

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCE DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, UPR3079 CNRS
Surface du Verre et Interfaces, UMR125 CNRS / Saint-Gobain Recherche Paris

THÈSE présentée par : Maxime JACQUEMIN

soutenue le : 28 janvier 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

Mobilité couplée à haute température et modifications structurales dans les verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

THÈSE dirigée par :

Mme BESSADA Catherine
M. HENNET Louis

Directrice de Recherche, CEMHTI-CNRS, Orléans
Ingénieur de Recherche HDR, ICMN-CNRS, Orléans

RAPPORTEURS :

M. DELEVOYE Laurent
Mme SCHULLER Sophie

Directeur de Recherche, UCCS-CNRS, Lille
Ingénieure-Chercheuse HDR, CEA, Marcoule

JURY :

Mme BESSADA Catherine
Mme BUROV Ekaterina
M. DELEVOYE Laurent
M. DE LIGNY Dominique
M. GRATUZE Bernard
M. HENNET Louis
Mme MARTINET Christine
Mme SCHULLER Sophie

Directrice de Recherche, CEMHTI-CNRS, Orléans
Ingénieure de Recherche Saint-Gobain HDR, SVI, Aubervilliers
Directeur de Recherche, UCCS-CNRS, Lille
Professeur, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Président du jury, Directeur de Recherche, IRAMAT-CNRS, Orléans
Ingénieur de Recherche HDR, ICMN-CNRS, Orléans
Ingénieure de Recherche HDR, ILM-CNRS, Lyon
Ingénieure-Chercheuse HDR, CEA, Marcoule

INVITES :

Mme GOUILLART Emmanuelle
M. SIMON Patrick

Ingénieure de Recherche HDR, Saint-Gobain, Aubervilliers
Directeur de Recherche, CEMHTI-CNRS, Orléans

Remerciements

Ce manuscrit de thèse concrétise trois belles années de recherche passées en étroite collaboration entre les laboratoires CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Orléans) et SVI (Surface du Verre et Interfaces, Saint-Gobain Recherche Paris, Aubervilliers). Je tiens ici à exprimer ma plus profonde gratitude à toutes les personnes qui ont rendu ce travail possible, en y contribuant de près ou de loin.

Je souhaite tout d'abord remercier les directions du CEMHTI (Catherine Bessada, Franck Fayon et Ludovic Brutinot) et de SVI (Emmanuelle Gouillart et Pierre Jop, son successeur), pour m'avoir intégré dans deux formidables environnements de travail. Merci à tous pour votre bienveillance à l'égard des étudiants et pour vos encouragements.

Ma sincère reconnaissance va également aux membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et de participer à la soutenance à distance compte tenu du contexte sanitaire particulier : Laurent Delevoye et Sophie Schuller, en qualité de rapporteurs, Bernard Gratuze, président du Jury, ainsi que Dominique de Ligny et Christine Martinet, mes examinateurs. Je vous remercie pour votre lecture attentive du manuscrit et pour nos échanges enrichissants lors de la soutenance.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon encadrement : Patrick Simon, Ekaterina Burov, Louis Hennet et Catherine Bessada. Merci à tous de m'avoir fait confiance pour ce projet. Votre soutien sans faille a beaucoup joué dans cet accomplissement. Katia, je te serai à jamais reconnaissant de m'avoir proposé ce beau sujet dans lequel je me suis épanoui. Merci Patrick pour toutes nos discussions, et pour avoir été là jusqu'au bout (les corrections, ça se fait aussi depuis un camping-car). Vous avez été tous les deux des sources d'idées intarissables pour pousser toutes ces données innovantes dans leurs retranchements. Merci également de m'avoir transmis votre passion pour la spectroscopie Raman. Louis, merci pour ta gentillesse et ton aide, en particulier sur les grands instruments (même si ça ne fonctionne pas toujours). Merci Catherine pour avoir pris la relève, malgré ton emploi du temps chargé, ton soutien a assuré une belle fin de thèse.

Merci à tous les autres acteurs de l'ANR MAGI pour avoir construit ce magnifique projet : Emmanuelle Gouillart, Sirine Ben Khemis, ma partenaire de thèse, Laurent Cormier, Hervé Montigaud, Corinne Claireaux, Sophie Papin, Pierre Florian, Jean-Thomas Fonné, Mike Toplis, Mathieu Roskosz, Mathieu Salanne, Alessandra Serva.

Mes remerciements vont également à toutes ces personnes qui m'ont aidé pour mes nombreuses expériences et leur interprétation.

CEMHTI

- Aurélien Canizarès et Nicole Raimboux, l'équipe Raman qui arrive à trouver des solutions à tous les problèmes.
- Vincent Sarou-Kanian, Pierre Florian, César Leroy, Laura Piveteau, Franck Fayon et Dominique Massiot, pour votre aide dans l'obtention et l'interprétation des données RMN.
- Lionel Cosson et Olivier Rozenbaum, pour la découpe de précision.
- Sandra Ory et Séverine Brassamin, pour la DSC, la synthèse et la préparation d'échantillons.

SVI

- Emmanuelle Gouillart, pour ta bienveillance et nos échanges fructueux sur l'interprétation des données complexes de diffusion multicomposante. Le codage en Python, je l'ai adopté grâce à toi !
- Dejan Skrelic, pour toutes tes solutions aux problèmes de traitement de spectres.
- Emmanuel Garre, l'as de la débrouille qui trouve toujours un moyen d'arriver à ses fins.
- Maxime Ficheux, pour avoir assuré la transition. Ton aide m'a rapidement rendu opérationnel !

SGR Paris

- Je remercie le département Elaboration des Verres (EV) et la T7 pour leur aide dans la synthèse et la préparation de mes échantillons : Aurélie Ortiz, Vanni Faella, Johnny Vallon, Guillaume Lanoë et Franck Cotty.
- Cyril Condolf, pour m'avoir donné tous les outils pour exploiter ce formidable outil qu'est FactSage.
- Régine Faure et Lionel Homo, pour les caractérisations microsonde.
- Cécile Jousseau, pour nos discussions enrichissantes sur l'application de mes données aux problématiques de diffusion aux interfaces.

Pour toute l'organisation qu'a nécessité cette thèse, je remercie infiniment nos gestionnaires CNRS des deux unités pour leur aide avec l'organisation de mes dizaines de déplacements à Paris ou ailleurs : Nadège Perrier, Géraldine Kazmierczak et Valérie Tinchon.

Il y a aussi tous mes camarades doctorants et post-doctorants du CEMHTI et de SVI, qui ont rendu ces trois années inoubliables. Merci aux « vieilles » générations, qui ont

poursuivi ailleurs, et bon courage aux nouveaux. Equipe CEMHTI : Marianna, Ludivine, Marion, Charlotte, Abel et Yassine (l'équipe Basic fit), Cyrille, Weiwei, Antonii, Vania, Benjamin, Amandine, Haytem, Erwan, Laura, Alima, Khashayar, Alessio, César, Ilhem, PAM, Rym, Audrey. Equipe SVI : Barbara, Maxime, les Quentins, Justine, Sunniva, Sirine, Clément, Capucine, Kwami, Francesca, Driffa, Hamza, Amandine, Apolline, Marie-Caroline, Fatima (la relève!).

Une pensée va également à toutes les rencontres que j'ai faites pendant mes études à l'EEIGM. Merci à tous mes amis de promo, pour tous les moments passés ensemble, et à Monsieur Sébastien Testu, pour avoir fait naître chez moi un intérêt pour les matériaux vitreux qui persiste encore.

Pour finir, je tiens à remercier mes proches. Mes parents, envers qui je serai éternellement reconnaissant pour m'avoir toujours soutenu dans tous mes choix, et mes petits frères. Le parcours d'études « à la française » n'a maintenant plus de secret pour vous ! Merci enfin à celle qui a toujours été à mes côtés pour cette aventure, et sans qui tout cela n'aurait pas été possible, Olivia (et son petit chat Griotte). En route vers une nouvelle vie !

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Mobilité atomique dans les silicates fondus	6
1.1.1 Considérations générales	6
1.1.2 Application à l'étude des silicates fondus	7
1.1.3 Approche des systèmes multicomposants par la matrice de diffusion	10
1.1.4 Données de diffusion multicomposante dans les silicates fondus . . .	12
1.1.5 Influence de la température, de la composition et de la structure . .	15
1.2 Considérations structurales pour l'interprétation des mécanismes de diffusion dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	17
1.3 Conclusion	20
2 Stratégie expérimentale	21
2.1 Système verrier et domaines d'intérêt	22
2.2 Expériences de diffusion	24
2.2.1 Design et formalismes	24
2.2.2 Critères de choix des composition et des conditions de diffusion . .	25
2.3 Choix des compositions	28
2.3.1 Compositions à haute peralcalinité	28
2.3.2 Compositions à faible peralcalinité	29
2.4 Détermination des conditions de diffusion transposables	33
2.5 Choix des méthodes de caractérisation	35
2.6 Conclusion	37

3	Synthèse et caractérisation des verres étudiés	39
3.1	Synthèse des verres	40
3.1.1	Verres à haute peralcalinité (M3)	40
3.1.2	Verres à faible peralcalinité (M15)	42
3.2	Comportement thermique des verres	45
3.2.1	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	45
3.2.2	Viscosité	48
3.3	Caractérisations structurales : spectroscopies Raman et RMN	50
3.3.1	Spectroscopie Raman : aspect théorique et expérimental	50
3.3.2	Spectres Raman	54
3.3.3	Spectroscopie RMN : aspect théorique et expérimental	62
3.3.4	Spectres RMN	67
3.4	Conclusion	75
4	Diffusion multicomposante dans les verres $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	77
4.1	Méthodes	78
4.1.1	Expériences de diffusion	78
4.1.2	Mesure des profils de concentration	81
4.1.3	Procédure d'ajustement des profils	82
4.1.4	Estimation des incertitudes	82
4.2	Profils de diffusion	83
4.2.1	Verres à haute peralcalinité (M3)	83
4.2.2	Verres à faible peralcalinité (M15)	87
4.2.3	Comparaison avec les données disponibles dans NCAS	89
4.3	Modèle de diffusion multicomposante dans les espaces de composition M3 et M15	92
4.3.1	Considérations pour l'ajustement des données expérimentales	92
4.3.2	Matrices de diffusion	93
4.3.3	Vecteurs propres et valeurs propres	95

4.3.4	Influence de la température dans l'espace de composition M3	98
4.4	Impact de l'aluminium sur la mobilité dans $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	100
4.4.1	Évolution de la cinétique de l'échange dominant	100
4.4.2	Comportement au voisinage de la ligne de compensation	102
4.5	Conclusion	108
5	Caractérisation structurale des profils de diffusion	109
5.1	Caractérisation <i>ex situ</i> des profils par imagerie Raman	110
5.1.1	Acquisition et traitement des données	110
5.1.2	Spectres Raman aux points particuliers des profils de diffusion . . .	112
5.1.3	Aspect structural de la diffusion 1D	114
5.1.4	Évolution structurale le long des profils de diffusion	117
5.1.5	Décomposition NMF des profils Raman	118
5.1.6	Conclusion	127
5.2	Caractérisation <i>ex situ</i> de l'échange $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ par Imagerie Spectroscopique par Résonance Magnétique (ISRM) en rotation à l'angle magique . .	128
5.2.1	Protocole expérimental	129
5.2.2	Profils d'imagerie 1D	131
5.2.3	Profils de déplacement chimique	134
5.2.4	Comparaison avec les verres synthétisés	135
5.2.5	Conclusion	137
5.3	Suivi temporel des modifications par spectroscopie Raman <i>in situ</i>	138
5.3.1	Dispositif expérimental pour les mesures Raman en température . .	138
5.3.2	Développements expérimentaux pour le suivi <i>in situ</i> d'un couple de diffusion	140
5.3.3	Acquisition et traitement des spectres	141
5.3.4	Choix du couple de diffusion et des conditions expérimentales . . .	141
5.3.5	Suivi du couple M3 CS-SC à 800°C	147
5.3.6	Conclusion des analyses Raman en température	153
5.4	Conclusion	155

Conclusion	157
Annexe A Caractérisation des plaques de verres par imagerie Raman	163
Annexe B Débruitage des spectres Raman par ACP	171
Annexe C Diffusion	173
Annexe D Caractérisations structurales	175

Introduction

La diffusion atomique est un phénomène de transport de masse activé thermiquement pouvant être associé à la somme de sauts aléatoires de particules élémentaires (atomes, ions ou molécules). Il concerne de nombreux domaines en science des matériaux : traitements de surface en métallurgie (carburation), couches minces et multicouches sur un substrat cristallin en électronique, diffusion aux joints de grains dans les céramiques et les métaux, vieillissement et dégradation d'interfaces, et beaucoup d'autres encore. Plus largement, ce phénomène est susceptible de se produire dès lors que l'on est en présence d'une inhomogénéité de potentiel chimique entre deux milieux en contact.

Ce travail s'intéresse particulièrement à cet aspect dans le contexte des procédés verriers et du cycle de vie des matériaux vitreux et réfractaires. En effet, de nombreuses situations impliquent des gradients de concentration (de potentiel chimique) parfois très importants entre deux milieux amorphes ou cristallins : digestion de matières premières lors de l'élaboration, homogénéisation du mélange fondu, inter-diffusion avec l'enceinte réfractaire, bain d'étain du procédé « float », inter-diffusion entre un substrat vitreux et un revêtement (émaïl) ou un empilement de couches minces... Tous ces cas mettent en jeu la diffusion d'espèces ioniques (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} ...) impliquant parfois des mouvements coopératifs. En d'autres mots, la mobilité d'une espèce n'est pas nécessairement découplée de celle des autres espèces, pouvant provoquer des phénomènes tels que la diffusion *uphill* (introduite au chapitre un). La diffusion apparaît donc comme un phénomène particulièrement complexe lorsque l'ensemble de ces couplages est considéré. Différentes approches expérimentales et mathématiques permettent de comprendre les grandes lignes de ces phénomènes, notamment le formalisme de la matrice de diffusion utilisé depuis la seconde moitié du XX^e siècle par les communautés de la métallurgie et des sciences de la Terre. Toutefois, la quantité de données disponibles dans les silicates fondus est limitée et soulève un certain nombre de questions sur la nature des couplages dans les compositions verrières, ainsi que sur l'influence de la composition et de la structure du réseau vitreux. Une question majeure dans les aluminosilicates concerne le rôle particulier de l' Al^{3+} , qui requiert une compensation de charge dans son environnement par rapport au Si^{4+} . Une autre question concerne la structure locale et son évolution le long d'un profil de diffusion.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'un projet ANR PRCE (MAGI, 2018-2022) entre différents acteurs académiques (PHENIX, IRAP, IMPMC, CEMHTI) et l'industriel Saint-Gobain (SGR Paris). Le projet MAGI (*Multicomponent **M**obility **A**t The **G**lass **I**nterface and *Ultra-thin Films*) a pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes diffusifs sur une large gamme de composition et de températures d'intérêt pour*

l'industrie du verre plat. Cette thèse porte plus particulièrement sur la caractérisation multi-échelle des phénomènes de diffusion dans le verre massif (*bulk*) à haute température (1200-1500°C), soit en amont des procédés d'élaboration industriels. Une autre thèse était dévolue aux problématiques de diffusion depuis un substrat vitreux (verre plat) vers un empilement de couches minces. Le travail a été réalisé en symbiose entre le laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) à Orléans et l'unité mixte Saint-Gobain/CNRS SVI (Surface du Verre et Interfaces) située au centre de recherche Saint-Gobain à Aubervilliers (SGR Paris) avec un temps de travail sensiblement équivalent sur chacun des sites. Le couplage de ces deux environnements a permis à cette étude de s'appuyer sur une expertise large sur les produits et les procédés verriers, depuis leur élaboration jusqu'à la caractérisation et à la modélisation de leurs propriétés physico-chimiques. En particulier, le modèle de diffusion et les protocoles expérimentaux appliqués et optimisés dans ce travail ont été initiés dans deux thèses consacrées à la mobilité atomique dans les silicates fondus et soutenues à SVI ces dernières années (thèses C. Claireaux, soutenue en 2015, et M. Ficheux, soutenue en 2018). Les approches originales de caractérisation multi-échelle incorporant une composante spatiale développées au cours de cette thèse ont pu être réalisées grâce à l'expertise reconnue du CEMHTI en méthodes spectroscopiques (Raman et RMN) et en caractérisations structurales sur des matériaux désordonnés dans des conditions extrêmes (température, radiation...). Cette collaboration bénéficie des outils numériques développés dans les deux laboratoires pour le traitement et l'analyse de jeux de données spectroscopiques.

L'étude présente s'est focalisée sur plusieurs compositions du quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, depuis l'élaboration et la préparation d'échantillons adaptés aux études de diffusion, jusqu'à leur caractérisation physico-chimique et spectroscopique. L'investigation des conséquences de la diffusion, depuis les profils de concentration macroscopique jusqu'aux réarrangements structuraux, porte sur plusieurs échelles spatiales, ce qui nécessite une approche multi-expérimentales (microsonde, spectroscopies Raman et RMN). Les profils de diffusion ont été traités par le formalisme de la diffusion multicomposante pour en extraire des informations sur la mobilité couplée, ensuite confrontées aux résultats structuraux *ex situ* et *in situ* résolus spatialement.

Le manuscrit est constitué de cinq chapitres. Le premier chapitre dresse un état de l'art de la diffusion multicomposante dans les systèmes silicatés, en introduisant le formalisme de la matrice de diffusion et ses applications. Le chapitre suivant détaille la stratégie expérimentale adoptée pour l'étude. Deux espaces de composition pertinents sont identifiés et choisis, avec des conditions de diffusion transposables. Le chapitre trois est consacré à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique et structurale des verres individuels,

en prévision des expériences de diffusion. Le chapitre quatre présente l'ensemble des résultats de diffusion obtenus par le traitement des profils de concentrations. Les matrices de diffusion déterminées sont présentées et analysées. Sur la base de ces résultats, l'influence de l'incorporation d'aluminium sur la mobilité des autres composants est discutée. Le dernier chapitre joint à cette approche la dimension structurale, via l'analyse des profils de diffusion par des méthodes d'imagerie spectroscopique Raman et RMN. Le mémoire se termine par la présentation des conclusions majeures du travail et des perspectives qu'il permet de dégager.

Des annexes complètent le manuscrit, dont un article publié dans *Journal of Raman Spectroscopy* portant sur la caractérisation par imagerie Raman de plaques de verres synthétisées par procédé de coulée. Une partie des échantillons des couples de diffusion est extraite de telles plaques.

Chapitre 1

État de l'art

Sommaire du chapitre

1.1	Mobilité atomique dans les silicates fondus	6
1.1.1	Considérations générales	6
1.1.2	Application à l'étude des silicates fondus	7
1.1.3	Approche des systèmes multicomposants par la matrice de diffusion . . .	10
1.1.4	Données de diffusion multicomposante dans les silicates fondus	12
1.1.5	Influence de la température, de la composition et de la structure	15
1.2	Considérations structurales pour l'interprétation des mécanismes de diffusion dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	17
1.3	Conclusion	20

La diffusion dans les silicates fondus a fait l'objet de plusieurs revues détaillées au cours des dernières décennies [Liang, 2010; Zhang, 2010; Ni et al., 2015]. Ce premier chapitre n'a pas pour objectif de retracer l'historique de l'ensemble des études réalisées, mais plutôt de définir le cadre scientifique dans lequel s'inscrit ce travail de recherche. Les fondamentaux nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux sont résumés dans ce chapitre. Sur la base d'un inventaire des données disponible, nous mettons en évidence les questions en suspend et les informations nécessaires pour tenter d'y répondre.

1.1 Mobilité atomique dans les silicates fondus

1.1.1 Considérations générales

La diffusion est un phénomène de transport de masse activé thermiquement pouvant être associé à la somme de sauts aléatoires de particules élémentaires (atomes, d'ions ou molécules). Dans un milieu dense, ces déplacements s'effectuent entre différents environnement (ou sites) locaux, ce qui suppose que le processus de diffusion d'une particule vers un site préférentiel est associé à une énergie d'activation. Étant donné qu'il est difficile de suivre le mouvement d'une particule, le transport de matière est généralement quantifié par un flux (quantité de matière traversant une surface par unité de temps), noté J , dont le comportement est décrit par la première loi de Fick :

$$J_i = -D_i \nabla C_i \quad (1.1)$$

Cette loi pose une relation linéaire entre le flux de matière J_i d'une espèce i dans le milieu en réponse à un gradient de concentration ∇C_i de ladite espèce. La constante D_i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion (ou diffusivité) de l'espèce i dans le milieu. C'est une grandeur unique parmi les propriétés de transport (viscosité, conductivité électrique ou thermique) dans le sens où elle décrit une propriété propre à un composant spécifique plutôt qu'au mélange. Le signe négatif indique que pour un coefficient de diffusion positif, le flux est dirigé dans le sens inverse du gradient de concentration, soit des concentrations les plus élevées vers les concentrations les plus faibles (on dit qu'il "descend" le gradient). L'équilibre est atteint lorsque la concentration est homogène dans le système, c'est-à-dire que le gradient est nul.

La première loi de Fick s'applique à des conditions stables où les concentrations n'évoluent pas en fonction du temps. En considérant que la diffusion est la seule source de variation de concentration et que le coefficient D_i est invariant dans les conditions de diffusion, l'application du principe de conservation de la masse à l'Equation 1.1 permet d'obtenir la seconde loi de Fick, ou équation de diffusion, décrivant l'évolution de la concentration au cours du temps :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \nabla^2 C_i \quad (1.2)$$

Des solutions analytiques de cette équation peuvent être obtenues dans des géométries simples en ayant connaissance des conditions initiales et des conditions aux limites. Dans

le cas commun où l'on considère une diffusion unidirectionnelle dans un milieu semi-infini, la solution est de la forme :

$$C(x, t) = \text{erf } c \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.3)$$

L'ajustement de profils de concentration expérimentaux par ce type de solutions permet d'extraire des coefficients de diffusion.

1.1.2 Application à l'étude des silicates fondus

Deux catégories de diffusion sont généralement considérées pour décrire les phénomènes de transport de masse dans les silicates fondus : l'auto-diffusion et la diffusion chimique [Leshner, 2010].

L'auto-diffusion est une mesure du déplacement aléatoire d'une espèce dans un milieu en l'absence d'un gradient de concentration. D'un point de vue expérimental, la caractérisation de cette grandeur requiert de pouvoir suivre le déplacement d'une espèce dans un milieu de composition élémentaire homogène. Ceci peut être réalisé en étudiant un système impliquant un gradient d'isotopes. Il est également possible de suivre la concentration d'une espèce présente au niveau de trace (ppm à quelques %) dans une matrice, on parle dans ce cas de diffusion de trace. Auto-diffusion et diffusion de trace ne sont pas nécessairement des concepts exclusifs si le milieu étudié contient naturellement des isotopes stables du traceur. Ces méthodes ont été largement utilisées pour mesurer des coefficients de diffusion d'espèces dans différents systèmes silicatés [Jambon and Carron, 1976; Jambon, 1982; Liang et al., 1996a; Natrup et al., 2005; Zhang, 2010; Leshner, 2010; González-García et al., 2018].

Toutefois, les problématiques liées à la diffusion dans les procédés géologiques et industriels impliquent généralement plusieurs gradients de concentration significatifs (>1 wt%) entre des phases liquides ou cristallines. Dans ce cas où le transfert de masse se produit en réponse à des gradients de concentration, on parle de diffusion chimique. Les changements de composition locaux se produisent alors par inter-diffusion entre les espèces afin de respecter la conservation de la masse. Un cas très particulier ne sera pas considéré dans la suite de cette thèse. Il s'agit de la diffusion des espèces hydrogénées (H^+ , OH^- ou H_2O), dont la diffusion est dominée par les effets dipolaires. Pour le reste, les espèces diffusantes sont généralement considérées sous la forme d'oxydes électriquement neutres (SiO_2 , Na_2O , K_2O ...), c'est-à-dire que la compensation de charge des cations se fait de manière instantanée, localement, par l'oxygène. Dans les systèmes complexes constitués de plus

de deux oxydes, plusieurs gradients sont susceptibles d'interagir entre eux. La mobilité d'une espèce en présence de ces multiples gradients peut donc être très différente de la mesure obtenue par auto-diffusion ou diffusion de trace. Dans ces compositions complexes, la diffusion chimique est traitée par l'approche de la diffusion multicomposante.

Une première approche de la diffusion dans les systèmes multicomposants consiste à considérer un coefficient d'inter-diffusion simplifié, en considérant que tous les composants autres que celui d'intérêt sont équivalent à un seul composant. Cette mesure donne accès à un coefficient de diffusion "binaire effectif", ou EBDC (*Effective Binary Diffusion Coefficient*) [Cooper and Varshneya, 1968; Zhang, 2010; Ni et al., 2015]. Il est alors possible de décrire la diffusion par la seconde loi de Fick en considérant que la mobilité d'une espèce n'est fonction que de son propre gradient de concentration. Néanmoins, ces coefficients peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur en fonction de la matrice dans lequel l'espèce diffuse, ou de l'espèce avec laquelle elle s'échange. Par exemple, Guo and Zhang 2016 ont constaté des coefficients de diffusion EBDC du silicium variant de 20 à 100 m².s⁻¹ selon l'espèce échangée avec le silicium dans un fluide géologique : Ti, Al, Mg, Ca, Na ou K. Cela met en évidence que dans ces systèmes complexes, la mobilité des espèces dépend fortement de leur environnement local et de l'ensemble des gradients de concentration en présence.

En effet, plusieurs études ont montré que dans les systèmes multicomposants, la diffusion ne suit pas toujours une simple loi de Fick [Trial and Spera, 1994; Liang et al., 1996b; Claireaux et al., 2016; Pablo et al., 2017; Ficheux, 2018; Guo and Zhang, 2018]. Les forts couplages cinétiques et thermodynamiques entre espèces imposent que le flux d'une espèce ne dépende pas seulement de son propre gradient de concentration mais également des gradients de concentration de toutes les espèces en présence. Les coefficients pseudo-binaires ne permettent pas de décrire ces phénomènes. Une des manifestations de ces couplages est la diffusion *uphill* (Figure 1.1), mettant en évidence la diffusion d'une espèce contre son propre gradient de concentration [Zhang, 2010; Krishna, 2015]. Sur la Figure 1.1, le profil de concentration en SrO montre une lente décroissance de gauche à droite mais une variation de grande amplitude d'apparence non-linéaire au voisinage immédiat de l'interface. Ce phénomène *uphill* manifeste *a priori* une dépendance de la mobilité du strontium sous l'influence du gradient de composition en potassium. Il apparaît donc également que dans ces systèmes complexes, la mobilité des espèces dépend fortement de leur environnement local.

La prise en compte de ces phénomènes de couplage nécessite une extension phénoménologique des lois de Fick sous forme vectorielle, telle que suggérée par les travaux fondamentaux d'Onsager sur la diffusion dans des fluides multicomposants [Onsager, 1945] :

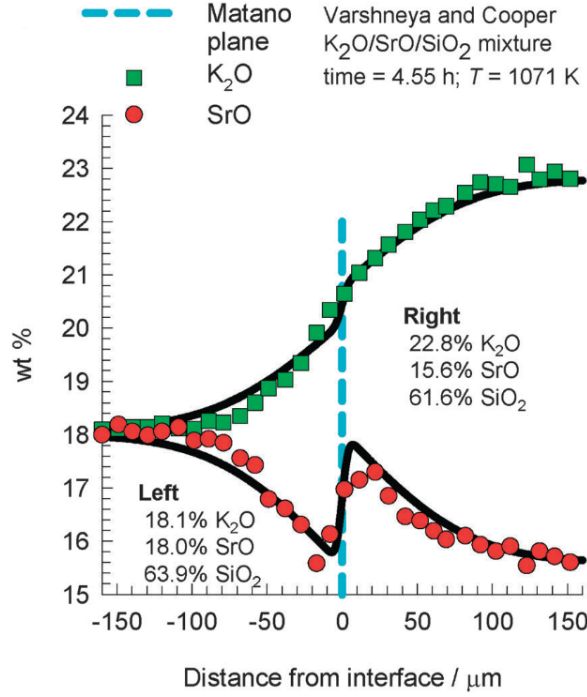


FIGURE 1.1 – Profils de diffusion obtenus par [Varshneya and Cooper 1972](#) dans le système K_2O - SrO - SiO_2 . Le profil de SrO met en évidence un phénomène de diffusion uphill sous l'influence du gradient de K_2O (image tirée de [Krishna 2015](#)).

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}\nabla\mathbf{C} \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial\mathbf{C}}{\partial t} = -\mathbf{D}\nabla^2\mathbf{C} \quad (1.5)$$

Où $\mathbf{J}$ et $\mathbf{C}$ sont les vecteurs des flux et des concentrations, et $\mathbf{D}$ est la matrice de diffusion. L'Equation 1.4 traduit la proportionnalité du flux diffusif d'une espèce avec les gradients de concentration des autres espèces. Considérant un système contenant $N-1$ composants dépendants, la matrice de diffusion est classiquement calculée sous une forme réduite de dimension $(N-1) \times (N-1)$. Les coefficients de diffusion couplés $D_{i,j}^N$ contenus dans la matrice $\mathbf{D}$ décrivent l'influence d'un gradient de l'espèce j sur le flux de l'espèce i . Ceux-ci sont indépendants des gradients de concentration mais varient généralement avec la température, la pression et la composition [[Liang, 2010](#)]. Ainsi, pour un système à N composants, le flux d'une espèce i est exprimé tel que :

$$J_i = -D_{i,1}^N \frac{\partial C_1}{\partial X} - D_{i,2}^N \frac{\partial C_2}{\partial X} - \dots - D_{i,N-1}^N \frac{\partial C_{N-1}}{\partial X} \quad (1.6)$$

Cette approche utilisée à plusieurs reprises pour l'étude de systèmes multicomposants est la forme simplifiée de l'équation suggérée par Onsager dans ses travaux. Il est ici considéré que la seule force motrice du flux de matière est le gradient de concentration. Or, il s'agit plus rigoureusement du gradient de potentiel chimique qui est le moteur de la diffusion [Darken, 1949]. Dans ce cas, le flux est exprimé :

$$J_i = -L_{i,1} \frac{\partial \mu_1}{\partial X} - L_{i,2} \frac{\partial \mu_2}{\partial X} - \dots - L_{i,N-1} \frac{\partial \mu_{N-1}}{\partial X} \quad (1.7)$$

Avec $L_{i,j}$ le coefficient cinétique d'Onsager ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et μ le potentiel chimique ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.1.3 Approche des systèmes multicomposants par la matrice de diffusion

Le traitement d'un ensemble de profils de concentration expérimentaux par le formalisme de la diffusion multicomposante permet d'accéder à des informations sur la nature et l'amplitude des couplages par l'intermédiaire de la matrice de diffusion. Dans un système à 4 composants, la matrice de diffusion réduite considérant le composant 4 comme dépendant serait de la forme :

$$\begin{bmatrix} D_{1,1}^4 & D_{1,2}^4 & D_{1,3}^4 \\ D_{2,1}^4 & D_{2,2}^4 & D_{2,3}^4 \\ D_{3,1}^4 & D_{3,2}^4 & D_{3,3}^4 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

Cette matrice n'est pas symétrique et contient des coefficients pouvant être de signe positif comme négatif. Les éléments diagonaux $D_{i,i}^N$ expriment le coefficient de diffusion d'un composant face à son propre gradient. Ils ne sont cependant pas équivalents à des coefficients d'auto-diffusion. Les coefficients extra-diagonaux permettent d'estimer l'amplitude des couplages entre composants : un coefficient extra-diagonal élevé ou du même ordre de grandeur qu'un coefficient diagonal ($|D_{i,j}^N| \gg |D_{i,i}^N|$) traduit une forte influence du gradient du composant j sur le flux de l'espèce i , pouvant se matérialiser sous la forme d'un profil de concentration uphill.

Sur un plan expérimental, la matrice de diffusion est calculée pour une composition et une température donnée à partir d'un ensemble de profils de concentrations unidimensionnel obtenus par expériences de couplage diffusif. Pour cela, des verres présentant des écarts compositionnels par rapport à la composition d'intérêt sont mis en contact deux

à deux et recuits. L'amplitude des gradients de concentration ne doit pas être trop importante (≤ 5 wt%) pour satisfaire l'approximation que les coefficients de diffusion sont constants dans l'espace de composition étudié [Trial and Spera, 1994]. Dans un système à N composants, N-1 profils de concentrations indépendants sont suffisants pour déterminer une matrice de diffusion [Trial and Spera, 1994]. Toutefois, il est recommandé de réaliser 2N expériences contenant N profils de concentration indépendants pour obtenir une solution robuste [Liang et al., 1996a].

Une propriété importante de la matrice de diffusion est qu'elle est positive et définie [de Groot and Mazur, 1962]. Elle est donc diagonalisable et ses valeurs propres sont réelles et positives. Par conséquent, les équations couplées de la relation 1.5 peuvent être résolues par transformation linéaire [Toor, 1964; Cullinan, 1965; Gupta and Cooper, 1971]. Posons ainsi :

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}\lambda\mathbf{P}^{-1} \quad (1.9)$$

Où $\mathbf{P}$ ($v_1, \dots, v_{N-1}$) est la matrice contenant les vecteurs propres de $\mathbf{D}$, ou matrice de passage, et λ est la matrice diagonale des valeurs propres λ_i .

En définissant $\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{C}$ et $\Delta\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{C}$ comme la concentration et le gradient de concentration à $t = 0$ dans la base des vecteurs propres de $\mathbf{D}$, l'Equation 1.5 peut être écrite :

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = -\lambda \nabla^2 \mathbf{C} \quad (1.10)$$

λ est une matrice diagonale. Les équations de la relation 1.10 constituent donc N-1 équations indépendantes dont la solution est de forme analogue à celles appliquées pour la diffusion simple. La matrice de diffusion peut ainsi être obtenue en ajustant un jeu de profils de concentrations avec la solution adaptée aux conditions initiales et aux limites du problème par la méthode des moindres carrés. Soit dans un cas classique considérant une diffusion unidirectionnelle entre deux milieux semi-infinis :

$$\tilde{C}_i(x, t) = \Delta\tilde{C}_i \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2\lambda_i t}} \right) \quad (1.11)$$

Une fois la matrice de diffusion déterminée, des informations sur les réactions et la cinétique des échanges impliqués sur l'espace de composition étudié peuvent être extraits de ses vecteurs propres et valeurs propres. Les vecteurs propres peuvent être interprétés comme les réactions d'échange énergétiquement favorables menant à l'homogénéisation

du système [Chakraborty et al., 1995a]. Par exemple, dans un système ABC, un vecteur propre de composantes (1, -0.5, -0.5) peut être associé à une réaction :

$$A \leftrightarrow 0.5B + 0.5C \quad (1.12)$$

A chacun de ces vecteurs est associée une valeur propre, laquelle peut être interprétée comme une mesure de la fréquence d'échange associée à chaque vecteur propre. Les valeurs propres sont proportionnelles à des coefficients de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et qualifient la cinétique de ces échanges le long des directions indépendantes définies par les vecteurs propres [Liang, 2010].

1.1.4 Données de diffusion multicomposante dans les silicates fondus

L'étude de la diffusion multicomposante dans les silicates fondus a fait l'objet de plusieurs études dans le domaine des sciences de la Terre depuis les années 1970, principalement limitées à des sous-systèmes géologiques à trois ou quatre composants [Liang, 2010]. Les systèmes étudiés sont essentiellement des aluminosilicates d'alcalins et/ou d'alcalino-terreux contenant des éléments d'intérêt majeur pour l'étude des liquides naturels et industriels : $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS) [Trial and Spera, 1994], $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (KAS) [Chakraborty et al., 1995b], $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) [Liang et al., 1996b], $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS) [Richter et al., 1998], $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS) [Richter et al., 1998]. Plus récemment, les données disponibles ont été étendues à trois systèmes contenant des proportions plus importants d'alcalins et directement appliqués à l'industrie du verre plat et aux verres nucléaires : $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NCAS) [Claireaux et al., 2016], $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ (NCASZ) [Ficheux et al., 2020], $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (BNS) [Pablo et al., 2017]. Guo et Zhang ont également entrepris une complexification de l'approche en étudiant des systèmes géologiques contenant sept à huit composants [Guo and Zhang, 2016, 2018].

Les Tableaux 1.1 et 1.2 reportent les matrices de diffusion obtenues dans la littérature pour différentes compositions, sous la forme de leurs vecteurs propres et valeurs propres. Cette représentation en réactions et fréquences d'échange facilite l'interprétation des matrices de diffusion et permet de dégager des tendances.

Tout d'abord, tous les systèmes contenant des alcalins mettent en évidence leur implication majoritaire dans la réaction d'échange dominante (voir NCS, BNS, KAS, NAS, NCAS, NCASZ ou les compositions basaltiques, par exemple). Lorsqu'un alcalin et un

Composition (wt%)	Vecteurs propres	Valeurs propres ($\times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	T (° C)	Référence
NCS 16-12-72	$\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow 0.85\text{CaO} + 0.15\text{SiO}_2$ $0.27\text{Na}_2\text{O} + 0.73\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	105 4.4	1200	Trial and Spera 1994
KSrS 21-17-62	$0.86\text{K}_2\text{O} + 0.14\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{SrO}$ $\text{SrO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	0.09 0.002	806	Varshneya and Cooper 1972
BNS 18-14-68	$\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow 0.9\text{SiO}_2 + 0.1\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 \leftrightarrow 0.75\text{B}_2\text{O}_3 + 0.25\text{Na}_2\text{O}$	10.1 0.51	1100	Pablo et al. 2017
KAS D-3 9-16-75	$\text{K}_2\text{O} \leftrightarrow 0.14\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.86\text{SiO}_2$ $0.75\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.25\text{K}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	0.07 1×10^{-3}	1400	Chakraborty et al. 1995b
KAS 17a 16-9-75	$\text{K}_2\text{O} \leftrightarrow 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.99\text{SiO}_2$ $0.98\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.02\text{K}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	10.8 0.04	1400	Chakraborty et al. 1995b
KAS 23 8-17-74	$\text{K}_2\text{O} \leftrightarrow 0.02\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.98\text{SiO}_2$ $0.8\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2\text{K}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	14.4 0.08	1600	Chakraborty et al. 1995b
NAS 19-9-72	$\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2$ $\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	0.74 0.04	1200	Données non publiées (Laboratoire SVI)
NKASH	$\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2$ $\text{K}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.21\text{Na}_2\text{O} + 0.28\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1.57\text{SiO}_2$ $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	550 540 3.4 280	1600	Mungall et al. 1998
CAS 16 30-20-50	$\text{CaO} \leftrightarrow 0.58\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.42\text{SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 0.15\text{CaO} + 0.85\text{SiO}_2$	99 23	1500	Liang et al. 1996b
CAS A 25-13-62	$\text{CaO} \leftrightarrow 0.41\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.59\text{SiO}_2$ $0.81\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.19\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	34 8.3	1500	Liang et al. 1996b
CAS B 28-15-57	$\text{CaO} \leftrightarrow 0.54\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.46\text{SiO}_2$ $0.93\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.07\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	47 23	1500	Liang et al. 1996b
CAS D 23-15-62	$\text{CaO} \leftrightarrow 0.52\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.48\text{SiO}_2$ $0.62\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.38\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	36 11	1500	Liang et al. 1996b
MAS 22-18-60	$\text{MgO} \leftrightarrow 0.54\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.46\text{SiO}_2$ $0.68\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.32\text{MgO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$	70 20	1550	Richter et al. 1998
CMAS 9-7-20-64	$\text{CaO} \leftrightarrow 0.36\text{MgO} + 0.32\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.32\text{SiO}_2$ $\text{MgO} \leftrightarrow 0.07\text{CaO} + 0.53\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.4\text{SiO}_2$ $0.13\text{CaO} + 0.26\text{MgO} + 0.61\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{SiO}_2$	59 26 3.2	1500	Richter et al. 1998
NCAS 13-11-11-65	$\text{Na}_2\text{O} + 0.02\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 0.92\text{CaO} + 0.09\text{SiO}_2$ $\text{CaO} + 0.02\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow 0.47\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.52\text{SiO}_2$ $\text{CaO} + 0.17\text{SiO}_2 \leftrightarrow 0.99\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.15\text{Na}_2\text{O}$	29.5 0.58 0.3	1200	Claireaux et al. 2016
NCASZ 13-11-11-63-3	$0.97\text{Na}_2\text{O} + 0.1\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{CaO} + (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ $\text{CaO} \leftrightarrow 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.75\text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2)$ $0.59\text{CaO} + 0.68\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2)$ $\text{ZrO}_2 + 0.13\text{CaO} \leftrightarrow 0.78\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2)$	38.2 0.83 0.12 0.06	1200	Ficheux et al. 2020

TABLEAU 1.1 – Vecteurs et valeurs propres déterminés dans la littérature.

Composition (wt%)	Vecteurs propres	Valeurs propres ($\times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	T (° C)	Référence
Haplo-basalte (STAMCNK) 50-1.5-15-10 19-3-1.5	$\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Autres constituants}$	311	1500	Guo and Zhang 2016
	$\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Autres constituants}$	123		
	$\text{MgO} \leftrightarrow \text{CaO}$	78.7		
	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CaO}$	33.3		
	$\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{TiO}_2$	19.6		
	$\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	14.5		
Basalte (STAFMCNK) 51-2-14-11.5 6.5-10.5-3-1.5	$\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Autres constituants}$	207	1350	Guo and Zhang 2018
	$\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Autres constituants}$	49.4		
	$\text{CaO} + \text{FeO} \leftrightarrow \text{MgO}$	41		
	$\text{FeO} + \text{K}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Autres constituants}$	33.3		
	$\text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO} \leftrightarrow \text{Autres constituants}$	12.2		
	$\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Autres constituants}$	6.3		
	$\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	5.1		

TABLEAU 1.2 – Vecteurs et valeurs propres déterminés dans des liquides haplo-basaltiques (sans fer) ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$) et basaltiques ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$).

alcalino-terreux sont présents dans la même composition, cette réaction rend compte d'un échange entre ces deux espèces qui est décorrélié du réseau vitreux (NCS, NCAS, NCASZ). Dans les aluminosilicates et silicates d'alcalins, cet échange se produit entre l'alcalin et une composante majoritaire de silicium. La valeur propre associée aux réactions impliquant les alcalins est toujours considérablement plus importante que la valeur propre secondaire (typiquement par un ordre de grandeur). Ceci est cohérent avec une mobilité importante de ces espèces.

Dans les aluminosilicates d'alcalino-terreux (CAS, MAS, CMAS), un vecteur propre est systématiquement orienté selon une direction impliquant l'échange de l'alcalino-terreux avec une combinaison des formateurs. Cette réaction est secondaire lorsque le système contient un alcalin (NCAS, NCASZ). Ces observations suggèrent que la mobilité des alcalino-terreux met à contribution le réseau de formateurs. Les formateurs de réseaux (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) sont majoritairement impliqués dans les échanges les moins rapides.

Cette vision d'ensemble permet de dégager une hiérarchie des réactions d'échanges en fonction de la composition d'un système. Il est particulièrement intéressant de constater que des vecteurs propres sont communs à plusieurs systèmes. Par exemple, les deux premiers vecteurs déterminés dans NCAS correspondent aux réactions majoritaires des systèmes NCS (échange sodium-calcium) et CAS (échange calcium-formateurs). La connaissance du comportement diffusif dans des sous-systèmes simplifiés semble donc permettre de décrire le comportement des systèmes complexes.

1.1.5 Influence de la température, de la composition et de la structure

Plusieurs études ont déterminé des matrices de diffusion pour une même composition sur une gamme de température de plusieurs centaines de degrés afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la stœchiométrie des réactions et sur le comportement des valeurs propres [Chakraborty et al., 1995b; Liang and Davis, 2002; Pablo et al., 2017; Claireaux et al., 2019; Guo and Zhang, 2020]. Au regard de la direction des vecteurs propres, toutes ces études font état d'une direction invariante sur les gammes de température étudiées (considérant l'erreur d'estimation statistique du processus d'ajustement mathématique). Les valeurs propres de la matrice de diffusion suivent un comportement Arrhénien à haute température (Figure 1.2). En revanche, ce comportement tend à dévier à proximité de la transition vitreuse, où les valeurs obtenues ne suivent pas l'extrapolation Arrhénienne depuis les hautes températures [Pablo et al., 2017; Claireaux et al., 2019]. Les énergies d'activation extraites à partir de ces données pour les échanges impliquant les formateurs sont du même ordre de grandeur que pour le transport visqueux [Claireaux et al., 2019]. A l'inverse, les réactions rapides impliquant les éléments les plus mobiles adoptent un comportement analogue au transport par conductivité électrique [Pablo et al., 2017]. La Figure 1.2 met également en avant l'importance de la composition et de la structure pour la détermination propriétés de la matrice de diffusion. Pour cause, les valeurs propres à 1500°C varient sur plus de quatre ordres de grandeur en fonction des systèmes et des compositions.

Il est rare que des matrices de diffusion aient été déterminées pour plusieurs compositions dans un même système; les études présentées par [Chakraborty et al., 1995b] (KAS) et [Liang et al., 1996b] (CAS) sont des exceptions. Toutefois, plusieurs matrices de ces travaux ont été obtenues avec un nombre limité d'échanges, ceci étant susceptible d'introduire un biais dans les vecteurs propres et les valeurs propres. L'influence de la composition sur les réactions et les cinétiques d'échanges obtenus par la matrice de diffusion est donc très peu connue. Dans le ternaire CAS, les réactions obtenues à partir des données de Liang et al. 1996b semblent indiquer qu'une évolution du rapport entre les formateurs affecte les composantes des réactions : la contribution à la réaction augmente avec la concentration (voir réactions dominantes des compositions CAS dans le Tableau 1.1). Aucune évolution significative de la direction d'échange n'est cependant observée.

Enfin, il est important de faire remarquer que toutes les compositions étudiées en diffusion multicomposante sont situées dans des domaines de composition de rapport $(\text{MO}+\text{M}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ similaire (≈ 3). Dans sa forme la plus simple, le verre de silice (SiO_2)

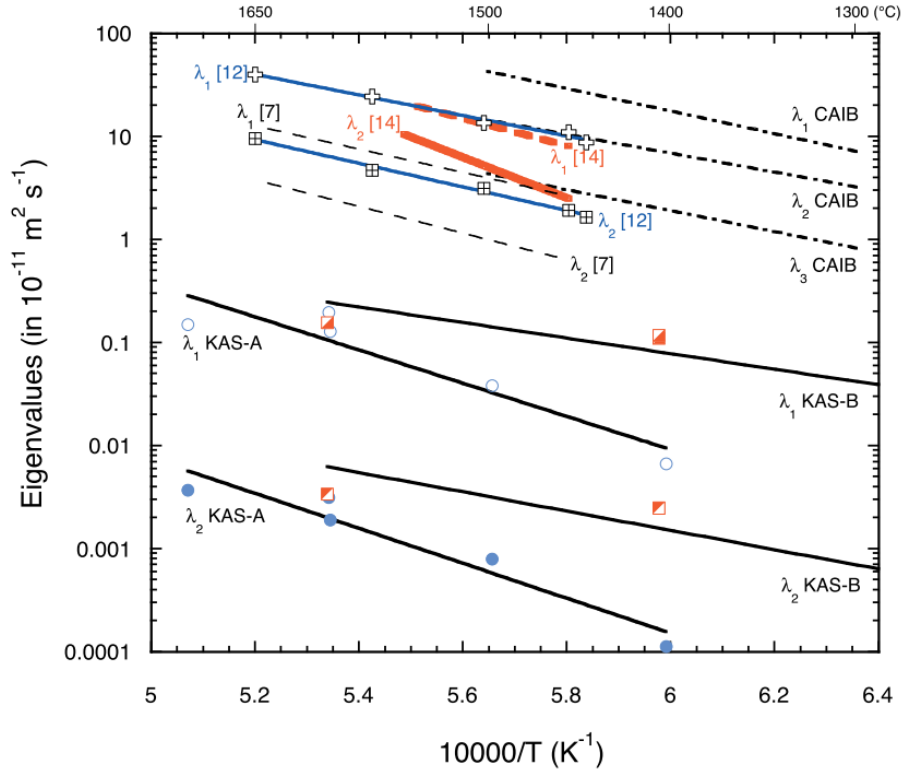


FIGURE 1.2 – Valeurs propres des matrices de diffusion déterminées dans des systèmes ternaires (KAS, CAS) et quaternaires (CMAS) représentées en fonction de la température réciproque (image tirée de [Liang 2010](#)).

est constitué de tétraèdres SiO_4 interconnectés par des liaisons oxygène pontant (BO, *Bridging Oxygen*). Dans toutes les compositions où $(\text{MO} + \text{M}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, qualifiées de peralcalines, la proportion de cations alcalins et/ou alcalino-terreux est en excès par rapport à la quantité nécessaire pour compenser le déficit de charge induit par l'incorporation d' Al^{3+} en coordinence 4 en tant que formateur du réseau vitreux (AlO_4^-). Tous ces alcalins et alcalino-terreux en excès contribuent alors à la dépolymérisation du réseau en adoptant un rôle de modificateur, formant des liaisons oxygène non-pontant (NBO, *Non-Bridging Oxygen*) avec les tétraèdres SiO_4 . Les différents environnements tétraédriques TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$) sont désignés dans la suite de ce manuscrit par la notation Q^n , où n est le nombre d'oxygène pontants (BO).

