



HAL
open science

Diffusion chimique dans les verres borosilicates d'intérêt nucléaire

Hélène Pablo

► **To cite this version:**

Hélène Pablo. Diffusion chimique dans les verres borosilicates d'intérêt nucléaire. Matériaux. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2017. Français. NNT : 2017MNHN0014 . tel-02014713

HAL Id: tel-02014713

<https://theses.hal.science/tel-02014713>

Submitted on 11 Feb 2019

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.



MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Ecole Doctorale Sciences de la Nature et de l'Homme – ED 227

Année 2017

N°attribué par la bibliothèque
□□□□□□□□□□

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Spécialité : Physique et Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Hélène PABLO

Le 18 décembre 2017

**Diffusion chimique dans les verres borosilicates d'intérêt
nucléaire**

Sous la direction de : **Monsieur Mathieu ROSKOSZ**

JURY :

M. Jannick INGRIN	Directeur de recherche CNRS, UMET, Villeneuve d'Ascq	Rapporteur
M. Damien VANDEMBROUCQ	Directeur de recherche CNRS, ESPCI, Paris	Rapporteur
Mme. Ekaterina BUROV	Ingénieur de recherche, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers	Examineur
M. Laurent CORMIER	Directeur de recherche, IMPMC, Paris	Examineur
M. Mathieu ROSKOSZ	Professeur, MNHN, Paris	Directeur de Thèse
M. Michael TOPLIS	Directeur de recherche CNRS, IRAP, Toulouse	Co-directeur de thèse
Mme. Emmanuelle GOUILLART	Ingénieur de recherche, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers	Invitée
M. Victor PIOVESAN	Chargé d'affaires, AREVA, Paris	Invité
Mme. Sophie SCHULLER	Chef de laboratoire, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze	Encadrante CEA

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'un travail de recherche rendu possible grâce à la participation de nombreux acteurs. C'est donc à juste titre que je tenais à remercier tous ceux qui se sont investis à mes côtés ou qui m'ont tout simplement accompagnée (et c'est déjà bien) au cours de ces trois années. Vous m'avez tous beaucoup apporté, scientifiquement mais aussi humainement, et je suis très heureuse d'avoir pu partager un peu de mon temps avec chacun de vous. Je remercie également l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de juger ma soutenance de thèse et de s'être déplacé ce 18 décembre 2017, malgré le froid et la neige.

Dans les paragraphes qui suivent, je voulais rendre un dernier hommage à tous ceux qui ont apporté leur pierre à cet édifice qu'est la thèse. C'est également l'occasion pour moi de rappeler le rôle que chacun a joué dans ce travail.

J'ai tout d'abord une très grande pensée pour mes encadrants : **Mathieu Roskosz**, **Sophie SCHULLER** et **Mike TOPLIS**. Merci à tous les trois pour vos conseils et remarques, et surtout merci de m'avoir confié ce sujet passionnant sur la diffusion qui m'a, certes, donné du fil à retordre mais aussi beaucoup de satisfaction. Sophie, je te suis également reconnaissante de m'avoir soutenue et encouragée dans ma réflexion. Merci Mathieu d'avoir répondu à mes petits coups de fil quand j'en avais besoin et de m'avoir permis d'accéder à cette fabuleuse machine qu'est la NanoSIMS. Enfin, merci Mike pour ta grande expertise qui m'a aidée à voir mes résultats sous un autre angle.

Dans un second temps, je tenais à remercier Areva d'avoir donné le jour à ce sujet de thèse en participant à son financement et, plus particulièrement, merci à **Nolwenn CHOUARD** et **Victor PIOVESAN** d'avoir assuré le suivi de mes travaux.

C'est un très grand merci que j'adresse ensuite à toutes les personnes extérieures au CEA Marcoule avec qui j'ai eu la chance de travailler :

- L'équipe « diffusion » de Saint-Gobain Recherche : **Emmanuelle GOUILLART**, **Maxime FICHEUX** (bon courage pour la dernière ligne droite de ta thèse !) et **Ekaterina BUROV**. Merci pour votre accueil, pour les discussions que nous avons pu avoir ensemble et pour l'intérêt que vous avez porté à ma thèse. J'espère que vous continuerez à faire des découvertes passionnantes sur la diffusion !

- **Sylvie POISSONNET** du CEA Saclay, **Séverine BELLAYER** de l'ENSCL à Lille et **Smail MOSTEFAOUI** du MNHN à Paris. Merci à vous trois pour les très nombreuses analyses microsonde et NanoSIMS que vous avez faites sur mes verres. Je ne pense pas exagérer si je dis que je dois une très grande partie de mes résultats expérimentaux à votre travail, et je vous en suis très reconnaissante.
- **Thibault CHARPENTIER** et **Mélanie MOSKURA** du CEA Saclay pour toutes les analyses RMN et pour m'avoir fait découvrir cet outil puissant mais ô combien complexe.
- **Aydar RAKHMATULLIN** du CEMHTI Orléans pour le soutien aux expériences de RMN à haute température.
- **Laurent DUFFOURS** et **Pascale COLOMBEL** de l'entreprise PrimeVerre à Montpellier pour avoir effectué le carottage de mes verres.
- **Adel MESBAH** et **Bruno CORSO** de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule pour les analyses de DRX *in-situ* en température.
- **Nicolas CLAVIER** et **Alban JONCHERE** de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule pour le temps que vous m'avez consacré lors des tests de Raman que j'ai réalisés au début de ma thèse.
- **Martiane CABIE** du Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse de Marseille pour l'observation au MET de certains de mes échantillons de verre.

A présent, revenons-en à Marcoule, j'adresse mes remerciements les plus sincères à **Olivier PINET**, **Isabelle BISEL**, **Bruno LORRAIN** et **Florence BART** pour m'avoir accueillie au sein du Service d'Etude en Vitrification et procédés haute Température (SEVT).

J'ai ensuite une très grande pensée pour tous les membres de mon laboratoire d'accueil, le LDMC. Merci à :

- **Thierry BLISSON** pour ta bonne humeur, les discussions que nous avons pu avoir ensemble et pour l'aide que tu m'as apportée tout au long de la thèse, sans oublier ta grande ingéniosité qui m'a dépannée à plus d'une reprise.
- **Sylvain MURE**, pour les mesures de conductivité ionique et les élaborations de verre en St Gobain mais aussi pour ton humour légendaire et tes blagues qui ont failli me faire avoir une crise cardiaque à plus d'une reprise !
- **Jean-Christophe LAUGIER**, pour ton aide précieuse (surtout en fin de thèse, merci vraiment !) mais aussi pour tous tes conseils sur les balades à faire dans le coin et sur l'astronomie. Je te souhaite de belles observations à venir.

- **Bruno PENELON** pour les mesures de viscosité, pour toutes les commandes que je t'ai demandé de passer mais aussi pour avoir supporté tous mes petits dérangements (tu restes mon fournisseur officiel de creusets !). Merci également pour la bonne humeur que tu mettais au café le matin. Très bonne retraite à toi.
- **Jennifer RENARD** pour toutes les mesures ATD/ATG que tu as effectuées sur mes verres et pour tes nombreux encouragements.
- **Myriam CHARTIER** pour toutes les fois où je t'ai dérangée pour des créneaux DRX, des produits chimiques, du matériel... Tu as toujours été très arrangeante avec moi et je t'en suis reconnaissante. Merci également pour tes conseils de lecture et le partage de tes connaissances en poterie.
- **Damien PERRET** pour le temps que tu as consacré à m'expliquer les bases du fonctionnement de JUMP et pour les recherches SciGlass, comme j'aurais aimé pouvoir tirer plus de conclusions de mes modèles ! Mais cette initiation a déjà été très formatrice, merci.
- **Muriel NEYRET** d'avoir toujours été très disponible pour apporter des réponses à mes questions sur la conductivité ionique et la viscosité.
- **Lionel CAMPAYO** pour tout ce que tu m'as appris sur le MEB et pour les « débogages » occasionnels.
- **Sylvain VAUBAILLON** pour les analyses MEB de dernières minutes lors de la rédaction du manuscrit et pour le récit de tes courses épiques.
- **Virginie ANSAULT** pour les multiples commandes que je t'ai confiées (ça y est, c'est fini !).
- **Virginie LEMAITRE** pour ton oreille attentive et tes conseils.
- **Charlène VALLAT** pour les dépannages MEB.
- **Elise REGNIER, Annabelle LAPLACE, Isabelle HUGON, Isabelle GIBOIRE, Théodore COZZIKA, Nicolas MASSONI, Hélène NONNET, Valérie DEBONO et Julia AGULLO.** J'ai beaucoup apprécié les discussions que j'ai pu avoir avec vous et notamment sur certains de vos parcours. Sachez que vos retours d'expérience sont très importants pour moi.

Merci également à :

- **Fabienne DELABAUDIERE et Pascale DEROITE** pour votre grande réactivité et votre aide suite aux problèmes administratifs en tout genre que j'ai pu rencontrer (missions de dernière minute, impression du manuscrit de thèse).

- **Catherine DOMERGUE** et **Blandine BRODET** pour m'avoir fourni tous les équipements et les recommandations nécessaires pour travailler dans de bonnes conditions, en respectant les normes de sécurité.
- **Jean-Marc DELAYE** pour m'avoir fait découvrir tout le potentiel de la dynamique moléculaire.
- **Loïc MARCHETTI** pour ta disponibilité et tes explications sur le calcul des incertitudes.
- **Emilien SAUVAGE** pour avoir répondu à mes questions sur le logiciel Python.
- **Sylvain PEUGET** pour les discussions annuelles que nous avons eues ensemble aux JSM.

Et bien sûr un très grand merci à tous les jeunes du 438 (mais pas que !), vous allez me manquer ! J'ai beaucoup apprécié les moments passés en votre compagnie. J'ai aujourd'hui une très grande pensée pour :

- Tous les anciens thésards : **Antoine COULON** (ma première soutenance de thèse !), **Elodie BOUE** (merci d'avoir encadré mon stage !), **Maxime FOURNIER** (oui je t'ai laissé avec les thésards, ne m'en veux pas ^^ ! Merci pour toutes les fois où tu es venu à ma rescousse ! Ça mérite bien un petit « Pilou-Pilou » !), **Hélène ARENA**, **Elodie NICOLEAU**, **Virginie BENAVENT** (Tu as été une super marraine !), **Hugo LAHALLE** (Eh oui, un peu de ciment dans ce monde de verriers !), **Victor PIOVESAN** (Allez, un dernier cri de guerre : « Pilou-Pilou !!! »), **Pierrick CHEVREUX** (cf. plus loin ^^), **Alexandre LE GAC** (Le pro du recuit ! Promo 117 en force !), **Mathieu BROSSEL** (un petit « Pilou-Pilou » pour toi aussi), **Thomas DUCASSE** (traumatisé par mon côté Parisienne... Ou pas !), **Judith RENAUD-FOURNIER** sans oublier **M. FOURNIER Sébastien** bien sûr, vive les bretons ! Judith, j'ai été très contente que nous ayons pu avancer ensemble au cours de ces trois années, merci pour ton soutien et ta bonne humeur. Quand tu veux, on retourne en Espagne manger des « tapas y raciones » (et autres spécialités... sans commentaires).
- Les futurs docteurs : **Marie COLLIN** (la prochaine ^^ ! Bon courage avec toutes tes « Josiane » et je te souhaite du succès pour ton beau projet de carrière !), **Dylan JOUGLARD** (Le Brassens, Le Johnny... Bref LA référence musicale du 438 et surtout LE digne représentant du Limousin), **Anne-Lise CHABAUTY** (Miss Thé et, quand vient le jeudi soir, Miss Karaoké... Mais Chuuuttt), **Trilce DE ECHAVE**, **Anne Lossois**, **Boris VENAGUE** (Que la force soit avec toi jeune Padawan et continue à exceller au triathlon !), **Sathya NARAYANASAMY** (discrète et bienveillante), **Amreen JAN** (Jojo, ton poisson, va bien !), **Maria REPINA**, **Thibault SABATHIER**, et les petits derniers, **Cloé**

LAURAIN (miss Karaoké, autre star du jeudi soir) et **Luiz DE PAULA PEREIRA** (merci de m'avoir fait découvrir ce qu'est la « bacalhau »).

- Les post-docs : **Nicolas GALY** (merci pour tes nombreux conseils et tes anecdotes scientifiques !), **Caroline HANOTIN** (clin d'œil aux soirées pizzas devant Koh-Lanta), **Inès PONSOT, Jean PUIG et Axelle BARONI**.
- Les CDD et les intérimaires : **Gaëlle CAUSSANEL** (et sa célèbre danse de la victoire), **Gaëtan SOUYRIS, Alexandra GARCIN, Simon BOR, Magali ROUSSET**.
- Les alternants : **Alexandre POIROT, Axelle ISSOIRE, Victoria GONY et Marine SOLER**.
- Les stagiaires : **Clément** (merci de m'avoir supportée en tant que co-bureau !), **Agathe, Arnaud, Najat, Géraldine, Romane, Kasi, Magaye, Naomie, Lucille, Baptiste, Charlotte, Amandine, Florian, Alexis, Alexandre, Ronan et Norma**.
- Mention spéciale pour ma stagiaire, **Laura TREVISAN**. Ton stage a été une expérience très enrichissante pour moi et tes travaux ont grandement contribué à la rédaction des chapitres 4 et 5. Je vous souhaite plein de bonheur à Youri et à toi. Et merci d'être venus me soutenir !

Très bonne continuation à vous tous !

Vient à présent le moment de remercier mes proches...

Un très grand merci à celle qui a accompagné mes premiers pas dans les études (le premier jour de la maternelle, ça commence à en faire du temps !) et a accepté de braver la neige... Pour entendre parler de diffusion ! Merci **Hélène** pour ton soutien et merci également à **Hugo** (metteur en scène hors-pair) d'être venu !

Une très grande pensée également pour mes anciens **professeurs de Classes Préparatoires** qui m'ont donné la motivation pour poursuivre mes études. Merci tout particulièrement à **Monsieur DEYDIER** de m'avoir fait le plaisir d'assister à ma soutenance.

Bien évidemment, il me tient à cœur de remercier comme il se doit **mes parents, mes quatre grands-parents et mon petit frère**. Merci pour l'éducation que vous m'avez apportée, pour votre soutien et vos encouragements, vous êtes tout simplement formidables ! Je ne suis pas souvent à la maison mais, où que je sois, j'ai toujours une très grande pensée pour vous !

Pour finir, un très grand merci à celui qui a toujours veillé sur moi au cours de ces trois années. Merci **Pierrick** pour ton écoute attentive, ta bienveillance et le grain de magie que tu apportes à tous les jours que nous passons ensemble. Le chapitre de nos thèses s'est clos ce 18 décembre, un autre commence qui est encore loin d'être fini... et il me tarde d'en connaître la suite !

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	5
1. Introduction	7
2. Structure et comportement thermique des verres borosilicates de sodium	8
2.1. Description de la structure des verres à courte distance.....	8
2.1.1. Effet de la composition sur la structure	8
2.1.2. Effet de la température sur la structure	13
2.2. Comportement thermique des verres borosilicates de sodium	15
3. L'autodiffusion	18
3.1. Définition	18
3.2. Lois et méthodes de mesure des coefficients d'autodiffusion	19
3.2.1. Les lois de Fick	19
3.2.2. Les lois de transport macroscopiques	23
3.3. L'autodiffusion dans les verres borosilicates de sodium	31
4. La diffusion chimique	33
4.1. Définitions et terminologie	33
4.2. Deux approches d'étude de la diffusion multicomposants.....	35
4.2.1. Approche de Cooper (diffusion effective binaire).....	36
4.2.2. Approche d'Onsager (matrice de diffusion).....	38
4.3. Propriétés de la matrice de diffusion	40
4.3.1. Généralités	40
4.3.2. Lien entre matrice de diffusion, thermodynamique et cinétique.....	41
4.4. Détermination de la matrice de diffusion : méthodologie.....	43
4.4.1. Diffusion chimique versus convection	43
4.4.2. Critères de choix du plan d'expériences	45
4.4.3. Méthodes d'ajustement des profils de concentration.....	48
4.5. Vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion.....	51
4.5.1. Vecteurs propres et mécanismes de diffusion.....	53

4.5.2. Valeurs propres et cinétiques de diffusion	55
4.6. Etat de l'art sur la diffusion multicomposants dans les systèmes silicatés	56
4.7. Existe-t-il un lien entre diffusion chimique et autodiffusion ?	58
5. Conclusion	60
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	61
1. Introduction	63
2. Choix des systèmes	63
2.1. Verre nucléaire de référence	63
2.2. Verres des tests de diffusion	65
2.2.1. Cas du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	65
2.2.2. Cas du quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	66
3. Synthèse des verres	66
3.1. Etude préliminaire.....	66
3.2. Protocole d'élaboration des verres.....	68
4. Protocole d'étude de la diffusion multicomposants	69
4.1. Tests de diffusion	69
4.2. Mesure des profils de concentration	71
4.3. Détermination des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice de diffusion.....	73
4.4. Evaluation des incertitudes	74
5. Techniques analytiques.....	75
5.1. Techniques d'analyses microscopiques.....	75
5.1.1. Microscopie Electronique à Balayage	75
5.1.2. Microscopie Electronique en Transmission.....	76
5.1.3. Microsonde.....	76
5.1.4. NanoSIMS	77
5.2. Propriétés de transport	78
5.2.1. Viscosité.....	78
5.2.2. Conductivité électrique	79
5.3. Comportement thermique des verres, tendance à la cristallisation.....	79
5.3.1. Analyses Thermiques Différentielles / Analyses Thermo-Gravimétriques	79
5.3.2. Diffraction des Rayons X.....	80
5.4. Caractérisations structurales : Résonance Magnétique Nucléaire	81
6. Conclusion	83

CHAPITRE 3 : DIFFUSION CHIMIQUE DANS LE VERRE SBN68-18	85
1. Introduction	87
2. Profils de diffusion	87
2.1. Vérification de l'absence de convection	87
2.2. Description des profils.....	88
3. Résultats des ajustements	91
3.1. Matrices de diffusion.....	92
3.2. Mécanismes de diffusion.....	94
3.2.1. Evolution des vecteurs propres avec la température	94
3.2.2. Détermination des échanges diffusifs.....	95
3.2.3. Interprétation des échanges diffusifs.....	96
3.3. Cinétique des échanges diffusifs	98
3.3.1. Evolution des valeurs propres avec la température	98
3.3.2. Liens entre cinétique des échanges diffusifs et propriétés de transport.....	100
4. Comparaison avec d'autres systèmes de la littérature	101
4.1. Systèmes borosilicatés	101
4.2. Autres systèmes	104
5. Conclusion	106
CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA DIFFUSION CHIMIQUE SUR LA CRISTALLISATION	107
1. Introduction	109
2. Cristallisation et croissance cristalline dans le verre SBN68-18	109
2.1. Etude du comportement à la cristallisation du verre SBN68-18.....	109
2.1.1. Caractérisations <i>in-situ</i> en température	109
2.1.2. Caractérisations à température ambiante	112
2.2. Evolution de la croissance cristalline avec la température	114
2.2.1. Stratégie expérimentale	114
2.2.2. Observations des interfaces	114
2.2.3. Vitesse de croissance de la couche cristallisée avec la température.....	117
2.2.4. Energie d'activation de la croissance cristalline.....	118
2.3. Conséquences de la cristallisation sur la structure du verre SBN68-18.....	120
3. Cristallisation et croissance cristalline en présence de gradients de concentration	124
3.1. Evolution de la croissance cristalline en présence de gradients de concentration	124
3.1.1. Stratégie expérimentale	124

3.1.2. Influence des gradients de concentration sur la vitesse de croissance de la cristobalite	126
3.2. Influence des couplages diffusifs sur l'évolution des compositions autour des cristaux	129
3.2.1. Stratégie expérimentale	129
3.2.2. Profils et chemins de cristallisation	130
4. Discussion : Etude des processus qui contrôlent la cristallisation dans nos verres	134
4.1. Corrélation des directions de croissance des cristaux aux gradients de concentration	134
4.2. Interprétation microscopique des mécanismes de croissance de la cristobalite dans des gradients de concentration	136
4.2.1. Influence de la diffusion chimique sur l'évolution de la composition du liquide autour des cristaux.....	136
4.2.2. Conséquences sur la structure	140
4.3. Cinétique de croissance de la cristobalite avec et sans gradients de concentration.....	142
4.3.1. Mécanisme de cristallisation pour des temps de traitement thermique courts	142
4.3.2. Mécanisme de cristallisation pour des temps de traitement thermique longs	147
5. Conclusion	150
CHAPITRE 5 : ETUDE EXPLORATOIRE EN VUE D'UNE COMPLEXIFICATION DES SYSTEMES	151
1. Introduction	153
2. Diffusion chimique du lanthane dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	155
2.1. Stratégie expérimentale	155
2.2. Description des profils.....	155
2.2.1. Mécanismes de diffusion (couplages diffusifs)	156
2.2.2. Cinétique de diffusion (épaisseurs de diffusion)	160
3. Comportement thermique du verre SBN68-18_3La	162
4. Conclusion	166
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	167
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	171
ANNEXE 1 : CHOIX DES COMPOSITIONS DE VERRE POUR COMPENSER LES EFFETS DE VOLATILISATION	179
ANNEXE 2 : ANALYSES THERMIQUES DIFFERENTIELLES ET THERMO-GRAVIMETRIQUES	181

ANNEXE 3 : IMAGES MET DU VERRE SBN68-18	185
ANNEXE 4 : RMN MAS ¹¹ B DES VERRES	187
ANNEXE 5 : PROFILS DE DIFFUSION	189
ANNEXE 6 : DRX <i>EX-SITU</i>	193

Liste des figures

Figure 1 : Evolution de la fraction de bore en coordinence 4 en fonction du rapport R d'après le modèle proposé par Dell et Bray [7]..... 9

Figure 2 : Diagramme ternaire du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ pour lequel les 4 zones du modèle défini par Dell et Bray ont été représentées (d'après [8]). 9

Figure 3 : Zone d'immiscibilité sub-liquidus dans les systèmes vitreux borosilicates alcalins [17].15

Figure 4 : Diagramme de phases stables du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [18].16

Figure 5 : Schéma illustrant la deuxième loi de Fick.20

Figure 6 : Différents types d'expérience de diffusion (d'après [2]) : a) Source plane instantanée, b) Source constante, c) Interdiffusion entre deux verres.22

Figure 7 : Schéma illustrant la diffusion entre les verres A et A' de l'élément ξ présent sous forme de trace. Les verres A et A' ont la même composition à ξ près.23

Figure 8 : Evolution des rapports de Haven avec la température pour différentes compositions de verre du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [28].30

Figure 9 : Evolution des temps de relaxation de la viscosité ($\tau\eta$), de la conductivité électrique ($\tau\sigma$) et de la RMN (τc) avec la température [50].31

Figure 10 : Représentation du couple de diffusion défini par les verres V1 et V2 dans l'espace des constituants (A,B,C). La direction de diffusion est donnée par la droite (d1).33

Figure 11 : Profils de diffusion issus des travaux de Richter et al. dans le système quaternaire $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [60]. Les flèches indiquent la direction dans laquelle les espèces diffusent.34

Figure 12 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface entre deux verres. Cas A : interface stable, Cas B : convection à l'interface (images extraites des travaux de Claireaux et al. [78]).45

Figure 13 : Plan d'expériences optimisé pour un système ternaire A-B-C. Les deux couples de diffusion sont orthogonaux dans le plan des compositions de dimension $N - 1$ et les écarts de composition sont de 5 %mass.47

Figure 14 : Représentation dans l'espace des constituants ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2$) des vecteurs propres associés à différentes compositions de verre [83].53

Figure 15 : Chemin de diffusion d'après [83] pour un couple de diffusion. Le système considéré est le système $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, SiO_2 étant choisi comme composant dépendant.55

Figure 16 : Graphe de l'évolution des valeurs propres en fonction de la température pour différentes compositions du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$ [83].	56
Figure 17 : a) Diagramme de phases stables [18] et b) diagramme d'immiscibilité [101] du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Le verre SBN68-18 a été replacé dans chacun de ces diagrammes.	64
Figure 18 : Compositions de verre utilisées lors des tests de diffusion replacées dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.	65
Figure 19 : Cycle thermique suivi lors de la synthèse des verres.	69
Figure 20 : a) Barreaux de verre après recuit dans des creusets en graphite, b) Pastilles de verre usinées et creuset en platine utilisé pour les tests de diffusion.	70
Figure 21 : Photographie des tests de diffusion réalisés entre 700 °C et 1000 °C.	71
Figure 22 : Schémas représentant l'interface entre les verres pour des tests de diffusion réalisés à a) 700 °C et b) 1100 °C.	73
Figure 23 : Profils de concentration issus des expériences de diffusion réalisées à 1100 °C pendant 20 minutes et 90 minutes.	88
Figure 24 : Profils de concentration entre 700 °C et 1100 °C pour les trois couples de diffusion.	89
Figure 25 : Composantes des vecteurs propres principal et secondaire (et leurs incertitudes associées) représentées en fonction de la température.	94
Figure 26 : Mécanisme de diffusion proposé par Stebbins et ses collaborateurs [111].	97
Figure 27 : Evolution du rapport entre les valeurs propres en fonction de la température.	98
Figure 28 : Comparaison de l'évolution des valeurs propres (λ), de la viscosité (η) et de la conductivité ionique (σ) avec la température. Les carrés correspondent à la valeur propre maximale, les ronds à la valeur propre minimale et les triangles sont les données de viscosité mesurées.	99
Figure 29 : Profils de concentration extraits des travaux de Zhabrev et Isakov [90] obtenus à partir de recuits de diffusion effectués à 800 °C.	102
Figure 30 : a) Chemins de diffusion issus de cette étude, tracés dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. La direction des vecteurs propres de la matrice de diffusion a également été tracée en rouge. b) Comparaison entre les chemins de diffusion de cette étude et ceux déterminés par Zhabrev et ses collaborateurs [90]. Les diagrammes ternaires sont exprimés en % mol.	103
Figure 31 : a) Diffractogrammes des rayons X du verre SBN68-18 obtenus in-situ en température (rampe de montée en température 300 °C.h ⁻¹ , palier de stabilisation d'1,5 h, temps d'acquisition d'1 h) et b) Affinements Rietveld associés (quantification relative des phases cristallines en % mass.). Les lignes en pointillés sont un guide pour l'œil.	111

Figure 32 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés du verre SBN68-18 après des traitements thermiques d'1,5 h sur poudre réalisés à 800 °C et 900 °C. A 700 °C et 1000 °C, aucun cristal n'a été observé.....	113
Figure 33 : Courbes des vitesses de germination (I) et croissance (U) en fonction de la température, schématisées pour le verre SBN68-18 d'après les résultats de DRX et les observations MEB (illustration extraite de [124]).....	115
Figure 34 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés montrant l'évolution de la couche cristallisée à l'interface entre deux morceaux de verre SBN68-18 en fonction du temps et de la température.	116
Figure 35 : Evolution de l'épaisseur de la couche cristallisée à l'interface entre deux pastilles de verre SBN68-18 en fonction du temps et pour différentes températures. L'erreur associée à chaque point est l'écart-type de mesure.	117
Figure 36 : Tracé du logarithme de la vitesse de croissance de la couche cristallisée, U, en fonction de l'inverse de la température.	119
Figure 37 : Evolution des spectres RMN du bore 11 avec la température. A 500 °C, les pics associés aux unités BO_4 – (0 ppm) et BO_3 (entre 10 et 20 ppm) sont distincts. A 600 °C, les pics coalescent. A 650 °C, les pics ont coalescé, il ne reste plus qu'un pic à la position moyenne des environnements chimiques.....	120
Figure 38 : Evolution, avec le temps, du spectre RMN ^{11}B du verre SBN68-18 à 800 °C....	121
Figure 39: a) Exemple de déconvolution du spectre RMN de ^{11}B à 800 °C, après un palier de 7 minutes. Deux gaussiennes ont été utilisées : la gaussienne centrée à 12 ppm (BO_3^B) correspond à du bore se trouvant dans un environnement boraté et la gaussienne centrée autour de 8 ppm (BO_3^A) correspond à du bore se trouvant dans un environnement davantage silicaté. b) Résultats de la déconvolution pour les différents temps.	122
Figure 40 : Diffractogramme des Rayons X du verre SBN68-18 traité thermiquement à 800 °C pendant 7 minutes.....	123
Figure 41 : Micrographies MEB, en électrons rétrodiffusés, montrant l'évolution de la couche cristallisée à l'interface entre les verres en fonction du temps pour les trois couples de diffusion (à 800 °C). En pointillés rouges est représentée l'interface initiale entre les verres. Le front de cristallisation a été retracé en pointillés bleus.....	125
Figure 42 : Micrographies MEB (en électrons rétrodiffusés) des sphérulites à différents grossissements.....	126
Figure 43 : Evolution de l'épaisseur de la couche cristallisée en fonction du temps pour les trois couples de diffusion. Les symboles pleins correspondent à l'épaisseur de la couche de dendrites (1 ^{er} mécanisme de croissance) et les symboles creux sont associés au deuxième mécanisme de croissance qui conduit à la formation des sphérulites. Le symbole mi-creux/mi-plein pour l'échange SiO_2-Na_2O , 9h, correspond à un mécanisme de croissance intermédiaire	

entre les dendrites et les sphérulites. A titre de comparaison, la droite d'ajustement associée à l'épaisseur de la couche cristallisée formée pour le verre SBN68-18 a également été représentée en noir (voir paragraphe 2.2.3.).	127
Figure 44 : Localisation de la zone où ont été mesurés les profils de concentration pour le couple $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Le verre SBN70-18 est le verre le plus riche en silicium et le verre SBN66-18 est le plus riche en sodium. δ est la longueur du gradient de concentration (zone sombre) à l'extrémité des cristaux.	130
Figure 45 : a) Profils de concentration mesurés par NanoSIMS à l'interface entre les verres du couple de diffusion $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, recuit pendant 3 heures à 800 °C. b) Profils de concentration calculés (pour Na_2O et B_2O_3) en considérant qu'aucun couplage diffusif n'intervient au cours de la cristallisation. L'abscisse $x = 0$ correspond à l'interface initiale entre les verres.	132
Figure 46 : a) Chemin de cristallisation réel obtenu par NanoSIMS. b) Chemin de cristallisation calculé en considérant qu'aucun couplage diffusif n'intervient au cours de la cristallisation. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil.	133
Figure 47 : Verres des expériences de diffusion (compositions réelles) replacés dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.	135
Figure 48 : Superposition des profils de concentration obtenus dans des zones avec (profils avec symboles unicolores) et sans cristaux (profils avec symboles bicolores) pour l'échange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ après un recuit de 3 heures à 800 °C. La ligne en pointillés indique l'interface initiale entre les verres. Les flèches indiquent les directions dans lesquelles diffusent SiO_2 (en vert) et Na_2O (en orange).	137
Figure 49 : Profils résultant de la différence entre les profils de concentration mesurés dans une zone avec cristaux (représentés en symboles unicolores à la Figure 48) et ceux mesurés dans une zone sans cristaux (représentés en symboles bicolores à la Figure 48). Les flèches indiquent les directions de diffusion du sodium (en orange) et du silicium (en vert). La courbe en pointillées verts est un guide pour l'œil tracé afin de mieux visualiser le gradient en SiO_2 .	138
Figure 50 : Profils de la Figure 49 renormalisés à 1 en SiO_2 (seulement pour les abscisses positives) comparés aux coefficients stœchiométriques des échanges diffusifs issus du vecteur propre principal ($0,10 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,90 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ Na}_2\text{O}$, tirets rouges) et du vecteur propre secondaire ($0,75 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ Na}_2\text{O} \leftrightarrow 1 \text{ SiO}_2$, tirets noirs). La ligne verticale en pointillés gris désigne la composition la plus proche d'un cristal.	140
Figure 51 : Evolution de la quantité d'oxygènes non pontants (% NBO) le long des profils de concentration dans des zones avec (triangles rouges pour les profils réels et gris clair pour les profils calculés) et sans cristaux (hexagones gris foncé).	141
Figure 52 : Schéma du profil de concentration en SiO_2 à l'interface cristal/verre. ΔC correspond à la différence de concentration entre la concentration initiale (C_0) et la concentration finale de	

la matrice vitreuse en SiO_2 . δ (= quelques μm) correspond à l'épaisseur de la zone appauvrie en SiO_2 à l'extrémité du cristal (zone de contraste chimique plus sombre sur les images MEB en électrons rétrodiffusés).	145
Figure 53 : Diffractogrammes des Rayons X de l'interface entre les verres pour des traitements thermiques de 9 h à 800 °C.	148
Figure 54 : Evolution de la composition de la matrice vitreuse (loin des cristaux) au cours du temps [18].	149
Figure 55 : Couples de diffusion utilisés. Le verre du haut est le verre SBN68-18 et dans le verre du bas 3 %mol. de chacun des 3 oxydes a été substitué par 3 %mol. de lanthane. ...	155
Figure 56 : Profils de concentration pour l'échange $\text{Na}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$ (1100 °C, 20 minutes).	157
Figure 57 : Profils de concentration pour l'échange $\text{B}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ (1100 °C, 20 minutes).	158
Figure 58 : Profils de concentration pour l'échange $\text{SiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ (1100 °C, 20 minutes).	159
Figure 59 : Profils de diffusion du lanthane ajustés et EBDC associés. Les symboles circulaires correspondent au verre SBN68-18 et les symboles triangulaires correspondent aux verres avec lanthane. Les profils réels sont représentés en rouge et les données qui ont été prolongées pour les ajustements sont représentées en gris.	161
Figure 60 : Diffractogrammes des Rayons X (ex-situ) du verre SBN68-18_3La entre 700 °C et 1100 °C.	163
Figure 61 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés du verre SBN68-18_3La traité thermiquement pendant 1,5 h à (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C.	164
Figure 62 : Schéma proposé pour justifier le mécanisme de cristallisation de la phase LaBSiO_5	165
Figure 63 : Courbes ATD (en vert) et ATG (en bleu) du mélange de précurseurs avant élaboration pour le verre SBN66-20.	181
Figure 64 : Thermogrammes ATG des verres utilisés pour les expériences de diffusion. ...	182
Figure 65 : Thermogrammes ATD des verres utilisés pour les expériences de diffusion. Pour l'identification des courbes, le code couleur est le même que celui de la Figure 64.	183
Figure 66 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 600 °C. Le verre est homogène.	185
Figure 67 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 600 °C. La cristallisation est induite par la migration du sodium sous l'effet du faisceau.	185
Figure 68 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 700 °C. Le verre a cristallisé.	185
Figure 69 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 800 °C. Le verre a cristallisé.	186
Figure 70 : Spectre RMN MAS ^{11}B du verre SBN68-18.	187

Figure 71 : Diffractogrammes des Rayons X (en ex-situ) du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 1,5 h à différentes températures.....193

Liste des tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif des différents groupements structuraux présents dans les verres borosilicates de sodium [6, 9].	11
Tableau 2 : Evolutions structurales du réseau borosilicaté à l'issue d'analyses in-situ en température effectuées par spectroscopie Raman et RMN.	13
Tableau 3 : Fréquences de vibration des unités Q_n d'après [16].	15
Tableau 4 : Approches de Cooper et Onsager de la diffusion multicomposants.	36
Tableau 5 : Récapitulatif des échanges diffusifs déterminés dans la littérature. Les espèces majoritairement présentes au cours des échanges diffusifs sont en couleurs. Les alcalins sont en orange, les alcalino-terreux en rouge, les oxydes intermédiaires en bleu et les oxydes formateurs en vert.	57
Tableau 6 : Compositions théoriques et analysées des verres utilisés pour l'étude de la diffusion chimique dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Les verres les plus denses (en bleu) contiennent quelques ppm de cobalt. La composition moyenne de chaque couple de diffusion est donnée dans la dernière colonne du tableau.	67
Tableau 7 : Compositions théoriques et analysées des verres utilisés pour l'étude de la diffusion chimique dans le quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Quelques ppm de cobalt ont été ajoutés aux verres au lanthane.	67
Tableau 8 : Récapitulatif des recuits de diffusion réalisés.	71
Tableau 9 : Vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion. A 700 °C, dans le but de minimiser l'incertitude sur les valeurs propres, les vecteurs propres ont été fixés lors de l'ajustement (en prenant ceux déterminés pour les expériences réalisées à 1100 °C).	92
Tableau 10 : Matrices de diffusion à 1100 °C du verre SBN68-18 calculées avec chacun des trois oxydes comme élément dépendant. Les couplages diffusifs les plus importants sont donnés par les coefficients de diffusion mis en gras.	93
Tableau 11 : Echanges diffusifs exprimés en moles d'oxydes et valeurs propres associées à 1100 °C.	96
Tableau 12 : Echanges diffusifs issus des travaux de Chakraborty [83], Liang [68] et leurs collaborateurs.	105
Tableau 13 : Informations issues de l'ajustement des données (temps d'incubation et vitesse de croissance de la couche cristallisée, U).	118

Tableau 14 : Vitesses de croissance de la couche de dendrites, U, pour les trois couples de diffusion.....	128
Tableau 15 : Vitesses de croissance de la couche de sphérulites, U, pour les échanges $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	129
Tableau 16 : Composition du verre R7T7 (%mass.) [95]. En rose : oxydes majoritaires. En bleu : oxydes minoritaires.....	154
Tableau 17 : Composition théorique du verre SBN65-20 et composition analysée après élaboration.	179
Tableau 18 : Récapitulatif des compositions de verre pesées (« composition théorique ») pour obtenir les compositions de verre visées après élaboration (« composition analysée ») pour les couples de diffusion du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	180
Tableau 19 : Récapitulatif des compositions de verre pesées (« composition théorique ») pour obtenir les compositions de verre visées après élaboration (« composition analysée ») pour les couples de diffusion du quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	180
Tableau 20 : Verres des tests de diffusion associés à leur température de transition vitreuse.	184
Tableau 21 : Comparaison entre le %B04 – calculé à partir du modèle de Dell et Bray et le %B04 – issu des analyses RMN MAS de ^{11}B	188
Tableau 22 : Profils ayant servi à la détermination de la matrice de diffusion à 900 °C	189
Tableau 23 : Profils ayant servi à la détermination de la matrice de diffusion à 1000 °C	190
Tableau 24 : Profils ayant servi à la détermination de la matrice de diffusion à 1100 °C	191

Introduction générale

En France, la stratégie adoptée pour la gestion des déchets nucléaires repose sur le principe du « cycle fermé » qui consiste à recycler les combustibles usés en sortie de réacteur. Ces derniers sont tout d'abord dissous dans une solution concentrée d'acide nitrique puis l'uranium et le plutonium sont séparés des produits de fission (alcalins, éléments de transition, terres rares, chalcogènes, métaux nobles) et des actinides mineurs (neptunium, américium et curium) par un procédé d'extraction liquide-liquide, le procédé PUREX. L'uranium et le plutonium sont ensuite réutilisés pour former des combustibles mixtes (les combustibles MOX) alors que les produits de fission et les actinides mineurs qui constituent les déchets dits « ultimes » sont récupérés sous forme d'une solution. Ces derniers représentent à eux seuls 96 % de la radioactivité totale générée par les déchets radioactifs et leur durée de vie peut s'étendre sur plusieurs milliers d'années ce qui leur vaut la qualification de déchets de Haute Activité à Vie Longue (HAVL). Leur dangerosité a nécessité la mise en place de procédés permettant de les conditionner de manière pérenne. Pour des raisons de sécurité, la France a choisi un conditionnement à l'état solide. Le choix du matériau à utiliser pour assurer cette fonction a constitué un véritable challenge car les produits de fission et actinides mineurs regroupent à eux seuls plus de 40 éléments de natures différentes. Le verre a été retenu pour son caractère amorphe qui permet aux radionucléides de s'insérer dans sa structure, réalisant ainsi un confinement à l'échelle atomique. Par ailleurs, d'autres propriétés en font un candidat idéal notamment sa grande stabilité thermique, sa durabilité chimique ou encore sa tenue à l'auto-irradiation. Le verre nucléaire français de référence est le verre R7T7 produit à l'usine de la Hague (au sein des ateliers R7 et T7). Ce verre est un alumino-borosilicate de sodium qui peut incorporer jusqu'à 18,5 % massiques de produits de fissions et d'actinides mineurs. Il est obtenu par un procédé de vitrification qui se déroule en deux étapes. Les solutions de produits de fission sont tout d'abord converties en un mélange d'oxydes et de nitrates solides suite à une étape de calcination. Le calcinat tombe ensuite par gravité dans un bain de verre (à 1100 °C - 1200 °C) alimenté de façon continue en fritte de verre. Ces deux précurseurs réagissent ensemble et le mélange est agité jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène qui est coulé par l'intermédiaire de buses dans des conteneurs en acier inoxydable CSVD (Conteneur Standard de Déchets Vitifiés). Ces conteneurs sont ensuite entreposés à la Hague, en attente de stockage géologique profond.

La composition du verre R7T7 résulte d'un compromis entre sa faisabilité technologique et ses caractéristiques intrinsèques. Ce verre borosilicate de sodium présente l'avantage de pouvoir être élaboré à relativement basse température¹ et d'être coulé à 1100 °C. En comparaison, les verres à vitre de type silico-sodocalciques qui ont une température d'élaboration autour de 1400 °C ne pourraient pas être utilisés dans ce procédé. Le fait de limiter la température d'élaboration des verres permet de prolonger la durée de vie des matériaux réfractaires constituant les fours et limite la volatilisation de certains radionucléides. Dans le même temps, il est important de s'assurer que les verres à l'état fondu puissent être coulés et que leurs propriétés finales après refroidissement répondent au cahier des charges (absence d'hétérogénéités issues de processus de cristallisation ou de séparation de phase, bonne stabilité thermique, bonne stabilité chimique, confinement des radionucléides, respect des quantités maximales de déchets à confiner).

A l'heure actuelle, de nouvelles technologies de vitrification sont en cours de développement et les travaux de recherche portant sur la formulation des verres sont axés sur la définition de nouvelles matrices capables d'incorporer de plus grandes quantités de déchets ou encore des déchets de natures différentes. Ces travaux nécessitent d'acquérir davantage de données de base sur les mécanismes qui participent à l'élaboration des verres. Dans ce contexte, la description du transport des espèces présentes dans les matrices vitreuses est une problématique incontournable. En effet, la diffusion chimique pilote toutes les étapes du processus d'élaboration des verres. Elle participe tout d'abord à la réaction entre les précurseurs puis, au cours de l'affinage, elle contribue à l'homogénéisation du liquide final. *A contrario*, dans le domaine du liquide surfondu, elle peut générer des phénomènes de cristallisation ou de séparation de phase qu'il est important de pouvoir contrôler pour le bon fonctionnement du procédé et la qualité du colis de verre final.

La diffusion chimique dans les verres est un sujet complexe sur les plans théoriques et expérimentaux. En effet, il existe de nombreux types de coefficients de diffusion dont les définitions et le sens doivent être maîtrisés lors de la description des phénomènes de transport. Cette thèse a été proposée afin de fournir une méthodologie d'étude de la diffusion transférable à différentes compositions de verre et d'approfondir les connaissances sur cette thématique au sein du laboratoire. Nous nous sommes également attachés à la description des mécanismes de diffusion chimique au sein de verres borosilicates de sodium entre leur

¹ Les verres de silice sont des verres très réfractaires. Le fait de substituer de l'oxyde de silicium par de l'oxyde de bore permet d'abaisser la température de fusion des verres tout en maintenant une certaine rigidité du réseau.

température de transition vitreuse et leur température d'élaboration. L'ensemble des données acquises sont vouées à être utilisées pour valider des modèles de simulation de la vitrification. Enfin, ce travail a permis de rendre compte de la difficulté d'étudier la diffusion chimique dans des systèmes complexes. Néanmoins, les données obtenues combinées à celles de la littérature laissent penser que la poursuite de ces études pourrait permettre la mise en place d'un protocole expérimental simplifié.

Ce manuscrit est constitué de 5 chapitres. Le Chapitre 1 a pour but de fournir les connaissances nécessaires à la compréhension des autres chapitres du manuscrit. Il s'articule en deux parties. La première est un rappel sur la structure et le comportement thermique des verres borosilicates de sodium et la deuxième est un état de l'art sur la diffusion chimique ainsi que sur les lois de transport de matière de façon plus générale. Le Chapitre 2 présente les systèmes considérés, les techniques expérimentales utilisées ainsi que la stratégie d'étude de la diffusion mise en place. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Chapitre 3 et des mécanismes de diffusion sont proposés pour nos systèmes. Ces données ont été utilisées dans le Chapitre 4 pour essayer de comprendre comment la diffusion chimique influence les phénomènes de croissance cristalline. Enfin, le Chapitre 5 est une ouverture sur les perspectives pouvant être proposées à l'issue de ces travaux.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1. Introduction	7
2. Structure et comportement thermique des verres borosilicates de sodium	8
2.1. Description de la structure des verres à courte distance.....	8
2.2. Comportement thermique des verres borosilicates de sodium	15
3. L'autodiffusion	18
3.1. Définition.....	18
3.2. Lois et méthodes de mesure des coefficients d'autodiffusion	19
3.3. L'autodiffusion dans les verres borosilicates de sodium	31
4. La diffusion chimique	33
4.1. Définitions et terminologie	33
4.2. Deux approches d'étude de la diffusion multicomposants.....	35
4.3. Propriétés de la matrice de diffusion	40
4.4. Détermination de la matrice de diffusion : méthodologie.....	43
4.5. Vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion.....	51
4.6. Etat de l'art sur la diffusion multicomposants dans les systèmes silicatés.....	56
4.7. Existe-t-il un lien entre diffusion chimique et autodiffusion ?.....	58
5. Conclusion	60

1. INTRODUCTION

En sciences des matériaux, l'étude de la diffusion de la matière est incontournable dès lors qu'il s'agit de comprendre ou de prédire l'évolution d'un système avec la température. La diffusion de la matière est une thématique largement abordée dans la littérature, cependant, une lecture approfondie des études qui lui sont consacrées permet de se rendre compte qu'il existe une grande variété de coefficients de diffusion dont les définitions peuvent être très différentes les unes des autres. Dans sa revue exhaustive sur la diffusion dans les verres, Zhang [1] met en garde sur le vocabulaire utilisé pour désigner ces coefficients car les auteurs ne sont pas toujours d'accord sur la terminologie la mieux appropriée pour les désigner et beaucoup d'articles décrivent la « mesure de coefficients de diffusion » sans préciser de quels coefficients il s'agit. Zhang soulève donc un véritable problème puisque **la mesure de coefficients de diffusion n'a de sens que si leur signification est connue et bien définie.**

Les éléments bibliographiques présentés ci-après ont pour but de présenter certains types de coefficients de diffusion désignés suivant la terminologie qui nous semble la plus correcte au regard des définitions proposées dans la littérature. Ces coefficients peuvent être regroupés en deux catégories [2]: les coefficients d'**autodiffusion** (diffusion en l'absence de gradients de concentration) et les coefficients de **diffusion chimique** (diffusion en présence de gradients de concentration). La comparaison de ces deux types de coefficients permet de justifier pourquoi nous avons choisi de nous intéresser à la diffusion chimique plutôt qu'à l'autodiffusion. Dans cette partie, nous cherchons également à fournir au lecteur les connaissances nécessaires pour comprendre la stratégie expérimentale mise en place tout au long de la thèse et les théories sur lesquelles elle repose. Mais avant de nous intéresser à la diffusion, nous avons choisi d'effectuer quelques rappels sur la **structure des verres borosilicates de sodium et sur l'évolution de cette dernière en fonction de la température.** Les informations structurales viennent en soutien à l'argumentaire effectué au cours de cette étude. Elles permettent d'évaluer la cohérence des résultats obtenus lors des expériences de diffusion et de mieux comprendre comment les espèces diffusent au sein du verre en fonction de leur agencement et des liaisons qu'elles mettent en jeu. Une connaissance approfondie du comportement thermique des systèmes considérés est également indispensable pour mettre en place les conditions expérimentales de l'étude. Par ailleurs, les verres borosilicates de sodium sont connus pour démixer ou cristalliser dans le domaine du liquide surfondu. Quelques études commencent à mettre en avant l'intérêt et la pertinence d'utiliser la matrice de diffusion pour décrire des phénomènes comme la dissolution de cristaux [3]. Toutefois, à notre connaissance, ces travaux ne permettent pas

d'expliquer d'autres phénomènes tels que la germination ou la croissance cristalline. Pourtant, la théorie classique de la nucléation/croissance ne fonctionne pas toujours dans le domaine du liquide surfondu [4]. Et pour cause, les lois sur lesquelles elle repose mettent en jeu un coefficient de diffusion calculé à partir de la loi de Stokes-Einstein. Or, comme nous le verrons dans ce chapitre, cette loi n'est précisément pas la mieux adaptée pour décrire de façon fiable la diffusion dans le domaine du liquide surfondu. Un tel constat a poussé certains auteurs à se demander s'il ne serait pas plus judicieux d'utiliser la diffusion chimique pour décrire les phénomènes de croissance plutôt que l'autodiffusion [5]. Nous reviendrons sur ce point au Chapitre 4 de la thèse.

2. STRUCTURE ET COMPORTEMENT THERMIQUE DES VERRES BOROSILICATES DE SODIUM

La structure des verres est définie par leur composition chimique et leur température. Au cours des tests de diffusion, ces deux paramètres sont à prendre en compte pour décrire la structure de nos systèmes. Il est bien connu que le verre est caractérisé par une structure désordonnée qui présente toutefois un ordre à courte distance (premiers voisins). Plusieurs études structurales ont également établi un ordre à moyenne distance (deuxième sphère de coordination), plus difficile à caractériser.

2.1. Description de la structure des verres à courte distance

2.1.1. Effet de la composition sur la structure

2.1.1.1. Le modèle de Dell et Bray

Dans les verres borosilicates de sodium, en fonction de la composition, le bore est présent sous forme d'unités planaires BO_3 et/ou sous forme de tétraèdres BO_4^- dont la charge négative est compensée par un ion Na^+ . Le sodium joue donc un double rôle puisqu'il peut être compensateur de charge ou modificateur de réseau. Suite aux travaux de Yun et Bray [6], Dell et Bray [7] ont proposé un modèle structural (Figure 1) qui permet de déterminer les proportions de bore en coordinence 4 ($N4$) et 3 ($N3s$ si les unités structurales sont symétriques et $N3a$ si elles sont asymétriques) dans ce type de verres à partir de la connaissance des rapports molaires K ($K \leq 8$) et R :

$$K = \frac{\%mol. SiO_2}{\%mol. B_2O_3} \quad (1.1)$$

$$R = \frac{\%mol. Na_2O}{\%mol. B_2O_3} \quad (1.2)$$

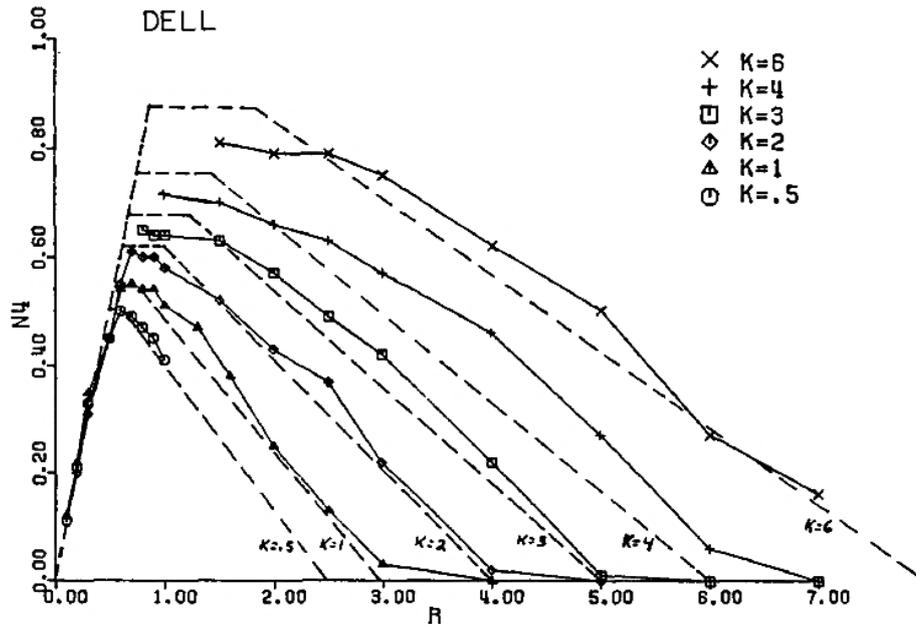


Figure 1 : Evolution de la fraction de bore en coordinnence 4 en fonction du rapport R d'après le modèle proposé par Dell et Bray [7].

En fonction de la valeur de ces rapports, des domaines de composition correspondant à un comportement structural particulier ont été définis dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (Figure 2). Les bornes qui leurs sont associées sont détaillées ci-dessous et les différentes unités structurales évoquées, leur formule chimique, ainsi que leur représentation, sont présentées dans le Tableau 1.

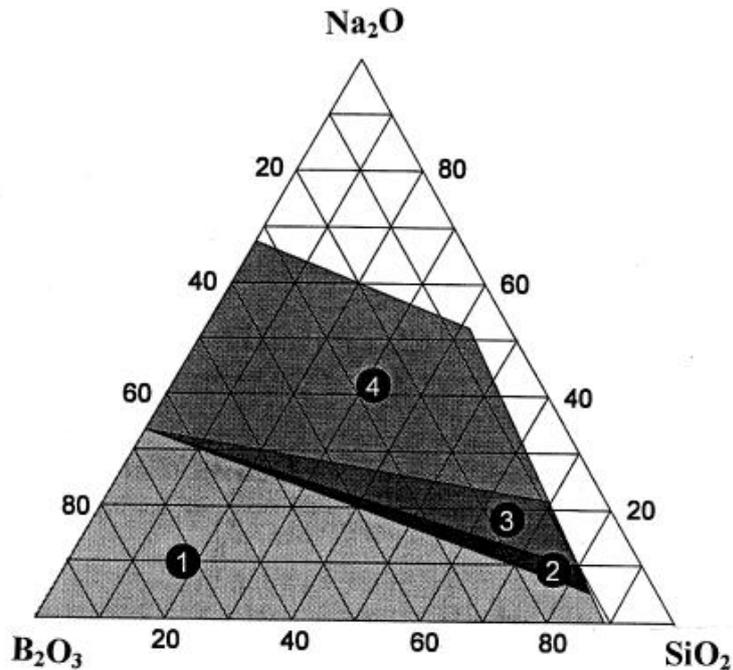


Figure 2 : Diagramme ternaire du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ pour lequel les 4 zones du modèle défini par Dell et Bray ont été représentées (d'après [8]).

- **Zone 1 :** $R < 0,5$ (1.3)

Dans cette zone, l'ensemble des ions sodium contribue à la formation de bore en coordinence 4, quelle que soit la quantité de silicium. La proportion de bore en site tétraédrique formée varie avec le rapport R de sorte que $N4 = R$. Le système se comporte alors comme un verre binaire de type borate de sodium dilué dans une matrice de silice.

Pour $R = 0,5$, les proportions de bore en coordinences 3 et 4 sont identiques. Le bore et le sodium se trouvent alors sous forme de groupements diborates, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$.

- **Zone 2 :** $0,5 < R < R_{max} = 0,5 + K/16$ (1.4)

A partir de $R = 0,5$, la relation $N4 = R$ reste valable mais tout ajout de sodium, en excès par rapport à la composition diborate, contribue à la formation de groupements reedmergnérites $0,5(Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 8SiO_2)$. Ces derniers se forment suite à la création de liaisons entre les unités BO_4^- et les tétraèdres de silice.

La limite de ce domaine correspond au cas où tout le silicium a été utilisé pour former les groupements reedmergnérites soit pour $R = R_{max} = 0,5 + K/16$.

- **Zone 3 :** $R_{max} < R < R_{D1} = 0,5 + K/4$ (1.5)

A partir de $R = R_{max}$ et jusqu'à R_{D1} , tout ajout de sodium participe à la dépolymérisation du réseau en formant des oxygènes non pontants autour du silicium en coordinence 4 des groupements reedmergnérites. Le sodium, qui jusque-là agissait comme un compensateur de charge des unités boratées et borosilicatées, devient donc modificateur du réseau. Dans cette zone, la proportion d'unités BO_4^- ne change pas.

- **Zone 4 :** $R_{D1} < R < R_{D2} = 2 + K$ (1.6)

Dans la zone $R_{D1} < R < R_{D2} = 2 + K$, il est supposé que l'oxyde de sodium en excès par rapport à R_{D1} est réparti proportionnellement entre les groupements diborates et les groupements reedmergnérites. La fraction de Na_2O (i. e. $(K + 0,25K)/(2 + K)$) qui se recombine avec les groupements reedmergnérites, forme des unités pyroborates $0,5(2Na_2O \cdot B_2O_3)$ et des tétraèdres de silice avec deux oxygènes non-pontants par atome de silicium. L'autre fraction de Na_2O (i. e. $(2 - 0,25K)/(2 + K)$) se recombine avec les groupements diborates restants en créant deux oxygènes non pontants autour des atomes de bore ce qui conduit à la formation de groupements pyroborates (Tableau 1). Au fur et à mesure que du sodium est ajouté, le bore en coordinence 4

est progressivement remplacé par du bore en coordinence 3. Lorsque $R = 2 + K$, tous les sites tétraédriques ont disparu.

Groupements structuraux	Formule chimique	Représentation
Diborate	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	
Reedmergnérite (isolée)	$\frac{1}{2} (Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 8SiO_2)$	
Reedmergnérite (réseau)	$\frac{1}{2} (Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 6SiO_2)$	
Pyroborate	$\frac{1}{2} (2Na_2O \cdot B_2O_3)$	
Danburite	$Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$	

Tableau 1 : Récapitulatif des différents groupements structuraux présents dans les verres borosilicates de sodium [6, 9].

2.1.1.2. Améliorations du modèle de Dell et Bray

Selon le modèle de Dell et Bray, il existe peu voire pas d'interactions entre les sous-réseaux boraté et silicaté. Seuls les atomes de bore en coordinence 4 sont susceptibles de former des liaisons avec les tétraèdres de silice dans les groupements reedmergnérites. Le bore en coordinence 3, quant à lui, ne se mélange pas du tout au réseau silicaté. Cependant, des analyses par RMN-MAS de ^{11}B , ^{23}Na , et ^{29}Si effectuées par Bunker [10], Martens [8] et leurs collaborateurs suggèrent que les sous-réseaux boraté et silicaté sont beaucoup plus mélangés que ce que prévoit le modèle. Plus particulièrement, Martens et al. [8] ont montré que la valeur moyenne du déplacement chimique isotopique du bore en coordinence 3 diminue de façon quasi-linéaire avec la quantité de silice présente dans le verre ce qui traduit une dépendance entre ces deux entités. Dans le même ordre d'idées, les études par RMN-MQMAS de ^{17}O menées par Wang et Stebbins [11] ont révélé des intensités plus importantes pour les liaisons Si-O-B que pour les liaisons B-O-B. Il semblerait donc que le modèle de Dell et Bray surestime la quantité de liaisons B-O-B.

Par ailleurs, les analyses de spectroscopie Raman effectuées par Manara et al. [9] ont permis de suspecter la présence de structures locales ressemblant à de la danburite (de formule $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) dans les verres borosilicates de sodium. La prise en compte de cette unité dans le modèle de Dell et Bray [7] a conduit à une nouvelle valeur de R_{max} . Pour des compositions de verre dont les proportions d'unités danburites et reedmergnérites sont inconnues, il a été montré que R_{max} devient :

$$R_{max} = 0,5 + \frac{K}{2N} \quad (1.7)$$

$$N = [\text{SiO}_2]_{\text{borosilicate}} / [\text{B}_2\text{O}_3]_{\text{verre}} \quad (1.8)$$

N est le rapport entre la concentration en silice présente dans les unités borosilicatées et la concentration en B_2O_3 dans le verre. Les résultats de Manara et al. [9] ont permis d'estimer que la meilleure approximation de R_{max} se situe pour N variant entre 5 et 6 soit $0,5 + K/12 < R_{max} < 0,5 + K/10$. Avec ces nouvelles valeurs de R_{max} , la dépolymérisation du réseau commence pour des compositions plus riches en alcalins que ce qui a été proposé par Dell et Bray [7]. Un autre point soulevé par Manara et al. [9] concerne la composition des unités reedmergnérites. Selon eux, la formule proposée par Dell et Bray [7] ($0,5(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2)$) n'est valide que dans le cas où ces unités sont isolées. Cependant, si elles forment un réseau, la composition à prendre en compte est $0,5(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2)$. Des études plus poussées n'ont, à notre connaissance, pas encore été menées pour vérifier laquelle de ces deux structures est présente dans les verres.

2.1.2. Effet de la température sur la structure

L'évolution de la structure des verres avec la température est classiquement suivie par spectroscopie Raman et/ou RMN, ces deux techniques étant complémentaires. Les études peuvent être réalisées *in-situ* en température ou en *ex-situ*, à température ambiante. Dans ce cas, la structure du liquide à l'équilibre est figée grâce à différentes vitesses de trempes qui définissent une température dite fictive, T_f , du verre. Cette dernière est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement du verre est rapide et peut être déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) suivant le protocole utilisé par Angeli et al.[12].

Le Tableau 2 donne un aperçu des évolutions structurales du réseau borosilicaté avec la température. Les différents spectres ont été obtenus à l'issue d'analyses *in-situ* en température effectuées par spectroscopie Raman et RMN.

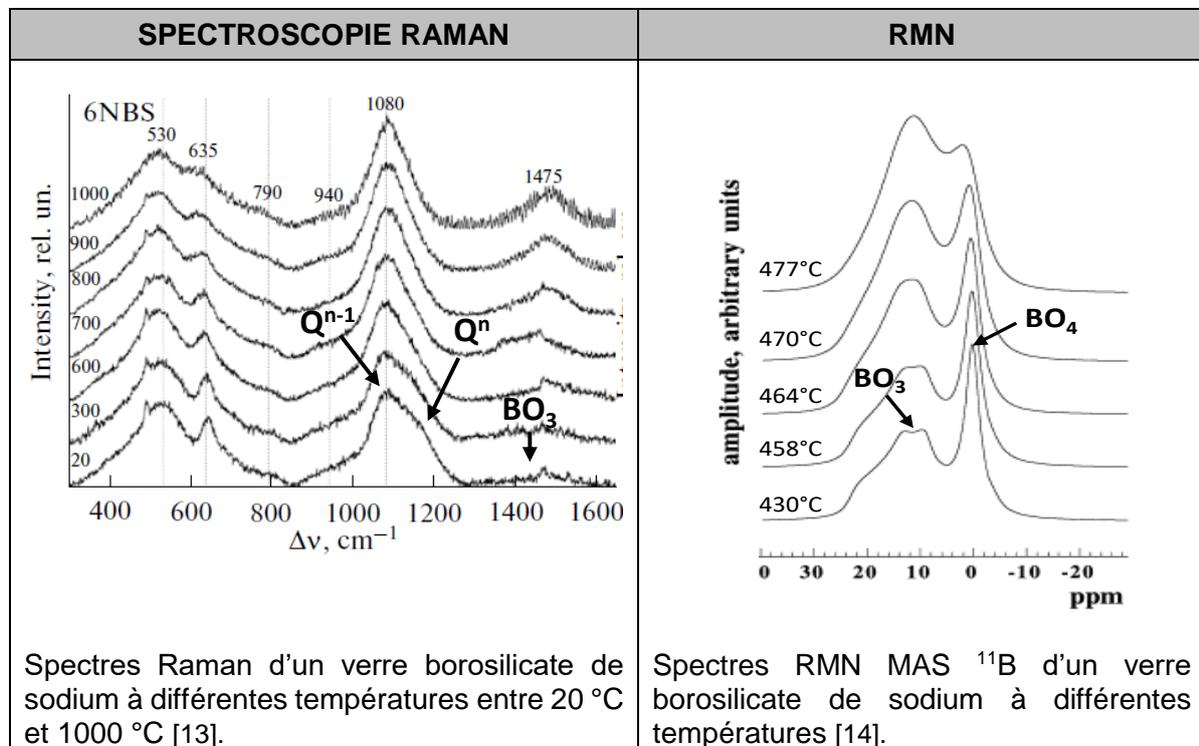
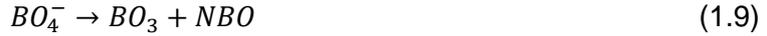


Tableau 2 : Evolutions structurales du réseau borosilicaté à l'issue d'analyses *in-situ* en température effectuées par spectroscopie Raman et RMN.

Ces différents spectres montrent que, suite à une élévation de température, la proportion de groupements BO_3 augmente au détriment des groupements BO_4^- . Ces modifications structurales sont une conséquence de l'augmentation du nombre d'oxygènes non-pontants avec la température.

Elles s'effectuent suivant la réaction :



NBO : Oxygène non-pontant (*Non Bridging Oxygen*)

La déconvolution des spectres RMN MAS de ^{11}B permet de quantifier les proportions relatives de chacune des unités structurales BO_3 et BO_4^- . Le pic symétrique fin centré autour de 0 ppm correspond au bore en site tétraédrique et la bande asymétrique centrée autour de 10 ppm correspond au bore en coordinence 3 [15]. Les résultats de spectroscopie Raman ne permettent pas, quant à eux, de quantifier les unités boratées. Néanmoins, une évolution qualitative des unités BO_3 peut être suivie à partir des contributions présentes entre 1300 et 1600 cm^{-1} . Une combinaison d'analyses par spectroscopie Raman *in-situ* en température et RMN en *ex-situ* a permis de quantifier l'évolution en température de la proportion de bore en coordinence 4 dans un verre de composition molaire $63\text{SiO}_2\text{-}17\text{B}_2\text{O}_3\text{-}17\text{Na}_2\text{O}\text{-}3\text{Cs}_2\text{O}$ [12]. Cette étude a mis en évidence une chute du $\%BO_4^-$ d'environ 18 % entre la température de transition vitreuse du verre (environ 600 °C) et 800 °C.

En ce qui concerne le réseau silicaté, l'élévation de température provoque une dépolymérisation du réseau qui se traduit par la formation d'oxygènes non-pontants autour des tétraèdres de silice (Q^n). Les unités Q^n sont alors converties en unités Q^{n-1} suivant :



Q^n : Tétraèdre de silice, n indique le nombre d'oxygènes pontants autour de l'atome de silicium

Les spectres RMN MAS de ^{29}Si ne permettent pas de suivre cette évolution car les pics situés à 90 ppm (pour les unités Q^3) et 100 ppm (pour les unités Q^4) sont proches et peuvent recouvrir d'autres pics qui correspondent à des unités silicatées présentant un atome de bore dans leur deuxième sphère de coordination. L'évolution du réseau silicaté avec la température est donc plus couramment suivie par spectroscopie Raman. Les bandes associées aux unités Q^n se situent entre 850 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} . Leur position est détaillée dans le Tableau 3. La déconvolution de ces bandes permet de déterminer l'évolution de la polymérisation du réseau avec la température à travers les variations du rapport des aires sous les pics, r :

$$r = \frac{\text{Aire}(Q^4)}{\text{Aires}(Q^1 + Q^2 + Q^3)} \quad (1.11)$$

Modes de vibration	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4
Shift Raman (cm^{-1})	910	960	1050	1150

Tableau 3 : Fréquences de vibration des unités Q^n d'après [16].

En supposant que l'oxygène non-pontant formé à l'issue de la conversion BO_4^-/BO_3 soit utilisé par les tétraèdres de silice pour former des unités Q^{n-1} lors d'une élévation de température, alors les équations (1.9) et (1.10) se résument par :



La question qui se pose alors est de savoir par quels mécanismes se produit cette équation et quel est le rôle du sodium/de sa diffusion au cours de ces processus.

2.2. Comportement thermique des verres borosilicates de sodium

Les verres borosilicates d'alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium, césium) ont la particularité de posséder de larges domaines d'immiscibilité (Figure 3). Les diagrammes d'immiscibilité déterminés par observations visuelles et microscopiques, permettent de définir ces domaines ainsi que les températures de séparation de phase associées. Pour les verres borosilicates de sodium, il a notamment été montré que le domaine de séparation de phase se situait dans des zones de composition pour lesquelles les quantités de Na_2O sont inférieures à 20 % molaires (Figure 3).

