number of Gaussian components required to fit the Raman spectra is greater than the number of potential Q^n species, leading to ambiguity and controversy concerning spectral assignments [6, 7, 33]. In the light of these difficulties, application of statistical methods has emerged as an alternative approach for the decomposition of spectra into several components (using techniques inspired by those used for blind source separation). Such methods typically make fewer assumptions concerning the shape of partial spectral components, and hence require a smaller number of adjustable parameters than Gaussian-based methods. For example, principal component analysis [35] decomposes a signal into orthogonal components and is one of the most pop-

ular methods [36], followed by independent component analysis [37] for statistically-independent signals. Non-negative matrix factorization (NMF) [38] has recently gained attention since it enables a spectroscopic interpretation of the non-negative extracted features. NMF has been used and improved [39] for fluorescence spectroscopy [40], ^1H -NMR spectroscopy [41] or hyperspectral imaging [42]. Recent studies [43–46] have applied NMF-inspired techniques, coupled with chemical constraints, to shed light on the speciation of glasses and melts in binary alkali and alkali-earth silicates, an approach that leads to the isolation of spectral components in the Q band that can be assigned to the spectral signature of the different Q^n species.

In this paper, we extend previous work in binary systems [43–46] to the ternary system of sodium and calcium-bearing silicates. Inter-diffusion experiments of melts with different initial compositions are used to generate a range of compositions for which a large number of Raman spectra may be acquired. A novel deconvolution algorithm based on NMF is developed and applied to this comprehensive dataset. The shapes of the different components identified by the algorithm for our ternary system are presented and the correlations between the high-frequency envelope (Q band) and the main band are discussed. A chemical model that relates Raman spectra to chemical composition is proposed and tested against compositions lying outside the training dataset.

2. Experimental methods

2.1. Glasses preparation

Three initial glass compositions were prepared from industrial grade sand, limestone, and sodium carbonate. Reagent grade Na_2SO_4 was used as a fining agent. Small amounts of coloring agents CoO and FeCr_2O_4 were added to certain glasses to provide a quick means of identification after diffusion experiments. The different glass compositions are summarized in table 1. Glasses used for diffusion experiments are centered around an average composition of 69.9 wt% SiO_2 , 12.7 wt% CaO , 16.8 wt% Na_2O , close to common window glass. Trace amounts (0.1 wt%) of Al_2O_3 and MgO are also present due to the use of industrial grade sand and limestone. Three other test glasses (compositions given in table 1) were also prepared.

The raw materials were dried at 110°C for over 24 h, then mixed with a Turbula shaker-mixer. 1-kg batches used to prepare glasses for diffusion experiments were melted in a Pt-Rh Joule-heated crucible at 1450°C and

stirred for 2 h with a Pt-Rh rod. The melts were poured onto an iron plate, air-quenched and annealed at 550°C for 2 h. The compositions were also checked by electron microprobe (EPMA) on fragments of the resulting glasses, and were found to be homogeneous (standard deviation below 0.2 wt%).

Table 1: Glasses compositions from X-ray fluorescence analysis in wt%. Standard deviations from repeated measurements on a standard glass are as follows: 0.02 wt% CaO, 0.07 wt% Na₂O, 0.01 wt% Al₂O₃, 0.02 wt% MgO, 0.002 wt% Fe₂O₃, 0.0002 wt% Cr₂O₃.

Name	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
S	75.4	10.1	14.2	0.1	0.1	0.0	0.0
C	67.6	17.9	14.0	0.1	0.1	0.0	0.0
N	66.7	10.1	22.3	0.2	0.2	0.1	0.1
TEST1	73.4	10.4	15.6	0.0	0.0	0.0	0.0
TEST2	66.1	16.3	17.2	0.0	0.0	0.0	0.0
TEST3	72.7	13.7	13.3	0.0	0.0	0.0	0.0

2.2. Diffusion profiles

20 × 20 × 5 mm slices were cut from previously prepared glasses and one surface (one side) for each glass slice was polished to 40 μm. Slices were stacked so that the lower-density one was on top of the other to limit convection. Densities at 1000°C were predicted using the model of [47]. The space around glass slices was filled with silica sand to limit liquid movement (see Fig. 1). This setup accommodates thermal expansion while reducing mass transfer acceleration due to flow of the softening glass.

Samples were introduced in a preheated muffle furnace at 1000°C for 1 h. This temperature-time range was selected such that compositional profiles generated by diffusion were on the order of a couple of millimeters. At the end of the experiment the samples were quenched in air to avoid crystallization. This quench typically fractured the glass. Samples were subsequently annealed for 1 h at 600°C and cooled inside the furnace overnight. Slices of the glass stack were cut perpendicular to the initial interface, the presence of coloring agents helping to identify the region of variable composition and/or avoid areas where complex convection had taken place. Samples were polished to optical quality before further analysis. Each diffusion couple is named after its two endmember glasses, *e.g.* the diffusion sample extracted from S glass (silica-rich) over C glass (lime-rich) is referred to as SC, and allows for measurements over a continuous range of compositions from one endmember to the other.

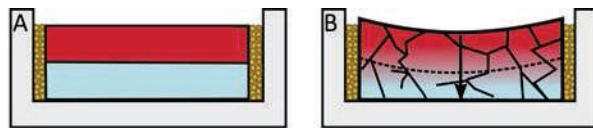


Figure 1: Diffusion profile experiments. (a) Two endmember glass slabs, schematically represented as red and blue, are stacked in a crucible. They are surrounded by silica sand, depicted as yellow dots, to prevent them from flowing. (b) Sample after diffusion and annealing: the dashed line depicts the original interface between the glass slices, the solid lines represent the fractures that often result from air-quenching the sample. The curved shape of the free surface is due to the slight creep, in spite of the silica sand. Diffusion between the endmember glasses is represented by the arrow.

Composition measurements along the diffusion profiles were made on a Cameca SX 100 EPMA with a 15 keV, 1 nA electron beam during 1 min for Si and Ca analysis and 3 × 20 s counting time for Na analysis.

2.3. Raman spectroscopy

Raman spectra along the diffusion profiles were collected with a confocal Jobin-Yvon Xplora system in back-scatter geometry, focusing a 532 nm laser on the sample through a ×100 microscope objective. Nominal power of the laser is about 15 mW. The spectra were collected with 3 acquisitions of 1 min each.

Raman spectra of the test glasses were collected with a confocal ThermoFischer DXR system in back-scatter geometry, using a 532 nm laser with 10 mW of power through a 25 μm slit and a ×50 objective. The spectra were collected with 10 acquisitions of 30 s each.

In order to test the reproducibility between the two spectrometers, Raman spectra from the diffusion samples were also collected on the ThermoFisher Raman spectrometer. No differences were found with the spectra previously recorded on the Xplora spectrometer.

For all 169 Raman spectra collected, the background was corrected for by subtracting the minimum of the spectrum over the 200–1400 cm⁻¹ spectral region. A temperature-frequency correction [1, 48] was then applied. Finally, all spectra were normalized to unit area over the same spectral range. In the following this procedure is referred to as the cleaning stage.

3. Deconvolution method

The Raman spectrum of a silicate glass can be described as the sum of the partial Raman spectra (PRS), *i.e.* the sum of its Raman-active structural species. For example, the signal in the 850–1300 cm⁻¹ spectral range is often interpreted as the sum of the Q^n stretching modes [21]. Similarly, the so-called main band

at lower frequencies can be thought of as the sum of medium-range structural species (such as rings of tetrahedra), bending vibrations of the tetrahedra and inter-tetrahedral linkages [22, 49, 50]. Several attempts have been made to predict localized vibrations through normal mode analysis on tetrahedral clusters [20] or molecular dynamics [28].

As discussed above, the most widespread method to rationalize the Raman spectra of silicate glasses is to fit a sum of Gaussian functions, whose positions, standard deviations and amplitudes are optimized for each spectrum. Furthermore, this approach is typically restricted to the Q band spectral range. Each Gaussian is then attributed to a Q^n species, or sometimes to a Q^n species with a specific surrounding environment [10]. Ideally, for spectra collected on glasses with similar compositions one would expect a fixed number of Gaussians with similar Raman shifts but of variable proportion. However, consideration of the literature shows that different authors fit spectra in different ways depending on the criterion used for selecting the number of Gaussians, leading to ambiguity in structural interpretation (e.g. close to NaAlSiO_4 in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [6, 7, 33]).

The goal of the deconvolution procedure proposed here is to obtain a unique set of partial Raman spectra related to the Raman-active species in the overall set of experimental spectra, and to determine the corresponding weights of those endmembers in individual spectra. No assumption is made concerning the shape of the PRS, nor their number. The only assumption is that Q^n units undergo no significant distortion, and thus have the same PRS over the entire compositional range. This requirement is met thanks to the restricted composition range studied. Our deconvolution algorithm shares many similarities with the approach of Malfait and collaborators [43–45]. The deconvolution procedure, summarized in Fig. 2 and described in the following, is fully automatic and is designed to have a minimum number of arbitrary parameters. Our implementation relies on the Python scientific stack [51–53]. The reader interested in the chemical and physical results may safely skip the following mathematical description to read Section 4.

Principal component analysis. PCA is commonly used to reduce the dimensionality of data sets. PCA of an n -observation set of p features yields up to $m = \min(n, p)$ principal components, ranked by decreasing order of explained variance. In our case, $n = 169$ is the number of Raman spectra collected on diffusion samples, and $p = 715$ is the spectral sampling, i.e. the number of wavenumber values at which the signal inten-

sity is measured. Since $n \ll p$, $m = n$. Out of the m principal components, only a small number k represent relevant information, while the rest only convey noise. The choice of k is often based on the decreasing explained variance ratio. However, this is not a robust criterion when $n \ll p$ as here. Moreover, principal component analysis yields orthogonal components, which necessarily have both positive and negative parts if the components are overlapping. Potential negative values make PCA components unsuitable for further spectroscopic interpretation. Independent component analysis (ICA), whose purpose is to unmix k linearly independent sources from $n \geq k$ observations, would seem well-suited for deconvolution. However, the first step of ICA is to decorrelate components, which is rather contradicting with the expected correlation between components due to the chemistry. Besides, ICA is not guaranteed to find non-negative components or mixing weights.

Choice of the number of components. PCA can nevertheless be used as a first step in order to determine k , the number of components to look for, without making any assumption about the glass structure. For this purpose the collection of n spectra is stacked in an $n \times p$ matrix Σ , where p is the number of spectral features. It is decomposed into components ranked by decreasing singular values λ_i . These λ_i are used to determine the value of k since they are an indication of how much “information” is carried by the corresponding component. Choosing too low a value for k leads to loss of information but a small level of noise, while too high a value includes noise and unnecessary information. A compromise between information and simplification must be found. Malinowski developed [54] a statistical approach to assess the amount of error introduced by the addition of an increasing number of components. His empirical indicator function [55] IND is computed from the singular values:

$$\forall r \in \{1, \dots, n-1\}, \quad \text{IND}(r) = \frac{\text{RE}(r)}{(n-r)^2} \quad (1)$$

where

$$\text{RE}(r) = \sqrt{\frac{\sum_{i=r+1}^n \lambda_i}{p(n-r)}}. \quad (2)$$

The number of components to consider k is that at which IND (Fig. 3) has its minimum value.

Non-negative matrix factorization. NMF is applied to deconvolute Σ into two non-negative matrices \mathbf{W} of

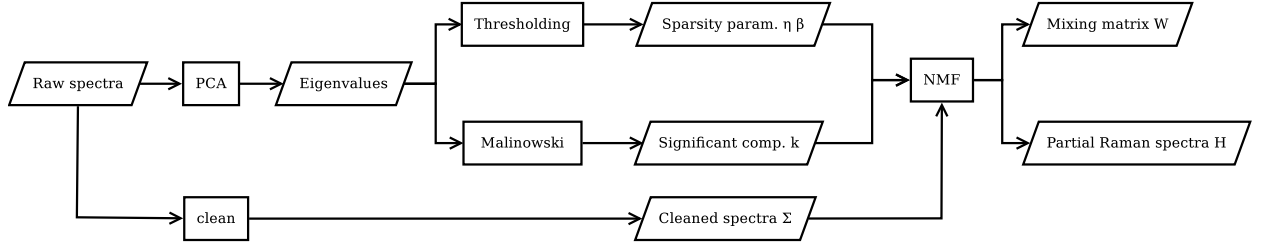


Figure 2: Deconvolution flowchart

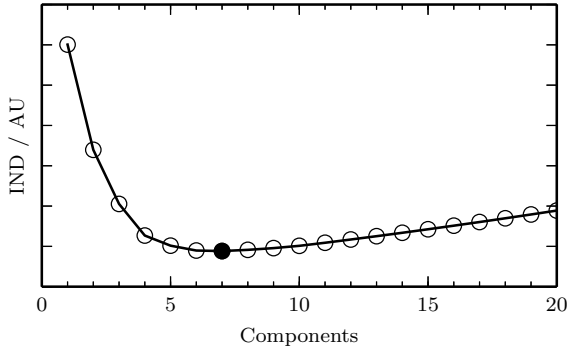


Figure 3: Malinowski's Indicator function for the PCA of the complete set of spectra over the whole spectra range

shape $n \times k$ and \mathbf{H} of shape $k \times p$ so that

$$\Sigma = \mathbf{W}\mathbf{H} + \epsilon, \quad (3)$$

where ϵ is the residual error. \mathbf{H} contains up to k non-null lines, which are the partial Raman spectra. \mathbf{W} is the mixing matrix. Figure 4 illustrates this decomposition. Any spectrum from the Σ set can thus be written as a weighted linear combination of the k partial Raman spectra.

$$\forall i \in \{1, \dots, n\}, \Sigma_i = \sum_{j=1}^k w_{ij} \mathbf{H}_j \quad (4)$$

Factorization is obtained by alternatively minimizing the cost function

$$f(\mathbf{W}, \mathbf{H}) = \|\Sigma - \mathbf{W}\mathbf{H}\|_F^2 \quad (5)$$

for \mathbf{W} and then for \mathbf{H} [56], while keeping both matrices positive. $\|\cdot\|_F$ denotes the Frobenius norm of the matrix, defined for a $n \times m$ matrix \mathbf{A} by

$$\|\mathbf{A}\|_F^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m |a_{ij}|^2 = \sum_{i=1}^n \|\mathbf{A}_i\|_2^2. \quad (6)$$

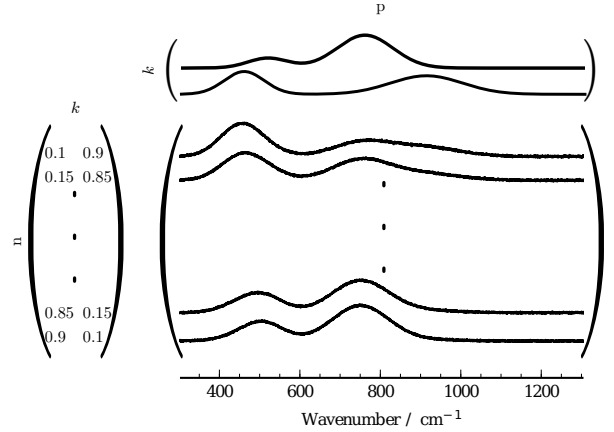


Figure 4: Non-negative matrix factorization using $k = 2$ factors. Each spectrum in the collection of n spectra can be decomposed into a weighted sum of $k = 2$ PRS. Weights are in the left-hand side $n \times k$ matrix. PRS are in the top $k \times p$ matrix. For instance, the second spectrum of the collection is equal to 0.15 times the first PRS plus 0.85 times the second PRS.

This alternative non-negative least-square algorithm (ANLS) is not, as such, a convex optimization problem, and the solution to this factorization problem is not unique [57]. In general, there is an infinite number of solutions corresponding to local minima of f . To achieve reproducible results, a deterministic initialization is therefore performed with non-negative double singular value decomposition [58], readily available in the scikit-learn Python package.

To enable a physical and chemical interpretation, components should have signal over as narrow as possible a spectral range. In other words, each line of the component matrix \mathbf{H} should have as many zeros as possible. This is referred to as sparsity: a matrix is said to be sparse when it is primarily filled with zeros. Consequently, a sparsity constraint is applied to \mathbf{H} . This constraint is achieved by modifying the cost function (5) minimized by the ANLS to

$$f(\mathbf{W}, \mathbf{H}) = \frac{1}{2} \|\Sigma - \mathbf{W}\mathbf{H}\|_F^2 + \eta \|\mathbf{W}\|_F^2 + \beta \sum_{i=1}^n \|\mathbf{H}_i\|_1^2. \quad (7)$$

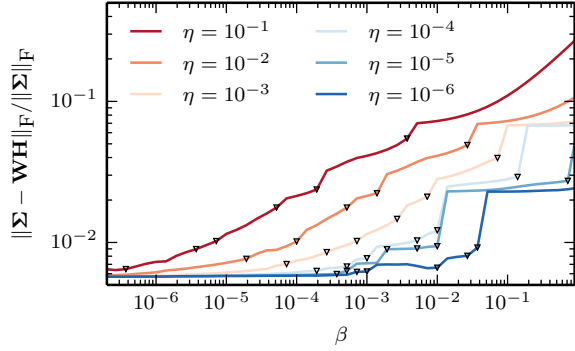


Figure 5: Deconvolution error as a function of β for several values of η . Smaller β means smaller sparsity constraint. Black triangles represent the appearing of a new non-null component.

$\|\cdot\|_1$ is the ℓ_1 -norm, defined for a vector \mathbf{V} as

$$\|\mathbf{V}\|_1 = \sum_{i=1}^n |v_i|. \quad (8)$$

The sparsity constraint is induced by the use of the ℓ_1 -norm on the lines of \mathbf{H} [59]. Its intensity is determined by the value of the two arbitrary parameters η and β . The higher the value of β , the sparser the resulting partial Raman spectra, and the fewer non-null partial Raman spectra are found in \mathbf{H} . Uninteresting solutions can arise from non-sparse solutions by downscaling \mathbf{H} while simultaneously multiplying \mathbf{W} by the inverse factor. This is prevented by the $\|\mathbf{W}\|_F^2$ term in f . The value of η is adjusted accordingly to maintain a balance between \mathbf{W} and \mathbf{H} . The influence of η and β on the reconstruction error ϵ is plotted on Figure 5.

Regardless of the value of η , when almost no sparsity constraint is applied (very low β), the residual error reaches a plateau corresponding to the experimental noise. However, for a given value of η , the smaller the sparsity constraint, the more PRS are needed, up to k PRS when the constraint is fully relaxed. Thus, η and β can be coupled and the choice of both can be reduced to one arbitrary decision. $\eta = 10^{-4}$ is chosen to keep $\|\epsilon\|_F$ low while avoiding division errors from too low values. In line with [43], an explained variance ratio threshold of 99.5 % in the PCA was targeted. The number of components necessary to reach this variance ratio is thus obtained from PCA, and the value of β is found according to Fig. 5.

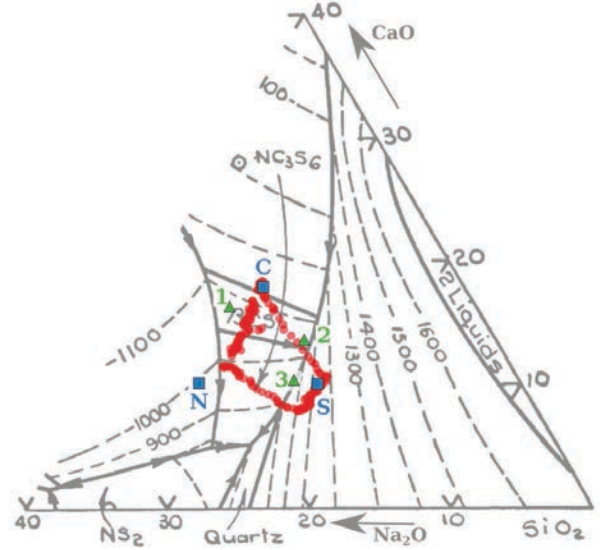


Figure 6: EPMA composition interpolation at the position of the Raman spectra in red circles, endmember glasses in blue squares, test glasses in green triangles, represented on the SiO_2 -CaO- Na_2O ternary phase diagram. All compositions are in wt%.

4. Results

4.1. Analysis of diffusion profiles

221, 170 and 255 electron microprobe analyses were considered on the NC, SC and SN samples respectively. Spatial resolution of analyses was adjusted to the perceived steepness of the composition gradient. Composition profiles were then interpolated, and composition was later computed at the position where Raman spectra were collected. These compositions are represented on the SiO_2 -CaO- Na_2O phase diagram [60] in Fig. 6.

The curved shape of the diffusion lines between the N and S endmembers is noteworthy and involves uphill diffusion, a phenomenon that still raises interest [61]. We also note that diffusion profiles do not extend all the way to the sodium-bearing endmember glass. This is due to the fact that Raman spectra were not collected all the way into the original endmember glass because it was difficult to assess where the diffusion profile terminated, even with the presence of coloring agents.

4.2. Raman spectra

56, 41 and 72 spectra were manually collected on the NC (Fig. 7c), SC (Fig. 7a) and SN (Fig. 7b) samples respectively, with higher spatial sampling where signal variation is steeper. All spectra show a broad asymmetric peak in the 540–650 cm^{-1} region, and another one in the 900–1200 cm^{-1} region.

SC and SN samples show significant spectral changes in both the main and Q bands, in response to the exchange between the network former SiO_2 and the network modifiers CaO and Na_2O . The broad main band peak becomes wider and shifts from $\sim 545 \text{ cm}^{-1}$ to $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$ with increasing addition of network modifiers. Low wavenumber ($950\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$) signal increases in the Q peak at the expense of intensity in the range $1150\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$. NC exchange seems to have almost no impact on the main band, and only subtle impact on the Q band.

All spectra are stacked and cleaned into the Σ matrix (as explained in 2.3). The slope of the lower wavenumber part of the spectra may be due to the choice of background removal described in 2.3 and it is questionable whether it conveys relevant structural information.

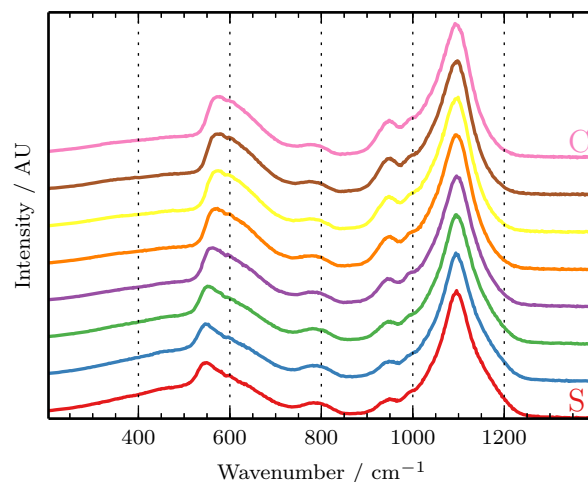
4.3. Q band deconvolution

Spectra are split into the main band and the Q band at a wavenumber of 850 cm^{-1} . At first, deconvolution is carried out on the Q band only, that is, spectral data below 850 cm^{-1} are discarded before area normalization. Σ is deconvoluted using the procedure sketched out in Fig. 2. $k = 7$ components are allowed, with values of η and β deduced from thresholding as described in Section 3.

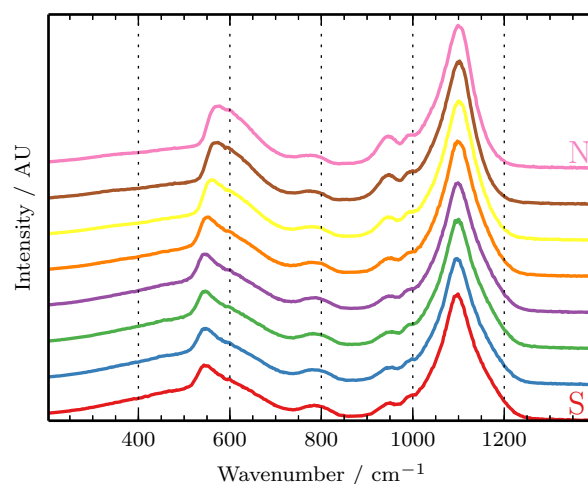
Q band deconvolution yields four PRS, named Q^a to Q^d and plotted in Fig. 8. Since PRS and their relative weights for each spectrum are both determined simultaneously by sparse NMF, intensities of the PRS *cannot be directly related to the composition*. Instead, the *area ratios* of the PRS for a spectrum bear the actual information.

Q^a has a broad peak maximum at 1096 cm^{-1} . Q^b has a narrower peak, with maximum intensity at 1163 cm^{-1} . Q^d is bimodal with a main peak at 948 cm^{-1} and a less intense broad plateau in the range $1000\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$. Q^c has an almost symmetric peak centered at 1118 cm^{-1} and smaller features in the same range as Q^d . Figure 9 illustrates the reconstitution of two representative Q band spectra, demonstrating the overall quality of fit.

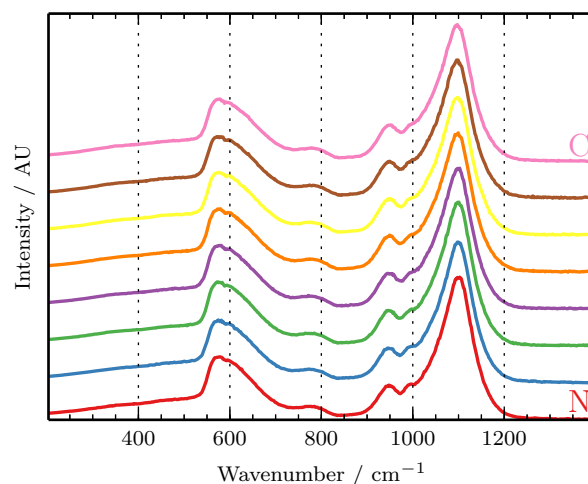
The shapes and positions of the spectral features of the Q band PRS provide certain constraints on their structural origins, but more direct information can be extracted from the evolution of their area ratios along the diffusion profiles as a function of chemistry. A detailed analysis of the evolution of the PRS area ratios (Figure 9) along the diffusion profiles is outside the scope of this article, and shall be presented in the future. However, correlation between EPMA measurements and PRS area ratios (table 2) sheds light on the



(a) SC sample

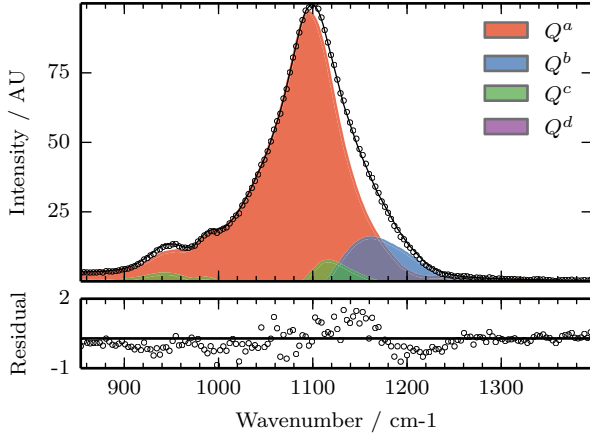


(b) SN sample

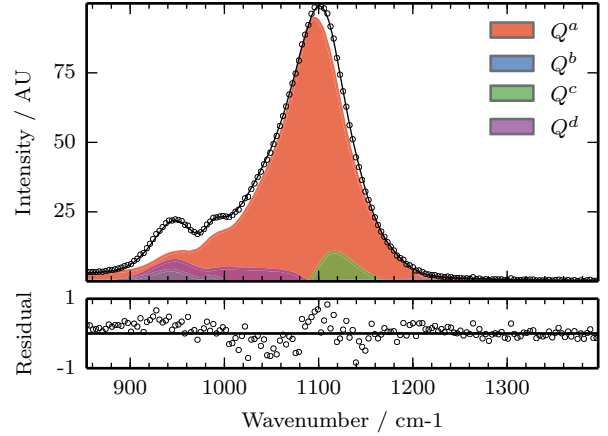


(c) NC sample

7 Figure 7: Sampling of the spectra collected along the diffusion profiles. Total number of spectra collected and used in the deconvolution process is respectively 41, 72, and 56.



(a) S side. EPMA analysis (wt%): 76.0 SiO₂, 8.5 CaO, 15.5 Na₂O. Area ratios: 85.7 % Q^a , 10.3 % Q^b , 3.9 % Q^c , .0 % Q^d .



(b) N side. EPMA analysis (wt%): 68.9 SiO₂, 11.5 CaO, 19.6 Na₂O. Area ratios: 86.6 % Q^a , 0.2 % Q^b , 5.8 % Q^c , 7.4 % Q^d .

Figure 9: Reconstitution of the Q band of two spectra from the SN sample. Circles are measured spectra, continuous lines are reconstitutions from summing weighted PRS. Residuals are obtained by subtracting reconstitutions from the experimental data.

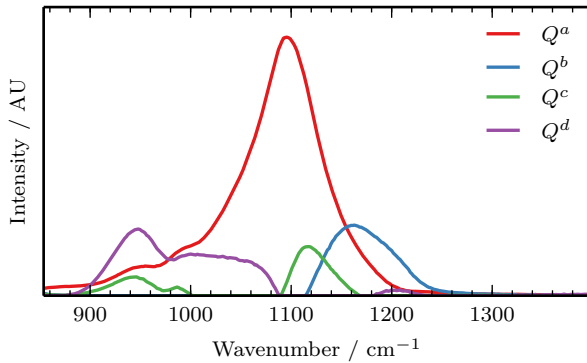


Figure 8: Q band (850–1400 cm⁻¹) deconvolution PRS as returned by the NMF.

species represented by the PRS. Q^d is very strongly correlated to the CaO content of the glass, while being very strongly negatively correlated to its SiO₂ content. Such a relationship clearly indicates that Q^d is associated with a depolymerized unit in the glass structure, since its area ratio decreases with the addition of a network former, and increases with addition of a depolymerizing agent. Q^d is also bimodal, and in this respect we note that bimodality has been predicted for the Raman spectrum of Q^2 units [27], and observed in sodium silicate glasses at room temperature [44]. We therefore assign this PRS to Q^2 that we infer are dominated by Ca-bearing entities (table 2). The converse is true for Q^b , which is very strongly correlated to SiO₂ content, while being

significantly negatively correlated to network modifier content. Q^b can consequently be linked to Q^4 tetrahedra. Q^a and Q^c are close to each other, and represent the largest part of the areas of the spectra. Both are strongly correlated to the addition of network modifiers. Q^a is negatively correlated to CaO but is not significantly correlated to Na₂O, whereas Q^c is. However, Q^a accounts for much more signal than Q^c . Mathematically, Q^a can be assigned to the “average” or “common” component of the glasses studied here. In this respect, we note that this “average” composition is very close to the stoichiometry of Q^3 species, *i.e.* at 67 mol% SiO₂ (Table 1). Q^c is thus interpreted as the “deviation” from the average in the presence of more Na⁺, Q^3_{Na} . Further consideration of the nature of Q^a is found in part 5. These four PRS are remarkably close, in their positions and interpretations, to the deconvolutions existing in the literature for similar glasses based upon comparison with crystalline analogs [26, 62].

Four components are enough for a successful deconvolution of 169 spectra, as illustrated by the small residual levels on Fig 9. However, area ratios cannot be directly interpreted in terms of speciation information although this would be possible with independent ²⁹Si NMR calibration.

4.4. Full spectral range deconvolution

After successful analysis of the Q band, five PRS are obtained from the deconvolution of the whole spectral range, named from F^a to F^e . Resulting partial Raman spectra are plotted in Fig. 10 and examples of fits

Table 2: Correlation between Q band area ratios and EPMA measurements along diffusion profiles. Correlation coefficients with absolute value above 0.5 are colored according to their value. A blue to red “cool to warm” color map is used.

	Q^a	Q^b	Q^c	Q^d
SiO ₂	0.428	0.969	0.119	-0.931
CaO	-0.719	-0.724	-0.624	0.962
Na ₂ O	0.434	-0.520	0.828	-0.057

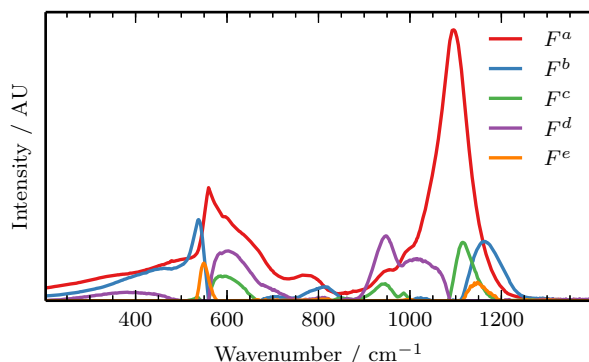


Figure 10: Full spectra range deconvolution partial Raman spectra as returned by the NMF.

to glasses from the SN sample are illustrated in Figure 11. Five PRS are sufficient to account for all spectra with very low levels of residual information (Fig. 11). It should come as no surprise that more components are needed to reproduce spectra over a wider range of wavenumber. None of the PRS are restricted to a single narrow spectral range in spite of the sparsity constraint, but none of them conveys pure noise, nor even significant levels of noise. This result thus demonstrates that resonances in the main band are not independent from those in the Q band, as discussed below. Further confirmation of this idea is provided by deconvolution of the main band alone (in an analogous way to the Q band described above). That exercise produces four PRS that show significant similarity to the main band region of Fig. 10, indicating that the features derived from the treatment of the whole spectral range are robust features associated with well-defined resonances. In light of this fact, we concentrate on the PRS derived from the full spectral range, highlighting the correlations between the main and Q bands.

F^a has one sharp peak in the main band at 560 cm^{-1} , and a smaller, broader one at 776 cm^{-1} . Its most prominent feature is in the Q band, with a broad, almost symmetric peak at 1096 cm^{-1} , very similar to Q^a . F^b has

two peaks of comparable intensities, a sharp one in the main band at 538 cm^{-1} and a broad one in the Q band at 1163 cm^{-1} . The latter bears a striking resemblance to Q^b . F^c has one broad peak at 587 cm^{-1} , one weaker peak at 946 cm^{-1} and one other peak in the Q band at 1116 cm^{-1} . Therefore, it looks similar to Q^c . F^d has a bimodal signal at 948 cm^{-1} and 1013 cm^{-1} , akin to Q^d , in the lower part of the Q band, as well as a broad asymmetric peak at 603 cm^{-1} . Finally, the new component F^e has a sharp peak at 550 cm^{-1} and another one at 1148 cm^{-1} , and cannot be compared to any of the components from the Q band deconvolution.

5. Discussion

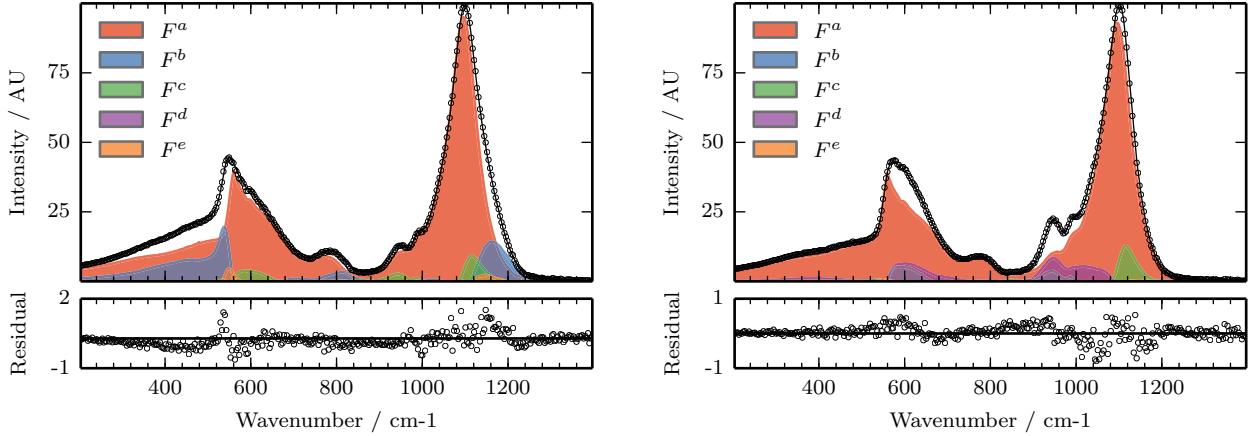
5.1. General considerations

When treating Raman spectra of silicate glasses, Herzog *et al.* [46] point out common deconvolution pitfalls such as:

1. improper rank analysis, that often leads researchers to arbitrarily pick the rank.
2. wishful use of linear algebra tools to obtain components, in particular if a non-negativity constraint is not used. As a result, components may contain a significant number of negative points. Such an outcome is sometimes overlooked, even though it makes the extracted components unsuitable for interpretation as PRS.
3. poor noise robustness.

Our methods avoid these pit-falls through (1) the use of PCA and Malinowski’s IND function, (2) the alternative non-negative least square approach (ANLS) at the heart of the NMF and (3) an experimental design that enables us to acquire a set of numerous high-quality Raman spectra. Indeed, samples are stable at room temperature and can be probed for as long as necessary to obtain a low level of noise in the Raman spectra. Furthermore, thanks to the scale difference between the diffusion length (1 cm) and the EPMA/Raman probing spatial resolutions (1-20 μm) our experimental approach generates a high number of samples of variable composition over a spatially limited area. In addition, only a limited number of high temperature experiments is required, making diffusion an efficient way to generate compositional variations in situations where other parameters such as volatility (see Malfait *et al.* [44]) are low.

Compared to the classic Gaussian deconvolution, this method has the additional advantage of not requiring any previous knowledge of the glass structure to decide how many components should be used to fit, nor



(a) S side. EPMA analysis (wt%): 76.0 SiO₂, 8.5 CaO, 15.5 Na₂O. Area ratios: 80.0 % F^a , 15.2 % F^b , 3.8 % F^c , 0.0 % F^d , 1.0 % F^e

(b) N side. EPMA analysis (wt%): 68.9 SiO₂, 11.5 CaO, 19.6 Na₂O. Area ratios: 85.2 % F^a , 0.5 % F^b , 5.8 % F^c , 8.4 % F^d , 0.2 % F^e

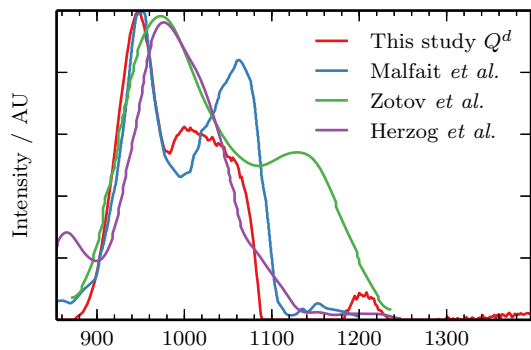
Figure 11: Reconstitution of two spectra from the SN sample. Circles are measured spectra, continuous lines are reconstitution from summing weighted PRS. Residuals are obtained by subtracting reconstitutions from the experimental data.

where and how wide they may be. On the down side, the purely mathematical nature of the approach does not make it possible to optimize the deconvolution based on *a priori* knowledge of the structure. It does, however, drastically reduce the number of free parameters of the model, which boils down to a variance threshold and the value of η . Fewer free parameters, and the sparsity constraint applied to the NMF, enhance robustness and reliability, while offering the possibility to compare PRS derived making no *a priori* assumptions with the results of alternative deconvolution strategies such as Gaussian fitting.

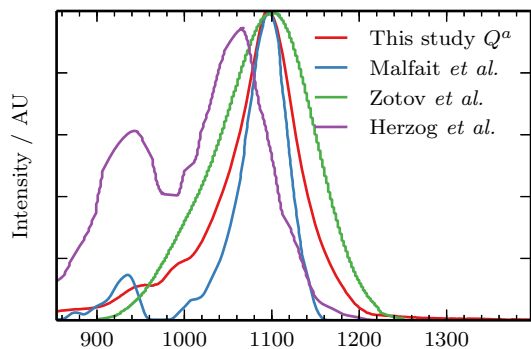
5.2. Endmember PRS, structural entities, and their variation as a function of composition

First of all, it is of interest to compare our PRS with those derived from experimental or theoretical studies of binary silicates, at least in the high wavenumber range (Q band) where this has been previously studied [27, 43, 46], as illustrated in Fig. 12. For example, based upon the arguments made in section 4.3, chemical correlation and shape comparison lead us to assign PRS Q^a and Q^c to the presence of Q^3 species in our glasses. Indeed, Fig. 12b shows a remarkable agreement both in position and shape between Malfait's deconvolution of sodium silicate glasses, Zotov's VDOS calculations for NS₄ glass and Q^a , in spite of the presence of CaO in this study. In addition, Q^d agrees very well with the PRS that Malfait assigned to Q^2 (Fig. 12a)

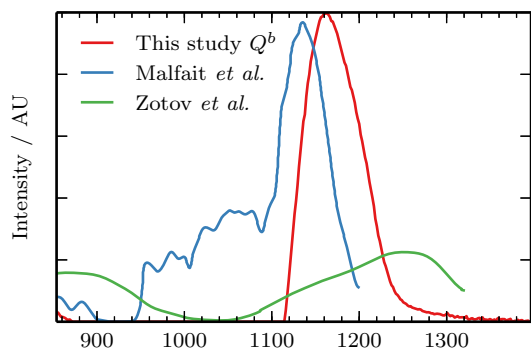
since its main peak is at the same position and its minor peak ends close to that of [44]. On the other hand, the small number of glass samples prepared by Herzog *et al.* in the lime-bearing system may explain that there is a clear shift between their partial Raman spectra and the PRS derived in this study. We also note that the Q^4 component determined by Zotov *et al.* is significantly different from that determined in the present study, although our Q^4 component is in good agreement with that derived experimentally by Malfait *et al.* [43, 46]. This discrepancy between calculated and experimental results may thus indicate that the limited number of atoms used in the simulation of the NS₄ glass, was not sufficient for accurate representation of Q^4 units. Further support for our Q band assignments can be found in the comparison with composition. For example, using our assignments, an increase in depolymerized Q^2 and Q^3 species at the expense of Q^4 tetrahedra is observed when moving away from SiO₂ in the SN and SC samples, as expected. For compositions characterized by NC exchange at constant bulk polymerization state, our data indicate that replacement of Na₂O by CaO displaces the equilibrium $2Q^3 \rightleftharpoons Q^2 + Q^4$ to the right, a result that is perfectly consistent with the fact that Ca²⁺ is known to cluster non-bridging oxygens in Q^2 rather than in Q^3 [63]. This interpretation thus provides additional support for the idea that band Q^d is dominated by Q^2 species associated with Ca, as indicated by the fact that its weight is positively correlated to CaO and negatively to SiO₂, while not being correlated to Na₂O



(a) Q^2 PRS



(b) Q^3 PRS



(c) Q^4 PRS

Figure 12: Comparison of our Q band PRS with PRS extracted thanks to similar processing of sodium silicate glasses (Malfait *et al.* [44]), calcium silicate glasses (Herzog *et al.* [46]) and VDOS simulation of sodium silicate glasses (Zotov *et al.* [27])

(table 2). To summarize our results concerning the Q bands, we note that only 4 PRS are sufficient to produce high quality reconstructions of the spectra in this range of wavenumber. In particular, there is no need for shifts in the positions of the peaks to account for spectral information, in agreement with our basic assumption. Our PRS also respect the classic order where structural entities of increasing degree of polymerization give rise to intensity at higher wavenumber. However, we note that our PRS do not have simple shapes and are clearly not Gaussian, as expected given that they integrate all the vibrational information for a given Raman-active species. Thus, Q_{avg}^3 , Q_{Na}^3 and Q^2 contain symmetric and antisymmetric stretching bands.

A second issue of interest is the correlations between intensity in the Q band and that in the main band. Indeed, the close relationship between the high wavenumber part of the F^n partial spectra and the Q^n PRS obtained from a separate deconvolution provides strong evidence that a change in network polymerization impacts Si–O–Si bond vibrations that account for intensity in the main band. Such a correlation has been suggested in [64], in which the sensitivity of the main band as a function of network polymerization is also discussed. In detail, our PRS of the entire spectra indicate that the changes in glass structure associated with the presence of different Q species give rise to changes in intensity in the main band that may be relatively localized (*e.g.* F^b). However, we recall the implicit assumption in our approach, that vibrational modes for a given structural entity do not shift in wavenumber with composition. Such shifts are not expected for spatially localized vibrations, such as those that give rise to intensity in the Q band, but the situation is less clear for inter-tetrahedral vibrations that occur in the main band. Studies combining IR, Raman and hyper-Raman spectroscopies have shown that the vibrations responsible for the main band in a-SiO₂ [65, 66] are better accounted for by Si–O–Si bending rather than tetrahedral E -bending. The former modes are sensitive to angle distribution, as exemplified by silica densification. Further work on Ca- and Na-aluminosilicates [67] show how the in-phase vibrations of network-modifying cations are responsible for part of the main Raman band. Consequently, they are likely to be affected by changes in overall network polymerization. Previous work on alkali silicates [26, 68] have either shown, in the case of Q^3 species, or anticipated, in the case of Q^4 and Q^2 species, that bands shifts in the 400–850 cm⁻¹ range are as a matter of fact expected: as polymerization decreases, the mean Si–O bond length decreases, which does not change Si–NBO stretching modes but does im-

compact less localized vibrations like O–Si–NBO modes. We note that, should shifts appear, they would be deconvoluted as series of components, increasing then decreasing one after the other. In this respect, our data indicate that when compositional ranges are modest, as here, main-band vibrations remain relatively constant and are strongly correlated to variations at higher wavenumber.

In terms of structural interpretation including the main band, we note that F^a accounts for over 80 % of the signal. Given the position of its peak in the Q band and its area ratio, it would appear to convey a Q^3 Raman signal like Q^a . However, as noted above, the main PRS bears the overall response of an “average” glass network; the other PRS bear the deviation from it. F^c and F^e also exhibit peaks in both the main and the Q ranges. Their position, close to that of F^a peaks, suggests that they represent closely related species, or could be viewed as adjustment variables used by the NMF to account for the global band shifts. Based upon comparison with the detailed Q band deconvolution (section 4.3), the high wavenumber peak in F^b hints that it may convey Q^4 signal because it appears at the highest wavenumbers. F^d 's bimodal signal in the lower part of the Q band points toward Q^2 tetrahedra. F^e may represent the Si–O–Si network modification due to composition changes. However, more detailed interpretation of its shape and position is prevented by our limited compositional range.

5.3. Chemical regression

As noted above, the absolute intensity of PRS area ratios cannot be interpreted directly. Furthermore, our incomplete knowledge of the structural entities giving rise to the PRS also limits our capacity to quantitatively link them to composition. However, the strong linear correlation coefficients found in table 2 do suggest a clear link between PRS area ratios and glass chemistry. It is therefore of interest to explore a multilinear regression between Raman data and composition, with the aim of quantifying glass chemistry from Raman spectra, at least in the compositional range studied here. For a given spectrum Σ_i , PRS areas a_{ij} are obtained by integrating over the wavenumber range $[\sigma_{\min}, \sigma_{\max}]$ the values of the partial spectra \mathbf{H}_j weighted by the corresponding w_{ij} :

$$a_{ij} = w_{ij} \int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\max}} \mathbf{H}_j(\sigma) d\sigma \quad (9)$$

PRS area ratios \mathbf{R} are then derived:

$$r_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sum_{l=1}^k a_{il}} \quad (10)$$

Since area ratios and EPMA measurements both add up to 1, dimensionality degenerates into a 3D (space of components) to 2D (space of oxides) regression. It is therefore not strictly necessary to regress over all the area ratios to all the oxides. However, for the sake of clarity and chemical sense, a multilinear regression is carried out from all 4 area ratios to all three oxides. Robustness is tested by regressing over all n data subsets obtained by removing one record. The following results stem from averaging the results of this leave-one-out procedure. Standard deviations are given in brackets.

$$\text{SiO}_2 \text{ (wt\%)} = 70.38(0.10)r_i^a + 124.26(0.62)r_i^b + 76.33(0.81)r_i^c + 52.40(0.57)r_i^d \quad (11)$$

$$\text{CaO (wt\%)} = 5.41(0.08)r_i^a + 36.02(0.48)r_i^b + 1.76(0.63)r_i^c + 85.06(0.48)r_i^d \quad (12)$$

$$\text{Na}_2\text{O (wt\%)} = 24.22(0.10)r_i^a - 60.28(0.59)r_i^b + 21.91(0.75)r_i^c - 37.46(0.56)r_i^d \quad (13)$$

This linear model ¹ yields an RMS ℓ_2 distance between real and regressed composition of 0.88 wt% with a standard deviation of 0.50 wt%. Higher precision is obtained for CaO (RMS 0.43 wt%) and Na₂O (RMS 0.49 wt%) than for SiO₂ (RMS 0.59 wt%). However, the error is of the order of magnitude of the EPMA measurements for Na₂O in such a glass due to the migration of Na⁺ under the electron beam.

Three test glasses were used to validate the regression inside and outside the learning domain (see Fig. 6). Raman spectra acquired on the test glasses are projected on the 4 previously determined Q band partial spectra using non-negative least squares. This procedure yields, for each test glass i , four weights w_i^a to w_i^d , which are converted to areas a_i^a to a_i^d according to eq. (9). Area ratios r_i^a to r_i^d are computed according to eq. (10), and are then used in eq. (11)-(13). Results are presented in Table 3 and compared to compositions obtained from wet chemical analysis. A good agreement between the actual and regressed compositions is found.

Regardless of the exact nature of the vibrational units responsible for the components, this linear regression model provides a simple and chemically justified tool to analyze soda-lime glasses in the glassmaking zone of interest. In detail, SiO₂ content is predicted to rise with increasing Q^4 content, as expected. Q^3 should be less

¹Coefficients of the linear model do not necessarily have the same signs as the correlation table (Table 2), since correlation coefficients compare fluctuations around mean values, while the linear model links components fractions to oxides without subtracting the mean.

Table 3: Comparison of wet chemical analysis and Raman to chemistry regression. All amounts are in wt%

	TEST1			TEST2			TEST3		
	Chemistry	Raman	Discrepancy	Chemistry	Raman	Discrepancy	Chemistry	Raman	Discrepancy
SiO ₂	73.4	74.4	1.0	66.1	67.6	1.5	72.7	72.4	-0.3
CaO	10.4	12.1	1.7	16.3	18.2	1.9	13.7	15.3	1.6
Na ₂ O	15.6	13.5	-2.1	17.2	14.3	-2.9	13.3	12.2	-1.1
Total	99.4	100.0	0.6	99.6	100.1	0.5	99.7	99.9	0.2

influential than Q^4 , and Q^2 even less than Q^3 . Such behavior is indeed found in eq. (11). Eq. (12) describes a similarly logical evolution for the CaO proportion. Increase in Q^2 content, and, to a lesser extent, Q^4 content, would reflect a rise in CaO content. Q^c was assigned to a Na-rich Q^3 and Q^a to an “average” background glass. It should come as no surprise that they have little influence in this equation. Slightly less understandable is the predicted negative impact of Q^4 and Q^2 on Na₂O content. Although Q^4 tetrahedra bear no sodium, its increase does not *per se* mean a decrease in Na₂O content. The preference of Na for Q^3 non-bridging oxygen may account partially for the negative coefficient with respect to Q^2 content.

The accuracy of the regression is limited, since the mixing constraint $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} = 100 \text{ wt}\%$ is not taken into account. This may result in regressed composition $> 100 \%$ as exemplified by TEST2 glass in table 3. The apparent underestimation of Na₂O and the overestimation of CaO seem to be coincidental. A systematic deviation would result in a non-zero average discrepancy, which is not found. Despite these shortcomings, chemical regression from Raman spectra provides a precise compositional estimate for glasses inside the regression domain (TEST1 and TEST3, inside the red domain in Fig. 6). A fair accuracy is obtained outside the domain (TEST2), though improvement is needed. A wider regression domain, or a non-linear mixing model may bring improvement in the future.

Conclusion

The evolution of 169 Raman spectra collected on 3 diffusion couples of ternary SiO₂-CaO-Na₂O glasses has been studied using a novel deconvolution algorithm. Without using any prior knowledge of glass structure, the algorithm yields results in agreement with existing studies. Contrary to the classic Gaussian deconvolution, this method hardly requires any knowledge of the glass structure since it determines the number of components to seek from the data set, and can be applied to the full spectral range as well as to a specific one. Deconvo-

luting the high wavenumber Q band results in 4 partial Raman spectra; the evolution of their area ratios is correlated to compositional profiles along the diffusion lines. High absolute values of correlation coefficients enable a multilinear regression from PRS area ratios to oxide contents. These three regression equations provide a precise means of analysis within the training data set (standard deviation from real composition 0.5 wt%). They have been tested with three glasses inside and outside the regression domain, showing reasonable precision. At the present time, our deconvolution algorithm does not clearly discriminate Na- and Ca-compensated NBOs, although this may be possible in the future if glasses with a marked Na/Ca imbalance are included in the diffusion dataset. Expanding the compositional range would be helpful to better separate the different vibration entities in different partial Raman spectra. Further work, including especially ²⁹Si MAS-NMR, could bring more significance into the PRS in terms of structure. Extending the approach further, addition of other network-forming oxides such as Al₂O₃ or B₂O₃ may be more difficult to deal with if their vibrations overlap with those of SiO₄, but the methods presented here provide the theoretical basis for the construction of models capable of calculating glass chemistry from Raman spectra.

Acknowledgments

Sabrina Simoès do Nascimento and Pauline Bouhier are acknowledged for their patience and care in preparing the glasses. The authors also thank Odile Majérus and Matthieu Schwartz for their support in exploring the Raman spectrometer market, and fruitful discussions. Our gratitude also goes to Vera Pukhkaya and Isabelle Tannou for their feedback on the usability and limits of the Python implementation. This research was supported by the CNRS and Saint-Gobain Recherche.

References

- [1] P. F. McMillan, G. H. Wolf, Vibrational spectroscopy of silicate liquids, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 32 (1) (1995)

- 247–315.
- [2] D. R. Neuville, D. de Ligny, G. S. Henderson, Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences, *Rev. Mineral. Geochim.* 78 (1) (2014) 509–541.
 - [3] P. F. McMillan, B. T. Poe, P. Gillet, B. Reynard, A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (17) (1994) 3653–3664.
 - [4] J. D. Frantz, B. O. Mysen, Raman spectra and structure of BaO-SiO₂SrO-SiO₂ and CaO-SiO₂ melts to 1600°C, *Chem. Geol.* 121 (1) (1995) 155–176.
 - [5] I. Daniel, P. Gillet, B. T. Poe, P. F. McMillan, In-situ high-temperature Raman spectroscopic studies of aluminosilicate liquids, *Phys. Chem. Miner.* 22 (2) (1995) 74–86.
 - [6] D. R. Neuville, B. O. Mysen, Role of aluminium in the silicate network: In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join SiO₂-NaAlO₂, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (10) (1996) 1727–1737. doi:10.1016/0016-7037(96)00049-X.
 - [7] B. O. Mysen, Structure and properties of magmatic liquids: from haplobasalt to haploandesite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1) (1999) 95–112. doi:10.1016/S0016-7037(98)00273-7.
 - [8] M. Toplis, B. Reynard, Temperature and time-dependent changes of structure in phosphorus containing aluminosilicate liquids and glasses: in situ Raman spectroscopy at high temperature, *J. Non-Cryst. Solids* 263 (2000) 123–131.
 - [9] Q. Zhao, M. Guerette, G. Scannell, L. Huang, In-situ high temperature Raman and Brillouin light scattering studies of sodium silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (24) (2012) 3418–3426.
 - [10] O. N. Koroleva, V. N. Anfilogov, A. Shatskiy, K. D. Litasov, Structure of Na₂O-SiO₂ melt as a function of composition: In situ Raman spectroscopic study, *J. Non-Cryst. Solids* 375 (0) (2013) 62–68. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.060.
 - [11] P. Richet, B. Mysen, D. Andraut, Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li₂SiO₃ and Na₂SiO₃, *Phys. Chem. Miner.* 23 (3) (1996) 157–172. doi:10.1007/BF00220727.
 - [12] P. Colomban, Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics, *J. Non-Cryst. Solids* 323 (1) (2003) 180–187.
 - [13] P. Colomban, A. Tournié, L. Bellot-Gurlet, Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide, *J. Raman Spectrosc.* 37 (8) (2006) 841–852.
 - [14] L. Robinet, A. Bouquillon, J. Hartwig, Correlations between Raman parameters and elemental composition in lead and lead alkali silicate glasses, *J. Raman Spectrosc.* 39 (5) (2008) 618–626.
 - [15] A. Quaranta, A. Rahman, G. Mariotto, C. Maurizio, E. Trave, F. Gonella, E. Cattaruzza, E. Gibaudo, J. Broquin, Spectroscopic investigation of structural rearrangements in silver ion-exchanged silicate glasses, *J. Phys. Chem. C* 116 (5) (2012) 3757–3764. doi:10.1021/jp2095399.
 - [16] T. Seuthe, M. Grehn, A. Mermillod-Blondin, H. Eichler, J. Bonse, M. Eberstein, Structural modifications of binary lithium silicate glasses upon femtosecond laser pulse irradiation probed by micro-Raman spectroscopy, *Opt. Mater. Express* 3 (6) (2013) 755–764.
 - [17] T. Deschamps, C. Martinet, J. L. Bruneel, B. Champagnon, Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-Raman study, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (3) (2011) 035402.
 - [18] A. Perriot, D. Vandembroucq, E. Barthel, V. Martinez, L. Grosvalet, C. Martinet, B. Champagnon, Raman microspectroscopic characterization of amorphous silica plastic behavior, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2) (2006) 596–601.
 - [19] J. F. Stebbins, Identification of multiple structural species in silicate glasses by ²⁹Si NMR, *Nature* 330 (6147) (1987) 465–467.
 - [20] T. Furukawa, K. E. Fox, W. B. White, Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses, *Chem. Phys.* 75 (7) (1981) 3226–3237. doi:10.1063/1.442472.
 - [21] P. F. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts: Applications and limitations of Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* 69 (1984) 622–644.
 - [22] P. McMillan, B. Piriou, A. Navrotsky, A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (11) (1982) 2021–2037. doi:10.1016/0016-7037(82)90182-X.
 - [23] D. R. Neuville, Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts, *Chem. Geol.* 229 (1-3) (2006) 28–41. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.01.008.
 - [24] T. Furukawa, W. B. White, Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure, *J. Mater. Sci.* 16 (10) (1981) 2689–2700.
 - [25] D. Manara, A. Grandjean, D. Neuville, Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: a Raman spectroscopy study, *Am. Mineral.* 94 (5-6) (2009) 777–784.
 - [26] D. W. Matson, S. K. Sharma, J. A. Philpotts, The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (2-3) (1983) 323–352. doi:10.1016/0022-3093(83)90032-7.
 - [27] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, H. Keppler, Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between Na₂Si₄O₉ and SiO₂ glasses, *Phys. Rev. B* 60 (9) (1999) 6383–6397. doi:10.1103/PhysRevB.60.6383.
 - [28] G. Spiekermann, M. Steele-MacInnis, C. Schmidt, S. Jahn, Vibrational mode frequencies of silica species in SiO₂-H₂O liquids and glasses from ab initio molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* 136 (15) (2012) 154501. doi:10.1063/1.3703667.
 - [29] A. Rahmani, M. Benoit, C. Benoit, Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study, *Phys. Rev. B* 68 (18) (2003) 184202. doi:10.1103/PhysRevB.68.184202.
 - [30] B. O. Mysen, L. W. Finger, D. Virgo, F. A. Seifert, Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses, *Am. Mineral.* 67 (7-8) (1982) 686–695.
 - [31] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: a ²⁷Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (24) (2004) 5071–5079. doi:10.1016/j.gca.2004.05.048.
 - [32] B. Parkinson, D. Holland, M. E. Smith, C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S. A. Feller, A. Howes, C. Scales, Quantitative measurement of Q³ species in silicate and borosilicate glasses using Raman spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (17) (2008) 1936–1942. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.105.
 - [33] B. O. Mysen, A. Lucier, G. D. Cody, The structural behavior of Al³⁺ in peralkaline melts and glasses in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂, *Am. Mineral.* 88 (11-12) (2003) 1668–1678.
 - [34] C. Le Losq, R. Moretti, D. R. Neuville, Speciation and amphoteric behaviour of water in aluminosilicate melts and glasses: high-temperature Raman spectroscopy and reaction equilibria, *Eur. J. Mineral.* 25 (5) (2013) 777–790.
 - [35] D. Macnaughtan, L. B. Rogers, G. Wernimont, Principal-component analysis applied to chromatographic data, *Anal. Chem.* 44 (8) (1972) 1421–1427. doi:10.1021/ac60316a016.
 - [36] A. Hodroj, P. Simon, P. Florian, M.-H. Chopinet, Y. Vaills, Phase separation and spatial morphology in sodium silicate glasses by AFM, light scattering and NMR, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (8) (2013) 2454–2460.

- [37] Y. B. Monakhova, S. A. Astakhov, A. Kraskov, S. P. Mush-takova, Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures, *Chemometr. Intell. Lab.* 103 (2) (2010) 108–115. doi:10.1016/j.chemolab.2010.05.023.
- [38] P. O. Hoyer, Non-negative matrix factorization with sparseness constraints, *J. Mach. Learn. Res.* 5 (2004) 1457–1469.
- [39] H. Li, T. Adal, W. Wang, D. Emge, A. Cichocki, A. Cichocki, Non-negative Matrix Factorization with Orthogonality Constraints and its Application to Raman Spectroscopy, *J VLSI Sign Process Syst Sign Im* 48 (1-2) (2007) 83–97. doi:10.1007/s11265-006-0039-0.
- [40] F. Guimet, R. Boqué, J. Ferré, Application of non-negative matrix factorization combined with Fisher’s linear discriminant analysis for classification of olive oil excitation–emission fluorescence spectra, *Chemometr. Intell. Lab.* 81 (1) (2006) 94–106.
- [41] M. Cuny, E. Vigneau, G. L. Gall, I. Colquhoun, M. Lees, D. N. Rutledge, Fruit juice authentication by ¹H NMR spectroscopy in combination with different chemometrics tools, *Anal. Bioanal. Chem.* 390 (1) (2008) 419–427. doi:10.1007/s00216-007-1708-y.
- [42] N. Gillis, R. J. Plemmons, Sparse nonnegative matrix underapproximation and its application to hyperspectral image analysis, *Linear Algebra Appl.* 438 (10) (2013) 3991–4007. doi:10.1016/j.laa.2012.04.033.
- [43] W. J. Malfait, V. P. Zakaznova-Herzog, W. E. Halter, Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (44–46) (2007) 4029–4042. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.031.
- [44] W. J. Malfait, V. P. Zakaznova-Herzog, W. E. Halter, Amorphous materials: Properties, structure, and durability Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts, *Am. Mineral.* 93 (10) (2008) 1505–1518. doi:10.2138/am.2008.2783.
- [45] W. J. Malfait, Quantitative Raman spectroscopy: speciation of cesium silicate glasses, *J. Raman Spectrosc.* 40 (12) (2009) 1895–1901. doi:10.1002/jrs.2338.
- [46] F. Herzog, V. P. Zakaznova-Herzog, Quantitative Raman spectroscopy: Challenges, shortfalls, and solutions—Application to calcium silicate glasses, *Am. Mineral.* 96 (5-6) (2011) 914–927. doi:10.2138/am.2011.3508.
- [47] A. Fluegel, D. A. Earl, A. K. Varshneya, T. P. Seward, Density and thermal expansion calculation of silicate glass melts from 1000°C to 1400°C, *Phys. Chem. Glasses B* 49 (5) (2008) 245–257.
- [48] D. A. Long, *Raman spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [49] B. O. Mysen, D. Virgo, I. Kushiro, The structural role of aluminum in silicate melts; a Raman spectroscopic study at 1 atmosphere, *Am. Mineral.* 66 (7-8) (1981) 678–701.
- [50] F. A. Seifert, B. O. Mysen, D. Virgo, Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO₂-NaAlO₂, SiO₂-CaAl₂O₄ and SiO₂-MgAl₂O₄, *Am. Mineral.* 67 (7-8) (1982) 696–717.
- [51] J. D. Hunter, Matplotlib: a 2d graphics environment, *Comput. Sci. Eng.* 9 (3) (2007) 90–95. doi:10.1109/MCSE.2007.55.
- [52] T. E. Oliphant, Python for Scientific Computing, *Comput. Sci. Eng.* 9 (3) (2007) 10–20. doi:10.1109/MCSE.2007.58.
- [53] F. Pedregosa, G. Varoquaux, A. Gramfort, V. Michel, B. Thirion, O. Grisel, M. Blondel, P. Prettenhofer, R. Weiss, V. Dubourg, J. Vanderplas, A. Passos, D. Cournapeau, M. Brucher, M. Perrot, E. Duchesnay, Scikit-learn: Machine Learning in Python, *J. Mach. Learn. Res.* 12 (2011) 2825–2830.
- [54] E. R. Malinowski, Theory of error in factor analysis, *Anal. Chem.* 49 (4) (1977) 606–612. doi:10.1021/ac50012a026.
- [55] E. R. Malinowski, Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix, *Anal. Chem.* 49 (4) (1977) 612–617. doi:10.1021/ac50012a027.
- [56] M. W. Berry, M. Browne, A. N. Langville, V. P. Pauca, R. J. Plemmons, Algorithms and applications for approximate non-negative matrix factorization, *Comput. Stat. Data An.* 52 (1) (2007) 155–173. doi:10.1016/j.csda.2006.11.006.
- [57] D. Donoho, V. Stodden, When does non-negative matrix factorization give a correct decomposition into parts?, in: *Advances in neural information processing systems*, 2003, p. None.
- [58] C. Boutsidis, E. Gallopoulos, SVD based initialization: A head start for nonnegative matrix factorization, *Pattern Recogn.* 41 (4) (2008) 1350–1362. doi:10.1016/j.patcog.2007.09.010.
- [59] E. J. Candès, J. K. Romberg, T. Tao, Stable signal recovery from incomplete and inaccurate measurements, *Comm. Pure Appl. Math.* 59 (8) (2006) 1207–1223. doi:10.1002/cpa.20124.
- [60] E. Segnit, Further data on the system Na₂O-CaO-SiO₂, *Am. J. Sci.* 251 (8) (1953) 586–601.
- [61] Y. Zhang, A modified effective binary diffusion model, *J. Geophys. Res.* 98 (B7) (1993) 11901–11920. doi:10.1029/93JB00422.
- [62] B. O. Mysen, D. Virgo, C. M. Scarfe, Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts—a Raman spectroscopic study, *Am. Mineral.* 65 (1980) 690–710.
- [63] A. R. Jones, R. Winter, G. N. Greaves, I. H. Smith, MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation, *J. Non-Cryst. Solids* 293–295 (2001) 87 – 92. doi:10.1016/S0022-3093(01)00656-1.
- [64] N. Trcera, S. Rossano, M. Tarrida, Structural study of Mg-bearing sodosilicate glasses by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 42 (4) (2011) 765–772. doi:10.1002/jrs.2763.
- [65] B. Hehlen, G. Simon, The vibrations of vitreous silica observed in hyper-Raman scattering, *J. Raman Spectrosc.* 43 (12) (2012) 1941–1950. doi:10.1002/jrs.4110.
- [66] B. Hehlen, Inter-tetrahedra bond angle of permanently densified silicas extracted from their Raman spectra, *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2) (2010) 025401. doi:10.1088/0953-8984/22/2/025401.
- [67] B. Hehlen, D. R. Neuville, Raman Response of Network Modifier Cations in Alumino-Silicate Glasses, *J. Phys. Chem. B* 119 (10) (2015) 4093–4098. doi:10.1021/jp5116299.
- [68] X. Xue, J. F. Stebbins, M. Kanzaki, P. McMillan, B. T. Poe, 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 (1-2) (1991) 8–26.

2.4 Diagrammes de phase et simulations thermodynamiques

Les verres silico-sodocalciques sont la famille la plus représentée parmi les objets en verre du quotidien. Établi à partir d'observations expérimentales, le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ permet de prédire l'identité et la composition des phases en présence pour toute composition et température, à pression donnée, pour un diagramme isobare. Sa lecture offre des interprétations utiles et pratiques des observations d'élaboration, puisque la formation d'un verre homogène à partir de corps purs du diagramme de phase peut se visualiser graphiquement comme la convergence de points initialement dispersés vers la composition finale ciblée. Il faut toutefois être prudent afin d'éviter toute surinterprétation, car *les matières premières sont des carbonates et non des oxydes*. Autrement dit, derrière la question de l'uniformisation des compositions dispersées en un seul point sur le diagramme $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, se cache une question préalable : comment le système ternaire des matières premières $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (en réalité un quaternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-CO}_2$) entre-t-il dans l'espace ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$?

À ces diagrammes de phase expérimentaux, qui représentent le plus souvent la nappe de liquidus, s'ajoutent les possibilités de simuler des coupes isothermes ou isoplèthes grâce à des modèles thermodynamiques comme Thermocalc [Andersson *et al.*, 2002] ou FactSage [Bale *et al.*, 2002]. Ces logiciels sont munis de bases de données thermodynamiques qui leurs permettent de calculer, pour toute composition du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, quel mélange de phase minimise l'enthalpie libre du système. C'est FactSage, doté d'une base de données enrichie pour les besoins verriers, qui sera utilisé pour appuyer cette étude. Il permet de calculer la composition à l'équilibre d'un système chimique en fonction de sa composition, de la température et/ou de la pression. Par conséquent, il est également capable de tracer des diagrammes de phase ou de prédominance en balayant l'espace des compositions. FactSage permet de simuler correctement l'immiscibilité de certains liquides. Il permet aussi de prédire la composition de certaines solutions solides de substitution. En revanche, une limitation majeure handicape l'étude de réactions dans le système $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$: FactSage ne dispose pas de données simulant les carbonates mixtes de sodium et de calcium. C'est pourquoi leur étude se fera essentiellement expérimentalement, avec quelques comparaisons à des simulations thermodynamiques.

Sur tous les diagrammes de phases présentés ci-après, la composition cible du verre final 75-11-14 est marquée par une étoile rouge ★.

2.4.1 Diagrammes de phase expérimentaux

Le diagramme de phase de référence pour le verrier, qui cherche un compromis entre bas point de fusion et bonne vitrification, reste celui établi par [Morey et Bowen, 1925], présenté

en [Figure 2.20](#). Il s'étend de la silice jusqu'à la wollastonite CaSiO_3 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, notée CS) dans la direction de CaO, et jusqu'au métasilicate de sodium Na_2SiO_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, noté NS) en direction de Na_2O .

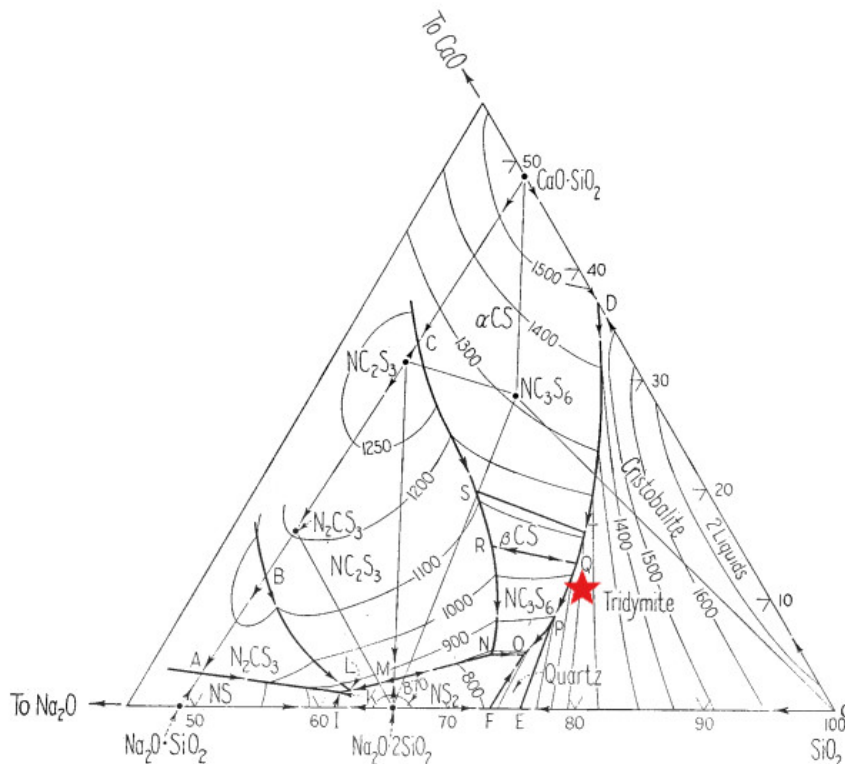


FIGURE 2.20 – Diagramme de phase NS-CS-S établi par [Morey et Bowen, 1925]. Les compositions sont exprimées en wt%. Les points remarquables du diagramme sont détaillés dans le [Tableau 2.2](#).

Les points notables de ce diagramme de phase, comme les intersections des conodes d'équilibre entre phases solides avec les vallées eutectiques ou les points eutectiques ternaires, sont détaillés dans le [Tableau 2.2](#). Ces points sont autant de repères potentiellement utiles pour l'interprétation d'analyses thermiques. Pour compléter cette liste des points remarquables, le [Tableau 2.3](#) dresse la liste des points invariants impliquant la fusion, la décomposition ou l'inversion des corps purs.

La zone du diagramme de phase comprenant les eutectiques de plus basse température est d'intérêt pour l'élaboration du verre. C'est pourquoi elle est détaillée sous la forme d'un ternaire redressé ([Figure 2.21](#)) où la teneur en oxyde de sodium est lue implicitement, par les même auteurs dans des travaux ultérieurs [Morey, 1930].

Le diagramme de phase de Morey et Bowen a ensuite été étendu par [Segnit, 1953] au delà du domaine NS-CS-S. Ce diagramme étendu, présenté en [Figure 2.22](#), montre des composés moins riches en silice, puisque l'orthosilicate Ca_2SiO_4 ou encore NC_2S_2 sont au delà du joint des métasilicates NS-CS. Cela permet de raisonner sur davantage de composés

Point	Type	Phases cristallines	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Temp. [°C]
A	Eutectique binaire	NS-N ₂ CS ₃		3,0		1060
B	Décomposition	N ₂ CS ₃ -NC ₂ S ₃		11,5		1141
C	Eutectique binaire	NC ₂ S ₃ -αCS		33,0		1280
D	Eutectique binaire	αCS-S	63,0	37,0		1436
E	Inversion	Tridy.-Quartz	75,7		24,3	870
F	Eutectique binaire	Quartz-NS ₂	73,6		26,4	790
K	Eutectique ternaire	NS ₂ -NS-N ₂ CS ₃	60,7	1,8	37,5	821
L	Réaction	N ₂ CS ₃ -NC ₂ S ₃ -NS ₂	61,4	2,0	36,6	827
N	Réaction	NS ₂ -NC ₂ S ₃ -NC ₃ S ₆	70,7	5,2	24,1	740
O	Eutectique ternaire	NC ₃ S ₆ -Quartz-NS ₂	73,5	5,2	21,3	725
P	Inversion	Quartz-NC ₃ S ₆ -Tridy.	74,3	7,0	18,7	870
Q	Réaction	Tridy.-βCS-NC ₃ S ₆	73,4	12,9	13,7	1035
R	Réaction	NC ₃ S ₆ -NC ₂ S ₃ -βCS	66,5	14,5	19,0	1030
S	Décomposition	αCS-NC ₂ S ₃ -αCS	62,8	19,5	17,7	1110
T	Décomposition	αCS-S-βCS	73,0	15,6	11,4	1110
I	Eutectique binaire	NS-NS ₂			38,0	840

TABLEAU 2.2 – Points polyphasés notables du diagramme de phase de Morey et Bowen (Figure 2.20). Les formules chimiques des composés sont abrégées en notation de cimentier. Les compositions sont données en wt%.

Type	Composé	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Température [°C]
Fusion	SiO ₂	100,0			1710
Fusion	α-CaSiO ₃	51,7	48,3		1540
Inversion	β-CaSiO ₃	51,7	48,3		1180
Fusion	Na ₂ SiO ₃	49,2		50,8	1088
Fusion	Na ₂ Si ₂ O ₅	62,9		34,1	874
Décomposition	Na ₄ CaSi ₃ O ₉	50,0	15,6	34,4	1141
Décomposition	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆	61,0	28,5	10,5	1047
Fusion	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	50,9	31,6	17,5	1284

TABLEAU 2.3 – Points invariants des corps purs du diagramme ternaire (Figure 2.20). Les compositions sont données en wt%.

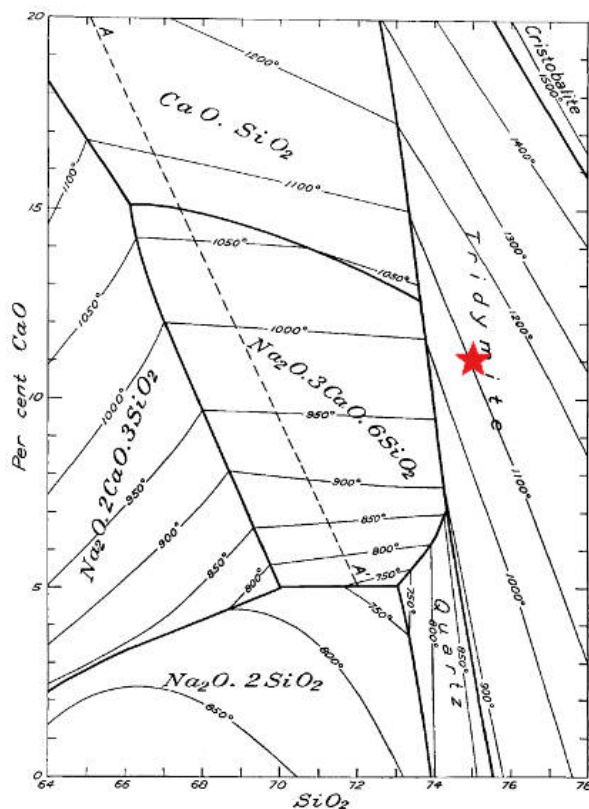


FIGURE 2.21 – Diagramme de phase ternaire redressé du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ tiré de [Morey, 1930]. Les axes des abscisses et des ordonnées sont respectivement les fractions massiques de SiO_2 et de CaO . La teneur en Na_2O est lue implicitement : $w_{\text{Na}_2\text{O}} = 100 - w_{\text{SiO}_2} - w_{\text{CaO}}$

potentiellement formés lors des phases précoces de l'élaboration du verre.

[Shahid et Glasser, 1971] proposent une version actualisée (Figure 2.23) du domaine NS-CS-S exploré par Morey et Bowen . De nouvelles phases y sont présentes, à l'exemple de NCS_5 ou N_3S_8 , qui ne figuraient pas sur les diagrammes précédents. Les données expérimentales plus récentes et précises expliquent cette différence. Toutefois, un diagramme à l'équilibre n'est pas nécessairement le meilleur choix pour comprendre des phénomènes transitoires dans un procédé d'élaboration, et des phases à la stœchiométrie précise et complexe sont moins susceptibles d'être formées dans une transformation rapide. Les domaines de stabilité associés à ces nouvelles phases (NCS_5 , N_3S_8 , etc.) ne modifient que marginalement le diagramme de [Segnit, 1953]. Une explication plausible est la difficulté à faire cristalliser ces phases, qui aura pu tromper l'expérimentateur, ce qui renforce l'idée qu'elles ne seront pas nécessairement pertinentes pour penser l'élaboration.