Par son rôle, l'aluminium influence donc directement la polymérisation et l'environnement des espèces, impactant les propriétés physico-chimiques du verre (la viscosité tend à augmenter et la mobilité à diminuer avec la concentration en Al_2O_3) [[Cormier, 2021](#)]. Les données disponibles ne permettent pas d'établir une tendance nette de l'influence de ce paramètre sur la matrice de diffusion. Or, l'aluminium joue un rôle clé dans la description des phénomènes de diffusion entre un verre silico-sodo-calcique et des environnements en-

richis en aluminium (enceinte réfractaire, digestion de matières premières, couches minces SiO_2 dopées Al_2O_3).

1.2 Considérations structurales pour l'interprétation des mécanismes de diffusion dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Les réactions d'échange diffusif principales mises en évidence par les vecteurs propres permettent d'accéder à une vision locale et microscopique de la diffusion à partir de données macroscopiques. Parmi ces données, plusieurs systèmes présentent un intérêt majeur pour les compositions industrielles de verre plat, en particulier NCS, NAS, CAS, NCAS et NCASZ, les oxydes impliqués étant tous présents dans le bain de verre ou dans son environnement (enceinte réfractaire, couches barrières).

Dans le quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, d'intérêt majeur pour Saint-Gobain et l'industrie du verre plat, [Claireaux et al. 2016](#) ont proposé des schémas d'échange pour les réactions issues de la matrice de diffusion en considérant l'environnement local des espèces et les liaisons impliquées.

Par exemple, la réaction d'échange dominante $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$ pourrait être favorisée par une distribution non-homogène des éléments modificateurs (alcalins et alcalino-terreux) dans le verre, formant des canaux ioniques (*Modified Random Network* proposés par [Greaves et al. 1981](#)) concentrant des liaisons NBO et offrant une voie d'échange préférentielle pour ces éléments (Figure 1.3). Un tel mécanisme d'échange a également été observé par dynamique moléculaire [[Tilocca, 2010](#)]. La dynamique de cette réaction serait donc fortement influencée par la quantité d'oxygènes non-pontants dans la structure.

Le fait que le mécanisme d'échange sodium-calcium n'implique pas de rupture des liaisons entre l'oxygène et les formateurs de réseau peut expliquer pourquoi la valeur propre associée à cet échange est considérablement plus élevée que celles associées à l'échange des formateurs. En effet, la mobilité de l'aluminium et du silicium formateurs suppose la rupture et la création rapide de liaisons covalentes fortes Si-O et Al-O. Des espèces de coordinence élevée (Si^V , Al^V ou triclusters O^{III} [[Toplis et al., 1997](#)]), avec les liaisons plus longues et moins fortes leur étant associées, ont été proposées comme états de transition ou chemins réactionnels dans les réarrangements structuraux menant au transport de matière dans les structures hautement polymérisées [[Le Losq et al., 2014](#); [Stebbins, 2016](#)]. Sur ces considérations, [Claireaux et al. 2016](#) ont été en mesure de présenter un schéma

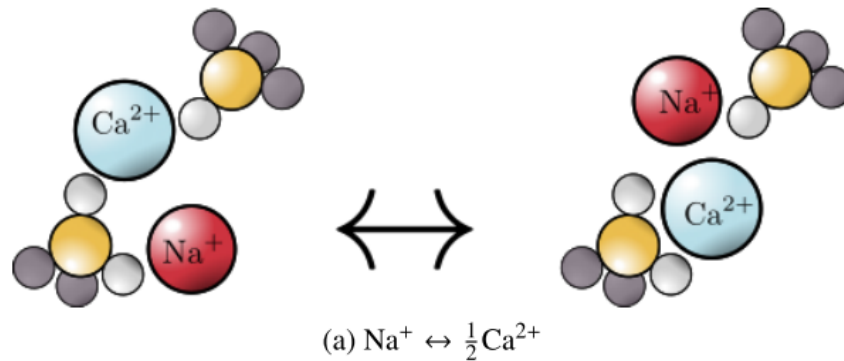


FIGURE 1.3 – Échange entre le sodium et le calcium dans un canal de modificateurs de réseaux concentrant des oxygènes non-pontants. Le silicium est en jaune, les oxygènes pontants sont en gris et les oxygènes non-pontants en blanc (image tirée de [Claireaux et al., 2016]).

de réaction pour les réactions d'échange impliquant les formateurs (Figure 1.4).

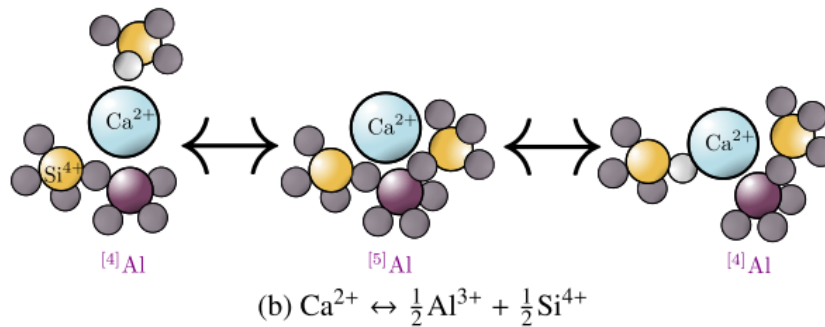


FIGURE 1.4 – Échange entre le calcium, le silicium et l'aluminium (réaction secondaire dans NCAS, dominante dans CAS) impliquant la formation d'une espèce de coordinence élevée (Al^V). Le silicium est en jaune, l'aluminium en violet, les oxygènes pontants sont en gris et les oxygènes non-pontants en blanc (image tirée de [Claireaux et al., 2016]).

Ces analyses des réactions d'échange en terme de mécanismes de diffusion mettent en évidence le besoin de considérer la structure du liquide fondu à plusieurs échelles pour comprendre l'origine du transport diffusif. La quantification de la structure du liquide à l'ordre local (coordinence, connectivité du réseau) et à moyenne distance (désordre topologique) semble donc primordiale. Considérant les mécanismes d'échanges supposés dans NCAS, il semblerait notamment que l'aluminium joue un rôle important dans ce contexte en modifiant l'environnement dans lequel les espèces diffusent. De plus, des analyses spectroscopiques par RMN ont mis en évidence que l'aluminium en coordinence 4 aurait tendance à se positionner dans des zones polymérisées du verre, isolées des canaux et des NBO [Allu et al., 2018]. Ceci impliquerait un éloignement des cations compensateurs

des chemins de diffusion préférentiels. La conséquence de cette délocalisation des éléments les plus mobiles sur la cinétique et les mécanismes de diffusion reste à élucider.

Les caractérisations structurales réalisées sur des verres du système $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sont relativement rares en comparaison à la quantité de données disponibles dans des systèmes aluminosilicates ternaire, mais suffisantes pour établir une première description de la structure dans ces compositions. Ainsi, l'aluminium est majoritairement présent en coordinence 4 dans les compositions peralcalines [Lee, 2005]. Des analyses par RMN du solide et dynamique moléculaire ont identifié une distribution non-homogène des cations Ca^{2+} et Na^+ , et la présence de sites préférentiels associés au calcium et au sodium, avec le sodium adoptant préférentiellement le rôle de compensateur dans l'environnement des tétraèdres AlO_4^- [Gambuzzi et al., 2014b,a, 2015; Sukenaga et al., 2016]. L'influence de la peralcalinité sur l'environnement structural de ces espèces et la formation possible d'espèces de haute coordinence n'a cependant pas été reporté.

1.3 Conclusion

L'étude des phénomènes de diffusion dans les systèmes complexes par l'approche multicomposante des vecteurs propres et des valeurs propres est un concept déjà bien établi en sciences de la Terre et plus récemment dans des compositions industrielles. Des données sont disponibles sur des gammes de température et de composition variées. Toutefois, la quasi-totalité des compositions étudiées est restreinte aux domaines peralcalins et ne permet donc pas de rendre compte de l'influence de variations de grande amplitude de la concentration en aluminium. Ces données trouveraient un intérêt pour la prédiction de profils de diffusion entre un verre massif et un réfractaire, un minéral (matière première ou cristal) ou un empilement de couches minces.

En outre, bien que l'approche par les vecteurs propres et valeurs propres permette d'accéder à des informations sur les voies microscopiques de diffusion, elle n'en reste pas moins qualitative. Il est donc nécessaire de confronter ces données extraites de profils de concentration à une étude structurale approfondie des profils de diffusion.

Chapitre 2

Stratégie expérimentale

Sommaire du chapitre

2.1	Système verrier et domaines d'intérêt	22
2.2	Expériences de diffusion	24
2.2.1	Design et formalismes	24
2.2.2	Critères de choix des composition et des conditions de diffusion	25
2.3	Choix des compositions	28
2.3.1	Compositions à haute peralcalinité	28
2.3.2	Compositions à faible peralcalinité	29
2.4	Détermination des conditions de diffusion transposables	33
2.5	Choix des méthodes de caractérisation	35
2.6	Conclusion	37

L'état de l'art présenté au chapitre précédent a mis en évidence le besoin d'acquérir des données complémentaires afin de pouvoir identifier l'influence de la composition sur les réactions et la cinétique de diffusion dans les système multicomposants. Par ailleurs, ces données extraites de profils de concentration macroscopiques nécessitent d'être confrontées à des mesures structurales pour interpréter les réactions sous forme d'échanges microscopiques. Dans cette optique, ce chapitre présente la méthodologie choisie pour l'étude de la diffusion multicomposante dans le système verrier $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sur une large gamme de composition. Les compositions d'intérêt sont sélectionnées sur la base de considérations chimiques, de stabilité dans les conditions de diffusion, et de viscosité aux températures d'élaboration atteignables par les méthodes conventionnelles. Le choix

des méthodes de caractérisation employées pour une étude cinétique et structurale est également présenté.

2.1 Système verrier et domaines d'intérêt

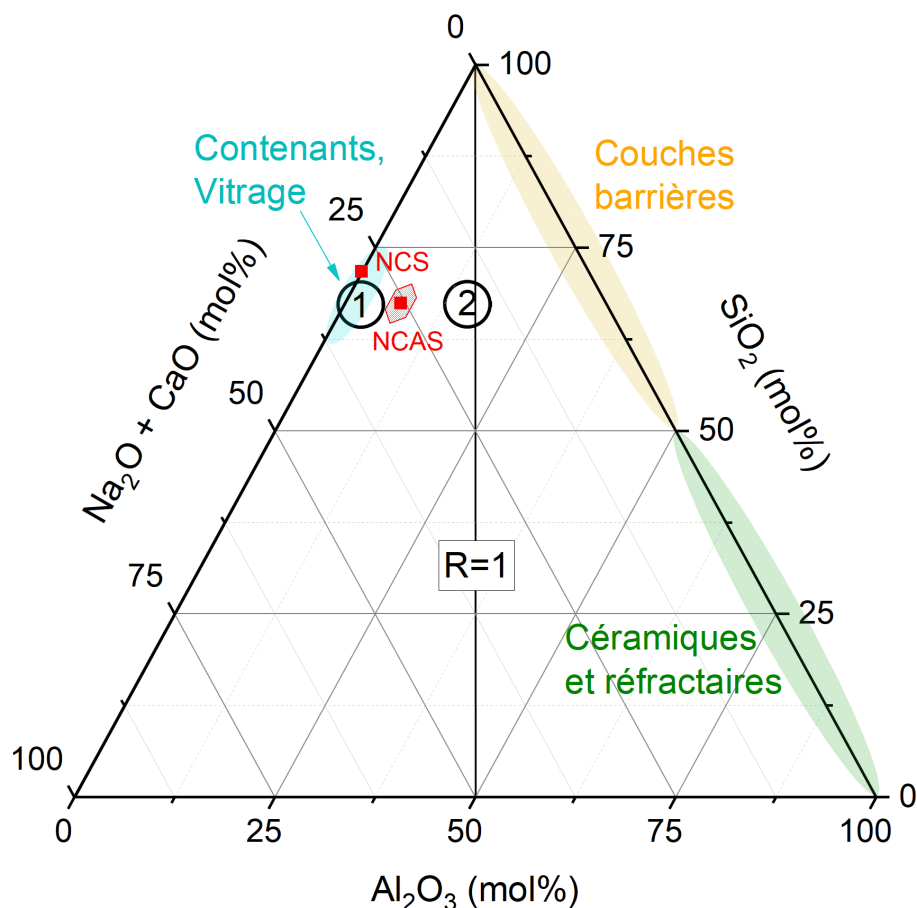


FIGURE 2.1 – Diagramme pseudo-ternaire du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. La ligne centrale marque le joint meta-alumineux pour lequel $R=(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3=1$. Les aires colorées identifient les gammes de composition d'intérêt pour différentes applications industrielles. Carrés rouges : compositions des matrices de diffusion calculées dans NCS [Wakabayashi and Oishi, 1978; Trial and Spera, 1994] et NCAS [Claireaux et al., 2016, 2019]; zone texturée : espace de compositions couvert par l'étude. 1 et 2 : zones de haute et faible péralcalinité visées dans cette étude, respectivement.

Le système d'oxydes choisi pour mener cette étude de diffusion multicomposante est le quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (NCAS). Cet ensemble d'oxydes présente un intérêt notable pour les verriers car il se trouve à l'intersection des domaines de composition employés pour un large spectre d'applications, principalement différenciées par leur teneur en

oxydes formateurs (SiO_2 , Al_2O_3) et modificateurs (Na_2O , CaO). Les aires colorées sur la Figure 2.1 illustrent quelques zones d'intérêt. On y trouve par exemple les verres de grande production utilisés pour les contenants ou le vitrage¹. Bien que majoritairement silico-sodo-calciques, ces produits contiennent souvent de très faibles teneurs en Al_2O_3 . Au-delà de ces compositions hautement peralcalines, l'introduction d' Al_2O_3 dans des compositions verrières est généralement synonyme de meilleures propriétés mécaniques et d'une résistance accrue à la corrosion [Varshneya and Mauro, 2019]. Ainsi, les fibres de verre de type E (alumino-borosilicates de Ca et Mg à faible teneur en alcalins) contiennent 10 à 15 mol% d' Al_2O_3 et sont les plus utilisées pour le renforcement des matrices polymère. Aux limites du système, sur le binaire SiO_2 - Al_2O_3 , les dépôts SiO_2 (dopés Al_2O_3) sont utilisés comme couches barrières à la diffusion des espèces alcalines d'un substrat vitreux vers un empilement de couches minces [Fehlner, 1997]. Cette technologie est utilisée pour les nouvelles générations de vitrages, comme les produits à basse émissivité. Enfin, de nombreuses compositions à haute teneur en Al_2O_3 (incluant pour la plupart une proportion non négligeable de ZrO_2) sont représentatives des phases présentes dans les produits céramiques et réfractaires utilisés dans les fours verriers. Tous ces produits sont exposés à des phénomènes de diffusion pendant leur cycle de vie, depuis leur élaboration à haute température jusqu'à leur mise en forme et leur vieillissement.

Dans l'optique d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes de transport diffusif pour toutes les applications citées précédemment, l'objectif de ce travail est d'étudier l'évolution de ces propriétés en fonction de deux paramètres : la composition et de l'environnement structural des différents composants du système. Nous avons pour cela cherché à étendre les données de diffusion couplée existantes dans NCAS [Claireaux et al., 2016, 2019] pour différentes teneurs en Al_2O_3 ; cela inclut le sous-système ternaire Na_2O - CaO - SiO_2 (NCS) [Wakabayashi and Oishi, 1978; Trial and Spera, 1994] comme point de comparaison. Comme cela a été mentionné dans le Chapitre 1, les propriétés physico-chimiques des aluminosilicates sont fortement corrélées à la proportion de cations modificateurs et compensateurs dans le réseau vitreux. La proportion d'espèces modificatrices disponibles après avoir assumé une compensation totale du déficit de charge apporté par les cations Al^{3+} peut être quantifiée par le rapport R , avec $R = (\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ dans notre système. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la diffusion couplée, nous avons donc entrepris de caractériser deux espaces de compositions supplémentaires dans NCAS : un espace de compositions à très haute peralcalinité ($R \gg 1$) (point 1 sur la Figure 2.1), proche des compositions type "float" ; un espace de compositions significativement enrichi en Al_2O_3 , proche du joint meta-alumineux ($R \approx 1$) (point 2 sur la Figure 2.1).

¹Ce type de verre est communément appelé verre "plat" ou "float", en référence au procédé de fabrication utilisé.

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que la réaction d'échange dominante dans les systèmes contenant plusieurs éléments alcalins et/ou alcalino-terreux correspond à l'interdiffusion de ces espèces. Dans les systèmes NCS et NCAS, cette réaction correspond à l'échange d'une mole de Na_2O avec une mole de CaO . Dans leur étude, [Claireaux et al. 2016](#) ont proposé que ces échanges impliquent majoritairement les espèces modificatrices et se produisent par des chemins préférentiels, tels que les canaux ioniques définis par le *Modified Random Network*. Par notre démarche, nous visons ici à contrôler la disponibilité d'espèces modificatrices dans le réseau vitreux. A proximité de la ligne de compensation, une nette majorité des cations Na^+ et Ca^{2+} compense le déficit de charge de l' Al^{3+} . L'absence d'éléments modificateurs et de liaisons non-pontantes pourrait ainsi inhiber l'échange dominant entre Na^+ et Ca^{2+} . Dans ces conditions, il est alors envisageable de mettre en évidence de nouveaux mécanismes d'échange jusque là minoritaires ou inexistants dans les compositions à faible concentration en Al_2O_3 . Ces informations seront précieuses pour élucider le rôle de la concentration et de l'environnement structural des différentes espèces sur les phénomènes de diffusion dans notre système.

2.2 Expériences de diffusion

2.2.1 Design et formalismes

Le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ contient 4 composants, une estimation réaliste de la matrice de diffusion nécessite donc au moins 3 couples de diffusion, de préférence orthogonaux [[Trial and Spera, 1994](#)]. Toutefois, une stratégie prudente consiste à augmenter le nombre d'expériences pour couvrir le plus d'échanges possibles entre les différents oxydes. Cette approche permet d'augmenter la précision des coefficients de la matrice de diffusion et de mettre en évidence certaines réactions cachées par la réaction dominante. Dans le cas présent, les données disponibles dans NCS et NCAS pour des compositions largement peralcalines permettent d'anticiper les directions d'échange dans un premier espace de compositions à faible teneur en Al_2O_3 [[Trial and Spera, 1994](#); [Claireaux et al., 2016](#)]. S'il est tentant de définir des directions d'échanges selon ces vecteurs, nous n'avons aucune certitude quant à leur persistance à proximité des compositions peralumineuses. Pour conserver une certaine cohérence dans notre approche du quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, nous avons donc décidé de reproduire le protocole à 6 couples de diffusion utilisé par [Claireaux et al. 2016](#). Ce protocole et les formalismes employés par la suite pour désigner les échantillons sont détaillés dans le paragraphe suivant.

Dans chaque espace de compositions, **la matrice de diffusion est déterminée pour**

une composition moyenne C_0 à partir de 6 couples de diffusion symétriques par rapport à cette composition centrale. Chaque couple de diffusion fait intervenir deux gradients de concentration opposés, tout en conservant les autres concentrations constantes. Dans un système à 4 composants, ces 6 combinaisons correspondent à toutes les paires d'oxydes possibles, soit 12 verres à synthétiser. Pour couvrir un domaine de composition qui est le plus large et homogène possible, **l'amplitude des gradients de concentration est fixée à 5 wt%**. Cet écart satisfait l'approximation que les coefficients de diffusion sont constants dans l'espace de compositions tout en considérant des variations de densité et de viscosité négligeables [Trial and Spera, 1994]. Un contraste de 5 wt% est également suffisamment important pour limiter l'influence du bruit des mesures sur les résultats. **Chacun des 12 verres est synthétisé avec un excès de 2.5 wt% dans un oxyde et un défaut de 2.5 wt% dans un second oxyde par rapport à la composition C_0** . Les verres sont identifiés par deux lettres XY, où X et Y font référence à un excès ou un défaut de 2.5 wt% dans un oxyde, respectivement. Les oxydes sont identifiés de la façon suivante : N pour Na_2O , C pour CaO , A pour Al_2O_3 et S pour SiO_2 . A titre d'exemple, le verre identifié CN contient +2.5 wt% CaO et -2.5 wt% Na_2O par rapport à la composition C_0 . Le couple de diffusion $\text{CaO-Na}_2\text{O}$ faisant intervenir deux gradients opposés de 5 wt% de CaO et Na_2O est alors noté CN-NC (ou NC-CN). Selon cette notation, le premier verre du couple est disposé au fond du creuset pour le recuit de diffusion et correspond à une position négative par rapport à une interface localisée à $x = 0$. Dans ce qui suit, **nous désignerons chaque espace de composition par la notation Mx** , sous-entendant leur exploitation pour calculer une matrice de diffusion M à une concentration moyenne x d' Al_2O_3 (en mol%).

2.2.2 Critères de choix des composition et des conditions de diffusion

La préparation d'expériences de diffusion est un processus long. A ce titre, il est nécessaire de procéder à une sélection rigoureuse des compositions et des conditions expérimentales pour minimiser tout risque d'imprévu. Cette section présente les critères et les outils utilisés pour définir les espaces de compositions d'intérêt et les conditions de diffusion, sur des critères de propriétés et de faisabilité. Les principaux critères sur lesquels nous nous sommes appuyés sont détaillés ci-après :

- **Composition.** Les compositions centrales C_0 des espaces de composition de différentes peralcalinités ont été définies à partir de la composition C_0 de l'espace NCAS à 7 mol% ($M7-C_0$) étudié par [Claireaux et al. 2016](#). Pour cela, la concentration en

Al_2O_3 a été ajustée tout en préservant le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ constant. La teneur en SiO_2 est maintenue à un taux d'environ 66 mol%.

	wt%	mol%
Na_2O	13.3	13.5
CaO	10.8	12.1
Al_2O_3	11.4	7.0
SiO_2	64.5	67.4
$\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$		1.11
R		3.64

TABLEAU 2.1 – Composition du verre de référence M7-C₀ [Claireaux et al., 2016].

- **Conditions de synthèse des verres.** La réalisation d'expériences de couples de diffusion requiert de pouvoir synthétiser des échantillons de verre massifs et homogènes. Une étape de recuit est également nécessaire pour que les échantillons gardent leur intégrité pendant les différents traitements mécaniques de préparation que nous détaillerons par la suite. Pour ces raisons, les compositions et les températures de traitement ont été sélectionnées de sorte que les températures permettant une homogénéisation suffisante des mélanges fondus soient atteignables par les voies de synthèse classiques. Ce critère s'applique principalement au choix des compositions enrichies en Al_2O_3 , pour lesquelles des températures de synthèse supérieures à 1600°C sont généralement nécessaires. Nous avons fixé cette température limite de synthèse à 1650°C compte tenu des conditions optimales d'utilisation des équipements à notre disposition. Une température d'affinage de 200°C supérieure à la température de liquidus (T_{liq}) sera considérée satisfaisante pour synthétiser des échantillons massifs à des taux élevés d' Al_2O_3 .
- **Transposabilité des données de diffusion.** Gardant en tête la vision d'un modèle de diffusion prédictif, il est intéressant que les données acquises en différents points du système soient comparables. L'objectif est donc de définir des conditions expérimentales pour lesquelles les mobilités atomiques sont similaires. Dans des conditions super-liquidus éloignées de la transition vitreuse, la cinétique de diffusion des espèces les plus lentes semble être intimement liée au transport visqueux [Claireaux et al., 2019; Pablo et al., 2017]. Sur ces considérations, deux paramètres semblent pertinents pour réaliser notre sélection : la viscosité dynamique, et la température de transition vitreuse (T_g). Nous avons donc cherché, dans la mesure du

possible, à déterminer des matrices de diffusion à viscosité et écart à la T_g ($T - T_g$) comparables. Les températures de diffusion considérées pour ces expériences s'étendent du liquidus aux températures d'intérêt pour les procédés verriers, soit autour de 1500°C.

La sélection des compositions s'est appuyée sur un ensemble de prédictions réalisées à l'aide des programmes SciGlass (*AKos GmBH*, v7.7) et FactSage (v7.2) [Bale et al., 2002].

La base de données de SciGlass recense des données physico-chimiques empiriques de milliers de compositions verrières. Le logiciel offre la possibilité de prédire ces propriétés sur de larges gammes de compositions à partir de modèles construits sur l'analyse statistique des données disponibles [Mazurin, 2005]. Cet outil a été utilisé pour estimer les densités théoriques et la T_g des différents verres. Les modèles utilisés ont été sélectionnés de sorte que l'ensemble des compositions soit inclus dans leur intervalle de fiabilité.

FactSage contient des bases de données thermodynamiques permettant de calculer des équilibres de phases en fonction de la composition et des conditions de température et de pression par minimisation de l'énergie de Gibbs. Les prédictions thermodynamiques ont été réalisées avec la base de données *FToxid*, qui est optimisée pour un ensemble d'oxydes purs et de solutions d'oxydes. Cette base de donnée est largement utilisée pour les aluminosilicates fondus. Les systèmes binaires, ternaires et quaternaires contenant les oxydes SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et Na_2O sont complètement optimisés dans la version 7.2.

Les viscosités ont été estimées avec le module *Viscosity* de FactSage. Ce module se distingue d'autres modèles prédictifs en corrélant la viscosité à la connectivité du réseau vitreux. La polymérisation du réseau peut en effet être reliée à la probabilité de formation des liaisons entre les oxydes formateurs. Cette probabilité est calculée à partir d'un Modèle Quasi-Chimique Modifié [Pelton et al., 2000; Pelton and Chartrand, 2001] avec les paramètres de la base *FToxid*. Les viscosités de l'ensemble des compositions ont été calculées avec la base de données *Melts* (notée par la suite FS-Melts) du module *Viscosity*, dont l'utilisation est optimisée pour les liquides de viscosité inférieure à $\log_{10}(\eta, \text{Pa.s}) = 6.5$. Les prédictions de ce modèle ont montré être en excellent accord avec les données expérimentales disponibles dans le ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ de chaque côté du joint meta-alumineux [Bale et al., 2016]. Nous avons étendu cette comparaison aux données disponibles dans le ternaire $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ pour inclure l'effet de l'oxyde CaO [Toplis and Dingwell, 2004]. Un bon accord a également été constaté entre les viscosités calculées et expérimentales pour ce jeu de données.

2.3 Choix des compositions

2.3.1 Compositions à haute peralcalinité

Le premier espace de compositions considéré dans ce travail est appauvri en Al_2O_3 par rapport à la composition de référence M7- C_0 (Tableau 2.1). La concentration moyenne de cet espace a été fixée en abaissant la teneur en Al_2O_3 du verre de référence de 11.4 à 5 wt%, ce qui correspond à une évolution de 7 à 3 mol%. Le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ et la concentration en SiO_2 (en wt%) sont conservés². Ce changement correspond à une diminution de plus de 50% de la concentration en Al_2O_3 par rapport au verre M7- C_0 . Ce contraste devrait être suffisamment marqué pour observer l'influence de la peralcalinité tout en maintenant les concentrations à des taux détectables par les méthodes de caractérisation analytiques.

Le Tableau 2.2 présente les compositions, densités et T_g calculées de l'ensemble des verres de l'espace de compositions à 3 mol% Al_2O_3 (M3). Toutes les compositions sont largement peralcalines avec un R moyen environ trois fois supérieur à M7- C_0 . L'amplitude de variation de R atteint un facteur proche de 4 sur les couples AN-NA et CA-AC. A ce stade, il est important de noter que les différences de masse molaire entre les éléments impliquent des gradients molaires d'amplitude variable entre les couples. Dans le cas des oxydes CaO et SiO_2 , cette différence est légèrement supérieure à 5 mol% sur certains échanges et devra être considérée lors de l'analyse des profils. Les variations relatives de densité entre deux verres d'un même couple sont inférieures à 2.2% et supportent l'hypothèse de conservation de la masse sur les couples de diffusion.

Les températures de transition vitreuse calculées pour les verres M3 sont 20 à 30°C moins élevées que les valeurs expérimentales reportées dans l'espace de compositions à 7 mol% Al_2O_3 [Claireaux et al., 2019]. Cette variation est cohérente avec l'augmentation de la concentration en modificateurs et suppose des viscosités plus basses. La température de liquidus du verre M3- C_0 est calculée à 1127°C. Toutefois, les prédictions thermodynamiques indiquent une tendance à la séparation de phase pour des températures inférieures à 1200°C (se référer à la Figure 2.2, section suivante). Cette zone d'immiscibilité semble correspondre au domaine observé dans le ternaire $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) pour des taux de SiO_2 élevés et d' Al_2O_3 faibles [Eriksson and Pelton, 1993]. Sans preuve supplémentaire de la validité de ces prédictions dans notre système, il conviendra de surveiller l'apparition de zones démixées dans ces échantillons.

²Les compositions de cette partie du système sont toutes largement peralcalines. Nous avons choisi de conserver une concentration en SiO_2 massique constante pour rester cohérent avec les formalismes des études de diffusion dans la littérature.

	C ₀	CA	AC	AS	SA	AN	NA	CN	NC	CS	SC	NS	SN
(wt%)													
Na ₂ O	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	14.3	19.3	14.3	19.3	16.8	16.8	19.3	14.3
CaO	13.7	16.2	11.2	13.7	13.7	13.7	13.7	16.2	11.2	16.2	11.2	13.7	13.7
Al ₂ O ₃	5.0	2.5	7.5	7.5	2.5	7.5	2.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SiO ₂	64.5	64.5	64.5	62.0	67.0	64.5	64.5	64.5	64.5	62.0	67.0	62.0	67.0
(mol%)													
Na ₂ O	16.5	16.3	16.8	16.7	16.4	14.2	18.8	14.1	19.1	16.5	16.6	19.0	14.1
CaO	14.9	17.4	12.3	15.1	14.8	15.1	14.8	17.6	12.2	17.6	12.2	14.9	14.9
Al ₂ O ₃	3.0	1.5	4.5	4.5	1.5	4.5	1.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
SiO ₂	65.5	64.7	66.4	63.7	67.4	66.2	64.9	65.4	65.7	62.9	68.2	63.0	68.0
R	10.51	22.84	6.40	7.01	21.02	6.46	22.66	10.60	10.42	11.42	9.60	11.33	9.69
T (°C)	Densité théorique												
20	2.573	2.594	2.552	2.587	2.560	2.560	2.582	2.582	2.560	2.608	2.537	2.597	2.547
1200	2.378	2.393	2.362	2.386	2.369	2.379	2.373	2.395	2.356	2.402	2.352	2.383	2.371
1300	2.361	2.377	2.346	2.370	2.353	2.364	2.356	2.379	2.340	2.385	2.337	2.366	2.356
1400	2.347	2.362	2.332	2.354	2.339	2.350	2.341	2.365	2.325	2.369	2.323	2.351	2.342
T _g (°C)	577	570	582	581	570	596	542	589	540	574	567	555	592

TABLEAU 2.2 – Compositions et propriétés calculées des verres de l’espace de compositions à 3 mol% Al₂O₃ (M3), réparties par couples. Les concentrations en gras indiquent une déviation par rapport à la composition C₀. Les densités théoriques et les températures de transition vitreuse ($\eta=10^{12}$ Pa.s) ont été calculées à partir du modèle de Priven [Priven, 2004]. Le verre le plus dense de chaque couple sur la gamme 1200-1400°C est indiqué en bleu.

2.3.2 Compositions à faible peralcalinité

La sélection de l’espace de compositions à teneur élevée en Al₂O₃ est compliquée par nos critères de faisabilité et de stabilité des échantillons dans les conditions de synthèse et de diffusion. Pour rappel, l’objectif est de s’approcher le plus possible du joint meta-alumineux (R=1). Considérant nos critères de faisabilité, nous avons donc cherché dans un premier temps à estimer les températures de liquidus à proximité de cette composition. Pour ce faire, nous avons calculé une coupe isoplèthe du diagramme de phase à 66 mol% SiO₂ et Na₂O/CaO constant. Ce diagramme est présenté sur la Figure 2.2.

Au-delà de 13 mol% Al₂O₃, les prédictions thermodynamiques indiquent une augmentation rapide de T_{liq} depuis 1200°C jusqu’à dépasser 1400°C pour 17 mol% Al₂O₃ (R=1). Ce comportement est corrélé à l’entrée dans les domaines de stabilité des phases cristallines type feldspath et mullite, dont les points de fusion sont élevés. La stabilité de ces phases cristallines à 1400°C est menaçante pour tout recuit de diffusion réalisé

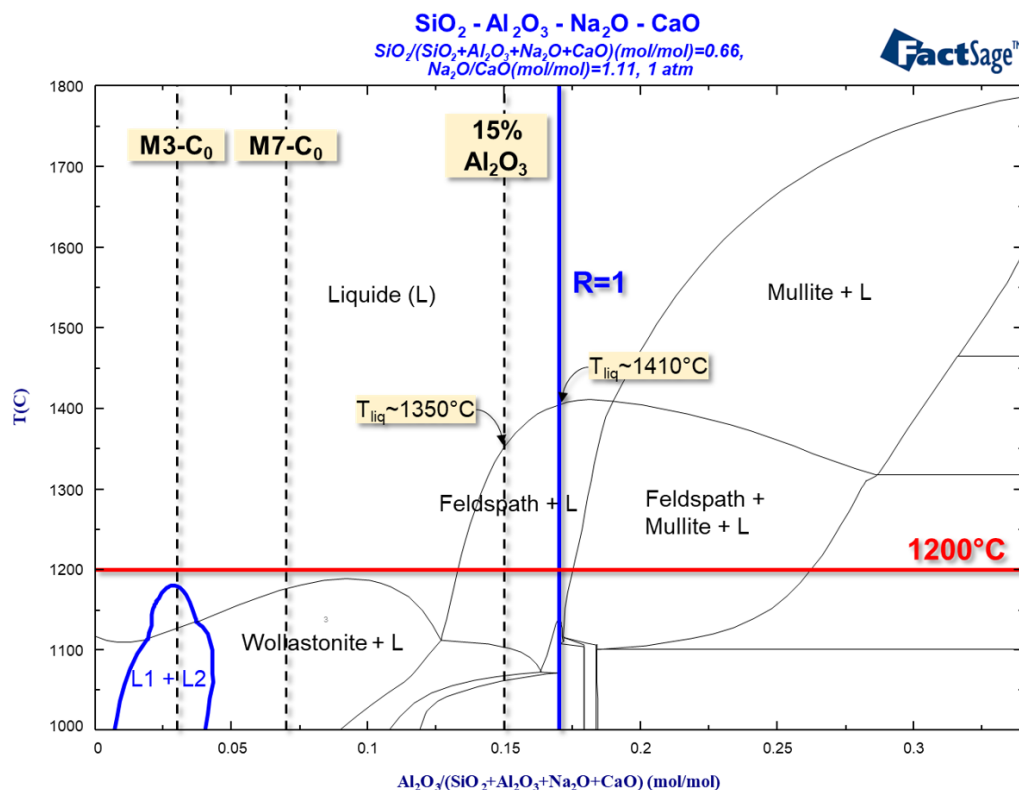


FIGURE 2.2 – Coupe isoplèthe du diagramme $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ pour 66 mol% SiO_2 et $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}=1.11$. Le domaine délimité par une ligne bleue et noté "L1+L2" identifie la prédiction d'un domaine d'immiscibilité entre deux phases liquides. Les lignes verticales pointillées indiquent les compositions à 3, 7 et 15 mol% Al_2O_3 . La température de recuit de diffusion utilisée dans [Claireaux et al. 2016](#) est identifiée par une ligne horizontale pour référence.

jusqu'à 1500°C. Cela est d'autant plus vrai en considérant qu'une augmentation de T_{liq} est à prévoir sur les compositions enrichies en formateurs et appauvries en alcalins (AC, AN, AS, SN, CN). Une composition C_0 à 15 mol% Al_2O_3 ($T_{liq} \approx 1350^\circ\text{C}$) a donc plutôt été considérée pour faciliter la synthèse et l'utilisation de ces verres dans des couples de diffusion.

Le Tableau 2.3 présente les compositions, densités, T_{liq} et T_g calculées de l'ensemble des verres de l'espace de compositions à 15 mol% Al_2O_3 (M15). Comme pour les verres M3, nous notons qu'une partie des gradients molaires a une amplitude de 5 à 6 mol%. En dehors des verres AC et AN, toutes les compositions sont légèrement décalées dans le domaine peralcalin par rapport à la ligne de compensation. Dans cette configuration, les couples AC-CA et AN-NA présentent l'intérêt majeur d'impliquer un échange entre une structure avec un excès de modificateurs et une autre où sodium et calcium sont

en théorie exclusivement compensateurs. La littérature ne fait pas mention de ce type d'échange entre compositions peralcalines et peralumineuses³.

	C ₀	CA	AC	AS	SA	AN	NA	CN	NC	CS	SC	NS	SN
(wt%)													
Na ₂ O	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	6.9	11.9	6.9	11.9	9.4	9.4	11.9	6.9
CaO	7.6	10.1	5.1	7.6	7.6	7.6	7.6	10.1	5.1	10.1	5.1	7.6	7.6
Al ₂ O ₃	23.1	20.6	25.6	25.6	20.6	25.6	20.6	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1	23.1
SiO ₂	59.9	59.9	59.9	57.4	62.4	59.9	59.9	59.9	59.9	57.4	62.4	57.4	62.4
(mol%)													
Na ₂ O	10.0	9.9	10.1	10.1	9.9	7.4	12.5	7.3	12.7	10.0	10.0	12.7	7.3
CaO	9.0	11.8	6.1	9.1	8.9	9.1	8.9	11.9	6.1	11.9	6.1	9.0	9.0
Al ₂ O ₃	15.0	13.2	16.8	16.8	13.2	16.8	13.2	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
SiO ₂	66.0	65.1	66.9	64.0	68.0	66.7	65.3	65.8	66.2	63.1	68.9	63.3	68.7
R	1.27	1.64	0.97	1.14	1.42	0.98	1.62	1.29	1.25	1.46	1.07	1.44	1.09
T (°C)	Densité théorique												
20	2.494	2.519	2.468	2.497	2.481	2.478	2.508	2.503	2.483	2.524	2.455	2.515	2.465
1400	2.320	2.340	2.318	2.329	2.317	2.335	2.328	2.332	2.308	2.343	2.302	2.329	2.317
1500	2.308	2.328	2.306	2.316	2.305	2.323	2.317	2.321	2.296	2.331	2.290	2.317	2.306
1600	2.297	2.316	2.295	2.305	2.295	2.312	2.306	2.310	2.285	2.319	2.279	2.305	2.296
T _{liq} (°C)	1353	1242	1381	1390	1275	1416	1110	1401	1239	1335	1353	1203	1396
T _g (°C)	728	709	830	742	711	829	661	791	687	722	789	672	798

TABLEAU 2.3 – Compositions et propriétés calculées des verres de l'espace de compositions à 15 mol% Al₂O₃ (M15), réparties par couples. Les concentrations en gras indiquent une déviation par rapport à la composition C₀. Les densités théoriques et les températures de transition vitreuse ($\eta=10^{12}$ Pa.s) ont été calculées à partir du modèle de Priven [Priven, 2004]. Les températures de liquidus (T_{liq}) ont été calculées avec FactSage. Le verre indiqué en bleu désigne le verre destiné à être placé dans le fond du creuset pour les recuits de diffusion. Il s'agit du verre le plus dense sur la gamme 1400-1600°C, ou du verre ayant le liquidus le plus élevé si T_{liq1} » T_{liq2}.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait qu'aux taux d'Al₂O₃ considérés, tout gradient de concentration est susceptible d'impliquer une variation importante de la viscosité et des températures T_g et T_{liq}. Ces écarts atteignent des extrêmes sur les couples formateur-modificateur tels que AN-NA, pour lequel $\Delta T_g > 150^\circ\text{C}$ et $\Delta T_{liq} > 300^\circ\text{C}$. Avec des densités estimées proches (variations relatives < 2% sur un couple), ces différences de comportement en température sont susceptibles d'engendrer des gradients de viscosité

³Des échanges entre compositions peralumineuses ont tout de même été réalisés dans le ternaire K₂O-Al₂O₃-SiO₂ (KAS) [Chakraborty et al., 1995a]

favorisant l'apparition de phénomènes de convection. En cas d'écart supérieur à 100°C sur ces grandeurs, il conviendra donc de disposer le verre au caractère le plus réfractaire au fond du creuset lors des expériences de diffusion.

Au terme de cette première phase de sélection, l'ensemble des compositions sélectionnées satisfait nos critères de composition et de faisabilité. Les espaces de composition couverts par l'étude sont replacés dans le pseudo-ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ avec les données de la littérature sur la Figure 2.3.

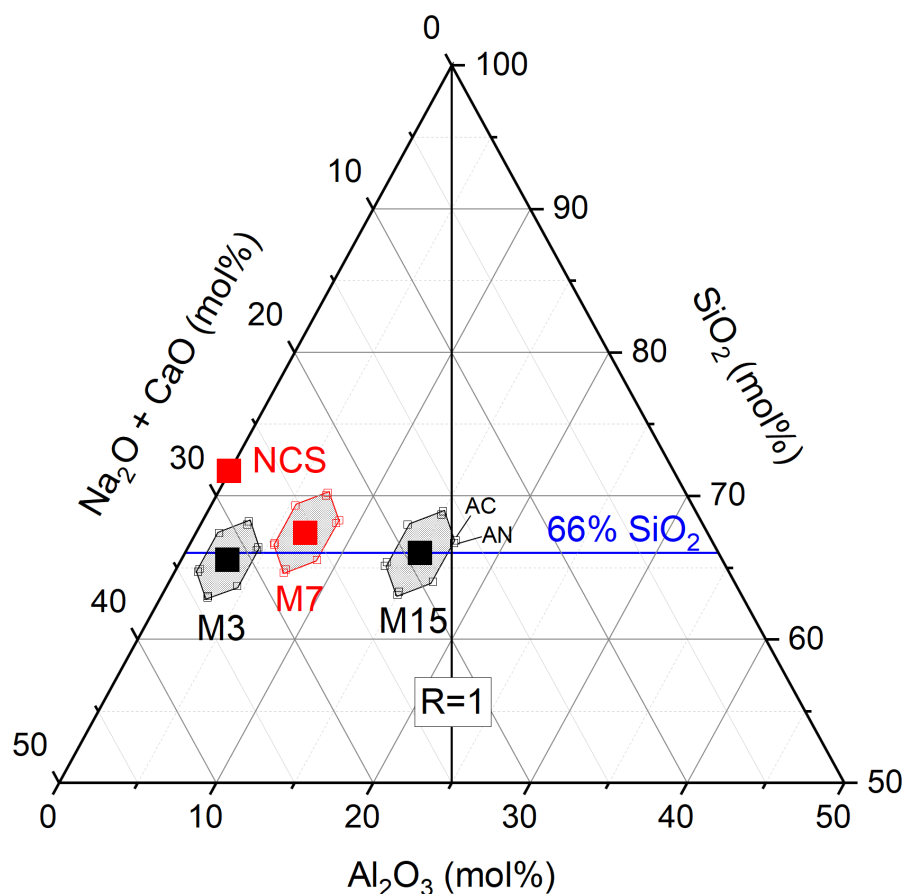


FIGURE 2.3 – Représentation des espaces de compositions considérés dans cette étude dans le pseudo-ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. En rouge : espaces de composition étudiés dans la littérature (NCS [Wakabayashi and Oishi, 1978; Trial and Spera, 1994], NCAS 7 mol% Al_2O_3 (M7) [Claireaux et al., 2016, 2019]). Les symboles pleins indiquent les compositions moyennes des espaces de compositions, les symboles vides les compositions des verres des couples de diffusion. Les zones texturées illustrent l'étendue des espaces de compositions couverts par chaque matrice de diffusion.

2.4 Détermination des conditions de diffusion transposables

Une fois les compositions sélectionnées, nous avons cherché à déterminer des conditions de diffusion transposables entre les différents espaces de composition. Les températures de recuit ont pour cela été optimisées par rapport aux données existantes à la composition M7-C₀. [Claireaux et al. 2019](#) ont calculé des matrices de diffusion en ce point pour différentes températures. Cependant, seule la matrice calculée à 1200°C est optimisée à partir des six couples de diffusion, des problèmes de convection ayant été rencontrés sur certains échanges aux températures plus élevées. Ce sont donc les conditions de l'expérience M7 1200°C qui ont été fixées comme référence.

Pour procéder à cette sélection, la viscosité des verres Mx-C₀ est calculée sur l'intervalle 1000-1600°C, puis représentée en fonction de l'écart à la transition vitreuse (T-T_g). Les températures de recuit dites transposables sont alors repérées par les conditions permettant d'approcher au plus près la viscosité du verre M7-C₀ à T=1200°C. Ces températures doivent être supérieures au liquidus, et suffisamment élevées pour prévenir les phénomènes de cristallisation ou de séparation de phase. Cette analyse est présentée sur la Figure 2.4.