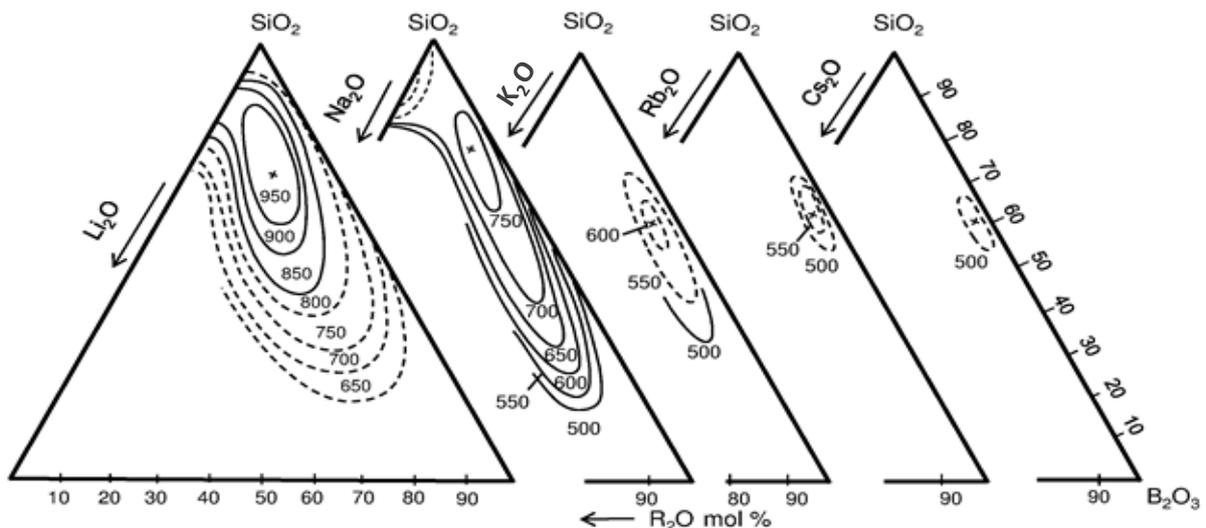


Figure 3 : Zone d'immiscibilité sub-liquide dans les systèmes vitreux borosilicates alcalins [17].

Dans ces verres, un large éventail de cristaux est également attendu en dessous de la température de liquidus. Les verres étant des systèmes métastables, les phases formées ne sont pas forcément celles de l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, les diagrammes de phases stables (Figure 4) sont utiles pour connaître la nature des cristaux susceptibles d'apparaître ainsi que leurs températures caractéristiques de cristallisation et dissolution pour une composition donnée. Dans les verres borosilicates de sodium, ces phases sont principalement des polymorphes de silice (proche du pôle de SiO_2), des silicates de sodium (proche du binaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) et des borates de sodium (proche du binaire $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) dont le domaine de stabilité est compris entre 600 °C et 1100 °C.

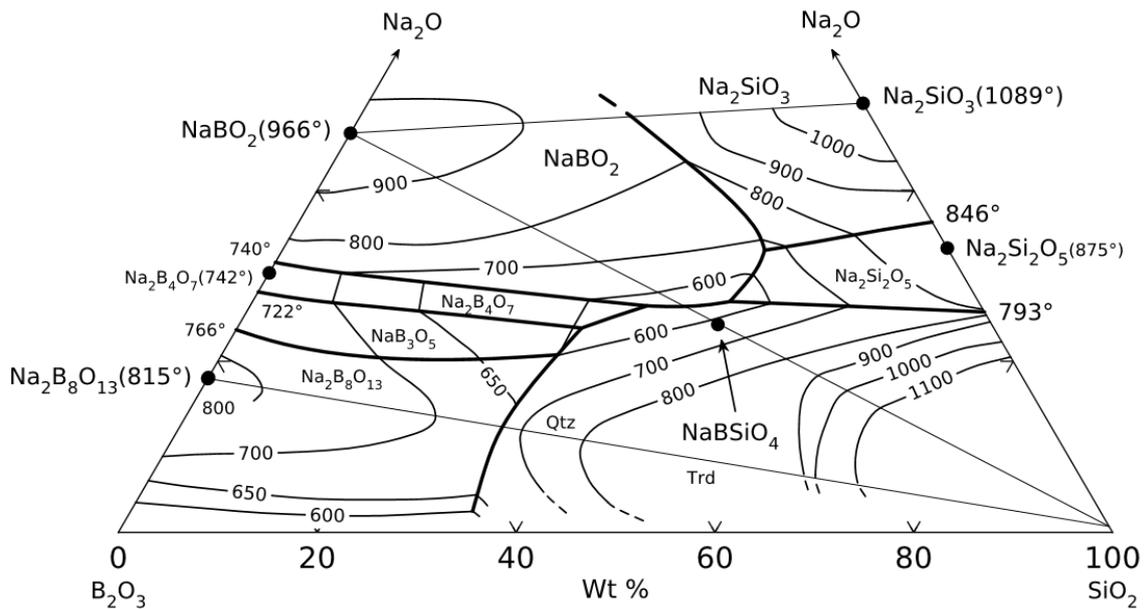


Figure 4 : Diagramme de phases stables du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [18].

Les données expérimentales référencées dans la littérature sur la cristallisation des verres borosilicates de sodium simples sont peu nombreuses et concernent essentiellement les recherches réalisées dans les années 1970 lors du développement des verres Pyrex et Vycor [19-21]. Parmi ces études, Lima [19] a réalisé des traitements thermiques à différentes températures entre 700 °C et 850 °C sur un verre de type Pyrex. A l'issue de ces tests, la cristallisation de deux phases a été observée à partir de 725 °C. Il s'agit du quartz et d'une phase métastable, la cristobalite. La présence de cette phase est gênante car son coefficient d'expansion thermique ($50 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) est supérieur à celui du verre borosilicate initial (environ 3 à $6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) ce qui génère un risque de fracture du verre au cours de son refroidissement.

A retenir :

Cette partie a permis de mettre en avant que la structure des verres borosilicates de sodium est très dépendante de leur composition et de la température. En fonction de la quantité de sodium et de bore que contient le verre, le sodium agit soit comme un compensateur de charge des unités BO_4^- , soit comme un modificateur de réseau, en créant des oxygènes non-pontants autour des tétraèdres de silice. Ce comportement est illustré par le modèle de Dell et Bray qui permet de prédire, en fonction de la composition, la proportion de bore en coordinence 4 ainsi que les unités structurales présentes dans le verre à température ambiante. Au-dessus de la température de transition vitreuse, d'importantes modifications structurales se produisent au sein du réseau. Elles sont provoquées par un changement de coordination du bore qui se produit de façon concomitante à la rupture des liaisons silicium-oxygène. Enfin, une dernière caractéristique des verres borosilicates de sodium est leur tendance à démixer ou à cristalliser. Des diagrammes d'immiscibilité et de phases stables permettent de prédire le comportement thermique de ces verres en fonction de leur composition.

3. L'AUTODIFFUSION

3.1. Définition

L'autodiffusion est définie comme étant la diffusion d'espèces en l'absence de gradients de concentration [2]. Ce type de diffusion, généralement assimilé au mouvement brownien, permet de décrire individuellement le mouvement des atomes ou des ions sous l'effet de la température.

Il est important de souligner que, d'un point de vue expérimental, il n'est pas possible de mesurer de coefficients d'autodiffusion au sens strict. Les lois présentées ci-après permettent de mesurer des coefficients qui sont assimilés à des coefficients d'autodiffusion mais ne le sont rigoureusement pas, même s'ils s'en approchent. En effet, d'après la définition donnée ci-dessus, pour étudier l'autodiffusion d'une espèce, il faudrait pouvoir suivre sa diffusion dans un milieu homogène, sous l'effet de la température. Expérimentalement, cela est rendu possible à travers l'utilisation d'un traceur qui est généralement un isotope radioactif ou non-radioactif de l'espèce d'intérêt. En procédant ainsi, il est implicitement supposé que l'espèce diffusante et son traceur diffusent à la même vitesse, ce qui n'est pas vrai a priori puisque la masse influe sur la diffusion [22, 23]. Néanmoins, il est généralement considéré que les écarts de masse entre deux isotopes d'un élément ont un effet négligeable sur la diffusion. La diffusion dite de traceur est donc celle qui se rapproche le plus d'une vraie valeur de coefficient d'autodiffusion. Cependant, la méthodologie expérimentale utilisée pour déterminer ces coefficients est laborieuse à mettre en œuvre. Elle est également limitée par l'abondance des différents isotopes et par le temps de demi-vie des isotopes radioactifs. A titre d'exemple, l'isotope ^{31}Si a une période de demi-vie de 2,6 heures ce qui est trop court pour les expériences envisagées alors que l'isotope ^{30}Si a une période de 250 ans mais est difficile à trouver dans le commerce [2]. Pour ces raisons, d'autres méthodes, plus simples à mettre en œuvre, ont été utilisées par de nombreux auteurs. Par exemple, les très célèbres lois de Stokes-Einstein, Eyring ou encore Nernst-Einstein permettent de calculer un coefficient d'autodiffusion² à partir de la mesure d'une propriété de transport macroscopique, comme la viscosité ou la conductivité électrique. Tout expérimentateur doit toutefois être mis en garde au sujet de la validité de telles lois lorsqu'elles sont appliquées à des verres. En effet, beaucoup d'études ont remis en question leur fiabilité, comme nous le verrons par la suite.

² Les coefficients de diffusion assimilables à de l'autodiffusion seront dorénavant appelés coefficients d'autodiffusion par abus de langage.

Les paragraphes suivants présentent plus en détail les techniques les plus utilisées pour déterminer des coefficients d'autodiffusion. La présentation de ces techniques permet également d'effectuer un rappel sur les lois fondamentales de la diffusion.

3.2. Lois et méthodes de mesure des coefficients d'autodiffusion

3.2.1. Les lois de Fick

3.2.1.1. La première loi de Fick

En 1855, Fick se sert de l'analogie qui existe entre les transferts de matière et de chaleur pour transposer l'équation de la chaleur de Fourier (1822) à la diffusion de matière. La première loi de Fick s'applique dans des **milieux isotropes** et est fondée sur le modèle des sauts successifs et indépendants entre atomes. Selon cette loi, **en l'absence de forces extérieures**, le flux de l'espèce diffusante à travers une section d'aire unitaire est proportionnel au gradient de concentration orthogonal à cette section. Dans le cas d'un flux de matière unidirectionnel, la première loi de Fick s'exprime par :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.13)$$

J_i : Flux de l'élément i par section d'aire unitaire ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D_i : Coefficient de diffusion ou diffusivité de l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

C_i : Concentration de l'espèce diffusante i (mol.m^{-3})

x : Coordonnée de l'espace orthogonale à la section (m)

Le signe négatif de cette équation traduit le fait que les phénomènes de diffusion se produisent dans le sens opposé aux gradients de concentration. On dit que les espèces « descendent » leurs gradients. L'équilibre est atteint lorsque les gradients sont nuls c'est-à-dire lorsque les concentrations ont été rééquilibrées par le flux de matière. La première loi de Fick généralisée dans toutes les directions de l'espace est de la forme :

$$J_i = -D_i \nabla C_i \quad (1.14)$$

∇C_i : Gradient de concentration local de l'espèce i (mol.m^{-4})

Une démonstration complète de la première loi de Fick a notamment été proposée par Soustelle [24].

3.2.1.2. La deuxième loi de Fick

Le principe de conservation de la quantité de matière appliqué à la première loi de Fick permet d'en déduire la deuxième loi. Soit un élément de volume d'épaisseur dx et de section S (Figure 5). Si la diffusion est considérée comme unidirectionnelle alors la variation de concentration au cours du temps dans le volume est égale à la différence entre le flux entrant J_x et le flux sortant de ce volume, J_{x+dx} :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} S dx = J_{i,x} S - J_{i,x+dx} S = -\frac{\partial J_{i,x}(x)}{\partial x} S dx \quad (1.15)$$

Après application de la première loi de Fick :

$$-\frac{\partial J_{i,x}(x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (1.16)$$

D'où :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (1.17)$$

Si le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration et du temps, la deuxième loi de Fick s'exprime par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (1.18)$$

Dans les trois directions de l'espace, cette équation devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i \quad (1.19)$$

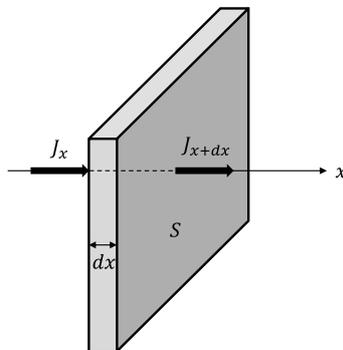


Figure 5 : Schéma illustrant la deuxième loi de Fick.

La deuxième loi de Fick relie la vitesse de variation de la concentration à la dérivée de son gradient à travers le coefficient de proportionnalité D_i . Plusieurs solutions de cette loi ont été déterminées pour des systèmes de géométrie simple. Leur résolution requiert toutefois la connaissance de conditions initiales et de conditions aux limites. Par la suite, seules les solutions non stationnaires des lois de Fick seront évoquées.

3.2.1.3. Applications de ces lois

a) Diffusion de traceur

Cette méthode de détermination des coefficients d'autodiffusion est la plus répandue pour tous les systèmes confondus. Comme son nom l'indique, elle consiste à suivre la diffusion d'un traceur isotopique ou radio-isotopique entre deux milieux de même composition. Trois types d'expérience sont répertoriés dans la littérature (Figure 6) qui correspondent à des conditions aux limites bien définies (voir [2, 25]) dont un exemple est donné dans le paragraphe 3.2.1. Dans les verres borosilicates de sodium, les mesures de coefficients de traceurs radio-isotopiques sont utilisées pour suivre la diffusion du sodium [26-30] et sont effectuées à l'aide d'une source constante (Figure 6, b). Le protocole expérimental consiste à élaborer une pastille de verre contenant l'isotope radioactif de l'élément d'intérêt. Dans le cas du sodium, il s'agit par exemple des isotopes radioactifs ^{24}Na [26, 27] ou ^{22}Na [28, 30]. Les échantillons sont ensuite trempés dans un sel fondu (source constante) contenant l'isotope non radioactif de l'élément étudié - par exemple NaNO_3 pour la diffusion du sodium [27] - puis ils sont recuits. Afin d'obtenir un profil en profondeur de l'isotope utilisé, l'activité résiduelle est mesurée couche par couche le long de l'échantillon à l'aide d'un détecteur à scintillation. Les profils sont ensuite ajustés avec la solution de la loi de Fick dédiée au cas de figure où la diffusion se produit en présence d'une source constante [2, 25] :

$$\frac{A}{A_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.20)$$

A : Activité de l'échantillon à une profondeur x (Bq)

A_0 : Activité à la surface de l'échantillon avant le recuit de diffusion (Bq)

t : Durée du recuit de diffusion (s)

D : Coefficient d'autodiffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

x : Coordonnée de l'espace (m)

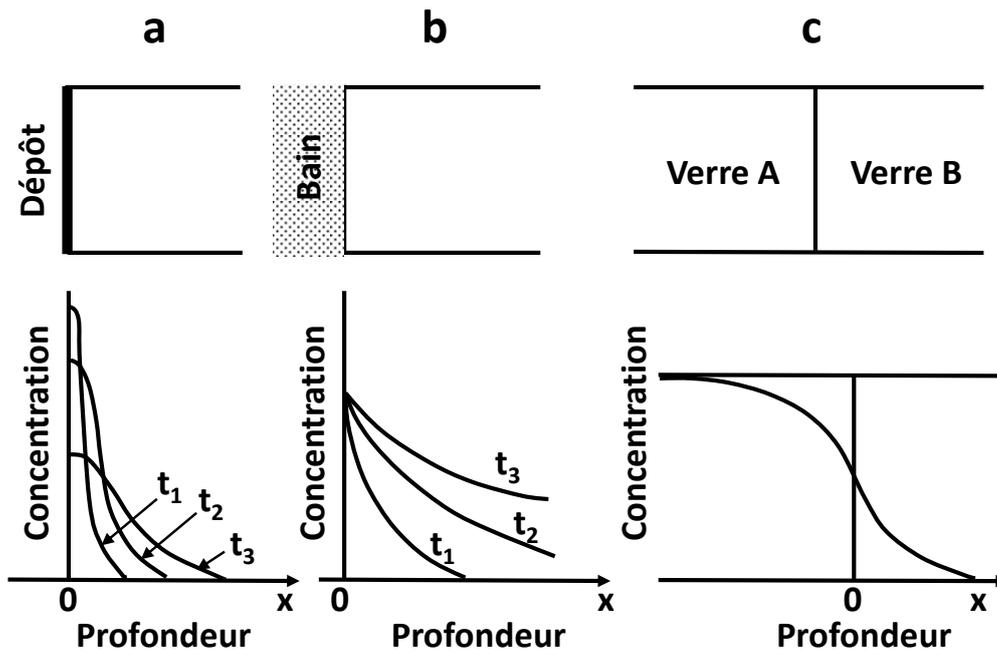


Figure 6 : Différents types d'expérience de diffusion (d'après [2]) : a) Source plane instantanée, b) Source constante, c) Interdiffusion entre deux verres.

b) Diffusion de trace

La diffusion de trace s'applique dans le cas où l'on cherche à déterminer le coefficient de diffusion d'un élément présent en très petite quantité (sous forme de trace, ξ) dans le système étudié (Figure 7). Dans la littérature, une limite quantitative pour la notion de trace n'est pas définie. Généralement, l'espèce diffusante est présente à hauteur de quelques ppm à quelques % [31-33] mais cette quantité ne représente pas une limite. Au contraire, il ne semble pas aberrant de considérer des conditions de diffusion de trace dès lors que le gradient de concentration de l'espèce d'intérêt est suffisamment petit pour ne pas perturber la diffusion des autres espèces.

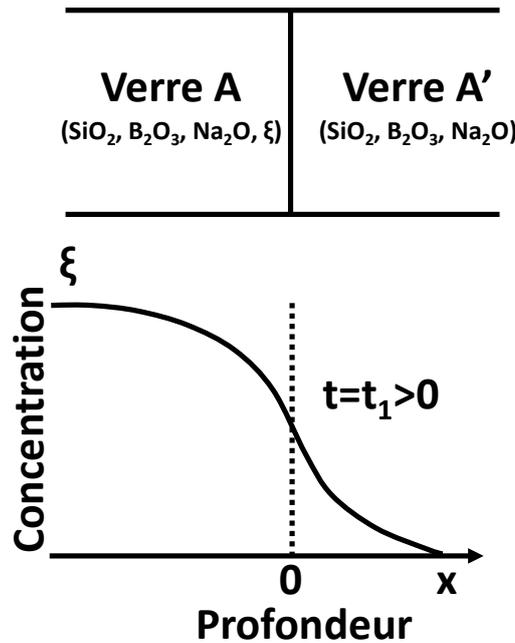


Figure 7 : Schéma illustrant la diffusion entre les verres A et A' de l'élément ξ présent sous forme de trace. Les verres A et A' ont la même composition à ξ près.

3.2.2. Les lois de transport macroscopiques

Les propriétés de transport comme la viscosité et la conductivité électrique, de par leur définition, mettent en jeu un transfert de matière et sont donc fortement corrélées à la diffusion des espèces. Un tel raisonnement logique a motivé la recherche de lois permettant de relier la diffusion aux propriétés de transport macroscopiques. Ces lois ont fait leur preuve dans plusieurs types de matériaux, et plus particulièrement, dans les métaux. Néanmoins, leur validité est remise en question dans les verres. Entre autres, la nature des espèces qui diffusent fait débat et n'a pas été clairement identifiée. Pour la viscosité comme pour la conductivité électrique, il semblerait qu'un transport purement ionique ne soit pas une considération réaliste dans le domaine du liquide surfondu [34]. C'est ce que nous verrons dans les paragraphes suivants, mais avant de présenter plus en détail les lois de transport mettant en jeu des coefficients d'autodiffusion, quelques rappels sur la viscosité et la conductivité s'imposent.

Rappels sur la viscosité et la conductivité électrique

• **Evolution de la viscosité avec la température :**

La viscosité traduit la résistance à l'écoulement d'un matériau soumis à une force de cisaillement. Sur de petites gammes de température, elle suit un comportement Arrhénien :

$$\eta = \eta_0 \exp(E_{a,\eta}/RT) \quad (1.21)$$

η : Viscosité (Pa.s)

η_0 : Facteur pré-exponentiel (Pa.s)

$E_{a,\eta}$: Énergie d'activation de l'écoulement visqueux (J.mol⁻¹)

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : Température absolue (K)

Toutefois, sur de plus grandes gammes de température, il est nécessaire de considérer un comportement non arrhénien de la viscosité. Plusieurs modèles permettent de décrire ces évolutions. Certains sont purement empiriques, comme la loi de Vogel-Fulcher-Tamman (Loi V. F. T.) :

$$\eta = \eta'_0 \exp(E'_{a,\eta}/R(T - T_0)) \quad (1.22)$$

Où η'_0, T_0 et $E'_{a,\eta}$ sont des constantes d'ajustement du modèle qui dépendent de la composition du verre.

D'autres modèles reposent sur une interprétation physique de la viscosité comme la loi d'Adam et Gibbs [35-37] :

$$\eta = A \exp(B/(TS_{conf}(T))) \quad (1.23)$$

Où A (Pa.s) et B (J) sont des constantes d'ajustement du modèle et S_{conf} (J.K⁻¹) est un terme entropique appelé l'entropie de configuration. Elle est une mesure du désordre créé par les différents états de configuration possibles au sein du verre.

• **Evolution de la conductivité électrique avec la température**

Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, la conductivité électrique évolue avec la température suivant un comportement arrhénien :

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_{a,\sigma}/RT) \quad (1.24)$$

σ_0 : Facteur pré-exponentiel (S.m⁻¹.K)

$E_{a,\sigma}$: Energie d'activation de la conductivité (J.mol⁻¹)

T : Température absolue (K)

Pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse, $\log(\sigma T)$ ne suit plus un comportement linéaire avec l'inverse de la température. Une loi V. F. T. permet d'ajuster les valeurs expérimentales :

$$\sigma T = \sigma'_0 \exp\left(\frac{-E'_{a,\sigma}}{R(T - T_0)}\right) \quad (1.25)$$

σ'_0 , T_0 et $E'_{a,\sigma}$ sont les constantes d'ajustement du modèle.

Dans ce qui suit, les termes de « hautes » et « basses » températures sont des termes volontairement vagues que nous avons essayé d'affiner au cours de cette bibliographie.

3.2.2.1. Lois de diffusion faisant intervenir la viscosité

A haute température, les espèces les moins mobiles, c'est-à-dire les formateurs de réseau, imposent leur comportement aux propriétés d'écoulement du verre. Des lois ont donc été proposées par Stokes, Einstein et Eyring pour corrélérer le coefficient d'autodiffusion des formateurs de réseau au flux visqueux.

a) La loi de Stokes-Einstein :

Cette loi est applicable dans le cas où la diffusion est considérée comme étant une conséquence du mouvement aléatoire des particules provoqué par l'agitation thermique [38]. Elle est fondée sur le modèle de sphères dures **non chargées et sans interactions** les unes avec les autres, en suspension dans un fluide de viscosité η .

Son expression est :

$$D_{\eta-SE} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad (1.26)$$

k_B : Constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J. K⁻¹)

r : Rayon des particules (m)

T : Température absolue (K)

Elle est issue de la loi de Stokes qui exprime la force F nécessaire pour déplacer une sphère de rayon r dans un milieu de viscosité η à la vitesse v [39] :

$$F = 6\pi r \eta v \quad (1.27)$$

b) La loi d'Eyring :

La loi d'Eyring fait appel à un **modèle quasi-cristallin** du liquide.

Son expression est :

$$D_{\eta-E} = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \quad (1.28)$$

k_B : Constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

λ : Distance de saut diffusif moyenne (m)

T : Température absolue (K)

Dans ses travaux, Eyring [40] discute des domaines d'application de sa loi et de celle de Stokes-Einstein. Selon lui, la loi de Stokes-Einstein n'est valable que si la taille des particules qui constituent le fluide est différente de celle de l'espèce diffusante. A l'inverse, sa loi serait la mieux adaptée pour décrire un système où solvant et espèce diffusante ont des tailles similaires.

c) Validité de ces lois

Le meilleur moyen d'estimer la confiance que l'on peut accorder à une grandeur est de la comparer à une mesure étalon. Comme nous avons pu le voir précédemment, les coefficients de diffusion de traceur sont considérés comme ayant les valeurs les plus proches des coefficients d'autodiffusion réels. Les auteurs qui se sont intéressés à la fiabilité des lois de Stokes-Einstein et Eyring ont donc comparé les coefficients de diffusion qu'elles donnent avec des coefficients de traceur.

Cette comparaison a permis de confirmer que ces lois ne sont pas applicables aux alcalins et aux alcalino-terreux dans les verres [41, 42]. Elle a également révélé que, dans les silicates vitreux, la loi d'Eyring permet de calculer des coefficients de diffusion de l'oxygène et du silicium qui sont plus proches des coefficients de diffusion de traceur que ceux obtenus par la loi de Stokes-Einstein. Toutefois, si cette loi semble valide pour certaines compositions de verre et dans certaines gammes de température [43-47], elle peut sous-estimer de plusieurs ordres de grandeur la valeur réelle des coefficients d'autodiffusion [34, 48]. Pour cette raison, l'application des lois de viscosité aux systèmes vitreux est contestée. En l'absence de connaissances supplémentaires sur les coefficients de traceur, il n'est pas prudent d'accorder trop de crédit aux coefficients de diffusion qu'elles permettent de calculer.

Les écarts des coefficients d'autodiffusion aux relations de Stokes-Einstein et Eyring (plus connus sous le nom de « breakdown » de la loi de Stokes-Einstein et de la loi d'Eyring) suggèrent par ailleurs que la diffusion ne peut pas être considérée comme étant uniquement un transport visqueux [2]. Une des raisons avancées pour justifier ces écarts est que les

espèces qui diffusent ne sont pas nécessairement des cations ou des anions monoatomiques. Des expériences ainsi que de nombreuses modélisations par dynamique moléculaire tendent à prouver l'existence d'hétérogénéités dynamiques au sein des liquides surfondus. Dans le même ordre d'idées, la théorie d'Adam et Gibbs prône l'existence, dans le domaine du liquide surfondu, de sous-systèmes dont la taille diminue avec la température et au sein desquels se mettent en place des mouvements coopératifs. De telles interactions entre les atomes sont la preuve que les hypothèses auxquelles obéissent les lois de Stokes-Einstein et Eyring ne sont pas respectées. Le modèle dynamique prenant en compte des sphères dures non chargées et sans interactions les unes avec les autres, n'est clairement pas adapté pour décrire des mouvements coopératifs. De même, considérer le flux visqueux comme rattaché à un saut de particules semble un peu restrictif pour décrire la diffusion. Les sous-systèmes n'ont pas nécessairement tous la même taille et ne se contentent pas de se déplacer les uns par rapport aux autres. Ils réagissent également entre eux pour former de nouveaux sous-systèmes [37]. Cette théorie a montré une certaine validité dans le domaine du liquide. Par ailleurs, lorsque la température augmente, la taille des hétérogénéités dynamiques diminue jusqu'à se rapprocher d'entités monomériques et les vitesses de tous les éléments tendent vers une même valeur. Ces considérations sont proposées pour justifier le fait que la loi d'Eyring fonctionne dans certains verres à l'état liquide [44].

3.2.2.2. Loi de diffusion faisant intervenir la conductivité électrique

A basse température, dans les verres, ce sont les espèces mettant en jeu les liaisons les plus faibles (les liaisons ioniques) qui sont les plus mobiles. Il s'agit des cations modificateurs de réseau et plus particulièrement, les alcalins. Leur diffusion peut donc se rapprocher de la conductivité électrique. Dans la littérature, la loi de Nernst-Einstein a souvent été utilisée pour déterminer des coefficients d'autodiffusion d'espèces alcalines à basse température. Il est alors supposé que la mobilité des autres espèces est négligeable devant celle de l'alcalin considéré.

a) La loi de Nernst-Einstein

Dans les verres, les transports de charge sont essentiellement ioniques puisqu'ils sont assurés par les cations faiblement liés au réseau. La conductivité ionique met donc en jeu les mêmes espèces que la diffusion. Elle obéit à la relation généralisée de Nernst-Einstein dont une démonstration est proposée par Soustelle [24]:

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} \sum_{i=0}^{i=n} C_i z_i^2 D_i \quad (1.29)$$

F : Constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$)

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : Température absolue (K)

C_i : Concentration molaire de l'espèce i (mol.m^{-3})

Z_i : Nombre de charges de l'espèce i

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Il faut être vigilant lors de l'utilisation de cette loi en présence de plusieurs types de cations car dans ce cas, la diffusion ne peut plus être considérée comme pilotée par un seul élément responsable de la conductivité à moins que la mobilité de cet élément domine celle des autres ions.

S'il est supposé qu'une seule espèce est responsable de la conductivité électrique, la relation de Nernst-Einstein se simplifie en la relation :

$$\sigma = \frac{z^2 F^2 D_\sigma C}{RT} \Rightarrow D_\sigma = \frac{\sigma RT}{C z^2 F^2} \quad (1.30)$$

C'est sous cette forme qu'elle est généralement appliquée aux verres.

b) Validité de cette loi

Le rapport de Haven est couramment utilisé pour comparer les coefficients de diffusion obtenus par mesure de la conductivité électrique (loi de Nernst-Einstein) et par la méthode des radiotraceurs isotopiques. Il s'agit du ratio entre ces deux types de coefficients de diffusion :

$$Hr_i = \frac{D_i^*}{D_{i,\sigma}} \quad (1.31)$$

D_i^* : Coefficient de diffusion de l'espèce i déterminé par la méthode des radiotraceurs isotopiques ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

$D_{i,\sigma}$: Coefficient de diffusion de l'espèce i déterminé par conductivité électrique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Ce ratio traduit la corrélation (Hr_i bas) /décorrélation (Hr_i élevé) qui existe entre la mobilité de l'espèce i et celle des autres ions. Dans les verres borosilicatés, Hr_i a tendance à augmenter lorsque la température diminue [28]. En effet, pour des températures bien plus basses que la température de transition vitreuse, le sodium est l'espèce la plus mobile. Ses

déplacements sont décorrélés de ceux des autres éléments du réseau et donc D^* est proche de D_σ .

Des études de dynamique moléculaire menées par Mongalo et al. [49] ont montré que l'écart à 1 du ratio de Haven se justifie par le fait que lorsque la mobilité du sodium est corrélée à celle des autres éléments, il n'est pas suffisant de considérer sa diffusion seule, les autres espèces doivent être prises en compte. La conductivité exacte, σ_{exact} , est alors calculée à partir de la relation d'Einstein :

$$\sigma_{exact} = \frac{e^2}{6k_B TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left(\sum_i^N \sum_j^N z_i z_j [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)] [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)] \right) \quad (1.32)$$

k_B : Constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J. K⁻¹)

T : Température absolue (K)

V : Volume de la boîte de simulation (m³)

e : Charge élémentaire ($e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C)

z_i : Charge de l'ion i

$\vec{r}_i(t)$: Vecteur des déplacements de l'ion i à l'instant t (m)

N : Nombre d'ions considérés dans la simulation

Cette relation fait intervenir des termes couplés (dans la double somme) qui, s'ils ne sont pas pris en compte, conduisent à un ratio de Haven différent de 1.

A notre connaissance, les études qui essaient de relier la conductivité électrique à la diffusion n'ont été menées que pour des températures inférieures ou proches de la température de transition vitreuse. Pour ces températures, le rapport de Haven a généralement une valeur comprise entre 0,25 et 0,4 comme illustré à la Figure 8. Il est intéressant de constater que pour les températures proches de la température de transition vitreuse, les erreurs commises sur les coefficients d'autodiffusion issus de la loi de Nernst-Einstein simplifiée ne dépassent pas un ordre de grandeur. En première approximation, cet écart est acceptable étant donné que les coefficients de diffusion peuvent varier d'une dizaine d'ordres de grandeur en fonction des espèces considérées.

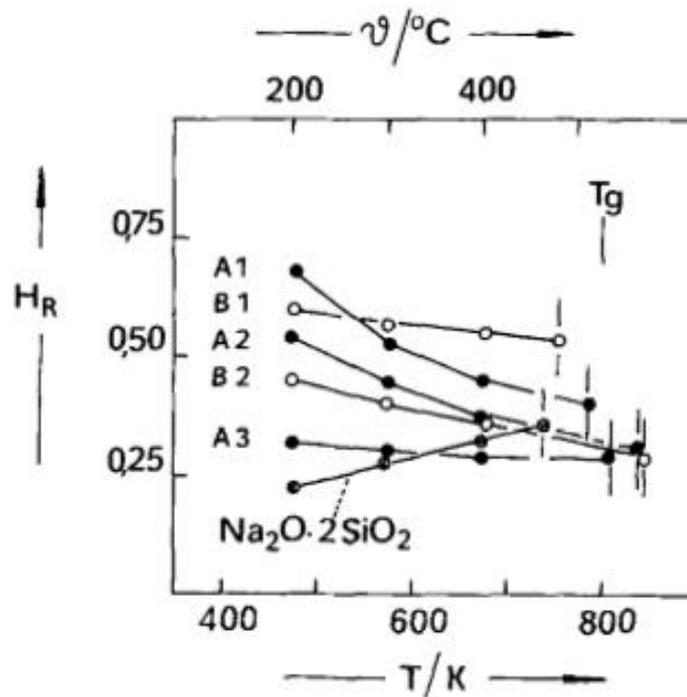


Figure 8 : Evolution des rapports de Haven avec la température pour différentes compositions de verre du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [28].

3.2.2.3. Lien entre transport ionique et transport visqueux à haute température.

Comme nous venons de le voir, en dessous de la température de transition vitreuse, le transport ionique est découplé du flux visqueux. Mais qu'en est-il dans le domaine du liquide surfondu ? Au-dessus de T_g , la conductivité électrique et la viscosité suivent une loi de type V. F. T. ce qui pourrait laisser supposer un lien entre ces deux propriétés de transport. En égalisant les lois de Nernst-Einstein et de Stokes-Einstein ($D_\sigma = D_\eta$), Grandjean et al. [38] ont montré qu'il existe une relation de proportionnalité permettant de relier ces propriétés dans les verres borosilicatés :

$$\sigma T \propto \left(\frac{T}{\eta}\right)^m \quad (1.33)$$

m est un coefficient qui est obtenu à partir de la pente du tracé de $\log(\sigma T)$ en fonction de $\log(T/\eta)$.

Dans le cas hypothétique où les mécanismes diffusifs à l'origine des transports visqueux et ioniques seraient identiques ($D_\sigma = D_\eta$), ces deux lois prévoient que pour une température donnée, la conductivité évolue de façon proportionnelle à l'inverse de la viscosité ($m = 1$). Or, les données expérimentales montrent que le tracé de $\log(\sigma T)$ en fonction de $\log(T/\eta)$ ne

donne pas une droite de pente égale à $m = 1$. Pour les verres de type borosilicates de sodium étudiés par Grandjean et al. [38], m est inférieur à 0,5 ce qui révèle une différence dans les mécanismes élémentaires de transport mis en jeu par les flux visqueux et ioniques. Cette faible valeur de m traduit le fait que la mobilité du sodium est peu couplée au flux visqueux dans le domaine du liquide surfondu. En revanche, dans le liquide, les temps de relaxation de la conductivité ionique et de la viscosité se rapprochent d'une seule et unique valeur, ce qui tend à montrer qu'à très haute température, tous les mécanismes adoptent une même cinétique [50].

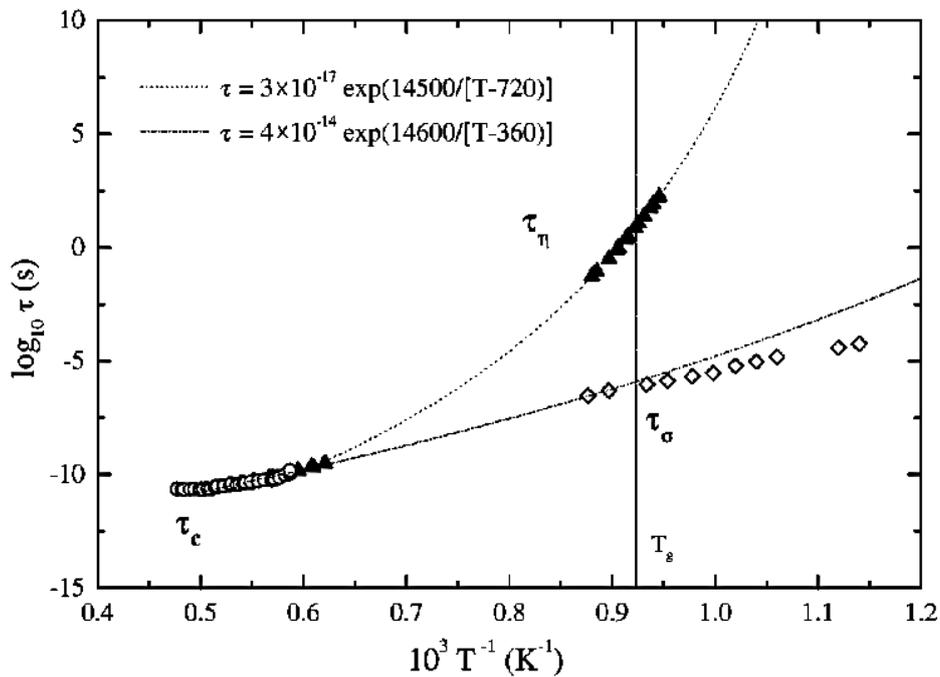


Figure 9 : Evolution des temps de relaxation de la viscosité (τ_η), de la conductivité électrique (τ_σ) et de la RMN (τ_c) avec la température [50].

3.3. L'autodiffusion dans les verres borosilicates de sodium

A présent que nous avons énuméré et détaillé les principales méthodes de mesure des coefficients d'autodiffusion, il convient de faire le point sur les études menées dans les verres borosilicates de sodium en lien avec la mesure de ces coefficients.

Zhabrev et Sviridov [51] ont réalisé une review référençant toutes les études bibliographiques portant sur l'autodiffusion dans les verres. Dans ce document, il apparaît que les rares articles qui abordent la problématique de la diffusion dans les verres borosilicates de sodium portent sur l'autodiffusion des espèces alcalines (Na [29], Cs [52], Rb [53]) et/ou alcalino-terreuses (Ba [54]). Le choix de ces espèces est justifié par leur grande mobilité qui permet d'obtenir des coefficients de diffusion pour des temps de recuit raisonnables. Ces

travaux sont récents et s'inscrivent principalement dans le contexte du comportement à long terme des verres nucléaires [Inde [26, 27, 55, 56], France [38, 57], Pays-Bas [52, 58], Angleterre [30], Japon [29], USA [59], Allemagne [53]]. Leur but est de connaître les mécanismes de diffusion des modificateurs de réseau sous l'effet de gradients de température provoqués par la désintégration des radionucléides. De ce fait, les **températures d'intérêt ne dépassent généralement pas la température de transition vitreuse.**

A retenir :

L'ensemble de ces résultats révèle un manque de connaissances sur les phénomènes de diffusion dans les verres borosilicates de sodium. Seule l'autodiffusion des espèces les plus rapides a été caractérisée mais ces études ont été principalement effectuées dans une matrice à l'état solide. Par ailleurs, cette partie met en avant que l'autodiffusion ne permet pas de comprendre la dynamique globale des systèmes dans le liquide surfondu car elle ne prend pas en compte les interactions qui peuvent exister entre les éléments au cours de leur diffusion.

4. LA DIFFUSION CHIMIQUE

4.1. Définitions et terminologie

Par opposition à l'autodiffusion, **la diffusion chimique décrit la diffusion d'espèces en présence de gradients de concentration** [39]. Ces gradients conduisent à des changements de composition qui se produisent suite à la migration de site en site d'atomes de natures différentes. On parle alors également d'**inter-diffusion**.

Si l'on s'en tient à cette définition, l'étude de la diffusion chimique nécessite de créer des gradients de concentration au sein des systèmes. Expérimentalement, cela revient à effectuer un recuit dit « **recuit de diffusion** » entre deux verres de compositions plus ou moins proches. Les assemblages de verres obtenus portent couramment le nom de **couples de diffusion** et sont caractérisés par une **direction de diffusion** définie par la droite joignant les deux compositions initiales dans l'**espace des compositions** (Figure 10).

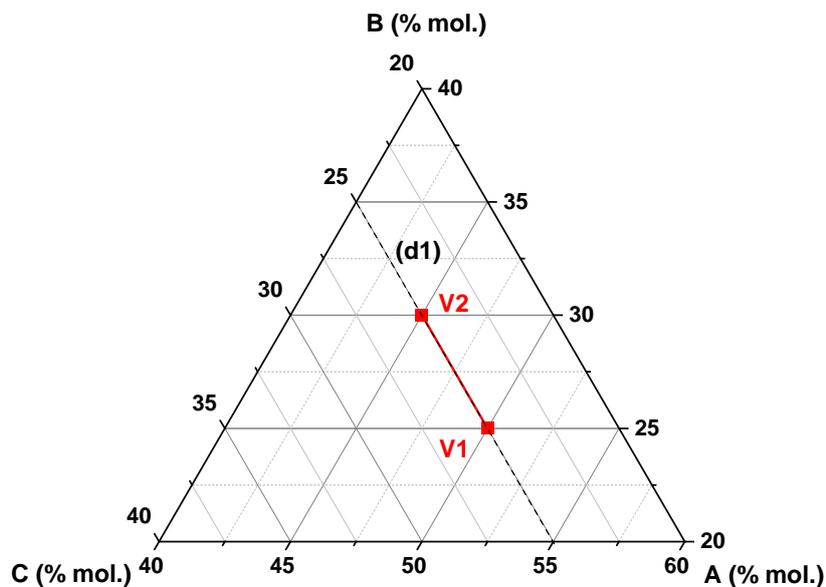


Figure 10 : Représentation du couple de diffusion défini par les verres V1 et V2 dans l'espace des constituants (A,B,C). La direction de diffusion est donnée par la droite (d1).

A l'issue des recuits de diffusion, les échantillons sont découpés longitudinalement puis mis en résine. Les compositions chimiques des verres sont analysées par microsonde de sorte à obtenir des **profils de diffusion**. A partir de ces profils, les coefficients de diffusion chimique peuvent être déterminés suivant les méthodologies décrites dans les paragraphes suivants.

Dans des systèmes à plus de deux constituants, si les coefficients de diffusion peuvent être considérés comme indépendants de la composition, les profils de concentration sont **symétriques** et peuvent être de deux types, illustrés dans la Figure 11.

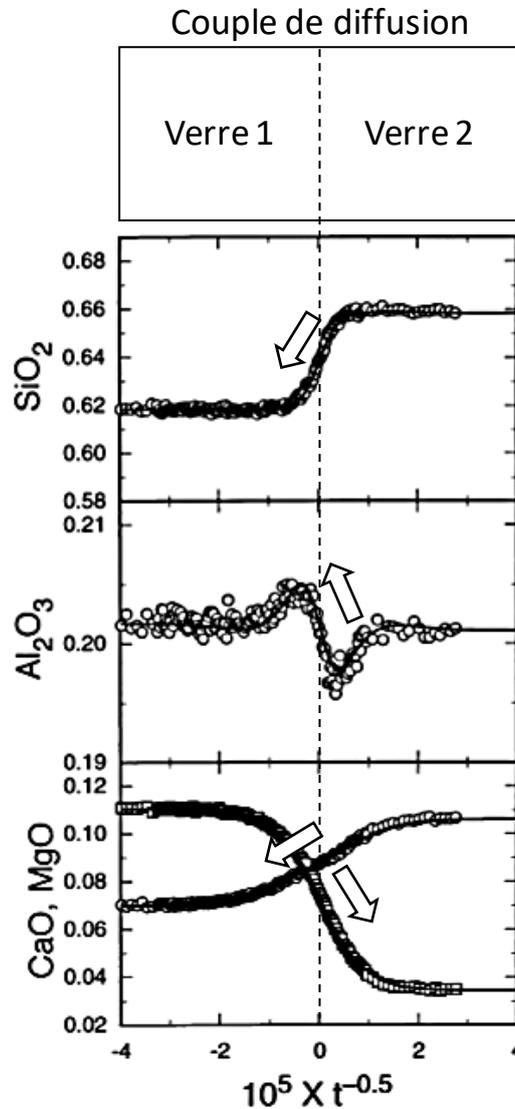


Figure 11 : Profils de diffusion issus des travaux de Richter et al. dans le système quaternaire CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ [60]. Les flèches indiquent la direction dans laquelle les espèces diffusent.

Lorsqu'ils sont monotones, on parle de « **downhill diffusion** » ou diffusion normale (c'est le cas des profils de MgO, CaO et SiO₂ de la Figure 11). Il s'agit du type de profil le plus fréquent, il correspond au cas où l'espèce qui diffuse descend son gradient de concentration, comme prévu par la première loi de Fick. Le profil de diffusion peut alors être ajusté via l'utilisation d'une fonction de type erreur.

Les maxima locaux observés sur certains profils au niveau de l'interface sont caractéristiques d'une « **uphill diffusion** » (cas du profil de Al_2O_3 de la Figure 11) qui se produit lorsqu'un élément diffuse localement contre son propre gradient de concentration. Ce comportement n'est pas retranscrit par les lois de Fick. Il a été observé pour la première fois par Darken [61] en 1942 dans des systèmes métalliques lors de l'inter-diffusion isotherme entre deux aciers de compositions proches (« *For a system of more than two components it is no longer necessarily true that a given element tends to diffuse toward a region of lower concentration even within a single phase region* », [62]). Peu de temps après, en 1945, Onsager propose de justifier ce phénomène comme la conséquence d'un couplage entre éléments qui se traduit par le fait que le flux d'un composant puisse être dépendant de celui des autres [63]. Dans la Figure 11 par exemple, l'aluminium, dont la concentration initiale est identique dans les deux verres, suit la diffusion du silicium, les flux de ces deux éléments sont donc fortement couplés. Il est à noter que la diffusion de type « uphill » se produit uniquement pour des systèmes à plus de deux composants. Dans la littérature, afin de faire la distinction entre les systèmes à un composant ou binaires qualifiés de « simples » et les systèmes plus complexes, la dénomination « **diffusion multicomposants** » est généralement utilisée. C'est cette expression que nous emploierons par la suite.

Avant de présenter les deux approches d'étude de la diffusion multicomposants, il est nécessaire de faire une remarque au sujet du type de composant utilisé pour décrire la diffusion. En effet, les liquides surfondus sont des systèmes complexes pour lesquels les espèces qui diffusent peuvent être de différentes natures (ions, molécules, unités structurales...). Dans la mesure où il n'est pas possible de connaître précisément quels types d'espèces diffusent et dans quelles proportions, il est arbitrairement choisi de décrire la diffusion à partir d'oxydes (comme c'est le cas dans la Figure 11). Cette forme neutre permet de s'affranchir d'éventuels effets de compensation de charge. Il est par ailleurs considéré que chaque oxyde peut être assimilé à une combinaison linéaire des différentes espèces ioniques présentes au sein des systèmes [64].

4.2. Deux approches d'étude de la diffusion multicomposants

Les lois de Fick ont été établies dans le cadre de systèmes simples (systèmes à 1 ou 2 constituants). Elles ne prennent en compte qu'un coefficient de diffusion unique, or, dans des systèmes multicomposants, les espèces peuvent avoir des vitesses très différentes les unes des autres (les alcalins et les formateurs de réseau en sont la parfaite illustration). L'utilisation d'un seul coefficient de diffusion n'est donc pas possible pour décrire ce type de système. La théorie sur laquelle repose la diffusion multicomposants a été développée dans les années 1945-1970. Les théoriciens se sont interrogés sur les modifications à apporter aux lois de

Fick pour pouvoir outrepasser leurs limites et prendre en compte les phénomènes de couplages. Deux approches, présentées ci-après, ont été proposées pour calculer des coefficients de diffusion chimique dans des systèmes multicomposants. La première est l'approche d'Onsager qui considère des coefficients d'inter-diffusion $D_{i,j}$ traduisant le flux de l'espèce i dans un gradient de l'espèce j . La deuxième approche, celle de Cooper, met en jeu des coefficients de diffusion dits « effectifs binaires ». Ces deux visions diffèrent de par l'expression du flux qu'elles prennent en compte (Voir Tableau 4).

Dans tout ce qui suit, il est considéré que la **diffusion est unidirectionnelle** et se produit suivant l'axe x .

EBDC _ Cooper (1968)	Matrice de diffusion _ Onsager (1945)
$J_i(x) = -D_i(EBDC) \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1.34)$	$J_i(x) = - \sum_{j=1}^N D_{i,j} \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (1.35)$
$D_i(EBDC)$: Coefficient de Diffusion Effectif Binaire de l'espèce i	$D_{i,j}$: Coefficient de diffusion de l'espèce i dans un gradient de l'espèce j

Tableau 4 : Approches de Cooper et Onsager de la diffusion multicomposants.

L'égalisation des deux expressions du flux revient à considérer l'équation :

$$D_i(EBDC) = \sum_{j=1}^N D_{i,j} \frac{\frac{\partial C_j}{\partial x}}{\frac{\partial C_i}{\partial x}} \quad (1.36)$$

Ce qui permet d'établir une relation entre les deux types de coefficients de diffusion :

$$D_i(EBDC) = D_{i,i} + \sum_{j=1, j \neq i}^N D_{i,j} \frac{\partial C_j}{\partial C_i} \quad (1.37)$$

4.2.1. Approche de Cooper (diffusion effective binaire)

Bien que développée après l'approche d'Onsager, nous avons choisi de présenter en premier lieu la diffusion effective binaire car c'est elle qui a été la plus largement utilisée dans la littérature en raison de sa grande simplicité de mise en œuvre [65]. Le concept sur lequel elle repose consiste à convertir un système multicomposants en un système pseudo-binaire pour lequel l'espèce d'intérêt, i , est considérée comme un soluté et toutes les autres espèces sont assimilées à un seul et unique composant jouant le rôle de solvant. Le flux de l'espèce i , J_i , est alors supposé ne dépendre que de son propre gradient de concentration, comme le montre l'équation (1.34). Les coefficients de diffusion effectifs binaires ou EBDC (pour *Effective Binary Diffusion Coefficients*) sont obtenus en ajustant directement les profils de

diffusion de l'espèce d'intérêt avec la solution de la loi deuxième loi de Fick correspondant à un milieu binaire de dimensions semi-infinies [25] :

$$C_i(x) = \frac{C_{i,-\infty} + C_{i,+\infty}}{2} + \frac{C_{i,+\infty} - C_{i,-\infty}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (1.38)$$

Où les conditions aux limites considérées sont :

$$C_i(x = -\infty) = C_{i,-\infty} \quad \text{et} \quad C_i(x = +\infty) = C_{i,+\infty} \quad \text{pour } t > 0 \quad (1.39)$$

Et les conditions initiales respectent :

$$C_i(x < 0) = C_{i,-\infty} \quad \text{et} \quad C_i(x > 0) = C_{i,+\infty} \quad \text{pour } t = 0 \quad (1.40)$$

Une fois les profils de diffusion mesurés, les coefficients effectifs binaires peuvent donc facilement être calculés. Cependant, la relation (1.38) fait intervenir une fonction de type erreur et de ce fait ne permet d'ajuster que des profils monotones. Dès lors que de la *uphill diffusion* se produit dans les systèmes, les coefficients de diffusion effectifs binaires ne peuvent plus être utilisés [64-67] car dans ce cas, le flux de l'espèce considéré n'est pas uniquement proportionnel à son propre gradient de concentration [68]. Un autre inconvénient de ces coefficients est qu'ils sont très dépendants de la composition. A titre d'exemple, Chakraborty et ses collaborateurs [64] ont mis en évidence que le coefficient de diffusion effectif binaire du silicium peut varier d'un facteur 2,5 pour un écart de composition de seulement 5 % massiques. Enfin, les EBDC sont fortement dépendants de la direction des couples de diffusion dans l'espace des compositions. En d'autres termes, des couples de diffusion ayant la même composition moyenne mais dont les compositions aux extrémités sont différentes peuvent présenter des coefficients de diffusion effectifs binaires très différents. La raison de ces écarts est imputable aux couplages diffusifs qui peuvent être plus ou moins marqués en fonction de la direction de diffusion considérée [68]. Ainsi, dans des compositions de verre de type aluminosilicates de potassium, il a été mis en évidence que le coefficient de diffusion effectif binaire du silicium peut différer d'un facteur 7 en fonction de la direction des couples de diffusion considérée [64]. De même, dans des systèmes plus complexes, Guo et ses collaborateurs [3] ont montré que le coefficient de diffusion effectif binaire du silicium pouvait varier jusqu'à un ordre de grandeur en fonction de l'espèce contre laquelle il diffuse pour des couples de diffusion de même composition moyenne. Cette dépendance des EBDC avec la direction de diffusion limite donc leur utilisation dans des directions autres que celles pour lesquelles ils ont été mesurés [68].

Pour pouvoir retranscrire les phénomènes de *uphill diffusion* à partir d'EBDC, Y. Zhang [69] a proposé un modèle de diffusion effective binaire modifié basé sur l'activité des différentes espèces. Il a émis l'hypothèse selon laquelle le flux diffusif d'une espèce i est proportionnel au gradient d'activité de cette espèce suivant la relation :

$$J_i = -\frac{D'_i}{\gamma_i} \nabla a_i \quad (1.41)$$

D'_i : Diffusivité effective binaire intrinsèque ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

a_i : Activité chimique ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

γ_i : Coefficient d'activité du composant i ($a_i = \gamma_i C_i$)

Dans cette relation, les coefficients de diffusion effectifs binaires sont reliés aux coefficients effectifs binaires intrinsèques par la relation :

$$D_i = D'_i \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \quad (1.42)$$

Une telle approche permet de mieux décrire la diffusion et notamment de prédire les phénomènes de *uphill diffusion*, néanmoins, son application à des systèmes réels est délicate car les coefficients d'activité ne sont pas directement mesurables.

En résumé, les **coefficients de diffusion effectifs binaires** sont certes faciles à déterminer pour des profils de concentration monotones mais ils **ne permettent pas de rendre compte de façon simple des phénomènes de *uphill diffusion***. De plus, leur sensibilité à la composition et aux directions de diffusion restreint leur domaine de validité. Ces coefficients sont donc limitants dans le cadre de notre étude puisque nous cherchons à avoir des coefficients capables de décrire la diffusion quelle que soit la direction dans laquelle elle se produit. La méthode des coefficients effectifs binaires ne sera donc pas retenue au cours de ces travaux.

4.2.2. Approche d'Onsager (matrice de diffusion)

Pour un système à N composants, Onsager [63] a proposé de modifier la première loi de Fick en exprimant la densité de flux d'une espèce i , J_i , comme étant une combinaison linéaire des gradients de concentration (exprimée en fraction molaire, fraction massique, fraction volumique...) des autres espèces :

$$J_i = -\sum_{j=1}^N D_{i,j} \nabla C_j \quad (1.43)$$

Contrairement à la notation classique de la première loi de Fick, cette relation ne fait plus intervenir un coefficient de diffusion unique mais des coefficients d'inter-diffusion $D_{i,j}$ qui

traduisent la diffusion de l'espèce i dans un gradient de l'espèce j . La relation (1.43) peut être simplifiée car, dans un système de masse constante, la somme des concentrations est égale à un :

$$\sum_{j=1}^N C_j = 1 \Rightarrow \sum_{j=1}^N \nabla C_j = 0 \quad (1.44)$$

D'où :

$$\nabla C_N = - \sum_{j=1}^{N-1} \nabla C_j \quad (1.45)$$

Cette relation met en évidence que seuls $N - 1$ flux sont indépendants les uns des autres, le $N^{\text{ième}}$ étant une combinaison linéaire des $N - 1$ premiers.

L'équation (1.43) peut donc être réécrite:

$$J_i = - \sum_{j=1}^{N-1} D_{i,j} \nabla C_j - D_{i,N} \nabla C_N = - \sum_{j=1}^{N-1} D_{i,j} \nabla C_j + \sum_{j=1}^{N-1} D_{i,N} \nabla C_j \quad (1.46)$$

Soit :

$$J_i = - \sum_{j=1}^{N-1} (D_{i,j} - D_{i,N}) \nabla C_j \quad (1.47)$$

Ou encore :

$$J_i = - \sum_{j=1}^{N-1} D_{i,j}^N \nabla C_j \quad (1.48)$$

Avec :

$$D_{i,j}^N = D_{i,j} - D_{i,N} \quad (1.49)$$

Le composant N est appelé **composant dépendant** et son choix est arbitraire.

En prenant en compte tous les éléments présents dans le milieu, l'équation (1.48) conduit à la première loi de Fick généralisée (1.50) où les coefficients $D_{i,j}^N$ sont contenus dans une matrice de diffusion, \mathbf{D}^N :

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}^N \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial x} \quad (1.50)$$

\mathbf{J} : Vecteur des densités de flux

\mathbf{D}^N : Matrice de diffusion de dimension $N - 1$ où N est choisi comme élément dépendant

\mathbf{C} : Vecteur des concentrations

De même que pour la première loi de Fick, l'application des lois de conservation de la matière (voir équations (1.15) à (1.17)) à cette relation conduit à la deuxième loi de Fick généralisée en écriture matricielle :

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = \mathbf{D}^N \frac{\partial^2 \mathbf{C}}{\partial x^2} \quad (1.51)$$

Cette forme de la deuxième loi de Fick sert de point de départ aux études de diffusion multicomposants basées sur le formalisme d'Onsager. Il faut toutefois être vigilant à l'interprétation des coefficients de la matrice de diffusion dans la mesure où ils ne contiennent pas une information simple sur la façon dont le flux d'un composant est relié à son propre gradient de concentration ou à un autre. En effet, les coefficients $D_{i,j}^N$ ne décrivent pas uniquement la diffusion de l'espèce i dans un gradient de l'espèce j ($D_{i,j}$). Ils prennent également en compte la présence d'un gradient de concentration de l'espèce N ($D_{i,N}$). En revanche, d'après les hypothèses formulées par Onsager, la matrice de diffusion est indépendante de la composition (sur de petits domaines de composition) et de la direction des couples de diffusion. Elle tient également compte des couplages qui peuvent exister entre les flux des différentes espèces et de ce fait, permet de retranscrire les phénomènes de *uphill diffusion*. L'approche d'Onsager de la diffusion chimique semble donc plus pertinente vis-à-vis des objectifs visés au cours de cette étude. Néanmoins, son inconvénient majeur est que la détermination de la matrice de diffusion nécessite plusieurs étapes et un nombre d'expériences qui peut rapidement devenir important dans des systèmes à plus de trois oxydes. Avant de revenir sur ces détails, nous avons choisi de présenter les principales propriétés de la matrice de diffusion.

4.3. Propriétés de la matrice de diffusion

4.3.1. Généralités

La matrice de diffusion est de la forme :

$$\mathbf{D}^N = \begin{bmatrix} D_{1,1}^N & \cdots & D_{1,N-1}^N \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{N-1,1}^N & \cdots & D_{N-1,N-1}^N \end{bmatrix} \quad (1.52)$$

Elle n'est, *a priori*, pas symétrique et ses coefficients peuvent être positifs comme négatifs. Un coefficient de diffusion $D_{i,j}^N < 0$ signifie qu'en présence d'un gradient de l'espèce j , le flux de l'espèce i est accéléré. A l'inverse, si $D_{i,j}^N > 0$, le flux de l'espèce i est ralenti en présence d'un gradient de l'espèce j [64, 68]. Pour savoir quels flux de constituants sont couplés entre eux, il suffit de regarder l'amplitude des coefficients diagonaux par rapport à celle des

coefficients extra-diagonaux. Lorsque ces derniers sont du même ordre de grandeur ou largement supérieurs aux coefficients diagonaux ($|D_{i,j}^N| \gg |D_{i,i}^N|$), alors ils ne peuvent pas être négligés et il peut être déduit qu'il existe un fort couplage entre les espèces i et j . [64, 68]. Ces couplages peuvent conduire à des phénomènes de *uphill diffusion* qui se produisent lorsque le flux de l'espèce considérée, i , remonte son propre gradient de concentration, ce qui revient à vérifier la relation [70]:

$$D_{i,i} \frac{\partial C_i}{\partial x} < \sum_{j=1}^{n-1} D_{i,j} \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad i \neq j \quad (1.53)$$

Enfin, quelques études se sont intéressées à l'évolution des coefficients de diffusion $D_{i,j}^N$ avec l'inverse de la température. Il a été observé qu'ils obéissent à une loi de type Arrhénius ce qui permet de déterminer des énergies d'activation de la diffusion couplée des espèces [71, 72].

4.3.2. Lien entre matrice de diffusion, thermodynamique et cinétique

Dans ses travaux de 1945, Onsager [63] a également essayé de relier la diffusion chimique à la thermodynamique et à la cinétique. Pour cela, il en est revenu à une définition fondamentale de la diffusion chimique, considérée comme un transport de matière se produisant en réponse à un gradient de potentiel chimique. Il a ainsi proposé une relation qui relie le flux diffusif, J_i , au potentiel chimique via l'utilisation de coefficients appelés coefficients cinétiques d'Onsager, L_{ik} :

$$J_i = - \sum_{k=1}^{N-1} L_{ik} \frac{\partial(\mu_k - \mu_N)}{\partial x} \quad (1.54)$$

J_i : Flux de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

L_{ik} : Coefficient cinétique d'Onsager ($\text{mol}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

μ_k : Potentiel chimique de l'espèce k (J.mol^{-1})

μ_N : Potentiel chimique de l'espèce de référence N (J.mol^{-1})

x : Coordonnée de l'espace (m)

La relation (1.54) s'écrit également sous forme matricielle :

$$\mathbf{J} = -\mathbf{L} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial x} \quad (1.55)$$

\mathbf{J} : Vecteur des flux diffusifs des différentes espèces ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

\mathbf{L} : Matrice des coefficients cinétiques d'Onsager de dimension $N - 1$ ($\text{mol}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

$\boldsymbol{\mu}$: Vecteur des potentiels chimiques (J.mol^{-1})

Le principe de réversibilité à une échelle microscopique impose à L d'être symétrique [73]. Cette matrice est également définie positive en raison de la production d'entropie mise en jeu lors des transports de matière.

Par ailleurs, tout système peut également être décrit par une matrice thermodynamique G définie par :

$$G \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (1.56)$$

G : Matrice des potentiels chimiques thermodynamiques ($J.m^3.mol^{-2}$)

C : Vecteur des concentrations ($mol.m^{-3}$)

μ : Vecteur des potentiels chimiques ($J.mol^{-1}$)

L'enthalpie libre étant une fonction d'état, sa différentielle est totale. De Groot et Mazur [74] se sont servis de cette propriété pour montrer que G est symétrique. Pour un système thermodynamique stable, la matrice G est également définie positive.

La combinaison de ces deux dernières équations et de la première loi de Fick généralisée en écriture matricielle (1.50) permet d'obtenir l'expression :

$$D = LG \quad (1.57)$$

Cette définition de la matrice de diffusion met en évidence que les couplages diffusifs sont thermodynamiques et/ou cinétiques [64]. Lorsque les termes extra-diagonaux des matrices cinétiques et thermodynamiques sont élevés, ces derniers se répercutent sur les coefficients extra-diagonaux de la matrice de diffusion. Cependant, comme le soulève Chakraborty [64], en l'absence de données sur les matrices L et G , il n'est pas possible de savoir si les couplages sont plutôt cinétiques ou thermodynamiques.

La matrice de diffusion D étant le produit de deux matrices symétriques et définies positives, elle est **diagonalisable** et doit avoir des **valeurs propres positives et réelles** [75, 76]. Kirkaldy et al. [77] ont montré que ces deux conditions imposent aux coefficients de diffusion d'obéir aux inégalités suivantes (cas d'un système ternaire pour lequel le constituant 3 a été choisi comme dépendant) :

$$D_{11}^3 + D_{22}^3 > 0 \quad (1.58)$$

$$D_{11}^3 D_{22}^3 - D_{12}^3 D_{21}^3 \geq 0 \quad (1.59)$$

$$[D_{11}^3 + D_{22}^3]^2 \geq 4[D_{11}^3 D_{22}^3 - D_{12}^3 D_{21}^3] \quad (1.60)$$

Les deux premières inégalités garantissent la positivité des valeurs propres et la dernière permet de s'assurer qu'elles sont réelles.

4.4. Détermination de la matrice de diffusion : méthodologie

La matrice de diffusion ne peut être précisément calculée que si les conditions expérimentales ont été proprement définies au préalable. Il est donc indispensable de bien dimensionner les systèmes et de choisir judicieusement le plan d'expériences ainsi que la méthode d'ajustement des profils afin qu'elle soit la plus pertinente possible au regard des données expérimentales. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons revenir sur chacun de ces points afin de justifier les choix que nous avons effectués pour nos expériences.

4.4.1. Diffusion chimique versus convection

En l'absence d'agitation mécanique au sein des bains de verre, deux types de mécanismes peuvent être à l'origine du mouvement des espèces : **la diffusion chimique et la convection** (Figure 12). Lors des études de diffusion multicomposants, les expérimentateurs s'attachent donc à tout mettre en œuvre pour s'affranchir des phénomènes de convection. Malgré ces précautions, un contrôle post-expérimental est généralement réalisé [78]. Il consiste à superposer des profils de concentration obtenus suite à des expériences effectuées à la même température mais pour des temps de recuits différents. Dans la mesure où les coefficients de diffusion sont indépendants du temps, les profils de concentration doivent être superposables s'ils sont tracés en fonction du paramètre x/\sqrt{t} , aussi appelé distance normalisée. En revanche, étant donné que les phénomènes de convection se produisent de façon aléatoire, ils ne sont pas reproductibles. Dans ce cas, deux profils de diffusion correspondant à des temps de recuits différents et tracés en fonction de x/\sqrt{t} ne se superposent pas.

Dans les liquides, la convection est généralement provoquée par des écarts de densité qui ont pour effet de faire plonger le liquide le plus dense dans le liquide le moins dense. Au cours des tests de diffusion, trois cas de figure peuvent conduire à de la convection.

Le plus évident est le cas où les deux verres d'un couple de diffusion ont des écarts de composition suffisamment importants pour que les variations de densité puissent conduire à de la convection. Pour cette raison, les verres d'un même couple de diffusion ont des **écarts de composition** qui ne dépassent généralement pas les **5 %mass** [79] et le verre le plus dense est toujours placé au fond du creuset.

Dans le cas où les deux verres d'un couple de diffusion ont des densités similaires, des phénomènes de convection sont toujours susceptibles de se produire suite à des instabilités de type Rayleigh-Bénard [80] engendrées par des variations de masses volumiques en présence de gradients thermiques [78]. Elles peuvent être anticipées en calculant le nombre

de Rayleigh, Ra , qui quantifie le rapport entre la poussée d'Archimède et les forces visqueuses :

$$Ra = \frac{g\Delta T l^3 \beta}{\eta d \alpha} \quad (1.61)$$

g : Gravité ($g = 9,8 \text{ N.kg}^{-1}$)

ΔT : Variation de température dans l'échantillon (K)

l^3 : Volume caractéristique de l'échantillon (m^3)

β : Dilatation thermique volumique de l'échantillon (K^{-1})

η : Viscosité dynamique du verre fondu (Pa.s)

d : Masse volumique du verre (kg.m^{-3})

α : Diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Plus le nombre de Rayleigh est grand, plus des phénomènes de convection sont susceptibles de se produire. Cette loi montre que la présence ou non de convection dépend à la fois des propriétés intrinsèques des matériaux (viscosité dynamique, densité, diffusivité et dilatation thermiques) mais aussi des dimensions des systèmes considérés. Plus la taille de l'échantillon est grande, plus il est susceptible d'être soumis à des gradients de température et plus son volume caractéristique est grand, ce qui favorise la convection. La température joue également un rôle important puisqu'à haute température, la viscosité dynamique du verre fondu diminue et son coefficient de dilatation augmente ce qui tend, là aussi, à faire augmenter le nombre de Rayleigh. Pour éviter ce type de convection, il est donc nécessaire de travailler avec de **petits systèmes** afin de limiter les gradients thermiques. De même, les études à hautes températures sont limitées par la viscosité dynamique des milieux.