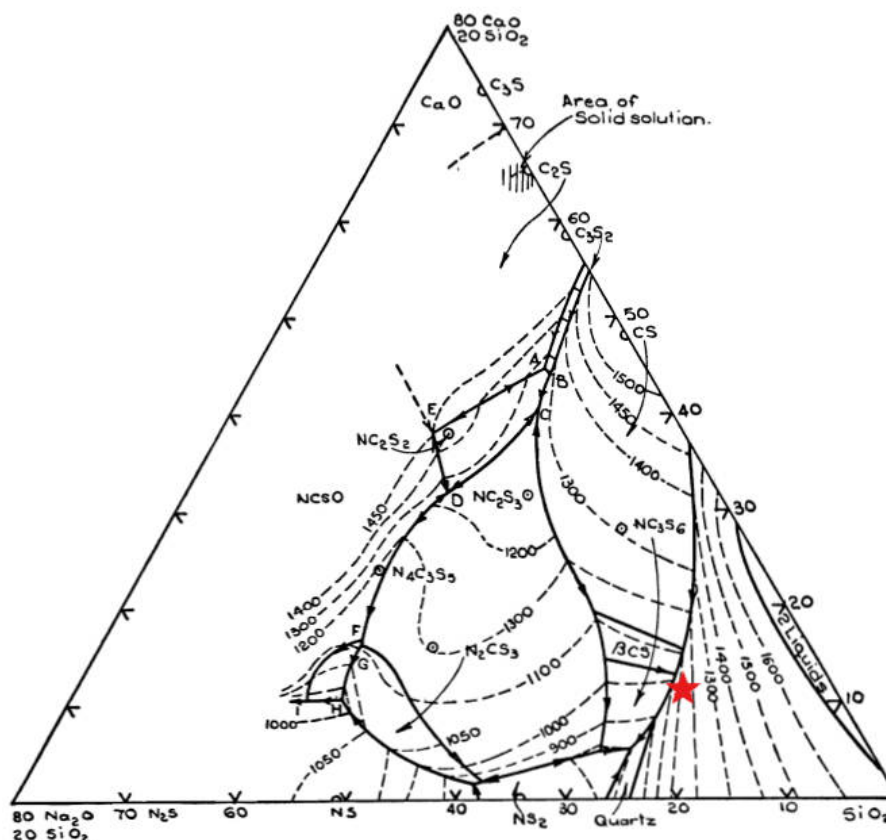


FIGURE 2.22 – Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ en pourcentage massique, d'après [Morey, 1930] étendu par [Segnit, 1953] au delà des métrasilicates NS et CS. Les lignes en pointillées suivent la nappe de liquidus.

2.4.2 Coupes isoplèthes quasi-binaires

Le calcul de diagramme de phases avec FactSage offre l'avantage de prendre en compte l'existence de solutions solides, notamment entre les métrasilicates N_2CS_3 et NC_2S_3 , ce qui permet un tracé plus précis des conodes d'équilibre entre ces cristaux et le silicate fondu. La Figure 2.24 compare le diagramme expérimental (2.24b) à la simulation par FactSage (2.24a). Aucun des diagrammes de phase à l'équilibre expérimentaux ne mentionne l'existence de ces solutions solides, qui auraient notamment dû être visibles sur la Figure 2.24b. Une coupe isoplèthe quasi-binaire le long de la conode des métrasilicates (NS-CS) révèle son étendue.

2.4.3 Coupes isothermes et nappe de liquidus simulés

FactSage permet également de simuler à volonté la métastabilité des phases. Les composés considérés comme improbables peuvent être exclus du champ de calcul, et le diagramme de phase métastable apparaît alors. Dans la suite, les diagrammes de phases désignés comme stables sont ceux calculés en n'excluant aucune phase sur la base d'observation expérimentale.

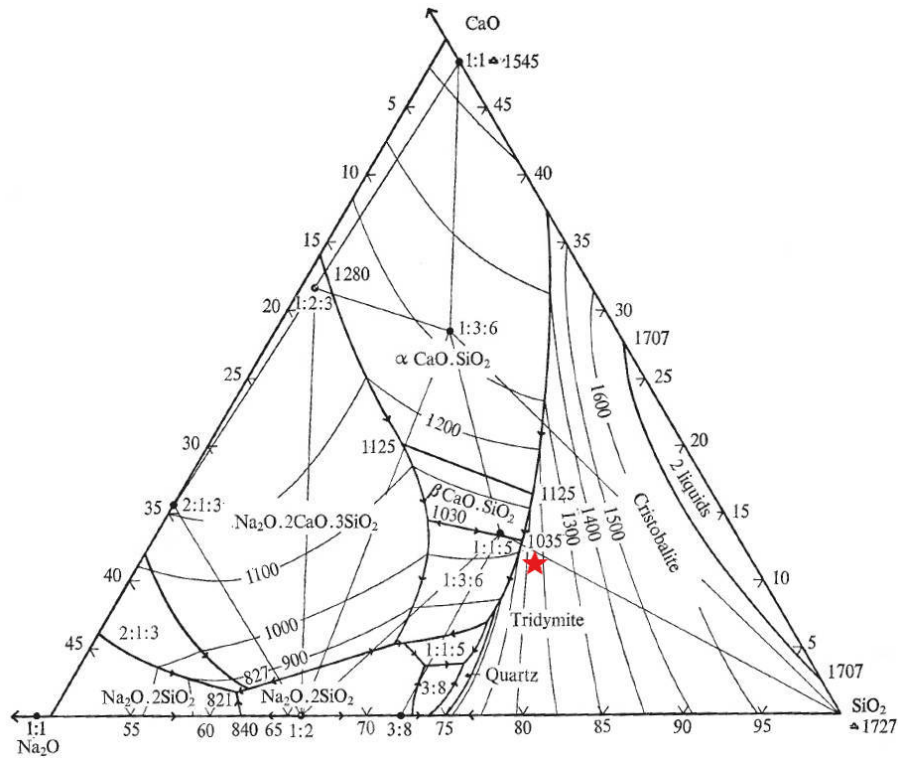
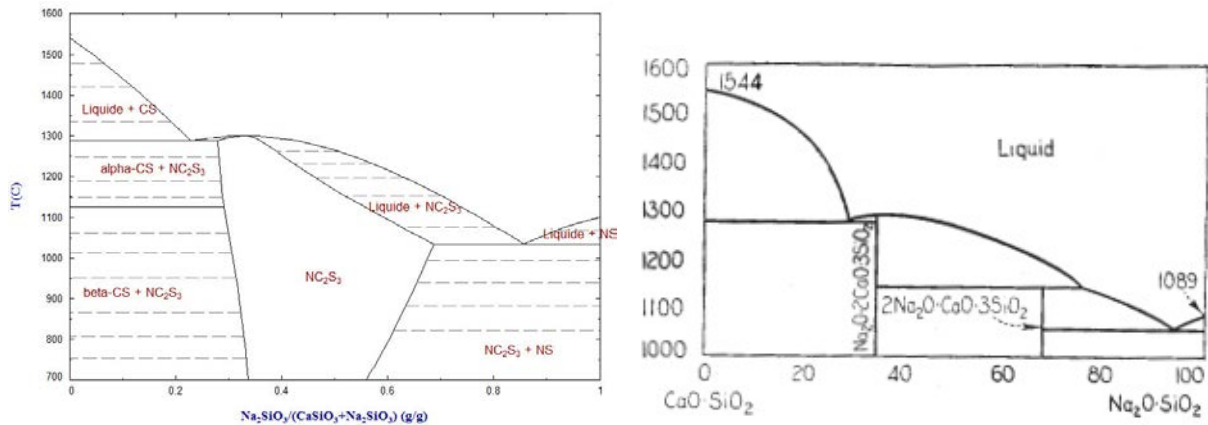


FIGURE 2.23 – Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ en pourcentage massique, d'après [Shahid et Glasser, 1971]. Les températures sont en degrés Celsius. Les lignes droites sont les joints de compatibilité sous le solidus.

tales. Ceux dont le tracé a été calculé en excluant une ou plusieurs phases sont appelés diagrammes métastables.

La thermodynamique à l'équilibre ignore en effet les réactions chimiques nécessaires pour y parvenir. Il est par conséquent important, lorsqu'on souhaite s'appuyer sur des simulations thermodynamiques pour interpréter des expériences, d'exclure la formation de composés cinétiquement improbables. À cet égard, on peut citer la dévitrite. De formule $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ou NC_3S_6 , ce composé a été nommé en raison de sa croissance plus rapide quoique plus tardive que les autres cristaux lors de la dévitrification du verre silico-sodocalcique [Deubener *et al.*, 1992]. En raison de sa structure triclinique complexe [Kahlenberg *et al.*, 2010] et de sa stœchiométrie élaborée, il est hautement improbable de la former lors de l'élaboration du verre. Il en va de même pour d'autres espèces, mentionnées sur le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ le plus récent, décrit par [Shahid et Glasser, 1971] : ni N_3S_8 ni NCS_5 n'ont jamais été observés au cours de cette thèse, ni rapportés dans la littérature sur l'élaboration examinée.

La Figure 2.25 présente une simulation de la nappe de liquidus du système ternaire en tenant compte de toutes les phases, donc un diagramme ternaire stable. Les composés N_2CS_3 et NC_2S_3 n'ont pas été considérés comme indépendants, mais comme membres d'une solution solide ininterrompue désignée sous le nom de NC_2S_3 sur le diagramme. La comparaison



(a) Simulation de diagramme quasi-binaire (b) Diagramme expérimental d'après [Morey et Bowen, 1925].

FIGURE 2.24 – Diagrammes quasi-binaires $\text{CaSiO}_3\text{--Na}_2\text{SiO}_3$. Les compositions sont en wt%.

entre ce diagramme de phase stable simulé et les diagrammes ternaires expérimentaux précédents montre une similarité remarquable au voisinage du sommet SiO_2 , avec une prédiction correcte de l'immiscibilité des liquides riches en silice et en oxyde de calcium. En revanche, des écarts sont notables ailleurs :

- la considération de N_2CS_3 et NC_2S_3 comme deux composés distincts conduit à l'existence nécessaire d'une vallée eutectique entre leurs pôles, car les isothermes doivent s'accorder avec le reste du diagramme sans pour autant pouvoir être monotones entre deux domaines.
- les domaines de stabilité de N_3S_8 et NCS_5 sont surestimés par l'expérience, et/ou sous-estimés par le calcul, sans que cela n'affecte beaucoup la forme de l'isotherme 900°C .
- la prise en compte d'une phase N_3S_2 affecte les domaines voisins qui délimitent la stabilité de NS et NS_2 .
- le domaine de stabilité de la rankinite C_3S_2 est de forme très différente sur le diagramme simulé, ce qui impacte les domaines avoisinants de C_2S et CS .
- le domaine de la dévitrite NC_2S_6 est moins étendu sur le diagramme simulé, de même que celui de la pseudowollastonite $\beta\text{-CS}$.

Ces écarts notables ont motivé le calcul d'un diagramme de phase métastable, ignorant les phases NC_3S_6 , C_3S_2 , $\text{N}_4\text{C}_3\text{S}_5$ et NCS_5 . Le résultat est présenté en Figure 2.26. Le retrait de $\text{N}_4\text{C}_3\text{S}_5$ de la liste des phases possibles conduit à une extension du domaine de NCS . Il en va de même pour C_3S_2 , donc l'étendue est partagée entre CS et C_2S . La forme des isothermes semble globalement préservée, les points eutectiques sont en effet restés identiques si les phases en présence sont les mêmes. Ainsi, le point de coexistence des phases liquide, NS , NS_2 et NC_2S_3 reste à 811°C aussi bien dans le cas métastable que dans le cas stable.

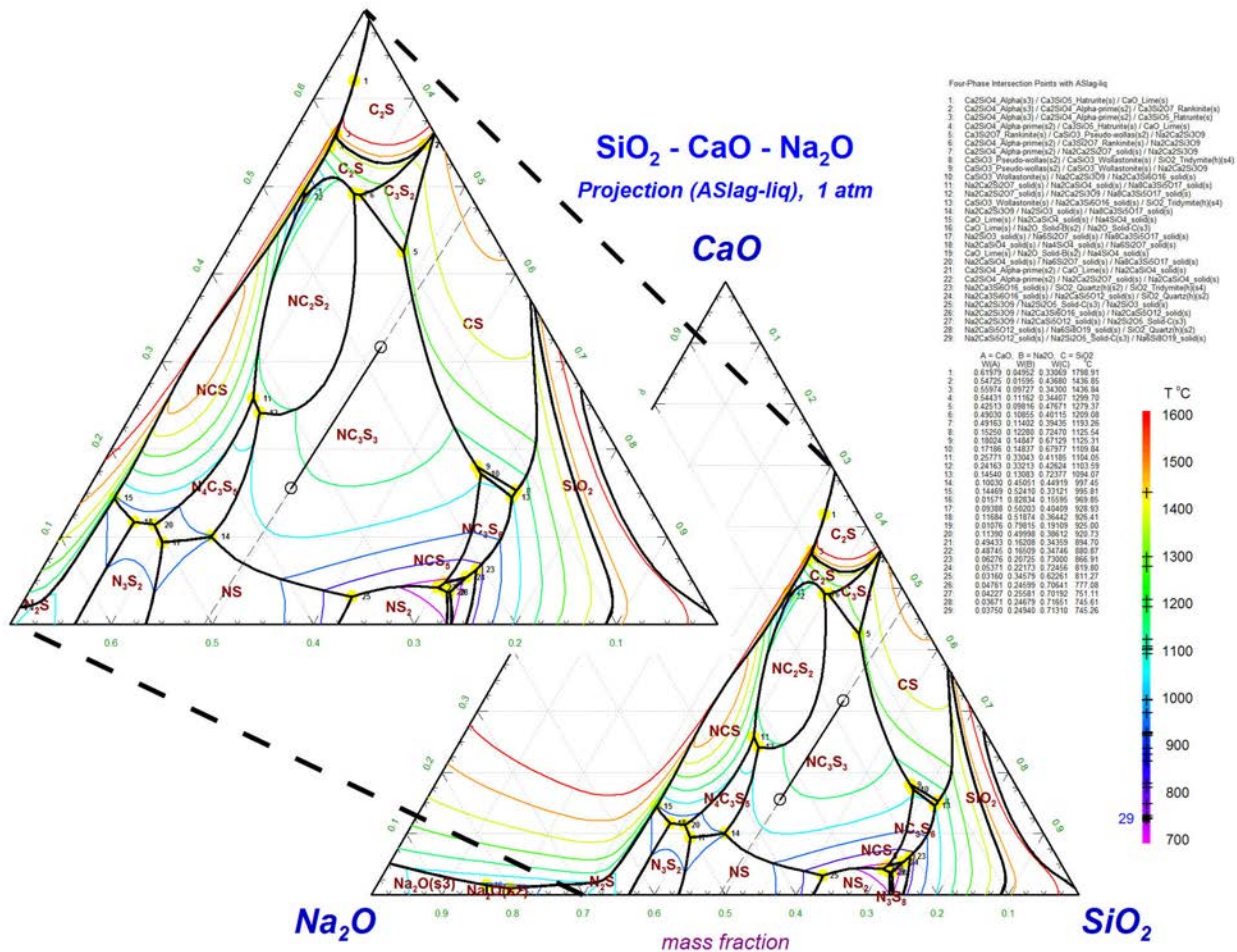


FIGURE 2.25 – Diagramme de phase stable du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ calculé avec FactSage. Les lignes colorées sont les projections de la nappe de liquidus tous les 100°C . Les lignes noires sont les univariants. La conode des métasilicates (NS-CS) est tracée en tirets, la partie délimitée par N_2CS_3 et NC_2S_3 est en trait plein.

En revanche, l'eutectique le plus bas du diagramme de phase, qui est à 745°C dans le cas stable, est abaissé à 737°C dans le cas métastable en raison de l'absence de NCS_5 .

Si les nappes de liquidus permettent une confrontation directe entre les simulations et les diagrammes de phase de la littérature, elles n'en restent pas moins difficiles à exploiter pour expliquer les équilibres polyphasés entre des phases solides et un liquide silicaté à moindre température (900°C , 1100°C). C'est pourquoi des sections isothermes du diagramme à ces températures sont données en Figure 2.27. Le choix d'un diagramme métastable à 900°C s'explique par la difficulté cinétique à former des phases complexes, tandis qu'à 1100°C le transport de matière peut s'avérer moins bloquant. Ces diagrammes simulés serviront d'appui pour les chapitres suivants.

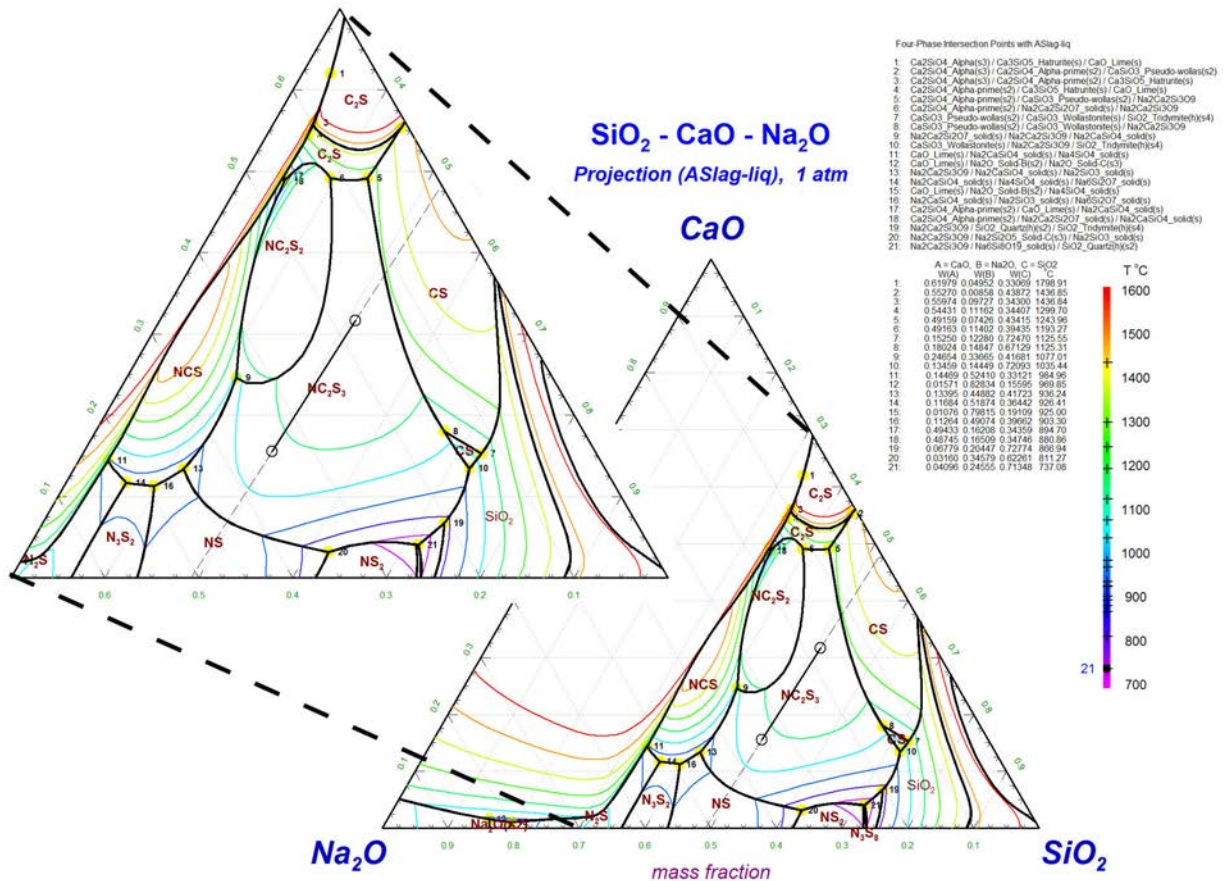
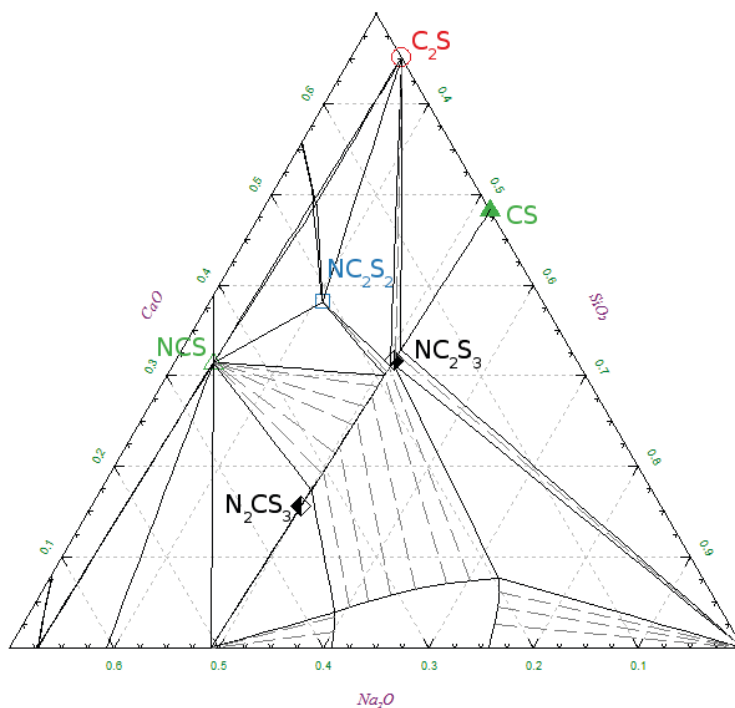


FIGURE 2.26 – Diagramme de phase métastable du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ calculé avec FactSage. Les lignes colorées sont les projections de la nappe de liquidus tous les 100°C . Les lignes noires sont les univariants. La conode des métrasilicates (NS-CS) est tracée en tirets, la partie délimitée par N_2CS_3 et NC_2S_3 est en trait plein.

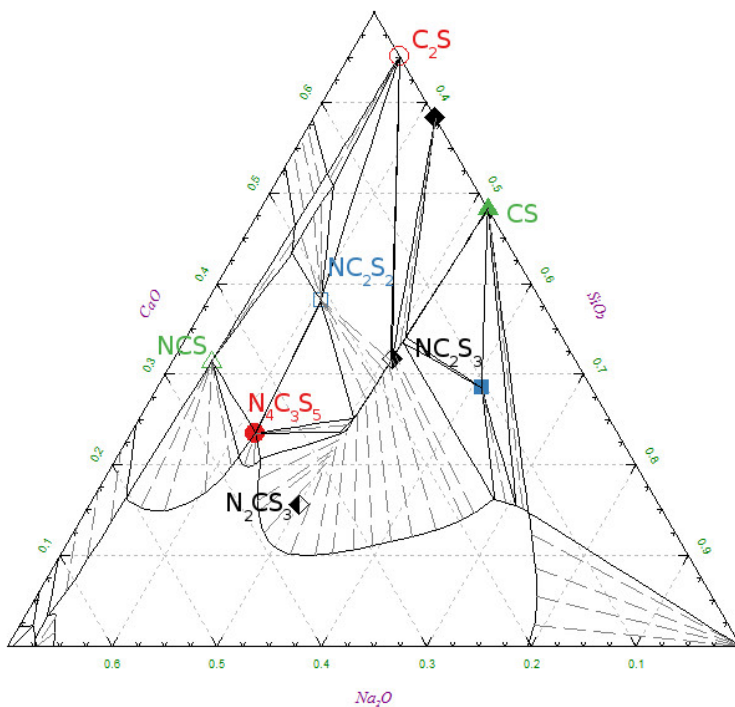
Conclusion du chapitre

L'ensemble des méthodes exploitées dans cette thèse a été présenté. En plus des techniques classiques, des développements de tomographie X et de spectroscopie Raman ont été détaillés. Une partie a été consacrée aux diagrammes de phases expérimentaux et numériques qui servent de support à la compréhension.

La variété des techniques utilisées traduit le besoin de mesures complémentaires, qui révèlent aussi bien des informations locales que globales, physiques comme chimiques.



(a) Diagramme métastable à 900°C



(b) Diagramme stable à 1100°C.

FIGURE 2.27 – Coupes isothermes du diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, restreintes à la zone d'intérêt où $w_{\text{SiO}_2} \geq 30$ wt%. Cas métastable à 900°C (a) et cas stable à 1100°C (b). Les pôles N_2CS_3 et NC_2S_3 de la solution solide sont respectivement marqués par un losange plein à gauche et plein à droite. Tous les domaines biphasés sont indiqués par les conodes en tirets.

Chapitre 3

Incorporation du calcium dans un silicate fondu

Sommaire

3.1	Approximation binaire NS₂-Ca du système ternaire SiO₂-CaO-Na₂O	84
3.1.1	Réactivité du système binaire SiO ₂ -CaCO ₃	84
3.1.2	Silicates de sodium et porteurs de calcium	85
3.1.3	Conditions expérimentales	89
3.1.4	Approche thermodynamique	90
3.2	Réactivité du calcaire dans le disilicate de sodium	91
3.2.1	Prédiction thermodynamique	91
3.2.2	Observation <i>post mortem</i>	92
3.2.3	Observation <i>in situ</i>	95
3.2.4	Dynamique de mouillage	96
3.2.5	Conclusion	97
3.3	Réactivité de la chaux dans le disilicate de sodium	98
3.3.1	Prédiction thermodynamique	98
3.3.2	Observation <i>post mortem</i>	98
3.3.3	État de surface	103
3.3.4	Dynamique de mouillage	105
3.3.5	Suivi tomographique de la cinétique de dissolution	106
3.3.6	Conclusion	108
3.4	Réactivité de la wollastonite dans le disilicate de sodium	109
3.4.1	Prédiction thermodynamique	109
3.4.2	Observation <i>post mortem</i>	109
3.4.3	Profils EDS	112
3.4.4	Dynamique de mouillage	114

3.4.5	Conclusion	115
3.5	Réactivité de la belite dans le disilicate de sodium	115
3.5.1	Prédiction thermodynamique	115
3.5.2	Observation <i>port mortem</i>	115
3.5.3	Profils EDS	118
3.5.4	Conclusion	120
Conclusion du chapitre		121

Les constituants du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ sont apportés, dans une composition industrielle, essentiellement sous la forme de sable de silice, de carbonate de sodium et de calcaire et/ou de dolomie $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$. Les contacts granulaires limitent les possibilités de réaction à basse température, c'est pourquoi en première approche le mélange vitrifiable $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ peut être vu comme trois systèmes binaires : $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$.

Ce chapitre se penche sur le résultat de la réaction entre une fonte de silicates de sodium (issue de la réaction rapide entre SiO_2 et Na_2CO_3) avec des espèces calciques. Le [chapitre 4](#) quant à lui aura pour objet la compréhension des carbonates mixtes rapidement formés par CaCO_3 et Na_2CO_3 , réagissant ensuite avec SiO_2 .

Une première section du présent chapitre explique les fondements de cette vision pseudo-binaire du système complet, en décrivant la réactivité limitée du sous-système $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$. Les différentes espèces porteuses de calcium sont ensuite passées en revue, depuis la matière première fondamentale qu'est le calcaire jusqu'à des silicates de calcium plus élaborés. Une sélection est faite, et ces porteurs de calcium sont ensuite mis à réagir avec l'espèce modèle NS_2 . Pour chaque couple, une section du chapitre rassemble les études le concernant. La thermodynamique du mélange est simulée à 900°C et 1100°C . Des expériences de fusion arrêtées sont conduites à ces températures, de même que des observations *in situ* lorsque la possibilité s'est présentée. Selon le cas, des études plus poussées sont également conduites. Tous les résultats sont discutés pour chaque couple en relation avec la thermodynamique, puis une synthèse est présentée en fin de chapitre.

3.1 Approximation binaire $\text{NS}_2\text{-Ca}$ du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

3.1.1 Réactivité du système binaire $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$

Le système $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, où l'oxyde de calcium est apportée sous forme de CaCO_3 , est largement étudié par les cimentiers [Taylor, 1997, Sorrentino, 2011] en raison de son importance dans le procédé de clinkérisation. Si la formation de silicates de calcium s'observe

notablement dès 850°C , c'est d'une part en raison de la grande disponibilité de CaO dans des fours conçus pour une calcination très rapide, et d'autre part grâce à sa réaction avec les aluminosilicates argileux qui subissent alors une déstabilisation [Chatterjee, 2011]. La silice apportée sous forme de quartz ne réagit quant à elle qu'à plus haute température.

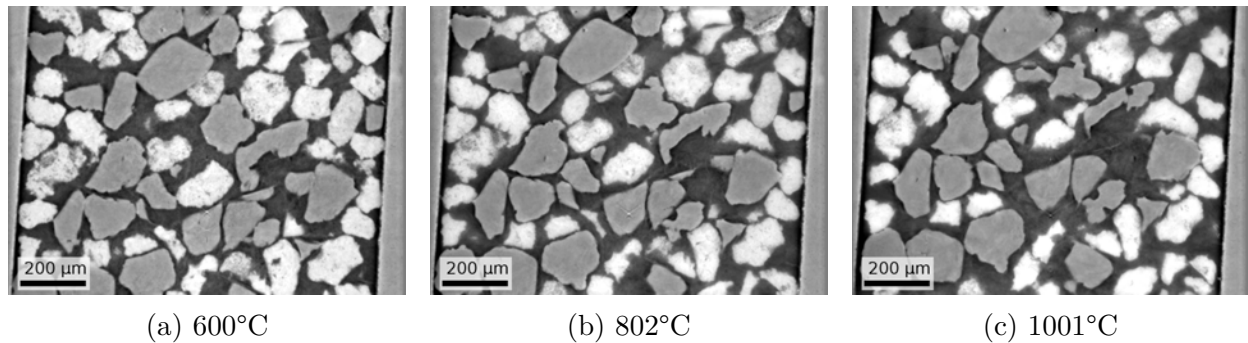


FIGURE 3.1 – Coupe verticale médiane de tomographie *in situ* sur ID19 d'un mélange 50 wt% SiO_2 (F)-50 wt% $CaCO_3$ (UF) chauffé à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le calcaire apparaît en blanc, le sable en gris clair, l'atmosphère en gris sombre ; le creuset d'alumine est partiellement visible. Le déplacement des grains vers le haut est imputable à la dilatation thermique. Aucun autre changement notable n'est visible.

L'observation *in situ* d'un mélange binaire SiO_2 - $CaCO_3$ chauffé à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à plus de 1000°C (Figure 3.1) ne montre aucun changement notable aux points de contact entre les grains, malgré la décarbonatation de $CaCO_3$. Cette observation confirme les analyses thermiques présentées par [Wilburn et Thomasson, 1961], qui soulignent l'absence totale de réactivité avant 1000°C indépendamment de la teneur en $CaCO_3$ du mélange binaire. Par ailleurs, la fusion de Na_2CO_3 à 852°C produit une quantité importante de liquide qui peut mouiller tous les grains et réagir ; le système binaire SiO_2 -CaO n'a donc en pratique pas le temps d'exprimer sa réactivité dans nos mélanges vitrifiables.

C'est pourquoi seuls les deux autres systèmes binaires, SiO_2 - Na_2CO_3 et $CaCO_3$ - Na_2CO_3 , sont pertinents pour analyser la réactivité précoce du mélange granulaire ternaire. Ce dernier système fera l'objet du chapitre 4 et ne sera plus mentionné dans ce chapitre.

3.1.2 Silicates de sodium et porteurs de calcium

Le système SiO_2 - Na_2CO_3 , précurseur des verres de silicates de sodium, a fait l'objet d'études depuis le début du vingtième siècle dans le domaine des géosciences [Niggli, 1913b, Kracek, 1929, Morey, 1930] puis pour les besoins de l'industrie [Howarth *et al.*, 1933, Wilburn et Thomasson, 1958, Oldfield, 1958, Cable et Martlew, 1971, Cable et Martlew, 1984, Hrma, 1985]. Même s'il présente toujours des questions non résolues justifiant des recherches [Grynberg *et al.*, 2015, Novotný et Lošot, 2008, Dolan et Misture, 2004a], le mélange SiO_2 - Na_2CO_3 a un comportement prévisible dans ses grandes lignes. La thèse

précédente, réalisée au laboratoire SVI par J. Grynberg [Grynberg, 2012], montre qu'un mélange de 66 wt% SiO_2 -34 wt% Na_2CO_3 conduit dans les premiers temps à des intermédiaires cristallins métasilicatés et disilicatés, avant d'aboutir à un liquide inhomogène de composition globale proche de $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (NS_2 en notation de cimentier), contenant des grains de sable infondus. L'affinité prononcée du carbonate de sodium pour la silice rend plausible un comportement semblable dans le mélange ternaire.

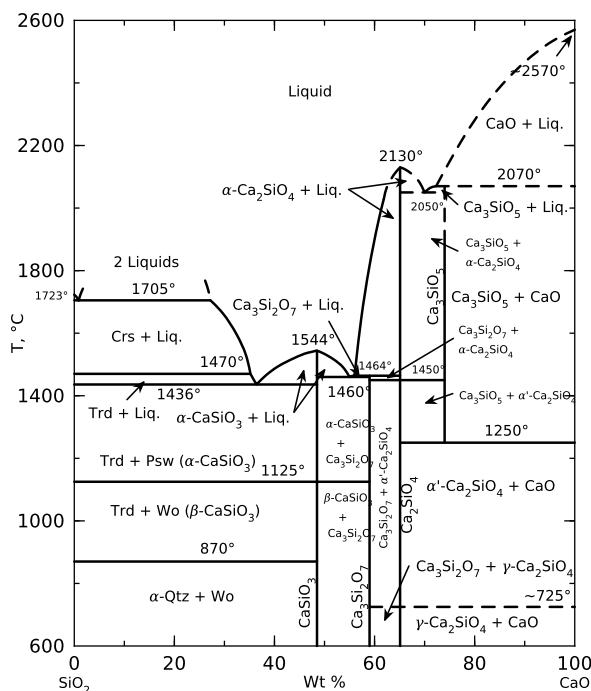


FIGURE 3.2 – Diagramme de phase du système SiO_2 - CaO en pourcentage massique, d'après [Phillips et Muan, 1959]

Dès lors, il est intéressant de comprendre comment le calcaire, et d'autres espèces porteuses de calcium, sont susceptibles de réagir avec une telle fonte de disilicate de sodium. Outre le calcaire (CaCO_3 , noté $\text{C}\bar{\text{c}}$), la chaux (CaO , notée C), le silicate de calcium ou belite (Ca_2SiO_4 , noté C_2S) et le silicate de calcium ou wollastonite (CaSiO_3 , noté CS) ont été testés. D'autres silicates de calcium existent dans le diagramme de phase binaire (Figure 3.2), comme la rankinite ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, noté C_3S_2) et l'alite ou trisilicate de calcium (Ca_3SiO_5 , noté C_3S). Cette dernière constitue le produit visé par la clinkérisation pour ses propriétés de prise à l'eau ; ses conditions d'obtention sont connues et ne peuvent pas se retrouver dans nos expériences d'élaboration du verre. Quant à la rankinite, sa mention est quasi inexistante dans la littérature scientifique ou industrielle dédiée aux problématiques d'élaboration des verres.

La wollastonite, en revanche, fait partie des espèces retrouvées lors de prélèvements dans un four industriel, sur la couche de mélange vitrifiable surnageant sur le bain de verre en fusion, et réagissant avec lui. Cette couche, surnommée tapis de composition, abrite les réac-

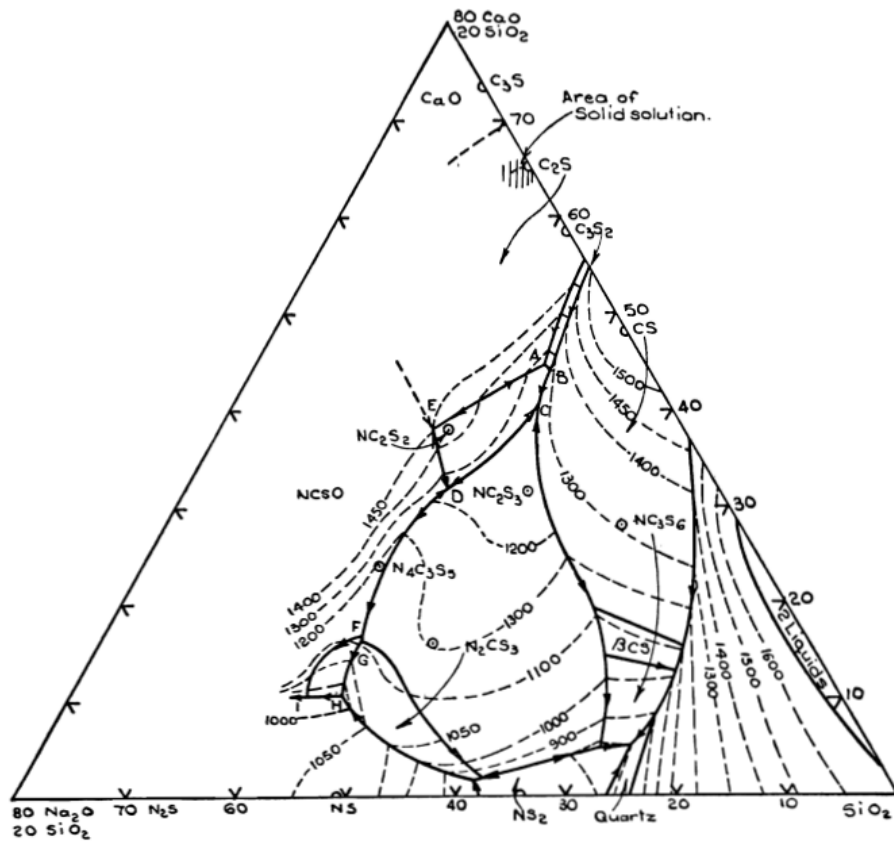


FIGURE 3.3 – Diagramme de phase du système SiO_2 -CaO- Na_2O en pourcentage massique, d'après [Morey, 1930] étendu par [Segnit, 1953] au delà des métrasilicates NS et CS. Les lignes en pointillées suivent la nappe de liquidus.

tions physico-chimiques qui conduisent à une fonte primaire. La wollastonite est également un minéral qui peut être extrait en quantité, et donc envisagé comme hypothétique matière première dans l'élaboration du verre, en remplacement ou complément du calcaire. Dans le diagramme de phase du système SiO_2 -CaO- Na_2O (Figure 3.3), ce métrasilicate possède deux domaines de stabilité, sous sa forme triclinique de wollastonite (CS) et sous sa forme monoclinique dite β -wollastonite ou pseudowollastonite (β -CS).

Le silicate de dicalcium présente la particularité d'admettre un domaine de solution solide : il peut contenir jusqu'à 4 wt% d'oxyde de sodium [Newman et Wells, 1946]. Cet orthosilicate de calcium peut se présenter sous 5 formes allotropiques (Figure 3.4), discernables par DRX et par résonance magnétique nucléaire [Bonafous *et al.*, 1995], dont la phase γ (orthorhombique) qui est stable à température et pression ambiantes, et la phase β (monoclinique), métastable aux conditions ambiantes [Kim *et al.*, 1992]. Cette dernière intéresse les cimentiers en raison de ses propriétés hydrauliques. Toutefois, sa stabilité est très variable, et la transition $\beta \rightarrow \gamma$ s'accompagne d'une augmentation de volume de 12 % [Ghosh *et al.*, 1979] : les grains de C_2S éclatent en poussière (phénomène de *dusting*). Selon [Nettleship *et al.*, 1992], la microstructure des grains de β - C_2S , c'est-à-dire la taille et le

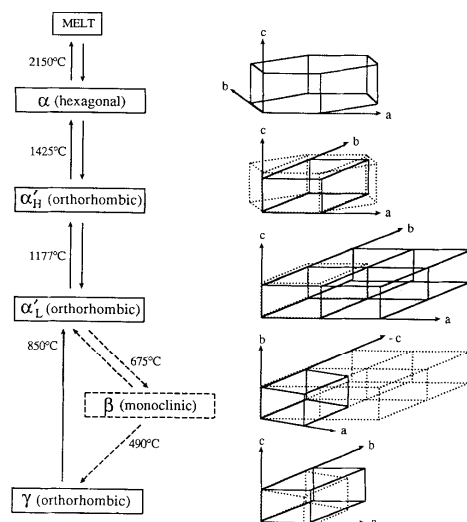


FIGURE 3.4 – Schéma des géométries de réseau et des relations entre les cinq polymorphes de C₂S [Kim *et al.*, 1992]

maillage des grains, a une influence importante sur la métastabilité. Par exemple, le broyage des grains de β-C₂S suffit à amorcer la transition β → γ en surface. L'addition en petite quantité d'impuretés comme B₂O₃, P₂O₅, Al₂O₃ ou encore Fe₂O₃, ou même de fondants comme Na₂O ou K₂O, stabilise la phase β.

La chaux, enfin, est un porteur de calcium d'intérêt dans le sens où elle correspond au produit de réaction du calcaire isolé. Elle est essentiellement étudiée pour son usage comme outil de capture du CO₂ [Stanmore et Gilot, 2005, Valverde *et al.*, 2014]. Si la formation de chaux par calcination du carbonate de calcium est étudiée depuis le début du vingtième siècle [Southard et Royster, 1935], des questions demeurent sur l'impact de la granulométrie [Khinast *et al.*, 1996] et de la pureté [Ar et Doğu, 2001] des calcaires naturels employés. La thermodynamique de la réaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ est quant à elle mieux connue, et la pression de vapeur saturante de CO₂ atteint 1 atm à 900°C [Manovic *et al.*, 2009]. C'est pourquoi dans la suite, toutes les expériences de fusion partielle se terminent systématiquement par un séjour à 900°C au moins. Quel que soit le porteur de calcium utilisé, on sera certain qu'il aura été totalement converti en oxyde, et il sera possible de raisonner dans le système SiO₂-CaO-Na₂O. Tous les carbonates introduits dans le mélange initial sont alors décomposés, soit par calcination soit par réaction avec la silice. En outre, pour rendre les expériences comparables malgré les différences de porteurs de calcium, la teneur cible en CaO de l'ensemble est gardée fixe à 11 wt%, identique à celle utilisée pour le verre ternaire à partir de matières premières classiques.

3.1.3 Conditions expérimentales

Le verre de composition NS_2 est préparé selon le protocole décrit en [sous-section 2.1.3](#). Il est choisi pour représenter la fonte silicatée, et est broyé comme décrit en [sous-section 2.1.5](#) puis tamisé pour conserver les particules de diamètre inférieur à 250 μm . Le calcaire et la chaux sont de granulométrie moyenne (200-250 μm) pour limiter les effets de ségrégation granulaire. La wollastonite Nyco HARRP 20 \times 40 est de granulométrie plus grossière (61 wt% entre 400 μm et 840 μm), ce qui rend plus difficile le bon mélange avec la poudre de verre. Les grains de β - C_2S , sont en revanche plus fins; cette phase est stabilisée par dopage à l'alumine pour éviter la transition allotropique $\beta \rightarrow \gamma$.

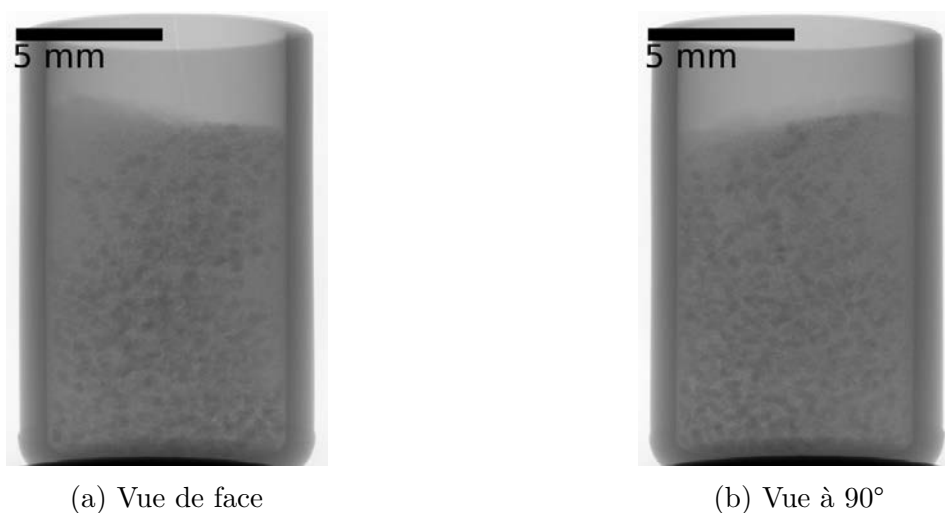
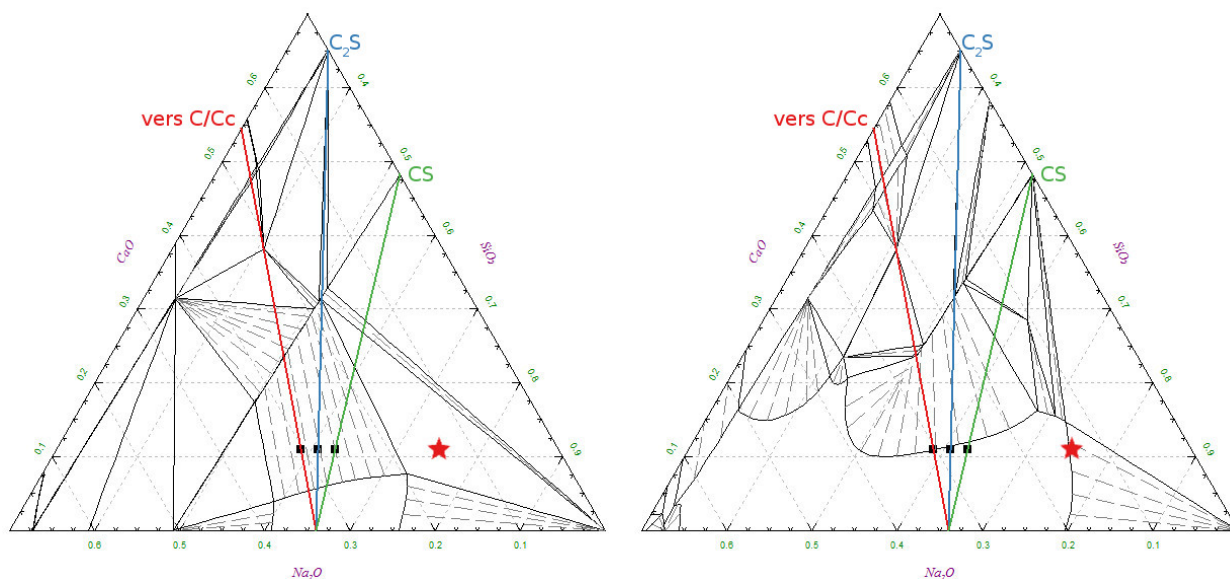


FIGURE 3.5 – Radiographie à deux angles d'un mélange NS_2 -CaO(G), tension d'accélération 110 kV, courant 90 μA , temps d'exposition 125 ms. Les zones sombres sont plus absorbantes que les zones claires : il s'agit dans l'échantillon des grains de chaux.

Le bon mélange des 700 mg de matières premières dans le creuset en alumine de 10 \times 15 mm est contrôlé par radiographie ([Figure 3.5](#)), par exemple avec des grains de chaux qui sont plus absorbants et donc visibles. Comme les différents porteurs de calcium n'ont pas de très grande différence de densité ou de forme¹, la ségrégation granulaire à l'écoulement ne dépend que de la granulométrie des grains et non des espèces chimiques. Une ségrégation peut se produire lorsque le mélange est transféré du pilulier de préparation au creuset, car les grains roulent le long des parois de l'entonnoir, puis sur le tas en formation dans le creuset. Cela peut concentrer les plus gros grains sur le dessus de l'écoulement, et par conséquent près des bords du creuset. En observant le creuset de face ([Figure 3.5a](#)) et à 90° ([Figure 3.5b](#)), on vérifie que les grains sont répartis de manière satisfaisante.

1. Ce serait le cas si des billes en acier, ou des cristaux en plaquettes ou en aiguilles de fort rapport d'aspect étaient utilisés par exemple.

3.1.4 Approche thermodynamique



(a) Section à 900°C du diagramme de phase métastable.

(b) Section à 1100°C du diagramme de phase stable.

FIGURE 3.6 – Sections isothermes du diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$: métastable à 900°C (a) et stable à 1100°C (b). Les segments colorés en rouge, bleu et vert correspondent respectivement à des mélanges binaires NS_2 et CaO/CaCO_3 , NS_2 et C_2S , NS_2 et CS . Les carrés noirs sont les compositions globales des mélanges, de même teneur en CaO que la composition classique du verre, marquée par l'étoile rouge.

Quel que soit le porteur de calcium, à 900°C tout le CO_2 est éliminé après une durée suffisante, et il est alors possible de raisonner sur un diagramme de phase ternaire. Puisqu'à 900°C, il est peu probable que le système atteigne réellement l'équilibre, une section isotherme métastable (Figure 3.6a) est utilisée. À 1100°C en revanche, c'est une section du diagramme calculé en présence de toutes les phases (Figure 3.6b) qui est utilisé.

Pour chaque mélange NS_2 -porteur de calcium, on calcule à l'aide des diagrammes de la Figure 3.6 la composition à l'équilibre du verre, les phases en présence, ainsi que la plage de saturation en CaO du silicate liquide. Pour ce faire, on ajoute à NS_2 une quantité croissante du porteur de calcium choisi et on note la teneur en CaO de la phase liquide depuis l'apparition de la première phase cristalline jusqu'à la disparition de l'équilibre biphasé. La Figure 3.7 illustre pour un système ternaire simplifié les domaines correspondants dans un diagramme de phase.

Dans certains cas cependant, le silicate fondu persiste dans un équilibre triphasé quand l'ajout de porteur de calcium se poursuit. C'est notamment le cas dans le mélange $\text{NS}_2\text{-CS}$ (coupes vertes sur la Figure 3.6), où les coupes traversent des domaines triangulaires. La composition du liquide n'évolue plus, mais sa proportion se réduit à mesure que la

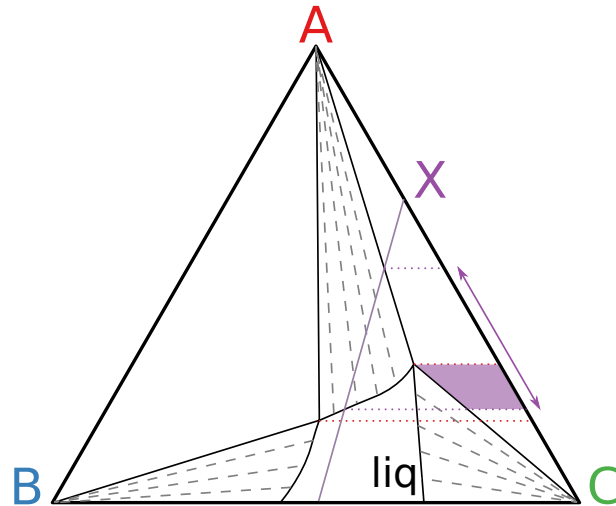


FIGURE 3.7 – Diagramme de phase d'un système schématique ABC présentant une phase liquide. La plage violette correspond à la plage de saturation en A du liquide par ajout d'un composé X. La plage délimitée par les pointillés rouges est celle des liquides pouvant coexister avec A. La flèche violette marque l'étendue des compositions où un liquide coexiste avec la phase A.

composition s'éloigne de NS_2 . Un autre cas de figure se présente à 1100°C dans le mélange $\text{NS}_2\text{-CaO}$: l'ajout de calcium fait « basculer » l'équilibre de l'autre côté du domaine de solution solide, ce qui conduit à une variation très rapide de la composition du liquide. Le liquide participe ensuite à un équilibre triphasé, avant d'être converti brutalement en une autre phase liquide lorsque la composition NC_2S_2 a été dépassé. Dans ce cas, la plage de saturation retenue est celle du premier liquide à l'équilibre avec la solution solide NC_2S_3

3.2 Réactivité du calcaire dans le disilicate de sodium

3.2.1 Prédiction thermodynamique

Le calcul thermodynamique avec FactSage indique que la mise en réaction d'un mélange 83 wt% NS_2 -17 wt% CaCO_3 conduit à 900°C à un équilibre entre :

- une phase gazeuse composée totalement de CO_2 ;
- une phase liquide représentant 69,3 wt% des phases condensées, dont la composition est 62,4-5,4-32,2 ;
- une phase solution solide « NC_2S_3 » dont la composition moyenne est 50,5-23,5-26,1.

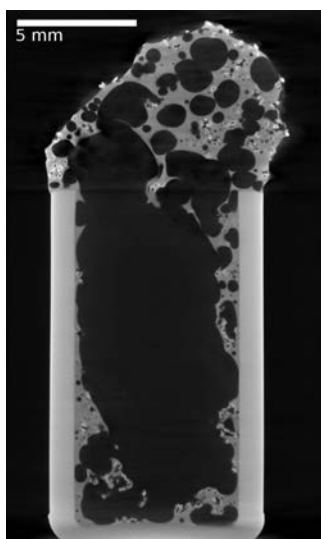
La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC_2S_3 » par ajout de CaCO_3 à NS_2 est extrêmement restreinte, car la direction $\text{NS}_2\text{-CaO}$ est quasiment parallèle à une conode entre la solution solide et le silicate fondu (voir Figure 3.6a), tous les liquides contiennent environ 5,4 wt% de CaO .

À 1100°C , le système est constitué par :

- une phase gazeuse composée totalement de CO_2 ;
- une phase liquide représentant 99,5 wt%, dont la composition est 58,8-10,9-30,4 ;
- une phase solution solide « NC_2S_3 » dont la composition moyenne est 50,7-26,7-22,7.

La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC_2S_3 » par ajout de CaCO_3 à NS_2 peut contenir entre 10,2 wt% et 10,8 wt% de CaO . Il est à noter que l'ajout de quantités croissantes d'oxyde de calcium abaisse la teneur en CaO du liquide en raison de la forme du domaine du liquide et de la pente des conodes (voir [Figure 3.6b](#)).

3.2.2 Observation *post mortem*



(a) Échantillon n°51 : 700 mg, 81 wt% NS_2 -19 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$, soit une composition équivalent en oxydes de 58,1-12,0-29,9. Histoire thermique : 45 min à 900°C .

(b) Échantillon n°36 : 4.58 g, 82 wt% NS_2 -18 wt% CaCO_3 , soit une composition équivalente en oxydes de 58,7-11,0-30,3. Histoire thermique : 45 min à 900°C . Le creuset mesure 20 mm de diamètre.

FIGURE 3.8 – Coupe de reconstruction tomographique en absorption (a) et photographie (b) de deux échantillons comparables NS_2 - CaCO_3 . Le CO_2 piégé dans le liquide surfondu produit une montée du mélange. La tomographie est reconstruite à partir de 1400 projections acquises en moyennant 10 images avec un temps de pose de 142 ms, une tension d'accélération de 110 kV et un courant de 90 μA .

Le verre NS_2 a une température de transition vitreuse bien plus basse que la plupart des silico-sodocalciques industriels, 460°C . Son liquidus est à 875°C ; il est également très fluide à 900°C , avec une viscosité dynamique $\eta = 295 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [Ehrt et Keding, 2009]. On s'attend donc à un effondrement de l'empilement granulaire bien avant que la calcination du calcaire n'atteigne une proportion notable. En d'autres termes, les fragments de verre vont se ramollir et clore les pores de l'empilement granulaire alors qu'une grande partie du CO_2 sera toujours présent sous forme d'ions carbonate. Le gaz ne pourra donc pas s'évacuer librement à travers

la porosité percolante de l'empilement. La conséquence visible (Figure 3.8) est une montée du mélange dans le creuset en raison de la dilatation du gaz emprisonné.

La présence d'une phase gris clair homogène montre que les grains de calcaire et le creuset sont mouillés par le verre. Une coupe tomographique verticale (Figure 3.8a) révèle que les grains de calcaire sont répartis dans l'échantillon. On en déduit que le mouillage par le verre ramolli a lieu avant que la calcination n'atteigne une vitesse telle que le flux de gaz puisse repousser la surface du liquide. La masse de verre et de grains infondus a été repoussée sur les parois du creuset et en un bouchon bien marqué (Figure 3.8b) par la coalescence des bulles de gaz au centre. L'allure des grains a changé : beaucoup exhibent une forme creuse différente du calcaire de départ.

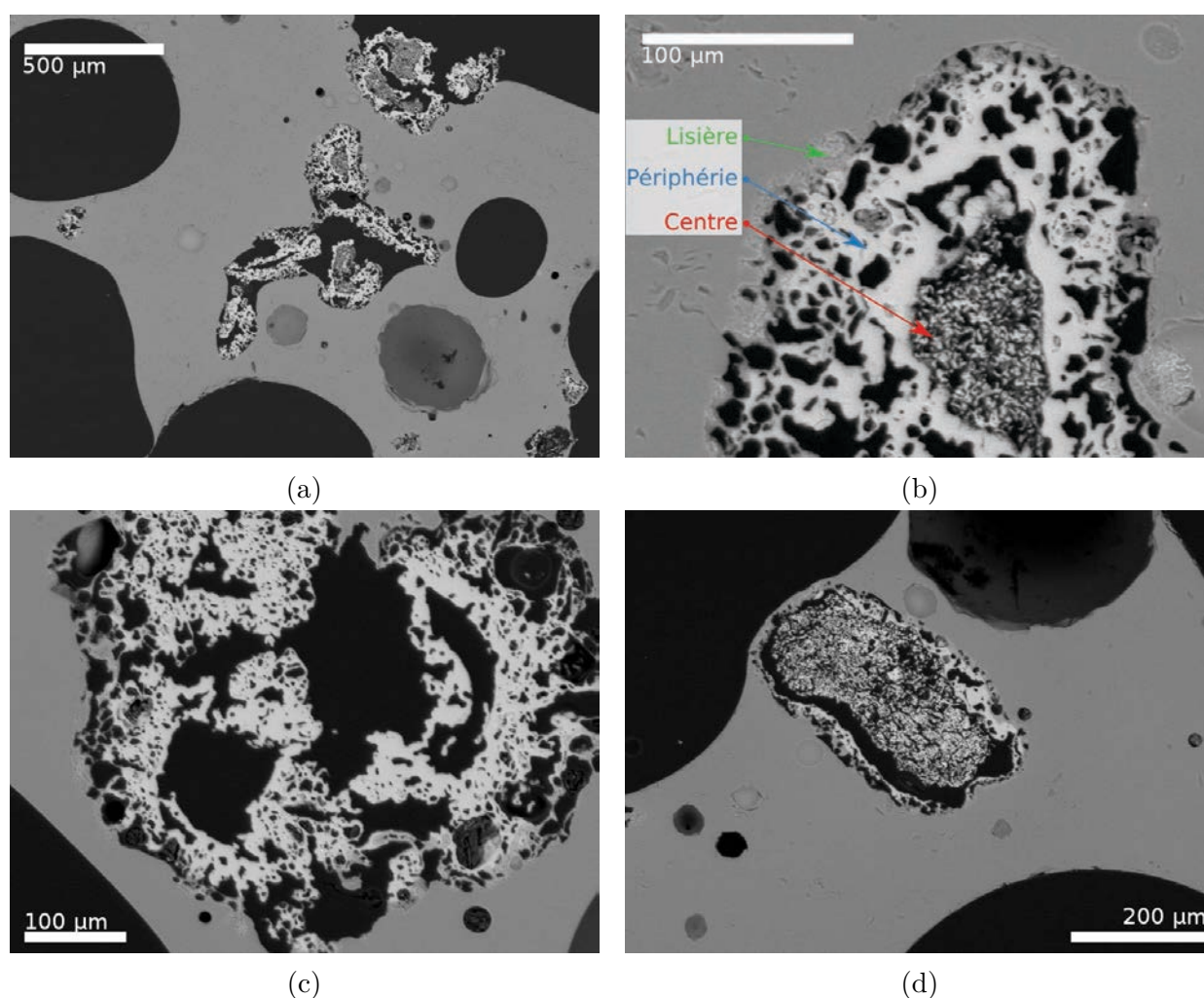


FIGURE 3.9 – Vues en électrons rétrodiffusés de l'échantillon n°51 (81 wt% NS₂-19 wt% CaCO₃(M), soit une composition équivalent en oxydes de 58,1-12,0-29,9) au MEB Quanta, tension d'accélération 15 kV.

L'observation au MEB Quanta d'une section polie (Figure 3.9) montre que les grains calciques ont pour la plupart une forme creuse et allongée, inclus dans de petites cavités

dont la taille est de l'ordre de grandeur de leur dimension. Une vue d'ensemble ([Figure 3.9a](#)) révèle que les grains sont peu nombreux dans leurs cavités, généralement moins de cinq. La matrice vitreuse, en gris homogène, semble de composition uniforme. Une observation détaillée de ces mêmes grains ([Figure 3.9b](#)) expose une structure en trois zones concentriques dont les compositions, mesurées par EDS, sont différentes :

- le centre du grain, s'il est présent, a une texture microporeuse « corallienne ». Des pointés EDS en différents endroits ne montrent que les raies du calcium. On en déduit, vu la température de traitement, qu'il s'agit de CaO. Une éventuelle dégradation en portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou en calcite CaCO_3 lors de la préparation ou de la conservation de l'échantillon ne serait pas perceptible par EDS, vu le manque de sensibilité aux éléments légers ($Z < 10$), mais n'impacte pas cette conclusion.
- la périphérie du grain a un aspect compact et uniforme, avec une texture mésoporeuse. Les pores ont des formes irrégulières non-sphériques, d'où on déduit que cette zone ne peut pas être issue du refroidissement d'un liquide. Sa composition est uniforme dans les limites de la précision des pointés EDS, et correspond à $\text{C}_2\text{S} + 3 \text{ wt}\% \text{ Na}_2\text{O}$.
- la lisière du grain, à l'interface entre la périphérie et le liquide silicaté, a une porosité comparable à la périphérie du grain. Toutefois, sa texture est moins lisse. Des pointés EDS révèlent une composition de 53-24-22. La position dans le diagramme de phase ([Figure 3.3](#)), proche du métasilicate NC_2S_3 , suggère un mélange de cristaux NC_2S_3 et N_2CS_3 .

D'autres endroits de l'échantillon contiennent des grains dépourvus de centre ([Figure 3.9c](#)), ou au contraire dotés d'un centre très important mais d'une périphérie réduite ([Figure 3.9d](#)). Le centre, s'il est présent, est toujours constitué d'oxyde de calcium. La périphérie des grains est de composition uniforme et correspond à C_2S .

La morphologie des grains calciques en zones concentriques suggère que la réaction déclenchée par le contact entre le verre NS_2 et les grains de calcaire progresse sous la forme d'un front centripète, qui peut s'arrêter avant d'avoir converti la totalité du grain en C_2S . La partie centrale non consommée se retrouve alors isolée de la fonte silicatée par la périphérie, et calcine spontanément. La cause de cette conversion incomplète peut résider dans le retard thermique, en raison de la calcination fortement endothermique du calcaire ($\Delta H = 178,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [[Taylor, 1997](#)]), ou dans un défaut de réactif qui ne parvient plus à migrer au travers de l'épaisseur de C_2S en formation.

La succession de couches de différents composés de teneur décroissante en CaO peut s'interpréter à l'aune du diagramme de phase calculé ([Figure 3.6a](#)). En effet, le silicate fondu peut coexister avec une solution solide NC_2S_3 , laquelle peut coexister avec C_2S vu qu'il existe un domaine biphasé entre les deux espèces. Enfin, CaO et C_2S peuvent coexister d'après le diagramme de phase binaire expérimental ([Figure 3.2](#)). On a donc une succession d'espèces pouvant être à l'équilibre deux à deux, traduisant des équilibres locaux en progression vers

l'équilibre global du système.

3.2.3 Observation *in situ*

Une expérience de tomographie *in situ* (Figure 3.10) a été réalisée en mélangeant du verre NS₂ broyé sur place et non tamisé, avec du calcaire ultra-fin (100-160 μm). Les observations (Figure 3.10a) montrent un mélange satisfaisant avant chauffage malgré le diamètre très fin du creuset (1,3 mm soit 10 fois le diamètre moyen des grains de calcaire). En raison de la montée en température brusque lorsque le four « École des Mines » est abaissé sur l'échantillon, les gaz sont dilatés et repoussent brusquement les matières en cours de réaction. Or le temps de reconstruction de la tomographie est supérieur au temps d'acquisition des radiographies, et l'alignement du four et du porte-échantillon ne permet pas de changer la cote du point observé sans interrompre la manipulation. C'est pourquoi les images du début de la réaction ne sont pas exploitables. Les images suivantes (Figure 3.10b) montrent toutefois que les grains de calcaire ont déjà subi une transformation morphologique identique à celle visible dans l'échantillon n°51 après 45 min (Figure 3.9, et en particulier sur la Figure 3.9c). Par la suite, (Figure 3.10c) le silicate fondu s'écoule mais l'allure des grains ne change que peu.

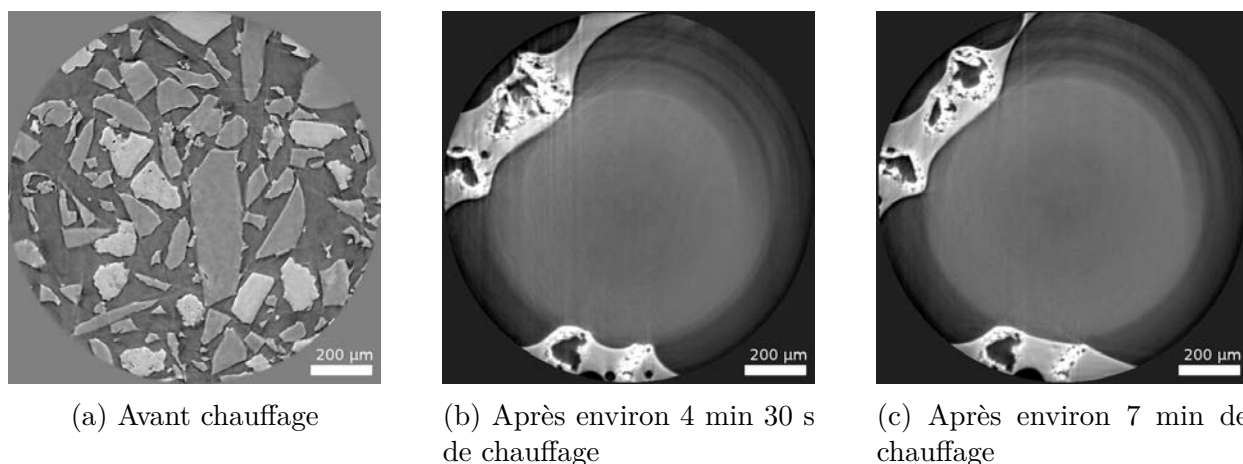


FIGURE 3.10 – Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 81 wt% NS₂-19 wt% CaCO₃(UF), soit une composition équivalente en oxydes de 58,1-12,0-29,9 (manip02 en novembre 2013). Histoire thermique : montée brusque à 900°C. Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180°, trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en absorption (a) et en pseudo-phase (b et c). L'atmosphère apparaît inhomogène en raison de la correction des artefacts annulaires (*ring artefacts*).

3.2.4 Dynamique de mouillage

Le calcaire réagit rapidement avec la fonte silicatée, et la dynamique de mouillage est difficile à suivre dans la configuration classique d'un mélange de poudre. Une géométrie simplifiée peut faciliter l'observation. Des ménisques de verre ont donc été préparés en remplissant préalablement les creusets avec du verre NS₂ broyé, puis en les chauffant à 900°C pendant 1 h à 3 h pour fondre le verre et lui permettre de s'écouler dans le creuset. La qualité de la réalisation est contrôlée par radiographie sur le tomographe de laboratoire (Figure 3.11) avant de se rendre au synchrotron. La pollution par l'alumine du creuset ne peut pas être estimée sans détruire l'échantillon. Des mesures EDS après utilisation montrent néanmoins des teneurs significatives, pouvant atteindre 12 wt% à 16 wt% Al₂O₃. Ces mesures surestiment probablement la teneur réelle en Al₂O₃, car les rayons X caractéristiques émis par Si excitent efficacement Al, ce qui conduit à l'émissions de rayons X caractéristiques par les atomes d'Al. Ces rayons s'ajoutent donc à ceux émis suite à l'excitation par le faisceau d'électrons, qui sont normalement attendus. Ce phénomène de fluorescence est partiellement corrigée par le modèle ZAF [Bastin *et al.*, 1984].

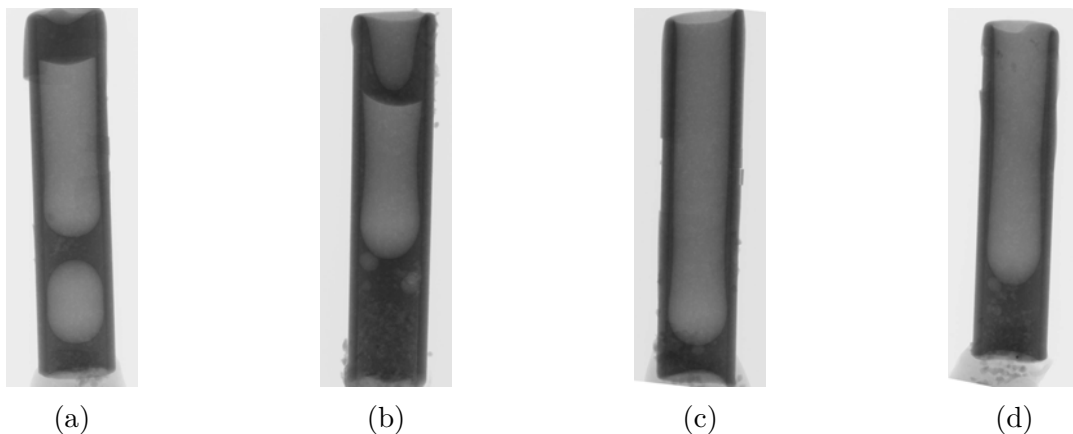
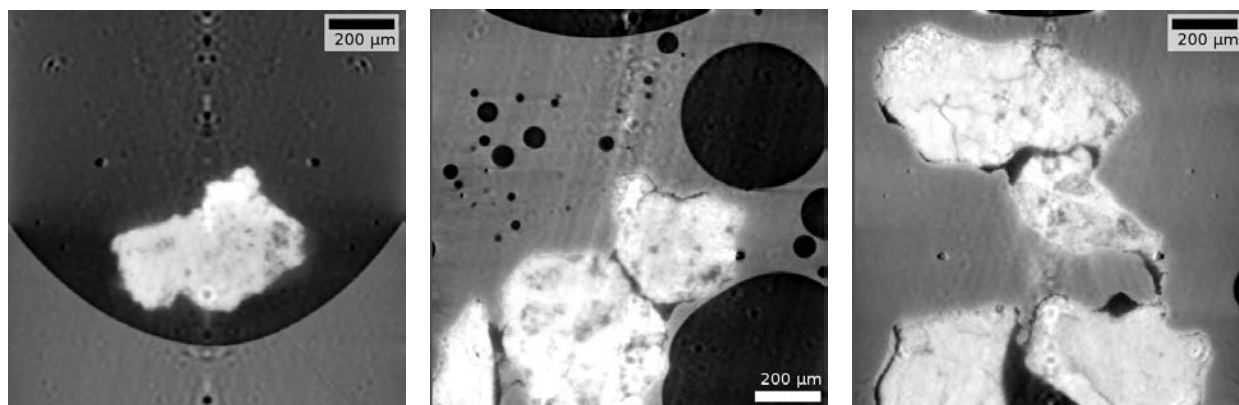


FIGURE 3.11 – Radiographie de ménisques de verres NS₂ dans des creusets en alumine de 1,5 mm de diamètre. Le verre emprisonne parfois des bulles d'air (a) ce qui rend le ménisque inutilisable, car le bulle d'air se dilatera au réchauffage en éjectant le film de liquide. Du verre peut avoir débordé et obturé le creuset (b) parfois au point de laisser une quantité insuffisante de verre (c). Le creuset d est en revanche satisfaisant.

Des grains de calcaire sont déposés à froid sur le ménisque de verre (Figure 3.12a). Le four est abaissé sur l'échantillon, et le mouillage des grains de calcaire est immédiat (Figure 3.12b). En revanche, même après une exposition prolongée à la fonte silicatée (Figure 3.12c), on n'observe pas de transformation morphologique comparable aux précédents essais, c'est-à-dire que les grains de calcaire conservent leurs formes et tailles d'origine, et n'acquièrent pas la morphologie centre-périphérie-lisière observée *post mortem* (Figure 3.9) et *in situ* (Figure 3.10). Cette différence peut s'expliquer par la pollution du liquide par

Al_2O_3 , ce qui modifie sa viscosité et peut changer sa réactivité, car l'aluminium capte des cations modificateurs de réseau pour en faire des compensateurs de charge. Une hypothèse alternative est un retard au mouillage du fait de la configuration : n'étant pas entourés de verre broyé, les grains de calcaire ne sont mouillés que lorsque le verre est déjà fortement ramolli. Ils ont par conséquent eu le temps de calciner en surface, ce qui peut nuire au mouillage.



(a) Avant la montée en température

(b) Après environ 2 min

(c) Après environ 18 min

FIGURE 3.12 – Coupes verticales de l'observation en tomographie in situ à ID19 de grains $\text{CaCO}_3(\text{G})$ sur un ménisque NS_2 (manip00 de février 2014). Histoire thermique : montée brusque à 1000°C . Temps d'exposition de 2 ms à 2,5 ms par radiographie, 1200 projections acquises sur 180° , trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase.

3.2.5 Conclusion

En résumé, le calcaire présente une réactivité importante avec le silicate fondu NS_2 : la morphologie et la texture des grains change vivement et forme de la belite (C_2S) et potentiellement des métasilicates (MS, avec $\text{M}=\text{Na}_2\text{O}$, CaO). Cette succession de couches est cohérente avec le diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, dans lequel la diffusion entre C_2S et un silicate fondu proche de NS_2 ne peut se faire sans formation d'espèces intermédiaires. Une série de phases à l'équilibre deux à deux se forme donc.

Toutefois, le cœur des grains de calcaire peut être converti en oxyde de calcium, et la formation d'une pellicule de CaO en surface de grains de calcaires peut expliquer un mauvais mouillage parfois observé. De plus, si un grain de calcaire se retrouve isolé des silicates fondus, il calcinera spontanément pour former CaO . Cette formation de grains de CaO lors du chauffage d'un mélange vitrifiable ternaire a en effet déjà été observée *in situ* par [Gouillart *et al.*, 2012]. C'est pourquoi une étude plus détaillée de l'interaction entre des grains de CaO et le liquide NS_2 est d'intérêt.

3.3 Réactivité de la chaux dans le disilicate de sodium

3.3.1 Prédiction thermodynamique

Sans surprise, les conclusions de la simulation thermodynamique sont quasiment identiques à celles d'un mélange $\text{NS}_2\text{-CaCO}_3$, à l'exception de l'absence de phase gazeuse. L'écart minime sur la proportion de phase liquide peut s'expliquer par l'ajout d'une base de données comprenant, outre les gaz nécessaires au calcul, d'autres corps. On retrouve avec une grande précision les compositions annoncées en 3.2.1.

La mise en réaction d'un mélange 89 wt% NS_2 -11 wt% CaO conduit à 900°C à un équilibre entre :

- une phase liquide représentant 69,1 wt%, dont la composition est 62,4-5,4-32,2 ;
- une phase solution solide « NC_2S_3 » dont la composition moyenne est 50,5-23,5-26,1.

La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC_2S_3 » par ajout de CaO à NS_2 est extrêmement restreinte, car la direction $\text{NS}_2\text{-CaO}$ est quasiment parallèle à une conode entre la solution solide et le silicate fondu (voir Figure 3.6a), tous les liquides contiennent environ 5,4 wt% de CaO .

À 1100°C, le système est constitué par :

- une phase liquide représentant 99,1 wt%, dont la composition est 58,8-10,9-30,4 ;
- une phase solution solide « NC_2S_3 » dont la composition moyenne est 50,7-26,7-22,7.

La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC_2S_3 » par ajout de CaO à NS_2 peut contenir entre 10,2 wt% et 10,8 wt% de CaO . Il est à noter que l'ajout de quantités croissantes d'oxyde de calcium abaisse la teneur en CaO du liquide en raison de la forme du domaine du liquide et de la pente des conodes (voir Figure 3.6b).

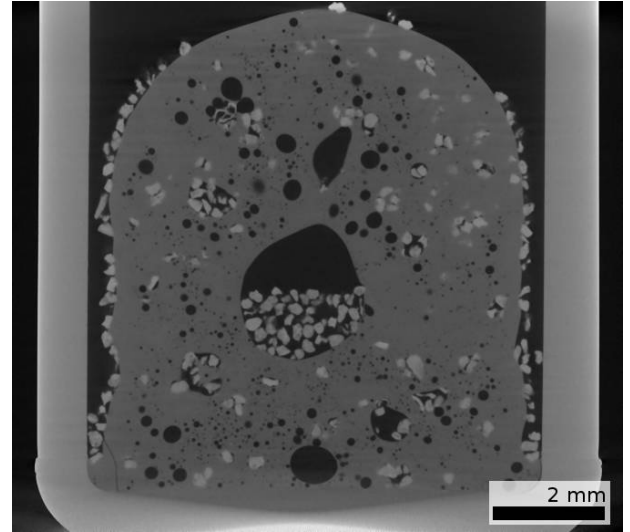
3.3.2 Observation *post mortem*

L'oxyde de calcium est préparé par calcination en four électrique à 1000°C la veille de son utilisation du calcaire préalablement tamisé. En effet, la première phase de la recarbonatation par le CO_2 atmosphérique est contrôlée par la cinétique de la réaction chimique, et est sensiblement plus rapide que la deuxième phase, limitée par la diffusion de CO_2 à travers la couche de CaCO_3 [Lee, 2004]. La conservation sous vide statique en présence de gel de silice dessicant limite la prise de masse : le taux de conversion en chaux reste supérieur à 99 % dans tous les cas, et souvent supérieur à 99,5 %.

Comme l'oxyde de calcium est plus dense que le carbonate de calcium ($d_{\text{CaO}} = 3,34$ contre $d_{\text{CaCO}_3} = 2,71$ [Lide, 2005]), les grains de chaux sont susceptibles de couler dans le verre NS_2 ($d_{\text{NS}_2} = 2,27$ à 899°C [Shartsis *et al.*, 1952]). Or des expériences répétées (Figure 3.13) montrent au contraire un démouillage important de la chaux, avec un regroupe-



(a) Échantillon n°37 : 4.21 g, 89 wt% NS₂-11 wt% CaO(M), soit une composition équivalente en oxydes de 58,7-11,0-30,3. Histoire thermique : 45 min à 900°C. Le creuset mesure 20 mm de diamètre.



(b) Échantillon n°50 : 700 mg, 89 wt% NS₂-11 wt% CaO(M), soit une composition équivalente en oxydes de 58,7-11,0-30,3. Histoire thermique : 45 min à 900°C.

FIGURE 3.13 – Photographie (a) et coupe verticale de reconstruction tomographique en absorption (b) de deux échantillons NS₂-CaO. Temps d'exposition 125 ms par radiographie, 10 images moyennées par projection, 1440 projections acquises sur 360°, tension d'accélération 110 kV, courant de 90 μ A.

ment des grains de chaux dans des poches à l'intérieur du verre, souvent débouchantes à la surface (Figure 3.13a). À l'échelle de quelques centaines de milligrammes (Figure 3.13b), la couche de grains de chaux à la surface de la masse de verre l'empêche même de mouiller les parois du creuset. Ces deux phénomènes, démouillage de la masse de verre et regroupement vers la surface des grains d'oxyde de calcium, peuvent être mis en relation.

Pour comprendre l'absence de sédimentation, on peut estimer la vitesse limite de chute des grains de chaux à l'aide de la loi de Stokes. Pour une sphère de rayon r plongée dans un fluide de viscosité dynamique η , et à condition qu'elle soit à grande distance des parois, la vitesse de sédimentation v est donnée par

$$v = \frac{2r^2g(\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{fluide}})}{9\eta}, \quad (3.1)$$

où $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ est l'accélération de la pesanteur. L'application numérique de (3.1) pour $r = 125 \text{ }\mu\text{m}$ et $\eta = 295 \text{ Pa.s}$ donne $v = 0,12 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$, soit une chute de 0,3 mm pendant les 45 min du traitement thermique. Ce calcul surestime probablement la vitesse limite réelle des grains, car les parois sont proches et les grains interagissent du fait de leur proximité, ce qui ralentit encore leur chute. L'absence de sédimentation n'est donc pas surprenante.