Après considération des critères de stabilité, les températures de recuit permettant de se rapprocher au plus près des conditions de l'expérience M7 1200°C sont : 1200°C pour M3, 1500°C pour M15 (symboles pleins sur la Figure 2.4). Dans ces conditions, les viscosités estimées des verres moyens sont séparées de moins d'un ordre de grandeur entre les différents espaces de compositions. Cependant, il est à noter qu'une différence de 300°C sur la température de diffusion est considérable et susceptible d'impacter la mobilité des formateurs et dans une plus grande mesure des modificateurs/compensateurs, d'autant plus qu'à 1500°C, les verres enrichis en Al₂O₃ sont 200°C plus éloignés de la T_g par rapport aux compositions M3 et M7 à 1200°C. L'impact du couple température-viscosité sur la mobilité des formateurs peut être estimé par la diffusivité d'Eyring :

$$D^E = \frac{k_B T}{\eta d} \quad (2.1)$$

avec η la viscosité dynamique, k_B la constante de Boltzmann et $d = 2.8 \text{ \AA}$ la distance moyenne de saut élémentaire associée au processus de diffusion. Les coefficients D^E ont été calculés à 1200°C et 1500°C pour les compositions moyennes en utilisant les viscosités calculées par FactSage (Tableau 2.4). On peut constater que les coefficients calculés à 1200°C pour M3 et M7 et à 1500°C pour M15 sont du même ordre de grandeur. L'hypothèse d'une mobilité comparable des formateurs (espèces les plus lentes) semble donc

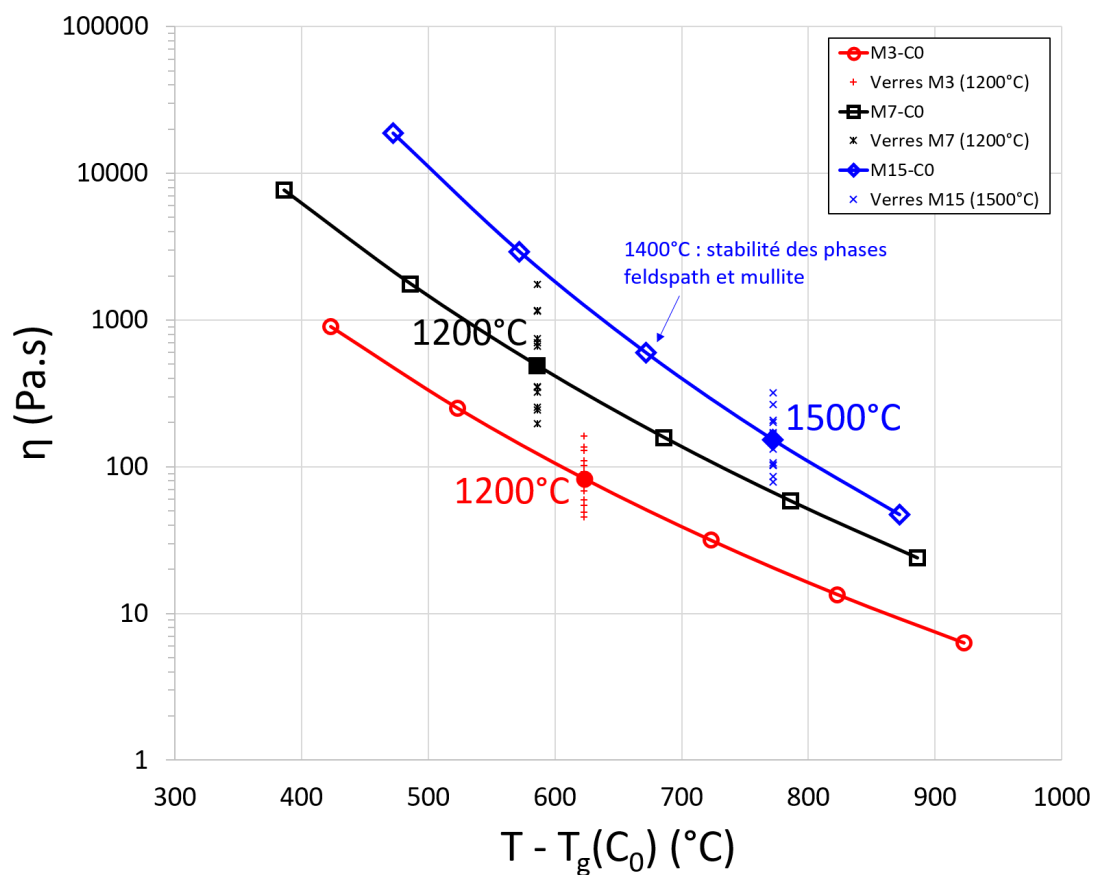


FIGURE 2.4 – Viscosité dynamique (η) des compositions $Mx-C_0$ en fonction de l'écart à la transition vitreuse ($T-T_g$). Les symboles pleins indiquent les conditions expérimentales comparables d'après nos critères. Les viscosités de l'ensemble des verres de l'espace sont représentées sur ces points en fonction de l'écart à la T_g du verre moyen. Données calculées avec la base de donnée FactSage *Melts*.

raisonnable dans ces conditions.

T (°C)	D^E (m ² .s ⁻¹)		
	M3-C ₀	M7-C ₀	M15-C ₀
1200	8.75×10^{-11}	1.49×10^{-11}	3.85×10^{-13}
1500	1.39×10^{-9}	3.67×10^{-10}	5.71×10^{-11}

TABLEAU 2.4 – Diffusivité d'Eyring des verres moyens à 1200°C et 1500°C.

Pour résumer - Dans chaque espace de composition, une expérience de diffusion sera réalisée dans des conditions visant à émuler la mobilité des composants lors de l'expérience M7 1200°C [Claireaux et al., 2016]. L'objectif est d'obtenir des données de diffusion transposables en différents points du système, sous la forme des matrices de diffusion.

Dans l'espace de composition M3, une matrice de référence sera calculée à partir d'une expérience réalisée à 1200°C. Des expériences complémentaires pourront être réalisées à plusieurs températures comprises entre 1200 et 1500°C pour extraire des énergies d'activation et vérifier la persistance des réactions d'échange avec la température. Dans l'espace de composition M15, l'objectif est de parvenir à calculer une matrice de diffusion proche du joint de compensation à partir d'un jeu de profils obtenus à 1500°C. Ces données permettront d'observer l'influence de la peralcalinité sur la matrice de diffusion et les réactions d'échange.

2.5 Choix des méthodes de caractérisation

Ce travail vise à acquérir une vision globale des phénomènes de diffusion sur une large gamme de compositions et de températures d'intérêt pour les procédés d'élaboration verriers. Pour arriver à cet objectif, nous avons adopté une approche multi-échelle consistant à étudier de manière conjointe les couplages diffusifs et la structure du verre dans les échantillons de diffusion.

En amont des expériences de diffusion, les propriétés clés de verres massifs (viscosité, températures de transition) seront déterminées expérimentalement pour valider l'approche théorique. À l'issue des traitements thermiques, les profils de concentrations macroscopiques seront ensuite analysés par microsonde électronique. L'analyse des profils obtenus dans chaque espace de composition, et pour chaque température de traitement, par le formalisme de diffusion multicomposante permettra de quantifier les matrices des coefficients de diffusion couplés. Les phénomènes observés le long des gradients de composition seront interprétés en termes de réactions d'échange élémentaires par les vecteurs propres de la matrice de diffusion, dont les fréquences sont quantifiées par les valeurs propres correspondantes. Cette quantification de la matrice de diffusion en fonction de la composition et de la température permettra de sonder la persistance des réactions d'échange dans les différentes régions du diagramme.

En parallèle, nous chercherons à renforcer l'interprétation des vecteurs et valeurs propres de la matrice de diffusion par l'étude systématique de la structure des échantillons le long des gradients de composition. La résolution du paysage moléculaire dans le liquide (coordination, ordre à moyenne distance) est en effet nécessaire pour comprendre l'orientation des vecteurs gouvernant les échanges à haute température. Dans un premier temps, l'environnement structural des différentes espèces dans les verres massifs sera caractérisé par spectroscopies Raman et RMN. Une seconde étape consistera à quantifier

post-mortem les modifications structurales le long des profils de diffusion par des méthodes d'imagerie spectroscopique. Pour cela, nous procéderons à l'analyse systématique des échantillons de diffusion par imagerie Raman. La qualité des données acquises par cette méthode bénéficiera d'une excellente statistique. Ces mesures fourniront des informations sur l'environnement local des tétraèdres formateurs (espèces Q^n) et la connectivité du réseau vitreux avec des résolutions spatiales de l'ordre du μm . La déconvolution des jeux de données par des outils d'analyse multivariée [Woelffel et al., 2015] permettra d'associer un ensemble de contributions spectrales aux mécanismes d'échange des différents constituants du système. Enfin, nous innoverons par l'utilisation de l'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (IRM) comme outil de caractérisation sélectif de l'environnement structural des noyaux ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si sur des profils de concentration macroscopiques.

2.6 Conclusion

Deux espaces de composition du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ont été choisis pour mener cette étude, l'un hautement peralcalin contenant une concentration moyenne en aluminium de 3 mol%, l'autre au voisinage immédiat de la ligne de compensation de charge (15 mol% Al_2O_3). De par la différence du rapport $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (peralcalinité) à SiO_2 constant entre ces compositions, leurs propriétés physico-chimiques et l'environnement local des constituants sont notablement différents. Afin d'obtenir des données de diffusion comparables entre les différents points du système, nous avons choisi de travailler dans des conditions iso-viscosité, sur l'approximation que la mobilité des formateurs est proportionnelle à cette grandeur. La caractérisation des phénomènes diffusifs sera réalisée par une approche multi-échelle, combinant l'analyse des profils de concentration par la matrice de diffusion à des caractérisations structurales spectroscopiques (Raman et RMN).

Chapitre 3

Synthèse et caractérisation des verres étudiés

Sommaire du chapitre

3.1 Synthèse des verres	40
3.1.1 Verres à haute peralcalinité (M3)	40
3.1.2 Verres à faible peralcalinité (M15)	42
3.2 Comportement thermique des verres	45
3.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	45
3.2.2 Viscosité	48
3.3 Caractérisations structurales : spectroscopies Raman et RMN	50
3.3.1 Spectroscopie Raman : aspect théorique et expérimental	50
3.3.2 Spectres Raman	54
3.3.3 Spectroscopie RMN : aspect théorique et expérimental	62
3.3.4 Spectres RMN	67
3.4 Conclusion	75

Établir un lien entre propriétés de transport et structure requiert une connaissance fine des compositions d'intérêt, que ce soit à l'interface (compositions moyennes C_0) ou aux extrêmes des couples de diffusion. La première partie de cette étude multi-échelle a donc été consacrée à la synthèse et à la caractérisation des échantillons en amont des expériences de diffusion ; c'est l'objet de ce chapitre. La première partie détaille les protocoles de synthèse utilisés pour obtenir des verres massifs à différents taux d' Al_2O_3 . Nous présentons ensuite la caractérisation du comportement thermique et de l'environnement structural

de ces échantillons par différentes techniques analytiques. Chaque méthode d'analyse est succinctement présentée, et les protocoles d'acquisition détaillés. Les mesures réalisées sont présentées et discutées dans l'optique d'être appliquées à l'étude de la diffusion dans notre système.

3.1 Synthèse des verres

Deux séries de 13 échantillons ont été synthétisées dans cette étude, chacune étant constituée des 12 verres des couples de diffusion et du verre C_0 de chaque espace de composition. L'ensemble des verres a été élaboré sous forme de pièces massives (*bulk*) afin de pouvoir en extraire les échantillons nécessaires aux assemblages de diffusion. Nous avons cherché à obtenir des cylindres de diamètre 8 mm et de hauteur 4 à 7 mm pour reproduire le protocole expérimental décrit par [Ficheux et al. 2020](#). Les protocoles de synthèse des verres des séries M3 et M15 sont détaillés ci-après.

3.1.1 Verres à haute peralcalinité (M3)

Cette première série d'échantillons a été préparée à Saint-Gobain Recherche Paris sous forme de plaques de verre d'environ 1 kg. Ce format permet de disposer d'une grande quantité de matière pour chaque composition étudiée, et d'échantillons suffisamment épais pour procéder au carottage des cylindres de verre.

Pour cette procédure, des lots de matière de 1.2 kg sont pesés à partir des quantités appropriées de différents porteurs d'oxydes de qualité industrielle : SiO_2 (sable de Roncevaux, Samin), CaO (calcaire de Saint-Germain, Samin), Na_2O (carbonate de sodium, Novacarb) et Al_2O_3 (alumine calcinée, Keraglass). 300 ppm de coke sont également ajoutés pour l'affinage. Dans chaque couple, le verre possédant la densité théorique la plus élevée à haute température (en bleu dans le [Tableau 2.2](#)) est coloré avec une centaine de ppm d'oxyde de cobalt pour pouvoir repérer l'interface de diffusion. Le mélange de matières premières est homogénéisé dans un mélangeur Turbula pendant 15 min, puis introduit par petites fournées dans un creuset en platine rhodié de 800 cc préchauffé à $1550^{\circ}C$ par effet Joule. Le verre est affiné pendant 4 heures à cette température et mélangé mécaniquement toutes les heures à l'aide d'une tige en platine rhodié. A l'issue de cette phase d'affinage, le verre est coulé rapidement sur une plaque en acier, trempé à l'air, puis recuit pendant 3 heures à une température légèrement supérieure à sa température de transition vitreuse ($T_g + 5^{\circ}C$) pour dissiper les contraintes accumulées. Après un dernier refroidissement lent jusqu'à température ambiante, les plaques de verre élaborées

selon ce protocole sont transparentes, dépourvues de bulles et visuellement homogènes (Figure 3.1).

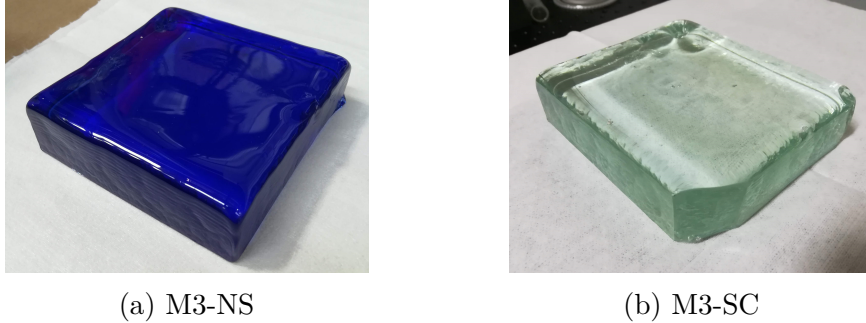


FIGURE 3.1 – Exemples de plaques de verre synthétisées en four Joule à Saint-Gobain Recherche Paris (a) avec coloration à l’oxyde de cobalt et (b) sans coloration. Les dimensions de ces échantillons sont approximativement $10 \times 10 \times 3$ en cm.

Avant de procéder à la découpe de ces échantillons de grande taille, nous avons cherché à sonder leur homogénéité chimique et structurale pour nous assurer d’obtenir des résultats cohérents tout au long de l’étude. Pour cela, nous avons eu l’idée d’acquérir des images Raman à la surface des plaques de verre. Cette méthode est intéressante pour plusieurs raisons : elle est non-destructive, ne requiert aucune préparation, et permet de couvrir une grande surface (jusqu’à 7×7 cm²). Les échantillons peuvent donc être analysés tels quels.

L’analyse des plaques de verre par imagerie Raman a mis en évidence des petites fluctuations de réponse spectrale à la surface des échantillons. Les images spectroscopiques reconstruites à partir des variations observées sur différents paramètres spectraux révèlent de grands motifs macroscopiques, manifestement liés au processus de coulée du verre, et traduisent une légère évolution de la structure et/ou de la composition sur la surface analysée. Toutefois, ces variations sont très faibles et localisées à proximité de la surface. Nous avons donc décidé d’exploiter uniquement le cœur des plaques de verre (>5 mm des surfaces) pour toute la suite de l’étude. Ces travaux en imagerie Raman ont fait l’objet d’une publication dans *Journal of Raman Spectroscopy* [Jacquemin et al., 2021], jointe en Annexe A. Le lecteur est invité à consulter cette ressource pour une description complète du protocole expérimental et des résultats.

Les compositions analysées sur cette série d’échantillons au terme de cette étape de contrôle sont reportées dans le Tableau 3.1. Pour chaque oxyde, l’écart moyen avec les compositions théoriques est inférieur à 0.3 wt%.

Verre	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
C ₀	16.67 (9)	13.54 (12)	5.24 (8)	64.58 (18)
CA	16.85 (24)	16.24 (16)	2.73 (6)	64.18 (22)
AC	16.75 (11)	11.63 (8)	7.84 (5)	63.78 (13)
AS	16.73 (7)	13.80 (8)	7.77 (8)	61.7 (12)
SA	16.18 (15)	15.09 (14)	2.49 (6)	66.25 (22)
AN	14.25 (14)	13.85 (15)	7.76 (11)	64.15 (18)
NA	18.69 (17)	13.73 (10)	2.42 (6)	65.16 (11)
CN	14.39 (9)	16.20 (10)	5.29 (8)	64.13 (7)
NC	18.83 (12)	11.20 (10)	5.30 (6)	64.67 (15)
CS	16.60 (10)	16.07 (7)	5.23 (9)	62.11 (12)
SC	16.43 (5)	11.50 (7)	5.29 (7)	66.78 (9)
NS	18.85 (29)	13.68 (8)	5.25 (7)	62.23 (27)
SN	14.31 (6)	14.08 (9)	5.25 (8)	66.36 (16)

TABLEAU 3.1 – Compositions des verres M3 synthétisés (en wt%). Les verres indiqués en bleu sont colorés à l’oxyde de cobalt. Mesures moyennes sur 10 pointés microsonde au coeur des plaques de verre. La valeur entre parenthèses indique la déviation standard sur la dernière décimale.

3.1.2 Verres à faible peralcalinité (M15)

La synthèse des échantillons enrichis en Al₂O₃ a été réalisée au CEMHTI. Ces verres ont été produits en plus petits volumes pour diminuer le temps d’affinage et limiter les phénomènes de volatilisation d’alcalins aux températures utilisées. S’il est commun de synthétiser des verres contenant des taux élevés d’Al₂O₃ par des procédés de fusion-trempe, il est beaucoup plus compliqué d’obtenir des échantillons massifs sans défauts. En effet, la viscosité élevée de ces compositions rend très difficile leur mise en forme par le procédé de coulée décrit précédemment. Une alternative est de recuire le verre dans le creuset de synthèse pour en extraire ensuite des morceaux utilisables (Figure 3.2).

Les verres M15 se situent à proximité de la ligne de compensation et présentent donc un intérêt structural majeur par rapport à l’ensemble des verres largement peralcalins déjà étudiés dans le système. Dans ces compositions, de faibles variations de concentrations sont susceptibles d’avoir de plus grosses conséquences. Pour faciliter la synthèse et limiter l’influence de traces dans ces compositions, le sable de Ronceveaux et le calcaire Saint-Germain sont donc remplacés par de la silice fine (Sibelco) et du carbonate de calcium (Fischer Scientific), respectivement. Les sources de sodium et d’aluminium restent identiques. Dans chaque couple, le verre destiné à être placé au fond du creuset pour les expériences de diffusion (en bleu dans le Tableau 2.3) est coloré avec quelques ppm d’oxyde de cobalt pour pouvoir repérer l’interface de diffusion. Les matières premières

sont pesées par lots de 50 g et broyées dans un mortier en agate avec de l'éthanol. Après séchage des poudres, une première fusion est réalisée avec 20-25 g de matières premières. Le creuset est inséré à froid dans le four et chauffé jusqu'à 1600°C en 3 heures pour initier la décomposition des carbonates. Le mélange fondu est alors maintenu à 1600°C pendant 2 heures, puis trempé en plongeant le bas du creuset dans de l'eau froide. La fritte de verre obtenue au terme de cette première fusion est broyée finement dans un mortier en agate avec de l'éthanol. Une seconde fusion est ensuite réalisée avec ≈ 15 g de la poudre obtenue, à 1600-1650°C pendant 2 à 5 heures (en fonction de la composition). Après cet affinage, l'échantillon est trempé à l'air puis recuit dans le creuset à ($T_g + 5^\circ\text{C}$) pendant 2 heures avant de refroidir progressivement à température ambiante. Les verres ainsi obtenus sont de qualité très satisfaisante (Figure 3.2a), même si quelques fines bulles subsistent sur certaines des compositions les plus visqueuses. La perte de masse sur cette étape de synthèse est inférieure à 0.2% et peut être considérée comme négligeable. Le travail mécanique du creuset permet finalement d'extraire une pièce de verre de taille suffisante et de plus petits morceaux (Figure 3.2b). Ce procédé a montré une bonne reproductibilité sur plus de 13 synthèses.



(a) Verre recuit après la seconde fusion.



(b) Morceaux de verre extraits du creuset.

FIGURE 3.2 – Illustration du protocole employé pour obtenir des pièces de verre massives avec les compositions enrichies en Al_2O_3 . Les pièces extraites ont un diamètre d'environ 3 cm.

Les compositions analysées de cette série d'échantillons sont reportées dans le Tableau 3.2. L'écart avec les compositions visées est faible mais peut atteindre un peu plus d'1 wt% sur les concentrations en Al_2O_3 et en SiO_2 . Les verres AC et AN (ainsi que SN, dans une moindre mesure) sont légèrement peralumineux ($R < 1$), conformément à ce qui était prévu.

Verre	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	R
(wt%)					
CA	9.23 (5)	10.08 (5)	21.28 (16)	59.41 (14)	
AC*	9.58 (5)	5.10 (5)	26.07 (16)	59.25 (14)	
AS	9.37 (8)	7.72 (10)	26.88 (15)	56.03 (14)	
SA	9.33 (8)	7.67 (10)	21.58 (15)	61.42 (14)	
AN*	7.00 (9)	7.68 (5)	26.34 (13)	58.99 (14)	
NA	11.77 (9)	7.57 (5)	21.32 (13)	59.39 (14)	
CN	6.67 (9)	10.37 (5)	24.69 (35)	58.27 (33)	
NC	11.65 (9)	5.30 (5)	22.80 (35)	60.25 (33)	
CS	8.99 (8)	10.21 (4)	24.06 (10)	56.74 (9)	
SC	9.35 (8)	5.08 (4)	23.88 (10)	61.69 (9)	
NS	12.20 (9)	8.22 (16)	23.69 (16)	55.89 (19)	
SN*	6.88 (9)	7.19 (16)	24.61 (16)	61.32 (19)	
(mol%)					
CA	9.75 (5)	11.78 (6)	13.68 (11)	64.79 (12)	1.57
AC*	10.39 (5)	6.12 (6)	17.19 (11)	66.3 (12)	0.96
AS	10.18 (8)	9.27 (11)	17.75 (11)	62.79 (14)	1.10
SA	9.90 (8)	8.99 (11)	13.91 (11)	67.2 (14)	1.36
AN*	7.58 (9)	9.19 (6)	17.34 (10)	65.89 (12)	0.97
NA	12.47 (9)	8.87 (6)	13.74 (10)	64.92 (12)	1.55
CN	7.16 (9)	12.29 (7)	16.09 (25)	64.46 (27)	1.21
NC	12.46 (9)	6.26 (7)	14.82 (25)	66.46 (27)	1.26
CS	9.63 (8)	12.07 (4)	15.65 (7)	62.65 (9)	1.39
SC	10.04 (8)	6.03 (4)	15.59 (7)	68.34 (9)	1.03
NS	13.07 (10)	9.73 (18)	15.43 (12)	61.77 (18)	1.48
SN*	7.39 (10)	8.54 (18)	16.08 (12)	67.98 (18)	0.99

TABLEAU 3.2 – Compositions des verres M15 synthétisés (en wt% et converties en mol%). Les verres indiqués en bleu sont colorés à l'oxyde de cobalt. Mesures moyennes sur 10 pointés microsonde au cœur des échantillons. La valeur entre parenthèses indique la déviation standard sur la dernière décimale. $R = (CaO + Na_2O) / Al_2O_3$ et une astérisque (*) indique un $R < 1$. Le verre C₀ n'a pas été analysé.

3.2 Comportement thermique des verres

Les verres synthétisés sont destinés à être utilisés dans différentes conditions de température, pour des expériences de diffusion ou des caractérisations par méthodes *in situ*. La caractérisation du comportement de ces échantillons face à un changement de température permet d'alimenter l'interprétation des données de diffusion et d'anticiper les phénomènes susceptibles d'invalidier les essais : cristallisation, séparation de phase ou convection sont typiquement à éviter. Dans ce but, des analyses DSC et des mesures de viscosité ont été réalisées sur une sélection d'échantillons. Les données expérimentales sont confrontées aux prédictions pour valider l'approche théorique.

3.2.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC, pour Differential Scanning Calorimetry) permet d'extraire des températures caractéristiques (transition vitreuse, cristallisation, fusion d'un composé/totale) d'un échantillon par comparaison des flux de chaleur nécessaires pour garder l'échantillon et une référence à température constante. La différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence est alors typiquement représentée en fonction de la température par une courbe dont les variations manifestent l'apparition de phénomènes exothermiques ou endothermiques.

Les analyses DSC de cette étude ont été réalisées au CEMHTI avec un appareil SETARAM Multi HTC 1600. Pour ces mesures, 500 mg de verre préalablement broyés sont insérés dans un creuset en platine rhodié de 700 μL ; la référence est un creuset identique vide. L'acquisition est réalisée sous un flux d'argon de 20 mL/min depuis la température ambiante jusqu'à 1500°C, avec une vitesse de chauffe constante de 10°C/min. La température de transition vitreuse est déterminée sur la courbe au point d'inflexion du premier événement endothermique, par la méthode des tangentes.

Tous les verres de la série M3 ont été analysés, ainsi que le verre M15-C₀. Les Figure 3.3 et Figure 3.4 présentent les analyses thermiques des verres M3-C₀ et M15-C₀ pour rendre compte du comportement moyen des deux séries d'échantillons. Sur les deux thermogrammes, le premier événement endothermique correspond à la transition vitreuse. Un pic exothermique de cristallisation est ensuite visible à plus haute température, puis suivi d'un ou deux pics endothermiques attribués à la fusion des phases en présence. La phase cristallisée est identifiée comme de la wollastonite (CaSiO₃) d'après le diagramme de phases (Figure 2.2). Ces prédictions sont en accord avec l'observation de cristaux de wollastonite à l'interface de couples de diffusion dans l'espace M7 [Claireaux et al., 2019].

Les caractéristiques du pic de cristallisation (position, largeur, amplitude) varient légèrement en fonction de la composition analysée, de sorte que sur la série M3, des cristaux sont susceptibles d'être observés entre 800 et 1150°C. Il conviendra donc d'éviter ces températures pour toute analyse *in situ*. Toutefois, toutes ces compositions fondent avant 1200°C. Le verre M15-C₀ fond lui à 1350°C, soit à une température proche de la température de liquidus calculée avec FactSage ($T_{liq}=1353^{\circ}\text{C}$). L'utilisation des compositions M15 à des températures inférieures à 1500°C n'est pas considéré.

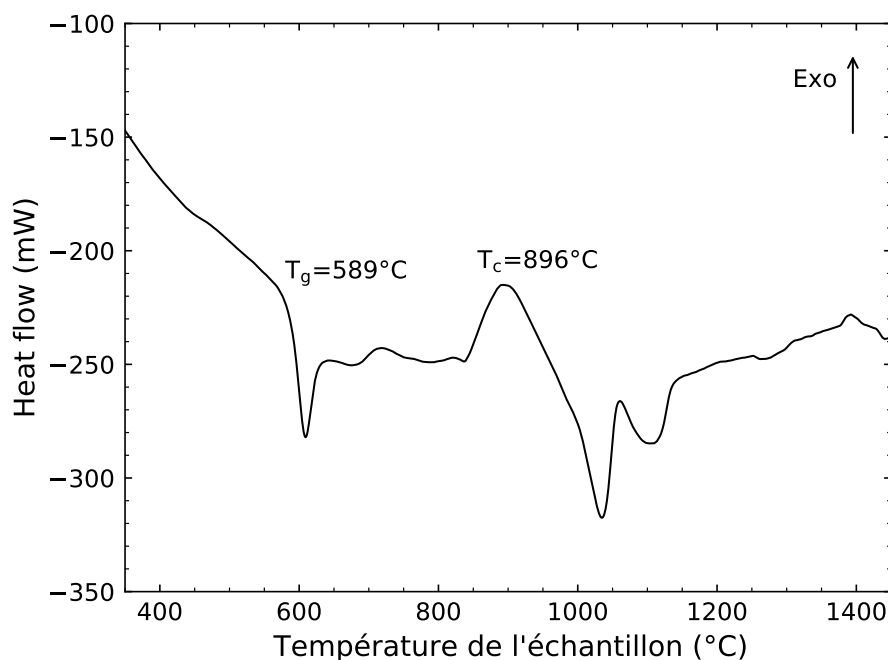


FIGURE 3.3 – Courbe de DSC du verre M3-C₀. La température de transition vitreuse (T_g) est déterminée par la méthode des tangentes. La température de cristallisation (T_c) correspond au sommet de l'exotherme.

Les températures de transition vitreuse déterminées par DSC sont reportées dans le Tableau 3.3 et comparées aux valeurs théoriques calculées avec la base de données SciGlass. Les valeurs expérimentales suivent les prédictions et confirment des faibles variations de T_g sur la série M3; les plus gros contrastes sont relevés pour les couples formateur-modificateur ($\Delta\text{AN-NA}=44^{\circ}\text{C}$).

L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est d'environ 10 à 30°C. Plusieurs auteurs ont mis en évidence que les valeurs obtenues par DSC sont régulièrement $\approx 20^{\circ}\text{C}$ plus élevées que les valeurs obtenues par dilatométrie ou à partir de mesures de viscosité [Toplis et al., 2001; Neuville et al., 2010], cette différence étant attribuée à l'inertie de la mesure sous l'effet de la rampe de chauffage. En prenant en compte cette correction, les valeurs de T_g calculées par le modèle SciGlass semblent donc fiables à $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Les tendances observées à partir des calculs théoriques sur M15 devraient donc être cohérentes.

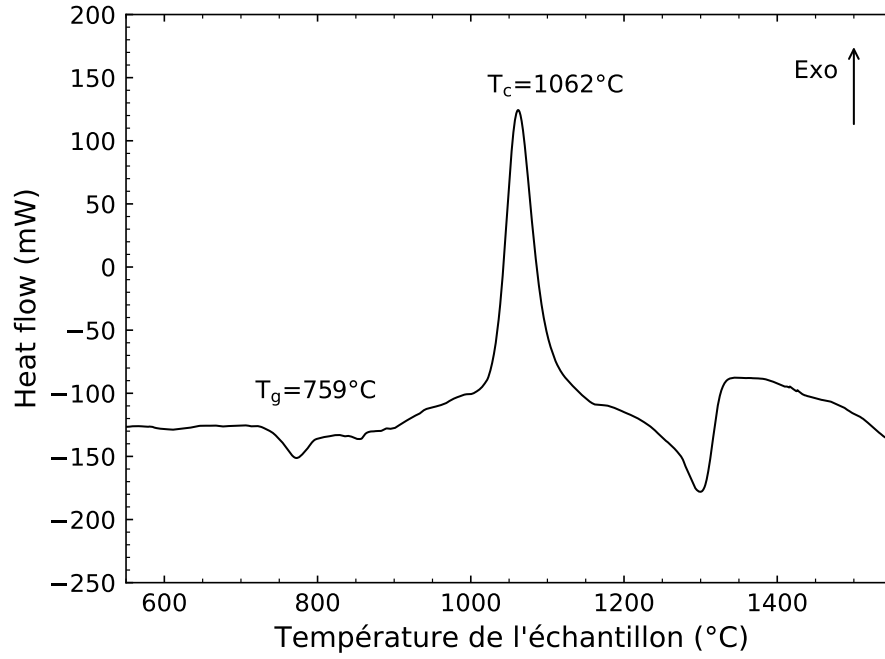


FIGURE 3.4 – Courbe de DSC du verre M15-C₀. La température de transition vitreuse (T_g) est déterminée par la méthode des tangentes. La température de cristallisation (T_c) correspond au sommet de l'exotherme.

Verre	T_g (°C)		$\Delta(\text{exp-calc})$
	DSC	SciGlass	
M3-C ₀	589	577	13
M3-CA	586	570	16
M3-AC	590	582	9
M3-CN	607	589	18
M3-NC	568	540	28
M3-AS	595	581	14
M3-SA	582	570	12
M3-SC	582	567	15
M3-CS	592	574	18
M3-NS	571	555	16
M3-SN	603	592	11
M3-AN	612	596	16
M3-NA	568	542	26
M15-C ₀	759	728	31

TABLEAU 3.3 – Températures de transition vitreuse (T_g) mesurées par DSC et calculées (SciGlass) des verres M3 et du verre M15-C₀. Les valeurs théoriques ont été déterminées à $\eta=10^{12}$ Pa.s avec le modèle de Priven [Priven, 2004].

3.2.2 Viscosité

La viscosité occupe un rôle important dans l'étude de la diffusion. En effet, nous avons choisi de réaliser des expériences de diffusion à viscosité comparable dans l'optique d'acquérir des données transposables en différents points du diagramme. L'interprétation des données de diffusion requiert donc des mesures de viscosité fiables sur les verres étudiés.

Fondamentalement, la viscosité peut être définie comme une mesure de la résistance qu'oppose un liquide à une contrainte de cisaillement en fonction du temps. Pour un fluide newtonien, cela se traduit par la relation :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (3.1)$$

avec η la viscosité dynamique (Pa.s), σ la contrainte de cisaillement (Pa) et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement (s^{-1}). Les méthodes de mesure empiriques exploitent la relation 3.1 pour déterminer la viscosité d'un fluide à température constante à partir d'une contrainte ou d'un taux de cisaillement imposé.

Les mesures de viscosité ont été réalisées entre 1000°C et 1500°C avec un rhéomètre de Couette cylindrique à vitesse imposée (équipement "fait maison" de Saint-Gobain Recherche Paris). La procédure consiste à faire fondre 100 à 150 g de verre grossièrement broyé dans un creuset cylindrique en platine rhodié fixé sur le dispositif. Un cylindre coaxial au creuset est ensuite immergé dans le verre fondu et mis en rotation à vitesse (taux de cisaillement) connue. La viscosité dynamique η du verre est proportionnelle au rapport du couple appliqué au cylindre pour le mettre en rotation sur sa vitesse angulaire ; elle est obtenue à température donnée à partir des mesures de couple, moyennant une calibration des constantes géométriques du système par un verre de référence. Les acquisitions sont réalisées de 1500°C à 1000°C par pas de 100°C. Cette méthode a été utilisée pour mesurer la viscosité des verres C₀, AN et NA de la série M3. Les verres du couple Al₂O₃-Na₂O sont choisis pour couvrir les valeurs de viscosité extrêmes, conformément aux prédictions et aux mesures réalisées dans NCAS (M7) [Claireaux et al., 2019] et NCAS+ZrO₂ [Ficheux et al., 2020]. Les verres enrichis en Al₂O₃ (série M15) n'ont pas été caractérisés par manque de matière.

Les viscosités expérimentales relevées entre 1000°C et 1500°C sont comparées aux prédictions sur la Figure 3.5. Il apparaît sans surprise que la composition AN enrichie en oxyde formateur et appauvrie en oxyde modificateur présente un caractère plus visqueux ; ce comportement est correctement décrit par les données expérimentales et calculées. L'écart de viscosité entre les compositions AN et NA tend à diminuer avec la température. Il est d'un facteur 3 à 1200°C, soit deux fois inférieur à la valeur reportée pour ce même

couple par [Claireaux et al. 2019](#). Les couples de l'espace de composition M3 semblent donc présenter de plus petits gradients de viscosité, ce qui joue en faveur de leur stabilité lors des expériences de diffusion.

Si l'on compare les prédictions aux valeurs mesurées, les données calculées par FactSage surestiment systématiquement la viscosité des trois compositions. Jusqu'à 1200°C, l'écart avec les mesures est systématique et le rapport des viscosité est du même ordre de grandeur. A plus haute température, le comportement des prédictions dévie ensuite des valeurs expérimentales. D'après ces observations, les données de viscosité calculées par FactSage semblent fiables pour calculer des rapports de viscosité et décrire des tendances dans les verres peralcalins (séries M3 et M7). Malheureusement, aucune comparaison à des données expérimentales n'a pu être réalisée pour les compositions enrichies en Al_2O_3 (M15).

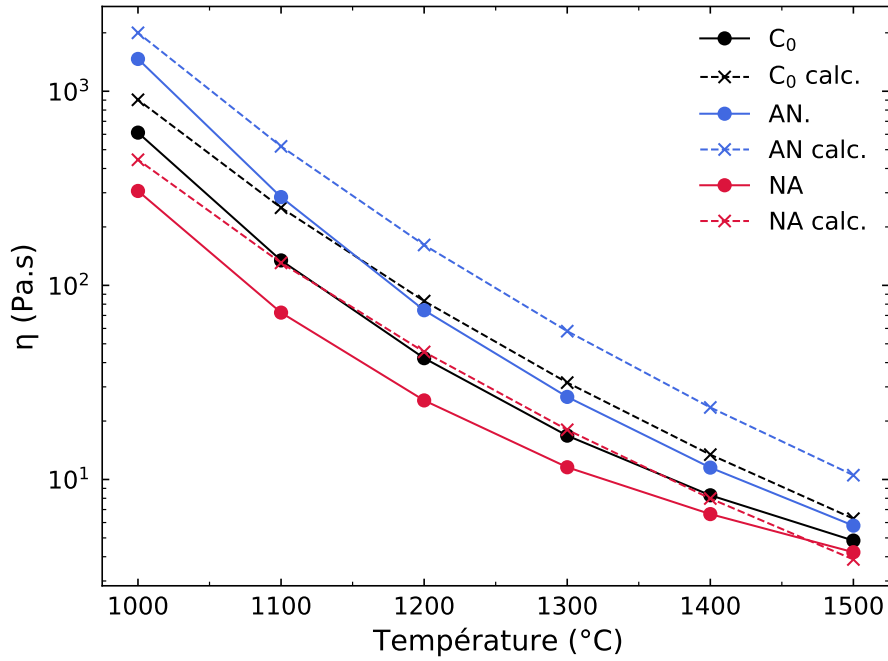


FIGURE 3.5 – Viscosités (η) expérimentales et calculées des verres C₀ AN et NA de l'espace M3 en fonction de la température. Données calculées avec la base de donnée FactSage *Melts*.

3.3 Caractérisations structurales : spectroscopies Raman et RMN

De nombreuses analyses structurales ont été réalisées tout au long de cette étude pour explorer le lien entre la diffusion multicomposante, telle que décrite par les profils de concentration, et la réorganisation du réseau vitreux. Avant de s'intéresser aux modifications le long des profils de diffusion, il convient de caractériser les compositions synthétisées en différents points du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Les spectroscopies Raman et RMN ont été utilisées pour caractériser la structure à courte et moyenne distance du système en fonction de la composition. Parmi les informations recherchées figurent l'environnement local de l'Al (coordination), le degré de connectivité et de désordre du réseau (environnements Q^n), ainsi que les associations préférentielles des alcalins/alcalino-terreux avec un Al ou un NBO. Cette section est utilisée pour introduire les méthodes et les protocoles expérimentaux employés. Les spécificités relatives aux acquisitions résolues spatialement sur les profils de diffusion seront développées dans le chapitre dédié à l'analyse structurale de ces échantillons.

3.3.1 Spectroscopie Raman : aspect théorique et expérimental

3.3.1.1 Généralités

Très appréciée pour son caractère non-destructif et sa grande versatilité, la spectroscopie Raman fait aujourd'hui partie des techniques fréquemment utilisées pour étudier la structure des minéraux et des verres [Neuville et al., 2014]. Pour cause, les échantillons ne requièrent souvent pas ou peu de préparation (un polissage optique sera préféré pour travailler dans des conditions optimales). Les acquisitions sont rapides, de quelques secondes à quelques minutes, et permettent d'accéder à des informations localisées : les équipements en configuration confocale peuvent atteindre des résolutions sub-microniques (autrement, le volume sondé est typiquement de l'ordre du μm^3). Avec le développement des détecteurs multicanaux CCD (*Charge-Coupled Device*) et des platines de déplacement micrométrique, les spectromètres récents sont capables d'acquérir rapidement de grands volumes de données, permettant ainsi l'analyse d'échantillons par imagerie spectroscopique. Puisqu'elle est sans contact et non-destructive, la spectroscopie Raman est également particulièrement adaptée à la mise en oeuvre d'analyses *in situ* en conditions extrêmes, voir par exemple : [Mysen and Frantz, 1994; Poe et al., 1994; Daniel et al., 1995; Neuville and Mysen, 1996; Dutreilh-Colas et al., 2011; Koroleva et al., 2013; Bechgaard

et al., 2017].

Avant de poursuivre sur les aspects expérimentaux, présentons rapidement le principe de la méthode. La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui repose sur la diffusion inélastique de la lumière par les liaisons interatomiques d'un système (solide, liquide ou gaz). Lorsque de la matière est exposée à un rayonnement incident monochromatique (laser), une petite partie de cette lumière est diffusée (≈ 1 photon sur 10^4). Le processus de diffusion est majoritairement élastique, c'est-à-dire que les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents. On parle dans ce cas de diffusion Rayleigh. Toutefois, la lumière peut également être diffusée selon un processus inélastique (≈ 1 photon diffusé sur 10^4 , soit ≈ 1 sur 10^8 de l'excitation). Les photons réémis inélastiquement présentent alors une variation d'énergie (gain, ou perte) caractéristique d'une excitation vibrationnelle ou rotationnelle de la molécule : c'est la diffusion Raman (d'après la découverte de cet effet par Sir C.V. Raman et son étudiant K.S. Krishnan en 1928). La diffusion Raman par un mode propre de vibration est observable à condition que celui-ci induise une distorsion du nuage électronique environnant, et donc une variation de la polarisabilité de la molécule (on parle alors de mode actif en Raman). Le décalage en fréquence, ou décalage Raman, entre le photon incident et diffusé est caractéristique de l'excitation (le photon cède de l'énergie, diffusion Stokes) ou de la désexcitation (le photon reçoit de l'énergie, diffusion anti-Stokes) de la molécule par un mode de vibration spécifique. Le décalage Raman ($\Delta\nu$) est exprimé en nombre d'ondes (cm^{-1}) tel que :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_m} \quad (3.2)$$

avec λ_0 la longueur d'onde d'excitation et λ_m la longueur d'onde diffusée. Cette différence est uniquement corrélée aux propriétés énergétiques du mode de vibration et est par conséquent indépendante de la longueur d'onde excitatrice.

Lors d'une acquisition par spectroscopie Raman, une source laser est focalisée au travers d'un objectif de microscope sur un petit volume de matière. La lumière diffusée est décomposée en différentes longueurs d'ondes (différentes gammes d'énergie) par un réseau de diffraction, puis analysée sur une large gamme spectrale par un détecteur CCD. On exploite typiquement la diffusion Stokes, plus intense que la diffusion anti-Stokes. En reportant le nombre de coups enregistrés par les pixels du CCD (exprimés en unité arbitraire, un. arb.¹) en fonction du décalage Raman (nombre d'ondes, en cm^{-1}), on obtient un spectre caractéristique des modes de vibrations observés dans l'échantillon. L'analyse des pics et bandes Raman observés permet d'extraire des informations sur la

¹Cette notation est adoptée pour éviter toute confusion avec les unités atomiques (u.a.).

nature, la concentration ou le désordre des liaisons atomiques sondées. C'est une technique d'analyse très sensible à des modifications subtiles de la structure d'un échantillon. Les mesures sont principalement qualitatives, bien que des informations semi-quantitatives puissent être extraites par la comparaison des signatures spectrales de différents composés ou par des méthodes de déconvolution.

Le signal Raman des silicates et des aluminosilicates provient principalement des vibrations des liaisons T-O (T = Si, Al) intra et intertétraédriques. Cette technique permet donc d'accéder à des informations sur la structure à courte et à moyenne distance, via la distribution des espèces Q^n ou la connectivité des unités structurales entre elles.

3.3.1.2 Protocole expérimental

Les spectres Raman ont été acquis avec un spectromètre Renishaw Invia™ Qontor® en géométrie rétrodiffusée. Ce spectromètre est équipé d'un microscope Leica DM 2500 et d'une platine motorisée permettant des translations (x , y , z) avec une précision de 0.1 μm . L'excitation est réalisée dans le visible par un laser DPSS (*Diode-Pumped Solid-State*) vert de 514.5 nm, typiquement opéré à une puissance de 50 mW. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon à travers un objectif $\times 100$ ou un objectif $\times 50$ de Longue Focale (LF), en fonction de la topologie de l'échantillon. Pour maximiser le signal et limiter les effets de surface, le focus est systématiquement ajusté 10 μm sous la surface. Lors des acquisitions résolues spatialement, le système LiveTrack™ de Renishaw est utilisé pour limiter les variations de focus pendant la durée de la mesure². La lumière diffusée est collectée par l'objectif, décomposée par un réseau de 1800 tr/mm, puis analysée par un détecteur CCD de 1024 pixels. Les spectres sont typiquement acquis sur la gamme spectrale 100-2000 cm^{-1} . Dans cette configuration, la résolution spectrale est d'environ 1.85 cm^{-1} . La stabilité en fréquence du spectromètre est assurée par un contrôle de la température de la pièce, permettant une stabilité supérieure à 0.1 cm^{-1} sur 24 heures [Mercury et al., 2016].

Trois modes d'acquisition ont été utilisés (pour les paramètres d'acquisition, se reporter au Tableau 3.4) :

- **Ponctuel** : il s'agit du mode d'acquisition "standard" pour obtenir des spectres Raman de qualité avec un bon rapport signal sur bruit. Ce type d'analyse a été effectué sur les verres synthétisés ou sur des zones d'intérêt très localisées.

²LiveTrack™ ajuste la hauteur z de la platine à chaque translation (x , y) pour maintenir la taille du spot laser constante. Pour plus d'informations, consulter : <https://www.renishaw.com/en/livetrack--38126>

- **Imagerie point par point** : permet de cartographier une surface par déplacement automatisé de la platine entre les acquisitions. La qualité du signal est affectée par le temps d'accumulation plus court au profit de la statistique offerte par des milliers de spectres. Ce mode d'acquisition a été utilisé pour sonder l'homogénéité des plaques de verre (voir Annexe A) et l'évolution de la structure le long des profils de diffusion avec une haute résolution spatiale.
- **Imagerie rapide, ou "ligne"** (mode Streamline™ de l'équipement Renishaw³) : dans ce mode d'imagerie, le faisceau laser incident passe à travers une lentille cylindrique pour être focalisé sur une ligne plutôt qu'en un point intense. La lumière collectée est dispersée sur les deux dimensions du CCD, ce qui permet de d'accumuler en simultané le signal des différents spectres obtenus le long de la ligne. Chaque point de la cartographie est traversé une fois. Cette utilisation optimisée du détecteur permet de réduire le temps d'accumulation sur chaque point de l'échantillon, et donc de scanner rapidement une surface avec une résolution spatiale acceptable. Le jeu de données hyperspectrales généré est souvent bruité mais peut être utilisé pour générer des images de contrastes chimiques et/ou structuraux de la surface analysée. Ce mode d'acquisition a été utilisé pour imager les échantillons de diffusion avant de réaliser les profils point par point.

Mode	Objectif	P_{laser} (mW)	t_{acc} (s)	LiveTrack™
Ponctuel	×100	50	10-300	Non
Point par point	×100	50	5-10	Oui
StreamLine™	×50 LF	100	1.5	Non

TABLEAU 3.4 – Paramètres d'acquisition des analyses Raman.

Dans certains cas, nous avons utilisé un signal polarisé pour obtenir des informations sur la symétrie des modes de vibrations. Les configurations en polarisation verticale (VV) ou croisée (HV) sont obtenues en utilisant une combinaison de lame demi-onde sur le faisceau incident (l'excitation laser est orientée verticalement) et de polariseur/lame demi-onde sur le faisceau diffusé. Sauf mention contraire, le signal est collecté sans polariseur et les spectres présentés sont dits "dépolarisés".

³Pour plus d'informations sur l'option StreamLine™, consulter : <https://www.renishaw.com/en/streamline-generate-chemical-images-rapidly--9449>

3.3.1.3 Traitement des données spectrales

De manière générale, il est préférable de travailler avec des données spectrales non modifiées pour éviter de dénaturer le signal (spectres "bruts"). Toutefois, l'intensité du signal Raman est excessivement sensible à toute variation du système, qu'elle soit propre à l'échantillon (composition, structure) ou aux conditions d'acquisition (optiques, qualité de la focalisation, état de surface). Pour pallier cela, il est commun de recourir à une normalisation pour pouvoir comparer des données entre elles. Cela vaut particulièrement pour les jeux de données acquis par imagerie, qui contiennent souvent plusieurs dizaines de milliers de spectres acquis sur plusieurs heures.

L'approche adoptée dans cette étude se veut plutôt simpliste. Les raies cosmiques sont corrigées par l'application successive d'algorithmes des plus proches voisins (spécifique aux données d'imagerie) et de largeur caractéristique à l'aide du logiciel commercial Wire™ (Renishaw, v5.4). Le reste du traitement est implémenté en Python avec des codes "faits maison". Tout d'abord, les spectres sont tronqués sur la gamme spectrale 200-1400 cm^{-1} . Les fluctuations de fond spectral sont ensuite corrigées en soustrayant à chaque spectre sa valeur minimale sur la gamme spectrale étudiée. Pour finir, les spectres sont normalisés sur leur aire totale. Tout spectre obtenu par cette procédure est "traité".