Enfin, il a été montré que des phénomènes de convection peuvent également se produire dans des systèmes où les espèces diffusent à des vitesses très différentes, comme c'est par exemple le cas avec les silicates d'alcalins [81]. La convection est alors engendrée par les couplages diffusifs entre les éléments. Elle est un cas extrême de la *uphill diffusion*, lorsque les variations de masses volumiques qu'elle génère ne sont plus négligeables. Ce type de comportement peut être évité en diminuant la **durée des recuits de diffusion** [81].

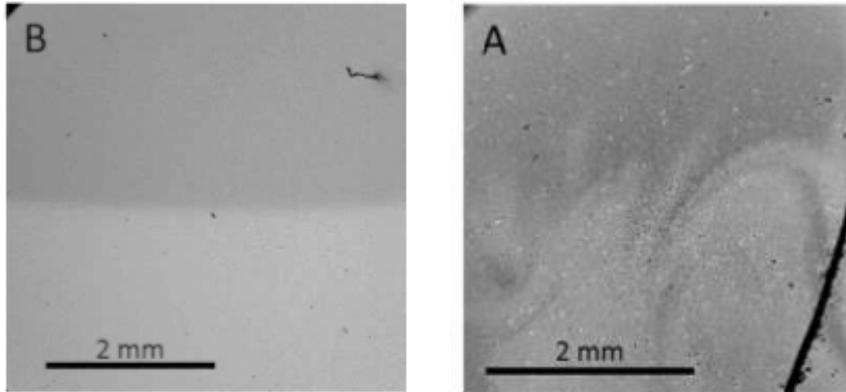


Figure 12 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface entre deux verres. Cas A : interface stable, Cas B : convection à l'interface (images extraites des travaux de Claireaux et al. [78]).

4.4.2. Critères de choix du plan d'expériences

Le choix du plan d'expériences à réaliser est crucial pour les études de diffusion multicomposants. Un plan d'expériences mal conçu conduit inéluctablement à une matrice de diffusion mal définie et affectée d'incertitudes non négligeables qui remettent en cause la fiabilité des résultats. Ce constat est d'autant plus vrai lorsque les systèmes contiennent beaucoup d'espèces et a même poussé certains auteurs à affirmer, dans un premier temps, qu'il était impossible de calculer précisément la matrice de diffusion dans des milieux contenant plus de 4 constituants [79]. Or, des études récentes ont démontré qu'il était tout à fait possible d'obtenir des coefficients de diffusion fiables dans des systèmes complexes à condition que les plans d'expériences aient été proprement dimensionnés et que les analyses des profils de concentration ne soient pas trop bruitées [3, 78]. Ces résultats ont été possibles grâce aux travaux de Trial et Spera [79] qui ont déterminé les critères à respecter pour pouvoir optimiser les plans d'expériences lors des études de diffusion chimique. Ces critères permettent de déterminer :

- comment choisir les couples de diffusion pour avoir des résultats les plus précis possible,
- quel est le nombre d'expériences minimal à réaliser pour obtenir la matrice de diffusion,
- quelles compositions initiales choisir pour les verres des couples de diffusion.

Les paragraphes suivants résument les points qui ont été retenus pour pouvoir optimiser notre plan d'expériences.

4.4.2.1. Choix du nombre de couples de diffusion et de leur direction dans l'espace des concentrations

D'un point de vue théorique, un seul couple de diffusion contient toutes les informations nécessaires pour déterminer la matrice de diffusion, à condition que sa direction dans l'espace des constituants ne soit pas celle d'un vecteur propre. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs réussi à calculer une matrice de diffusion à partir d'une seule expérience [75, 79] mais une analyse critique de leurs résultats a mis en évidence des erreurs non négligeables et les a conduits à fortement déconseiller cette méthode. En effet, il a été estimé que pour pouvoir accorder du crédit à leurs coefficients de diffusion, l'erreur analytique commise sur les concentrations devait être inférieure à $10^{-4} \%_{mass}$. ce qui est impossible à atteindre avec les techniques de mesure actuelles [79].

Gupta et Cooper [75] ainsi que Varshneya [71] ont donc proposé, dans un second temps, d'utiliser $N - 1$ couples de diffusion pour décrire un système à N constituants. Ainsi, selon eux, le nombre de couples est suffisant pour déterminer les $N - 1$ vecteurs propres et leurs valeurs propres associées. A ceci, Trial et Spera [79] ajoutent que le nombre d'expériences à réaliser dépend également de la direction choisie pour les couples de diffusion dans l'espace des compositions. En effet, si un couple de diffusion est colinéaire à un vecteur propre, il se comporte comme un système pseudo-binaire et les informations qu'il contient ne concernent que ce vecteur propre et sa valeur propre associée. A l'inverse, un couple de diffusion dont la direction n'est pas celle d'un vecteur propre contient des informations sur l'ensemble des vecteurs propres et des valeurs propres. Pour pouvoir décrire la diffusion de façon précise dans un système à N constituants, l'idéal serait donc d'utiliser $N - 1$ couples de diffusion ayant la même direction que celle des vecteurs propres. Cependant, ces directions ne sont *a priori* pas connues initialement. Trial et Spera [79] préconisent de ne pas choisir arbitrairement la direction des couples de diffusion car si ces derniers forment des clusters dans une direction proche de celle d'un vecteur propre, alors les informations relatives aux autres vecteurs propres seront affectées d'une plus grande incertitude. Le plan d'expériences le plus robuste consiste donc à choisir des couples de diffusion qui soient les plus éloignés les uns des autres dans l'espace des compositions de sorte à recouvrir un domaine de composition autour de la composition centrale le plus large possible. En pratique, cela consiste à définir des couples de diffusion de même composition moyenne et orthogonaux dans l'espace des compositions de dimension $N - 1$ (Figure 13). De cette manière, l'expérimentateur s'assure que ses couples de diffusion sont bien distincts et maximise les chances d'en avoir au moins un dont la direction est proche de celle d'un vecteur propre.

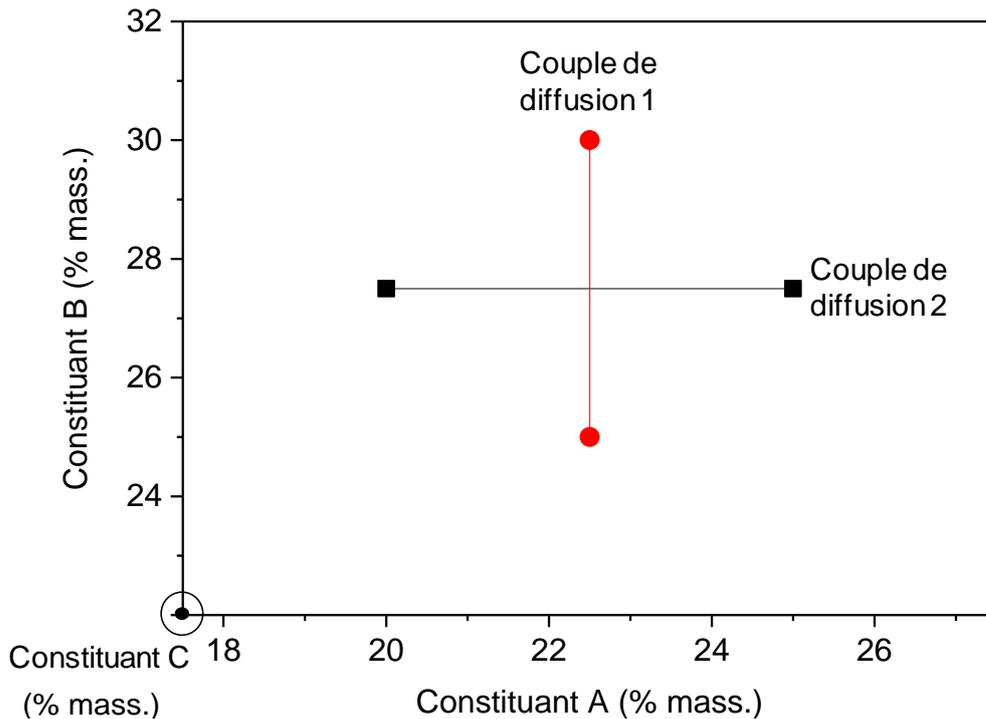


Figure 13 : Plan d'expériences optimisé pour un système ternaire A-B-C. Les deux couples de diffusion sont orthogonaux dans le plan des compositions de dimension $N - 1$ et les écarts de composition sont de 5 %mass.

En conclusion, $N - 1$ **couples de diffusion** est le **nombre minimal** d'expériences à réaliser pour déterminer de façon fiable la matrice de diffusion dans un système de dimension N . Ces expériences peuvent éventuellement être dupliquées pour vérifier la répétabilité des mesures [79]. Les couples de diffusion doivent être choisis **orthogonaux** de sorte à augmenter la précision sur la matrice de diffusion. Trial et Spera [79] conseillent également d'ajouter des couples de diffusion supplémentaires dans des systèmes pour lesquels les profils de concentration sont bruités.

4.4.2.2. Choix de la composition des verres d'un couple de diffusion

Après avoir défini les directions de diffusion et le nombre d'expériences à réaliser, il est important de bien définir le pas de variation de composition entre les deux verres d'un même couple de diffusion. Ce choix résulte d'un compromis entre le respect des hypothèses sous-jacentes aux lois de Fick et la limite de résolution des méthodes analytiques utilisées. En effet, les compositions de verre doivent être proches pour que la dépendance en composition des coefficients de diffusion soit considérée comme négligeable [64] et pour éviter les phénomènes de convection (voir paragraphe 4.4.1). Dans le même temps, il est nécessaire de s'assurer que les écarts de composition sont suffisants pour que les gradients de concentration ne soient pas confondus avec le bruit des mesures. Pour respecter ces

conditions, Trial et Spera [79] préconisent des écarts de concentration d'environ 5 % massiques.

4.4.3. Méthodes d'ajustement des profils de concentration

Dans la littérature, il est possible de distinguer deux catégories de méthodes utilisées pour déterminer les coefficients de la matrice de diffusion : les méthodes graphiques, basées sur les propriétés géométriques des profils de concentration et les méthodes numériques qui consistent à ajuster au mieux les données analytiques pour en extraire des coefficients de diffusion.

4.4.3.1. Méthodes graphiques

Il existe plusieurs méthodes d'analyses graphiques pour déterminer la matrice de diffusion à partir de profils de concentration. La plus connue d'entre elles est la méthode de Boltzmann-Matano [71]. Elle consiste à appliquer les lois de conservation de la matière aux milieux considérés et à convertir les équations obtenues en un système pouvant être résolu à partir des propriétés graphiques des profils de concentration (pente, aire sous la courbe, position de l'interface de Matano). Plusieurs auteurs [79, 82] mettent toutefois en garde au sujet de l'utilisation de cette méthode car elle nécessite de disposer de profils de diffusion très propres, ce qui n'est généralement pas le cas avec les verres. Les incertitudes sur les gradients de concentration, les intégrales ou encore la position de l'interface de Matano peuvent être assez importantes, et limitent la fiabilité des résultats obtenus. Néanmoins, ces méthodes peuvent être utilisées pour déterminer un coefficient de diffusion initial servant de base à l'itération de la méthode du χ^2 décrite ci-après.

4.4.3.2. Méthodes numériques : minimisation des moindres carrés

Principe

La méthode d'optimisation du χ^2 utilise le principe de minimisation du carré des écarts (χ^2) entre des profils de concentration expérimentaux obtenus par analyses microsonde et des profils de concentration simulés :

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{i,j}^{mes.} - C_{i,j}^{cal.}}{\sigma_{i,j}} \right)^2 \quad (1.62)$$

M : Nombre de pointés microsonde par profil

N : Nombre de constituants du système

$C_{i,j}^{mes.}$: Concentration du constituant i mesurée au point j (mol)

$C_{i,j}^{cal.}$: Concentration du constituant i simulée au point j (mol)

$\sigma_{i,j}$: Incertitude sur la concentration du constituant i au point j (mol)

Le raisonnement théorique qui permet d'aboutir à l'expression de $C_{i,j}^{cal.}$ est présenté ci-après.

Éléments théoriques

La deuxième loi de Fick généralisée en écriture matricielle (1.51) peut être décomposée en un système d'équations toutes couplées entre elles à travers les coefficients extra-diagonaux, $D_{i,j}^N$:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_{11}^N \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \dots + D_{1,N-1}^N \frac{\partial^2 C_{N-1}}{\partial x^2} \\ \vdots \\ \frac{\partial C_{N-1}}{\partial t} = D_{N-1,1}^N \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \dots + D_{N-1,N-1}^N \frac{\partial^2 C_{N-1}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (1.63)$$

En l'état actuel, ce système ne peut pas être résolu. Cependant, il peut être linéarisé car la matrice de diffusion est diagonalisable (voir paragraphe 4.3.2.). De cette manière, il est possible de réécrire (1.63) sous la forme d'un système d'équations découplées les unes des autres. En effet, dire que la matrice de diffusion est diagonalisable signifie qu'il existe une matrice diagonale, λ , ainsi qu'une matrice de passage, P , inversible telles que :

$$D^N = P\lambda P^{-1} \quad (1.64)$$

Où les colonnes de P regroupent les composantes des vecteurs propres de la matrice de diffusion et les valeurs propres sont les coefficients diagonaux de λ .

En remplaçant D^N par cette expression dans la deuxième loi de Fick généralisée (1.51) et en multipliant à gauche la relation obtenue par P^{-1} , on obtient :

$$P^{-1} \frac{\partial C}{\partial t} = \lambda P^{-1} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.65)$$

Par ailleurs, la matrice de diffusion est supposée constante (c'est-à-dire indépendante du temps et de la température) pour les domaines de composition considérés, donc la matrice P est elle aussi constante d'où :

$$\frac{\partial P^{-1}C}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 P^{-1}C}{\partial x^2} \quad (1.66)$$

Soit U le vecteur des concentrations exprimé dans la nouvelle base définie par les vecteurs propres, $U = P^{-1}C$. L'équation (1.66) devient alors :

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial x^2} \quad (1.67)$$

Cette fois-ci, le système équivalent obtenu est bien constitué de $N - 1$ équations indépendantes qui peuvent s'exprimer sous la forme d'une deuxième loi de Fick classique. Les variations de concentration, U_i , au cours du temps sont alors reliées à la dérivée des gradients de concentration via les coefficients de diffusion, λ_i .

$$\begin{cases} \frac{\partial U_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial^2 U_1}{\partial x^2} \\ \vdots \\ \frac{\partial U_{N-1}}{\partial t} = \lambda_{N-1} \frac{\partial^2 U_{N-1}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (1.68)$$

Il est à noter que les valeurs propres jouent ici le rôle de coefficients de diffusion, elles sont donc nécessairement positives. Si les conditions expérimentales obéissent aux hypothèses de milieu infini (épaisseur de diffusion petite devant la longueur caractéristique des deux milieux, voir paragraphe 4.2.1.), les solutions de ces équations sont connues et sont analogues à l'équation (1.38) exprimée sous forme matricielle :

$$\mathbf{U}(x) = \frac{\mathbf{U}_{-\infty} + \mathbf{U}_{+\infty}}{2} + \mathbf{F}(\mathbf{x}) \frac{\mathbf{U}_{+\infty} - \mathbf{U}_{-\infty}}{2} \quad (1.69)$$

$\mathbf{U}(x)$: Vecteur des concentrations exprimé dans la base des vecteurs propres

$\mathbf{U}_{-\infty}$: Vecteur des concentrations initiales du premier milieu exprimé dans la base des vecteurs propres

$\mathbf{U}_{+\infty}$: Vecteur des concentrations initiales du deuxième milieu exprimé dans la base des vecteurs propres

$\mathbf{F}(\mathbf{x})$: Matrice diagonale qui dépend de x et contient des informations sur les valeurs propres, λ_i

Dans la relation (1.69), les vecteurs représentent les compositions initiales des deux milieux ($\mathbf{U}_{-\infty}$ et $\mathbf{U}_{+\infty}$) ainsi que la composition en x ($\mathbf{U}(x)$) exprimées dans la base des vecteurs propres. La matrice diagonale $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ doit obéir à la relation [75]:

$$\frac{\partial F_{ii}}{\partial t} = \lambda_i \frac{\partial^2 F_{ii}}{\partial x^2} \quad (1.70)$$

Ainsi :

$$F_{ii} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\lambda_i t}}\right) \quad (1.71)$$

A partir de la relation (1.69), il est possible de repasser dans l'espace des concentrations en la multipliant à gauche par \mathbf{P} et en effectuant le changement de variable $\mathbf{C} = \mathbf{P}\mathbf{U}$:

$$\mathbf{P}\mathbf{U}(x) = \mathbf{P} \frac{\mathbf{U}_{-\infty} + \mathbf{U}_{+\infty}}{2} + \mathbf{P}\mathbf{F}(x)\mathbf{P}^{-1}\mathbf{P} \frac{\mathbf{U}_{+\infty} - \mathbf{U}_{-\infty}}{2} \quad (1.72)$$

Soit :

$$\mathbf{C}^{cal.}(x) = \frac{\mathbf{C}_{-\infty} + \mathbf{C}_{+\infty}}{2} + \mathbf{P}\mathbf{F}(x)\mathbf{P}^{-1} \frac{\mathbf{C}_{+\infty} - \mathbf{C}_{-\infty}}{2} \quad (1.73)$$

Il est rappelé que $\mathbf{C}_{-\infty}$, $\mathbf{C}_{+\infty}$ et $\mathbf{C}^{cal.}(x)$, sont respectivement les compositions initiales des deux milieux à $t = 0$ ainsi que la composition au point d'abscisse x . Dans le cas où les profils de concentration sont longs par rapport à la longueur des deux milieux, une autre solution de la deuxième loi de Fick correspondant à des hypothèses de milieux finis est utilisée [79] mais nous n'aurons pas besoin de nous en servir dans le cadre de cette étude.

4.5. Vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion

Les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion représentent bien plus que de simples propriétés mathématiques. Ils permettent de proposer des mécanismes de diffusion (vecteurs propres) et de leur associer une cinétique (valeurs propres). Selon les hypothèses d'Onsager [63], comme la matrice de diffusion, ils sont indépendants du temps et de la direction des couples de diffusion dans l'espace des compositions.

Prérequis de mathématiques

- Valeurs propres

Théorème 1 : Un scalaire λ est valeur propre d'une matrice M si et seulement si la matrice $M - \lambda I$ n'est pas inversible, i.e., si et seulement si $\det(M - \lambda I) = 0$.

Théorème 2 : Un scalaire λ est valeur propre d'une matrice M si et seulement si il est racine de son polynôme caractéristique.

La détermination des valeurs propres de la matrice de diffusion s'effectue via le calcul du déterminant $\det(D - XI) = 0$ où I est la matrice identité (Théorème 1). Ce déterminant donne un polynôme en X de degré $N - 1$, appelé polynôme caractéristique :

$$P(X) = (-1)^{N-1} \prod_{i=1}^k (X - \lambda_i)^{m_i} \quad (1.74)$$

λ_i : ième valeur propre

m_i : ordre de multiplicité de la valeur propre λ_i

Les valeurs propres, λ_i , sont les racines de ce polynôme (Théorème 2). Une condition suffisante mais non nécessaire pour que D soit diagonalisable est que le polynôme caractéristique soit scindé et que toutes ses **racines soient simples**. Dans la littérature, les systèmes pour lesquels au moins deux valeurs propres sont identiques sont dits « dégénérés ». Leurs matrices de diffusion ne sont alors pas diagonalisables et les vecteurs propres ne peuvent pas être définis de manière unique, ce qui limite les études [70].

- Vecteurs propres

Par définition, chaque vecteur propre de la matrice de diffusion et sa valeur propre associée vérifient l'équation :

$$Dv = \lambda v \quad \text{ou encore} \quad [D - \lambda I]v = 0 \quad (1.75)$$

D : Matrice de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

λ : Valeur propre associée au vecteur propre v ($m^2.s^{-1}$)

Une fois les valeurs propres déterminées, le calcul des vecteurs propres de la matrice de diffusion s'effectue par la résolution de cette équation.

4.5.1. Vecteurs propres et mécanismes de diffusion

4.5.1.1. Evolution des vecteurs propres avec la composition et la température

La dépendance en composition et en température des vecteurs propres a été étudiée dans plusieurs travaux [80, 83]. La Figure 14 représente le tracé, dans l'espace des compositions, des vecteurs propres associés à plusieurs compositions de verre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$. Cette représentation laisse apparaître deux clusters, l'un regroupant les vecteurs propres principaux, et l'autre les vecteurs propres secondaires. Les vecteurs propres semblent donc **peu dépendants de la composition** à partir du moment où les compositions considérées ne sont pas trop éloignées les unes des autres. Ils sont également **indépendants de la température** [67, 70, 83]. En revanche, ils changent en fonction du type de composant (oxydes, cations) utilisé pour décrire la composition [83]. Les vecteurs propres présentés au cours de cette étude seront exprimés à partir d'oxydes.

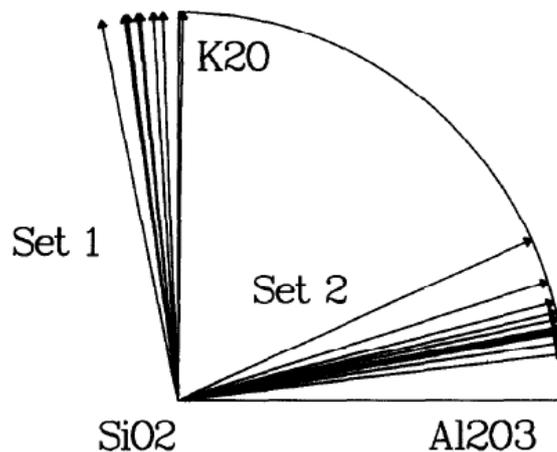
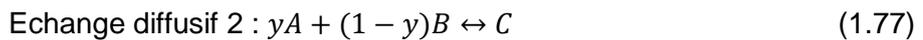
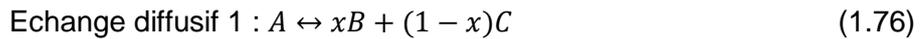


Figure 14 : Représentation dans l'espace des constituants (Al_2O_3 , K_2O , SiO_2) des vecteurs propres associés à différentes compositions de verre [83].

4.5.1.2. Définition des échanges diffusifs

Les vecteurs propres de la matrice de diffusion donnent également une information sur **les échanges diffusifs** qui se produisent au sein du bain de verre. Cette information permet une **description à l'échelle atomique des processus de diffusion**. La méthode utilisée pour déterminer les échanges diffusifs à partir des vecteurs propres est explicitée par Chakraborty et ses collaborateurs [83] et est reprise dans le paragraphe 3.2.2. du Chapitre 3. Pour un système composé de trois constituants A, B et C, la matrice de diffusion étant de dimension 2, les vecteurs propres possèdent deux composantes qui conduisent à deux échanges diffusifs de la forme :



Où x et y sont des coefficients stœchiométriques ($x \leq 1$ et $y \leq 1$).

Ces échanges sont une résultante de l'ensemble des mécanismes de diffusion qui se produisent au sein du bain de verre. Ils se lisent de la façon suivante (en prenant l'exemple de l'échange diffusif 1) : au cours de la diffusion, 1 mole de l'espèce A s'échange avec x moles de l'espèce B et $(1 - x)$ moles de l'espèce C .

4.5.1.3. Un outil de visualisation pratique de la diffusion chimique : le chemin de diffusion

Le **chemin de diffusion** représente le tracé, dans l'espace des concentrations, de l'ensemble des compositions le long d'un couple de diffusion (Figure 15). Ses propriétés ont été démontrées par Gupta et Cooper [75]:

- Il est contenu dans un parallélogramme défini par les droites parallèles à la direction des vecteurs propres. Deux des sommets de ce parallélogramme sont les compositions initiales.
- Proche des extrémités du chemin de diffusion (compositions initiales), les compositions évoluent suivant une direction parallèle au vecteur propre principal (direction 1 sur la Figure 15). Une fois que les compositions se rapprochent des arrêtes du parallélogramme, la direction de diffusion change et s'effectue suivant le vecteur propre secondaire (direction 2 sur la Figure 15).
- Le chemin de diffusion doit croiser le segment joignant les deux compositions initiales. L'intersection est le milieu du segment si les coefficients de diffusion $D_{i,j}$ sont constants ou peuvent être considérés comme tels.
- Le chemin de diffusion est une droite si les valeurs propres de la matrice de diffusion sont identiques ou si le segment joignant les deux compositions initiales a la même direction qu'un des vecteurs propres.

L'avantage du chemin de diffusion est donc qu'il permet d'avoir accès rapidement à un grand nombre d'informations, notamment sur la direction des vecteurs propres et sur l'évolution des compositions au cours de la diffusion. S'il a la forme d'un « S », les espèces qui présentent des phénomènes de *uphill diffusion* peuvent être identifiées.

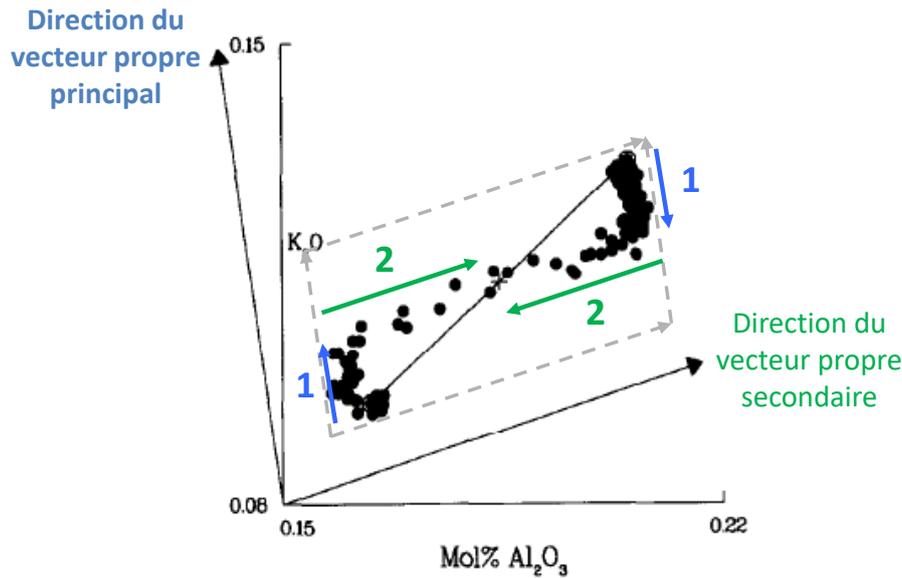


Figure 15: Chemin de diffusion d'après [83] pour un couple de diffusion. Le système considéré est le système $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, SiO_2 étant choisi comme composant dépendant.

4.5.2. Valeurs propres et cinétiques de diffusion

Les valeurs propres de la matrice de diffusion sont homogènes à des coefficients de diffusion. Elles s'expriment en m^2/s et donnent une indication sur la **fréquence des échanges diffusifs**. Par exemple, si la valeur propre associée à l'échange diffusif 1 est plus grande que celle associée à l'échange diffusif 2, alors l'échange diffusif 1 a plus de chances de se produire que le deuxième.

Contrairement aux vecteurs propres, les valeurs propres sont indépendantes du choix des composants utilisés pour décrire la diffusion (oxydes, cations) mais sont très **sensibles à la température et à la composition**. La Figure 16 représente l'évolution, dans un diagramme d'Arrhenius, des valeurs propres associées à différentes compositions de verre du système $Al_2O_3-K_2O-SiO_2$ [83]. Il apparaît que les valeurs propres des verres péralkalins sont plus élevées et évoluent moins en température que celles des verres péralumineux. Ces résultats sont à corrélérer à la mobilité des espèces puisque les cations alcalins se déplacent plus facilement que des cations intermédiaires tels que Al^{3+} . L'évolution des valeurs propres en température n'a pas beaucoup été étudiée. Généralement, il est considéré qu'elles suivent un comportement Arrhénien [70, 83] (comme c'est le cas dans la Figure 16) ce qui permet de déterminer des énergies d'activation des échanges diffusifs.

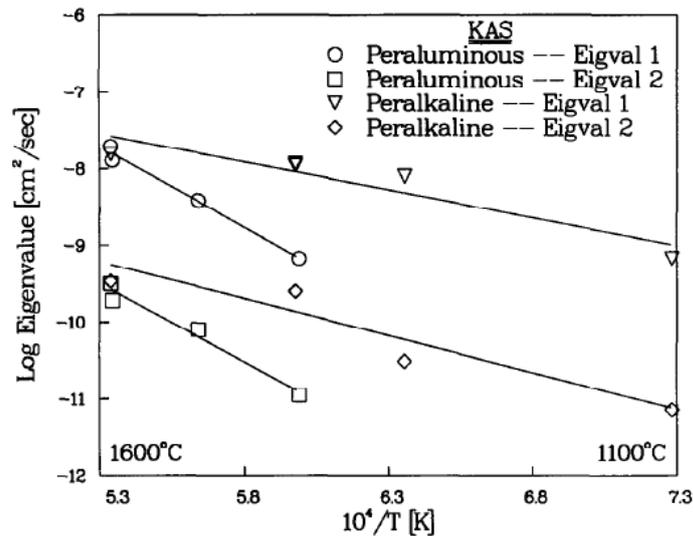


Figure 16 : Graphe de l'évolution des valeurs propres en fonction de la température pour différentes compositions du système $Al_2O_3-K_2O-SiO_2$ [83].

4.6. Etat de l'art sur la diffusion multicomposants dans les systèmes silicatés

A l'origine, la diffusion multicomposants a été étudiée et utilisée pour décrire des systèmes de type métalliques [84-88]. Elle a ensuite suscité l'intérêt des géologues [60, 64, 68, 70, 83] (étude des magmas) et, plus récemment, des verriers [78]. Les informations qu'elle apporte permettent de caractériser les cinétiques de dissolution de cristaux [3] ou encore de comprendre les mécanismes à l'origine de l'homogénéisation des verres. Les systèmes silicatés considérés sont essentiellement des compositions aluminosilicates d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux [3, 34, 60, 64, 68, 70, 72, 78, 83, 89]. A notre connaissance, seules deux études concernent des compositions de type borosilicates de sodium. La première a été menée dans le système ternaire $SiO_2-Na_2O-B_2O_3$ simple [90] et l'autre porte sur une composition de verre plus complexe du système $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-B_2O_3$ [91]. Pour ces deux cas, la matrice de diffusion n'a pas été déterminée, seuls des coefficients de diffusion effectifs binaires ont été calculés, ce qui est courant lors des études de diffusion multicomposants. Quelques auteurs seulement se sont intéressés à la détermination de matrices de diffusion dans des systèmes silicatés. Claireaux [78] a fait un inventaire des échanges diffusifs pouvant être extraits de ces études. Ces derniers ont été répertoriés dans le Tableau 5.

Système	T (°C)	Echanges diffusifs	Valeurs propres (x10 ⁻⁸ cm ² /s)	Références
Na ₂ O-CaO-SiO ₂	1200	$Na_2O \leftrightarrow 0,85 CaO + 0,15 SiO_2$ $0,27 Na_2O + 0,73 CaO \leftrightarrow SiO_2$	105 4,4	[79]
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1400	$K_2O \leftrightarrow 0,14 Al_2O_3 + 0,86 SiO_2$ $0,75 Al_2O_3 + 0,25 K_2O \leftrightarrow SiO_2$	0,07 0,001	[83]
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1400	$K_2O \leftrightarrow 0,01 Al_2O_3 + 0,99 SiO_2$ $0,8 Al_2O_3 + 0,02 K_2O \leftrightarrow SiO_2$	10,8 0,04	[83]
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1600	$K_2O \leftrightarrow 0,02 Al_2O_3 + 0,98 SiO_2$ $0,8 Al_2O_3 + 0,02 K_2O \leftrightarrow SiO_2$	14,4 0,08	[83]
Na ₂ O-K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O	1600	$Na_2O \leftrightarrow SiO_2$ $K_2O \leftrightarrow SiO_2$ $Al_2O_3 + 0,08 K_2O + 0,21 Na_2O + 0,28 H_2O \leftrightarrow 1,57 SiO_2$ $H_2O \leftrightarrow SiO_2$	550 540 3,4 280	[70]
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1500	$CaO \leftrightarrow 0,58 Al_2O_3 + 0,42 SiO_2$ $Al_2O_3 \leftrightarrow 0,15 CaO + 0,85 SiO_2$	99 23	[68]
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1500	$CaO \leftrightarrow 0,41 Al_2O_3 + 0,59 SiO_2$ $0,81 Al_2O_3 + 0,19 CaO \leftrightarrow SiO_2$	34 8,3	[68]
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1500	$CaO \leftrightarrow 0,54 Al_2O_3 + 0,46 SiO_2$ $0,93 Al_2O_3 + 0,07 CaO \leftrightarrow SiO_2$	47 23	[68]
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1500	$CaO \leftrightarrow 0,52 Al_2O_3 + 0,48 SiO_2$ $0,62 Al_2O_3 + 0,38 CaO \leftrightarrow SiO_2$	36 11	[68]
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1550	$MgO \leftrightarrow 0,54 Al_2O_3 + 0,46 SiO_2$ $0,68 Al_2O_3 + 0,32 MgO \leftrightarrow SiO_2$	70 20	[60]
CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1500	$CaO \leftrightarrow 0,36 MgO + 0,32 Al_2O_3 + 0,32 SiO_2$ $MgO \leftrightarrow 0,07 CaO + 0,53 Al_2O_3 + 0,40 SiO_2$ $0,13 CaO + 0,26 MgO + 0,61 Al_2O_3 \leftrightarrow SiO_2$	59 26 3,2	[60]
Na ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1200	$Na_2O + 0,02 Al_2O_3 \leftrightarrow 0,92 CaO + 0,09 SiO_2$ $CaO + 0,02 Na_2O \leftrightarrow 0,47 Al_2O_3 + 0,52 SiO_2$ $CaO + 0,17 SiO_2 \leftrightarrow 0,15 Na_2O + 0,99 Al_2O_3$	29,5 0,58 0,3	[80]
SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaO-Na ₂ O-K ₂ O	1500	$Na_2O \leftrightarrow \text{Autres constituants}$ $CaO + K_2O \leftrightarrow \text{Autres constituants}$ $MgO \leftrightarrow CaO$ $CaO + MgO \leftrightarrow SiO_2 + Al_2O_3$ $TiO_2 \leftrightarrow SiO_2$ $Al_2O_3 \leftrightarrow SiO_2$	306,48 135,87 80,48 35,26 20,78 14,64	[3]

Tableau 5 : Récapitulatif des échanges diffusifs déterminés dans la littérature. Les espèces majoritairement présentes au cours des échanges diffusifs sont en couleurs. Les alcalins sont en orange, les alcalino-terreux en rouge, les oxydes intermédiaires en bleu et les oxydes formateurs en vert.

Les informations extraites de ce tableau permettent de se rendre compte que, parmi les principales espèces mises en jeu au cours des échanges diffusifs, SiO_2 est toujours présent excepté dans les systèmes contenant à la fois des alcalins et des alcalino-terreux où ces deux espèces s'échangent majoritairement. Dans les verres d'aluminosilicates d'alcalins, l'échange diffusif principal est un échange entre l'alcalin et SiO_2 . En revanche, pour les aluminosilicates d'alcalino-terreux, l'alcalino-terreux s'échange non seulement avec du silicium mais aussi avec de l'aluminium. Ces échanges sont cohérents avec le fait que les alcalins et les alcalino-terreux sont les espèces les plus rapides. A l'inverse, les échanges diffusifs secondaires ou d'ordre plus élevé mettent en jeu les espèces lentes, principalement l'aluminium et le silicium. L'ensemble de ces observations montre qu'il est possible de dégager certaines tendances pour les échanges diffusifs en fonction du type de système considéré. Il semblerait que les éléments d'une même famille chimique aient un comportement diffusif similaire (alcalins, alcalino-terreux).

4.7. Existe-t-il un lien entre diffusion chimique et autodiffusion ?

Comme nous avons pu le voir précédemment, la diffusion chimique et l'autodiffusion caractérisent le transport des espèces en présence ou non de gradients de concentration dans le verre. Certains auteurs se sont questionnés sur la possibilité de relier ces deux types de diffusion et ont proposé de nouvelles expressions du flux qui mettent en jeu la somme de termes corrélés à l'autodiffusion d'une part et à la diffusion chimique d'autre part [92-94]. Un point commun à tous les modèles proposés est que lorsque la concentration de l'espèce qui diffuse diminue, son coefficient de diffusion effectif binaire se rapproche de son coefficient de diffusion de traceur (autodiffusion). Cependant, il a été montré que ces modèles mathématiques ne sont pas toujours prédictifs, notamment lorsqu'il s'agit de calculer les coefficients de la matrice de diffusion à partir de coefficients d'autodiffusion déterminés par la méthode des traceurs [82].

A retenir :

La diffusion chimique met en jeu des couplages diffusifs entre les différentes espèces qui peuvent se manifester à travers des phénomènes de *uphill diffusion* ou par le fait que la mobilité d'une espèce puisse être fortement influencée par le gradient de concentration d'une autre espèce. La deuxième loi de Fick généralisée en écriture matricielle est un outil puissant pour décrire la diffusion chimique dans des systèmes multicomposants. Le calcul des vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion permet d'avoir une description précise des mécanismes diffusifs. Cependant, les paragraphes précédents montrent que le protocole d'étude de la diffusion multicomposants demande de la rigueur et est complexe à mettre en place. Pour cette raison, les études portant sur cette thématique concernent généralement des systèmes ne dépassant pas 3 ou 4 oxydes.

5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'autodiffusion et la diffusion chimique ont été présentées de façon détaillée. Nous avons montré que les lois d'autodiffusion, bien que beaucoup utilisées dans la littérature, ne sont pas toujours les mieux adaptées pour décrire la diffusion multicomposants dans le domaine du liquide surfondu car elles ne prennent pas en compte la dynamique coopérative entre les atomes. La diffusion chimique, en revanche, permet de retranscrire les couplages diffusifs qui peuvent exister entre les différentes espèces. Ces derniers se manifestent par des phénomènes de *uphill diffusion* qui traduisent la diffusion d'une espèce contre son gradient de concentration. Mathématiquement, la présence de couplages diffusifs nécessite une définition du flux qui puisse prendre en compte les flux des autres espèces. Cette expression du flux implique de réécrire les lois de Fick sous une forme généralisée en écriture matricielle. Les coefficients de la matrice de diffusion sont déterminés à partir de couples de diffusion et un traitement mathématique des données permet de calculer les vecteurs propres et les valeurs propres de cette matrice. Les vecteurs propres contiennent des informations sur la stœchiométrie d'échange des espèces au cours de la diffusion et les valeurs propres fournissent une indication sur la fréquence de ces échanges. Cette bibliographie rend bien compte du potentiel de la diffusion chimique pour décrire la diffusion dans nos systèmes. En revanche, si les échanges diffusifs permettent de quantifier les stœchiométries d'échange, les mécanismes de diffusion chimique ne sont pas toujours bien compris à cause de la complexité structurale des systèmes ioniques. Dans ce manuscrit, nous cherchons donc à attribuer un sens physique à ces échanges en nous basant sur des données structurales. Ces données sont abondantes dans les verres borosilicates de sodium et permettent de prédire, en première approximation, le comportement de nos verres avec la température.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

1. Introduction	63
2. Choix des systèmes	63
2.1. Verre nucléaire de référence	63
2.2. Verres des tests de diffusion	65
3. Synthèse des verres	66
3.1. Etude préliminaire	66
3.2. Protocole d'élaboration des verres	68
4. Protocole d'étude de la diffusion multicomposants	69
4.1. Tests de diffusion	69
4.2. Mesure des profils de concentration	71
4.3. Détermination des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice de diffusion.....	73
4.4. Evaluation des incertitudes	74
5. Techniques analytiques	75
5.1. Techniques d'analyses microscopiques.....	75
5.2. Propriétés de transport	78
5.3. Comportement thermique des verres, tendance à la cristallisation.....	79
5.4. Caractérisations structurales : Résonance Magnétique Nucléaire	81
6. Conclusion	83

1. INTRODUCTION

En s'appuyant sur les travaux réalisés dans la littérature, ce chapitre présente le protocole expérimental choisi pour étudier la diffusion multicomposants dans un verre de référence, le verre SBN68-18. Dans un premier temps, le choix des différentes compositions de verre considérées est justifié et la méthodologie utilisée pour obtenir les profils de concentration est détaillée. Nous verrons ensuite comment ces données ont été traitées pour remonter à la matrice de diffusion. Les différentes techniques analytiques et conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude sont également présentées.

2. CHOIX DES SYSTEMES

2.1. Verre nucléaire de référence

Le verre R7T7 est le verre français de référence pour le conditionnement des combustibles usés de type Uranium Oxyde [95]. Il contient une quarantaine d'oxydes, dont les radionucléides (produits de fission et actinides mineurs) à confiner. Une telle multitude d'éléments rend délicate la compréhension de ses propriétés physico-chimiques. Pour cette raison, les études de base sur les verres nucléaires sont effectuées à partir de systèmes simplifiés dont les compositions sont ensuite complexifiées. Le verre R7T7 est principalement constitué d'une matrice alumino-borosilicate de sodium (représentant 80 % massiques d'oxydes) au sein de laquelle sont incorporés les autres éléments chimiques (représentant 20 % massiques d'oxydes). L'étude bibliographique présentée dans le chapitre précédent a permis de mettre en évidence que la diffusion multicomposants est généralement étudiée dans des systèmes ternaires. La composition de verre choisie pour ces travaux correspond donc au verre R7T7 simplifié en considérant ses trois principaux oxydes, à savoir, SiO_2 , Na_2O et B_2O_3 (représentant 70 % massiques d'oxydes du verre R7T7), dans les mêmes rapports molaires. Ce verre, plus connu sous le nom de verre CJ1 [96], a déjà fait l'objet de plusieurs travaux au CEA [97-100]. Afin de garder une certaine cohérence dans nos notations, nous avons décidé de le renommer **SBN68-18** (68 % molaires de SiO_2 , 18 % molaires de B_2O_3) pour la suite. Dans la Figure 17, le verre SBN68-18 est représenté dans les diagrammes de phases stables et d'immiscibilité du système ternaire SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 . D'après ces diagrammes, il semblerait que les phases cristallines les plus susceptibles de se former dans nos systèmes soient des **polymorphes de silice ou des borosilicates de sodium**. Par ailleurs, le verre SBN68-18 est très proche du domaine d'immiscibilité, l'apparition de **séparation de phase** n'est donc pas à exclure au cours de nos expérimentations.

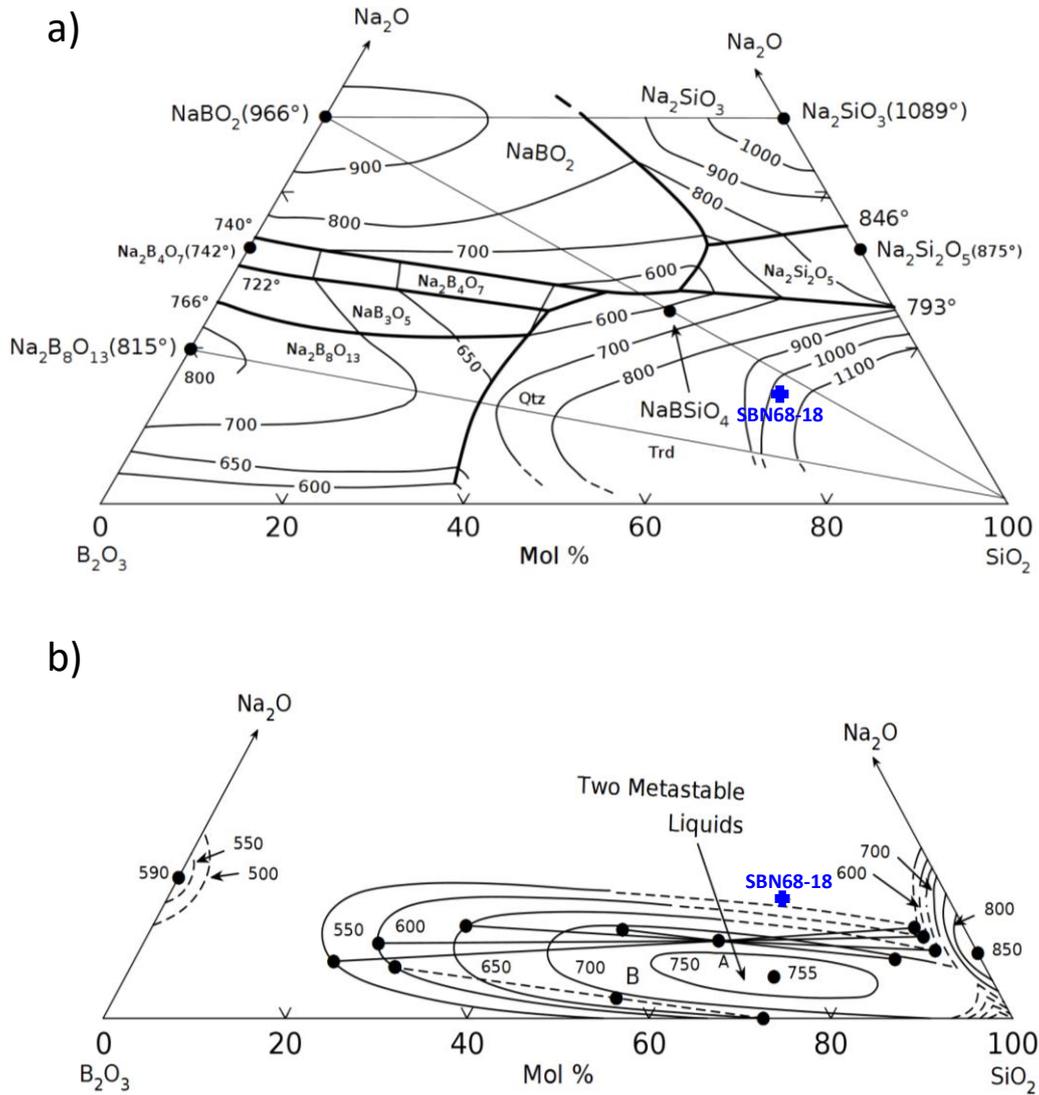


Figure 17 : a) Diagramme de phases stables [18] et b) diagramme d'immiscibilité [101] du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Le verre SBN68-18 a été placé dans chacun de ces diagrammes.

Dans le Chapitre 5, une complexification des systèmes est initiée en ajoutant du lanthane aux verres pour simuler un des lanthanides majoritairement présents dans la composition du verre R7T7. Le verre qui sert de référence pour cette partie de l'étude est le verre **SBN68-18_3La** qui correspond au verre SBN68-18 auquel 3 %mol. de La_2O_3 ont été ajoutés tout en préservant les rapports molaires entre les oxydes Na_2O , B_2O_3 et SiO_2 . Sa composition est (%mol.) : 65,70 SiO_2 -17,50 B_2O_3 -13,80 Na_2O -3,00 La_2O_3 .

2.2. Verres des tests de diffusion

2.2.1. Cas du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

Le verre SBN68-18 contient 3 oxydes donc au moins deux couples de diffusion sont nécessaires pour déterminer la matrice de diffusion. Nous avons choisi d'en ajouter un troisième pour augmenter la précision sur nos résultats. Les 6 compositions de verre utilisées pour ces expériences ont été définies à partir des travaux de Trial et Spera [79] présentés dans le paragraphe 4.4.2. du Chapitre 1. Ainsi, l'angle entre les couples de diffusion a été défini à 60° dans l'espace des compositions afin de maximiser les chances d'avoir une direction de diffusion proche de celle d'un vecteur propre. Nous avons également choisi de garder la concentration en un oxyde constante le long de chaque couple de diffusion et l'écart de concentration entre les deux oxydes restants a été fixé à 4 %mol. (≈ 4 %mass.). Cet écart permet que les profils de concentration ne soient pas masqués par le bruit des mesures tout en gardant des variations de densité entre les verres qui puissent être considérées comme négligeables. Dans tout ce qui suit, les verres seront désignés SBNx-y où x et y sont respectivement les concentrations molaires en SiO_2 et B_2O_3 dans le verre. L'ensemble des compositions de verre considérées dans cette étude sont replacées dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ à la Figure 18.

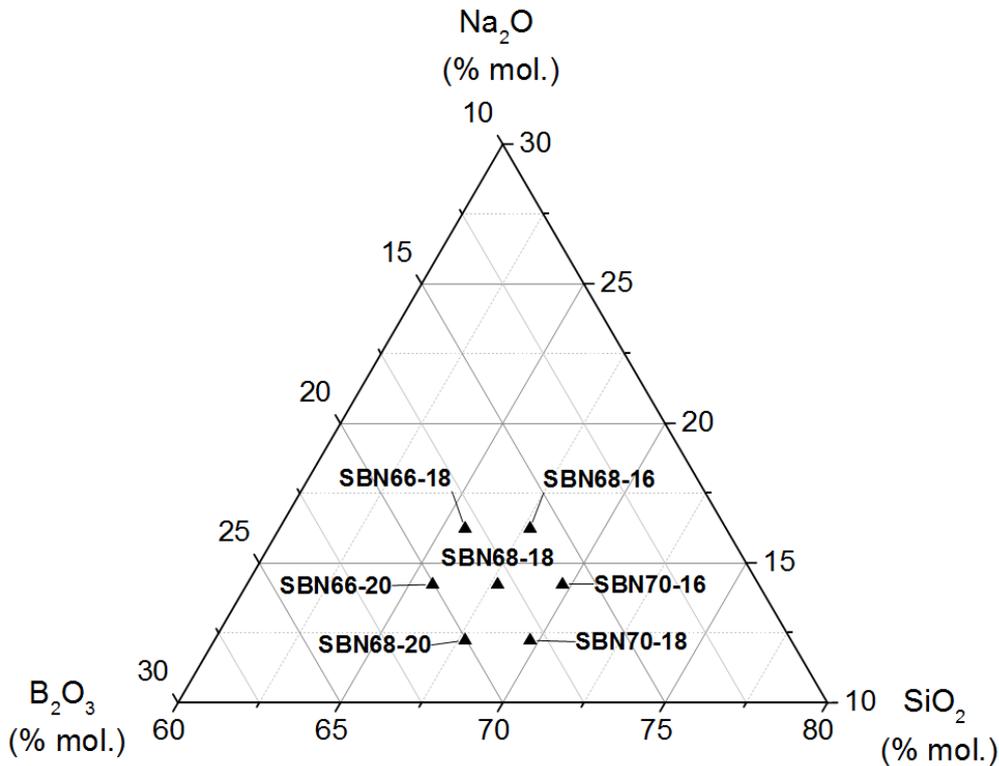


Figure 18 : Compositions de verre utilisées lors des tests de diffusion replacées dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.

2.2.2. Cas du quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

Dans ce système, la matrice de diffusion n'a pas été déterminée, nous avons juste voulu caractériser l'influence de gradients de concentration en B_2O_3 , Na_2O et SiO_2 sur la diffusion du lanthane. Pour cela, nous avons réalisé trois expériences de diffusion au cours desquelles nous avons mis en contact une pastille de verre SBN68-18 avec une pastille de verre dont la composition est celle du verre SBN68-18 à laquelle un des trois oxydes a été substitué par 3 %mol. de La_2O_3 . Ces verres au lanthane ont été nommés SBN68-18_3LaX où X représente l'élément qui a été substitué (Si, Na ou B).

3. SYNTHÈSE DES VERRES

3.1. Etude préliminaire

Lors de l'élaboration des verres, des phénomènes de volatilisation non négligeables se produisent qui ont pour conséquence d'éloigner les compositions de verre réelles des compositions théoriques. Selon la littérature, dans les verres borosilicates de sodium, les espèces qui volatilisent sont des borates de sodium de type NaBO_2 et/ou $\text{Na}(\text{BO}_2)_2$ [102]. Dans cette étude, les quantités de sodium et de bore ont donc été surestimées lors des pesées afin de compenser l'effet de la volatilisation. Au préalable, plusieurs verres ont été élaborés dans le but de connaître les quantités de sodium et de bore à ajouter aux compositions pour se rapprocher des compositions de verre voulues. Les résultats montrent que le verre SBN65-20 est le verre dont la composition réelle se rapproche le plus de celle du verre SBN68-18 après élaboration (voir Annexe 1). En considérant que dans le petit domaine de composition considéré dans cette étude, les phénomènes de volatilisation se produisent de la même manière quelle que soit la composition, de nouvelles compositions de verre corrigées ont pu être calculées (voir la colonne « composition pesée » dans le Tableau 18 de l'Annexe 1). A l'issue de l'élaboration de ces verres, les compositions obtenues sont proches des compositions visées même si quelques écarts persistent (Tableau 6 et Tableau 7).

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

	Composition théorique (%mol.)			Densité théorique	Composition analysée (%mol.)			Composition analysée moyenne (%mol.)		
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O
SBN68-18	67,73	18,04	14,23	2,5673	65,26 (±0,47)	20,98 (±0,44)	13,76 (±0,16)	--	--	--
SBN70-16	69,73	16,04	14,23	2,5692	69,00 (±0,58)	16,40 (±0,59)	14,59 (±0,49)	67,38	17,97	14,64
SBN66-20	65,73	20,04	14,23	2,5654	65,76 (±0,45)	19,54 (±0,50)	14,70 (±0,47)			
SBN70-18	69,73	18,04	12,23	2,5756	70,88 (±0,79)	17,69 (±0,75)	11,42 (±0,51)	68,15	17,55	13,51
SBN66-18	65,73	18,04	16,23	2,5591	65,42 (±0,32)	18,98 (±0,29)	15,60 (±0,24)			
SBN68-20	67,73	20,04	12,23	2,5736	67,18 (±0,43)	19,67 (±0,52)	13,15 (±0,41)	67,54	17,77	14,69
SBN68-16	67,73	16,04	16,23	2,5610	67,90 (±0,44)	15,86 (±0,60)	16,23 (±0,44)			

Tableau 6 : Compositions théoriques et analysées des verres utilisés pour l'étude de la diffusion chimique dans le ternaire SiO₂-Na₂O-B₂O₃. Les verres les plus denses (en bleu) contiennent quelques ppm de cobalt. La composition moyenne de chaque couple de diffusion est donnée dans la dernière colonne du tableau.

Nom du verre	Composition théorique (%mol.)				Composition analysée (%mol.)			
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	La ₂ O ₃
SBN68-18	67,73	18,04	14,23	0,00	68,21 (±0,51)	18,41 (±0,65)	13,38 (±0,28)	0,00
SBN68-18_3LaSi	64,73	18,04	14,23	3,00	65,46 (±0,48)	16,71 (±0,50)	14,59 (±0,25)	3,24 (±0,06)
SBN68-18_3LaNa	67,73	18,04	11,23	3,00	68,90 (±0,76)	17,30 (±0,75)	10,72 (±0,17)	3,02 (±0,06)
SBN68-18_3LaB	67,73	15,04	14,23	3,00	68,21 (±0,73)	15,21 (±0,80)	13,27 (±0,21)	3,30 (±0,08)

Tableau 7 : Compositions théoriques et analysées des verres utilisés pour l'étude de la diffusion chimique dans le quaternaire SiO₂-Na₂O-B₂O₃-La₂O₃. Quelques ppm de cobalt ont été ajoutés aux verres au lanthane.

3.2. Protocole d'élaboration des verres

Les verres ont été préparés par lots de 100 g à partir des précurseurs SiO_2 , Na_2CO_3 , La_2O_3 et H_3BO_3 . Avant d'être pesées, les poudres de SiO_2 et Na_2CO_3 ont été placées une nuit dans une étuve chauffée à 120 °C afin d'éliminer toute trace d'eau. Quelques ppm de cobalt ont été ajoutés aux verres les plus denses de chaque couple de diffusion pour les colorer en bleu et ainsi faciliter la localisation de l'interface à l'issue des tests de diffusion. Avant l'élaboration, les poudres sont mélangées pendant 15 minutes à l'aide d'un mélangeur mécanique de type Turbula. Elles sont ensuite versées dans un creuset en alliage platine-rhodié avant d'être insérées à froid dans un four à moufle que nous appellerons le four d'élaboration. La rampe de montée en température suivie au cours du cycle est de 400 °C/h (Figure 19). Un palier d'une heure est effectué à 800 °C pour permettre la décarbonatation du précurseur Na_2CO_3 (voir les résultats des analyses ATD/ATG effectuées sur un mélange de précurseurs dans l'Annexe 2). Le mélange vitrifiable est ensuite chauffé jusqu'à 1400 °C³. Cette température est maintenue pendant trois heures afin d'éliminer les bulles contenues dans le liquide silicaté et de favoriser son homogénéité.

Pendant cet affinage, un deuxième four à moufle (le four de recuit) contenant des creusets en carbone⁴ de section carrée (2,5 cm²) est préchauffé à une température légèrement plus élevée que la température de transition vitreuse des verres (T_g+20 °C). Une fois les verres prêts pour la coulée, les creusets en carbone vides sont retirés à chaud du four de recuit et placés devant le four d'élaboration. Les verres sont alors coulés dans ces creusets puis recuits pendant 1,5 h dans le four de recuit. Un refroidissement lent à 30 °C/h est ensuite imposé jusqu'à 300 °C, puis le four est coupé. Une fois à température ambiante, les barreaux de verre sont démoulés.

L'opération de recuit permet de libérer les contraintes internes emmagasinées par le verre lors de sa trempe entre 1400 °C et la température de transition vitreuse. Cette étape est indispensable à notre protocole car les verres doivent avoir une résistance mécanique suffisante pour ne pas casser au cours des différentes étapes d'usinages effectuées par la suite. Il est à noter qu'avec la volatilisation, le recuit a été le deuxième point dur auquel nous

³ Nous avons choisi une température d'élaboration aussi élevée car nous avons constaté qu'à cette température, les verres ont tendance à moins casser après recuit.

⁴ Les recuits ont été réalisés dans des creusets en carbone car les verres sont indémoulables dans d'autres types de creusets « standard » et notamment dans des creusets en alliage platine-or.

avons été confrontés au cours de cette thèse. Les verres élaborés sont très fragiles et ont tendance à se casser très facilement, même après un recuit. Différents protocoles ont été testés avec différents paliers de recuit, différentes vitesses de refroidissement et différents types de creusets. Parmi tous ces protocoles, celui présenté précédemment est de loin le plus satisfaisant. Nous avons également pu constater que les verres ont tendance à moins casser lorsqu'ils sont recuits en plus petites quantités (environ 50 g). Au Chapitre 4, nous proposons une explication pour justifier ce comportement des verres.

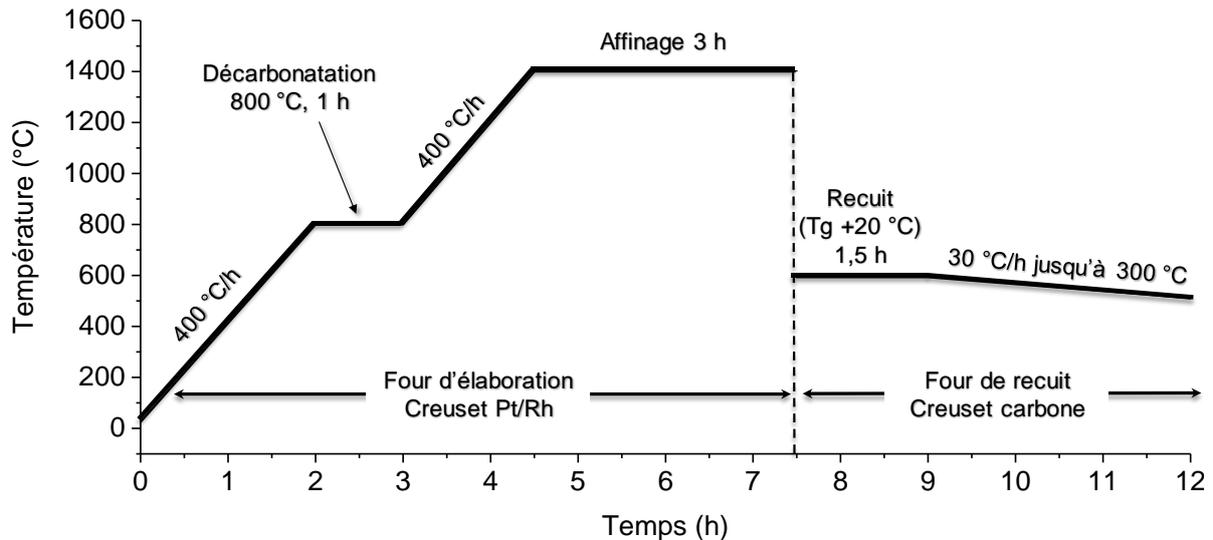


Figure 19 : Cycle thermique suivi lors de la synthèse des verres.

4. PROTOCOLE D'ETUDE DE LA DIFFUSION MULTICOMPOSANTS

4.1. Tests de diffusion

Une fois les verres élaborés et recuits, les barreaux ont été envoyés à l'entreprise PrimeVerre où ils ont été carottés puis découpés de sorte à obtenir des pastilles de verre cylindriques de 5 mm de diamètre et 4 mm de hauteur (Figure 20). Ces petites dimensions ont été choisies pour éviter les phénomènes de convection (voir paragraphe 4.4.1.) et minimiser les gradients thermiques le long des assemblages de verre. D'autre part, l'épaisseur des pastilles a été fixée à 4 mm afin de pouvoir considérer que la diffusion se produit dans un milieu semi-infini et leur diamètre a été choisi suffisamment grand pour s'assurer que les effets de bord ne perturbent pas les profils de diffusion.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur la recherche des creusets les mieux adaptés pour l'étude. Très vite⁵, notre choix s'est tourné vers des creusets en platine en raison de la bonne résistance mécanique et de la grande inertie chimique de ce matériau. Les creusets mesurent 1 cm de hauteur et 5 mm de largeur, s'ajustant ainsi parfaitement à la taille des pastilles.

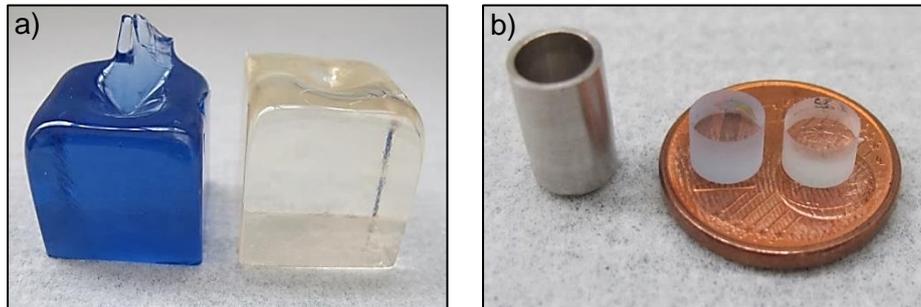


Figure 20 : a) Barreaux de verre après recuit dans des creusets en graphite, b) Pastilles de verre usinées et creuset en platine utilisé pour les tests de diffusion.

Pour l'étude du verre SBN68-18, avant les expériences de diffusion, deux pastilles de verre de compositions diamétralement opposées dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ sont insérées dans chaque creuset (voir la Figure 18). La pastille la plus dense (qui est bleue en raison des quelques ppm de cobalt) est placée dans la partie basse du creuset pour ne pas favoriser des conditions susceptibles de donner lieu à de la convection. De même, pour l'étude du quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, ce sont les verres au lanthane qui sont systématiquement placés en bas du creuset au cours des expériences de diffusion. Les assemblages de verres sont ensuite introduits à chaud dans un four tubulaire préchauffé à la température du recuit de diffusion. La durée du palier est fonction de la température choisie pour les expériences. Le Tableau 8 regroupe l'ensemble des tests de diffusion qui ont été réalisés et les temps de recuit correspondants. A l'issue des tests de diffusion, les assemblages de verre sont transférés à chaud dans un autre four tubulaire préchauffé à la température de transition vitreuse du verre SBN68-18. Ils sont recuits 1,5 h à cette température puis la chauffe est coupée. A froid, les échantillons sont retirés du four et

⁵ Il a été envisagé dans un premier temps de réaliser les expériences de diffusion dans des creusets en silice frittée ou en alumine. Etant donné que l'aluminium a tendance à diffuser dans notre gamme de température et que nos verres n'en contiennent pas, nous avons jugé préférable de ne pas utiliser ce matériau pour nos creusets. Quant aux creusets en silice frittés, quelques tests ont montré une légère diffusion du silicium ainsi qu'une cristallisation de cristobalite le long des parois. De plus, ces creusets cassent lors de la trempe thermique.

découpés dans le sens de leur longueur (Figure 21) à l'aide d'une scie à fil. Ils sont ensuite mis en résine puis polis pour pouvoir être analysés par microsonde ou NanoSIMS.

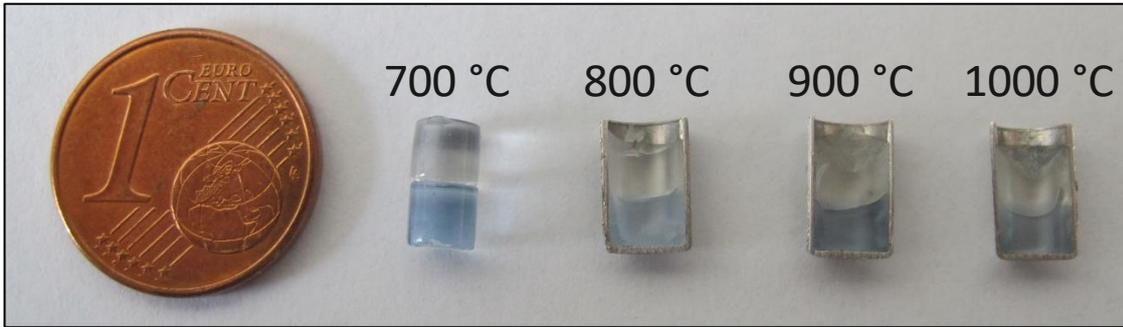


Figure 21 : Photographie des tests de diffusion réalisés entre 700 °C et 1000 °C.

Il est à noter que les expériences à 1100 °C ont été reproduites deux fois pour différents temps afin de vérifier qu'à cette température, les verres ne sont pas sujets à de la convection.

Système	Température de recuit	Durée du recuit de diffusion
SiO ₂ -Na ₂ O-B ₂ O ₃	700 °C	4 h
	800 °C	1 h 30 min, 3 h
	900 °C	2 h
	1000 °C	30 min
	1100 °C	20 min, 1 h 20 min
SiO ₂ -Na ₂ O-B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	1100 °C	20 min

Tableau 8 : Récapitulatif des recuits de diffusion réalisés.

4.2. Mesure des profils de concentration

L'ensemble des couples de diffusion a d'abord été analysé par microsonde à raison d'un point tous les 10 µm (voir le paragraphe 5.1.3. de ce chapitre pour la justification). Cependant, les épaisseurs de diffusion des tests réalisés à 700 °C et 800 °C pendant 4 h (700 °C) et 1,5 h (800 °C) ne dépassent pas quelques dizaines de micromètres ce qui limite les analyses à 3-4 points de mesure à l'interface entre les verres. Etant donné que la fonction erreur utilisée pour ajuster les profils de concentration est très sensible à leur forme, il nous a semblé délicat d'utiliser ces données pour déterminer avec précision la matrice de diffusion. Pour augmenter le nombre de points de mesure à l'interface, nous avons envisagé de recuire plus longtemps les échantillons afin de laisser le temps aux espèces de diffuser sur de plus grandes distances. Cependant, à 800 °C, au bout de trois heures, l'interface entre les verres

a complètement cristallisé, rendant impossible la mesure des profils. Ce sont donc les échantillons recuits à 800 °C pendant 1,5 h qui ont été retenus pour déterminer la matrice de diffusion. Pour ce temps de recuit, quelques cristaux ont été observés ponctuellement mais ces derniers n'ont pas gêné la mesure des profils. Nous avons décidé d'opter pour une technique d'analyse avec une meilleure précision spatiale que la microsonde électronique de sorte à augmenter la résolution des profils. Notre choix s'est tourné vers la NanoSIMS car cette technique permet de doser les éléments légers (pas de migration du sodium) et de descendre à un pas de mesure de l'ordre du micron. Ainsi, un jeu de profils a pu être mesuré pour chacun des couples de diffusion réalisés à 700 °C et 800 °C.