Pour comprendre le rôle de la chaux dans le démouillage du verre, il est possible d'estimer

le comportement qu'aurait la masse de verre en l'absence d'oxyde de calcium. On compare pour cela les forces gravitaires aux forces de tension superficielle en calculant le nombre de Bond, défini par

$$Bo = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma}, \quad (3.2)$$

où $\Delta\rho$ est l'écart de masses volumiques entre les deux fluides (l'air et le verre), L la longueur caractéristique et γ la tension de surface. Une application numérique avec $\Delta\rho = 2,27.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $L = 10 \text{ mm}$ le diamètre du creuset et $\gamma = 289 \text{ mJ.m}^{-2}$ d'après [Shartsis et Spinner, 1951], conduit à $Bo = 7,7$. Les effets gravitaires devraient donc être prépondérants et conduire à l'écrasement de la masse de verre au fond du creuset. Or ce comportement d'équilibre n'est pas observé. Une analyse d'échelle permet de montrer que le temps de l'expérience est pourtant suffisant pour atteindre un effondrement quasi-complet. Partant de l'équation de Navier-Stokes pour un fluide incompressible,

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (3.3)$$

on estime la vitesse d'un écoulement gravitaire contrebalancé par les seules actions de viscosité. On néglige donc le membre de gauche dans (3.3), qui contient les termes d'accélération et d'advection. Le gradient de pression est hydrostatique, donné par $P = \rho g D + P_{atm}$, pour une géométrie initiale sphérique de diamètre D . On obtient l'approximation suivante :

$$\nu \frac{v}{D^2} \sim g, \quad (3.4)$$

où ν est la viscosité cinématique. Le rapport des deux termes, si on prend pour expression de la vitesse celle donnée par la loi de Torricelli $v = \sqrt{2gD}$, conduit d'ailleurs au nombre de Galilée, qui permet de quantifier le rapport des effets de flottation sur les effets visqueux :

$$\frac{gD^2}{\nu \sqrt{2gD}} = \sqrt{\frac{gD^3 \rho^2}{2\eta^2}} \sim Ga. \quad (3.5)$$

L'application numérique de (3.4) donne $v = 0,8 \text{ cm.s}^{-1}$. Or, le creuset ne mesure que 1,5 cm de profondeur. Après 45 min de séjour à 900°C, au vu de la vitesse d'écoulement et de la prépondérance de la gravité sur la tension de surface, le verre devrait donc bien se trouver au fond du creuset. La déviation de ce comportement est attribuable à la présence des grains d'oxyde de calcium à sa surface. Le regroupement des grains en surface ou dans des poches débouchantes à la surface et non au fond du creuset peut s'expliquer par une densité moindre que celle de l'oxyde de calcium massif. En effet, issus de la calcination de calcaire naturel, ils peuvent présenter une porosité provenant de la décarbonatation en plus de celle imputable à l'origine sédimentaire du matériau.

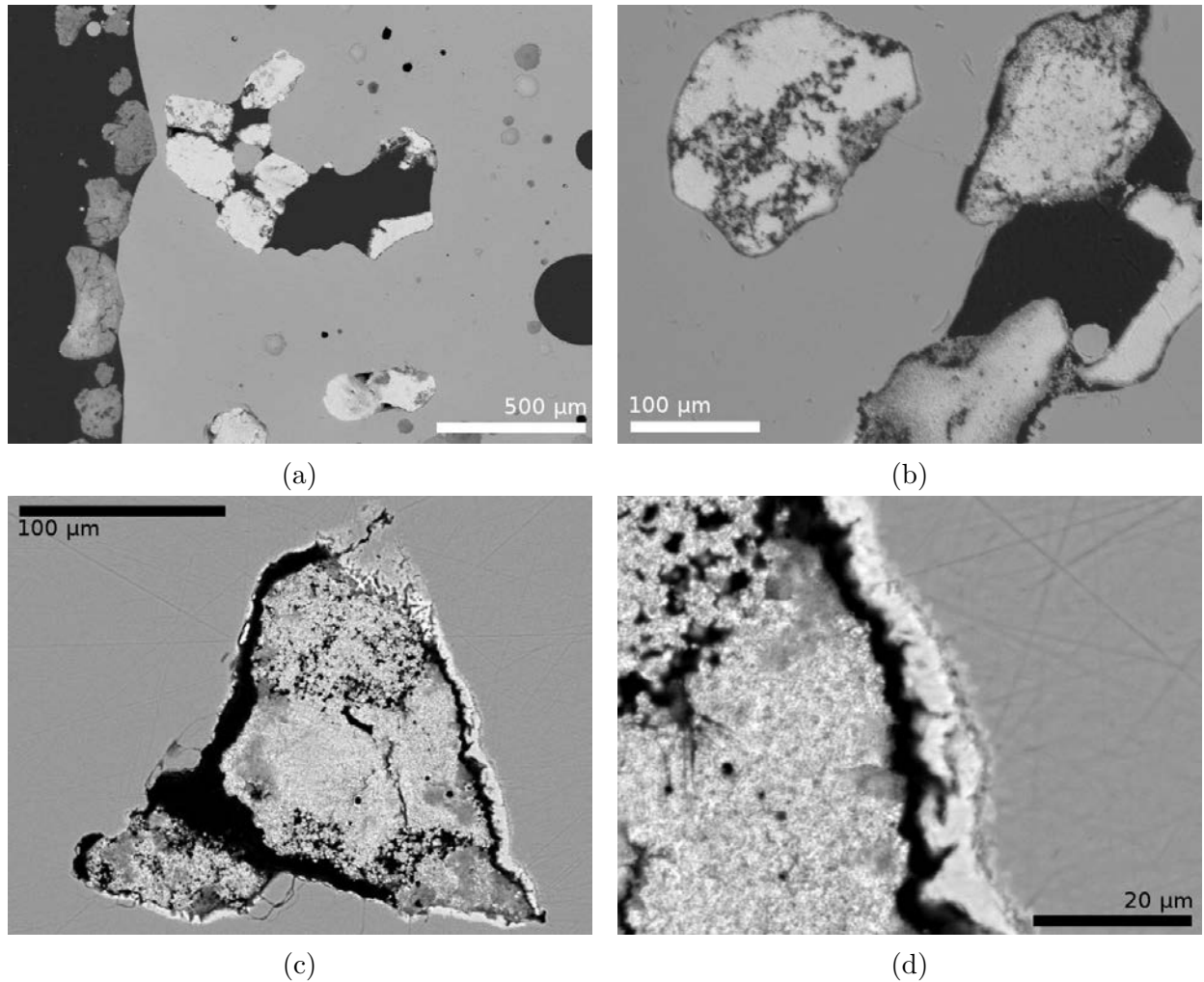


FIGURE 3.14 – Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons n°50 (a & b) et n°37 (c & d), 89 wt% NS₂-11 wt% CaO(M), soit une composition équivalente en oxydes de 58,7-11,0-30,3. Histoire thermique : 45 min à 900°C. Tension d'accélération 15 kV. Des traces de polissages sont visibles sur les vues les plus grossies.

L'observation en microscopie électronique de ces mêmes échantillons (Figure 3.14) révèle que les grains de chaux, issus de calcaire naturel, présentent deux aspects différents selon qu'ils soient groupés dans des poches dans la masse de verre ou à la surface (Figure 3.14a). Les grains en surface sont plus sombres en contraste d'électrons rétrodiffusés, et ont une texture plus poreuse que la plupart des grains pris dans des cavités, sans pour autant qu'on retrouve une différence de composition d'après les pointés EDS. Il peut s'agir de la variabilité naturelle du calcaire utilisé. Toutefois, il existe également une certaine diversité dans les grains inclus dans la masse, qui n'exclut pas la présence de grains moins compacts (Figure 3.14b). Les grains inclus dans la matrice vitreuse sont de composition presque uniforme selon les pointés EDS, avec pour seul signal celui du calcium, même si des impuretés de magnésium ($\text{MgO} \leq 1 \text{ wt\%}$) sont parfois retrouvées dans les grains de surface. Une vue plus détaillée d'un grain de chaux isolé (Figure 3.14c) révèle que la cavité qui le

contient est séparée du bain de verre par une mince frange solide. Cette frange est en réalité constituée de deux couches concentriques minces (Figure 3.14d). La première, en contact avec la cavité, présente une composition de 35-40-25, où jusqu'à 1 wt% de CaO peut être substitué par MgO. Cette couche a donc une stœchiométrie apparente d'orthosilicate. La deuxième couche, en contact direct avec le verre, est plus fine que l'épaisseur caractéristique de la zone d'interaction (« poire ») des électrons avec le matériau. L'analyse EDS est donc probablement entachée par les phases voisines; elle indique une composition de 56-21-24, ce qui peut correspondre au métasilicate NCS_2 dont la composition est 50-26-24, avec une contamination du signal par les phases avoisinantes. Le verre présente par endroits de faibles gradients de teneur en CaO, allant de 4 wt% au plus près de la frange de réaction à 1 wt% en s'éloignant.

D'un point de vue thermodynamique, il n'est guère surprenant que la chaux forme des composés intermédiaires lorsqu'elle est mise en contact avec NS_2 liquide à 900°C. Il n'existe en effet aucun domaine où les deux espèces puissent coexister (voir Figure 3.6a). La mise en contact de CaO avec NS_2 conduit donc à une diffusion réactive qui engendre des espèces intermédiaires. Comme il n'existe sur le diagramme de phase à 900°C aucun composé plus riche en modificateur de réseau que les orthosilicates, le premier composé au contact de CaO est donc un orthosilicate. La composition déterminée par pointé EDS, 35-40-25, a une précision limitée du fait de la minceur de la couche et de la qualité de la surface. Elle se place néanmoins de façon cohérente sur le diagramme, dans le domaine de coexistence entre NCS et un liquide très pauvre en SiO_2 . Le solide en apparence homogène peut donc correspondre à un mélange de deux phases. La couche suivante, encore plus mince, a une composition de métasilicate enrichi en silice. Sa place dans le diagramme ternaire la situe dans la zone de coexistence du silicate fondu et de la solution solide NC_2S_3 . Toutefois, il est plus probable que le composé soit en réalité un véritable métasilicate dans la plage de solution solide NC_2S_3 , dont l'analyse est rendue imprécise par la finesse. On retrouve alors, comme dans le cas du calcaire, un chemin entre le porteur de calcium et le silicate vitreux constitué de phases deux à deux à l'équilibre. CaO peut coexister avec NCS et avec un liquide de composition 35-49-16. NCS admet un domaine de coexistence avec la solution solide NC_2S_3 , laquelle peut coexister avec le silicate fondu. Ce liquide, donc la teneur mesurée en CaO est de 4 wt%, est légèrement plus pauvre en calcium que ce que les calculs thermodynamiques ne prévoient pour un mélange binaire CaO- NS_2 (voir 3.3.1). Ce fait s'explique d'une part parce que le système est très loin d'avoir atteint son équilibre. D'autre part, la teneur minimale d'un liquide coexistant avec une solution solide NC_2S_3 est de 4 wt% (Figure 3.6a), ce qui est bien cohérent avec l'interprétation de la composition de la couche solide.

La direction de croissance des couches intermédiaires, extension vers l'intérieur du grain de CaO et/ou vers l'extérieur, ne peut être tranchée par simple observation *post mortem* d'échantillons à une durée fixe. Quelques considérations sur les phases en présence peuvent

toutefois guider la réflexion. D'une part, la diffusion de la silice est très lente comparative-ment à celle des modificateurs de réseau. Il est donc peu probable que SiO_2 migre vers le grain pour former des silicates de calcium ou des silicates ternaires. D'autre part, Na_2O et CaO sont totalement immiscibles en phase solide. Il manque donc une force motrice thermo-dynamique pour activer la diffusion de Na_2O vers le grain de chaux, puisqu'aucune phase ne peut germer par apport de Na^+ dans la structure CaO . Il est donc plausible que tout le CaO doive diffuser vers le silicate fondu, ce qui conduirait à une croissance des couches intermédiaires vers l'extérieur, ainsi qu'à une digestion plus lente de la chaux que si une interdiffusion avait eu lieu.

Le mauvais mouillage de la chaux par le liquide silicaté, au point de provoquer le dé-mouillage de la masse de verre lorsque le creuset est de dimension réduite, est un frein à l'incorporation du calcium dans le verre. Dans le contexte de la fusion d'un mélange vitri-fiable, cela signifie également moins de modificateur de réseau disponible pour dépolymériser la silice, ce qui est néfaste à l'obtention d'un verre homogène.

3.3.3 État de surface

Les grains de calcaire Saint-Germain calciné ont été observés au MEB Zeiss pour recher-cher un état de surface qui pourrait expliquer leur tendance au démouillage. Certains grains ont été fracturés pour essayer de rendre compte d'une différence de composition entre la surface et le cœur du grain, qui pourrait être à l'origine du mauvais mouillage. Du carbonate de calcium de qualité analytique (Fisher Scientific, pureté ≥ 99 wt%) est également calciné pour servir de témoin.

L'intérieur (Figure 3.15a) des grains de chaux formés à partir du calcaire naturel a une texture poreuse régulière, malgré une surface accidentée en raison de la fracture. Une vue de détail (Figure 3.15b) révèle qu'il s'agit d'un enchevêtrement de sous-grains en forme d'écaillés nanométriques superposées. Ce trait est également visible en surface de grains non rompus (Figure 3.15c), et sur des grains de chaux formés à partir de carbonate de calcium synthétique (Figure 3.15d). La texturation nanométrique de la chaux provient donc de la calcination du calcaire. Des auteurs comme [Manovic *et al.*, 2009] ont fait des observations similaires en microscopie électronique. Cette texture est complètement absente du carbonate de calcium Fisher (Figure 3.16b) et du calcaire naturel (Figure 3.16a) avant calcination.

Des pointés EDS ont été effectués, dans la mesure du possible en incidence rasante sur l'arrête des grains pour obtenir la composition en surface. On observe une très faible contamination par Mg et Al, sans différence d'intensité significative entre le cœur d'un grain fracturé et la surface d'un grain intact.

En l'absence de différence de composition, la nanotexturation de la chaux devrait conduire à un comportement encore plus mouillant de la surface du grain. En effet, une augmenta-

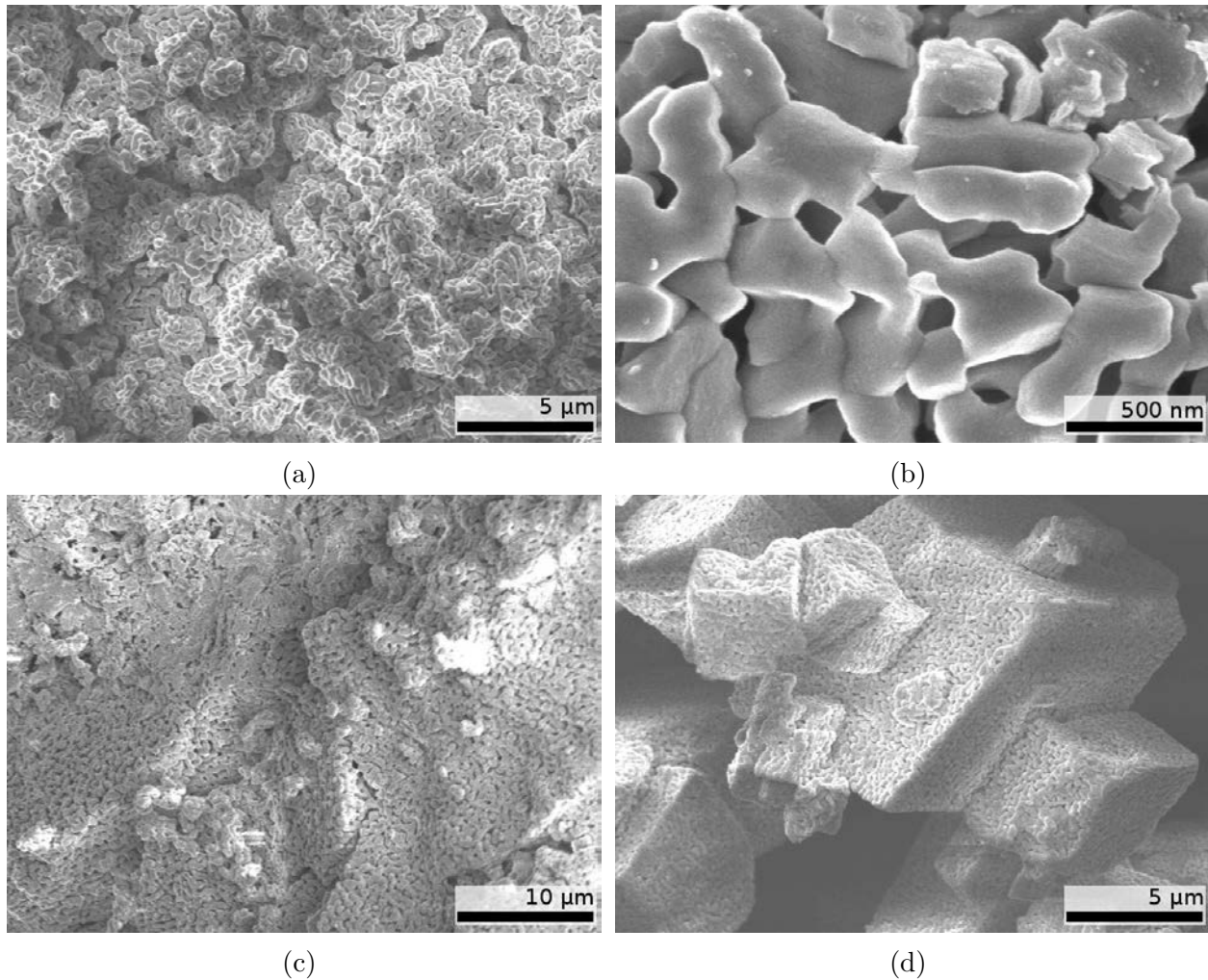


FIGURE 3.15 – Vues en électrons secondaires de chaux préparée à partir de calcaire Saint-Germain et de carbonate de calcium Fisher Scientific au MEB Zeiss, tension d'accélération 5 kV. Des effets de charge (bandes blanches horizontales, tressautements de l'image) sont visibles. Intérieur d'un grain de chaux Saint-Germain (a et b), surface d'un grain de chaux Saint-Germain (c) et grains de chaux Fisher (d).

tion de la rugosité d'une surface amplifie le comportement de mouillage existant [De Gennes *et al.*, 2002]. Dans le cas d'un matériau peu mouillant, comme l'est une surface cireuse hydrophobe, on peut obtenir une surface superhydrophobe par texturation multiéchelle : il s'agit du fameux effet lotus, où les gouttes d'eau sont dans un état de Cassie. Or l'énergie de surface de CaO est de $1300 \pm 100 \text{ mJ.m}^{-2}$ [Brunauer *et al.*, 1956], ce qui est très élevé. Par conséquent, un comportement de mouillage de Wenzel est attendu, vu que le liquide NS₂ a une tension de surface $\gamma = 289 \text{ mJ.m}^{-2}$. L'augmentation de rugosité grâce aux aspérités nanométriques devrait donc rendre encore plus mouillant les grains d'oxyde de calcium.

Les grains de chaux présentent donc, en résumé, une surface hautement texturée propre à exacerber leur mouillage par le verre, et une absence d'impuretés notables. La cause de leur démouillage ne peut donc être attribuée à des facteurs de surface.

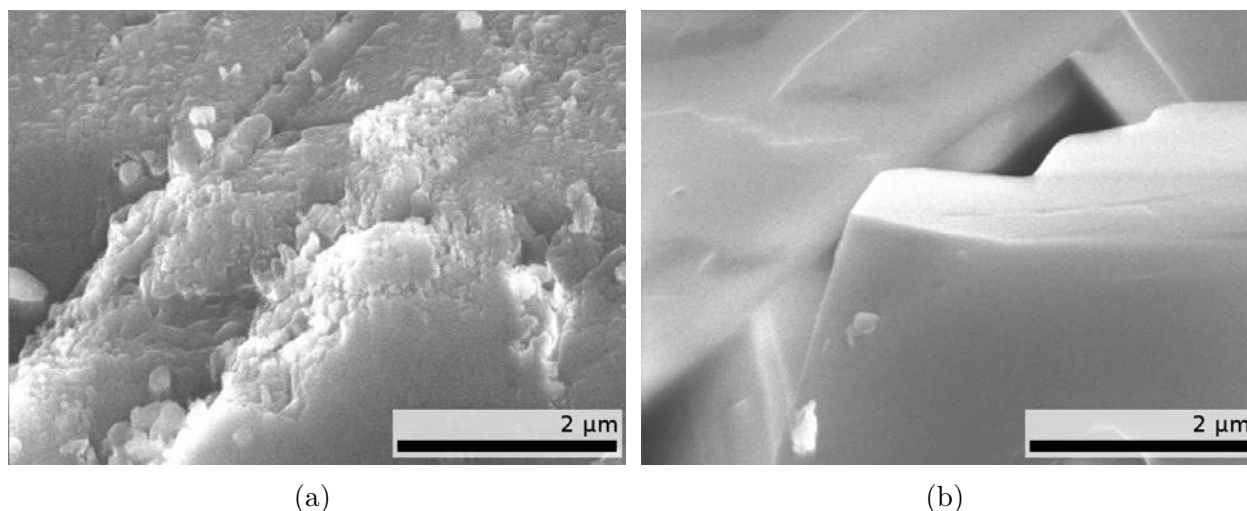


FIGURE 3.16 – Vues en électrons secondaires de calcaire Saint-Germain (a) et de carbonate de calcium Fisher Scientific (b) au MEB Zeiss, tension d'accélération 15 kV.

3.3.4 Dynamique de mouillage

De la même façon que pour CaCO_3 , des grains de chaux ont été déposés sur un ménisque de verre NS_2 . Dans ce cas-ci, le ménisque de verre est préparé *in situ*² à ID19, en fondant dans le four « École des Mines » le verre broyé dans le creuset. La chaux, transportée sous atmosphère d'argon, est déposée sur le ménisque de verre à température ambiante. La dilatation des gaz emprisonnés dans le verre rend impossible le suivi des toutes premières étapes de la fusion.

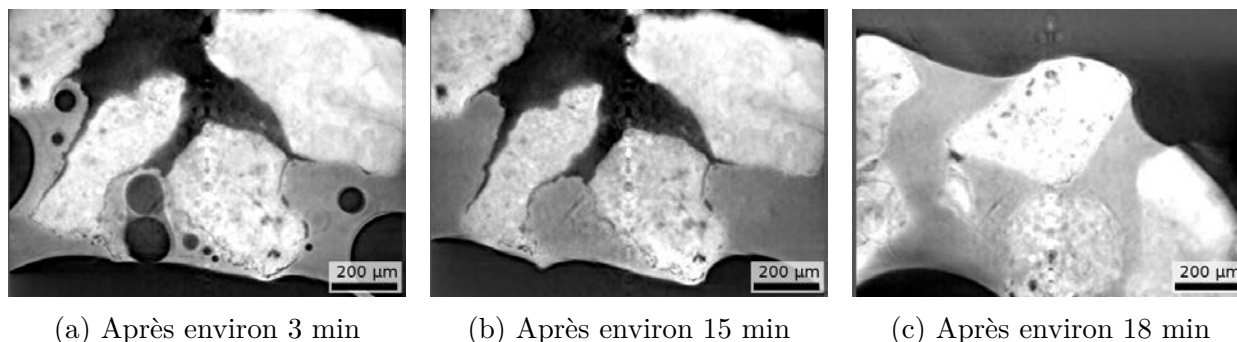


FIGURE 3.17 – Coupes verticales de l'observation en tomographie in situ à ID19 de grains CaO(G) sur un ménisque NS_2 (manip01 de novembre 2013). Histoire thermique : montée brusque à 900°C (a), puis séjour à 900°C pendant 18 min (b), puis montée brusque à 1100°C (c). Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180° , trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase.

Une fois le verre fondu par les 900°C du four (Figure 3.17a), le ménisque fléchit sous la masse des grains de chaux empilés. Cependant, les grains ne sont que peu mouillés, et ne

2. Ces expériences ont été réalisées avant la mise à disposition du tomographe de laboratoire permettant le contrôle radiographique de la qualité des ménisques.

subissent pas de mouvement notable, malgré la remontée progressive de plusieurs bulles de gaz dans le liquide silicaté. La remarquable stabilité de la surface du liquide au voisinage de la chaux interpelle : les bulles de gaz, sombres et rondes, ne laissent aucun doute quant à l'état liquide du verre, en gris clair. Or même après 15 min (Figure 3.17b), la surface du liquide est restée presque immobile. Cela peut s'expliquer par la formation de la mince couche solide bien visible en microscopie électronique, et au bas des grains en tomographie (voir en particulier la Figure 3.17b). Ainsi la chaux est démoillante à 900°C. La montée à 1100°C, même brève (environ 3 min, Figure 3.17c), suffit cependant à solubiliser les solides de réaction qui protègent les grains de chaux. Les grains sont alors mouillés et peuvent se dissoudre dans le liquide.

On en conclut donc que le mauvais mouillage des grains de chaux peut être attribué à la formation rapide, au contact du verre NS₂ ramolli ou fondu, d'une pellicule solide de très faible épaisseur. Cette pellicule insoluble dans la durée des expériences menées à 900°C, visible en microscopie électronique (Figure 3.14d) et en tomographie, est cependant résorbable à des températures plus élevées. Cette résorption est cohérente avec le diagramme de phase stable à 1100°C (Figure 3.6b), qui prédit un système très pauvre en solides.

3.3.5 Suivi tomographique de la cinétique de dissolution

Comme les grains de chaux ne produisent qu'une très mince épaisseur de composés définis calciques par réaction avec le silicate fondu, un seuillage de l'image pour repérer les éléments les plus blancs (c'est-à-dire les plus absorbants), permet de les repérer sans risque de les confondre avec d'autres espèces sur les images de MEB en contraste d'électrons rétro-diffusés. C'est également le cas en tomographie de laboratoire, pourvu que les creusets soient suffisamment petits. On peut alors repérer la totalité des grains de chaux d'un échantillon, et calculer le volume de chaux dans l'échantillon. Ce volume peut ensuite être traduit en masse au moyen d'un étalonnage avec une masse connue de chaux.

Dans un premier temps, afin d'estimer l'erreur de mesure du volume par tomographie et traitement d'image, des objets massifs et connus ont été tomographiés : un cristal de roche naturel (SiO₂ en phase quartz), et trois polycristaux de carbure de silicium (photo en Figure 3.18a), mis à disposition par le groupe de minéralogie appliquée de Saint-Gobain Recherche. Ces cristaux sont tomographiés, la taille de voxel est en relation avec la taille des objets : de 37 µm pour le cristal de roche à 10 µm pour le petit fragment de SiC. Un seuillage d'Otsu (voir sous-section 2.2.5) permet de définir une surface iso-niveau de gris qu'on prend pour enveloppe de l'objet (Figure 3.18b). Le volume ainsi mesuré est comparé au volume calculé à partir de la pesée de l'objet et de la densité tabulée. Dans le cas où la tomographie est vierge d'artefacts en panache (*streaks*), on a une erreur de 0,5 % sur la masse, qui peut aller jusqu'à 1,5 % quand l'image est dégradée.



(a) Cristaux de SiC et cristal de roche étalons de volume pour la tomographie.

(b) Enveloppe du petit cristal de SiC.

FIGURE 3.18 – Cristaux de référence (a) et exemple de reconstruction 3D (b) après seuillage du volume tomographique.

Avant chaque série d'expériences de dissolution, la chaux est pesée puis tomographiée pour mesurer son volume, d'où est déduite une densité apparente. Étant donné la variabilité des caractéristiques du calcaire naturel employé, cet étalonnage est réalisé à chaque fois que la chaux est préparée par calcination. Six petits creusets d'alumine (10 × 15 mm) garnis de 700 mg de mélange $\text{NS}_2\text{-CaO}$ sont enfournés à une température, puis ressortis un par un toutes les 15 min. Après refroidissement rapide, ils sont tomographiés en entier. L'image reconstruite résultante est ensuite traitée en utilisant les méthodes décrites à la [sous-section 2.2.5](#). Le choix de la valeur seuil de segmentation ne peut pas être déterminée automatiquement, car l'image n'est ni binaire ni bien uniforme. Cette erreur de segmentation est largement supérieure à l'imprécision de mesure du volume intrinsèque. La durée de l'expérience ne peut être augmentée, car l'alumine finit par contaminer le verre. Comme la tomographie doit être réalisée dans le creuset-même où le traitement thermique est fait, au risque de perdre des grains lors du transfert, le platine n'est pas un contenant envisageable.

La [Figure 3.19](#) présente la cinétique de dissolution constatée à 900°C et 1100°C. La teneur en oxyde de calcium résiduelle est le rapport entre la masse de chaux détectée et la masse initialement introduite. Celle-ci est à comparer avec la teneur résiduelle « à l'équilibre », qui correspond à la quantité de chaux qui ne pourrait pas se dissoudre dans le silicate fondu à la température d'intérêt. Elle est déterminée soit par lecture sur le diagramme de phase [3.3](#) ou sur un diagramme de phase simulé, en mesurant l'extension maximale du domaine liquide dans la direction de CaO, soit plus directement par simulation de l'équilibre entre les constituants du mélange à l'aide du logiciel FactSage. C'est cette dernière option qui a été utilisée pour calculer les teneurs résiduelles finales. Les résultats diffèrent parfois de 10 % par rapport à la lecture sur le diagramme de phase.

Ainsi, à 900°C, c'est un liquide de teneur 5,4 wt% CaO (voir [sous-section 3.3.1](#)) qui est attendu, et représentant 62 wt% de l'échantillon. Cela correspond à une quantité d'oxyde de

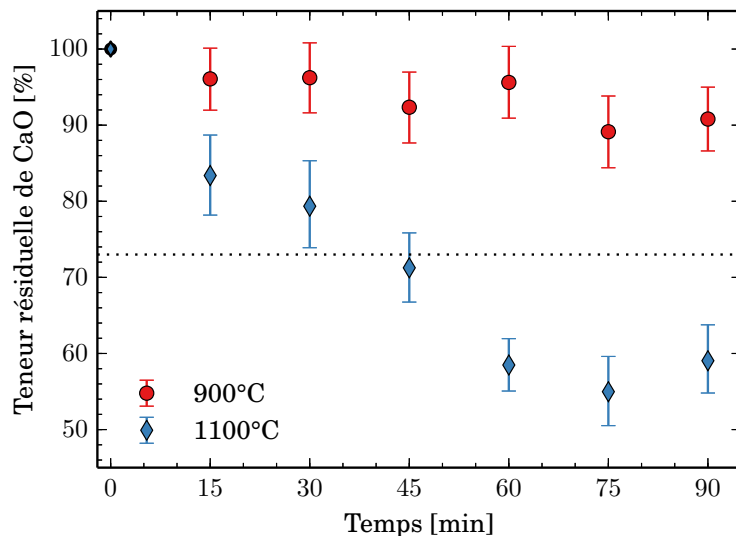


FIGURE 3.19 – Teneur résiduelle en CaO(M), exprimée en pourcentage de la quantité initialement introduite, en fonction de la durée de séjour dans le four électrique après enfournement. La simulation avec FactSage indique un résidu à l'équilibre de 63 % à 900°C (ligne pointillée) et 0 % à 1100°C.

calcium dissout de 27 % de la masse initiale, et donc une teneur résiduelle « à l'équilibre » de 73 wt%. Or ce liquide n'est pas à l'équilibre avec CaO, mais avec d'autres espèces. C'est pourquoi la teneur résiduelle « à l'équilibre » est surtout indicative du retard de dissolution, plus que de l'état final attendu du système. À 1100°C en revanche, la totalité (ou 90 % selon le diagramme de phase expérimental) de l'oxyde de calcium devrait être dissout dans la phase liquide. On a bien, dans ce cas, une teneur résiduelle à l'équilibre proche de zéro.

Or, dans les deux cas, on observe une stagnation de la dissolution avec une teneur finale d'environ 90 % à 900°C contre 60 % attendus, et 60 % contre 0 % attendu à 1100°C. Ce retard à la dissolution peut s'expliquer, à 900°C, par la formation de la pellicule solide déjà observée en microscopie électronique et en tomographie *in situ*. À 1100°C, les expériences de tomographie *in situ* et *post mortem* montrent que les grains de chaux sont correctement mouillés par le silicate fondu. Or la dissolution reste lente, et les variations de teneur en CaO dans le verre sont de quelques pourcents sur des échelles caractéristiques de plusieurs fois la taille des grains. La dissolution n'est donc pas limitée par le transport de masse dans la phase liquide, mais par des phénomènes d'interface.

3.3.6 Conclusion

À l'inverse du calcaire, la réaction entre CaO et une fonte NS₂ se fait sur le mode de la dissolution et non de la transformation. Cette différence trouve probablement sa source dans l'absence de phase de forte instabilité pour le grain de chaux : lorsque CaCO₃ décarbonate, le calcaire subit une réorganisation profonde qui le rend très réactif. Un grain de chaux ne

traverse pas d'épisode analogue, puisqu'il est stable dès 900°C même sous $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$.

Lorsque les grains de CaO sont mouillés, leur forme reste inchangée, de même que leur taille. Des couches successives de composés se forment, qui témoignent de la diffusion réactive entre le grain et le silicate qui s'enrichit en calcium. Ces couches sont de teneur croissante en silice, c'est-à-dire orthosilicatées au contact immédiat du grain de CaO puis métasilicatées entre l'orthosilicate et le liquide disilicaté.

Ces couches sont solides à 900°C, c'est pourquoi elles jouent un rôle de barrière qui ralentit fortement l'incorporation de CaO dans le silicate fondu en limitant le contact entre le grain et la phase liquide. De plus, l'interface rigidifiée permet un regroupement des grains au sein de cavités où ils ne peuvent se dissoudre. Même à plus haute température, la présence de cette double couche ralentit la diffusion de CaO dans le silicate fondu.

Cette couche d'intermédiaires solides est également la seule explication qui puisse, en l'état, être avancée pour expliquer le démouillage des grains de CaO.

3.4 Réactivité de la wollastonite dans le disilicate de sodium

3.4.1 Prédiction thermodynamique

Le calcul thermodynamique avec FactSage indique que la mise en réaction d'un mélange 77 wt% NS₂-23 wt% CS conduit à 900°C à un équilibre entre :

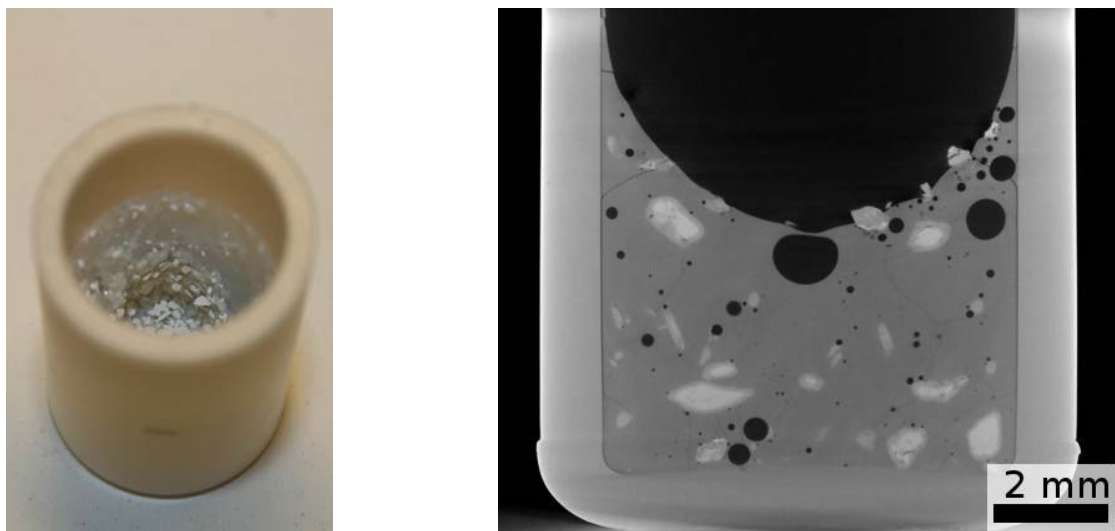
- une phase liquide représentant 79,0 wt%, dont la composition est 65,9-6,6-27,6 ;
- une phase solution solide « NC₂S₃ » dont la composition moyenne est 50,7-28,3-21,1.

La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC₂S₃ » par ajout de CS à NS₂ peut contenir entre 6,1 wt% et 7,6 wt% de CaO.

À 1100°C, le système est totalement liquide, avec une composition globale de 62,8-11,0-26,2. La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC₂S₃ » par ajout de CS à NS₂ peut contenir entre 11,8 wt% et 16,2 wt% de CaO.

3.4.2 Observation *post mortem*

Le calcaire et la chaux sont les seuls porteurs de calcium à ne contenir aucun autre oxyde que CaO. Ne contenant pas de CO₂ à évacuer, et apportant de la silice, la wollastonite CaSiO₃ ou CS constitue un intermédiaire chimique entre le silicate fondu et ces porteurs de calcium extrêmes. Contrairement à la belite (ou larnite, Ca₂SiO₄ notée C₂S), la wollastonite est cependant extractible de carrières et pourrait donc être un candidat pour un mélange vitrifiable industriel. Elle présente également une densité à température ambiante $d_{\text{CS}} = 2,92$ intermédiaire entre l'oxyde de calcium $d_{\text{CaO}} = 3,34$ et le verre $d_{\text{NS}_2} = 2,27$.



(a) Échantillon n°38 : 4,2 g, 77 wt% NS₂-23 wt% CS, soit une composition équivalente en oxydes de 62,8-11,0-26,2. Histoire thermique : 45 min à 900°C. Le creuset mesure 20 mm de diamètre. (b) Échantillon n°53 : 700 mg, 77 wt% NS₂-23 wt% CS, soit une composition équivalente en oxydes de 62,8-11,0-26,2. Histoire thermique : 45 min à 1100°C.

FIGURE 3.20 – Photographie (a) et coupe de reconstruction tomographique (b) en absorption de deux échantillons NS₂-CS. Temps d'exposition 143 ms par radiographie, 10 images moyennées par projection, 1440 projections acquises sur 360°, tension d'accélération 110 kV, courant de 90 μ A.

Les grains de wollastonite et le creuset sont mouillés par le verre. Il arrive qu'une pellicule de verre ramolli close la porosité en incluant les grains, ce qui conduit à une montée de la masse de verre et de grains par dilatation des gaz emprisonnés. L'allure de l'échantillon est alors similaire à celle observée pour un mélange NS₂-CaCO₃ (voir Figure 3.8b p. 92). Ce cas n'est pas illustré ci-après, mais mentionné pour l'exhaustivité des observations. Les échantillons présentés sur la Figure 3.20 montrent la bonne incorporation de la wollastonite au mélange dès les basses températures : s'il y a des grains en surface du verre (Figure 3.20a), ils ne sont cependant pas libres mais liés. Aucune poche débouchante n'est visible. L'observation tomographique (Figure 3.20b) ne révèle pas de tendance à la sédimentation des grains, mais montre un halo net autour des grains de wollastonite incorporés dans la masse de verre. D'autres grains, moins nombreux et présents à la surface libre du mélange, ont un aspect différent, évoquant les grains de calcaire ayant réagi avec NS₂. D'autres ont des formes difficilement interprétables. Ces grains aberrants sont des impuretés³, également responsables de la couleur bleutée que prend le verre car elles contiennent du fer.

L'observation au MEB d'échantillons ayant passé 45 min à 900°C (figures 3.21a et 3.21b)

3. La fiche technique de la wollastonite mise à disposition par le fabricant (<http://www.sandb.com/wp-content/uploads/Wollastonite-HARRP-20X40-technical-data-sheet.pdf>) indique une perte de masse de 6,3 wt% à 1000°C, imputable à des carbonates ou phosphates naturellement présents dans les gisements de wollastonite.

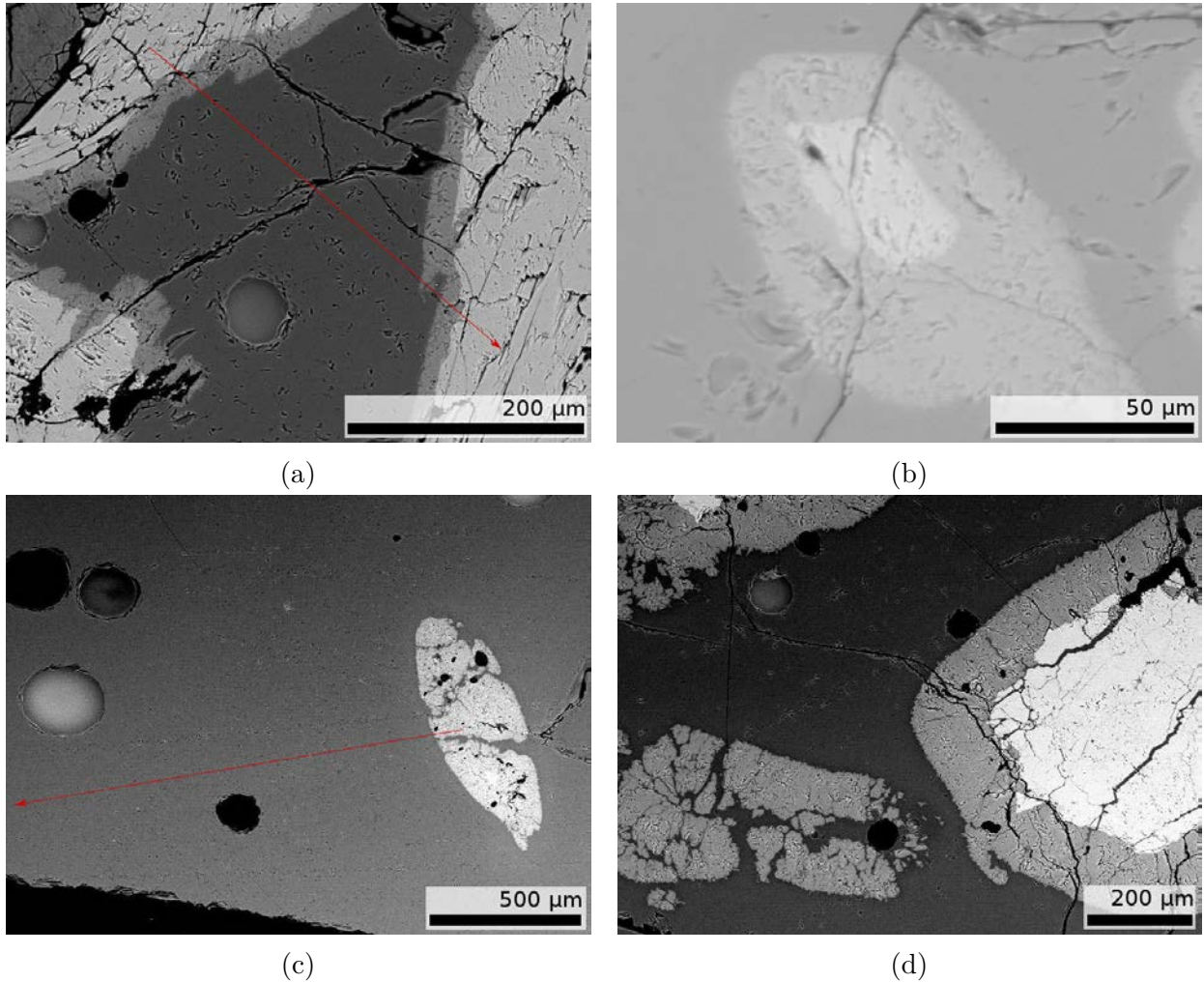


FIGURE 3.21 – Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons n°38 (a) et n°49 (b), histoire thermique : 45 min à 900°C ; vues de l'échantillon n°41 (c & d), histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération 15 kV. Avant les profils EDS, le courant a été étalonné à la cage de Faraday. Les trois échantillons ont la même composition : 77 wt% NS₂-23 wt% CS, soit une composition équivalente en oxydes de 62,8-11,0-26,2.

montre que les grains de wollastonite sont tous entourés d'une couche de réaction dont la forme peut suivre les irrégularités du grain, qui semble être celle du grain avant le traitement thermique. La présence de bords anguleux en sus plaide pour un état solide de cette couche. L'épaisseur de la coque de réaction ne peut être mesurée précisément sur l'image, car une coupe à l'extrémité d'un grain aboutit à une calotte, où l'épaisseur de la coque est surestimée. Cet effet est particulièrement visible sur la [Figure 3.21b](#), où l'épaisseur de la coque est nettement plus importante qu'autour de la plupart des autres grains de l'échantillon. On peut toutefois estimer l'épaisseur de la coque en observant les grains pour lesquels la coupe n'est pas pathologique. Il est ainsi manifeste que cette épaisseur est plus importante pour un même temps de séjour à 1100°C ([Figure 3.21d](#)) qu'à 900°C. Certains grains, comme l'illustre la [Figure 3.21c](#), ont été complètement consommés et il n'en subsiste que la coque.

À l'instar de la dissolution de CaO, la réaction entre CS et le silicate fondu produit une couche d'intermédiaire de réaction sans modifier la taille ni la forme des grains, comme c'était le cas pour le calcaire. On retrouve un comportement de diffusion réactive du fait que la wollastonite ne subit pas de transformation radicale comme une décarbonatation. En revanche, même à 900°C, la couche de réaction est nettement plus épaisse que dans le cas de CaO. Contrairement à l'oxyde de calcium, pour lequel une interdiffusion des constituants du système n'était pas envisageable, CS peut réagir en échangeant Ca^{2+} contre Na^+ pour former d'autres composés, métasilicates si l'échange se fait dans les proportions $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$, sesquisilicates si davantage de sodium est capté. Vu la teneur de 66 wt% de SiO_2 du silicate fondu, et compte tenu du diagramme quasi-binaire des métasilicates présenté en [Figure 2.24a](#), il est probable que cet échange $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$ soit privilégié. Cette possibilité d'échange conduit à un mécanisme différent pour la croissance de la couche d'intermédiaire de réaction par rapport au cas de CaO. D'une part, la couche s'étend vers l'extérieur du grain suivant une compétition entre captage de Na_2O et dissolution du produit de réaction. Les vitesses relatives de ces deux phénomènes sont amenées à évoluer, puisque le produit de réaction s'est accumulé mais qu'il est absent à l'état final. D'autre part, la couche s'étend vers le cœur du grain par échange Ca^{2+} contre Na^+ , ce qui est d'autant plus facile si le produit de réaction a une maille cristalline proche de celle de CS, et s'il admet une gamme de compositions. Cela permet en effet l'existence d'un gradient de teneur en sodium/calcium au sein de la couche, qui est alors le moteur de la diffusion dans cette couche solide.

3.4.3 Profils EDS

Des pointés EDS effectués sur tous les échantillons de la [Figure 3.21](#) montrent unanimement que le cœur blanc et compact a une composition de 58-42-00, soit celle de la wollastonite de départ. À 900°C comme à 1100°C, les coques de réaction ont une composition généralement proche de 52-30-18. La silice reste à une teneur qui est presque celle du grain de wollastonite, seul CaO est échangé avec le verre NS_2 . Cette composition est pratiquement celle du métasilicate NC_2S_3 : 51-32-17. Le verre présente de très faibles gradients de composition. La [Figure 3.22](#) présente les profils EDS acquis suivant les flèches rouges dans les figures [3.21a](#) et [3.21c](#).

Le profil [3.22a](#) traverse un grain de wollastonite, puis sa coque de lixiviation, avant de parcourir environ 250 μm dans le verre, puis retransverse une coque avant de se terminer dans un autre grain de wollastonite. Les limites entre ces phases sont indiquées par des tirets verticaux. Quelques points aberrants, sous la forme de soubresauts, correspondent aux fractures et défauts de polissage de l'échantillon (image en électrons secondaires non reproduite). La composition des grains de wollastonite est bien identique ; la composition de leurs coques de réaction est elle aussi remarquablement similaire : mêmes niveaux de SiO_2 ,

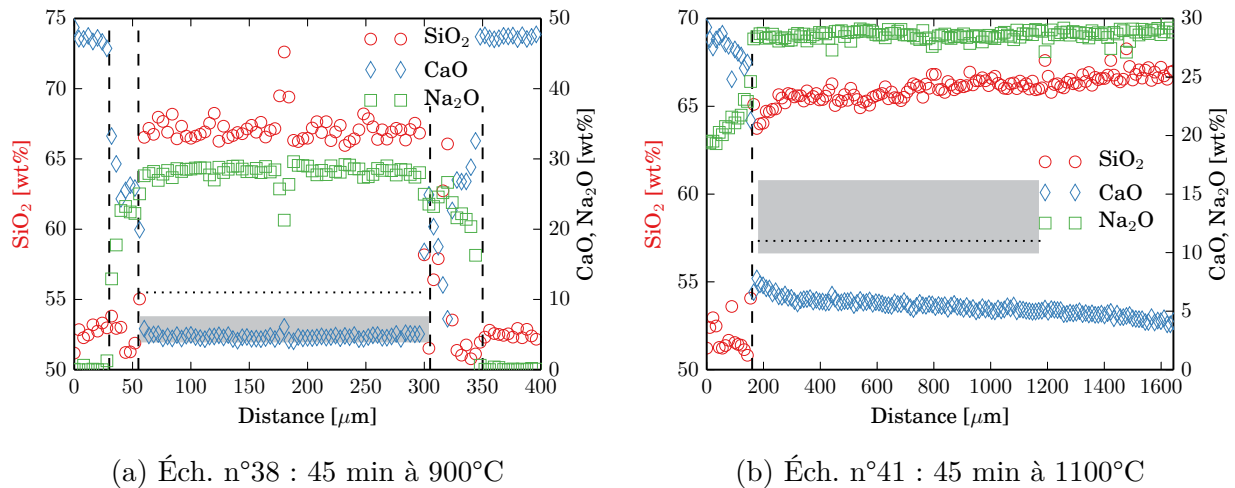


FIGURE 3.22 – Profils EDS des échantillons n°38 (a) et n°41 (b). Les fractions massiques d’éléments ont été converties en fractions massiques de oxydes correspondants. Les plages grises correspondent aux teneur en CaO possible pour un silicate fondu à l’équilibre avec une phase NC_2S_3 seule, d’après les diagrammes calculés par FactSage et présentés en 3.1.4. La ligne pointillée horizontale matérialise la teneur globale en CaO de l’échantillon. Les lignes verticales en tirets sont placées aux frontières des domaines visibles sur les images.

mêmes profils de diffusion du sodium qui pénètre dans la coque et du calcium qui est extrait de la coque.

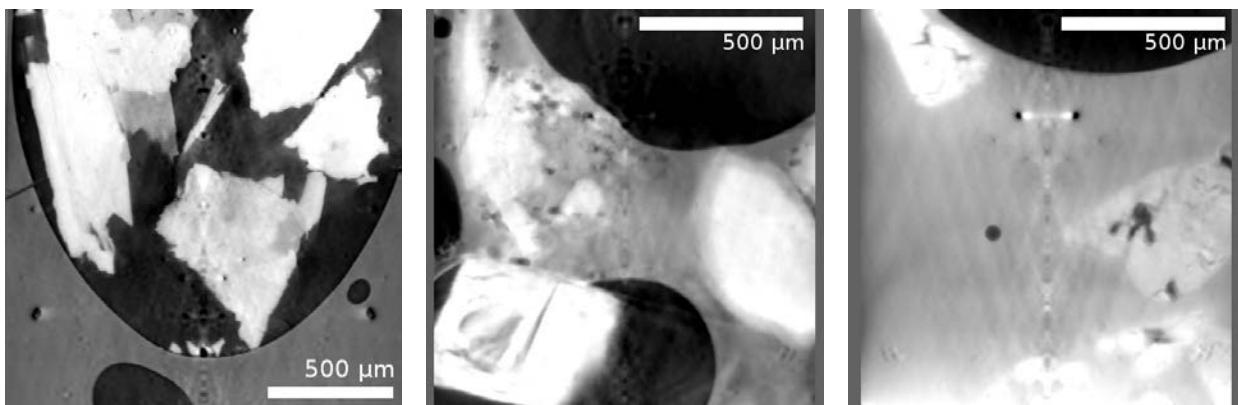
Le verre entre les grains présente une composition uniforme. La plage grise représente la gamme de teneur en CaO pour des liquides coexistant avec une solution solide NC_2S_3 . La composition du verre entre ces deux grains de wollastonite est uniforme, très proche de 64-6-30, donc incluse dans la plage d’équilibre avec la solution solide. Le transport de CaO est donc suffisamment rapide dans la phase liquide pour uniformiser la composition, tandis que la diffusion dans la couche de réaction est plus lente, comme en témoignent les gradients.

Le profil 3.22b est quant à lui enregistré sur un échantillon élaboré à 1100°C. Il débute dans une coque de réaction puis s’en éloigne en direction d’une surface libre. La coque de réaction a un profil de teneur en Na_2O identique aux coques de l’échantillon n°38. Cependant, cette fois-ci le verre n’est pas uniforme. Le gradient est néanmoins peu marqué, puisqu’il s’étale sur 1,4 mm, soit plusieurs fois la taille caractéristique des grains. Même au contact de la couche de métasilicate NC_2S_3 , le silicate fondu n’a pas la composition à l’équilibre attendue de 61-11-28. La diffusion est donc assez rapide⁴ dans le liquide pour éviter l’équilibrage local à l’interface solide/liquide. Le transport de CaO dans la phase liquide est cependant insuffisant pour permettre une homogénéisation complète. On en déduit que la formation de la coque de réaction a davantage accéléré que sa dissolution. Ce comportement aboutit logiquement à la conversion complète du grain de wollastonite en métasilicate ternaire avant dissolution totale, en accord avec l’observation de grains totalement convertis (Figure 3.21c).

4. Il reste possible que le gradient soit trop raide pour être perçu avec la résolution spatiale de l’EDS.

La dissolution de la wollastonite dans le verre NS_2 n'est donc pas limitée à 900°C par le transport de CaO dans le silicate fondu. La limitation peut provenir soit de la vitesse de réaction du front de conversion $\text{CS} \longrightarrow \text{NC}_2\text{S}_3$ à l'intérieur du grain, soit de l'échange $\text{CaO} \longleftrightarrow \text{Na}_2\text{O}$ dans la couche de métasilicate. À 1100°C en revanche, les phénomènes de transport de matière et de conversion sont plus rapides en phase solide, et la couche de métasilicate croît plus vite qu'elle n'est dissoute. Sa dissolution produit une accumulation de CaO à proximité de l'interface solide/liquide qui traduit une cinétique contrôlée par le transport en phase liquide. L'accumulation n'est cependant pas telle que le liquide soit localement à l'équilibre avec le métasilicate solide.

3.4.4 Dynamique de mouillage



(a) Avant la montée en température

(b) À 1000°C

(c) À 1300°C

FIGURE 3.23 – Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 de grains CS sur un ménisque NS_2 (manip00 de février 2014). Histoire thermique : montée brusque à 1000°C (b), puis montée brusque à 1300°C (c). Temps d'exposition de 2,5 ms par radiographie, 1200 projections acquises sur 180° , trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase.

Des grains de wollastonite sont déposés à température ambiante sur un ménisque de verre NS_2 préalablement préparé (Figure 3.23a). Leur allure de paillette est nettement visible. La tomographie révèle également les hétérogénéités naturelles de la wollastonite, visibles sous la forme des zones plus sombres à l'intérieur des grains. Une fois le verre fondu (Figure 3.23b), les grains de wollastonite sont très bien mouillés à l'instar des grains de calcaire. Après environ 7 min, on observe la formation d'une couche d'intermédiaire réactionnel en surface des grains de wollastonite. L'élévation de température à 1300°C (Figure 3.23c) poursuit la dissolution des grains calciques. Comme les quantités de verre NS_2 et la masse de wollastonite initialement introduite sont inconnues, il n'est pas possible de prévoir ici l'état final vers lequel le système devrait tendre, comme la dissolution complète ou la persistance de grains

solides.

3.4.5 Conclusion

À 900°C, la réaction de la wollastonite avec un silicate fondu NS_2 forme une coque de réaction métasilicatée. Cette solution solide NC_2S_3 est dissoute par le liquide, et l'absence d'accumulation de CaO ou d'appauvrissement en SiO_2 à l'interface indique que le transport de matière en phase liquide est plus rapide que la réaction de dissolution. Dans ces conditions, un équilibre local entre le liquide et la coque de réaction est atteint. La diffusion qui permet l'échange du sodium du liquide contre le calcium de la wollastonite à travers la couche est limitante.

Lorsque la température s'élève à 1100°C, une accumulation de CaO au détriment de SiO_2 est visible à proximité de l'interface NC_2S_3 /silicate fondu. La dissolution est alors plus rapide que le transport en phase liquide, sans toutefois atteindre un équilibre local très éloigné de la composition cible de l'échantillon. La diffusion en phase solide accélérée convertit le grain de wollastonite en NC_2S_3 plus vite que la dissolution ne le consomme.

3.5 Réactivité de la belite dans le disilicate de sodium

3.5.1 Prédiction thermodynamique

Le calcul thermodynamique avec FactSage indique que la mise en réaction d'un mélange 83 wt% NS_2 -17 wt% C_2S conduit à 900°C à un équilibre entre :

- une phase liquide représentant 74,8 wt%, dont la composition est 64,1-6,0-29,9 ;
- une phase solution solide « NC_2S_3 » dont la composition moyenne est 50,6-26,1-23,3.

La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC_2S_3 » par ajout de C_2S à NS_2 peut contenir entre 5,7 wt% et 7,6 wt% de CaO.

À 1100°C, le système est totalement liquide, avec une composition globale de 60,7-11,0-28,3. La gamme de liquides à l'équilibre avec des solutions solides « NC_2S_3 » par ajout de C_2S à NS_2 peut contenir entre 11,3 wt% et 13,6 wt% de CaO.

3.5.2 Observation *port mortem*

Si la wollastonite engendre, par réaction avec le liquide NS_2 , une couche de réaction métasilicatée, on peut attendre du silicate de dicalcium un comportement semblable, avec formation d'une couche intermédiaire métasilicate ou d'une double couche orthosilicate puis métasilicate. Nommé belite lorsqu'il est synthétisé par clinkérisation pour la production de ciment, l'orthosilicate Ca_2SiO_4 qui existe sous forme naturelle, rare, est dénommé larnite par les minéralogistes. En raison de sa nature silicatée, on attend un bon mouillage des

grains et une réactivité analogue à celle de la wollastonite. Presque aussi dense que l'oxyde de calcium ($d_{\beta\text{C}_2\text{S}} = 3,28 - 3,32$ [Yamnova *et al.*, 2011] contre $d_{\text{CaO}}=3,34$), l'orthosilicate est susceptible de sédimenter. L'observation en tomographie (Figure 3.24) confirme que les grains de belite sont bien mouillés par le silicate de sodium fondu. Aucune sédimentation n'est cependant visible, les grains ne sont pas regroupés dans des cavités de plusieurs fois leur taille caractéristique, contrairement à l'oxyde de calcium. On n'observe en revanche pas de couronne de réaction préservant la forme du grain, comme c'était le cas à la même température pour la wollastonite.

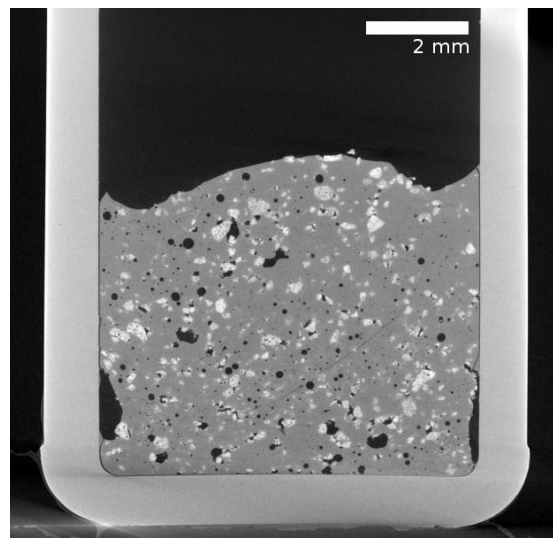


FIGURE 3.24 – Coupe de reconstruction tomographique en absorption de l'échantillon n°58 83 wt% NS₂-17 wt% C₂S, soit une composition équivalente en oxydes de 60,7-11,0-28,3. Histoire thermique : 45 min à 900°C. Temps d'exposition 125 ms par radiographie, 20 images moyennées par projection, 1440 projections acquises sur 360°, tension d'accélération 110 kV, courant de 90 μA.

À 900°C, les observations en MEB confirment la bonne répartition des grains calciques (Figure 3.25a) dans une fonte d'apparence homogène. Une vue détaillée (Figure 3.25b) révèle l'aspect lisse et compact de la belite, identique à celle formée par réaction du calcaire avec NS₂ (voir sous-section 3.2.2), à l'exception de nombreuses fractures internes au grain et d'une moindre porosité. Ceci peut s'expliquer par une moindre stabilisation de la phase β -C₂S : la belite de synthèse est stabilisée par une faible teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$ wt%), alors que la belite formée par réaction avec la fonte silicatée est très riche en Na₂O et donc plus stable. La différence de porosité peut s'expliquer par le mode de synthèse de la belite : si Ca₂SiO₄ peut être formé par réaction entre CaCO₃ et SiO₂ à haute température [Johannson et Thorvaldson, 1934, Abd Rashid *et al.*, 2014], des synthèses par voie sol-gel sont également intéressantes car elles préservent plus facilement la phase β métastable [Nettleship *et al.*, 1993]. La belite observée dans l'échantillon n°51 (Figure 3.9) provient quant à elle probablement d'un intermédiaire carbonaté qui perd son CO₂, d'où une porosité différente.

Des espèces solides sont formées entre le grain et la matrice vitreuse. Ces espèces, dont la composition s'approche d'un métasilicate NCS_2 , concentrent l'alumine ajoutée comme stabilisant de l'allotrope β . Tout se passe comme si, lors de la dissolution du grain, l'oxyde de calcium migrait dans la phase vitreuse en laissant l'aluminium en place. Cette concentration d'une impureté en périphérie lors de la dissolution du grain n'est pas surprenante, vu qu' Al_2O_3 est un formateur de réseau : sa mobilité atomique dans une fonte silicatée est nettement plus basse que celle d'un modificateur comme CaO [Claireaux, 2014]. Si cela ne change pas l'interprétation globale des réactions entre la belite et la fonte silicatée, cela peut néanmoins stabiliser un précipité en surface du grain de belite, au détriment d'une autre phase qui aurait dû se former. [Adda et Philibert, 1966] notent qu'un précipité superficiel formé lors de la diffusion chimique entre deux phases croît en \sqrt{t} . [van Loo, 1990] montre que le précipité reste en revanche d'épaisseur constante s'il n'existe que grâce à une impureté localement concentrée. Cette observation pourrait permettre de lever l'indétermination si une étude était menée dans cette direction.

Après une durée identique à 1100°C , l'échantillon n°59 (Figure 3.25c et Figure 3.25d) montre une dissolution plus avancée des grains de Ca_2SiO_4 qu'à 900°C : leur taille s'amenuise, la couronne de réaction est plus large et montre deux zones distinctes. La partie centrale du grain, lisse et compacte, est toujours de la belite. Elle est entourée d'une zone enrichie de 4 wt% Al_2O_3 , dont la composition est grossièrement 35-53-8. La couche la plus externe, d'allure lisse, au contact de la matrice vitreuse, a pour composition 50-29-21. La même composition est retrouvée sur les deux autres grains de la Figure 3.25d. Il s'agit donc du métasilicate NC_2S_3 . La croissance de la couche immédiatement au contact de la belite, enrichie en aluminium, alors que l'alumine est absente de la couche périphérique et du verre environnant, confirme l'hypothèse d'une stagnation d' Al_2O_3 lors de la dissolution de C_2S . À mesure que le grain de Ca_2SiO_4 rétrécit, l'alumine s'accumule dans une couche de réaction dont l'épaisseur augmente grâce à l'ajout d' Al_2O_3 , tandis que la couche externe de NC_2S_3 croît puis est amenée à se dissoudre. Ce fait valide également l'hypothèse de la stabilisation de NCS_2 par l'alumine à 900°C , faute de quoi une couche plus riche en sodium que NC_2S_3 ne pourrait se former entre C_2S et NS_2 . Il y a donc lieu de supposer que cette couche d'orthosilicate ne serait pas présente en l'absence d'alumine. Elle sera donc ignorée.

La conversion de C_2S en NC_2S_3 peut se faire soit sans migration de SiO_2 , par échange de CaO contre Na_2O en proportions 3 : 1, soit par un apport simultané de SiO_2 et de Na_2O sous forme d'une réaction $\text{C}_2\text{S} + \text{NS}_2 = \text{NC}_2\text{S}_3$. Si l'échange calcium/sodium est possible tant que C_2S est en contact avec le silicate fondu, il n'est en revanche pas le mécanisme de conversion à l'interface $\text{C}_2\text{S}/\text{NC}_2\text{S}_3$. En effet, cet échange conduirait à une accumulation de calcium dans la couche NC_2S_3 à proximité immédiate de l'interface avec la belite, et donc à l'apparition d'un orthosilicate. C'est donc la réaction qui est le mécanisme probable de conversion, suivie d'une migration du sodium et du silicium à travers la couche de réaction. Or la diffusion

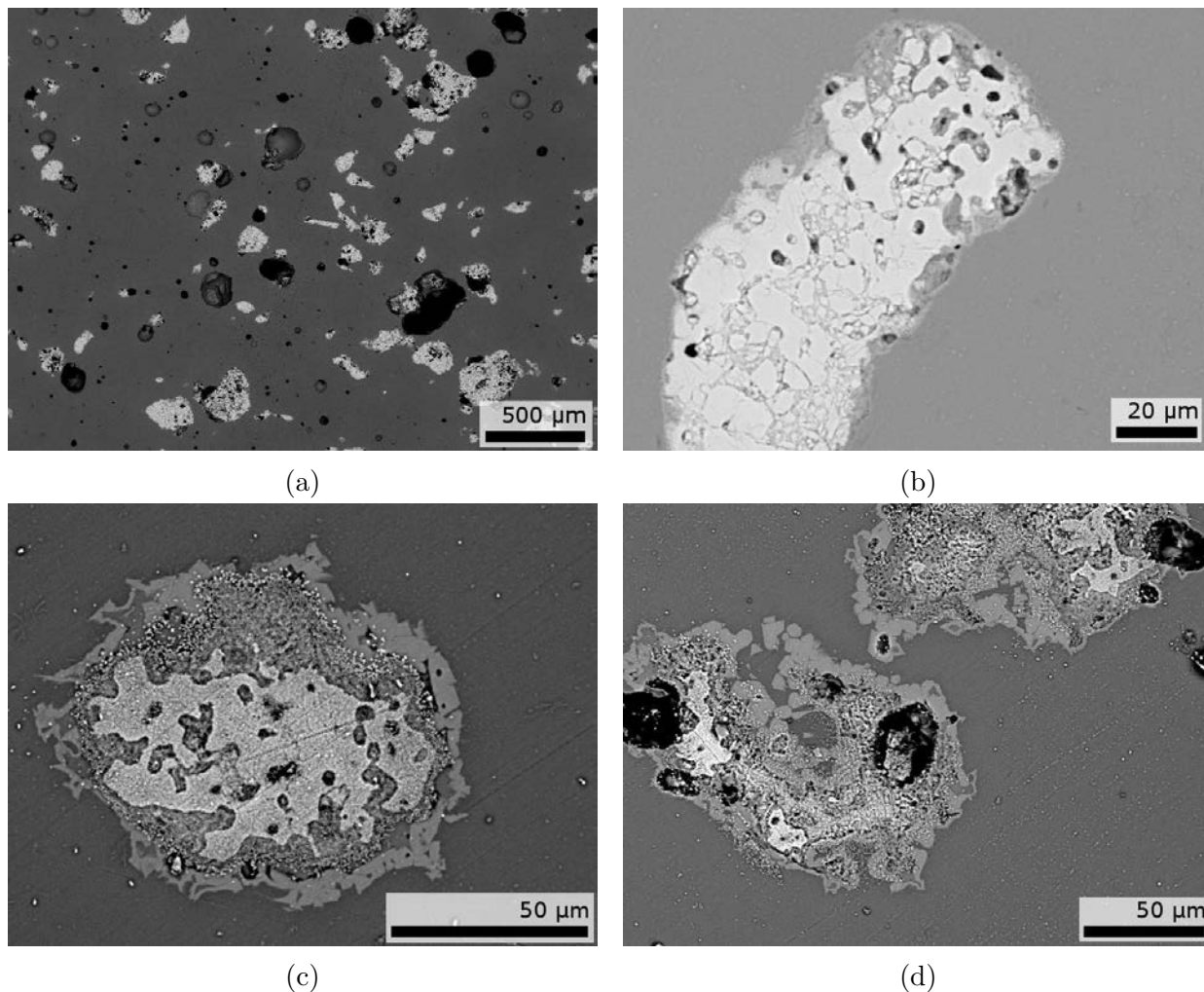


FIGURE 3.25 – Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons n°58 (a & b), histoire thermique : 45 min à 900°C ; vues de l'échantillon n°59 (c & d), histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération 15 kV. Les deux échantillons ont la même composition : 83 wt% NS₂-17 wt% C₂S, soit une composition équivalente en oxydes de 60,7-11,0-28,3.

d'un formateur de réseau est significativement plus lente que celle des modificateurs. C'est pourquoi, contrairement au cas de la wollastonite, la couche de produit de réaction ne croît pas sensiblement plus vite que le grain n'est dissout. On ne retrouve donc pas, même à 1100°C, de grains de belite complètement convertis en NC₂S₃.

3.5.3 Profils EDS

Dans l'échantillon n°58, traité à 900°C pendant 45 min, un profil EDS est tracé du verre vers un grain de belite, en traversant la couche de réaction (Figure 3.26). Celle-ci est très mince, et ne semble pas conserver la forme du grain originel (Figure 3.26a) contrairement à la couche de réaction visible autour des grains de wollastonite. Le chemin de diffusion, l'épaisseur et la nature des couches intermédiaires, ainsi que leur morphologie témoignent de

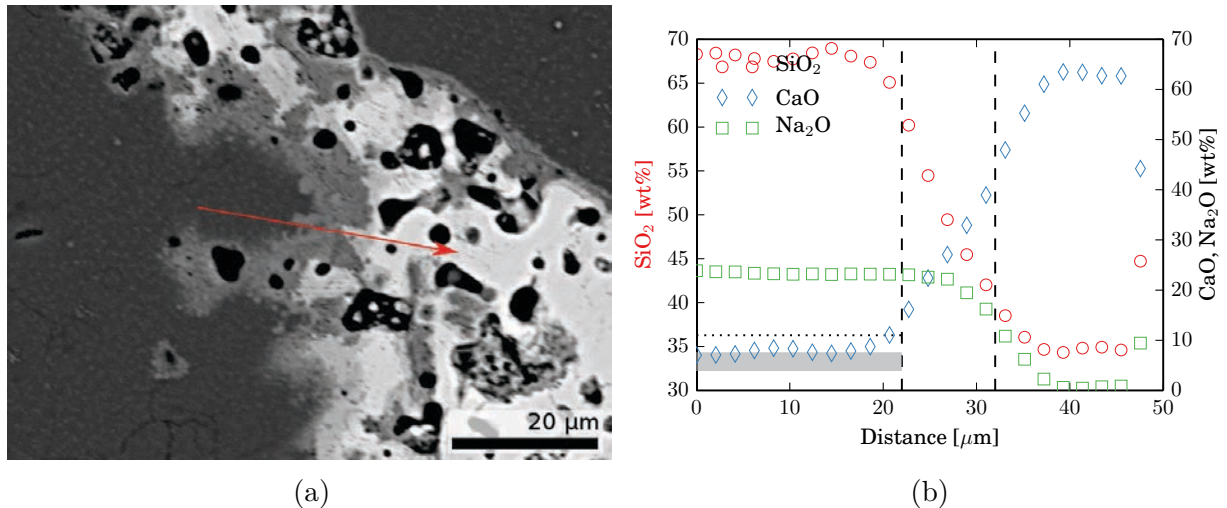


FIGURE 3.26 – Vue en électrons rétrodiffusés (a) de l'échantillon n°58, histoire thermique : 45 min à 900°C. Tension d'accélération 15 kV. La flèche rouge marque le trajet du profil EDS (b) sur lequel la teneur en Al_2O_3 , inférieure à 1 wt%, n'est pas reportée. Avant le profil EDS, le courant a été étalonné à la cage de Faraday. La plage grise correspond aux teneur en CaO possible pour un silicate fondu à l'équilibre avec une phase NC_2S_3 seule, d'après les diagrammes calculés par FactSage et présentés en 3.1.4. La ligne pointillée horizontale matérialise la teneur globale en CaO de l'échantillon. Les lignes verticales en tirets sont placées aux frontières des domaines visibles sur les images.

la stabilité de l'interface [Kirkaldy et Young, 1987]. Les pointés du profil EDS (Figure 3.26b) sont plus rapprochés que le diamètre de la zone d'interaction des électrons avec le matériau ($\sim 2 \mu\text{m}$). Le profil est suréchantillonné et fait donc apparaître les interfaces nettes, qui sont des ruptures de composition, comme des évolutions continues de la composition. C'est pourquoi la composition de la couche intermédiaire de NC_2S_3 est difficilement lisible. Il est cependant clair que le verre à proximité immédiate du grain de belite est saturé en CaO. Ce résultat est notable, car après un temps de séjour identique, et également à 900°C, la saturation n'est pas atteinte pour un grain de wollastonite (Figure 3.22a) bien qu'elle soit chimiquement plus proche du silicate fondu. Pour expliquer cette saturation précoce, la différence de surface spécifique entre la belite et la wollastonite, dont aucune n'a été tamisée, ne peut pas être écartée. Cependant, dans les deux cas, le silicate fondu formé parvient à s'équilibrer avec la couche de NC_2S_3 .

La Figure 3.27 montre le cas d'un mélange $\text{NS}_2\text{-C}_2\text{S}$ identique porté à 1100°C pendant 45 min. Le contraste a été délibérément forcé en microscopie électronique (Figure 3.27a) pour révéler l'enrichissement du silicate fondu en CaO au voisinage des grains de C_2S . Les hétérogénéités de composition du verre sont peu perceptibles sans pousser les réglages du MEB, et leur échelle est de plusieurs fois la taille caractéristique des grains de belite. Un profil EDS (Figure 3.27b) tracé de manière à traverser des zones enrichies et appauvries en CaO montre plusieurs aspects intéressants :

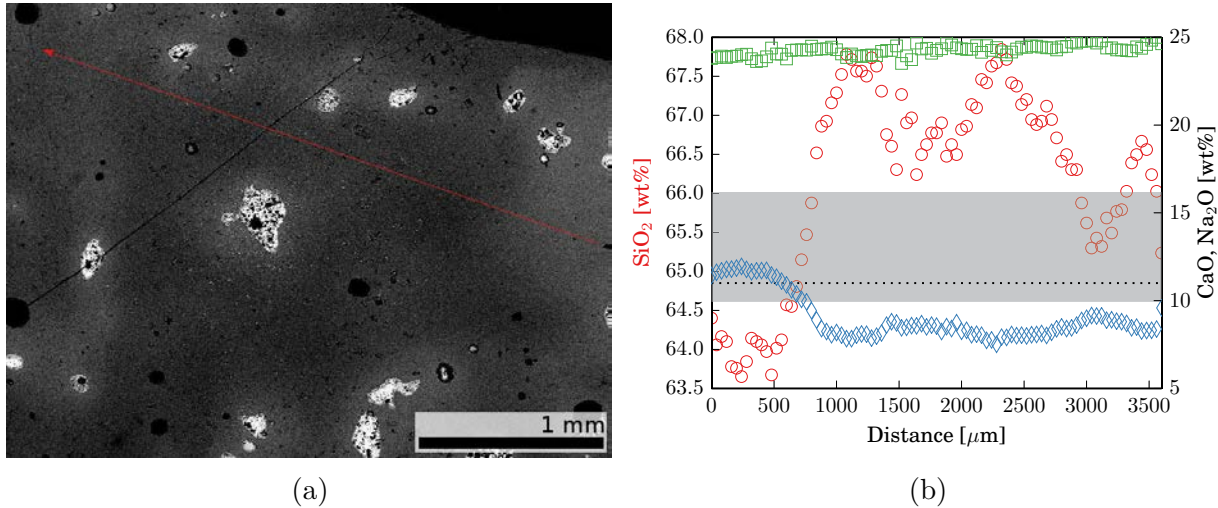


FIGURE 3.27 – Vue en électrons rétrodiffusés (a) de l'échantillon n°59, histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération 15 kV. La flèche rouge marque le trajet approximatif du profil EDS (b). Avant le profil EDS, le courant a été étalonné à la cage de Faraday. La plage grise correspond aux teneur en CaO possible pour un silicate fondu à l'équilibre avec une phase NC_2S_3 seule, d'après les diagrammes calculés par FactSage et présentés en 3.1.4. La ligne pointillée horizontale matérialise la teneur globale en CaO de l'échantillon.

- Environ 3 wt% SiO_2 seulement séparent les zones les plus riches des zones les plus pauvres. Cet écart est faible, au regard du faible coefficient de diffusion du formateur de réseau.
- la teneur en Na_2O est quasiment uniforme, ce qui n'est guère surprenant vu sa mobilité atomique bien plus importante que celles de tous les autres constituants du verre.
- les zones riches en CaO peuvent contenir plus que la valeur à l'équilibre du mélange global. Il ne s'agit cependant pas de sursaturation : à 1100°C, le verre pourrait dissoudre davantage de CaO. Le reste du verre présente des zones appauvries en calcium par rapport à la composition globale du mélange. Les gradients de teneur en CaO sont d'au plus 5 wt% sur des échelles de plus de 500 μm . Le transport en phase liquide est donc le phénomène limitant la dissolution à 1100°C

3.5.4 Conclusion

L'orthosilicate de calcium, mis en contact avec NS_2 fondu, ne produit pas d'orthosilicate ternaire mais se décompose immédiatement en métasilicate ternaire par réaction avec le silicate fondu. La réaction ne peut progresser par échange de modificateur de réseau à teneur constante en silice, mais implique une migration de SiO_2 . En effet, aucune trace d'accumulation de calcium à proximité du front de conversion n'est retrouvée. C'est pourquoi la belite ne peut être entièrement convertie en NC_2S_3 . La présence d'une pollution significative en

Al_2O_3 peut cependant altérer la nature des phases précipitées, et une étude réalisée avec de la belite stabilisée par dopage en Na_2O pourrait apporter un éclairage intéressant.

À 1100°C , la dissolution de la belite passe toujours par une phase intermédiaire NC_2S_3 . C'est la dissolution de ce métasilicate solide dans le silicate fondu qui est limitante pour le processus, car entravée par l'évacuation du surplus de calcium et l'apport de SiO_2 . Des gradients de composition sont présents à une échelle millimétrique dans la phase vitreuse, tandis que l'épaisseur de la couche d'intermédiaire ne grandit pas jusqu'à laisser percevoir un gradient de composition. Le liquide n'atteint cependant pas une teneur en CaO saturante, même au contact direct de la couche de réaction.

Conclusion du chapitre

Quatre porteurs de calcium différents ont été mis en contact avec un silicate fondu de composition NS_2 : CaCO_3 , CaO , CS et C_2S . La [Figure 3.28](#) récapitule schématiquement leurs réactivités. L'imagerie *in situ* de la morphologie de réactivité, couplée aux techniques *post mortem* d'imagerie et d'analyse, conduit à distinguer deux grands types de comportement. D'une part, le carbonate de calcium subit une transformation réactive, qui le convertit en silicate et/ou en oxyde sans préserver l'intégrité du grain. D'autre part, l'oxyde et les silicates de calcium voient leurs formes et tailles conservées, ils réagissent sur un mode de dissolution qui les transforme et les dissout par des fronts.

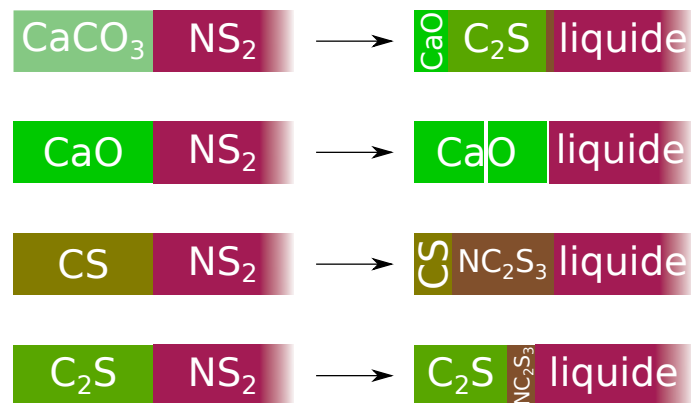


FIGURE 3.28 – Schéma récapitulatif de la réactivité des quatre porteurs de calcium étudiés (CaCO_3 , CaO , CS et C_2S) avec NS_2 fondu.

Au contact de NS_2 , CaCO_3 forme pendant sa décarbonatation de l'orthosilicate de calcium, comme le montre sa porosité, puis une lisière de métasilicates au contact du silicate liquide. Ce processus peut être incomplet, conduisant à un cœur de CaO reconnaissable à sa texture. Si le grain n'est pas mouillé par le liquide, la calcination le convertit intégralement en chaux.