En outre, les données acquises par imagerie présentent souvent un moins bon rapport signal sur bruit, conséquence des temps d'accumulation parfois très courts. Pour ces données, une opération de débruitage par Analyse en Composantes Principales (ACP) est réalisée avant le traitement de normalisation. Le signal est reconstruit avec un grand nombre de composantes ($n_{comp} \geq 10$) de sorte à conserver l'information. Une comparaison de spectres avant et après débruitage est fournie en Annexe B.

Dans ce qui suit, tous les spectres comparés pourront être considérés comme "traités", et tous les spectres issus des acquisitions en mode imagerie (point par point, ou rapide) comme "débruités" et "traités".

3.3.2 Spectres Raman

3.3.2.1 Verres des compositions moyennes

Dans la continuité de notre démarche de caractérisation, nous nous sommes d'abord intéressés aux spectres Raman acquis sur les verres C_0 des espaces de compositions M3, M7 [Claireaux et al., 2016] et M15. Il s'agit ici de constater l'influence de la concentration en Al_2O_3 et de la peralcalinité $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur la structure avant d'étudier les

changements induits par de petites variations de composition au sein des différents espaces de composition. Ces données sont présentées sur la Figure 3.6 et comparées au spectre de la silice vitreuse (SiO_2). Les bandes visibles vers 440, 490, 600, 800, 1050 et 1200 cm^{-1} sur le spectre de SiO_2 sont caractéristiques d'un réseau de tétraèdres SiO_4 interconnectés et deviennent moins intenses à mesure que le degré de polymérisation diminue (NBO/T⁴ augmente).

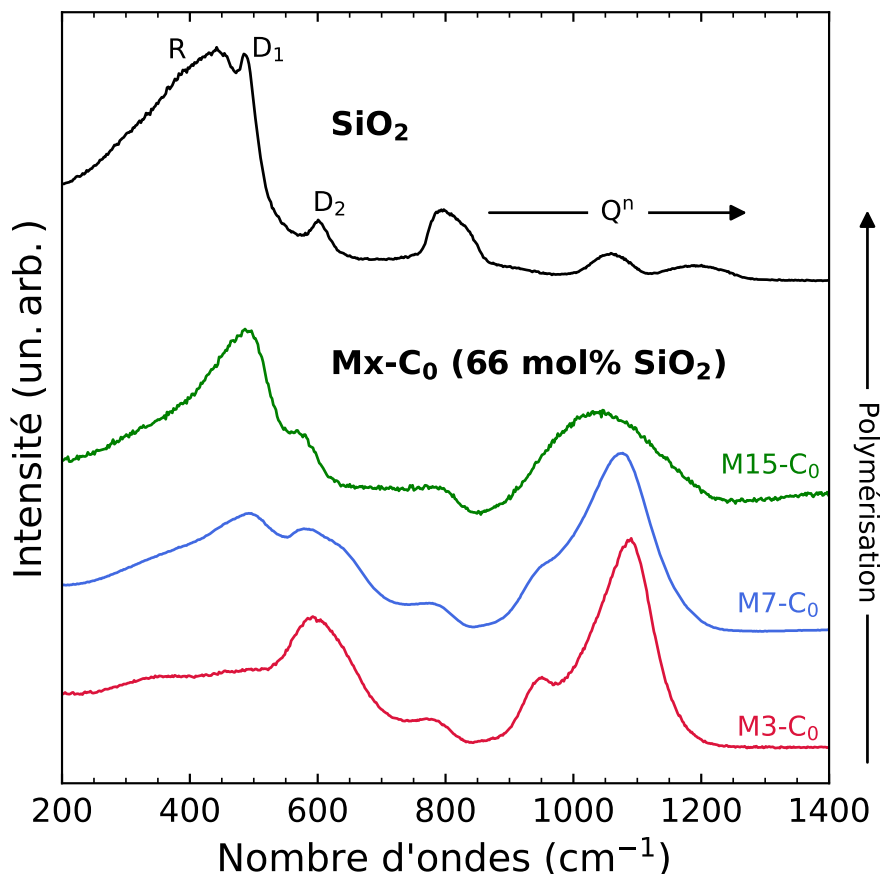


FIGURE 3.6 – Spectres Raman des verres moyens $Mx\text{-}C_0$ (x : mol% Al_2O_3) des espaces de compositions M3, M7 [Claireaux et al., 2016] et M15. Le spectre de la silice vitreuse (SiO_2) est représenté pour comparaison.

Qualitativement, les spectres des verres $Mx\text{-}C_0$ mettent en évidence deux larges contributions avec des maxima locaux vers 500-600 cm^{-1} et 1050-1100 cm^{-1} , en accord avec les données reportées dans la littérature pour des aluminosilicates de sodium et/ou de calcium de peralcalinités différentes [Brawer and White, 1977; Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996; Neuville et al., 2006; Mysen and Toplis, 2007; Le Losq and Neuville, 2013;

⁴Le nombre moyen d'oxygènes non-pontants (NBO) par tétraèdre TO_4 ($T=\text{Si}, \text{Al}$) est indiqué comme mesure du degré de polymérisation de chaque échantillon. Ce ratio est calculé à partir des concentrations après avoir assumé une compensation des environnements AlO_4^- (voir Mysen et al. 1985 pour le calcul détaillé). Dans une structure tridimensionnelle complètement polymérisée, le rapport NBO/T vaut 0.

Le Losq et al., 2014; Bechgaard et al., 2017]. Des variations significatives sont observées dans ces deux régions avec la composition. On soulignera notamment que le poids spectral se déplace des hauts nombres d'ondes vers les bas nombres d'ondes lorsque la concentration en aluminium augmente (la peralcalinité diminue). Pour ce type de compositions, il est commun de distinguer trois gammes spectrales : $200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, $700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ et $850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, correspondant chacune à différents modes de vibrations affectés par l'ordre à courte et à moyenne distance.

Aux bas nombres d'ondes ($200\text{-}700\text{ cm}^{-1}$), le signal Raman est principalement attribué à des modes de déformation (*bending*) des liaisons T-O-T (T= Si, Al), qui impliquent un changement d'angles de liaison. Cette région contient des informations sur la connectivité des unités structurales et donc sur l'ordre à moyenne distance. Sur le spectre de SiO_2 , la large bande asymétrique à 440 cm^{-1} (bande R) est assignée au déplacement des liaisons Si-O-Si dans les superstructures en anneaux constituées d'au moins cinq tétraèdres [Sharma et al., 1981]. La grande dispersion angulaire que produisent ces structures est à l'origine de l'élargissement de la réponse spectrale. Les pics D_1 et D_2 sont attribués aux mouvements de "respiration" (*breathing*) des oxygènes des liaisons Si-O-Si dans les anneaux de quatre et trois tétraèdres, respectivement [Sharma et al., 1981; Galeener, 1982b,a; Pasquarello and Car, 1998]. Les vibrations des modes de déformation survenant à des nombres d'ondes plus hauts indiquent donc des angles plus petits.

L'incorporation d'alcalins et d'alcalino-terreux dans le réseau silicaté contribue à la dépolymérisation du réseau par la formation d'oxygènes non-pontants (NBO). Cela conduit à la diminution des bandes caractéristiques de la silice, qui évoluent en une bande à 600 cm^{-1} suivie d'un épaulement à 650 cm^{-1} (spectre M3- C_0), typiquement observée dans les silicates d'alcalins et d'alcalino-terreux [Mysen et al., 1982; McMillan et al., 1982; McMillan, 1984]. Cette bande a été assignée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si dans des anneaux impliquant des unités structurales dépolymérisées [Furukawa et al., 1981]. La petite bosse visible à 350 cm^{-1} sur ce même spectre a été identifiée par Hehlen et Neuville comme étant la vibration M-O des cations dans un rôle de modificateur, observable en polarisation perpendiculaire (HV) [Hehlen and Neuville, 2015, 2020]. Le fait que cette bande disparaisse progressivement sur les spectres des verres M7- C_0 et M15- C_0 confirme cette attribution dans notre système et témoigne d'une diminution de la proportion de cations Na^+ et Ca^{2+} dans un rôle de modificateur. Lorsque la concentration en Al_2O_3 augmente, on constate la croissance d'une contribution large de forme analogue à la bande R de la silice vers 500 cm^{-1} , traduisant l'augmentation de la population d'anneaux de grandes tailles (augmentation de l'angle Si-O-Si) et de la polymérisation du réseau à mesure que la quantité de NBO diminue. L'intensité à $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ diminue avec la concentration

en Al_2O_3 et une bande se distingue vers 560 cm^{-1} à 7 et 15 mol% Al_2O_3 . Cette dernière proviendrait des vibrations des liaisons Al-O-Al [McMillan et al., 1982; Seifert et al., 1982] et pourrait indiquer un regroupement des tétraèdres AlO_4 .

Dans la gamme intermédiaire ($700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$), seule une bande asymétrique et convoluée est visible sur le spectre de SiO_2 . Cette bande se décale vers les bas nombres d'ondes et décroît lorsque la concentration en SiO_2 diminue. Toutefois, elle ne semble pas être affectée par la peralcalinité. Ce signal serait attribué à des modes de déformation et d'élongation (*stretching*) des liaisons Si-O mais sa complexité fait qu'il est rarement exploité. McMillan et al. 1994 ont proposé que le signal à 800 cm^{-1} provienne de vibrations d'élongation de l'oxygène dans le plan Si-O-Si.

Enfin, les bandes aux hauts nombres d'ondes ($850\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) correspondent aux modes d'élongation des liaisons T-O dans les unités structurales Q^n . Cette région contient des informations sur l'ordre à courte distance et le degré de connectivité des verres. Dans les silicates, la position moyenne des bandes Q^n s'étend d'environ 850 cm^{-1} pour un tétraèdre SiO_4 isolé (Q^0) à 1200 cm^{-1} pour un tétraèdre complètement connecté (Q^4 , voir le spectre de SiO_2), résultant en une large bande convoluée [McMillan, 1984]. Sur le spectre du verre M3- C_0 , cette bande montre un maximum intense vers 1090 cm^{-1} et un second pic bien défini à 950 cm^{-1} , associés respectivement aux environnements Q^3 et Q^2 [Brawer and White, 1975; Furukawa et al., 1981; McMillan, 1984]. Lorsque la concentration en Al_2O_3 augmente (la peralcalinité diminue), l'enveloppe aux hauts nombres d'ondes s'élargit, son maximum se déplace vers les bas nombres d'ondes et son intensité diminue. Ce comportement est en accord avec les observations reportées sur l'effet de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} ou de la peralcalinité dans des aluminosilicates [Seifert et al., 1982; Neuville and Mysen, 1996; Neuville et al., 2004; Mysen and Toplis, 2007; Le Losq et al., 2014]. Il peut être expliqué par deux effets. D'une part, la diminution du nombre de NBO résulte en une baisse d'intensité des modes dépolymérisés Q^3 et Q^2 des tétraèdres SiO_4 au profit des modes Q^4 , vers 1200 cm^{-1} . D'autre part, l'augmentation de la proportion d' Al^{3+} dans l'environnement des tétraèdres SiO_4 provoquerait un décalage de la position des modes d'élongation Si-O dans les unités polymérisées [McMillan and Piriou, 1983].

Les différences observées entre les spectres Raman des verres $Mx\text{-}C_0$ rendent donc compte d'une évolution de la polymérisation et de l'arrangement structural avec la peralcalinité. Dans le verre hautement peralcalin (M3- C_0), le spectre Raman indique que les liaisons NBO sont principalement réparties sur des tétraèdres SiO_4 en configuration Q^2 et Q^3 interconnectés en formant de petits angles T-O-T. Dans le verre M15- C_0 , l'incorporation de cations Al^{3+} dans le réseau vitreux contribue à sa polymérisation en forçant une partie des alcalins/alcalino-terreux à adopter le rôle de compensateur plutôt que de modi-

ficateur. Cela se traduit par une augmentation de la population des espèces Q^4 (Si, Al) et un plus grand ordre structural à moyenne distance, comme indiqué par l'augmentation du signal aux positions caractéristiques des grands anneaux. Nous notons la présence d'une bande caractéristique des liaisons Al-O-Al sur le spectre du verre M15-C₀, ce qui pourrait indiquer un regroupement des tétraèdres AlO_4 dans des régions plus polymérisées. Ces regroupements pourraient avoir pour conséquence une ségrégation de cations compensateurs loin des chemins de diffusion préférentiels (canaux ioniques formés par des liaisons Si-NBO) et donc un impact sur la mobilité de ces éléments.

3.3.2.2 Verres M3 ($R \gg 1$)

Une fois les compositions moyennes analysées, nous avons cherché à évaluer les contrastes structuraux induits par des petites variations de composition au sein des espaces de composition en prévision de l'analyse des profils de diffusion.

La Figure 3.7 présente les spectres Raman de l'ensemble des verres de l'espace de composition hautement peralcalin (M3). On peut constater que tous les verres présentent des signatures spectrales distinctes mettant en évidence des contrastes relativement faibles mais significatifs dans les bandes aux bas et hauts nombres d'ondes, ce malgré les faibles écarts de concentration (5 wt% entre les deux côtés d'un couple). On notera également que les spectres d'un même couple sont affectés de manière assez symétrique par rapport au spectre du verre C₀. Les points ci-après présentent nos principales observations quant à l'influence de la composition :

- Tous les couples impliquant un échange avec un oxyde formateur (SiO_2 , Al_2O_3) montrent une évolution de la bande aux bas nombres d'ondes et donc de l'ordre à moyenne distance. Le déplacement du poids spectral dans cette région indique une augmentation de l'ordre structural dans les verres enrichis en SiO_2 ou Al_2O_3 , ce qui est cohérent avec la diminution de la quantité de NBO.
- *A contrario*, la substitution Na_2O - CaO n'a presque pas d'influence sur l'arrangement du réseau de formateurs.
- Tous les verres montrent une évolution significative de la bande Q^n avec la composition. On observe notamment une augmentation de l'intensité du signal des environnements dépolymérisés à 950 cm^{-1} (Q^2) et 1090 cm^{-1} (Q^3) avec la concentration en Na_2O et CaO . La bande Q^n se déplace vers les hauts nombres d'ondes dans les verres enrichis en SiO_2 et vers les bas nombres d'ondes dans les verres enrichis en Al_2O_3 , en accord avec l'augmentation de la population d'espèces Q^4 (Si, Al).

- Les spectres du couple CN-NC montrent une affinité du calcium pour l'environnement Q^2 et du sodium pour l'environnement Q^3 , corroborant les observations de [Jones et al. 2001](#) en RMN du solide. Il semblerait donc que la proportion Na_2O/CaO affecte l'ordre local mais altère très peu la topologie du réseau.

Tout comme pour les spectres des verres $Mx-C_0$, les variations observées sont cohérentes avec une évolution de la population d'espèces dépolymérisées et de l'arrangement structural avec la concentration en oxydes formateurs (SiO_2 , Al_2O_3) et modificateurs/compensateurs (Na_2O , CaO).

3.3.2.3 Verres M15 ($R \approx 1$)

Les spectres Raman des verres de l'espace de composition enrichi en Al_2O_3 (M15) montrent une évolution avec la composition qui est très similaire aux verres M3 (Figure 3.8), toujours en accord avec une évolution de la polymérisation et de la quantité de NBO.

Dans ces compositions, les spectres des couples formateur-modificateur/compensateur montrent des variations de grande amplitude dans la bande Q^n (voir AC-CA, AN-NA ou SN-NS). Cela peut être expliqué par des variations importantes de la population de NBO (en %) par rapport aux compositions hautement peralcalines. En effet, les trois couples cités précédemment mettent en contraste un verre compensé ($R < 1$, pas ou peu de NBO) et un verre peralcalin.

La substitution Na_2O-CaO ne semble toujours pas influencer l'ordre à moyenne distance dans ces compositions enrichies en Al_2O_3 , ce malgré une proportion plus importante de cations dans un rôle de compensateur. Ce changement d'environnement structural a donc très peu d'influence sur le réseau de formateurs.

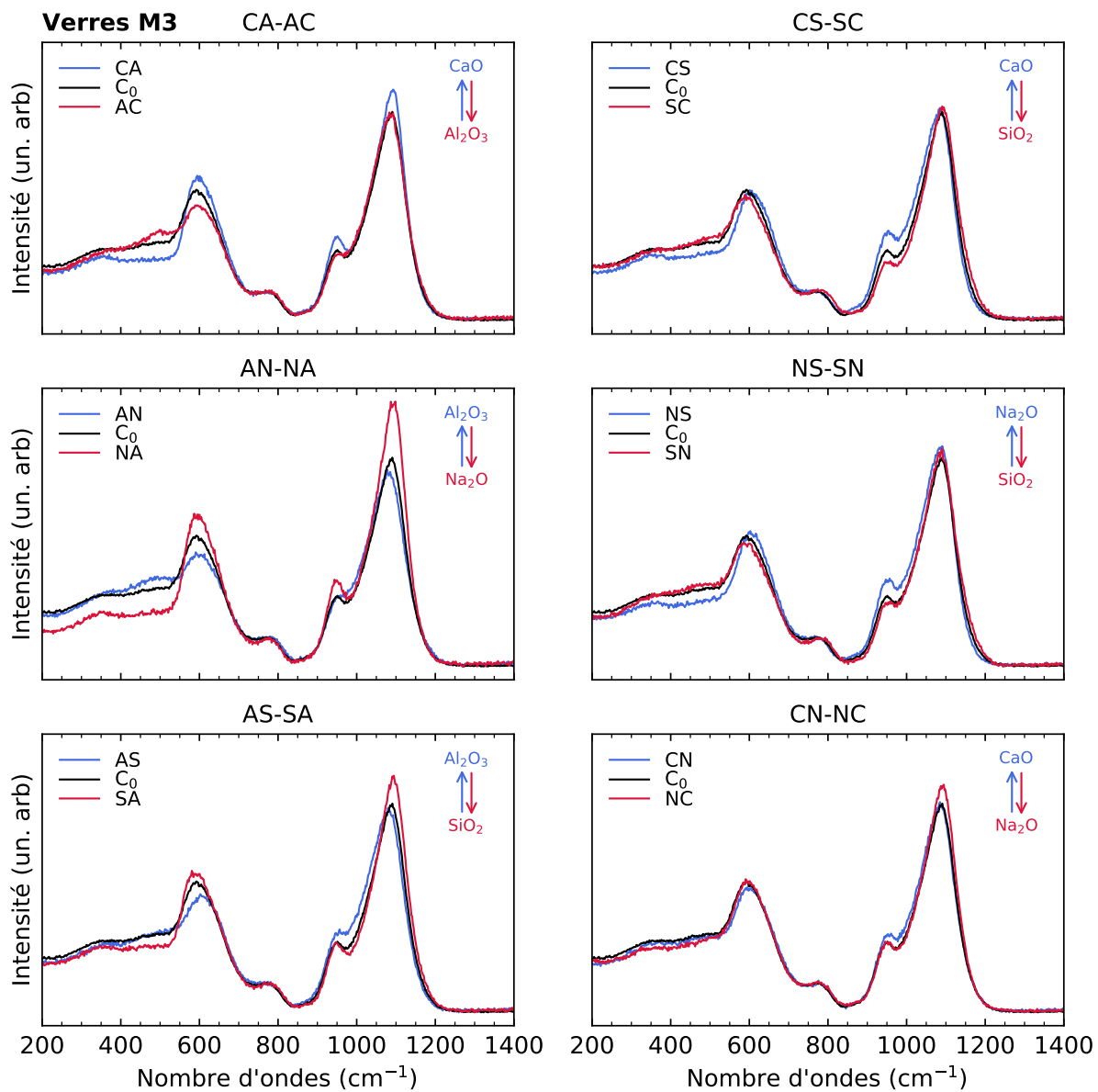


FIGURE 3.7 – Spectres Raman des verres de l'espace de composition M3, présentés deux à deux. Le spectre du verre C_0 est systématiquement représenté pour comparaison.

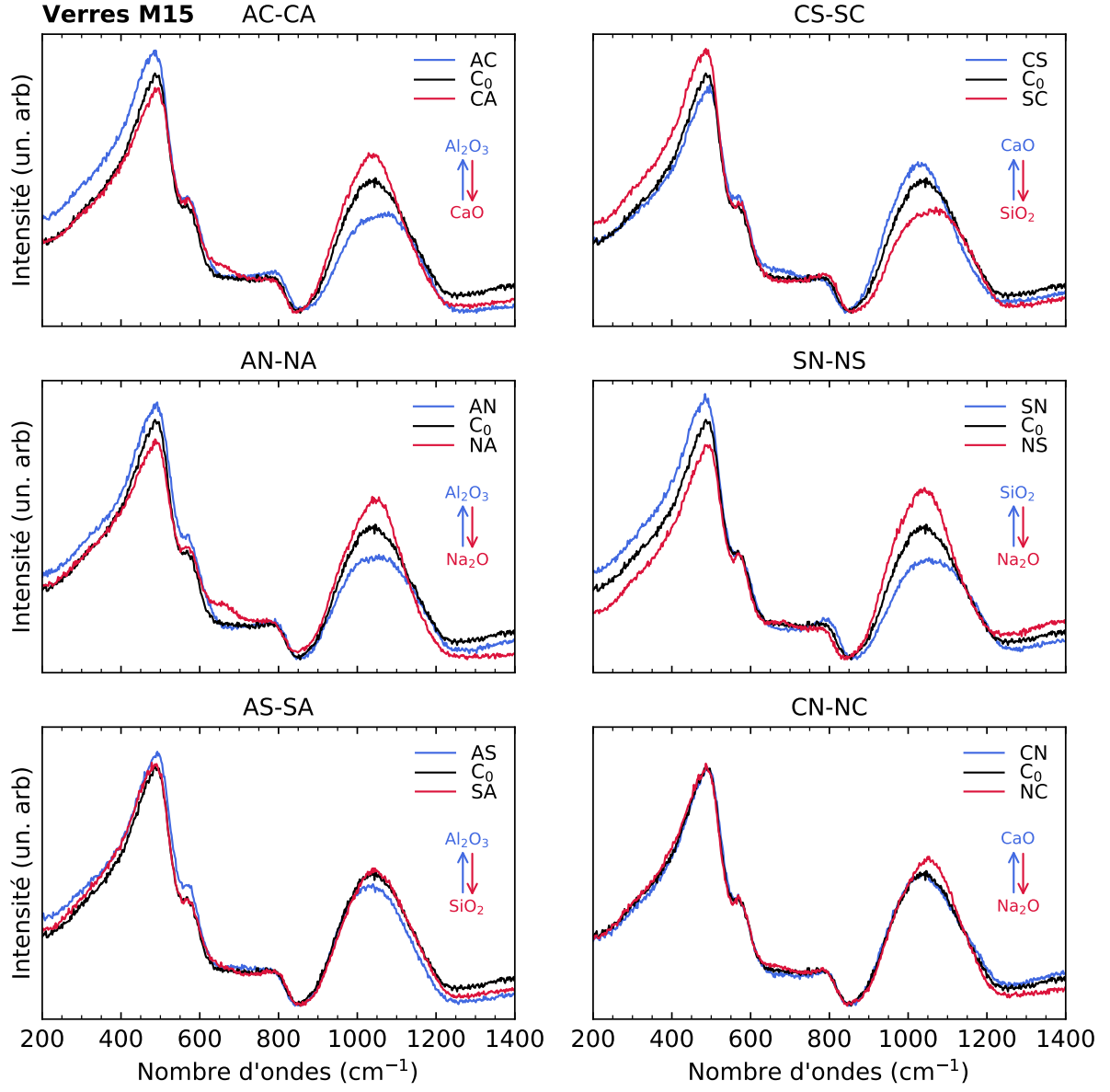


FIGURE 3.8 – Spectres Raman des verres de l'espace de composition M15, présentés deux à deux. Le spectre du verre C₀ est systématiquement représenté pour comparaison.

3.3.2.4 Conclusion des caractérisations par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a permis d'accéder à des informations sur l'arrangement structural à courte et à moyenne distance dans nos échantillons. Nous avons mis en évidence que des petites variations de composition induisent des contrastes structuraux fins mais significatifs, encourageant l'analyse des profils de diffusion par imagerie. Par ailleurs, nous avons constaté que la substitution Na_2O - CaO a très peu d'influence sur l'organisation du réseau de formateurs, que ce soit dans les compositions à haute ou à faible peralcalinité. Ce résultat va dans le sens d'un mécanisme d'échange entre le sodium et le calcium qui serait découplé du réseau et de leur rôle de modificateur et/ou de compensateur.

3.3.3 Spectroscopie RMN : aspect théorique et expérimental

3.3.3.1 Généralités

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de caractérisation sélective permettant de sonder l'environnement et la dynamique de noyaux atomiques à travers le prisme du comportement des spins nucléaires sous l'effet d'un champ magnétique. Elle permet d'accéder à des informations précieuses sur la coordinence et la géométrie de différents environnements, ainsi que sur la nature des premiers et seconds voisins. Ces propriétés font aujourd'hui de la RMN du solide l'une des techniques de référence pour la caractérisation structurale des matériaux et notamment des verres [Eckert, 1992; Edén, 2012; Youngman, 2018; Gao, 2021]. Son principe est succinctement décrit dans les paragraphes suivants.

La RMN est basée sur la propriété des noyaux de spin nucléaire I non nul à posséder un moment magnétique et donc à se comporter comme de petits aimants. Lorsque ces noyaux sont placés dans un champ magnétique externe B_0 , l'effet Zeeman provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du spin nucléaire en $2I+1$ états. La fréquence de transition (différence énergétique) entre ces états est appelée fréquence de Larmor (ν_L) et définit la condition de résonance :

$$\nu_L = \gamma \frac{B_0}{2\pi} \quad (3.3)$$

Avec γ le rapport gyromagnétique, qui est une constante propre au noyau sondé.

A l'échelle d'un échantillon et donc d'une population de spins, la différence de population entre les différents niveaux d'énergie conduit à une aimantation macroscopique M_0 dans l'échantillon qui est parallèle au champ B_0 . C'est cette grandeur qui est mesurée lors d'une expérience de RMN.

Au cours d'une expérience classique de RMN, on applique sur l'échantillon un champ magnétique B_1 perpendiculaire à B_0 et oscillant à la fréquence de Larmor du noyau sondé (typiquement dans le domaine des radiofréquences). Cette impulsion radiofréquence (RF) à la condition de résonance provoque des transitions entre les niveaux d'énergie qui font basculer le système hors équilibre. L'aimantation initialement orientée selon l'axe z bascule alors vers le plan (x, y) d'un angle proportionnel à la durée et à la puissance de l'excitation. Il en suit une relaxation de M_0 jusqu'à son état d'équilibre tout en précession autour de B_0 . Le signal de précession libre (*Free Induction Decay*, FID) est détecté dans le domaine temporel et transformé en un spectre dans le domaine des fréquences par transformée de Fourier. La fréquence de résonance étant sensible à la distribution d'électrons autour du noyau, le spectre rend donc compte d'une distribution de fréquences qui est caractéristique des différents environnements du noyau dans l'échantillon. Par convention, la position des contributions spectrales est exprimée en déplacement chimique δ (en ppm), qui correspond à une différence de fréquence de résonance par rapport à une référence :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (3.4)$$

avec ν_{ref} la fréquence de résonance d'une référence qui définit $\delta=0$.

D'autres interactions peuvent modifier la fréquence de résonance et complexifier le signal RMN. En effet, la plupart des isotopes stables du tableau périodique ont un nombre de spin supérieur à 1/2 et possèdent un moment quadripolaire du fait de leur distribution de charge non sphérique, ce qui les rend sensibles à la distribution de gradient de champ électrique dans leur environnement. Les interactions quadripolaires peuvent être caractérisées par une constante de couplage quadripolaire, C_Q ($\approx$ MHz), qui renseigne sur la symétrie du site du noyau observé. Cette constante de couplage est nulle pour une distribution symétrique des charges dans l'environnement du noyau et tend à augmenter lorsque l'on dévie d'une symétrie locale parfaite.

A l'état solide, la plupart des expériences sont réalisées en rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS), c'est-à-dire que l'échantillon est mis en rotation dans un rotor incliné d'un angle de 54.7° par rapport à B_0 . La RMN MAS permet d'améliorer la résolution spectrale en moyennant les effets d'anisotropies. Toutefois, la rotation à l'angle magique ne permet pas de supprimer les élargissements liés à l'interaction quadripolaire de second ordre.

Dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, tous les éléments possèdent au moins un noyau actif en RMN (Tableau 3.5). Néanmoins, l'abondance naturelle de certains de ces isotopes stables est très faible et cela rendrait l'acquisition d'un signal beaucoup trop

longue sans enrichissement isotopique. Notre étude s'est donc concentrée sur trois noyaux : ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si . Nous avons réalisé des expériences 1D MAS sur différents échantillons pour obtenir des informations sur le rôle du sodium, la coordinence de l'aluminium et la distribution d'unités structurales Q^n du silicium. Dans le cas de l' ^{27}Al , des expériences RMN 2D Multi Quantum MAS (MQMAS) [Frydman and Harwood, 1995] ont également été réalisées pour résoudre les différents environnements de l'aluminium. La MQMAS permet d'annuler l'effet d'élargissement des interactions quadripolaires de second ordre par manipulation des spins entre différents niveaux de cohérence. Le spectre ainsi produit contient une dimension "isotrope" dépourvue d'élargissement quadripolaire et une dimension "anisotrope" correspondant au spectre 1D MAS. Cette méthode permet d'extraire les paramètres des différents environnements (distribution de déplacement chimique dCS et constante de couplage quadripolaire C_Q), facilitant ainsi la déconvolution de leur contribution dans les spectres 1D MAS [Edén, 2012].

Noyau	Spin	Abondance naturelle (%)
^{17}O	5/2	0.037
^{23}Na	3/2	100
^{27}Al	5/2	100
^{29}Si	1/2	4.7
^{43}Ca	7/2	0.145

TABLEAU 3.5 – Propriétés des noyaux actifs en RMN dans $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

3.3.3.2 Protocole expérimental

L'influence de la concentration en Al_2O_3 et de la peralcalinité étant centrale à cette étude, les acquisitions par RMN se sont concentrées sur les échantillons C_0 , AN et NA des séries M3 et M15. Ces six échantillons permettent de couvrir une gamme de compositions s'étendant du domaine hautement peralcalin (verres M3) jusqu'à la ligne de compensation avec la composition M15-AN. Une évolution des environnements atomiques avec la proportion de modificateurs et de compensateurs dans le réseau est donc attendue. En outre, les verres du couple $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ont l'avantage de mettre en jeu deux gradients de composition impliquant deux noyaux de grande abondance naturelle. Ceci permet d'accéder à une vision la plus complète possible des contrastes induits par la substitution des deux composants sans recourir à de l'enrichissement isotopique. Enfin, le fort couplage diffusif entre Na_2O et CaO dans $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ fait du couple AN-NA un excellent candidat pour le suivi des modifications induites par le processus de diffusion en imagerie

spectroscopique. L'objectif de ces analyses est donc multiple :

- caractériser l'environnement et le rôle des différents noyaux en fonction de la composition et de la peralcalinité.
- contrôler que le contraste entre les différents environnements est suffisamment marqué pour pouvoir exploiter l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) sur des gradients de concentration.

Les sections suivantes présentent les protocoles d'acquisition des spectres RMN ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si sur les verres synthétisés. Toutes les expériences ont été réalisées au CEMHTI en abondance naturelle.

Spectres ^{23}Na - ^{27}Al

Les spectres 1D MAS ^{23}Na et ^{27}Al ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance III à très haut champ (850 MHz, 20.0 T). Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à des solutions de NaCl (1M) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M). Les échantillons broyés finement ont été placés dans un rotor en zircone de diamètre extérieur 2.5 mm et mis en rotation à l'angle magique à une fréquence de 30 kHz. Les acquisitions ont été réalisées dans des conditions sélectives de la transition centrale avec un petit angle de *pulse* ($< \pi/18$) pour permettre une interprétation quantitative. Le Tableau 3.6 regroupe les paramètres d'acquisitions pour ces expériences.

Noyau	Echantillons	Durée de l'impulsion (μs)	ν_{RF} (kHz)	Temps de recyclage ⁵ (s)	Scans
^{23}Na	M3	0.38	73.5	0.34	4096
	M15	0.5	74.6	0.2	4096
^{27}Al	M3	0.5	50	0.3	16384
	M15	0.5	74.6	0.5	2048

TABLEAU 3.6 – Paramètres d'acquisition des spectres 1D MAS ^{23}Na et ^{27}Al . ν_{RF} est le champ radiofréquence.

Les expériences MQMAS ^{27}Al ont été effectuées sur le spectromètre à très haut champ (850 MHz, 20.0 T) avec une sonde MAS 2.5 mm. Les impulsions d'excitation et de re-conversion des cohérences 3Q ont été réalisées pour un champ RF d'environ 125 kHz. La détection du signal 1Q a été obtenue par la méthode du « filtre Z » après une impulsion de lecture sélective de la transition centrale avec un champ RF de ≈ 10 kHz. L'incrément de temps pour la dimension indirecte correspond à la période de rotation (33.33 μs , soit une fenêtre spectrale de 30kHz), et environ 90-100 incréments sont nécessaires. Le temps

⁵Temps laissé entre deux acquisitions pour permettre au système de revenir à son état initial.

de recyclage est de 0.25-0.30 s et le temps expérimental est de 2 à 12 heures en fonction de la quantité d'aluminium dans l'échantillon.

Spectres ^{29}Si

Les spectres 1D MAS ^{29}Si ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance III à bas champ (300 MHz, 7.6 T). Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à une solution de TMS. Les échantillons broyés ont été placés dans un rotor en zircone de diamètre extérieur 4.0 mm et mis en rotation à l'angle magique à une fréquence de 10 kHz. L'abondance naturelle du ^{29}Si étant relativement faible (4.7%), le signal a été accumulé par séquences de train d'échos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [Larsen and Farnan, 2002]. Les paramètres de ces acquisitions sont présentés dans le Tableau 3.7.

Echantillons	Durée de l'impulsion (μs)	ν_{RF} (kHz)	Temps de recyclage (s)	Scans	Echos
M3	5	50	429	192	64
M15	4.47	56.6	500	256	160

TABLEAU 3.7 – Paramètres d'acquisition des spectres 1D MAS ^{29}Si .

3.3.3.3 Traitement des données spectrales

Les spectres acquis par les protocoles décrits juste avant ont été traités par différentes méthodes afin d'en extraire des paramètres quantitatifs permettant de caractériser leur évolution avec la composition. Sauf mention contraire, tous les spectres représentés par la suite sont normalisés par leur intensité maximale pour être comparés.

La déconvolution des spectres 1D MAS et MQMAS ^{27}Al a été effectuée à l'aide du logiciel *dmfit* [Massiot et al., 2002] en utilisant des distributions dites de Czjzek et correspondant au *Gaussian Isotropic Model* (GIM) [Caër and Brand, 1998]. Dans le cas des acquisitions ^{23}Na et ^{29}Si , les paramètres caractéristiques des pics (centre de gravité et largeur à mi-hauteur) ont été obtenus par des scripts Python.

Nous précisons ici qu'une correction de ligne de base s'est avérée nécessaire sur certains spectres. Dans ce cas, une *spline* a été ajustée manuellement au spectre avec *dmfit*.

3.3.4 Spectres RMN

3.3.4.1 Spectres ^{27}Al

Les spectres 1D MAS ^{27}Al des échantillons de haute peralcalinité (M3) et de faible peralcalinité (M15) sont présentés sur la Figure 3.9. Tous montrent une contribution majoritaire vers 58-60 ppm indiquant que l'aluminium est principalement présent en coordinence 4 dans ces compositions (Figure 3.9) [Edén, 2020]. La forme de raie asymétrique du spectre ^{27}Al est caractéristique des matériaux désordonnés montrant une distribution de la constante de couplage quadripolaire (C_Q) et du déplacement chimique isotrope (dCS). La raie se déplace et s'élargit vers les faibles ppm avec l'augmentation de la concentration en Al_2O_3 , produisant un contraste très fin sur la série M3 mais beaucoup plus marqué sur la série M15. La résolution du très haut champ permet également de distinguer un pic bruité de faible intensité à 25 ppm dans les spectres des compositions hautement peralcalines (insert sur la Figure 3.9), attribué à une petite proportion d'aluminium en coordinence 5. Cette contribution n'est pas résolue sur les spectres de la série M15, probablement écrasée par la résonance dominante du site AlO_4 .

Des expériences MQMAS ont été réalisées pour résoudre les différents environnements de l'aluminium afin d'en extraire les paramètres RMN (dCS, C_Q) nécessaires à la déconvolution des spectres quantitatifs. Les résultats de ces expériences sont présentés sous la forme d'un spectre 2D corrélant le spectre 1D MAS (dimension "anisotrope") à une dimension "isotrope" dépourvue d'interaction quadripolaire. Deux sites distincts seraient ainsi résolus sur la dimension "isotrope".

Les spectres MQMAS obtenus sur les six verres montrent une unique contribution liée au site AlO_4 (Figure 3.10). L'espèce Al^V , si présente, ne représenterait donc qu'une petite population à la limite des capacités de détection (<1-2%). On constate une augmentation de la distribution de déplacement chimique (visualisée le long de la diagonale tracée) et de l'intensité du couplage quadripolaire (visualisée par l'étalement du spectre perpendiculairement à la diagonale) du site AlO_4 avec l'augmentation de la concentration en Al_2O_3 (la diminution de la peralcalinité). Ces paramètres ont été extraits en ajustant les spectres avec une distribution de Czjzek (Tableau 3.8). Il est à noter que les valeurs de C_Q obtenues par l'ajustement des spectres MQMAS sont sous-estimées par la nature de l'expérience (filtrage en C_Q). La distribution de déplacement chimique est quant à elle conservée dans les deux dimensions et peut donc être imposée pour la déconvolution des spectres 1D MAS.

Les spectres 1D MAS ont été déconvolués avec deux contributions en imposant la distribution de déplacement chimique extraite des spectres MQMAS et en ajustant la valeur

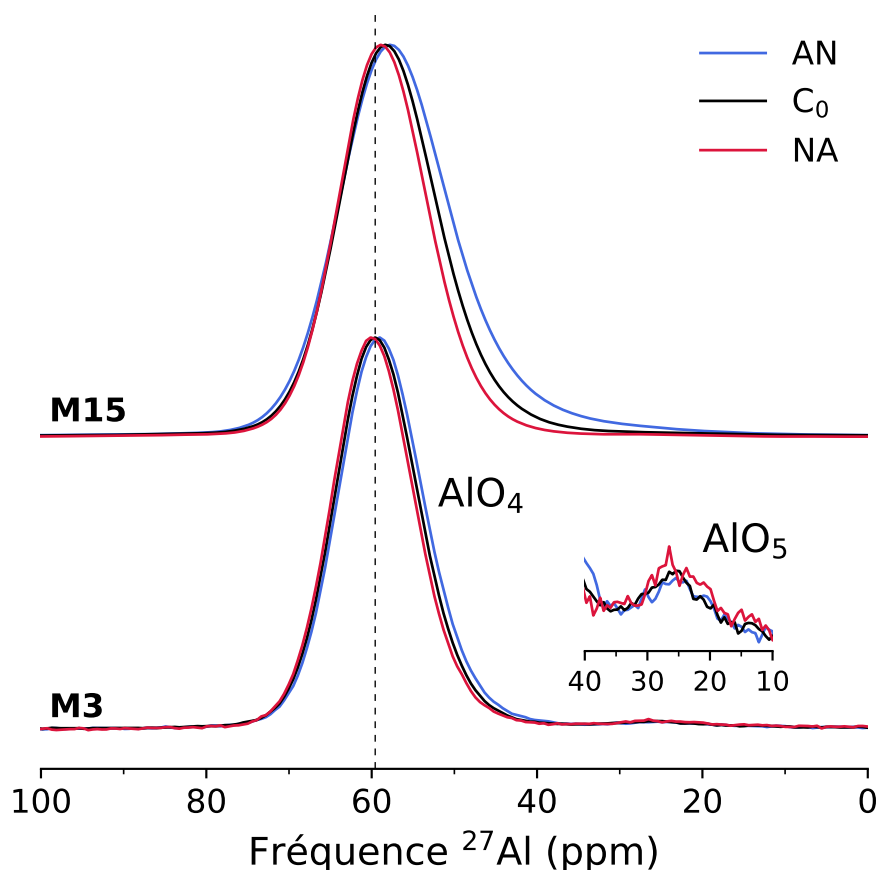


FIGURE 3.9 – Spectres 1D MAS ^{27}Al (20.0 T, MAS 30 kHz). Insert : agrandissement de la contribution à 25 ppm sur les spectres des verres M3. La ligne verticale indique la position du maximum du spectre du verre M3- C_0 .

	M3-NA	M3- C_0	M3-AN	M15-NA	M15- C_0	M15-AN
δ_{iso} (ppm)	62.2	61.8	61.6	61.1	61.2	61.4
dCS (ppm)	10.1	10.1	10.3	10.7	11.2	11.9
C_Q (MHz)	4.37	4.35	4.43	4.78	5.29	6.05

TABLEAU 3.8 – Paramètres RMN ^{27}Al extraits des fits de l'environnement AlO_4 des spectres MQMAS. δ_{iso} est le déplacement chimique isotropique, dCS est la largeur de la distribution gaussienne de déplacement chimique, C_Q est la constante de couplage quadripolaire.

de la constante de couplage quadripolaire. Cette procédure permet une interprétation quantitative fiable. L'ajustement est de bonne qualité, comme illustré sur la Figure 3.11 par deux exemples de déconvolution. Les résultats obtenus sur l'ensemble des spectres sont reportés dans le Tableau 3.9.

La quantification de la population des sites AlO_4 et AlO_5 met en évidence la présence

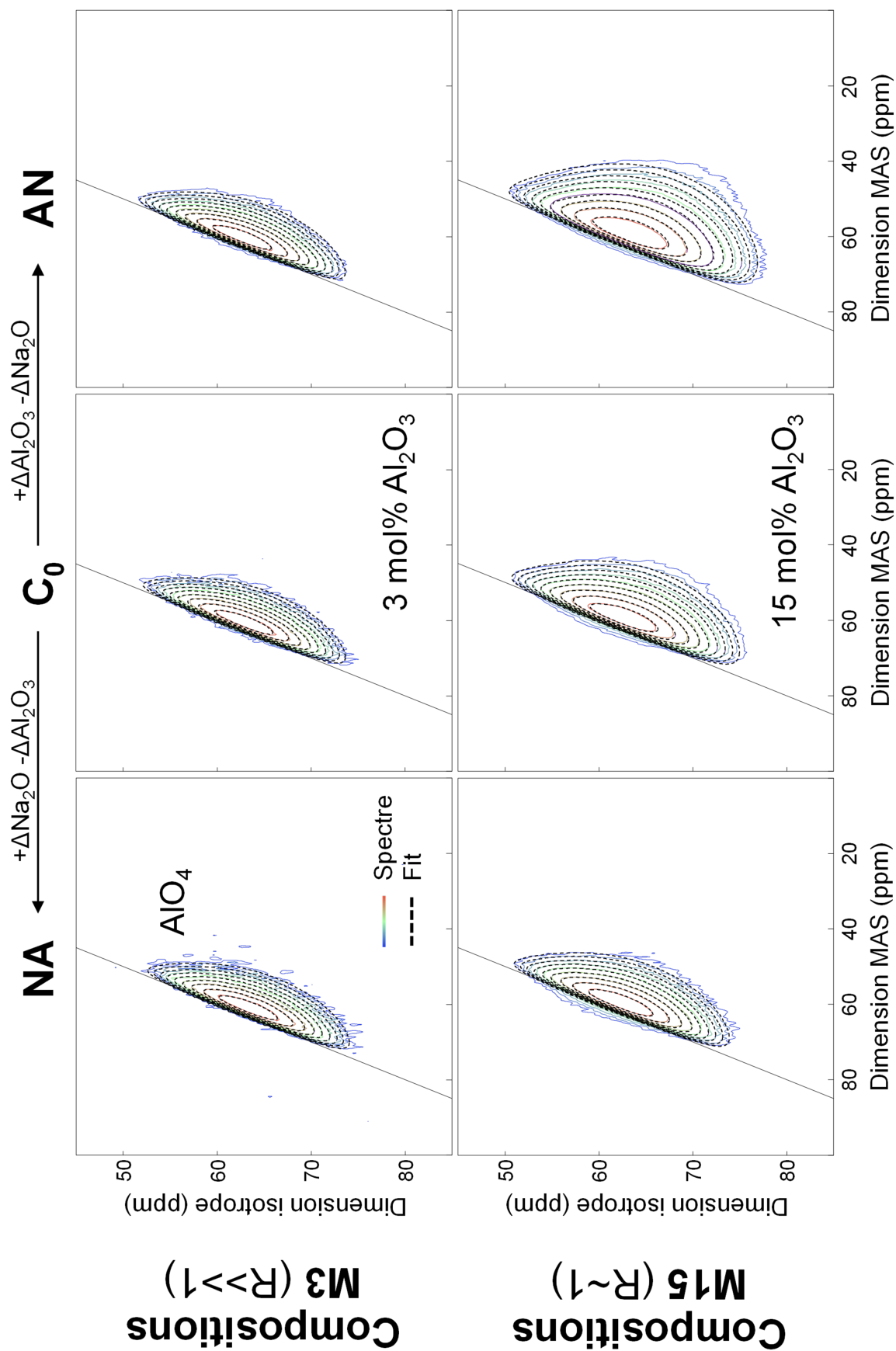


FIGURE 3.10 – Spectres MQMAS ^{27}Al (20.0 T, MAS 30 kHz) et fits de l'environnement AlO_4 par une distribution de Czjzek. La concentration en Al_2O_3 augmente de gauche à droite et de haut en bas et $\Delta = 2.5 \text{ wt}\%$.

d'1 à 2% d'aluminium en coordinence 5 sur toute la gamme de composition. L'utilisation ici d'un très haut champ magnétique de 20 T associé à une fréquence de rotation très rapide permet un accroissement de la résolution spectrale et de la sensibilité qui rend possible la résolution d'une si faible quantité d'espèce AlO_5 . On notera que la présence d' AlO_5 dans le domaine peralcalin apparaît au premier abord inattendue mais a déjà été observée. Dans le ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, [Neuville et al. 2006](#) ont reporté des populations d' Al^V de quelques % dans le domaine percalcique, avec jusqu'à 7% sur la ligne de compensation.

Le déplacement chimique moyen δ_{iso} des deux sites est relativement constant sur toute la gamme de composition. A l'inverse, on constate une augmentation continue de dCS et C_Q pour les des deux sites avec la concentration en Al_2O_3 . Une distribution de déplacement chimique plus grande est caractéristique d'une plus grande variété d'environnements de sites aluminium. L'augmentation de la constante de couplage quadripolaire indique une distorsion de la seconde sphère de coordinence.

Ces deux comportements pourraient être attribués à une distribution d'espèces Al, plus diversifiées dans les verres M15 (Q_{mAl}^4) que dans les verres M3 (Q_{0Al}^4). Cette distribution plus importante suppose la formation de liaisons Al-O-Al dans le réseau des verres M15. Ceci est en accord avec l'observation d'une bande Al-O-Al à 560 cm^{-1} dans les spectres Raman des compositions enrichies en Al_2O_3 .