Les tests de diffusion recuits entre 900 °C et 1100 °C ont été analysés par microsonde électronique uniquement. Cependant, le bore et le sodium sont des éléments difficiles à doser avec cette technique ; le bore en raison de sa faible masse molaire atomique et le sodium à cause de sa tendance à migrer sous l'effet du faisceau d'électrons. Ces deux éléments étant présents en quantités non négligeables dans les verres étudiés (une somme d'environ 32 %mol.), l'erreur commise lors de leur comptage se répercute également sur la quantification du silicium. Il en résulte que les profils de diffusion mesurés par microsonde ont des points plus dispersés que ceux mesurés par NanoSIMS. Dans le but de minimiser l'impact des incertitudes de mesure lors des ajustements, 6 traversées ont été mesurées pour chaque échantillon, soit 18 traversées en considérant les 3 couples de diffusion. Ces traversées ont systématiquement été réalisées au centre des échantillons. Pour pouvoir ajuster le modèle mathématique aux données analytiques, les profils de concentration doivent être recentrés sur l'abscisse $x = 0$. Pour cette raison, ils sont ajustés une première fois indépendamment les uns des autres en appliquant la loi utilisée pour calculer les coefficients de diffusion effectifs binaires :

$$C_i(x) = \frac{C_{i,-\infty} + C_{i,+\infty}}{2} + \frac{C_{i,+\infty} - C_{i,-\infty}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_0}{2\sqrt{D_i t}}\right) \quad (2.1)$$

Avec le changement de variable $x' = x - x_0$.

Les valeurs de x_0 sont différentes pour chacune des traversées réalisées sur un même échantillon car l'interface entre les verres n'est pas plane. En effet, le verre a tendance à adhérer au creuset (fort mouillage du verre) ce qui a pour conséquence la formation d'un ménisque concave dont la courbure est d'autant plus élevée que la température augmente (Figure 22).

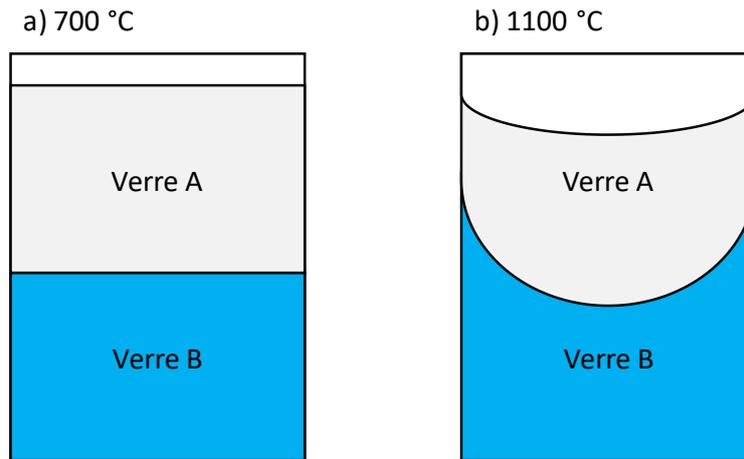


Figure 22 : Schémas représentant l'interface entre les verres pour des tests de diffusion réalisés à a) 700 °C et b) 1100 °C.

4.3. Détermination des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice de diffusion

Pour les expériences réalisées dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, les profils de concentration ont été ajustés à l'aide d'un programme dédié à l'étude de la diffusion multicomposants et développé par Saint-Gobain Recherche sur le logiciel Python⁶. Le principe général de ce programme consiste à minimiser l'écart entre des profils de concentration expérimentaux et théoriques afin de déterminer les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion.

Avant d'explicitier davantage le fonctionnement du programme d'ajustement, les hypothèses qui lui sont sous-jacentes doivent être rappelées :

- (1) la diffusion est unidirectionnelle dans la direction orthogonale à l'interface entre les verres
- (2) les coefficients de la matrice de diffusion sont localement indépendants de la composition ou peuvent être considérés comme tels
- (3) les variations de densité entre les verres du couple de diffusion sont suffisamment petites pour que les concentrations utilisées pour exprimer la loi de Fick généralisée en écriture matricielle puissent être exprimées en fraction massique.

La procédure d'ajustement des données se déroule en 3 principales étapes. Dans un premier temps, les conditions aux limites, c'est-à-dire les concentrations moyennes aux extrémités

⁶ Le programme d'ajustement est en libre accès à l'adresse internet suivante : <https://pypi.python.org/pypi/multidiff/0.1.1>.

des profils, sont calculées. Cette étape est primordiale pour la qualité du *fit* final. En effet, en raison des phénomènes de volatilisation auxquels ont été sujets les verres au cours de leur élaboration, les pastilles de verre utilisées lors des expériences de diffusion ont des compositions qui peuvent être différentes (jusqu'à 1 %mol.) de celles analysées initialement par microsonde (voir Tableau 6). Une fois les conditions aux limites connues, la deuxième étape de la procédure consiste à générer les profils de concentration théoriques à partir de la relation (2.2) qui n'est, ni plus ni moins, que l'équation (1.73) dans laquelle le changement de variable (2.3) a été effectué :

$$C^*(x) = \mathbf{PF}(x)\mathbf{P}^{-1} \frac{C_{+\infty} - C_{-\infty}}{2} \quad (2.2)$$

$$C^*(x) = C(x) - \frac{C_{-\infty} + C_{+\infty}}{2} \quad (2.3)$$

C^* traduit l'écart à la composition moyenne. L'avantage de cette expression est qu'elle permet de recentrer tous les profils de concentration autour de l'ordonnée 0 et de les représenter sur un seul et même graphe sans avoir à utiliser plusieurs échelles. L'application de la loi (2.2) nécessite de connaître les matrices \mathbf{P} et \mathbf{F} . Pour rappel, la matrice \mathbf{P} est la matrice des vecteurs propres de la matrice de diffusion et la matrice \mathbf{F} est une matrice diagonale qui dépend de l'abscisse x et des valeurs propres (voir Chapitre 1, paragraphe 4.4.3.2.). Les valeurs d'entrée du programme de *fit* qui permettent de générer les profils théoriques sont donc un jeu de vecteurs propres et de valeurs propres choisis arbitrairement. Cependant, il est à noter que si ces valeurs propres et ces vecteurs propres sont trop éloignés de leur valeur réelle, le programme peut ne pas converger [64, 80]. La dernière étape de la procédure est la comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et les profils de concentration théoriques. Elle s'effectue en utilisant le critère χ^2 qui traduit le carré de la somme des écarts entre les deux types de profils. Ce critère est ensuite minimisé via un algorithme mettant en œuvre la procédure de minimisation des moindres carrés de Levenberg-Marquardt. A l'issue de la minimisation, un nouveau jeu de vecteurs propres et valeurs propres est défini qui sert de point de départ pour l'itération suivante.

4.4. Evaluation des incertitudes

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer l'incertitude sur les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion, en fonction des données disponibles pour les ajustements. Lorsque plusieurs profils de diffusion ont pu être mesurés pour chaque échantillon, ce qui est le cas à 900 °C, 1000 °C et 1100 °C, les incertitudes ont été évaluées par la méthode dite de « bootstrapping » aussi utilisée par Corinne Claireaux au cours de ses travaux de thèse [78]. Dans ce cas, le programme d'ajustement a été exécuté 6 fois et à chaque exécution, 3 traversées de mesure ont été retirées (soit une traversée pour chaque

couple de diffusion). A l'issue de cette opération, 6 jeux de vecteurs propres et valeurs propres ont été déterminés. Les incertitudes qui leur sont associées ont été estimées en effectuant un test de Student sur les valeurs obtenues pour avoir un intervalle de confiance de 95 %.

Concernant les jeux de données à 700 °C et 800 °C, un seul profil de diffusion a été mesuré sur chacun des échantillons. La méthode de « bootstrapping » n'est donc pas applicable dans ce cas de figure. L'incertitude sur les valeurs propres et les vecteurs propres a été déterminée via une autre technique. Dans un premier temps, le bruit de mesure sur les profils de concentration expérimentaux a été évalué en calculant l'écart-type des concentrations à chaque extrémité des couples de diffusion pour 5 à 10 points, en fonction des profils. La deuxième étape consiste à synthétiser des profils de concentration pour chacun des trois couples de diffusion en imposant un jeu de vecteurs propres et de valeurs propres (ceux obtenus lors de l'ajustement des données expérimentales) ainsi qu'un bruit de mesure égal à celui évalué précédemment. Le programme d'ajustement est ensuite exécuté afin de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres permettant le meilleur ajustement de ces données. La même procédure est appliquée 6 fois en effectuant une boucle qui prend en compte un paramètre aléatoire permettant ainsi de générer à chaque itération des profils de concentration différents avec un même bruit de mesure. De la même façon que pour la méthode de « bootstrapping », l'incertitude sur les valeurs propres et les vecteurs propres est ensuite évaluée en effectuant un test de Student pour arriver à un intervalle de confiance de 95 %.

5. TECHNIQUES ANALYTIQUES

5.1. Techniques d'analyses microscopiques

5.1.1. Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a servi, dans un premier temps, à contrôler l'homogénéité des verres. Pour les échantillons cristallisés (Chapitre 4), elle a également été utilisée pour observer les différents types de cristaux et les identifier à partir de leur morphologie et des résultats obtenus par Diffraction des Rayons X (DRX).

Avant les analyses, les échantillons ont été enrobés dans une résine époxyde, polis miroir (polissage à 1 μm) puis métallisés au carbone. Les observations ont été effectuées au CEA de Marcoule avec un microscope de type Philips XL30 équipé d'un détecteur EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) et muni d'un filament en tungstène. Pour améliorer la résolution des images, un MEB muni d'un canon à effet de champ de type Zeiss Supra 55 a

également été utilisé. L'acquisition des images a été réalisée à partir du logiciel IMIX et les conditions d'analyse utilisées sont une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de 16 μ A. L'observation des échantillons a été effectuée en électrons rétrodiffusés afin de pouvoir observer les différents contrastes chimiques entre la matrice vitreuse et les cristaux (les zones les plus claires contiennent les éléments les plus lourds alors que les zones sombres contiennent des éléments légers).

5.1.2. Microscopie Electronique en Transmission

La composition du verre SBN68-18 étant très proche du domaine d'immiscibilité dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (Figure 17), nous avons voulu nous assurer que ce verre ne présentait pas de phénomènes de séparation de phase à l'échelle micrométrique. Les micrographies MET du verre SBN68-18 sont présentées dans l'Annexe 3.

Avant les analyses, les verres ont été broyés et tamisés à une granulométrie inférieure à 20 μ m. La poudre obtenue a ensuite été mise en suspension dans de l'éthanol puis le surnageant (qui contient les grains de verre de plus petite granulométrie) a été récupéré et déposé sur une grille en cuivre recouverte d'une pellicule de carbone. Les échantillons ont été observés en Microscopie Electronique en Transmission (MET) au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) de Marseille. Le microscope utilisé est le modèle FEI Technai G2 équipé d'un filament en hexaborure de lanthane (LaB_6) et d'un détecteur de type X-Max Oxford Silicon Drift. Les analyses ont été effectuées avec une tension d'accélération de 200 kV.

5.1.3. Microsonde

Des analyses microsonde ont été réalisées afin de contrôler la composition chimique élémentaire initiale des verres et de mesurer les profils de concentration après les expériences de diffusion.

Deux microsondes ont été utilisées au cours de ces travaux : une microsonde Cameca SX50 (CEA Saclay) et une microsonde Cameca SX100 (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille). Le verre qui a servi de standard pour quantifier les concentrations en SiO_2 , Na_2O et B_2O_3 est le verre ISG (International Simple Glass) dont la composition molaire est : $60,1\text{SiO}_2\text{-}16,0\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2,7\text{Na}_2\text{O}\text{-}3,8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5,7\text{CaO}\text{-}1,7\text{ZrO}_2$ [103]. Lors des analyses, les sondes ont été défocalisées afin de limiter la migration du sodium sous l'impact du faisceau d'électrons. Cette défocalisation impose une fenêtre d'analyse de 10 μ m minimum. Les conditions opératoires utilisées pour les mesures sont une tension d'accélération de 15 kV et un courant de sonde de 10 nA. Le sodium et le silicium ont été mesurés sur un cristal TAP et un cristal multicouche PC3 a été utilisé pour le bore. La concentration en oxygène a été

calculée par stœchiométrie, en émettant l'hypothèse que tous les éléments présents dans le verre sont sous leur forme oxyde. Les temps de comptage utilisés au cours des analyses sont de 30, 20 et 10 secondes pour le bore, le silicium et le sodium respectivement. Ces temps courts ont été utilisés de sorte à minimiser la perte en sodium lors des mesures. Pour les analyses effectuées à Lille, la quantité de sodium a été corrigée afin de tenir compte de sa migration. Un cycle de comptage préliminaire a été effectué qui consiste à compter le sodium une fois toutes les deux secondes et ceci 5 fois. A l'issue du cycle, l'évolution de la quantité de sodium est tracée en fonction du temps et une régression linéaire permet de déduire une loi de correction à appliquer pour connaître la quantité de sodium ayant migré sous l'effet du faisceau.

Les compositions initiales de tous les verres utilisés au cours de cette étude ont été contrôlées en effectuant 20 pointés dans différentes zones de la matrice vitreuse. Le Tableau 6 donne la valeur moyenne de ces compositions ainsi que l'écart-type qui leur est associé. Pour les tests de diffusion, les pointés de mesure à l'interface entre les verres ont été effectués avec un pas de 10 μm et le nombre de pointés a été choisi en fonction de la longueur des profils de concentration.

5.1.4. NanoSIMS

Les analyses NanoSIMS ont été effectuées pour les couples de diffusion présentant les profils de concentration les plus courts (recuits de diffusion réalisés à 700 °C et 800 °C) en complément des analyses microsonde.

Les échantillons ont tout d'abord été enrobés sous vide après avoir chauffé la résine pour la rendre plus fluide. Ces précautions ont été prises afin d'empêcher la formation de bulles qui auraient rallongé le temps à attendre pour faire le vide avant les analyses. Les échantillons ont ensuite été métallisés à l'or pour pouvoir repérer la zone d'analyse. L'appareil utilisé pour les mesures est le modèle *Cameca NanoSIMS N50* du Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN) de Paris. Les échantillons ont été bombardés avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ à 16 keV, de diamètre $< 0,3 \mu\text{m}$ et d'intensité 3,5 pA environ. Le faisceau a été appliqué à travers un diaphragme dans le but de disperser les ions secondaires négatifs $^{11}\text{B}^-$, $^{18}\text{O}^-$, $^{23}\text{Na}^-$ et $^{28}\text{Si}^-$. Ces éléments ont été détectés simultanément avec le mode *multicollection* qui utilise 4 multiplicateurs d'électrons dont la sensibilité a été ajustée pour pouvoir obtenir le meilleur rapport signal/bruit possible. Le pouvoir de résolution massique a été fixé à une valeur d'environ 7000, ce qui est suffisant pour dissocier la mesure des ions secondaires de potentielles interférences isobares. Les mesures ont été effectuées sous forme de pointés avec un temps d'acquisition d'environ 11 minutes par pointé. Pour chaque profil de diffusion, 20 à 100 pointés ont été effectués de façon linéaire, perpendiculairement à l'interface entre

les verres, avec un pas de 1 à 10 μm . Une étape dite de *pre-sputtering* a été utilisée pour se placer en régime permanent et pour enlever la métallisation (couche d'or de 20 nm) ainsi que les contaminations initialement présentes à la surface des échantillons. Ce *pre-sputtering* dure environ 3 minutes et est réalisé avec des conditions similaires à celles utilisées au cours des analyses. Par ailleurs, les échantillons étant isolants, le canon d'électrons a été incliné en incidence normale pendant les analyses afin de compenser le dépôt de charges positives du faisceau primaire à la surface de l'échantillon.

5.2. Propriétés de transport

La viscosité et la conductivité électrique sont les deux propriétés de transport auxquelles nous avons choisi de nous intéresser pour justifier, ou tout du moins mieux comprendre, nos résultats de diffusion.

5.2.1. Viscosité

La viscosité du verre SBN68-18 a été mesurée avec un rhéomètre à contrainte imposée (Rheometrics Scientific SR5000) monté au-dessus d'un four tubulaire vertical en géométrie de Couette [104]. Lors des analyses, le verre a tout d'abord été chauffé jusqu'à 1350 °C dans un creuset cylindrique en alliage platine-rhodié ($\varnothing = 27 \text{ mm}$). Un arbre cylindrique ($\varnothing = 9 \text{ mm}$) suspendu au rhéomètre a ensuite été immergé dans le verre fondu et mis en rotation avec un taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$, compris entre 1 s^{-1} et 100 s^{-1} . L'acquisition des données a été réalisée à l'aide du logiciel Rheomatic-P entre 1350 °C et 950 °C avec un pas de 50 °C.

Nos verres étant Newtoniens, ils obéissent à la relation :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K_{\tau}C}{K_{\dot{\gamma}}\dot{\theta}} \quad (2.4)$$

η : Viscosité (Pa.s)

τ : Contrainte de cisaillement (Pa)

$\dot{\gamma}$: Taux de cisaillement (s^{-1})

$K_{\tau}, K_{\dot{\gamma}}$: Constantes géométriques ($\text{Pa}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ et rad^{-1})

C : Couple nécessaire pour permettre la rotation du cylindre (N.m)

$\dot{\theta}$: Vitesse angulaire imposée au cylindre ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)

Avant les mesures, le système a été calibré avec un verre de viscosité connue (de référence BCL B3959) pour déterminer les constantes K_{τ} et $K_{\dot{\gamma}}$. La viscosité, η , a ensuite été déduite

des mesures du couple via la relation (2.4). L'incertitude sur la température a été évaluée à 3 K et l'erreur commise sur la viscosité correspond à 10 % de la valeur mesurée.

5.2.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique du verre SBN68-18 a été déduite de mesures d'impédance effectuées avec un spectromètre à 4 électrodes [105] sur la gamme de température 300 °C - 1200 °C. En amont des analyses, les cellules ont été calibrées à température ambiante à partir d'une solution de KCl de conductivité connue. Le cycle d'analyse effectué sur le verre SBN68-18 consiste à insérer les électrodes en platine-rhodié dans le verre pré-fondu à 1200 °C. Les mesures d'impédance sont ensuite réalisées tous les 5 °C pour des fréquences comprises entre 10 Hz et 1 MHz. La rampe de refroidissement suivie est de 2 °C/min.

5.3. Comportement thermique des verres, tendance à la cristallisation

5.3.1. Analyses Thermiques Différentielles / Analyses Thermo-Gravimétriques

Les Analyses Thermiques Différentielles (ATD) et Thermo-Gravimétriques (ATG) permettent de déterminer les différentes températures caractéristiques des verres (température de transition vitreuse, températures de cristallisation/dissolution, températures de changements allotropiques, température de volatilisation). L'ensemble des données obtenues par ATD/ATG est résumé dans l'Annexe 2.

Dans cette étude, l'analyseur utilisé est le modèle Setsys Evolution de la marque Setaram. Il fonctionne avec le logiciel Calisto qui permet à la fois l'acquisition et le traitement des données. Avant les mesures, l'appareil est étalonné avec un verre de comportement thermique connu (verre de type R7T7 non radioactif). Les verres à analyser sont broyés à une granulométrie <150 µm puis 70 mg de poudre sont pesés et insérés dans des creusets en alumine de 80 µL. L'acquisition des données est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1300 °C sous un flux d'argon, avec une rampe de montée en température de 10 °C.min⁻¹.

La transition vitreuse correspond au premier phénomène endothermique qui se produit lorsque la température augmente. Les températures de transition vitreuse données par la suite ont été calculées par le logiciel Calisto et correspondent au point d'inflexion (dérivée seconde nulle) de la première partie du pic endothermique. L'incertitude sur la valeur de ces températures a été estimée à ± 6 °C.

5.3.2. Diffraction des Rayons X

Au cours de cette thèse, les analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) ont été effectuées *in-situ* en température ou en *ex-situ*. La DRX *in-situ* en température permet de déterminer la gamme de température sur laquelle se forment les phases cristallines en s'affranchissant des effets de trempe. La DRX en *ex-situ* a, quant à elle, été utilisée pour contrôler l'homogénéité des verres.

- Les diffractogrammes des Rayons X mesurés en *ex-situ* ont été acquis à partir d'un diffractomètre de type Philips X'Pert Pro PANanalytical muni d'un montage de type Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), fonctionnant avec une source monochromatique Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Avant les analyses, les verres ont été broyés à une granulométrie inférieure à 150 μm pour éviter des phénomènes d'orientation préférentielle des cristaux et la poudre de verre a été déposée sur un support en aluminium. Les conditions expérimentales utilisées pour l'acquisition des diffractogrammes sont une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Le programme d'analyse utilisé est un cycle d'environ 5 heures avec un balayage de 10° à 90° effectué avec un pas de 0.017° et un temps par pas de 490 s.
- Les analyses de DRX *in-situ* en température ont été réalisées au Laboratoire d'Etude de la Matière en Mode Environnemental (L2ME) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'un four Anton Paar HTK 1200N monté dans un diffractomètre de type D8 Advance Davinci de Bruker lui aussi équipé d'un montage Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). Dans cette étude, les mesures sont réalisées sous air et n'excèdent pas 1100 °C pour éviter les phénomènes de volatilisation (voir Annexes 1 et 2). En amont des analyses, la poudre de verre a été déposée sur un support circulaire en alumine (de 0,8 mm de profondeur et 1,6 cm de diamètre intérieur) qui est ensuite fixé au porte-échantillon à l'aide d'une bague. Les diffractogrammes des Rayons X ont été enregistrés tous les 100 °C entre 700 °C et 1100 °C. La rampe de montée en température a été fixée à 5 °C/min et avant chaque acquisition, un temps d'attente de 1,5 heure a été imposé pour permettre à l'échantillon de se stabiliser thermiquement tout en lui laissant le temps de cristalliser.

L'ensemble des diffractogrammes des rayons X a été acquis à l'aide du logiciel EVA qui permet également le traitement des données. La contribution associée à la raie K α du cuivre a systématiquement été soustraite des diffractogrammes et les différents pics ont été identifiés à partir des fiches JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) recensées dans la base de données cristallographique de l'*International Center for Diffraction Data*. Pour les diffractogrammes issus des analyses *in-situ* en

température, une quantification relative des différentes phases cristallines formées (en %mass.) a été effectuée à partir d'affinements de type Rietveld par Adel Mesbah de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). La forme des pics a été simulée par des fonctions pseudo-Voigt de Cox-Hastings [106] implémentées dans le programme FullProf Suite [107]. Lors des affinements, les différents paramètres des profils et de structure ont été autorisés à varier (décalage du zéro, paramètres de maille, facteurs d'échelle, déplacement thermique global et paramètres asymétriques) et l'incertitude sur les proportions des différentes phases cristallines a été estimée entre $\pm 0,01$ %mass. et $\pm 1,00$ %mass. selon les cas.

5.4. Caractérisations structurales : Résonance Magnétique Nucléaire

Dans cette étude, la Résonance Magnétique Nucléaire à l'angle magique (RMN MAS) du bore 11 a permis de déterminer les proportions d'atomes de bore en coordinences 3 et 4 au sein des verres. Ces données ont été utilisées pour comprendre l'influence de la structure sur la diffusion chimique. Des analyses ont également été effectuées *in-situ* en température (en statique) afin de suivre les modifications structurales du réseau engendrées par la conversion des unités BO_4^- en unités BO_3 dans le liquide surfondu.

- Analyses *ex-situ* : Les spectres RMN MAS de ^{11}B ont été acquis au Laboratoire de Structure Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM) du CEA Saclay. Les données ont été collectées avec un spectromètre Bruker Avance II 500WB fonctionnant sous un champ magnétique de 11,72 T et muni d'une sonde de 4 mm (diamètre extérieur des rotors en ZrO_2) de type HX CPMAS (Bruker) utilisée à une vitesse de rotation de 12,5 kHz. Les spectres ont été acquis en utilisant une impulsion radiofréquence de 1 μs (avec un angle de $\pi/8$ pour pouvoir permettre la quantification) et un temps de répétition de 2 s. Les spectres ont été ajustés en utilisant un code développé par Thibault Charpentier [15, 108].
- Analyses *in-situ* en température : Les expériences ont été réalisées au CNRS-CEMTHI à Orléans dans le cadre d'un projet déposé à l'IR-RMN (ir-rmn.fr). Le champ magnétique utilisé au cours des analyses est très élevé (850 MHz ou 18.8 T) ce qui permet d'obtenir des spectres statiques (i.e., sans rotation de l'échantillon) résolus (distinction spectrale des sites BO_4^- et BO_3 possible). L'échantillon a été compacté sous forme de poudre de granulométrie inférieure à 100 μm dans un conteneur fermé en AlN, puis inséré dans une sonde spécifique. Le conteneur en AlN

joue le rôle de creuset et est chauffé par un faisceau laser. Avec ce dispositif, des températures de l'ordre de 1300 °C peuvent être atteintes lors des analyses.

6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, la démarche expérimentale que nous avons suivie au cours de cette thèse a été explicitée. Trois couples de diffusion orientés à 60° dans l'espace des compositions ont été retenus pour permettre de déterminer la matrice de diffusion associée au verre SBN68-18 entre 700 °C et 1100 °C. Les profils de concentration mesurés par microsonde et NanoSIMS ont été ajustés à l'aide d'un programme informatique dans lequel la méthode de minimisation du χ^2 a été implémentée. L'exécution du programme permet de connaître les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion et une méthodologie a été explicitée pour estimer les incertitudes qui leurs sont associées. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons détaillé l'ensemble des techniques analytiques utilisées au cours de ces travaux.

Chapitre 3 : Diffusion chimique dans le verre SBN68-18

1. Introduction	87
2. Profils de diffusion	87
2.1. Vérification de l'absence de convection	87
2.2. Description des profils.....	88
3. Résultats des ajustements.....	91
3.1. Matrices de diffusion.....	92
3.2. Mécanismes de diffusion.....	94
3.3. Cinétique des échanges diffusifs	98
4. Comparaison avec d'autres systèmes de la littérature.....	101
4.1. Systèmes borosilicatés	101
4.2. Autres systèmes	104
5. Conclusion	106

1. INTRODUCTION

Le Chapitre 3 présente les matrices de diffusion ainsi que leurs vecteurs propres et valeurs propres obtenus à partir du protocole d'étude décrit dans le chapitre précédent. Les échanges diffusifs sont calculés et leur sens physique est discuté à partir de données structurales. Ces informations sont également utilisées pour proposer des hypothèses afin de justifier l'évolution des valeurs propres avec la température. Par ailleurs, nous avons vu dans le Chapitre 1 que la diffusion de la matière est intimement liée aux propriétés de transport du bain de verre. La viscosité et la conductivité électrique du verre SBN68-18 ont donc été mesurées afin d'apporter des compléments d'information aux résultats obtenus lors des expériences de diffusion.

2. PROFILS DE DIFFUSION

Les profils de concentration issus des recuits de diffusion réalisés entre 700 °C et 1100 °C sont présentés à la Figure 24. Pour des raisons de clarté, les profils correspondant aux expériences menées entre 900 °C et 1100 °C ont été moyennés (chaque profil de concentration est une moyenne de 6 profils). Ce type de représentation a été choisi afin de mieux visualiser certaines caractéristiques des profils, notamment les phénomènes de *uphill diffusion*. Cependant, ce sont bien les 18 jeux de profils de concentration (6 traversées de mesure pour chacun des trois couples de diffusion) qui ont été ajustés simultanément pour la détermination des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice de diffusion (Tableau 9). L'ensemble des profils est regroupé dans l'Annexe 5.

2.1. Vérification de l'absence de convection

Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 1, la mobilité des espèces au sein d'un système peut se produire suivant deux modes de transport : la convection et/ou la diffusion. Les conditions opératoires retenues dans cette étude ont donc été choisies dans le but d'éviter la convection (voir Chapitre 2). Néanmoins, par précaution, des contrôles ont été réalisés à l'issue des expériences afin de confirmer l'absence de ce phénomène lors des recuits de diffusion. En premier lieu, l'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage a révélé des interfaces très propres entre les verres qui témoignent d'un comportement purement diffusif. Un autre type de contrôle a été effectué pour les échantillons recuits à 1100 °C car, à haute température, les phénomènes de convection sont plus susceptibles de se produire. Les profils de concentration des expériences réalisées pour une durée de recuit de 20 minutes et de 90 minutes ont été tracés sur un même graphe en

fonction du paramètre x/\sqrt{t} (Figure 23). Seuls les échanges $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ont été représentés dans la Figure 23, car au bout de 90 minutes l'échantillon correspondant à l'échange $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ s'est homogénéisé, rendant impossible la localisation de l'interface. Les graphes obtenus montrent que les profils de concentration se superposent très bien ce qui permet, d'une part, de confirmer que les coefficients de la matrice de diffusion sont indépendants du temps et, d'autre part, de valider l'absence de convection au cours des expériences (voir Chapitre 1, paragraphe 4.4.1.).

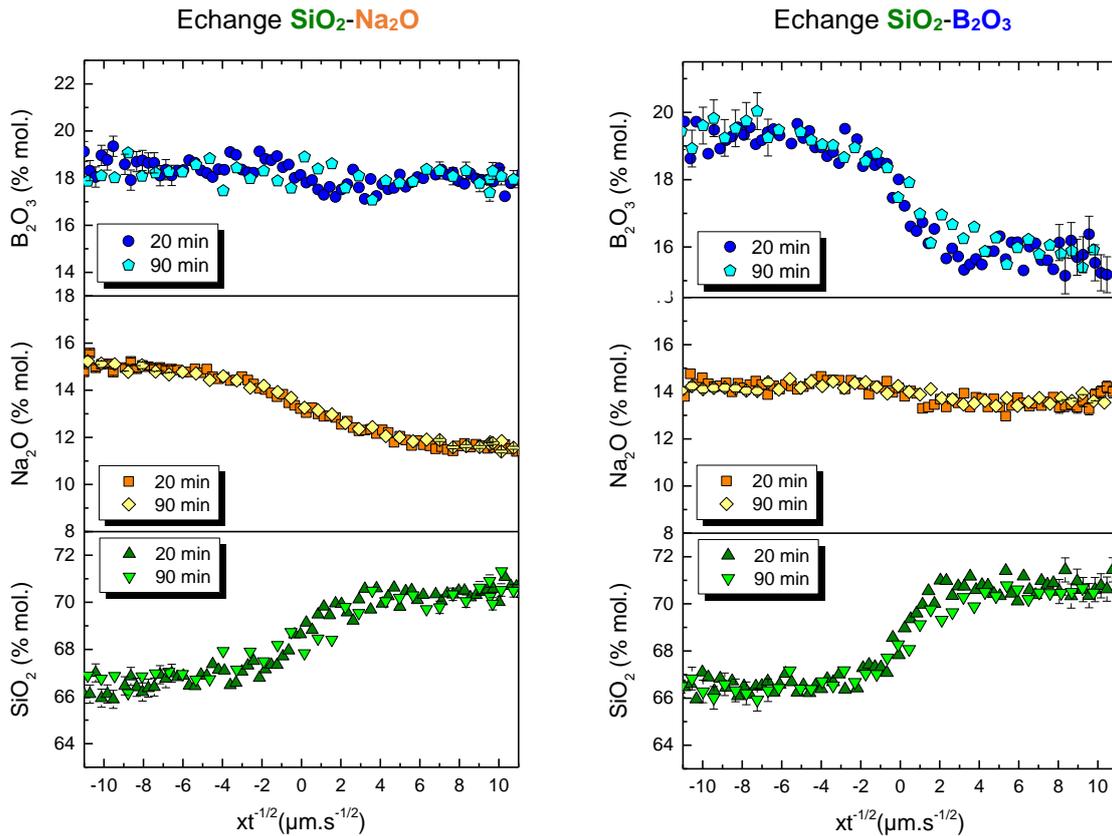


Figure 23 : Profils de concentration issus des expériences de diffusion réalisées à 1100 °C pendant 20 minutes et 90 minutes.

2.2. Description des profils

S'il faut attendre d'avoir calculé la matrice de diffusion pour obtenir des données quantitatives sur la diffusion chimique, l'observation des profils de concentration fournit d'ores et déjà de nombreux renseignements qu'il est intéressant d'exploiter. Les caractéristiques des profils à prendre en considération sont leur symétrie, leur forme ainsi que les épaisseurs de diffusion.

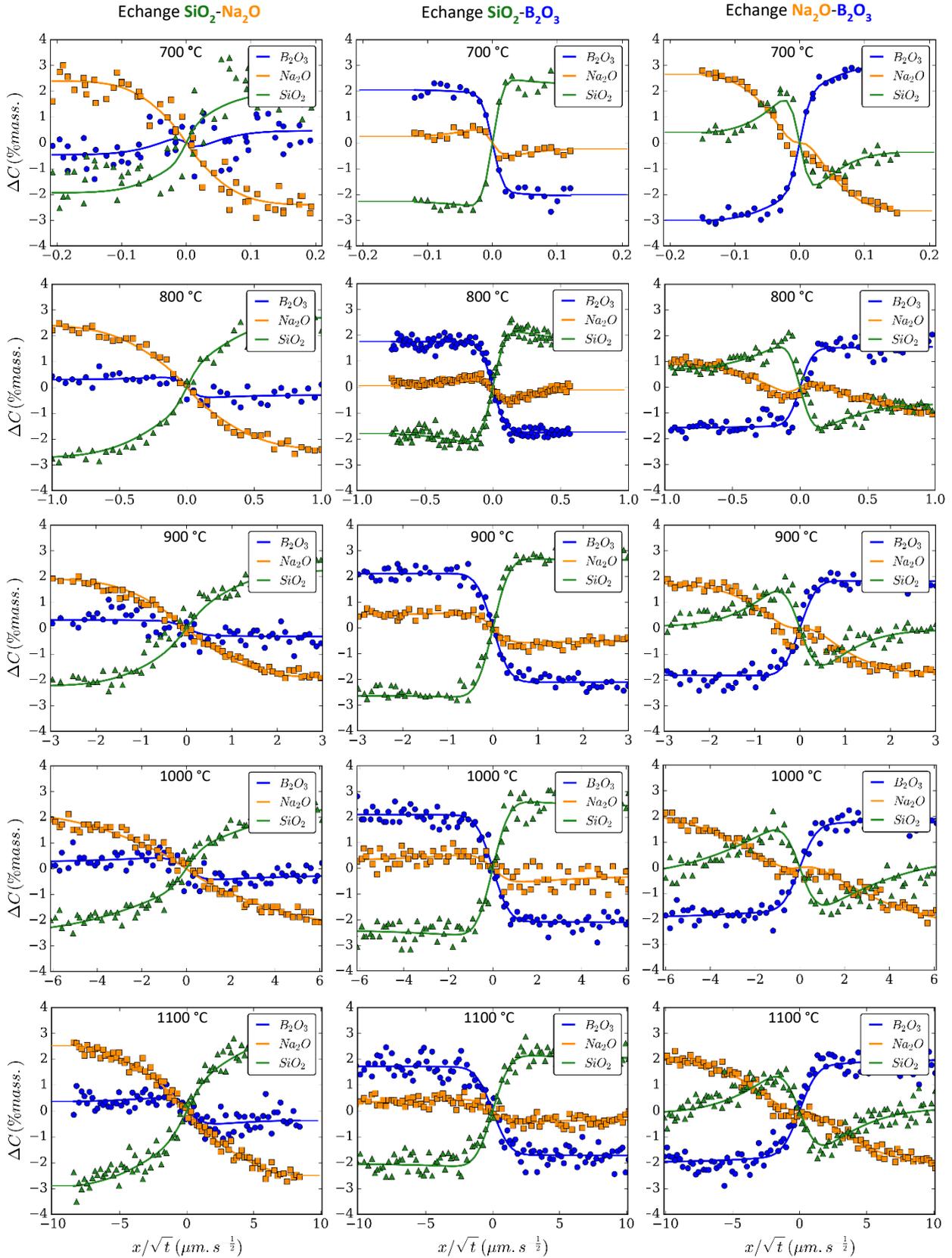


Figure 24 : Profils de concentration entre 700 °C et 1100 °C pour les trois couples de diffusion.

Symétrie des profils :

L'ensemble des profils présentés dans la Figure 24 sont symétriques par rapport à l'interface entre les verres. Les vitesses de diffusion d'un côté ou de l'autre de l'interface sont donc identiques ce qui signifie que la matrice de diffusion peut être considérée comme constante le long des profils de concentration. Cette observation valide l'hypothèse (2) du programme d'ajustement des données (voir Chapitre 2, paragraphe 4.3.).

Caractéristiques morphologiques :

Concernant l'allure des profils, la caractéristique la plus visible est le *uphill* de silicium présent lors de l'échange $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ qui est dû au fait que le silicium « suit » le bore au cours de sa diffusion et qui témoigne donc d'un fort couplage entre les éléments bore et silicium. Une telle observation est en accord avec les remarques faites par certains auteurs dans la littérature [60, 68, 83], à savoir que les *uphill* les plus marqués sont ceux se produisant au cours d'un échange entre une espèce rapide et une espèce lente, le sodium et le bore dans notre cas. Pour ce même échange, il est à noter qu'un léger *uphill* de sodium s'est formé à l'interface en réponse au *uphill* de silicium. L'échange entre SiO_2 et B_2O_3 laisse également apparaître de petites inflexions sur les profils de sodium et de silicium, visibles surtout à 700 °C et 800 °C. Ces *uphill* laissent suggérer un deuxième couplage entre les flux du sodium et du silicium qui sera explicité plus tard lors du traitement mathématique des données. Pour les profils de diffusion réalisés au-dessus de 800 °C, ces *uphill* sont certainement masqués par le bruit des mesures ce qui, une fois encore, met en avant l'importance de travailler avec des profils de diffusion propres. Enfin, les profils de concentration associés à l'échange $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ne présentent pas d'inflexions, la diffusion se produit comme échange binaire entre le sodium et le silicium.

Comparaison des épaisseurs de diffusion :

Les épaisseurs de diffusion fournissent des indications sur les vitesses de déplacement des éléments en fonction des gradients de concentration. Dans un système où les coefficients de diffusion peuvent être considérés comme constants, plus les épaisseurs de diffusion sont importantes, plus les espèces qui diffusent sont rapides. L'échange entre le bore et le silicium fait par exemple intervenir deux formateurs de réseau mettant en jeu des liaisons fortes, difficiles à rompre. Il n'est donc pas surprenant que ces deux espèces diffusent peu (épaisseurs de diffusion $\approx 5 \mu\text{m}^7$). En revanche, les épaisseurs de diffusion du sodium sont beaucoup plus importantes (épaisseur de diffusion $\approx 20 \mu\text{m}$ pour les échanges $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

⁷ Les épaisseurs de diffusion données dans ce paragraphe ont été mesurées à 1100 °C.

et $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) car cet élément n'est que faiblement lié au réseau par des liaisons ioniques. Si nous nous intéressons à présent à la diffusion du bore et du silicium dans un gradient de sodium, l'épaisseur de diffusion du bore est de 10 μm environ lors de l'échange $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ et le silicium diffuse sur 20 μm lors de l'échange $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Ces épaisseurs de diffusion sont supérieures à celles mesurées lors de l'échange $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Les diffusions du bore et du silicium sont donc accélérées en présence d'un gradient de sodium. Cependant, il est surprenant que le silicium diffuse sur des distances aussi grandes que le sodium compte-tenu des liaisons qu'il met en jeu. Comme précédemment, cette observation tend à valider l'existence d'un couplage diffusif fort entre le sodium et le silicium.

A retenir :

L'analyse des profils de concentration permet de mettre en évidence deux couplages diffusifs. Le premier couplage est un couplage entre le bore et le silicium qui se manifeste par un *uphill* de silicium lorsque le bore s'échange avec du sodium. Le second couplage diffusif a lieu entre le silicium et le sodium et a pour conséquence une accélération de la diffusion du silicium en présence d'un gradient de sodium. Ces observations permettent de confirmer le fait qu'il n'est pas possible de décrire la diffusion d'une espèce à travers un coefficient de diffusion unique en présence de gradients de concentration. Le silicium peut par exemple diffuser sur quelques μm à quelques dizaines de μm , en fonction des gradients de concentration présents dans nos systèmes.

3. RESULTATS DES AJUSTEMENTS

Les 18 jeux de données ont été ajustés simultanément (voir Annexe 5) pour obtenir les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion puis les incertitudes sur ces résultats ont été évaluées selon les méthodologies décrites précédemment (Chapitre 2, paragraphe 4.4.). L'ajustement des données permet de bien reproduire la forme des profils de concentration jusqu'aux petits *uphill* comme celui du sodium observé lors de l'échange entre Na_2O et B_2O_3 . Le programme d'ajustement est donc robuste et les résultats qu'il fournit sont d'autant plus fiables que les incertitudes sur les valeurs propres et les vecteurs propres sont petites (Tableau 9). A 700 °C cependant, les points des profils de concentration associés à l'échange entre le sodium et le silicium sont dispersés car les verres de ce couple de diffusion ne sont pas tout à fait homogènes en composition à l'issue de leur élaboration (ce qui est montré par l'écart-type associé à ces compositions dans le Tableau 6). Pour cet échantillon, les vecteurs propres et les valeurs propres sont donc affectés de plus grandes incertitudes.

Température (°C)	Vecteur propre principal ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)		Valeur propre maximale ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)	Vecteur propre secondaire ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)		Valeur propre minimale ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)
700	B ₂ O ₃	0,38	$1,82 \times 10^{-3}$ $\pm 0,99 \times 10^{-3}$	B ₂ O ₃	0,73	$1,40 \times 10^{-4}$ $\pm 0,14 \times 10^{-4}$
	Na ₂ O	-1		Na ₂ O	0,27	
	SiO ₂	0,62 $\pm 0,18$		SiO ₂	-1 $\pm 0,04$	
800	B ₂ O ₃	0,06	$8,57 \times 10^{-2}$ $\pm 2,58 \times 10^{-2}$	B ₂ O ₃	0,73	$2,60 \times 10^{-3}$ $\pm 0,28 \times 10^{-3}$
	Na ₂ O	-1		Na ₂ O	0,27	
	SiO ₂	0,94 $\pm 0,03$		SiO ₂	-1 $\pm 0,02$	
900	B ₂ O ₃	0,02	$6,78 \times 10^{-1}$ $\pm 0,31 \times 10^{-1}$	B ₂ O ₃	0,77	$3,60 \times 10^{-2}$ $\pm 0,54 \times 10^{-2}$
	Na ₂ O	-0,98		Na ₂ O	0,23	
	SiO ₂	1 $\pm 0,03$		SiO ₂	-1 $\pm 0,01$	
1000	B ₂ O ₃	0,09	5,44 $\pm 0,32$	B ₂ O ₃	0,75	$1,55 \times 10^{-1}$ $\pm 0,32 \times 10^{-1}$
	Na ₂ O	-1		Na ₂ O	0,25	
	SiO ₂	0,91 $\pm 0,01$		SiO ₂	-1 $\pm 0,02$	
1100	B ₂ O ₃	0,11	$1,01 \times 10^1$ $\pm 0,01 \times 10^1$	B ₂ O ₃	0,76	$5,07 \times 10^{-1}$ $\pm 0,22 \times 10^{-1}$
	Na ₂ O	-1		Na ₂ O	0,24	
	SiO ₂	0,89 $\pm 0,01$		SiO ₂	-1 $\pm 0,01$	

Tableau 9 : Vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion. A 700 °C, dans le but de minimiser l'incertitude sur les valeurs propres, les vecteurs propres ont été fixés lors de l'ajustement (en prenant ceux déterminés pour les expériences réalisées à 1100 °C).

3.1. Matrices de diffusion

Les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion obtenus à l'issue des ajustements permettent de calculer les différents coefficients de diffusion chimique, $D_{i,j}^N$, à partir de la relation (1.64). Comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 1, il existe plusieurs façons d'exprimer la matrice de diffusion et ses coefficients en fonction du composant qui a été désigné comme dépendant, N . Si SiO₂ est choisi comme composant dépendant, le système est perçu dans un référentiel où le flux de SiO₂ peut être considéré comme nul [64]. Les coefficients de diffusion $D_{i,j}^{SiO_2}$ correspondent alors au flux de l'élément i dans un gradient de l'espèce j lorsque le réseau de silice est considéré comme fixe. En émettant cette hypothèse, les informations concernant les couplages entre SiO₂ et les autres composants sont dissimulées dans les coefficients $D_{i,j}^N$. Pour avoir une vue d'ensemble des phénomènes de diffusion, il est nécessaire de permuter les éléments dépendants de sorte à avoir autant de matrices de diffusion que de composants dans le système. Kirkaldy et ses collaborateurs [109] ont démontré les relations qui permettent de passer d'un composant dépendant à un autre pour un système ternaire.

Ces relations sont explicitées ci-dessous pour le passage du composant dépendant SiO_2 au composant dépendant Na_2O :

$$D_{B_2O_3, B_2O_3}^{Na_2O} = D_{B_2O_3, B_2O_3}^{SiO_2} - D_{B_2O_3, Na_2O}^{SiO_2} \quad (3.1)$$

$$D_{B_2O_3, SiO_2}^{Na_2O} = -D_{B_2O_3, Na_2O}^{SiO_2} \quad (3.2)$$

$$D_{SiO_2, B_2O_3}^{Na_2O} = D_{B_2O_3, Na_2O}^{SiO_2} + D_{Na_2O, Na_2O}^{SiO_2} - D_{B_2O_3, B_2O_3}^{SiO_2} - D_{Na_2O, B_2O_3}^{SiO_2} \quad (3.3)$$

$$D_{SiO_2, SiO_2}^{Na_2O} = D_{B_2O_3, Na_2O}^{SiO_2} + D_{Na_2O, Na_2O}^{SiO_2} \quad (3.4)$$

Le même type de relations permet de calculer la matrice de diffusion avec B_2O_3 comme composant dépendant. Le Tableau 10 regroupe les trois matrices de diffusion calculées en prenant tour à tour chacun des constituants comme composant dépendant.

$D^{SiO_2} (\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$			$D^{Na_2O} (\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$			$D^{B_2O_3} (\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s})$		
	B_2O_3	Na_2O		B_2O_3	SiO_2		Na_2O	SiO_2
B_2O_3	0,83	-1,02	B_2O_3	1,88	1,02	Na_2O	12,71	2,93
Na_2O	-2,93	9,78	SiO_2	10,86	8,76	SiO_2	-10,86	-2,10

Tableau 10 : Matrices de diffusion à 1100 °C du verre SBN68-18 calculées avec chacun des trois oxydes comme élément dépendant. Les couplages diffusifs les plus importants sont donnés par les coefficients de diffusion mis en gras.

Les coefficients $D_{i,j}^N$ fournissent des informations sur l'intensité des couplages diffusifs entre les différentes espèces. Dans cette étude, les coefficients de diffusion extra-diagonaux sont du même ordre de grandeur que les coefficients diagonaux. Les couplages entre les composants ne sont donc pas négligeables et doivent être pris en compte lors de la description de la diffusion. Pour la matrice de diffusion exprimée à partir du composant dépendant B_2O_3 , $\left| D_{SiO_2, Na_2O}^{B_2O_3} \right| \gg \left| D_{SiO_2, SiO_2}^{B_2O_3} \right|$ ce qui révèle un fort couplage entre le sodium et le silicium. Le signe négatif de $D_{SiO_2, Na_2O}^{B_2O_3}$ signifie que le transport du silicium est accéléré en présence d'un gradient de concentration en sodium. Ce résultat est en accord avec les observations effectuées sur les profils de diffusion lorsque le sodium s'échange avec du silicium. Un autre couplage fort entre le silicium et le bore est mis en évidence à travers le coefficient de diffusion $\left| D_{SiO_2, B_2O_3}^{Na_2O} \right|$ qui est supérieur à $\left| D_{SiO_2, SiO_2}^{Na_2O} \right|$. Cette fois, $D_{SiO_2, B_2O_3}^{Na_2O} > 0$ donc le silicium est ralenti lorsqu'il diffuse contre un gradient de concentration en bore. Enfin, un dernier couplage qui intervient en moindre mesure, est donné par le coefficient de diffusion $D_{B_2O_3, Na_2O}^{SiO_2}$. Il montre que la diffusion du bore est accélérée en présence d'un

gradient de concentration en sodium. Ce comportement confirme les observations faites à partir des profils de diffusion où le bore diffuse plus vite lors de l'échange B_2O_3 - Na_2O que lors de l'échange B_2O_3 - SiO_2 .

3.2. Mécanismes de diffusion

3.2.1. Evolution des vecteurs propres avec la température

Les mécanismes de diffusion sont donnés par les échanges diffusifs issus des vecteurs propres de la matrice de diffusion. La Figure 25 représente l'évolution des composantes de ces vecteurs (voir données du Tableau 9) en fonction de la température. Aux incertitudes de mesure près⁸, les vecteurs propres sont constants entre 700 °C et 1100 °C. Cette faible dépendance en température a déjà été observée dans des travaux antérieurs [67, 70, 83]. Elle signifie que les mécanismes de diffusion restent identiques sur toute la gamme de température d'intérêt. Dans les paragraphes suivants, nous avons donc considéré un unique jeu de vecteurs propres, celui déterminé à 1100 °C (car ce jeu de données présente les incertitudes les plus faibles).

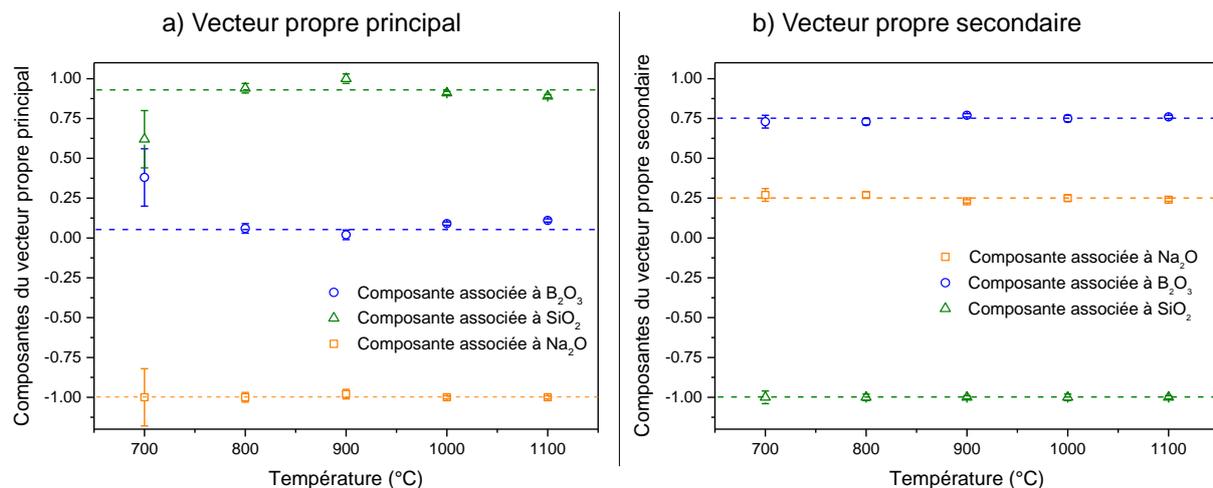


Figure 25 : Composantes des vecteurs propres principal et secondaire (et leurs incertitudes associées) représentées en fonction de la température.

⁸ Les barres d'erreur représentées rendent compte de l'incertitude statistique des mesures. Elles ne tiennent pas compte des autres sources d'erreur comme l'erreur commise sur la température ou sur la durée du recuit de diffusion.

3.2.2. Détermination des échanges diffusifs

Les échanges diffusifs sont déterminés à partir des vecteurs propres de la matrice de diffusion en utilisant la méthode illustrée ci-après qui a également été explicitée dans la littérature par [78, 83].

Les échanges diffusifs, exprimés en moles, sont souvent retranscrits sous forme d'un échange d'oxydes ou de cations. Le choix de travailler avec l'une ou l'autre de ces espèces est arbitraire⁹ et n'est pas nécessairement représentatif de ce qui se passe réellement dans le bain de verre. La méthode utilisée pour déterminer les échanges diffusifs consiste à exprimer les vecteurs propres dans l'espace des composants, défini par les vecteurs ($B_2O_3^*$, Na_2O^* , SiO_2^*) exprimés en masse (*):

$$\begin{cases} V_1^* = 0,11 B_2O_3^* - 1 Na_2O^* + 0,89 SiO_2^* \\ V_2^* = 0,76 B_2O_3^* + 0,24 Na_2O^* - 1 SiO_2^* \end{cases} \quad (3.5)$$

Un changement de base est ensuite effectué de la base des oxydes exprimés en masse vers la base des oxydes exprimés en moles (B_2O_3 , Na_2O , SiO_2):

$$\begin{cases} V_1 = 0,10 B_2O_3 - 1 Na_2O + 0,90 SiO_2 \\ V_2 = 0,75 B_2O_3 + 0,25 Na_2O - 1 SiO_2 \end{cases} \quad (3.6)$$

V_1 et V_2 forment une base dans l'espace des compositions et sont donc indépendants. Le long de V_1 :

$$dV_2 = 0 \Rightarrow 0,75 dB_2O_3 + 0,25 dNa_2O - 1 dSiO_2 = 0 \quad (3.7)$$

En exprimant cette relation en termes de variations de constituants, Δ :

$$0,75 \Delta B_2O_3 + 0,25 \Delta Na_2O = 1 \Delta SiO_2 \quad (3.8)$$

De la même manière, le long de V_2 :

⁹ Un seul et même constituant peut se déplacer sous sa forme ionique ou sous forme d'entités de natures différentes qu'il est à l'heure actuelle difficile de caractériser en raison du manque de techniques permettant d'accéder à ces informations. En particulier, et comme le soulèvent plusieurs auteurs, le fait de travailler avec des espèces sous forme ionique ou oxyde fait perdre des informations sur la diffusion de l'oxygène, qu'il serait pourtant important d'exploiter : sous quelle forme diffuse-t-il ? Quel est son rôle au cours de la diffusion ?

$$dV_1 = 0 \Rightarrow 0,10 dB_2O_3 - 1 dNa_2O + 0,90 dSiO_2 = 0 \quad (3.9)$$

$$\text{Soit : } 0,10 \Delta B_2O_3 + 0,90 \Delta SiO_2 = 1 \Delta Na_2O \quad (3.10)$$

Les deux échanges diffusifs obtenus grâce à cette méthodologie et exprimés en moles d'oxydes sont donnés dans le Tableau 11.

	Echange diffusif	Valeur propre associée ($\times 10^{-8}$ cm ² /s)
Principal	$0,10 B_2O_3 + 0,90 SiO_2 \leftrightarrow 1 Na_2O$	$10,10 \pm 0,1$
Secondaire	$0,75 B_2O_3 + 0,25 Na_2O \leftrightarrow 1 SiO_2$	$0,51 \pm 0,02$

Tableau 11 : Echanges diffusifs exprimés en moles d'oxydes et valeurs propres associées à 1100 °C.

Ces échanges mettent en jeu des couplages entre le silicium et le sodium d'une part (échange diffusif principal) et le silicium et le bore d'autre part (échange diffusif secondaire). La valeur propre associée à l'échange diffusif secondaire est environ 20 fois plus faible que celle associée à l'échange diffusif principal. Etant donné que les valeurs propres sont homogènes à des coefficients de diffusion, l'échange diffusif secondaire est donc le plus lent. L'ensemble de ces résultats est en accord avec les remarques effectuées précédemment sur les profils de concentration et la matrice de diffusion.

3.2.3. Interprétation des échanges diffusifs

Certains auteurs ont essayé de comprendre comment se produisent les échanges diffusifs [78, 83] en prenant en compte des informations supplémentaires, notamment sur la structure des verres. Dans cette étude, l'échange diffusif principal est un échange entre ~ 1 mole de Na₂O et ~ 1 mole de SiO₂. Le mécanisme de déplacement atomique proposé pour justifier cet échange est celui avancé par Stebbins et ses collaborateurs [110, 111] pour expliquer le comportement des alcalins (X) dans des systèmes du type SiO₂-X₂O. La particularité de ce mécanisme est qu'il fait intervenir, dans un état intermédiaire, la présence de silicium en coordinence 5, corroborée par des analyses RMN [110]. L'état initial de ce processus de diffusion est modélisé à partir de trois tétraèdres : 2Q⁴ connectés entre eux et un Q³ associé à un ion sodium (Figure 26). Lorsque le sodium dispose de suffisamment d'énergie pour diffuser, il quitte sa position initiale. Le système se réarrange alors sous forme d'un complexe activé dans lequel le tétraèdre Q³ s'est rattaché à un des tétraèdres Q⁴ pour former un silicium en coordinence 5. Le sodium vient ensuite casser une des liaisons autour de ce silicium pour former un nouveau tétraèdre Q⁴ et un tétraèdre Q³. En supposant que ce

mécanisme est à l'origine de l'échange diffusif principal, nous émettons l'hypothèse que l'échange entre le silicium et le sodium se produit sans perturber le sous-réseau boraté.

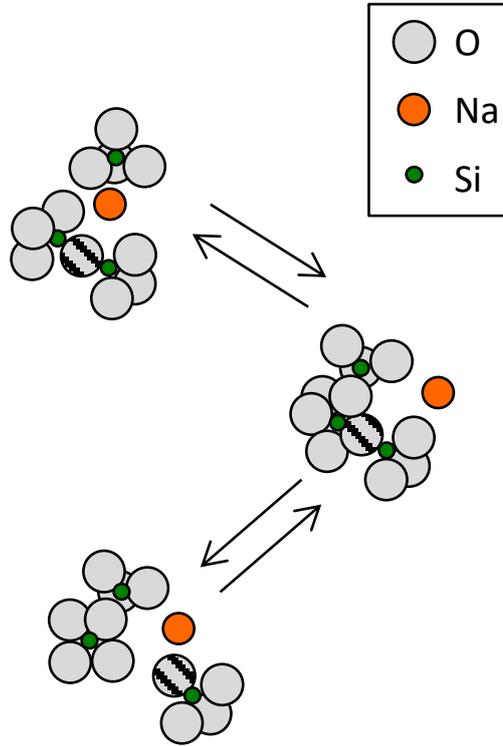
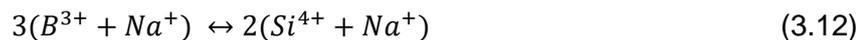


Figure 26 : Mécanisme de diffusion proposé par Stebbins et ses collaborateurs [111].

Concernant le deuxième échange diffusif, le couplage fort entre le silicium et le bore est responsable de l'*uphill* de silicium observé lors de l'échange entre Na_2O et B_2O_3 (Figure 24). Un échange entre B_2O_3 et SiO_2 mettant en jeu une intervention minoritaire du sodium semble difficile à imaginer étant donné que ces deux espèces sont peu mobiles et connectées au réseau par des liaisons fortes. Si du sodium est ajouté des deux côtés de l'échange diffusif secondaire, ce dernier peut être réécrit sous la forme :



En émettant l'hypothèse que les espèces qui diffusent sont des ions, la relation (3.11) devient :



Sous cette forme, il semblerait que l'échange diffusif secondaire puisse être décrit comme un échange entre des unités Q^3 de silicium et des tétraèdres BO_4^- associés à un sodium. Un tel mécanisme est en accord avec les travaux de Du et Stebbins [112] qui ont utilisé la RMN MQMAS de ^{11}B pour mettre en évidence un mélange important entre les unités boratées et silicatées dans un verre de même composition que le verre SBN68-18 ($\approx 60\%$ de liaisons

Si-O-Si, ≈ 35 % de liaisons Si-O-B et ≈ 5 % de liaisons B-O-B). Ces observations complètent les travaux se rapportant au modèle de Dell et Bray [7, 9] qui prédisent pour nos compositions de verre un ordre à moyenne distance marqué par la présence d'unités structurales de type danburite et reedmergnérite (voir le paragraphe 2.1.1. du Chapitre 1 et le Tableau 1). L'échange diffusif mineur peut donc être associé à un mécanisme de diffusion qui nécessite la formation/dissociation de ces unités dans le verre.

3.3. Cinétique des échanges diffusifs

3.3.1. Evolution des valeurs propres avec la température

Les valeurs propres de la matrice de diffusion (λ_{min} et λ_{max}) fournissent des informations sur la cinétique des échanges diffusifs. Dans cette étude, contrairement aux vecteurs propres, elles varient de plusieurs ordres de grandeur entre 700 °C et 1100 °C (voir Tableau 9). Leurs évolutions en température sont similaires, puisque le rapport ($\lambda_{max}/\lambda_{min}$) est quasiment constant (aux incertitudes de mesure près) et vaut environ 20 (Figure 27). A titre de comparaison, ce rapport peut atteindre des valeurs supérieures à 100 d'après les travaux référencés dans la littérature (voir Tableau 5, Chapitre 1). L'échange diffusif secondaire n'est donc pas négligeable dans cette étude.

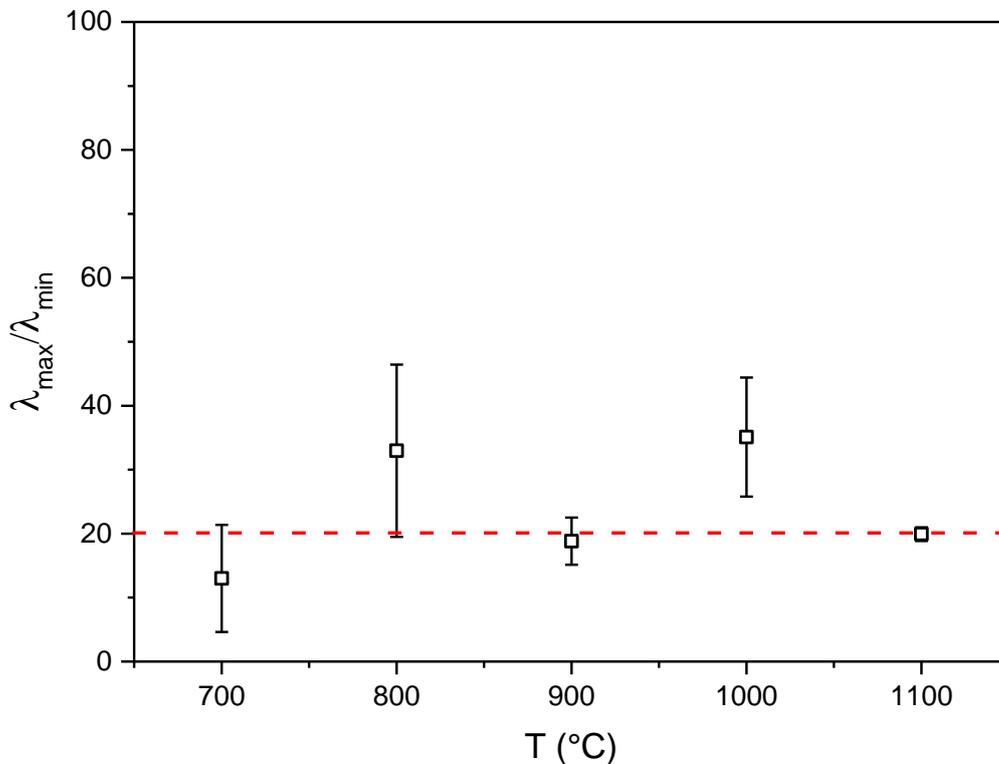


Figure 27 : Evolution du rapport entre les valeurs propres en fonction de la température.

Par ailleurs, la Figure 28 montre que, dans la gamme de température 700 °C – 1100 °C, les valeurs propres adoptent un comportement qui ne peut pas être décrit par une loi d'Arrhénius. Dans le but de comprendre cette tendance, leur évolution en température a été comparée à celle de deux autres propriétés de transport, la viscosité et la conductivité ionique.

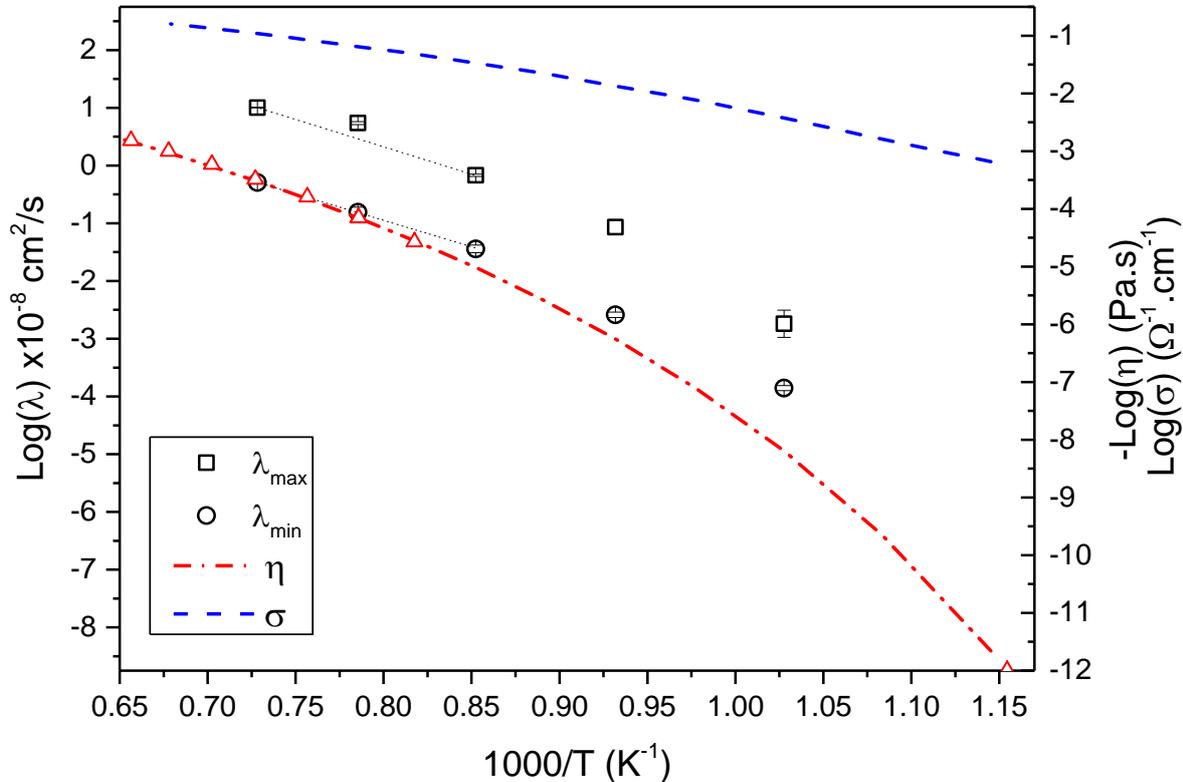


Figure 28 : Comparaison de l'évolution des valeurs propres (λ), de la viscosité (η) et de la conductivité ionique (σ) avec la température. Les carrés correspondent à la valeur propre maximale, les ronds à la valeur propre minimale et les triangles sont les données de viscosité mesurées.

Le tracé de l'ensemble de ces propriétés en fonction de l'inverse de la température (Figure 28) montre que pour de forts degrés de surfusion, la conductivité ionique semble découplée de la diffusion chimique ce qui, une fois de plus, renforce l'idée que l'autodiffusion du sodium ne suffit pas à décrire la mobilité de cet élément pour un système multicomposants. Cependant, la viscosité suit la même tendance que les valeurs propres avec un écart similaire à la loi d'Arrhénius.