La chaux quant à elle exhibe des propriétés démouillantes défavorables à son incorporation au verre en devenir. Inexpliqué par les propriétés physico-chimiques de surface, ce comportement trouve plausiblement sa source dans la double couche de composés solides formés par contact entre CaO et NS_2 . En effet, du fait de la distance entre le sommet CaO et la plage de liquide possibles dans les diagrammes de phase, une première couche d'orthosilicates ternaires riches en Ca se forme au contact de CaO. Puis une deuxième couche de solution solide métasilicatée NC_2S_3 se forme entre l'orthosilicate et le silicate fondu. Ces facteurs font de la chaux une espèce dont la dissolution est très lente à des températures inférieures ou égales à 1100°C .

La wollastonite est convertie en NC_2S_3 par échange calcium/sodium. Le front de conversion progresse rapidement vers l'intérieur des grains, porté par deux faits favorables : la réaction en nécessite pas de transport de silice, et l'existence d'un gradient de composition dans le solide rendue possible par la continuité de la solution solide NC_2S_3 . Si la dissolution de la coque de réaction est assez lente à 900°C pour permettre au silicate fondu de s'équilibrer, à 1100°C en revanche la conversion de la wollastonite en NC_2S_3 et la dissolution de ce dernier sont plus rapides que la transport de matière en phase liquide.

Enfin, la belite réagit avec le silicate fondu pour former un métasilicate, ce qui nécessite un apport de silice de la part du liquide. La couche de réaction ne peut donc s'épaissir au détriment du grain. La dissolution de la solution solide NC_2S_3 reste, comme dans le cas de CS, rapide à 1100°C , comme en témoignent les gradients dans le silicate amorphe.

Chapitre 4

Réactivité des carbonates mixtes Na_2CO_3 - CaCO_3

Sommaire

4.1	Occurrence dans le mélange vitrifiable ternaire	124
4.1.1	Formation de carbonates mixtes Na/Ca en atmosphère libre	124
4.1.2	Compétition entre SiO_2 et CaCO_3 pour la réaction avec Na_2CO_3 .	129
4.2	Synthèse et caractérisation	130
4.2.1	Élaboration en four tubulaire sous CO_2	131
4.2.2	Analyses thermiques	135
4.2.3	Analyse cristallographique	137
4.3	Réaction avec la silice	139
4.3.1	Théorie de la formation des silicates de calcium	139
4.3.2	Plan d'expériences sous atmosphère contrôlée	142
4.3.3	Analyse cristallographique	143
4.3.4	Suivi de réaction par analyses thermiques	146
4.3.5	Dynamique de réaction	151
	Conclusion du chapitre	155

Il a été postulé dans le [chapitre 3](#) que la réaction SiO_2 - Na_2CO_3 était rapide, puis on a étudié les réactions entre la fonte silicatée produite (approchée par NS_2) et divers porteurs de calcium d'intérêt. Dans ce chapitre, le point de vue complémentaire est exposé : que se passe-t-il lorsque CaCO_3 et Na_2CO_3 réagissent rapidement ensemble, puis que leurs produits de réaction sont mis en contact avec SiO_2 ?

À la différence de l'étude des porteurs de calcium en réaction avec des silicates de sodium, les limitations de la simulation thermodynamique ne permettent pas de s'appuyer sur des diagrammes de phases pour rationaliser la réactivité. Les carbonates sont généralement perçus dans le monde verrier, à raison, comme très réactifs. C'est pourquoi les techniques

d'imagerie *in situ* seront employés pour apporter un éclairage sur des analyses thermiques ou diffractométriques.

4.1 Occurrence dans le mélange vitrifiable ternaire

Dans un mélange vitrifiable industriel pour verre de conditionnement comme dans notre mélange modèle, de composition 63 wt% SiO_2 -17 wt% CaCO_3 -20 wt% Na_2CO_3 (soit une composition équivalente en oxydes de 75-11-14) les grains de sable sont les plus nombreux. Les contacts les plus fréquents, à supposer que les granulométries des matières premières sont similaires, impliquent par conséquent un grain de sable et un autre grain. Les contacts entre carbonates sont statistiquement moins probables. Or, les contacts entre SiO_2 et Na_2CO_3 conduisent à la formation de silicates de sodium par réaction en phase solide dès 500°C , puis plus rapidement lorsque la température de fusion du carbonate de sodium $T_m = 858^\circ\text{C}$ [Lide, 2005] est atteinte. Par conséquent, si les contacts $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$ étaient réactifs à basse température, il serait très peu probable d'observer la réactivité entre carbonates. Il se trouve, comme détaillé à la sous-section 3.1.1, que le quartz est trop peu réactif à basse température pour se combiner à l'oxyde de calcium formé par calcination du calcaire. Par conséquent, les réactions entre carbonates sont possibles mais en concurrence avec la formation de silicates de sodium.

4.1.1 Formation de carbonates mixtes Na/Ca en atmosphère libre

Depuis [Riedel, 1952], les observations en microscopie optique à platine chauffante permettent de mettre en lumière d'une part la réactivité des carbonates à l'échelle du grain, et d'autre part la compétition du quartz et du calcaire pour l'accès au carbonate de sodium.

Une sphère de Na_2CO_3 déposée sur un substrat en alumine frittée à côté d'un bloc de calcaire s'absorbe complètement dans ce dernier. Si le taux de chauffage est lent (environ $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), le carbonate de sodium a le temps de fondre avant de s'absorber dans le calcaire, tandis que si le chauffage est brusque (le point de fusion est atteint en environ 30 s), la réaction est vive et le carbonate de sodium n'a pas le temps de s'étaler. Dans tous les cas, la texture du calcaire modifiée témoigne de la réaction.

L'observation d'eutectiques entre les carbonates de sodium et de calcium remonte en réalité plus loin, puisque [Niggli, 1916] présente un digramme de phase binaire (Figure 4.1), et cite des observations sur l'existence de « sels doubles » et d'eutectiques de [Le Chatelier, 1894]. Sans préciser de date, Le Chatelier cite des observations encore antérieures de Marcellin Berthelot. Il semble donc que ces composés soient régulièrement oubliés puis redécouverts, comme c'est le cas par le Bureau des Mines américain dans la deuxième moitié du XX^e siècle [Smith *et al.*, 1971], qui décrit audacieusement dès la première ligne de son

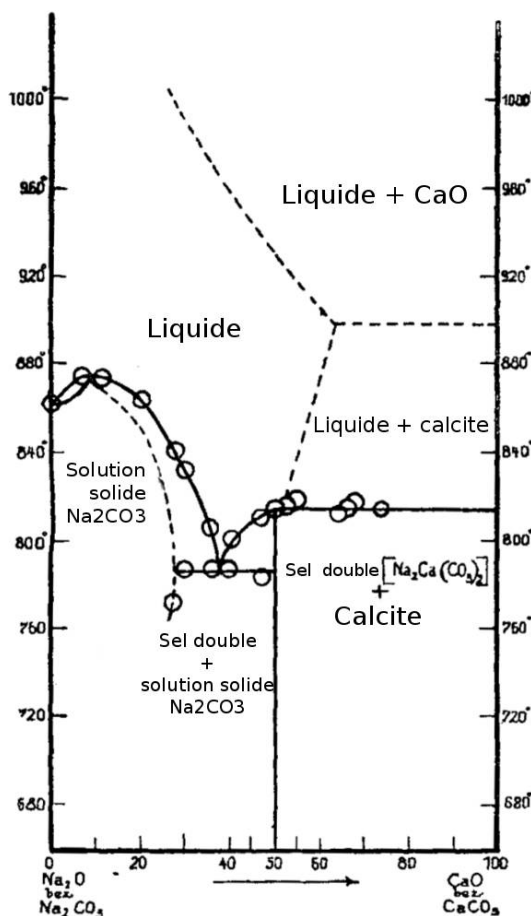


FIGURE 4.1 – Diagramme de phase binaire $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ en pourcentage molaire à $P_{\text{CO}_2} = 1$ atm d'après [Niggli, 1916]. Les températures sont en degrés Celsius. La ligne pointillée courbe prolonge le liquidus ; la partie horizontale délimite indique la limite au delà de laquelle CaCO_3 est calciné en CaO .

résumé “*an equimolar double salt ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) never described in the literature*”.

Une expérience similaire a été tentée dans notre laboratoire en micro-platine chauffante : un mélange à la composition eutectique (40 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -60 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{UF})$) est placé dans un creuset en alumine et couvert d'une fenêtre en saphir. Le creuset est chauffé par des résistances réglées grâce à un thermocouple placé sous le creuset. Un circuit de refroidissement à l'eau permet de placer la platine sous un microscope optique. La Figure 4.2 montre qu'une élévation de température jusqu'à 900°C ne produit pas de changement de phase notable. Or, le diagramme de phase prédit que le mélange eutectique aurait dû fondre. Plus simplement, la température de fusion de Na_2CO_3 étant de 852°C, des changements de morphologie importants auraient dû être observés. Deux facteurs suffisent à expliquer cet échec à reproduire l'expérience de Riedel :

- la puissance de chauffage de la platine est faible, et des gradients thermiques importants existent dans la couche de poudre ;
- le microscope ne permet d'observer que la surface du mélange eutectique, qui est

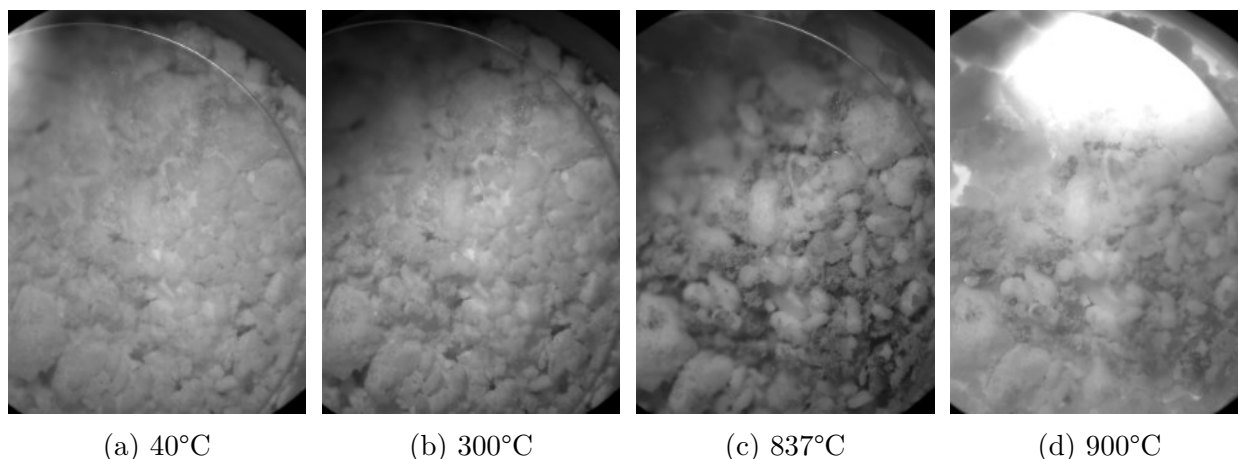


FIGURE 4.2 – Photographie au microscope optique d’un mélange eutectique (40 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -60 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{UF})$) dans une micro-platine chauffante. La fenêtre de saphir ne recouvre pas complètement le creuset, pour permettre l’évacuation des gaz éventuellement émis. La fenêtre d’alumine posée sur le creuset, et dont le bord est visible, mesure 7 mm de diamètre.

aussi la zone la plus froide.

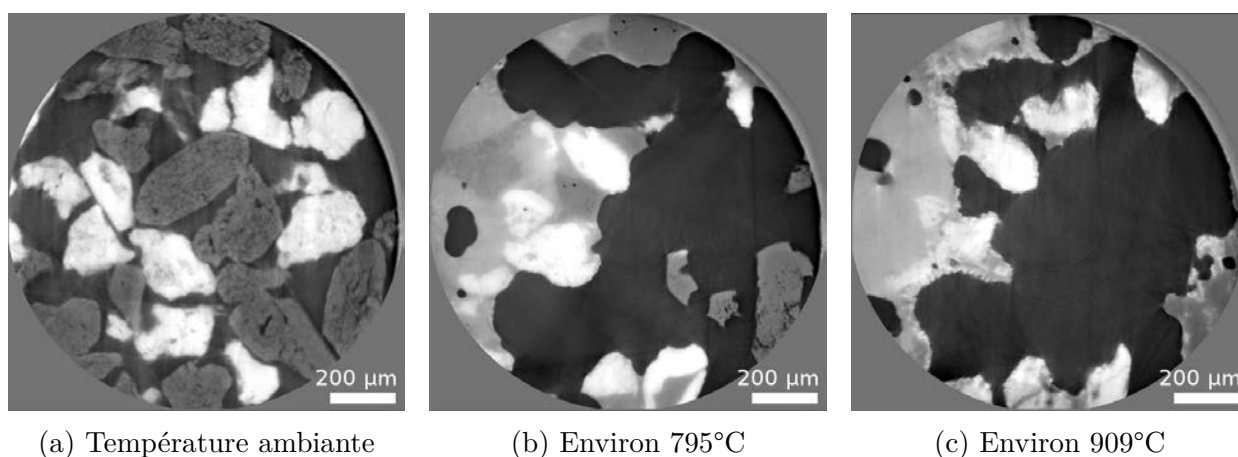


FIGURE 4.3 – Coupes horizontales de l’observation en tomographie *in situ* à ID19 d’un mélange 50 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$ -50 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip19 de novembre 2012). Temps d’exposition de 2 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 4 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Figure **a** : les grains blancs sont du calcaire, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , l’atmosphère apparaît en gris sombre inhomogène et comporte des *ring artefacts*. Figures **b** & **c** : la phase grise intermédiaire est un carbonate mixte dont l’état liquide ou pâteux est révélé par la forme des cavités. Les aiguilles blanches en formation à la surface du carbonate mixte liquide (figure **c**) sont probablement une précipitation de CaO .

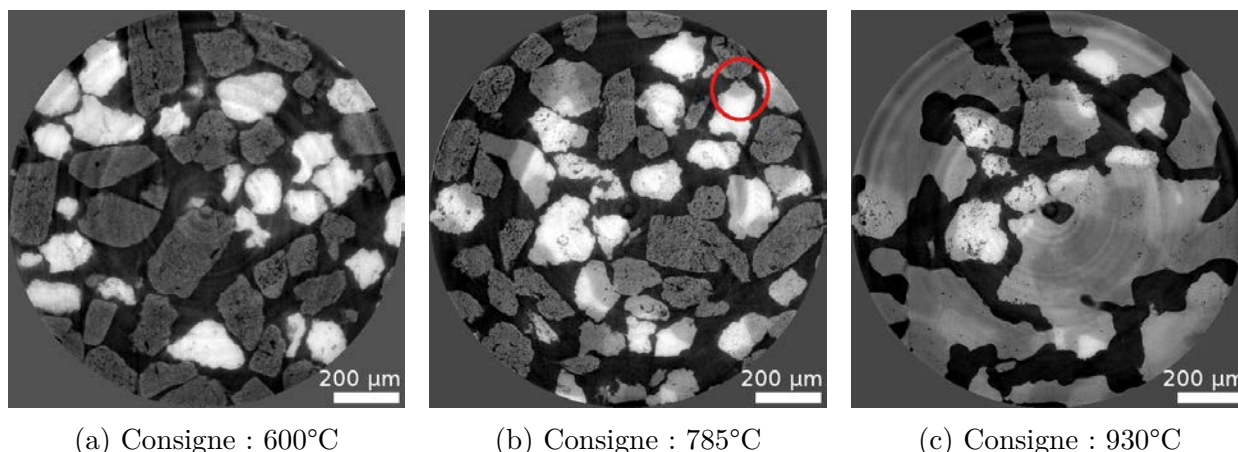
La tomographie *in situ* dans le four « École des Mines » permet de s’affranchir de ces deux contraintes. La Figure 4.3 présente le résultat du chauffage à plus de 900°C d’un mélange 50 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$ -50 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$. Si toutes les espèces sont solides, quoique poreuses,

à température ambiante (Figure 4.3a), on observe la formation rapide d'un liquide plus ou moins pâteux avant que la température de fusion du carbonate de sodium ne soit atteint (Figure 4.3b). En dépit de l'imprécision sur la mesure, il est certain que la température de 852°C n'est pas atteinte car des grains de Na_2CO_3 infondus persistent. La couleur grise intermédiaire entre CaCO_3 et Na_2CO_3 , même s'il s'agit d'images en pseudo-phase et non en absorption, plaide également en faveur d'un composé carbonaté mixte Na-Ca. Sa formation s'est accompagnée d'un réarrangement très important de l'empilement granulaire, et la quantité de liquide formée est loin d'être marginale.

On en conclut d'une part que les conditions de température pour observer la formation d'un carbonate mixte n'étaient pas réunies dans la micro-platine chauffante, et d'autre part que la formation de carbonates mixtes sans contrôle atmosphérique (P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$) est possible, au moins temporairement. Il faut cependant noter que, lorsque l'atmosphère n'est pas explicitement contrôlée, la géométrie de creuset et la quantité de matière sont importantes car elles peuvent faire surgir un enrichissement local en CO_2 par calcination et confinement. Les contacts entre carbonates dans un mélange vitrifiable ternaire SiO_2 - CaCO_3 - Na_2CO_3 sont donc très susceptibles de faire apparaître des carbonates mixtes. Toutefois, on remarque sur la Figure 4.3c que des aiguilles blanches, riches en Ca, croissent à partir de la surface du carbonate mixte liquide. Il s'agit probablement de cristaux de CaO , dont la formation s'explique par calcination du carbonate de calcium dissout, ce qui explique également leur localisation : c'est près de la surface du liquide que du CO_2 peut diffuser le plus rapidement hors du liquide.

Un chauffage plus doux permet de mettre en évidence la formation, lente, de carbonates mixtes en phase solide, avant que des liquides ne soient produits. La Figure 4.4 présente des coupes de tomographies réalisées en chauffant par paliers successifs¹ un mélange de carbonates de calcium et de sodium de composition eutectique. L'atmosphère statique de CO_2 préserve CaCO_3 de la calcination. À basse température (Figure 4.4a), les carbonates sont nettement distincts : blanc pour CaCO_3 et gris sombre pour Na_2CO_3 . Après une montée en température très progressive (environ une heure, Figure 4.4b), tous les grains possèdent encore clairement des formes définies caractéristiques de solides. Les grains de calcaire se sont assombris au contact des grains de carbonate de sodium ; certaines zones, comme celle encadrée en rouge, montrent un front de réaction qui se propage du point de contact vers l'intérieur du grain de calcaire. L'assombrissement uniforme traduit un enrichissement uniforme en sodium. Aucun front ne se propage réciproquement des grains de calcaire vers les grains de carbonate de sodium. Cette dissymétrie peut être expliquée par la différence de mobilité atomique entre Na^+ et Ca^{2+} . Certains grains de calcaire présentent même un

1. Les températures indiquées correspondent à la consigne et surestiment manifestement la température réelle à laquelle la région de l'échantillon est exposée. En effet, Na_2CO_3 devrait avoir fondu à 858°C, or il reste solide lorsque la consigne est de 930°C.



(a) Consigne : 600°C

(b) Consigne : 785°C

(c) Consigne : 930°C

FIGURE 4.4 – Coupes horizontales de l’observation en tomographie *in situ* à ID19 d’un mélange 38 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -62 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{UF})$ (manip00 de juin 2014) sous atmosphère de CO_2 statique dans le four à cloche. Temps d’exposition de 10 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 1 tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Vue à température ambiante (a) : les grains blancs sont du calcaire, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , l’atmosphère apparaît en noir. Présence de *ring artefacts*. Lors de la montée en température lente (b), des carbonates mixtes se forment par diffusion du sodium dans les grains de calcium, par exemple dans la zone encerclée. Ces carbonates mixtes Ca/Na produisent ensuite (c) des liquides inhomogènes à une température inférieure au point de fusion de Na_2CO_3 .

deuxième front de réaction, qui convertit la zone grise intermédiaire en gris sombre. Les interfaces entre le calcaire intègre et la zone grise intermédiaire ainsi qu’entre les zones grises intermédiaire et sombres sont nettes. Cela suggère que le composé gris intermédiaire formé en premier lieu par diffusion en phase solide a une composition définie. En cohérence avec les observations de [Smith *et al.*, 1971], il s’agit donc probablement du composé défini $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. L’enrichissement suivant en Na_2CO_3 peut alors former une solution solide carbonate de sodium/calcium, conformément au diagramme de phase (Figure 4.1). Enfin, lorsque la montée en température est poursuivie (Figure 4.4c), les carbonates mixtes formés finissent par former des liquides inhomogènes qui mouillent les grains de carbonates de calcium et de sodium restants. La persistance de grains de Na_2CO_3 solides signe la fusion d’un carbonate mixte, et met en lumière le fort écart entre température de consigne et température de l’échantillon.

Des composés carbonatés mixtes se forment ainsi sans difficulté dans les conditions habituelles de temps, de température et d’atmosphère auxquelles les expériences de fusion sont menées. Toutefois, une première limitation à leur observation se manifeste d’entrée de jeu : la calcination du calcaire en l’absence de pression partielle de CO_2 suffisante. Par ailleurs, il existe dans un mélange ternaire d’autres contacts granulaires qui peuvent détourner le carbonate de sodium du calcaire.

4.1.2 Compétition entre SiO_2 et CaCO_3 pour la réaction avec Na_2CO_3

Un grain de carbonate de sodium, dans un mélange ternaire, peut être en contact simultané avec un grain de sable et un grain de calcaire. Une autre expérience de [Riedel, 1952] met en lumière le phénomène de compétition. Une sphère de carbonate de sodium, placée entre un cube de quartz d'une part et un cube de calcaire d'autre part, se comporte différemment selon la rampe de température imposée. Si lors d'un chauffage lent, le carbonate de sodium réagit préférentiellement avec le quartz et se détache du calcaire, le contraire se produit lorsque la rampe de température est plus raide. La sphère de Na_2CO_3 , qui avait amorcé la réaction avec le quartz voisin, s'en détache et réagit avec le calcaire.

On peut expliquer cette disparité de comportement par le dégagement de CO_2 lors de la formation de silicates de sodium. En effet, si la montée en température est rapide, la réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 est vive et produit une effervescence marquée. Cela affaiblit la cohésion capillaire entre le cube de quartz et la sphère de carbonate de sodium en cours de fusion. *A contrario*, la réaction de formation de carbonates mixtes solides ou liquides ne dégage pas de gaz, elle est donc plus favorable puisque les phases liquides peuvent pleinement exercer leur action capillaire. Lorsque la montée en température est lente, en revanche, l'émission de CO_2 est moins violente. Elle est alors insuffisante pour arrêter les réactions de formation des silicates de sodium, thermodynamiquement très favorables :



La formation de carbonates mixtes quant à elle semble obéir à une force motrice purement entropique. Aucune donnée thermodynamique n'est disponible sur la formation du composé équimolaire $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (noté $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$). Toutefois, les liaisons chimiques brisées pour transformer CaCO_3 et Na_2CO_3 sont les mêmes que celles formées dans $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$, à savoir des liaisons $\text{Na}^+ - \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$. On peut alors légitimement supposer que le terme enthalpique de ΔG est faible, et que seule l'entropie de mélange des ions Na^+ et Ca^{2+} intervient. [Conradt *et al.*, 1994] avance que c'est l'énergie de surface qui joue le rôle de force motrice, sans apporter de justification particulière.

Riedel voit dans les comportements extrêmes du carbonate de sodium une source d'inquiétude pour sa disponibilité dans les réactions, mais souligne que si les quantités de matières sont suffisantes, le produit de réaction des carbonates réagit ensuite vivement avec le quartz. Et de conclure élégamment avec une remarque qui guide nos travaux,

„Die Versuche zeigen, dass man nicht erwarten kann, dass im schmelzenden Gemenge die Reaktionen gleichmäßig ablaufen, sondern dass man mit einer Reihe verschiedener Reaktionsbilder rechnen muss.“

que l'on pourrait traduire par

« Les expériences montrent qu'on ne peut pas s'attendre à ce que, dans le mélange en fusion, les réactions se déroulent de façon régulière, mais qu'au contraire, il faut considérer une multiplicité de possibilités de réactions. »

En l'absence de contrôle de la montée en température, on peut tout de même « pousser » le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ en direction des carbonates mixtes de deux façons :

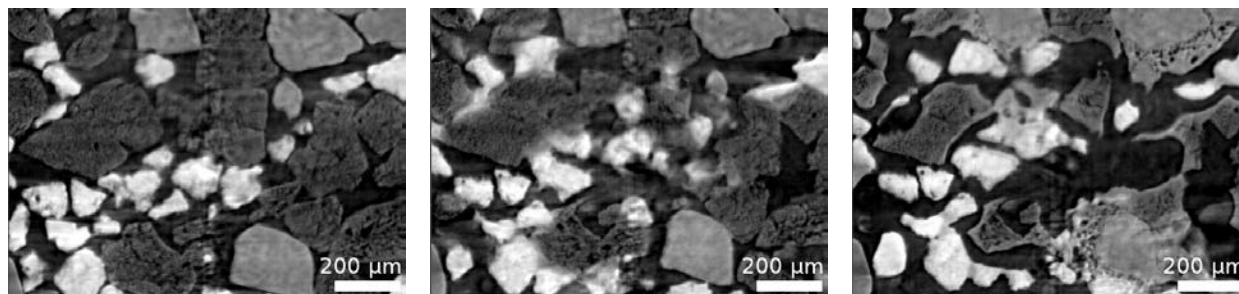
- si la granulométrie des grains de sable est importante, et que les grains de Na_2CO_3 et de CaCO_3 sont au contraire très petits, les contacts entre carbonates sont multipliés au détriment des contacts avec le sable ;
- si on s'éloigne des proportions habituelles de 63 wt% SiO_2 -17 wt% CaCO_3 -20 wt% Na_2CO_3 , et qu'on appauvrit le mélange vitrifiable en sable, on augmente la probabilité de contact entre les carbonates.

Ces deux stratégies ont été mises en œuvre simultanément lors de l'expérience manip05 de juillet 2013 à ID19, présentée en [Figure 4.5](#). On soumet un mélange 20 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -40 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -40 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ à un chauffage brusque à 800°C (température de consigne du four, la température réelle est probablement plus proche de 820°C). Après une phase initiale de chauffage où la seule transformation visible est la dilatation thermique des grains ([Figure 4.5a](#)), on observe clairement la formation d'un composé carbonaté mixte aux points de contact entre carbonates ([Figure 4.5b](#)). Il est remarquable que, conformément aux observations de Riedel, les carbonates réagissent entre eux en dessous du point de fusion de Na_2CO_3 , et sans que Na_2CO_3 n'ait le temps de réagit notablement avec les grains de SiO_2 . Toujours en accord avec ses observations macroscopiques, le produit de réaction carbonaté peut ensuite réagir avec les grains de sable ([Figure 4.5c](#)), et ce dans un délai très bref. Cela se traduit par la présence de couronnes autour des grains de sable.

4.2 Synthèse et caractérisation

Puisqu'il a été établi que des composés carbonatés mixtes sont susceptibles de se former dans les conditions expérimentales de fusion des mélanges vitrifiable, il est intéressant d'en synthétiser pour pouvoir les employer en tant que matières premières. S'il est probable que les carbonates mixtes réagissent vivement avec SiO_2 , leur conservation soulève également des questions.

Le carbonate de sodium est connu pour former des hydrates lorsqu'il est conservé à l'air libre (décahydrate, heptahydrate puis monohydrate jusqu'à environ 105-110°C). Il en va de même pour le carbonate double $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$, connu sous le nom minéralogique de nyerereite : il peut former un dihydrate de formule $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la pirssonite, ou un pentahydrate $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ appelé gaylussite [[Frost et Dickfos, 2007](#)]. Oldoinyo Lengai, l'unique



(a) Après 18 s dans le four

(b) Après 36 s dans le four

(c) Après 54 s dans le four

FIGURE 4.5 – Coupes verticales de l’observation en tomographie *in situ* à ID19 d’un mélange 20 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -40 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -40 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip05 de juillet 2013). Temps d’exposition de 2.7 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180° , 2 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Figure a : les grains blancs sont du calcaire, Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , et l’atmosphère apparaît en noir. Après seulement 18 s de chauffage de plus (b), on observe la formation d’un composé gris intermédiaire aux point de contact entre grains de carbonates. Dix-huit secondes plus tard (c), les grains de sables réagissent à leur tour.

volcan à carbonatite actuellement en activité [Bailey, 1993], offre un exemple grandeur nature de la dégradation de carbonates mixtes par les conditions atmosphériques [Zaitsev et Keller, 2006].

C’est avec cette sensibilité particulière à l’esprit que la synthèse, la caractérisation et l’utilisation des carbonates mixtes est abordée ci-après.

4.2.1 Élaboration en four tubulaire sous CO_2

Le diagramme de phase présenté par [Kröger, 1937c] et reproduit dans la Figure 4.6 montre pour plusieurs valeurs de P_{CO_2} la limite de température au delà de laquelle on quitte le système binaire Na_2CO_3 - CaCO_3 pour entrer dans le système Na_2CO_3 - CaO . Les pressions sont données en kilogrammes-force par centimètre carré; le facteur de conversion est $1 \text{ kg}_f \cdot \text{cm}^{-2} = 0,981 \text{ bar}$. On observe qu’en phase liquide, CaCO_3 calcine à une température plus élevée que sous forme solide, même s’il s’agit de CaCO_3 à l’équilibre avec une phase liquide carbonatée mixte. De plus, la calcination est d’autant plus retardée que la pression de CO_2 est élevée : pour $P_{\text{CO}_2} \approx 9,8 \text{ bar}$, la calcination est retardée de plus de 120°C à la composition eutectique par rapport à CaCO_3 pur. Ce diagramme de phase permet donc de trouver une plage de travail pour la synthèse sous une atmosphère de CO_2 . Il faut cependant noter que des pressions importantes ont d’autres conséquences sur le diagramme de base binaire, comme l’apparition d’autres composés définis solides tels que la shortite $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ [Cooper et al., 1975]. À plus basse pression partielle de CO_2 , la dissociation de CaCO_3 dans la phase liquide intervient à des températures plus basses. [Kröger et Marwan, 1955] indiquent une perte de masse notable dès 760°C pour un mélange équimolaire

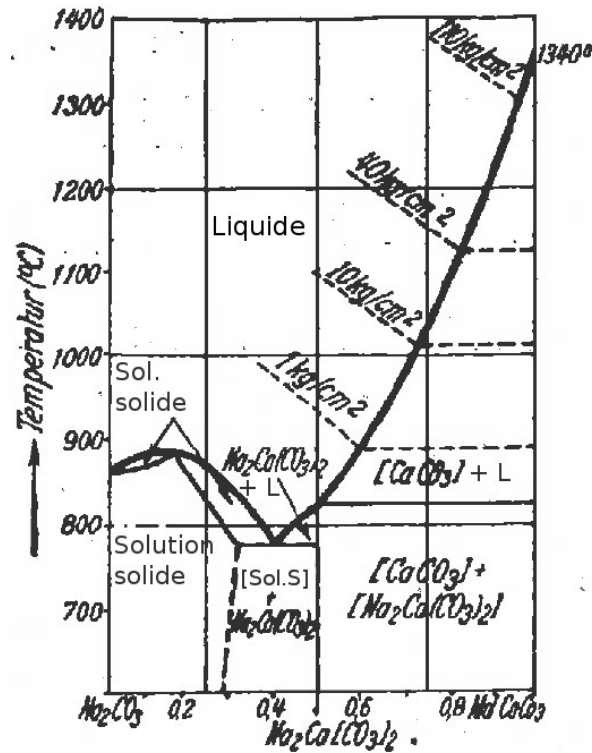


FIGURE 4.6 – Diagramme de phase binaire $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ en pourcentage molaire d'après [Kröger, 1937c]. Les lignes pointillées correspondent à des isobares de P_{CO_2} . Dans le domaine du liquide, elles correspondent au liquidus : au delà de la ligne pointillée, pour une P_{CO_2} donnée, la fonte est en équilibre avec CaO . Dans le domaine de coexistence d'un solide calcique avec le liquide, à droite du diagramme, la ligne pointillée sépare la partie basse où le solide est CaCO_3 de la partie haute où le solide est CaO .

$\text{CaCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ chauffé à $12 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous $P_{\text{CO}_2} = 150 \text{ mmHg}$, et font une étude détaillée de la cinétique de calcination de ce mélange à 808°C , 832°C et 856°C .

L'équipement décrit à la sous-section 2.1.4 est utilisé pour élaborer le composé défini $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ ainsi que le mélange eutectique. Par lecture sur la Figure 4.6, et compte tenu des imprécisions dans le tracé du diagramme binaire, on a retenu les compositions suivantes :

- Carbonate double équimolaire $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$: 48,57 wt% CaCO_3 -51,43 wt% Na_2CO_3 ;
- Mélange eutectique $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{04}\text{CO}_3$: 40 mol% CaCO_3 -60 mol% Na_2CO_3 , soit 38,63 wt% CaCO_3 -61,36 wt% Na_2CO_3 .

Comme l'objectif est d'élaborer au mieux sans être limité par la cinétique de transport de masse, on utilise des matières premières tamisées $< 100 \mu\text{m}$: carbonate de sodium, carbonate de calcium de qualité analytique et calcaire de Saint-Germain classique.

Afin de tester la justesse de la mesure de température, on élabore dans un premier temps 2 g de carbonate double puis 2 g d'eutectique et on suit la montée en température de l'échantillon. Le résultat est reporté dans la Figure 4.7. L'introduction de l'échantillon par le haut du four a pour conséquence une perte de CO_2 chaud, et le système met environ

5 min pour revenir à la température souhaitée de 800°C. Cette perturbation a l'avantage de ne pas exposer l'échantillon à des températures trop élevées avant que l'atmosphère de CO₂ ait pu être rétablie. En effet, 5 min de balayage de 250 sccm de gaz se traduisent par un flux d'environ 4,5 L de CO₂ à 800°C, ce qui compense largement le volume d'air infiltré lorsque l'échantillon est introduit. Le risque de décarbonatation est donc fortement minimisé.

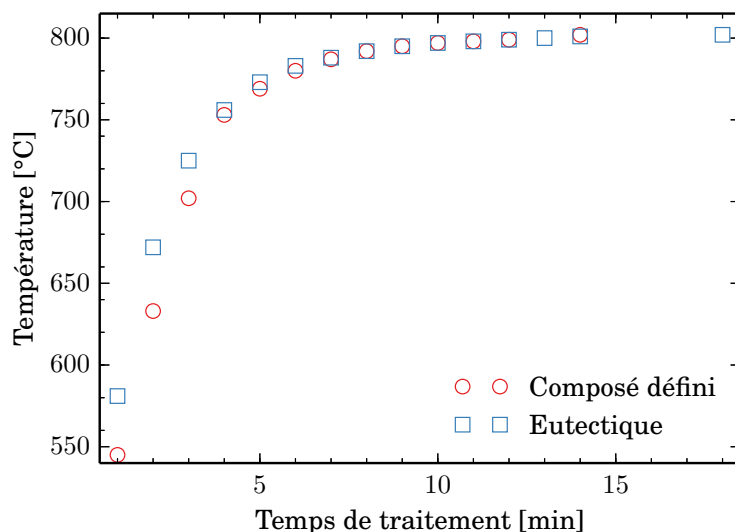


FIGURE 4.7 – Enregistrement de la température des échantillons pour 2 g de mélange à la composition équimolaire et eutectique. La température de consigne du four est de 784°C.

Le traitement thermique est arrêté 22 min après que la température de 798°C est atteinte. L'échantillon est alors sorti du four et trempé en immergeant le bas du creuset en platine dans l'eau. La température de traitement, 800°C, a été choisie pour permettre un premier contrôle visuel de la qualité de l'élaboration. En effet, à cette température l'eutectique doit être fondu alors que le composé défini ne doit pas avoir émis de liquide par décomposition péritectique.

On observe que le mélange équimolaire de poudres (échantillon par la suite dénommé T01) est devenu complètement cohésif et d'apparence blanche, frittée. Aucune trace de phase liquide n'est visible. Le mélange eutectique (échantillon par la suite dénommé T02) a une surface en ménisque complètement lisse et uniforme, une apparence laiteuse et opalescente. Cela correspond tout à fait au produit de la trempe brutale d'un liquide homogène.

Afin de disposer d'assez de matières premières pour étudier la réactivité des carbonates mixtes avec la silice, deux batches de 20 g de mélange eutectique chacun (désignés par T03 et T04) sont préparés de la même façon, le premier avec du carbonate de calcium de qualité analytique, le second avec du calcaire naturel de Saint-Germain. Les expériences et analyses ultérieures ne montreront aucune différence notable entre les deux. L'eutectique a été préféré au composé défini NC \bar{c}_2 pour deux raisons :

- il est plus improbable, lors de la montée en température d'un mélange vitrifiable

ternaire, qu'un composé de stœchiométrie définie se forme ;

- $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ subit une décomposition péritectique vers 810-815°C, lors de laquelle du CaCO_3 solide est libéré. Or l'objectif de cette étude est d'observer comment un carbonate mixte réagit avec la silice, et non d'isoler le calcium dans une phase CaCO_3 .



(a) Avant la trempe

(b) Après la trempe

FIGURE 4.8 – Captures d'une vidéo de la trempe de 20 g de mélange eutectique (T03). Au sortir du four (a) l'eutectique est légèrement rougeoyant, translucide et fluide. Aussitôt que le bas du creuset est plongé dans un b cher d'eau (b), l'eutectique se solidifie, devient blanc opalescent.

L'élaboration de 20 g de carbonate eutectique montre (Figure 4.8) le même comportement que lors des essais préliminaires conduits avec 2 g : un liquide translucide (Figure 4.8a) est formé. Agité manuellement avec un fil de platine de 0,8 mm, il présente une résistance de l'ordre de celle de l'eau². Lorsqu'on trempe le bas du creuset dans de l'eau (Figure 4.8b), le refroidissement blanchit instantanément le liquide eutectique, qui forme une masse blanche à la surface lisse, en forme de ménisque. Une succession de petites trempes répétées permet un démoulage complet de la masse d'eutectique.

Fracturer la masse en révèle la structure interne (Figure 4.9), constituée de lamelles centimétriques organisées de façon radiale. Cette structure est cohérente à la fois avec un refroidissement par trempes successives et modérées, et avec la solidification d'un eutectique, dont on attend selon le diagramme de phase (voir p. 125) qu'il forme une solution solide de Ca dans Na_2CO_3 d'une part et le composé défini $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ d'autre part.

2. Certains [Carty, 2007] voient dans cette fluidité un élément défavorable à l'élaboration d'un verre homogène, et préconisent des mesures pour limiter la formation de carbonates mixtes comme solution technique pour l'élaboration industrielle de verre.



FIGURE 4.9 – Masse fracturée de 20 g de composition eutectique (T03) après fusion et trempe. On observe des lamelles brillantes et lisses, organisées de façon centripète.

4.2.2 Analyses thermiques

Des analyses ATD/ATG/MS sous flux de CO_2 sont conduites sur les échantillons test de 2 g et sur l'échantillon massif de 20 g de carbonate mixte eutectique au calcaire synthétique, comme indiqué à la [sous-section 2.1.8](#). Les résultats sont présentés dans les figures [4.10](#) à [4.12](#). Une première observation confirme que les réactifs et les produits ont été conservés dans de bonnes conditions : la perte de masse attribuable à l'eau est négligeable, inférieure à 0,1 wt% la plupart du temps, et à 0,3 wt% dans tous les cas. Il n'apparaît pas de perte de masse supplémentaire à haute température, signe que l'atmosphère de CO_2 est bel et bien suffisante pour bloquer les réactions de calcination dans la gamme de température étudiée.

L'échantillon T01 ([Figure 4.10](#)) a la composition du carbonate double $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. On observe un faible événement endothermique à 125°C , associé à l'élimination de l'eau de l'échantillon. Deux pics endothermiques, à 389°C et 424°C , sont en assez bon accord avec les températures d'inversions cristallines déterminées par [[Smith et al., 1971](#)] sous flux d'hélium et à une vitesse de chauffage de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. À 783°C , un petit pic se manifeste, juste avant un événement endothermique d'ampleur largement supérieure à 818°C . Ce dernier correspond, vu le diagramme de phase ([Figure 4.1](#)), à la décomposition péritectique de $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ en un liquide de composition proche et en CaCO_3 . Quant au petit pic à 783°C , il s'agit alors d'une fusion eutectique due à la présence résiduelle de solution solide.

L'échantillon T02 présentait en apparence tous les signes d'une fusion eutectique. Son analyse thermique ([Figure 4.11](#)) révèle, après le pic de déshydratation deux pics endother-

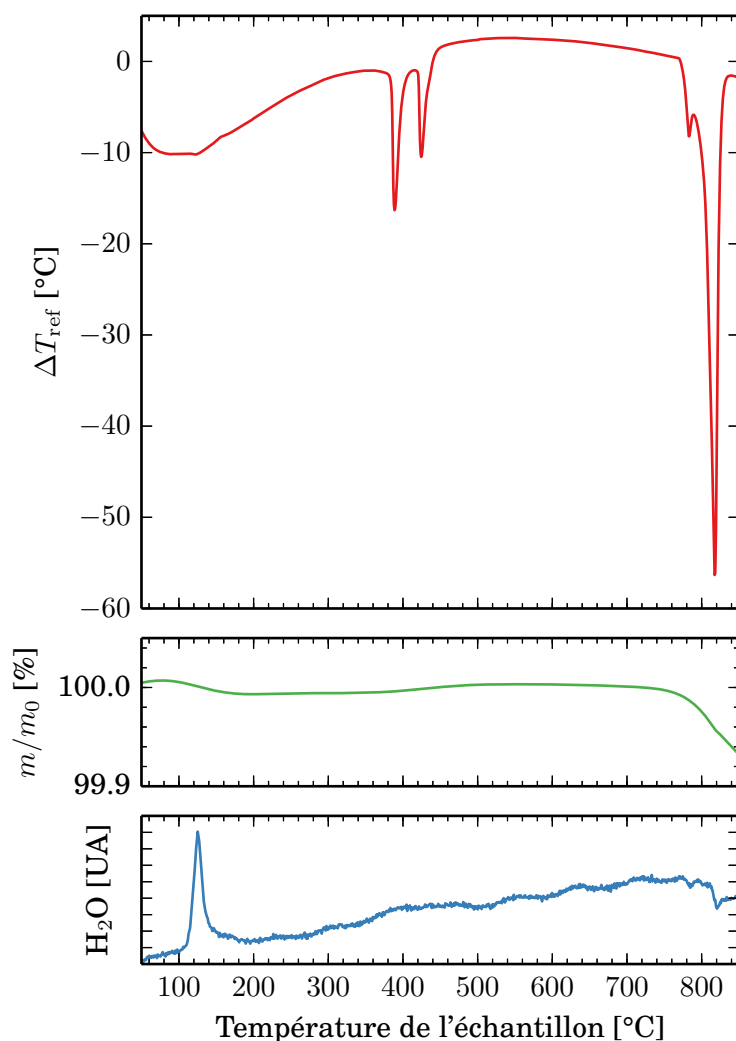


FIGURE 4.10 – ATD/ATG/MS de l'échantillon T01, de composition $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$, sous flux de CO_2 , à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques.

miques situés à 391°C et 439°C . Si le premier de ces pics est à la même température que pour le carbonate double, le deuxième est en revanche décalé de 15°C . Le résultat est cependant en meilleur accord avec les observations de [Smith *et al.*, 1971]. Enfin, un pic endothermique fin et intense, centré à 790°C avec un faible épaulement à 788°C , traduit la fusion du composé. Il s'agit de la signature d'une fusion presque eutectique : le léger épaulement montre que le mélange ne fond pas absolument comme un corps pur, mais admet un domaine étroit de coexistence du liquide et du solide. L'erreur sur la composition est toutefois minime.

L'échantillon T03, qui sert de matière première pour l'étude de la réactivité des carbonates mixtes avec SiO_2 , présente les mêmes pics que T02 (Figure 4.12) : déshydratation à 122°C , puis inversions cristallines à 392°C et 438°C . Son pic de fusion, à 798°C , est en revanche dénué d'épaulement. On a là un véritable comportement eutectique indiscernable d'un corps pur.

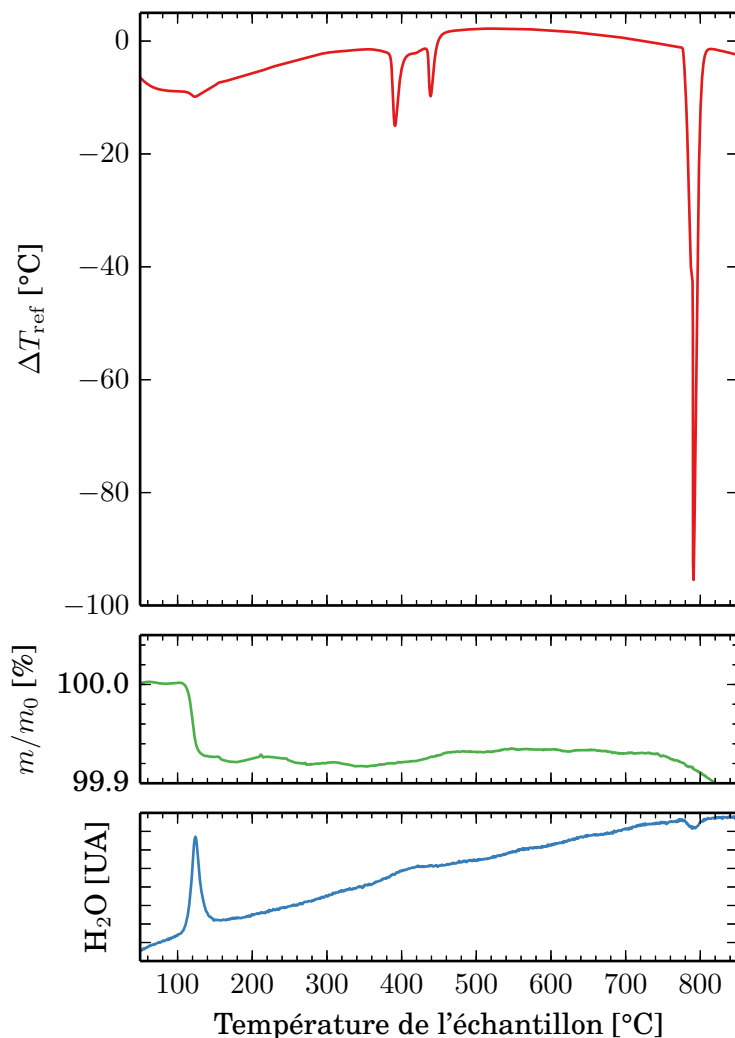


FIGURE 4.11 – ATD/ATG/MS de l'échantillon T02, de composition $\text{Na}_{12}\text{Ca}_4\text{CO}_3$, sous flux de CO_2 , à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques.

4.2.3 Analyse cristallographique

Les deux échantillons test de 2 g (T01 & T02, respectivement $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ et $\text{Na}_{12}\text{Ca}_4\text{CO}_3$) et les deux échantillons massifs de 20 g de carbonate mixte eutectique (T03 et T04, respectivement au carbonate de calcium synthétique et au calcaire naturel) sont transportés dans des piluliers conditionnés sous vides et broyés juste avant leur analyse par diffractométrie des rayons X, comme décrit à la [sous-section 2.1.9](#).

La [Figure 4.13](#) montre l'allure globale des quatre diffractogrammes, ainsi que le détail de la plage angulaire 31° - 43° en insert. Leur confrontation à une base de données cristallographique montre que l'échantillon T01, préparé à partir d'un mélange équimolaire de CaCO_3 et de Na_2CO_3 synthétiques, ne comporte que des cristaux de nyerereite $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$. Si une légère fusion eutectique a pu être mise en évidence par ATD ([Figure 4.10](#)), la solution solide de Ca dans Na_2CO_3 est alors présente en quantité insuffisante pour générer un signal perceptible

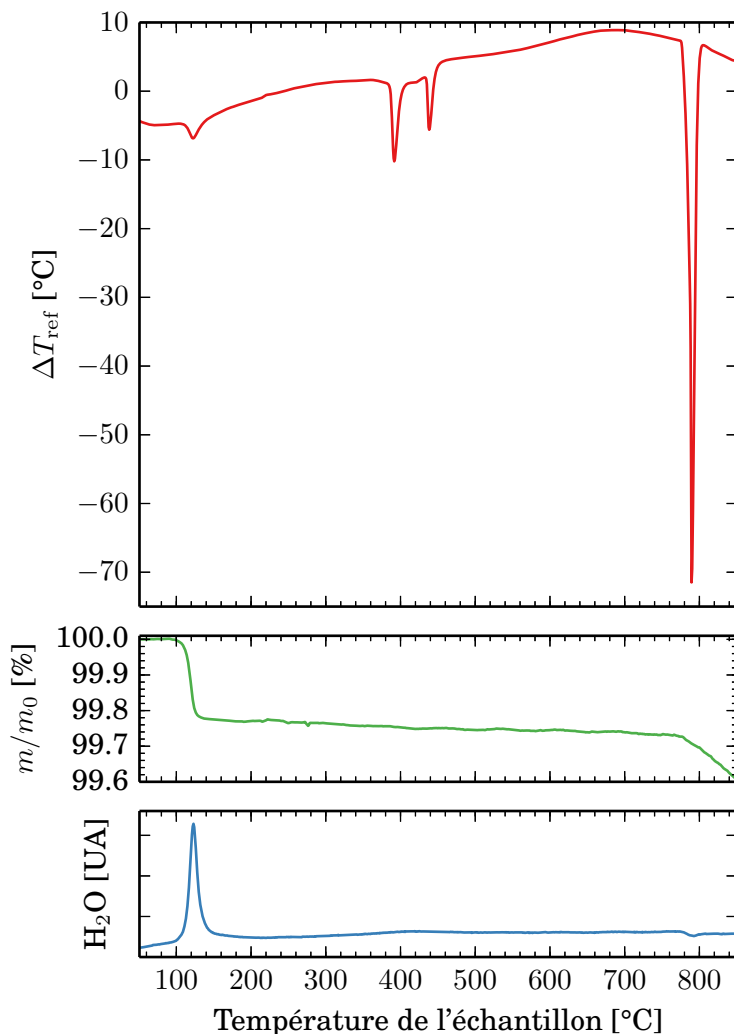


FIGURE 4.12 – ATD/ATG/MS de l'échantillon T03, de composition $\text{Na}_{12}\text{Ca}_4\text{CO}_3$, élaboré à partir de Na_2CO_3 synthétique, sous flux de CO_2 , à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques.

en DRX.

Les échantillons T02, T03 & T04 visent tous la composition eutectique fixée à 38,63 wt% CaCO_3 -61,36 wt% Na_2CO_3 , soit $\text{Na}_{12}\text{Ca}_4\text{CO}_3$. Ils présentent tous les pics du composé défini $\text{NC}\bar{\text{C}}_2$, en plus des pics de diffraction de la natrite Na_2CO_3 . L'échantillon T04, préparé à partir de calcaire St-Germain et non de carbonate de calcium naturel, montre la présence d'une phase mineure identifiée comme la thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il n'est pas possible, en l'état, de déterminer si cela provient d'un défaut de conservation ou si la matière première était mal deshydratée. Quoiqu'il en soit, cela ne remet pas en cause l'emploi de T04 comme matière première pour la suite de l'étude vu l'hydratation très marginale.

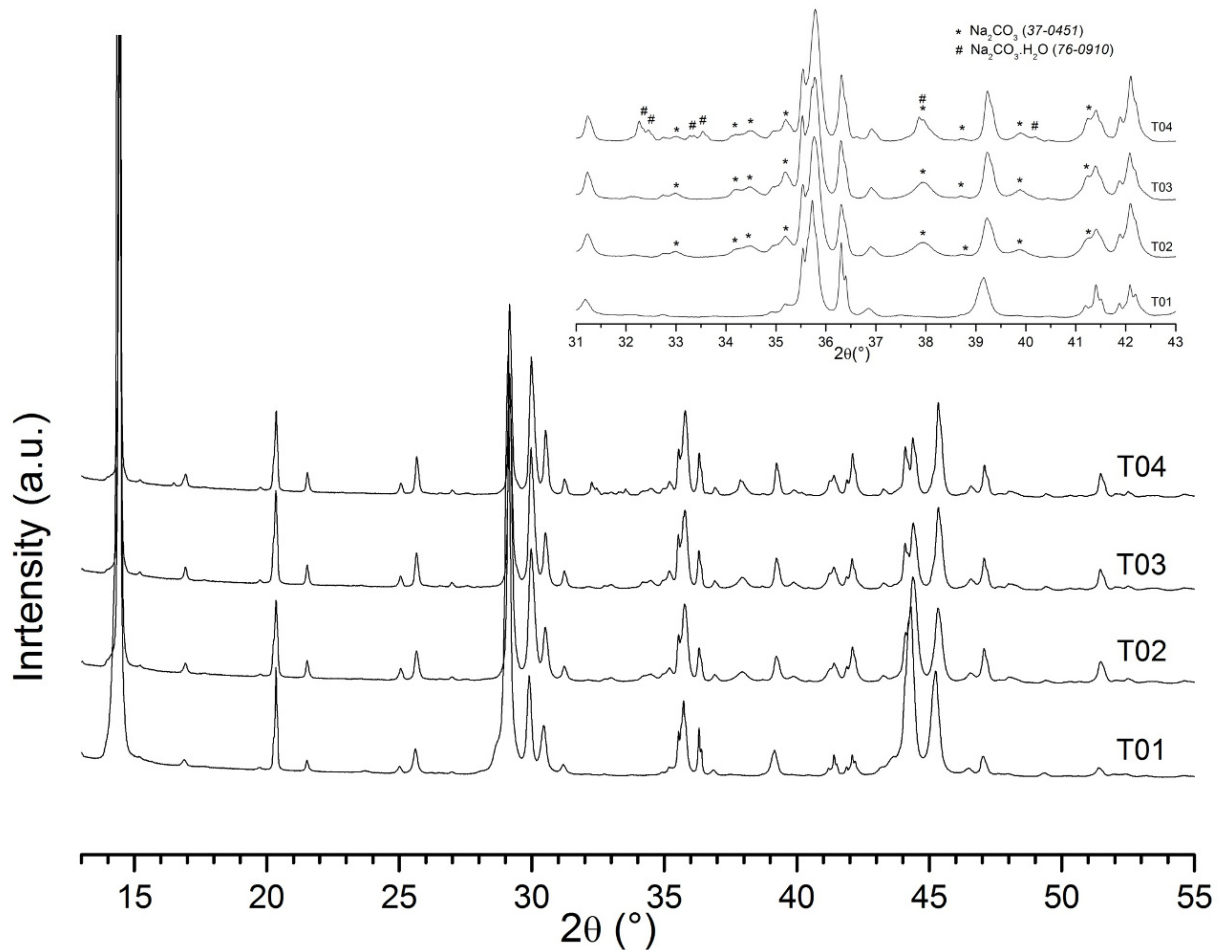


FIGURE 4.13 – Diffractogramme des échantillons T01 à T04.

4.3 Réaction avec la silice

Le four tubulaire à atmosphère contrôlée a démontré la faisabilité de l'élaboration de carbonates mixtes avec un bon contrôle de la température et de la pression partielle de CO_2 . Il peut donc également être exploité pour étudier la réactivité des carbonates mixtes avec la silice dans des conditions qui préservent les carbonates de la calcination.

4.3.1 Théorie de la formation des silicates de calcium

La formation d'un carbonate mixte fondu, puis sa réaction avec la silice, est souvent désignée par le terme "*carbonate route*" ou voie des carbonates, par opposition à la voie des silicates ("*silicate route*") analogue aux études du [chapitre 3](#). La voie des carbonates est présentée dans la littérature scientifique et dans le corpus industriel de trois façons contradictoires :

1. Certains auteurs [[Beerkens et al., 2002](#), [Conradt et al., 1994](#)] expliquent que la fusion

eutectique des carbonates, ou l'émission de liquide par le péritectique du composé défini $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$, produit un liquide très fluide qui forme une fonte $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ et dégage CO_2 au contact de la silice. La formation concomitante de silicates solides est tantôt mentionnée, tantôt omise ; leur nature est généralement passée sous silence. On trouve des renvois vers les équilibres étudiés par [Kröger et Ziegler, 1954], où seuls des silicates ternaires de sodium et de calcium sont formés.

2. D'autres, à l'exemple de [Laimböck, 1998], proposent une stœchiométrie de réaction où le double carbonate forme, avec SiO_2 , de la wollastonite et du métasilicate de sodium NS : $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2$. Cette présentation remonte à [Tammann et Oelsen, 1930], qui n'indique pas clairement la source de cette équation-bilan, ni les moyens expérimentaux permettant d'identifier les produits de réaction. La seule mesure de la perte de masse par émission de CO_2 est insuffisante pour soutenir cette conclusion. Cette formulation ne rend pas non plus compte du domaine de compositions admises par le liquide carbonaté.
3. Une théorie alternative est avancée par le célèbre géoscientifique et cristallographe Paul Niggli [Niggli, 1916] :

„In gemischten Schmelzen von Alkalikarbonat und CaCO_3 bindet sich SiO_2 unter Verdrängung von CO_2 und unter Abscheidung von CaSiO_4 zuerst fast vollkommen an CaO . Bleibt noch SiO_2 übrig, so entstehen gelöste Alkalisilikate.“

c'est-à-dire

« Dans des liquides mixtes composés de carbonate d'alcalin et de carbonate de calcium, SiO_2 se lie d'abord presque entièrement avec CaO , en dégageant CO_2 et en formant Ca_2SiO_4 . S'il reste de la silice en excès, des silicates d'alcalin dissous sont formés. »

Les expériences de Niggli sont conduites dans un four tubulaire balayé par un courant de CO_2 , très analogue au dispositif décrit en sous-section 2.1.4. Les détails du dispositifs sont décrits dans [Niggli, 1913a]. Ses expériences mettent en jeu des carbonates mixtes K/Ca dans la plupart des cas, pour des teneurs en SiO_2 de 8 mol% à 19 mol%. La proportion molaire de CaCO_3 au sein de la fonte carbonatée varie de 15 % à 50 %, sans relation avec la quantité de silice ajoutée. Des analogies entre les systèmes $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO}$ et $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO}$, ainsi qu'une expérience où un mélange 46,4 mol% CaCO_3 -42,6 mol% Na_2CO_3 -11,0 mol% SiO_2 est portée à 845°C, sont utilisées pour établir un parallèle entre les systèmes $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CaO}$ et $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CaO}$. Il propose ainsi la séquence de réactions suivantes, lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de SiO_2 à un liquide carbonaté mixte :

- (a) tant que $n_{\text{SiO}_2} \leq 2 n_{\text{CaCO}_3}$, $\text{SiO}_2 + 2\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$. Il s'agit là d'un véritable équilibre, et non d'un effet de cinétique chimique, car des expériences où l'on ajoute du Ca_2SiO_4 préalablement préparé à un liquide carbonaté mixte ne provoquent ni perte de masse par émission de CO_2 ni transformation de Ca_2SiO_4 . Cet équilibre est très fortement déplacé vers la droite : Niggli constate une perte de masse correspondant à $1,95 n_{\text{SiO}_2}$ à $2 n_{\text{SiO}_2}$.
- (b) lorsque le carbonate de calcium a été épuisé, le carbonate de sodium est consommé pour former des silicates de sodium jusqu'à disparition des carbonates ;
- (c) les silicates de sodium et de calcium réagissent pour former d'autres produits.

Niggli identifie l'orthosilicate de calcium comme $\beta\text{-C}_2\text{S}$ par mesure de la biréfringence, mais cette identification est incertaine. Une expérience analogue, par [Cable et Martlew, 1988], montre que le produit de réaction formé par immersion de silice vitreuse dans une fonte carbonatée mixte est probablement $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Niggli ajoute une observation supplémentaire pour conforter la stabilité de C_2S : si on ajoute un équivalent de cristaux de wollastonite à un carbonate fondu sous balayage de CO_2 , en l'occurrence K_2CO_3 , on observe le dégagement d'un équivalent de CO_2 (mesuré par perte de masse) et la disparition complète de la wollastonite au profit de la belite. La réaction est donc $\text{CaSiO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \frac{1}{2}\text{K}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$.

Si ces trois approches ne sont pas irréconciliables, les deux premières conduisent à des prédictions en contradiction avec nos observations sur les mélanges ternaires, présentées plus en détail dans le chapitre suivant. Si le carbonate liquide formait uniquement des silicates ternaires solides au côté d'un silicate fondu lui aussi ternaire, on devrait observer des fragments massifs de silicates ternaires baignant dans un verre enrichi en CaO . Si la réaction était stœchiométrique, on devrait observer de la wollastonite en quantité notable. Or ces deux prévisions n'ont jamais pu être vérifiées.

Niggli présente la problème sous l'angle de la compétition entre deux bases, Na_2O et CaO , initialement liées à l'acide CO_2 et qui entrent en compétition pour l'accès au nouvel acide introduit dans le milieu : SiO_2 . CaO a une moindre affinité pour CO_2 que Na_2CO_3 , ce qui se traduit par la calcination spontanée vers 900°C , alors que la décomposition spontanée de Na_2CO_3 est encore négligeable à cette température [Motzfeldt, 1955]. Cela explique pourquoi c'est CaO qui réussit à se lier avec SiO_2 au détriment de Na_2O . Les causes entropiques jouent probablement un rôle marginal : que l'orthosilicate formé soit Ca_2SiO_4 ou Na_4SiO_4 , le dégagement de gaz est identique et deux équivalents molaires d'oxyde sont retirés au liquide.

Le carbonate mixte fondu n'étant pas inclus dans les bases de données thermodynamiques de FactSage, il n'est pas possible de conduire une simulation thermodynamique du phénomène pour trancher entre les hypothèses. C'est pourquoi une série d'expériences a été

conduite en four tubulaire, sous atmosphère de CO_2 .

4.3.2 Plan d'expériences sous atmosphère contrôlée

Échantillon	T05	T06	T07	T08	T12
SiO_2 E400 (wt%)	6,1	10,4	18,8	36,7	63,5
Eutectique T03 (wt%)	93,9	89,6	81,2	63,3	36,5
Masse (g)	2,4910	3,0000	3,0005	2,9973	4,9899
SiO_2 (mol%)	10	17	29	50	75
CaO (mol%)	36	33	29	20	10
Na_2O (mol%)	54	50	43	30	15
CaO/ SiO_2	3,60	2,00	1,00	0,40	0,13
Décarbonatation	Incomplète	Incomplète	Incomplète	Complète	Complète
SiO_2 (wt%)	10	17	29	50	75
CaO (wt%)	34	31	27	19	9
Na_2O (wt%)	56	52	44	31	16

TABLEAU 4.1 – La première section du tableau décrit la composition de l'échantillon tel qu'introduit dans le four tubulaire. La deuxième section donne la composition molaire équivalente en oxydes, c'est-à-dire la composition qu'aurait l'échantillon s'il était complètement décarbonaté. Le rapport molaire entre CaO et SiO_2 est calculé à partir de ces compositions molaires équivalentes. Enfin, la composition équivalente en oxydes est donnée sous forme massiques, pour faciliter la comparaison avec le reste des résultats.

En utilisant le carbonate mixte T03 précédemment élaboré, on prépare une série d'échantillons (Tableau 4.1) de teneur croissante en SiO_2 . Ces compositions sont représentées dans l'espace ternaire sur la Figure 4.14. Le carbonate mixte massif est broyé au mortier d'agate manuellement jusqu'à obtention d'une poudre fine, et ajouté à la silice préalablement pesée. Le mélange est réalisé par agitation manuelle dans un pilulier ; la masse de l'échantillon est celle effectivement introduite dans le creuset en platine après agitation. Ces opérations sont réalisées rapidement pour limiter au maximum la prise d'eau atmosphérique. Les creusets sont lavés à l'acide chlorhydrique après usage pour les échantillons T05 & T06, et à l'acide fluorhydrique pour les échantillons suivants de la série.

Tous les échantillons subissent un traitement thermique à $901 \pm 1^\circ\text{C}$ pendant une durée de 30 min à 35 min. Cette durée est suffisante pour permettre aux grains de silice broyée, de diamètre inférieur à $37 \mu\text{m}$ (maille E400), de réagir avec le liquide.

Vu que la silice peut permettre le dégazage de deux équivalent molaires de CO_2 au maximum, par formation d'orthosilicates, on peut déduire de la stœchiométrie que la calcination des échantillons T05, T06 et T07 devrait être incomplète. En pratique, il doit donc rester une phase liquide susceptible de donner un aspect lisse à l'échantillon après

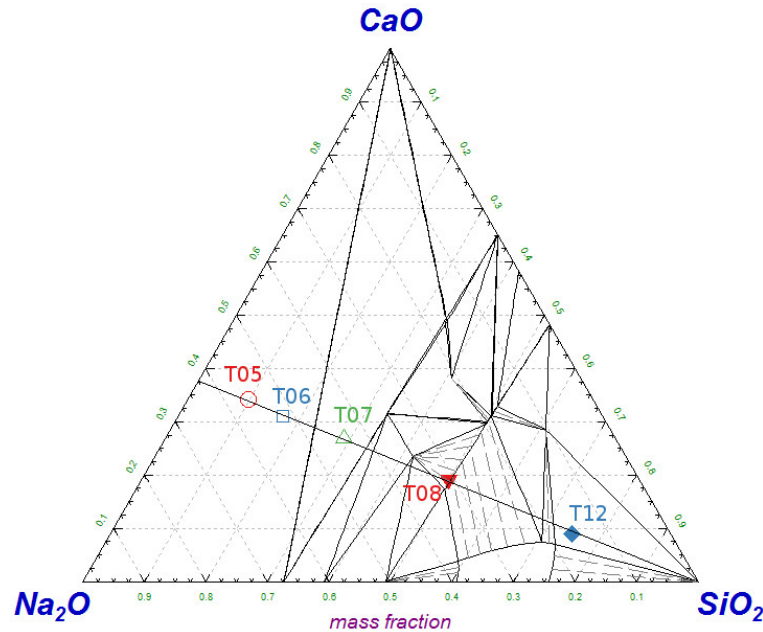


FIGURE 4.14 – Représentation sur un diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ stable à 900°C des compositions du plan d'expérience résumées par le [Tableau 4.1](#). Les points en plein correspondent à des compositions à l'équilibre dans le système ternaire. Les points en creux correspondent à des points dont la décarbonatation est incomplète, il s'agit alors d'une projection sur le diagramme ternaire en supposant une décarbonatation totale.

traitement, même si son interaction avec les solides formés peut aboutir à une structure surprenante ([Figure 4.15](#)). À l'inverse, la quantité de silice est suffisante pour permettre une décarbonatation totale des échantillons suivants. T12 a même une composition très proche de celle fixée pour le reste de notre étude, qui est 75-11-14.

4.3.3 Analyse cristallographique

Après broyage grossier, les échantillons T05 à T08 et T12 sont transportés dans des piluliers conditionnés sous vide, puis broyés finement juste avant leur analyse par diffractométrie des rayons X, comme décrit à la [sous-section 2.1.9](#). Les résultats sont présentés sur la [Figure 4.16](#) et l'identification des phases est résumée dans le [Tableau 4.2](#). Examinons les diffractogrammes par ordre croissant d'ajout de SiO_2 .

L'ajout de 10 mol% de SiO_2 au carbonate mixte (échantillon T05) conduit nécessairement à des produits de réaction silicatés, à défaut de quartz résiduel. Or aucune phase silicatée n'est franchement visible sur le diffractogramme, à part une participation tout à fait mineure mais très inattendue du trisilicate NS_3 . En revanche, on détecte correctement la natrite Na_2CO_3 et sa forme monohydratée la thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, de même que la nyerereite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Vu le rapport molaire $\text{CaO/SiO}_2 = 3,6$, il est logique de percevoir ces composés. Toutefois l'absence de phase silicatée en quantité significative est en contra-

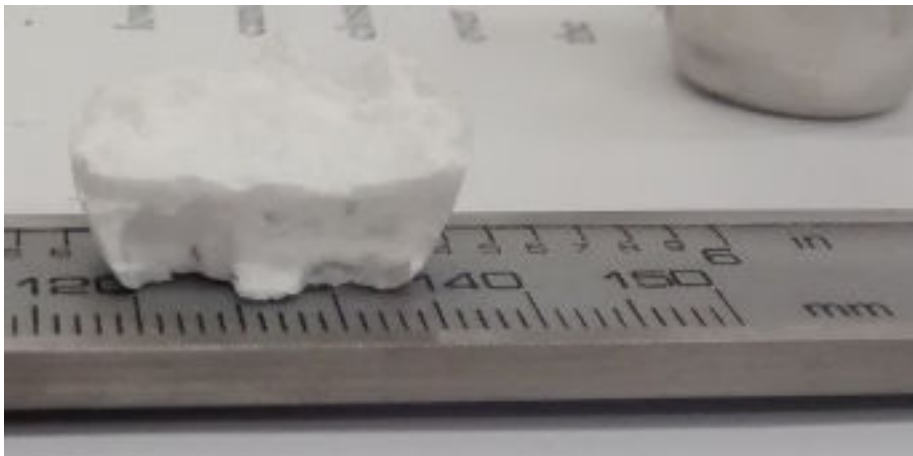


FIGURE 4.15 – Échantillon T06 après traitement thermique, retiré du creuset et fracturé verticalement. L'allure lisse traduit la présence d'une phase liquide, mais les reliefs et la cavité centrale prouvent qu'une phase solide dispersée importante apportait une consistance pâteuse.

diction directe avec la conservation de la matière, et l'absence de belite Ca_2SiO_4 interroge. Il est possible que C_2S soit mal cristallisé. En effet, si l'hypothèse de Niggli était vérifiée, l'échantillon comporterait plus de 5 wt% de belite, ce qui est suffisamment supérieur à la limite de détection pour une expérience de diffractométrie X.

Échantillon	Phases majoritaires	Phases minoritaires
T05	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$
T06	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_7$
T07	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$, Na_2CO_3	
T08	$\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$
T12	SiO_2 , $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$, Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4

TABLEAU 4.2 – Identification des phases d'après les diffractogrammes de la Figure 4.16. Les orthosilicates sont indiqués en rouge, les sesquisilicates en bleu, les métasilicates en vert et les autres phases en noir.

L'échantillon T06, dont le rapport molaire CaO/SiO_2 vaut exactement 2, devrait contenir uniquement du carbonate de sodium et de la belite. On ne détecte effectivement plus de carbonate de calcium, mais uniquement de la natrite, de la thermonatrite et de l'hydroxyde de sodium hydraté. En revanche, l'orthosilicate formé est un silicate ternaire de sodium et de calcium de formule NC_3S_2 . Cette phase, présente dans la base de données cristallographique, n'est pas répertoriée par la base de données thermodynamique, et est par conséquent absente de tous les diagrammes de phases expérimentaux et simulés. Le carbonate de calcium restant est donc nécessairement incorporé au carbonate de sodium dans une solution solide, puisque le sel double $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ n'est pas détecté. Ici encore, les prédictions de Niggli semblent prises en défaut. La réaction proposée par Tammann et Oelsen, qui propose la formation de

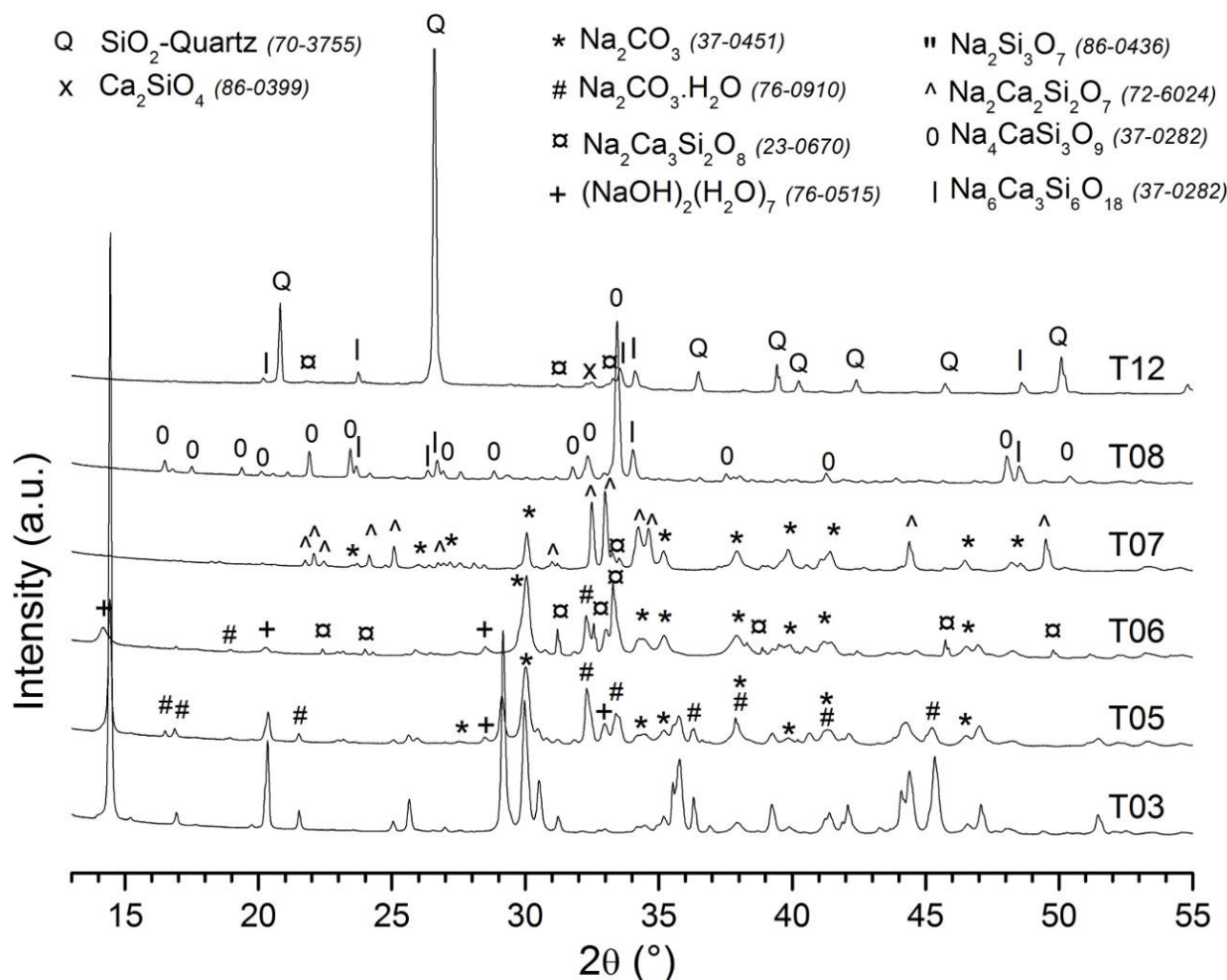


FIGURE 4.16 – Diffractogramme des échantillons T05 à T08 & T12. L'échantillon T03, qui a servi de matière première pour leur élaboration, est inclus pour comparaison.

métasilicates, n'est pas davantage pertinente.

Lorsque le rapport CaO/SiO_2 passe en dessous de 2 et atteint 1 comme c'est le cas pour l'échantillon T07, toute la silice peut être convertie en métasilicate de calcium d'après la stœchiométrie. Aucun métasilicate n'est détecté, mais le sesquisilicate NC_2S_2 fait son apparition. On n'observe pas davantage de silicates de sodium. À partir de l'échantillon T08, la quantité de silice devient supérieure ou égale au double de celle de l'eutectique $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{04}\text{CO}_3$. Les carbonates peuvent alors être complètement calcinés par réaction avec SiO_2 , même sous atmosphère de CO_2 . Cela se confirme expérimentalement, par la disparition du signal de Na_2CO_3 . On doit donc retrouver une composition moyenne métasilicatée, où d'éventuels orthosilicates ou sesquisilicates seraient compensés par la présence de disilicates ou de trisilicates pour respecter la conservation de la matière. Or, si on observe bien le métasilicate N_2CS_3 , on détecte aussi l'orthosilicate NC_3S_2 et le sesquisilicate NC_2S_2 , ainsi qu'une espèce de formule NCS_3 .

Enfin, l'échantillon T12 a une composition massique équivalent en oxydes de 75-9-16, ce

qui le rend très similaire à notre composition cible habituelle, 75-11-14. On détecte cette fois du quartz résiduel, de même que le métasilicate $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ou NCS_2 , et les orthosilicates NC_3S_2 et C_2S . Cette expérience peut être rapprochée des essais de [Nandi et Mukerji, 1977], où un mélange 72 wt% SiO_2 -28 wt% ($\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$) sous forme $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ est analysé en DRX après chauffage à 880°C puis trempe. Les auteurs détectent un orthosilicate NCS , ainsi que l'oxyde libre Na_2O . Un test complémentaire révèle l'absence de chaux libre. Ces résultats appuient l'hypothèse de l'orthosilicatation, mais la comparaison est difficile dans la mesure où l'atmosphère sous laquelle les mélanges sont chauffés n'est pas précisée.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine du désaccord entre les prévisions et les observations de diffractométrie, et par là également expliquer l'apparente difficulté des résultats à traduire la conservation de la matière. D'une part, le polymorphisme important de Ca_2SiO_4 ainsi que sa capacité à former des solutions solides est très souvent à l'origine d'une mauvaise cristallisation. [Cable et Martlew, 1988] notent déjà la difficulté d'identifier le silicate de calcium par DRX. D'autre part, la formation d'amorphes, voire de verre dans les échantillons T08 et T12, sera peu visible car le signal cristallin est bien plus intense. Les cristaux formés sont également de faible symétrie, ce qui complique significativement l'identification des espèces : il faut faire des choix arbitraires pour interpréter les diffractogrammes, et nous les avons fait à la lumière des observations de phases dans les mélanges ternaires vus au MEB. Dernier point : la silice très fine qui a été utilisée dans ces expériences a pu former de très petits cristaux. Le broyage de l'échantillon, combinée à cette petite taille de départ et à une mauvaise cristallisation, a pu les amorphiser notablement. Malgré ces limitations, une tendance globale se dégage de l'analyse par diffractométrie X de cette série d'expériences. En ajoutant des quantités croissantes de silice, des orthosilicates sont d'abord formés, puis coexistent avec un sesquisilicate, avant de laisser place à des métasilicates.

S'il n'est pas à exclure qu'aucune des trois descriptions de la réaction entre carbonates mixtes et silice ne soit complète, des analyses thermiques complémentaires permettent d'apporter un éclairage.

4.3.4 Suivi de réaction par analyses thermiques

Si une mauvaise cristallisation des échantillons est à l'origine des difficultés rencontrées en DRX, les chances sont minces de trouver de signatures claires de transitions de phase en analyse thermique. C'est pourquoi, plutôt que d'analyser les échantillons déjà élaborés, on réplique les mélanges et on élabore ainsi les échantillons directement dans le calorimètre d'ATD. Les effets liés à la nature granulaire du mélange, comme des retards de réaction causés par une grande taille de grains, ou un mauvais mélange, peuvent alors se manifester.