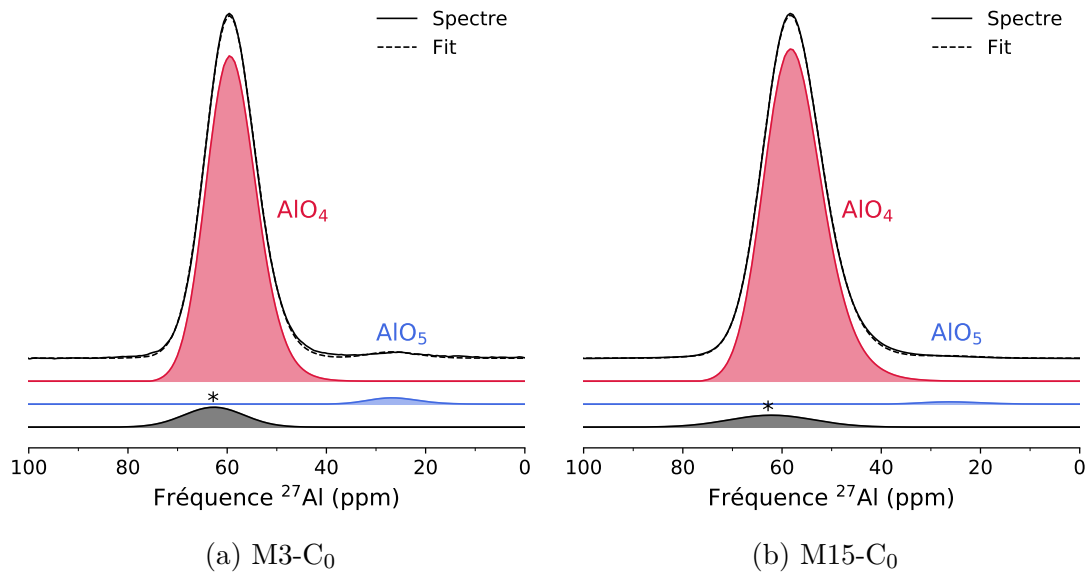


FIGURE 3.11 – Déconvolutions des spectres ^{27}Al des compositions moyennes. Une astérisque (*) indique la contribution de la bande de rotation $n = 0$ des transitions satellites.

	M3-NA	M3-C ₀	M3-AN	M15-NA	M15-C ₀	M15-AN
δ_{iso} (ppm)						
AlO ₄	62.7	62.4	62.0	62.1	62.0	62.5
AlO ₅	29.0	29.7	29.5	<i>30.0</i>	<i>30.0</i>	<i>30.0</i>
dCS ^a (ppm)						
AlO ₄	10.1	10.1	10.3	10.7	11.2	11.9
AlO ₅	10.1	10.1	10.3	10.7	11.2	11.9
C _Q (MHz)						
AlO ₄	4.74	4.85	5.01	5.18	5.67	6.66
AlO ₅	<i>4.74</i>	<i>4.85</i>	<i>5.01</i>	<i>5.18</i>	<i>5.67</i>	<i>6.66</i>
Population (%)						
AlO ₄	97.8	98.1	98.1	99.1	99.3	98.2
AlO ₅	2.2	1.9	1.9	0.9	0.7	1.8

TABLEAU 3.9 – Paramètres RMN ²⁷Al extraits de la déconvolution des spectres 1D. ^aValeurs de dCS extraites des spectres MQMAS. Les valeurs en italique ont été fixées pour les sites AlO₅ afin d’éviter les variations aberrantes.

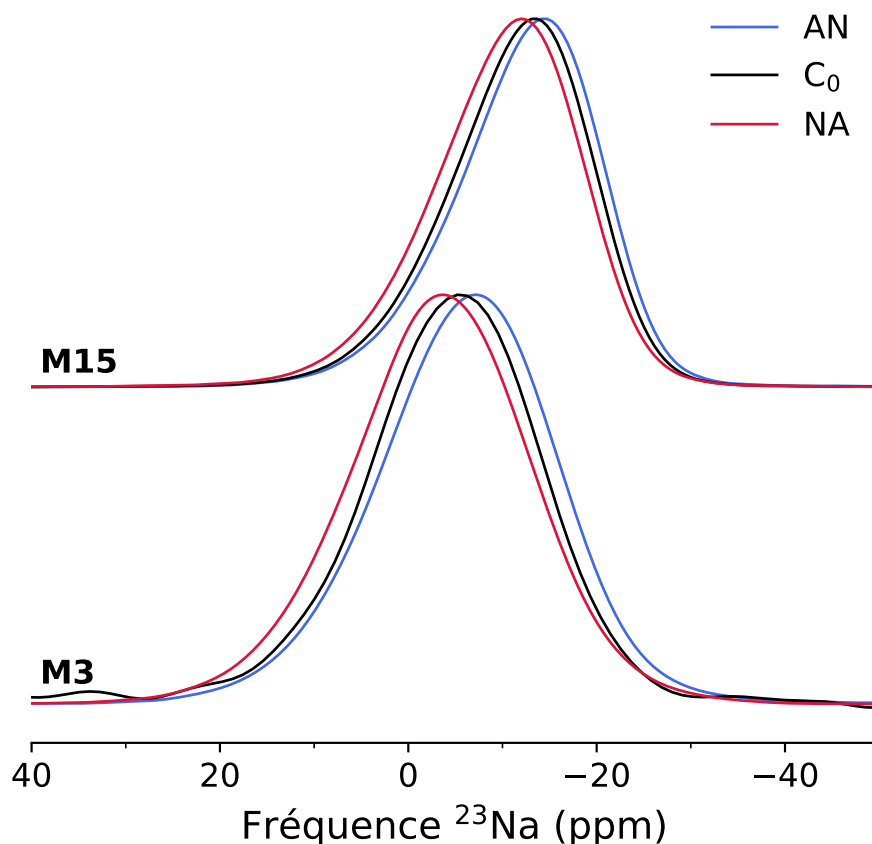
3.3.4.2 Spectres ²³Na

Les spectres 1D MAS ²³Na mettent en évidence une raie large dont la position et la symétrie évoluent avec la substitution Na₂O-Al₂O₃ Figure 3.12. Les signatures des verres AN, C₀ et NA d’un même espace de composition sont bien contrastées et permettent de dissocier les contributions des différentes compositions sans ambiguïté. Les caractéristiques des pics sont regroupées dans le Tableau 3.10.

Verre	δ_{CG} (ppm)	$\delta_{CG} - \delta_{max}$ (ppm)	FWHM (ppm)
M3-NA	-3.37	0.29	20.01
M3-C ₀	-4.13	1.09	19.25
M3-AN	-6.38	0.77	19.82
M15-NA	-10.39	1.63	17.67
M15-C ₀	-11.48	2.17	17.06
M15-AN	-12.56	1.63	17.06

TABLEAU 3.10 – Caractéristiques des spectres ²³Na. δ_{CG} : position du centre de gravité ; $\delta_{CG} - \delta_{max}$: asymétrie (position relative du maximum par rapport au centre de gravité) ; FWHM : largeur à mi-hauteur.

L’évolution progressive des paramètres δ_{CG} et $\delta_{CG} - \delta_{max}$ entre la composition hau-

FIGURE 3.12 – Spectres RMN 1D MAS ^{23}Na (20.0 T - MAS 30 kHz).

tement peralcaline (M3-NA) et le verre compensé (M15-AN) montre un déplacement du spectre vers les valeurs de ppm négatives et une augmentation de l'asymétrie (formée par un front trainant du côté des ppm élevés) avec la diminution de la peralcalinité. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est plus importante dans les verres M3 et indique une plus grande distribution d'environnements.

La position des spectres ^{23}Na est corrélée à la distance de liaison $d(\text{Na-O})$ dans sa première sphère de coordinence (δ_{iso} diminue lorsque la distance augmente) [George and Stebbins, 1995; Stebbins, 1998; Angeli et al., 2000; Lee and Stebbins, 2003]. Or, en comparant les données acquises sur des silicates et des aluminosilicates de sodium, Lee and Stebbins 2003 ont mis en évidence que $d(\text{Na-BO}) > d(\text{Na-NBO})$. Par conséquent, le déplacement du spectre vers les valeurs négatives dans les compositions enrichies en Al_2O_3 indique un changement d'environnement vers un rôle plus compensateur, ceci se traduisant effectivement par une contribution moindre des NBO dans sa première sphère de coordinence. Le fait d'observer un décalage significatif entre les trois compositions hautement peralcalines (M3) tend également à confirmer que les environnements AlO_4^- sont préférentiellement compensés par les cations Na^+ .

3.3.4.3 Spectres ^{29}Si

Les spectres 1D MAS cpmg ^{29}Si sont présentés sur la Figure 3.13. Tous les échantillons montrent une contribution large centrée vers -90 ppm, caractéristique d'une distribution gaussienne des environnements Q^n d'un site tétraédrique. Le contraste observé entre les différents échantillons est une fois de plus significatif.

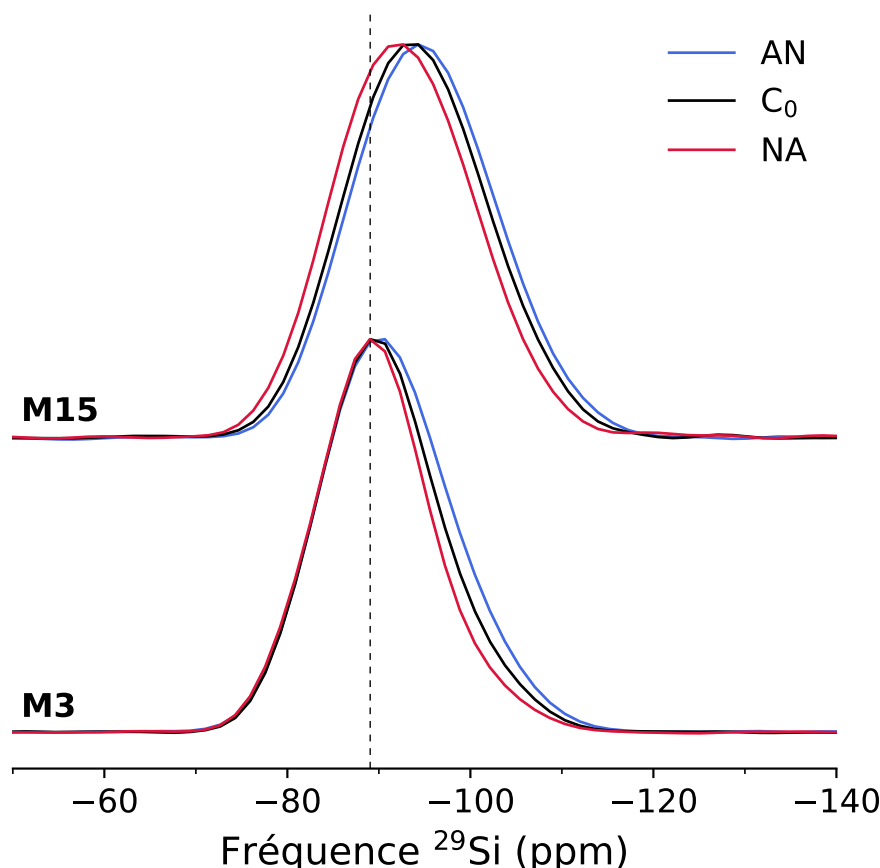


FIGURE 3.13 – Spectres RMN 1D MAS cpmg ^{29}Si (7.0 T - MAS 10 kHz). La ligne verticale indique la position du centre de gravité du spectre du verre M3- C_0 .

La position et la largeur des raies sont regroupées dans le Tableau 3.11. La tendance indique un déplacement et un élargissement du spectre vers les faibles ppm lorsque la peralcalinité diminue. Dans les silicates, le déplacement chimique des différentes contributions s'étend typiquement de -100 ppm pour Q^4 à -60 ppm pour Q^0 [Maekawa et al., 1991]. Cette vision est complexifiée dans les aluminosilicates par la diversité d'environnements chimiques autour du silicium (Q_m^n avec m le nombre d'Al en seconds voisins). La contribution majoritaire à -90 ppm dans les compositions M3 est cohérente avec une majorité d'espèces Q^3 , comme observé par spectroscopie Raman. Le décalage du spectre

vers les faibles ppm traduit donc une augmentation progressive de la population d'espèces polymérisées (Q_m^4) lorsque la concentration en NBO diminue, et par conséquent de la proportion d' Al^{3+} dans l'environnement des tétraèdres SiO_4 . Ces résultats sont en accord avec les tendances observées sur les spectres Raman de ces échantillons.

Verre	δ_{CG} (ppm)	FWHM (ppm)
M3-NA	-90.66	14.21
M3- C_0	-89.05	15.30
M3-AN	-89.02	16.73
M15-NA	-92.65	18.47
M15- C_0	-92.65	18.42
M15-AN	-94.29	18.68

TABLEAU 3.11 – Caractéristiques des spectres ^{29}Si . δ_{CG} : position du centre de gravité ; FWHM : largeur à mi-hauteur.

Un avantage de la RMN par rapport à la spectroscopie Raman est que les spectres obtenus dans nos conditions expérimentales sont quantitatifs. En théorie, il est donc possible de quantifier la population des différents environnements SiO_4 . Des expériences complémentaires de corrélation homo-nucléaire ^{29}Si - ^{29}Si ou hétéro-nucléaire ^{29}Si - ^{27}Al pourraient permettre de résoudre ces environnements mais nécessitent un enrichissement en ^{29}Si pour être efficaces. Elles n'ont donc pas été conduites ici (manque de sensibilité).

3.3.4.4 Conclusion des caractérisations par RMN

Les spectres RMN 1D MAS ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si ont permis de caractériser l'environnement structural de ces espèces dans les verres des espaces de composition M3 et M15. Les tendances constatées sur les spectres acquis sur les verres de composition moyenne et du couple Al_2O_3 - Na_2O rendent compte de l'évolution de la polymérisation du réseau et de l'environnement du sodium avec la concentration en aluminium. L'aluminium est majoritairement présent en coordinence 4 dans ces compositions, et une petite proportion d'aluminium en coordinence 5 (1 à 2% de la population) a pu être résolue par l'utilisation d'un spectromètre à haut champ. Les contrastes observés entre les compositions extrêmes d'un couple de diffusion sont suffisamment marqués pour être exploités en imagerie.

3.4 Conclusion

Les protocoles d'élaboration spécifiques aux verres des espaces M3 et M15 ont été présentés. Le comportement thermique de verres clés a été caractérisé par plusieurs techniques analytiques en prévision de l'analyse des profils de diffusion et d'expériences réalisées dans des conditions *in situ*. Une première étape de caractérisation structurale a été réalisée sur les verres synthétisés par spectroscopies Raman et RMN. La grande sensibilité des équipements et méthodes utilisés a permis de mettre en évidence des contrastes structuraux faibles mais significatifs inter- et intra-espaces de composition, justifiant l'utilisation des méthodes d'imagerie spectroscopique pour sonder les modifications structurales le long de profils de diffusion.

Chapitre 4

Diffusion multicomposante dans les verres $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Sommaire du chapitre

4.1 Méthodes	78
4.1.1 Expériences de diffusion	78
4.1.2 Mesure des profils de concentration	81
4.1.3 Procédure d'ajustement des profils	82
4.1.4 Estimation des incertitudes	82
4.2 Profils de diffusion	83
4.2.1 Verres à haute peralcalinité (M3)	83
4.2.2 Verres à faible peralcalinité (M15)	87
4.2.3 Comparaison avec les données disponibles dans NCAS	89
4.3 Modèle de diffusion multicomposante dans les espaces de composition M3 et M15	92
4.3.1 Considérations pour l'ajustement des données expérimentales	92
4.3.2 Matrices de diffusion	93
4.3.3 Vecteurs propres et valeurs propres	95
4.3.4 Influence de la température dans l'espace de composition M3	98
4.4 Impact de l'aluminium sur la mobilité dans $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	100
4.4.1 Évolution de la cinétique de l'échange dominant	100
4.4.2 Comportement au voisinage de la ligne de compensation	102
4.5 Conclusion	108

Ce chapitre présente les expériences de diffusion réalisées selon la stratégie développée au Chapitre 2. Dans un premier temps, les méthodes expérimentales et analytiques exploitées sont présentées. Les profils de diffusion obtenus à partir des expériences de couplage réalisées dans les espaces de composition M3 et M15 sont ajustés par l'approche matricielle de la diffusion présentée au Chapitre 1. Les résultats sont exploités pour discuter de l'impact de l'aluminium sur les échanges diffusifs et leur cinétique sur une large gamme de composition.

4.1 Méthodes

4.1.1 Expériences de diffusion

4.1.1.1 Protocole expérimental

Les assemblages de diffusion ont été réalisés dans des creusets en alumine de diamètre intérieur 8 mm et de hauteur 15 mm pour reproduire les conditions définies par [Ficheux 2018](#). Ce système de petite dimension permet d'augmenter la stabilité vis-à-vis des phénomènes de convection et de favoriser une thermalisation rapide et homogène des échantillons.

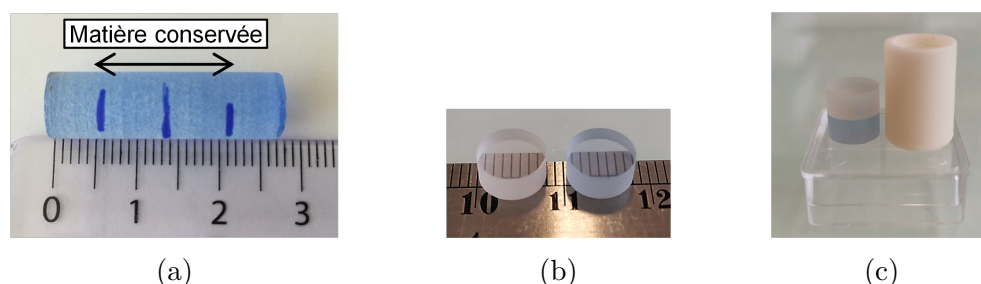


FIGURE 4.1 – Préparation des expériences de diffusion. (a) Carotte de verre avant découpe des cylindres. (b) Cylindres de verre polis. (c) Assemblage de diffusion avec son creuset en alumine. Les plus petites graduations sont de 1 mm.

Après contrôle visuel et/ou spectroscopique (voir Section 3.1.1) de la qualité des verres synthétisés, des carottes de 8 mm de diamètre ont été prélevées dans les zones homogènes et sans défauts (bulles, fissures) des pièces massives ; cela correspond aux zones de réponse Raman similaire à la surface des plaques de verre, ou au centre des morceaux extraits du creuset pour les échantillons synthétisés en petite quantité. Les carottes sont alors découpées pour obtenir un ou plusieurs cylindres de 4 à 7 mm de hauteur loin des

surfaces (Figure 4.1a) qui sont ensuite polis sur une face pour optimiser le contact entre les échantillons (Figure 4.1b). Les assemblages de diffusion sont réalisés en superposant les cylindres des deux compositions d'un couple dans un creuset en prenant soin de disposer la composition la plus dense à haute température (colorée en bleu) au fond de celui-ci (Figure 4.1c). Dans cette configuration, les profils de diffusion obtenus loin des bords s'affranchissent des interactions entre l'alumine et le verre et simulent un milieu semi-infini.

Les expériences de diffusion ont été réalisées à des températures supérieures au liquidus comprises entre 1200°C et 1500°C pendant une durée égale ou inférieure à 20 min. Ces traitements courts permettent d'obtenir des distances de diffusion significatives s'étalant sur plusieurs centaines de microns, tout en limitant l'apparition de phénomènes de convection [Claireaux et al., 2016; Ficheux, 2018]. Une fois les assemblages préparés, l'ensemble des creusets contenant les couples de diffusion est inséré dans un four électrique préchauffé à la température de recuit. Après un court temps de thermalisation (2 à 5 min en fonction de la température), la température de consigne est atteinte et on définit alors $t = 0$. Au terme du recuit de diffusion, les échantillons sont trempés à l'air quelques secondes puis recuits pendant 1h30 à la température de transition vitreuse de la composition moyenne ($T_g + 5^\circ\text{C}$). Les contraintes induites par la trempe pouvant être importantes, certains échantillons fissurent pendant cette étape. Une fois refroidis, les creusets sont enrobés dans de la résine et découpés perpendiculairement à l'interface. La section obtenue est alors polie pour procéder aux analyses Raman et microsonde. La perte de masse mesurée sur un ensemble creuset+verres après un traitement de 20 minutes à 1500°C est inférieure à 0.01%, nous considérons donc que les effets de volatilisation sont négligeables.

4.1.1.2 Contrôle des échantillons

Avant de procéder à l'analyse des profils de concentration, il est important de s'assurer que nous sommes en présence de phénomènes de transport purement diffusifs. Tous les échantillons de diffusion sont donc soumis à un contrôle visuel et spectroscopique pour vérifier l'absence de convection ou d'instabilités à l'interface. Dans un premier temps, un simple contrôle visuel permet d'identifier les perturbations de grande amplitude grâce au contraste offert par la coloration d'un verre à l'oxyde de cobalt (Figure 4.2). Ces phénomènes sont typiquement observés dans les compositions hautement peralcalines pour des températures de recuit supérieures à 1200°C, conditions dans lesquelles ces compositions sont peu visqueuses et la dynamique du système est favorable à la convection. Les motifs mis en évidence sur la Figure 4.2 sont manifestement liés à une mauvaise estimation des densités à haute température (Figure 4.2a) ou à de la convection (Figures 4.2b et 4.2c).

Ces échantillons perturbés sont mis de côté pour la suite de l'étude.

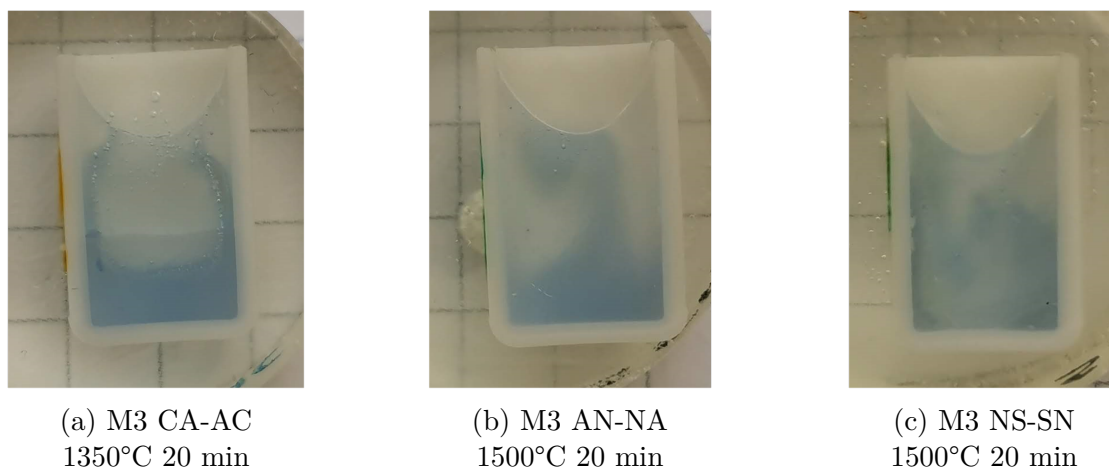


FIGURE 4.2 – Exemples d'échantillons perturbés par des problèmes de densité (a) ou de convection (b, c) lors de recuits à 1350°C et 1500°C.

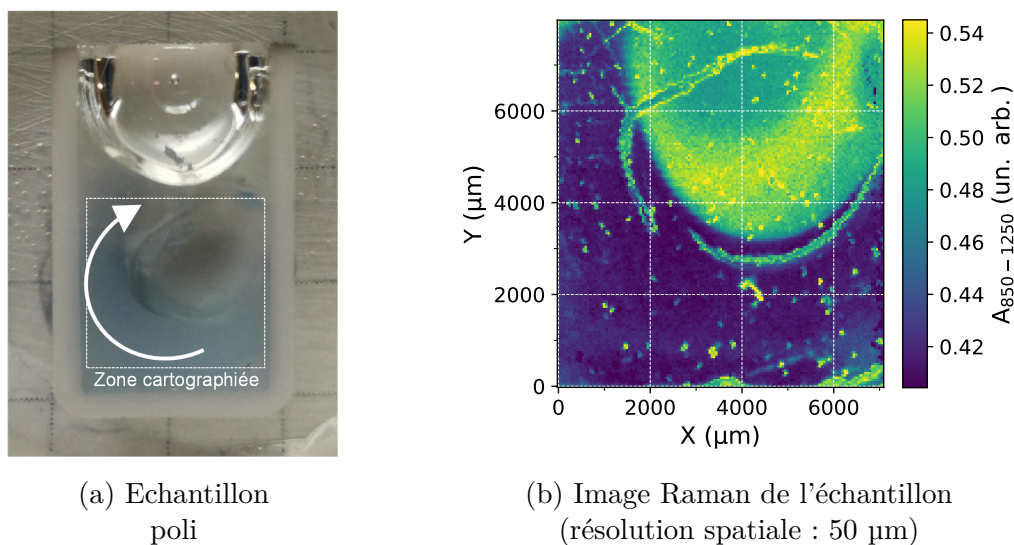


FIGURE 4.3 – Contrôle de l'échantillon M3 AN-NA 1200°C 20 min. (a) A l'oeil nu : on observe un déplacement de l'interface. (b) Par imagerie Raman : l'image générée avec l'aire de la bande 850-1250 cm^{-1} ($A_{850-1250}$) montre que l'interface n'est pas rompue. *Note* - le mode ligne et la résolution spatiale tendent à dilater tout défaut rencontré sur la surface analysée.

Dans un second temps, des images de contraste chimique ont été obtenues en exploitant la différence de signal de la bande Q^n (850-1250 cm^{-1}) des spectres Raman des différentes compositions. Pour cela, les creusets ont été cartographiés en utilisant le mode d'imagerie rapide du spectromètre Raman. Cette méthode permet d'obtenir en 5 à 6 h une image spectroscopique couvrant une surface proche du cm^2 , le tout avec une résolution spatiale d'environ 50 μm . Le contraste de réponse Raman entre deux compositions est souvent

significatif, permettant d'observer et de localiser l'interface avec précision, comme mis en évidence sur la Figure 4.3. Dans ce cas illustré, l'image Raman permet d'observer que l'interface entre les deux verres n'est pas rompue malgré l'initiation d'un mouvement de convection. Nous avons donc décidé de conserver cet échantillon pour acquérir des profils de composition dans une petite bande située au bas du ménisque. Cet échange a toutefois été reproduit à 1200°C avec un temps de recuit différent pour procéder à une seconde vérification par normalisation des distances de diffusion en $x/\sqrt{t}$. L'observation des autres échantillons a révélé des interfaces stables, parfois ponctuées de défauts ou de petits mouvements proches des parois du creuset mais considérés non significatifs pour l'analyse des profils au centre de l'échantillon. Les conditions et les résultats de l'ensemble des expériences de diffusion sont regroupées dans le Tableau 4.1.

T (°C)	t (min)	Couple					
		CA-AC	AS-SA	AN-NA	CN-NC	CS-SC	NS-SN
Espace de composition de la matrice à 3 mol% Al ₂ O ₃ (M3)							
1200	20	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	20 ^a			✓			
	10			✓			
1350 ^b	20	inv.	✓	conv.	✓	✓	inv.
1500 ^b	20	conv.	conv.	conv.	✓	conv.	conv.
Espace de composition de la matrice à 15 mol% Al ₂ O ₃ (M15)							
1500	20	✓	✓	✓	✓	✓	✓

TABLEAU 4.1 – Résultats des expériences de diffusion (inv. indique une manifestation d'inversion de densité des échantillons, conv. indique une interface perturbée par de la convection). ^a2 échantillons préparés pour caractérisations structurales. ^bCes expériences à 1350°C et 1500°C ont été renouvelées plusieurs fois en inversant la position de certains verres dans les couples problématiques, sans succès.

4.1.2 Mesure des profils de concentration

Les profils de concentration ont été mesurés par microsonde électronique avec un équipement Cameca SXFive de Saint-Gobain Recherche Paris. Les analyses ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 10 nA et un temps de comptage de 5 secondes sur les raies Na-K_α, Al-K_α, Si-K_α et Ca-K_α. Le faisceau est utilisé

en mode ligne (barrette de 40 µm de largeur orientée parallèlement à l'interface entre les deux verres) pour réduire la densité de charge sur l'échantillon et limiter la migration des éléments légers. Deux verres étalons ont été utilisés pour calibrer la quantification des concentrations : un échantillon majoritairement silico-sodo-calcique pour Na₂O, CaO, SiO₂, et un échantillon contenant 15 wt% d'Al₂O₃ pour Al₂O₃. L'incertitude sur les mesures est estimée à ±0.8 wt% pour SiO₂ et ±0.2 wt% pour Na₂O, CaO et Al₂O₃. Tous les profils ont été mesurés au centre des échantillons avec un pas de 10 à 50 µm entre chaque point de mesure. La position de l'interface est ensuite ajustée pour le traitement mathématique, de sorte à ce que le profil soit symétrique par rapport à $x = 0$.

4.1.3 Procédure d'ajustement des profils

La matrice de diffusion est calculée pour chaque jeu de profils obtenus dans les mêmes conditions en ajustant simultanément tous les profils expérimentaux par la solution des équations de diffusion multicomposante dans un milieu semi-infini :

$$\tilde{C}_i(x, t) = \Delta\tilde{C}_i \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2\lambda_i t}} \right) \quad (4.1)$$

avec λ_i une valeur propre de la matrice de diffusion, $\Delta\tilde{C}_i$ le gradient de concentration initial dans la base des vecteurs propres et $\tilde{C}_i(x, t)$ la projection des profils de concentration le long du vecteur propre i .

La procédure d'ajustement est réalisée par la méthode des moindres carrés avec un algorithme d'optimisation de Levenberg-Marquardt, à l'aide de fonctions implémentées dans le package Python *multidiff*¹ développé au laboratoire Surface du Verre et Interfaces (SVI) par Emmanuelle Gouillart, disponible en accès libre. La solution de l'ajustement correspond aux vecteurs et aux valeurs propres de la matrice de diffusion.

4.1.4 Estimation des incertitudes

L'incertitude de la solution est influencée par deux contributions : le bruit de mesure sur la concentration de chaque oxyde d'une part, et la robustesse de la solution d'ajustement d'autre part. Pour calculer ces incertitudes, nous avons d'abord estimé le bruit de mesure expérimental sur la concentration de chaque oxyde en moyennant les écarts-types calculés sur les 10 premières mesures aux extrémités de chaque profil. Nous avons ensuite

¹La documentation de *multidiff* est consultable en ligne : <https://pythonhosted.org/multidiff/index.html>

procédé à l'analyse statistique de profils artificiels générés par une fonction de *multidiff*. Des profils de concentrations sont calculés en imposant : les gradients de concentration, un jeu de vecteurs et valeurs propres (solution de l'ajustement des profils expérimentaux), et un bruit gaussien identique à celui mesuré. Cette procédure est répétée sur 100 réalisations de bruit. L'incertitude sur les vecteurs et les valeurs propres est estimée par l'écart-type des solutions.

Note - D'autres facteurs peuvent être source d'erreur. Par exemple, un profil micro-sonde qui n'est pas parfaitement perpendiculaire par rapport à l'interface aura tendance à surestimer les distances de diffusion (à distance égale, le gradient est moins abrupt) et donc les valeurs propres. En dilatant des profils artificiels en fonction d'une déviation d'angle θ par rapport à la perpendicularité, nous avons estimé l'erreur commise sur les valeurs propres à 3% pour $\theta = 10^\circ$ et 13% pour $\theta = 20^\circ$ (données générées à partir des vecteurs et valeurs propres à 1200°C de [Claireaux et al. 2016](#)). Il est toutefois peu probable qu'une telle déviation existe sur nos données. En effet, le profil est systématiquement positionné parallèlement à la paroi du creuset.

4.2 Profils de diffusion

Les profils de concentration mesurés sur les échantillons exploitables sont présentés dans cette section. Pour chaque expérience, l'ensemble des échanges analysés est représenté sur une même figure faisant apparaître les points expérimentaux et la solution de l'ajustement des profils. Les compositions sont exprimées en écart de concentration par rapport à la composition moyenne ΔC et représentées en fonction de la distance de diffusion normalisée $x/\sqrt{t}$. Cette représentation permet de visualiser les gradients entre les différents environnements.

4.2.1 Verres à haute peralcalinité (M3)

Dans l'espace de composition hautement peralcalin, des expériences ont été réalisées à 1200°C, 1350°C et 1500°C, produisant respectivement 6, 3 et 1 échanges exploitables (voir Tableau 4.1). L'ajustement des six échanges permettra d'obtenir une solution robuste pour les données à 1200°C, qui seront comparées aux données des autres espaces de composition.

Dans un premier temps, nous avons contrôlé l'absence de convection sur le profil de diffusion analysé sur l'échantillon AN-NA recuit 20 min à 1200°C, dans lequel un début de mouvement de convection a été observé (Figure 4.3). Les profils de concentration mesurés

sur l'échantillon recuit pendant 20 min ont donc été représentés en fonction de $x/\sqrt{t}$ et comparés aux profils de concentration mesurés sur le même échange recuit pendant 10 min et ne présentant aucune perturbation à l'interface (Figure 4.4). On peut constater que les deux jeux de données sont symétriques et se superposent très bien, moyennant un petit ajustement du paramètre t . Puisque les coefficients de diffusion sont supposés être invariants dans le temps, nous pouvons en conclure que les profils observés mettent en évidence un transport purement diffusif dans les deux échantillons.

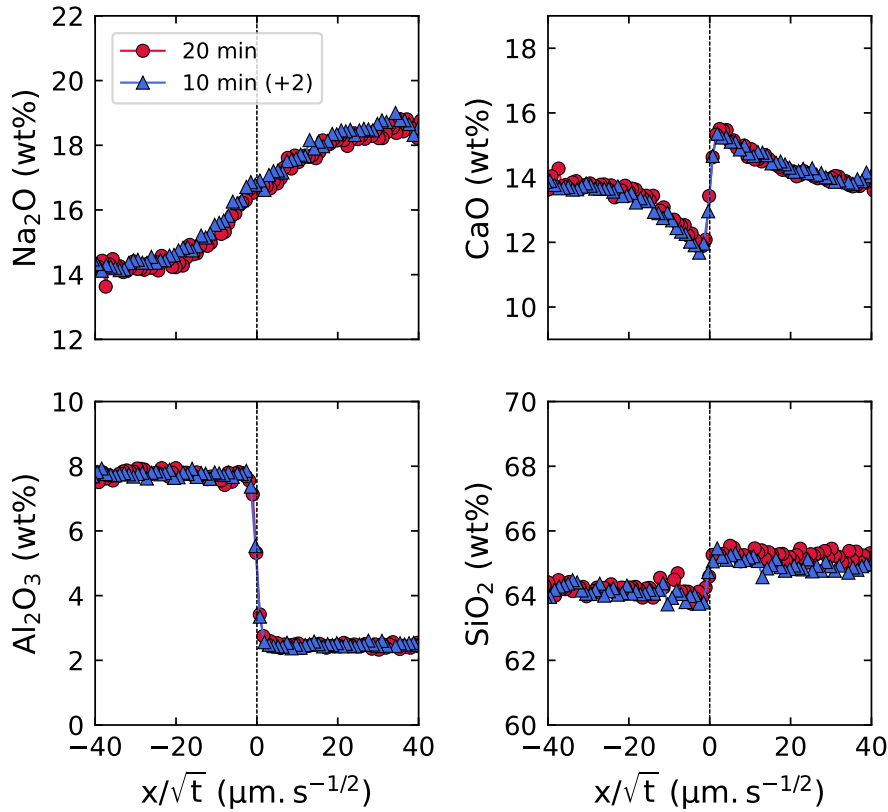


FIGURE 4.4 – Profils de concentration mesurés sur un échantillon M3 AN-NA après recuits à 1200°C pendant 20 min et 10 min. *Note* - 2 min ont été rajoutées à l'expérience la plus courte pour obtenir une meilleure superposition des courbes. Cela peut être justifié par le fait que l'assemblage AN-NA était seul dans le four pour le recuit de 10 min ; on peut donc supposer qu'il a accumulé plus de chaleur, plus rapidement.

Les profils de concentration issus des expériences réalisées dans l'espace de composition M3 à 1200°C et 1350°C sont présentés sur les Figures 4.5 et 4.6. L'ajustement par le modèle est de très bonne qualité sur les deux jeux de données et permet de reproduire la forme de tous les profils de concentration. Tous les échanges sont symétriques et se croisent à la composition M3- C_0 , à l'erreur de mesure près.

Plusieurs constatations peuvent être faites à partir d'une analyse qualitative de ces

figures. Premièrement, les profils de concentration impliquant un gradient de concentration de Na_2O sont les plus étendus. Deuxièmement, des *uphill* de CaO sont observés dans les échanges AN-NA et NS-SN à 1200°C , et dans AS-SA aux deux températures. Ces mêmes comportements ont été observés dans l'espace de composition M7 entre 1200°C et 1360°C [Claireaux et al., 2016, 2019]. Nous notons également que les distances de diffusion mises en évidence sur la Figure 4.5 sont plus grandes que celles observées dans M7 à 1200°C [Claireaux et al., 2016]. Ainsi, cette analyse qualitative suggère que les mécanismes d'échange sont invariants entre les deux espaces de composition. En revanche, l'augmentation des distances de diffusion suggère une évolution de leur cinétique.

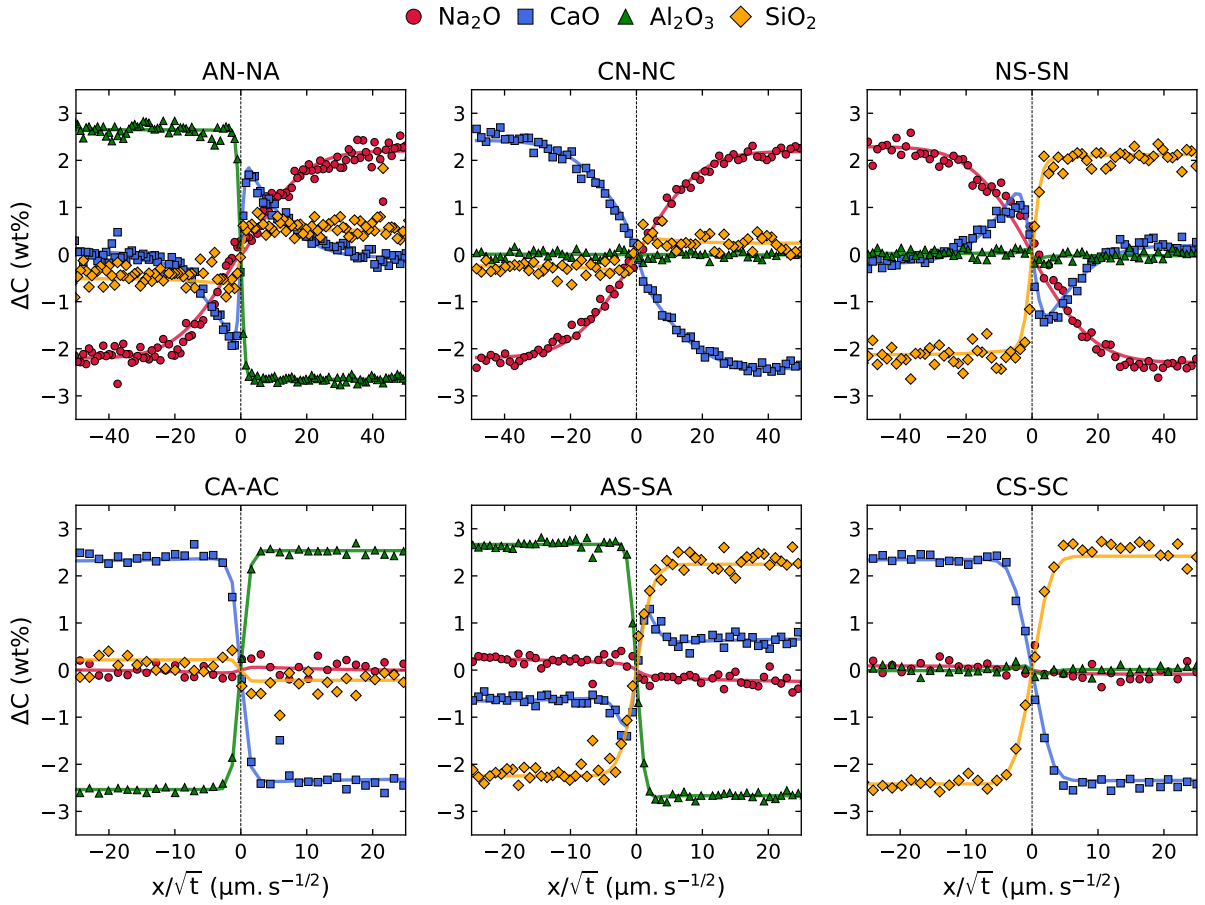


FIGURE 4.5 – Profils de concentration (points) et ajustement (traits pleins) des six échanges de l'espace de composition M3 après recuit à 1200°C pendant 20 min.

Pour illustrer l'effet de la température sur les distances de diffusion, nous avons comparé les profils de concentration de l'échange CaO - Na_2O obtenus entre 1200°C et 1500°C (Figure 4.7). Il s'agit du seul échange pour lequel un échantillon a pu être analysé à 1500°C . Ce couple a été moins affecté par les phénomènes de convection du aux propriétés très similaires des deux verres. En effet, ces compositions n'impliquent pas ou peu de

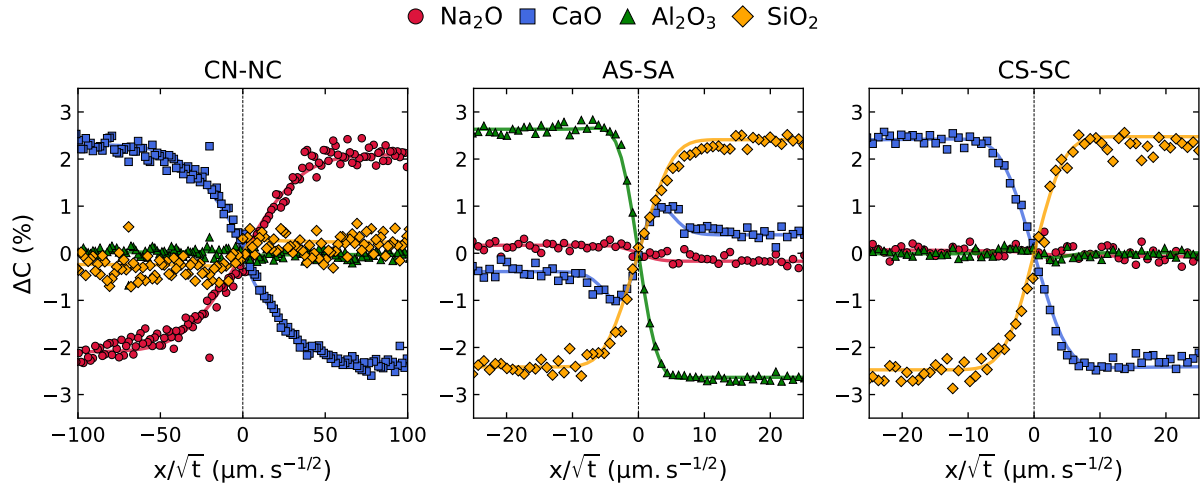


FIGURE 4.6 – Profils de concentration (points) et ajustement (traits pleins) des trois échanges exploitables de l'espace de composition M3 après recuit à 1350°C pendant 20 min.

variation de la concentration en formateurs. Les variations de densité et de viscosité entre les deux milieux sont donc très faibles.

On peut constater un étalement identique des profils Na_2O et CaO quelle que soit la température. Les distances de diffusion évoluent d'environ 1.5-2 mm de chaque côté de l'interface à 1200°C jusqu'à 3.5-4 mm à 1500°C . L'augmentation des distances de diffusion de ces deux oxydes caractérise une accélération de la cinétique d'échange avec la température. Ceci semble indiquer un comportement activé thermiquement des valeurs propres à haute température, en accord avec la littérature [Chakraborty et al., 1995b; Mungall et al., 1998; Liang and Davis, 2002; Pablo et al., 2017; Claireaux et al., 2019; Ficheux et al., 2020; Guo and Zhang, 2020].

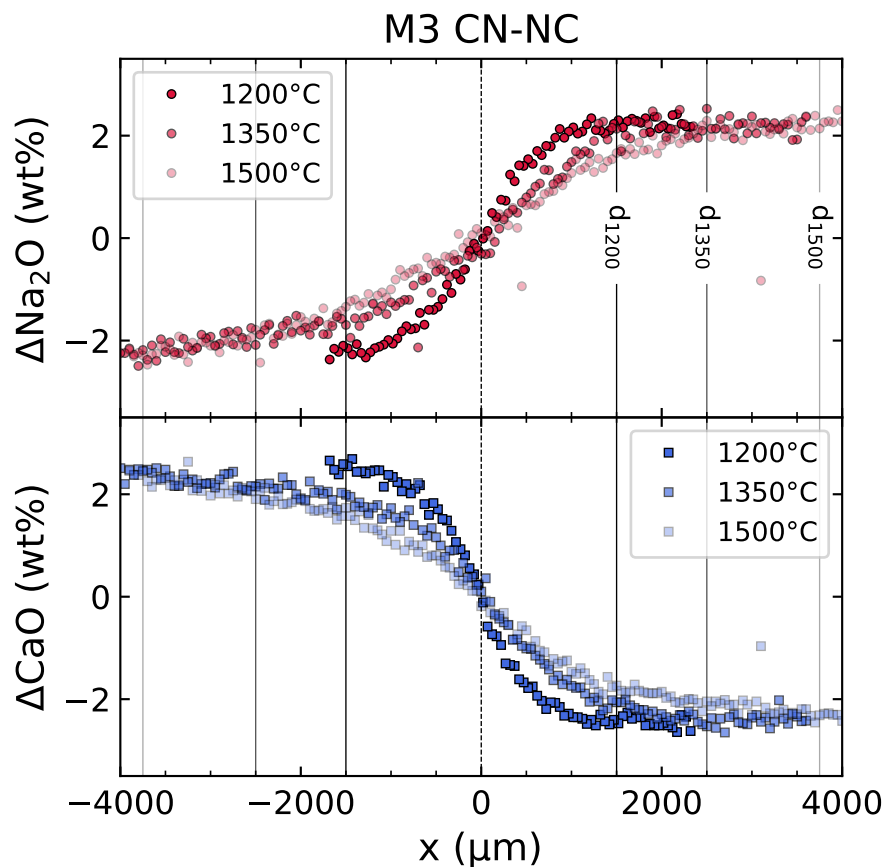


FIGURE 4.7 – Évolution des profils de concentration de Na_2O et CaO de l'échange M3 CN-NC en fonction de la température de recuit pour des traitements de 20 min.

4.2.2 Verres à faible peralcalinité (M15)

Aucun signe significatif de perturbation de l'interface n'a été repéré sur les échantillons de l'expérience M15 1500°C en imagerie Raman. Les profils de concentration issus de cette expérience sont présentés sur la Figure 4.8.

Une description qualitative des profils expérimentaux permet de constater des différences de comportement par rapport aux données obtenues dans les espaces de composition M3 et M7.