Le caractère non-Arrhézien de la viscosité est très connu expérimentalement et peut être expliqué par des théories comme celle développée par Adam et Gibbs (voir paragraphe 3.2.2.1, Chapitre 1). Pour le système considéré dans cette étude, l'écart à la loi d'Arrhénius de la viscosité n'est visible que pour un petit domaine de température ce qui a déjà été

observé dans des liquides riches en B_2O_3 [38, 88]. Il peut être attribué aux modifications structurales subies par le réseau lors de la montée en température (conversion des unités BO_4^- en unités BO_3 et des unités Q^n en unités Q^{n-1} , voir le paragraphe 2.1.2. du Chapitre 1). Pour des compositions de verre proches du verre de référence SBN68-18, il a été montré que ces modifications structurales ne sont pas négligeables [12, 97]. Le $\%BO_4^-$ peut chuter jusqu'à 18 % rien qu'entre la température de transition vitreuse (environ 600 °C) et 800 °C. Les changements structuraux subis par les verres utilisés dans cette étude lors de leur montée en température doivent également être drastiques car, à basse température, ils ne contiennent peu, si ce n'est pas, de NBOs (voir Annexe 4). Si ces modifications structurales ne semblent pas avoir d'impact sur les mécanismes de diffusion (vecteurs propres), elles exercent une influence directe sur les valeurs propres puisque ce sont elles qui définissent le nombre d'unités BO_4^- , BO_3 , Q^n et Q^{n-1} disponibles pour les échanges diffusifs.

3.3.2. Liens entre cinétique des échanges diffusifs et propriétés de transport

A haute température, la diffusion chimique, la viscosité et la conductivité ionique semblent tendre vers un même comportement (Figure 28). Cette évolution est à rapprocher du fait que dans le liquide, les temps de relaxation des processus à l'origine des propriétés de transport sont similaires [50]. Entre 900 °C et 1100 °C, l'énergie d'activation des échanges diffusifs ($184 \pm 22 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est très proche de celle de la viscosité ($186 \pm 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ces deux propriétés convergent donc vers un seul et même mécanisme activé thermiquement, en accord avec les résultats de Chakraborty et al. [91]. En revanche, la conductivité ionique a une énergie d'activation bien plus basse de $79 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La propriété de transport qui semble la mieux corrélée à la diffusion chimique est donc la viscosité. Pour explorer cette idée, nous proposons de faire le lien avec les travaux de Mungall [113] dans lesquels la viscosité a été rattachée à la diffusion de traceurs (autodiffusion) des formateurs de réseau ce qui tend à montrer que les espèces les plus lentes imposent leur comportement au flux visqueux. Par ailleurs, des analyses RMN ont révélé que le temps de relaxation de la viscosité est relié à la fréquence de réarrangement des liaisons les plus fortes, c'est-à-dire les liaisons entre les formateurs de réseau et l'oxygène [111, 114-116]. Ces observations s'appliquent aux échanges diffusifs déterminés dans cette étude. De la même manière que pour l'écoulement visqueux, leur cinétique est limitée par la fréquence de rupture des liaisons Si-O et B-O, comme proposé par Chakraborty et ses collaborateurs [91]. Ces effets cinétiques justifient le fait que les deux valeurs propres et la viscosité évoluent avec la température suivant la même loi. Un raisonnement similaire permet également de comprendre pourquoi la conductivité ionique n'est pas corrélée à la diffusion chimique dans

le système étudié ici. En effet, cette dernière est souvent associée à l'autodiffusion du sodium qui est rapide et complètement déconnectée du flux visqueux dans le domaine du liquide surfondu [113].

Une explication à l'origine du découplage à basse température de la viscosité et de la diffusion chimique (Figure 28) est proposée par Chakraborty et al. [91] qui rappellent les différences entre les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion chimique et de l'écoulement visqueux. En effet, la viscosité traduit le mouvement relatif de portions adjacentes d'un liquide alors que la diffusion chimique donne une information sur la façon dont les constituants de ce liquide bougent les uns par rapport aux autres [63]. Ainsi, le fait que l'énergie d'activation de la viscosité soit plus élevée que celles des échanges diffusifs peut être justifié par la contribution énergétique utilisée pour former le volume nécessaire à la mobilité des unités structurales [117].

A retenir :

Dans cette partie, nous avons montré que les vecteurs propres sont invariants avec la température, ce qui traduit une unicité des mécanismes de diffusion entre 700 °C et 1100 °C. L'échange diffusif principal ($0,10 B_2O_3 + 0,90 SiO_2 \leftrightarrow 1 Na_2O$) traduit un couplage diffusif fort entre le silicium et le sodium alors que l'échange diffusif secondaire ($0,75 B_2O_3 + 0,25 Na_2O \leftrightarrow 1 SiO_2$) retranscrit le couplage entre le bore et le silicium, mis en évidence dans la section précédente. Les données structurales ont permis de proposer des mécanismes à l'origine de ces échanges diffusifs. Enfin, nous avons montré que les valeurs propres ont une énergie d'activation proche de celle de la viscosité à haute température, ce qui suggère un mécanisme commun à l'origine de ces deux propriétés.

4. COMPARAISON AVEC D'AUTRES SYSTEMES DE LA LITTERATURE

4.1. Systèmes borosilicatés

A notre connaissance, les seules expériences de diffusion multicomposants réalisées pour des verres borosilicates de sodium sont présentées dans les travaux de Zhabrev et Isakov [90] (à 800 °C). Les couples de diffusion choisis pour l'étude ont des compositions moyennes très différentes et les gradients de concentration entre les verres sont de 10 %mass. minimum ce qui est bien plus que les 5 %mass. préconisés dans la littérature. Nous n'avons donc pas essayé d'extraire une matrice de diffusion à partir de ces données. Néanmoins, les

profils de concentration et les chemins de diffusion obtenus peuvent être comparés aux nôtres.

Profils de concentration

Trois jeux de profils de concentration de Zhabrev et Isakov [90] sont présentés dans la Figure 29.

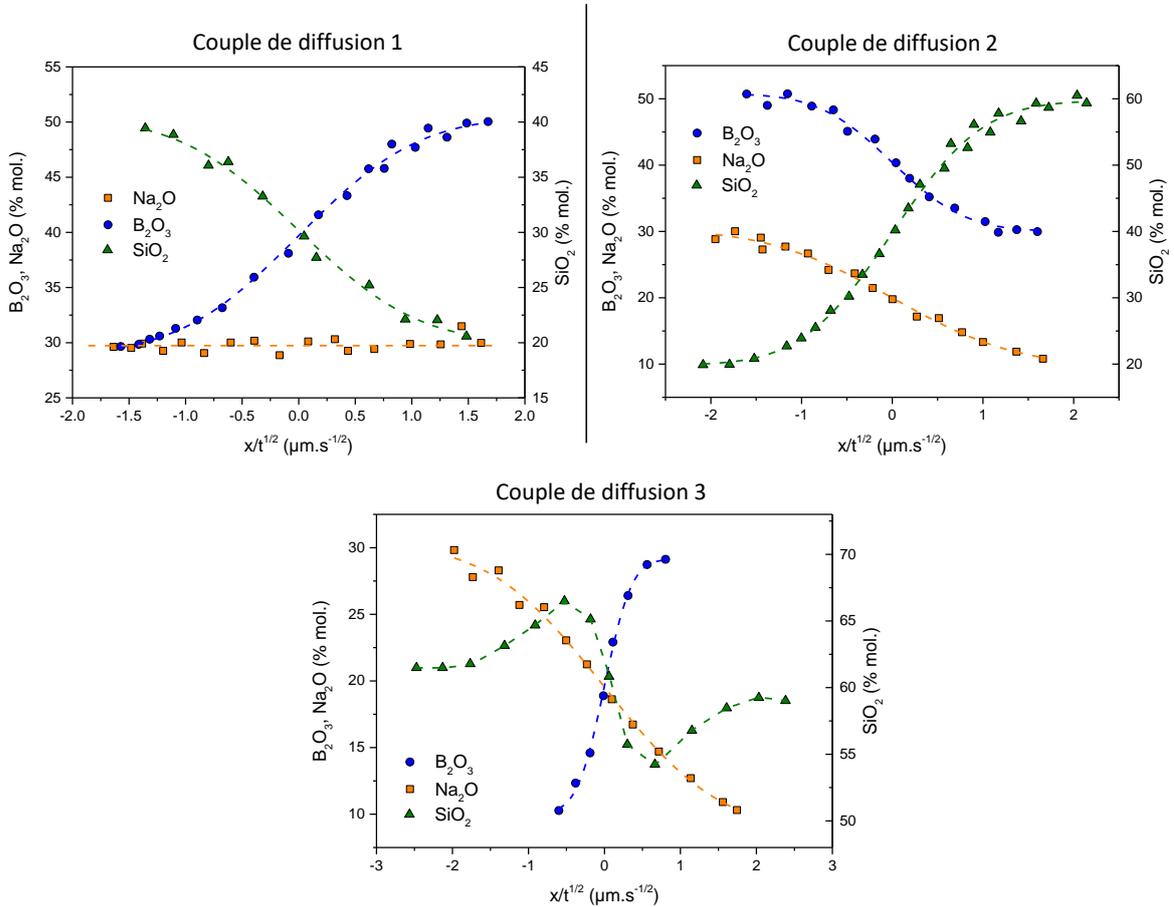


Figure 29 : Profils de concentration extraits des travaux de Zhabrev et Isakov [90] obtenus à partir de recuits de diffusion effectués à 800 °C.

Les données issues des couples de diffusion 1 et 3 peuvent être directement comparées à nos profils de concentration pour les échanges $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Ces profils ont la même allure, cependant le petit *uphill* de sodium observé lors de notre échange $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ n'est pas visible sur les courbes du couple de diffusion 1 de Zhabrev et Isakov [90]. Pour les trois couples de diffusion, nous pouvons également remarquer que les épaisseurs de diffusion sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à partir de nos expériences réalisées à 800 °C. Néanmoins, la diffusion de toutes les espèces est plus rapide pour les compositions de Zhabrev et Isakov [90] car elles contiennent davantage de sodium. Il est

donc attendu que les valeurs propres de leurs échanges diffusifs soient plus élevées que les nôtres.

Chemins de diffusion

Nos chemins de diffusion ainsi que ceux de Zhabrev et Isakov [90] ont été représentés dans la Figure 30. Avant de comparer ces données, quelques caractéristiques sont à souligner pour nos chemins de diffusion (Figure 30 a)). Celui associé à l'échange $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ a la forme d'un « S », ce qui rend compte du *uphill* de silicium mis en évidence par les profils de concentration (Figure 24). Les chemins de diffusion des autres échanges sont beaucoup plus plats car ils sont quasiment colinéaires à la direction des vecteurs propres. Cela implique que lors de l'ajustement des données, l'échange $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ est celui qui contient le plus d'informations sur le vecteur propre principal alors que les informations sur le vecteur propre secondaire sont majoritairement contenues dans l'échange $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$. Cette observation permet de justifier pourquoi, à 700 °C, l'incertitude sur le vecteur propre principal est plus élevée que celle associée au vecteur propre secondaire (voir Figure 24 et Figure 25). En effet, à cette température, les points des profils de concentration associés à l'échange $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ sont plus dispersés que ceux associés aux autres échanges.

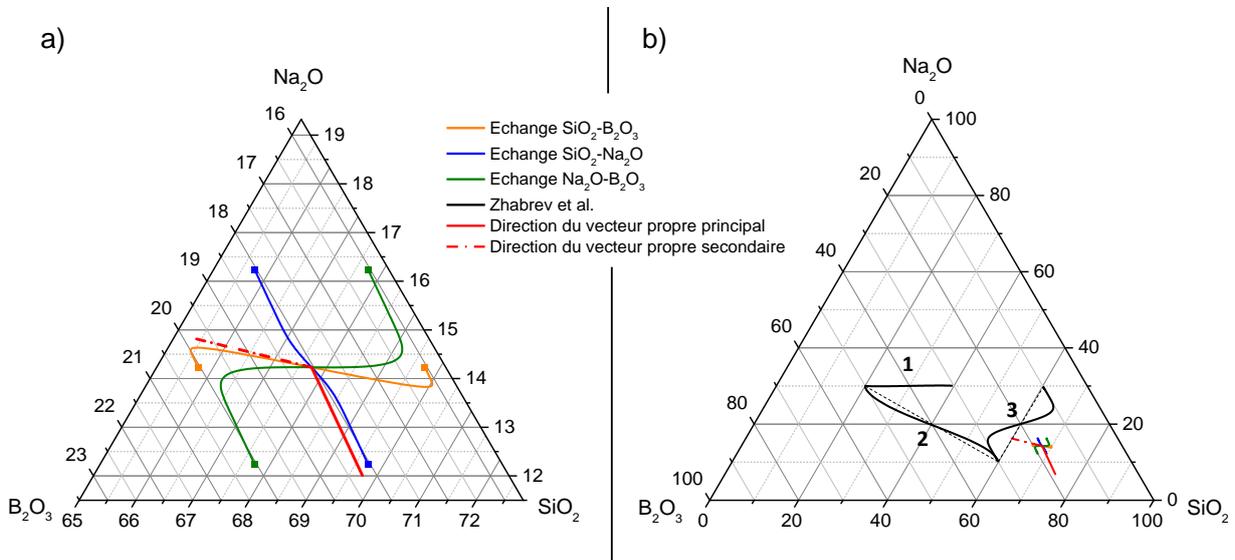


Figure 30 : a) Chemins de diffusion issus de cette étude, tracés dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. La direction des vecteurs propres de la matrice de diffusion a également été tracée en rouge. b) Comparaison entre les chemins de diffusion de cette étude et ceux déterminés par Zhabrev et ses collaborateurs [90]. Les diagrammes ternaires sont exprimés en % mol.

La comparaison des chemins de diffusion 2 et 3 (Figure 30 b)) de Zhabrev et Isakov [90] avec nos données met en évidence que les compositions aux extrémités de ces chemins évoluent suivant une direction qui est quasiment colinéaire à notre vecteur propre principal, ce qui suggère de forts couplages entre le sodium et le silicium, comme dans notre système. Le chemin de diffusion 2 est aussi relativement plat et quasiment colinéaire au vecteur propre secondaire déterminé dans cette étude. Par ailleurs, la forme en « S » du chemin de diffusion 3 traduit, comme pour nos données, un *uphill* de silicium révélateur de forts couplages entre cet élément et le bore. Il est donc raisonnable de considérer que nos vecteurs propres sont une bonne approximation pour décrire la diffusion chimique dans les couples de diffusion 2 et 3. Le chemin de diffusion 1 est le seul qui laisse suspecter des stœchiométries d'échange légèrement différentes des nôtres. Ce chemin de diffusion est rectiligne ce qui signifie que soit les deux valeurs propres qui lui sont associées sont identiques, soit la direction de diffusion a été choisie le long d'un vecteur propre [70]. Compte-tenu de nos résultats, nous supposons que cette seconde option est la plus plausible. Dans ce cas, l'échange diffusif entre le bore et le silicium n'a, *a priori*, pas besoin de sodium pour se produire, ce qui explique l'absence de *uphill* de sodium sur les profils de concentration. Le même type de couplage a aussi été identifié par Chakraborty et ses collaborateurs dans un verre plus complexe du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [91]. Leurs résultats montrent que lorsque le bore est échangé avec du silicium, la diffusion se produit comme dans un système binaire (tous les autres composants ont des concentrations constantes le long du couple de diffusion). La direction de diffusion en question est donc orientée le long d'un vecteur propre.

L'ensemble de ces observations suggère que dans les systèmes borosilicates de sodium, les couplages sont conservés, quelle que soit la composition mais que la stœchiométrie des échanges diffusifs varie légèrement pour des compositions différentes. De plus, l'ajout de quelques composants au système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ n'empêche pas les couplages entre le bore et le silicium ce qui renforce l'idée que les échanges diffusifs sont maintenus lorsque la diffusion chimique est étudiée dans des compositions plus complexes [70, 78].

4.2. Autres systèmes

Les données obtenues au cours de cette étude peuvent également être comparées avec les expériences de diffusion multicomposants réalisées dans d'autres systèmes ternaires. Cette comparaison montre que les stœchiométries déterminées pour nos échanges diffusifs sont très proches de celles obtenues pour des compositions péralumineuses du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ [83] (composition KASD3, Tableau 12). Cependant, pour des compositions péralcalines, l'aluminium est plus fortement couplé au silicium, même si l'échange diffusif

majeur reste approximativement le même (composition KASD17a, Tableau 12). Cette observation fait écho à la remarque faite dans le paragraphe précédent, à savoir que dans les verres borosilicates de sodium, les couplages entre le bore et le silicium semblent d'autant plus marqués lorsque les verres sont riches en sodium. Par ailleurs, les résultats obtenus par Liang et ses collaborateurs pour le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ permettent de comparer le rôle joué par les alcalins et les alcalino-terreux au cours de la diffusion chimique [68]. Dans les systèmes contenant des alcalino-terreux, l'échange diffusif majeur met aussi en jeu SiO_2 et l'espèce diffusive la plus rapide (CaO pour la composition D du Tableau 12) mais les couplages entre les composants sont plus forts, il en résulte des stœchiométries d'échange différentes.

Nom	Composition (%mol.)				Echange diffusif	
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Majeur	Mineur
KASD3	85,3	9,3	5,4	-	$0,14 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,86 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ K}_2\text{O}$	$0,24 \text{ K}_2\text{O} + 0,76 \text{ Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 1 \text{ SiO}_2$
KASD17a	84,9	5,2	9,9	-	$0,11 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,89 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ K}_2\text{O}$	$0,15 \text{ K}_2\text{O} + 0,85 \text{ Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 1 \text{ SiO}_2$
D	64,1	10,0	-	25,9	$0,28 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,72 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ CaO}$	$0,52 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 1 \text{ SiO}_2$

Tableau 12 : Echanges diffusifs issus des travaux de Chakraborty [83], Liang [68] et leurs collaborateurs.

A retenir :

Cette partie montre que nos résultats de diffusion chimique semblent cohérents avec les données de la littérature. La comparaison entre nos échanges diffusifs et ceux obtenus pour d'autres types de systèmes suggère que les éléments d'une même famille chimique (B et Al, Na et K) jouent un rôle similaire au cours de la diffusion. Cependant, les mécanismes de diffusion des alcalins et des alcalino-terreux ne sont pas comparables, ce qui est certainement dû au fait que les alcalino-terreux sont plus fortement connectés au réseau.

5. CONCLUSION

Ce chapitre présente les résultats de diffusion chimique multicomposants obtenus pour le verre de référence SBN68-18. Les vecteurs propres de la matrice de diffusion sont quasiment identiques entre 700 °C et 1100 °C donc les mécanismes de diffusion ne semblent pas être affectés par la température. Ils peuvent être modélisés par deux échanges diffusifs. L'échange diffusif majeur a environ 20 fois plus de chances de se produire que l'échange diffusif mineur. Il met en jeu un couplage fort entre le silicium et le sodium qui se manifeste par une diffusion plus rapide du silicium en présence d'un gradient de sodium. Il est proposé que cet échange se produise suivant un mécanisme nécessitant la présence de silicium en coordinence 5 dans un état intermédiaire. Le mécanisme de diffusion mineur, quant à lui, implique un échange entre du bore et du silicium, rendu possible via l'utilisation du sodium. Les valeurs propres associées à ces échanges diffusifs varient de façon drastique avec la température et suivent un même comportement non arrhénien. Ces résultats ont été discutés à partir de la théorie d'Adam et Gibbs des réarrangements coopératifs ce qui nous a conduits à conclure que les modifications structurales du réseau borosilicaté avec la température étaient responsables de l'écart à la loi d'Arrhénius. Les comportements similaires de la viscosité et de la diffusion chimique à haute température peuvent être attribués à la participation de cations formateurs de réseau pour ces deux propriétés, qui limitent la dynamique globale du système. Enfin, ces résultats ont été comparés avec d'autres études de diffusion multicomposants. L'ensemble des données laisse penser que les études à venir rendront possible la création de modèles prédictifs pour décrire la diffusion dans des domaines de composition d'intérêt industriel plus larges.

Chapitre 4 : Influence de la diffusion chimique sur la cristallisation

1. Introduction	109
2. Cristallisation et croissance cristalline dans le verre SBN68-18	109
2.1. Etude du comportement à la cristallisation du verre SBN68-18.....	109
2.2. Evolution de la croissance cristalline avec la température	114
2.3. Conséquences de la cristallisation sur la structure du verre SBN68-18.....	120
3. Cristallisation et croissance cristalline en présence de gradients de concentration.....	124
3.1. Evolution de la croissance cristalline en présence de gradients de concentration	124
3.2. Influence des couplages diffusifs sur l'évolution des compositions autour des cristaux ..	129
4. Discussion : Etude des processus qui contrôlent la cristallisation dans nos verres	134
4.1. Corrélation des directions de croissance des cristaux aux gradients de concentration	134
4.2. Interprétation microscopique des mécanismes de croissance de la cristobalite dans des gradients de concentration	136
4.3. Cinétique de croissance de la cristobalite avec et sans gradients de concentration.....	142
5. Conclusion	150

1. INTRODUCTION

Au cours des expériences de diffusion réalisées à 800 °C pendant 3 heures, nous avons pu constater une forte tendance à la cristallisation de nos systèmes. Dans ce chapitre, nous proposons donc d'investiguer l'impact de la diffusion chimique sur ces phénomènes de cristallisation. En nous basant sur le même type de protocole expérimental que celui utilisé au cours des expériences de diffusion, des traitements thermiques entre deux verres de même nature (absence de gradients de concentration) ou de natures différentes (présence de gradients de concentration) ont été réalisés afin d'évaluer l'influence des gradients de concentration, et donc de la diffusion chimique, sur la vitesse de croissance d'une couche cristalline. Nous nous sommes ensuite servis de ces résultats ainsi que d'analyses microscopiques supplémentaires afin de comprendre les mécanismes à l'origine de la croissance.

Ce chapitre est construit comme un article scientifique. Les sections 2 et 3 présentent les résultats obtenus au cours des expériences. Ces résultats sont ensuite discutés dans la section 4.

2. CRISTALLISATION ET CROISSANCE CRISTALLINE DANS LE VERRE SBN68-18

2.1. Etude du comportement à la cristallisation du verre SBN68-18

Dans la première partie de ce chapitre, le comportement à la cristallisation du verre SBN68-18 est étudié entre sa température de transition vitreuse et sa température de liquidus. Pour cela, des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été couplées avec des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) effectuées à température ambiante (*ex-situ*) et en température (*in-situ*).

2.1.1. Caractérisations *in-situ* en température

La caractérisation du verre SBN68-18 par DRX *in-situ* en température a été réalisée dans le but de se rapprocher le plus possible des conditions expérimentales utilisées pour les expériences de diffusion. Les phases cristallines formées à haute température ont ainsi pu être identifiées et quantifiées par l'intermédiaire d'affinements de type Rietveld (Figure 31b)).

Les diffractogrammes des Rayons X présentés dans la Figure 31a) ont été acquis tous les 50 °C entre 600 °C et 1100 °C, après un palier de stabilisation de 1,5 h. Les résultats issus

de ces analyses montrent que le domaine de cristallisation du verre SBN68-18 se situe entre 650 °C et 1050 °C, en accord avec les thermogrammes ATD du verre (voir Annexe 2). Cette plage de température coïncide également avec celle considérée au cours des expériences de diffusion. Les phases cristallines identifiées à partir des fiches JCPDS sont des polymorphes de silice. La première à se former est la **crystalobalite** (PDF 01-077-8309). Elle a été détectée entre 700 °C et 1000 °C, avec un maximum de cristallisation autour de 800 °C. Cette phase n'est pas prévue par les diagrammes de phases stables du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, cependant elle a déjà été observée dans d'autres compositions de type borosilicates de sodium [19-21, 118]. La **tridymite** (PDF 00-016-0152) est la deuxième phase cristalline à se former entre 750 °C et 800 °C. Elle se dissout autour de 1000 °C, ce qui est cohérent vis-à-vis de ce que prédisent les diagrammes de phases stables pour le verre SBN68-18 (voir le diagramme de la Figure 4 au Chapitre 1).

Les affinements Rietveld montrent que la crystalobalite est prédominante dans notre système jusqu'à 900 °C environ. Au-delà de cette température, la tendance s'inverse et la tridymite devient la phase majoritairement présente.

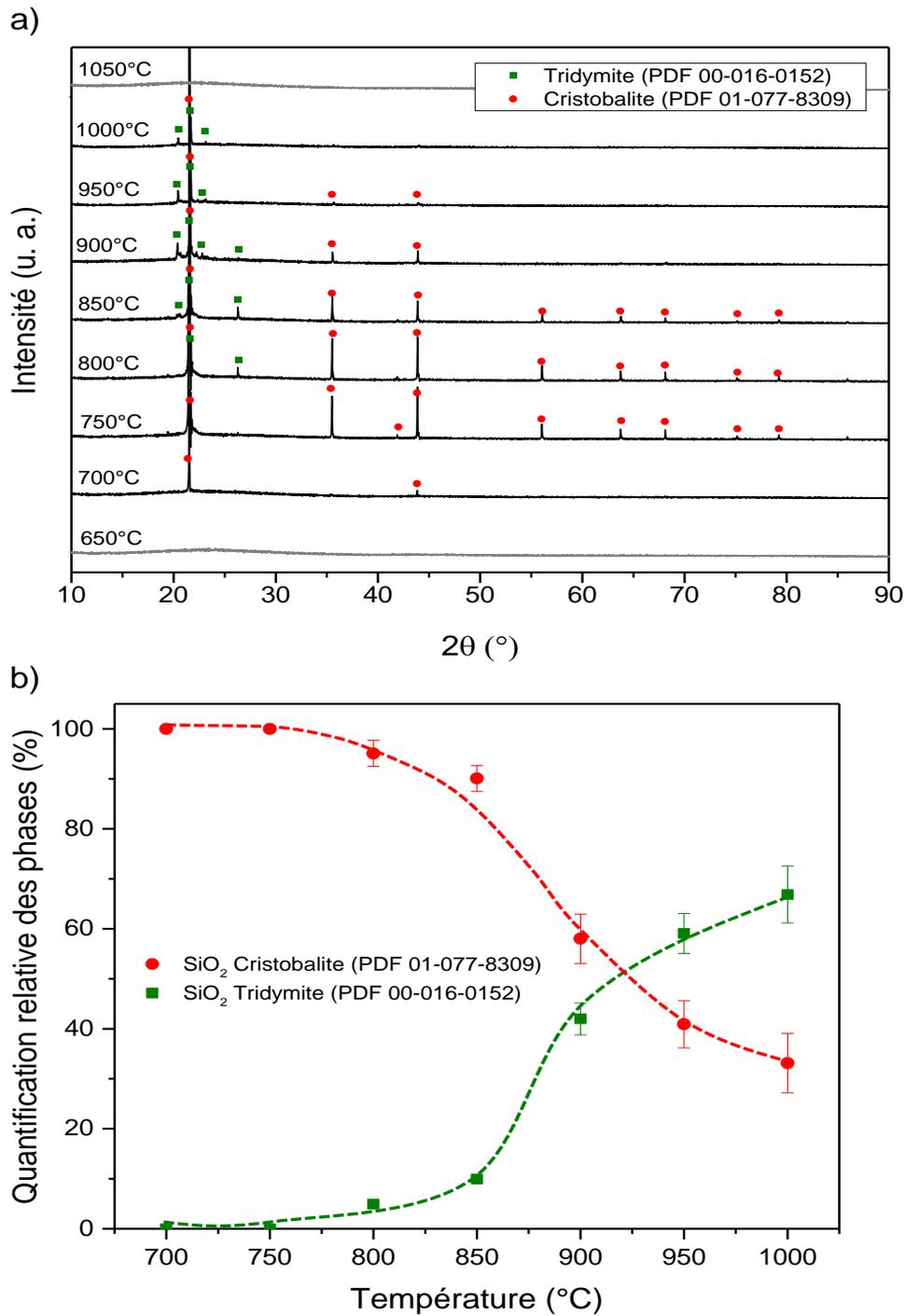


Figure 31 : a) Diffractogrammes des rayons X du verre SBN68-18 obtenus *in-situ* en température (rampe de montée en température 300 °C.h⁻¹, palier de stabilisation d'1,5 h, temps d'acquisition d'1 h) et b) Affinements Rietveld associés (quantification relative des phases cristallines en % mass.). Les lignes en pointillés sont un guide pour l'œil.

2.1.2. Caractérisations à température ambiante

La morphologie des phases cristallines identifiées à partir des analyses *in-situ* en température a été caractérisée par microscopie électronique à balayage. Dans cette optique, le verre SBN68-18 a été traité thermiquement tous les 100 °C entre 700 °C et 1100 °C pour des durées identiques à celles du palier de stabilisation utilisé en DRX *in-situ* (1,5 heure). Préalablement aux expériences, le verre a été broyé pour obtenir une poudre de granulométrie contrôlée (<100 µm) permettant ainsi d'exacerber la cristallisation, en favorisant la nucléation hétérogène à la surface des grains¹⁰ [119]. Les échantillons ont été introduits à chaud dans un four tubulaire puis trempés à l'air, à l'issue du traitement thermique. Etant donné que les phases cristallines mises en évidence à haute température peuvent subir des transitions polymorphiques lors de la trempe, un morceau de chaque échantillon a ensuite été analysé par DRX *ex-situ* afin de déterminer la nature des cristaux formés après refroidissement. Les diffractogrammes présentés dans l'Annexe 6 de ce manuscrit montrent effectivement que la **tridymite** se transforme en **quartz** (PDF 00-046-1045) à basse température (entre 700 °C et 800 °C d'après les diagrammes de phases stables [18]). Contrairement aux analyses effectuées en *in-situ*, ces diffractogrammes, ainsi que les analyses MEB, ne permettent pas de mettre en évidence de cristaux pour les échantillons traités thermiquement à 700 °C et 1000 °C. Cette absence de cristaux peut être justifiée par le fait que le temps d'analyse utilisé pour les acquisitions *in-situ* en température (environ 1 h en plus des 1,5 h du palier de stabilisation) laisse plus de temps à la cristallisation pour se produire. Seules les micrographies des échantillons traités thermiquement à 800 °C et 900 °C sont donc présentées à la Figure 32. A 800 °C, la phase prépondérante croît sous forme de dendrites alors que la deuxième phase, davantage présente à 900 °C, a une morphologie polyédrique. D'après la quantification relative des phases donnée par les affinements Rietveld (Figure 31 b)), les **dendrites** ont été identifiées comme étant de la **cristobalite** et les phases **polyédriques** ont été associées à du **quartz**.

¹⁰ A titre de comparaison, nous avons effectué les mêmes traitements thermiques sur des massifs de verre SBN68-18. Les analyses DRX et MEB montrent l'absence de cristallisation dans ces échantillons.

Focus sur la cristobalite :

Dans les silicates d'alcalin et les borosilicates, la cristobalite, qui est une phase métastable, est couramment observée. Elle apparaît classiquement sous forme de dendrites [120] qui peuvent également adopter une morphologie sphérolitique [20, 121] en fonction des conditions expérimentales utilisées et des compositions considérées. Lors du refroidissement des verres, la cristobalite β , dont la maille est cubique, a la particularité de devenir, par transformation displacive, de la cristobalite α qui cristallise dans le système quadratique autour de 220 °C [122]. Cette transformation s'accompagne d'une variation de volume d'environ 3,9 % [123] qui peut justifier les fissures observées sur certaines micrographies MEB à proximité des cristaux de cristobalite. A ces changements de volume s'ajoute le fait que le coefficient de dilatation thermique de cette phase (50 ppm.°C⁻¹) est très différent de celui d'un verre borosilicate de sodium (3,2 ppm.°C⁻¹ pour un verre Pyrex [21]) ce qui peut créer des contraintes résiduelles supplémentaires dans le verre.

Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 2, la casse des verres (même après recuit) a été la principale difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés lors des élaborations. Au vu de la remarque précédente, nous pouvons faire l'hypothèse que cette fragilité des verres peut être liée à la formation de germes de cristobalite au cours de la trempe. En effet, comme nous le verrons par la suite, le temps d'incubation de la cristobalite est nul au-dessus de 800 °C ce qui signifie qu'entre la température de liquidus et cette température, des germes peuvent se former quasi-instantanément.

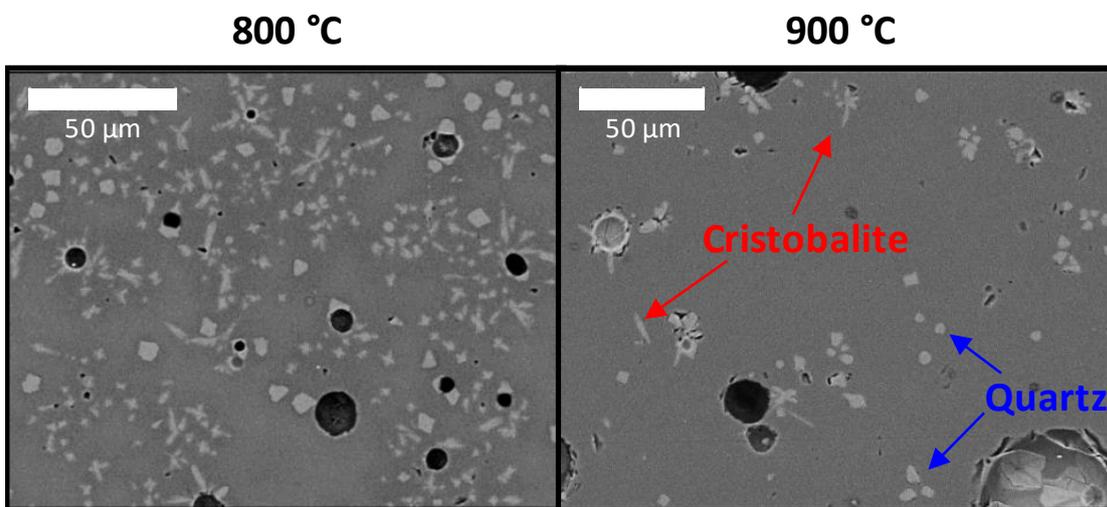


Figure 32 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés du verre SBN68-18 après des traitements thermiques d'1,5 h sur poudre réalisés à 800 °C et 900 °C. A 700 °C et 1000 °C, aucun cristal n'a été observé.

A retenir :

Dans le verre SBN68-18, deux phases cristallisent entre 650 °C et 1100 °C : la tridymite et la cristobalite. La cristobalite est la phase majoritairement présente jusqu'à 900 °C où la tendance s'inverse. Cette phase, non prédite par les diagrammes de phases à l'équilibre thermodynamique, a une morphologie dendritique alors que la tridymite, qui se transforme en quartz à basse température, cristallise sous forme de polyèdres. L'ensemble des résultats DRX et MEB révèle une plus forte tendance à la cristallisation du verre SBN68-18 à 800 °C ce qui justifie pourquoi nos couples de diffusion ont cristallisé à cette température. Par ailleurs, les données présentées dans cette partie permettent d'identifier les phases observées au cours des expériences de diffusion comme étant de la cristobalite (voir le paragraphe 4.2. du Chapitre 2).

2.2. Evolution de la croissance cristalline avec la température

2.2.1. Stratégie expérimentale

A présent que nous connaissons le comportement en température du verre SBN68-18, nous cherchons à déterminer la vitesse de croissance des cristaux dans ce verre. Pour cela, nous avons réalisé le même protocole que pour les expériences de diffusion mais en mettant en contact deux pastilles de verre SBN68-18. Dans ce cas, nous considérons qu'il n'existe pas de gradients de concentration entre les verres. Comme pour les tests de diffusion, différents traitements thermiques ont été réalisés et l'épaisseur de la couche de cristaux formée à l'interface entre les verres (par nucléation hétérogène) a été suivie dans le temps pour différentes températures. D'après les résultats DRX et MEB, nous avons choisi de réaliser les traitements thermiques à 700 °C, 800 °C et 900 °C. La durée des paliers a été fixée à 3 h, 6 h et 9 h pour les expériences effectuées à 800 °C et 900 °C. A 700 °C, nous nous attendons à avoir peu de cristaux, de petites tailles, nous avons donc réalisé des recuits de 6 h, 7,5 h et 9 h.

2.2.2. Observations des interfaces

Les images MEB des échantillons obtenus à l'issue des recuits (Figure 34) mettent en évidence que les cristaux formés sont majoritairement dendritiques, il s'agit donc de la cristobalite. Etant donné que ces cristaux croissent orthogonalement à l'interface, nous pourrions assimiler l'épaisseur de la couche cristallisée à la taille d'une dendrite. Cependant, par la suite, il nous semble plus rigoureux de parler de l'« épaisseur de la couche

cristallisée » plutôt que de la « taille des cristaux ». Les deux verres en contact ayant la même composition, la cristobalite croît des deux côtés de l'interface. Nous avons donc considéré que l'épaisseur de la couche cristallisée était égale à la distance entre les deux fronts de cristallisation divisée par 2. La Figure 34 permet de se rendre compte que la quantité de cristaux formés, ainsi que leur taille, varient drastiquement avec la température. A 700 °C, soit environ 100 °C au-dessus de la température de transition vitreuse du verre SBN68-18, la croissance de la couche cristallisée est faible. Elle augmente ensuite jusqu'à 900 °C où la taille des cristaux semble maximale (maximum de la courbe U dans la Figure 33). Cette évolution de la croissance avec la température est pilotée par la différence d'enthalpie libre entre le cristal et la phase liquide environnante. Proche de la température de transition vitreuse, la croissance est limitée par l'apport des espèces les plus lentes à la surface du cristal alors qu'à plus haute température, elle augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue ensuite pour être nulle à la température de liquidus du verre, où le gain en enthalpie libre générée par la cristallisation vaut zéro. Pour le verre SBN68-18, la température de liquidus semble être comprise entre 1000 °C et 1050 °C d'après les résultats de DRX *in-situ*.

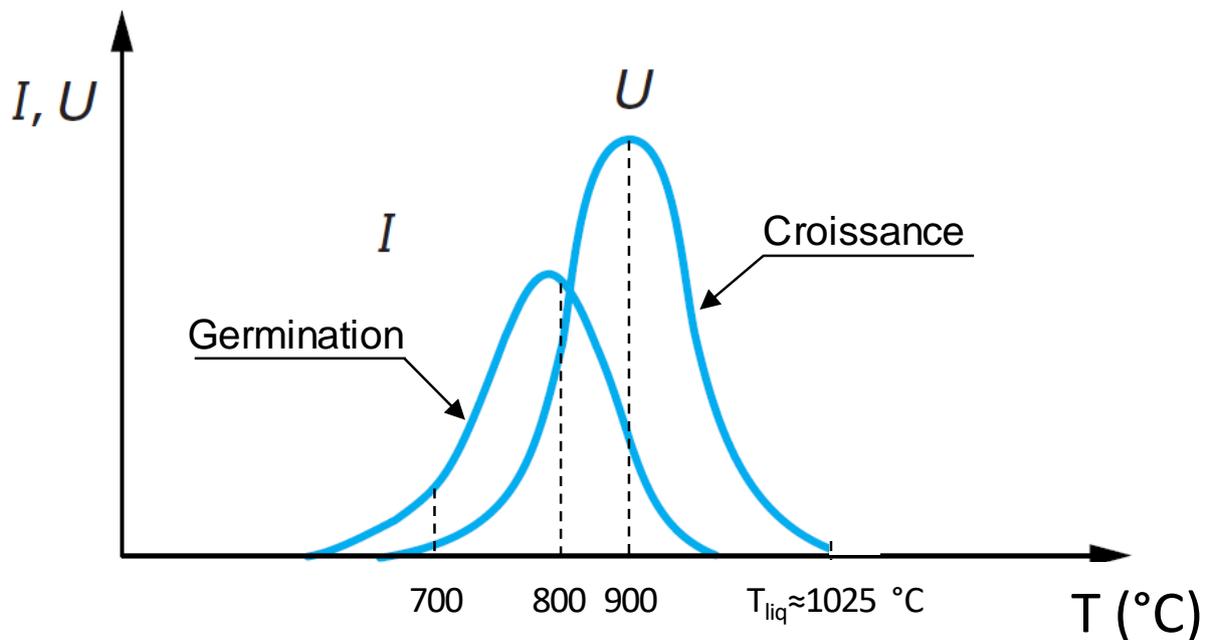


Figure 33 : Courbes des vitesses de germination (I) et croissance (U) en fonction de la température, schématisées pour le verre SBN68-18 d'après les résultats de DRX et les observations MEB (illustration extraite de [124]).

En ce qui concerne l'évolution de la fraction cristalline, à 700 °C, trop peu de cristaux sont formés pour avoir une couche cristallisée bien définie. Pour les échantillons traités thermiquement à cette température, les différents cristaux ont donc été mesurés un par un. A plus haute température, la fraction cristalline augmente et semble maximale à 800 °C. Bien

que nous n'ayons pas suffisamment de données pour tracer les courbes de germination et croissance, nous pouvons supposer que cette température se situe dans la zone entre les deux maxima des courbes en cloche (Figure 33) pour laquelle la cristallisation est favorisée. A 900 °C, la fraction cristalline diminue alors que la croissance est maximale.

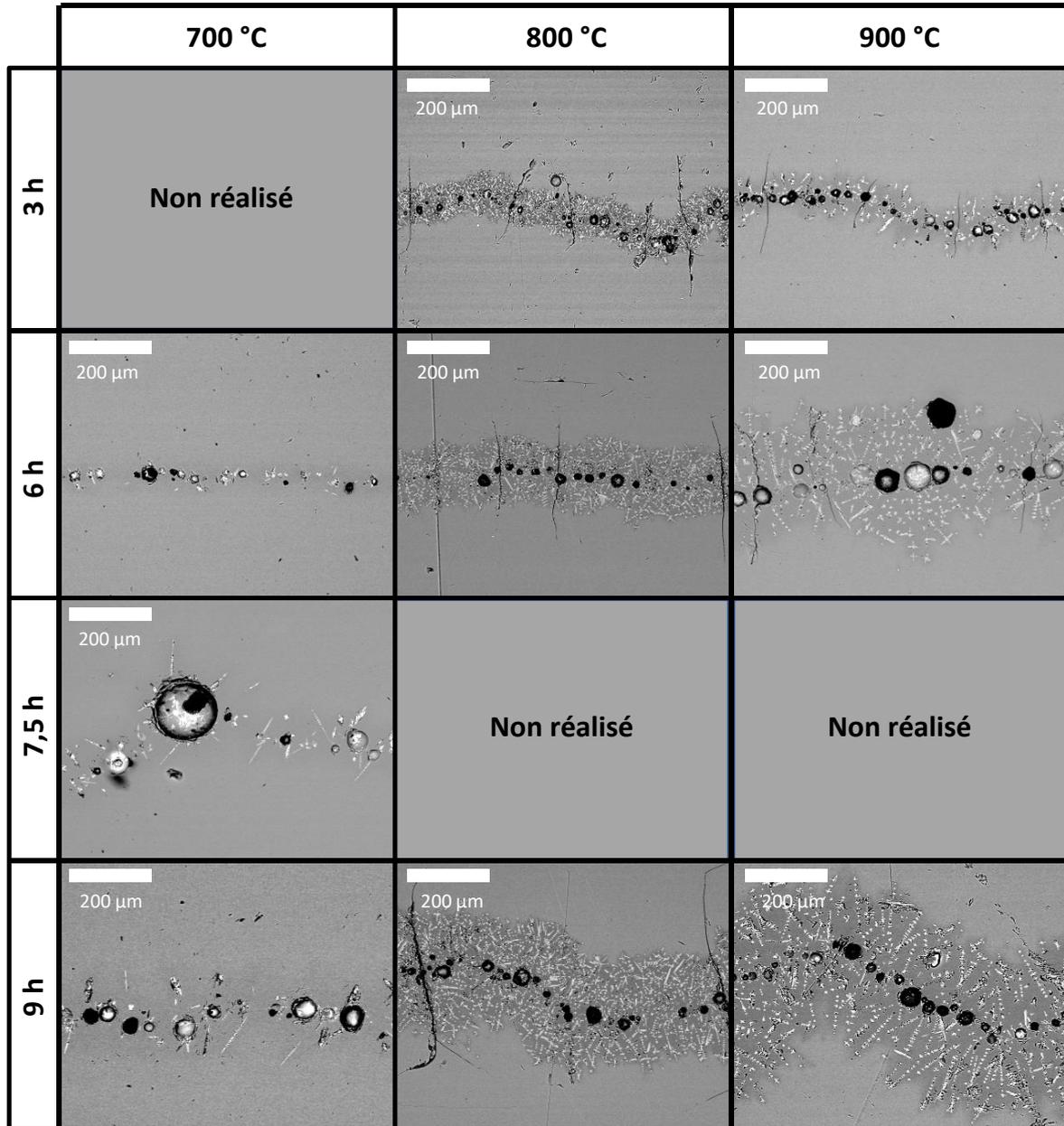


Figure 34 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés montrant l'évolution de la couche cristallisée à l'interface entre deux morceaux de verre SBN68-18 en fonction du temps et de la température.

2.2.3. Vitesse de croissance de la couche cristallisée avec la température

Pour chaque échantillon, une centaine de mesures de la couche cristallisée ont été effectuées afin d'extraire une épaisseur moyenne de cristallisation dont l'évolution en fonction du temps a été tracée dans la Figure 35. Dans la littérature, il est montré que la croissance de la cristobalite en fonction du temps peut être modélisée par une droite [20, 118, 121] et que le temps d'incubation nécessaire pour former des germes thermodynamiquement stables diminue avec la température. A basse température (700 °C) ce temps est de plusieurs heures alors qu'il devient quasiment nul à 1000 °C [20, 21, 118, 120, 121]. Les données issues de notre étude sont cohérentes avec ces observations puisque, quelle que soit la température considérée, les données peuvent être ajustées à l'aide d'une droite passant par l'origine du graphe pour les traitements thermiques réalisés à 800 °C et 900 °C. A 700 °C, en revanche, l'ajustement des points expérimentaux met en évidence un temps d'incubation d'environ 200 minutes, en accord avec la littérature.

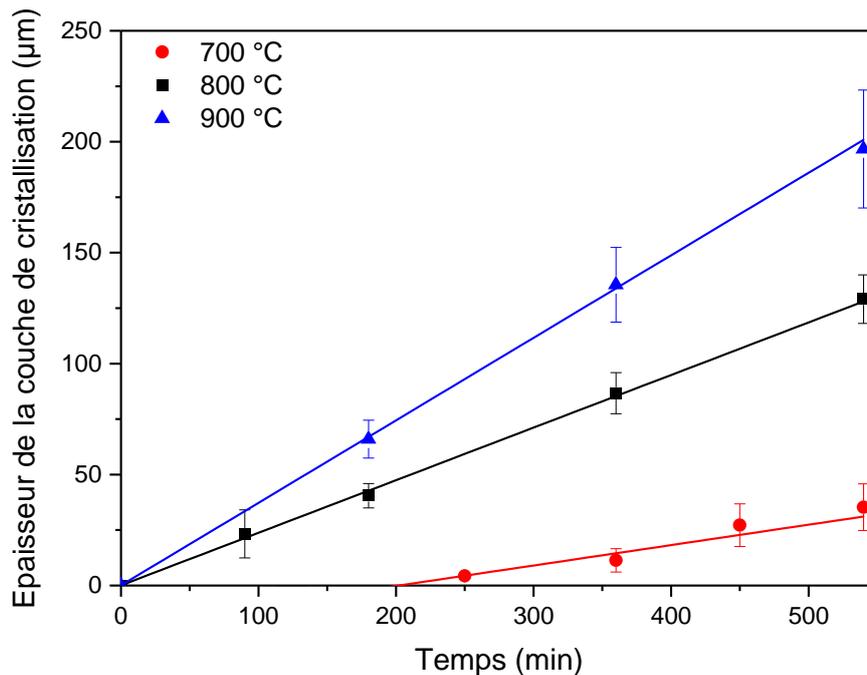


Figure 35 : Evolution de l'épaisseur de la couche cristallisée à l'interface entre deux pastilles de verre SBN68-18 en fonction du temps et pour différentes températures. L'erreur associée à chaque point est l'écart-type de mesure.

2.2.4. Energie d'activation de la croissance cristalline

L'évolution de l'épaisseur de la couche cristallisée en fonction du temps étant linéaire, la pente des droites issues des ajustements permet d'associer une vitesse constante à la croissance de cette couche. Les vitesses calculées pour chaque température sont données dans le Tableau 13.

Température (°C)	Temps d'incubation (min)	U (µm/min)
700	203 ± 46	$0,92 \times 10^{-1} \pm 0,45 \times 10^{-1}$
800	0	$2,37 \times 10^{-1} \pm 0,18 \times 10^{-1}$
900	0	$3,72 \times 10^{-1} \pm 0,42 \times 10^{-1}$

Tableau 13 : Informations issues de l'ajustement des données (temps d'incubation et vitesse de croissance de la couche cristallisée, U).

Le logarithme de ces vitesses a ensuite été tracé dans un diagramme d'Arrhénius, illustré dans la Figure 36. Les points semblent s'aligner suivant une droite, ce qui signifie que le mécanisme responsable de la croissance peut être considéré comme unique entre 700 °C et 900 °C. Il est caractérisé par une énergie d'activation de $60 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ qui est bien inférieure aux énergies requises pour amorcer l'écoulement visqueux (343 kJ.mol^{-1}) ou encore les échanges diffusifs (273 kJ.mol^{-1}) sur la même gamme de température. L'énergie d'activation de la croissance se rapproche davantage de celle de la conductivité ionique (85 kJ.mol^{-1}) qui, rappelons-le, est assimilée à l'énergie nécessaire pour initier l'autodiffusion du sodium. La croissance cristalline semble donc, au premier abord, découplée de la viscosité et de la diffusion chimique. D'autres travaux conduisent à la même conclusion. Dans des verres alumino-silicates de calcium par exemple, Roskosz et ses collaborateurs [5] ont montré que pour des compositions conduisant à de la cristallisation incongruente¹¹, l'énergie d'activation de la croissance cristalline est plus proche de l'énergie d'activation de l'autodiffusion du calcium que de celle des formateurs de réseau. De même, des énergies d'activation de la croissance proches de celle attribuée à l'autodiffusion des alcalins ont été déterminées pour la cristallisation de la cristobalite dans des verres borosilicates [20]. Il est important de souligner ici les différences entre les énergies d'activation mises en jeu au cours

¹¹ La cristallisation est dite incongruente lorsque le cristal formé a une composition différente de celle du liquide parent. A l'inverse, si le cristal a la même composition que le liquide dont il est issu, la cristallisation est congruente.

d'une cristallisation congruente ou incongruente. En effet, lorsque la cristallisation est congruente, l'énergie d'activation de la croissance se rapproche davantage de l'énergie d'activation de la viscosité [5] ce qui s'explique par le fait que, dans ce cas, la croissance ne nécessite pas de faire diffuser des espèces sur de grandes distances. Elle est alors contrôlée par la cinétique du réarrangement local des liaisons autour du cristal, elle-même limitée par la fréquence de rupture des liaisons les plus fortes, c'est à dire les liaisons Si-O, d'où le lien avec la viscosité.

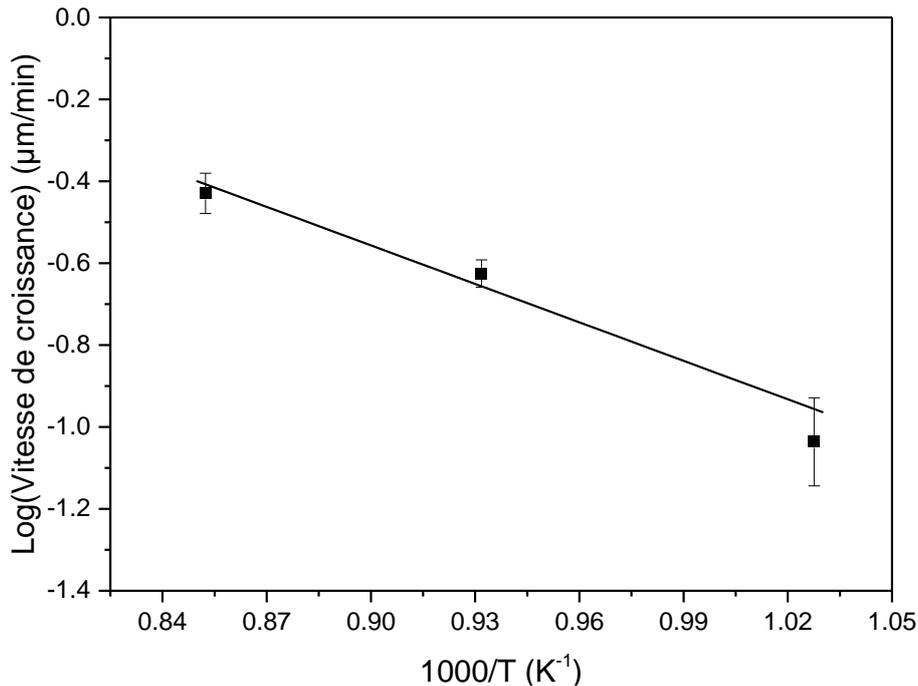


Figure 36 : Tracé du logarithme de la vitesse de croissance de la couche cristallisée, U , en fonction de l'inverse de la température.

A retenir :

Dans cette section, nous avons suivi l'évolution, dans le temps, de l'épaisseur d'une couche cristallisée formée à l'interface entre deux verres de compositions identiques au cours de traitements thermiques réalisés entre 700 °C et 900 °C. Nous avons montré que pour les différentes températures considérées, l'épaisseur de la couche cristallisée évolue linéairement dans le temps. Les vitesses de croissance de ces couches ont été calculées et leur dépendance en température semble arrhénienne, ce qui suggère qu'un seul et même mécanisme de croissance s'opère entre 700 °C et 900 °C. Ce mécanisme a une énergie d'activation de $60 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ qui se rapproche davantage de l'énergie d'activation de la conductivité ionique, et donc de l'autodiffusion du sodium, que de celles de la viscosité ou des échanges diffusifs. Nous discuterons de ce résultat dans la section 4 de ce chapitre.

2.3. Conséquences de la cristallisation sur la structure du verre SBN68-18

Une fois le comportement à la cristallisation du verre SBN68-18 caractérisé, nous avons voulu suivre l'évolution structurale de ce verre dans les premiers instants de la cristallisation, en sondant par RMN haute température le noyau de l'isotope 11 du bore. Les analyses ont été effectuées en statique, à la température pour laquelle nous avons observé une fraction cristalline maximale, c'est à dire 800 °C. Cette température est supérieure à la température dite de coalescence (Figure 37), qui correspond au moment où les raies des unités BO_4^- et des unités BO_3 commencent à fusionner en une seule raie à cause de l'échange BO_4^-/BO_3 qui devient trop rapide par rapport à l'échelle de temps associée à la précession de Larmor de l'aimantation nucléaire. Au-dessus de la température de coalescence (autour de 600 °C dans notre cas), le spectre RMN est caractérisé par un seul pic, situé à la position moyenne des environnements chimiques. Dans notre cas, à 800 °C, la spéciation BO_3 étant la plus probable – peu de BO_4^- – on observe un pic dans la gamme des déplacements chimiques correspondants (Figure 37 et Figure 38).

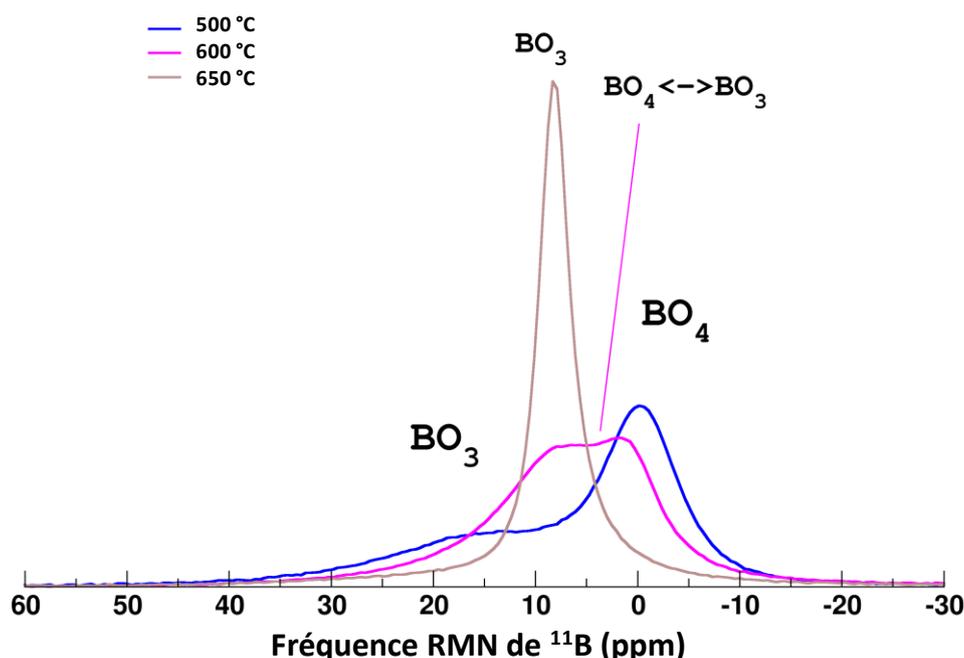


Figure 37 : Evolution des spectres RMN du bore 11 avec la température. A 500 °C, les pics associés aux unités BO_4^- (0 ppm) et BO_3 (entre 10 et 20 ppm) sont distincts. A 600 °C, les pics coalescent. A 650 °C, les pics ont coalescé, il ne reste plus qu'un pic à la position moyenne des environnements chimiques.

Lors des analyses, le verre a été progressivement monté en température. Un palier de 5 minutes a été réalisé tous les 50 °C entre 600 °C et 800 °C. A 800 °C, un spectre a été

enregistré chaque minute au cours d'un palier de 7 minutes. Le chauffage laser permettant d'atteindre très rapidement les températures visées, dans ce qui suit, nous faisons l'hypothèse qu'à l'instant $t = 0$, le verre est à 800 °C. La Figure 38 présente l'évolution du spectre RMN de ^{11}B au cours du palier. A l'instant $t = 0$, ce spectre est constitué d'un unique pic asymétrique et centré autour de 8 ppm qui se dédouble dès la première minute du palier, avec la formation d'un nouveau pic autour de 12 ppm. L'intensité de ce pic augmente dans le temps, au détriment du deuxième pic. Compte-tenu de sa position (fréquences plus élevées), il peut être associé à la formation d'un sous-réseau dans lequel le bore se trouve dans un environnement contenant davantage de liaisons de type B-O-B.

La déconvolution des spectres RMN de ^{11}B présentés dans la Figure 38 permet de déterminer une constante de temps associée à la formation de ce sous-réseau boraté à partir d'une loi exponentielle (Figure 39) :

$$\%BO_3^B = A(1 - \exp(-t/\tau)) + B \quad (4.1)$$

$\%BO_3^B$: Population de bore en coordinence 3 dans le pic à 8 ppm (%)

A, B : Paramètres d'ajustement (%)

t : Durée du palier (s)

τ : Constante de temps du phénomène (s)

Cette constante de temps est approximativement de 820 s (car le palier n'a pas été atteint).

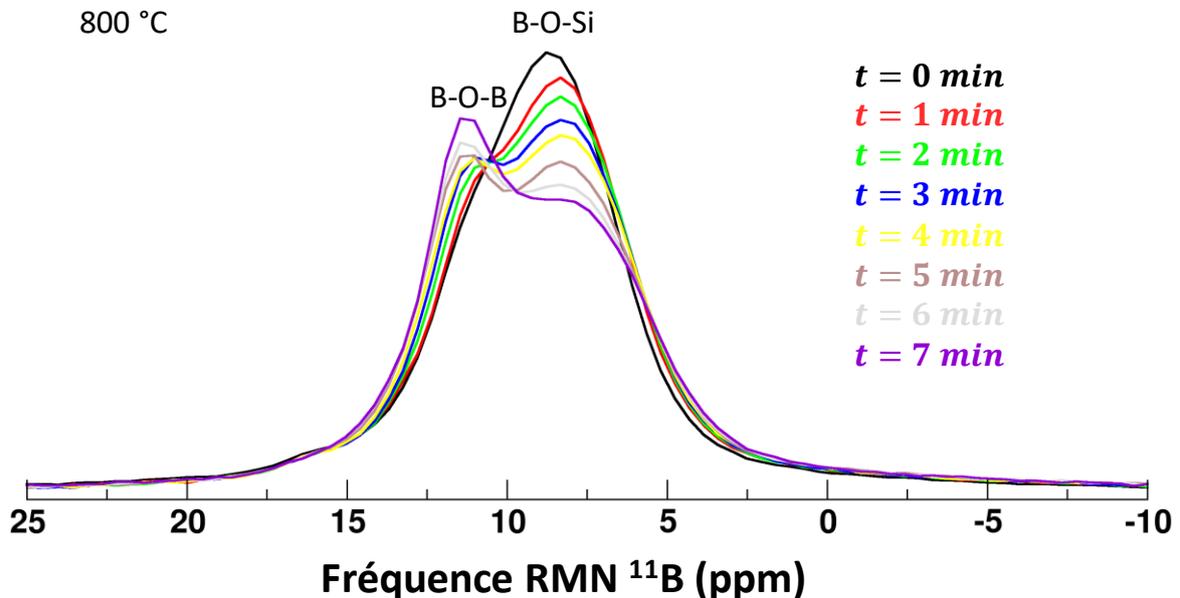


Figure 38 : Evolution, avec le temps, du spectre RMN ^{11}B du verre SBN68-18 à 800 °C.

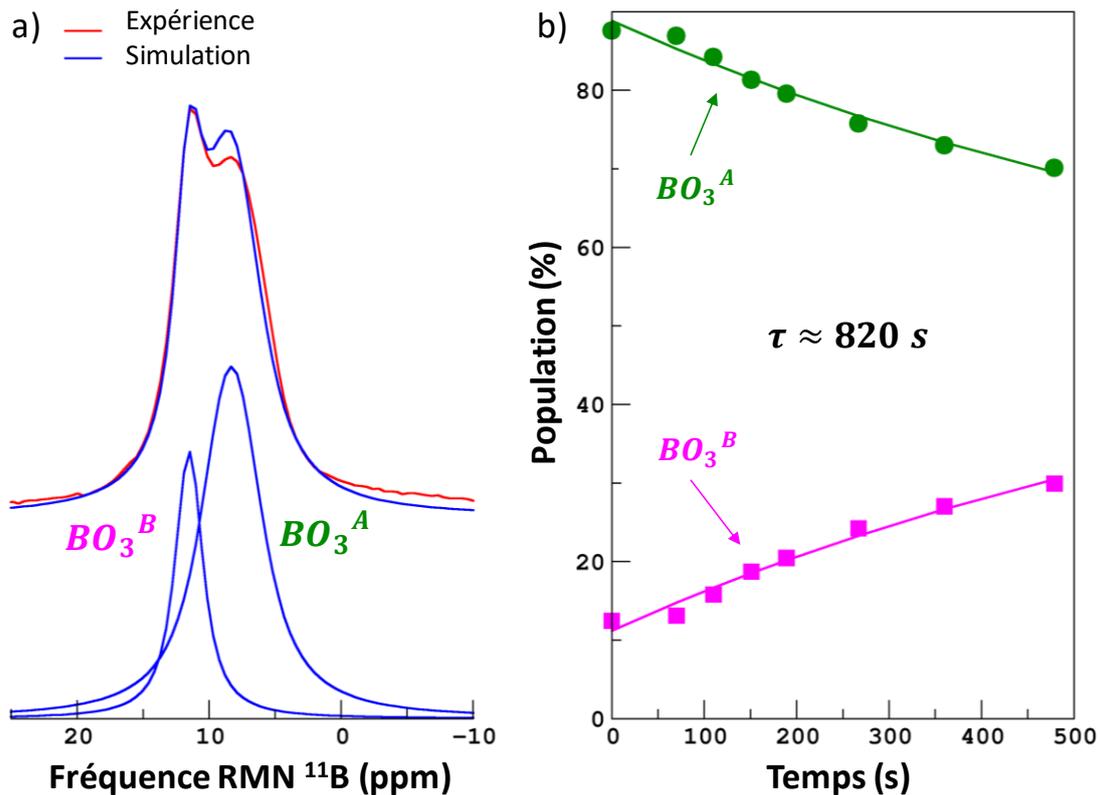


Figure 39: a) Exemple de déconvolution du spectre RMN de ^{11}B à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, après un palier de 7 minutes. Deux gaussiennes ont été utilisées : la gaussienne centrée à 12 ppm (BO_3^B) correspond à du bore se trouvant dans un environnement boraté et la gaussienne centrée autour de 8 ppm (BO_3^A) correspond à du bore se trouvant dans un environnement davantage silicaté. b) Résultats de la déconvolution pour les différents temps.

D'après nos précédents résultats, nous savons qu'à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, la cristobalite se forme dès les premiers instants du traitement thermique. Nous avons cependant voulu contrôler par DRX et MEB la présence de cristaux à l'issue du palier de 7 minutes. Pour cela, nous avons effectué un traitement thermique sur la même poudre (même granulométrie) que celle utilisée au cours des analyses RMN, en suivant le même cycle thermique. Le diffractogramme obtenu sur cet échantillon est présenté à la Figure 40.

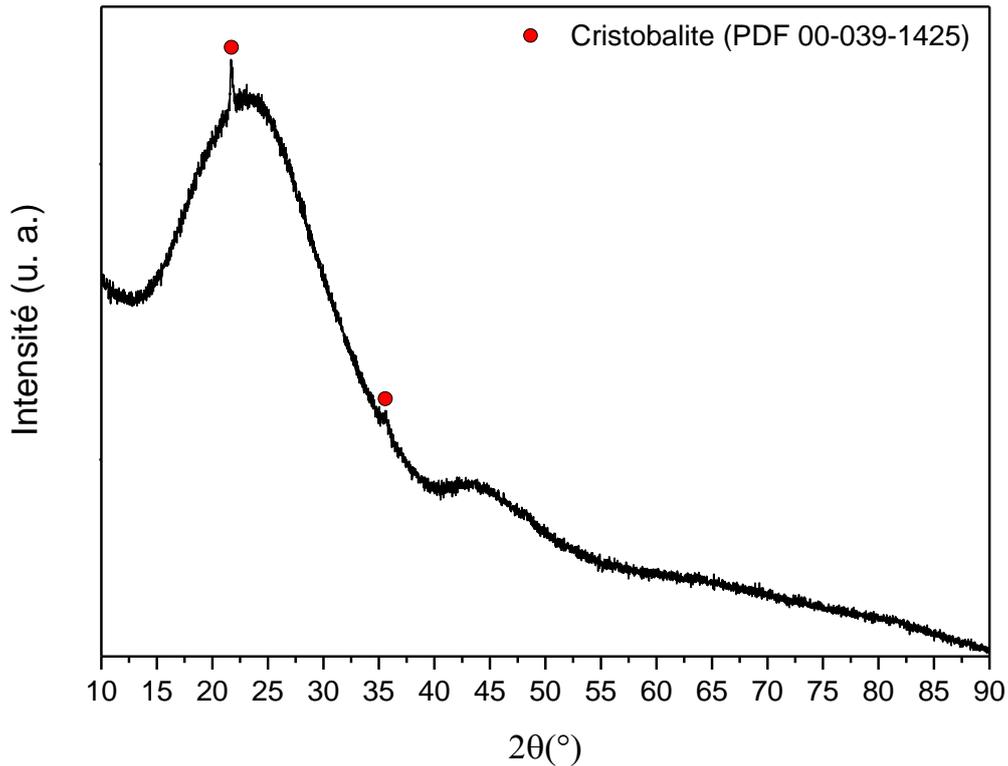


Figure 40 : Diffractogramme des Rayons X du verre SBN68-18 traité thermiquement à 800 °C pendant 7 minutes.

Ces résultats montrent qu'après un traitement thermique de 7 minutes à 800 °C, la quantité de cristobalite formée est supérieure à la limite de détection de la DRX. Nous pouvons ainsi supposer que la formation du sous-réseau boraté, mis en évidence par RMN, est une conséquence de la cristallisation de la cristobalite.