La Figure 4.17 montre l'analyse thermique d'un mélange répliquant l'échantillon T05, où le rapport molaire CaO/SiO_2 vaut 3,6. L'échantillon perd 0,4 wt% à 122°C , ce que la

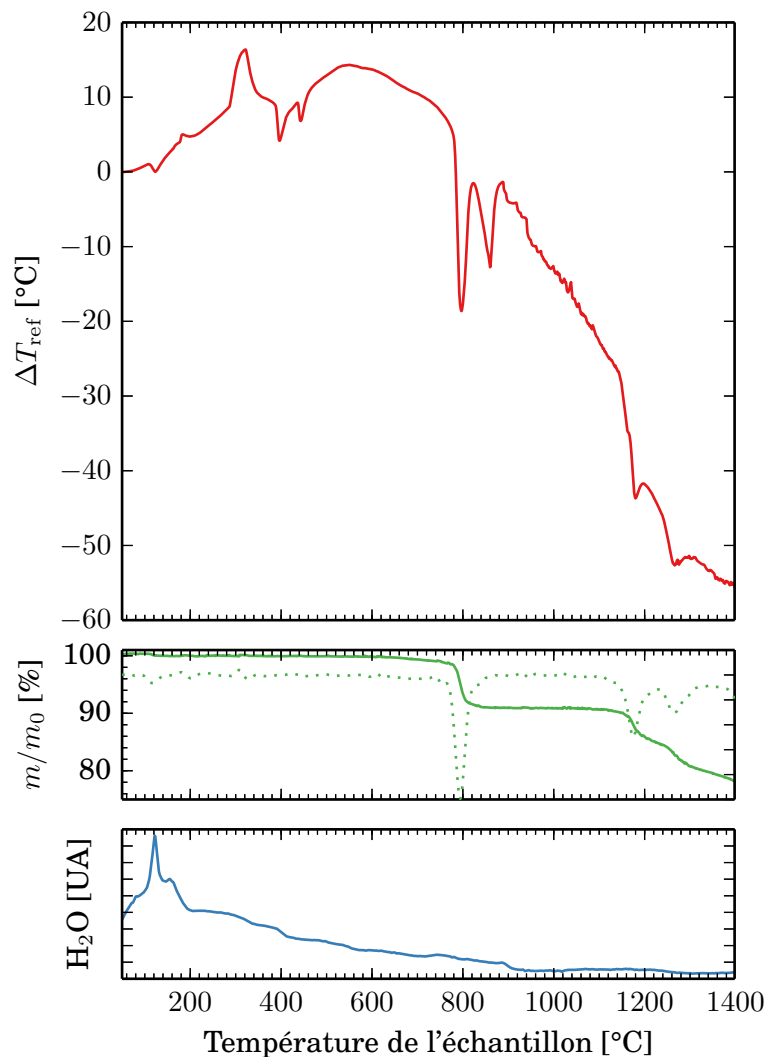


FIGURE 4.17 – ATD/ATG/MS d’une mélange reproduisant T05 (6,1 wt% SiO₂ E400-93,9 wt% T03), sous flux de CO₂, à 10 K.min⁻¹. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques. La ligne pointillée est la dérivée de la perte de masse relative.

spectrométrie de masse attribue au départ de l’eau. Deux événements endothermiques sans perte de masse associée, à 397°C et 443°C, sont les inversions cristallines du carbonate double Na₂Ca(CO₃)₂ présent dans l’eutectique. À 797°C ($T_{\text{onset}} = 780^\circ\text{C}$) un pic endothermique apparaît, simultanément à une perte de masse relative de 9,2 wt%.

Supposons que la quantité de CO₂ émise soit le double de la quantité de silice disponible, c’est-à-dire que toute la silice a été convertie en orthosilicates. On a alors

$$n_{\text{CO}_2} = 2n_{\text{SiO}_2} \quad (4.3)$$

où la quantité de CO_2 est reliée à une perte de masse relative w_{CO_2} par

$$w_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}}{m_0} \quad (4.4)$$

en notant m_0 la masse initiale totale de l'échantillon. Comme la quantité de silice dans l'échantillon est donnée par

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{w_{\text{SiO}_2} m_0}{M_{\text{SiO}_2}} \quad (4.5)$$

on détermine simplement w_{CO_2} en reportant (4.5) et (4.4) dans (4.3) :

$$w_{\text{CO}_2} = 2 \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} w_{\text{SiO}_2}. \quad (4.6)$$

Le mélange T05 a une teneur massique en silice $w_{\text{SiO}_2} = 6,1 \%$. L'application numérique de (4.6) donne alors $w_{\text{CO}_2} = 9 \%$. Le pic endothermique à 797°C traduit donc la fusion de l'eutectique qui réagit immédiatement et totalement pour former des orthosilicates. Ce comportement est en désaccord direct avec les visions couramment admises de la réactivité des carbonates mixtes avec la silice, mais en accord avec celle de Niggli. L'ATD/ATG ne permet toutefois pas d'identifier plus précisément les produits de réaction. Mais, vu la rampe de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, on peut estimer d'après la largeur du pic que les orthosilicates ont été formés en moins de 5 min. Il est donc impossible qu'ils soient absents de T05, qui a séjourné dans le four tubulaire plus de 30 min à 901°C . S'ils ne sont pas détectés par DRX, cela signifie que d'autres espèces aussi peuvent être présentes, dans T05 ou d'autres échantillons, mais non détectées car mal cristallisées ou abîmées par le broyage de l'échantillon.

Supposons que le modèle de Niggli soit respecté, et que la totalité de la silice ait été convertie en C_2S . Le mélange initial contenait une fraction molaire de SiO_2 $x_{\text{SiO}_2} = 10 \%$ et une fraction molaire de carbonate de calcium $x_{\text{CaCO}_3} = f(1 - x_{\text{SiO}_2})$, avec $f = 0,4$ d'après la composition de l'eutectique $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{04}\text{CO}_3$. D'où on tire que la quantité restante de carbonate de calcium est

$$n_{\text{CaCO}_3} = n_0(f(1 - x_{\text{SiO}_2}) - 2x_{\text{SiO}_2}). \quad (4.7)$$

On retrouve au passage la fraction molaire de silice nécessaire pour convertir tout le carbonate de calcium en C_2S , $x_{\text{SiO}_2}^{\text{max}} = \frac{1}{6}$, qui est la composition de T06, en résolvant $n_{\text{CaCO}_3} = 0$.

Comme on suppose que la quantité de carbonate de sodium n'a pas changé et vaut toujours

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_0(1 - f)(1 - x_{\text{SiO}_2}), \quad (4.8)$$

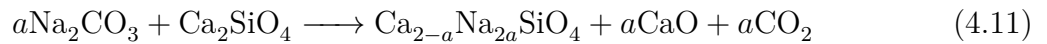
on en déduit les fractions molaires de carbonate de sodium et de carbonate de calcium dans

le carbonate mixte résiduel :

$$x_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(1-f)(1-x_{\text{SiO}_2})}{f(1-x_{\text{SiO}_2}) - 2x_{\text{SiO}_2} + (1-f)(1-x_{\text{SiO}_2})} = \frac{(1-f)(1-x_{\text{SiO}_2})}{1-3x_{\text{SiO}_2}} \quad (4.9)$$

$$x_{\text{CaCO}_3} = \frac{f(1-x_{\text{SiO}_2}) - 2x_{\text{SiO}_2}}{f(1-x_{\text{SiO}_2}) - 2x_{\text{SiO}_2} + (1-f)(1-x_{\text{SiO}_2})} = \frac{f(1-x_{\text{SiO}_2}) - 2x_{\text{SiO}_2}}{1-3x_{\text{SiO}_2}}. \quad (4.10)$$

L'application numérique de (4.9) et (4.10) montre que le carbonate mixte résiduel contient $x_{\text{CaCO}_3} = 22,9$ mol%, soit $w_{\text{CaCO}_3} = 21,9$ wt%. Par lecture sur le diagramme de phase (p. 132), on obtient $T_{\text{solidus}} \approx 838^\circ\text{C}$ et $T_{\text{liquidus}} \approx 872^\circ\text{C}$. Ces températures sont cohérentes avec le pic endothermique suivant, qui atteint son maximum à 860°C . Ce pic est en effet trop large pour traduire la fusion d'un corps pur comme Na_2CO_3 . Les pics endothermiques suivants, à 1180°C et 1265°C , sont associés respectivement à des pertes de masse relatives de 5,9 wt% (de 1100°C à 1230°C) et 4,3 wt% (de 1230°C à 1310°C). La perte de masse totale est donc de 10,2 wt%. Une partie de cette perte de masse peut s'expliquer par la calcination du carbonate de calcium restant. En extrapolant la ligne pointillée sur la Figure 4.6, on peut estimer qu'elle se produira vers 1050°C . Comme le rapport molaire CaO/SiO_2 est de 3,6 pour cette réplique de l'échantillon T05 (voir Tableau 4.1), on peut réutiliser l'expression (4.6) en remplaçant le facteur 2 par $3,6 - 2 = 1,6$. L'application numérique montre que la calcination du CaCO_3 restant peut expliquer une perte de masse de 7,1 wt%. Quant à la perte de masse restante de 3,1 wt%, il peut s'agir d'un échange $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ pour former des silicates ternaires, avec dégagement de CO_2 et précipitation d'oxyde de calcium :



La Figure 4.18 montre les résultats de l'analyse thermique d'un mélange reproduisant la stœchiométrie de l'échantillon T06, c'est-à-dire un rapport molaire $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$, mais en utilisant du sable de Roncevaux de granulométrie moyenne (200–250 μm) pour mettre en lumière les effets cinétiques. On retrouve un événement endothermique à 125°C , concomitant à une perte de masse relative de 0,5 % et à la détection d'eau. Deux pics endothermiques sans perte de masse à 396°C et 442°C traduisent les inversions cristallines du carbonate double. Un pic endothermique marqué à 797°C ($T_{\text{onset}} = 782^\circ\text{C}$) correspond à une perte de 8,5 wt%. Une deuxième perte de masse de 4,2 % se produit ensuite entre 830°C et 900°C , qui précède le pic endothermique fin à 883°C . Puisque la première perte de masse est concordante avec le pic endothermique, il s'agit de la formation de silicates lors de la fusion eutectique de $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{04}\text{CO}_3$.

Considérons la réaction d'un équivalent de SiO_2 avec a équivalents de carbonate, indé-

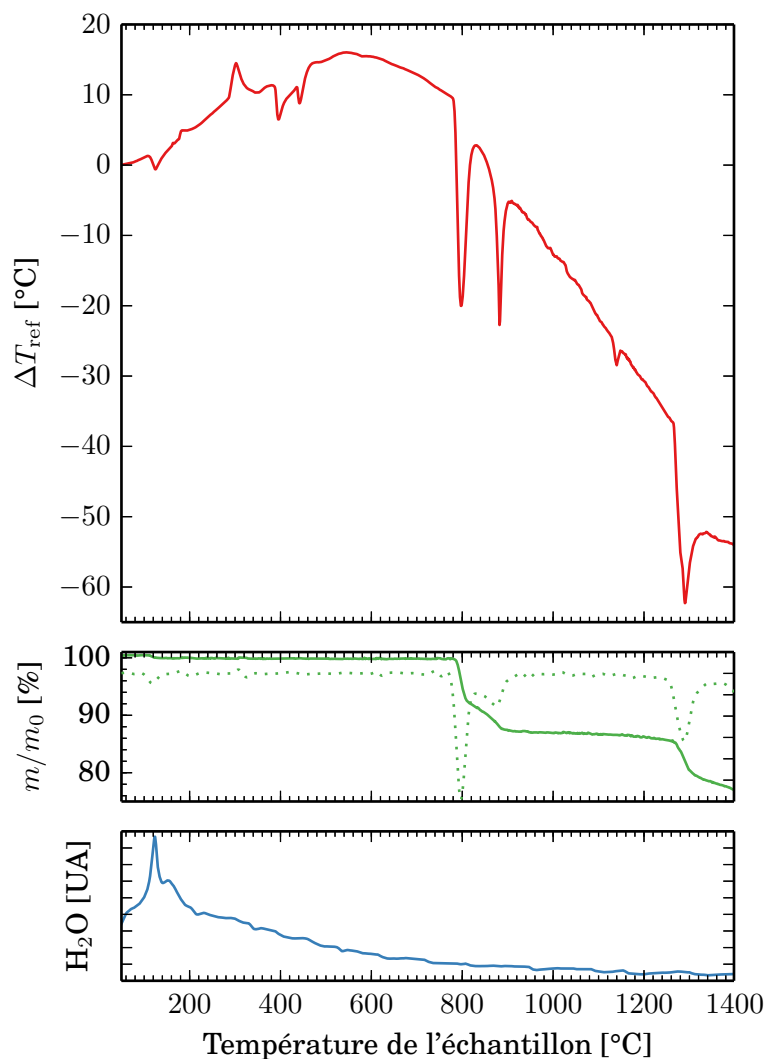
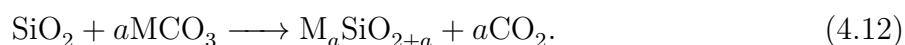


FIGURE 4.18 – ATD/ATG/MS d’une mélange reproduisant T06, avec du sable de Roncevaux en remplacement de la silice E400 (10,4 wt% SiO_2 -89,6 wt% T03), sous flux de CO_2 , à $10 K.min^{-1}$. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques. La ligne pointillée est la dérivée de la perte de masse relative.

pendamment de la nature du contre-cation ($M = Na_2, Ca$) :



Par la même logique qui a conduit à la relation (4.6), on peut alors relier a à la perte de masse par émission de CO_2 , w_{CO_2} :

$$a = \frac{w_{CO_2}}{w_{SiO_2}} \frac{M_{SiO_2}}{M_{CO_2}}. \quad (4.13)$$

Aux orthosilicates correspond une valeur $a = 2$, aux métasilicates $a = 1$, etc. La première

phase de la perte de masse, de 782°C à 830°C, donne $a = 1,1$ soit la formation moyenne de métasilicates et d'une petite quantité d'espèces plus dépolymérisées. Après la seconde perte de masse, à 930°C, on obtient $a = 1,7$. On en conclut que la conversion de la silice en orthosilicates n'est pas totale, même si le carbonate mixte eutectique est en large excès dans son ensemble, et en proportions molaires $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$. Cela peut être mis au compte de la granulométrie du sable : soit le front de réaction n'a pas eu le temps de se propager jusqu'au centre des grains, soit les produits de réaction (possiblement des orthosilicates) forment une barrière à la surface des grains de sable qui bloque la réaction.

Le pic endothermique de fusion à 883°C est fin et n'est pas lié à une perte de masse bien délimitée, mais à une perte de masse progressive : il s'agit donc d'une fusion de corps pur ou d'un eutectique. On peut l'attribuer à la fusion du disilicate de sodium NS_2 , dont le point de fusion est de 874°C. On note au passage que pour un disilicate $a = 0,5$: si on a une valeur globale $a = 1,7$, on a donc nécessairement formé des orthosilicates et non des métasilicates comme prédit par [Tammann et Oelsen, 1930]. L'accélération modérée de perte de masse au moment de la fusion est attribuable à une amélioration du contact entre espèces grâce à la phase liquide.

La réaction en deux temps, à la fusion eutectique et à 880°C, a également été notée par [Nandi et Mukerji, 1977] lors de l'analyse thermique différentielle d'un mélange $\text{SiO}_2\text{-NC}\bar{\text{c}}_2$ dont la composition est proche de T12. Les auteurs notent, en refroidissant puis en réchauffant l'échantillon, que les pics d'inversion du carbonate double ont disparu, ce qui signe selon eux la consommation complète du carbonate double une fois que l'échantillon a été exposé à 880°C. Or l'atmosphère de l'analyse thermique n'est pas précisée, ce qui laisse incertaine l'interprétation. Si le carbonate de calcium a été calciné, il est possible que le carbonate double ne se reforme pas sans pour autant que des silicates soient formés. Il n'en reste pas moins que la similarité avec nos résultats, pour une teneur différente en silice, est notable.

Le dernier pic endothermique, à 1290°C, est accompagné d'une perte de 7,8 wt%. Cela correspond à l'émission d'un équivalent de SiO_2 en CO_2 . Il peut s'agir, comme dans le cas de l'échantillon précédent, d'un échange sodium/calcium avec précipitation de CaO (éq. (4.11)), ou de la réaction de la silice jusqu'alors entourée d'une couche de produits de réaction.

4.3.5 Dynamique de réaction

Les analyses cristallographiques et thermiques précédentes prouvent que la vision classique de la réactivité des carbonates mixtes avec la silice est largement éloignée de la réalité. Leur étude par la seule diffractométrie des rayons X, même *in situ* lors du chauffage d'un mélange vitrifiable, ne permet pas d'en saisir toutes les phases en raison du mauvais état état de cristallinité des produits en contact avec l'atmosphère.

Une campagne de tomographie sur la ligne ID19 a permis de sonder la dynamique de réaction du carbonate mixte eutectique avec la silice en février 2015, grâce à la mise en service du four à cloche présenté [page 41](#). Un balayage constant de CO_2 préserve les carbonates de la calcination spontanée à basse température, et place ainsi les observations dans des conditions atmosphériques identiques aux expériences en four tubulaire et aux analyses thermiques. Ce n'était pas strictement le cas lors des essais précédents ([Figure 4.3](#) et [Figure 4.5](#)), où les carbonates mixtes pouvaient se dégrader. L'inconvénient de ce dispositif expérimental est le manque d'uniformité de la température. Le couplage inductif se fait avec le porte-échantillon, dont la température est mesurée par le thermocouple de contrôle. C'est pourquoi le comportement de l'échantillon diffère entre le haut et le bas de la zone observée. La température indiquée par le thermocouple, notée T_{tcp} , évalue correctement celle du bas de l'échantillon ; la température lue latéralement par le pyromètre optique, notée T_{pyro} , estime mieux celle du haut de l'échantillon.

La [Figure 4.19](#) montre les étapes de la réaction entre le carbonate mixte eutectique T03 et des grains d'un sable indien, spécialement sélectionné pour sa granulométrie inhabituellement grossière en dépit d'une pureté satisfaisante. La fraction de densité $2,6 \leq d \leq 2,9$ est sélectionnée puis la coupe granulométrique 600 – 1000 μm est utilisée. Cette expérience permet de mettre en lumière les effets de cinétique, soupçonnés dans la dernière analyse thermique.

Aucune transformation n'est visible tant que le carbonate mixte est solide ([Figure 4.19a](#)). Aussitôt que la température de fusion du carbonate mixte est atteinte ($\sim 785^\circ\text{C}$, [Figure 4.19b](#)), une réaction vive se produit au contact du grain de sable. Le gradient vertical de température est très marqué : quelques centaines de micromètres plus haut, aucune transformation n'est visible. Un produit de réaction solide se forme au contact entre le grain de silice et le carbonate mixte : sa texture est compacte et lisse, la porosité n'est pas sphérique. Il s'agit nécessairement de la décarbonatation par formation de silicates de sodium et/ou de calcium. En effet, aucun réactif n'est poreux, et vu l'atmosphère ($P_{\text{CO}_2} \approx 1 \text{ atm}$), du CO_2 ne pourrait pas être émis spontanément.

L'attaque progresse vers l'intérieur du grain de sable ([Figure 4.19c](#)), et le produit de réaction montre une plasticité à proximité du front de réaction. La formation de produit de réaction silicaté se poursuit, et repousse la masse déjà produite à l'écart du grain. Ce faisant, la porosité issue de la décarbonatation, très fine, se consolide en plus grandes cavités par coalescence des pores. Une fois éloigné du front de réaction, le silicate produit est complètement solide, et sa texture n'évolue plus.

Ce comportement est cohérent avec l'hypothèse de l'extraction de CaCO_3 de la phase carbonatée par SiO_2 . Au contact du grain de sable, un silicate ternaire se forme en libérant CO_2 , et précipite. Mélangés au liquide carbonaté, ces cristaux de silicates forment une pâte. Ces silicates s'enrichissent en CaO en rejetant le sodium dans la phase liquide. Le liquide

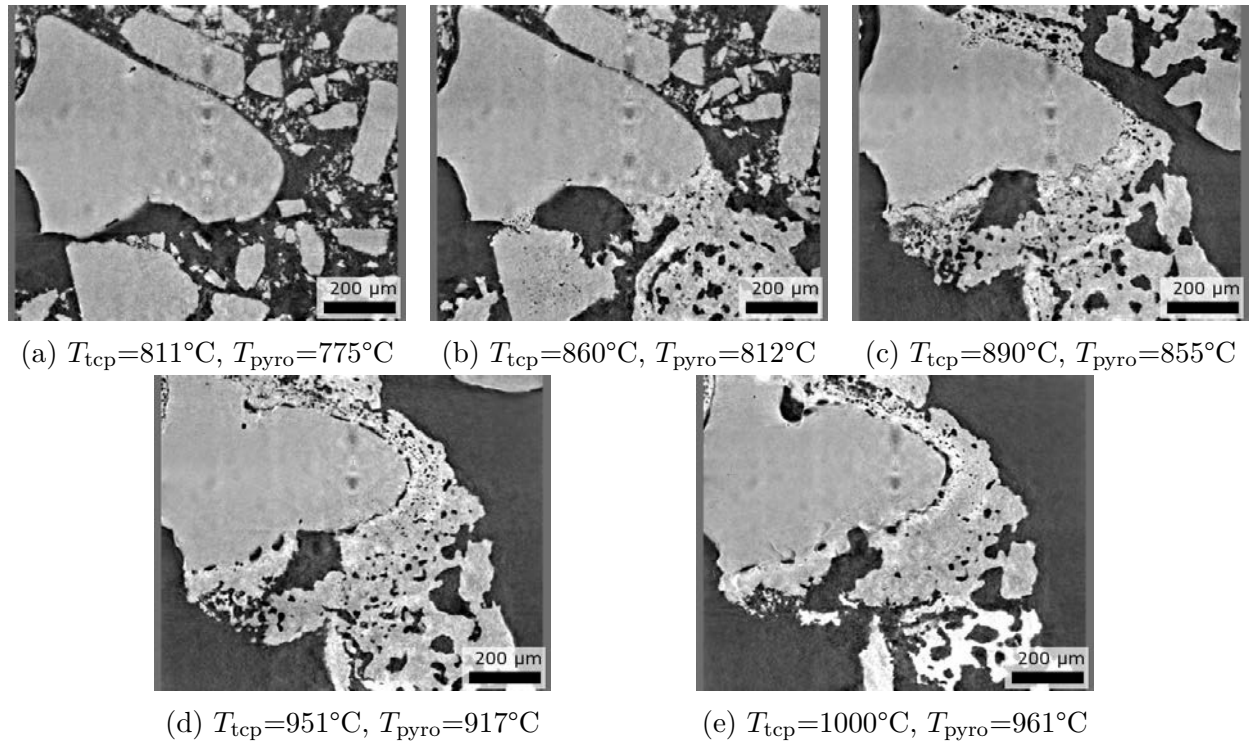


FIGURE 4.19 – Coupes verticales de l’observation en tomographie *in situ* à ID19 d’un mélange de carbonate mixte eutectique et de deux grains de sable de très grand diamètre (manip04 de février 2015). Temps d’exposition de 3 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180°, 4 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Les très gros grains de sable sont entourés (a) de grains de carbonate mixte, indiscernables en contraste de phase sur cette configuration expérimentale. Dès lors que la température de fusion est franchie en bas de l’échantillon (a), le carbonate mixte fond et réagit avec les grains de sable pour former un solide. La porosité de cette couche de réaction évolue à mesure que l’attaque progresse (c). Un film liquide, signalé par la présence de cavités mouvantes entre le grain et la couche de réaction (d), se forme et détache le grain de la couche solide. L’élévation de température se poursuit (e), des transformations affectent la couche de réaction qui ne fond cependant pas.

à proximité du grain de sable est enrichi en Na_2CO_3 , tandis que les grains de silicates ternaire riches en calcium sont compactés et repoussés du front de réaction. Le gradient de composition dans la phase liquide provoquerait alors la diffusion du carbonate de calcium vers le front de réaction. Cette hypothèse est cohérente avec les enregistrements, mais ne permet pas d’exclure d’autres interprétations elles aussi cohérentes avec l’observation. Par exemple, il est possible que le contact entre liquide carbonaté et silice forme d’entrée de jeu un orthosilicate ternaire solide, donc les grains sont consolidés sans échange avec le liquide environnant. Cela constituerait un scénario plus cohérent avec l’analyse cristallographique. Des observations sur les mélanges ternaires, présentées au chapitre suivant, incitent à penser que c’est plutôt l’orthosilicate C_2S qui est formé.

Cependant, la couche de silicates compacte finit par faire obstacle au carbonate liquide,

qui ne peut plus apporter de CaCO_3 au front de réaction, ou se trouve tout simplement en défaut. Le carbonate fondu au contact du grain de sable finit par être complètement appauvri en calcium. Le carbonate de sodium est alors seul au contact de la silice, et forme alors des silicates de sodium. La [Figure 4.19d](#) montre que le grain de sable est détaché de sa coque de silicates solides par un film liquide, visible grâce aux cavités et artefacts de mouvement. Ce liquide est nécessairement constitué essentiellement de silicates de sodium, vu que seules ces espèces peuvent fondre à ces températures. Ce comportement est cohérent avec l'apparition d'un pic endothermique de fusion de NS_2 ([Figure 4.18](#)). L'isolement du grain de sable massif par la coque de silicate, suivie du détachement par le film de disilicate de sodium, explique pourquoi l'orthosilication ne parvient pas nécessairement à son terme.

Lorsqu'on poursuit l'augmentation de température, on observe une transformation supplémentaire du silicate solide ([Figure 4.19e](#)) qui intervient à une température inférieure aux événements endothermiques visibles sur la [Figure 4.18](#). Il est alors difficile de les rapprocher, mais on peut toutefois y trouver une confirmation de la suspicion que le silicate formé n'est pas de la belite pure.

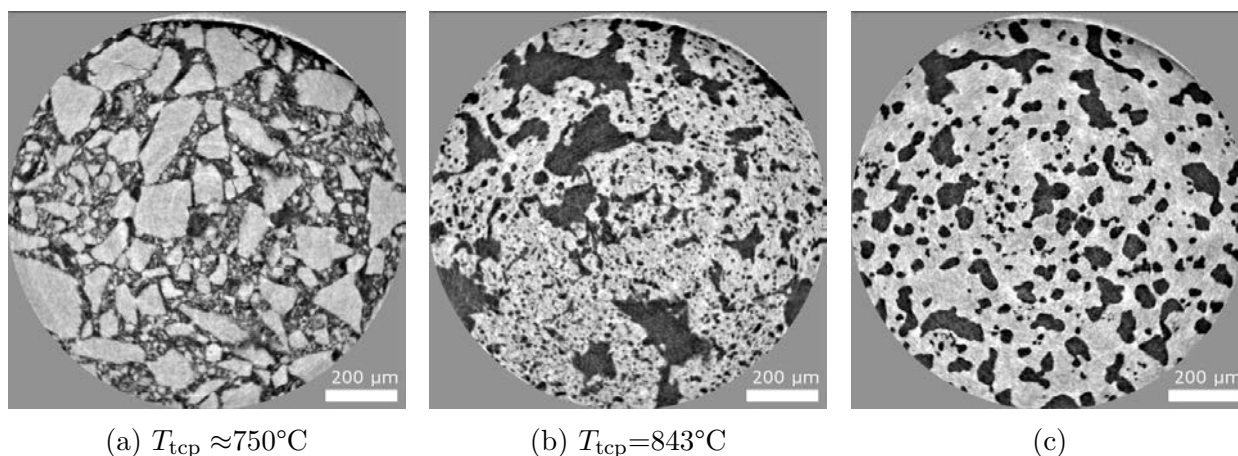


FIGURE 4.20 – Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange identique à T05, soit 10 wt% SiO_2 (E400)-90 wt% $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{04}\text{CO}_3$ (manip01 de février 2015). Temps d'exposition de 3 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 4 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Juste avant la fusion (a), les grains de silice fine et de carbonate mixte broyé non tamisé sont indiscernables. Aucune réaction ne s'est produite aux contacts. La montée en température est rapide : $60 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Très rapidement après la fusion (b), une réaction vive se déclenche, qui produit un solide pâteux de très fine porosité. Une trentaine de secondes plus tard (c), la porosité fine coalesce et se fige sous forme de pores plus gros.

L'expérience présentée en [Figure 4.17](#) reproduit quant à elle un mélange 10 mol% SiO_2 (E400)-90 mol% $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{04}\text{CO}_3$, identique à T05 et à la première analyse thermique. Dans ce cas, on attend une consommation totale de la silice par le carbonate mixte pour former Ca_2SiO_4 . La rampe de chauffage de $60 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ne permet pas aux composés de

réagir en phase solide (Figure 4.20a). Dès que la température de fusion est atteinte, une transformation vive est visible (Figure 4.20b) : les grains de SiO_2 entourés de carbonate mixte liquide de toutes part forment un produit de réaction pâteux et micro-poreux. À la lumière des observations précédentes, il ne peut s'agir du carbonate eutectique pur : celui-ci est fluide, et ne décarbonate pas spontanément. Il s'agit donc d'une suspension de silicates dans un carbonate fondu qui s'appauvrit en CaO , ou possiblement d'un orthosilicate ternaire. Conséquence de cette réaction : le mélange vitrifiable se fige en un solide massif à la porosité consolidée. Ce comportement est attendu, car la température est à ce moment inférieure au solidus du carbonate mixte appauvri, dont la composition calculée à la page 149 donnait $x_{\text{CaCO}_3} = 22,9 \text{ mol\%}$, soit $w_{\text{CaCO}_3} = 21,9 \text{ wt\%}$.

Conclusion du chapitre

La possibilité de formation de carbonates mixtes, dans des conditions contrôlées comme dans les conditions typiques de l'élaboration industrielle d'un verre silico-sodocalciques, a été évaluée. L'observation tomographique *in situ* confirme les observations de four à hublot disponibles dans la littérature : la formation de carbonates mixtes est une réaction vive, qui réorganise très fortement l'empilement granulaire. Elle étend également les résultats d'analyse thermique existants, en montrant le mécanisme réactionnel à l'origine des carbonates par diffusion en phase solide. La formation de ces composés n'exige pas de contrôle atmosphérique fin du moment que la température est maîtrisée. Leur durée de persistance est en revanche très limitée en présence de SiO_2 ou en l'absence d'une atmosphère de CO_2 .

Après synthèse et caractérisation, l'utilisation de carbonate mixte eutectique préalablement préparé (en conditions contrôlées) comme matière première d'élaboration a permis de montrer qu'il réagit en formant très probablement des orthosilicates solides jusqu'à épuisement. Une incertitude demeure cependant sur la nature exacte de ces composés, qui pourrait être levée par une analyse plus systématique des produits de réaction en four tubulaire : pesée pour étude de la perte de masse, observation pétrographique ou en microscopie électronique, etc.

L'articulation entre chimie de la réaction et physique des contacts est particulièrement visible lorsque les grains de sable sont massifs. Ce type de mécanisme, où le transport de matière diffusif à travers la couche de produit de réaction est limitant, illustre la nécessité de penser la réactivité du mélange vitrifiable ternaire simultanément à l'échelle des grains, et globalement de façon chimique.

Chapitre 5

Comportement des mélanges vitrifiables ternaires

Sommaire

5.1 Fusions arrêtées et paramètres expérimentaux	158
5.1.1 Influence de la montée en température	158
5.1.2 Influence de la durée de traitement thermique	162
5.1.3 Influence de la température	164
5.1.4 Influence de la granulométrie	166
5.2 Du système polyphasé à la fonte quasi-élaborée	170
5.2.1 Nature, morphologie et structure des espèces intermédiaires	170
5.2.2 Chemins de diffusion	175
5.3 Dynamiques de mouillage et chemins réactionnels	180
5.3.1 Chauffage brusque et grains « mâchouillés »	180
5.3.2 Mécanisme chimique de propagation du front	185
5.3.3 Influence de la granulométrie du calcaire	188
5.3.4 Chemin réactionnel et espèces intermédiaires	190
Conclusion du chapitre	192

À la lumière des études des systèmes simplifiés NS₂-porteurs de calcium et Na₁₂Ca₀₄CO₃-SiO₂ dans les chapitres 3 et 4, nous pouvons désormais appréhender l'étude du mélange vitrifiable SiO₂-CaCO₃-Na₂CO₃ complet. Les derniers exemples ont montré avec acuité la nécessité de prendre en considération les phénomènes à l'échelle du grain. C'est à cette échelle que l'articulation entre physique et chimie prend son importance, et c'est pourquoi une approche locale, fondée sur l'imagerie, est le complément d'une conception globale du verre en devenir. C'est pourquoi ce chapitre allie analyse MEB/EDX *post mortem* d'échantillons partiellement fondus et observations tomographiques *in situ*, en s'appuyant sur les chapitres précédents.

5.1 Fusions arrêtées et paramètres expérimentaux

Les états initial et final du mélange vitrifiable sont connus : on part d'une composition verrière, faite de matières premières granulaires, humidifiées dans le cadre d'une exploitation industrielle. Après un séjour prolongé à plusieurs centaines de degrés au-dessus de la température de liquidus, on soutire un silicate liquide visqueux, dont la structure relativement connue est figée par un refroidissement trop rapide pour permettre sa cristallisation. Si beaucoup de questions demeurent ouvertes quant à l'organisation atomique des verres, l'état des connaissances est tout de même assez satisfaisant pour caractériser l'objet final produit par le procédé.

Les états intermédiaires du système restent relativement peu connus. De point de vue de l'élaborateur de verre, dont le souci est la qualité du produit fini qui se doit d'être parfaitement homogène, c'est l'étape finale de digestion qui est limitante [Hrma *et al.*, 1986]. Les grains de sable infondus subissent une lente dissolution dans une fonte quasi-élaborée mais encore inhomogène. Les inconvénients qui en découlent ont été décrits en introduction de ce manuscrit, et se résument dans les grandes lignes en peu de mots : coût du chauffage, volume mort, temps d'élaboration.

Mais la persistance de grains de sable infondus pose aussi la question du chemin réactionnel suivi par le mélange vitrifiable plus tôt dans son histoire : pourquoi cette silice n'a-t-elle pas été consommée ? Quelles sont les réactions qui peuvent se produire lors de la montée en température, dans quelles proportions relatives interviennent-elles, et peuvent-elles orienter le mélange vitrifiable sur des voies plus ou moins favorables à la formation rapide de verre de qualité ?

5.1.1 Influence de la montée en température

Les résultats de [Grynberg, 2012] ont montré des rampes de température et/ou des séjours à basse température modifient la nature des intermédiaires cristallins formés dans le mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Davantage de liquides riches en silice sont formés lorsque le mélange séjourne à 820°C pendant de longues périodes, car les réactions en phase solide plus avancées ont formé plus de disilicate NS_2 .

Des essais similaires sont conduits avec le mélange ternaire 63 wt% SiO_2 -17 wt% CaCO_3 -20 wt% Na_2CO_3 , soit une composition équivalente en oxydes de 75-11-14. Le but est de vérifier si les espèces intermédiaires qui apparaissent à 900°C diffèrent selon que la montée en température se fait par un premier plateau sub-liquidus suivi d'une rampe contrôlée jusqu'à 900°C , ou par enfournement direct à 900°C . Ces essais sont réalisés avec du calcaire grossier comme avec du calcaire fin, afin de sonder une éventuelle différence de sensibilité à l'histoire thermique en fonction de la granulométrie. Les échantillons ont même allure

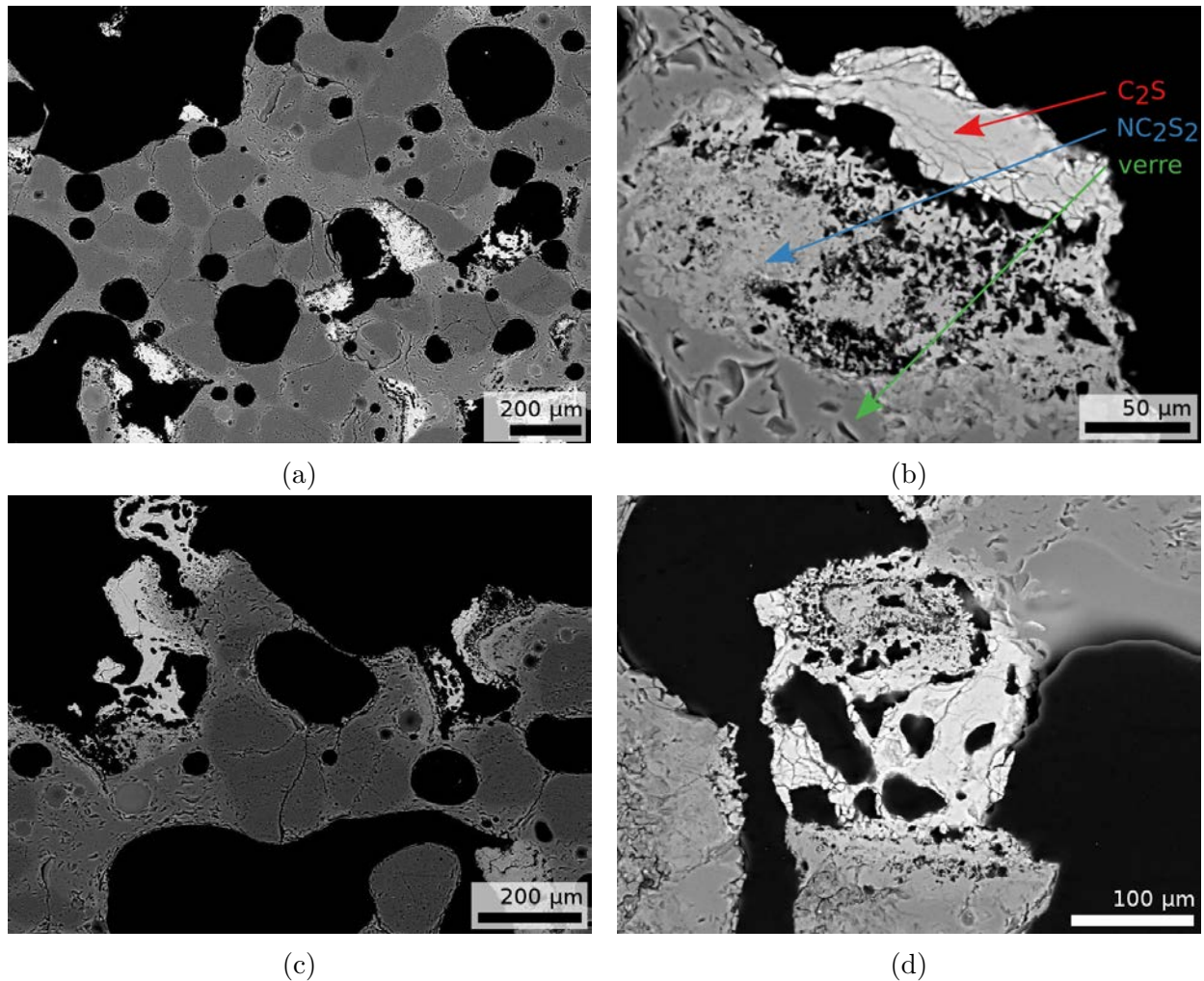


FIGURE 5.1 – Vue en électrons rétrodiffusés des échantillons n°06 (a & b) et n°08 (c & d). Tension d'accélération : 25 kV. L'échantillon n°06 a subi un séjour de 2 h à 750°C puis une montée à 10 K.min⁻¹ jusqu'à 900°C, pour un plateau final de 45 min. L'échantillon n°08 a été enfourné directement à 900°C pour un traitement de 45 min. Le polissage imparfait est à l'origine de la surface irrégulière. La phase gris intermédiaire est le silicate vitreux, les blocs gris sombres arrondis sont des grains de sable, les espèces blanches ou grises clair sont riches en CaO. Le fond noir est la résine d'enrobage.

générale après découpe et polissage : un mélange très partiellement vitrifié, où de nombreux grains infondus sont maintenus par une phase vitreuse.

La [Figure 5.1](#) montre la comparaison entre deux échantillons réalisés avec une même composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(F)-20 wt% Na₂CO₃(M). L'allure d'ensemble des deux échantillons est similaire ([Figure 5.1a](#) et [Figure 5.1c](#)). Les grains calciques, de taille et de morphologie éloignées des grains de calcaires introduits (100–160 µm), sont répartis dans l'échantillon, qui est principalement constitué de grains de sable agglomérés par le silicate vitreux. Les grains de sable n'ont pas subi de changement de taille notable à première vue, par rapport à la coupe granulométrique utilisées (200–250 µm). On observe également que le détail des grains calciques ([Figure 5.1b](#) et [Figure 5.1d](#)) est identique jusque dans le cas de morphologies très particulières, comme celles montrées ici. Ces figures montrent toutes deux un grain calcique à moitié embarqué dans la matrice vitreuse, à moitié débouchant sur une cavité. Ils comportent une partie lisse, compacte et macro-poreuse du côté cavité, et une partie micro-poreuse d'un gris intermédiaire du côté verre. Les pointées EDS sur la partie blanche et compacte révèlent uniformément une composition de 33-65-5, avec une variabilité de la teneur en Na₂O. Il s'agit donc de C₂S dopé à l'oxyde de sodium, comme indiqué par le domaine de solution solide sur le diagramme ternaire expérimental ([Figure 3.3](#)). Le niveau de gris intermédiaire et uniforme de la couche située entre la matrice vitreuse et la partie blanche traduit sa composition, elle aussi intermédiaire entre le silicate amorphe et le grain calcique. Là encore, les pointées EDS montrent une composition très peu variable d'un endroit à l'autre et d'un échantillon à l'autre, d'environ 41-29-30, ce qui correspond à l'erreur de mesure près au sesquisilicate NC₂S₂.

L'expérience reconduite avec des grains de calcaire grossiers (400-500 µm) est présentée par la [Figure 5.2](#). L'échantillon n°07 ([Figure 5.2a](#) et [Figure 5.2b](#)) a subi un plateau de 2 h à 750°C, puis une rampe de 10 K.min⁻¹ jusqu'à 900°C, puis un plateau de 45 min. L'échantillon n°09 ([Figure 5.2c](#) et [Figure 5.2d](#)) a été enfourné directement à 900°C pour un plateau de 45 min.

La même similarité entre les deux échantillons est retrouvée à grande échelle ([Figure 5.2a](#) et [Figure 5.2c](#)) : les grains calciques sont mouillés par le silicate fondu, et englobés à des degrés divers. Il n'y a pas de regroupement massif de grains dans des cavités. On note en revanche l'apparition fréquente d'une morphologie très poreuse, quasiment absente des échantillons préparés avec du calcaire fin. Ce type de grain n'est jamais en contact franc et direct avec la matrice vitreuse. Des pointées EDS montrent que ces grains n'ont pas d'autre signal que celui du calcium : il s'agit donc de CaO, possiblement recarbonaté. Cela est cohérent avec une rétention de la morphologie typique de la calcination mise en évidence dans des observations antérieures ([Figure 3.15](#)). Une vue de détail ([Figure 5.2b](#) et [Figure 5.2d](#)) des grains calciques compacts révèle une similarité totale de leur morphologie entre les deux échantillons : une masse lisse et compacte, contenant de rares grands pores, puis une interface

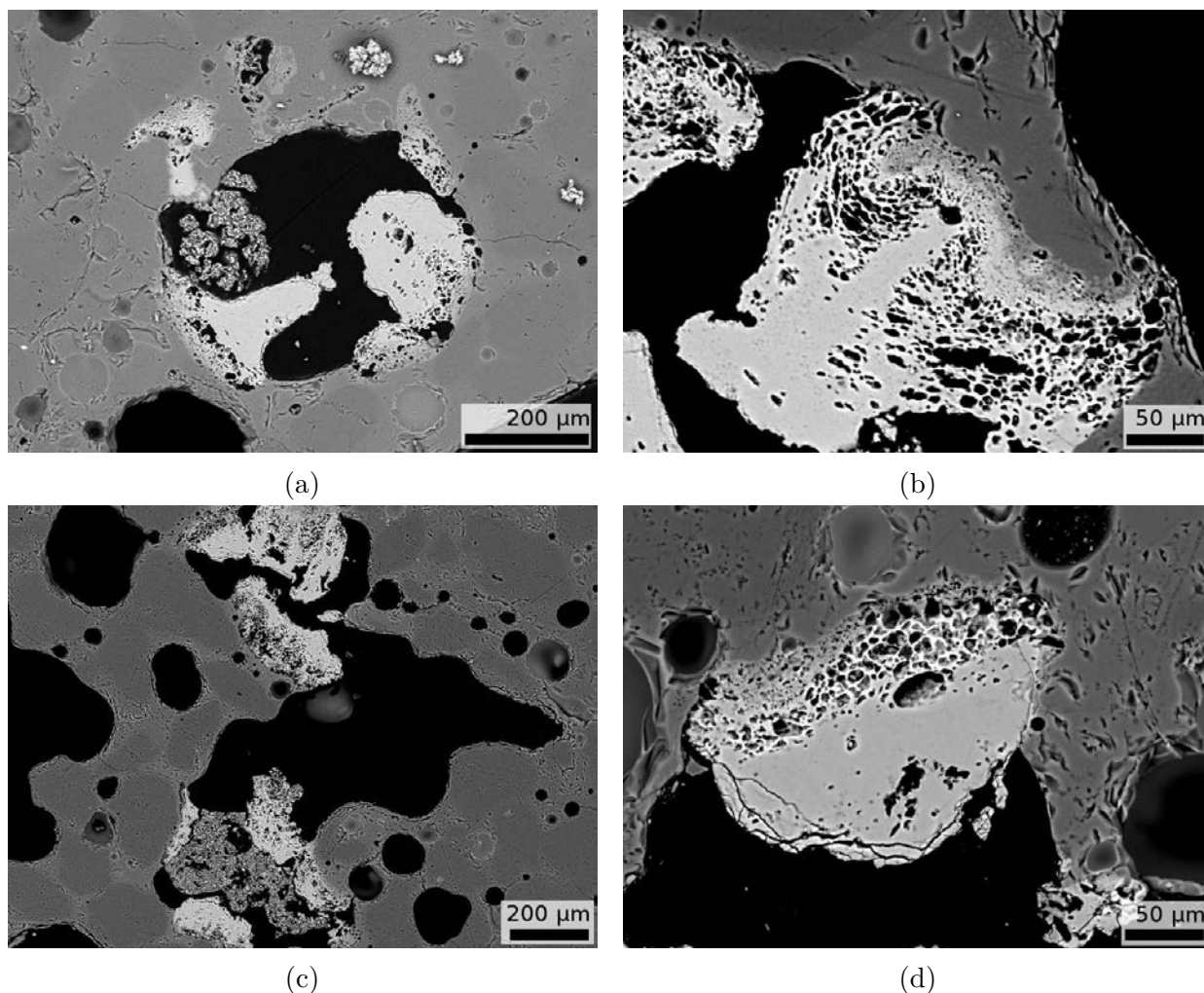


FIGURE 5.2 – Vue en électrons rétrodiffusés des échantillons n°07 (a & b) et n°09 (c & d). Tension d'accélération : 25 kV. L'échantillon n°06 a subi un séjour de 2 h à 750°C puis une montée à 10 K.min⁻¹ jusqu'à 900°C, pour un plateau final de 45 min. L'échantillon n°08 a été enfourné directement à 900°C pour un traitement de 45 min. Le polissage imparfait est à l'origine de la surface irrégulière. La phase gris intermédiaire est le silicate vitreux, les blocs gris sombres arrondis sont des grains de sable, les espèces blanches ou grises clair sont riches en CaO. Le fond noir est la résine d'enrobage. On note sur l'image a deux poussières sur l'échantillon, entourées d'une « ombre » due à un effet de charge.

très poreuse voire « mousseuse », couverte d'une interface grise intermédiaire en contact avec le silicate vitreux. Cette allure n'est pas sans rappeler les produits d'attaque de la silice par le carbonate eutectique tels que dévoilés par la tomographie (page 151). Ce point particulier, et son implication pour la fusion du mélange vitrifiable ternaire, sera discuté plus en détail à la lumière d'expériences tomographiques dans ce chapitre. Les pointés EDS permettent d'attribuer à la partie compacte la composition $C_2S(4 \text{ wt\% N})$, et à la couche intermédiaire celle de NC_2S_2 .

Ces expériences montrent qu'à durée de séjour identique à 900°C , l'histoire thermique antérieure est sans impact sur la nature des composés intermédiaires formés, ni probablement sur leur mode de formation, au vu de la similarité troublante de morphologie. Cette conclusion est tirée de l'observation attentive à l'échelle complète des échantillons des espèces calciques, et est indépendante de la granulométrie du calcaire utilisé. La même observation peut être faite en comparant des échantillons portés d'emblée à 1100°C à d'autres ayant séjourné à 900°C avant de monter à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ à 1100°C . C'est pourquoi tous les échantillons sont, sauf mention contraire, directement enfournés à la température d'intérêt du traitement thermique.

5.1.2 Influence de la durée de traitement thermique

Une série d'essais est conduite avec la même composition, $63 \text{ wt\% SiO}_2(\text{M})-17 \text{ wt\% CaCO}_3(\text{G})-20 \text{ wt\% Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$, mais à des durées qui s'échelonnent de 30 min à 2 h. L'expérience montre qu'une durée inférieure à 45 min ne permet pas d'obtenir une quantité de silicate fondu suffisante, ou un mouillage adéquat des grains par ce liquide. La cohésion du mélange partiellement vitrifié est trop faible pour lui permettre d'être préparé en suivant nos protocoles.

La Figure 5.3 montre une série de vues prises pour des temps de traitement différents à 900°C , centrées sur la morphologie des grains calciques et leurs interfaces avec le mélange vitrifiable. La ressemblance entre les grains est appuyée : il s'agit soit de grains d'oxyde de calcium ayant conservé la porosité générée par la calcination (non montrés sur la figure), soit de grains de belite reliés au mélange vitrifiable *via* une ou plusieurs couche(s) de composés définis. La principale différence entre les temps de traitement réside dans l'épaisseur des composés intermédiaires, qui croît avec le temps, et par l'apparition de ces composés définis à l'écart de l'interface. S'il peut s'agir d'un artefact de coupe de l'échantillon (le domaine en apparence isolé est en réalité en contact avec une interface par le dessus ou le dessous), cela peut également être une précipitation au refroidissement. Un temps de traitement plus long est associé à une progression de la dissolution, ce qui conduit à un verre plus riche en CaO plus loin de l'interface. Lors du refroidissement, une sursaturation peut apparaître et former des composés définis, alors cristallins. En dehors de cette différence, les mêmes

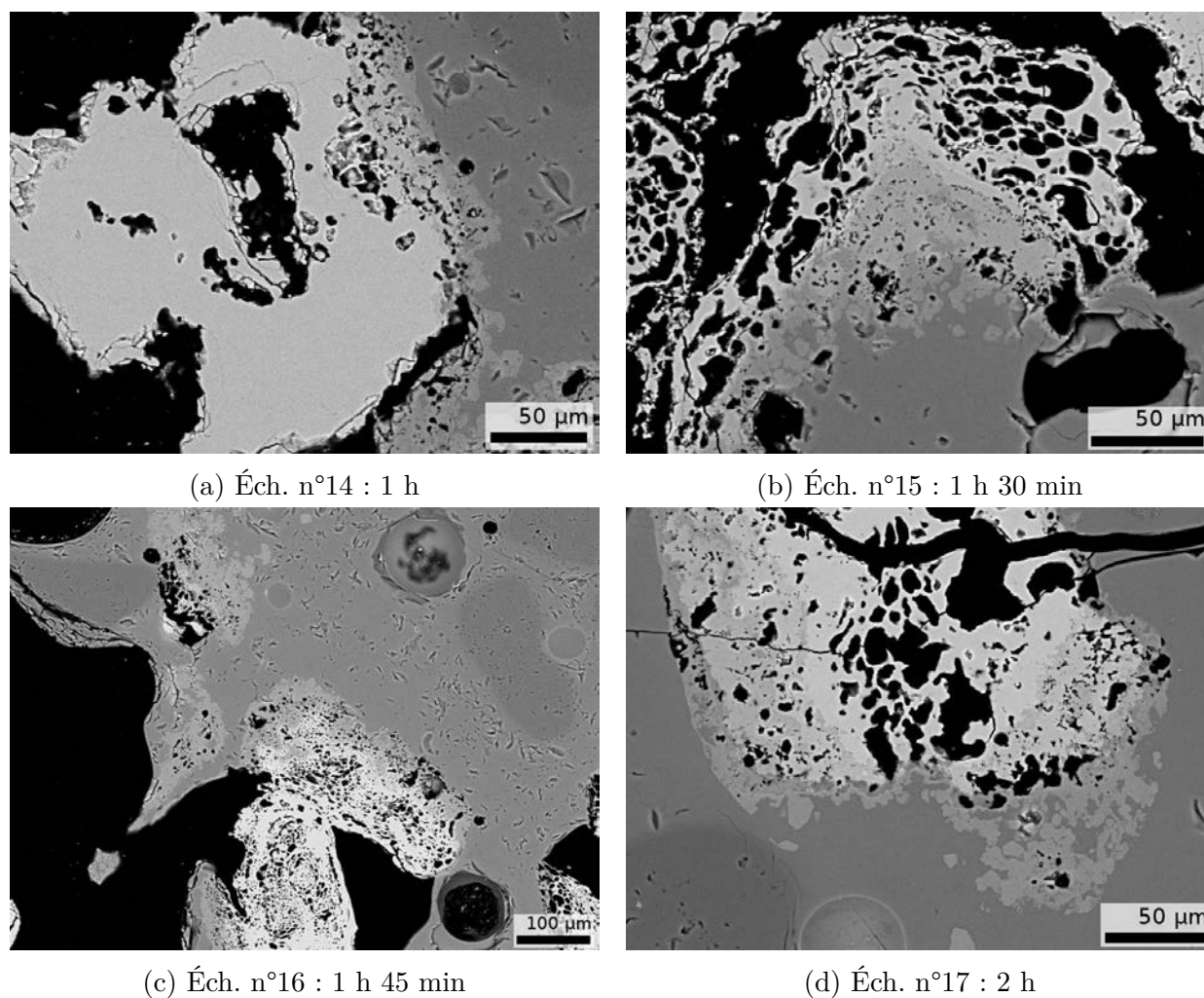


FIGURE 5.3 – Vue en électrons rétrodiffusés des échantillons traités à 900°C pendant des temps croissants. Tension d'accélération : 20 kV. Tous les mélanges vitrifiables sont identiques : 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$.

composés sont retrouvés dans tous les échantillons à partir de 45 min de traitement : CaO, C₂S, NC₂S₂, NC₂S₃ et plus rarement N₂CS₃ ou NCS₂. Par la suite, tous les traitements thermiques sont réalisés pendant une durée de 45 minutes, suffisante pour faire apparaître les espèces intermédiaires.

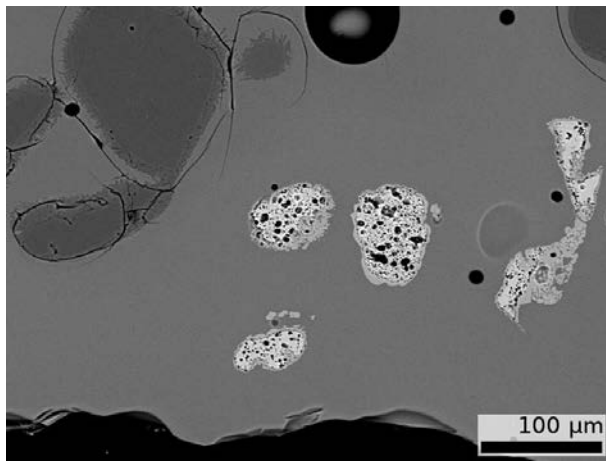
5.1.3 Influence de la température

Puisqu'une durée de 45 min est suffisante pour que le système exprime les différentes voies réactionnelles dans des proportions représentatives de son évolution ultérieure, et puisque l'histoire thermique antérieure au séjour de plus haute température est de peu d'impact, il est possible de comparer des mélanges traités directement à une température cible pendant 45 min. La [Figure 5.4a](#) illustre l'allure générale des mélanges vitrifiables classiques (composition cible en oxydes : 75-11-14) portés à 1100°C ([figures 5.4a et 5.4b](#)) et 1300°C ([figures 5.4c et 5.4d](#)), avec des granulométries différentes de calcaire.

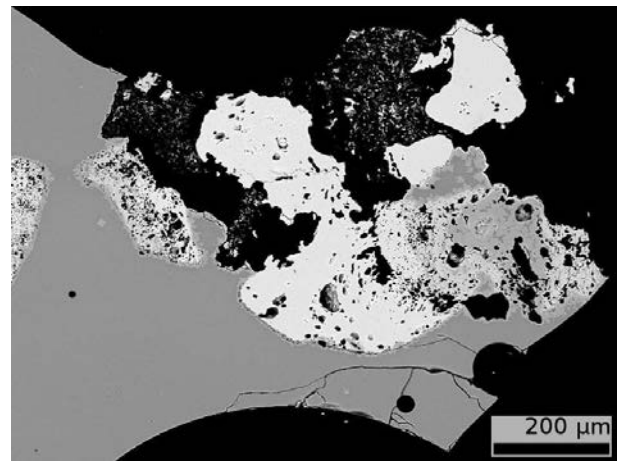
De manière générale, la fraction de silicate vitreux, phase grise intermédiaire sur les clichés MEB, est plus grande que lors de traitement à 900°C. Les grains de sable présentent une couronne de composés solides aciculaires (voir en haut à droite sur la [Figure 5.4a](#) et [Figure 5.4c](#)). Cette structure plaide en faveur d'une formation par cristallisation à la descente en température. Les pointés EDS montrent, en accord avec le contraste d'électrons rétrodiffusés, qu'il s'agit de cristallisations de silice. Souvent, ces cristaux formés au refroidissement ne sont pas de quartz mais de tridymite ou de cristobalite, bien que la température de formation de ces allotropes n'ait pas nécessairement été atteinte lors du traitement thermique. Des pointés Raman permettraient de les distinguer. Quel que soit le polymorphe formé, il traduit l'enrichissement du silicate liquide en silice par dissolution et diffusion de SiO₂ depuis les bords du grain de sable. Le système n'est donc plus limité par la gamme de compositions liquides possibles à la température de traitement : la cinétique de transport de SiO₂ se manifeste. Des hétérogénéités de composition de la phase vitreuse sont même visibles lorsque le calcaire employé est grossier, en accord avec [[Chopin et al., 2010](#)] : des panaches de verres de composition différentes de plusieurs millimètres sur la [Figure 5.4d](#). Ces structures seront abordées plus en détail dans le [chapitre 6](#).

Autre fait notable : les infondus calciques sont quasiment absents des échantillons traités à 1300°C. Leur rareté est en tout cas telle qu'ils ne sont pas observés lors d'une coupe des fragments de l'échantillon, ce qui n'exclut pas toutefois complètement leur présence. Cette observation est cohérente avec la rareté des infondus calciques dans le procédé de fusion industrielle, qui ne surviennent que lorsque du calcaire de granulométrie extrêmement grossière (centimétrique) est employé. À 1100°C, les [figures 5.4a et 5.4b](#) illustrent la présence de C₂S et NC₂S₃. Le sesquisilicate NC₂S₂ et CaO apparaissent également selon les échantillons.

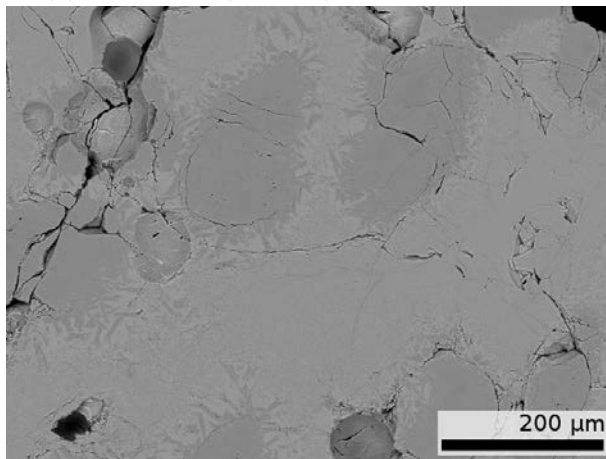
L'avancement du mélange vitrifiable vers le verre homogène, pour un temps identique de



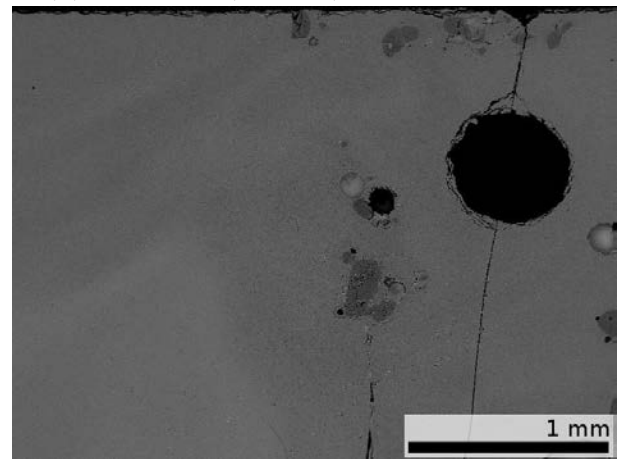
(a) Éch. n°18 (M-F-M) : 45 min à 1100°C



(b) Éch. n°19 (M-G-M) : 45 min à 1100°C



(c) Éch. n°44 (M-M-M) : 45 min à 1300°C



(d) Éch. n°47 (M-G-M) : 45 min à 1300°C

FIGURE 5.4 – Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons traités à 1100°C, n°18 (a, M-F-M) et n°19 (b, M-G-M), et des échantillons traités à 1300°C, n°44 (c, M-M-M) et n°47 (d, M-G-M). Tensions d'accélération : 20 kV (éch. n°18 & n°19), 15 kV (éch. n°44 & n°47). Tous les mélanges vitrifiables sont identiques : 63 wt% SiO₂-17 wt% CaCO₃-20 wt% Na₂CO₃.

traitement thermique de 45 min, est sans surprise bien plus important à 1300°C qu'à 900°C. C'est pourquoi, pour comprendre les étapes précoces et intermédiaires de la réactivité qui orientent le mélange vers une route réactionnelle, les études à basse (900°C) et moyenne (1100°C) températures sont d'un plus grand intérêt. Les traitements thermiques sont en revanche bien adéquats pour l'étude de la répercussion de ces chemins physicochimiques sur le verre quasi-élaboré.

5.1.4 Influence de la granulométrie

Abordée en filigrane tout au long de cette partie dédiée aux fusions arrêtées, la granulométrie des réactifs est d'une importance cruciale. Il est connu des verriers que la granulométrie des matières premières est un facteur à contrôler étroitement : trop fin, le carbonate de sodium est source d'envols corrosifs qui altèrent prématurément les régénérateurs de chaleur, trop grossier, le calcaire conduit à du verre hétérogène, trop polydisperse, le sable produit des infondus tenaces. Le comportement du sable est emblématique : s'il est polydisperse, c'est-à-dire que des grains très fins coexistent avec d'autres bien plus gros, alors les grains fins peuvent être dissous dès les premières phases de la réaction tandis que les plus gros grains persisteront dans une fonte déjà riche en SiO_2 . La différence de teneur en SiO_2 qui est le moteur thermodynamique de la dissolution est alors réduite, et la viscosité de la fonte est élevée. Cette dernière est même à l'origine du regroupement des grains de sable, décrit par [Schweiger *et al.*, 2010], lorsque la granulométrie est importante. Toutes les conditions sont alors réunies pour défavoriser la digestion.

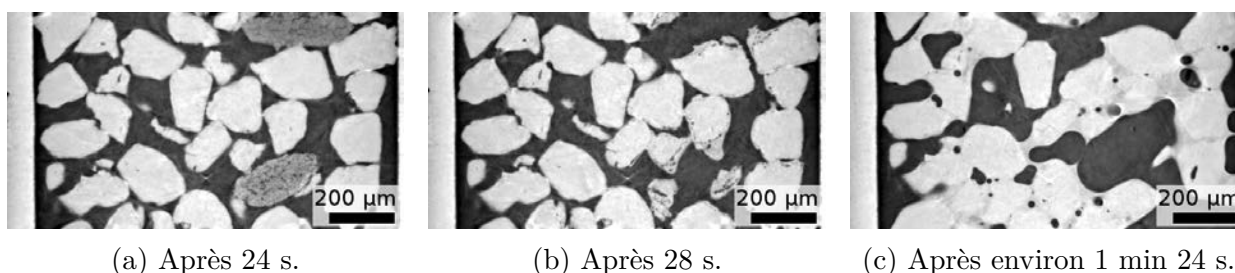
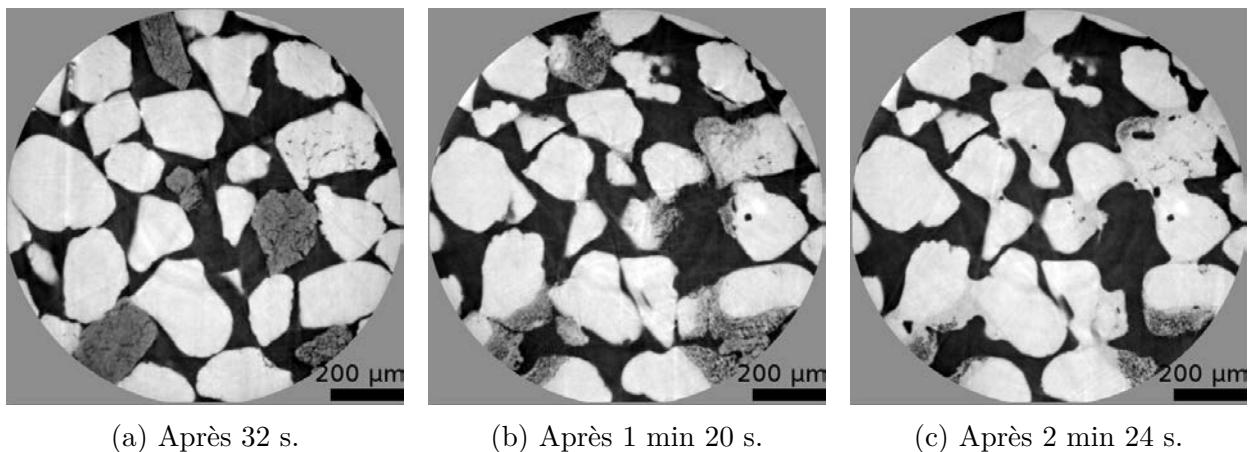


FIGURE 5.5 – Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 90 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -10 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip04 de novembre 2012). Temps d'exposition de 1,25 ms par radiographie, 800 projections acquises sur 180°, 1 tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Chauffage à 900°C. Après un temps d'induction (a), le mélange arrive à température, juste avant le point de fusion de Na_2CO_3 . Tout juste 4 s après, Na_2CO_3 a fondu brusquement et réagi avec les grains de sable voisins (b) : des silicates de sodium, visibles sous formes de couches minces épousant la courbe des grains, sont formés rapidement. La poursuite du chauffage conduit finalement à un liquide (c).

Les grains de sables peuvent réagir en phase solide avec Na_2CO_3 pour former du mé-tasilicate et du disilicate de sodium et CO_2 . La formation de l'un ou de l'autre de ces

silicates, ainsi que l'avancement qu'atteignent ces réactions en phase solide, sont des facteurs dépendant de l'histoire thermique. Le cas d'un chauffage brusque au dessus du point de fusion du carbonate de sodium est illustré par la [Figure 5.5](#). Un mélange 90 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -10 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ est utilisé : délibérément appauvri en carbonate de sodium, il permet de mieux observer l'influence individuelle d'un grain de Na_2CO_3 . En très peu de temps, le mélange vitrifiable voit tous les grains de Na_2CO_3 initialement présents ([Figure 5.5a](#)) fondre brutalement. En mouillant les grains de sable voisins, ils forment des silicates de sodium ([Figure 5.5b](#)). Ce mouillage est très local : les silicates de sodium ne sont présents qu'au voisinage des points de contact entre grains de sables de carbonate de sodium. Vu que ces silicates restent solides, il ne peut s'agir que de métasilicate de sodium NS, car NS_2 formerait très rapidement un eutectique avec SiO_2 , tandis que la température de fusion de NS est de 1090°C . Ces observations sont en accord avec l'étude détaillée de la réaction par MAS-NMR ^{29}Si de [[Jones et al., 2005a](#)]. Prolonger le chauffage ([Figure 5.5c](#)) conduit naturellement à la formation d'un liquide qui s'équilibrerait finalement avec la tridymite.



(a) Après 32 s.

(b) Après 1 min 20 s.

(c) Après 2 min 24 s.

FIGURE 5.6 – Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 90 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -10 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip01 de novembre 2012). Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 3 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Chauffage à 800°C . Après un temps d'induction (a), le mélange vitrifiable arrive à température. Des front de réaction se propagent à l'intérieur des grains de sables depuis le point de contact avec les grains de carbonate de sodium (b) : $n\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{Si}_n\text{O}_{2n+1} + \text{CO}_2$. Ici, du disilicate ($n = 2$) est formé. En effet, un liquide apparaît au contact des silicates de sodium et des grains de sable (c), signant l'eutectique NS_2 -S.

Un suivi par analyse thermogravimétrique, comme le font [[Savard et Speyer, 1993](#)], permet de mettre en évidence une formation à plus basse température de disilicate de sodium. La tomographie *in situ* ([Figure 5.6](#)) permet de visualiser le processus en offrant un moyen d'identification indirect de la réaction. Dans un mélange 90 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -10 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$, où chaque grain de carbonate de sodium est entouré de grains de sable (Fi-

gure 5.6a), un front de réaction se propage depuis les points de contact entre SiO_2 et Na_2CO_3 , vers l'intérieur des grains de sable. Ceci est cohérent avec la différence de mobilité atomique entre Si et Na. La Figure 5.6b montre la persistance des grains de carbonate de sodium pendant que la réaction de conversion progresse, et transforme les grains de sable compacts en produits micro-poreux. Un front de liquide finit par apparaître du côté du grain de sable (Figure 5.6c), puis se propage vers l'extérieur. Par conséquent, et vu la température de l'échantillon de 800°C , ce liquide est l'eutectique $\text{NS}_2\text{-S}$. C'est ainsi que le produit de réaction est indirectement identifié.

D'autres mécanismes réactionnels qui se produisent dans le mélange binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ sont développés plus en détail dans [Grynberg *et al.*, 2015]. On peut toutefois retenir que, dans l'ensemble, les réactions entre la sable et le carbonate de sodium conduisent rapidement à des silicates de sodium liquides, assez indépendamment de la granulométrie. Des grains fins peuvent certes être entièrement consommés par des fronts de réactions, ce qui n'est pas le cas de grains plus gros, ce qui explique les problèmes posés par la polydispersité du sable. Les chemins réactionnels restent cependant les mêmes.

Le cas du calcaire est différent : la granulométrie semble avoir un impact direct sur le chemin réactionnel suivi. Des images MEB sur figures antérieures donnent une première idée de la variété des formes, tailles et textures des grains calciques, qui apparaissent plus blancs grâce au contraste d'électrons rétrodiffusés. L'échantillon n°22, un mélange vitrifiable ternaire classique préparé avec du calcaire grossier, est présenté en Figure 5.7. Les grands grains de calcaire (400–500 μm) permettent de mettre en lumière la diversité des espèces formées à partir de CaCO_3 , et ce faisant, la variété des chemins physicochimiques existants. Les figures 5.7a et 5.7b montrent l'allure typique des grains de chaux formés : ils conservent la forme et la taille des grains de calcaire de départ. Ils exhibent une porosité très fine et régulière, ce qui peut les rendre difficile à voir en électrons rétrodiffusés, mais immédiatement perceptibles grâce à la sensibilité au relief des électrons secondaires. Il est très rare de trouver des grains de CaO sur les échantillons préparés à partir de calcaire fin (160–200 μm), mais relativement fréquent en utilisant du calcaire moyen (200–250 μm). Il arrive également que des grains calciques très proches sur l'échantillon aient des formes et des compositions très différentes.

Des grains de chaux, très visibles en électrons secondaires (Figure 5.7d) sont immédiatement attenants à des grains de belite (clairement identifiables grâce au contraste d'électrons rétrodiffusés, Figure 5.7c). Les masses de CaO ont une forme généralement convexe. Une telle masse peut très bien être un fragment du grain de calcaire d'origine. Les grains de belite sont tantôt très poreux et de forme allongée (voire tourmentée), tantôt massifs et compacts. Leur grande proximité avec les masses de CaO interroge : et si les masses de C_2S et de CaO provenaient d'un même grain de calcaire qui avait subi deux voies réactionnelles différentes ?

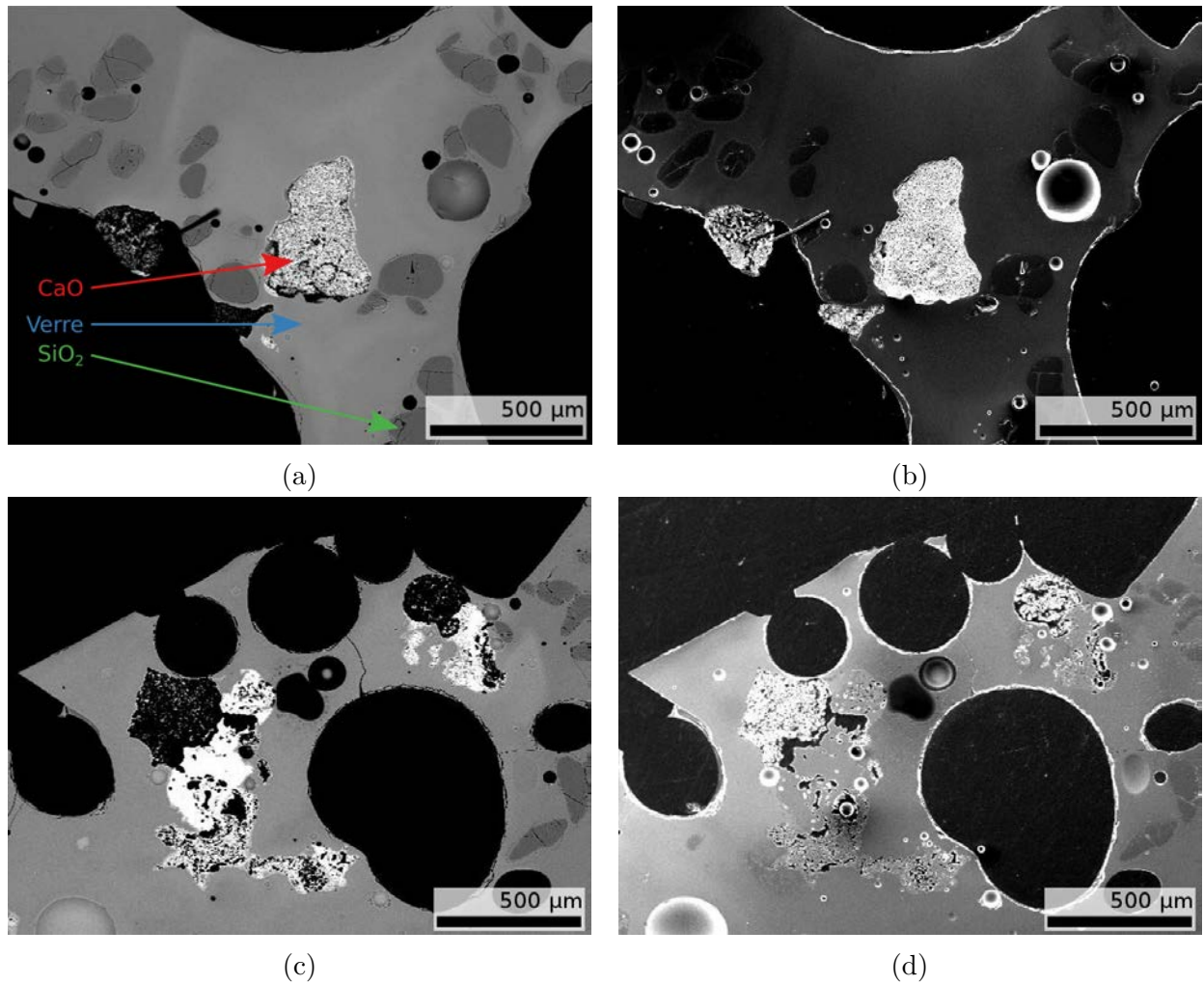


FIGURE 5.7 – Vues en électrons rétrodiffusés (a & c) et secondaires (b & d) de l'échantillon n°22, de composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(G)-20 wt% Na₂CO₃(M), soit une composition équivalente en oxydes de 75-11-14. Histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération : 20 kV. Une poussière est présente sur les vues a et c, où on note aussi l'hétérogénéité du verre.

5.2 Du système polyphasé à la fonte quasi-élaborée

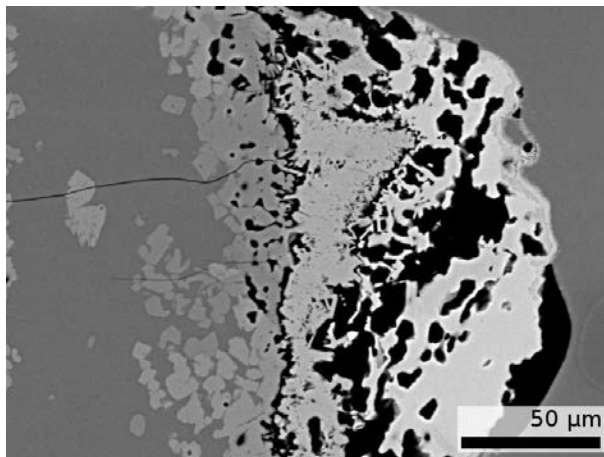
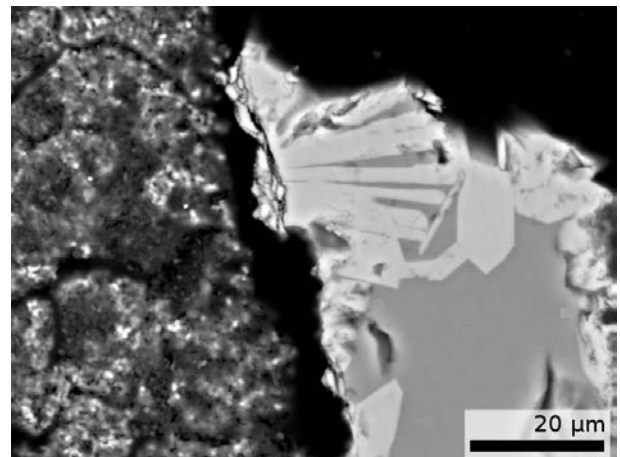
5.2.1 Nature, morphologie et structure des espèces intermédiaires

Un grand nombre de composés intermédiaires est formé, aussi bien à 900°C qu'à 1100°C, et leurs morphologies méritent discussion. La [Figure 5.8](#) illustre la diversité des composés formés et de leurs allures.

La belite (C_2S) apparaît très fréquemment dans les échantillons. Notamment, sa forme est très variable et sa taille est rarement celle des grains de départ. La [Figure 5.8e](#) illustre bien ce cas de figure : les grains de chaux visibles ont conservé l'allure du calcaire grossier (400–500 μm) de départ, tandis que les fragments d'orthosilicate de calcium n'ont conservé ni l'une ni l'autre. Les figures [5.1](#) et [5.3](#) ont déjà montré l'existence de couches de composés définis entre C_2S et le silicate vitreux. Les figures [5.8a](#) et [5.8f](#) montrent qu'une séquence de couches peuvent en fait exister. On trouve souvent à son contact immédiat NC_2S_2 , suivi d'un autre intermédiaire comme NC_2S_3 ([Figure 5.8c](#)), ou plus rarement N_2CS_3 ([Figure 5.8a](#)) ou encore NCS_2 ([Figure 5.8f](#)). Il arrive même que la belite puisse être entièrement convertie en NC_2S_2 , laquelle se dissout ensuite à travers une couche de stœchiométrie incertaine ([Figure 5.8d](#)). Quant à la chaux, elle est souvent mal mouillée par le silicate liquide ([Figure 5.8c](#)). Cette apparence peut être trompeuse : la pousse de cristaux de wollastonite, prismatiques et donc caractéristiques d'une dévitrification ([Figure 5.8b](#)), traduit un enrichissement local du silicate en calcium qui ne peut se faire sans contact entre le liquide et le grain de CaO .

La présence, modérément rare, de structures en coques ([Figure 5.8d](#) et [Figure 5.8f](#)) est évocatrice. Le contenu de ces coques est plus riche en silice que l'extérieur, qui est plus riche en calcium. La dimension de la cavité est compatible avec la taille d'un grain de sable. Ceci constitue un indice fort en faveur d'un mécanisme de formation *via* l'attaque rapide d'un grain de sable par un carbonate mixte, comme décrit à la [sous-section 4.3.5](#). La cohérence avec les paramètres physiques de taille et de forme se double d'une cohérence avec le mécanisme chimique proposé : on retrouve une accumulation du calcium en périphérie, avec ensuite un sesquisilicate plus sodique comme NC_2S_2 , puis enfin un métasilicate plus sodique comme NCS_2 ou NC_2S_3 . Les traces de silicates vitreux à l'intérieure de la coque sur la [Figure 5.8f](#) ont même une composition très proche de NS_2 .

La succession de composés définis entre le pôle calcique et le silicate fondu n'est pas sans rappeler la règle des étapes d'Ostwald, qui explique que la succession de réactions qui permet d'avancer d'un état initial du système à son état final (ici le silicate liquide homogène) passe par une succession d'étapes formant d'abord les phases les moins stables. Une démonstration thermodynamique en est donnée par [[Van Santen, 1984](#)]. Cette succession d'étapes qui font converger la diversité des compositions vers le point cible dans le diagramme de phase est visualisable à l'échelle locale par le tracé des chemins de diffusion, détaillé à la sous-section

(a) De gauche à droite : N_2CS_3 , NC_2S_2 , C_2S .

(b) À gauche : CaO. Prismes : CS.