Tout d'abord, force est de constater que contrairement aux profils M3 et M7, tous les profils ne sont pas symétriques. En effet, des asymétries très marquées sont observées sur les échanges AN-NA et AC-CA (et AS-SA, dans une moindre mesure), qui sont les seuls à impliquer une interdiffusion entre un environnement peralcalin (NA, CA) et peralumineux (AN, AC). La mobilité des formateurs semble augmenter significativement dans ces environnements peralumineux. Des *uphill* de grande amplitude sont notamment observés

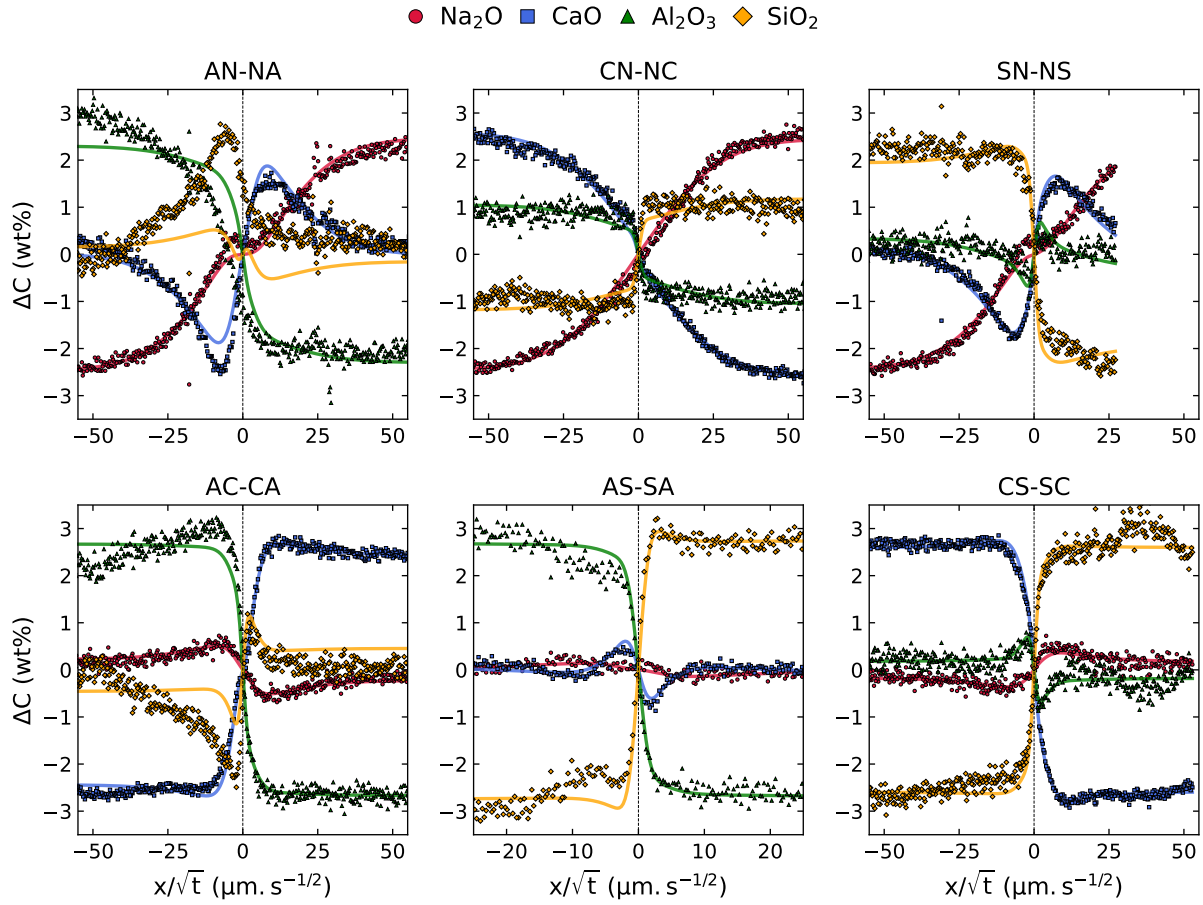


FIGURE 4.8 – Profils de concentration (points) et ajustement (traits pleins) des six échanges de l'espace de composition M15 après recuit à 1500°C pendant 20 min.

sur les profils de SiO₂ dans AN et AC. Bien que ce comportement semble inattendu, des *uphill* de formateurs ont déjà reportés dans les ternaires MgO-Al₂O₃-SiO₂ [Richter et al., 1998] et K₂O-Al₂O₃-SiO₂ [Chakraborty et al., 1995a]. Il est également singulier de constater que l'échange AN-NA ne passe pas par la concentration moyenne à l'interface. De plus, le comportement très asymétrique des formateurs fait contraste avec celui des modificateurs, dont les profils sont presque parfaitement symétriques sur ces échanges. Cela nous permet de supposer qu'une perturbation liée à de la convection est à exclure.

Le nombreux phénomènes de diffusion *uphill* observés sur ces échanges témoignent de couplages forts impliquant tous les composants. On retrouve les *uphill* de calcium observés dans M3 sur les échanges AN-NA, AS-SA et SN-NS. De plus, des *uphill* de sodium et d'aluminium sont maintenant visibles sur les échanges AC-CA, SN-NS, CS-SC.

Les distances de diffusion des formateurs sont du même ordre de grandeur que sur les profils M3 1200°C (à l'exception des environnements peralumineux). Notre approche des

conditions de diffusion à viscosité constante semble donc validée du point de vue de la mobilité des formateurs. Le sodium est toujours l'élément le plus mobile. La distance de diffusion des éléments les plus mobiles (Na_2O , CaO) semble légèrement supérieure aux distances des profils M3 1200°C mais toujours deux fois moins grande que dans M3 1500°C. Cette variation n'est donc pas uniquement liée à l'augmentation de la température. .

L'ajustement des profils M15 par le modèle permet d'obtenir une solution décrivant de manière satisfaisante les comportements observés dans la plupart des échanges. Deux exceptions sont constatées dans les échanges AN-NA et AC-CA où les profils de formateurs sont asymétriques. Dans ce cas, le modèle décrit correctement les profils du sodium et du calcium, mais pas ceux des formateurs. Ces déviations mettent en évidence les limites du modèle, non-applicable aux profils asymétriques. L'implication des profils asymétriques dans les résultats de l'ajustement sera discutée dans la Section 4.3.1.

4.2.3 Comparaison avec les données disponibles dans NCAS

La description des profils de diffusion obtenus dans les espaces de composition M3 et M15 a montré des comportements similaires à ceux observés dans l'espace de composition M7. Avant de nous intéresser à la solution d'ajustement décrivant les comportements de chaque espace de composition de manière optimale, nous avons confronté nos données expérimentales aux prédictions de la matrice M7 déterminée par [Claireaux et al. 2016](#) (Tableau 4.2) afin d'évaluer sa validité dans les espaces M3 et M15.

M7 1200°C							
					λ_1	λ_2	λ_3
					29.50	0.58	0.3
$D_{i,j}^{SiO_2}$	Na_2O	CaO	Al_2O_3		v_1	v_2	v_3
Na_2O	25.55	-4.45	-8.29	Na_2O	1	0.02	-0.15
CaO	-22.86	4.85	8	CaO	-0.92	1	0.98
Al_2O_3	0.33	-0.29	-0.02	Al_2O_3	0.02	-0.47	-1
				SiO_2	-0.09	-0.52	0.17

TABLEAU 4.2 – Données obtenues pour la composition M7- C_0 à 1200°C par [Claireaux et al. 2016](#). (gauche) Matrice de diffusion calculée avec SiO_2 comme élément dépendant. (droite) Vecteurs propres v_i et valeurs propres λ_i de la matrice M7 1200°C. Les coefficients $D_{i,j}^{SiO_2}$ et λ_i sont exprimés en $\times 10^{-12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

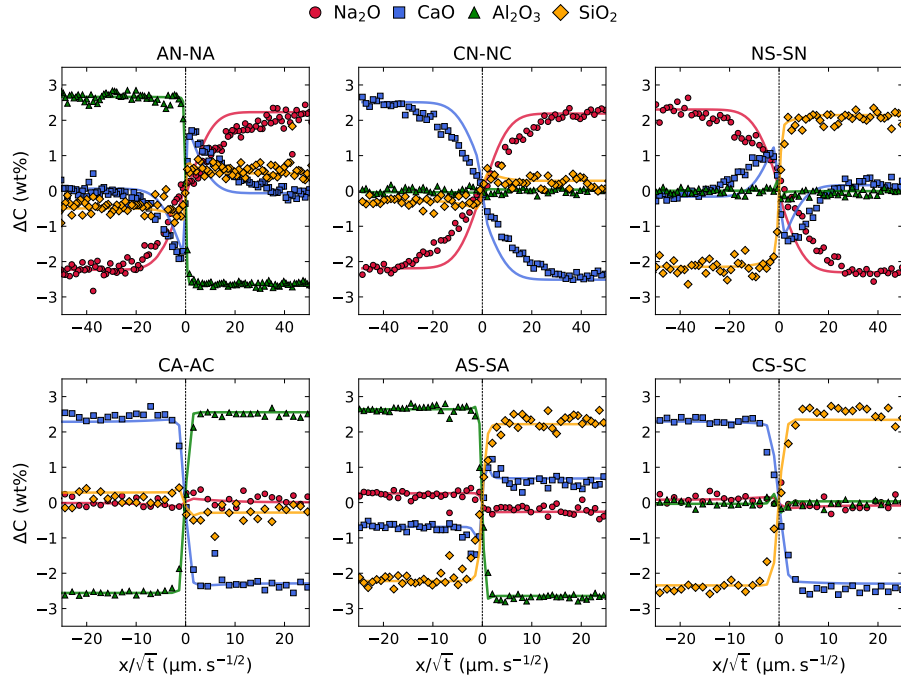
En appliquant ce modèle, nous considérons que les vecteurs propres de la matrice

M7 sont conservés dans les espaces de composition M3 et M15. Cette approximation est raisonnable compte-tenu que les profils montrent des comportements similaires dans les trois espaces de composition. Nous supposons également qu'ils sont invariants avec la température, comme montré par [Pablo et al. 2017](#); [Claireaux et al. 2019](#); [Ficheux 2018](#); [Guo and Zhang 2020](#). Les données de l'espace M15 à 1500°C ont été prédites en utilisant les valeurs propres déterminées à 1200°C et leur extrapolation à 1500°C par la loi Arrhénienne mise en évidence par [Claireaux et al. 2019](#). Le meilleur ajustement a été obtenu avec les valeurs extrapolées à 1500°C. Les résultats des prédictions des deux jeux de profils sont présentés sur la Figure 4.9.

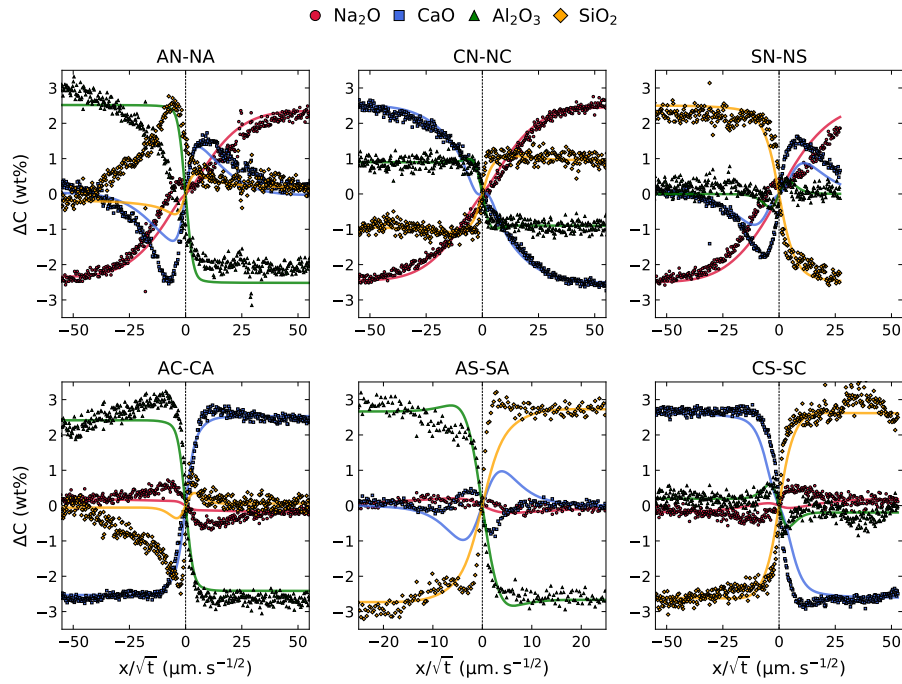
La comparaison des données expérimentales obtenues dans les espaces de composition M3 et M15 aux prédictions de la matrice M7 montre que la plupart des comportements observés sont convenablement décrits, en particulier dans les verres peralcalins. Toutefois, la correspondance n'est pas parfaite. Sur les profils M3, les prédictions de la matrice M7 sous-estiment la mobilité du sodium et du calcium. Sur les profils M15, le modèle de la matrice M7 ne permet pas de prédire les nombreux couplages observés, manifestés par des *uphill* sur les formateurs notamment.

Ces données mettent en évidence que les vecteurs et valeurs propres obtenus dans un petit espace de composition ne permettent pas de décrire les changements de comportement survenant sur de larges gammes de composition, particulièrement lorsqu'un changement d'environnement structural s'opère. L'évolution de la population de NBO et de compensateurs dans le système entre les espaces M3, M7 et M15 pourrait être à l'origine de ces contrastes.

Dans les sections suivantes, l'ajustement de nos données par le modèle de diffusion multicomposante nous permet de compléter cette vision par de nouveaux jeux de vecteurs et valeurs propres dans les espaces M3 et M15.



(a) M3 1200°C 20 min



(b) M15 1500°C 20 min

FIGURE 4.9 – Profils de concentration (points) et prédictions obtenues à partir de la matrice M7 [Claireaux et al., 2019] (traits pleins).

4.3 Modèle de diffusion multicomposante dans les espaces de composition M3 et M15

4.3.1 Considérations pour l'ajustement des données expérimentales

Le modèle utilisé pour ajuster les profils dans le système NCAS présume que la loi de conservation de la masse est respectée le long de tous les profils. On considère donc qu'un des quatre composants est dépendant des autres. Dans les silicates, il est commun de prendre SiO_2 comme élément dépendant, et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, c'est souvent l'élément le plus abondant dans le système, qui subit donc les moins grandes amplitudes de variation. C'est également un élément peu mobile dans les gammes de températures allant de 1200 à 1500°C. Enfin, SiO_2 ne requiert pas de compensation dans son environnement et est donc susceptible d'être moins couplé au comportement des autres composants. Par la suite, les matrices de diffusion seront donc présentées sous leur forme réduite (3×3), en considérant SiO_2 comme l'élément dépendant. Néanmoins, on peut toujours se rendre compte de l'impact du silicium sur la mobilité du système en utilisant d'autres composants comme élément dépendant. L'aluminium, par exemple, est aussi peu mobile. Il est toutefois présent en petite quantité dans le système et les coefficients ainsi obtenus sont à interpréter avec précaution.

Idéalement, une solution robuste et optimale de l'ajustement des profils expérimentaux doit permettre de décrire l'ensemble des six échanges réalisés dans l'espace de composition. Une condition pour cela est que tous les profils de concentration soient symétriques par rapport à la composition moyenne.

Nous avons vu que c'était le cas pour les échanges réalisés dans le premier espace hautement peralcalin. Tous les profils sont symétriques et la solution décrit tous les comportements de manière satisfaisante (Figure 4.5).

En revanche, comme constaté précédemment, plusieurs échanges dans l'espace M15 mettent en évidence des asymétries par rapport à la composition centrale (Figure 4.8). L'ajustement des données est affecté par ces non-linéarités, résultant en une solution de moins bonne qualité. Dans l'optique d'optimiser la qualité de notre solution, nous avons ajusté ces données selon trois configurations différentes : 6 échanges, 4 échanges symétriques (on exclut AN-NA et AC-CA), ou 6 échanges en symétrisant les côtés NA et CA (cela revient à considérer uniquement les environnements peralcalins).

Les ajustements des deux dernières configurations sont les plus satisfaisants et per-

mettent de décrire correctement tous les profils utilisés pour la procédure (4 échanges : voir Figure C.1 en Annexe C, 6 échanges dont deux symétrisés : voir Figure 4.10 ci-après). Dans l'optique d'obtenir un modèle qui est valide sur la gamme de composition la plus étendue possible, nous avons donc opté pour la solution obtenue à partir des 6 échanges dont deux symétrisés. Cette solution exclut les deux verres peralumineux de l'espace de composition M15. Elle décrit donc le comportement des verres peralcalins à proximité de la ligne de compensation.

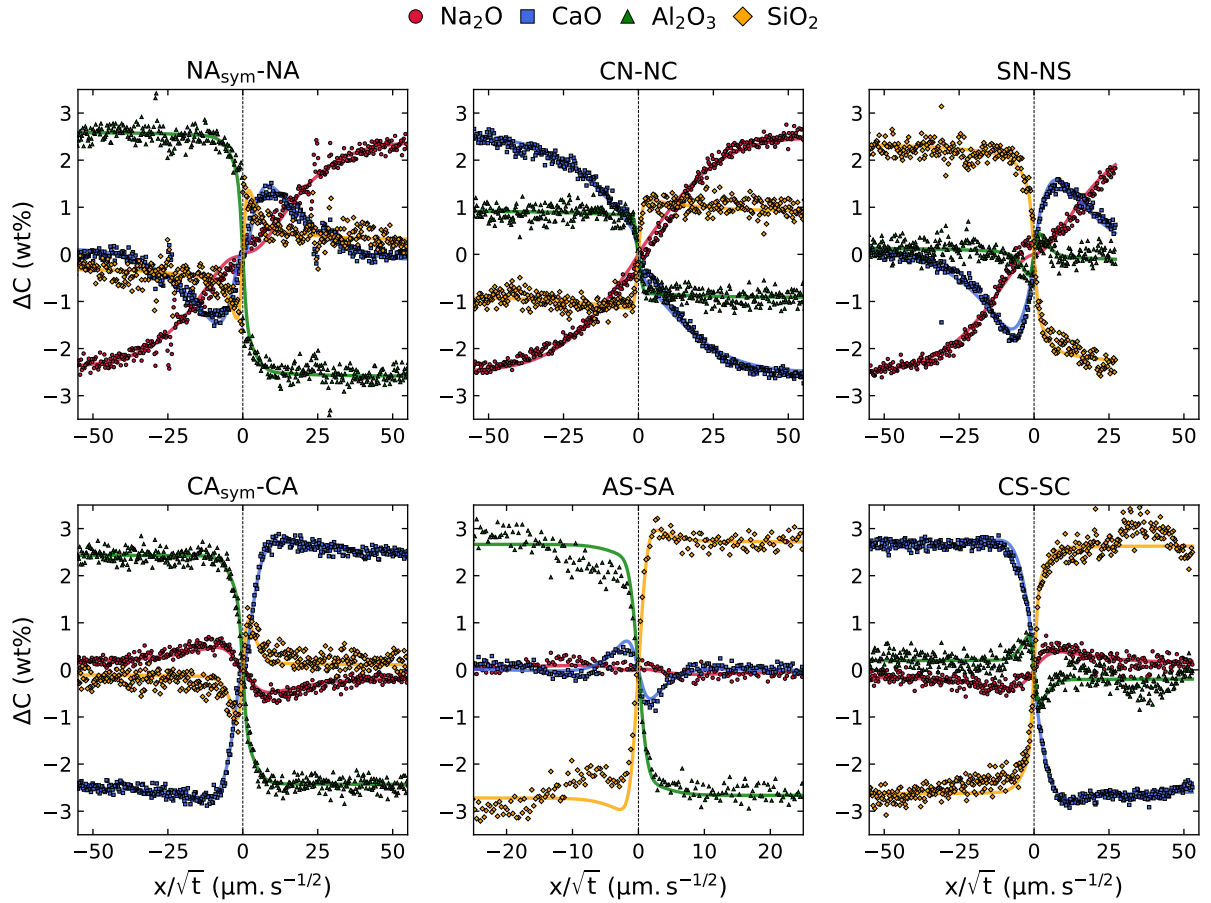


FIGURE 4.10 – Profils de concentration (points) et ajustement (traits pleins) des échanges M15 1500°C 20 min après symétrisation des profils dans les verres NA et CA.

4.3.2 Matrices de diffusion

Les matrices de diffusion obtenues à partir de l'ajustement des expériences M3 1200°C et M15 1500°C (AN et AC exclus) sont présentées dans le Tableau 4.3. Rappelons que les coefficients de diffusion couplés $D_{i,j}^N$ décrivent l'influence d'un gradient de l'espèce j sur le flux de l'espèce i . Ainsi, les termes diagonaux décrivent la sensibilité de la mobilité

des composants sous l'influence de leur propre gradient de concentration. A l'inverse, les coefficients hors-diagonales décrivent l'influence des gradients des autres composants sur ce flux. Un coefficient hors-diagonal élevé traduit donc un fort couplage entre deux composants.

$D_{i,j}^{SiO_2}$	M3 1200°C		
	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
Na ₂ O	107.67 ± 2.78	-3.2 ± 1.38	-6.07 ± 1.11
CaO	-97.99 ± 2.28	5.58 ± 1.26	7.47 ± 0.99
Al ₂ O ₃	-0.92 ± 0.61	-0.21 ± 0.07	0.35 ± 0.07

$D_{i,j}^{SiO_2}$	M15 1500°C		
	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
Na ₂ O	266.56 ± 2.28	47.39 ± 0.69	-13.21 ± 0.67
CaO	-221.76 ± 1.78	-32.39 ± 0.56	7.93 ± 0.51
Al ₂ O ₃	-12.71 ± 1.69	-5.22 ± 0.29	2.57 ± 0.11

TABLEAU 4.3 – Matrices de diffusion des composition M3-C₀ à 1200°C et M15-C₀ à 1500°C, calculées avec SiO₂ comme élément dépendant. Les coefficients $D_{i,j}^{SiO_2}$ sont exprimés en $\times 10^{-12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les deux matrices M3 et M15 montrent une distribution similaire de l'amplitude des coefficients $D_{i,j}^N$. La première constatation est que les coefficients de diffusion liés à l'influence du gradient de concentration de sodium (première colonne des matrices) représentent la plus grande contribution de chaque ligne. Les mobilités du calcium et de l'aluminium sont donc fortement couplées aux gradients de sodium. En effet, le terme hors-diagonal $D_{CaO,Na_2O}^{SiO_2}$ est du même ordre de grandeur que $D_{Na_2O,Na_2O}^{SiO_2}$ et significativement supérieur à $D_{CaO,CaO}^{SiO_2}$. La diffusion du calcium est donc accélérée en présence d'un gradient de sodium, conformément aux comportements observés sur les profils de concentration. De plus, le rapport $D_{CaO,Na_2O}^{SiO_2}/D_{CaO,CaO}^{SiO_2}$ plus important dans M3 semble indiquer que le couplage Na₂O-CaO est accentué avec la peralcalinité.

Le coefficient diagonal $D_{Na_2O,Na_2O}^{SiO_2}$ est plus élevé dans les matrices M3 et M15 par rapport à M7 ($30 \times 10^{-12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Le sodium est donc plus mobile dans les conditions où les matrices ont été déterminées (1200°C pour M3, 1500°C pour M15). Ce résultat peut sembler contre-intuitif dans les compositions enrichies en Al₂O₃ (et appauvries en Na₂O) mais peut être justifié par une augmentation de la mobilité du sodium entre 1200°C et 1500°C. Toujours sur les coefficients diagonaux, il est remarquable de constater qu'une va-

leur similaire de $D_{CaO,CaO}^{SiO_2}$ est obtenue dans M3 et M7 à 1200°C (M7 : $4.85 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ce malgré le fait que les coefficients associés aux gradients de sodium aient augmenté par un facteur proche de 4 dans M3. Il semblerait donc que la mobilité du calcium (hors-couplage avec le sodium) reste relativement inchangée entre ces deux compositions. Or, celles-ci varient principalement par le rapport $(\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ et la proportion de modificateurs/compensateurs. En admettant que le sodium adopte préférentiellement le rôle de compensateur, on peut donc supposer que la proportion de sodium modificateurs augmente entre M7 et M3 alors que la majorité des calcium restent modificateurs. L'augmentation de la mobilité du sodium dans M3 pourrait donc être associée à une plus grande proportion de sodium modificateurs, qui constituerait l'espèce diffusive dominante dans $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Enfin, les coefficients de diffusion associés à la mobilité de l'aluminium (dernière ligne) sont faibles par rapport à ceux du sodium et du calcium. L'amplitude non-négligeable des coefficients $D_{Na_2O,Al_2O_3}^{SiO_2}$ et $D_{CaO,Al_2O_3}^{SiO_2}$ par rapport au coefficient diagonal $D_{Al_2O_3,Al_2O_3}^{SiO_2}$ met en évidence que le flux de l'aluminium est couplé aux gradients des deux autres composants. La dernière colonne montre également un impact non-négligeable des gradients d'aluminium sur les flux de sodium et de calcium.

Les matrices de diffusion permettent une première description de la nature et de l'intensité des couplages diffusifs dans le système par la quantification de l'influence des gradients de composition sur le flux de chaque composant. Leur interprétation n'en reste pas moins complexe, une raison pour cela étant la difficulté de corréler ces informations aux réactions d'échange impliqués pendant le processus de diffusion. Cette vision microscopique des phénomènes diffusifs est apportée par les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion.

4.3.3 Vecteurs propres et valeurs propres

Les vecteurs propres v_i de la matrice de diffusion peuvent être interprétés comme les principales réactions d'échange inter-composants se déroulant pendant le processus de diffusion. Les valeurs propres λ_i associées à chaque vecteur propre renseignent sur la cinétique des échanges le long de ces directions indépendantes.

Les vecteurs propres et valeurs propres associés aux matrices de diffusion M3 et M15 décrites précédemment sont reportés dans le Tableau 4.4. Les données sont présentées par ordre décroissant, soit du mécanisme d'échange le plus rapide (λ_1) au plus lent (λ_3).

Le vecteur propre dominant (v_1) associé à la cinétique de diffusion la plus rapide est identique dans les deux espaces de composition et correspond à un échange entre Na_2O et

	M3 1200°C			M15 1500°C		
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_1	λ_2	λ_3
	110.70	2.39	0.52	226.38	9.81	0.55
	± 2.87	± 0.18	± 0.02	± 2.17	± 0.13	± 0.03
	v_1	v_2	v_3	v_1	v_2	v_3
Na ₂ O	1	0.02	0.03	1	-0.20	-0.02
CaO	-0.93	1	-0.90	-0.86	1	0.33
Al ₂ O ₃	-0.01	-0.12	1	-0.04	-0.36	0.70
SiO ₂	-0.06	-0.91	-0.13	-0.11	-0.43	-1
	± 0.01	± 0.02	± 0.02	± 0.01	± 0.01	± 0.01

TABLEAU 4.4 – Vecteurs propres v_i et valeurs propres λ_i ($\times 10^{-12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) des matrices de diffusion M3 1200°C et M15 1500°C.

CaO. Il s'agit du même échange que celui reporté dans le ternaire Na₂O-CaO-SiO₂ [Trial and Spera, 1994], dans NCAS M7 [Claireaux et al., 2016] et dans NCASZ [Ficheux et al., 2020]. La direction de cet échange est invariante sur toute la gamme de composition allant du ternaire NCS à l'espace M15, comme présenté sur la Figure 4.11. Elle ne semble donc pas affectée par le rôle de modificateur ou de compensateur du sodium et du calcium.

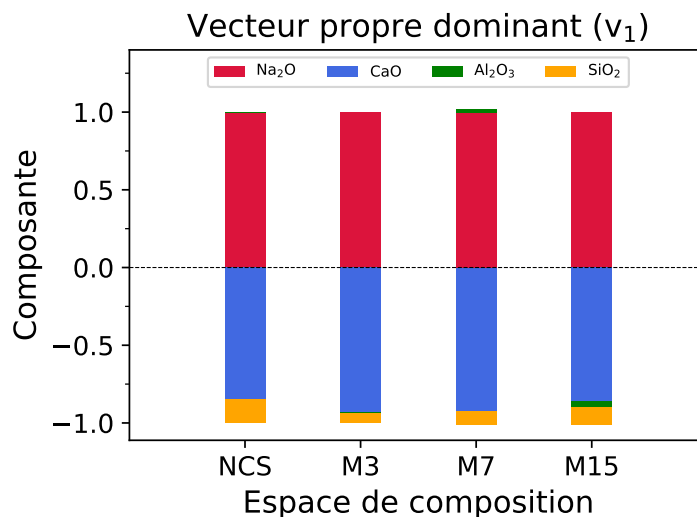


FIGURE 4.11 – Évolution des composantes du vecteur propre dominant (v_1) entre le ternaire Na₂O-CaO-SiO₂ (NCS) et l'espace de composition M15.

Le second vecteur propre (v_2) peut être identifié comme un échange impliquant essentiellement le calcium et les formateurs de réseau. Le rapport des valeurs propres λ_1/λ_2 est d'environ 40 dans M3 et 20 dans M15. Des réactions du même type ont été observées dans NCS, CAS, NCAS M7 et NCASZ [Trial and Spera, 1994; Liang et al., 1996b; Claireaux et al., 2016; Ficheux et al., 2020]. Dans M3, ce vecteur contient une composante

SiO₂ majoritaire et une composante Al₂O₃ minoritaire. Dans M15, les deux formateurs contribuent de manière équivalente et une petite composante Na₂O est impliquée. La représentation de l'évolution des composantes du vecteur avec la concentration en Al₂O₃ (Figure 4.12) montre un changement de direction graduel du vecteur sur la gamme de composition.

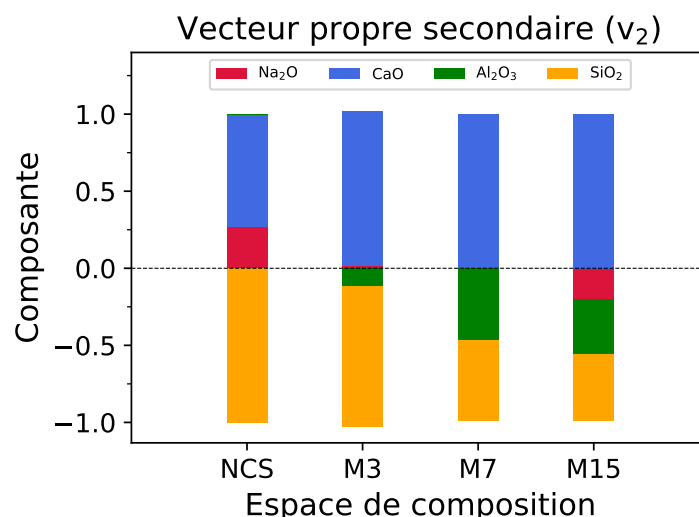


FIGURE 4.12 – Évolution des composantes du vecteur propre secondaire (v_2) entre le ternaire Na₂O-CaO-SiO₂ (NCS) et l'espace de composition M15.

Le vecteur minoritaire (v_3) est 200 à 400 fois moins important que v_1 (dans M3 et M15, respectivement) et montre l'évolution la plus significative entre les deux espaces de composition. Néanmoins, il s'agit du vecteur auquel est associée l'incertitude la plus grande. Dans M3, il est associé à un échange entre l'aluminium et le calcium, avec une faible proportion de silicium. Dans M15, ce vecteur implique un échange du silicium avec de l'aluminium et du calcium. Ici, la direction du vecteur reste relativement inchangée dans les milieux peralcalins (M3 et M7) mais change drastiquement à proximité de la ligne de compensation où elle prend le rôle d'échange entre les formateurs (Figure 4.13).

Ainsi, les deux vecteurs propres mineurs sont affectés par la composition. La composante Al₂O₃ prend plus d'importance dans les espaces de composition enrichis en Al₂O₃. De plus, dans l'espace de composition M15, la composante Al₂O₃ semble être toujours accompagnée d'une composante Na₂O ou CaO. Ce comportement paraît cohérent avec notre vision de la structure à proximité de la ligne de compensation. En effet, l'Al₂O₃ présent en plus grande proportion est naturellement plus impliqué dans les réactions d'échange. Les composantes Na₂O ou CaO qui l'accompagnent pourraient donc être associées à la compensation de l'aluminium.

Les valeurs propres de ces réactions d'échange décrivent la cinétique des échanges et

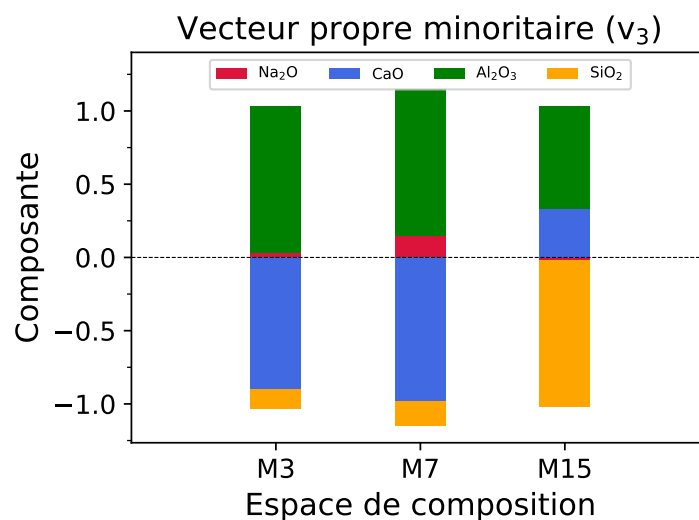


FIGURE 4.13 – Évolution des composantes du vecteur propre minoritaire (v_3) entre les espaces de composition M3 et M15.

varient en fonction de la composition et de la température. Ces deux effets sont traités séparément dans les sections suivantes.

4.3.4 Influence de la température dans l'espace de composition M3

La comparaison des vecteurs et valeurs propres issus des expériences M3 à 1200°C et 1350°C montre une persistance des vecteurs propres et une augmentation des valeurs propres avec la température dans cet espace de composition (Tableau 4.5), conformément aux résultats reportés dans la littérature dans différents systèmes [Chakraborty et al., 1995b; Mungall et al., 1998; Liang and Davis, 2002; Pablo et al., 2017; Claireaux et al., 2019; Ficheux et al., 2020; Guo and Zhang, 2020]. Il convient toutefois de préciser que la solution à 1350°C a été obtenue sur trois des six échanges (CN-NC, AS-SA, CS-SC) et exclut donc l'information contenue dans les trois échanges manquants, impliquant tous des formateurs. Ceci suppose une incertitude plus grande sur les deux vecteurs minoritaires.

L'observation de vecteurs propres similaires dans M3 et M7 permet la comparaison des valeurs propres des deux systèmes en fonction de la température (Figure 4.14).

A température équivalente, les valeurs propres mesurées dans M3 sont plus élevées. Ceci est cohérent avec les distances de diffusion plus importantes sur les profils M3 et indique une accélération des mécanismes d'échange dans les compositions plus peralcalines (plus dépolymérisées).

	M3 1200°C			M3 1350°C		
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_1	λ_2	λ_3
	110.70	2.39	0.52	395.34	6.01	2.90
	± 2.87	± 0.18	± 0.02	± 15.05	± 0.63	± 0.29
	v_1	v_2	v_3	v_1	v_2	v_3
Na ₂ O	1	0.02	0.03	-1	0	-0.04
CaO	-0.93	1	-0.90	0.98	-1	1
Al ₂ O ₃	-0.01	-0.12	1	-0.01	0.19	-0.76
SiO ₂	-0.06	-0.91	-0.13	0.03	0.81	-0.20
	± 0.01	± 0.02	± 0.02	± 0.01	± 0.03	± 0.06

TABEAU 4.5 – Vecteurs propres v_i et valeurs propres λ_i ($\times 10^{-12} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) des matrices de diffusion M3 1200°C et M3 1350°C.

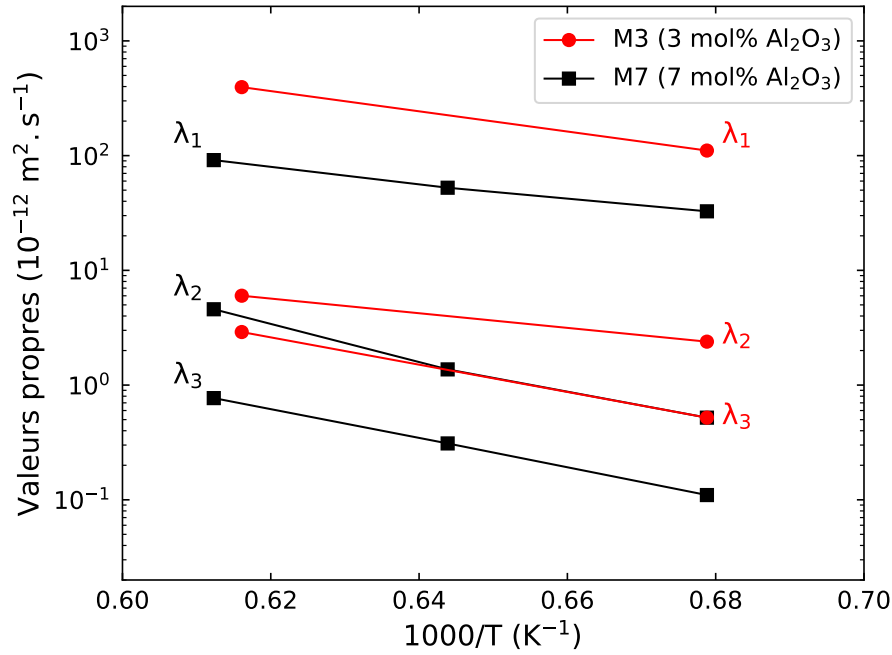


FIGURE 4.14 – Évolution des valeurs propres des matrices de diffusion M3 et M7 en fonction de la température.

Le comportement des valeurs propres de la matrice M3 est analogue à celui des valeurs de la matrice M7 et semble pouvoir être décrit par une loi d'Arrhénius sur la gamme de température étudiée. Cependant, deux points de données ne sont pas suffisants pour attester de cette évolution. Nous n'avons donc pas entrepris de calculer les énergies d'activation liées à ces processus d'échange. Dans M7, [Claireaux et al. 2019](#) ont calculé des énergies d'activation de $134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $200\text{-}300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les valeurs propres dominantes et minoritaires. Pour les échanges minoritaires impliquant les formateurs, cette énergie est du même ordre de grandeur que celle issue de leurs mesures de viscosité.

Les résultats dans M3 montrent une pente très similaire pour la réaction dominante, ce qui suppose une énergie d'activation du même ordre de grandeur. Il est plus difficile de statuer sur les énergies d'activation des réactions minoritaires, d'autant plus que les composantes Al_2O_3 et SiO_2 de ces réactions ne sont pas identiques. L'énergie d'activation calculée sur les mesures de viscosité du verre M3- C_0 entre 1200 et 1500°C est de 157 kJ.mol^{-1} , soit inférieure à celles calculées sur les verres M7 ($200\text{-}300 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette énergie plus faible indique une mobilité plus importante des formateurs dans l'espace le plus peralcalin.

4.4 Impact de l'aluminium sur la mobilité dans $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

A partir des profils de concentration des environnements peralcalins, nous avons vu que la concentration en Al_2O_3 et la peralcalinité influent sur la direction des vecteurs propres minoritaires impliquant les formateurs. Du point de vue cinétique, il est difficile de comparer les valeurs propres associées aux réactions d'échange dans différents espaces de composition si la direction du vecteur propre n'est pas constante. En revanche, la réaction d'échange dominante reste invariante du ternaire NCS aux compositions proches de la ligne de compensation. On peut donc étudier l'évolution de la cinétique de cet échange en fonction d'un paramètre lié à l'aluminium (concentration ou peralcalinité, par exemple).

Au voisinage de la ligne de compensation (profils M15 AN-NA et AC-CA), des comportements singuliers ont été observés sur les profils de concentration. Ces profils présentent de fortes asymétries et ne peuvent *a priori* pas être décrits correctement par l'ajustement. La question de la pertinence de l'approche multi-linéaire par les vecteurs propres de la matrice de diffusion se pose dans ces échantillons peralumineux.

4.4.1 Évolution de la cinétique de l'échange dominant

Pour des conditions d'expérience simulant une viscosité équivalente, les trois valeurs obtenues à la même température montrent une décroissance exponentielle avec la concentration en Al_2O_3 (Figure 4.15). L'augmentation de la concentration en Al_2O_3 implique d'une part la diminution de la concentration des espèces impliquées dans la réaction, et d'autre part la modification de leur environnement dans le réseau vitreux. La dépendance

peut être interprétée comme une évolution 1) de la probabilité, et 2) de l'efficacité de cet échange en fonction de la composition.

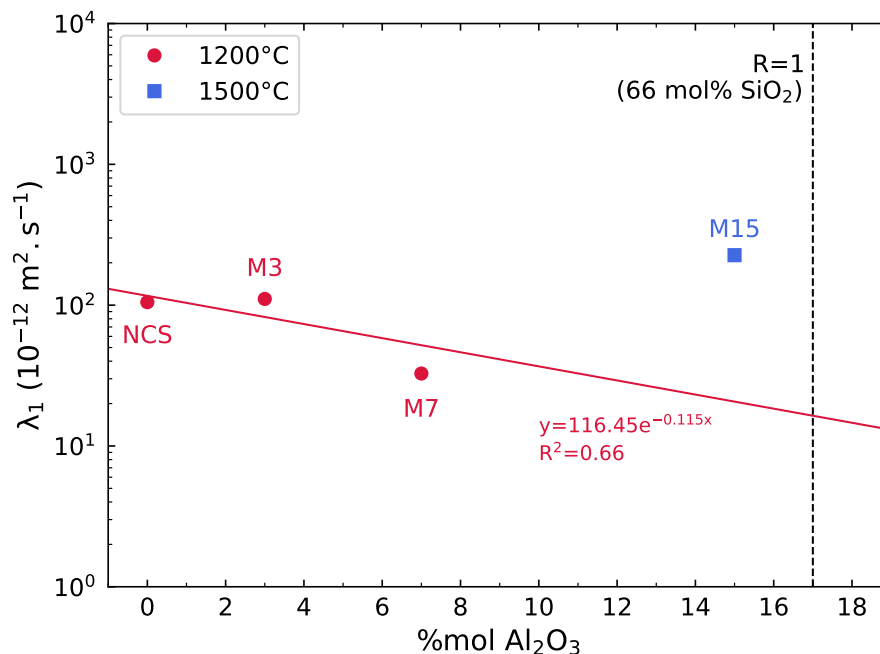


FIGURE 4.15 – Évolution de la valeur propre dominante en fonction de la concentration en Al_2O_3 . Le tracé correspond à l'ajustement exponentiel des données à 1200°C.

Toutefois, le comportement M15 à 1500°C ne s'inscrit pas dans la tendance des expériences à 1200°C. Il y a donc une influence significative de la température sur cet échange, plutôt que de la mobilité du réseau de formateur. La mobilité du sodium et du calcium dans ce système semble donc décorrélée du réseau de formateurs. Des expériences menées à 1500°C sur les compositions hautement peralcalines pourraient permettre d'identifier la dépendance de la valeur propre dominante sur toute la gamme de composition. Malheureusement, ces conditions sont difficiles à mettre en place à cause des risques de convection.

Pour tenter de comparer les résultats obtenus à 1500°C dans M15 avec les autres compositions, nous avons entrepris d'extrapoler les données obtenues à 1200°C jusqu'à 1500°C. Cela a été réalisé en considérant que toutes les valeurs propres des espaces NCS, M3 et M7 suivent la même dépendance Arrhénienne. Cette hypothèse est renforcée par l'observation d'un comportement similaire de la première valeur propre avec la température entre M3 et M7. Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 4.16.

Une bonne corrélation est constatée entre les données extrapolées et le point M15. Il semblerait donc que la valeur propre associée à la réaction d'échange majoritaire sodium-calcium montre une dépendance exponentielle avec la concentration en Al_2O_3 à tempéra-

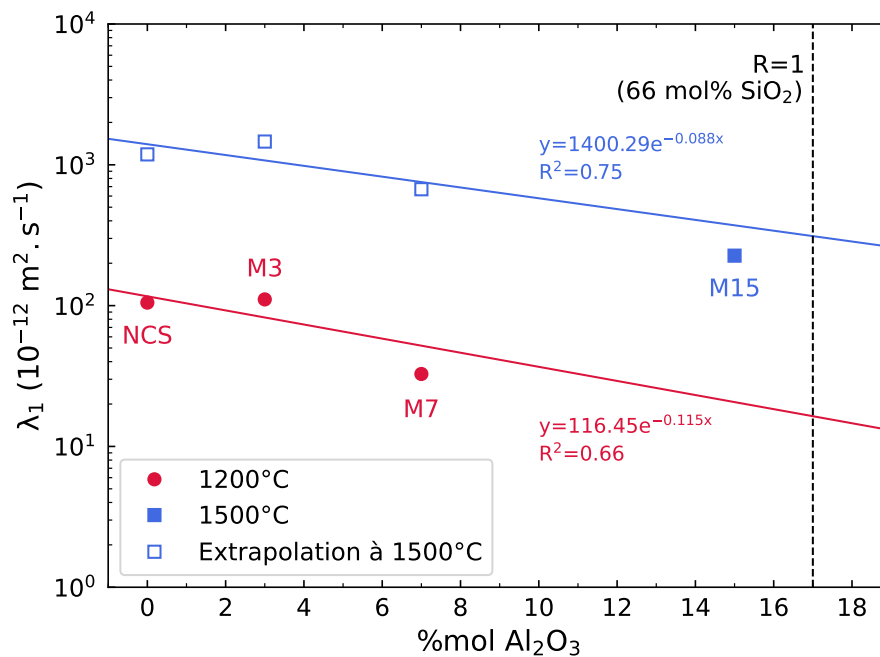


FIGURE 4.16 – Extrapolation et ajustement de la valeur propre dominante à 1500°C dans NCS, M3 et M7. Le tracé bleu correspond à l'ajustement exponentiel des données à 1500°C.

ture identique, et ce sur une large gamme de composition. La relation mise en évidence par ces figures pourrait être utilisée pour prédire la cinétique de l'échange en fonction de la concentration en Al₂O₃.

4.4.2 Comportement au voisinage de la ligne de compensation

Dans cette section, nous cherchons à rationaliser les comportements particuliers observés dans les environnements au voisinage de la ligne de compensation, soit dans les échanges M15 AN-NA et M15 AC-CA. Ces profils impliquent les plus gros contrastes de peralcalinité et par conséquent, d'environnement structural de l'aluminium, du sodium et du calcium.

Les profils de concentration des échanges M15 AN-NA et M15 AC-CA mettent en évidence des différences de couplage entre les formateurs de chaque côté de l'interface (Figure 4.8). En effet, Al₂O₃ et SiO₂ sont positivement couplés du côté peralcalin (NA, CA), alors que l'inverse est observé du côté peralumineux (AN, AC). Dans l'esprit d'une description linéaire dans la base des vecteurs propres, cela suggère une évolution de la contribution ou de la direction des vecteurs propres de chaque côté de l'interface.

Pour essayer de comprendre l'origine des comportements observés dans les environne-

ments peralumineux, nous nous sommes intéressés aux chemins de diffusion suivis par les échanges M15. Pour cela, nous avons projeté les variations de composition le long de ces profils dans la base des vecteurs propres calculés par l'ajustement de l'ensemble des profils de diffusion (Figure 4.17). La direction des vecteurs propres déterminés dans cette configuration est très similaire à ceux obtenus en considérant uniquement les environnements peralcalins.

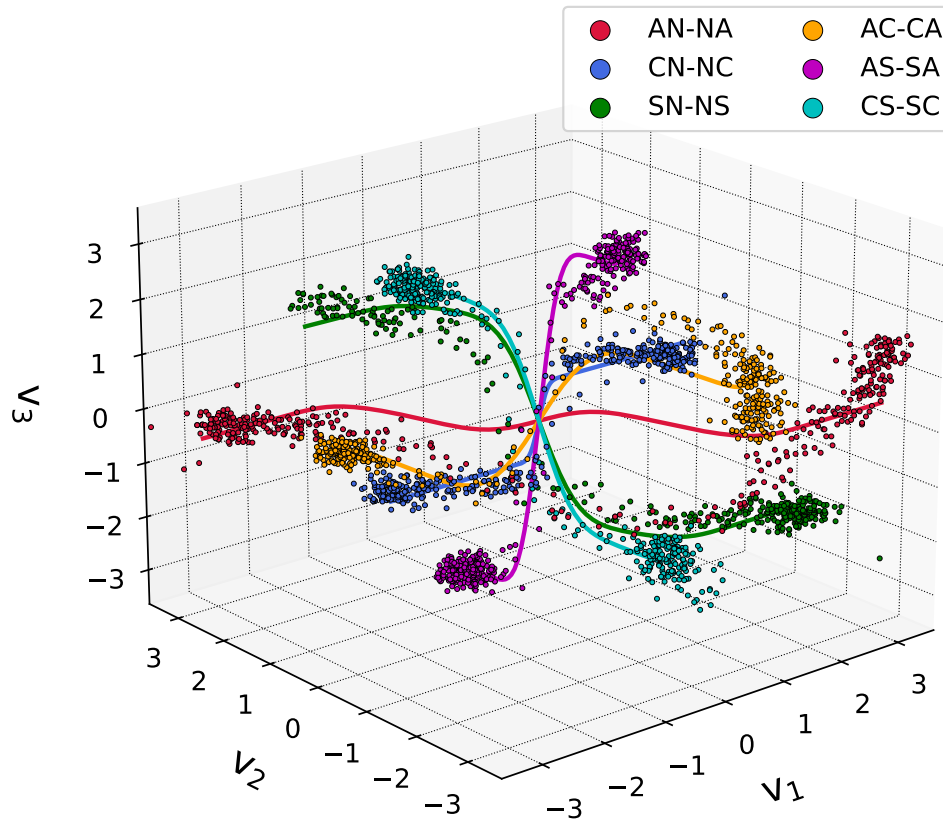


FIGURE 4.17 – Visualisation 3D des chemins de diffusion dans les profils de l'expérience M15 1500°C. v_1 : $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaO}$, v_2 : $\text{CaO} \leftrightarrow 0.4\text{SiO}_2 + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2\text{Na}_2\text{O}$, v_3 : $0.7\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$.