A retenir :

Ces analyses de RMN ^{11}B effectuées à 800 °C ont permis de mettre en évidence l'apparition d'un sous-réseau boraté ayant une structure différente de celle du verre SBN68-18 et qui se forme de façon concomitante à la cristallisation de cristobalite. La mise en place de ce sous-réseau s'effectue en 15 minutes environ. De telles évolutions structurales suggèrent un phénomène de démixtion [125], ce qui sera discuté dans la partie 3.2.2. de ce chapitre.

3. CRISTALLISATION ET CROISSANCE CRISTALLINE EN PRESENCE DE GRADIENTS DE CONCENTRATION

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux phénomènes de cristallisation qui se produisent dans le verre SBN68-18 lors de sa montée en température. Les résultats obtenus nous servent de référence pour décrire un système en l'absence de gradients de concentration. Cette deuxième partie a été construite suivant un schéma similaire sauf que nous avons cette fois-ci considéré la présence de gradients chimiques au sein de nos systèmes. Pour cela, nous avons caractérisé les phénomènes de cristallisation qui se produisent à l'interface entre deux verres de compositions différentes.

3.1. Evolution de la croissance cristalline en présence de gradients de concentration

3.1.1. Stratégie expérimentale

Dans un premier temps, nous cherchons à suivre l'évolution de la couche cristallisée formée entre les verres des 3 couples de diffusion pour des traitements thermiques de différentes durées (1,5 h, 3 h, 6 h et 9 h), réalisés à 800 °C. Le but de ces expériences est de comprendre comment se manifeste la diffusion chimique au cours de la cristallisation et de déterminer son influence sur la croissance cristalline. Nous aurions aimé pouvoir effectuer cette étude sur la même gamme de température que celle considérée dans la section précédente (700 °C - 900 °C). Cependant, étant donné que pour chaque température de traitement thermique, nous considérons chacun des 3 couples de diffusion, prendre en compte trois températures nous aurait fait réaliser un nombre important d'expériences. Faute de temps, nous avons préféré nous focaliser sur les phénomènes de cristallisation qui se produisent à 800 °C qui est, pour rappel, la température à laquelle la fraction cristalline est maximale.

La Figure 41 regroupe les micrographies MEB de la couche cristallisée pour les trois couples de diffusion. Les échantillons issus des traitements thermiques de 1,5 h à 800 °C sont ceux qui ont servi dans le Chapitre 3 pour déterminer la matrice de diffusion à cette température.

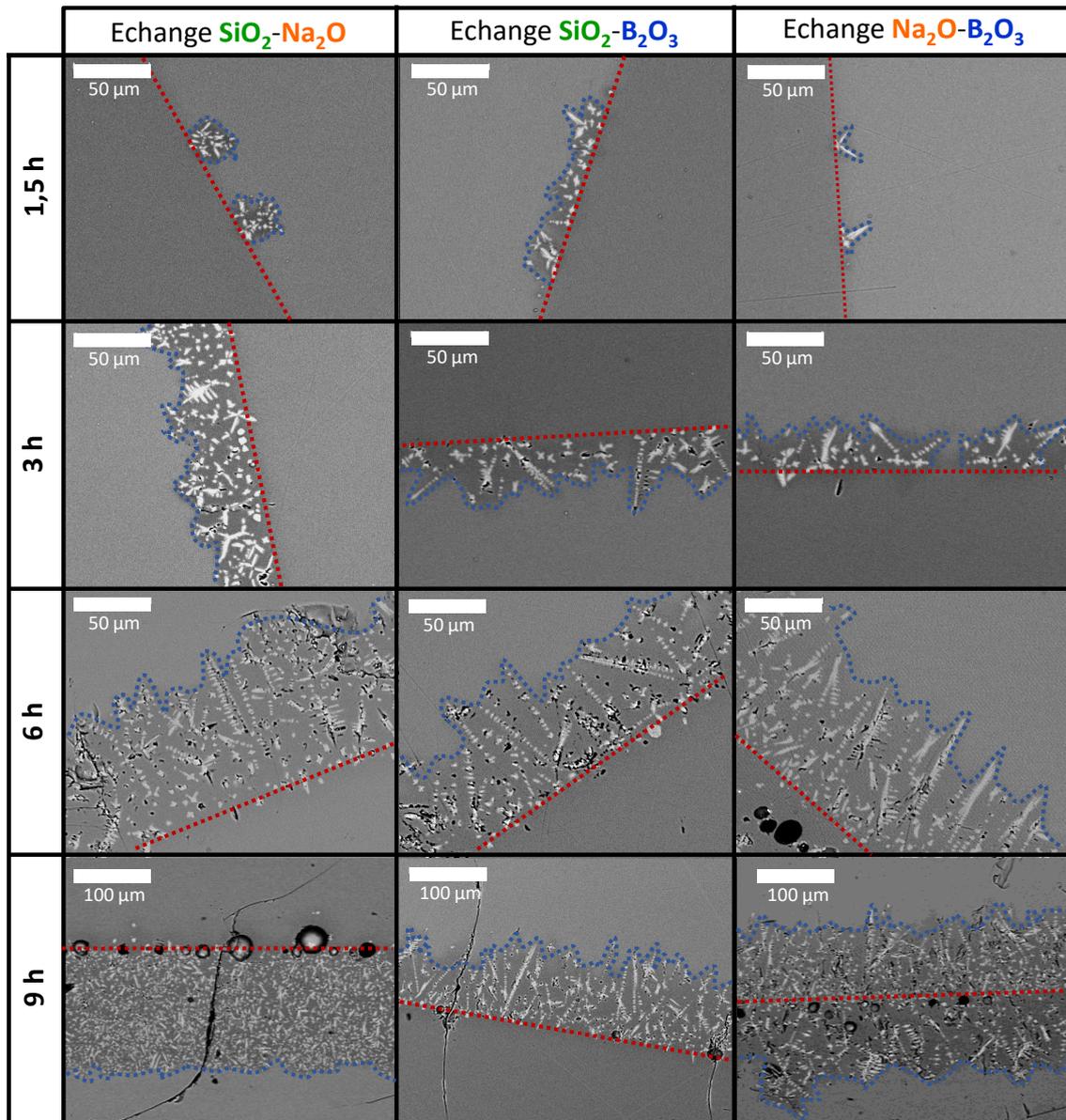


Figure 41 : Micrographies MEB, en électrons rétrodiffusés, montrant l'évolution de la couche cristallisée à l'interface entre les verres en fonction du temps pour les trois couples de diffusion (à 800 °C). En pointillés rouges est représentée l'interface initiale entre les verres. Le front de cristallisation a été retracé en pointillés bleus.

Comme pour le verre SBN68-18, ces images montrent que des dendrites poussent dans une direction orthogonale à la zone de contact entre les verres. En revanche, en fonction des gradients de concentration initiaux, les cristaux peuvent se former d'un côté ou de l'autre de l'interface voire des deux côtés (comme c'est le cas par exemple pour l'échange Na₂O-B₂O₃). Une justification à ce phénomène est proposée dans le paragraphe 4.1 de ce chapitre.

Les Figure 41 et Figure 42 mettent en évidence un changement de texture de la couche cristallisée pour des temps de traitement thermique longs (9 h). En plus des dendrites, des

cristaux isotropes apparaissent sous forme de sphérulites dans certaines zones à l'interface entre les verres (Figure 42). Ce phénomène a surtout été observé pour les échanges $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Il engendre une croissance beaucoup plus rapide de la couche cristallisée. Deux mécanismes de croissance seront donc considérés par la suite.

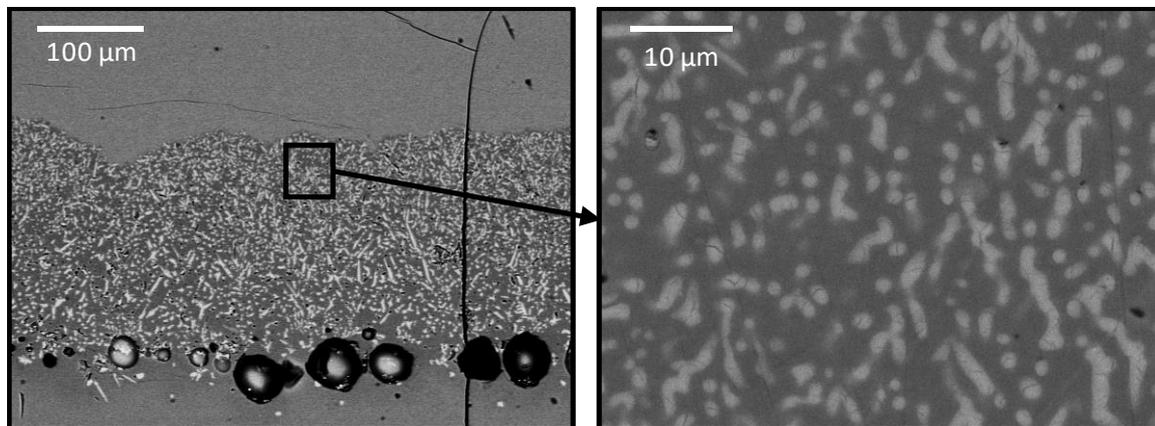


Figure 42 : Micrographies MEB (en électrons rétrodiffusés) des sphérulites à différents grossissements.

3.1.2. Influence des gradients de concentration sur la vitesse de croissance de la cristobalite

3.1.2.1. Evolution de l'épaisseur de la couche cristallisée en fonction du temps

Comme pour le verre SBN68-18, à partir des observations MEB, environ 100 mesures d'épaisseur de la couche cristallisée ont été effectuées à l'interface entre les verres et l'écart-type a été choisi comme indicateur de l'erreur commise sur la valeur moyenne de ces mesures¹². L'évolution de l'épaisseur de la couche cristallisée a été tracée en fonction du temps à la Figure 43 et les deux mécanismes de croissance ont été distingués. Les symboles pleins représentent l'épaisseur de la couche de cristaux dendritiques alors que les symboles creux (pour les traitements thermiques de 9 h) sont associés à la couche de cristaux sphérulitiques. Pour l'échange $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ traité thermiquement pendant 9 h, les épaisseurs

¹² Concernant l'échange $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, pour des temps courts (1,5 h et 3 h), les cristaux croissent surtout du côté du verre le plus riche en B_2O_3 (verre de contraste chimique le plus clair sur les micrographies MEB en électrons rétrodiffusés). L'épaisseur de la couche de dendrites a donc été mesurée de ce côté de l'interface pour l'ensemble des échantillons associés à cet échange.

de cristallisation les plus petites mesurées correspondent à un état intermédiaire entre les dendrites et les sphérulites, d'où le symbole mi-creux/mi-plein.

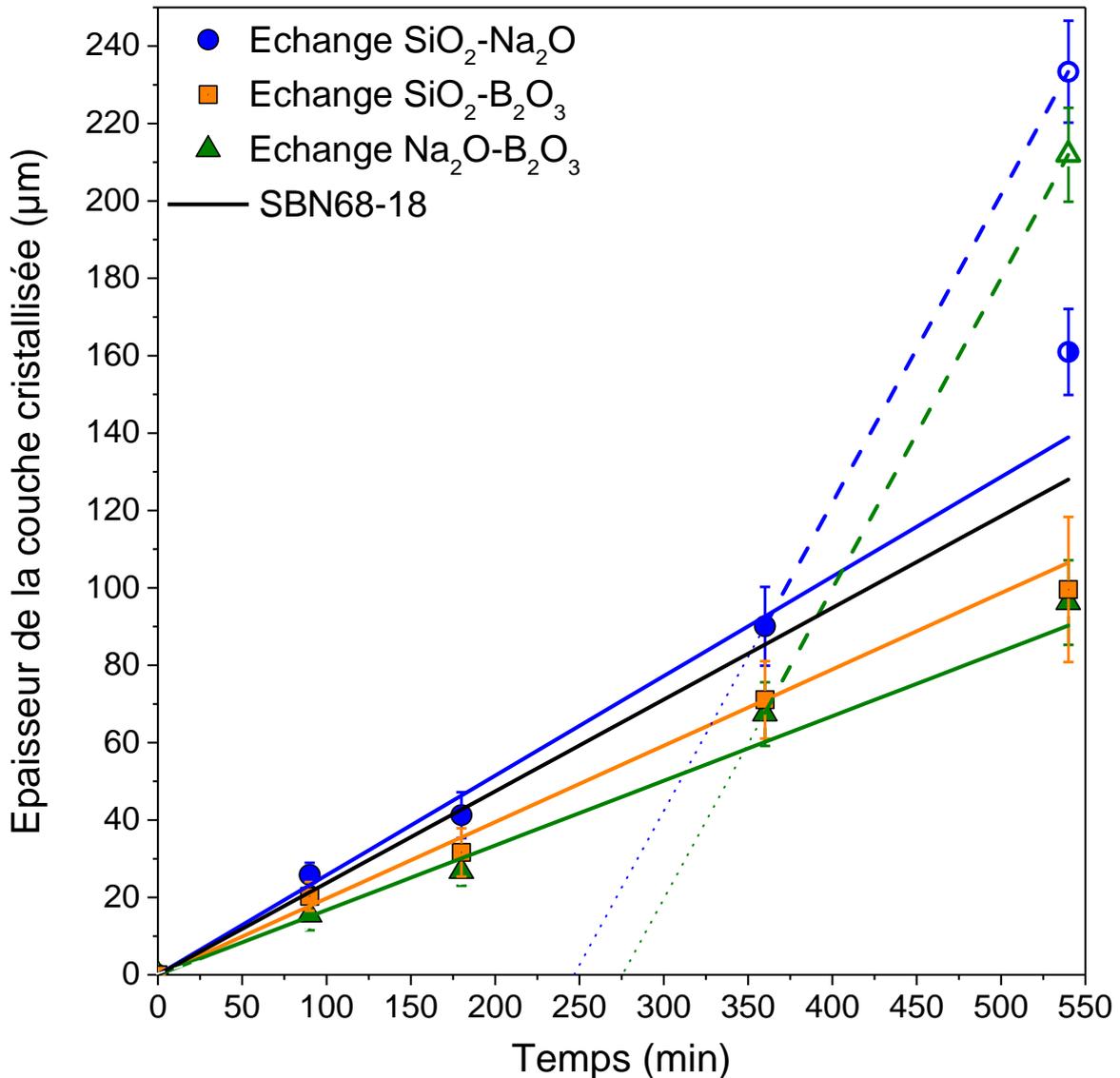


Figure 43 : Evolution de l'épaisseur de la couche cristallisée en fonction du temps pour les trois couples de diffusion. Les symboles pleins correspondent à l'épaisseur de la couche de dendrites (1^{er} mécanisme de croissance) et les symboles creux sont associés au deuxième mécanisme de croissance qui conduit à la formation des sphérulites. Le symbole mi-creux/mi-plein pour l'échange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, 9h, correspond à un mécanisme de croissance intermédiaire entre les dendrites et les sphérulites. A titre de comparaison, la droite d'ajustement associée à l'épaisseur de la couche cristallisée formée pour le verre SBN68-18 a également été représentée en noir (voir paragraphe 2.2.3.).

3.1.2.2. Croissance des dendrites

Des couches de dendrites ont pu être mesurées entre 1,5 h et 9 h pour les échanges $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, et jusqu'à 6 h pour l'échange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. La Figure 43 montre que, comme pour le verre SBN68-18, l'évolution de l'épaisseur de la couche cristallisée est linéaire dans le temps et le temps d'incubation nécessaire à la nucléation de la cristobalite semble nul. Le Tableau 14 regroupe les vitesses de croissance de la couche de dendrites pour les trois couples de diffusion. Pour les échanges $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, les vitesses de croissance sont sensiblement les mêmes, aux incertitudes de mesure près. En revanche, la croissance est plus rapide (d'un facteur 1,5 environ) pour l'échange $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, ce qui peut être justifié à partir des couplages diffusifs entre le sodium et le silicium mis en évidence dans le Chapitre 3. En effet, nous avons vu que le silicium est fortement accéléré lorsqu'il diffuse dans un gradient de sodium, ce qui peut favoriser la croissance des cristaux. De même, les vitesses de croissance plus faibles pour les deux autres échanges peuvent être attribuées à la diffusion lente du silicium et du bore qui limitent la cinétique globale du système. Enfin, l'ensemble de ces résultats semble cohérent avec la vitesse de croissance de la couche dendritique déterminée pour le verre SBN68-18 dans le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre qui est du même ordre de grandeur que les vitesses données dans le Tableau 14.

Couple de diffusion	U ($\mu\text{m}/\text{min}$)
Echange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	$2,57 \times 10^{-1} \pm 0,05 \times 10^{-1}$
Echange $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	$1,97 \times 10^{-1} \pm 0,13 \times 10^{-1}$
Echange $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	$1,67 \times 10^{-1} \pm 0,02 \times 10^{-1}$

Tableau 14 : Vitesses de croissance de la couche de dendrites, U, pour les trois couples de diffusion.

3.1.2.3. Croissance des sphérulites

Concernant le deuxième mécanisme de croissance, il est possible d'estimer des vitesses de croissance de la couche cristallisée en joignant les points des traitements thermiques de 6 h¹³ et 9 h. Ces vitesses sont bien plus rapides (d'un facteur 4 environ) que celles associées aux couches de dendrites. Par ailleurs, il est intéressant de souligner que pour les deux échanges concernés ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$), les vitesses de croissance sont identiques,

¹³ Pour cette durée de traitement thermique, on observe déjà la formation de sphérulites dans certaines zones.

ce qui peut être justifié par le fait que les gradients de concentration initiaux entre les verres s'effacent pour des temps de traitement thermique longs. Enfin, à partir de la Figure 43, une estimation du temps nécessaire à la mise en place d'un mécanisme de croissance isotrope peut être estimé. Il est compris entre 250 et 275 minutes.

Couple de diffusion	U (µm/min)
Echange SiO ₂ -Na ₂ O	$7,96 \times 10^{-1} \pm 1,30 \times 10^{-1}$
Echange B ₂ O ₃ -Na ₂ O	$8,01 \times 10^{-1} \pm 2,26 \times 10^{-1}$

Tableau 15 : Vitesses de croissance de la couche de sphérulites, U, pour les échanges SiO₂-Na₂O et B₂O₃-Na₂O.

A retenir :

La présence de gradients de concentration au sein d'un verre semble avoir une influence sur la direction de formation des cristaux et sur leur vitesse de croissance. Dans notre étude, la couche cristallisée formée entre les verres croît plus vite en présence de gradients de concentration en silicium et sodium, ce qui peut être justifié par les forts couplages qui existent entre ces deux éléments. Par ailleurs, un deuxième mécanisme de croissance, beaucoup plus rapide que le premier, se produit pour des temps longs et a été observé principalement pour les échanges SiO₂-Na₂O et Na₂O-B₂O₃. Les vitesses de croissance associées à ce mécanisme semblent indépendantes des gradients de concentration présents initialement dans les couples de diffusion.

3.2. Influence des couplages diffusifs sur l'évolution des compositions autour des cristaux

3.2.1. Stratégie expérimentale

Sur les micrographies MEB d'interfaces que nous avons présentées dans ce manuscrit, il est possible de voir que la matrice vitreuse dans la couche cristallisée a un contraste chimique très sombre qui marque un appauvrissement en silicium par rapport au verre parent (Figure 44). Nous appellerons par la suite « liquide interstitiel », le nouveau verre formé autour des cristaux [120]. Dans cette partie, nous cherchons à déterminer si les couplages diffusifs ont une influence sur l'évolution des compositions dans ce liquide. Pour cela, nous avons mesuré par NanoSIMS des profils de concentration à l'interface entre les verres pour l'échange cristallisé SiO₂-Na₂O, recuit à 800 °C pendant 3 heures. L'image MEB présentée à la Figure 44 montre la zone où ont été mesurés les profils de concentration. Cette micrographie permet

également de mettre en évidence que l'épaisseur de la couche cristallisée est d'environ 50 μm . Pour rappel, dans cet échantillon, les cristaux se forment du côté du verre le plus riche en silicium (Verre SBN70-18, abscisses positives).

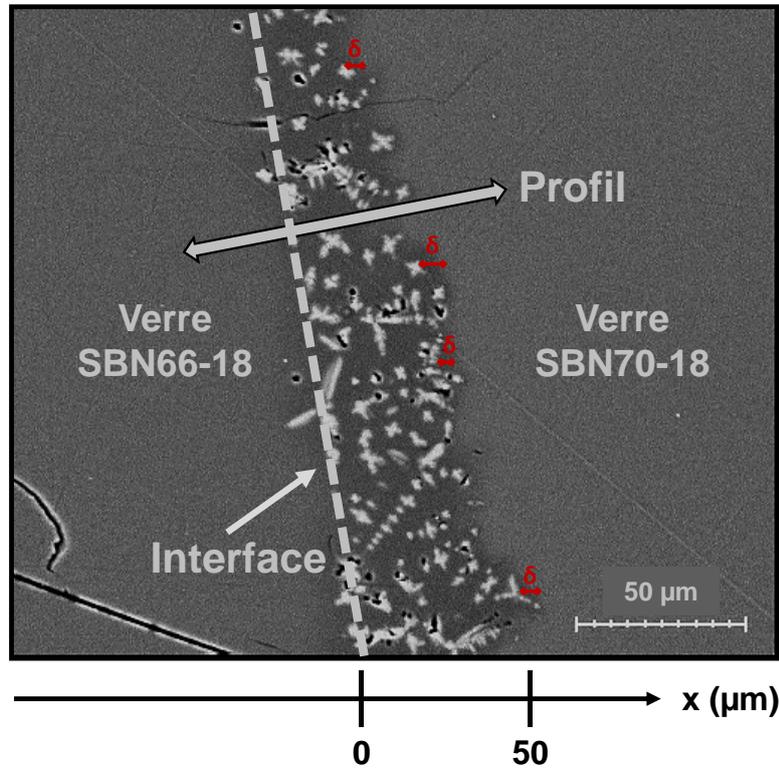


Figure 44 : Localisation de la zone où ont été mesurés les profils de concentration pour le couple $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Le verre SBN70-18 est le verre le plus riche en silicium et le verre SBN66-18 est le plus riche en sodium. δ est la longueur du gradient de concentration (zone sombre) à l'extrémité des cristaux.

3.2.2. Profils et chemins de cristallisation

L'évolution des compositions mesurées le long de la couche cristallisée peut être visualisée à partir de deux modes de représentation que nous appellerons par la suite « profils de cristallisation » et « chemin de cristallisation » par analogie à la terminologie utilisée au cours des expériences de diffusion.

Les profils de cristallisation mesurés à l'interface entre les verres par NanoSIMS sont présentés à la Figure 45 a). Ces profils montrent que la zone perturbée par la cristallisation mesure approximativement 50 μm , en accord avec l'épaisseur de la zone cristallisée mise en évidence à la Figure 44. La position de l'interface initiale entre les verres (abscisse $x = 0$) a donc été associée au premier point de mesure pour lequel la composition est appauvrie en SiO_2 . Par la suite, nous supposons que le point le plus proche d'un cristal est celui correspondant à une quantité de silicium minimale. Ce point se situe à l'abscisse $x = 30 \mu\text{m}$

pour les profils présentés ci-après. Les compositions proches de cette abscisse sont fortement enrichies en bore, alors que le profil de concentration en sodium rappelle un phénomène de *uphill diffusion* (Figure 45a)). Afin de mieux visualiser l'évolution des compositions dans la zone cristallisée, ces dernières ont été replacées dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (Figure 46 a)) ce qui définit un chemin de cristallisation.

Dans le but de déterminer si les couplages diffusifs ont une influence sur l'évolution des compositions autour des cristaux, nous avons voulu comparer nos profils et chemins de cristallisation à ceux que nous aurions obtenus en l'absence de couplages, c'est-à-dire en considérant que l'appauvrissement en silicium se produit sans perturber le réseau borate de sodium. Dans ce cas, la perte en silicium en chaque point est compensée par un enrichissement de la matrice en bore et en sodium qui se produit en conservant les mêmes rapports molaires $\text{Na}_2\text{O/B}_2\text{O}_3$ que ceux que nous aurions eu en l'absence de cristaux. A partir de ces hypothèses et du profil de concentration en SiO_2 de la Figure 45 a), des profils de cristallisation théoriques (sans diffusion couplée) en Na_2O et B_2O_3 ont été calculés et sont présentés dans la Figure 45 b)¹⁴. Ces profils présentent un enrichissement en bore qui est moindre par rapport aux profils NanoSIMS et le liquide résiduel est enrichi en sodium à proximité du cristal, alors que le vrai profil est appauvri. Les chemins de cristallisation (Figure 46 a) et Figure 46 b)) mettent encore mieux en évidence ces différences entre profils de cristallisation réels et calculés. Le chemin de cristallisation calculé évolue suivant une direction définie par la droite joignant le pôle SiO_2 à la composition la plus proche du cristal alors que le chemin de cristallisation réel évolue vers des compositions davantage riches en bore et pauvres en sodium. Ces compositions se déplacent d'ailleurs vers le domaine d'immiscibilité du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, ce qui peut être proposé comme une justification à la formation du sous-réseau boraté mis en évidence par RMN dans le paragraphe 2.3.

¹⁴ Pour cela, nous avons dû, dans un premier temps, reconstituer les profils de concentration en SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O que nous aurions mesurés en l'absence de cristaux. Dans cette optique, les profils de concentration en B_2O_3 et SiO_2 mesurés par NanoSIMS ont été extrapolés entre 0 μm et 50 μm à partir des données expérimentales mesurées dans les zones non impactées par la cristallisation et le profil de Na_2O a ensuite été déduit par bilan molaire. La différence entre le profil NanoSIMS de SiO_2 et celui obtenu par extrapolation permet d'évaluer l'appauvrissement en silicium en chaque point de mesure. A partir de ces informations et des profils extrapolés en Na_2O et B_2O_3 , il est possible de calculer les profils de cristallisation théoriques de ces deux oxydes.

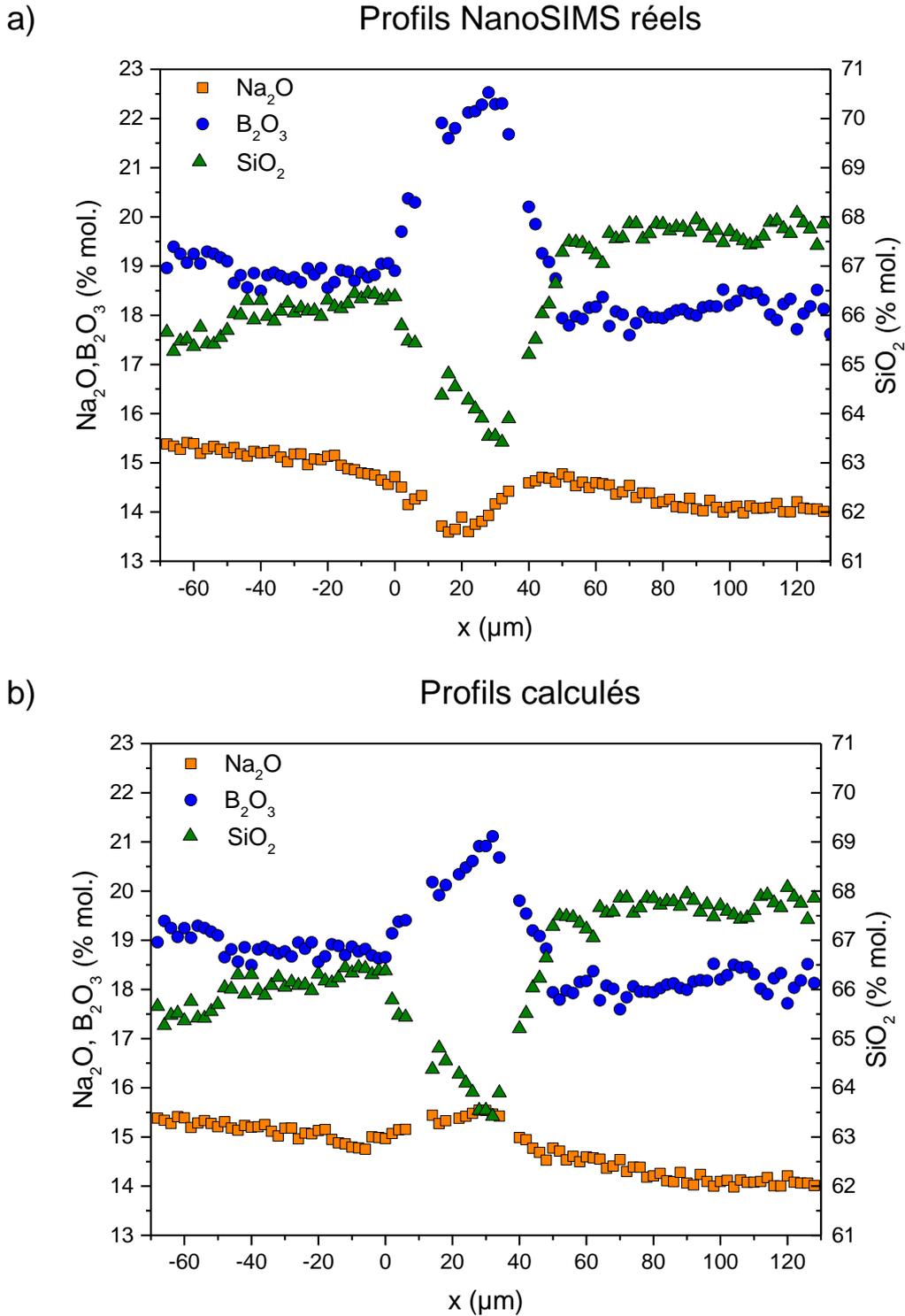
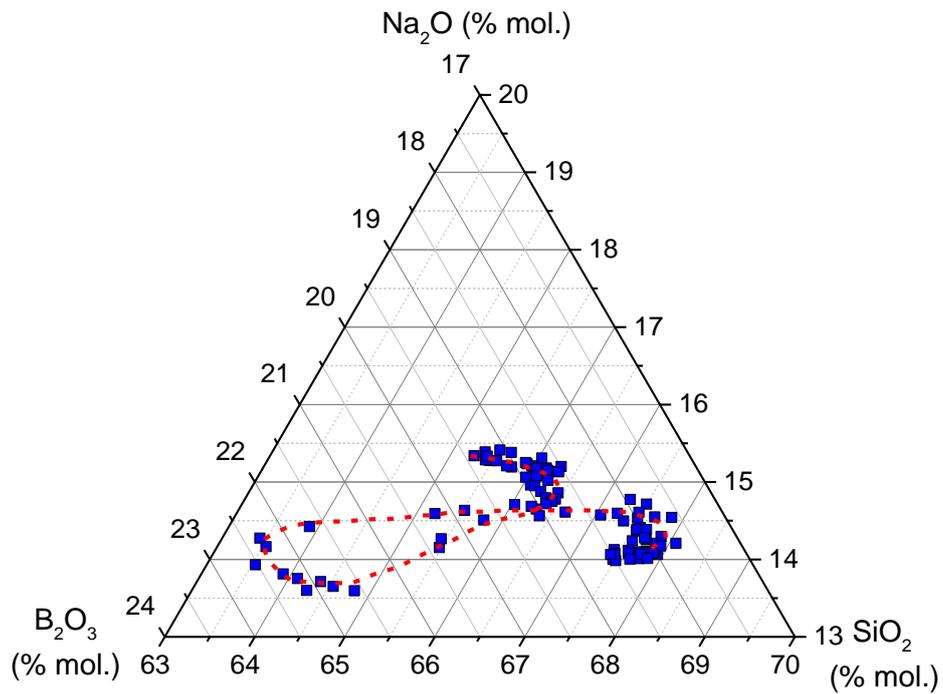


Figure 45 : a) Profils de concentration mesurés par NanoSIMS à l'interface entre les verres du couple de diffusion $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, recuit pendant 3 heures à $800\text{ }^\circ\text{C}$. b) Profils de concentration calculés (pour Na_2O et B_2O_3) en considérant qu'aucun couplage diffusif n'intervient au cours de la cristallisation. L'abscisse $x = 0$ correspond à l'interface initiale entre les verres.

a)

Chemin de cristallisation réel



b)

Chemin de cristallisation calculé

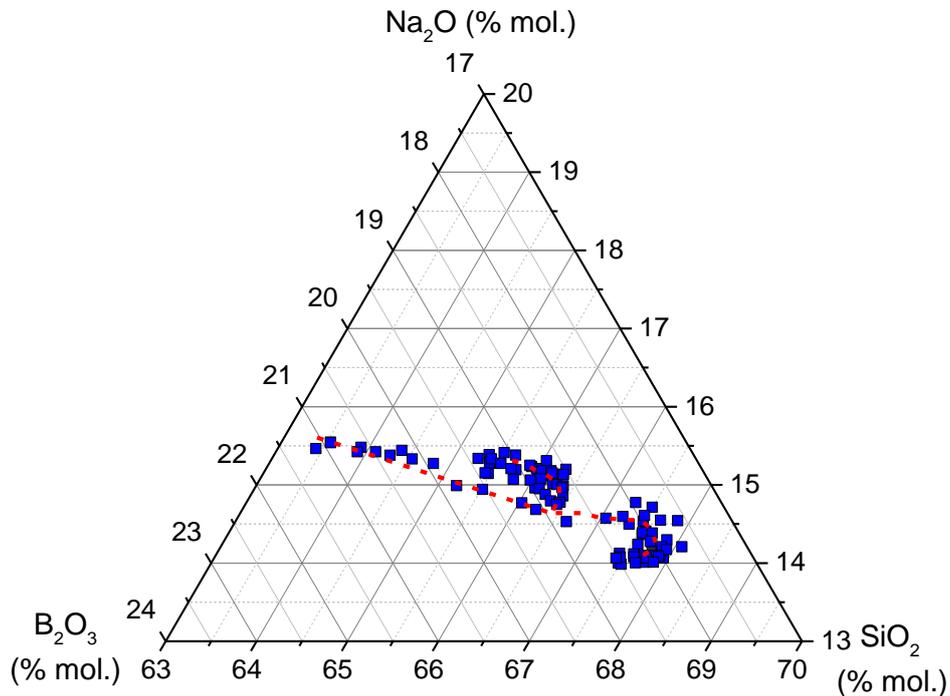


Figure 46 : a) Chemin de cristallisation réel obtenu par NanoSIMS. b) Chemin de cristallisation calculé en considérant qu'aucun couplage diffusif n'intervient au cours de la cristallisation. Les lignes en pointillés sont des guides pour l'œil.

A retenir :

L'observation microscopique de la couche cristallisée formée à l'interface entre deux verres suite à un traitement thermique révèle un appauvrissement en silicium dans le liquide résiduel proche des cristaux. L'analyse des compositions dans cette zone par NanoSIMS montre également un enrichissement en bore accompagné d'un *uphill* de sodium, formé à proximité d'un cristal de cristobalite. Ces profils de sodium et de bore n'ont pas la même forme que les profils attendus dans le cas hypothétique où la cristallisation ne perturberait pas le réseau borate de sodium (ie. en absence de couplages). Une des causes pouvant justifier l'écart entre ces profils est l'intervention de la diffusion chimique au cours de la croissance. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe 4.2.1. de ce chapitre.

4. DISCUSSION : ETUDE DES PROCESSUS QUI CONTROLENT LA CRISTALLISATION DANS NOS VERRES

4.1. Corrélation des directions de croissance des cristaux aux gradients de concentration

Comme le montrent les micrographies MEB de la Figure 41, lors d'un traitement thermique entre deux verres de compositions différentes, les dendrites de cristobalite se forment préférentiellement d'un côté ou de l'autre de l'interface. Intuitivement, nous pourrions nous attendre à ce que les cristaux croissent dans la direction du verre le moins visqueux car, dans ce cas, la mobilité des atomes favorise leur attachement à la surface des dendrites. Pourtant, d'après les micrographies MEB, les cristaux se forment dans le verre de contraste chimique le plus clair qui correspond au verre le plus riche en silice (pour les échanges $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) et donc le plus visqueux. Par ailleurs, comme nous avons eu l'occasion de le mentionner précédemment, les compositions de verre utilisées au cours des expériences de diffusion ont été choisies très proches les unes des autres de sorte que les écarts de viscosité entre les verres soient faibles et du même ordre de grandeur que l'erreur associée aux modèles de viscosité proposés dans la littérature. La direction de croissance de la cristobalite semble donc davantage liée aux gradients chimiques qu'à la viscosité.

Pour comprendre les directions de croissance des cristaux, nous nous sommes aidés du diagramme de phases stables du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Les compositions des verres utilisés pour les expériences de diffusion ont été replacées dans ce diagramme (Figure 47). Il apparaît que le domaine de composition qui nous intéresse se situe dans une zone où les isothermes de liquidus sont très proches les unes des autres. Ainsi, les verres des couples

de diffusion associés aux échanges $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (en bleu, Figure 47) et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (en orange, Figure 47) ont des températures de liquidus qui diffèrent d'environ 100 °C. Or, vers le liquidus, le moteur de la cristallisation est l'écart entre la température de liquidus du verre et sa température réelle au cours du traitement thermique (800 °C dans notre cas). En l'absence d'un contrôle cinétique, plus cette température est éloignée de la température de liquidus (forts degrés de surfusion), plus la cristallisation est favorisée. Dans le cas des échanges $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, ce sont les verres les plus proches du pôle SiO_2 , et donc les plus saturés en silicium, qui présentent les plus forts degrés de surfusion, ce qui explique pourquoi la cristobalite croît préférentiellement dans ces verres-là.

Concernant l'échange $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (en vert, Figure 47), des cristaux de cristobalite se forment des deux côtés de l'interface même si la cristallisation semble légèrement favorisée du côté le plus riche en bore (ce que nous avons observé surtout pour des temps de traitement thermique courts). Si nous regardons la position des compositions de verre associées à cet échange (Figure 47), il apparaît que les deux compositions se situent sur l'isotherme de liquidus à 1000 °C. Le degré de surfusion des verres est donc quasiment identique. Par ailleurs, le *uphill* en silicium formé au cours de cet échange est la manifestation macroscopique de l'homogénéisation des activités, d'où la croissance des cristaux des deux côtés de l'interface.

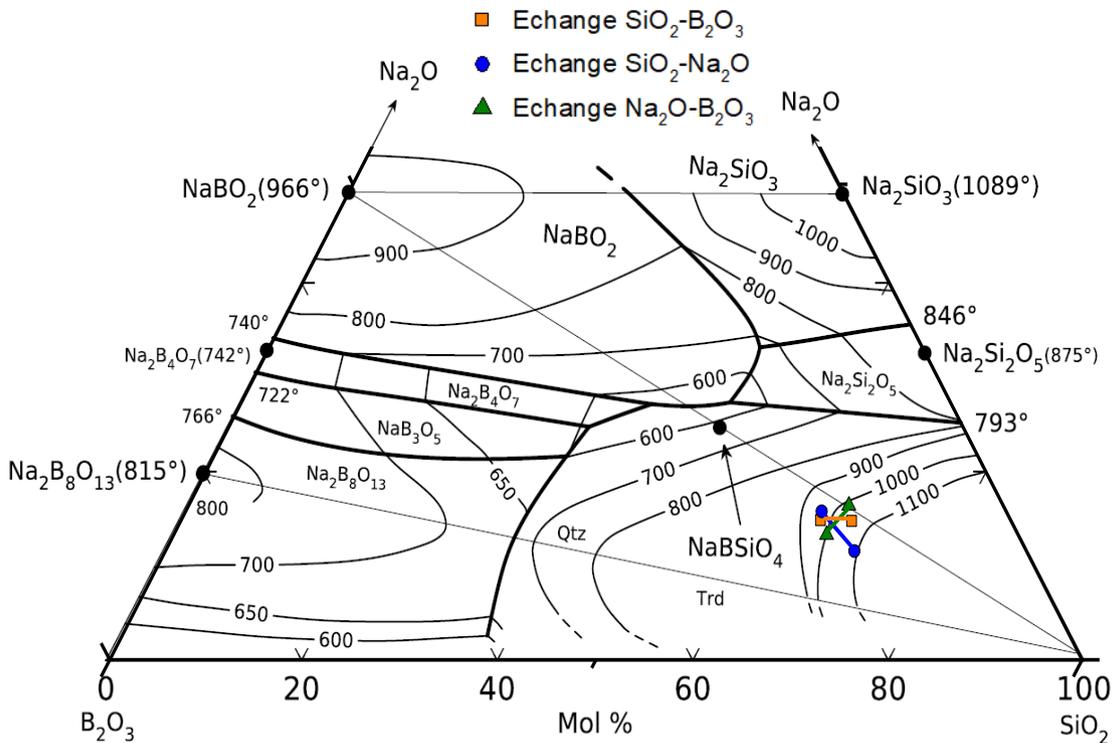


Figure 47 : Verres des expériences de diffusion (compositions réelles) replacés dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.

A retenir :

Dans cette partie, nous avons montré que la direction de croissance des dendrites de cristobalite en présence de gradients de concentration peut s'expliquer à partir des courbes de liquidus du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ qui sont très rapprochées les unes de autres dans notre domaine de composition.

4.2. Interprétation microscopique des mécanismes de croissance de la cristobalite dans des gradients de concentration

4.2.1. Influence de la diffusion chimique sur l'évolution de la composition du liquide autour des cristaux

L'influence des couplages diffusifs sur l'évolution des compositions à proximité d'un cristal a été mise en évidence dans le paragraphe 3.2.2. Nous cherchons à présent à comprendre comment les résultats de diffusion chimique acquis au Chapitre 3 permettent de justifier l'allure des profils de concentration mesurés par NanoSIMS.

Dans cette partie, nous comparons les profils de concentration obtenus pour une interface présentant des cristaux (échange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, recuit à 800 °C pendant 3 h) avec ceux du couple de diffusion $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ recuit à 800 °C pendant 1,5 heure (absence de cristaux). Pour rappel, cet échantillon est celui qui a servi à la détermination de la matrice de diffusion à 800 °C dans le Chapitre 3. Il présente très peu de cristaux, de sorte que nous pouvons considérer que les profils de concentration obtenus n'ont pas été impactés par la cristallisation. Ces profils de concentration seront par la suite nommés « profils de référence ».

Remarque :

La comparaison des profils issus des recuits de 1,5 h et 3 h n'est possible que si ces derniers sont recalculés pour un même temps de recuit. Pour cela, nous utilisons le fait qu'en l'absence de convection (ce qui est notre cas), les profils de diffusion normalisés par rapport à la racine carrée du temps sont superposables pour une même température de recuit. En d'autres termes, pour des temps de recuits t_1 et t_2 :

$$\frac{x_1}{\sqrt{t_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{t_2}} \quad (4.2)$$

Pour connaître l'allure des profils de référence à l'issue d'un recuit de 3 h (t_2), il suffit donc de reprendre les profils tracés dans le Chapitre 3 pour un recuit de 1,5 h et de multiplier chaque abscisse ($\frac{x_1}{\sqrt{t_1}}$) par $\sqrt{t_2} = \sqrt{3 \times 60 \times 60}$.

Les profils ainsi obtenus et ceux mesurés par NanoSIMS dans la zone cristallisée ont été tracés sur un même graphique à la Figure 48.

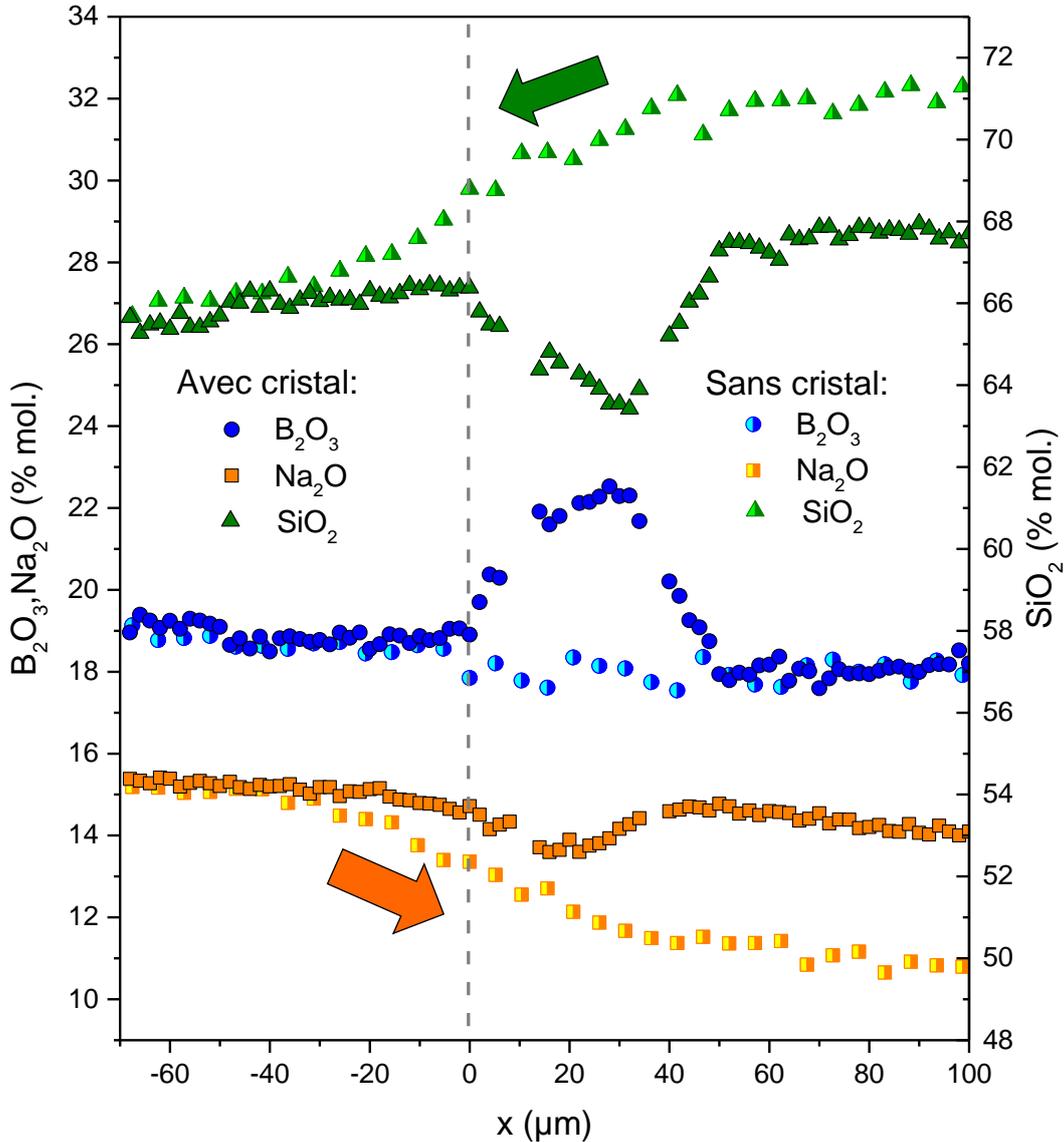


Figure 48 : Superposition des profils de concentration obtenus dans des zones avec (profils avec symboles unicolores) et sans cristaux (profils avec symboles bicolores) pour l'échange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ après un recuit de 3 heures à 800 °C. La ligne en pointillés indique l'interface initiale entre les verres. Les flèches indiquent les directions dans lesquelles diffusent SiO_2 (en vert) et Na_2O (en orange).

Ce graphe met en évidence les différences qui existent entre les profils de concentration mesurés en présence et en l'absence de cristaux. Si pour les abscisses négatives, les deux types de profils sont assez proches et ont la même allure ¹⁵, pour les abscisses positives, en revanche, les profils ne sont pas comparables, que ce soit dans la zone cristallisée ($0 \mu\text{m} < x < 30 \mu\text{m}$) ou dans la matrice vitreuse ($x > 30 \mu\text{m}$). En particulier, pour $x > 30 \mu\text{m}$, les profils atteignent un plateau mais les concentrations en SiO_2 et Na_2O des profils mesurés à proximité des cristaux ne rejoignent pas la concentration nominale du verre. Dans le but de mieux visualiser ces écarts entre les deux types de profil, nous avons soustrait les profils NanoSIMS aux profils de référence. Les variations de concentration ainsi obtenues sont présentées dans la Figure 49.

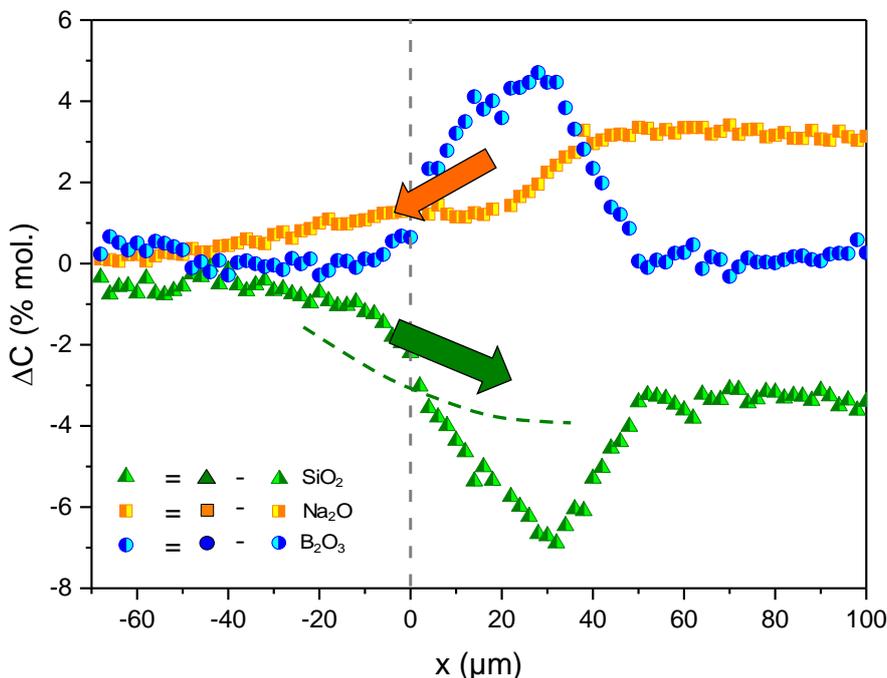


Figure 49 : Profils résultant de la différence entre les profils de concentration mesurés dans une zone avec cristaux (représentés en symboles unicolores à la Figure 48) et ceux mesurés dans une zone sans cristaux (représentés en symboles bicolores à la Figure 48). Les flèches indiquent les directions de diffusion du sodium (en orange) et du silicium (en vert). La courbe en pointillés verts est un guide pour l'œil tracé afin de mieux visualiser le gradient en SiO_2 .

En plus de l'enrichissement en bore et de l'appauvrissement en silicium dans la zone cristallisée, la Figure 49 met en évidence des gradients de concentration en silicium et sodium qui s'opposent à ceux initialement présents à l'interface entre les verres (voir le sens

¹⁵ Les deux types de profils ne se superposent pas exactement car la formation des cristaux à l'interface a pour effet de limiter la diffusion chimique.

des flèches dessinées sur les Figure 48 et Figure 49) ce qui justifie la formation du *uphill* de sodium à proximité des cristaux. Une autre caractéristique intéressante de ces profils résiduels est la valeur des variations de concentration aux extrémités des profils. En effet, en dehors de la zone de cristallisation, pour $x < 0 \mu m$, la concentration en bore rejoint sa valeur initiale ($\Delta C \approx 0 \%mol.$). En revanche, du côté où le verre cristallise (pour $x > 30 \mu m$), les concentrations en silicium et sodium sont respectivement appauvries et enrichies de l'ordre de 3% mol. par rapport au liquide parent (voir le profil de référence). Par conséquent, en dehors de la zone cristallisée, le verre se dépolymérise (% NBO plus élevé, voir la Figure 51) et sa viscosité diminue. Si l'origine de ces écarts est en lien avec la diffusion chimique alors ces derniers doivent pouvoir être expliqués à partir des échanges diffusifs déterminés dans le chapitre précédent. En nous basant sur cette hypothèse, nous avons comparé les profils de concentration résiduels de la Figure 49 aux échanges diffusifs. Pour cela, le profil résiduel de **SiO₂** a été normalisé à 1 et les profils de concentration en Na₂O et B₂O₃ ont été recalculés en conséquence¹⁶. Cette normalisation à 1 a été effectuée car, pour rappel, l'échange diffusif principal est un échange entre ~ 1 mole de SiO₂ et ~ 1 mole de Na₂O alors que l'échange diffusif secondaire fait intervenir 1 mole de SiO₂ pour permettre la diffusion de 0,25 mole de Na₂O et 0,75 mole de B₂O₃. Les profils ainsi obtenus sont tracés à la Figure 50.

Sur cette figure, les valeurs des coefficients stœchiométriques des échanges diffusifs ont été représentées en tirets rouges (échange diffusif principal) et noirs (échange diffusif secondaire). Cette représentation permet de montrer qu'au niveau du cristal, l'appauvrissement en silicium s'effectue en suivant la même stœchiométrie que celle donnée par l'échange diffusif secondaire ($0,75 B_2O_3 + 0,25 Na_2O \leftrightarrow 1 SiO_2$). En revanche, en dehors de la zone cristallisée, c'est l'échange diffusif principal ($0,10 B_2O_3 + 0,90 SiO_2 \leftrightarrow 1 Na_2O$) qui régit l'appauvrissement en silicium de la matrice vitreuse. Comme observé avec les chemins de diffusion, l'échange diffusif mettant en jeu les espèces les plus lentes pilote donc l'évolution des concentrations autour du cristal alors que l'échange diffusif principal, qui fait intervenir du sodium, a une portée plus longue.

¹⁶ En d'autres termes, pour chaque abscisse, les concentrations en SiO₂, Na₂O et B₂O₃ ont été divisées par la concentration en SiO₂.

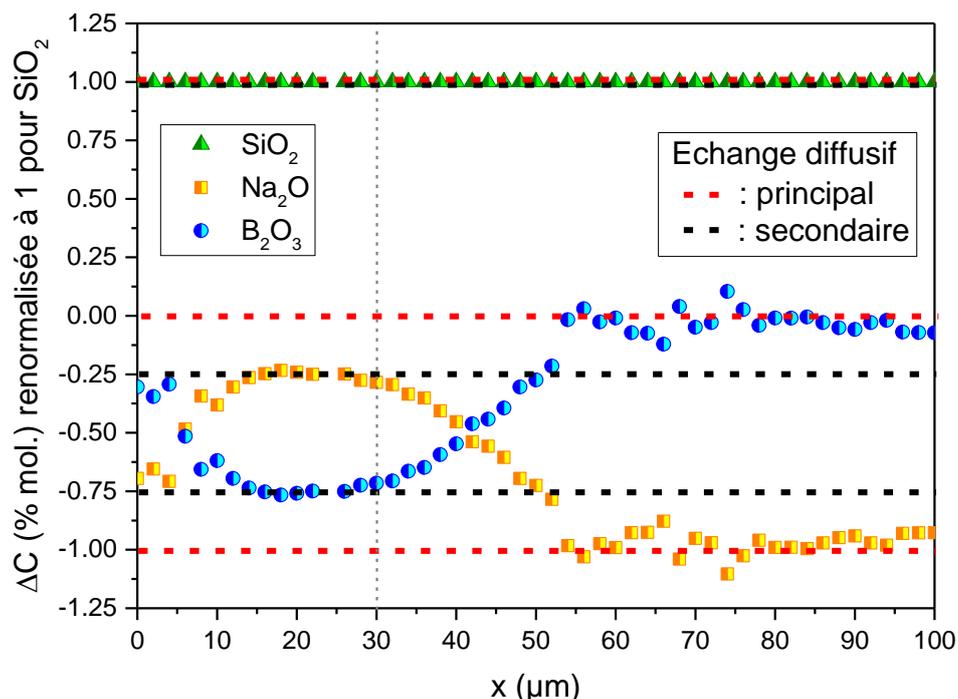


Figure 50 : Profils de la Figure 49 renormalisés à 1 en SiO_2 (seulement pour les abscisses positives) comparés aux coefficients stœchiométriques des échanges diffusifs issus du vecteur propre principal ($0,10 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,90 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ Na}_2\text{O}$, tirets rouges) et du vecteur propre secondaire ($0,75 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ Na}_2\text{O} \leftrightarrow 1 \text{ SiO}_2$, tirets noirs). La ligne verticale en pointillés gris désigne la composition la plus proche d'un cristal.

4.2.2. Conséquences sur la structure

Les résultats précédents montrent que l'échange diffusif principal ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) a pour effet de dépolymériser le verre SBN70-18 loin de la zone cristallisée. L'évolution de la polymérisation/dépolymérisation du réseau le long des profils de concentration peut être quantifiée en calculant le $\% \text{NBO}$ en chaque point. Pour cela, nous avons tout d'abord utilisé le modèle de Dell et Bray¹⁷ afin de connaître le $\% \text{BO}_4^-$ pour les différentes compositions des profils.

¹⁷ La validité du modèle de Dell et Bray est vérifiée pour nos systèmes dans l'Annexe 4. Le Tableau 21 regroupe les $\% \text{BO}_4^-$ de nos verres déterminés par RMN et prédits par le modèle. La comparaison de ces résultats met en évidence que les $\% \text{BO}_4^-$ issus des analyses RMN sont toujours inférieurs de quelques % à ce que prédit le modèle. Néanmoins, les tendances sont identiques. Nous avons donc estimé que le modèle de Dell et Bray était suffisamment fiable pour avoir une estimation du $\% \text{BO}_4^-$ dans nos systèmes.

Nous avons ensuite utilisé ces données pour calculer le %NBO à partir de la relation :

$$\%NBO = \frac{2 \times 100 \times (C_{Na_2O} - C_{B_2O_3} \times \%BO_4^- / 100)}{C_{Na_2O} + 3 \times C_{B_2O_3} + 2 \times C_{SiO_2}} \quad (4.3)$$

C_{Na_2O} , $C_{B_2O_3}$ et C_{SiO_2} sont respectivement les concentrations molaires en Na_2O , B_2O_3 et SiO_2 .

Les évolutions des %NBO pour le profil de référence (zone sans cristal, profil en symboles pleins, Figure 48) et pour les profils NanoSIMS (réels et calculés, Figure 45 a) et b)) ont été tracées à la Figure 51. Il est important de souligner que ces valeurs de %NBO donnent une indication sur la polymérisation du réseau à température ambiante. A haute température, la quantité d'oxygènes non-pontants est plus importante. La Figure 51 montre que dans le cas où la cristallisation se produit en l'absence de couplages diffusifs (courbe en triangles gris clair), l'augmentation locale de la concentration en sodium dans la zone cristallisée ($0 \mu m < x < 30 \mu m$) provoque une diminution de la polymérisation du réseau. Le %NBO augmente alors de plus de 1 % à température ambiante par rapport au profil sans cristaux (hexagones gris foncé). En revanche, la situation s'inverse en présence de couplages diffusifs. Le sodium est transporté loin des cristaux ce qui a pour effet de dé-saturer le réseau en unités BO_4^- dans la zone cristallisée, le sodium favorise donc à nouveau son rôle de compensateur de charge, ce qui a pour effet de diminuer le %NBO (voir le profil en triangles rouges de la Figure 51 pour $0 \mu m < x < 30 \mu m$). Cette re-polymérisation du réseau est par ailleurs favorable à la croissance de la cristobalite.

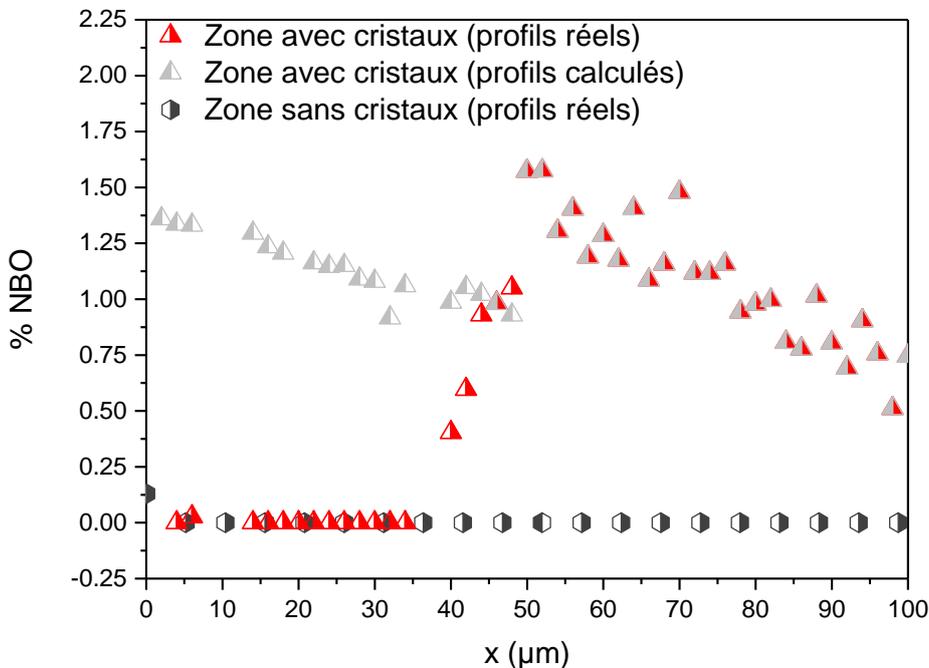


Figure 51 : Evolution de la quantité d'oxygènes non pontants (% NBO) le long des profils de concentration dans des zones avec (triangles rouges pour les profils réels et gris clair pour les profils calculés) et sans cristaux (hexagones gris foncé).

A retenir :

Ces résultats montrent que le processus qui pilote la croissance de la cristobalite est la diffusion chimique à courte et longue distance, ce qui a pour effet de dépolymériser la matrice vitreuse loin des cristaux alors qu'à l'interface verre/cristal, le réseau est localement re-polymérisé.

4.3. Cinétique de croissance de la cristobalite avec et sans gradients de concentration

4.3.1. Mécanisme de cristallisation pour des temps de traitement thermique courts

Comme nous avons pu le voir au paragraphe 3.1.2., pour des temps de traitement thermique courts, la croissance de la couche cristallisée est décrite par une loi linéaire. Ce comportement, déjà observé pour des cristaux formés à forts degrés de surfusion [5, 126, 127], peut être décrit par différentes lois. L'une des plus célèbres d'entre elles est la loi de Turnbull et Cohen [128] qui permet de décrire la croissance cristalline comme un mécanisme de réactions aux interfaces limité par la fréquence d'attachement des atomes à la surface du cristal. Cependant, des auteurs ont montré [5, 129] que cette loi fonctionne principalement lorsque la cristallisation est congruente ou lorsque la quantité de formateurs dans le cristal est proche de celle du liquide parent. Dans ces deux cas, la croissance se produit suite à une réorganisation locale du réseau qui est limitée par la mobilité de l'espèce la plus lente, généralement le silicium. La vitesse de croissance cristalline et la viscosité sont alors contrôlées par le même mécanisme, à savoir la fréquence de réarrangement des liaisons formateurs-oxygènes [5]. Dans ce cas, la loi de Turnbull et Cohen est appliquée sous la forme simplifiée obtenue à partir de la loi de Stokes-Einstein [128]:

$$U = \frac{fk_B T}{3\pi d_0^2 \eta} \quad (4.4)$$

U : Vitesse de croissance des cristaux (m/s)

f : Fraction de sites d'attachement disponibles à la surface du cristal (%)

k_B : Constante des gaz parfaits ($\approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ J. K⁻¹)

T : Température absolue (K)

η : Viscosité (Pa.s)

d_0 : Epaisseur d'une couche d'espèces à la surface du cristal (m)

Cependant, dès lors que la cristallisation est incongruente, cette loi peut ne plus fonctionner [5]. Elle ne permet par exemple pas de reproduire la croissance de la cristobalite dans un verre borosilicate de sodium, ce qui a incité Jean et ses collaborateurs [20, 118] à réfuter l'utilisation d'un mécanisme de réactions aux interfaces pour décrire la croissance dans ce type de système. Selon eux, la croissance de la cristobalite est davantage issue d'un mécanisme de diffusion, ce qui avait d'ailleurs déjà été avancé par Christensen, Cooper et Rawal en 1973 [120].

Pour parvenir à cette conclusion, Jean et ses collaborateurs ont utilisé la loi d'Avrami qui sert à exprimer la fraction de phases cristallisées en fonction du temps [20, 118]:

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (4.5)$$

Y : Fraction cristallisée

k : Constante qui correspond au taux de précipitation (s^{-1})

n : Exposant d'Avrami

t : Temps (s)

Dans cette relation, la valeur de l'exposant d'Avrami, n , permet de déterminer (à partir de tables) le mécanisme à l'origine de la croissance. Dans leur étude, Jean et Fang [20] trouvent une valeur de n comprise entre 1 et 2 (quasi-constante avec la température) et une énergie d'activation associée à la constante k du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de l'autodiffusion du sodium. Ils concluent alors que la croissance de la cristobalite dans un verre de type Pyrex est associée à un mécanisme de diffusion dans les trois directions de l'espace, en supposant un taux de nucléation nul. Cette conclusion est intéressante dans la mesure où dans nos systèmes également, l'énergie d'activation de la croissance se rapproche de l'énergie nécessaire pour initier l'autodiffusion du sodium. La même observation a été effectuée par Cox et Kirby [130] pour un verre borosilicate de sodium. Selon eux, pour former de la cristobalite, il n'est pas favorable énergétiquement de transporter le silicium depuis la matrice vitreuse vers le cristal. En revanche, il est plus facile de faire migrer le sodium et le bore loin de la zone cristallisée pour faire en sorte que la croissance se produise suite à une simple réorganisation des liaisons Si-O autour du cristal [130]. C'est précisément ce que nous observons dans notre système où, au fur et à mesure de la croissance, le sodium migre vers la matrice vitreuse et laisse sa place au silicium et au bore. La grande majorité des lois référencées dans la littérature pour décrire un mécanisme de croissance pilotée par la diffusion évoluent en \sqrt{t} . Ces lois ne sont clairement pas adaptées

pour décrire nos systèmes. Christensen, Cooper et Rawal [120] sont les premiers à avoir proposé d'utiliser un modèle de croissance dendritique linéaire pour décrire la formation de la cristobalite dans des verres silicates d'alcalin. Leur modèle, initialement développé pour des systèmes métalliques, consiste à considérer la zone cristallisée comme un système bi-phasique contenant, d'une part, les cristaux de cristobalite et d'autre part, le liquide résiduel. La vitesse de croissance de ce système est donnée par la loi (voir la Figure 52):

$$U = [D(C_0 - C_s)]/[\delta(1 - C_s)] \quad (4.6)$$

U : Vitesse de croissance (m/s)

D : Coefficient de diffusion (défini plus loin dans ce paragraphe) (m²/s)

C_0 : Concentration initiale en silice dans la matrice vitreuse (%mol.)

C_s : Concentration à saturation en silice (%mol.)

δ : Epaisseur effective de l'interface entre le verre et le cristal (m)

En utilisant cette relation, Christensen, Cooper et Rawal [120] ont calculé le coefficient de diffusion à l'origine de la croissance. Leur verre étant un verre binaire du système SiO₂-K₂O, ce coefficient a été assimilé au coefficient d'interdiffusion entre le silicium et le potassium. Nous avons voulu vérifier la validité de cette loi dans le cadre de nos systèmes. Pour cela, nos données ont été utilisées afin de calculer l'épaisseur effective de l'interface, δ , qui correspond à la longueur de la zone assombrie entre le bout d'un cristal et la matrice vitreuse (voir la Figure 52 et la Figure 44) :

$$\delta = \frac{D(C_0 - C_s)}{U(1 - C_s)} \quad (4.7)$$

Compte-tenu des résultats de Christensen et al. [120] et du fait que dans nos systèmes, la croissance à l'extrémité de la zone cristallisée semble pilotée par l'échange diffusif principal (échange entre SiO₂ et Na₂O), nous avons choisi d'utiliser la valeur propre associée à cet échange comme coefficient de diffusion ($\lambda_{max} = D = 8,57 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, voir Tableau 9). Nous nous sommes également servis de la vitesse de croissance de la cristobalite à 800 °C pour l'échange SiO₂-Na₂O, calculée dans la section 3.1.2.2:

$$U = 2,57.10^{-1} \mu\text{m}/\text{min} = 4,28.10^{-7} \text{ cm}/\text{s} \quad (4.8)$$

Enfin, les valeurs de C_s et C_0 ont été déterminées à partir des profils NanoSIMS présentés dans la Figure 45a): $C_s = 63,40 \text{ \%mol.}$ et $C_0 = 71,10 \text{ \%mol.}$ Nous supposons ici que la concentration à saturation en SiO₂ dans le liquide résiduel correspond au point le plus bas du profil de concentration en SiO₂ mesuré par NanoSIMS.