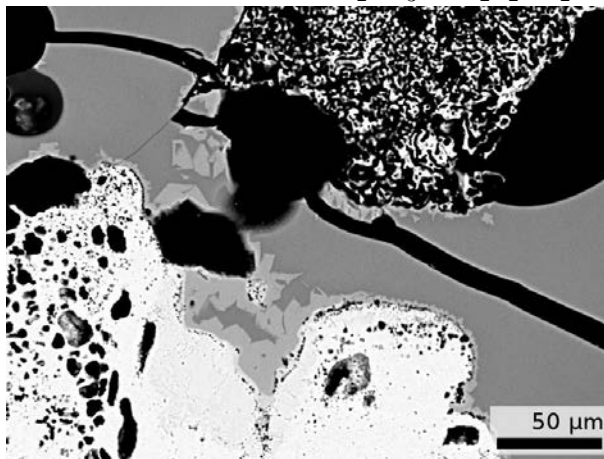
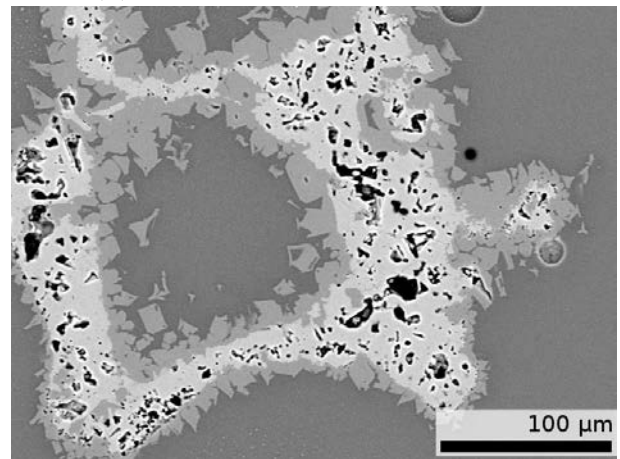
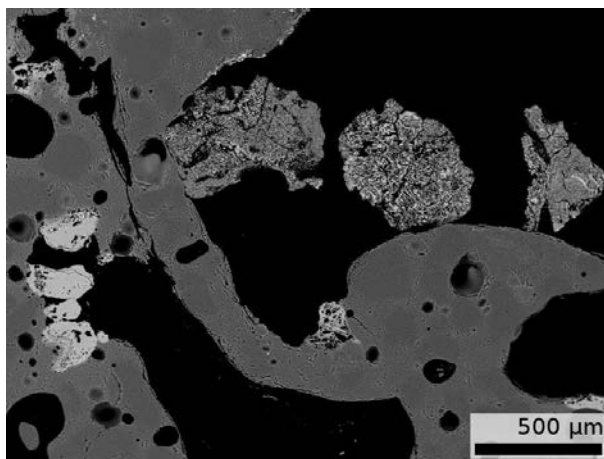
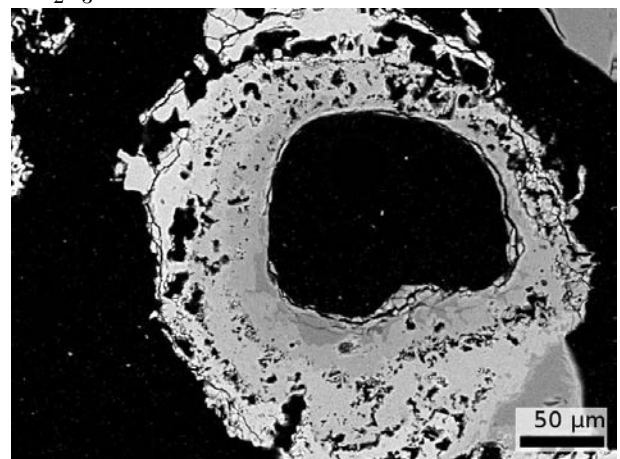
(c) De haut en bas : CaO, NC_2S_3 , C_2S .(d) Masse blanche : NC_2S_2 . Frange grise : NC_2S_3 ?(e) À gauche C_2S , à droite CaO.(f) De l'extérieur vers l'intérieur : C_2S , NC_2S_2 , NCS_2

FIGURE 5.8 – Vues en électrons rétrodiffusés d'échantillons présentant la diversité des morphologies et composés intermédiaires formés au cours de traitements thermiques de mélanges vitrifiables de composition en oxyde 75-11-14.

suiivante.

La technique privilégiée de suivi *in situ* de la formation et de la disparition des espèces intermédiaires est la DRX à haute température. Appliquée aux mélanges vitrifiables silico-sodocalciques par [Dolan et Misture, 2007], elle présente un inconvénient notable quoiqu'admis par les auteurs : la profondeur de pénétration du rayonnement X est de l'ordre de 10 μm . Il faut donc supposer que la surface du mélange représente fidèlement la masse, ce qui est sujet à caution vu l'importance de l'atmosphère. Par ailleurs, la taille de grains est éloignée de celle d'un mélange vitrifiable classique, et nos expériences ont montré que cela n'était pas sans impact, par exemple pour la formation de lime. Les auteurs détectent toutefois la formation significative de nyerereite $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ lors du chauffage du système binaire $\text{CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, et donnent une équation de cinétique de formation, contrôlée par la diffusion. Lors du chauffage à 750°C d'un mélange ternaire intimement mélangé au mortier (composition en oxydes : 66,7-16,7-16,7), Dolan et Misture ne détectent en revanche plus la formation de carbonate double, mais celle de NS_2 et NC_2S_3 avec une teneur notable de près de 10 wt% de CaO. Ces observations confirment l'importance d'avoir une atmosphère plausible pour obtenir des résultats comparables au mélange vitrifié en creuset ou en four industriel. Dans des travaux antérieurs, [Dolan et Misture, 2004b] chauffent à $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ des mélanges $x\text{ wt}\% \text{SiO}_2\text{-}\frac{100-x}{2}\text{ wt}\% \text{CaCO}_3\text{-}\frac{100-x}{2}\text{ wt}\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ (avec $x = 33, 50, 66\text{ wt}\%$) et suivent la formation des composés intermédiaires par DRX *in situ*. Le carbonate double $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ n'est pas détecté, mais C_2S , NC_2S_3 et N_2CS_3 le sont, au côté des métrasilicate et disilicate de sodium. Les auteurs concluent de cette absence de détection de carbonate double que la formation des silicates ternaires se fait par réaction entre silicates de sodium et CaO. Leur étude, par ailleurs riche et soigneuse, est ici contestable sous deux angles :

- ni la formation de solution solide de carbonate de sodium dopée au calcium ni celle d'un liquide eutectique ne sont repérables par diffraction des rayons X ;
- la profondeur de pénétration limitée des rayons X ne permet pas de conclure que les réactifs mis en présence pour former NC_2S_3 sont directement les silicates de sodium et CaCO_3 ou CaO.

La morphologie en couches successives, observée lors des fusions arrêtées et clairement visible sur les coupes en microscopie électronique, suggère au contraire que ces silicates ternaires sont le fruit de la réaction entre NC_2S_2 ou C_2S et le silicate liquide, assez bien représenté par NS_2 . Vu l'épaisseur mince de NC_2S_2 obtenue pour des traitements de 45 min à 900°C , il n'est pas surprenant que la DRX n'ait pu le détecter. Enfin, toutes les observations faites durant cette thèse sur la formation de la belite soulignent au contraire le rôle que jouent les carbonates mixtes.

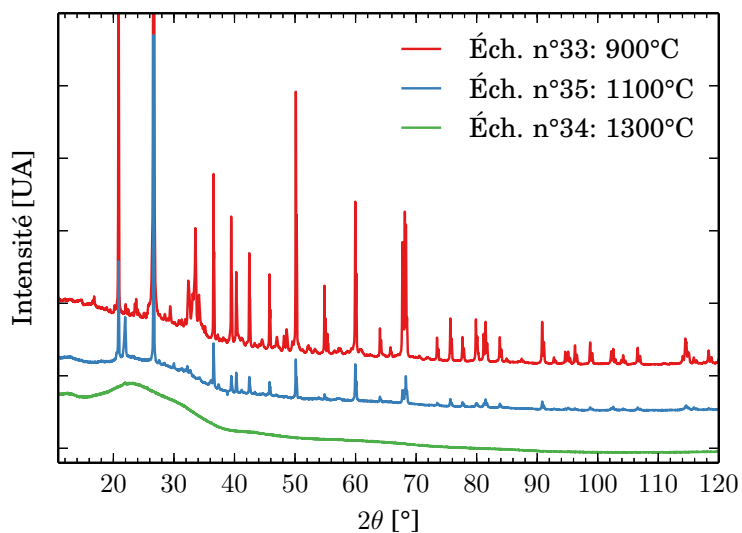
Dans une étude sur les mélanges vitrifiables granulés par atomisation-séchage (*spray drying*) ou par barbotine (*slurry*), [Tsujiura *et al.*, 2009] reconnaissent la formation du carbonate double $\text{NC}\bar{\text{c}}_2$ et identifient son importance pour la réactivité grâce au décalage du

pic d'émission de CO_2 vers les basses températures, tout en notant que le désaccord avec les résultats de diffraction de [Dolan et Misture, 2004a] s'explique par l'imprécision de ± 10 wt% de la DRX. Dans une étude plus récente, [Tsujimura *et al.*, 2012], les auteurs arrivent à distinguer un très faible signal de diffraction à 800°C dans un mélange vitrifiable granulé à sec qu'ils attribuent à $\text{NC}\bar{\text{C}}_2$. Ce signal n'est pas perceptible dans les granulés obtenus par atomisation-séchage. Tsujimura et son équipe considèrent, dans la lignée de [Tammann et Oelsen, 1930], que le carbonate double réagit avec SiO_2 pour former des métasilicates NS et CS. Aucune preuve n'en est apportée, mais la taille très réduite des réactifs ainsi que le contact intime résultant de la granulation avantage très certainement des voies réactionnelles peu exprimées par un mélange de matières premières de granulométrie plus classique. Ainsi, ils détectent une formation notable de wollastonite alors que nos mélanges n'en forment jamais, sauf par dévitrification.

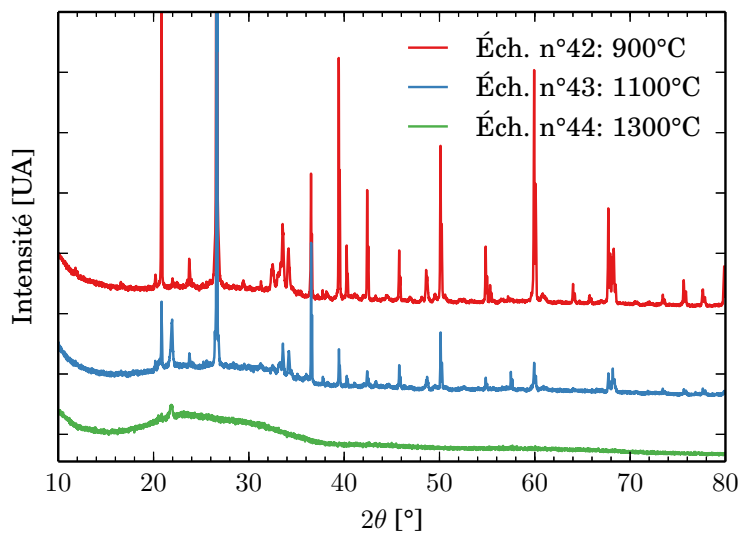
La question de la nature, cristalline ou non, des composés formés lors de nos expériences, n'a pas pu être tranchée par analyse de spectres Raman. Même si l'épaisseur des composés intermédiaires est parfois suffisante pour remplir la zone analysée par micro-Raman confocal, ils ne sont pas contrastés en microscopie optique. Les repérer sans le contraste des électrons rétrodiffusés est très difficile. Il s'agit également de composés à la formule éloignée de minéraux naturels, pour lesquels il n'existe pas de spectres de référence la plupart du temps.

Ces composés intermédiaires sont pourtant également cristallins, comme le montrent des diffractogrammes obtenus par analyse *post mortem* d'échantillons analogues (Figure 5.9 et Figure 5.10). Les identifications des composés cristallins sont résumées dans le Tableau 5.1. Un mélange vitrifiable au calcaire ultra-fin (Figure 5.9a), lorsqu'il est traité pendant 45 min à 900°C , présente sans ambiguïté les pics du quartz, N_2CS_3 ou NC_2S_3 (indiscernables), α' - C_2S et γ - C_2S . La présence de wollastonite ne peut pas être exclue. Après une même durée à 1100°C , seuls le quartz, la cristobalite, β - C_2S et CS sont encore détectés. Enfin, après traitement à 1300°C pendant 45 min, aucun pic quantifiable n'est détecté. Un calcaire moyen (Figure 5.9b) montre une variété de cristaux moindre à basse température, mais plus importante à moyenne température, et l'apparition de cristobalite à 1300°C . Le calcaire grossier (Figure 5.10) poursuit cette tendance, avec une diversité de cristaux encore réduit à 900°C mais plus marquée à 1100°C et 1300°C , où trois polymorphes de la silice coexistent.

Comme les mesures de DRX *in situ*, ces analyses ne parviennent que faiblement à détecter les espèces intermédiaires en raison de leurs mailles similaires (N_2CS_3 vs NC_2S_3) qui conduit à une forte convolution sur le diffractogramme et de leur morphologie en couches minces successives. On y trouve cependant une confirmation nécessaire de l'identité entre les composés que nous observons en microscopie électronique et ceux que d'autres équipes ne détectent qu'en DRX. On détecte également, même s'il demeure une incertitude, des phases qui n'ont pas été observées en microscopie électronique : NCS_5 , NS, NC_6S_3 , $\text{N}_2\text{C}_8\text{S}_5$... Si



(a) Calcaire ultra-fin (100–160 μm)



(b) Calcaire moyen (200–250 μm)

FIGURE 5.9 – Diffractogrammes d'échantillons réalisés à partir de mélanges vitrifiables 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% CaCO_3 -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$ traités pendant 45 min à 900°C, 1100°C ou 1300°C pour deux granulométries de calcaire : ultra-fine (100–160 μm, a) et moyenne (200–250 μm, b).

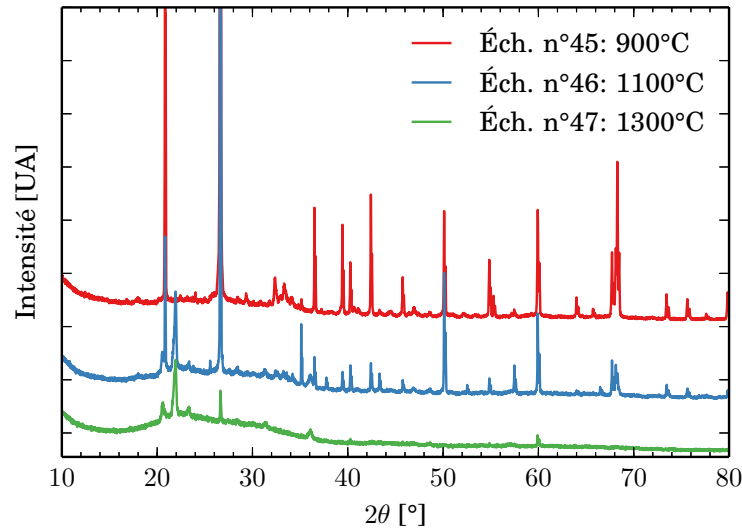


FIGURE 5.10 – Diffractogrammes d'échantillons réalisés à partir de mélanges vitrifiables 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$ traités pendant 45 min à 900°C, 1100°C ou 1300°C.

elles sont présentes en faible quantité, il est très probable qu'une coupe de l'échantillon ne soit pas à un endroit favorable pour les observer. En cela, la diffractométrie des rayons X constitue un excellent complément des techniques d'imagerie. Sa capacité à identifier les cristaux est également supérieure au micro-Raman, qui pourtant permet de cartographier l'échantillon. En effet, le signal Raman des phases cristallines est nettement plus intense que celui des phases amorphes, mais à condition qu'au moins un mode de vibration du cristal soit effectivement Raman-actif, ce qui n'est pas garanti. Des cristaux comme l'halite NaCl échappent à l'analyse Raman. Or CaO cristallise dans une structure cubique identique à NaCl , et est également formé d'ions de même charge. La chaux est donc indétectable en spectroscopie Raman. Il est cependant surprenant que CaO ne soit détecté sur aucun diffractogramme alors que les observations MEB le montrent clairement à plusieurs reprises sur des échantillons analogues à l'échantillon n°45 (courbe rouge de la [Figure 5.10](#)).

5.2.2 Chemins de diffusion

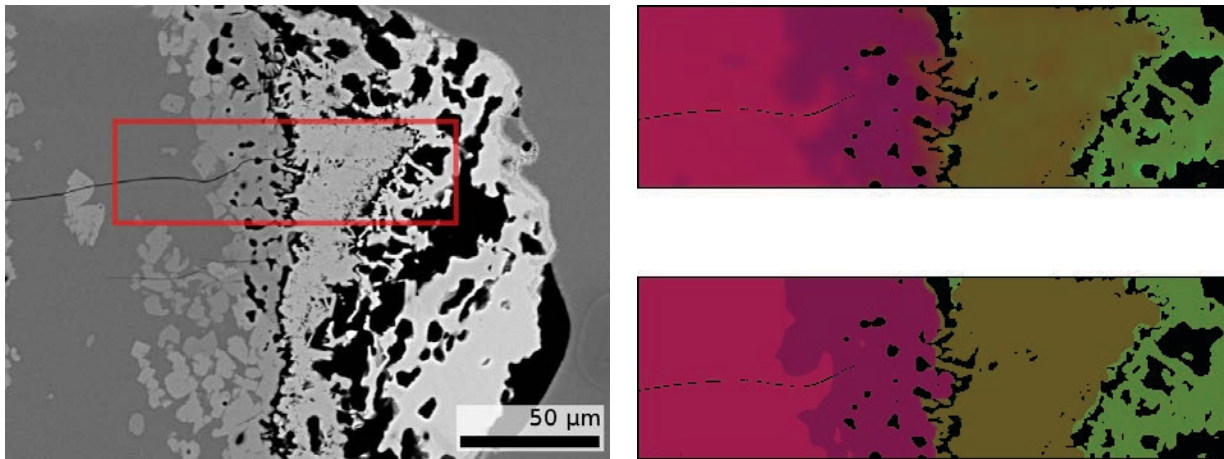
Les intermédiaires cristallins qui se succèdent constituent les balises qui jalonnent le chemin du mélange vitrifiable dans sa convergence vers la composition cible. Le chemin de diffusion est le lieu géométrique, sur le diagramme ternaire, des compositions moyennes du système dans des plans parallèles ou concentriques à l'interface d'origine, selon que la géométrie de diffusion soit planaire ou cylindrique/sphérique [[van Loo, 1990](#)]. Formellement, une géométrie complexe et expérimentalement mal connue comme celle d'un milieu granulaire partiellement vitrifié ne permet donc pas de tracer le chemin de diffusion exact.

Une façon de le visualiser approximativement est la cartographie EDS, où un maillage

CaCO ₃ [μm]	900°C	1100°C	1300°C
100–160	Quartz, N ₂ CS ₃ , NC ₂ S ₃ ou NCS ₂ , α'-C ₂ S, γ-C ₂ S, CS, NC ₆ S ₃	Quartz, cristobalite, β-C ₂ S, C ₂ S, CS	
200–250	Quartz, NCS ₂ , NC ₃ S ₂ , N ₂ CS ₃ , C ₂ S, NS, NC ₂ S ₂ , N ₂ C ₈ S ₅	Quartz, tridymite, cristobalite, NCS ₂ , NC ₃ S ₂	Cristobalite
400–500	Quartz, NCS ₂ , C ₂ S, NS, NCS ₅ , NC ₂ S ₂	Quartz, tridymite, cristobalite, NCS ₂ , NC ₃ S ₂ , Al ₂ O ₃ *	Quartz, tridymite, cristobalite

TABLEAU 5.1 – Identification des phases cristallines d'après les diffractogrammes des figures 5.9a, 5.9b et 5.10. La présence des phases grises ne peut être écartée, mais est incertaine. * Pollution due à la présence de fragments de creuset dans l'échantillon.

de pointés réguliers permet de visualiser la composition d'une zone entière d'un échantillon. Cette opération est cependant lente : 8–12 h pour quelques centaines de micromètres carrés. C'est pourquoi elle ne peut être appliquée qu'à des échelles restreintes. Par défaut, le logiciel de mesure interpole ensuite les mesures entre deux points contigus pour augmenter l'échantillonnage de la cartographie, afin qu'elle soit superposable à l'image. Cette fonctionnalité n'a pas toujours été désactivée lors des acquisitions. Des points surnuméraires qui ne correspondent pas à des mesures sont donc présents dans les données, mais ils n'entravent pas les conclusions qu'on peut en tirer.



(a) Le cadre rouge est cartographié en EDS.

(b) En haut : cartographie brute. En bas : cartographie clusterisée en 4 plages de couleur.

FIGURE 5.11 – Cartographie EDS d'une zone de l'échantillon n°14. Mélange vitrifiable : 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(G)-20 wt% Na₂CO₃(M). Histoire thermique : 1 h à 900°C.

Le résultat est alors une matrice où chaque point est une teneur massique en oxydes. Comme le système est ternaire, il suffit d'affecter la teneur en SiO₂ à l'intensité du rouge,

la teneur en CaO à l'intensité du vert et la teneur en Na₂O à celle du bleu pour obtenir une représentation univoque de la composition chimique sous forme de couleur. Ainsi, un point de composition 75-11-14 aura des coordonnées RGB de $255 \times (0, 75; 0, 11; 0, 14) = (191, 28, 36)$ et donc la **couleur suivante**. Un point de composition 35-62-3 correspondant à C₂S(3 wt% Na₂O) sera **vert**. La **Figure 5.11** montre le résultat d'une telle opération : sur l'image **5.11a** seul l'encadré rouge est analysé. On obtient l'image **5.11b** du haut. Les couleurs reflètent bien les différentes zones observées en contraste d'électrons rétrodiffusés, mais comme elles reflètent la composition chimique, elles ne sont plus sensibles aux réglages de contraste et de luminosité de l'image.

Pour identifier les composés cristallins intermédiaires, plusieurs pointés EDS étaient faits à plusieurs endroits de la phase. La forte ressemblance entre plusieurs pointés était prise pour preuve de l'uniformité de la composition. Une cartographie en offre une preuve encore plus forte : à l'intérieur d'une zone de couleur, les variations de nuances sont faibles, et bien souvent en dessous de l'erreur typique de mesure (manque de résolution en énergie du détecteur, migration de Na⁺ sous faisceau). Pour identifier la composition d'une phase, tous les pixels qui ont une couleur voisine se voient affectés leur couleur moyenne. Cette opération de classification (*clustering*) est réalisée grâce à l'algorithme des *K*-moyennes (*K-means*) uniquement sur la base de la couleur des pixels, c'est-à-dire de la composition, et non de la proximité spatiale. Il s'agit donc d'un partitionnement spectral. Le résultat est présenté sur le bas de la **Figure 5.11b** : la cartographie est décrite par *K* plages de couleurs uniformes¹, qui ne sont pas nécessairement connexes puisque la position spatiale des pixels n'entre pas en ligne de compte. Une phase intermédiaire fragmentée isolée est donc bien reconnue comme une seule et même phase.

Les couleurs choisies pour ces plages correspondent aux barycentres de couleur des *K* groupes de pixels. Les coordonnées de ces centroïdes dans l'espace des couleurs sont alors les compositions moyennes des phases. On trouve ainsi la composition moyenne de chaque plage de couleur, qu'on peut ensuite comparer à celle des composés définis.

Puisque chaque point de la cartographie est une composition, on peut aussi la représenter sur le diagramme ternaire. Cette représentation, visible sur la **Figure 5.12a** montre localement une approximation du chemin de diffusion suivi par l'échantillon. Couplé à une représentation tridimensionnelle sous forme d'histogramme (**Figure 5.12b**) ce chemin de diffusion est visible entre les phases presque uniformes, qui apparaissent alors comme des pôles. Le silicate vitreux est le plus grand pôle, proche de la ligne binaire Na₂O-SiO₂ : il se regroupe à la frontière du domaine accessible au liquide à cette température de 900°C, délimitée par l'isotherme en tirets sur la **Figure 5.12a**. Le chemin de diffusion est droit jusqu'au premier

1. L'algorithme ne peut pas détecter automatiquement le nombre *K* de phases à rechercher, ce paramètre est fixé par l'opérateur. L'exécution d'un algorithme de *K*-moyennes a toutefois le mérite d'être très simple et très rapide.

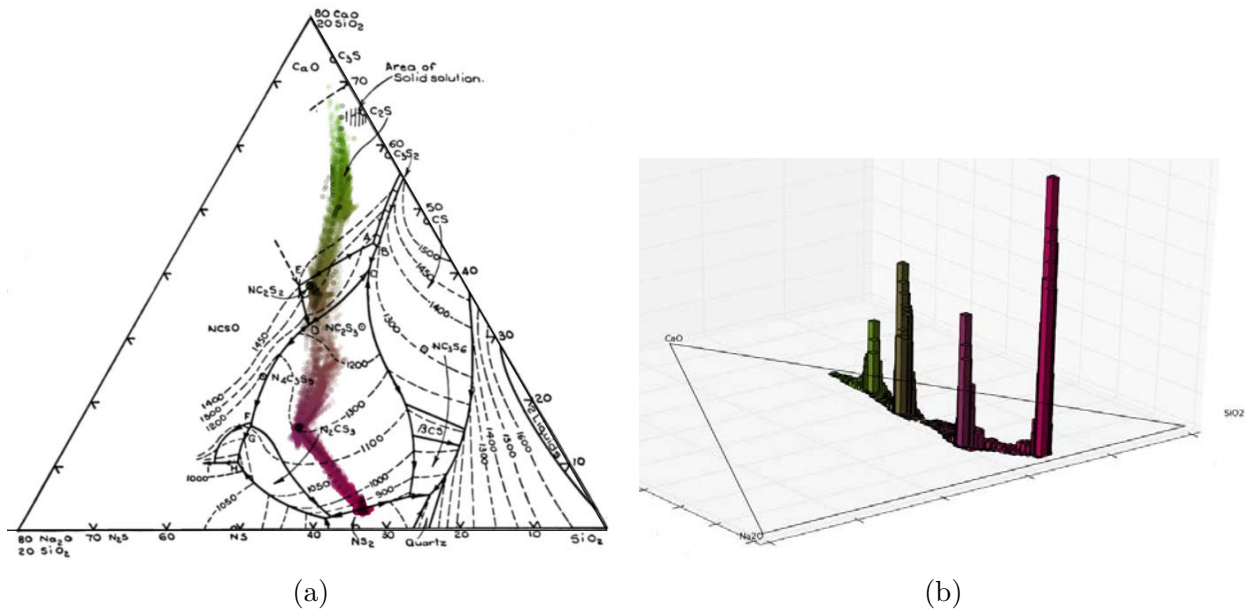


FIGURE 5.12 – Représentations sur le diagramme ternaire de la cartographie de l'échantillon 14 (M-G-M, 1 h à 900°C) présentée Figure 5.11

pôle, N_2CS_3 . Ce segment se superpose à une ligne cotectique du diagramme de phase isotherme, calculé à 900°C par FactSage (Figure 2.27a page 82). Le chemin entre N_2CS_3 et NC_2S_2 est courbe, avec un segment qui part en direction de NC_2S_3 . Il existe en effet une solution solide continue entre les métasilicates N_2CS_3 et NC_2S_3 , *via* NCS_2 . Enfin, la dernière partie du chemin de diffusion progresse de NC_2S_2 vers C_2S , sans toutefois l'atteindre. Un chemin réactionnel passant par N_2CS_3 , au détriment de NC_2S_3 , avait déjà été mis en évidence par [Dolan et Misture, 2004b]. La plage de température où N_2CS_3 était détecté s'élargit lorsque le mélange est appauvri en silice, passant de 780–850°C à 800–1200°C. Par conséquent, on peut supposer que le chemin de diffusion visualisé dans la Figure 5.12 est représentatif d'une zone du mélange vitrifiable où peu de grains de sables étaient concentrés.

À la même température de traitement thermique, un autre chemin de diffusion est possible et plus fréquent. La Figure 5.13 montre une zone d'intérêt de l'échantillon n°17, de même composition que l'échantillon n°14 précédemment observé, qui a cependant subi un traitement thermique plus long. L'infondu calcique observé, en haut à droite de la vignette (Figure 5.12), a formé plusieurs intermédiaires cristallins au contact du silicate fondu. Une cartographie EDS suréchantillonnée est présentée en Figure 5.13b. Le gradient de teneur en calcium et en silice entre les couches successives est net. Il apparaît pertinent de regrouper les compositions en 5 phases, ce qui conduit à l'identification des composés définis SiO_2 (le grain de sable du coin inférieur gauche), NC_2S_3 au contact du silicate vitreux, puis NC_2S_2 et enfin la masse de C_2S .

La représentation du chemin de diffusion (Figure 5.14) confirme que, contrairement à l'échantillon précédent, celui-ci ne suit pas un chemin passant par N_2CS_3 mais par NC_2S_3 .

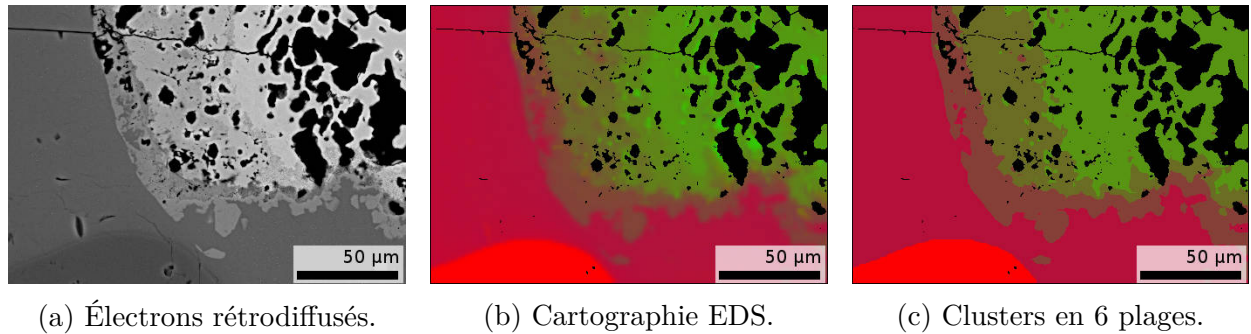


FIGURE 5.13 – Cartographie EDS d’une zone de l’échantillon n°17. Mélange vitrifiable : 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$. Histoire thermique : 2 h à 900°C .

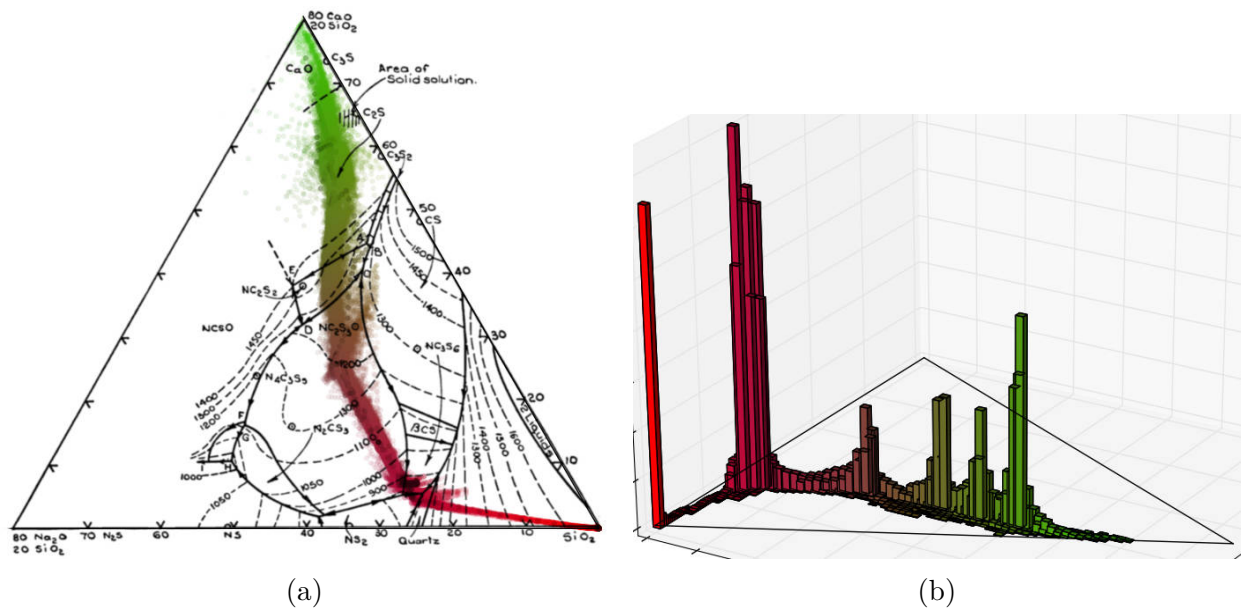


FIGURE 5.14 – Représentations sur le diagramme ternaire de la cartographie de l’échantillon 17 (M-G-M, 2 h à 900°C) présentée [Figure 5.13](#)

Le silicate vitreux n'est pas entièrement regroupé à la frontière du domaine du liquide (Figure 5.14a), mais dispersé entre la limite faisant face à SiO_2 et celle en vis-à-vis de NC_2S_3 . Ce comportement est explicable par le voisinage des deux types de cristaux, avec lesquels le liquide cherche à s'équilibrer. La visualisation 3D (Figure 5.14b) sous forme d'histogramme confirme l'impression obtenue par le tracé bidimensionnel. Le chemin de diffusion se poursuit en direction de NC_2S_3 sans toutefois atteindre exactement cette composition, ce qui est permis en raison de la continuité des solutions entre N_2CS_3 et NC_2S_3 comme mentionné plus haut. Ce segment du chemin de diffusion est, fait notable, parallèle à l'axe binaire CaO-SiO_2 du diagramme : cela signifie que la teneur en Na_2O est constante tout du long, ce qui est cohérent avec la forte mobilité atomique de Na^+ .

En résumé, les observations locales par microscopie électronique, couplées à la cartographie EDS, permettent de visualiser le chemin réactionnel localement suivi par le mélange vitrifiable. Une succession d'intermédiaires cristallins sont formés entre un liquide riche en silicates de sodium et un porteur de calcium qui est, la plupart du temps, $\text{C}_2\text{S}(2-4 \text{ wt}\% \text{ N})$. Les cristaux intermédiaires balisent le chemin réactionnel dans le diagramme ternaire, qui peut être visualisé sous forme d'histogramme pour mettre en évidence la proportion relative des espèces. Le type de chemin suivi est un indice fort de l'environnement, à l'échelle de quelques grains, que présentait le mélange vitrifiable au début de sa fusion.

5.3 Dynamiques de mouillage et chemins réactionnels

Le moyen le plus approprié pour obtenir des informations sur les mécanismes physiques de réaction, et sur l'impact de la nature granulaire du mélange vitrifiable sur sa réactivité, reste l'observation tomographique *in situ*. Au fil des paragraphes suivants sont présentées des expériences réalisées avec des granulométries de matières premières différentes, de manière à mettre en lumière l'extension spatiale des réactions chimiques en amplifiant ou en réduisant certains contacts.

5.3.1 Chauffage brusque et grains « mâchouillés »

L'expérience présentée par la Figure 5.15 consiste à porter brusquement à 900°C , par abaissement du four « École des Mines », un échantillon de composition 64 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -18 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -18 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$. La granulométrie du calcaire est donc quatre fois plus grossière (400–500 μm contre 100–160 μm) que celle des autres matières premières. L'objectif est d'observer en détail les phénomènes se produisant dans le grain de CaCO_3 . Grâce à cette granulométrie, les grains de calcaire sont moins nombreux ; les éventuels phénomènes rapides qui se propagent dans son épaisseur deviennent visualisables.

La réponse du mélange vitrifiable à l'élévation de température peut être découpée en

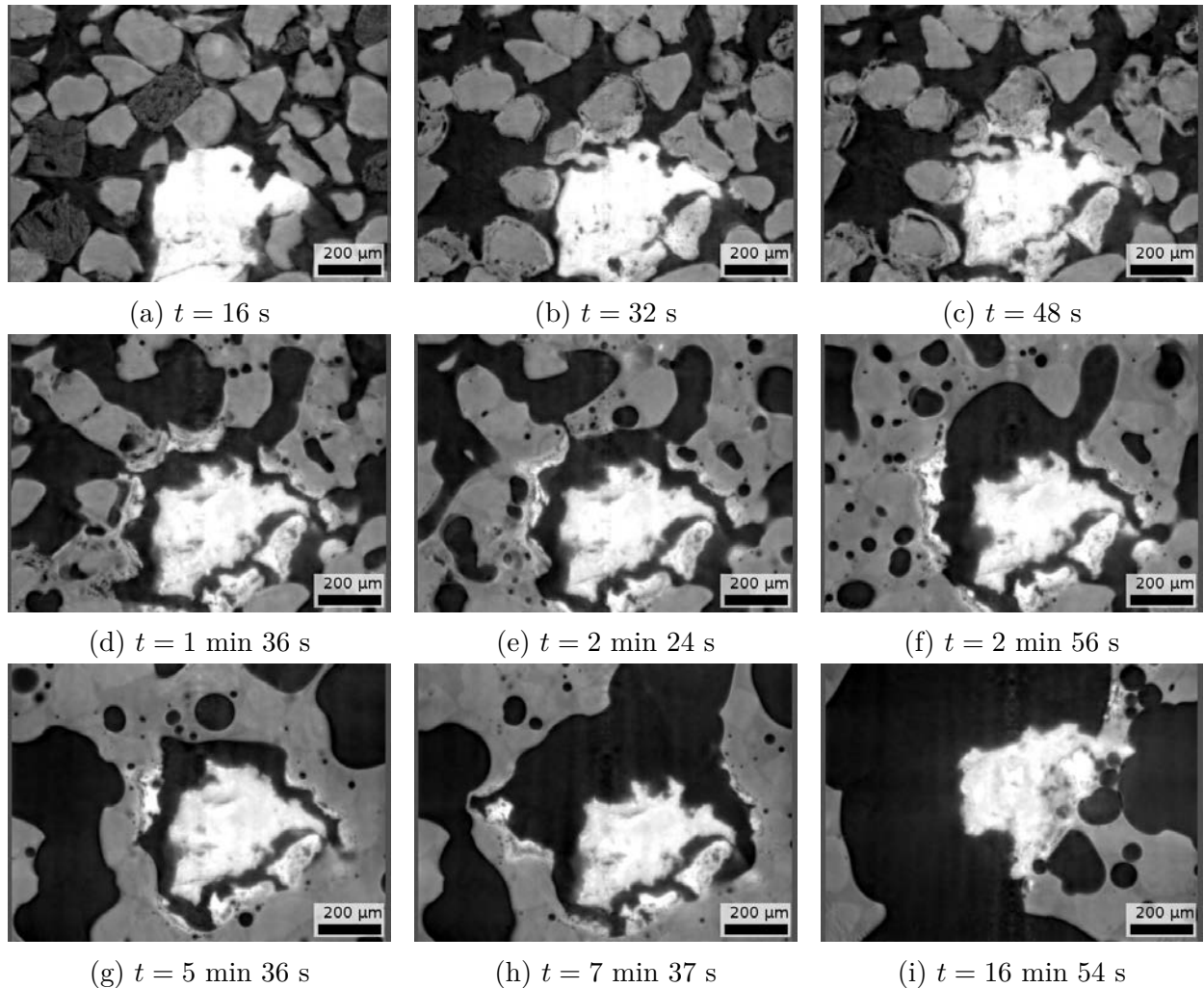


FIGURE 5.15 – Coupes verticales de l’observation en tomographie *in situ* à ID19 d’un mélange 64 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -18 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -18 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip02 d’avril 2013). Temps d’exposition de 2 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 3 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Les images **a** à **h** sont obtenues à environ 900°C , tandis que l’image **i** est obtenue lorsque l’échantillon est porté à environ 1100°C . Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , et l’atmosphère apparaît en noir. Le grain blanc central est un grain de calcaire.

plusieurs phases. Dans un premier temps (Figure 5.15a), l'échantillon rattrape son retard thermique sur son environnement. Du fait de son faible diamètre (2 mm), le transfert thermique est rapide. Le seul changement observable est l'expansion thermique, qui se manifeste par un mouvement coordonné vers le haut de tous les grains sans réorganisation de l'empilement granulaire.

Dans un deuxième temps, aussitôt que la température de fusion de Na_2CO_3 ($T_m = 858^\circ\text{C}$) est dépassée (Figure 5.15b), les grains de carbonate de sodium fondent brusquement. L'empilement granulaire n'a pas le temps de se réorganiser, tant le phénomène est rapide : les grains de sable et le grain de calcaire ne bougent pas. Les grains avoisinant un grain de Na_2CO_3 sont éclaboussés par son éclatement brusque. La surface des grains de sable est alors couverte d'une couche de faible épaisseur. Le contact entre la surface du sable et cette couche n'est pas franc : une observation attentive montre que de nombreuses cavités sont présentes. Ceci traduit le mouillage réactif de SiO_2 par Na_2CO_3 fondu. Lorsque le carbonate fondu touche la surface du sable, un dégagement de CO_2 accompagne la formation rapide de métasilicate de sodium. En raison de cette effervescence, et puisque le métasilicate de sodium est solide à 900°C ($T_m = 1088^\circ\text{C}$), la réaction entre Na_2CO_3 liquide et SiO_2 est ralentie, puisque l'accès à la surface du grain de sable est défavorisé.

C'est cette rétroaction négative qui prolonge la durée d'existence du carbonate de sodium. Il peut alors s'écouler jusqu'à la surface du grain de calcaire en suivant les grains de sable. C'est pourquoi on observe (Figure 5.15c) des fronts de réaction qui se propagent dans le grain de calcaire, à partir des points de contact entre le grain de calcaire et les grains de sable avoisinants. Les contacts sable-calcaire ne sont en effet habituellement pas réactifs à moins de 1000°C , comme détaillé à la sous-section 3.1.1. Par conséquent l'occurrence d'une transformation peut être attribuée sans ambiguïté à ce liquide qui entre en contact avec le grain de calcaire. La progression de ces fronts est rapide, et difficile à suivre au rythme où les tomographies sont enregistrées ici. Peu après (Figure 5.15d), les fronts de réaction qui sont partis des points de contact sable-calcaire s'arrête. L'arrêt de l'avancée du front se traduit par une rupture mécanique. Les zones ayant réagi forment des morceaux qui sont détachés du grain de sable, et leurs empreintes clairement visibles dans le grain central évoquent des « morsures ».

Simultanément, la réaction entre le carbonate de sodium, le métasilicate de sodium et la silice a produit un silicate de sodium fondu dont la teneur en silice est comprise entre 60 wt% et 78 wt% d'après le diagramme de phase Figure 1.8. Ces liquides percolent progressivement dans l'empilement de grains et happent les fragments arrachés au grain de calcaire par capillarité (Figure 5.15e). Le reste du grain central n'est quant à lui pas mouillé, il repose sur des fragments qui lui ont été arrachés. La Figure 5.16 montre des détails des coupes tomographiques, où la complémentarité entre les fragments et le grain central est visible, au fil de leur arrachage par le silicate fondu.

Un autre fait mérite d'être noté : la forme des fragments, qui correspondait initialement à l'empreinte dans le grain de calcaire de la « morsure » laissée par la propagation des fronts de réaction, évolue de la [Figure 5.15c](#) à la [Figure 5.15e](#). Mais après un certain temps, ces îlots calcaires acquièrent une forme ([Figure 5.15f](#)) qui ne varie pratiquement plus pendant la durée de l'expérience (figures [5.15f](#), [5.15g](#) et [5.15h](#)). Ils prennent en outre une allure stratifiée : la partie faisant face à la cavité est blanche et d'apparence compacte, tandis que la partie ancrée dans le silicate fondu semble micro-poreuse. La ressemblance avec des observations MEB (figures [5.1b](#), [5.2b](#), [5.3b](#), [5.3c](#) et [5.4b](#)) est nette.

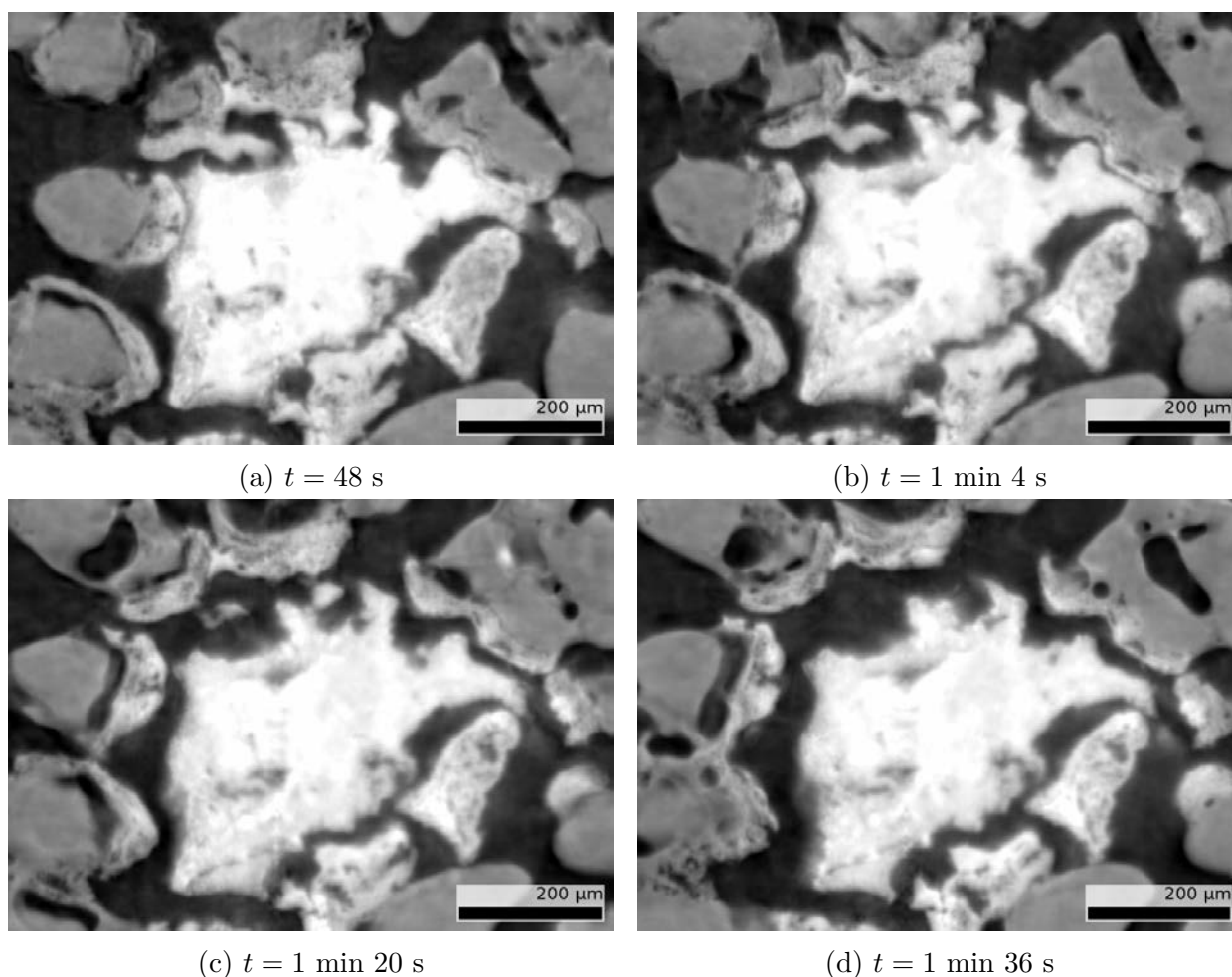
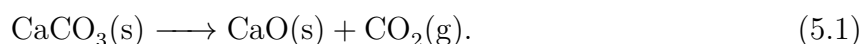


FIGURE 5.16 – Détails de coupes verticales des reconstructions tomographiques de l'expérience présentée en [Figure 5.15](#).

Pendant ce temps, la plus grande partie du grain de calcaire n'est pas en contact avec le silicate fondu. Vu que l'échantillon est chauffé à 900°C , CaCO_3 peut totalement calciner suivant la réaction



Le volume de gaz émis lorsque la calcination est complète est donné par la loi des gaz

parfaits :

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{P} \quad (5.2)$$

et le volume du grain de calcaire peut être déduit de sa masse volumique, en ajoutant un coefficient sans dimension $0 \leq \alpha \leq 1$ pour relier la densité de CaCO_3 monocristallin à celle d'un grain de calcaire naturel, qui présente de la porosité :

$$V_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{CaCO}_3} M_{\text{CaCO}_3}}{\alpha \rho_{\text{CaCO}_3}}. \quad (5.3)$$

Puisque, d'après l'équation (5.1), $n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CO}_2}$ lorsque la calcination est totale, le rapport entre le volume du gaz et le volume du grain est donné par le rapport entre (5.2) et (5.3) :

$$\frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CaCO}_3}} = \frac{RT}{P} \frac{\alpha \rho_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}}. \quad (5.4)$$

L'application numérique avec $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $T = 1173 \text{ K}$, $P = 1,013.10^5 \text{ Pa}$, $\rho_{\text{CaCO}_3} = 2,71.10^6 \text{ g.m}^{-3}$, $M_{\text{CaCO}_3} = 100,99 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\alpha = 0,8$ donne un rapport de volumes $V_{\text{CO}_2}/V_{\text{CaCO}_3} = 2,07.10^3$. Si le grain de calcaire est emprisonné dans une cavité fermée par les silicates fondus, les liquides peuvent alors être repoussés par le flux de CO_2 , et la cavité résultante aura un diamètre plus de 12 fois supérieur à celui du grain de calcaire.

Dans ce cas précis, une coupe verticale orthogonale (non montrée ici) révèle que la cavité n'est pas close. L'émission de CO_2 est tout de même susceptible de freiner le mouillage. La calcination étant endothermique, elle se fait de l'extérieur vers l'intérieur et peut être modélisée par un cœur rétrécissant [Ar et Doğu, 2001]. Par conséquent, une couche de CaO apparaît en premier lieu à l'extérieur du grain, et les expériences de la section 3.3 ont montré combien l'oxyde de calcium est difficilement mouillé par le disilicate de sodium. Comme dans ces expériences, le grain de CaO est finalement mouillé lorsque l'échantillon est porté à 1100°C (Figure 5.15i).

Pour résumer, la séquence de réaction se déroule en six phases :

Dilatation thermique l'empilement se dilate sans réarrangement des grains les uns par rapport aux autres ;

Fusion et éclaboussure lorsque la température de fusion de Na_2CO_3 est dépassée, les grains de carbonate de sodium fondent brusquement et éclaboussent certains grains voisins ;

Mouillage réactif les voisins les plus probables sont des grains de sable. Au contact de la silice, le carbonate de sodium liquide forme Na_2SiO_3 avec un dégagement de CO_2 . Ces produits de réaction freinent la réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 , ce qui permet de guider le liquide riche en carbonate de sodium jusqu'aux points de contact sable-calcaire ;

Propagation de fronts dans le calcaire (« mâchouillage ») à partir des points de contact entre les grains de sable et les grains de calcaire. Le liquide riche en carbonate de sodium est à l'origine de cette conversion qui progresse vers l'intérieur du grain de carbonate de calcium. Les mécanismes chimiques à l'œuvre font intervenir un carbonate mixte, et seront abordés dans la section suivante ;

Retrait par capillarité et calcination les fragments détachés du grain central sont happés par la capillarité des silicates de sodium formés, qui réorganisent l'empilement granulaire. La forme de ces morceaux évolue pendant un certain temps (ici environ 1 min 30 s) avant de se figer. Parallèlement, le reste du grain de calcaire reste isolé et calcine ;

Mouillage de CaO Lorsqu'une élévation de température suffisante se produit, le grain de CaO finit par être mouillé par les silicates fondus.

Il apparaît clairement que le chemin chimique suivi par les morceaux « machouillés » et cœur du grain de calcaire sont très différents. Ainsi, ce mécanisme de réaction en milieu granulaire constitue un mode de propagation de l'hétérogénéité du système, en orientant un grain d'une seule espèce chimique vers plusieurs chemins physico-chimiques.

5.3.2 Mécanisme chimique de propagation du front

Le mode de réaction mis en lumière grâce aux images tomographiques précédentes semble intéressant pour comprendre comment la nature granulaire du mélange transmet son hétérogénéité. Les seules images de tomographie sont en revanche insuffisantes pour comprendre quelles transformations chimiques sont à l'œuvre. Comme cette technique reste la seule à notre disposition à pouvoir observer *in situ* des transformations au sein du mélange vitrifiable, il est nécessaire de croiser les moyens d'observation pour obtenir un faisceau d'indices suffisant, et proposer un mécanisme chimique.

L'expérience d'un gros grain de calcaire entouré de sable et de carbonate de sodium fin a été répliquée avec succès, les résultats sont présentés en [Figure 5.17](#). L'acquisition en continu, première stratégie d'enregistrement présentée à la [page 44](#), a été utilisée dans le but de suivre avec le maximum de détails possible la progression des fronts. On observe que les phases de la réaction identifiées sur la [Figure 5.15](#) se retrouvent :

- [Figure 5.17a](#) l'empilement granulaire initial, qui subit la dilatation thermique ;
- [Figure 5.17b](#) les grains de Na_2CO_3 ont fondu et éclaboussé leurs voisins ;
- [Figure 5.17c](#) le mouillage réactif permet au liquide riche en Na_2CO_3 de s'écouler jusqu'au grain de calcaire central ;
- [Figure 5.17d](#) et [Figure 5.17e](#) propagation du front de réaction depuis les points de contact sable-calcaire vers le cœur du grain de calcaire ;
- [Figure 5.17f](#) la propagation cesse, il y a rupture et retrait des fragments formés.

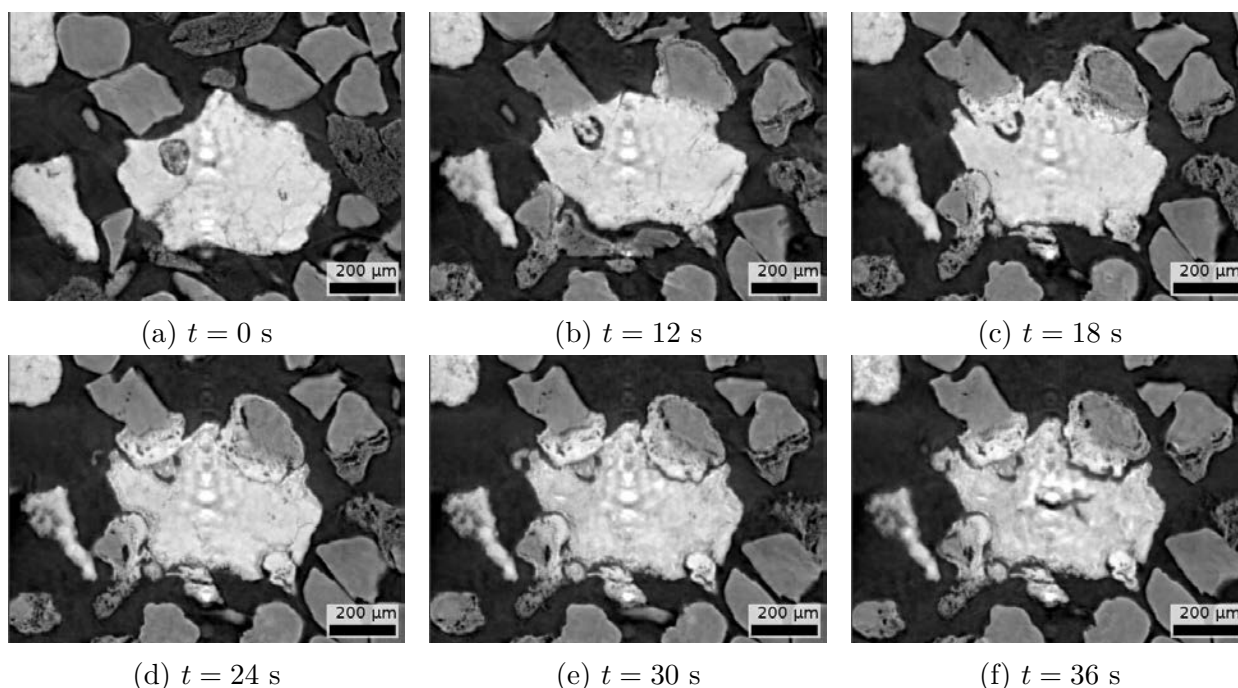


FIGURE 5.17 – Coupes verticales de l’observation en tomographie *in situ* à ID19 d’un mélange 64 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -18 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -18 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip01 de juillet 2013). Temps d’exposition de 2,7 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180° , sans tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , et l’atmosphère apparaît en noir. Le grain blanc central est un grain de calcaire.

Ce mécanisme n’est visible qu’aux premières minutes de la montée en température du mélange vitrifiable. Il ne se produit pas lorsque le carbonate de calcium ou le carbonate de sodium est absent. Les fragments formés par le « mâchouillage » sont invariablement retirés avec les grains de sable : on peut en déduire que le sable ne joue pas un simple rôle de guide passif du liquide riche en Na_2CO_3 jusqu’au carbonate de calcium. Il est étroitement associé à la réaction. La propagation des fronts se fait de façon apparemment isotrope depuis les points de contact, puis s’arrête avant que le grain de CaCO_3 ne soit entièrement consommé. Cet arrêt s’accompagne d’une scission, qui n’est pas la fin de la transformation pour les fragments. Ils conservent une plasticité qui démontre la poursuite de réactions chimiques.

Cet ensemble de caractéristiques nous conduit à formuler l’hypothèse que *c’est un carbonate mixte de calcium et de sodium qui est à l’origine du mécanisme des grains « mâchouillés »*. Les expériences de synthèse en atmosphère non-contrôlée du [chapitre 4](#) ont en effet montré que sa formation était parfaitement possible pendant un laps de temps limité. Le guidage du carbonate de sodium liquide par les grains de sable jusqu’aux grains de calcaire satisfait les conditions de formation d’un carbonate mixte. Il a de plus été montré expérimentalement que la réaction entre les carbonates a lieu par migration de sodium dans les grains de calcaire, et non l’inverse, ce qui est cohérent avec la propagation de fronts vers

le cœur du grain de calcaire.

L'infiltration d'une petite quantité finie de carbonate de sodium dans le grain de calcaire ne peut convertir la totalité du CaCO_3 en carbonate mixte. Vu la minceur du film de Na_2CO_3 étalé sur les grains de sable, on pourrait estimer que la quantité est insuffisante pour expliquer la profondeur de l'attaque : le fragment détaché sur la [Figure 5.17f](#) mesure environ 50–100 μm d'épaisseur. Vu que les volumes molaires de CaCO_3 et Na_2CO_3 diffèrent peu ($V_{m,\text{Na}_2\text{CO}_3} = 53,8 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ contre $V_{m,\text{CaCO}_3} = 36,9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ [[Lide, 2005](#)]), il faudrait une grande quantité de liquide pour transformer une telle épaisseur de calcaire, car la teneur maximale en CaCO_3 d'un carbonate mixte est au plus de 50 mol%, d'après les diagrammes de phase (figures [4.1](#) et [4.6](#)).

C'est la proximité du grain de sable qui explique, avec l'appui du modèle de Niggli présenté en [4.3.1](#), ce phénomène. Puisque le carbonate mixte est formé grâce au guidage des éclaboussures de Na_2CO_3 par les grains de sable, il est nécessairement adjacent à SiO_2 . Or la réaction entre SiO_2 et le carbonate mixte conduit à la formation d'un orthosilicate d'après les analyses thermiques, et très plausiblement l'orthosilicate de calcium. La réaction est rapide d'après les expériences de tomographie. Par conséquent, le carbonate mixte à peine formé réagit avec la silice avoisinante pour précipiter Ca_2SiO_4 : le carbonate de sodium est alors rejeté, et peut continuer sa progression dans le grain de calcaire. Ce dernier est ainsi davantage converti en carbonate mixte, qui peut à son tour réagir avec la silice. Na_2CO_3 joue donc un rôle presque catalytique, puisqu'il n'est en première approximation pas consommé. La réaction peut alors être schématisée sous forme d'un cycle ([Figure 5.18](#)).

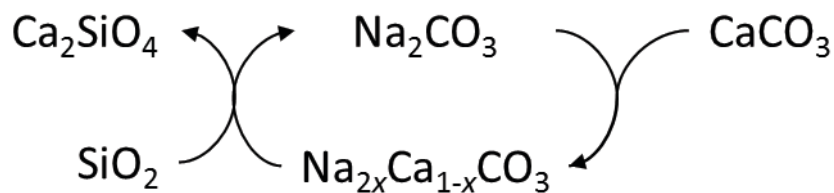


FIGURE 5.18 – Cycle catalytique de formation de C_2S grâce à un carbonate mixte

La progression du front de réaction atteint pourtant un point d'arrêt. Deux hypothèses non exclusives peuvent l'expliquer :

- le carbonate de sodium est partiellement consommé pour former une solution solide d'orthosilicate de calcium dopée en oxyde de sodium $\text{C}_2\text{S}(4 \text{ wt}\% \text{ N})$;
- la couche d'orthosilicate de calcium devient assez épaisse pour freiner significativement la diffusion, Na_2CO_3 est alors directement consommé par la silice pour former des silicates de sodium liquides.

La deuxième hypothèse trouve un appui expérimental dans les images tomographiques de la [Figure 4.19](#), où le grain de sable central finit par se détacher de sa couche de réaction

grâce à la formation d'un film de liquide par fusion eutectique du disilicate de sodium et de la silice. Quant à la première hypothèse, elle permet de mettre en lien le mécanisme des grains « mâchouillés » et l'observation fréquente en MEB de grains de belite qui n'ont ni la taille ni la forme des grains de calcaire de départ, comme mentionné à la [sous-section 5.2.1](#). Enfin, la fragmentation et l'arrêt de la propagation du front interviennent simultanément.

La [Figure 5.19](#) résume schématiquement la façon dont les réactions chimiques se distribuent au niveau du point de contact entre un grain de sable et un grain de calcaire, où le carbonate de sodium fondu a été guidé par le grain de sable.

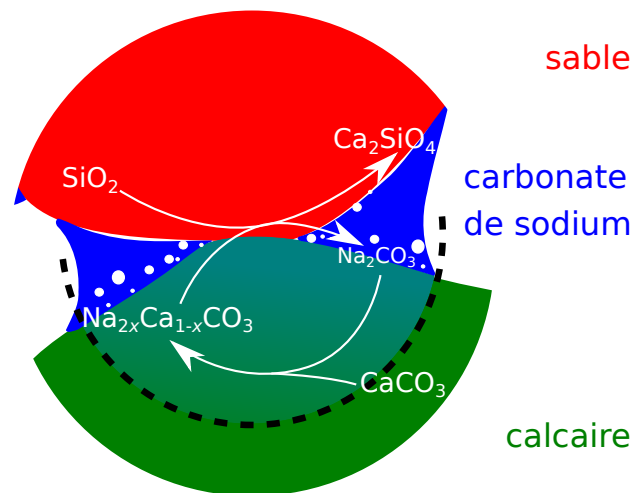


FIGURE 5.19 – Schéma du mécanisme chimique de progression du front et de formation des fragments *via* un carbonate mixte catalytique au point de contact entre un grain de sable et un grain de calcaire grâce au carbonate de sodium liquide. Pour la clarté du schéma, le dépôt de C_2S en formation n'est pas figuré.

5.3.3 Influence de la granulométrie du calcaire

Le mécanisme proposé pour la propagation du front de réaction, puis son arrêt, au sein d'un grain de calcaire, dépend de la disponibilité du carbonate de sodium. Celle-ci est fonction de la proximité des grains de Na_2CO_3 , qui est contrôlée par la granulométrie du sable et du carbonate de sodium, et naturellement par la qualité du mélange des espèces. Pour deux expériences suivant une même histoire thermique, avec une même composition globale du mélange vitrifiable, une même granulométrie du sable et du carbonate de sodium, un mélange identique, on peut donc supposer que la profondeur de « mâchouillage » sera en moyenne la même.

La conséquence prévisible est l'existence d'un effet de seuil lorsque la granulométrie du calcaire croît. Si la taille des grains de calcaire est inférieure au double² de la profondeur

2. Les grains de calcaire ne sont pas sphériques, et les points de départ de l'attaque ne sont pas nécessairement répartis de façon homogène à leur surface. Il n'y a donc pas strictement un rapport 2 entre la taille

caractéristique de pénétration du front, aucun résidu du grain de calcaire d'origine ne peut alors persister. *A contrario*, un grain dont la taille dépasse ce seuil ne pourra être entièrement « mâchouillé » et laissera un résidu en place, qui est susceptible de calciner, formant ainsi CaO. Puisqu'on a estimé précédemment que la profondeur d'attaque était de 50–100 μm , des grains de calcaire ultra-fins de 100–160 μm devraient, à la différence des grains grossiers observés jusqu'à présent, complètement réagir.

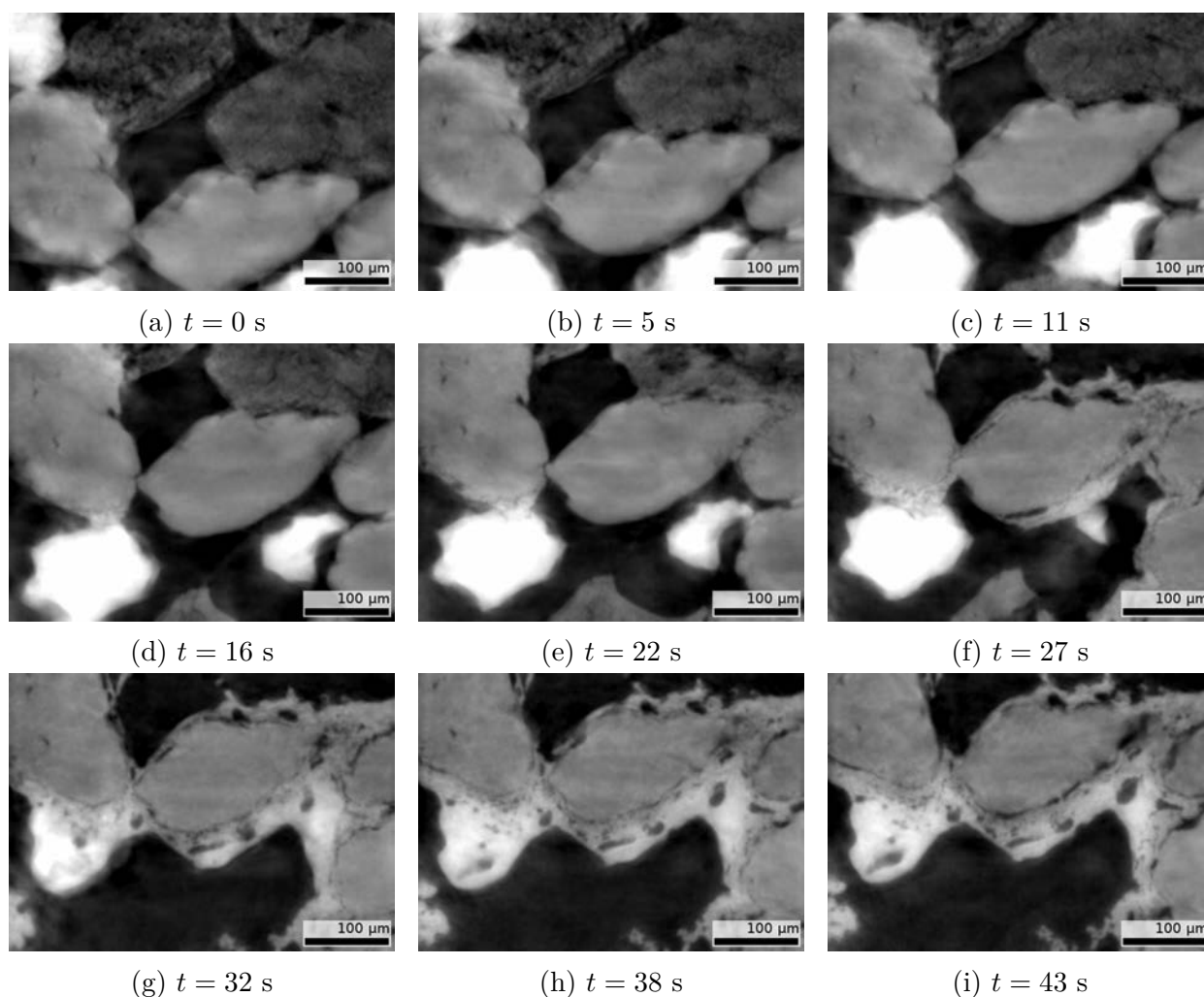


FIGURE 5.20 – Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 64 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -18 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -18 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip00 d'avril 2013). Temps d'exposition de 3 ms par radiographie, 900 projections acquises sur 180° , sans tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Histoire thermique : chauffage brusque à environ 900°C . Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , et l'atmosphère apparaît en noir. Les grains blancs sont des grains de calcaire.

La [Figure 5.20](#) montre une vue à haute résolution (un pixel mesure 0,55 μm) des premiers instants de la réaction dans un mélange où la granulométrie du calcaire est ultra-fine du grain et la profondeur d'attaque, mais l'ordre de grandeur est de deux.

(100–160 μm). Vu que le grandissement est fort et que la taille en pixels des radiographies est peu changée, la zone imagée est plus petite. C’est pourquoi les grains sont parfois rapidement poussés hors-champ. Les enregistrements continus montrent clairement la dilatation du mélange vitrifiable (figures 5.20a à 5.20c). La fusion rapide de Na_2CO_3 , qui n’était pas visible lors de l’expérience illustrée en Figure 5.15 en raison d’une période d’enregistrement de 16 s, est ici visible : les figures 5.20d, 5.20e et 5.20f montre comment le carbonate de sodium fond en l’espace de 11 s.

C’est bien lorsque le liquide riche en Na_2CO_3 atteint le contact sable-calcaire que la transformation débute (Figure 5.20d). La zone de carbonate mixte en réaction avec la silice est de taille importante par rapport à la taille du grain de calcaire initial. Le grain entier finit par être transformé (Figure 5.20g) et les forces capillaires aplatissent le carbonate mixte pendant sa réaction avec la silice. Il en résulte des fragments de belite enrichie au sodium qui épousent la forme des grains de sable (Figure 5.20h). La fin de la formation de C_2S laisse libre le carbonate de sodium, qui réagit avec le sable pour former un film de silicates de sodium entre la coque de belite et le grain de sable (Figure 5.20i). Si les grains de sable avaient été moins proches, la belite aurait pu former une coque tout autour.

Ces observations confirment les prévisions faites dans un paragraphe antérieur au sujet de l’impact de la granulométrie : il existe très probablement un seuil en dessous duquel les grains de calcaire entièrement réactifs ne calcinent pas. Ce mécanisme peut expliquer l’impact important de la granulométrie du calcaire sur l’hétérogénéité du verre formé présenté par [Chopin et al., 2010]. Des nuances sont toutefois à apporter. D’une part, l’effet de seuil n’est pas l’unique possibilité de formation de la CaO : même un grain de calcaire fin, s’il n’est pas correctement mélangé et donc mis à proximité de carbonate de sodium, calcinera. D’autre part, les analyses diffractométriques de mélanges vitrifiables ternaires résumées dans le Tableau 5.1 ne détectent pas de CaO , même lorsque du calcaire grossier est utilisé.

En fin de compte, de la même manière que le mécanisme de grains « mâchouillés » explique les fragments de belite, les structures calciques en coques concentriques (mentionnées en 5.2.1 et illustrées par exemple par la Figure 5.8f) trouvent une explication dans le passage par un carbonate mixte. La Figure 5.21 résume schématiquement l’impact de la granulométrie du calcaire sur le mécanisme des grains « mâchouillés ».

5.3.4 Chemin réactionnel et espèces intermédiaires

De nombreux intermédiaires de réaction sont observés entre les grains de C_2S et les silicates de sodium, qui peuvent être expliqués en lien avec le chapitre 3. Toutefois, les sections polies présentées en 5.1 montrent une diversité plus importante que la simple réaction entre C_2S et NS_2 , étudiée en 3.5.

L’explication réside dans la genèse de l’orthosilicate de calcium par le mécanisme des

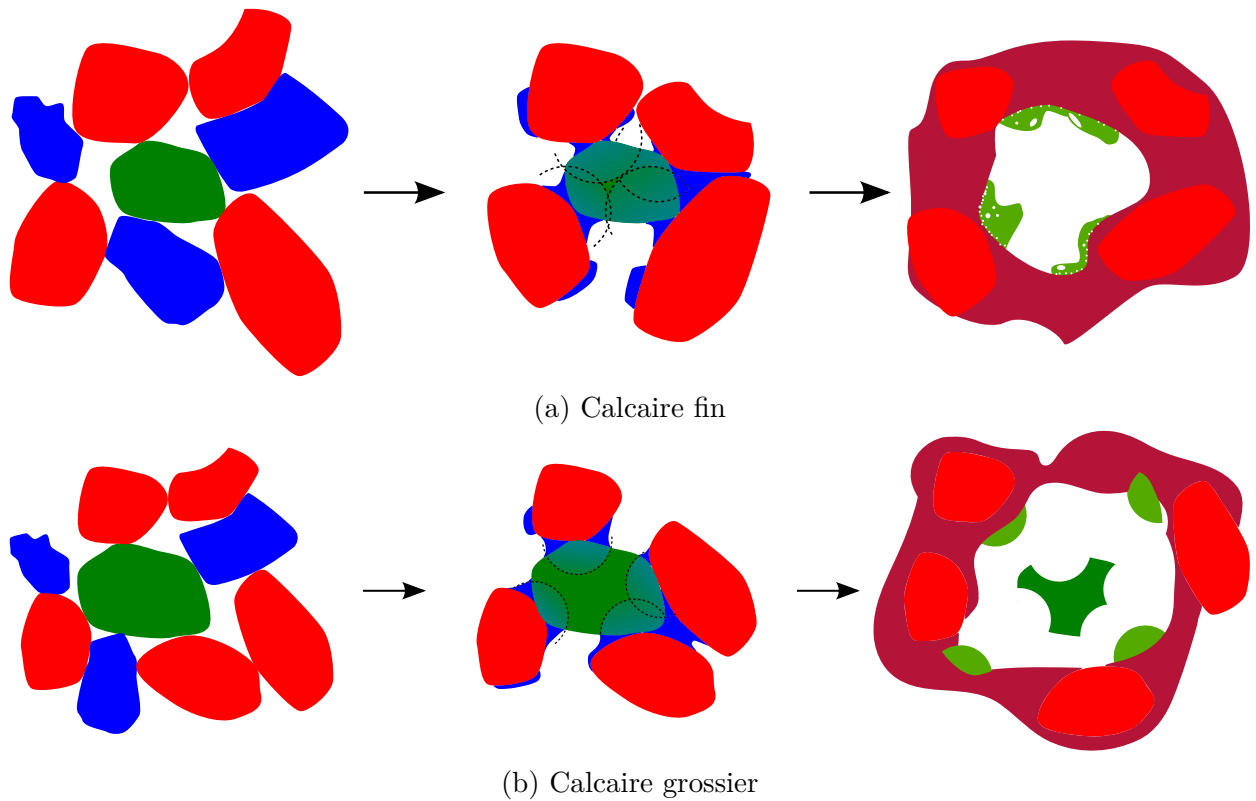
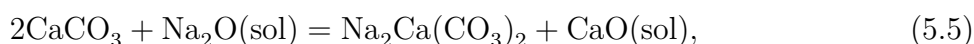


FIGURE 5.21 – Schéma mécanisme des grains « mâchouillés » dans le cas d'une granulométrie de calcaire fine (a) et grossière (b). Le grain de calcaire est au centre des grains de sable et de carbonate de sodium. En une dizaine de secondes pour un échantillon millimétrique, le mélange vitrifiable complètement granulaire voit ses grains de carbonate de sodium fonder et mouiller les grains voisins. La conversion progressive du calcaire en carbonate mixte est figurée par le dégradé, elle aboutit à la séparation de fragments suivant les lignes pointillées. Lorsque le calcaire est fin (a), le grain peut complètement être converti tandis qu'un grain grossier (b) reste intact au cœur. Enfin, les silicates de sodium produits (en pourpre) happent les fragments tandis que le résidu de calcaire peut gonfler une cavité en calcinant.

grains « mâchouillés ». Lorsque le carbonate mixte réagit avec la silice, de l'orthosilicate de calcium est précipité, ce qui forme un carbonate mixte enrichi en Na_2CO_3 . D'une part, la belite formée retient une partie de l'oxyde de sodium en formant une solution solide de substitution. D'autre part, lorsque l'apport en calcium grâce au renouvellement du carbonate mixte cesse, la belite se retrouve au contact d'un carbonate puis d'un silicate potentiellement très riche en sodium. Or l'analyse des chemins de diffusion avait déjà montré que le passage par des métasilicates plus proches du pôle N_2CS_3 que de NC_2S_3 était visible en présence d'un excès de sodium. Enfin, il n'est pas à exclure qu'une partie des intermédiaires réactionnels comme le sesquisilicate NC_2S_2 se forment par réaction du carbonate mixte enrichi en sodium avec la silice, et non par réaction de C_2S avec le silicate liquide.

Reste le cas, présenté en 3.2, de la réaction entre CaCO_3 et le disilicate de sodium. À l'inverse du mélange vitrifiable ternaire, ce cas simplifié implique un silicate déjà élaboré, et

dont le ramollissement à basse température permet un bon mouillage des grains de calcaire avant que ceux-ci ne calcinent. Dès lors, la calcination et le démouillage subséquent de CaO n'ont pas lieu. Les expériences montrent au contraire que C₂S est formé. Or en l'absence de carbonate de sodium et de sable, les conditions ne sont pas réunies pour qu'un mécanisme de « mâchouillage » se produise. La présence de carbonate nous conduit à envisager la formation d'un carbonate mixte par échange sodium/calcium avec le silicate fondu :



où (sol) désigne une espèce solvatée dans le silicate fondu. Ce carbonate mixte est alors en contact avec un silicate enrichi en oxyde de calcium et appauvri en Na₂O. Ils peuvent réagir pour former C₂S, et l'oxyde de sodium est restitué au silicate fondu, à l'exception des quelques pourcents inclus dans l'orthosilicate. La texture de la porosité de la belite ainsi formée est proche de celle des grains « mâchouillés » (Figure 3.9b), ce qui corrobore le passage par un intermédiaire plastique pendant sa durée d'existence comme le carbonate mixte.

Conclusion du chapitre

L'impact de paramètres expérimentaux tels que l'histoire thermique et la granulométrie sur les chemins réactionnels du mélange vitrifiable ternaire ont été étudiés en combinant des observations MEB sur fusions arrêtées, cartographies EDS et diffractométrie X. Il apparaît que les intermédiaires réactionnels formés lors de la fusion du mélange vitrifiable sont des cristaux qui balisent un chemin de réaction vers le point cible de la composition homogène. La cartographie EDS révèle localement le chemin de diffusion et permet de le tracer dans le diagramme de phase ternaire.

En termes de chemin de réaction, on peut donc décomposer le comportement du mélange vitrifiable suivant les deux axes étudiés aux chapitres précédents :

- à l'échelle de 50–100 μm, pendant une durée de l'ordre de 30 s, la réactivité suit l'axe carbonates mixtes-silice car le calcaire et le carbonate de sodium réagissent rapidement ensemble pour former un composé mixte hautement réactif, tout aussi rapidement décomposé en belite ;
- à une échelle plus grande, c'est la formation de silicates de sodium qui prévaut, dans lesquels les masses de belite et de chaux éventuellement formées se dissolvent.

Dans l'ensemble, il serait intéressant de progresser vers une approche plus quantitative et qui permette un suivi cinétique : quelle est la vitesse de conversion du calcaire en carbonate mixte, quelle loi décrit sa consommation par la silice ? Une connaissance plus fine du mécanisme est également une piste : quelle est la composition du carbonate mixte, est-elle

homogène, comment évolue-t-elle ? Ces investigations pourraient conduire à la formulation d'un modèle de diffusion-réaction capable d'expliquer les paramètres chimiques et physiques qui gouvernent la profondeur de pénétration du front, et le phénomène à l'œuvre derrière la fragmentation et le détachement qui accompagnent l'arrêt de la progression.