Cette représentation met en évidence qu'à l'exception de l'échange AN-NA (et AC-CA dans une moindre mesure), tous les chemins de diffusion sont symétriques par rapport à la composition moyenne. Les échanges impliquant du sodium suivent principalement v_1 aux extrémités, puis une combinaison des vecteurs propres minoritaires à proximité de l'interface et des distances de diffusion couvertes par les formateurs. Dans l'échange CN-NC, le chemin de diffusion est principalement colinéaire au vecteur propre de la réaction dominante sodium-calcium (v_1). De la même façon, l'échange AS-SA est principalement colinéaire au vecteur propre impliquant principalement l'aluminium et le silicium (v_3).

Si l'on s'intéresse maintenant aux deux échanges peralcalins/peralumineux, on observe que le chemin de diffusion n'est pas symétrique (Figure 4.18 et Figure 4.19). Néanmoins, il peut tout de même être décrit par une combinaison des 3 vecteurs propres et on distingue 3 zones gouvernées par des mécanismes différents. Dans le verre peralcalin (NA, CA), la diffusion est gouvernée par le vecteur propre dominant dans un premier temps. La composition évolue ensuite selon le second vecteur propre (échange calcium-formateurs). Enfin, dans les compositions peralumineuses, il semblerait que ce soit le troisième vecteur propre qui domine essentiellement (avec une contribution du vecteur propre dominant). Il y aurait donc un échange entre les formateurs, où l'aluminium entrainerait avec lui des calcium et sodium compensateurs. L'asymétrie du chemin de diffusion dans ces compositions suppose donc une évolution de la fréquence (valeur propre) du vecteur propre minoritaire dans les environnements peralumineux.

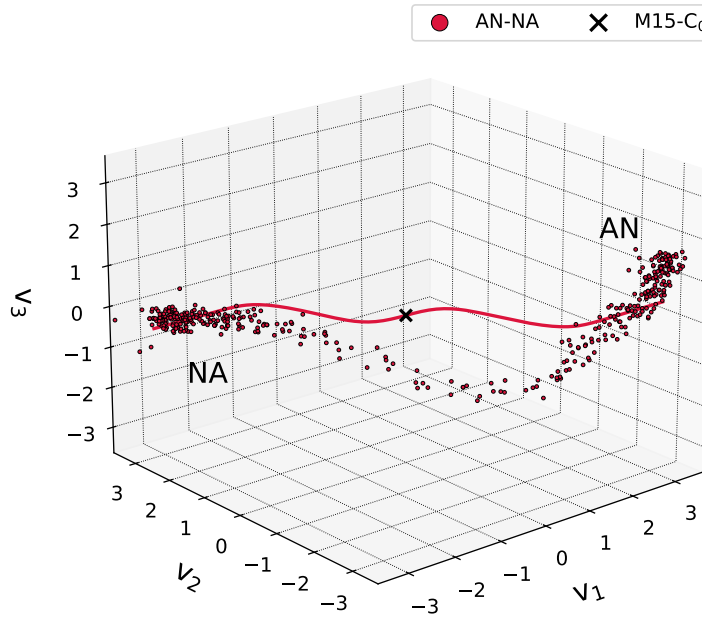


FIGURE 4.18 – Visualisation 3D du chemin de diffusion de l'échange M15 AN-NA. v_1 : $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaO}$, v_2 : $\text{CaO} \leftrightarrow 0.4\text{SiO}_2 + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2\text{Na}_2\text{O}$, v_3 : $0.7\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$.

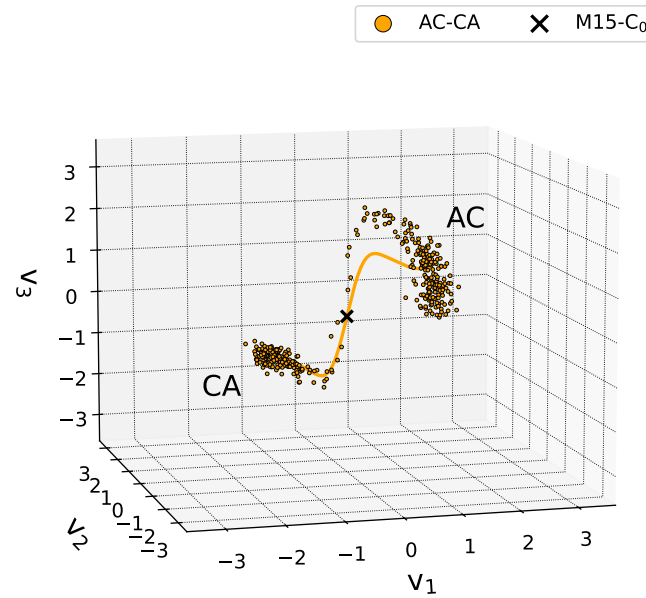


FIGURE 4.19 – Visualisation 3D du chemin de diffusion de l'échange M15 AC-CA. v_1 : $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaO}$, v_2 : $\text{CaO} \leftrightarrow 0.4\text{SiO}_2 + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2\text{Na}_2\text{O}$, v_3 : $0.7\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$.

Il est plus facile de comprendre cette relation entre les vecteurs propres et la position relative à la ligne de compensation en représentant les chemins de diffusion dans un diagramme des compositions pseudo-ternaire ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$)- Al_2O_3 - SiO_2 (Figure 4.20).

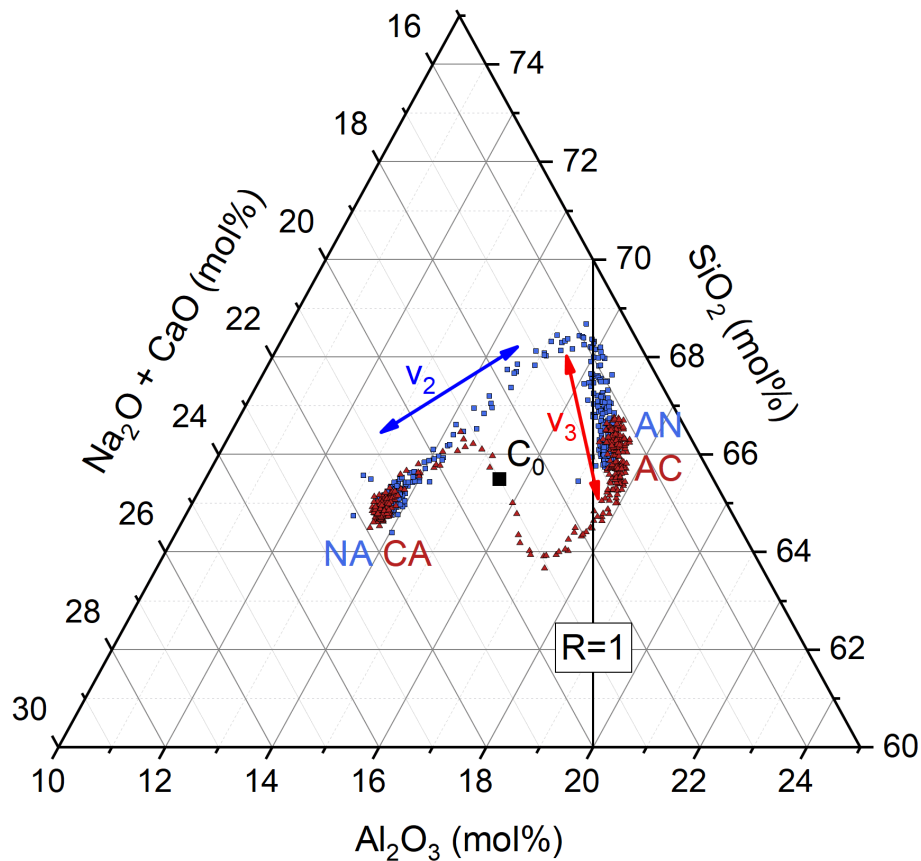


FIGURE 4.20 – Visualisation des chemins de diffusion des échanges M15 AC-CA et M15 AN-NA dans un diagramme pseudo-ternaire. v_2 : $\text{CaO} \leftrightarrow 0.4\text{SiO}_2 + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.2\text{Na}_2\text{O}$, v_3 : $0.7\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3\text{CaO} \leftrightarrow \text{SiO}_2$.

Cette représentation ne rend pas compte de l'information relative au premier vecteur propre (v_1) mais permet de mettre en évidence le rôle des deux vecteurs propres mineurs. Ainsi, les deux chemins de diffusion montrent une évolution des compositions suivant essentiellement la direction du troisième vecteur propre dans le domaine peralumineux. Dès que la ligne de compensation est franchie, c'est le second vecteur propre qui contrôle la diffusion. Cela confirme une augmentation de l'importance de la troisième réaction d'échange dans les compositions peralumineuses. Ce comportement est d'autant plus surprenant qu'il survient également dans des compositions où un maximum local de viscosité a été observé dans les systèmes peralumineux [Toplis et al., 1997], ce qui supposerait une mobilité réduite des formateurs.

Il est difficile de proposer une explication claire des comportements observés dans le domaine peralumineux à partir des données à notre disposition. Néanmoins, il est possible que la présence d'espèces de haute coordinence (Al^V et Al^{VI} , triclusters d'oxygène) ou la compétition des alcalins pour la compensation de l'aluminium soient à l'origine de mouvements coopératifs des formateurs, se traduisant par une mobilité plus élevée.

4.5 Conclusion

Des profils de concentration obtenus dans des espaces de composition différents ont été analysés par une approche multicomposante permettant d'identifier les principales réactions d'échange diffusif et leur cinétique par les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion.

Nous avons observé que la réaction d'échange dominante entre le sodium et le calcium persiste sur toute la gamme de composition étudiée, des compositions hautement peralcalines jusqu'à la ligne de compensation. Nous reportons une dépendance exponentielle de la valeur de cet échange en fonction de la concentration en Al_2O_3 à taux de SiO_2 constant. La cinétique de cet échange semble décorrélée de la viscosité mais fortement liée à la température par une loi d'Arrhénius.

Les réactions d'échange minoritaires évoluent entre le ternaire et les compositions proche-peralumineux en impliquant une proportion croissante d'aluminium. Dans M15, l'apparition de composantes CaO et Na_2O du même côté que l' Al_2O_3 dans ces réactions semble identifier la contribution des compensateurs de charge dans ces échanges.

Enfin, des comportements non-linéaires en première approche ont été observés dans les environnements peralumineux. La représentation de ces profils particuliers dans l'espace des compositions et dans l'espace des vecteurs propres a mis en évidence que ces chemins de diffusion asymétriques peuvent toujours être décrits par une combinaison linéaire des mêmes vecteurs propres.

Chapitre 5

Caractérisation structurale des profils de diffusion

Sommaire du chapitre

5.1	Caractérisation <i>ex situ</i> des profils par imagerie Raman	110
5.1.1	Acquisition et traitement des données	110
5.1.2	Spectres Raman aux points particuliers des profils de diffusion	112
5.1.3	Aspect structural de la diffusion 1D	114
5.1.4	Évolution structurale le long des profils de diffusion	117
5.1.5	Décomposition NMF des profils Raman	118
5.1.6	Conclusion	127
5.2	Caractérisation <i>ex situ</i> de l'échange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ par Imagerie Spectroscopique par Résonance Magnétique (ISRM) en rotation à l'angle magique	128
5.2.1	Protocole expérimental	129
5.2.2	Profils d'imagerie 1D	131
5.2.3	Profils de déplacement chimique	134
5.2.4	Comparaison avec les verres synthétisés	135
5.2.5	Conclusion	137
5.3	Suivi temporel des modifications par spectroscopie Raman <i>in situ</i> . .	138
5.3.1	Dispositif expérimental pour les mesures Raman en température	138
5.3.2	Développements expérimentaux pour le suivi <i>in situ</i> d'un couple de diffusion	140
5.3.3	Acquisition et traitement des spectres	141

5.3.4	Choix du couple de diffusion et des conditions expérimentales	141
5.3.5	Suivi du couple M3 CS-SC à 800°C	147
5.3.6	Conclusion des analyses Raman en température	153
5.4	Conclusion	155

L'étude de profils de concentration par le formalisme de la diffusion multicomposante nous a permis de décrire les effets macroscopiques de la mobilité atomique par le biais de la matrice de diffusion. Dans ce chapitre, cette vision macroscopique de la diffusion est complétée par l'investigation des modifications structurales induites par le processus de diffusion. Des techniques spectroscopiques d'analyse résolue spatialement (Imagerie Raman et Imagerie de Résonance Magnétique (IRM)) sont utilisées *ex situ* pour suivre l'évolution de la structure le long des profils de concentration mesurés par microsonde. Les profils d'imagerie sont comparés aux spectres des verres synthétisés. Nous explorons également le lien entre les réactions d'échange décrites par les profils macroscopiques et la réorganisation locale du réseau vitreux. Enfin, des expériences Raman *in situ* sont utilisées pour réaliser un suivi temporel des modifications induites par les processus se déroulant à haute température.

5.1 Caractérisation *ex situ* des profils par imagerie Raman

L'imagerie Raman est non-destructive, hautement résolue spatialement, et ne requiert qu'une section polie pour être réalisée dans de bonnes conditions ; c'est donc une technique de choix pour accéder à des informations structurales localisées le long des profils de diffusion. Dans le cadre de cette étude, elle a été utilisée de manière intensive pour acquérir des profils de spectres sur tous les échantillons de diffusion. Le grand volume de données ainsi généré permet de bénéficier d'une excellente statistique et offre la possibilité d'exploiter les outils d'analyse multivariée. Toutes les acquisitions ont été réalisées avant les mesures microsonde car celles-ci requièrent de métalliser la surface.

5.1.1 Acquisition et traitement des données

5.1.1.1 Cartographie des profils de diffusion

Les profils de spectres Raman ont été acquis au centre des échantillons de diffusion en utilisant le mode d'imagerie point par point (objectif $\times 100$, $P_{laser}=50$ mW, $t_{acc}=5$ s,

suivi de focus LiveTrack™). Pour cela, la position de l'interface a d'abord été repérée à l'aide des cartographies réalisées en mode d'imagerie rapide (voir Section 4.1.1.2). La résolution spatiale de ces images ($\approx 50 \mu\text{m}$) et la légère déformation induite par le mode ligne permettent de localiser cette position avec une précision de $\pm 100 \mu\text{m}$.

Sur chaque échantillon, la zone cartographiée est constituée de 5 profils parallèles couvrant une distance de $\pm 2 \text{ mm}$ de chaque côté de l'interface. Les profils sont décalés d'une distance n'excédant pas $10 \mu\text{m}$ pour limiter les effets de courbure de l'interface. Le pas de mesure sur les profils est de $1 \mu\text{m}$ entre chaque point ; cette valeur permet d'avoir un recouvrement des volumes sondés par le laser entre deux positions successives. Les jeux de données ainsi collectés sont traités (débruités et normalisés), puis les 5 profils sont moyennés pour obtenir un unique profil de spectres moyens sur chaque échantillon.

5.1.1.2 Décomposition des jeux de données en spectres Raman partiels

L'analyse en composantes principales (ACP, ou PCA en anglais) est une méthode d'analyse multivariée de données. Appliquée à un grand nombre de spectres, elle permet de les décrire comme une somme de composantes indépendantes (analogues à des spectres), pondérées par un score. Les premières composantes principales contiennent l'essentiel de l'information du jeu de spectres. Mathématiquement, l'ACP conduit à des composantes qui peuvent avoir des valeurs positives ou négatives, les scores peuvent également être positifs ou négatifs. Pour se rapprocher d'une interprétation physico-chimique, il est intéressant de contraindre les composantes et les scores à être positifs ou nuls. La solution mathématique ainsi obtenue sera moins générale (les composantes ne sont pas nécessairement orthogonales), mais pourra plus aisément être associée à une interprétation physicochimique. Cette « ACP avec contrainte de positivité » est appelée NMF (factorisation par matrices non négatives, ou *Non-Negative Matrix Factorization*). Comme l'ACP, la NMF est une méthode de type "non supervisée", où aucune hypothèse n'est faite *a priori* sur la forme des composantes.

La décomposition de spectres Raman par méthode NMF a déjà été appliquée à l'étude de silicates de potassium [Malfait et al., 2007; Zakaznova-Herzog et al., 2007] et de profils de concentration de verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [Woelffel et al., 2015]. L'avantage d'exploiter des composantes positives est que celles-ci peuvent être corrélées à un ensemble de vibrations associées à une unité structurale spécifique (Q^n). L'identification d'une composante à la contribution d'une espèce permet par exemple de corréler les scores à des concentrations. L'intérêt est d'associer non pas une bande mais éventuellement plusieurs bandes Raman à une espèce spécifique, contrairement à une déconvolution bande par bande en

utilisant des formes de type gaussienne ou lorentzienne.

Le jeu de données est alors représenté selon une matrice de données $\mathbf{A}$, de dimensions (m,n) , contenant m nombres d'ondes (informations spectrales) et n spectres (information spatiale). L'objectif de la NMF est alors de décomposer cette matrice de données $\mathbf{A}$, contenant toute l'information sur la mesure, en deux matrices, $\mathbf{W}$ de dimension (m, k) et $\mathbf{S}$ de dimension (k, n) selon :

$$\mathbf{A} = \mathbf{WS} \quad (5.1)$$

où $\mathbf{W}$ est la matrice des scores des composantes, $\mathbf{S}$ est la matrice des spectres Raman partiels et k est l'index de la composante.

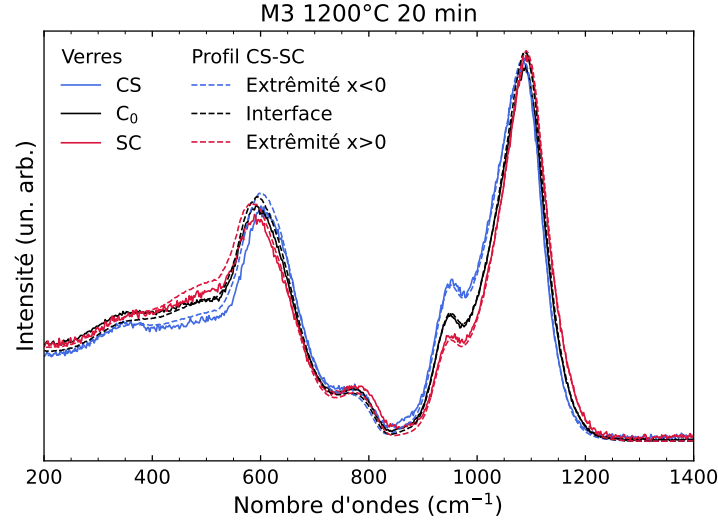
Appliquée à l'étude de profils d'imagerie sur des profils de diffusion, la décomposition des jeux de données en spectres Raman partiels permet de sonder l'évolution structurale le long du profil. La procédure de décomposition des jeux de données est implémentée en Python.

5.1.2 Spectres Raman aux points particuliers des profils de diffusion

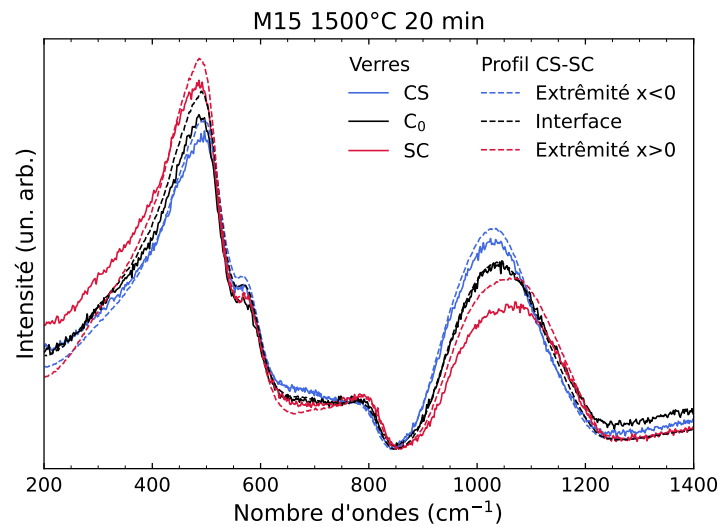
Dans le Chapitre 3, la caractérisation par spectroscopie Raman des verres synthétisés a mis en évidence des contrastes structuraux fins mais significatifs avec de petites variations de composition, typiquement entre les verres moyens et les verres des couples de diffusion ($\Delta C=2.5$ wt%). Sur un profil de concentration, on peut donc s'attendre à observer une évolution progressive de la structure et du spectre Raman entre les deux compositions aux extrémités. Pour définir le cadre de cette évolution, les spectres acquis à des points particuliers des profils (extrémités et centre) ont été comparés aux spectres des verres synthétisés. Les extrémités des profils Raman étant localisées à 2 ± 0.1 mm de l'interface, soit une distance supérieure aux distances de diffusion les plus grandes (1.5 à 1.8 mm), les spectres acquis en ces points devraient être représentatifs des verres des couples.

Deux exemples de comparaison peuvent être visualisés sur la Figure 5.1 avec l'échange CaO-SiO₂ dans M3 et dans M15 (nous avons choisi de représenter les comparaisons sur le profil CS-SC car les verres CS et SC présentent un contraste de signature Raman marqué aux bas et hauts nombres d'ondes). Nous observons une excellente correspondance entre les spectres du profil et les spectres des verres de composition analogue sur les échantillons de l'espace de composition M3 (Figure 5.1a). Ceci est moins évident sur les échantillons

de l'espace de composition M15, pour lesquels des différences plus marquées sont à noter aux bas et hauts nombres d'ondes entre les extrémités du profil et les verres CS et SC (Figure 5.1b). Malgré cela, l'évolution du signal entre les deux extrémités reste cohérente. Les spectres de l'interface et du verre C_0 sont en très bon accord dans les deux cas.



(a)



(b)

FIGURE 5.1 – Comparaison entre des spectres Raman acquis sur le profil CS-SC et les spectres des verres CS, SC et C_0 dans les espaces de composition M3 (a) et M15 (b).

Considérant la sensibilité de la spectroscopie Raman, il est possible que les différences constatées sur les spectres M15 soient dues à différents facteurs liés à l'histoire thermique (trempe plus agressive depuis 1500°C, recuit trop court), à des défauts (qualité de la focalisation, variation d'un fond de luminescence sous le spectre) ou à des petites fluctuations

locales de composition. Néanmoins, ces comparaisons montrent que les spectres acquis aux extrémités et au centre des profils sont comparables à ceux acquis sur des verres de composition analogue, observations vérifiées sur l'intégralité des profils. Cela signifie que la structure loin de la zone affectée par la diffusion n'évolue pas lors des traitements thermiques. Toute modification mesurée sur le profil peut donc être associée à une variation de composition.

Pour poursuivre cette analyse, ce sont les spectres mesurés à l'interface de tous les profils qui ont été comparés (Figure 5.2). En effet, les profils de concentration présentés au Chapitre 4 ont montré que tous les échanges réalisés dans un même espace de composition passent par une composition commune à l'interface, celle du verre moyen C_0 (à l'erreur près). Ici, la Figure 5.2 met en évidence une correspondance flagrante entre tous les spectres tirés du centre des profils et les spectres des verres C_0 . Une composition C_0 atteinte par diffusion à partir de sources différentes, donc par différents chemins diffusifs, serait ainsi identique au même verre synthétisé. Ceci tend à montrer qu'une composition sondée *post-mortem* sur un profil de diffusion est représentative d'un équilibre local dont la structure est principalement conditionnée par la composition.

5.1.3 Aspect structural de la diffusion 1D

Les expériences de diffusion ont été conçues de sorte à générer un flux diffusif unidirectionnel de chaque côté de l'interface, approximation nécessaire pour exploiter les solutions analytiques des équations de diffusion. La validité de cette approximation a été vérifiée à plusieurs reprises sur des systèmes de géométrie similaire en acquérant plusieurs profils parallèles à différentes positions sur l'interface [Claireaux et al., 2016; Pablo et al., 2017; Guo and Zhang, 2018]. Nos profils étant très bien ajustés par la solution analytique, nous considérons que ces conditions sont également vérifiées. De plus, les cartographies Raman en mode d'imagerie rapide montrent un champ de réponse 1D depuis l'interface (à condition de se placer à distance raisonnable du creuset et des effets de courbure de grande amplitude). En admettant que la structure sondée sur le profil est effectivement conditionnée par la composition, on peut donc s'attendre à observer une évolution progressive du spectre Raman sur la distance de diffusion. Cela pris en compte, il est légitime de se demander si la structure est influencée par la direction de diffusion ; en d'autres mots, est-ce qu'il existe des chemins de diffusion préférentiels dans la direction du flux ?

A priori, toute modification structurale survenant selon une direction préférentielle doit résulter en une anisotropie spatiale. Nous avons donc cherché à sonder l'isotropie de l'échantillon le long des profils de diffusion en utilisant la spectroscopie Raman polarisée.

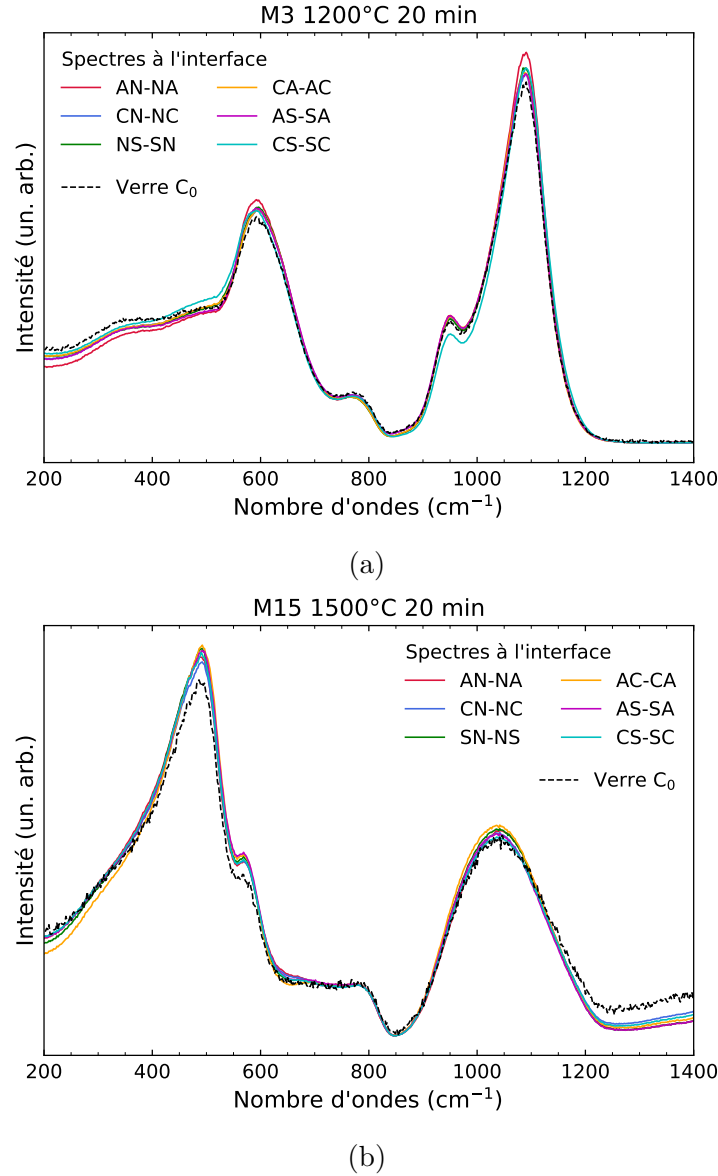


FIGURE 5.2 – Comparaison entre les spectres Raman acquis à l'interface des profils et le spectre du verre moyen dans les espaces de composition M3 (a) et M15 (b).

En effet, le spectre Raman polarisé d'un milieu isotrope est indépendant de l'orientation de l'échantillon. A l'inverse, un milieu anisotrope est caractérisé par une orientation préférentielle des molécules et des liaisons atomiques selon une direction de l'espace. De telles propriétés créent un contraste de signature Raman du milieu en fonction de l'orientation de l'échantillon.

Pour cette expérience, des profils de spectres Raman polarisés VV ont été acquis sur un même échantillon en orientant le laser perpendiculairement puis parallèlement à la direction de diffusion. En pratique, l'échantillon est tourné de 90° entre deux acquisitions,

ce qui revient effectivement à comparer des spectres polarisés verticalement (VV) et horizontalement (HH) (Figure 5.3). La zone cartographiée dans les deux configurations est identique, à l'erreur de repositionnement près. Comme pour les mesures réalisées précédemment, 5 profils parallèles sont acquis sur chaque échantillon pour être moyennés. Les analyses ont été réalisées sur l'échange M3 AS-SA car les distances de diffusion de ce profil sont inférieures à 500 μm . Ceci permet de conserver le pas de 1 μm entre chaque acquisition, malgré les temps d'accumulation 2 fois plus importants imposés par l'utilisation du polariseur.

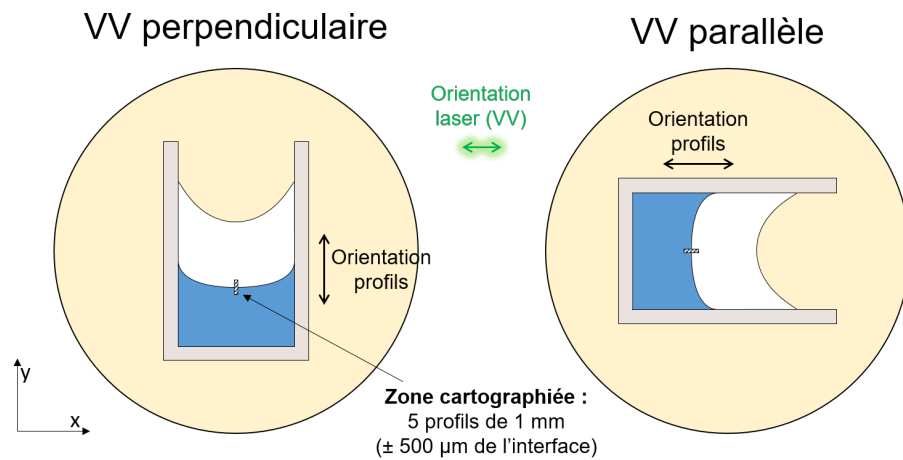


FIGURE 5.3 – Configurations pour l'acquisition des profils polarisés VV avec orientation du laser perpendiculairement et parallèlement à la direction de diffusion.

Les spectrogrammes obtenus selon les deux orientations montrent le même comportement (Figure 5.4a et Figure 5.4b). En les soustrayant l'un à l'autre (Figure 5.4c), on constate que la différence des deux profils est constante sur le profil de diffusion, à l'erreur près (bruit et incertitude sur l'orientation). Les profils de spectres obtenus par ces deux configurations sont donc équivalents. En conclusion, le processus de diffusion ne crée *a priori* pas d'anisotropie spatiale le long du gradient, indiquant une fois de plus que la structure en chaque point du profil est bien relaxée et à l'équilibre.

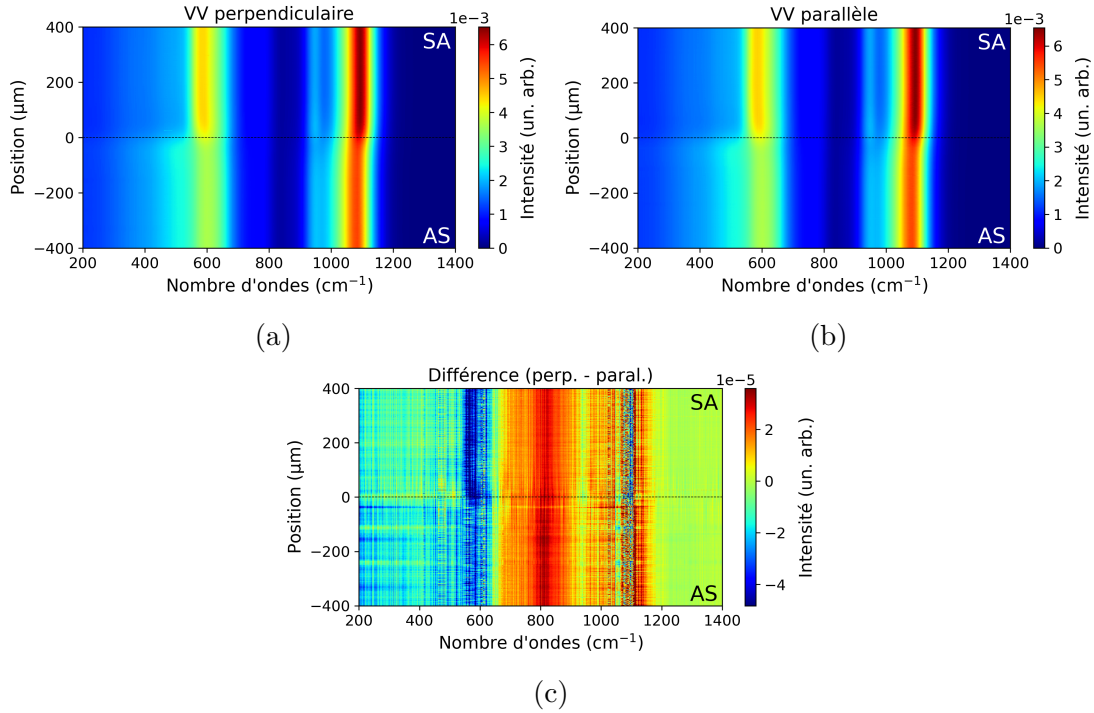


FIGURE 5.4 – Spectrogrammes des profils de spectres acquis en configuration VV sur l'échantillon M3 AS-SA 1200°C 20 min. (a) Laser orienté perpendiculairement à la direction de diffusion. (b) Laser orienté parallèlement à la direction de diffusion. (c) Différence des deux profils.

5.1.4 Évolution structurale le long des profils de diffusion

Des exemples caractéristiques de l'évolution de la signature Raman sur les profils d'imagerie des échantillons M3 1200°C et M15 1500°C sont représentés sur les Figures 5.5 et 5.6. Le reste des profils est consultable en Annexe C.

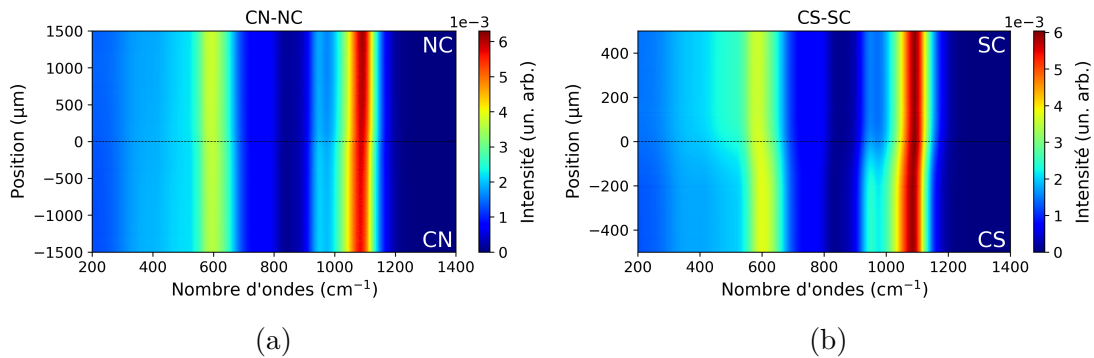


FIGURE 5.5 – Spectrogrammes des échanges CaO-Na₂O (a) et CaO-SiO₂ (b) (M3 1200°C 20 min).

De manière générale, tous les profils Raman montrent un très bon contraste entre les deux compositions extrêmes. L'évolution du signal est progressive entre les extrémités et

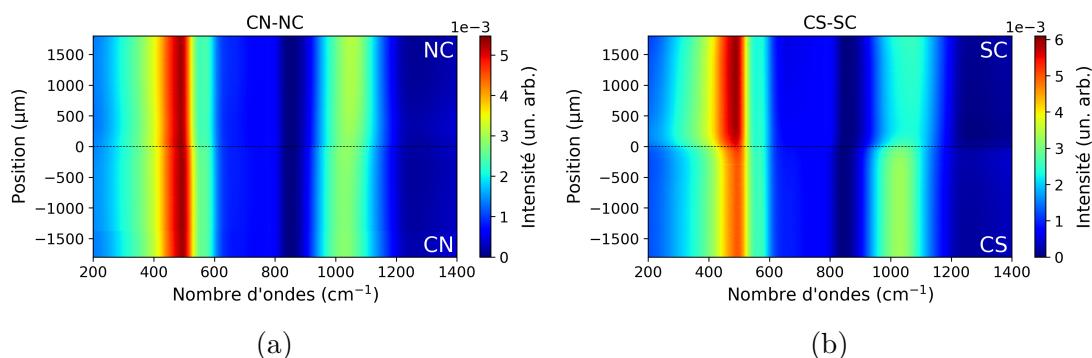


FIGURE 5.6 – Spectrogrammes des échanges CaO-Na₂O (a) et CaO-SiO₂ (b) (M15 1500°C 20 min).

s'étend sur des distances identiques aux distances de diffusion observées sur les profils de concentration, conformément à une évolution de la structure conditionnée par les changements locaux de composition. Les variations observées sont cohérentes avec l'évolution de la polymérisation et de la connectivité avec la composition.

Par exemple, l'échange CN-NC (Figures 5.5a et 5.6a) montre très peu d'évolution de la bande aux bas nombres d'ondes dans M3 et M15, confirmant le faible impact de la substitution Na₂O-CaO sur l'arrangement du réseau de formateurs. L'effet de cette substitution est en revanche visualisé par la balance d'intensité entre les mode Q² et Q³. Les modifications les plus marquées sont constatées dans les échanges entre un formateur (et plus particulièrement Si, qui est à l'origine de la plupart du signal Raman) et le sodium ou le calcium. Sur l'échange CS-SC, l'évolution du signal dans les massifs aux bas et hauts nombres d'ondes rend compte d'une évolution de l'ordre à courte et à moyenne distance dès lors que le silicium est substitué par un modificateur (Figures 5.5b et 5.6b).

Pour poursuivre l'analyse, on cherche à pouvoir associer plus finement les variations décrites par les spectres Raman aux profils de concentration macroscopiques. En effet, il serait intéressant de mettre en évidence des chemins diffusifs structuraux correspondant aux réactions d'échanges obtenues à partir des matrices de diffusion. Nous avons pour cela procédé à l'analyse des jeux de données hyperspectraux par la méthode de décomposition NMF.

5.1.5 Décomposition NMF des profils Raman

Une décomposition par méthode NMF a été réalisée sur le jeu de profils mesurés sur les échantillons hautement peralcalins du domaine de composition M3. L'objectif est de déterminer un ensemble de composantes robustes permettant de décrire les modifications structurales résultant des mécanismes de diffusion.

5.1.5.1 Détermination des composantes

Le nombre de composantes utilisé pour décrire ces systèmes varie selon les auteurs, les systèmes et la gamme spectrale étudiée. De manière générale, on cherche un compromis entre des composantes avec un sens physique (bandes de vibration connues, association à des composants ou à des environnements Q^n) et la minimisation de l'erreur de reconstruction [Woelffel et al., 2015].

Dans notre cas, une décomposition satisfaisante est obtenue en utilisant trois composantes (Figure 5.7 et Figure 5.8). L'erreur de reconstruction des spectres sur l'ensemble des données est de $\pm 1\%$ de l'aire du spectre (Figure 5.9). L'augmentation du nombre de composantes n'apporte pas d'information complémentaire et n'affecte pas significativement la forme des trois premières composantes.

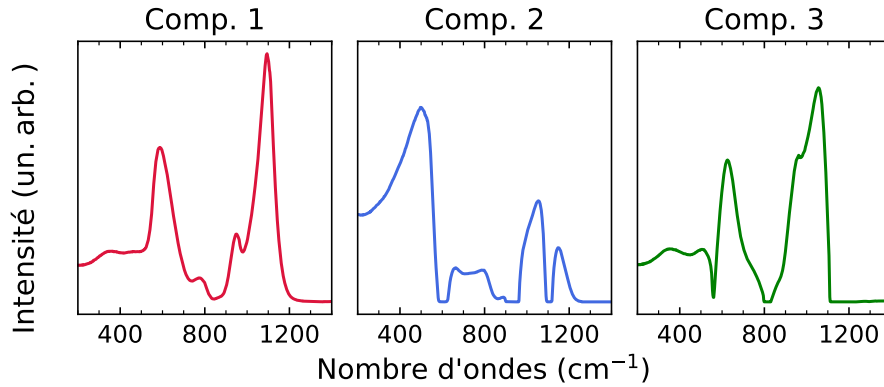


FIGURE 5.7 – Composantes NMF issues de la décomposition des profils M3 1200°C.

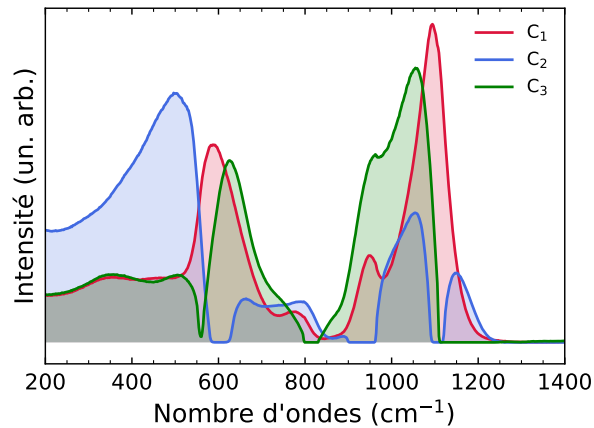


FIGURE 5.8 – Superposition des composantes NMF issues de la décomposition des profils M3 1200°C.

Pour évaluer la qualité de la décomposition, la reconstruction de six spectres de points

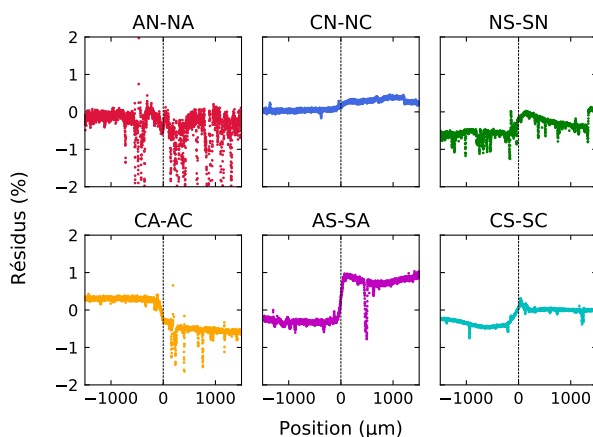


FIGURE 5.9 – Écart relatif entre l'aire du spectre expérimental et reconstruit sur les profils M3. Les variations de grande amplitude sont dues à la présence de défaut à la surface de l'échantillon. Les variations abruptes entre deux verres peuvent être liées à des variations des propriétés optiques avec la composition.

caractéristiques des échanges CS-SC et CN-NC présentés précédemment sont représentés sur la Figure 5.10. Une première chose à constater sur cette figure est que la décomposition des spectres aux interfaces est similaire, ce qui conforte la robustesse de la déconvolution où deux spectres de points distincts de même composition sont décrits par les mêmes contributions partielles (erreur $\pm 1\%$). En comparant les spectres loin de l'interface, on peut observer une évolution du poids des composantes avec les concentrations des différents éléments. On constate notamment que la composante 1 est toujours majoritaire et augmente dans un verre enrichi en sodium. La composante 2 augmente dans les verres enrichis en formateurs, et la composante 3 dans un verre enrichi en calcium. Ces constatations sont valides pour tous les profils de diffusion.

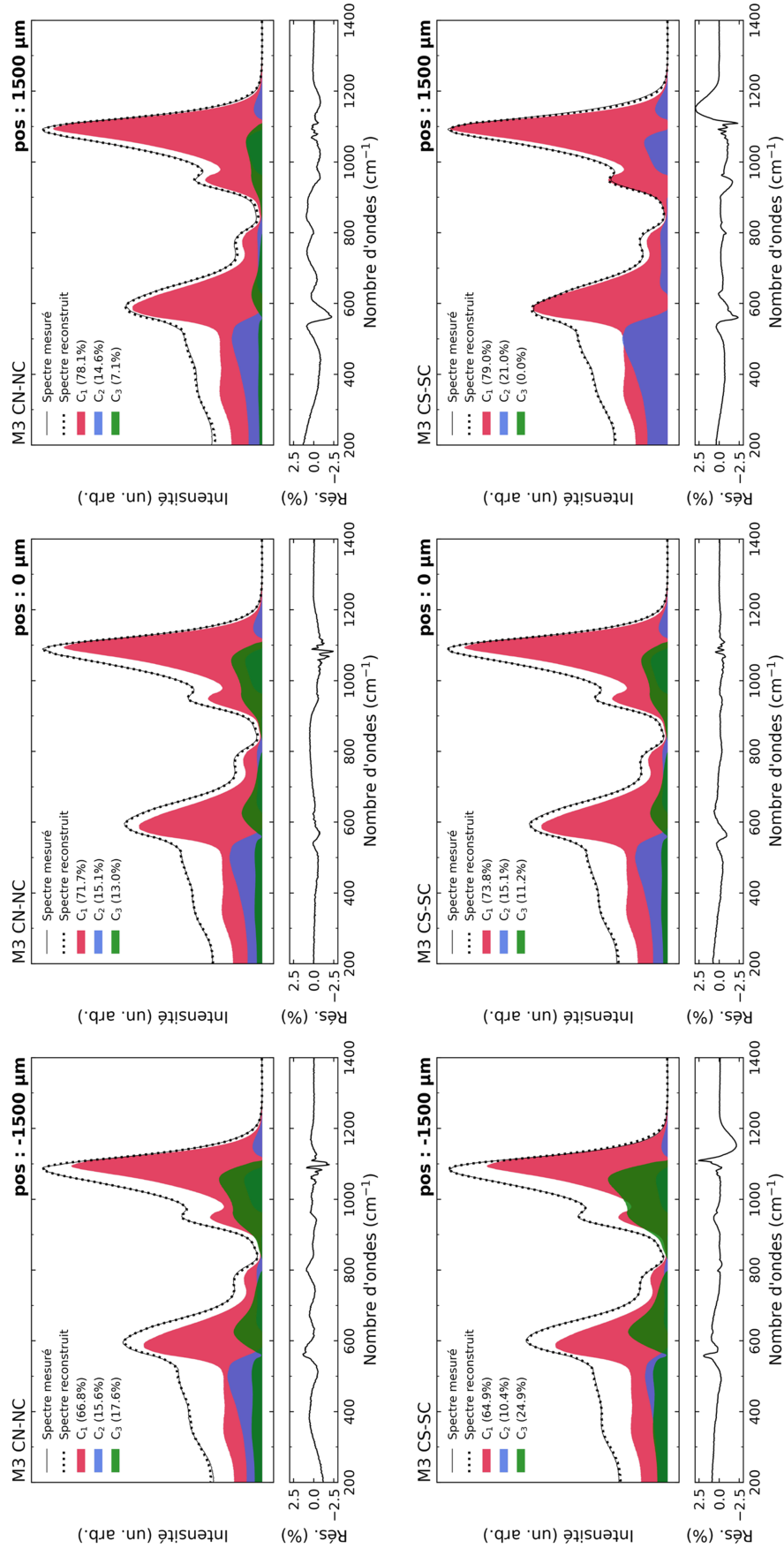


FIGURE 5.10 – Reconstructions de spectres Raman aux extrémités et à l'interface des profils M3 CS-SC (en bas) et M3 CN-NC (en haut).