L'application numérique de la relation (4.7) donne une valeur de δ de :

$$\delta = 4,21 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 4,21 \text{ } \mu\text{m} \quad (4.9)$$

Cette valeur est très proche des 3 μm déterminés par Christensen et al. [120]. Par ailleurs, elle correspond à la valeur que nous pouvons mesurer à la Figure 44.

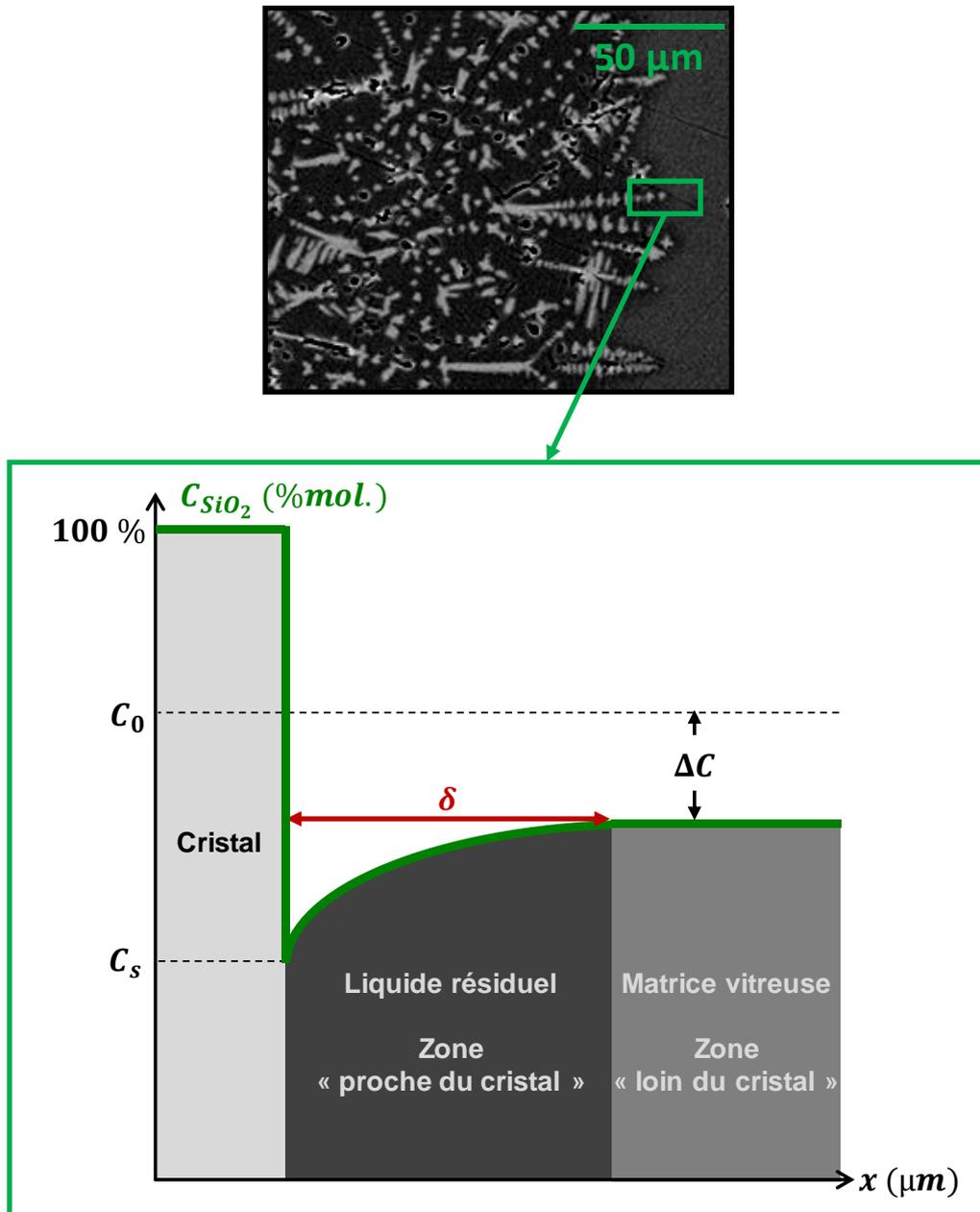


Figure 52 : Schéma du profil de concentration en SiO_2 à l'interface cristal/verre. ΔC correspond à la différence de concentration entre la concentration initiale (C_0) et la concentration finale de la matrice vitreuse en SiO_2 . δ (= quelques μm) correspond à l'épaisseur de la zone appauvrie en SiO_2 à l'extrémité du cristal (zone de contraste chimique plus sombre sur les images MEB en électrons rétrodiffusés).

Autre exemple d'application de cette loi :

Dans ce paragraphe, nous avons voulu valider la loi utilisée précédemment sur un autre exemple. Etant donné que nous connaissons la vitesse de croissance, U , de la couche cristallisée pour le verre SBN68-18 à 900 °C, nous nous sommes demandé si nous pouvions avoir une estimation de la valeur propre associée à l'échange diffusif principal à partir de cette loi et de la valeur de δ .

En utilisant les micrographies MEB prises sur les échantillons traités thermiquement à 900 °C, nous avons estimé que l'épaisseur effective entre le verre et le cristal, δ , est de l'ordre de 11 μm . Par ailleurs, à 900 °C, la vitesse de croissance de la couche cristallisée est de :

$$U = 3,72 \times 10^{-1} \mu\text{m}/\text{min} = 6,20 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{s} \quad (4.10)$$

D'après les analyses microsonde que nous avons effectuées sur le verre SBN68-18, sa concentration initiale en silicium (C_0) est de 65,26 %mol (voir Tableau 6). Si nous faisons l'approximation que la perte en silicium dans le liquide résiduel pour ce verre est du même ordre de grandeur que celle mesurée à partir du profil NanoSIMS, alors la concentration à saturation (C_s) vaut 57,56 %mol. Le coefficient de diffusion D peut donc être calculé :

$$D = \frac{U\delta(1 - C_s)}{(C_0 - C_s)} \quad (4.11)$$

L'application numérique de cette loi donne :

$$D = 3,76 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2/\text{s} \quad (4.12)$$

Cette valeur est bien du même ordre de grandeur que la valeur propre associée à l'échange diffusif principal qui vaut $6,78 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2/\text{s}$. En comparaison, nous avons calculé les coefficients d'autodiffusion donnés par les lois d'Eyring (loi de viscosité) et de Nernst-Einstein (loi de conductivité). D'après ces lois, le coefficient d'autodiffusion du silicium devrait être proche de $1,15 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ alors que celui du sodium devrait se rapprocher de $6,2 \times 10^1 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Ces calculs permettent de mettre en avant que la valeur propre associée à l'échange diffusif principal est la grandeur qui permet le mieux de décrire la croissance de la cristobalite.

A retenir :

Bien que les lois de croissance issues d'un mécanisme de diffusion suivent généralement une évolution en \sqrt{t} , nos résultats confrontés à ceux de la littérature, montrent que c'est bien la diffusion multicomposants qui pilote la croissance de la cristobalite. Par ailleurs, une loi de croissance dendritique a pu être appliquée avec succès à nos systèmes. Le coefficient de diffusion qu'elle met en jeu est, dans notre cas, la valeur propre associée à l'échange diffusif principal :



4.3.2. Mécanisme de cristallisation pour des temps de traitement thermique longs

Au cours des expériences de cristallisation, nous avons vu que pour des temps longs, certains verres présentent un deuxième mécanisme de cristallisation beaucoup plus rapide que le premier. Une micrographie MEB à fort grandissement des sphérulites formées au cours de ce mécanisme est présentée à la Figure 42. Dans les paragraphes suivants sont discutées deux hypothèses que nous avons avancées pour justifier ce changement de comportement.

4.3.2.1. Hypothèse 1 : transition de phase polymorphique de SiO₂

Les cristaux de la Figure 42 ont des formes très arrondies qui nous ont tout d'abord fait penser à une transformation polymorphique de la cristobalite en tridymite (puis en quartz à température ambiante). En effet, d'après les diagrammes de phases à l'équilibre, la cristobalite est métastable dans nos verres. Il est donc attendu qu'elle se transforme en une phase stable, c'est-à-dire en tridymite, lorsque les temps de traitement thermique sont rallongés. Par ailleurs, d'après les résultats DRX présentés au paragraphe 2.1.1., la tridymite et la cristobalite cristallisent respectivement dans les systèmes cristallins hexagonal et quadratique. Les modifications d'angles provoquées par le changement de paramètres de maille peuvent être responsables de la forme arrondie des cristaux. Les interfaces des échantillons traités thermiquement à 800 °C pendant 9 h ont donc été analysées par DRX pour les trois couples de diffusion. L'échantillon correspondant à l'échange SiO₂-Na₂O présente uniquement des cristaux ayant une croissance sphérulitique, nous nous attendions donc à ce qu'il contienne davantage de tridymite(/quartz) que l'échantillon SiO₂-B₂O₃ pour

lequel une texture dendritique a majoritairement été observée. Les diffractogrammes obtenus à l'issue des analyses DRX sont présentés dans la Figure 53.

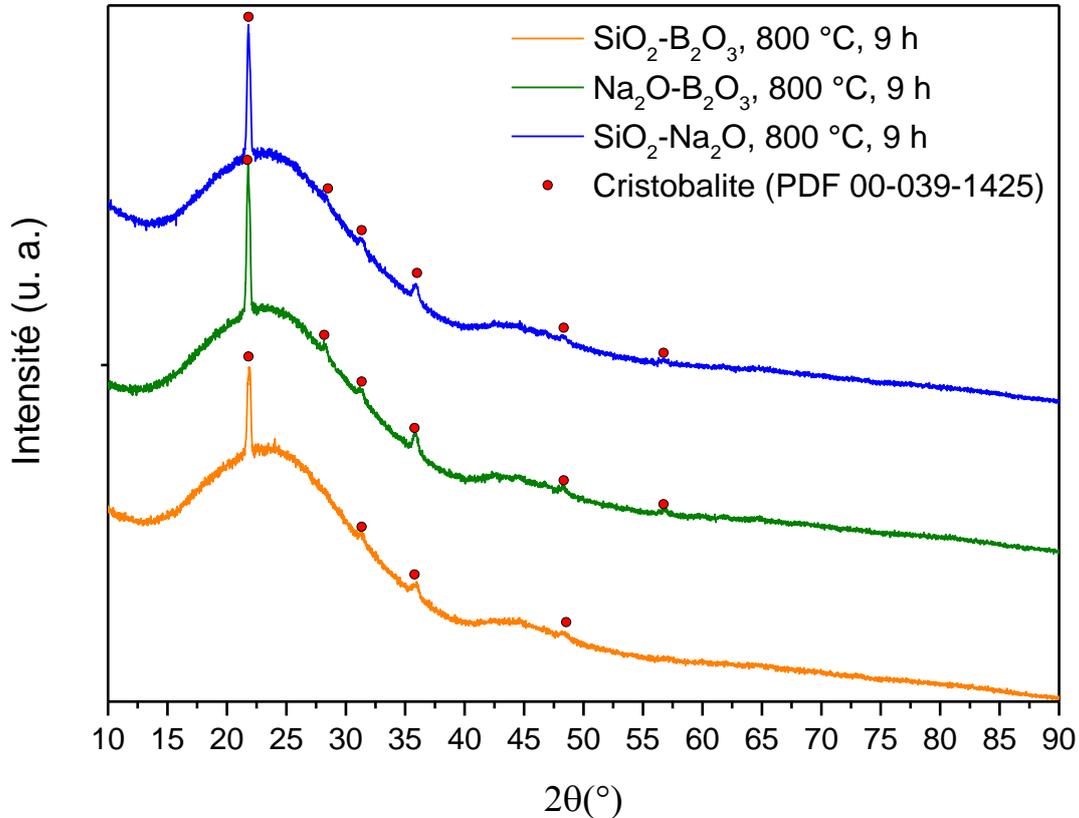


Figure 53 : Diffractogrammes des Rayons X de l'interface entre les verres pour des traitements thermiques de 9 h à 800 °C.

Ces diffractogrammes sont quasiment identiques et révèlent la présence de cristobalite pour les 3 échantillons. A travers cette analyse, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la présence de quartz dans les verres. De plus, dans la littérature, les traitements thermiques réalisés pour faire croître la cristobalite dans les verres borosilicates de sodium sont beaucoup plus longs que les nôtres et aucune transformation polymorphique n'a jamais été observée [118]. Dans le même ordre d'idées, il a été montré que le passage de la cristobalite à la tridymite a une cinétique très lente [122]. Bien que nous ne réfutons pas qu'un changement de phase polymorphique puisse se produire dans nos systèmes, les résultats DRX laissent penser qu'il ne s'agit pas de la cause à l'origine du changement de mécanisme de croissance. Une autre hypothèse a donc été formulée.

4.3.2.2. Hypothèse 2 : Effet de la composition du liquide surfondu proche des cristaux

Une autre justification à la mise en place du deuxième mécanisme de cristallisation est le changement de composition du verre SBN70-18 loin de la zone cristallisée. Dans la Figure

54, la composition initiale de ce verre ainsi que sa composition après un traitement thermique de 3 h (verre cristallisé) ont été replacées dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. D'après les isothermes de liquidus représentées dans ce diagramme, les changements de composition subis par le verre SBN70-18 au cours de la cristallisation ont abaissé sa température de liquidus d'environ 100 °C (passage de l'isotherme à 1100 °C à l'isotherme à 1000 °C). En d'autres termes, au bout de 3 h et à plus forte raison pour des temps de traitement thermique plus longs, la cristobalite croît dans un verre dont la composition et le comportement thermique différent du verre initial de façon non négligeable. Le fait d'abaisser le degré de surfusion du verre permet aux cristaux d'adopter une autre morphologie au cours de la croissance, d'où la formation de sphérulites.

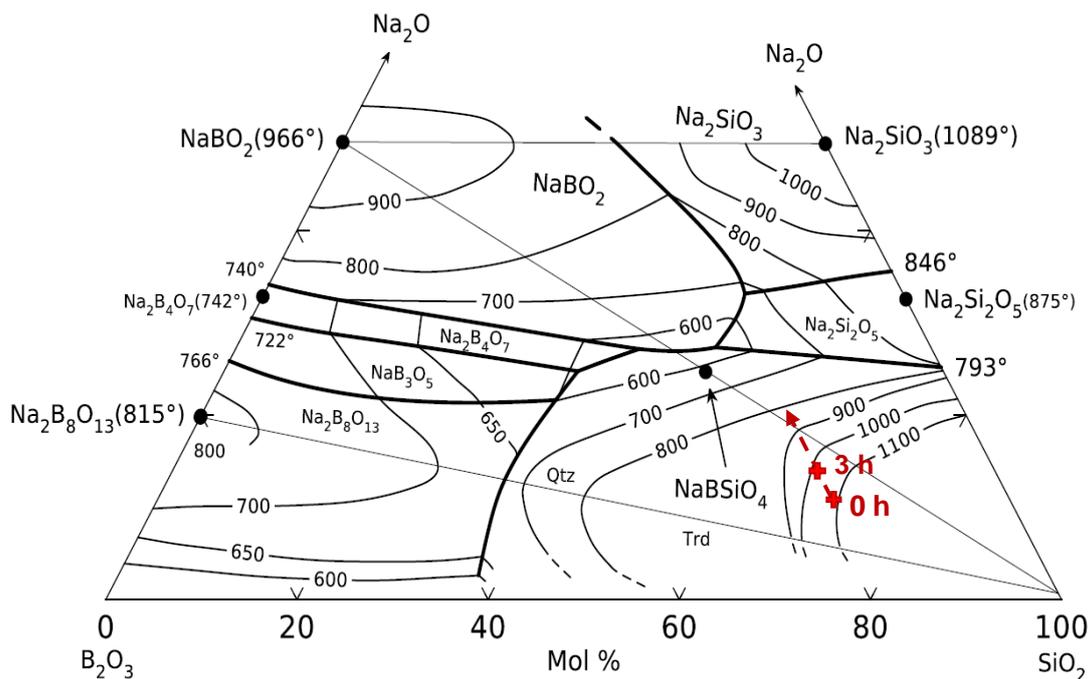


Figure 54 : Evolution de la composition de la matrice vitreuse (loin des cristaux) au cours du temps [18].

A retenir :

Le changement de mécanisme de croissance observé pour nos systèmes à l'issue de traitements thermiques longs semble être une conséquence du changement de composition de la matrice vitreuse en dehors de la zone cristallisée.

5. CONCLUSION

Dans notre système, la différence de composition entre la cristobalite (100 %mol. SiO₂) et la matrice vitreuse (environ 68 %mol. SiO₂) est drastique (environ $\Delta C_{SiO_2} \approx 32 \text{ \% mol.}$) et ne peut pas se produire par simple réarrangement du réseau, comme c'est par exemple le cas pour une cristallisation congruente. Un apport en silicium important doit être effectué à l'interface verre/cristal pour que ce dernier puisse croître. Pour autant, l'énergie d'activation de la croissance que nous avons déterminée montre que ce n'est pas la mobilité du silicium (et donc la viscosité) qui pilote ce phénomène. Le moteur de la croissance semble davantage être lié à la capacité du système à pouvoir transporter les espèces les plus mobiles (dans notre cas le sodium) loin de l'environnement du cristal. Nos résultats montrent que l'échange diffusif qui consiste à échanger environ 1 mole de SiO₂ avec 1 mole de Na₂O est tout à fait cohérent pour expliquer ce phénomène. En conséquence, il se forme autour des cristaux un liquide résiduel mis en évidence par les profils de concentration mesurés par NanoSIMS, les observations MEB et les résultats de RMN haute température du bore. En raison de la migration du sodium, ce liquide est fortement polymérisé ce qui va d'autant plus faciliter la croissance.

Chapitre 5 : Etude exploratoire en vue d'une complexification des systèmes

1. Introduction	153
2. Diffusion chimique du lanthane dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	155
2.1. Stratégie expérimentale	155
2.2. Description des profils.....	155
3. Comportement thermique du verre SBN68-18_3La	162
4. Conclusion	166

1. INTRODUCTION

Ce chapitre est une mise en perspective des résultats obtenus au cours de la thèse. Il a pour but de présenter les simplifications d'étude que nous pouvons proposer à l'issue de nos expériences pour pouvoir appliquer notre méthodologie à des systèmes plus complexes. En effet, nous avons mis en évidence l'intérêt d'utiliser la diffusion chimique pour décrire nos systèmes entre leur température de transition vitreuse et leur température d'élaboration. Cependant, le protocole d'étude mis en place nécessite plusieurs étapes pour déterminer la matrice de diffusion et le nombre d'expériences à réaliser est conséquent. De plus, d'un point de vue analytique, plus le nombre d'oxydes à analyser par microsonde/NanoSIMS est important, plus il est difficile d'obtenir des profils de concentration de qualité pour chacun des constituants, ce qui peut avoir un impact sur le traitement mathématique des données. Le verre R7T7, dont la composition est donnée dans le Tableau 16 contient plus de 30 oxydes, il est donc inenvisageable d'étudier la diffusion chimique dans ce verre en utilisant le protocole décrit dans cette thèse pour l'ensemble des oxydes¹⁸. Pour poursuivre cette étude, il est nécessaire de réfléchir à une stratégie expérimentale permettant de réduire le nombre d'expériences à réaliser. Si nous nous intéressons de plus près à la composition du verre R7T7, il est possible de distinguer deux groupes d'oxydes : les oxydes majoritaires (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , CaO) qui représentent un total de plus de 75 %mass. de la composition du verre, et les oxydes minoritaires, dont les concentrations individuelles ne dépassent pas les 3 %mass. La stratégie que nous proposons donc pour étudier le verre R7T7 consiste à dissocier ces deux catégories d'oxydes.

Dans le domaine du liquide surfondu, il est plus pertinent d'étudier le comportement diffusif des oxydes majoritaires en utilisant la diffusion multicomposants (=diffusion chimique) comme nous avons pu le faire pour le verre SBN68-18 (voir le Chapitre 3). L'ajout de calcium et d'aluminium au système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O serait d'autant plus intéressant que la diffusion multicomposants a déjà largement été caractérisée dans des verres aluminosilicates de calcium [3, 60, 68, 78] (voir le Tableau 5 du Chapitre 1). Par ailleurs, nous avons vu dans le Chapitre 3 que nos résultats sont tout à fait cohérents vis-à-vis de ces études. A partir des données de la littérature, il est d'ailleurs possible de prévoir certains couplages diffusifs présents dans le système SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O - Al_2O_3 - CaO . Il est attendu que l'échange diffusif

¹⁸ Pour rappel, pour un système à N constituants, au moins N-1 couples de diffusion sont nécessaires pour déterminer la matrice de diffusion à une température donnée.

principal soit un échange mettant en jeu principalement les espèces les plus mobiles, c'est-à-dire le sodium et le calcium, alors que l'échange diffusif associé à la valeur propre la plus faible devrait correspondre à du silicium qui s'échange avec du bore et de l'aluminium. Deux autres échanges diffusifs mêlant formateurs et modificateurs de réseau doivent également intervenir.

Concernant les oxydes minoritaires, dans la partie bibliographie de ce manuscrit (Chapitre 1), nous avons vu que lorsqu'une espèce est présente en petite quantité dans un système (cas de la diffusion de trace), la valeur de ses coefficients de diffusion effectifs binaires se rapproche de son coefficient d'autodiffusion. En d'autres termes, le coefficient de diffusion de l'espèce d'intérêt peut être considéré comme unique et indépendant des gradients de concentration des autres espèces. Par la suite, il pourrait donc être intéressant de considérer les oxydes minoritaires en diffusion de trace.

Composition chimique du verre R7T7 produit dans les ateliers de La Hague	
Oxydes	Composition nominale (%mass.)
SiO ₂	45,1
B ₂ O ₃	13,9
Na ₂ O	9,8
Al ₂ O ₃	4,9
CaO	4,0
Fe ₂ O ₃	2,9
NiO	0,4
Cr ₂ O ₃	0,5
P ₂ O ₅	0,3
Li ₂ O	2,0
ZnO	2,5
Oxydes d'actinides	0,9
Autres oxydes ¹⁹	12,8

Tableau 16 : Composition du verre R7T7 (%mass.) [95]. En rose : oxydes majoritaires. En bleu : oxydes minoritaires.

¹⁹ Produits de fission + Zr + actinides + fines

2. DIFFUSION CHIMIQUE DU LANTHANE DANS LE SYSTEME $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

2.1. Stratégie expérimentale

Dans cette partie, nous avons choisi de nous intéresser au comportement diffusif du lanthane qui est couramment utilisé pour simuler les terres rares et les actinides mineurs présents dans le verre R7T7. Notre objectif est de déterminer l'influence de cet élément sur la diffusion du sodium, du bore et du silicium mais nous ne cherchons pas à déterminer une matrice de diffusion de ce système (des expériences de diffusion supplémentaires seraient nécessaires pour faire converger le programme d'ajustement des données).

Les couples de diffusion que nous avons réalisés sont constitués d'un morceau de verre SBN68-18 que nous avons mis au contact d'un verre borosilicate de sodium et lanthane (Figure 55). Les trois verres au lanthane utilisés au cours de ces expériences correspondent au verre SBN68-18 pour lequel chacun des trois oxydes a été tour à tour substitué par 3 %mol. de lanthane (Figure 55).

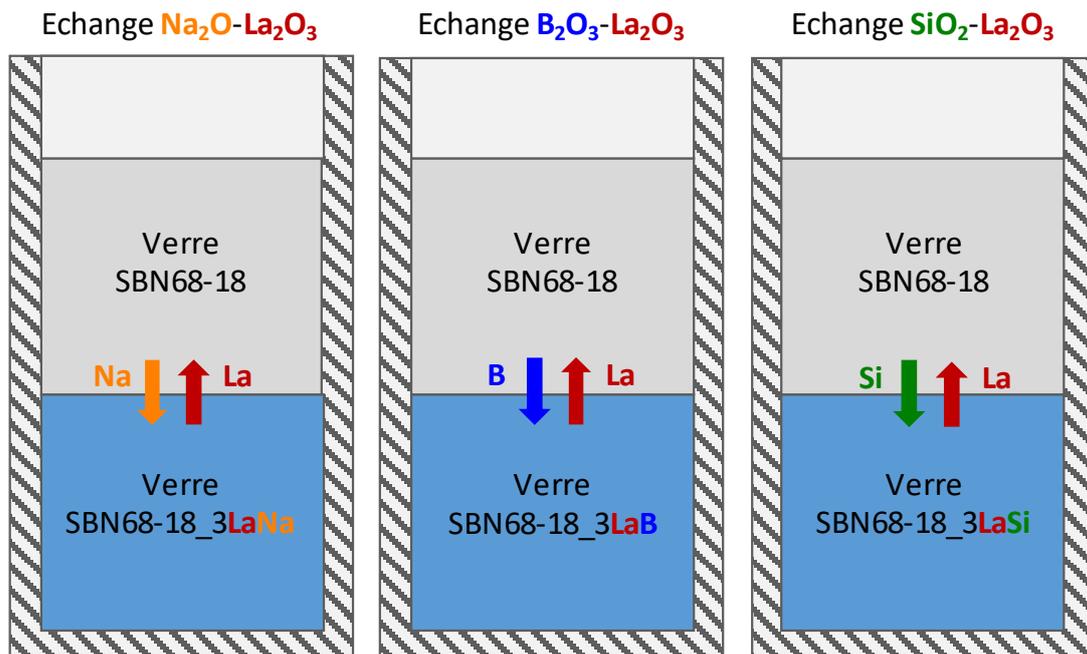


Figure 55 : Couples de diffusion utilisés. Le verre du haut est le verre SBN68-18 et dans le verre du bas 3 %mol. de chacun des 3 oxydes a été substitué par 3 %mol. de lanthane.

2.2. Description des profils

Les profils de concentration obtenus à l'issue de recuits de diffusion effectués à 1100 °C pendant 20 minutes sont présentés dans les Figure 56, Figure 57 et Figure 58. Comme nous

l'avons mentionné dans le Chapitre 3, deux caractéristiques des profils nous intéressent : leur forme, qui nous renseigne sur les couplages diffusifs mis en jeu, et les épaisseurs de diffusion, qui fournissent une information sur les cinétiques d'échange.

2.2.1. Mécanismes de diffusion (couplages diffusifs)

La caractéristique la plus visible de ces profils de concentration est la présence de *uphill* pour les profils de silicium et de sodium qui sont plus ou moins marqués en fonction des échanges considérés. Le *uphill* de silicium observé pour l'échange $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ rappelle celui que nous avons observé au cours de l'échange $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ pour le verre SBN68-18 (voir Figure 24). Cependant, au cours de l'échange $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ présenté dans la Figure 56, la concentration en bore est constante le long du couple de diffusion et donc le bore ne peut pas être responsable du *uphill*. Dans ce cas, c'est la présence du gradient de lanthane qui incite le silicium à remonter son gradient de concentration. Par ailleurs, il semblerait que le couplage entre le silicium et le sodium mis en évidence pour le verre SBN68-18 soit conservé dans les verres au lanthane puisqu'en effet, dans l'échange $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$, le *uphill* de silicium a pour conséquence la formation d'un léger *uphill* de sodium.

Le couplage entre le lanthane et le silicium explique également le sens du petit *uphill* de silicium formé au cours de l'échange $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (Figure 57). En effet, si nous supposons que le couplage entre le bore et le silicium révélé dans le Chapitre 3 est maintenu dans les systèmes avec lanthane, alors, conformément aux profils observés pour l'échange $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (voir Figure 24), nous aurions dû former en réponse au gradient de bore, un *uphill* de silicium pour lequel la quantité de silicium est maximale du côté pauvre en bore. Or, pour l'échange $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, la concentration en silicium est maximale du côté riche en bore. Ce comportement peut être justifié par une compétition entre les couplages bore/silicium et lanthane/silicium qui explique également pourquoi le *uphill* formé est beaucoup moins marqué que si le couplage bore-silicium seul intervenait. Enfin, concernant l'échange $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, aucun *uphill* n'a été observé.

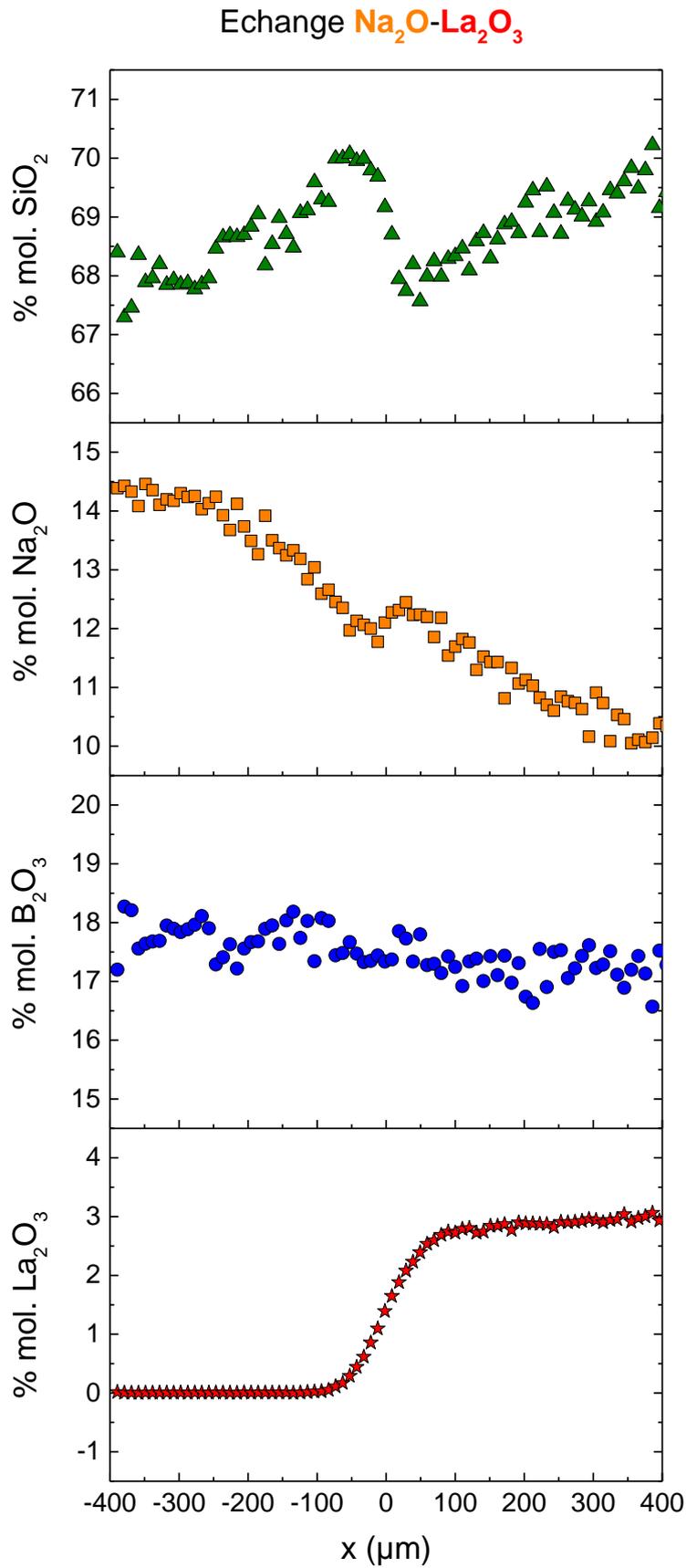


Figure 56 : Profils de concentration pour l'échange $\text{Na}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$ (1100 °C, 20 minutes).

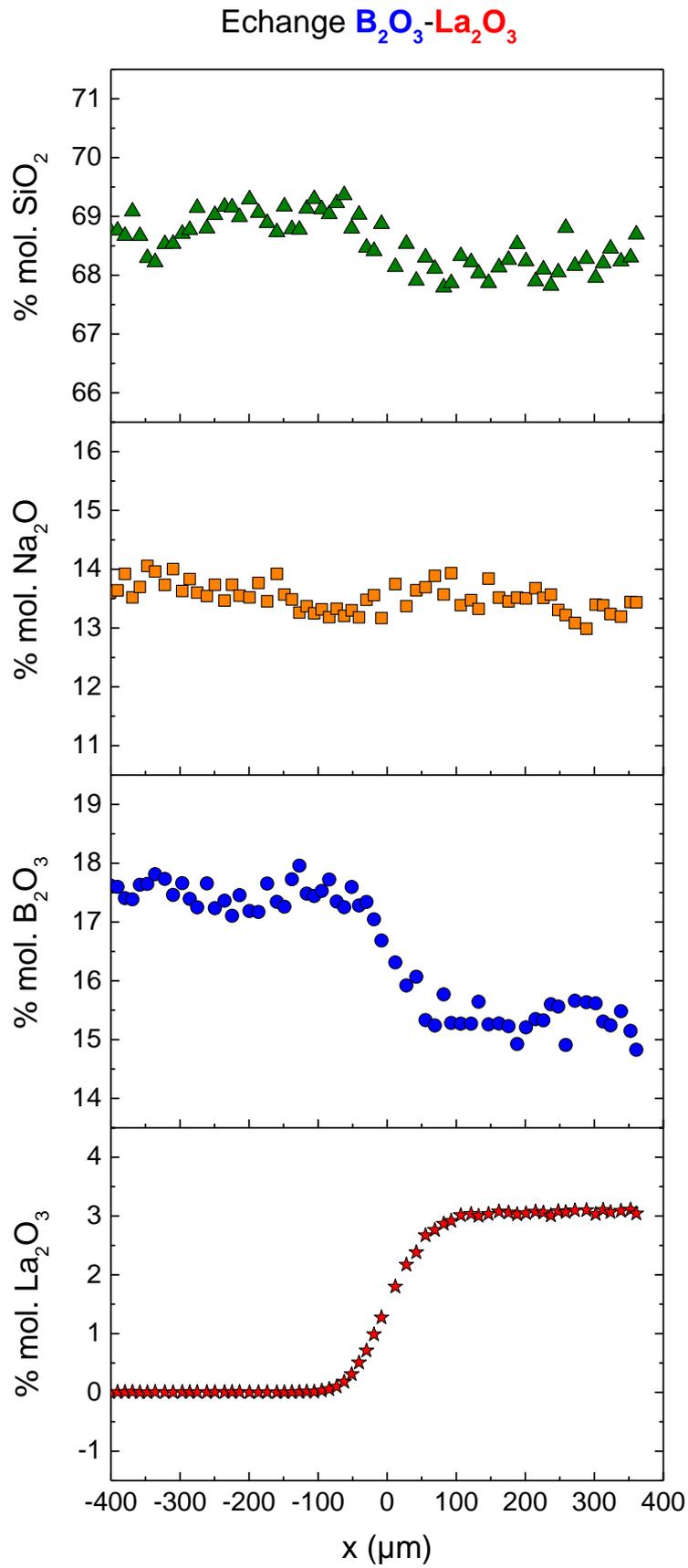


Figure 57 : Profils de concentration pour l'échange B_2O_3 - La_2O_3 (1100 °C, 20 minutes).

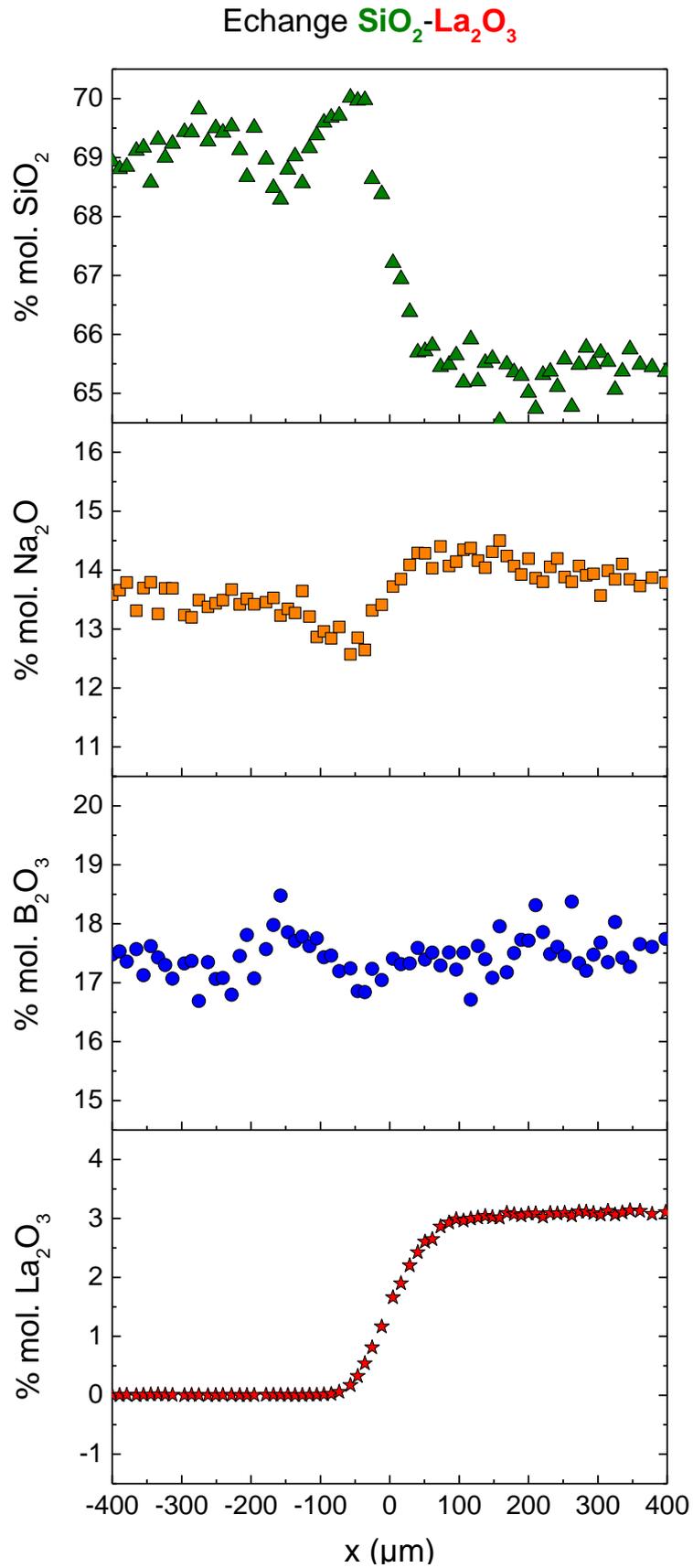


Figure 58 : Profils de concentration pour l'échange $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (1100 °C, 20 minutes).

2.2.2. Cinétique de diffusion (épaisseurs de diffusion)

L'ajout de 3 %mol. de La_2O_3 ne semble pas perturber la cinétique de diffusion du bore, du sodium et du silicium car les distances sur lesquelles ils diffusent lors des échanges avec le lanthane sont sensiblement les mêmes que celles observées dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Afin de comparer les cinétiques de diffusion du lanthane, nous avons calculé ses coefficients de diffusion effectifs binaires (EBDC) pour les trois échantillons. Avant de revenir sur les résultats obtenus, nous remarquons que les profils de concentration du lanthane ne sont pas tout à fait symétriques (comme le montre de façon plus détaillée la Figure 59) ce qui implique que les EBDC sont différents des deux côtés de l'interface. Pour chaque échantillon, nous avons donc calculé deux coefficients de diffusion en considérant, d'une part, la portion de profil à gauche de l'interface (verre SBN68-18) et d'autre part, la portion de profil à droite de l'interface (verres au lanthane)²⁰. Le résultat des ajustements montre que les EBDC du lanthane sont de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, ce qui est en accord avec les données d'autodiffusion des terres rares référencées dans la littérature [131]. Par ailleurs, la diffusion du lanthane est légèrement plus rapide (d'un facteur 2 environ) dans les verres qui en contiennent initialement (Verres SBN68-18_3LaX) que dans le verre SBN68-18. Cette différence peut être expliquée par le fait que le lanthane, en tant que modificateur de réseau, abaisse la viscosité et donc favorise la diffusion. En revanche, aux incertitudes de mesure près, les EBDC ne semblent pas impactés par la nature des gradients chimiques. Par conséquent, pour une composition de verre donnée, en présence de gradients de concentration de quelques %mol. en B_2O_3 , Na_2O et/ou SiO_2 , il ne semble pas aberrant de considérer un unique coefficient de diffusion du lanthane.

Le fait que les EBDC du lanthane varient le long des profils de diffusion montre que les limites de notre méthodologie ont été dépassées. En effet, jusqu'à présent, nous avons toujours considéré que les écarts de concentration entre les verres étaient suffisamment faibles pour avoir des coefficients de diffusion quasi-constants le long des profils de concentration. En raison de la masse molaire atomique élevée du lanthane par rapport aux autres éléments, l'ajout de 3% mol. de La_2O_3 représente en fait un gradient d'environ 15 % massiques entre les verres. Conformément à ce que préconise la littérature, pour étudier la diffusion chimique des systèmes avec lanthane, il faudrait abaisser ce gradient à environ 5 %mass.

²⁰ La fonction erreur utilisée pour ajuster les profils est symétrique. Pour déterminer les EBDC du lanthane nous avons donc dû calculer le symétrique par rapport à l'interface de chaque demi-profil. Les points obtenus sont représentés en gris sur la Figure 59.

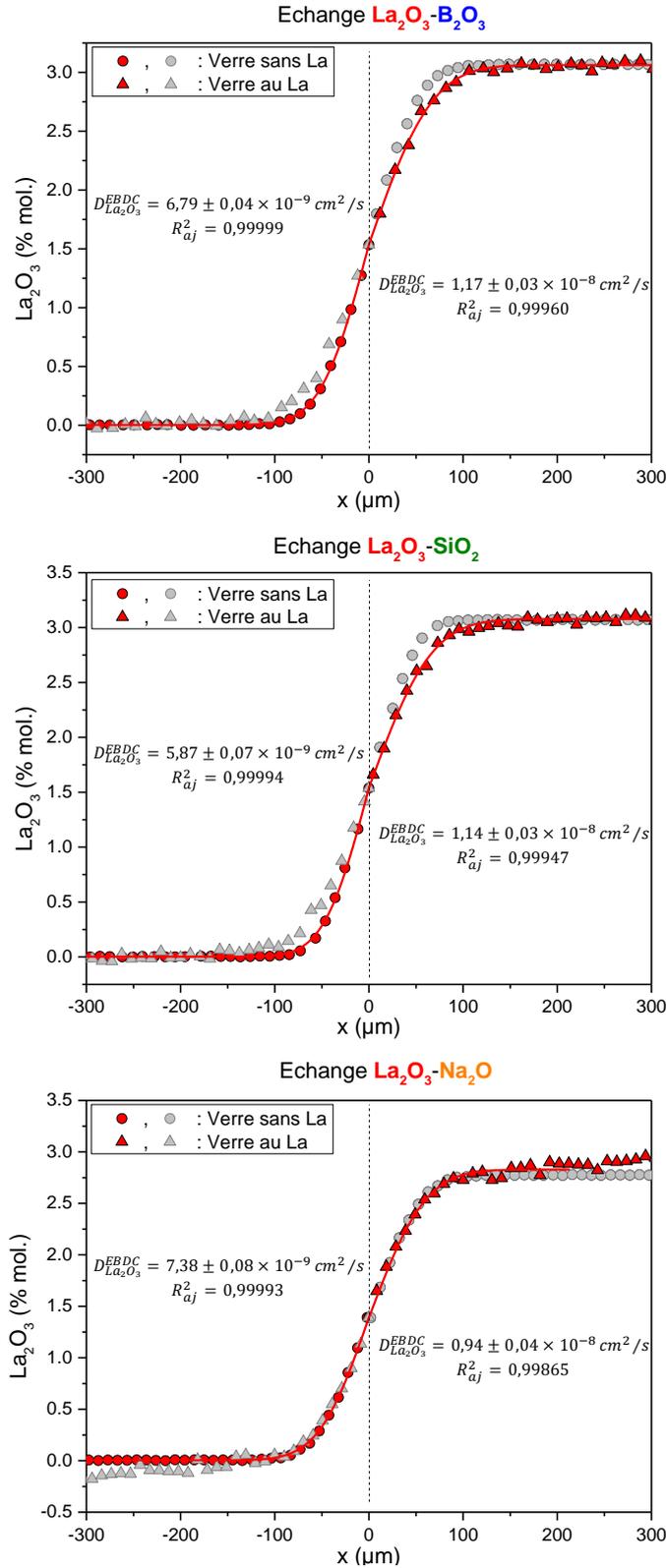


Figure 59 : Profils de diffusion du lanthane ajustés et EBDC associés. Les symboles circulaires correspondent au verre SBN68-18 et les symboles triangulaires correspondent aux verres avec lanthane. Les profils réels sont représentés en rouge et les données qui ont été prolongées pour les ajustements sont représentées en gris.

A retenir :

Ces expériences de diffusion ont permis de montrer :

- (1) Que les couplages déterminés dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ pour le verre SBN68-18 sont maintenus dans le quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ pour des verres contenant 3 %mol. de La_2O_3 ,
- (2) Que le lanthane est fortement couplé au silicium.

En complément de ce deuxième point, il est intéressant de souligner les rôles similaires du bore et du lanthane au cours de la diffusion.

3. COMPORTEMENT THERMIQUE DU VERRE SBN68-18_3La

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement thermique d'un verre borosilicate de sodium et lanthane, le verre SBN68-18_3La, qui correspond au verre SBN68-18 auquel 3 %mol. de La_2O_3 ont été ajoutés, sans modifier les rapports molaires entre les autres oxydes. L'objectif de cette étude est d'utiliser les résultats de diffusion acquis précédemment pour comprendre les mécanismes de cristallisation qui se produisent dans ce verre.

Après élaboration, le verre SBN68-18_3La a été broyé sous forme de poudre de granulométrie inférieure à 100 μm puis a été traité thermiquement à différentes températures pendant 1,5 h. Une partie des échantillons obtenus a été à nouveau broyée puis analysée par DRX (Figure 60) pour identifier les phases cristallines formées. Le morceau d'échantillon

restant a été observé par microscopie électronique à balayage (Figure 61).

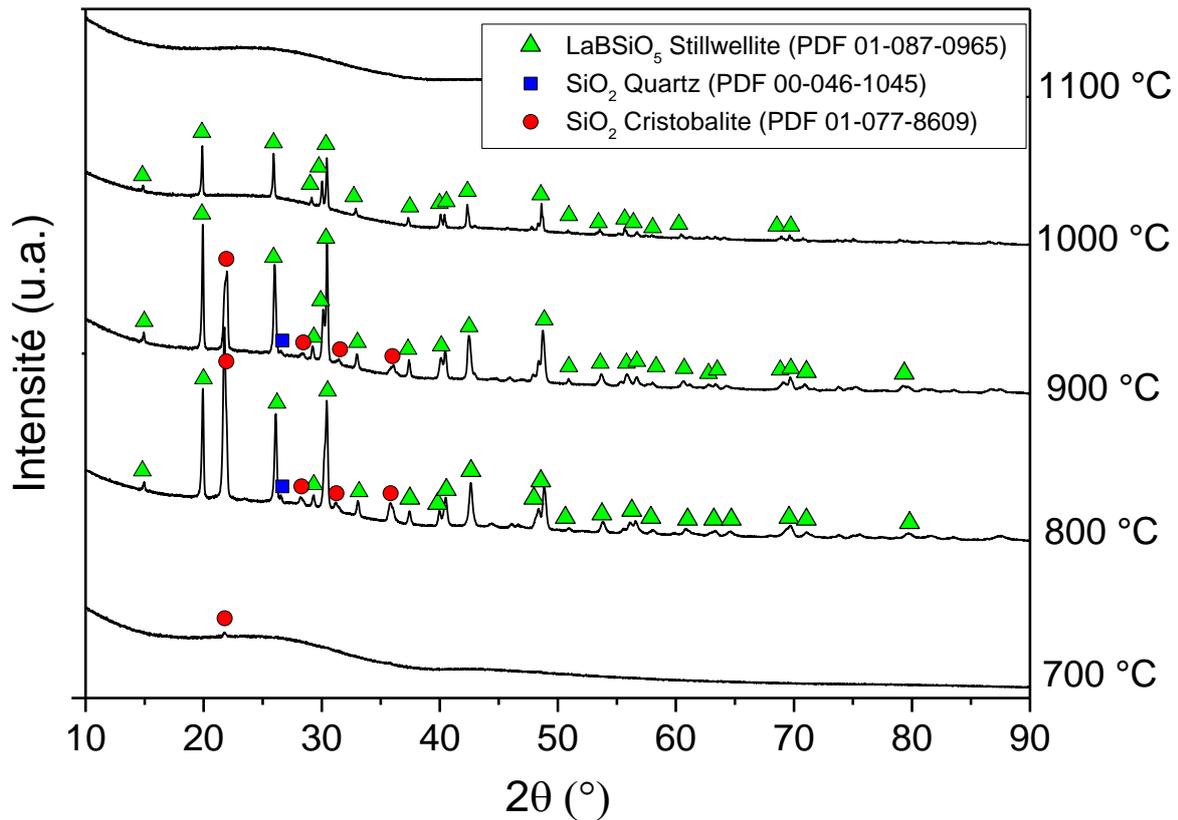


Figure 60 : Diffractogrammes des Rayons X (*ex-situ*) du verre SBN68-18_3La entre 700 °C et 1100 °C.

Les diffractogrammes obtenus à l'issue de ces analyses montrent que le verre SBN68-18_3La commence à cristalliser de la cristobalite autour de 700 °C. A 800 °C, une autre phase de type borosilicate de lanthane se forme. Il s'agit de la stillwellite, LaBSiO_5 (PDF 01-087-0965). La cristobalite se dissout ensuite entre 900 °C et 1000 °C alors que la stillwellite disparaît entre 1000 °C et 1100 °C. De ces résultats, il en ressort que l'ajout de lanthane a pour effet de diminuer la gamme de température sur laquelle la cristobalite se forme puisque dans le verre SBN68-18, sa dissolution se produit entre 1000 °C et 1050 °C.

La phase LaBSiO_5 a déjà été observée dans la littérature pour des compositions de verre borosilicates de sodium [132, 133]. Les micrographies MEB de la Figure 61 montrent que sa morphologie évolue avec la température. Entre 700 °C et 900 °C, elle cristallise autour de la cristobalite et ne possède pas une forme bien définie alors qu'à plus haute température, les cristaux adoptent une morphologie hexagonale, ce qui est en accord avec les observations MEB de Hyatt, Mohd Fadzil et leurs collaborateurs [132, 133].

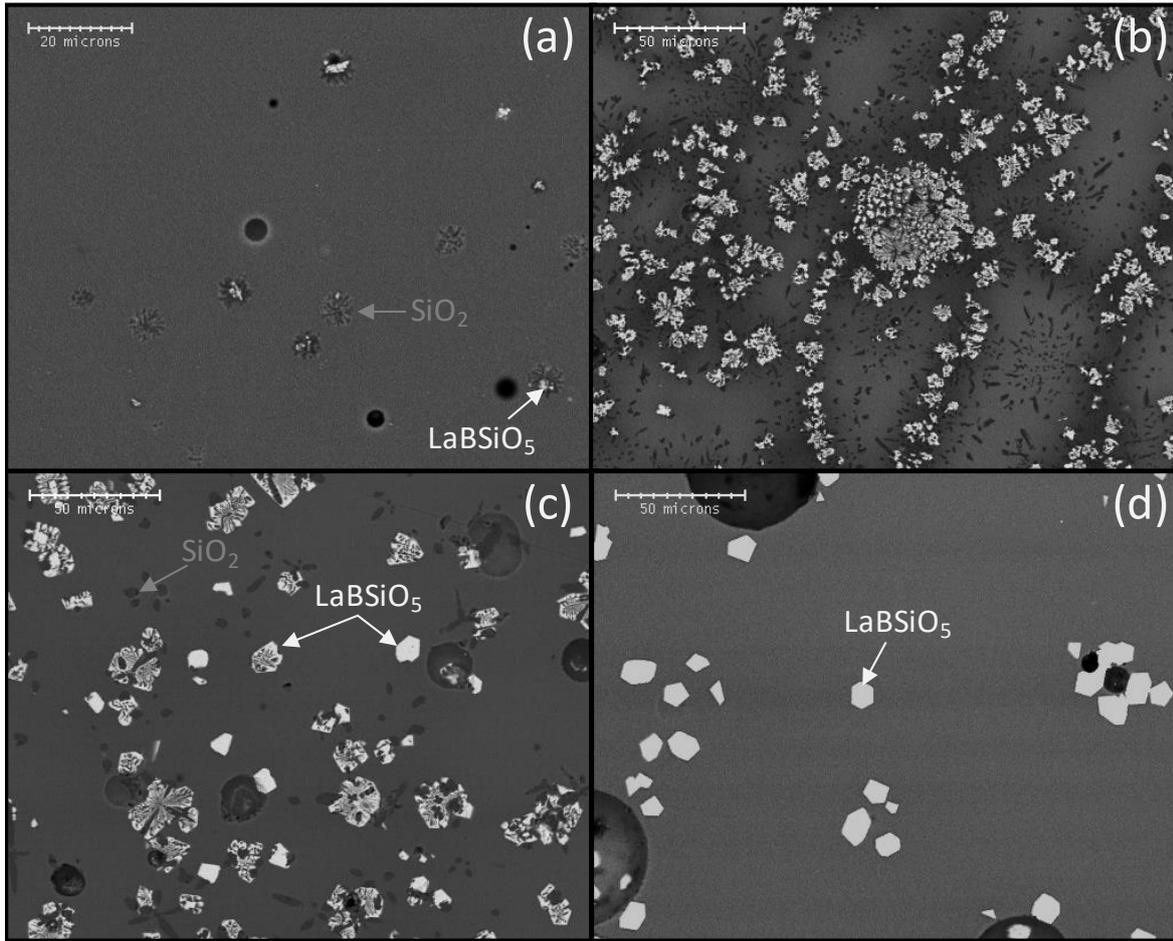


Figure 61 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés du verre SBN68-18_3La traité thermiquement pendant 1,5 h à (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C.

Au vu de ces observations et de nos précédents résultats, il est possible de proposer un mécanisme de formation de la phase LaBSiO_5 (Figure 62). En effet, d'après les résultats présentés dans le paragraphe 2.1. de ce chapitre, nous avons vu que le lanthane ne semble pas modifier la nature des couplages diffusifs mis en évidence dans le Chapitre 3. Si le couplage entre le silicium et le sodium est maintenu, alors nous pouvons nous attendre à ce que le sodium migre loin des cristaux de cristobalite, comme pour le verre SBN68-18. La concentration en bore et lanthane devrait alors augmenter localement autour des cristaux (Figure 62 (b)) et le liquide résiduel devrait voir sa composition évoluer vers une composition proche de celle de LaBSiO_5 (en %mol. : $50\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3$). Bien que des expériences supplémentaires soient nécessaires pour valider ce mécanisme, il permet toutefois de justifier pourquoi les silicates de lanthane formés dans les verres borosilicates n'incorporent pas de sodium [134] alors que le lanthane a tendance à s'entourer d'alcalins et d'alcalino-terreux [135].

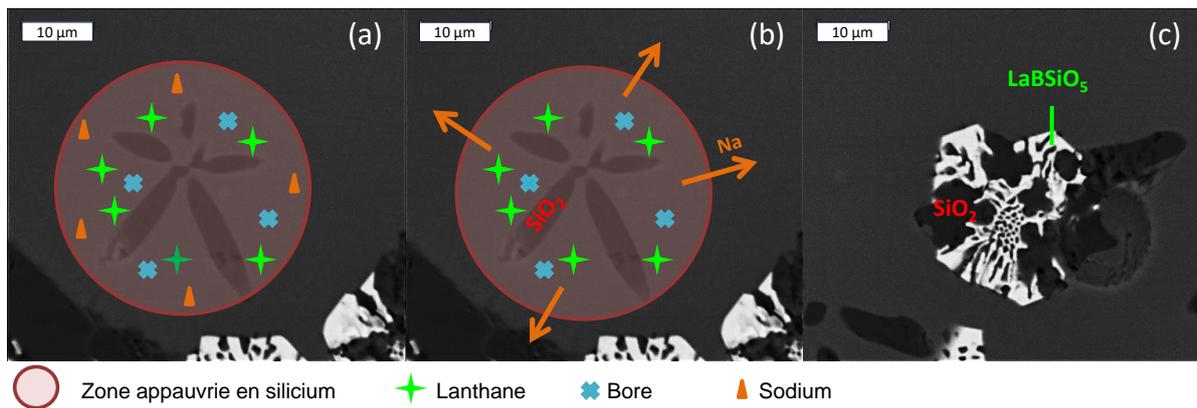


Figure 62 : Schéma proposé pour justifier le mécanisme de cristallisation de la phase LaBSiO_5 .

A retenir :

Dans cette partie, nous avons mis en évidence que l'ajout de 3 %mol. de La_2O_3 au verre SBN68-18 modifie le comportement à la cristallisation de ce verre. En plus de la cristobalite, la phase LaBSiO_5 se forme entre 700 °C et 1100 °C. Nos résultats de diffusion permettent de proposer un mécanisme de cristallisation de cette phase qui se déroulerait en trois temps :

- (1) Formation de cristobalite
- (2) Diffusion du sodium vers la matrice et enrichissement local en bore et lanthane proche des cristaux
- (3) Formation d'un liquide résiduel ayant une composition proche de celle de LaBSiO_5 qui permettrait la précipitation de cette phase.

Par la suite, ces hypothèses devront être confortées en réalisant des profils de concentration à proximité des cristaux pour vérifier que la quantité de sodium est bien appauvrie dans le liquide résiduel.

4. CONCLUSION

Dans cette partie, nous proposons une stratégie simplifiée pour étudier la diffusion chimique dans le verre R7T7. Elle consiste à caractériser par diffusion multicomposants le comportement diffusif des oxydes majoritaires ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$) et par diffusion de trace, les autres oxydes. Dans cette optique, nous avons initié une complexification de nos systèmes en ajoutant 3 %mol. de La_2O_3 au verre SBN68-18. Les expériences de diffusion nous ont permis de montrer que, pour cette composition, le lanthane est fortement couplé au silicium. La diffusion de trace ne peut donc pas être considérée dans ce cas de figure, même si les coefficients de diffusion effectifs binaires du lanthane ne semblent pas modifiés par un gradient de concentration en SiO_2 , Na_2O ou B_2O_3 . Dans la dernière partie de ce chapitre, le comportement thermique du verre SBN68-18_3La a été caractérisé. En plus de la formation de cristobalite, une autre phase a été observée entre 800 °C et 1000 °C, il s'agit de la stillwellite (LaBSiO_5). Les résultats des chapitres précédents nous ont permis de proposer un mécanisme de formation de cette phase à partir des différents couplages diffusifs.

Conclusion générale et perspectives

En l'absence de convection, la diffusion chimique et l'autodiffusion sont les deux modes de transport pouvant être à l'origine de l'homogénéisation des précurseurs au cours de l'élaboration d'un verre. Dans le domaine du liquide surfondu, c'est-à-dire entre la température de transition vitreuse du verre et sa température de liquidus, nous avons vu dans ce travail qu'il était indispensable de prendre en compte les **couplages diffusifs** entre les atomes pour décrire la diffusion. Ces couplages sont retranscrits par la théorie de **la diffusion chimique multicomposants** qui permet de décrire la diffusion au sein d'un système via l'application de la deuxième loi de Fick généralisée en écriture matricielle. La matrice de diffusion issue de cette loi est diagonalisable et ses vecteurs propres et valeurs propres permettent de proposer des mécanismes de diffusion (les échanges diffusifs) à une échelle atomique.

Au cours de cette thèse, nous avons choisi de nous intéresser à une composition de verre de type borosilicate de sodium (le verre SBN68-18) qui correspond au verre R7T7 simplifié en ne gardant que ses trois principaux oxydes (SiO_2 , Na_2O , B_2O_3), dans les mêmes rapports molaires. Un protocole d'étude de la diffusion multicomposants a été mis en place et appliqué à trois couples de diffusion. La deuxième **loi de Fick généralisée** a été utilisée pour déterminer la matrice de diffusion entre 700 °C et 1100 °C. Les vecteurs propres de cette matrice ont été utilisés pour expliciter **deux échanges diffusifs** invariants sur la gamme de température considérée. L'intensité relative de ces échanges a ensuite été déterminée à partir des valeurs propres. Ainsi, il a été montré que l'échange diffusif principal ($0,10 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,90 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ Na}_2\text{O}$), qui est le plus susceptible de se produire, fait majoritairement intervenir du sodium et du silicium alors que l'échange diffusif secondaire ($0,75 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,25 \text{ Na}_2\text{O} \leftrightarrow 1 \text{ SiO}_2$) est un échange entre le bore et le silicium, rendu possible grâce à la contribution du sodium. Les deux échanges diffusifs ont des énergies d'activation à haute température qui sont identiques et proches de l'énergie d'activation de la **viscosité**. Ce résultat suggère un même mécanisme limitant pour la diffusion chimique et le flux visqueux, qui est en lien avec la fréquence de rupture des liaisons Si-O et B-O.

Les mécanismes de diffusion qui régissent notre système étant explicités, nous nous sommes questionnés sur leur implication au cours de la cristallisation. En effet, sur la gamme de température que nous avons considérée (700 °C - 1100 °C), le verre SBN68-18 cristallise, par nucléation hétérogène, de la **crystalbite** et en moindre mesure, de la tridymite. La croissance de la couche cristallisée formée à l'interface entre deux verres de même composition (celle du verre SBN68-18) ou de compositions différentes (celles des verres utilisés au cours des expériences de diffusion) a été investiguée. Dans un premier temps, nous avons montré que les gradients de concentration exercent une influence sur la direction de croissance des cristaux, justifiée à partir des courbes de liquidus tracées dans les diagrammes de phases stables du ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. L'épaisseur de la couche cristallisée suit une évolution linéaire dans le temps et les vitesses de croissance semblent peu modifiées en présence de gradients de concentration. Une loi de **croissance dendritique** a été utilisée pour prédire la croissance de la couche cristallisée à partir d'un coefficient de diffusion que nous avons associé à la valeur propre de l'échange diffusif principal ($0,10 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,90 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ Na}_2\text{O}$). Ce choix a été effectué à partir de l'analyse des profils de concentration mesurés dans et à l'extérieur de la couche cristallisée. En effet, proche des cristaux, les compositions évoluent en suivant une stœchiométrie similaire à celle de l'échange diffusif secondaire alors que dans la matrice vitreuse (i.e. loin des cristaux), l'évolution des compositions est régie par l'échange diffusif principal, ce qui se traduit par un appauvrissement en silicium et un enrichissement en sodium dans le verre. Par ailleurs, la vitesse de croissance de la couche cristallisée suit un comportement arrhénien avec la température. L'énergie d'activation de la croissance (60 kJ.mol^{-1}) est faible et se rapproche de l'énergie d'activation de l'autodiffusion du sodium (87 kJ.mol^{-1}) déterminée à partir de mesures de conductivité ionique. Nous suggérons ainsi que le mécanisme qui limite la croissance cristalline est probablement relié à la capacité du sodium (se trouvant à proximité des cristaux) à migrer vers la matrice vitreuse (loin des cristaux).

Enfin, dans la dernière partie de la thèse, nous nous sommes interrogés sur la stratégie à suivre pour pouvoir appliquer notre méthodologie d'étude de la diffusion multicomposants à des systèmes plus complexes. Le verre R7T7 contenant plus de 30 oxydes, nous proposons pour les études à venir, de dissocier les oxydes majoritaires des oxydes minoritaires entrant dans la composition de ce verre. Concernant les oxydes majoritaires, la prochaine étape consiste à étudier par diffusion multicomposants l'influence de l'ajout de calcium et d'aluminium au système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. D'après la comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature, nous avons montré que le bore a un comportement diffusif proche de celui de l'aluminium dans des verres aluminosilicates d'alcalins, il serait donc intéressant de voir comment évoluent les échanges diffusifs en présence de ces deux éléments. Pour ce qui est

des oxydes minoritaires, nous proposons d'étudier leur comportement en considérant des conditions de diffusion de trace. Dans cette optique, des expériences ont été initiées en ajoutant 3 %mol. de La_2O_3 à nos systèmes en tant que simulant des actinides. La réalisation de trois couples de diffusion a permis de mettre en évidence un fort couplage entre le lanthane et le silicium qui semble entrer en compétition avec le couplage entre le silicium et le bore, établi dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. L'ajout de 3 %mol. d'oxyde de lanthane est donc trop important pour considérer des conditions de diffusion de trace même si, d'un point de vue cinétique, les coefficients de diffusion effectifs binaires de La_2O_3 ne semblent pas modifiés par la présence d'un gradient de concentration en sodium, silicium ou bore. A l'avenir, nous pourrions donc nous questionner sur les concentrations limites à choisir pour pouvoir considérer des conditions de diffusion de trace. Enfin, dans la continuité du Chapitre 4, nous nous sommes intéressés aux phases cristallines formées dans le système quaternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ et nous avons utilisé les connaissances de diffusion acquises au cours de nos travaux pour proposer un mécanisme de cristallisation à l'origine de la phase LaBSiO_5 .

Ouverture : La dynamique moléculaire, une autre méthode d'approche de la diffusion chimique

Dans la littérature et dans cette thèse, la diffusion multicomposants a été étudiée de façon empirique. La compilation des échanges diffusifs mis en évidence dans les différents systèmes silicatés constitue une base de données intéressante. Cependant, pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de diffusion, il est indispensable d'arriver à modéliser les échanges diffusifs. La dynamique moléculaire s'impose alors comme un outil incontournable.

Il peut être envisagé de modéliser les expériences de diffusion en mettant en contact deux boîtes de simulation pour former les deux verres d'un couple. Ce genre de simulation est d'autant plus pertinent dans le cadre de notre étude que des potentiels d'interactions polarisables ont déjà été établis pour le verre SBN68-18 au cours des travaux de thèse de Pacaud [136]. Cependant, il est important de souligner que pour atteindre des cinétiques de diffusion compatibles avec les temps de simulation (de l'ordre de la nanoseconde), les expériences de diffusion devront être simulées à haute température. Compte-tenu des résultats de Pacaud [136], il peut être envisagé d'effectuer une relaxation des systèmes à 2000 K puis de simuler les couples de diffusion à une température de l'ordre de 3000 K. Il devrait alors être possible d'obtenir des profils de diffusion de quelques dizaines d'Å

(estimation à partir des résultats de Pacaud) pour des temps de calcul raisonnables (environ 1 semaine sur machines centralisées). Une fois les profils de concentration simulés, les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion pourraient être calculés en suivant la même méthodologie que celle décrite dans le Chapitre 2. Il serait ensuite intéressant de voir si ces résultats sont extrapolables à plus basse température (i.e. sur notre gamme de température 700 °C-1100 °C). Par ailleurs, la dynamique moléculaire permet d'acquérir d'autres informations difficilement accessibles par l'expérience. Entre autres, elle offre la possibilité de différencier le comportement diffusif d'un sodium compensateur de charge et d'un sodium modificateur de réseau²¹. De même, la distinction entre les comportements diffusifs de chacune des coordinences du bore est envisageable. Enfin, les potentiels polarisables développés par Fabien Pacaud sont valables pour l'ensemble du ternaire $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Il serait intéressant de simuler des profils de diffusion pour plusieurs compositions de ce système afin de voir comment évolue la diffusion chimique, et donc les vecteurs propres, avec la composition.

²¹ Il faut toutefois être prudent au sujet de la possibilité de distinguer la diffusion des ions sodium modificateurs de réseau de celle des ions sodium compensateurs de charge car les temps de vie de ces espèces sont d'autant plus courts que la température est élevée. Le même problème se pose pour l'étude de la diffusion des différentes coordinences du bore.