Chapitre 6

Hétérogénéité des verres

Sommaire

6.1 Impact de la granulométrie du calcaire	195
6.1.1 Démarche d'analyse des spectres Raman	196
6.1.2 Calcaire grossier	197
6.1.3 Calcaire moyen	198
6.2 Impact du porteur de calcium	199
6.2.1 Recalage spectral	200
6.2.2 Hétérogénéité des verres	201
6.2.3 Avancement de la digestion	203
Conclusion du chapitre	205

Jusqu'à maintenant, c'est du point de vue des intermédiaires réactionnels cristallins présents à 900°C et 1100°C que la réactivité du mélange vitrifiable a été abordée. On se propose dans ce chapitre de compléter ces études en analysant le verre élaboré à 1300°C. Les méthodes de déconvolution de spectres Raman présentées dans l'article inclus en tant que partie 2.3 peuvent être mises à profit pour cartographier localement l'hétérogénéité du verre en remplacement de la microsonde électronique. La spectroscopie Raman confocale est elle aussi non destructive, mais présente l'avantage supplémentaire d'exiger une préparation minimale : polissage moins fin, analyse sous pression atmosphérique. L'affinement Rietveld de la diffractométrie X, couplé à l'analyse chimique, offre une image globale de l'avancement de l'élaboration du verre.

6.1 Impact de la granulométrie du calcaire

Les échantillons n°44 et n°47, dont les diffractogrammes sont présentés par les figures 5.9b et 5.10, ne diffèrent que par la granulométrie du calcaire utilisé. Ils partagent la composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃-20 wt% Na₂CO₃(M), soit une composition équivalente

en oxydes de 75-11-14, et ont été chauffés à 1300°C pendant 45 min. Comme décrit au paragraphe 2.1.2, les mélanges vitrifiables ont été fondus en creuset de platine et recuits dans leurs creusets après trempe. L'échantillon en est alors extrait par carottage à l'aide d'une scie à cloche. Cette carotte est coupée verticalement : une moitié est enrésinée et polie, tandis que l'autre moitié est broyée pour analyse diffractométrique.

6.1.1 Démarche d'analyse des spectres Raman

Comme la carotte de verre est extraite à la scie à cloche, elle ne peut atteindre le fond du creuset. C'est pourquoi la demi-carotte de verre polie s'étend du ménisque de la surface libre du verre jusqu'à une profondeur dépendante de la quantité de verre et de la qualité de l'extraction.

Les échantillons sont cartographiés en spectroscopie Raman en privilégiant l'extension verticale pour repérer une éventuelle ségrégation entre un verre dense et un verre moins dense, au détriment de l'extension horizontale de la cartographie. Sauf précision contraire, les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- Longueur d'onde : 532 nm ;
- Puissance du Laser : 10 mW ;
- Exposition : 4×30 s ;
- Réseau de diffraction : 1800 tr/mm ;
- Trou confocal : 25 μm pinhole ;
- Objectif : $\times 20$;
- Taille de la zone analysée (*spot*) : 1,3 μm ;
- Résolution spectrale : 1,6–2,0 cm^{-1} .

Aucune correction de fluorescence ou de ligne de base n'est appliquée ; aucun temps de photoblanchiment n'est laissé avant l'enregistrement d'un spectre. Les points aberrants provenant des rayons cosmiques (*spikes*) sont filtrés automatiquement par le logiciel d'acquisition.

Les spectres sont examinés pour ne conserver que ceux qui représentent le verre. Les spectres anormalement intenses sont attribuables soit à des infondus cristallins soit à des artefacts diffusifs lorsque des fractures et des bulles sont présentes. Les spectres anormalement ténus proviennent d'un défaut de planéité de la surface de l'échantillon, qui n'est alors plus dans le plan focal de l'objectif. Afin de mitiger ce problème sur des distances de l'ordre du centimètre, c'est un objectif $\times 20$ qui a été choisi : il s'agit d'un compromis entre profondeur de champ et taille de la zone analysée. Enfin, les spectres dont la ligne de base sur la plage 1300–1600 cm^{-1} est oblique sont également rejetés.

Les spectres Raman sélectionnés sont ensuite restreints à la plage spectrale 850–1400 cm^{-1} , nettoyés et normalisés et enfin projetés sur les composantes de la bande Q déterminées dans [Woelffel *et al.*, 2015]. Les équations de régression chimiques sont appliquées, et leur résultat est montré sous forme de cartographies.

6.1.2 Calcaire grossier

La **Figure 6.1** montre l'analyse par déconvolution des spectres Raman de l'échantillon n°47, élaboré à partir de calcaire grossier : 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$, soit une composition équivalente en oxydes de 75-11-14. La teneur en silice (**Figure 6.1a**) varie entre 71 wt% et 77 wt%, avec une concentration plus importante au voisinage de la surface que dans le fond. Cette différence de teneur est compensée par les variations de teneur en Na_2O (**Figure 6.1c**) alors que les fluctuations de teneur en CaO (**Figure 6.1b**) n'ont pas de structuration verticale claire.

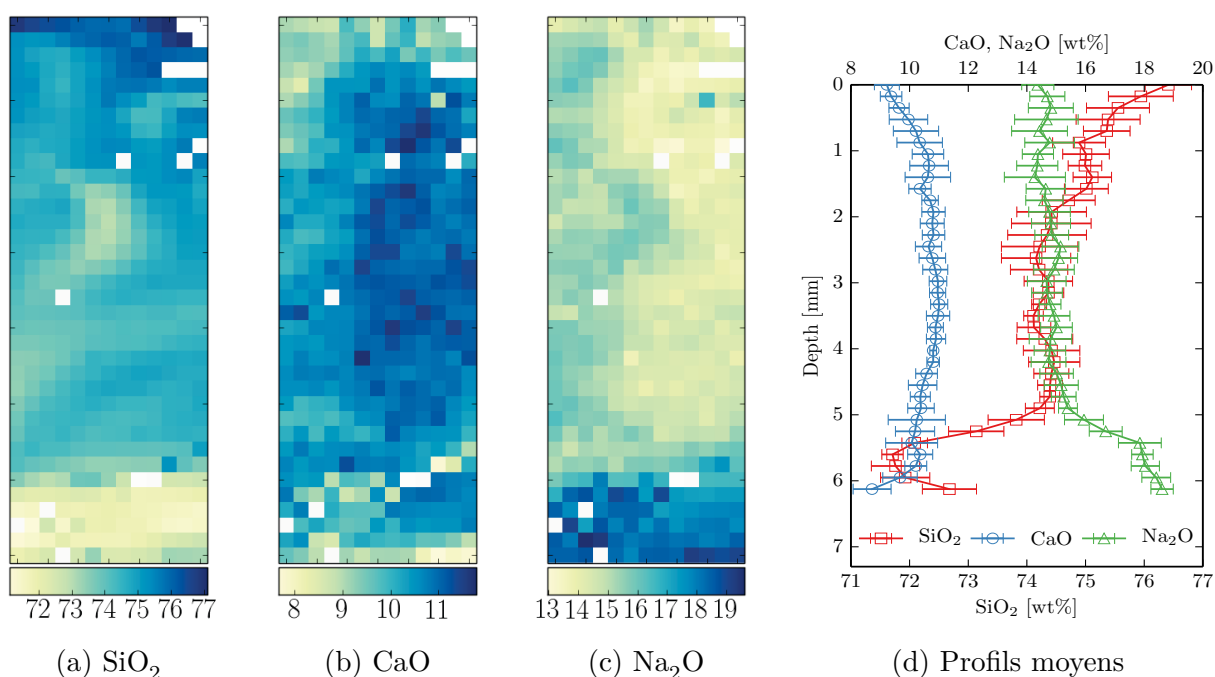


FIGURE 6.1 – Cartographies chimiques de l'échantillon n°47, de composition 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{G})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$, après projection des spectres Raman et régression chimique. Histoire thermique : 45 min à 1300°C . Taille réelle de la zone imagée : $6125 \times 1200 \mu\text{m}$. Le ménisque de la surface du verre est en haut. Les figures a, b et c représentent la teneur massique en oxydes sur la zone imagée, sans respecter le rapport d'aspect entre profondeur et largeur. Les profils moyens en fonction de la profondeur dans la carotte sont donnés par la figure d.

Dans l'ensemble, la composition moyenne de la zone cartographiée calculée par déconvolution est de $74,2 \pm 1,1$ wt% SiO_2 , $10,4 \pm 0,7$ wt% CaO et $15,3 \pm 1,4$ wt% Na_2O . L'élaboration du verre est avancée : la composition moyenne est très proche de la composition nominale 75-11-14. La teneur en silice s'échelonne toutefois entre 71,1 wt% et 77,1 wt% sur plus de 6 mm de haut.

6.1.3 Calcaire moyen

La Figure 6.2 montre l'analyse par déconvolution des spectres Raman d'une zone de $11,2 \times 0,84$ mm de l'échantillon n°44, élaboré à partir de calcaire grossier : 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$, soit une composition équivalente en oxydes de 75-11-14. La composition moyenne de la zone cartographiée est de $74,4 \pm 0,7$ wt% SiO_2 , $11,1 \pm 0,9$ wt% CaO et $14,6 \pm 0,6$ wt% Na_2O . La composition et les variations sont sensiblement proches de celle de la cartographie de l'échantillon précédent, qui était élaboré à partir de calcaire grossier. La dispersion de la teneur en CaO est cependant cette fois légèrement plus importante que celles de la teneur en SiO_2 et en Na_2O .

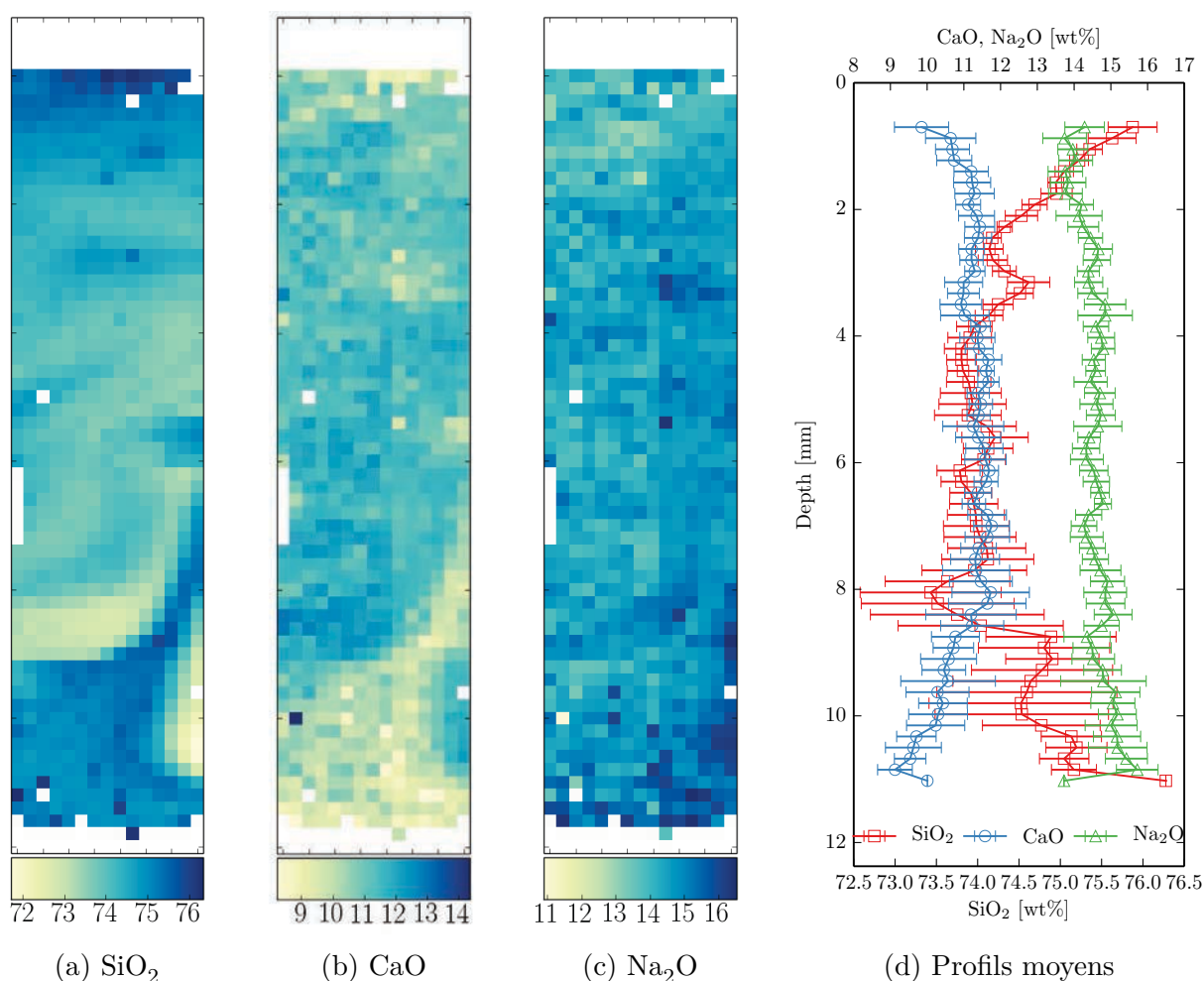


FIGURE 6.2 – Cartographies chimiques de l'échantillon n°44, de composition 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$, après projection des spectres Raman et régression chimique. Histoire thermique : 45 min à 1300°C . Taille réelle de la zone imagée : 11200×840 μm . Le ménisque de la surface du verre est en haut. Les figures a, b et c représentent la teneur massique en oxydes sur la zone imagée, sans respecter le rapport d'aspect entre profondeur et largeur. Les profils moyens en fonction de la profondeur dans la carotte sont donnés par la figure d.

Les cartographies chimiques 6.2a et 6.2b montrent que les variations des quantités de silice et d'oxyde de calcium suivent des motifs complémentaires, alors qu'aucun schéma de ségrégation n'est discernable dans la teneur en oxyde de sodium (Figure 6.2c). Si les profils moyens de composition en fonction de la profondeur (Figure 6.2d) indiquent une tendance générale à l'appauvrissement en silice à distance du ménisque, la dispersion croît également avec la profondeur. C'est la présence d'une zone enrichie en silice au proximité du fond qui l'explique : de cette zone moins dense se détache un panache de convection. Il pourrait aussi s'agir du sillage d'une bulle remontée hors du plan de coupe, ou qui aurait disparu de la surface libre.

La Figure 6.3 présente une cartographie réalisée sur le même échantillon élaboré à partir de calcaire moyen, mais sur une autre région de la demi-carotte. À la différence de la zone précédemment étudiée, celle-ci montre une ségrégation verticale claire, où la teneur en silice plus importante à proximité de la surface (Figure 6.3a) est compensée par les deux modificateurs de réseau (figures 6.3b 6.3c). Cette observation visuelle est confirmée par les profils de composition moyenne en fonction de la profondeur, présentée par la Figure 6.3d. Les irrégularités à proximité du fond peuvent largement s'expliquer par le grand nombre de spectres rejetés, qui appauvrissent la statistique. La composition moyenne de cette région de l'échantillon est de $73,7 \pm 1,5$ wt% SiO_2 , $12,0 \pm 0,8$ wt% CaO et $14,3 \pm 0,9$ Na_2O , ce qui est comparable à celle de la zone précédente, malgré une dispersion légèrement plus importante et une plus petite quantité de silice au profit de CaO .

En conclusion, l'analyse de verres élaborés à partir de calcaires moyen (200–250 μm) et grossier (400–500 μm) révèle une tendance légèrement plus importante à la ségrégation et à la dispersion des compositions lorsque le calcaire est grossier, quoique la différence soit peu marquée. Ces deux granulométries sont cependant supérieures à l'estimation de seuil pour un « mâchouillage » total des grains, établie au chapitre précédent. Il serait intéressant d'obtenir une cartographie similaire sur un échantillon préparé à partir de calcaire fin, voire ultra-fin. L'analyse de deux régions du même échantillon, illustrées par les figures 6.2 et 6.3, met en lumière le risque de mauvaise interprétation en l'absence de vue globale de l'échantillon : il est possible de conclure à tort à une ségrégation entre verre lourd et verre léger si la zone cartographiée n'est pas assez étendue pour révéler la convection.

6.2 Impact du porteur de calcium

Le chapitre 5 a conclu que l'assimilation du calcaire au silicate fondu se faisait soit *via* le mécanisme des grains « mâchouillés » grâce à un carbonate mixte calcium-sodium converti en orthosilicate de calcium, soit par dissolution de l'oxyde de calcium issu de la calcination des grains de calcaire non mouillés. La cartographie Raman peut également être exploitée pour évaluer l'impact de ces voies sur l'homogénéité du verre, en introduisant directement

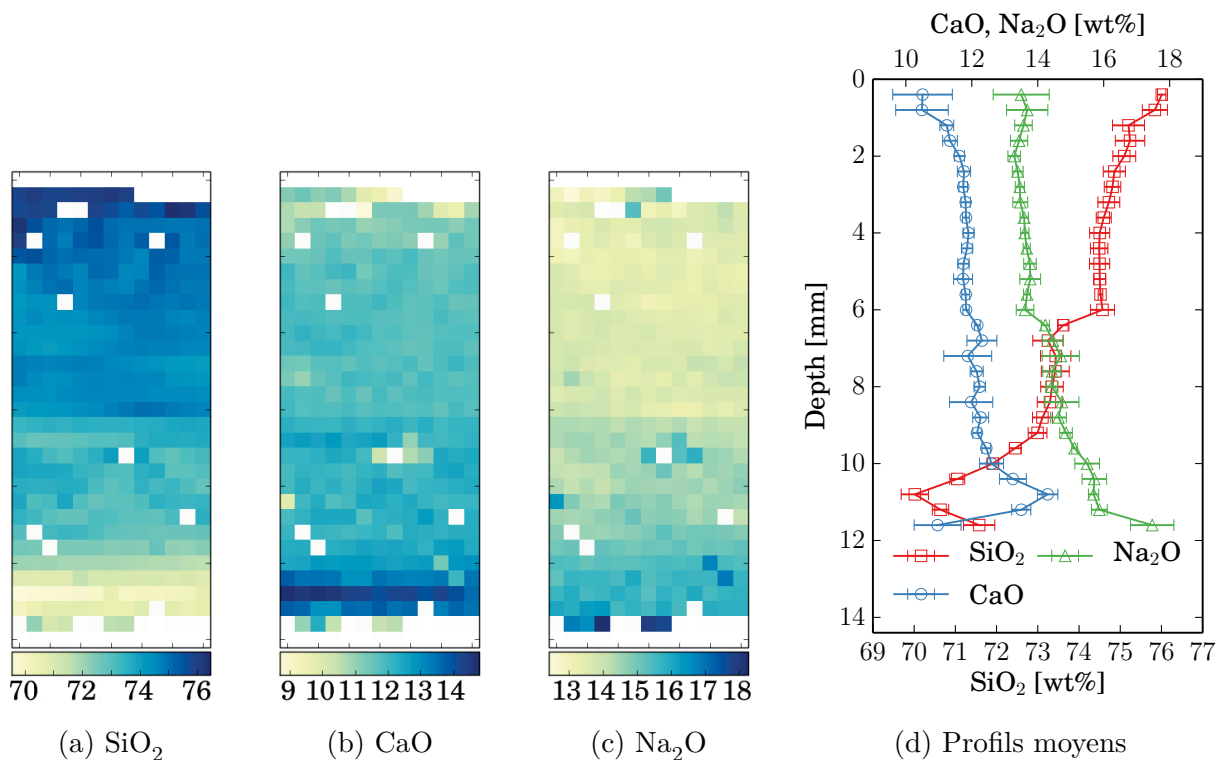


FIGURE 6.3 – Cartographies chimiques d’une autre zone de l’échantillon n°44, de composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(M)-20 wt% Na₂CO₃(M), après projection des spectres Raman et régression chimique. Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 12000 × 2400 μm. Le ménisque de la surface du verre est en haut. Les figures a, b et c représentent la teneur massique en oxydes sur la zone imagée, sans respecter le rapport d’aspect entre profondeur et largeur. Les profils moyens en fonction de la profondeur dans la carotte sont donnés par la figure d.

le calcium sous forme de belite commerciale (identique à celle utilisée au chapitre 3), de carbonate mixte eutectique (dont l’élaboration a été décrite en 4.2). Vu la tendance au démouillage de CaO, décrite en 3.3, le calcaire moyen lui a été préféré : il peut former de l’oxyde de calcium par calcination, et est plus représentatif d’un mélange vitrifiable industriel.

Pour compléter l’évaluation de l’avancement d’élaboration, il est nécessaire d’analyser les infondus restants. C’est par diffractométrie X qu’ils sont détectés. Comme il est probable que seuls des infondus de silice soient présents, une quantification par affinement Rietveld est possible. Elle s’appuie sur une analyse chimique de l’échantillon pour évaluer l’absorbance totale : il s’agit de la méthode de l’étalon externe.

6.2.1 Recalage spectral

Un défaut d’étalonnage du spectromètre Raman a conduit à un décalage spectral des données acquises. Par conséquent, il n’est pas possible en l’état de projeter de façon satisfai-

sante les spectres sur les composantes de référence : la [Figure 6.4a](#) illustre la surexpression de la composante Q^b riche en signal Q^4 , et la résidu important qui en découle. Afin de permettre l'exploitation des données malgré cette défaillance expérimentale, les spectres sont recalés en soustrayant une valeur constante au nombre d'onde. Cette valeur est choisie de façon à minimiser la norme de Frobenius du résidu pour l'ensemble des spectres acquis sur un échantillon. Après recalage, la qualité de la déconvolution est souvent significativement améliorée ([Figure 6.4b](#)). Après correction, le principal pic du résidu est attribuable à la présence de sulfate résiduel dans les verres qui ont servi à extraire les composantes de référence, alors qu'il n'y a pas de sulfate dans les échantillons présentés ci-après. Malgré cette correction, la précision de la régression chimique issue de ces données reste limitée.

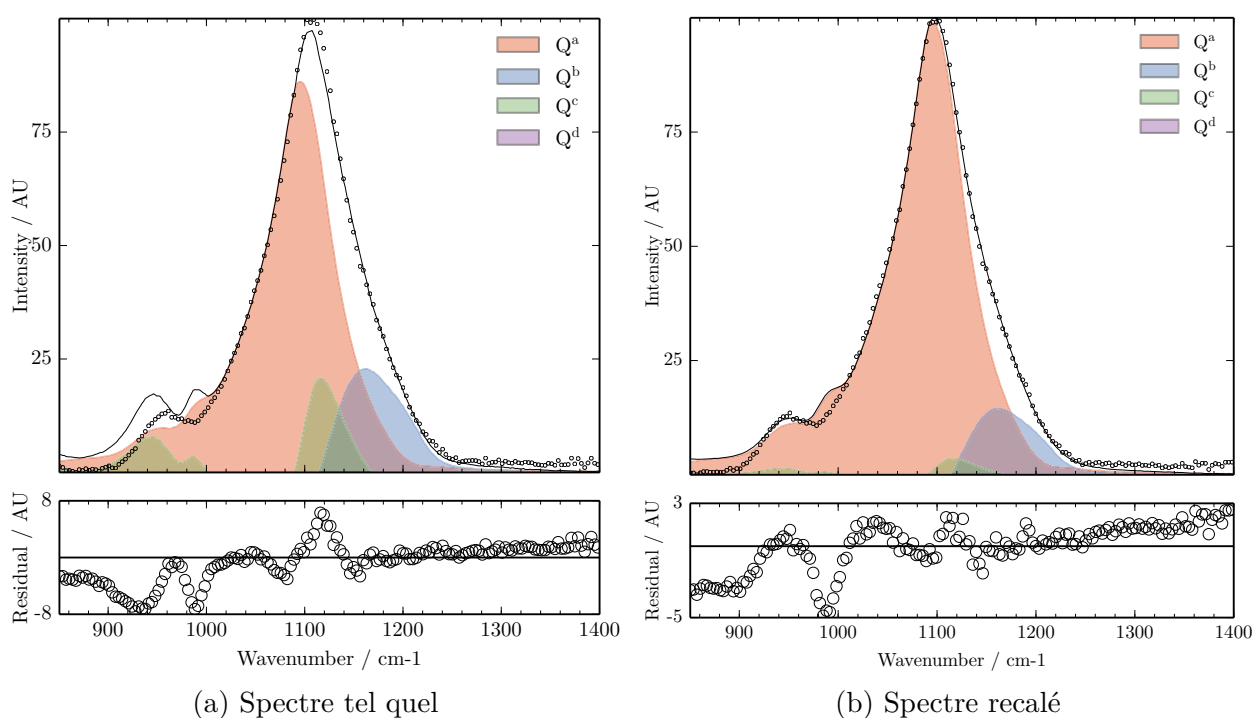


FIGURE 6.4 – Comparaison entre la déconvolution d'un même spectre Raman acquis sur l'échantillon n°62, avant (a) et après recalage (b) du spectre.

6.2.2 Hétérogénéité des verres

Les figures [6.5](#), [6.6](#) et [6.7](#) présentent les cartographies Raman d'échantillons préparés respectivement à partir de calcaire, d'orthosilicate de calcium et de carbonate mixte eutectique. Tous les verres ciblent la même composition chimique de 75-11-14. Le nombre de spectres collectés est relativement faible, ce qui limite l'interprétation en termes de ségrégation de verres.

L'échantillon n°60, élaboré à partir de calcaire, a une composition de 76.4 ± 0.6 wt% SiO_2 , 10.2 ± 0.7 wt% CaO et 13.5 ± 0.5 wt% Na_2O . Elle semble *a priori* plus inhomogène

que celle de l'échantillon préparé à partir de belite, dont la composition est en moyenne de 76.1 ± 0.3 wt% SiO_2 , 8.8 ± 0.3 wt% CaO et 15.1 ± 0.5 wt% Na_2O . Enfin, en première lecture, c'est en utilisant du carbonate mixte que la dispersion de composition est la plus importante, puisque l'échantillon n°62 a une composition de 77.9 ± 2.4 wt% SiO_2 , 9.7 ± 0.9 wt% CaO et 12.4 ± 2.0 wt% Na_2O .

Plusieurs remarques viennent tempérer ces chiffres. D'une part, tous les échantillons ont une teneur en silice supérieure à la composition nominale en silice. Sans être impossible, cet état est très improbable, puisque la digestion de la silice infondue est une étape lente. Il paraît donc peu plausible que les zones sélectionnées sur chacun des échantillons soient en avance sur la digestion dans le reste des échantillons. D'autre part, l'échantillon élaboré à partir de calcaire est celui pour lequel on dispose de la plus faible statistique d'acquisition. Enfin, un regard d'ensemble que les courbes de composition en fonction de la profondeur (figures 6.5d, 6.6d et 6.6d) révèle qu'un petit nombre de points aberrant a pu causer une surestimation de l'écart-type.

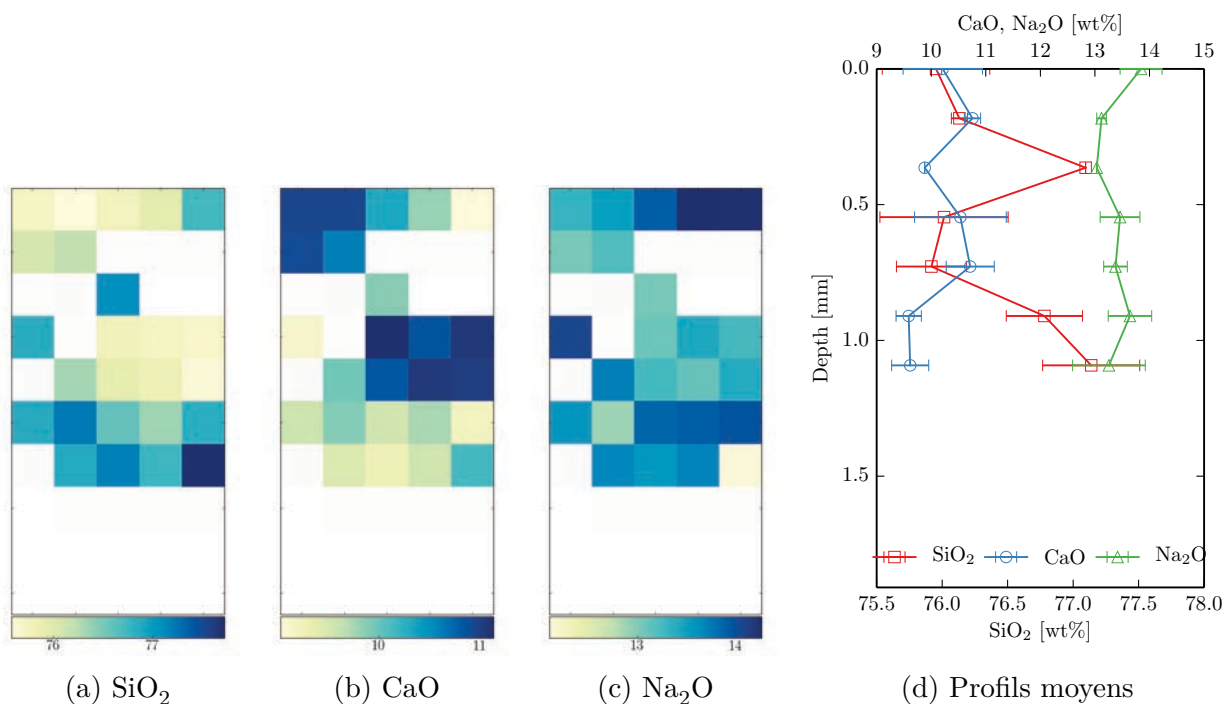


FIGURE 6.5 – Cartographies chimiques d'une zone de l'échantillon n°60, de composition 63 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -17 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$ -20 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{M})$, après projection des spectres Raman et régression chimique. réseau de diffraction : 900 tr/mm. Résolution spectrale : 2,4–4,2 cm^{-1} . Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 5364 × 728 μm . Le ménisque de la surface du verre est en haut.

Avec ces limitations présentes à l'esprit, il semble qu'on puisse classer comme suit l'impact des porteurs de calcium sur l'homogénéité d'un verre préparé par chauffage à 1300°C pendant 45 minutes. Le verre le plus homogène est obtenue en remplaçant la totalité du

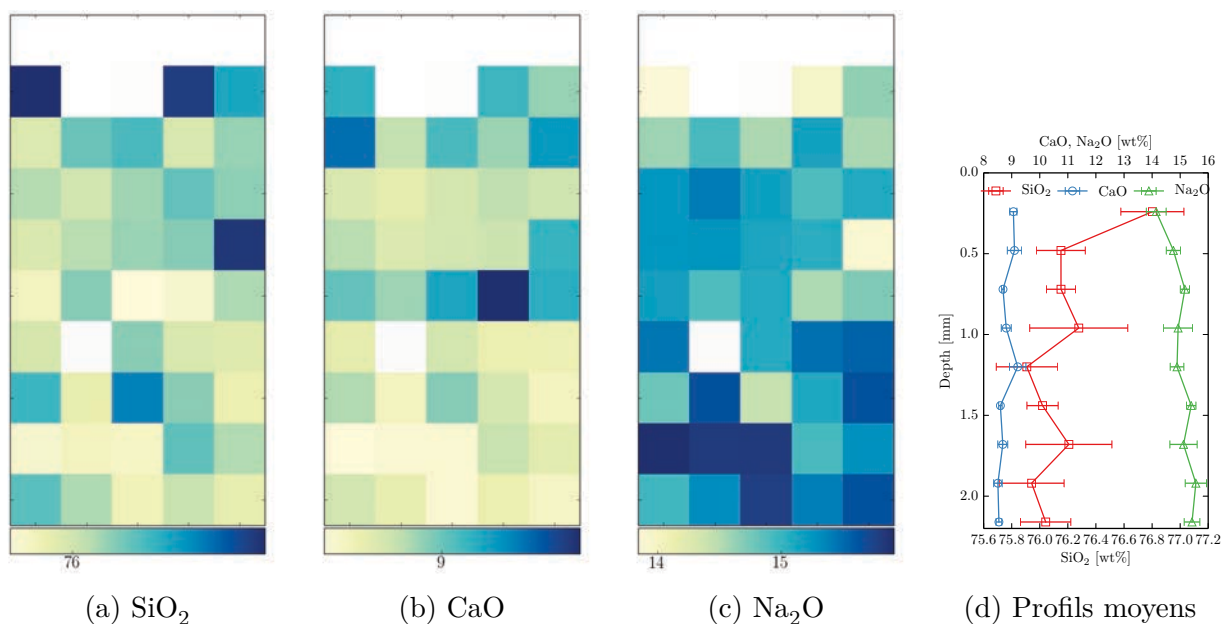


FIGURE 6.6 – Cartographies chimiques d’une zone de l’échantillon n°61, de composition 62,9 wt% SiO₂(M)-15,4 wt% C₂S-21,7 wt% Na₂CO₃(M), après projection des spectres Raman et régression chimique. réseau de diffraction : 900 tr/mm. Résolution spectrale : 2,4–4,2 cm⁻¹. Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 5013 × 960 mm. Le ménisque de la surface du verre est en haut.

calcaire par du carbonate mixte. Cette observation est cohérente avec les observations du chapitre précédent : tous les carbonates sont en effet introduits sous une forme qui permet une attaque rapide de la silice dès les plus basses températures, sans possibilité de calcination. La substitution de la belite au calcaire offre également un bon résultat, quoique légèrement moins homogène : le calcium ne peut voir son incorporation retardée par calcination mais l’attaque de la silice doit être entièrement effectuée par une quantité moindre de carbonate, comparativement à l’utilisation de Na_{1,2}Ca_{0,4}(CO₃)₂. Enfin, le calcaire forme un verre relativement hétérogène.

6.2.3 Avancement de la digestion

Les diffractogrammes acquis sur les échantillons n°60, 61 et 62 sont présentés sur la Figure 6.8. Les seuls infondus qui persistent en quantité détectable par la DRX sont des cristaux de silice : quartz, cristobalite et tridymite. La détection de cristobalite, malgré une température de traitement des échantillons de 1300°C, inférieure à la température de transition tridymite-cristobalite, est explicable par recristallisation de la silice à proximité des grains de sable en cours de refroidissement. La forme de la bosse des diffractogrammes, provenant de la fraction amorphe des échantillons, suggère également que des verres de composition différentes existent dans nos échantillons.

L’analyse chimique des échantillons par fluorescence X est présentée en Tableau 6.1. À

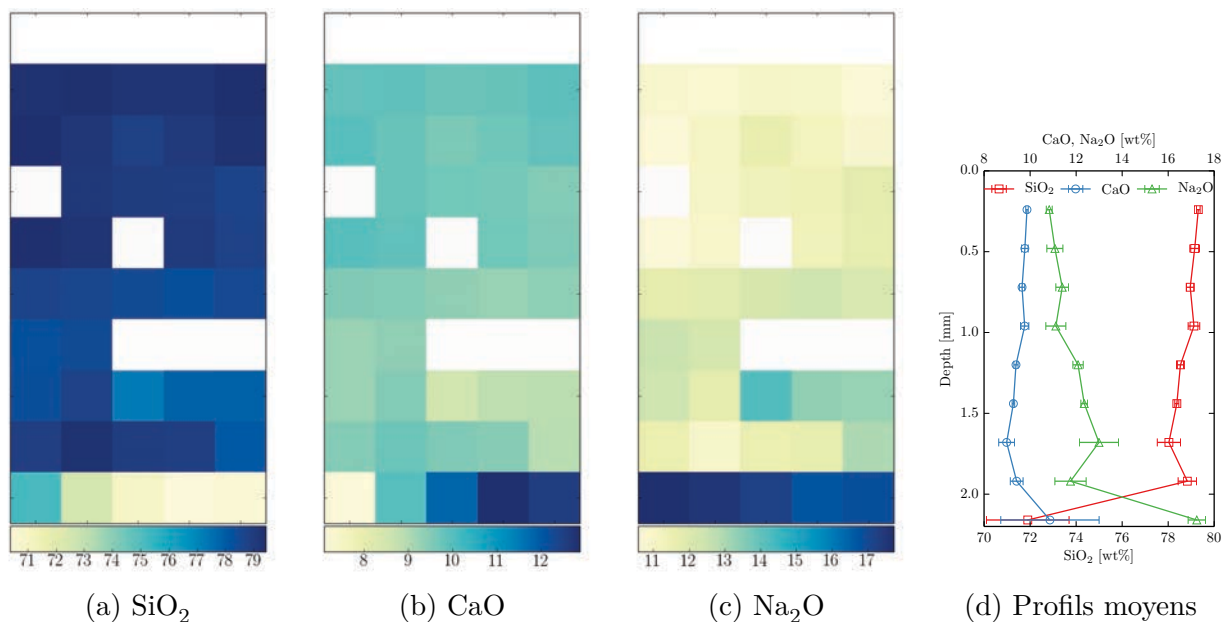


FIGURE 6.7 – Cartographies chimiques d’une zone de l’échantillon n°62, de composition 63,2 wt% $\text{SiO}_2(\text{M})$ -32,9 wt% $\text{Na}_{1,2}\text{Ca}_{0,4}(\text{CO}_3)_2$ -3,9 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$, après projection des spectres Raman et régression chimique. réseau de diffraction : 900 tr/mm. Résolution spectrale : 2,4–4,2 cm^{-1} . Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : $5013 \times 960 \mu\text{m}$. Le ménisque de la surface du verre est en haut.

la précision expérimentale et la pureté des matières premières près, la composition cible de 75-11-14 est correctement atteinte. Bien que l’analyse ait été effectuée sur la fraction broyée des échantillons, et non directement sur la demi-carotte observée en spectroscopie Raman, il apparaît que la régression chimique surestime en effet la quantité de SiO_2 dans les verres de ces échantillons.

	SiO_2	CaO	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
Éch. n°60 (calcaire)	74,9	11,1	13,85	0,07	0,05	$\leq 0,01$
Éch. n°61 (belite)	75,3	10,5	14,05	0,11	0,04	$\leq 0,01$
Éch. n°62 (carbonate mixte)	75,0	10,9	13,90	0,08	0,03	$\leq 0,01$

TABLEAU 6.1 – Composition en oxydes des échantillons n°60 61 et 62 par analyse XRF. Les oxydes traces (ZrO_2 , TiO_2 , K_2O) sont omis.

C’est à partir de ces analyses chimiques que l’affinement Rietveld des diffractogrammes a pu être réalisé. Les figures 6.9 à 6.11 montrent l’ajustement entre les diffractogrammes expérimentaux et le modèle qui en est tiré. L’accord est très satisfaisant, comme le montre l’absence de pics non pris en compte sur les tracés des résidus, en gris.

L’affinement Rietveld et l’étalon externe apporté par l’analyse chimique permettent de quantifier la teneur massique en phase amorphe et en phases cristallines. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 6.2. Sans surprise, c’est lorsque l’apport de silice passe moins par

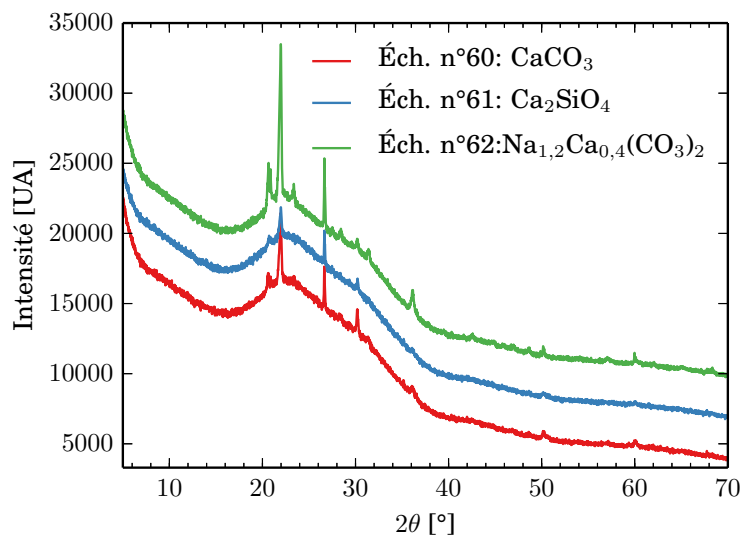


FIGURE 6.8 – Diffractogrammes des échantillons n°60, n°61 et n° 62.

le quartz grâce à l'emploi de belite que le taux d'infondus de silice est le plus bas. Il est en revanche notable que l'usage de carbonate mixtes conduit à moins de phase amorphe que lorsque du calcaire joue le rôle de porteur de calcium. Cet écart peut s'expliquer par la recristallisation de cristobalite, lors de la trempe, plus importantes dans l'échantillon n°62 que dans l'échantillon n°60, déjà visible sur les diffractogrammes (figures 6.9 et 6.11). Cela suggère que cette silice était présente dans le silicate fondu, mais en concentration localement trop importante, ce qui a déclenché une dévitrification. On pourrait ainsi compter ce signal de cristobalite au rang d'amorphe, ce qui réduit alors l'écart entre l'échantillon au calcaire et celui au carbonate mixte.

	Tridymite	Cristobalite	Quartz	Amorphe
Éch. n°60 (calcaire)	≤ 1	1	≤ 1	98
Éch. n°61 (belite)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	99
Éch. n°62 (carbonate mixte)	≥ 1	2	≤ 1	96

TABLEAU 6.2 – Quantification en wt% des phases amorphes et cristallines des échantillons n°60, 61 et 62 par la méthode de l'étalon externe.

Conclusion du chapitre

En conclusion, la faisabilité de la déconvolution des spectres Raman pour l'analyse de l'hétérogénéité chimique des verres a été démontrée. Des ajustements expérimentaux, comme l'obtention de composantes de références sans sulfate pour améliorer la qualité de la projection, ou un étalonnage soigneux du spectromètre, sont sans doute nécessaires pour obtenir

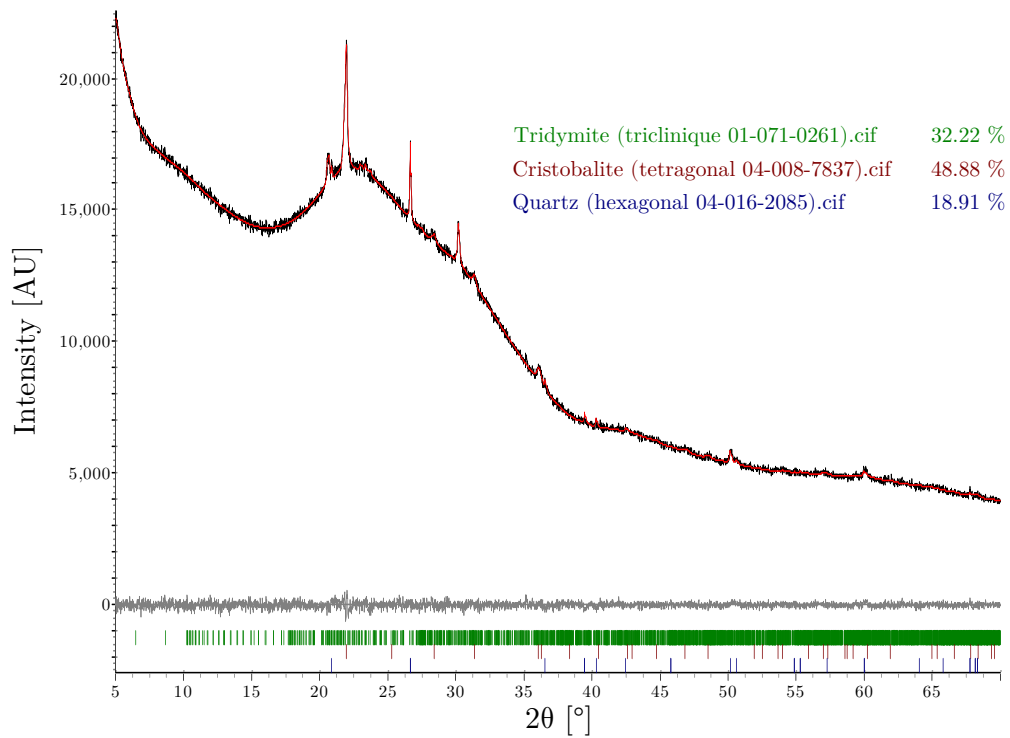


FIGURE 6.9 – Quantification par affinement Rietveld avec étalon externe de l'échantillon n°60 (calcaire)

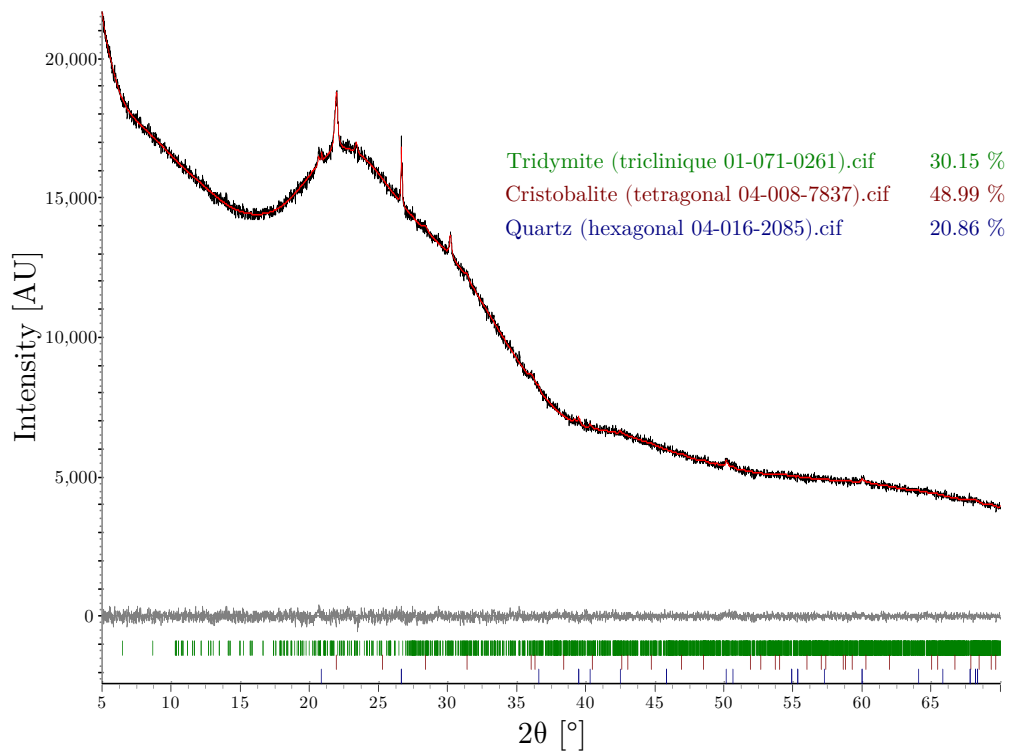


FIGURE 6.10 – Quantification par affinement Rietveld avec étalon externe de l'échantillon n°61 (belite)

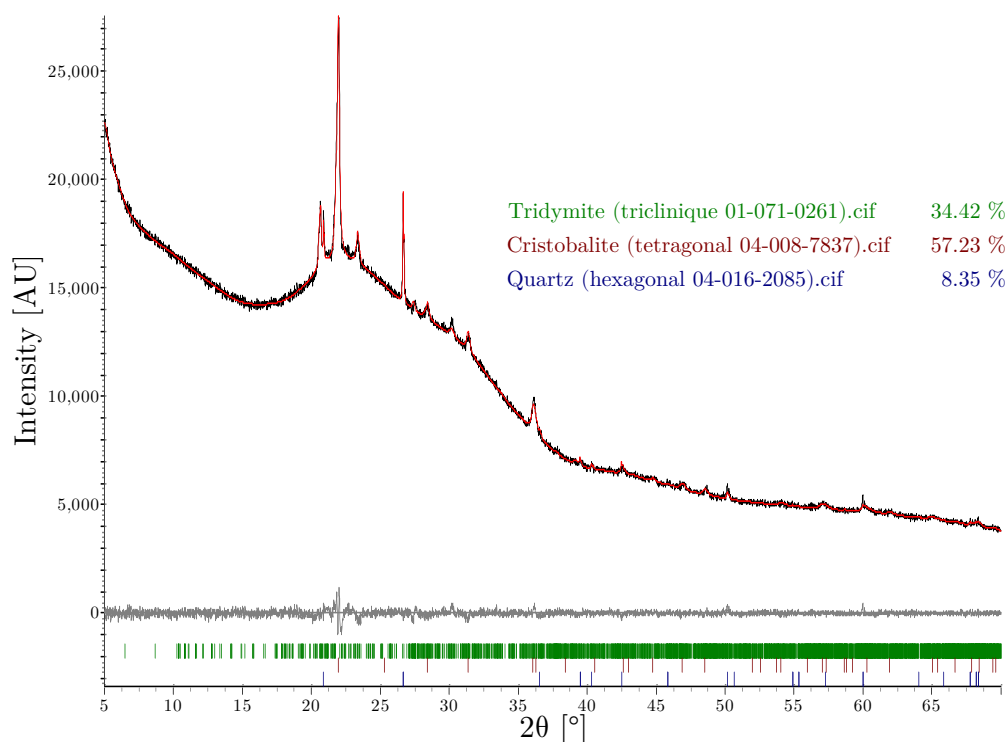


FIGURE 6.11 – Quantification par affinement Rietveld avec étalon externe de l'échantillon n°62 (carbonate mixte)

une précision plus grande. Il serait intéressant de confronter ces résultats à ceux d'une microsonde électronique.

Malgré ces difficultés, l'impact de la granulométrie du calcaire utilisé a pu être exploré, et se révèle principalement par l'existence d'une hétérogénéité légèrement plus importante lorsque le calcaire est plus grossier. Ceci est en accord avec des études antérieures comme [Chopin et al., 2010]. Il apparaît crucial de cartographier des régions de taille significatives de l'échantillon, faute de quoi des zones de convection peuvent passer inaperçues.

De même, trois porteurs de calcium différents ont pu être testés pour observer leur impact sur la digestion des infondus et l'homogénéité du verre produit. Il apparaît que le carbonate mixte eutectique permette d'obtenir le verre le plus homogène, devançant de peu la belite comme substitut au calcaire. En revanche, la persistance d'infondus est moindre lorsque la belite est utilisée comme porteur de calcium (1 wt%) que lorsque du calcaire (2 wt%) ou du carbonate mixte (4 wt%) sont introduits. L'écart entre CaCO_3 et $\text{Na}_{1,2}\text{Ca}_{0,4}(\text{CO}_3)_2$ peut cependant être débattu, car une partie des signaux cristallins détectés est sans doute occasionnée par des recristallisations plutôt que par de réels infondus.

Conclusion, perspectives

La décomposition du système granulaire $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ en deux sous-systèmes nous a conduits à étudier dans un premier temps l'interaction entre quatre porteurs de calcium (CaCO_3 , CaO , CS et C_2S) et un silicate fondu. En nous fondant sur les travaux antérieurs, nous avons porté notre choix sur NS_2 . Ces quatre couples révèlent des comportements très différents : le calcaire est partiellement ou totalement converti en orthosilicate de calcium, pouvant calciner en son centre. Une lisière réactive forme une mince couche de métasilicate de sodium et de calcium. L'oxyde de calcium est très difficilement mouillé par le silicate fondu à 900°C , et forme au contact du liquide une couche micrométrique de silicates solides. Cela préserve la forme des cavités où les grains se regroupent, et ainsi retarde leur assimilation au silicate à 900°C . La wollastonite est quant à elle convertie en métasilicate NC_2S_3 par échange calcium/sodium. Ce phénomène est plus lent que le transport des espèces en phase liquide à 900°C , mais l'inverse est vrai à 1100°C : la conversion de la wollastonite en métasilicate est alors plus rapide que la dissolution de ce dernier. L'orthosilicate de calcium ne peut être transformé en métasilicate par simple échange, mais doit évacuer un surplus de modificateur de réseau. La conversion du grain ne peut être plus rapide que la dissolution, qui est limitante à 900°C . À 1100°C en revanche, la dissolution est plus rapide que le transport en phase liquide, ce dont témoignent des inhomogénéités de la teneur en calcium du verre. L'image d'ensemble qui se dégage de cette étude est celle d'une dissolution des porteurs de calcium passant par des intermédiaires de réaction le plus souvent métasilicates.

Les réactions entre carbonates de sodium et de calcium ont été suivies par tomographie X *in situ*, qui révèle que la formation de carbonates mixtes liquides et/ou solides est possible, y compris au sein d'un mélange vitrifiable ternaire appauvri en silice. Leur synthèse sous atmosphère contrôlée a été réalisée et les composés produits ont été caractérisés par ATD/ATG, confirmant les prédictions des diagrammes de phases établis au début du XX^e siècle. Le carbonate mixte eutectique ainsi synthétisé a été utilisé comme matière première dans des mélanges avec de la silice en proportion croissante, afin d'étudier la nature des produits de réaction. Les analyses cristallographiques indiquent une tendance à la formation de silicates plus polymérisés à mesure que la silice est ajoutée. L'analyse thermique offre des preuves plus tangibles que, contrairement à des idées répandues dans la littérature,

c'est en orthosilicate de calcium que la silice est convertie par le carbonate mixte liquide. L'attaque de grains de silice fine et de sable grossier par ce même carbonate eutectique sous atmosphère contrôlée montre en tomographie *in situ* deux comportements différents. Tandis que la silice fine est entièrement et rapidement consommée lorsque le point de fusion du carbonate est atteint, le grain de sable grossier est attaqué par le liquide en formant une couche de solide à la porosité évolutive, puis figée, dont il se détache en formant un film de silicate de sodium liquide après un certain temps.

Les conclusions des systèmes simplifiés sont mises à profit pour expliquer la variété des observations *post mortem* collectées sur des fusions arrêtées. Différentes granulométries de calcaire, différentes histoires thermiques et températures sont testées. Des fragments de C_2S compacts sont régulièrement observés, alors que la présence de CaO est d'autant plus notable que le calcaire est grossier. La wollastonite n'est que très marginalement formée, ce qui est peu surprenant vu qu'aucun des porteurs de calcium testé n'en forme au contact de NS_2 ; la texture particulière de belite produite par la réaction entre le calcaire et le disilicate de sodium n'est jamais retrouvée. D'autres silicates sont également visibles sous formes de couches de réaction entre C_2S et le silicate fondu, comme N_2CS_3 ou encore NC_2S_2 , dont les analyses DRX révèlent qu'ils sont cristallins. Des cartographies EDS établissent qu'ils jalonnent le chemin de diffusion entre les porteurs de calcium et le silicate fondu, en accord avec les prédictions thermodynamiques. Cette succession de couches cristallines à l'équilibre deux à deux inclut des composés intermédiaires absents de l'étude initiale NS_2 -porteurs de calcium. Il s'agit d'une conséquence de l'hétérogénéité granulaire du mélange vitrifiable : la variation locale de teneur en sodium et/ou en calcium conduit les réactions à suivre des chemins chimiques différents dans le diagramme de phase, et donc à former des intermédiaires différents.

En outre, les fragments de C_2S formés n'ont ni la taille ni la forme caractéristique des grains de calcaire introduits au départ dans le mélange vitrifiable. Tous ces facteurs conduisent à soupçonner le passage par un intermédiaire réactif de type carbonate mixte, dont la détection par des techniques classiques (ATD/ATG, HTXRD) est difficile. La tomographie X *in situ* met à jour, de façon reproductible, un mécanisme où les grains de calcaires sont attaqués par des fronts de réaction qui débutent aux points de contact avec les grains de sable, lorsque le carbonate de sodium fond brusquement. La progression d'un front de réaction en profondeur dans le calcaire, puis le détachement et l'arrachage du fragment temporairement plastique ainsi formé ont conduit à baptiser ce mécanisme du nom de grains « mâchouillés ». C'est un cycle catalytique qui est à l'œuvre, où le carbonate de sodium convertit le calcaire en carbonate mixte, mobilisant ainsi le calcium autrement non réactif avec la silice à $900^\circ C$. La formation de ce carbonate mixte au contact du grain de sable conduit à sa réaction simultanée avec la silice, formant un fragment de C_2S , et libérant ainsi Na_2CO_3 qui peut poursuivre l'attaque en profondeur. Lorsque le fragment en cours de

réaction est arraché, l'apport en calcium cesse, et le carbonate mixte achève sa conversion en C_2S , ce qui signe la fin de sa plasticité. Le carbonate de sodium réagit alors avec SiO_2 pour former des silicates de sodium. La capillarité happe les silicates de sodium, le reste de calcaire peut calciner. Comme la profondeur de « mâchouillage » est limitée, il peut exister un seuil de taille en dessous duquel les grains de calcaire sont entièrement convertis, et au-dessus de laquelle CaO est susceptible d'être formée en plus grande quantité. Les analyses diffractométriques n'ont cependant pas permis de mettre ce phénomène en évidence.

Il n'en reste pas moins que la granulométrie semble avoir un impact sur l'homogénéité des verres produits. L'analyse des spectres Raman collectés sur des échantillons élaborés à $1300^\circ C$ montre une plus grande tendance à la ségrégation et à la dispersion des compositions avec un calcaire grossier (400–500 μm) qu'avec un calcaire moyen (200–250 μm). La substitution du calcaire par du carbonate mixte eutectique ou par de la belite synthétique permet d'améliorer l'homogénéité du verre obtenu. Dans le cas de la belite, le taux d'infondu de silice est plus faible que dans le cas de référence au calcaire, puisqu'une partie de SiO_2 est apportée par C_2S . L'intérêt du carbonate mixte pour hâter la digestion du sable est moins clair, quoi qu'il semble au moins aussi efficace que le calcaire d'un mélange vitrifiable classique.

Pour un procédé industriel, deux perspectives se dessinent donc à première vue. D'une part, l'existence d'un seuil de taille du calcaire, en dessous duquel le mécanisme des grains « mâchouillés » permet de convertir tout le carbonate de calcium en carbonate mixte, invite à imposer une limite supérieure stricte de granulométrie du calcaire pour améliorer la performance. D'autre part, la substitution du carbonate mixte au calcaire en guise de porteur de calcium, ou à défaut une mise en forme stratégique du mélange vitrifiable pour favoriser sa formation *in situ* (mélange séquencé, granulation intelligente, etc.) serait une voie de progrès. En pratique, il reste difficile de formuler ces recommandations d'emblée. Des études complémentaires seraient bienvenues pour affermir les données expérimentales sur la qualité du verre formé, en incluant notamment l'affinage du verre ou son état rédox, et une observation du comportement d'élaboration, comme la tendance au moussage par exemple. De plus, le calcin constitue une proportion importante et vouée à croître du mélange vitrifiable. Sa réactivité avec le carbonate mixte nous est pour le moment inconnue. Plus généralement, la présence d'autres espèces chimiques dans une composition industrielle est susceptible de réserver des surprises. Si l'ajout de calcaire au mélange binaire $SiO_2-Na_2CO_3$ a dévoilé une telle complexité, il peut être judicieux de procéder étape par étape à l'ajout d'autres constituants pour ne pas être submergé par la complexité croissante.

Plus fondamentalement, le cycle catalytique esquissé par le « mâchouillage » soulève autant d'interrogations qu'il n'en soulage. Tout d'abord d'un point de vue cinétique : à une température donnée, quelle est la vitesse de conversion du calcaire en carbonate mixte, quelle loi décrit sa consommation par la silice ? Comment la température influence-t-elle la

profondeur de pénétration du front, et quelle est la cause exacte de la fragmentation ? Des investigations complémentaires, en géométrie simplifiée par exemple, pourraient apporter des informations manquantes comme les coefficients de diffusion dans un carbonate mixte, ou encore les constantes cinétiques de réaction, qui font encore défaut pour formuler un mécanisme de diffusion-réaction décrivant quantitativement le « mâchouillage ».

Les techniques se prêtent aussi à des améliorations et des extensions. L'analyse de spectres Raman par déconvolution statistique de familles de spectres invite naturellement à comparer ses résultats à la résonance magnétique nucléaire, afin de tester ses limites de sensibilité et de proposer des étalonnages. Son extension à des verres quaternaire, autre modificateur de réseau ou oxyde formateur, serait intéressante. Plus encore, c'est sur le traitement des données tomographiques que des développements pourraient être bénéfiques : parvenir à extraire automatiquement des informations quantitatives, comme le volume de sable intact en fonction du temps permettrait par exemple de croiser une cinétique microscopique avec celle déduite de thermogrammes. Suivre la profondeur du front de « mâchouillage » au fil du temps préciserait l'estimation du seuil de la granulométrie du calcaire, par exemple.

Une vision micro-structurale des matériaux granulaires est hautement bénéfique pour comprendre leurs transformations. Elle permet de porter un regard neuf, qui démultiplie les informations apportées par d'autres techniques. Je souhaite que ce manuscrit, qui s'est attaché à appliquer ce principe à l'élaboration d'un verre simple, puisse illustrer le bénéfice de cette approche, et participer dans la mesure qui est la sienne, à enrichir la science des matériaux.

Annexe A

Implémentation du débruitage *non-local means*

Le module de débruitage *non-local means* est divisé en deux fichiers :

- un patron (*template*) de code écrit en CUDA, le dialecte du C++ défini par Nvidia pour la programmation de calcul sur carte graphique. À la différence d'un processeur classique (CPU), le processeur de carte graphique (GPU) est optimisé pour exécuter du code hautement parallélisé. CUDA présente donc quelques spécificités par rapport à C++, mais permet de décrire la tâche à effectuer comme si elle était exécutée par un seul cœur. La compilation construit ensuite un exécutable qui transpose cette tâche à tous les *threads* du processeur graphique. Des gains de performances notables sont possibles si certaines variables sont remplacées par des constantes dans le code source.
- le module Python `denoising`, dont le rôle est de faire l'interface entre l'utilisateur et le code parallèle à exécuter sur carte graphique. Reposant sur les modules `pytables` et `pycuda`, il permet à l'utilisateur d'indiquer une série de tomographies à débruiter avec des paramètres classiques, et s'occupe de diviser la tâche entre les capacités CPU et GPU de la machine. Le travail sur CPU est réparti entre plusieurs cœurs grâce au module `joblib` : le volume tomographique est découpé en sous-volumes recouvrants, et chaque sous-volume peut être traité indépendamment des autres par un cœur du CPU. Lorsqu'un volume doit être traité par GPU, `denoising` prépare le filtre gaussien, écrit les constantes dans le code source CUDA à partir du précédent *template* puis le compile et l'exécute.

A.1 Patron CUDA

```
__constant__ float filter[{{PATCH_SIZE}}];
```

```

__device__ int position(int l, int r, int c, int num_rows, int num_cols)
{
    return ((l * num_rows) + r) * num_cols + c;
}

__global__ void denoise(unsigned char* output, const float* input)
{
    float weighed_sum = 0.0, sum = 0.0;
    const int x = blockIdx.x * {{BLOCKDIM_X}} + threadIdx.x;
    const int y = blockIdx.y * {{BLOCKDIM_Y}} + threadIdx.y;
    const int z = blockIdx.z * {{BLOCKDIM_Z}} + threadIdx.z;

    /* Check if we're not out of the frame */
    if (x < {{PATCH_RADIUS}} || x > ({{NUM_COLS}} - 1 - {{PATCH_RADIUS}}) ||
        y < {{PATCH_RADIUS}} || y > ({{NUM_ROWS}} - 1 - {{PATCH_RADIUS}}) ||
        z < {{PATCH_RADIUS}} || z > ({{NUM_LAYS}} - 1 - {{PATCH_RADIUS}}))
        return ;
    /* If we're OK, let's move on */
    const int pos = position(z, y, x, {{NUM_ROWS}}, {{NUM_COLS}});
    /* xPatch, yPatch & zPatch are the patch center's coordinates.
       We pay attention not to touch the boundaries of the image.
       So, for each patch : */
    for (int z_patch = max(z - {{NEIGHBORHOOD}}, {{PATCH_RADIUS}});
        z_patch <= min(z + {{NEIGHBORHOOD}}, {{NUM_LAYS}} - 1 - {{PATCH_RADIUS}});
        z_patch++)
    for (int y_patch = max(y - {{NEIGHBORHOOD}}, {{PATCH_RADIUS}});
        y_patch <= min(y + {{NEIGHBORHOOD}}, {{NUM_ROWS}} - 1 - {{PATCH_RADIUS}});
        y_patch++)
    for (int x_patch = max(x - {{NEIGHBORHOOD}}, {{PATCH_RADIUS}});
        x_patch <= min(x + {{NEIGHBORHOOD}}, {{NUM_COLS}} - 1 - {{PATCH_RADIUS}});
        x_patch++)
    {
        const int z_dist = z - z_patch;
        const int y_dist = y - y_patch;
        const int x_dist = x - x_patch;
        const int sq_distance = z_dist * z_dist + y_dist * y_dist + x_dist
            * x_dist;
        /* If the patch is within the neighborhood sphere : */
        if (sq_distance <= {{NEIGHBORHOOD}} * {{NEIGHBORHOOD}})
        {
            const int pos_patch = position(z_patch, y_patch, x_patch,
                {{NUM_ROWS}}, {{NUM_COLS}});

            float color_proximity = 0.0;
            float color_dist = 0.0;
            for (int z_filter = -{{PATCH_RADIUS}}; z_filter <= {{PATCH_RADIUS}};
                z_filter++)
            {
                int pos_filter, pos_pixel, pos_pixel_patch;
                float color_difference;
                for (int y_filter = -{{PATCH_RADIUS}}; y_filter <= {{PATCH_RADIUS}};
                    y_filter++)

```

```

    {
        {% for x_filter in range(-PATCH_RADIUS, PATCH_RADIUS +
            1) %}
            pos_filter = position(z_filter + {{PATCH_RADIUS}},
                                y_filter + {{PATCH_RADIUS}},
                                {{x_filter}} + {{PATCH_RADIUS}},
                                {{PATCH_WIDTH}}, {{PATCH_WIDTH}})
                                ;
            pos_pixel = position(z + z_filter,
                                y + y_filter,
                                x + {{x_filter}},
                                {{NUM_ROWS}}, {{NUM_COLS}});
            pos_pixel_patch = position(z_patch + z_filter,
                                      y_patch + y_filter,
                                      x_patch + {{x_filter}},
                                      {{NUM_ROWS}}, {{NUM_COLS}});
            color_difference = input[pos_pixel] - input[
                pos_pixel_patch];
            color_dist += (filter[pos_filter]
                          * color_difference * color_difference);
        {% endfor %}
    }
    }
    color_proximity = __expf(-color_dist);
    weighed_sum += color_proximity * input[pos_patch];
    sum += color_proximity;
}
}
output[pos] = (unsigned char)(weighed_sum/sum);
}

```

A.2 Module python denoising

```

import glob
import smooth3d
import numpy as np
import tables as tb
from joblib import Parallel, delayed
import multiprocessing as mpr
from jinja2 import Template
import pycuda.autoinit
import pycuda.driver as cuda
from pycuda.compiler import SourceModule

#####
# Default parameters
GPU_TEMPLATE = '/home/william/william-thesis/python/smooth_gpu_template.cu'
BLOCK_WIDTH = 8
BLOCK_HEIGHT = 8
BLOCK_DEPTH = 8
FILTER_WIDTH = 5
NEIGHBORHOOD = 7
NEIGHBORHOOD_AREA = NEIGHBORHOOD**2
CPU_SLICE_SIZE = 50
CPU_OVERLAP = 10

```

```

GPU_SLICE_SIZE = 200
GPU_OVERLAP = 10
#####

#####
# General slicing utilities
#####

def overlap_slice(volume, slice_size, overlap):
    """
    Parameters
    -----
    volume : numpy.ndarray
        Volume to cut into slices.
    slice_size : int
        Thickness of each slice to be extracted from the volume.
    overlap : int
        Overlap between two slices, to avoid "side effects"

    Notes
    -----
    Cuts a given volume into overlapping slices along the first dimension.

    See also
    -----
    glue_slices : reciprocal operation
    """
    i, j = 0, slice_size
    step = slice_size - overlap
    while i < volume.shape[0]:
        yield volume[i:j].copy()
        i += step
        j += step

def glue_slices(result_list, slice_size, overlap):
    """
    Parameters
    -----
    result_list : list of numpy.ndarrays
        List of slices to glue together.
    slice_size : int
        Thickness of a slice.
    overlap : int
        Overlap between two slices, to avoid "side effects"

    Notes
    -----
    Glues together a list a slices, ie stacks them along their first dimension
    while removing the overlaps.

    See also
    -----
    overlap_slice : reciprocal operation
    """
    # Result array is built by re-stacking all result slices, even the useless

```

```

# parts, and then throwing away these useless ones.
result = np.vstack(tuple(result_list))
# In each slice, the only elements to throw away are the overlap/2 first
# ones and the overlap/2 last ones. That's why we build the mask.
mask = np.array([True] * slice_size)
front_end = int(np.ceil(.5 * overlap)) # FOOL'S TRAP: INTEGER DIVISION
back_end = int(np.floor(.5 * overlap))
mask[-front_end:] = False # SNEAKY TRAP: notice the minus sign
mask[:back_end] = False
mask = np.tile(mask, np.ceil(1. * result.shape[0] / mask.shape[0]))
mask = mask[:result.shape[0]] # Give the mask the right shape
# HUGE TRAP : only the very first overlap/2 must be kept, because we have
# nothing else to put instead
mask[:back_end] = True
return result[mask]

#####
# CPU denoising using serial non-local means by L. Moisan
#####

def cpu_denoise(file):
    """
    Parameters
    -----
    file : str
        Name of the file to denoise.

    Notes
    -----
    Denoises a file using parallel CPU computation. Takes as many cores as
    needed to perform the denoising of a file in one step, provided it does
    not require more than 25 cores.
    The denoised volume is then saved into a 'denoised' CArray in the h5 file.
    Creates this array, or uses the existing one.
    """
    # Get the data
    h5file = tb.open_file(file, 'r+')
    data = h5file.root.data[:]
    # Parallelization parameters
    slice_size = CPU_SLICE_SIZE
    overlap = CPU_OVERLAP
    n_jobs = int(np.ceil(1. * data.shape[0] / (slice_size - overlap)))
    n_jobs = min(n_jobs, 25)
    # Do the trick
    denoised_list = Parallel(n_jobs=n_jobs, verbose=5)\
        (delayed(smooth3d.nl_means_denoising)\
         (s1, FILTER_WIDTH, NEIGHBORHOOD)
         for s1 in overlap_slice(data, slice_size, overlap))
    result = glue_slices(denoised_list, slice_size, overlap)
    # Write back
    try:
        filters = tb.Filters(complevel=3, complib='zlib', shuffle=True,
                             fletcher32=False)
        handler = h5file.create_carray('/', 'denoised',
                                       obj=result, filters=filters)
    except tb.NodeError:

```



```

        handler = h5file.root.denoised
        handler[:] = result
    handler.flush()
    h5file.close()

#####
# GPU denoising using a CUDA translation of non-local means by L. Moisan
#####

def convolution_kernel(width, denoising_level=.1):
    """
    Parameters
    -----
    width : int
        Width of the convolution kernel. The kernel will be a
        width*width*width 3D array.
    denoising_level : float, default 0.1
        Denoising "strength" or whatever. The default value is good enough.
    """
    radius = width / 2
    x, y, z = np.ogrid[-radius:radius + 1, -radius:radius + 1,
                      -radius:radius + 1]
    sigma = (1. * width - 1) / 4.
    sigma = 1. if sigma == 0 else 2.0 * sigma**2
    kernel = np.exp(-(x**2 + y**2 + z**2) / sigma)
    kernel /= (2 * 255**2 * denoising_level**2 * kernel.sum())
    return kernel.astype(np.float32)

def _get_source_code(parameters, path=GPU_TEMPLATE):
    """
    Parameters
    -----
    parameters : dict
        Denoising parameters used for code template rendering.
    path : str, default GPU_TEMPLATE
        Path to the source code template.

    Notes
    -----
    Renders the source code from a template using the Jinja template engine.
    The goal is to have as many constants hard-coded as possible in the CUDA
    code, to speed up the compilation and execution on the GPU.
    """
    with open(path, 'r') as src_file:
        template = Template(src_file.read())
    src = template.render(parameters)
    return src

def gpu_denoise(file):
    """
    Parameters
    -----
    file : str
        Name of the file to denoise.

    Notes
    """

```

```

-----
Denoises a file using GPU computation. The algorithm is a plain CUDA
transcription of L. Moisan's non-local means denoising C code. The speed
gain compared to a single CPU is roughly 65 times. So compared to the
multi-core cpu_denoise function, the speed gain is roughly 3.5 times.
The denoised volume is then saved into a 'denoised' CArray in the h5 file.
Creates this array, or uses the existing one.
"""
# Get the data
with tb.open_file(file, 'r') as h5file:
    data = h5file.root.data[:]
# Denoising parameters
width = FILTER_WIDTH
neighborhood = NEIGHBORHOOD
kernel = convolution_kernel(width)
# GPU computing parameters
block_width = BLOCK_WIDTH
block_height = BLOCK_HEIGHT
block_depth = BLOCK_DEPTH
block_dim = (block_width, block_height, block_depth)
# Slicing parameters
slice_size = GPU_SLICE_SIZE
overlap = GPU_OVERLAP
output_list = []
for input_data in overlap_slice(data, slice_size, overlap):
    output_data = np.copy(input_data).astype(np.uint8)
    layers, rows, columns = input_data.shape
    # GPU parameters
    grid_dim = (int(np.ceil(1. * columns / block_width)),
                int(np.ceil(1. * rows / block_height)),
                int(np.ceil(1. * layers / block_depth)))
    # Dict used for code template rendering by Jinja
    parameters = {'PATCH_SIZE': width**3, 'PATCH_RADIUS': width / 2,
                  'PATCH_WIDTH': width, 'NEIGHBORHOOD': neighborhood,
                  'NUM_LAYS': layers, 'NUM_ROWS': rows,
                  'NUM_COLS': columns, 'BLOCKDIM_X': block_width,
                  'BLOCKDIM_Y': block_height, 'BLOCKDIM_Z': block_depth}
    # Get the code & set up the GPU environment
    source_code = _get_source_code(parameters)
    gpu_mod = SourceModule(source_code,
                            options=['--compiler-bindir', '/usr/bin/gcc-4.8'])
    denoise = gpu_mod.get_function('denoise')
    d_kernel = gpu_mod.get_global('filter')[0]
    cuda.memcpy_htod(d_kernel, kernel)
    # Measure the performance
    start = cuda.Event()
    end = cuda.Event()
    start.record()
    # Do the trick
    denoise(cuda.InOut(output_data),
            cuda.In(input_data.astype(np.float32)),
            block=block_dim, grid=grid_dim)
    end.record()
    end.synchronize()
    secs = start.time_till(end) * 1e-3
    print('Denoising time on GPU : {:.3f}'.format(secs))

```

```

        output_list += [output_data.copy()]
# Glue the results together
result = glue_slices(output_list, slice_size, overlap)
# Write back
with tb.open_file(file, 'r+') as h5file:
    try:
        filters = tb.Filters(complevel=3)
        handler = h5file.create_carray('/', 'denoised',
                                      obj=result, filters=filters)
    except tb.NodeError:
        handler = h5file.root.denoised
        handler[:] = result

#####
# Batch processing
#####

def _split_workload(files):
    """
    Parameters
    -----
    files : iterator
        List or generator of files to be denoised.
    Notes
    -----
    Splits the workload in two lists, one for the GPU & the other one for the
    CPU, to maximize throughput while minimizing latency.
    """
    gpu = []
    cpu = []
    for i, f in enumerate(files):
        if (i + 1) % 5 != 0 and (i + 1) % 74 != 0: # "Leap-year"
            gpu += [f]
        else:
            cpu += [f]
    return gpu, cpu

def denoise_batch(pattern):
    """
    Parameters
    -----
    pattern : str
        Unix-style pattern of files to be denoised.
    Notes
    -----
    Denoise a batch of files using GPU & CPU at the same time, with optimal
    workload ration between both to have maximum throughput and minimum
    latency.
    """
    files = glob.glob(pattern)
    gpu_files, cpu_files = _split_workload(files)

    def cpu_work(cpu_files):
        for f in cpu_files:

```

```
        print 'Denoising {:s} on CPU'.format(f)
        cpu_denoise(f)
try:
    cpu_process = mpr.Process(target=cpu_work, args=(cpu_files,))
    cpu_process.start()
    for f in gpu_files:
        print 'Denoising {:s} on GPU'.format(f)
        gpu_denoise(f)
except KeyboardInterrupt:
    cpu_process.terminate()
cpu_process.join()
```


Bibliographie

- [Abd Rashid *et al.*, 2014] ABD RASHID, R., SHAMSUDIN, R., ABDUL HAMID, M. A. et JALAR, A. (2014). Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(1) :77–81. 116
- [Acosta-Vigil *et al.*, 2006] ACOSTA-VIGIL, A., LONDON, D., MORGAN, G. B. et DEWERS, T. A. (2006). Dissolution of Quartz, Albite, and Orthoclase in H₂O-Saturated Haplogranitic Melt at 800°C and 200 MPa : Diffusive Transport Properties of Granitic Melts at Crustal Anatectic Conditions. *J. Petrology*, 47(2) :231–254. 24
- [Adda et Philibert, 1966] ADDA, Y. et PHILIBERT, J. (1966). Diffusion chimique et effet Kirkendall. In *La Diffusion dans les solides*, volume 1, pages 567–642. Presses universitaires de France, Paris. 117
- [Andersson *et al.*, 2002] ANDERSSON, J.-O., HELANDER, T., HÖGLUND, L., SHI, P. et SUNDMAN, B. (2002). Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*, 26(2) :273–312. 73
- [Ar et Doğu, 2001] AR, I. et DOĞU, G. (2001). Calcination kinetics of high purity limestones. *Chemical Engineering Journal*, 83(2) :131–137. 88, 184
- [Bagdassarov *et al.*, 1996] BAGDASSAROV, N. S., DINGWELL, D. B. et WILDING, M. C. (1996). Rhyolite magma degassing : an experimental study of melt vesiculation. *Bull Volcanol*, 57(8) :587–601. 24
- [Bailey, 1993] BAILEY, D. K. (1993). Carbonate magmas. *Journal of the Geological Society*, 150(4) :637–651. 131
- [Bale *et al.*, 2002] BALE, C. W., CHARTRAND, P., DEGTEROV, S. A., ERIKSSON, G., HACK, K., BEN MAHFOUD, R., MELANÇON, J., PELTON, A. D. et PETERSEN, S. (2002). FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26(2) :189–228. 73
- [Barton et Guillemet, 2005] BARTON, J. et GUILLEMET, C. (2005). *Le Verre, science et technologie*. EDP Sciences. 1, 7, 19
- [Bastin *et al.*, 1984] BASTIN, G. F., HEIJLIGERS, H. J. M. et van LOO, F. J. J. (1984). The performance of the modified $\phi(\rho z)$ approach as compared to the Love and Scott, Ruste

- and standard ZAF correction procedures in quantitative electron probe microanalysis. *Scanning*, 6(1) :58–68. [96](#)
- [Beerrens, 2008] BEERRENS, R. G. (2008). Analysis of elementary process steps in industrial glass melting tanks - some ideas on innovations in industrial glass melting. *Ceramics - Silikáty*, 52(4) :206–217. [9](#)
- [Beerrens *et al.*, 2002] BEERRENS, R. G., KUHN, W. S., LENTES, F.-T. et BLACKX, T. (2002). Melting and Fining. *In Mathematical Simulation in Glass Technology*, pages 17–164. Springer Science & Business Media, krause and loch édition. [7](#), [15](#), [139](#), [237](#)
- [Beerrens *et al.*, 1994] BEERRENS, R. G., MUIJSENBERG, H. P. et Van der HEIJDEN, T. (1994). Modelling of sand grain dissolution in industrial glass melting tanks. *Glastechnische Berichte*, 67(7) :179–188. [8](#)
- [Beerrens et van Limpt, 2002] BEERRENS, R. G. et van LIMPT, J. (2002). Energy efficiency benchmarking of glass furnaces. *In 62nd Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, volume 23, page 93. John Wiley & Sons. [8](#)
- [Bonafous *et al.*, 1995] BONAFOUS, L., BESSADA, C., MASSIOT, D., COUTURES, J.-P., HOLLAND, B. L. et COLOMBET, P. (1995). ²⁹Si MAS NMR Study of Dicalcium Silicate : The Structural Influence of Sulfate and Alumina Stabilizers. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(10) :2603–2608. [87](#)
- [Bouttes, 2014] BOUTTES, D. (2014). *Micro-tomographie d'un borosilicate de baryum démixé : du mûrissement à la fragmentation*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. [43](#)
- [Brady, 1995] BRADY, J. B. (1995). Diffusion Data for Silicate Minerals, Glasses, and Liquids. *In AHRENS, T. J., éditeur : Mineral Physics & Crystallography : A Handbook of Physical Constants*, pages 269–290. American Geophysical Union. [24](#)
- [Brunauer *et al.*, 1956] BRUNAUER, S., KANTRO, D. L. et WEISE, C. H. (1956). The Surface Energies of Calcium Oxide and Calcium Hydroxide. *Can. J. Chem.*, 34 :729–742. [104](#)
- [Buades *et al.*, 2005a] BUADES, A., COLL, B. et MOREL, J. (2005a). A Review of Image Denoising Algorithms, with a New One. *Multiscale Model. Simul.*, 4(2) :490–530. [49](#)
- [Buades *et al.*, 2005b] BUADES, A., COLL, B. et MOREL, J.-M. (2005b). A non-local algorithm for image denoising. *In IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2005. CVPR 2005*, volume 2, pages 60–65 vol. 2. [51](#)
- [Cable et Martlew, 1971] CABLE, M. et MARTLEW, D. (1971). The corrosion of silica by sodium carbonate and carbonate rich melts. *Glass Technology*, 2(6) :142–147. [85](#)
- [Cable et Martlew, 1984] CABLE, M. et MARTLEW, D. (1984). Dissolution of silica in melts of the sodium carbonate — sodium metasilicate system. *Glass Technology*, 25(3) :136–144. [85](#)