Références bibliographiques

- [1] Y.X. Zhang, Diffusion in minerals and melts : theoretical background, in: Y.X. Zhang, D.J. Cherniak (Eds.) Diffusion in Minerals and Melts, 2010, pp. 5-57.
- [2] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.
- [3] C.H. Guo, Y.X. Zhang, Multicomponent diffusion in silicate melts: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ System, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 195 (2016) 126-141.
- [4] S. Sen, T. Mukerji, A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 246 (1999) 229-239.
- [5] M. Roskosz, M.J. Toplis, P. Richet, Experimental determination of crystal growth rates in highly supercooled aluminosilicate liquids: Implications for rate-controlling processes, *American Mineralogist*, 90 (2005) 1146-1156.
- [6] Y.H. Yun, P.J. Bray, Nuclear Magnetic-Resonance studies of glasses in system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27 (1978) 363-380.
- [7] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, B-11 NMR-Studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses of high soda content, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58 (1983) 1-16.
- [8] R. Martens, W. Muller-Warmuth, Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions - an NMR study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 265 (2000) 167-175.
- [9] D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville, Structure of borosilicate glasses and melts: A revision of the Yun, Bray and Dell model, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 2528-2531.
- [10] B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, Multinuclear multinuclear-magnetic-resonance and raman investigation of sodium borosilicate glass structures *Physics and Chemistry of Glasses*, 31 (1990) 30-41.
- [11] S.H. Wang, J.F. Stebbins, On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning O-17 nuclear magnetic resonance study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 231 (1998) 286-290.
- [12] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, T. Charpentier, D. de Ligny, L. Bressel, L. Wondraczek, Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure, *Physical Review B*, 85 (2012).
- [13] A.A. Osipov, L.M. Osipova, V.E. Eremyashev, Structure of alkali borosilicate glasses and melts according to Raman spectroscopy data, *Glass Physics and Chemistry*, 39 (2013) 105-112.
- [14] J.F. Stebbins, S. Sen, Microscopic dynamics and viscous flow in a borosilicate glass-forming liquid, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 224 (1998) 80-85.
- [15] F. Angeli, T. Charpentier, D. de Ligny, C. Cailleteauz, Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010) 2693-2704.
- [16] B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. Seifert, Curve-fitting of raman-spectra of silicate-glasses, *American Mineralogist*, 67 (1982) 686-695.
- [17] O.V. Mazurin, E. Porai-Koshits, Phase separation in glass, Elsevier, 1984.
- [18] G.W. Morey, The ternary system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *Journal of the Society of the Glass Technology* 35 (1951) 270-283.

- [19] M. Lima, R.C.C. Monteiro, Crystallization of a borosilicate glass during sintering studied by dilatometry and XRD analysis, in: R. Martins, E. Fortunato, I. Ferreira, C. Dias (Eds.) *Advanced Materials Forum II*, 2004, pp. 212-215.
- [20] J.H. Jean, Y.C. Fang, Devitrification kinetics and mechanism of Pyrex borosilicate glass, *Journal of Materials Research*, 16 (2001) 1752-1758.
- [21] J.H. Jean, T.K. Gupta, Cristobalite growth inhibitor in Pyrex borosilicate glass gallium oxide *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 1767-1769.
- [22] J.M. Watkins, Y. Liang, F. Richter, F.J. Ryerson, D.J. DePaolo, Diffusion of multi-isotopic chemical species in molten silicates, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 139 (2014) 313-326.
- [23] J.M. Watkins, D.J. DePaolo, F.J. Ryerson, B.T. Peterson, Influence of liquid structure on diffusive isotope separation in molten silicates and aqueous solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75 (2011) 3103-3118.
- [24] M. Soustelle, *Cinétique hétérogène 1 : modélisation des mécanismes*, Lavoisier, 2006.
- [25] J. Crank, *The mathematics of diffusion* Clarendon Press, Oxford [England], 1975.
- [26] S. Kumar, N. Rawat, A.S. Kanekar, B.S. Tomar, V.K. Manchanda, M.S. Sonavane, N.L. Sonar, K. Raj, Sodium diffusion in sodium borosilicate glass used for immobilization of high level liquid waste, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 274 (2007) 225-228.
- [27] R.K. Mishra, S. Kumar, B.S. Tomar, A.K. Tyagi, C.P. Kaushik, K. Raj, V.K. Manchanda, Effect of barium on diffusion of sodium in borosilicate glass, *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2008) 129-134.
- [28] C. Kaps, F. Schirrmeyer, P. Stefanski, On the Na⁺ self-diffusion and electrical conductivity of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses derived from the Na₂O.2SiO₂ glass *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87 (1986) 159-170.
- [29] M. Yamashita, R. Terai, H. Wakabayashi, Self-diffusion of alkali ions in nuclear waste glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 79 (1986) 213-216.
- [30] M.P. Thomas, H. Matzke, Sodium diffusion in the nuclear waste glass GP98/12, *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (1989) 146-147.
- [31] H. Behrens, M. Hahn, Trace element diffusion and viscous flow in potassium-rich trachytic and phonolitic melts, *Chemical Geology*, 259 (2009) 63-77.
- [32] J. Koepke, H. Behrens, Trace element diffusion in andesitic melts: an application of synchrotron X-ray fluorescence analysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (2001) 1481-1498.
- [33] E. Nakamura, I. Kushiro, Trace element diffusion in jadeite and diopside melts at high pressures and its geochemical implication, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (1998) 3151-3160.
- [34] Y. Liang, F.M. Richter, A.M. Davis, E.B. Watson, Diffusion in silicate melts .1. Self diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500 degrees C and 1 GPa, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60 (1996) 4353-4367.
- [35] G. Adam, J.H. Gibbs, On temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids *Journal of Chemical Physics*, 43 (1965) 139-&.
- [36] Y. Bottinga, P. Richet, Silicate melt structural relaxation: rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory, *Chemical Geology*, 128 (1996) 129-141.
- [37] P. Richet, Residual and configurational entropy: quantitative checks through applications of Adam-Gibbs theory to the viscosity of silicate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 628-635.
- [38] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Physical Review B*, 75 (2007) 7.
- [39] J. Barton, C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*, EDP sciences, 2005.
- [40] H. Eyring, Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates, *The Journal of Chemical Physics*, 4 (1936) 283-291.
- [41] E.B. Watson, Calcium diffusion in a simple silicate melt to 30 kbar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (1979) 313-322.

- [42] C.E. Lesher, Self-diffusion in silicate melts theory, observations and applications to magmatic systems, in: Y.X. Zhang, D.J. Cherniak (Eds.) *Diffusion in Minerals and Melts*, 2010, pp. 269-309.
- [43] N. Shimizu, I. Kushiro, Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high-pressures, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 48 (1984) 1295-1303.
- [44] D.B. Dingwell, S.L. Webb, Relaxation in silicate melts, *European Journal of Mineralogy*, 2 (1990) 427-449.
- [45] D.B. Dingwell, Effects of structural relaxation on cationic tracer diffusion in silicate melts *Chemical Geology*, 82 (1990) 209-216.
- [46] Y. Oishi, R. Terai, H. Ueda, Oxygen Diffusion in Liquid Silicates and Relation to their Viscosity, in: A.R. Cooper, A.H. Heuer (Eds.) *Mass Transport Phenomena in Ceramics*, Springer US, Boston, MA, 1975, pp. 297-310.
- [47] D.C. Rubie, C.R. Ross, M.R. Carroll, S.C. Elphick, Oxygen self-diffusion in $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ liquid up to 10 GPa and estimation of high pressure melt viscosities, *American Mineralogist*, 78 (1993) 574-582.
- [48] T. Dunn, Oxygen diffusion in 3 silicate melts along the join diopside-anorthite, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 46 (1982) 2293-2299.
- [49] L. Mongalo, A.S. Lopis, G.A. Venter, Molecular dynamics simulations of the structural properties and electrical conductivities of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 452 (2016) 194-202.
- [50] G. Gruener, P. Odier, D.D. Meneses, P. Florian, P. Richet, Bulk and local dynamics in glass-forming liquids: A viscosity, electrical conductivity, and NMR study of aluminosilicate melts, *Physical Review B*, 64 (2001).
- [51] V.A. Zhabrev, S.I. Sviridov, Ion diffusion in oxide glasses and melts: I. bibliography, *Glass Physics and Chemistry*, 29 (2003) 140-159.
- [52] O. Vankessel, H.H. Brongersma, J.G.A. Holscher, R.G. Vanwelzenis, E.G.F. Sengers, F. Janssen, Diffusion of cesium in sodium borosilicate glasses for nuclear waste immobilization, studied by Low-Energy Ion Scattering Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 64 (1992) 593-595.
- [53] H. Matzke, E. Vernaz, Thermal and physicochemical properties important for the long-term behavior of nuclear waste glasses, *Journal of Nuclear Materials*, 201 (1993) 295-309.
- [54] S. Kumar, R.K. Mishra, B.S. Tomar, A.K. Tyagi, C.P. Kaushik, K. Raj, V.K. Manchanda, Heavy ion Rutherford backscattering spectrometry (HIRBS) study of barium diffusion in borosilicate glass, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 (2008) 649-652.
- [55] B.S. Tomar, S. Kumar, V.K. Shrikhande, G.P. Kothiyal, Study of cesium diffusion in borosilicate glass by heavy ion Rutherford backscattering spectrometry, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 227 (2005) 391-396.
- [56] S. Kumar, N. Rawat, A. Bhattacharya, B.S. Tomar, V.K. Shrikhande, G.P. Kothiyal, Effect of glass composition on diffusion of cesium in borosilicate glass, *Radiochimica Acta*, 94 (2006) 343-346.
- [57] M. Lenoir, D.R. Neuville, M. Malki, A. Grandjean, Volatilization kinetics of sulphur from borosilicate melts A correlation between sulphur diffusion and melt viscosity, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2722-2727.
- [58] W. Ceelen, J.P. Jacobs, H.H. Brongersma, E.G.F. Sengers, F. Janssen, Cesium diffusion in sodium borosilicate glass studied by low-energy ion-scattering, *Surface and Interface Analysis*, 23 (1995) 712-716.
- [59] B.P. McGrail, A. Kumar, D.E. Day, Sodium diffusion and leaching of simulated nuclear waste glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (1984) 463-467.
- [60] F.M. Richter, Y. Liang, W.G. Minarik, Multicomponent diffusion and convection in molten $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 62 (1998) 1985-1991.

- [61] L.S. Darken, Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 180 (1949) 430-438.
- [62] L.S. Darken, Diffusion in metal accompanied by phase change, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 150 (1942) 157-169.
- [63] L. Onsager, Theories and problems of liquid diffusion Annals of the New York Academy of Sciences, 46 (1945) 241-265.
- [64] S. Chakraborty, D.B. Dingwell, D.C. Rubie, Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$.1. Experimental measurements Geochimica Et Cosmochimica Acta, 59 (1995) 255-264.
- [65] A.R. Cooper, A.K. Varshneya, Diffusion in system $K_2O-SrO-SiO_2$.1. Effective binary diffusion coefficients, Journal of the American Ceramic Society, 51 (1968) 103-&.
- [66] H. Sugawara, K. Nagata, K.S. Goto, Interdiffusivities matrix of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ melt at 1723 K to 1823 K, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 8 (1977) 605-612.
- [67] V.C. Kress, M.S. Ghiorso, Multicomponent diffusion in $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ and $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ melts, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 57 (1993) 4453-4466.
- [68] Y. Liang, F.M. Richter, E.B. Watson, Diffusion in silicate melts .2. Multicomponent diffusion in $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ at 1500 degrees C and 1 GPa, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 60 (1996) 5021-5035.
- [69] Y.X. Zhang, A modified effective binary diffusion-model, Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 98 (1993) 11901-11920.
- [70] J.E. Mungall, C. Romano, D.B. Dingwell, Multicomponent diffusion in the molten system $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, American Mineralogist, 83 (1998) 685-699.
- [71] A.K. Varshneya, A.R. Cooper, Diffusion in the System $K_2O-SrO-SiO_2$.3. interdiffusion coefficients, Journal of the American Ceramic Society, 55 (1972) 312-317.
- [72] Y. Liang, A.M. Davis, Energetics of multicomponent diffusion in molten $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 66 (2002) 635-646.
- [73] L. Onsager, Reciprocal relations in irreversible processes. I, Physical Review, 37 (1931) 405-426.
- [74] S. De Groot, P. Mazur, North-Holland, Amsterdam, Interscience, New York, (1962).
- [75] P.K. Gupta, A.R. Cooper, [D] matrix for multicomponent diffusion, Physica, 54 (1971) 39-&.
- [76] H.T. Cullinan, Analysis of flux equations of multicomponent diffusion, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 4 (1965) 133-&.
- [77] J.S. Kirkaldy, L.C. Brown, Diffusion Behaviour in Ternary, Multiphase Systems, Canadian Metallurgical Quarterly, 2 (1963) 89-115.
- [78] C. Claireaux, M.H. Chopinet, E. Burov, E. Gouillart, M. Roskosz, M.J. Toplis, Atomic mobility in calcium and sodium aluminosilicate melts at 1200 degrees C, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 192 (2016) 235-247.
- [79] A.F. Trial, F.J. Spera, Measuring the multicomponent diffusion matrix -experimental-design and data-analysis for silicate melts, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 58 (1994) 3769-3783.
- [80] C. Claireaux, Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus, in, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [81] Y. Liang, F.M. Richter, E.B. Watson, Convection in multicomponent silicate melts driven by coupled diffusion, Nature, 369 (1994) 390-392.
- [82] V.C. Kress, M.S. Ghiorso, Multicomponent diffusion in basaltic melts, Geochimica et Cosmochimica Acta, 59 (1995) 313-324.
- [83] S. Chakraborty, D.B. Dingwell, D.C. Rubie, Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$.2. Mechanisms, systematics, and geological applications, Geochimica Et Cosmochimica Acta, 59 (1995) 265-277.
- [84] J.S. Kirkaldy, Diffusion in multicomponent metallic systems: I. Phenomenological theory for substitutional solid solution alloys, Canadian Journal of Physics, 36 (1958) 899-906.

- [85] L.S. Castleman, Ternary diffusion - Restrictions on the (2D) matrix, *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 12 (1981) 2031-2037.
- [86] J.A. Heaney, M.A. Dayananda, Interdiffusion in the Ni-Cr-Co-Mo system at 1300-degrees-C, *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 17 (1986) 983-990.
- [87] M.A. Dayananda, R.E. Grace, Ternary diffusion in copper-zinc-manganese alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 233 (1965) 1287-+.
- [88] T.O. Ziebold, R.E. Ogilvie, Ternary diffusion in copper-silver-gold alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 239 (1967) 942-&.
- [89] Y. Liang, F.M. Richter, L. Chamberlin, Diffusion in silicate melts: 3. Empirical models for multicomponent diffusion, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61 (1997) 5295-5312.
- [90] V.A.I. Zhabrev, A. I. Shakhmatkin, B.A. Shashkina, G.A., Multicomponent diffusion during interaction of sodium-borosilicate melts, *Fizika i Khimiya Stekla*, 14 (1988) 582-588.
- [91] S. Chakraborty, D.B. Dingwell, M. Chaussidon, Chemical diffusivity of boron in melts of haplogranitic composition, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57 (1993) 1741-1751.
- [92] A.C. Lasaga, Multicomponent exchange and diffusion in silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (1979) 455-469.
- [93] A.R. Cooper, Model for multi-component diffusion, *Physics and Chemistry of Glasses*, 6 (1965) 55-&.
- [94] F.M. Richter, A method for determining activity-composition relations using chemical diffusion in silicate melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 (1993) 2019-2032.
- [95] A. Thierry, D. Jean-Luc, P. Valérie, Vitrification des déchets radioactifs, *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : combustibles usés et déchets radioactifs, base documentaire : TIB457DUO* (2008).
- [96] C. Jegou, Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique., in, *Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier 2*, 1998.
- [97] S. Peugeot, E.A. Maugeri, T. Charpentier, C. Mendoza, M. Moskura, T. Fares, O. Bouty, C. Jegou, Comparison of radiation and quenching rate effects on the structure of a sodium borosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 378 (2013) 201-212.
- [98] S. Peugeot, T. Fares, E.A. Maugeri, R. Caraballo, T. Charpentier, L. Martel, J. Somers, A. Janssen, T. Wiss, F. Rozenblum, M. Magnin, X. Deschanel, C. Jegou, Effect of B-10(n, alpha)Li-7 irradiation on the structure of a sodium borosilicate glass, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 327 (2014) 22-28.
- [99] S. Peugeot, C. Mendoza, E.A. Maugeri, J.M. Delaye, R. Caraballo, T. Charpentier, M. Tribet, O. Bouty, C. Jegou, Alpha decays impact on nuclear glass structure, in: F. Angeli, J.M. Delaye, S. Schuller, O. Pinet, D. Rebiscol, S. Gin, S. Peugeot (Eds.) *2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior*, 2014, pp. 252-261.
- [100] J.M. Delaye, S. Peugeot, G. Bureau, G. Calas, Molecular dynamics simulation of radiation damage in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 2763-2768.
- [101] W. Haller, Blackbur.Dh, F.E. Wagstaff, R.J. Charles, Metastable immiscibility surface in system Na₂O-B₂O₃-SiO₂ *Journal of the American Ceramic Society*, 53 (1970) 34-&.
- [102] L. Delorme, Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicates d'intérêt nucléaire; influence de la structure, in, *Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans*, 1998.
- [103] S. Gin, P. Jollivet, M. Fournier, C. Berthon, Z.Y. Wang, A. Mitroshkov, Z.H. Zhu, J.V. Ryan, The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: A mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 151 (2015) 68-85.
- [104] J. Puig, C. Hanotin, M. Neyret, P. Marchal, High temperature rheological study of borosilicate glasses containing platinum group metal particles by means of a mixer-type rheometer, *Journal of Nuclear Materials*, 469 (2016) 112-119.

- [105] C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, A. Grandjean, Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state, *Review of Scientific Instruments*, 74 (2003) 2805-2810.
- [106] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *Journal of Applied Crystallography*, 20 (1987) 79-83.
- [107] C. Frontera, J. Rodriguez-Carvajal, B. Thomas, I. Alexander, S. Werner, T. Boris, FULLPROF as a new tool for flipping ratio analysis, *Physica. B, Condensed matter*, 335 (2003) 219-222.
- [108] J. Hopf, S.N. Kerisit, F. Angeli, T. Charpentier, J.P. Icenhower, B.P. McGrail, C.F. Windisch, S.D. Burton, E.M. Pierce, Glass-water interaction: Effect of high-valence cations on glass structure and chemical durability, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 181 (2016) 54-71.
- [109] J.S. Kirkaldy, J.E. Lane, G.R. Mason, Diffusion in multicomponent metallic systems. 7. Solutions of multicomponent diffusion equations with variable coefficients *Canadian Journal of Physics*, 41 (1963) 2174-&.
- [110] J.F. Stebbins, NMR evidence for 5-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric-pressure, *Nature*, 351 (1991) 638-639.
- [111] I. Farnan, J.F. Stebbins, The nature of the glass-transition in a silica rich oxide melt *Science*, 265 (1994) 1206-1209.
- [112] L.S. Du, J.F. Stebbins, Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: A high-resolution B-11 and O-17 NMR study, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10063-10076.
- [113] J.E. Mungall, Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66 (2002) 125-143.
- [114] J.F. Stebbins, I. Farnan, X.Y. Xue, The structure and dynamics of alkali silicate liquids - A view from NMR-spectroscopy, *Chemical Geology*, 96 (1992) 371-385.
- [115] I. Farnan, J.F. Stebbins, High-temperature Si-29 NMR investigation of solid and molten silicates, *Journal of the American Chemical Society*, 112 (1990) 32-39.
- [116] J.F. Stebbins, S.E. Ellsworth, Temperature effects on structure and dynamics in borate and borosilicate liquids: High-resolution and high-temperature NMR results, *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (1996) 2247-2256.
- [117] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, *The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*, McGraw-Hill Book Company, inc., 1941.
- [118] J.H. Jean, T.K. Gupta, Crystallization kinetics of binary borosilicate glass composite, *Journal of Materials Research*, 7 (1992) 3103-3111.
- [119] Y. Imanaka, K. Yamazaki, S. Aoki, N. Kamehara, K. Niwa, Effects of alumina addition on crystallization of borosilicate glass, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, 97 (1989) 309-313.
- [120] Christen.Nh, A.R. Cooper, B.S. Rawal, Kinetics of dendritic precipitation of cristobalite from a potassium silicate melt, *Journal of the American Ceramic Society*, 56 (1973) 557-561.
- [121] B. Mogulkoc, K.M. Knowles, H.V. Jansen, H.J.M. ter Brake, M.C. Elwenspoek, Surface Devitrification and the Growth of Cristobalite in Borofloat (R) (Borosilicate 8330) Glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 93 (2010) 2713-2719.
- [122] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, *Du verre au cristal: Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*, EDP Sciences, 2013.
- [123] D.W. Shin, K.H. Auh, K.M. Knowles, SiC fibre/borosilicate glass composite .1. Matrix devitrification, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 103 (1995) 319-324.
- [124] J. Phalippou, *Verres Aspects théoriques*, Techniques de l'ingénieur États de la matière, base documentaire : TIB109DUO (2001).
- [125] M. J. Toplis, B. Reynard, Temperature and time-dependent changes of structure in phosphorus containing aluminosilicate liquids and glasses: in situ raman spectroscopy at high temperature, 2000.

- [126] R.J. Kirkpatrick, Kinetics of crystal-growth in system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$, *American Journal of Science*, 274 (1974) 215-242.
- [127] R.J. Kirkpatrick, L. Klein, D.R. Uhlmann, J.F. Hays, Rates and processes of crystal-growth in the system anorthite-albite, *Journal of Geophysical Research*, 84 (1979) 3671-3676.
- [128] D. Turnbull, M.H. Cohen, Crystallization kinetics and glass formation, *Modern aspects of the vitreous state*, 1 (1960) 38-62.
- [129] N. Diaz-Mora, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, Crystal growth and viscous flow in cordierite and other glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, 39 (1998) 91-97.
- [130] S.M.K. Cox, P. L., Rate of crystal growth in glass, *Nature*, 159 (1947) 162-163.
- [131] T. LaTourette, G.J. Wasserburg, Self-diffusion of europium, neodymium, thorium and uranium in haplobasaltic melt: the effect of oxygen fugacity and the relationship to melt structure, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (1997) 755-764.
- [132] S. Mohd Fadzil, P. Hrma, J. Crum, Liquidus temperature and crystal identification of glass containing rare-earth oxide, *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting*, Gwangju, (2013).
- [133] N.C. Hyatt, K.J. Taylor, F.G.F. Gibb, W.E. Lee, Crystallization of Magnox waste glass under conditions of high temperature, very deep, geological disposal, *Proc. VII Symp. on Crystallization in glasses and liquids*, (2004).
- [134] E. Nicoleau, F. Angeli, S. Schuller, T. Charpentier, P. Jollivet, M. Moskura, Rare-earth silicate crystallization in borosilicate glasses: effect on structural and chemical durability properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 438 (2016) 37-48.
- [135] F. Angeli, T. Charpentier, E. Molières, A. Soleilhavoup, P. Jollivet, S. Gin, Influence of lanthanum on borosilicate glass structure : A multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 376 (2013) 189-198.
- [136] F. Pacaud, Etude des propriétés physicochimiques de verres borosilicatés et de borosilicates de lanthane par dynamique moléculaire à partir d'un champ de force polarisable, in, *Université Pierre et Marie Curie*, 2016.

Annexe 1 : Choix des compositions de verre pour compenser les effets de volatilisation

Au cours de cette étude, nous avons pu constater une très forte tendance à la volatilisation de nos verres au cours de leur élaboration. Afin de minimiser l'impact de ce phénomène sur la composition finale des verres, nous avons élaboré différents verres dans le but de trouver une composition qui se rapproche le plus possible de celle du verre SBN68-18 après élaboration. Ce verre est le verre SBN65-20 dont la composition est donnée dans le Tableau 17.

Nom du verre (Lot)	Composition théorique (%mol.)			Composition analysée (%mol.)		
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O
SBN65-20 (10902)	64.59	20.04	15.37	68,21 (±0,51)	18,41 (±0,65)	13,38 (±0,28)

Tableau 17 : Composition théorique du verre SBN65-20 et composition analysée après élaboration.

En supposant que dans le petit domaine de composition considéré dans ces travaux, les phénomènes de volatilisation se produisent toujours de la même manière, nous avons pu, pour chaque composition de verre (« composition visée »), calculer la composition à peser (« composition théorique ») pour obtenir le verre voulu après élaboration (« composition analysée »). L'ensemble de ces compositions est récapitulé dans les Tableau 18 et Tableau 19.

Annexes

Nom du verre (Lot)	Composition visée (%mol.)			Composition théorique (%mol.)			Composition analysée (%mol.)		
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O
SBN70-16 (10811)	69,73	16,04	14,23	66,59	18,04	15,37	69,00 (±0,58)	16,40 (±0,59)	14,59 (±0,49)
SBN66-20 (10810)	65,73	20,04	14,23	62,59	22,04	15,37	65,76 (±0,45)	19,54 (±0,50)	14,70 (±0,47)
SBN70-18 (10785)	69,73	18,04	12,23	66,59	20,04	13,37	70,88 (±0,79)	17,69 (±0,75)	11,42 (±0,51)
SBN66-18 (10786)	65,73	18,04	16,23	62,59	20,04	17,37	65,42 (±0,32)	18,98 (±0,29)	15,60 (±0,24)
SBN68-20 (10798)	67,73	20,04	12,23	64,59	22,04	13,37	67,18 (±0,43)	19,67 (±0,52)	13,15 (±0,41)
SBN68-16 (10797)	67,73	16,04	16,23	64,59	18,04	17,37	67,90 (±0,44)	15,86 (±0,60)	16,23 (±0,44)

Tableau 18 : Récapitulatif des compositions de verre pesées (« composition théorique ») pour obtenir les compositions de verre visées après élaboration (« composition analysée ») pour les couples de diffusion du ternaire SiO₂-Na₂O-B₂O₃.

Nom du verre (Lot)	Composition visée (%mol.)				Composition théorique (%mol.)				Composition analysée (%mol.)			
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	La ₂ O ₃
SBN68-18 (10902)	67,73	18,04	14,23	0,00	64,59	20,04	15,37	0,00	68,21 (±0,51)	18,41 (±0,65)	13,38 (±0,28)	0,00
SBN68-18_3LaSi (10850)	64,73	18,04	14,23	3,00	61,59	20,04	15,37	3,00	65,46 (±0,48)	16,71 (±0,50)	14,59 (±0,25)	3,24 (±0,06)
SBN68-18_3LaNa (10852)	67,73	18,04	11,23	3,00	64,59	20,04	12,37	3,00	68,90 (±0,76)	17,30 (±0,75)	10,72 (±0,17)	3,02 (±0,06)
SBN68-18_3LaB (10903)	67,73	15,04	14,23	3,00	64,59	17,04	15,37	3,00	68,21 (±0,73)	15,21 (±0,80)	13,27 (±0,21)	3,30 (±0,08)
SBN68-18_3La (10816)	65,70	17,50	13,80	3,00	65,70	17,50	13,80	3,00	67,77 (±0,57)	17,65 (±0,59)	11,91 (±0,15)	2,68 (±0,1)

Tableau 19 : Récapitulatif des compositions de verre pesées (« composition théorique ») pour obtenir les compositions de verre visées après élaboration (« composition analysée ») pour les couples de diffusion du quaternaire SiO₂-Na₂O-B₂O₃-La₂O₃.

Annexe 2 : Analyses Thermiques Différentielles et Thermo-Gravimétriques

Des Analyses Thermiques Différentielles (ATD) et Thermo-Gravimétriques (ATG) ont systématiquement été effectuées sur les verres utilisés dans cette étude afin de déterminer leurs températures caractéristiques (température de transition vitreuse, températures de cristallisation/dissolution, température de volatilisation). Un mélange vitrifiable a également été analysé avant élaboration pour connaître les températures de décomposition des précurseurs H_3BO_3 et Na_2CO_3 (Figure 63). Suite à l'acquisition des données, les pertes de masses enregistrées entre 100 °C et 200 °C ont été attribuées à la décomposition de H_3BO_3 en HBO_2 puis en B_2O_3 . La décarbonatation de Na_2CO_3 se produit, quant à elle, entre 700 °C et 800 °C.

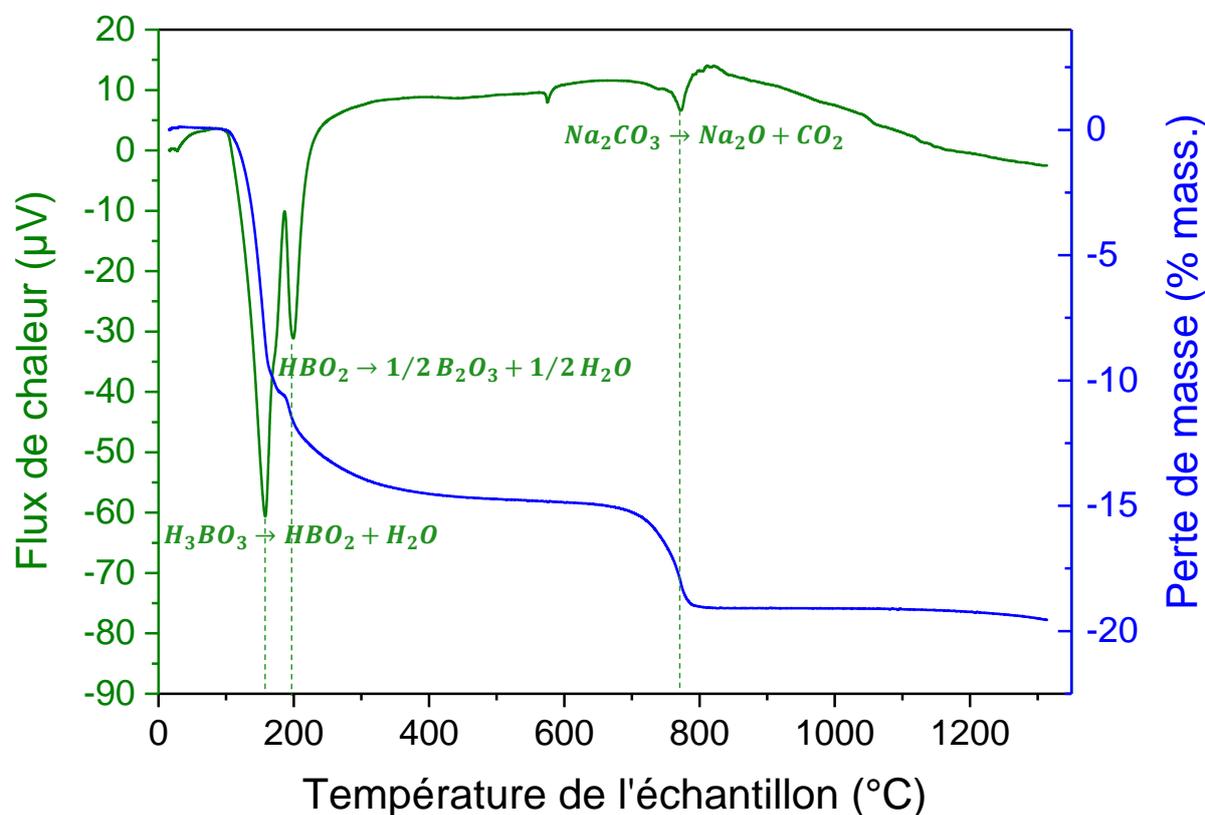


Figure 63 : Courbes ATD (en vert) et ATG (en bleu) du mélange de précurseurs avant élaboration pour le verre SBN66-20.

Les Figure 64 et Figure 65 présentent les courbes ATG et ATD des verres (après élaboration) utilisés au cours des expériences de diffusion dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$.

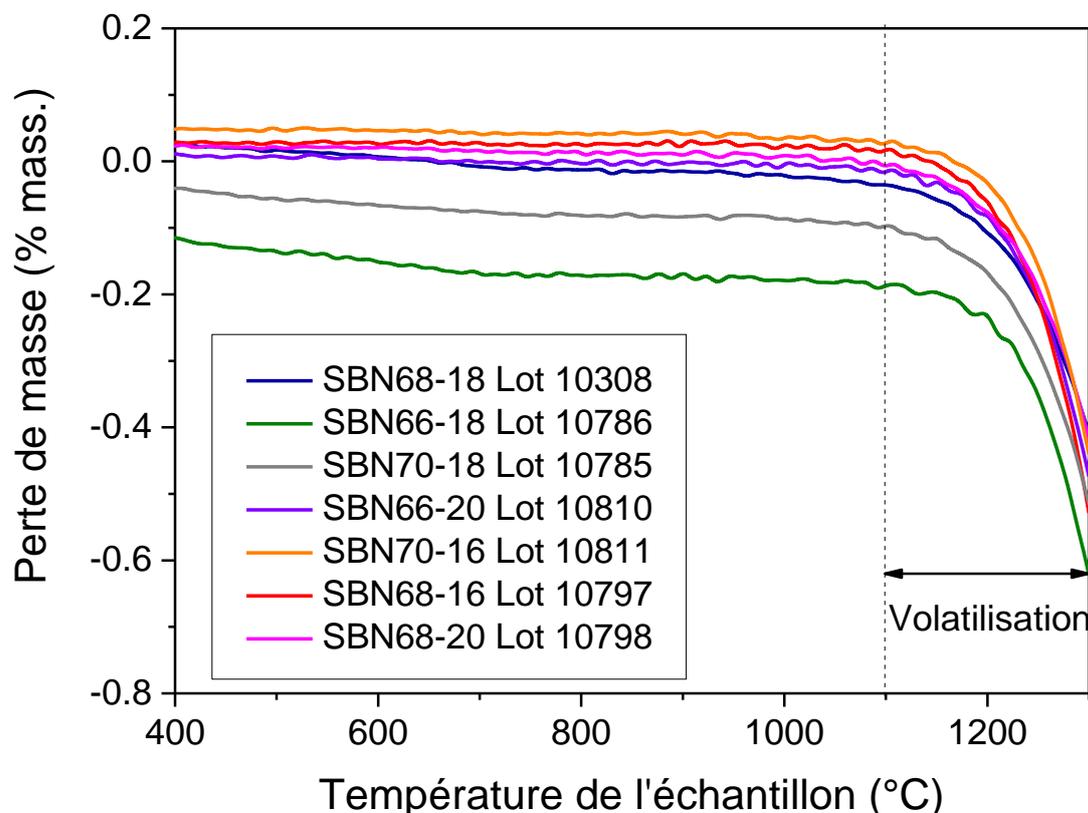


Figure 64 : Thermogrammes ATG des verres utilisés pour les expériences de diffusion.

La Figure 64 montre que les phénomènes de volatilisation commencent à partir de 1100 °C dans nos verres et s'accroissent à partir de 1200 °C. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'effectuer l'ensemble de notre étude pour des températures inférieures à 1200 °C.

Les résultats des analyses ATD effectuées sur les différents verres révèlent la présence d'un pic endothermique autour de 600 °C qui correspond à la transition vitreuse. Le logiciel d'acquisition des données calcule la température de transition vitreuse des verres à partir du point d'inflexion de la partie gauche du pic. L'incertitude sur ces températures a été estimée à ± 6 °C. Les températures de transition vitreuse de tous les verres sont regroupées dans le Tableau 20. Aux incertitudes de mesure près, nous avons estimé qu'elles étaient identiques et égales à environ 600 °C. Lors de l'élaboration des verres, nous nous sommes servis de ces données pour les recuits. Nous avons choisi de les effectuer à 620 °C afin de donner suffisamment de mobilité aux éléments du verre pour permettre de libérer les contraintes résiduelles.

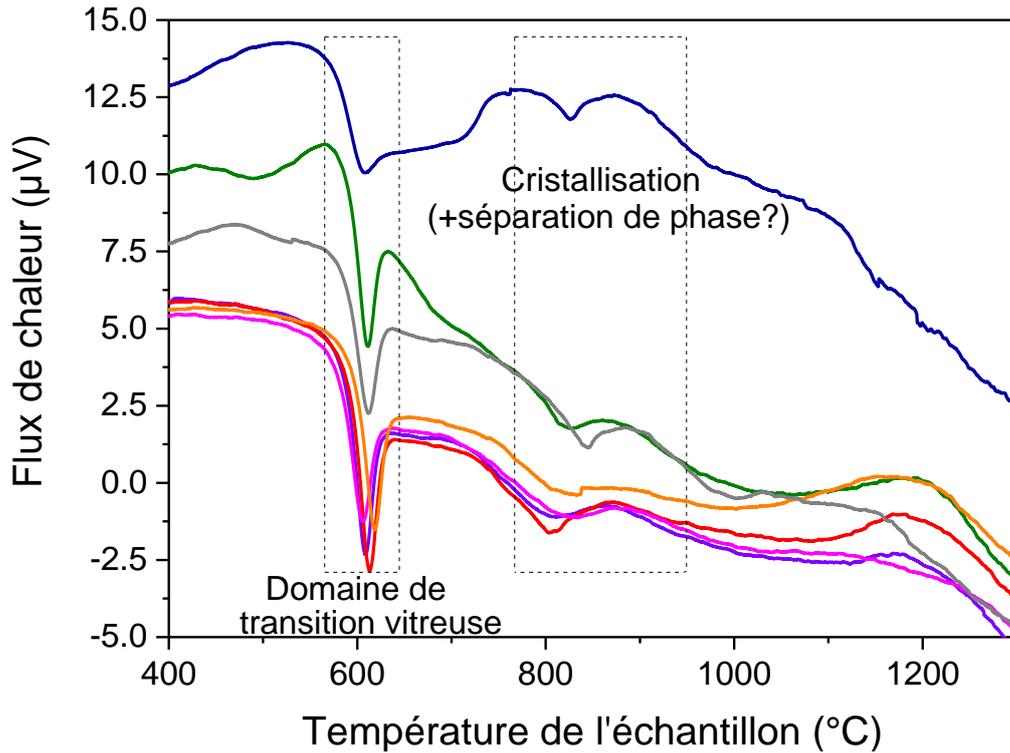


Figure 65 : Thermogrammes ATD des verres utilisés pour les expériences de diffusion. Pour l'identification des courbes, le code couleur est le même que celui de la Figure 64.

Au-delà de 600 °C, d'autres phénomènes thermiques entrent en jeu. Les résultats du Chapitre 4 ont permis de montrer que les verres utilisés au cours des expériences de diffusion ont tendance à former de la cristobalite et de la tridymite entre 700 °C et 1050 °C environ. La cristallisation de ces phases peut être associée au pic exothermique situé entre 800 °C et 850 °C. Nous ne sommes pas en mesure de dire si le phénomène endothermique observé à 800 °C est réel (dans ce cas il pourrait s'agir de séparation de phase par exemple) ou s'il s'agit d'un retour de la courbe à la ligne de base.

Verre (Lot)	Tg (°C)
SBN68-18 (10308)	593
SBN70-16 (10810)	601
SBN66-20 (10811)	610
SBN70-18 (10785)	600
SBN66-18 (10786)	603
SBN68-20 (10798)	597
SBN68-16 (10797)	606

Tableau 20 : Verres des tests de diffusion associés à leur température de transition vitreuse.

Annexe 3 : Images MET du verre SBN68-18

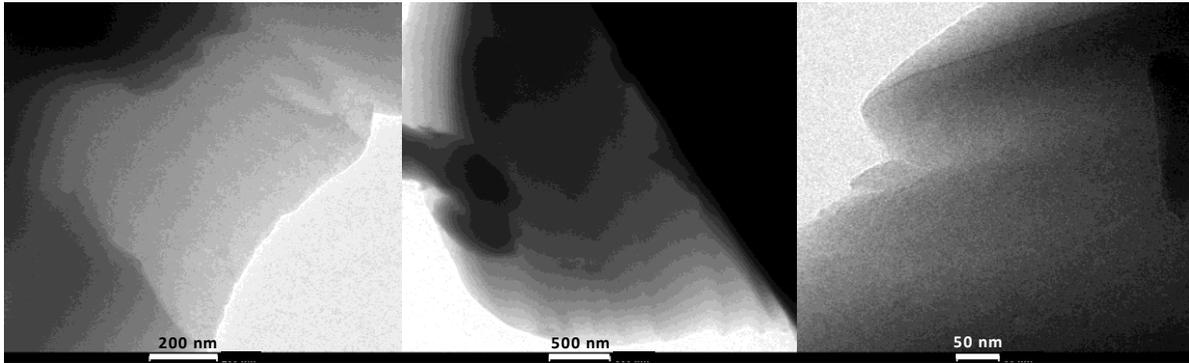


Figure 66 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 600 °C. Le verre est homogène.

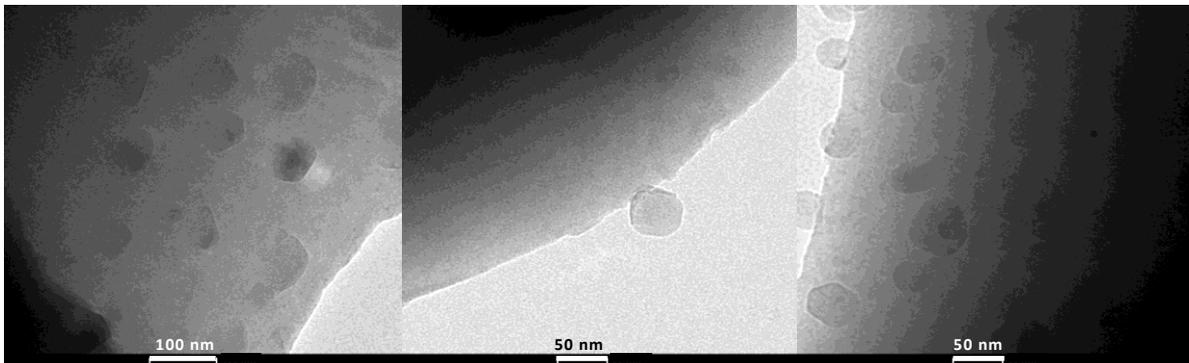


Figure 67 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 600 °C. La cristallisation est induite par la migration du sodium sous l'effet du faisceau.

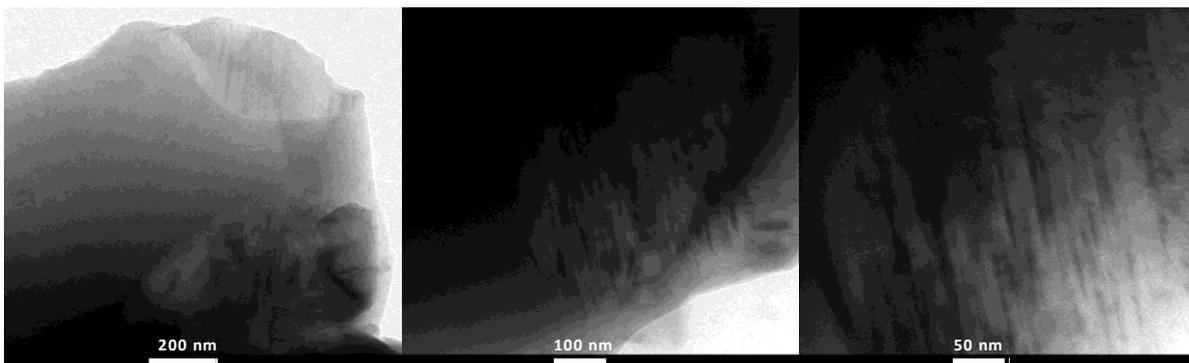


Figure 68 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 700 °C. Le verre a cristallisé.

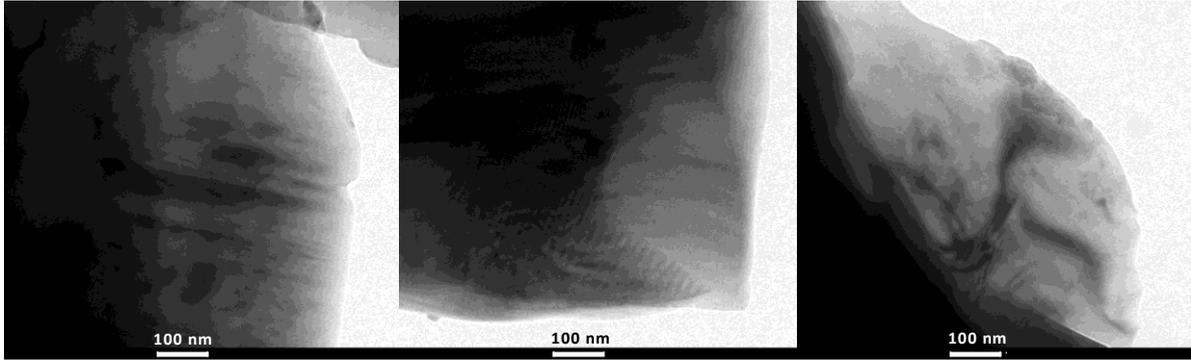


Figure 69 : Images MET du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 2 jours et 15 heures à 800 °C. Le verre a cristallisé.

Annexe 4 : RMN MAS ^{11}B des verres

La Figure 70 est le spectre RMN MAS ^{11}B du verre SBN68-18. Ce spectre peut être décomposé en deux contributions. Le pic fin autour de 0 ppm correspond à la contribution du bore en coordinence 4 alors que la large contribution entre 4 et 20 ppm est associée à du bore en coordinence 3 [116].

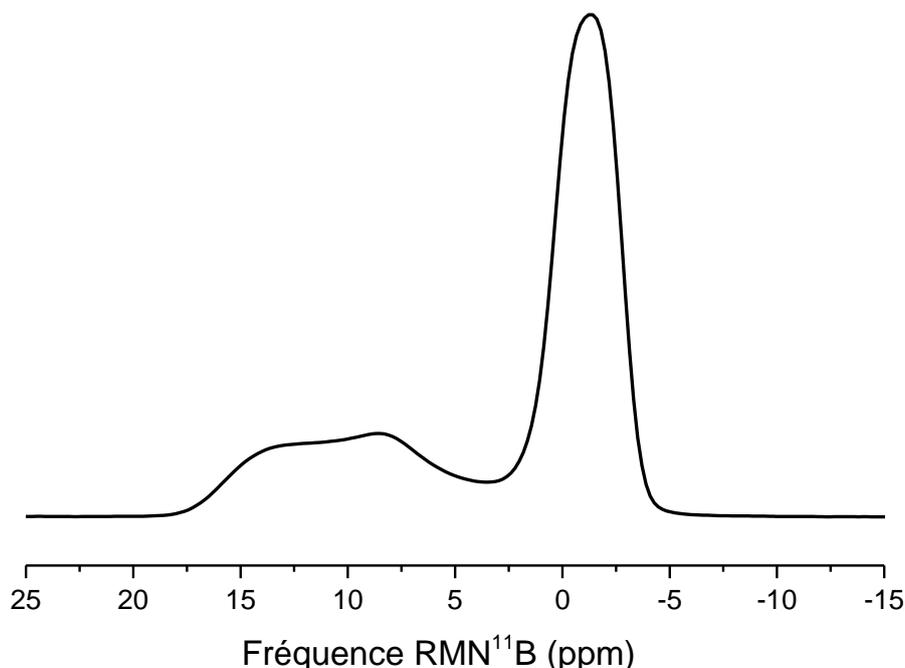


Figure 70 : Spectre RMN MAS ^{11}B du verre SBN68-18.

La déconvolution des deux contributions grâce à un programme développé par Thibault Charpentier [15, 108] permet de quantifier les proportions de bore en coordinences 3 et 4. Les résultats obtenus pour les verres des couples de diffusion ont été comparés aux valeurs prédites par le modèle de Dell et Bray (voir première colonne du Tableau 21). Nos données sont en assez bon accord avec le modèle même si nos valeurs de $\%BO_4^-$ sont toujours inférieures aux prédictions de quelques %. Cet écart peut être justifié par une température fictive de nos verres plus élevée (i.e. vitesses de refroidissement plus rapides) que celle des verres utilisés par Dell et Bray. A partir des $\%BO_4^-$, il est possible de calculer la proportion d'oxygènes non-pontants ($\%NBO$) présents dans le verre grâce à la relation :

$$\%NBO = \frac{2 \times 100 \times (C_{Na_2O} - C_{B_2O_3} \times \frac{\%BO_4^-}{100})}{C_{Na_2O} + 3 \times C_{B_2O_3} + 2 \times C_{SiO_2}} \quad (A1)$$

Pour arriver à cette expression, il est supposé que le sodium compense préférentiellement la charge négative des unités BO_4^- . Le sodium en excès est utilisé pour dépolymériser le réseau en créant des oxygènes non-pontants autour des tétraèdres de silice.

Verre	% BO_4^- _Dell et Bray [7]	% BO_4^- _RMN	%NBO
SBN68-18	65,6	63,9	0,3
SBN70-16	76,3	73,7	2,5
SBN66-20	71,0	65,7	1,8
SBN70-18	64,6	62,8	0,0
SBN66-18	71,5	67,7	2,7
SBN68-20	66,9	63,2	0,0
SBN68-16	76,8	76,7	4,08

Tableau 21 : Comparaison entre le % BO_4^- calculé à partir du modèle de Dell et Bray et le % BO_4^- issu des analyses RMN MAS de ^{11}B .

Les résultats présentés dans le Tableau 21 montrent que les verres contiennent à température ambiante très peu d'oxygènes non-pontants et sont donc fortement polymérisés.

Annexe 5 : Profils de diffusion

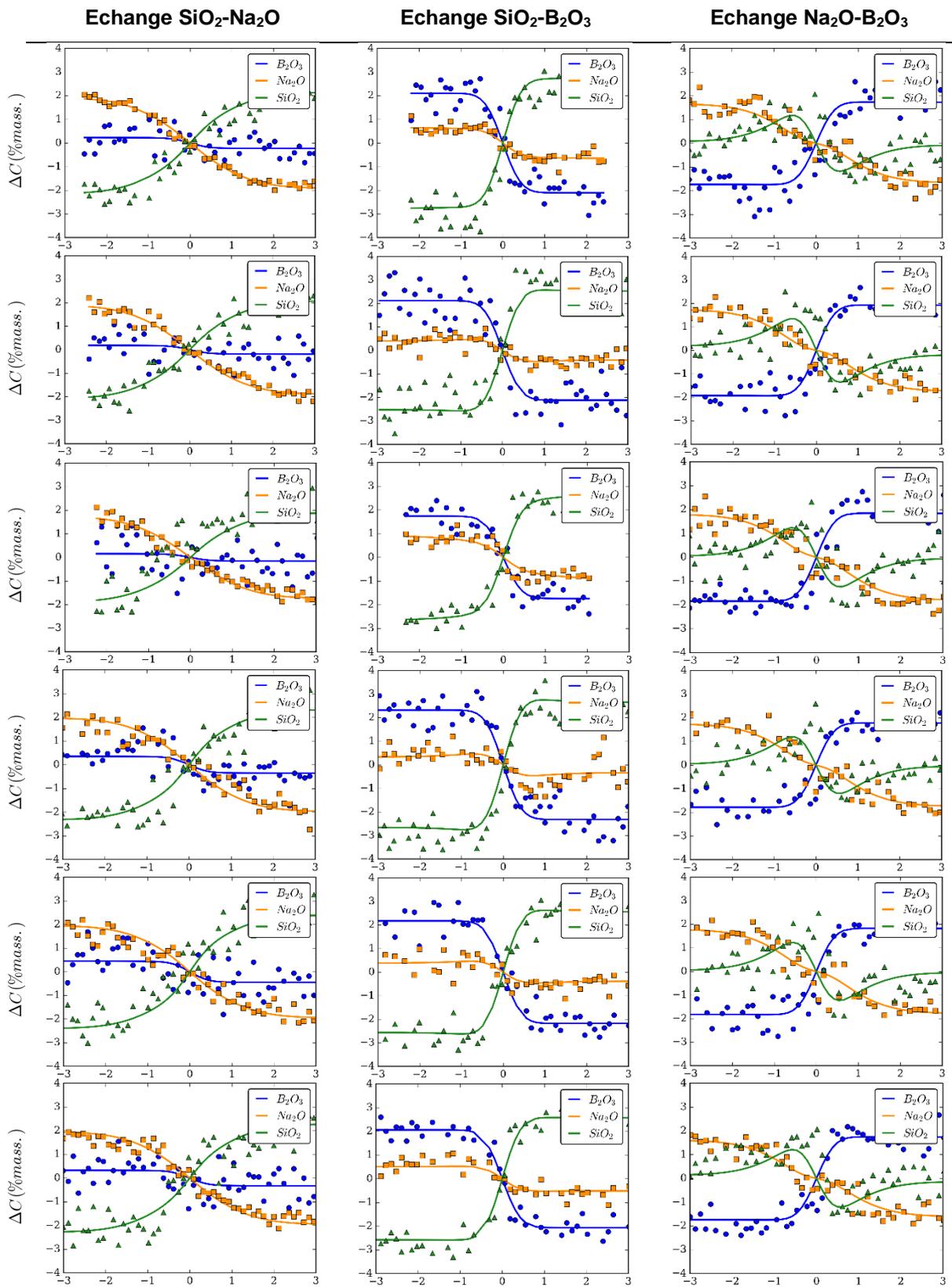


Tableau 22 : Profils ayant servi à la détermination de la matrice de diffusion à 900 °C.

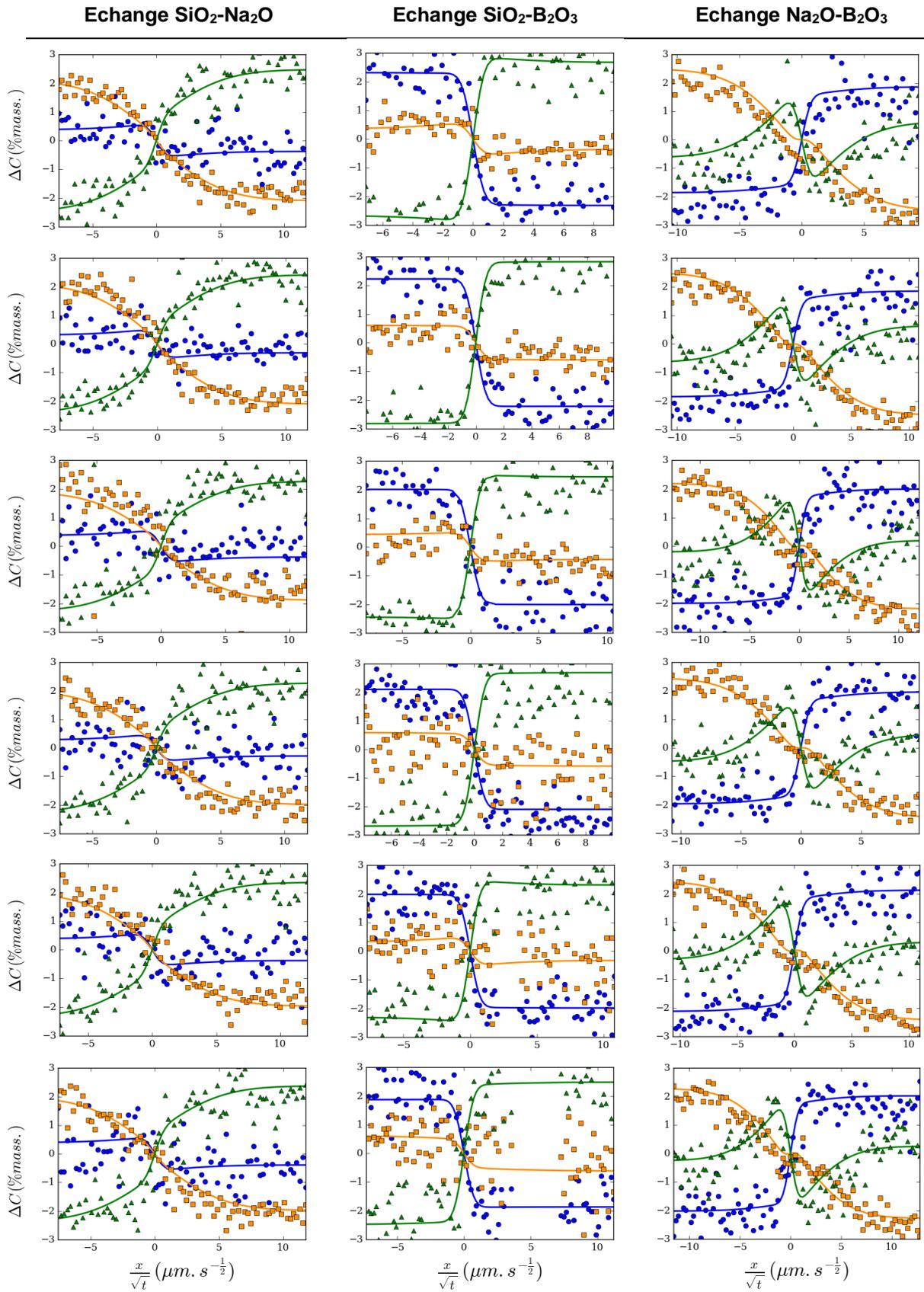


Tableau 23 : Profils ayant servi à la détermination de la matrice de diffusion à 1000 °C.

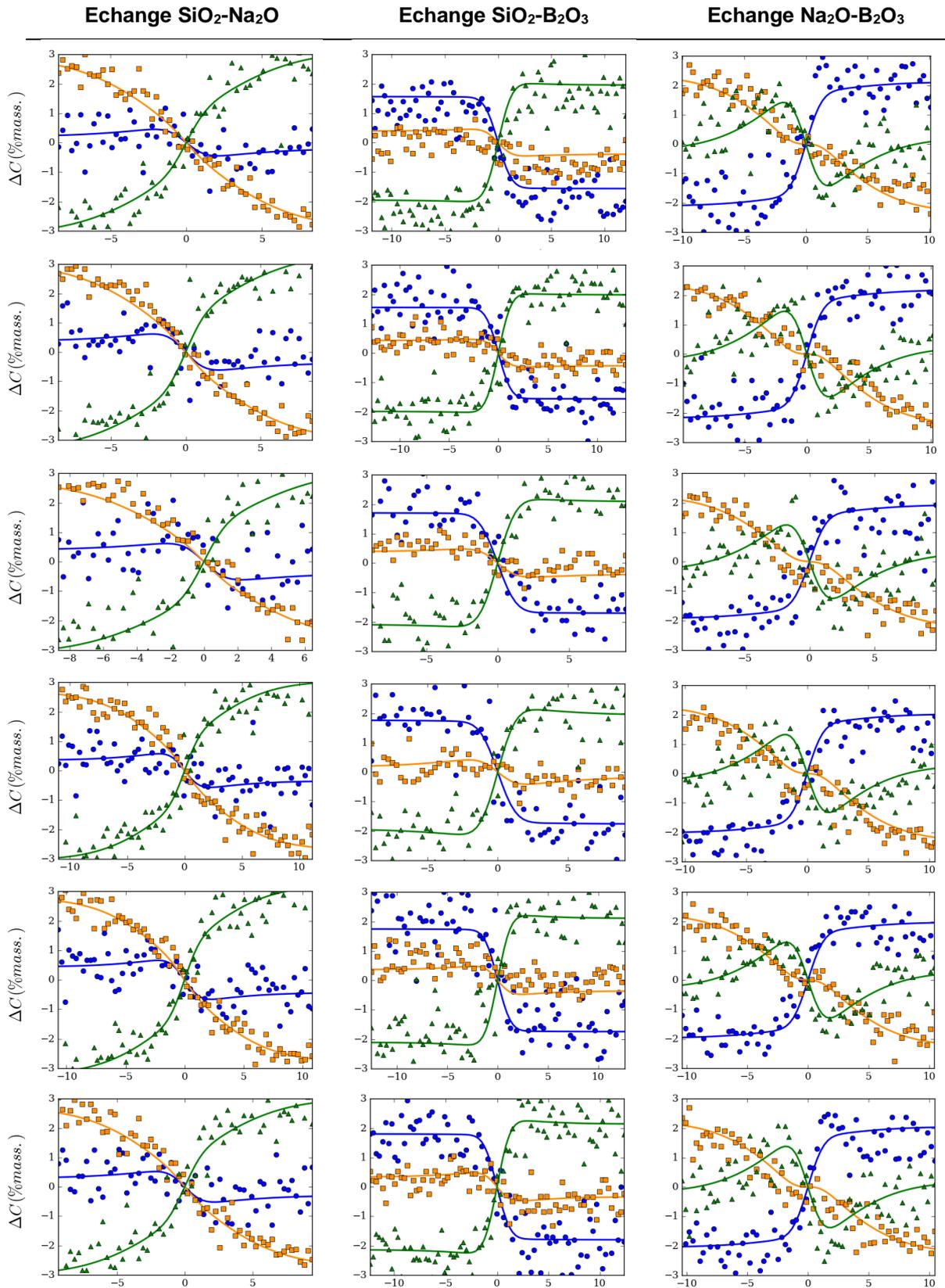


Tableau 24 : Profils ayant servi à la détermination de la matrice de diffusion à 1100 °C.

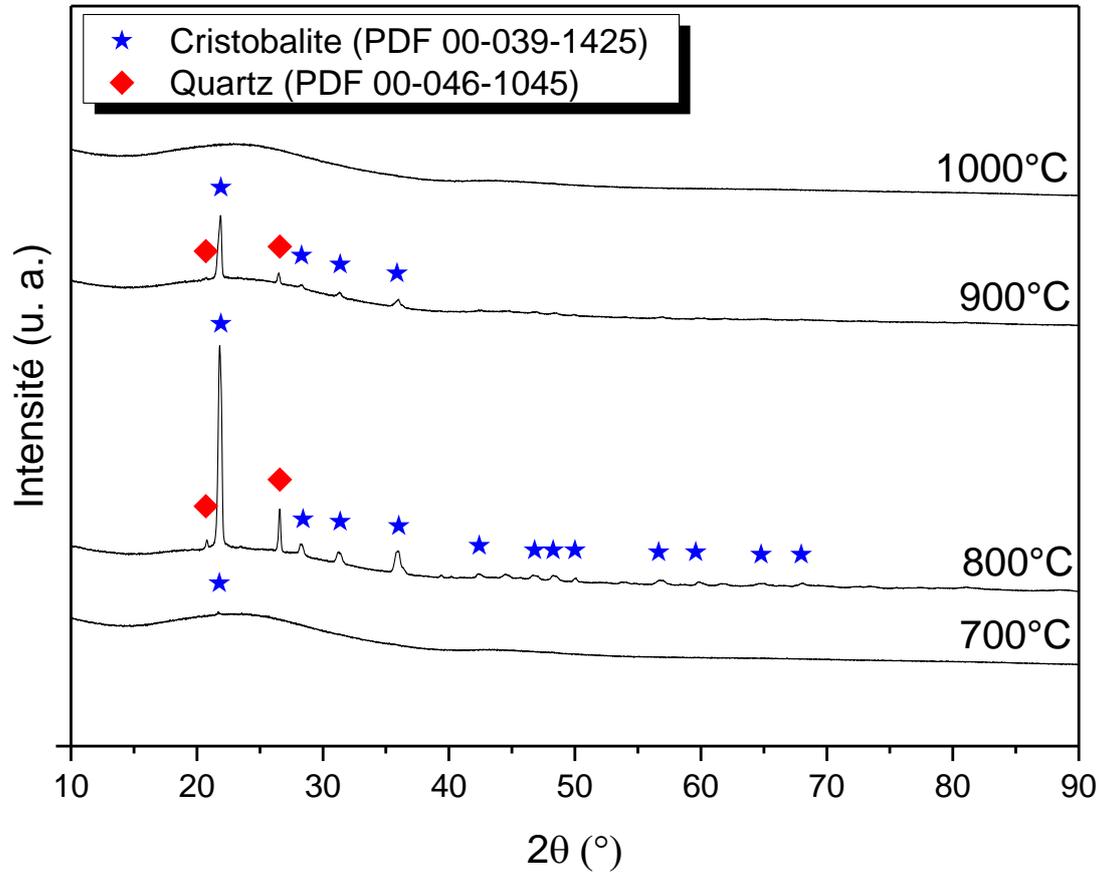
Annexe 6 : DRX ex-situ

Figure 71 : Diffractogrammes des Rayons X (en ex-situ) du verre SBN68-18 après un traitement thermique de 1,5 h à différentes températures

Diffusion chimique dans les verres borosilicates d'intérêt nucléaire

Résumé : La diffusion chimique est un phénomène clé dans l'élaboration des verres d'intérêt nucléaire. A haute température, dans le liquide, elle permet l'homogénéisation des flux de matière (précurseurs vitreux et déchets) et conduit à la formation d'un verre homogène après refroidissement. *A contrario*, dans le liquide surfondu, elle peut être à l'origine de processus de séparation de phase ou de cristallisation qui doivent être contrôlés pour le bon fonctionnement du procédé.

Dans cette thèse, l'influence de la diffusion chimique sur les processus de cristallisation et d'homogénéisation du liquide est étudiée pour un verre simplifié de type borosilicate de sodium entre sa température de transition vitreuse et sa température d'élaboration. Pour ce type de système, qualifié de multicomposants, la description des phénomènes diffusifs nécessite le calcul d'une matrice de diffusion prenant en compte la diffusion couplée des espèces. Ces couplages sont retranscrits au travers de mécanismes de diffusion ou « échanges diffusifs » qui sont invariants avec la température. Les énergies d'activation associées à ces échanges sont proches de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux ce qui montre que le flux visqueux et la diffusion chimique sont pilotés par un seul et même mécanisme en lien avec la fréquence de rupture des liaisons Si-O et B-O. Nous mettons également en évidence que dans le liquide surfondu, les échanges diffusifs primaire ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) et secondaire ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) jouent un rôle prépondérant sur la cinétique de cristallisation et la direction de croissance des phases cristallines (cristobalite et tridymite) formées dans nos systèmes. Ces résultats permettent de justifier l'évolution des gradients de composition à proximité et loin des cristaux. Dans la dernière partie du manuscrit, une complexification des verres a été initiée en ajoutant du lanthane pour simuler un des lanthanides majoritairement présents dans la composition du verre nucléaire de référence R7T7. Les données obtenues ont révélé un couplage diffusif entre le lanthane et le silicium qui entre en compétition avec les autres couplages mis en évidence dans le ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$. Ce couplage, combiné aux autres résultats de la thèse, permet d'expliquer la formation d'une phase de type borosilicate de lanthane (LaBSiO_5).

Mots-clefs : Diffusion multicomposants, verres borosilicates de sodium, couplages diffusifs, structure, viscosité, croissance cristalline

Chemical diffusion in borosilicate glasses of nuclear interest

Abstract: Chemical diffusion is a key-phenomenon during nuclear glass synthesis. At high temperature, diffusion leads to homogenization of the melt contributing to the transformation of heterogeneous waste and frit precursors to a homogeneous glass after cooling. In contrast, in the supercooled liquid, diffusion is a critical factor affecting phase separation and/or crystallization processes that must be avoided when producing a high quality final product.

In this manuscript, the impact of chemical diffusion on crystallization and liquid homogenization is studied for a simplified sodium borosilicate glass between its glass transition temperature and its synthesis temperature. For this kind of system, qualified as multicomponent, the description of diffusive phenomena requires the calculation of a diffusion matrix that takes into account diffusive couplings between species. These couplings can be written in the form of diffusive mechanisms or "diffusive exchanges" that are invariant with temperature. The activation energies associated with these exchanges are close to the activation energy of shear viscosity which suggests that viscous flow and chemical diffusion are driven by a single mechanism related to the frequency of Si-O and B-O bond breaking. It is also highlighted that in the supercooled liquid, the principal diffusive exchange ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$) and the secondary diffusive exchange ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) play a significant role on the kinetics and direction of growth of crystalline phases which are formed in our system. These results are used to rationalise the evolution of compositional gradients in the vicinity and far from crystals. In the last part of this work, a complexification of the glasses was initiated by adding lanthanum to simulate one of the main lanthanides of the R7T7 nuclear glass composition. The data collected reveal diffusive couplings between lanthanum and silicon. These couplings, combined with the other results explain the formation of a lanthanum borosilicate phase (LaBSiO_5).

Keywords: Multicomponent diffusion, sodium borosilicate glasses, diffusive couplings, structure, viscosity, crystal growth