- [Cable et Martlew, 1988] CABLE, M. et MARTLEW, D. (1988). Corrosion of silica by Na_2CO_3 - CaCO_3 melts. *Glastechnische Berichte*, 61(2) :31–35. 141, 146
- [Calas et al., 2002] CALAS, G., CORMIER, L., GALOISY, L. et JOLLIVET, P. (2002). Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus Chimie*, 5(12) :831–843. 20
- [Carty, 2007] CARTY, W. M. (2007). Selective glass batching methods for improving melting efficiency and reducing gross segregation of glass batch components. U.S. Classification 65/135.9, 65/35, 65/134.1, 65/178, 65/134.3; International Classification C03B5/18, C03C1/00, C03B3/00, C03C1/02, C03B35/00, C03B5/00, C03B1/02, C03B5/16; Cooperative Classification C03B1/02, C03B3/02, C03C1/026, C03C1/002; European Classification C03B1/02, C03C1/00B, C03C1/02F. 134
- [Cesarani et al., 2003] CESARANI, F., MARTINA, M. C., FERRARIS, A., GRILLETTO, R., BOANO, R., MAROCHETTI, E. F., DONADONI, A. M. et GANDINI, G. (2003). Whole-Body Three-Dimensional Multidetector CT of 13 Egyptian Human Mummies. *American Journal of Roentgenology*, 180(3) :597–606. 38
- [Chatterjee, 2011] CHATTERJEE, A. K. (2011). Chemistry and engineering of the clinkerization process — Incremental advances and lack of breakthroughs. *Cement and Concrete Research*, 41(7) :624–641. 85
- [Chen et Zhang, 2009] CHEN, Y. et ZHANG, Y. (2009). Clinopyroxene dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(19) :5730–5747. 24
- [Chopin et al., 2010] CHOPINET, M., GOUILLART, E., PAPIN, S. et TOPLIS, M. (2010). Influence of limestone grain size on glass homogeneity. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 51(3) :116–122. 164, 190, 207
- [Claireaux, 2014] CLAIREAUX, C. (2014). *Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris. 36, 56, 117
- [Conradt, 2008] CONRADT, R. (2008). The industrial glass melting process. In *The SGTE Casebook : Thermodynamics at Work*, pages 282–302. CRC Press, Boca Raton, FL, k. hack édition. 7
- [Conradt et al., 1994] CONRADT, R., SUWANNATHADA, P. et PIMKHAOKHAM, P. (1994). Local temperature distribution and primary melt formation in a melting batch heap. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol*, 67(5) :103–113. 129, 139
- [Cooper et al., 1975] COOPER, A. F., GITTINS, J. et TUTTLE, O. F. (1975). The system Na_2CO_3 - K_2CO_3 - CaCO_3 at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. *Am J Sci*, 275(5) :534–560. 131

- [Cormier *et al.*, 2011] CORMIER, L., CALAS, G. et BEUNEU, B. (2011). Structural changes between soda-lime silicate glass and melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(3) :926–931. [21](#)
- [Danisch *et al.*, 2010] DANISCH, M., JIN, Y. et MAKSE, H. A. (2010). Model of random packings of different size balls. *Phys. Rev. E*, 81(5) :051303. [11](#)
- [De Gennes *et al.*, 2002] DE GENNES, P.-G., BROCHARD-WYART, F. et QUÉRÉ, D. (2002). Interfaces spéciaux. In *Gouttes, bulles, perles et ondes*, pages 189–229. Belin, Paris. [104](#)
- [De Jong *et al.*, 2000] DE JONG, B. H. W. S., BEERKENS, R. G. C., NIJNATTEN, P. A. et LE BOURHIS, E. (2000). Glass, 2. Production. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. [9](#)
- [De Witte *et al.*, 2008] DE WITTE, Y., CNUUDE, V., PIETERS, K., MASSCHAELE, B., DIETRICK, M., VLASSENBRÖECK, J., VAN HOOREBEKE, L. et JACOBS, P. (2008). X-ray micro-CT applied to natural building materials and art objects. *X-Ray Spectrom.*, 37(4) :383–387. [38](#)
- [Deubener *et al.*, 1992] DEUBENER, J., BRÜCKNER, R. et HESSENKEMPFER, H. (1992). Nucleation and crystallization kinetics on float glass surfaces. *Glastech. Ber.*, 65(9) :256–266. [78](#)
- [Dickin et Wang, 1996] DICKIN, F. et WANG, M. (1996). Electrical resistance tomography for process applications. *Meas. Sci. Technol.*, 7(3) :247. [38](#)
- [Dolan et Misture, 2004a] DOLAN, M. D. et MISTURE, S. T. (2004a). Analysis of glass batch reactions using *in-situ* X-ray diffraction. Part 1. Batch components and binary quartz mixtures. *Glass Technology*, 45(3) :140–147. [12](#), [85](#), [173](#)
- [Dolan et Misture, 2004b] DOLAN, M. D. et MISTURE, S. T. (2004b). Analysis of glass batch reactions using *in-situ* X-ray diffraction. Part 2. Soda-lime-silica glass batches. *Glass Technology*, 45(4) :167–174. [12](#), [13](#), [172](#), [178](#)
- [Dolan et Misture, 2004c] DOLAN, M. D. et MISTURE, S. T. (2004c). Analysis of glass batch reactions using *in-situ* X-ray diffraction. Part 3. Borosilicate glass batches. *Glass Technol.*, 45(5) :212–219. [12](#)
- [Dolan et Misture, 2007] DOLAN, M. D. et MISTURE, S. T. (2007). Kinetics of glass batch reactions. *Glass Technol.*, 48(2) :89–100. [18](#), [172](#)
- [Doremus, 2002] DOREMUS, R. H. (2002). Viscosity of silica. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7619–7629. [2](#)
- [Edwards et Russell, 1996] EDWARDS, B. R. et RUSSELL, J. K. (1996). A review and analysis of silicate mineral dissolution experiments in natural silicate melts. *Chemical Geology*, 130(3–4) :233–245. [24](#)

- [Ehrt et Keding, 2009] EHRT, D. et KEDING, R. (2009). Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 50(3) :165–171. [92](#)
- [Faber *et al.*, 1992] FABER, A. J., BEERKENS, R. G. et de WAAL, H. (1992). Thermal behavior of glass batch on batch heating. *Glastechnische Berichte*, 65(7) :177–85. [6](#)
- [Frost et Dickfos, 2007] FROST, R. L. et DICKFOS, M. (2007). Hydrated double carbonates – A Raman and infrared spectroscopic study. *Polyhedron*, 26(15) :4503–4508. [130](#)
- [Ghosh *et al.*, 1979] GHOSH, S., RAO, P., PAUL, A. et RAINA, K. (1979). The chemistry of dicalcium silicate mineral. *Journal of Materials Science*, 14(7) :1554–1566. [87](#)
- [Gouillart *et al.*, 2012] GOUILLART, E., TOPLIS, M. J., GRYNBERG, J., CHOPINET, M.-H., SONDERGARD, E., SALVO, L., SUÉRY, M., DI MICHIEL, M. et VAROQUAUX, G. (2012). In Situ Synchrotron Microtomography Reveals Multiple Reaction Pathways During Soda-Lime Glass Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95(5) :1504–1507. [12](#), [97](#), [237](#)
- [Grady, 2006] GRADY, L. (2006). Random Walks for Image Segmentation. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 28(11) :1768–1783. [53](#), [55](#)
- [Greaves, 1985] GREAVES, G. N. (1985). EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1–3) :203–217. [22](#)
- [Grønvold et Meisingset, 1983] GRØNVOLD, F. et MEISINGSET, K. K. (1983). Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K II. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 15(9) :881–889. [28](#)
- [Grynberg, 2012] GRYNBERG, J. (2012). *Mécanismes physiques et chimiques mis en jeu lors de la fusion du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$* . Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. [17](#), [25](#), [86](#), [158](#)
- [Grynberg *et al.*, 2015] GRYNBERG, J., GOUILLART, E., CHOPINET, M.-H. et TOPLIS, M. J. (2015). Importance of the Atmosphere on The Mechanisms and Kinetics of Reactions between Silica and Solid Sodium Carbonate. *Int J Appl Glass Sci.* [11](#), [12](#), [29](#), [85](#), [168](#)
- [Hanford Henderson, 1887] HANFORD HENDERSON, C. (1887). Glass-making. *Journal of the Franklin Institute*, 124(3) :199–224. [2](#)
- [Hong et Speyer, 1993] HONG, K. et SPEYER, R. (1993). Thermal Analysis of Reactions in Soda-Lime Silicate Glass Batches Containing Melting Accelerants : I, One-and Two-Component Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3) :598–604. [14](#)
- [Howarth *et al.*, 1933] HOWARTH, J., MASKILL, W. et TURNER, W. (1933). The rate of reaction between silica and sodium carbonate at different temperatures and the process of vitrification. *Journal of the Society of Glass Technology*, 17 :25–50. [17](#), [85](#)

- [Hrma, 1985] HRMA, P. (1985). Reaction between sodium carbonate and silica sand at $874^{\circ}\text{C} < T < 1022^{\circ}\text{C}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(6) :337–341. 17, 85
- [Hrma *et al.*, 1986] HRMA, P., BARTOŇ, J. et TOLT, T. L. (1986). Interaction between solid, liquid and gas during glass batch melting. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1–3) :370–380. 6, 158
- [Hrma et Marcial, 2011] HRMA, P. et MARCIAL, J. (2011). Dissolution retardation of solid silica during glass-batch melting. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(15) :2954–2959. 8
- [Huang *et al.*, 2012] 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. et KAISER, U. (2012). Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Nano Lett.*, 12(2) :1081–1086. 21, 238
- [Hubbell et Seltzer, 2004] HUBBELL, J. et SELTZER, S. (2004). Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients. 44
- [Hwang *et al.*, 2002] HWANG, J.-H., KIM, K.-D. et LEE, S.-H. (2002). Consideration of television panel glass composition from the viewpoint of the mixed alkali effect. *Glass Tech.*, 43(1) :28–31. 19
- [Johannson et Thorvaldson, 1934] JOHANNSON, O. K. et THORVALDSON, T. (1934). Studies on the Thermochemistry of the Compounds Occurring in the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. V. The Heats of Formation of Tricalcium Silicate and Dicalcium Silicate1. *Journal of the American Chemical Society*, 56(11) :2327–2330. 116
- [Jones *et al.*, 2005a] JONES, A. R., WINTER, R., FLORIAN, P. et MASSIOT, D. (2005a). Tracing the Reactive Melting of Glass-Forming Silicate Batches by In Situ ^{23}Na NMR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(10) :4324–4332. 17, 167
- [Jones *et al.*, 2005b] JONES, A. R., WINTER, R., GREAVES, G. N. et SMITH, I. H. (2005b). ^{23}Na , ^{29}Si , and ^{13}C MAS NMR Investigation of Glass-Forming Reactions between Na_2CO_3 and SiO_2 . *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(49) :23154–23161. 17
- [Kahlenberg *et al.*, 2010] KAHLENBERG, V., GIRTLE, D., ARROYABE, E., KAINDL, R. et TÖBBENS, D. M. (2010). Devitrite ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$)—structural, spectroscopic and computational investigations on a crystalline impurity phase in industrial soda-lime glasses. *Miner Petrol*, 100(1-2) :1–9. 78
- [Kak et Slaney, 2001] KAK, A. et SLANEY, M. (2001). *Principles of Computerized Tomographic Imaging*. Classics in Applied Mathematics. Society for Industrial and Applied Mathematics. 38

- [Khinast *et al.*, 1996] KHINAST, J., KRAMMER, G., BRUNNER, C. et STAUDINGER, G. (1996). Decomposition of limestone : The influence of CO₂ and particle size on the reaction rate. *Chemical engineering science*, 51(4) :623–634. 88
- [Kim *et al.*, 1992] KIM, Y. J., NETTLESHIP, I. et KRIVEN, W. M. (1992). Phase Transformations in Dicalcium Silicate : II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(9) :2407–2419. 87, 88, 242
- [Kirkaldy et Young, 1987] KIRKALDY, J. S. et YOUNG, D. J. (1987). Stable and unstable interfaces in ternary diffusion. In *Diffusion in the condensed state*, pages 361–400. Institute of Metals, London. 119
- [Kracek, 1929] KRACEK, F. C. (1929). The System Sodium Oxide-Silica. *J. Phys. Chem.*, 34(7) :1583–1598. 2, 17, 85, 237
- [Kröger, 1937a] KRÖGER, C. (1937a). Die ternären und quaternären Systeme Alkalioxyd-CaO-SiO₂-CO₂. Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehung zum Glasschmelzprozeß. Teil I. *Glastech. Ber.*, 15(10) :371–379. 14
- [Kröger, 1937b] KRÖGER, C. (1937b). Die ternären und quaternären Systeme Alkalioxyd-CaO-SiO₂-CO₂. Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehung zum Glasschmelzprozeß. Teil I. *Glastech. Ber.*, 15(11) :403–416. 14
- [Kröger, 1937c] KRÖGER, C. (1937c). Die ternären und quaternären Systeme Alkalioxyd-CaO-SiO₂-CO₂. Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehung zum Glasschmelzprozeß. Teil I. *Glastech. Ber.*, 15(9) :335–346. 14, 131, 132, 247
- [Kröger et Fingas, 1933] KRÖGER, C. et FINGAS, E. (1933). Die Einwirkung von Quarz und Alkalisilikaten auf Alkalicarbonate. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 213(1-2) :12–57. 14, 17
- [Kröger et Fingas, 1935a] KRÖGER, C. et FINGAS, E. (1935a). Über die Systeme Alkalioxy-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ III. Die Einwirkung von CO₂ und K₂CO₃ auf Kaliumdi- und Tetrasilikat. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 223(3) :257–276. 14
- [Kröger et Fingas, 1935b] KRÖGER, C. et FINGAS, E. (1935b). Über die Systeme Alkalioxy-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ IV. Die CO₂-Drucke des kieselsäurereichereren Teils des Systems Li₂O-SiO₂-CO₂ und der Einwirkung von Al₂O₃ auf Li₂CO₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 224(3) :289–304. 14
- [Kröger et Fingas, 1935c] KRÖGER, C. et FINGAS, E. (1935c). Über die Systeme Alkalioxy-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ V. Die stabilen Gleichgewichte im System Na₂O-SiO₂CO₂ und die CO₂-Drucke der Einwirkung von K₂CO₃ auf K₂SiO₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 225(1) :1–23. 14
- [Kröger et Graeser, 1939] KRÖGER, C. et GRAESER, W. (1939). Über die Systeme Alkalioxy-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ IX. Das Reaktionsverhalten der verschiedenen SiO₂-Modifikationen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 242(4) :393–405. 14

- [Kröger et Illner, 1939] KRÖGER, C. et ILLNER, K. W. (1939). Über die Systeme Alkalioxy-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ VIII. Die Reaktionsdrucke von Quarz und Disilikat mit Alkali-Doppelkarbonaten. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 241(4) :338–348. 14
- [Kröger et Illner, 1940] KRÖGER, C. et ILLNER, K. W. (1940). Über die Systeme Alkalioxy-CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ X. Die Gleichgewichte in dem quaternären System Na₂O-CaO-SiO₂-CO₂. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 243(3) :209–230. 14
- [Kröger et Marwan, 1955] KRÖGER, C. et MARWAN, A. (1955). Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. IV. Die Druckabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeiten im quaternären System Na₂O-CaO-SiO₂-CO₂. *Glastech. Ber.*, 28(2) :51–57. 14, 131
- [Kröger et Ziegler, 1953] KRÖGER, C. et ZIEGLER, G. (1953). Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. II. Die Umsetzung von Natriumdisilikat mit Soda und von Quarz mit Kalkstein. *Glastech. Ber.*, 26(11) :346–353. 14
- [Kröger et Ziegler, 1954] KRÖGER, C. et ZIEGLER, G. (1954). Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. III. Reaktionsgeschwindigkeiten im quaternären System Na₂O-CaO-SiO₂-CO₂. *Glastech. Ber.*, 27(6) :199–212. 14, 140
- [Krumm *et al.*, 2008] KRUMM, M., KASPERL, S. et FRANZ, M. (2008). Reducing non-linear artifacts of multi-material objects in industrial 3d computed tomography. *NDT & E International*, 41(4) :242–251. 48
- [Laimböck, 1998] LAIMBÖCK, P. R. (1998). *Foaming of glass melts*. Thèse de doctorat, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven. 140
- [Landis et Keane, 2010] LANDIS, E. N. et KEANE, D. T. (2010). X-ray microtomography. *Materials Characterization*, 61(12) :1305–1316. 37
- [Le Chatelier, 1894] LE CHATELIER, H. (1894). Sur la fusibilité des mélanges isomorphes de quelques carbonates doubles. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 118(1) :415–418. 124
- [Lee, 2004] LEE, D. K. (2004). An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 100(1–3) :71–77. 98
- [Liang, 1999] LIANG, Y. (1999). Diffusive dissolution in ternary systems : analysis with applications to quartz and quartzite dissolution in molten silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23–24) :3983–3995. 24
- [Liang, 2003] LIANG, Y. (2003). Kinetics of crystal-melt reaction in partially molten silicates : 1. Grain scale processes. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(5). 24
- [Lide, 2005] LIDE, D. R. (2005). Physical constants of inorganic compounds. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. CRC Press, Boca Raton, FL. 2, 12, 98, 124, 187

- [Majérus *et al.*, 2004] MAJÉRUS, O., CORMIER, L., CALAS, G. et BEUNEU, B. (2004). A neutron diffraction study of temperature-induced structural changes in potassium disilicate glass and melt. *Chemical Geology*, 213(1–3) :89–102. 21
- [Manovic *et al.*, 2009] MANOVIC, V., CHARLAND, J.-P., BLAMEY, J., FENNELL, P. S., LU, D. Y. et ANTHONY, E. J. (2009). Influence of calcination conditions on carrying capacity of CaO-based sorbent in CO₂ looping cycles. *Fuel*, 88(10) :1893 – 1900. 88, 103
- [Mettler *et al.*, 1993] METTLER, F. A., BRIGGS, J. E., CARCHMAN, R., ALTOBELLI, K. K., HART, B. L. et KELSEY, C. A. (1993). Use of radiology in U.S. general short-term hospitals : 1980-1990. *Radiology*, 189(2) :377–380. 38
- [Mettler *et al.*, 2000] METTLER, F. A., WIEST, P. W., LOCKEN, J. A. et KELSEY, C. A. (2000). CT scanning : patterns of use and dose. *Journal of Radiological Protection*, 20(4) :353–359. 38
- [Montagne *et al.*, 2013] MONTAGNE, L., MÉAR, F. O., ROUSSEL, P. et TRICOT, G. (2013). Approche cristallographique des principales phases cristallines observées dans les vitrocéramiques. In NEUVILLE, D. R., CORMIER, L., CAURANT, D. et MONTAGNE, L., éditeurs : *Du verre au cristal - Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, pages 107–136. EDP Sciences. 22
- [Morey, 1930] MOREY, G. W. (1930). The Devitrification of Soda-lime-silica Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 13(10) :683–713. 74, 76, 77, 85, 87, 241, 242
- [Morey et Bowen, 1925] MOREY, G. W. et BOWEN, N. (1925). The ternary system sodium metasilicate-calcium metasilicate-silica. *J. Soc. Glass Technol*, 9(3) :226–264. 20, 73, 74, 79, 238, 241
- [Motzfeldt, 1955] MOTZFELDT, K. (1955). The Thermal Decomposition of Sodium Carbonate by the Effusion Method. *The Journal of Physical Chemistry*, 59(2) :139–147. 141
- [Mukerji *et al.*, 1980] MUKERJI, J., NANDI, A. K. et SHARMA, K. D. (1980). Reaction in container glass batch. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59(8) :790. 13
- [Mysen et Richet, 2005] MYSEN, B. et RICHEL, P. (2005). *Silicate glasses and melts : properties and structure*. Numéro 10 de Development in geochemistry. Elsevier. 8
- [Nandi et Mukerji, 1977] NANDI, A. K. et MUKERJI, J. (1977). Reaction of silica with Na₂CO₃ and with the eutectic and double carbonate of Na₂CO₃ and CaCO₃. In *XIth International Congress on Glass Proceedings/Sammelband/Comptes rendus*, volume 4, pages 177–185, Prague. CVTS. 13, 18, 146, 151
- [Nettleship *et al.*, 1993] NETTLESHIP, I., JR, J. L. S. et KRIVEN, W. M. (1993). Chemical preparation and phase stability of Ca₂SiO₄ and Sr₂SiO₄ powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 11(4) :291 – 298. 116

- [Nettleship *et al.*, 1992] NETTLESHIP, I., SLAVICK, K. G., KIM, Y. J. et KRIVEN, W. M. (1992). Phase Transformations in Dicalcium Silicate : I, Fabrication and Phase Stability of Fine-Grained β Phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(9) :2400–2406. 87
- [Newman et Wells, 1946] NEWMAN, E. et WELLS, L. (1946). Effect of some added materials on dicalcium silicate. *National Bureau of Standards journal of research*, 36(2) :137–158. 87
- [Niggli, 1913a] NIGGLI, P. (1913a). Gleichgewichterscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure. *Z. Anorg. Chem.*, 84(1) :229–272. 140
- [Niggli, 1913b] NIGGLI, P. (1913b). The Phenomena of Equilibria Between Silica and the Alkali Carbonates. *J. Am. Chem. Soc.*, 35(11) :1693–1727. 18, 85
- [Niggli, 1916] NIGGLI, P. (1916). Gleichgewichte zwischen TiO_2 und CO_2 , sowie SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali und Alkali-Aluminatschmelzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 98(1) : 241–326. 124, 125, 140, 246
- [Novotný et Lošot, 2008] NOVOTNÝ, F. et LOŠOT, R. (2008). Chemical Reactions in a Soda-Lime Silicate Batch. *Advanced Materials Research*, 39-40 :459–464. 85
- [Odler, 2003] ODLER, I. (2003). Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In HEWLETT, P. C., éditeur : *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, pages 241–297. Butterworth-Heinemann, Oxford, 4th édition. 15
- [Oldfield, 1958] OLDFIELD, L. (1958). The Differential Thermal Analysis of Simple Glass Batch reactions. In *Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles, 6-10 octobre 1958 : compte rendu*, pages 383–412. Union scientifique continentale du verre. 17, 85
- [Otsu, 1979] OTSU, N. (1979). A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, 9(1) :62–66. 52
- [Paganin *et al.*, 2002] PAGANIN, D., MAYO, S. C., GUREYEV, T. E., MILLER, P. R. et WILKINS, S. W. (2002). Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object. *Journal of Microscopy*, 206(1) :33–40. 44
- [Parfitt et Wilson, 1995] PARFITT, E. A. et WILSON, L. (1995). Explosive volcanic eruptions—IX. The transition between Hawaiian-style lava fountaining and Strombolian explosive activity. *Geophys. J. Int.*, 121(1) :226–232. 24
- [Perrodin, 2011] PERRODIN, M. (2011). *Modélisation et simulation numérique du couplage entre hydrodynamique et réactions chimiques dans du verre fondu peuplé en microbulles*. Toulouse, INPT. 9
- [Phillips et Muan, 1959] PHILLIPS, B. et MUAN, A. (1959). Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide- SiO_2 , in Air. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(9) :413–423. 86, 242

- [Pokorný et Hrma, 2012] POKORNÝ, R. et HRMA, P. (2012). Mathematical modeling of cold cap. *Journal of Nuclear Materials*, 429(1–3) :245–256. 15
- [Richet, 2000] RICHEL, P. (2000). *L'Âge du verre*. Gallimard. 2
- [Riedel, 1952] RIEDEL, L. (1952). Die Benetzung von Kalk un Quartz duch schmelzende Soda, eine phänomenologische Studie. *Glastech. Ber.*, 35(1) :53–56. 124, 129
- [Savard et Speyer, 1993] SAVARD, M. E. et SPEYER, R. F. (1993). Effects of Particle Size on the Fusion of Soda–Lime–Silicate Glass Containing NaCl. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3) :671–677. 14, 167
- [Schweiger *et al.*, 2010] SCHWEIGER, M. J., HRMA, P., HUMRICKHOUSE, C. J., MARCIAL, J., RILEY, B. J. et TEGROTHENHUIS, N. E. (2010). Cluster formation of silica particles in glass batches during melting. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(25–27) :1359–1367. 8, 166
- [Segnit, 1953] SEGNET, E. (1953). Further data on the system Na₂O–CaO–SiO₂. *Am. J. Sci.*, 251(8) :586–601. 74, 76, 77, 87, 241, 242
- [Serra, 1986] SERRA, J. (1986). Introduction to mathematical morphology. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing*, 35(3) :283–305. 53
- [Sesigur *et al.*, 2014] SESIGUR, H., LANGFELD, R. et LENTES, F.-T. (2014). Energy efficiency in melting process. In BANGE, K., DURÁN, A. et PARKER, J. M., éditeurs : *Making glass better ICG roadmap of glass R&D with a 25 year horizon*, pages 67–73. ICG, 2nd édition. 8, 10
- [Shahid et Glasser, 1971] SHAHID, K. et GLASSER, F. (1971). Phase equilibria in the glass forming region of the system sodium oxide-calcium oxide silicon dioxide. *Physics and Chemistry of Glasses*, 12 :50–57. 76, 78, 241
- [Shartsis et Spinner, 1951] SHARTSIS, L. et SPINNER, S. (1951). Surface Tension of Molten Alkali Silicates. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 46(385-390) :5. 100
- [Shartsis *et al.*, 1952] SHARTSIS, L., SPINNER, S. et CAPPS, W. (1952). Density, Expansivity, and Viscosity of Molten Alkali Silicates. *Journal of the American Ceramic Society*, 35(6) :155–160. 98
- [Shaw, 2000] SHAW, C. S. J. (2000). The effect of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350 °C. *Contrib Mineral Petrol*, 139(5) :509–525. 24
- [Shaw, 2006] SHAW, C. S. J. (2006). Effects of melt viscosity and silica activity on the rate and mechanism of quartz dissolution in melts of the CMAS and CAS systems. *Contrib Mineral Petrol*, 151(6) :665–680. 24
- [Sheckler et Dinger, 1990] SHECKLER, C. et DINGER, D. (1990). Effect of Particle Size Distribution on the Melting of Soda-Lime-Silica Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1) :24–30. 14

- [Smith *et al.*, 1971] SMITH, J. W., JOHNSON, D. R. et ROBB, W. A. (1971). Thermal synthesis of sodium calcium carbonate—A potential thermal analysis standard. *Thermo-chimica Acta*, 2(4) :305–312. [124](#), [128](#), [135](#), [136](#)
- [Sorrentino, 2011] SORRENTINO, F. (2011). Chemistry and engineering of the production process : State of the art. *Cement and Concrete Research*, 41(7) :616–623. [84](#)
- [Southard et Royster, 1935] SOUTHARD, J. C. et ROYSTER, P. H. (1935). The Thermal Dissociation of Calcium Carbonate. *J. Phys. Chem.*, 40(4) :435–438. [88](#)
- [Stanmore et Gilot, 2005] STANMORE, B. R. et GILOT, P. (2005). Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology*, 86(16) :1707–1743. [88](#)
- [Tammann et Oelsen, 1930] TAMMANN, G. et OELSEN, W. (1930). Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 193(1) :245–269. [140](#), [151](#), [173](#)
- [Taylor, 1997] TAYLOR, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*. Thomas Telford. [15](#), [84](#), [94](#)
- [Taylor et Rowan, 1983] TAYLOR, T. D. et ROWAN, K. C. (1983). Melting Reactions of Soda-Lime-Silicate Glasses Containing Sodium Sulfate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(12) :C-227. [13](#), [14](#)
- [Tsuji-mura *et al.*, 2009] TSUJIMURA, T., TANAKA, C. et SAKAMOTO, O. (2009). Batch reactions and CO₂ degassing properties of spray dried granules for a Na₂O-CaO-SiO₂ glass. *Glass Tech. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 50(6) :305–311. cited By (since 1996)2. [15](#), [172](#)
- [Tsuji-mura *et al.*, 2012] TSUJIMURA, T., TANAKA, C. et SAKAMOTO, O. (2012). Melting reactions in a granulated Na₂O-CaO-SiO₂ glass batch studied by x-ray diffraction and mass spectroscopy. *Glass Tech. : Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 53(5) :202–210. cited By (since 1996)0. [15](#), [173](#)
- [Valverde *et al.*, 2014] VALVERDE, J. M., SANCHEZ-JIMENEZ, P. E., PEREZ-MAQUEDA, L. A., QUINTANILLA, M. A. S. et PEREZ-VAQUERO, J. (2014). Role of crystal structure on capture by limestone derived CaO subjected to carbonation/recarbonation/calcination cycles at Ca-looping conditions. *Applied Energy*, 125 :264–275. [88](#)
- [van Loo, 1990] van LOO, F. J. J. (1990). Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. *Progress in Solid State Chemistry*, 20(1) :47–99. [117](#), [175](#)
- [Van Santen, 1984] VAN SANTEN, R. A. (1984). The Ostwald step rule. *J. Phys. Chem.*, 88(24) :5768–5769. [170](#)
- [Vedula et Munshi, 2008] VEDULA, V. S. V. M. et MUNSHI, P. (2008). An improved algorithm for beam-hardening corrections in experimental X-ray tomography. *NDT & E International*, 41(1) :25–31. [48](#)

- [Warren et Pincus, 1940] WARREN, B. E. et PINCUS, A. G. (1940). Atomic consideration of immiscibility in glass systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 23(10) :301–304. 22
- [Weitkamp *et al.*, 2011] WEITKAMP, T., HAAS, D., WEGRZYNEK, D. et RACK, A. (2011). ANKAphase : software for single-distance phase retrieval from inline X-ray phase-contrast radiographs. *J. Synchrotron Rad.*, 18(4) :617–629. 44
- [Wentworth, 1922] WENTWORTH, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30(5) :377–392. 28
- [Wilburn et Thomasson, 1958] WILBURN, F. et THOMASSON, C. (1958). The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials. Part 1. The sodium carbonate–silica system. *J. Soc. Glass Technol.*, 42 :158T–175T. 17, 85
- [Wilburn et Thomasson, 1961] WILBURN, F. et THOMASSON, C. (1961). The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials. Part 3. The calcium carbonate-silica system. *Physics and Chemistry of Glasses*, 2(4) :126–131. 85
- [Woelffel *et al.*, 2015] WOELFFEL, W., CLAIREAUX, C., TOPLIS, M. J., BUROV, E., BARTHEL, É., SHUKLA, A., BISCARAS, J., CHOPINET, M.-H. et GOULLART, E. (2015). Analysis of soda-lime glasses using non-negative matrix factor deconvolution of Raman spectra. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428 :121–131. 196
- [Wright, 2014] WRIGHT, A. C. (2014). The Great Crystallite Versus Random Network Controversy : A Personal Perspective. *Int J Appl Glass Sci*, 5(1) :31–56. 22
- [Wylie *et al.*, 1999] WYLIE, J. J., VOIGHT, B. et WHITEHEAD, J. A. (1999). Instability of Magma Flow from Volatile-Dependent Viscosity. *Science*, 285(5435) :1883–1885. 24
- [Yamnova *et al.*, 2011] YAMNOVA, N. A., ZUBKOVA, N. V., EREMIN, N. N., ZADOV, A. E. et GAZEEV, V. M. (2011). Crystal structure of larnite β -Ca₂SiO₄ and specific features of polymorphic transitions in dicalcium orthosilicate. *Crystallogr. Rep.*, 56(2) :210–220. 116
- [Yu *et al.*, 2014] YU, Y., XU, W. et WANG, C. (2014). Experimental studies of melt-peridotite reactions at 1-2 GPa and 1250-1400° C and their implications for transforming the nature of lithospheric mantle and for high-Mg signatures in adakitic rocks. *Science China Earth Sciences*, 57(3) :415–427. 24
- [Zachariasen, 1932] ZACHARIASEN, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10) :3841–3851. 21
- [Zaitsev et Keller, 2006] ZAITSEV, A. N. et KELLER, J. (2006). Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. *Lithos*, 91(1–4) :191–207. 131

- [Zarzycki, 1982] ZARZYCKI, J. (1982). Éléments de technologie verrière. *In Les Verres et l'état vitreux*, pages 359–377. Masson, Paris. 9, 19
- [Zhang et al., 2015] ZHANG, H., MA, J., WANG, J., LIU, Y., HAN, H., LU, H., MOORE, W. et LIANG, Z. (2015). Statistical image reconstruction for low-dose CT using nonlocal means-based regularization. Part II : An adaptive approach. *Computerized Medical Imaging and Graphics*, 43 :26–35. 49

Table des figures

1.1	Schéma de la ségrégation granulaire du mélange dans un silo de stockage de mélange vitrifiable. À gauche, lors du remplissage du silo, à droite, lors de sa vidange. Figure d'après J.-M. Combes (Saint-Gobain Conception Verrière).	4
1.2	Schéma d'un four à boucle, souvent utilisé dans la production de verre creux pour le conditionnement, ou pour la fabrication de fibres de renforcement. La flamme de chauffage est injectée alternativement par l'une des deux veines d'air, elle suit une trajectoire en « u » qui bute sur le fond du four, d'où le nom de four à boucle. Les gaz de combustion sont évacués par l'autre veine d'air.	5
1.3	Schéma d'un four à brûleur transverse, utilisé pour la production de verre plat pour le vitrage. Alternativement, toutes les veines d'un côté du four injectent les flammes de chauffage, dont les gaz de combustion sont évacués par les veines opposées, d'où le nom du four.	6
1.4	Schéma en coupe du tapis de composition extrait de [Beerkens <i>et al.</i> , 2002]. La composition est enfournée par la gauche et flotte sur le bain de verre. Sa fusion s'accroît à mesure qu'elle progresse dans le four. Le tapis s'amincit jusqu'à former une pointe, et peut parfois se fragmenter.	7
1.5	Schéma des transformations ayant lieu dans la partie supérieure (à gauche) et la partie inférieure (à droite) du tapis de composition, extrait de [Beerkens <i>et al.</i> , 2002].	7
1.6	Schéma de circulation dans un four analogue à 1.2. La composition est introduite à gauche, sa fusion et la digestion sont confinées dans la première boucle de convection. Le point chaud, où a lieu l'affinage, la sépare de la deuxième boucle de recirculation. La résorption des petites bulles et le conditionnement thermique ont lieu en aval du muret.	10
1.7	Coupe tomographique de mélange vitrifiable $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ tirée de [Gouillart <i>et al.</i> , 2012]. Les grains jaunes sont des grains de sable, en rouge les grains de Na_2CO_3 et en vert des grains de calcaire fin.	12
1.8	Diagramme de phase binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ d'après [Kracek, 1929].	17

1.9	Évolution isotherme des proportions des phases cristallines et des différentes populations de liquide pour des mélanges 66 wt% SiO ₂ -34 wt% Na ₂ CO ₃ placés directement à 900°C, pour différentes tailles de grains, dans une atmosphère non contrôlée. Les graphiques du haut montrent une évaluation par identification de spectres Raman et déconvolution gaussienne des spectres vitreux, les graphiques du bas représentent une quantification par affinement Rietveld de diffractogrammes avec un étalon externe.	19
1.10	Diagramme de phase ternaire du système SiO ₂ -CaO-Na ₂ O, restreint à la zone SiO ₂ -CaSiO ₃ -Na ₂ SiO ₃ , établi par [Morey et Bowen, 1925]. Les compositions sont exprimées en wt%. Les verres communs sont situés à proximité des vallées eutectiques, visualisables grâce aux lignes isothermes.	20
1.11	Images STEM d'une bicouche de silice cristalline (à gauche) et vitreuse (à droite) sur graphène tirée de [Huang <i>et al.</i> , 2012]. L'accord avec le modèle de Zachariasen schématisé sur les premières vignettes est excellent.	21
1.12	Représentation schématique de l'effet dépolymérisant de l'ajout de Na ₂ O à un verre de silice (A). Les quatre oxygènes non-pontants sont chacun compensés par un cation Na ⁺ (B).	22
1.13	Décomposition du système ternaire en sous-systèmes : le chapitre 3 traite des réactions entre un silicate de sodium et des porteurs de calcium (en rouge), le chapitre 4 se focalise sur les réactions entre carbonates, puis sur l'interaction entre ces carbonates mixtes et la silice (en vert). Le dernier sous-système, en pointillés, ne s'exprime pas dans l'élaboration du verre car le carbonate de sodium est plus réactif que les autres constituants.	25
2.1	De gauche à droite sur chaque image : sable de Roncevaux de granulométrie moyenne, calcaire de Saint-Germain de granulométrie grossière et carbonate de sodium de granulométrie moyenne. Les carreaux du quadrillage mesurent 5 mm de côté.	30
2.2	Système de suspension de l'échantillon (a) : le creuset en platine peut contenir jusqu'à une vingtaine de grammes de poudre de carbonates. Au vu de la courbe d'étalonnage (b, établie avec une consigne à 900°C), le creuset peut tout entier être placé dans une zone thermiquement homogène à 0,5°C près.	31
2.3	Plots de 25 mm et 40 mm ; le quadrillage mesure 5 mm de côté. Le plot de gauche contient la section verticale d'une carotte de verre élaboré à 1300°C pendant 45 min. Le plot de droite, métallisé au platine et couvert sur sa partie gauche de laque d'argent, contient un demi-creuset de 20 × 30 mm renfermant du mélange vitrifiable partiellement fondu.	32
2.4	Fragment de verre trempé. L'échelle est graduée en cm.	33

- 2.5 Coupe d'un échantillon 75(M)-11(P)-14(M) 45 min à 1100°C. Le contraste chimique offert par l'imagerie en électrons rétrodiffusés (Figure 2.5a) suggère la présence d'une zone plus pauvre en éléments lourds au centre de l'image. L'observation du relief en électrons secondaires (Figure 2.5b) montre qu'il s'agit en réalité d'un artefact lié à la présence d'une bulle. Le procédé d'enrésinage et de découpe ne permet pas de remplir la porosité non connectée de l'échantillon. 34
- 2.6 Coupe d'une échantillon présentant un verre hétérogène. L'acquisition d'un profil EDS transversal endommage la surface du verre. 35
- 2.7 Microscopie optique d'un échantillon de verre après mesures à la microsonde électronique Cameca SX-50. L'endommagement de la couche de métallisation permet de visualiser le trajet du faisceau d'électrons. 35
- 2.8 Schéma de principe d'une expérience de tomographie en faisceau parallèle. **a** L'objet est éclairé par un faisceau de rayons X (en pointillés) tournant. **b** Sur le sinogramme, chaque projection est représentée par une ligne en niveau de gris. La première ligne du sinogramme correspond à $\theta = 0^\circ$ (éclairage vertical de haut en bas), puis le faisceau est tourné dans le sens horaire jusqu'à $\theta = 180^\circ$. 39
- 2.9 Fours utilisés à ID19 pour l'acquisition de tomographies pendant la fusion du mélange vitrifiable. Le four à cloche est utilisé pour toutes les expériences à partir de juin 2014. 42
- 2.10 Comparaison de deux modes reconstruction, en absorption et en pseudo-phase avec l'algorithme de Paganin, pour une même coupe tomographique un mélange binaire sable-carbonate de sodium. **a** On distingue faiblement les grains de sable (texture lisse) et les grains de carbonate de sodium (texture rugueuse, mouchetée) de l'atmosphère en gris légèrement plus sombre. **b** Les grains de sable apparaissent en blanc, les grains de carbonate de sodium en gris. L'atmosphère est le fond noir ; le bord des grains est légèrement flou. . . 45
- 2.11 Histogramme de la coupe tomographique Figure 2.10b. Les lignes bleues sont les limites des groupes. Les lignes vertes marquent les centroïdes des groupes. 46

- 2.12 Vue intérieure du tomographe RX Solutions EasyTom®. Le creuset en alumine contenant l'échantillon, en blanc sur la tige porte-échantillon métallique) mesure 15 mm de haut. Le tube générateur de rayon X scellé, en rouge, illumine l'échantillon au travers d'une fenêtre en béryllium. À droite, l'écran imageur est formé d'une feuille de protection en carbone vitreux couvrant un scintillateur CsI. Le tube à rayons X bouge librement dans son plan vertical. La platine de rotation du porte échantillon dispose de 2 degrés de translation dans le plan horizontal ; l'imageur et la platine peuvent être approchés indépendamment l'un de l'autre du tube à rayons X. L'imageur est également mobile dans son plan vertical. 47
- 2.13 Tomographie d'une échantillon avec (a) et sans (b) correction de durcissement. (c) Tomographie du même échantillon (c) avec un filtre de cuivre de 0,35 mm. Une coupe horizontale au milieu de l'image (d) révèle la surestimation de l'absorption sur les bords de l'échantillon (*cupping*) caractéristique du durcissement du faisceau. La correction numérique appliquée lors de la reconstruction diminue son impact, mais un filtrage du faisceau de rayons X offre de meilleurs performances, au détriment de la durée d'acquisition. . . . 48
- 2.14 Extrait d'une coupe tomographique d'un mélange binaire sable-carbonate de sodium, reconstruite en absorption, a telle quelle puis débruitée par b un filtre médian, c un filtre gaussien et d un filtre *non-local means*. La barre d'échelle correspond à 100 μm 50
- 2.15 Histogramme des niveaux de gris des images de la Figure 2.14 50
- 2.16 Coupe tomographique de laboratoire d'une échantillon de chaux, de granulométrie grossière, dans un creuset en alumine. L'histogramme montre deux populations de pixels, correspondant à l'atmosphère pour le pic centré autour de 16000 et aux grains de chaux pour le pic centré autour de 45000. Le tracé de la ligne de niveau correspondant au seuil d'Otsu départage l'histogramme en deux, et délimite convenablement les grains de chaux. 53
- 2.17 Opérations élémentaires de la morphologie mathématique, l'érosion et la dilatation d'un carré bleu roi par un élément structurant circulaire conduisent à un domaine plus petit ou plus grand, en bleu cyan. La composition d'une dilatation après érosion est l'ouverture, elle préserve la taille et assez bien la forme des domaines qu'elle n'élimine pas. La fermeture, opérée par érosion d'une dilatation, peut connecter des domaines. Figure d'après http://scipy-lectures.github.io/advanced/image_processing/index.html 54

- 2.18 Utilisation du seuillage et de la marche aléatoire pour distinguer les phases condensées (ici grains de sable lisses et de carbonate de sodium rugueux) de l'atmosphère. L'image de départ **a** est seuillée pour former deux populations de marqueurs, visibles sur la figure **b** : en rouge les marqueurs des phases condensées, en jaune ceux de l'atmosphère. On tire ici profit du contraste de phase visible sur la reconstruction en absorption. Les pixels indéterminés sont en bleu clair ; les pixels interdits à la diffusion en dehors de l'échantillon. La marche aléatoire de ces marqueurs permet de détecter correctement les limites des phases condensées (figure **c**) malgré la texture complexe des grains de Na_2CO_3 55
- 2.19 Exemple de traitement de données de tomographie X *in situ* : la reconstruction en absorption d'un quart de l'échantillon est visible en gris. La surface des bulles a été détectée grâce au contraste de phase. Chaque bulle est colorée en fonction de son diamètre équivalent, et la surface libre est marquée par un voile vert. 56
- 2.20 Diagramme de phase NS-CS-S établi par [Morey et Bowen, 1925]. Les compositions sont exprimées en wt%. Les points remarquables du diagramme sont détaillés dans le **Tableau 2.2**. 74
- 2.21 Diagramme de phase ternaire redressé du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ tiré de [Morey, 1930]. Les axes des abscisses et des ordonnées sont respectivement les fractions massiques de SiO_2 et de CaO . La teneur en Na_2O est lue implicitement : $w_{\text{Na}_2\text{O}} = 100 - w_{\text{SiO}_2} - w_{\text{CaO}}$ 76
- 2.22 Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ en pourcentage massique, d'après [Morey, 1930] étendu par [Segnit, 1953] au delà des métrasilicates NS et CS. Les lignes en pointillées suivent la nappe de liquidus. 77
- 2.23 Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ en pourcentage massique, d'après [Shahid et Glasser, 1971]. Les températures sont en degrés Celsius. Les lignes droites sont les joints de compatibilité sous le solidus. 78
- 2.24 Diagrammes quasi-binaires $\text{CaSiO}_3\text{-Na}_2\text{SiO}_3$. Les compositions sont en wt%. 79
- 2.25 Diagramme de phase stable du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ calculé avec FactSage. Les lignes colorées sont les projections de la nappe de liquidus tous les 100°C . Les lignes noires sont les univariants. La conode des métrasilicates (NS-CS) est tracée en tirets, la partie délimitée par N_2CS_3 et NC_2S_3 est en trait plein. 80

- 2.26 Diagramme de phase métastable du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ calculé avec FactSage. Les lignes colorées sont les projections de la nappe de liquidus tous les 100°C . Les lignes noires sont les univariants. La conode des métasilicates (NS-CS) est tracée en tirets, la partie délimitée par N_2CS_3 et NC_2S_3 est en trait plein. 81
- 2.27 Coupes isothermes du diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, restreintes à la zone d'intérêt où $w_{\text{SiO}_2} \geq 30$ wt%. Cas métastable à 900°C (a) et cas stable à 1100°C (b). Les pôles N_2CS_3 et NC_2S_3 de la solution solide sont respectivement marqués par un losange plein à gauche et plein à droite. Tous les domaines biphasés sont indiqués par les conodes en tirets. 82
- 3.1 Coupe verticale médiane de tomographie *in situ* sur ID19 d'un mélange 50 wt% $\text{SiO}_2(\text{F})$ -50 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ chauffé à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Le calcaire apparaît en blanc, le sable en gris clair, l'atmosphère en gris sombre ; le creuset d'alumine est partiellement visible. Le déplacement des grains vers le haut est imputable à la dilatation thermique. Aucun autre changement notable n'est visible. 85
- 3.2 Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ en pourcentage massique, d'après [Phillips et Muan, 1959] 86
- 3.3 Diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ en pourcentage massique, d'après [Morey, 1930] étendu par [Segnit, 1953] au delà des métasilicates NS et CS. Les lignes en pointillées suivent la nappe de liquidus. 87
- 3.4 Schéma des géométries de réseau et des relations entre les cinq polymorphes de C_2S [Kim *et al.*, 1992] 88
- 3.5 Radiographie à deux angles d'un mélange $\text{NS}_2\text{-CaO}(\text{G})$, tension d'accélération 110 kV, courant 90 μA , temps d'exposition 125 ms. Les zones sombres sont plus absorbantes que les zones claires : il s'agit dans l'échantillon des grains de chaux. 89
- 3.6 Sections isothermes du diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$: métastable à 900°C (a) et stable à 1100°C (b). Les segments colorés en rouge, bleu et vert correspondent respectivement à des mélanges binaires NS_2 et CaO/CaCO_3 , NS_2 et C_2S , NS_2 et CS. Les carrés noirs sont les compositions globales des mélanges, de même teneur en CaO que la composition classique du verre, marquée par l'étoile rouge. 90

- 3.7 Diagramme de phase d'un système schématique ABC présentant une phase liquide. La plage violette correspond à la plage de saturation en **A** du liquide par ajout d'un composé **X**. La plage délimitée par les pointillés rouges est celle des liquides pouvant coexister avec **A**. La flèche violette marque l'étendue des compositions où un liquide coexiste avec la phase **A**. 91
- 3.8 Coupe de reconstruction tomographique en absorption (**a**) et photographie (**b**) de deux échantillons comparables $\text{NS}_2\text{-CaCO}_3$. Le CO_2 piégé dans le liquide surfondu produit une montée du mélange. La tomographie est reconstruite à partir de 1400 projections acquises en moyennant 10 images avec un temps de pose de 142 ms, une tension d'accélération de 110 kV et un courant de 90 μA 92
- 3.9 Vues en électrons rétrodiffusés de l'échantillon n°51 (81 wt% NS_2 -19 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$), soit une composition équivalent en oxydes de 58,1-12,0-29,9) au MEB Quanta, tension d'accélération 15 kV. 93
- 3.10 Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 81 wt% NS_2 -19 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$, soit une composition équivalente en oxydes de 58,1-12,0-29,9 (manip02 en novembre 2013). Histoire thermique : montée brusque à 900°C. Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180°, trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en absorption (**a**) et en pseudo-phase (**b** et **c**). L'atmosphère apparaît inhomogène en raison de la correction des artefacts annulaires (*ring artefacts*). 95
- 3.11 Radiographie de ménisques de verres NS_2 dans des creusets en alumine de 1,5 mm de diamètre. Le verre emprisonne parfois des bulles d'air (**a**) ce qui rend le ménisque inutilisable, car le bulle d'air se dilatera au réchauffage en éjectant le film de liquide. Du verre peut avoir débordé et obturé le creuset (**b**) parfois au point de laisser une quantité insuffisante de verre (**c**). Le creuset **d** est en revanche satisfaisant. 96
- 3.12 Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 de grains $\text{CaCO}_3(\text{G})$ sur un ménisque NS_2 (manip00 de février 2014). Histoire thermique : montée brusque à 1000°C. Temps d'exposition de 2 ms à 2,5 ms par radiographie, 1200 projections acquises sur 180°, trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. 97
- 3.13 Photographie (**a**) et coupe verticale de reconstruction tomographique en absorption (**b**) de deux échantillons $\text{NS}_2\text{-CaO}$. Temps d'exposition 125 ms par radiographie, 10 images moyennées par projection, 1440 projections acquises sur 360°, tension d'accélération 110 kV, courant de 90 μA 99

- 3.14 Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons n°50 (a & b) et n°37 (c & d), 89 wt% NS₂-11 wt% CaO(M), soit une composition équivalente en oxydes de 58,7-11,0-30,3. Histoire thermique : 45 min à 900°C. Tension d'accélération 15 kV. Des traces de polissages sont visibles sur les vues les plus grossies. 101
- 3.15 Vues en électrons secondaires de chaux préparée à partir de calcaire Saint-Germain et de carbonate de calcium Fisher Scientific au MEB Zeiss, tension d'accélération 5 kV. Des effets de charge (bandes blanches horizontales, tressautements de l'image) sont visibles. Intérieur d'un grain de chaux Saint-Germain (a et b), surface d'un grain de chaux Saint-Germain (c) et grains de chaux Fisher (d). 104
- 3.16 Vues en électrons secondaires de calcaire Saint-Germain (a) et de carbonate de calcium Fisher Scientific (b) au MEB Zeiss, tension d'accélération 15 kV. 105
- 3.17 Coupes verticales de l'observation en tomographie in situ à ID19 de grains CaO(G) sur un ménisque NS₂ (manip01 de novembre 2013). Histoire thermique : montée brusque à 900°C (a), puis séjour à 900°C pendant 18 min (b), puis montée brusque à 1100°C (c). Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180°, trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. 105
- 3.18 Cristaux de référence (a) et exemple de reconstruction 3D (b) après seuillage du volume tomographique. 107
- 3.19 Teneur résiduelle en CaO(M), exprimée en pourcentage de la quantité initialement introduite, en fonction de la durée de séjour dans le four électrique après enfournement. La simulation avec FactSage indique un résidu à l'équilibre de 63 % à 900°C (ligne pointillée) et 0 % à 1100°C. 108
- 3.20 Photographie (a) et coupe de reconstruction tomographique (b) en absorption de deux échantillons NS₂-CS. Temps d'exposition 143 ms par radiographie, 10 images moyennées par projection, 1440 projections acquises sur 360°, tension d'accélération 110 kV, courant de 90 µA. 110
- 3.21 Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons n°38 (a) et n°49 (b), histoire thermique : 45 min à 900°C ; vues de l'échantillon n°41 (c & d), histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération 15 kV. Avant les profils EDS, le courant a été étalonné à la cage de Faraday. Les trois échantillons ont la même composition : 77 wt% NS₂-23 wt% CS, soit une composition équivalente en oxydes de 62,8-11,0-26,2. 111

- 3.22 Profils EDS des échantillons n°38 (a) et n°41 (b). Les fractions massiques d'éléments ont été converties en fractions massiques de oxydes correspondants. Les plages grises correspondent aux teneur en CaO possible pour un silicate fondu à l'équilibre avec une phase NC_2S_3 seule, d'après les diagrammes calculés par FactSage et présentés en 3.1.4. La ligne pointillée horizontale matérialise la teneur globale en CaO de l'échantillon. Les lignes verticales en tirets sont placées aux frontières des domaines visibles sur les images. 113
- 3.23 Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 de grains CS sur un ménisque NS_2 (manip00 de février 2014). Histoire thermique : montée brusque à 1000°C (b), puis montée brusque à 1300°C (c). Temps d'exposition de 2,5 ms par radiographie, 1200 projections acquises sur 180°, trois tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. 114
- 3.24 Coupe de reconstruction tomographique en absorption de l'échantillon n°58 83 wt% NS_2 -17 wt% C_2S , soit une composition équivalente en oxydes de 60,7-11,0-28,3. Histoire thermique : 45 min à 900°C. Temps d'exposition 125 ms par radiographie, 20 images moyennées par projection, 1440 projections acquises sur 360°, tension d'accélération 110 kV, courant de 90 μA 116
- 3.25 Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons n°58 (a & b), histoire thermique : 45 min à 900°C ; vues de l'échantillon n°59 (c & d), histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération 15 kV. Les deux échantillons ont la même composition : 83 wt% NS_2 -17 wt% C_2S , soit une composition équivalente en oxydes de 60,7-11,0-28,3. 118
- 3.26 Vue en électrons rétrodiffusés (a) de l'échantillon n°58, histoire thermique : 45 min à 900°C. Tension d'accélération 15 kV. La flèche rouge marque le trajet du profil EDS (b) sur lequel la teneur en Al_2O_3 , inférieure à 1 wt%, n'est pas reportée. Avant le profils EDS, le courant a été étalonné à la cage de Faraday. La plage grise correspond aux teneur en CaO possible pour un silicate fondu à l'équilibre avec une phase NC_2S_3 seule, d'après les diagrammes calculés par FactSage et présentés en 3.1.4. La ligne pointillée horizontale matérialise la teneur globale en CaO de l'échantillon. Les lignes verticales en tirets sont placées aux frontières des domaines visibles sur les images. 119
- 3.27 Vue en électrons rétrodiffusés (a) de l'échantillon n°59, histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération 15 kV. La flèche rouge marque le trajet approximatif du profil EDS (b). Avant le profils EDS, le courant a été étalonné à la cage de Faraday. La plage grise correspond aux teneur en CaO possible pour un silicate fondu à l'équilibre avec une phase NC_2S_3 seule, d'après les diagrammes calculés par FactSage et présentés en 3.1.4. La ligne pointillée horizontale matérialise la teneur globale en CaO de l'échantillon. 120

- 3.28 Schéma récapitulatif de la réactivité des quatre porteurs de calcium étudiés (CaCO_3 , CaO , CS et C_2S) avec NS_2 fondu. 121
- 4.1 Diagramme de phase binaire Na_2CO_3 - CaCO_3 en pourcentage molaire à $P_{\text{CO}_2} = 1$ atm d'après [Niggli, 1916]. Les températures sont en degrés Celsius. La ligne pointillée courbe prolonge le liquidus ; la partie horizontale délimite indique la limite au delà de laquelle CaCO_3 est calciné en CaO 125
- 4.2 Photographie au microscope optique d'un mélange eutectique (40 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -60 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{UF})$) dans une micro-platine chauffante. La fenêtre de saphir ne recouvre pas complètement le creuset, pour permettre l'évacuation des gaz éventuellement émis. La fenêtre d'alumine posée sur le creuset, et dont le bord est visible, mesure 7 mm de diamètre. 126
- 4.3 Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 50 wt% $\text{CaCO}_3(\text{M})$ -50 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{F})$ (manip19 de novembre 2012). Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 4 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Figure **a** : les grains blancs sont du calcaire, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , l'atmosphère apparaît en gris sombre inhomogène et comporte des *ring artefacts*. Figures **b** & **c** : la phase grise intermédiaire est un carbonate mixte dont l'état liquide ou pâteux est révélé par la forme des cavités. Les aiguilles blanches en formation à la surface du carbonate mixte liquide (figure **c**) sont probablement une précipitation de CaO 126
- 4.4 Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 38 wt% $\text{CaCO}_3(\text{UF})$ -62 wt% $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{UF})$ (manip00 de juin 2014) sous atmosphère de CO_2 statique dans le four à cloche. Temps d'exposition de 10 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 1 tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Vue à température ambiante (**a**) : les grains blancs sont du calcaire, les grains gris sombres des grains de Na_2CO_3 , l'atmosphère apparaît en noir. Présence de *ring artefacts*. Lors de la montée en température lente (**b**), des carbonates mixtes se forment par diffusion du sodium dans les grains de calcium, par exemple dans la zone encerclée. Ces carbonates mixtes Ca/Na produisent ensuite (**c**) des liquides inhomogènes à une température inférieure au point de fusion de Na_2CO_3 128

- 4.5 Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 20 wt% SiO₂(M)-40 wt% CaCO₃(UF)-40 wt% Na₂CO₃(F) (manip05 de juillet 2013). Temps d'exposition de 2.7 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180°, 2 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Figure **a** : les grains blancs sont du calcaire, Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na₂CO₃, et l'atmosphère apparaît en noir. Après seulement 18 s de chauffage de plus (**b**), on observe la formation d'un composé gris intermédiaire aux point de contact entre grains de carbonates. Dix-huit secondes plus tard (**c**), les grains de sables réagissent à leur tour. 131
- 4.6 Diagramme de phase binaire Na₂CO₃-CaCO₃ en pourcentage molaire d'après [Kröger, 1937c]. Les lignes pointillées correspondent à des isobares de P_{CO₂}. Dans le domaine du liquide, elles correspondent au liquidus : au delà de la ligne pointillée, pour une P_{CO₂} donnée, la fonte est en équilibre avec CaO. Dans le domaine de coexistence d'un solide calcique avec le liquide, à droite du diagramme, la ligne pointillée sépare la partie basse où le solide est CaCO₃ de la partie haute où le solide est CaO. 132
- 4.7 Enregistrement de la température des échantillons pour 2 g de mélange à la composition équimolaire et eutectique. La température de consigne du four est de 784°C. 133
- 4.8 Captures d'une vidéo de la trempe de 20 g de mélange eutectique (T03). Au sortir du four (**a**) l'eutectique est légèrement rougeoyant, translucide et fluide. Aussitôt que le bas du creuset est plongé dans un béccher d'eau (**b**), l'eutectique se solidifie, devient blanc opalescent. 134
- 4.9 Masse fracturée de 20 g de composition eutectique (T03) après fusion et trempe. On observe des lamelles brillantes et lisses, organisées de façon centripète. 135
- 4.10 ATD/ATG/MS de l'échantillon T01, de composition NC₂, sous flux de CO₂, à 10 K.min⁻¹. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques. 136
- 4.11 ATD/ATG/MS de l'échantillon T02, de composition Na₁₂Ca₀₄CO₃, sous flux de CO₂, à 10 K.min⁻¹. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques. 137
- 4.12 ATD/ATG/MS de l'échantillon T03, de composition Na₁₂Ca₀₄CO₃, élaboré à partir de Na₂CO₃ synthétique, sous flux de CO₂, à 10 K.min⁻¹. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques. 138
- 4.13 Diffractogramme des échantillons T01 à T04. 139

- 4.14 Représentation sur un diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ stable à 900°C des compositions du plan d'expérience résumées par le [Tableau 4.1](#). Les points en plein correspondent à des compositions à l'équilibre dans le système ternaire. Les points en creux correspondent à des points dont la décarbonatation est incomplète, il s'agit alors d'une projection sur le diagramme ternaire en supposant une décarbonatation totale. 143
- 4.15 Échantillon T06 après traitement thermique, retiré du creuset et fracturé verticalement. L'allure lisse traduit la présence d'une phase liquide, mais les reliefs et la cavité centrale prouvent qu'une phase solide dispersée importante apportait une consistance pâteuse. 144
- 4.16 Diffractogramme des échantillons T05 à T08 & T12. L'échantillon T03, qui a servi de matière première pour leur élaboration, est inclus pour comparaison. 145
- 4.17 ATD/ATG/MS d'un mélange reproduisant T05 (6,1 wt% SiO_2 E400-93,9 wt% T03), sous flux de CO_2 , à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques. La ligne pointillée est la dérivée de la perte de masse relative. 147
- 4.18 ATD/ATG/MS d'un mélange reproduisant T06, avec du sable de Roncevaux en remplacement de la silice E400 (10,4 wt% SiO_2 -89,6 wt% T03), sous flux de CO_2 , à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les pics vers le bas traduisent des transformations endothermiques. La ligne pointillée est la dérivée de la perte de masse relative. 150
- 4.19 Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange de carbonate mixte eutectique et de deux grains de sable de très grand diamètre (manip04 de février 2015). Temps d'exposition de 3 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180° , 4 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Les très gros grains de sable sont entourés (a) de grains de carbonate mixte, indiscernables en contraste de phase sur cette configuration expérimentale. Dès lors que la température de fusion est franchie en bas de l'échantillon (a), le carbonate mixte fond et réagit avec les grains de sable pour former un solide. La porosité de cette couche de réaction évolue à mesure que l'attaque progresse (c). Un film liquide, signalé par la présence de cavités mouvantes entre le grain et la couche de réaction (d), se forme et détache le grain de la couche solide. L'élévation de température se poursuit (e), des transformations affectent la couche de réaction qui ne fond cependant pas. 153

- 4.20 Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange identique à T05, soit 10 wt% SiO₂(E400)-90 wt% Na₁₂Ca₀₄CO₃(manip01 de février 2015). Temps d'exposition de 3 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180°, 4 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Juste avant la fusion (a), les grains de silice fine et de carbonate mixte broyé non tamisé sont indiscernables. Aucune réaction ne s'est produite aux contacts. La montée en température est rapide : 60 K.min⁻¹. Très rapidement après la fusion (b), une réaction vive se déclenche, qui produit un solide pâteux de très fine porosité. Une trentaine de secondes plus tard (c), la porosité fine coalesce et se fige sous forme de pores plus gros. 154
- 5.1 Vue en électrons rétrodiffusés des échantillons n°06 (a & b) et n°08 (c & d). Tension d'accélération : 25 kV. L'échantillon n°06 a subi un séjour de 2 h à 750°C puis une montée à 10 K.min⁻¹ jusqu'à 900°C, pour un plateau final de 45 min. L'échantillon n°08 a été enfourné directement à 900°C pour un traitement de 45 min. Le polissage imparfait est à l'origine de la surface irrégulière. La phase gris intermédiaire est le silicate vitreux, les blocs gris sombres arrondis sont des grains de sable, les espèces blanches ou grises clair sont riches en CaO. Le fond noir est la résine d'enrobage. 159
- 5.2 Vue en électrons rétrodiffusés des échantillons n°07 (a & b) et n°09 (c & d). Tension d'accélération : 25 kV. L'échantillon n°06 a subi un séjour de 2 h à 750°C puis une montée à 10 K.min⁻¹ jusqu'à 900°C, pour un plateau final de 45 min. L'échantillon n°08 a été enfourné directement à 900°C pour un traitement de 45 min. Le polissage imparfait est à l'origine de la surface irrégulière. La phase gris intermédiaire est le silicate vitreux, les blocs gris sombres arrondis sont des grains de sable, les espèces blanches ou grises clair sont riches en CaO. Le fond noir est la résine d'enrobage. On note sur l'image a deux poussières sur l'échantillon, entourées d'une « ombre » due à un effet de charge. 161
- 5.3 Vue en électrons rétrodiffusés des échantillons traités à 900°C pendant des temps croissants. Tension d'accélération : 20 kV. Tous les mélanges vitrifiables sont identiques : 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(G)-20 wt% Na₂CO₃(M). 163
- 5.4 Vues en électrons rétrodiffusés des échantillons traités à 1100°C, n°18 (a, M-F-M) et n°19 (b, M-G-M), et des échantillons traités à 1300°C, n°44 (c, M-M-M) et n°47 (d, M-G-M). Tensions d'accélération : 20 kV (éch. n°18 & n°19), 15 kV (éch. n°44 & n°47). Tous les mélanges vitrifiables sont identiques : 63 wt% SiO₂-17 wt% CaCO₃-20 wt% Na₂CO₃. 165

- 5.5 Coupes verticales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 90 wt% SiO₂(F)-10 wt% Na₂CO₃(F) (manip04 de novembre 2012). Temps d'exposition de 1,25 ms par radiographie, 800 projections acquises sur 180°, 1 tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Chauffage à 900°C. Après un temps d'induction (a), le mélange arrive à température, juste avant le point de fusion de Na₂CO₃. Tout juste 4 s après, Na₂CO₃ a fondu brusquement et réagi avec les grains de sable voisins (b) : des silicates de sodium, visibles sous formes de couches minces épousant la courbe des grains, sont formés rapidement. La poursuite du chauffage conduit finalement à un liquide (c). 166
- 5.6 Coupes horizontales de l'observation en tomographie *in situ* à ID19 d'un mélange 90 wt% SiO₂(F)-10 wt% Na₂CO₃(F) (manip01 de novembre 2012). Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180°, 3 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Chauffage à 800°C. Après un temps d'induction (a), le mélange vitrifiable arrive à température. Des front de réaction se propagent à l'intérieur des grains de sables depuis le point de contact avec les grains de carbonate de sodium (b) : $n\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{Si}_n\text{O}_{2n+1} + \text{CO}_2$. Ici, du disilicate ($n = 2$) est formé. En effet, un liquide apparaît au contact des silicates de sodium et des grains de sable (c), signant l'eutectique NS₂-S. 167
- 5.7 Vues en électrons rétrodiffusés (a & c) et secondaires (b & d) de l'échantillon n°22, de composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(G)-20 wt% Na₂CO₃(M), soit une composition équivalente en oxydes de 75-11-14. Histoire thermique : 45 min à 1100°C. Tension d'accélération : 20 kV. Une poussière est présente sur les vues a et c, où on note aussi l'hétérogénéité du verre. . . 169
- 5.8 Vues en électrons rétrodiffusés d'échantillons présentant la diversité des morphologies et composés intermédiaires formés au cours de traitements thermiques de mélanges vitrifiables de composition en oxyde 75-11-14. 171
- 5.9 Diffractogrammes d'échantillons réalisés à partir de mélanges vitrifiables 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃-20 wt% Na₂CO₃(M) traités pendant 45 min à 900°C, 1100°C ou 1300°C pour deux granulométries de calcaire : ultra-fine (100–160 μm, a) et moyenne (200–250 μm, b). 174
- 5.10 Diffractogrammes d'échantillons réalisés à partir de mélanges vitrifiables 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(G)-20 wt% Na₂CO₃(M) traités pendant 45 min à 900°C, 1100°C ou 1300°C. 175
- 5.11 Cartographie EDS d'une zone de l'échantillon n°14. Mélange vitrifiable : 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(G)-20 wt% Na₂CO₃(M). Histoire thermique : 1 h à 900°C. 176

5.12 Représentations sur le diagramme ternaire de la cartographie de l'échantillon 14 (M-G-M, 1 h à 900°C) présentée Figure 5.11	178
5.13 Cartographie EDS d'une zone de l'échantillon n°17. Mélange vitrifiable : 63 wt% SiO ₂ (M)-17 wt% CaCO ₃ (G)-20 wt% Na ₂ CO ₃ (M). Histoire thermique : 2 h à 900°C.	179
5.14 Représentations sur le diagramme ternaire de la cartographie de l'échantillon 17 (M-G-M, 2 h à 900°C) présentée Figure 5.13	179
5.15 Coupes verticales de l'observation en tomographie <i>in situ</i> à ID19 d'un mélange 64 wt% SiO ₂ (F)-18 wt% CaCO ₃ (G)-18 wt% Na ₂ CO ₃ (F) (manip02 d'avril 2013). Temps d'exposition de 2 ms par radiographie, 1000 projections acquises sur 180°, 3 tours blancs entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Les images a à h sont obtenues à environ 900°C, tandis que l'image i est obtenue lorsque l'échantillon est porté à environ 1100°C. Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na ₂ CO ₃ , et l'atmosphère apparaît en noir. Le grain blanc central est un grain de calcaire.	181
5.16 Détails de coupes verticales des reconstructions tomographiques de l'expérience présentée en Figure 5.15	183
5.17 Coupes verticales de l'observation en tomographie <i>in situ</i> à ID19 d'un mélange 64 wt% SiO ₂ (F)-18 wt% CaCO ₃ (G)-18 wt% Na ₂ CO ₃ (F) (manip01 de juillet 2013). Temps d'exposition de 2,7 ms par radiographie, 1100 projections acquises sur 180°, sans tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na ₂ CO ₃ , et l'atmosphère apparaît en noir. Le grain blanc central est un grain de calcaire.	186
5.18 Cycle catalytique de formation de C ₂ S grâce à un carbonate mixte	187
5.19 Schéma du mécanisme chimique de progression du front et de formation des fragments <i>via</i> un carbonate mixte catalytique au point de contact entre un grain de sable et un grain de calcaire grâce au carbonate de sodium liquide. Pour la clarté du schéma, le dépôt de C ₂ S en formation n'est pas figuré. . . .	188
5.20 Coupes verticales de l'observation en tomographie <i>in situ</i> à ID19 d'un mélange 64 wt% SiO ₂ (F)-18 wt% CaCO ₃ (UF)-18 wt% Na ₂ CO ₃ (F) (manip00 d'avril 2013). Temps d'exposition de 3 ms par radiographie, 900 projections acquises sur 180°, sans tour blanc entre deux tomographies. Reconstruction en pseudo-phase. Histoire thermique : chauffage brusque à environ 900°C. Les grains gris clairs sont du sable, les grains gris sombres des grains de Na ₂ CO ₃ , et l'atmosphère apparaît en noir. Les grains blancs sont des grains de calcaire.	189

- 5.21 Schéma mécanisme des grains « mâchouillés » dans le cas d'une granulométrie de calcaire fine (a) et grossière (b). Le grain de calcaire est au centre des grains de sable et de carbonate de sodium. En une dizaine de secondes pour un échantillon millimétrique, le mélange vitrifiable complètement granulaire voit ses grains de carbonate de sodium fondre et mouiller les grains voisins. La conversion progressive du calcaire en carbonate mixte est figurée par le dégradé, elle aboutit à la séparation de fragments suivant les lignes pointillées. Lorsque le calcaire est fin (a), le grain peut complètement être converti tandis qu'un grain grossier (b) reste intact au cœur. Enfin, les silicates de sodium produits (en pourpre) happent les fragments tandis que le résidu de calcaire peut gonfler une cavité en calcinant. 191
- 6.1 Cartographies chimiques de l'échantillon n°47, de composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(G)-20 wt% Na₂CO₃(M), après projection des spectres Raman et régression chimique. Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 6125 × 1200 μm. Le ménisque de la surface du verre est en haut. Les figures a, b et c représentent la teneur massique en oxydes sur la zone imagée, sans respecter le rapport d'aspect entre profondeur et largeur. Les profils moyens en fonction de la profondeur dans la carotte sont donnés par la figure d. 197
- 6.2 Cartographies chimiques de l'échantillon n°44, de composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(M)-20 wt% Na₂CO₃(M), après projection des spectres Raman et régression chimique. Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 11200 × 840 μm. Le ménisque de la surface du verre est en haut. Les figures a, b et c représentent la teneur massique en oxydes sur la zone imagée, sans respecter le rapport d'aspect entre profondeur et largeur. Les profils moyens en fonction de la profondeur dans la carotte sont donnés par la figure d. 198
- 6.3 Cartographies chimiques d'une autre zone de l'échantillon n°44, de composition 63 wt% SiO₂(M)-17 wt% CaCO₃(M)-20 wt% Na₂CO₃(M), après projection des spectres Raman et régression chimique. Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 12000 × 2400 μm. Le ménisque de la surface du verre est en haut. Les figures a, b et c représentent la teneur massique en oxydes sur la zone imagée, sans respecter le rapport d'aspect entre profondeur et largeur. Les profils moyens en fonction de la profondeur dans la carotte sont donnés par la figure d. 200
- 6.4 Comparaison entre la déconvolution d'un même spectre Raman acquis sur l'échantillon n°62, avant (a) et après recalage (b) du spectre. 201

6.5	Cartographies chimiques d'une zone de l'échantillon n°60, de composition 63 wt% SiO ₂ (M)-17 wt% CaCO₃(M) -20 wt% Na ₂ CO ₃ (M), après projection des spectres Raman et régression chimique. réseau de diffraction : 900 tr/mm. Résolution spectrale : 2,4–4,2 cm ⁻¹ . Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 5364 × 728 μm. Le ménisque de la surface du verre est en haut.	202
6.6	Cartographies chimiques d'une zone de l'échantillon n°61, de composition 62,9 wt% SiO ₂ (M)-15,4 wt% C₂S -21,7 wt% Na ₂ CO ₃ (M), après projection des spectres Raman et régression chimique. réseau de diffraction : 900 tr/mm. Résolution spectrale : 2,4–4,2 cm ⁻¹ . Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 5013 × 960 mm. Le ménisque de la surface du verre est en haut.	203
6.7	Cartographies chimiques d'une zone de l'échantillon n°62, de composition 63,2 wt% SiO ₂ (M)-32,9 wt% Na_{1,2}Ca_{0,4}(CO₃)₂ -3,9 wt% CaCO ₃ (M), après projection des spectres Raman et régression chimique. réseau de diffraction : 900 tr/mm. Résolution spectrale : 2,4–4,2 cm ⁻¹ . Histoire thermique : 45 min à 1300°C. Taille réelle de la zone imagée : 5013 × 960 μm. Le ménisque de la surface du verre est en haut.	204
6.8	Diffractogrammes des échantillons n°60, n°61 et n° 62.	205
6.9	Quantification par affinement Rietveld avec étalon externe de l'échantillon n°60 (calcaire)	206
6.10	Quantification par affinement Rietveld avec étalon externe de l'échantillon n°61 (belite)	206
6.11	Quantification par affinement Rietveld avec étalon externe de l'échantillon n°62 (carbonate mixte)	207

Liste des tableaux

2.1	Composition en oxydes des matières premières industrielles en wt% d'après les fournisseurs. La teneur en CO ₂ n'est pas indiquée. Les impuretés notables sont l'alumine dans le sable, liée à la présence de grains de feldspath, le magnésium dans le calcaire, en raison de son origine sédimentaire. Le chlore dans le carbonate de sodium provient du procédé de synthèse à partir de NaCl et CaCO ₃	29
2.2	Points polyphasés notables du diagramme de phase de Morey et Bowen (Figure 2.20). Les formules chimiques des composés sont abrégées en notation de cimentier. Les compositions sont données en wt%.	75
2.3	Points invariants des corps purs du diagramme ternaire (Figure 2.20). Les compositions sont données en wt%.	75
4.1	La première section du tableau décrit la composition de l'échantillon tel qu'introduit dans le four tubulaire. La deuxième section donne la composition molaire équivalente en oxydes, c'est-à-dire la composition qu'aurait l'échantillon s'il était complètement décarbonaté. Le rapport molaire entre CaO et SiO ₂ est calculé à partir de ces compositions molaires équivalentes. Enfin, la composition équivalente en oxydes est donnée sous forme massiques, pour faciliter la comparaison avec le reste des résultats.	142
4.2	Identification des phases d'après les diffractogrammes de la Figure 4.16 . Les orthosilicates sont indiqués en rouge, les sesquisilicates en bleu, les métasilicates en vert et les autres phases en noir.	144
5.1	Identification des phases cristallines d'après les diffractogrammes des figures 5.9a , 5.9b et 5.10 . La présence des phases grises ne peut être écartée, mais est incertaine. * Pollution due à la présence de fragments de creuset dans l'échantillon.	176
6.1	Composition en oxydes des échantillons n°60 61 et 62 par analyse XRF. Les oxydes traces (ZrO ₂ , TiO ₂ , K ₂ O) sont omis.	204

6.2	Quantification en wt% des phases amorphes et cristallines des échantillons n°60, 61 et 62 par la méthode de l'étalon externe.	205
-----	---	-----

Résumé

Réactivité effective des mélange vitrifiables granulaires silico-sodocalciques

L'objectif de cette thèse est d'étudier les transformations physico-chimiques lors de l'élaboration d'un verre à partir d'un mélange granulaire. Les mélanges vitrifiables industriels formant des verres de vitrage ou de conditionnement sont approchés par le système à trois oxydes $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, apportés sous forme de sable, de calcaire et de carbonate de sodium. Cette simplification permet d'étudier le lien entre microstructure de l'empilement granulaire et transformations pendant le chauffage. La variété des chemins réactionnels entre les grains de matières premières transmet en effet l'hétérogénéité du mélange au verre. Le système ternaire est décomposé en deux sous-systèmes. D'une part, les réactions entre le disilicate de sodium et 4 porteurs de calcium (CaCO_3 , CaO , CaSiO_3 , Ca_2SiO_4) révèlent la formation de couches d'espèces cristallines entre le grain calcique en cours de dissolution et le silicate fondu. D'autre part, la synthèse *ex situ* de carbonate mixte de calcium et de sodium est réalisée. Ce produit est analysé et caractérisé; son apparition *in situ* dans un mélange ternaire est observée, et sa réaction avec la silice est étudiée. Dans un mélange vitrifiable silico-sodocalcique, la tomographie X *in situ* et *post mortem* montre l'importance de phénomènes transitoires de mouillage et de dégagement gazeux qui orientent les réactions chimiques. En particulier, un mécanisme local et de courte durée convertit une profondeur limitée des grains de calcaire en carbonate mixte. Enfin, l'homogénéité du verre obtenu à 1300°C est étudiée à l'aide d'une méthode de déconvolution de spectres Raman innovante, pour plusieurs granulométries et espèces porteuses de calcium.

Mots-clés : verre silico-sodocalcique; élaboration du verre; réactivité; microstructure; tomographie X *in situ*; mécanismes chimiques

Abstract

Effective reactivity of granular soda-lime glass batches

This thesis focuses on the physical and chemical transformations undergone by a granular glass batch during the glass making process. Industrial window or container glass batches are complex mixtures, that we approached by the ternary oxide system $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. Industrial raw materials, namely silica sand, limestone and sodium carbonate, are used. This simplification makes it possible to study the coupling between the granular microstructure and the physical and chemical transformations during the heating. Indeed, the multiple possible reaction paths propagate the heterogeneity of the granular batch to the glass. To support our study of the ternary system, two sub-system are investigated. On one hand, reactions between sodium disilicate and 4 calcium-bearing species (CaCO_3 , CaO , CaSiO_3 ,

Ca₂SiO₄) show the formation of successive layers of crystalline intermediate species between the dissolving grains and the molten silicate. On the other hand, sodium calcium mixed carbonate is synthesized *ex situ* and characterized. Its formation in a ternary glass batch is observed *in situ*, and its reactivity with silica is studied. In a ternary soda-lime glass batch, X-ray *in situ* and *post mortem* microtomography reveals the significance of wetting and degassing phenomena in orienting the grains towards a reaction path. Conversion of a limited depth of limestone grains into mixed carbonate for a short time is notably witnessed. This mechanism is strongly dependent on the grains surrounding limestone particles. Finally, we use an innovative deconvolution procedure to measure the impact of granulometry and the nature of calcium-bearing raw materials on the final glass homogeneity.

Keywords : soda-lime glass ; glass melting ; reactivity ; microstructure ; *in situ* X-ray microtomography ; chemical mechanism