5.1.5.2 Évolution le long des profils

On a établi que les concentrations influent sur le score des trois composantes. Pour corréler l'évolution de ces composantes à celle des compositions, nous avons représenté leur score en fonction de la position sur les profils (Figure 5.11).

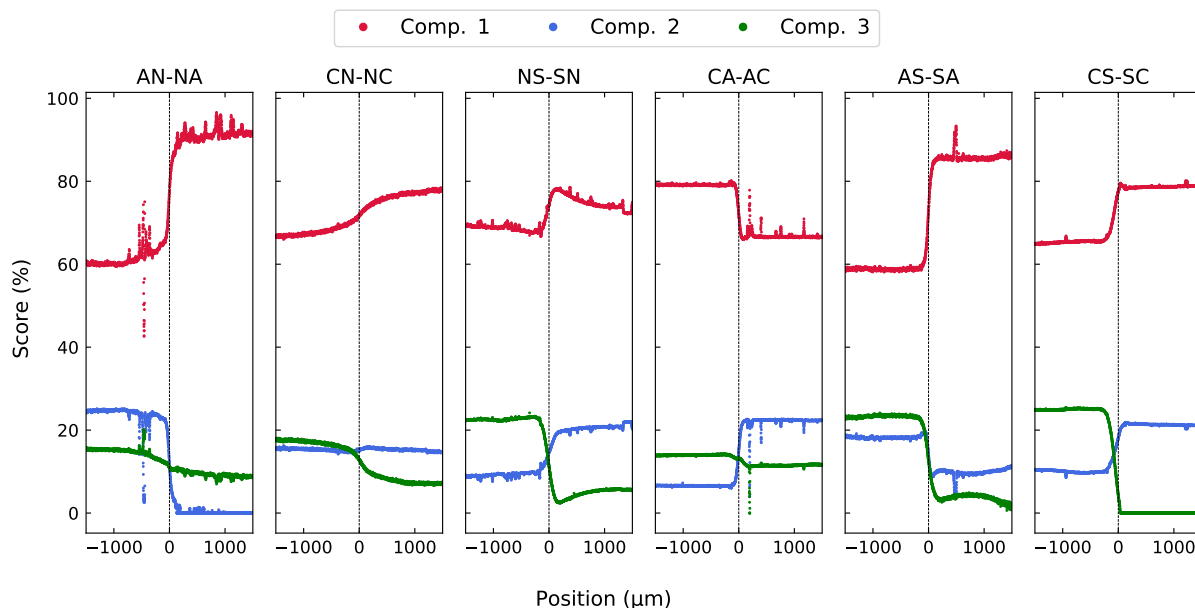


FIGURE 5.11 – Evolution du score des composantes sur les profils de spectres Raman des échantillons M3 1200°C.

Cette représentation permet de corréler la variation des composantes à la concentration des différentes espèces. L'étalement des profils de score est identique à celui des profils de concentration. Nous pouvons aussi constater que les profils impactant le sodium sont tous plus étalés que ceux qui impactent le calcium et les formateurs. Il est surprenant de constater que les profils de score sont pour la plupart dépourvus de phénomènes *uphill*. Une exception est le profil de la composante 1 sur l'échange NS-SN.

Pour aller plus loin et établir un lien entre ces composantes et les vecteurs propres décrits par la matrice de diffusion M3, nous pouvons associer chaque spectre mesuré sur les profils à 1 μm d'intervalle à une concentration. Pour cela, les profils de concentration des échanges M3 ont été reproduits par la matrice de diffusion en utilisant la même résolution spatiale de 1 μm . On obtient ainsi une image de la dépendance de la concentration avec une résolution spatiale bien meilleure qu'avec la microsonde.

Il est alors possible de réaliser une projection des scores de composantes en fonction de la composition dans un pseudo-ternaire (Na_2O - CaO)- SiO_2 - Al_2O_3 . Cette représentation ne rend pas compte de l'information relative à la substitution Na_2O - CaO mais permet de

mettre en évidence l'échange de ces espèces avec les formateurs. Les images de contours obtenues permettent d'observer les zones de composition dans lesquelles les composantes ont le score le plus élevé, et impactent donc plus la structure (Figures 5.12, 5.13 et 5.14).

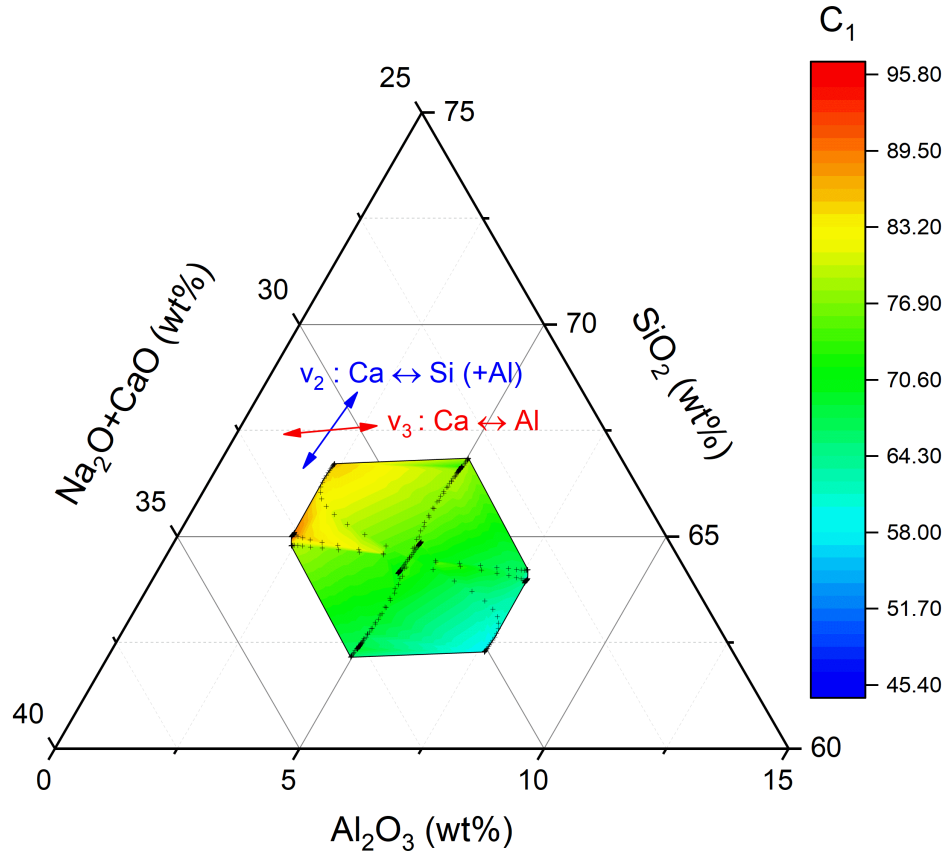


FIGURE 5.12 – Représentation dans un diagramme pseudo-ternaire de la dépendance du score de la composante 1 avec la concentration. Les symboles représentent les points déduits de l'expérience et la zone de couleur est une interpolation. Les vecteurs propres v_2 et v_3 de la matrice M3 1200°C sont également représentés.

Ainsi, il ressort que la composante 1 est plutôt associée aux compositions enrichies en SiO_2 et/ou en oxydes modificateurs (Figure 5.12). La composante 2 montre un score plus élevé dans les compositions enrichies en formateurs (Figure 5.13). Il est intéressant de constater que les contrastes de score se produisent le long de la direction du vecteur propre minoritaire (v_3) impliquant essentiellement l'échange du calcium avec l'aluminium. Enfin, la 3^e composante montre une plus forte contribution dans les verres enrichis en Al_2O_3 et/ou en modificateurs (Figure 5.14). La direction décrite par l'évolution des scores semble ici aussi indiquer une forte corrélation entre le score de la composante 3 et le vecteur propre secondaire (v_2), associé à l'échange du calcium avec les formateurs.

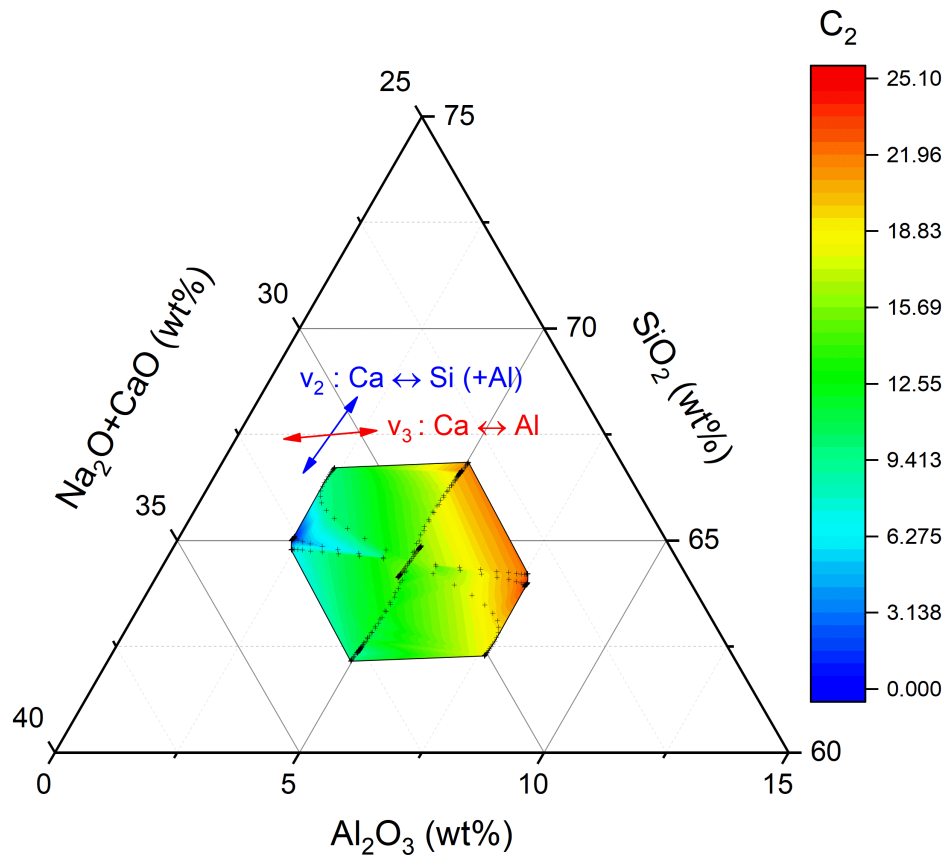


FIGURE 5.13 – Représentation dans un diagramme pseudo-ternaire de la dépendance du score de la composante 2 avec la concentration. Les symboles représentent les points déduits de l'expérience et la zone de couleur est une interpolation. Les vecteurs propres v_2 et v_3 de la matrice M3 1200°C sont également représentés.

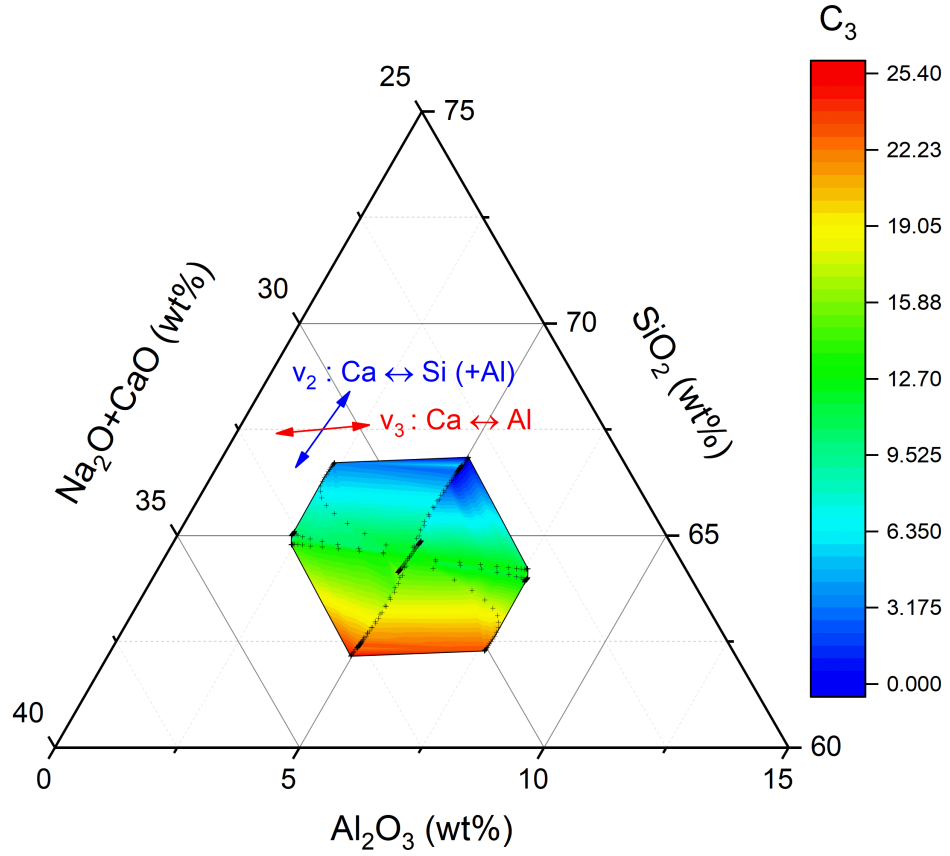


FIGURE 5.14 – Représentation dans un diagramme pseudo-ternaire de la dépendance du score de la composante 3 avec la concentration. Les symboles représentent les points déduits de l'expérience et la zone de couleur est une interpolation. Les vecteurs propres v_2 et v_3 de la matrice M_3 1200°C sont également représentés.

5.1.5.3 Interprétation structurale des composantes

Les figures précédentes ont mis en évidence que les composantes peuvent *a priori* être associées à la concentration d'un ou plusieurs oxydes. On peut donc extraire de ces contributions Raman partielles des informations sur les modes de vibration impliqués par ces changements de composition. Ces composantes ont été présentées sur les Figures 5.7 et 5.8.

La composante 1 montre un ensemble de vibrations caractéristique d'un verre majoritairement silico-sodo-calcique fortement dépolymérisé, comme mis en évidence au Chapitre 3 (350 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , Q^2 et Q^3 majoritairement). Son score est de 60 à 90% dans toutes les compositions, on peut donc considérer qu'il s'agit d'un ensemble de vibrations qui est commun à toutes les compositions. Il décrit essentiellement les environnements hautement peralcalins contenant une grande population de Q^3 . Les contributions visibles dans la composante 2 indiquent des vibrations représentatives d'un système très polymérisé : large bande R de la silice vitreuse autour de 450 cm^{-1} , contributions Q^4 vers 1200 cm^{-1} . Enfin, la composante 3 contient plusieurs modes associés à des environnements dépolymérisés. La bande à 350 cm^{-1} correspond à la vibration des modificateurs de réseau visible en polarisation HV [Hehlen and Neuville, 2015], la bande à 650 cm^{-1} à la vibration de déformation des tétraèdres SiO_4 dans les anneaux contenant des unités dépolymérisées. Aux hauts nombres d'ondes, une contribution est visible aux positions caractéristiques des environnements Q^2 , vers $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ et exhibe deux maxima locaux. La présence de plusieurs maxima associés à un même environnement a déjà été reportée par des études de calcul de densité d'état [Kilymis et al., 2019] et dans des composantes NMF [Zakaznova-Herzog et al., 2007; Woelffel et al., 2015].

Sur ces considérations, les composantes obtenues par décomposition du jeu de données Raman en spectres partiels peuvent donc être associées à différents environnements : C_1 = verre peralcalin, principalement composé d'unités dépolymérisées Q^3 , C_2 = unités structurales fortement polymérisées, C_3 = environnements dépolymérisés Q^2 (incluant potentiellement des contributions de l'aluminium dans la gamme de nombre d'ondes de $900\text{ à }1050\text{ cm}^{-1}$). En associant ces informations aux tendances d'évolution des scores sur l'espace de composition, plusieurs vecteurs propres semblent pouvoir être associés à la variation d'une composante spécifique :

L'analyse de l'important jeu de données issu de l'imagerie des profils hautement peralcalins a montré tout le potentiel de cette approche pour identifier les modifications structurales associées à la variation d'une composition. Toutefois, l'analyse reste complexe, en particulier dans le cas où elle est appliquée à des compositions impliquant une

grande variété d'environnements. C'est le cas des compositions M15, impliquant un mélange important des environnements Si et Al.

Pour espérer identifier des tendances sur toute la gamme de compositions couverte par l'étude (M3 et M15), il faudrait traiter simultanément les deux jeux de données (48000 spectres). Cela n'a pas pu être développé dans ce travail mais mérite une investigation ultérieure.

5.1.6 Conclusion

L'imagerie Raman haute résolution a permis d'acquérir un grand volume de données sur l'évolution de la structure à courte et à moyenne distance le long des gradients de concentration. Grâce à l'analyse en spectres Raman partiels, nous avons pu obtenir des informations semi-quantitatives en attribuant un ensemble de contributions spectrales à l'influence d'un composant ou d'une réaction d'échange. Toutefois, la nature de la spectroscopie Raman ne permet pas d'accéder à des informations sélectives sur l'environnement d'une espèce. Il faut pour cela avoir recours à la spectroscopie RMN.

5.2 Caractérisation *ex situ* de l'échange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ par Imagerie Spectroscopique par Résonance Magnétique (ISRM) en rotation à l'angle magique

Nous avons vu dans le Chapitre 3 que la RMN du solide était un outil puissant pour caractériser l'environnement des différents constituants du réseau vitreux. Toutefois, l'analyse est dans la plupart des cas réalisée sur des poudres broyées, ce qui limite en l'état son intérêt pour l'étude d'échantillons solides mettant en évidence une dépendance spatiale des propriétés.

L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) est une technique incontournable dans le domaine biomédical pour l'observation multidimensionnelle des tissus biologiques mous en tirant partie que ces derniers contiennent de l'eau mobile facilement détectable [Décorps, 2012]. Cependant, l'obtention d'images par IRM pour un échantillon solide est plus difficile du fait de la présence d'interactions anisotropes qui génèrent des élargissements des signaux RMN et une diminution drastique des temps de relaxation. Cette limitation peut être notamment levée en réalisant de l'imagerie sur un échantillon en rotation à l'angle magique (MAS). De ce fait la plupart des interactions anisotropes sont ainsi moyennées rendant possible l'obtention d'images avec une résolution spatiale submillimétrique [Yon et al., 2017]. Un autre avantage de l'IRM est de pouvoir y inclure l'information spectrale pour chacun des voxels¹ concernés. Dans ce cas, on parle d'imagerie spectroscopique.

Grâce aux développements réalisés au CEMHTI, nous avons pu acquérir des profils en Imagerie Spectroscopique par Résonance Magnétique (ISRM) en rotation à l'angle magique (MAS) sur un échantillon de diffusion massif de l'échange M3 AN-NA. L'échange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ a été sélectionné pour son intérêt chimique et structural. En effet, celui-ci fait intervenir à la fois un uphill de CaO et une évolution de la peralcalinité. Les deux compositions impliquées ont été caractérisées au Chapitre 3 et ont montré un contraste dans les signatures spectrales des noyaux ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si . L'analyse de cet échantillon par imagerie a pour but de fournir des informations structurales sélectives le long de gradients de concentration de Na_2O et Al_2O_3 connus. Ces informations viennent compléter les caractérisations par microsonde et spectroscopie Raman pour avoir une compréhension globale des phénomènes de diffusion se produisant sur un gradient impliquant une évolution de la peralcalinité.

¹Un voxel est élément de volume unitaire dans un espace 3D.

5.2.1 Protocole expérimental

5.2.1.1 Préparation de l'échantillon

Pour le besoin de cette expérience, deux échantillons de l'échange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ont été préparés avec un recuit de 1200°C pendant 20 min (Figure 5.15). L'un de ces échantillons a été significativement altéré par la trempe et n'a donc pas pu être exploité.

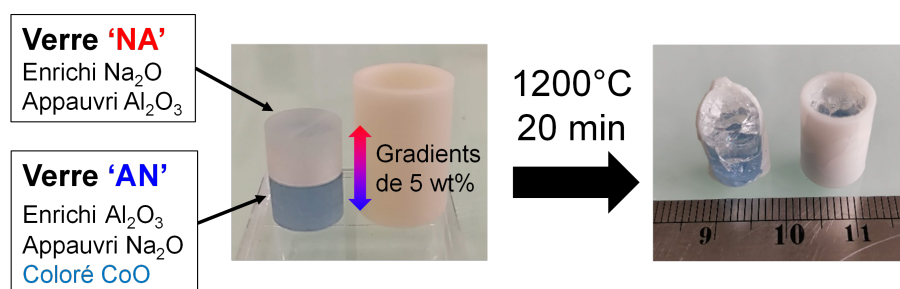


FIGURE 5.15 – Préparation des échantillons de diffusion.

Le creuset ayant conservé son intégrité a été enrobé dans de la résine, puis découpé à la scie à fil de sorte à obtenir une allumette de $2 \times 2 \times 6$ mm. Cet échantillon est inséré tel-quiel dans un rotor de diamètre externe 4 mm / interne 2.6 mm pour l'analyse (Figure 5.16).

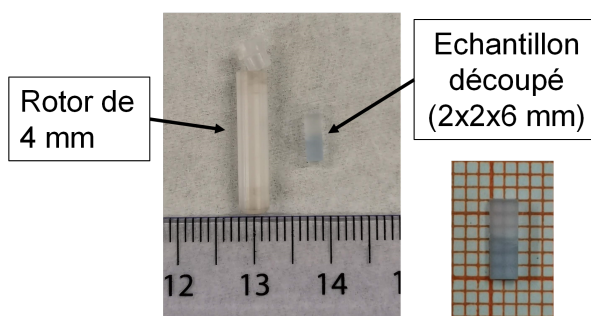


FIGURE 5.16 – Échantillon découpé pour insertion dans le rotor.

Aucun signe de convection n'a été observé sur l'échantillon, on assumera donc que les profils de concentration sont identiques à ceux mesurés dans l'échantillon exploité pour le calcul de la matrice de diffusion (Figure 5.17).

5.2.1.2 Imagerie en rotation à l'angle magique

Les acquisitions de profils d'imagerie en ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si ont été réalisées en abondance naturelle sur un spectromètre Bruker Avance III HD à très haut champ (750 MHz, 17.6 T) avec une sonde d'imagerie MAS 4 mm équipée de gradients pulsés selon les axes

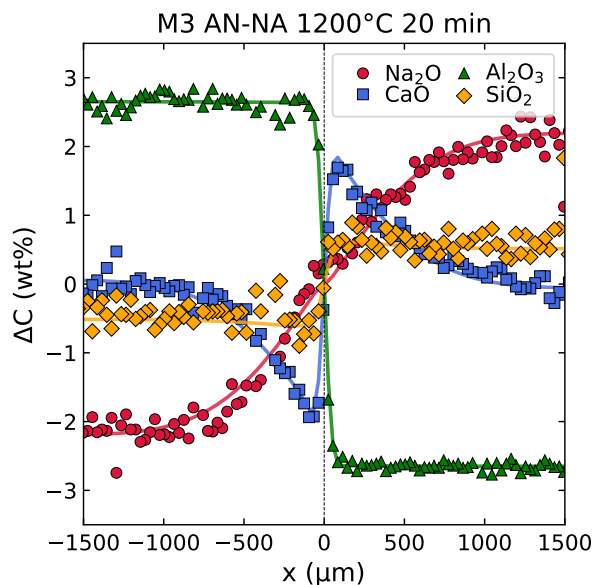


FIGURE 5.17 – Profils de concentration (points) et ajustement (traits pleins) de l'échange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ préparé dans les mêmes conditions.

x , y et z (gradient max : 150 G/cm). Le gradient est appliqué de sorte que son orientation corresponde parfaitement à la direction de l'angle magique, soit selon l'axe z de l'échantillon. La fréquence de rotation de l'échantillon a été fixée à 14 kHz.

Le profil d'imagerie est obtenu en utilisant la séquence dite "d'imagerie de déplacement chimique" (*Chemical shift Imaging*, CSI) [Brown et al., 1982]. Cette séquence est basée sur un encodage spatial de phase en dimension indirecte avec une détection du signal spectroscopique en dimension directe. La direction du gradient de champ magnétique est celle de l'encodage.

Deux séquences d'imagerie ont été utilisées suivant le noyau sondé (Figure 5.18). Les profils des noyaux quadripolaires (^{23}Na , ^{27}Al) ont été acquis en utilisant des impulsions radiofréquences sélectives de la transition centrale et avec une impulsion gradient après l'excitation (Figure 5.18a). Étant donné une abondance naturelle faible et un temps de relaxation longitudinal long (centaines de s) pour le noyau ^{29}Si , le signal a été acquis en accumulant un train d'échos (type CPMG) pour être amplifié (Figure 5.18b).

Les temps d'acquisitions varient significativement en fonction de l'intensité du signal restitué par les noyaux. En l'occurrence, un profil présentant un rapport signal sur bruit satisfaisant a pu être obtenu en 4 h pour ^{23}Na , 2.5 jours pour ^{27}Al et 11 jours pour ^{29}Si .

Les conditions d'acquisition ont permis d'atteindre des résolutions spatiales très satisfaisantes pour résoudre les modifications structurales le long des profils de concentration : $\approx 60 \mu\text{m}$ pour ^{23}Na et ^{27}Al , $\approx 100 \mu\text{m}$ pour ^{29}Si . La résolution inférieure sur le profil

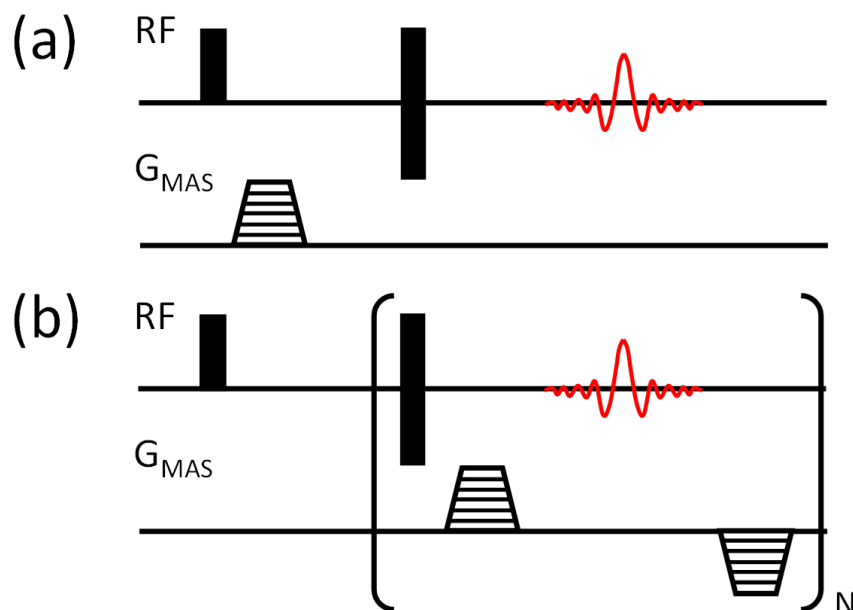


FIGURE 5.18 – Séquences d'imagerie de déplacement chimique (*Chemical Shift Imaging*, CSI). (a) MAS CSI (^{23}Na , ^{27}Al). (b) MAS CSI-CPMG (^{29}Si). RF : impulsion radiofréquence, G_{MAS} : gradient de champ selon l'angle magique.

^{29}Si n'est pas liée à un problème de sensibilité mais au rapport gyromagnétique plus bas du noyau (environ 25% moins élevé que celui de ^{23}Na et ^{27}Al) qui aurait nécessité des amplitudes de gradient techniquement trop élevées pour obtenir une résolution identique.

5.2.1.3 Traitement des données

Le profil d'imagerie 1D est obtenu par double transformée de Fourier du jeu de données hyperspectral. On obtient ainsi un profil spectroscopique avec le spectre mesuré dans la dimension directe et la dimension spatiale (axe z de l'échantillon) dans la dimension indirecte. La position des pics caractéristiques a été estimée par simple ajustement d'une forme gaussienne, procédure réalisée avec des routines Python.

5.2.2 Profils d'imagerie 1D

Les Figures 5.19, 5.20 et 5.21 présentent les profils d'imagerie spectroscopique obtenus en ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si . Les très bonnes résolutions spatiales atteintes pour ces acquisitions permettent de distinguer clairement les deux environnements AN et NA, bien que les signatures spectrales de ces compositions soient très similaires. On note par ailleurs que

les profils de densité suivent globalement les tendances des profils de concentration des différents éléments ² (Figure 5.17). La petite irrégularité autour de -500 μm est due à une fissure dans l'échantillon, probablement initiée par l'insertion dans le rotor et la rotation.

Les comportements observés sont bien en accord avec les observations sur les spectres des verres synthétisés. Sur le profil ^{23}Na (Figure 5.19), le spectre se décale vers les déplacements chimiques plus hauts entre les environnements AN et NA, traduisant l'augmentation de la population de sodium modificateurs lorsque la peralcalinité $((\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3)$ augmente.

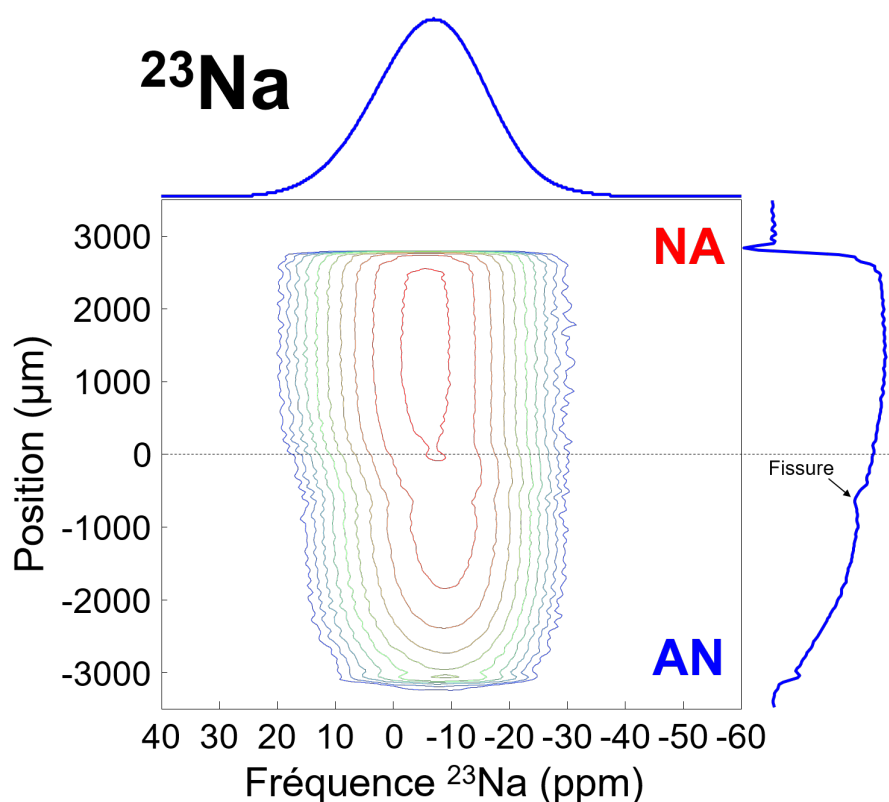


FIGURE 5.19 – Profil d'imagerie ^{23}Na (17.6 T - MAS 14 kHz - Résolution spatiale : 60 μm). La courbe à droite du graphique représente la densité de spin le long du profil.

²Le comportement des profils de densité autour de $[-3000; -2000]$ est dû à des inhomogénéités du champ radiofréquence. Une carte du champ B_1 serait nécessaire pour les corriger.

Le profil ^{27}Al montre une seule raie asymétrique caractéristique dont le déplacement chimique correspond à un environnement de l'aluminium en coordination 4 (Figure 5.20). Le décalage entre les deux environnements est faible (1 ppm) mais significatif.

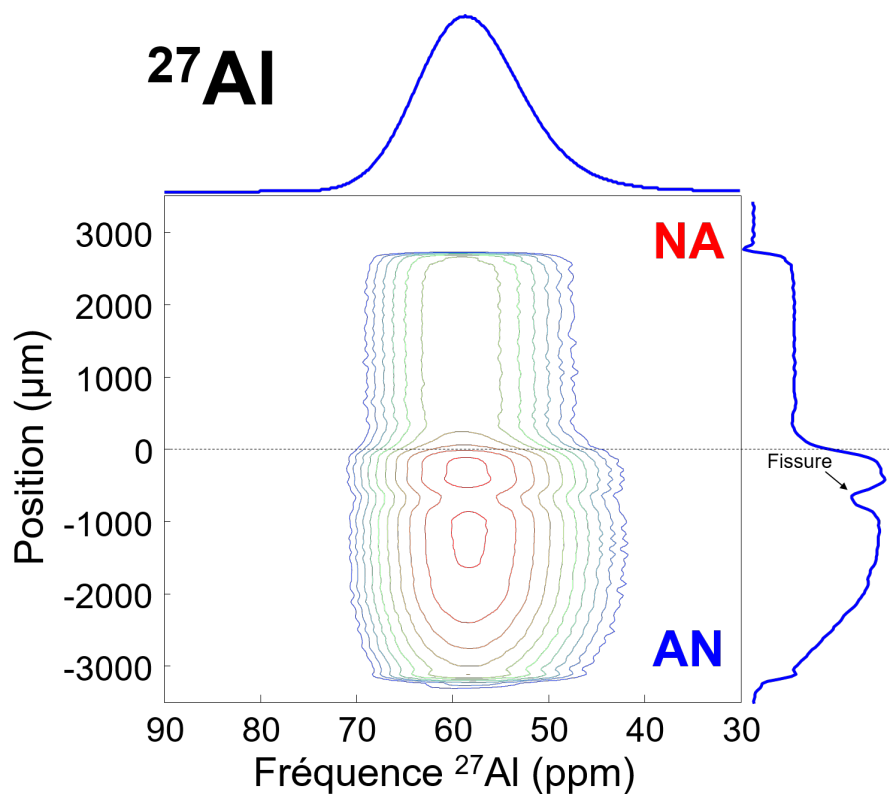


FIGURE 5.20 – Profil d'imagerie ^{27}Al (17.6 T - MAS 14 kHz - Résolution spatiale : 60 μm). La courbe à droite du graphique représente la densité de spin le long du profil.

Enfin, le profil ^{29}Si montre une évolution du spectre vers les plus hauts nombres d'ondes dans le verre NA enrichi en alcalins (Figure 5.21). Cette évolution est cohérente avec l'augmentation d'espèces Q^n dépolymérisées dans le verre lorsque le taux d' Al_2O_3 diminue.

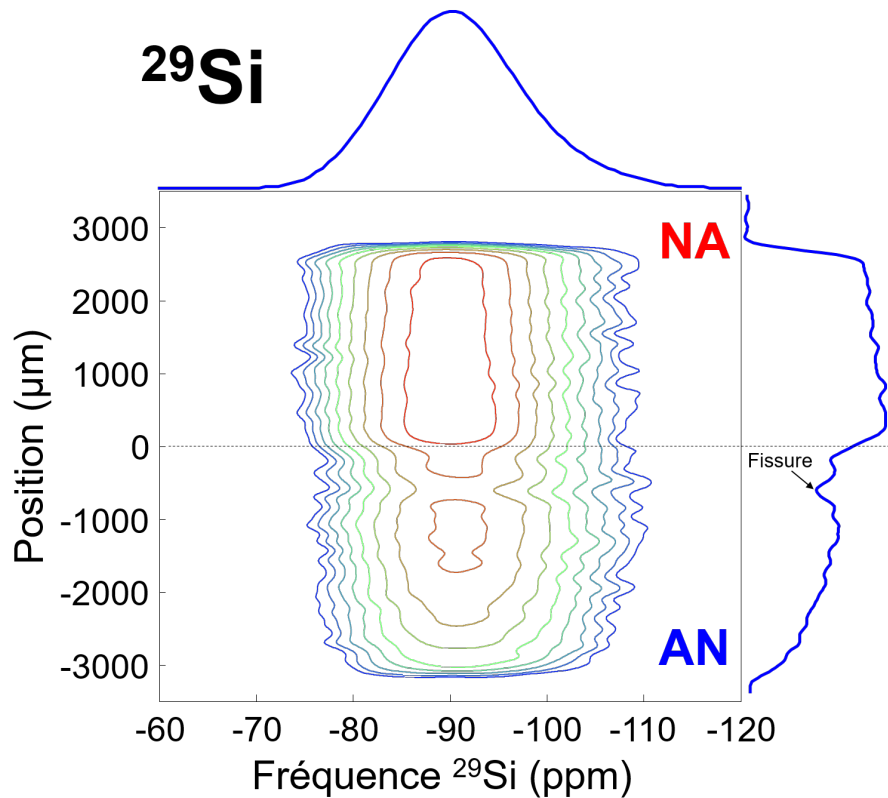


FIGURE 5.21 – Profil d'imagerie ^{29}Si (17.6 T - MAS 14 kHz - Résolution spatiale : 100 μm). La courbe à droite du graphique représente la densité de spin le long du profil.

5.2.3 Profils de déplacement chimique

Pour observer le comportement des spectres le long des profils, nous avons représenté l'évolution du déplacement chimique des signaux ^{23}Na et ^{27}Al en fonction de la position par rapport à l'interface (Figure 5.22). Cette analyse n'a pas été réalisée sur les spectres ^{29}Si car ceux-ci sont plus bruités.

On observe que les paramètres $\delta^{23}\text{Na}$ et $\delta^{27}\text{Al}$ suivent la même tendance le long du profil et évoluent sous la forme d'une fonction erreur (erf), qui est caractéristique des profils de concentration. Ces profils de déplacement chimique s'étalent par ailleurs sur la même distance que le profil de concentration de Na_2O . Cela met en évidence une forte corrélation entre les environnements de l'aluminium et du sodium. *A contrario*, aucune corrélation n'est manifestée entre ces paramètres et la concentration de CaO , laquelle présente un

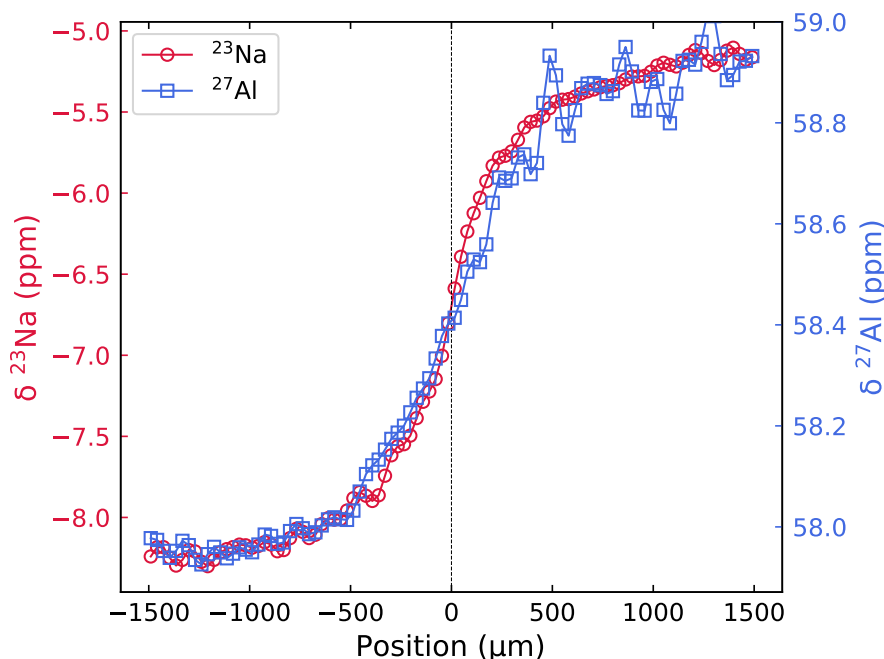


FIGURE 5.22 – Evolution du déplacement chimique des signaux ^{23}Na et ^{27}Al le long des profils d'imagerie.

uphill marqué. Il apparaît donc que dans ces compositions peralcalines, l'environnement de l'aluminium est fortement affecté par la concentration en Na_2O plutôt que par sa propre concentration. Cela est cohérent avec Na^+ adoptant préférentiellement le rôle de compensateur des environnements AlO_4^- dans ces compositions. Il semblerait donc que le déplacement chimique de l'aluminium peut être utilisé comme sonde de la concentration en sodium le long du gradient dans ce type de compositions.

5.2.4 Comparaison avec les verres synthétisés

Parallèlement à ce qui a été fait lors de l'analyse des profils par imagerie Raman, nous avons comparé les spectres RMN obtenus sur les profils d'imagerie spectroscopique aux acquisitions réalisées sur les verres synthétisés de composition analogue. Ces comparaisons ont été réalisées pour les données ^{23}Na et ^{27}Al et sont reportées sur les Figures 5.23 et 5.24.

L'équivalence entre les spectres acquis sur le profil de diffusion massif et les verres AN, NA et C_0 est une fois de plus flagrante. C'est un résultat plutôt attendu pour les compositions aux extrêmes, mais plus surprenant pour la composition à l'interface, qui a été atteinte par diffusion à partir de deux sources. Ces résultats corroborent les analyses Raman et montrent une fois de plus que la structure le long des profils, telle qu'elle peut

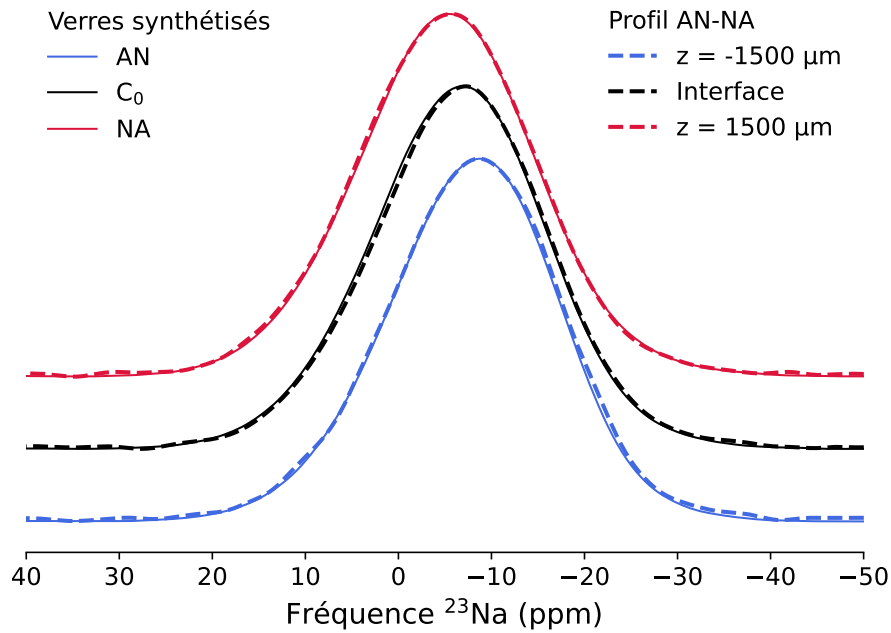


FIGURE 5.23 – Comparaison entre les spectres ^{23}Na du profil d'imagerie spectroscopique (traits pointillés) et les spectres acquis sur les verres synthétisés (traits pleins) (17.6 T - MAS 14 kHz).

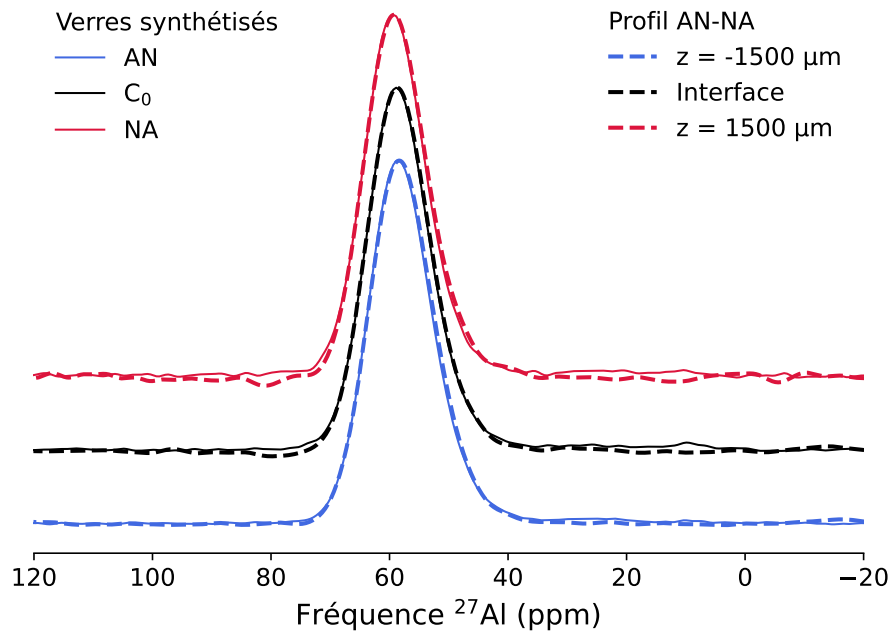


FIGURE 5.24 – Comparaison entre les spectres ^{27}Al du profil d'imagerie spectroscopique (traits pointillés) et les spectres acquis sur les verres synthétisés (traits pleins) (17.6 T - MAS 14 kHz).

être résolue par nos expériences, est principalement conditionnée par la composition. Sur un profil d'imagerie, on observe donc une évolution de la composition entre deux

extrêmes via un nombre de compositions intermédiaires à l'équilibre thermodynamique. Le nombre de compositions ainsi sondées peut être égal au nombre de tranches définies par la résolution.

5.2.5 Conclusion

Des profils d'imagerie spectroscopique ont été acquis en RMN du solide sur un échantillon amorphe massif présentant un gradient de composition et d'environnement structural. C'est à notre connaissance la première fois que des expériences de ce type sont réalisées sur des verres.

La structure le long des gradients de concentration est principalement conditionnée par la composition, peu importe la manière dont celle-ci a été atteinte : synthèse, ou diffusion à partir de plusieurs sources. Ce résultat permet de justifier l'utilisation des modèles de prédiction de propriétés physico-chimiques, lesquels utilisent souvent les concentrations en paramètres d'entrée, pour prédire les propriétés d'un verre le long de gradients de concentration.

5.3 Suivi temporel des modifications par spectroscopie Raman *in situ*

La caractérisation *ex situ* des échantillons de diffusion par des techniques d'imagerie spectroscopique de haute résolution nous a permis de suivre les modifications structurales le long des profils de concentration. Il a été constaté que la structure en chaque point du profil correspond localement à celle d'un verre de même composition à l'équilibre. Cependant, ces résultats pourraient être influencés par des facteurs liés à l'histoire thermique des échantillons.

Il est souvent considéré que la structure des verres constitue une bonne représentation de leur analogue liquide ([Seifert et al., 1981; Mysen, 1983; McMillan et al., 1992; Stebbins, 2016]). Néanmoins, celle-ci correspond à la structure du liquide surfondu figé par la trempe à sa dernière température d'équilibre (on parle souvent de température fictive, T_f , laquelle est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est importante). Or, nous ne pouvons pas mesurer précisément la vitesse de refroidissement lors de la trempe à l'air. La température à laquelle la structure a été figée n'est donc pas connue. De plus, l'étape de recuit contribue à relaxer la structure vers son état d'équilibre à la température de transition vitreuse.

Afin de valider les observations réalisées *post mortem*, il est nécessaire de compléter les données par des mesures réalisées dans les conditions des recuits de diffusion.

La spectroscopie Raman permet la mise en œuvre d'analyses dans des conditions extrêmes grâce à des dispositifs expérimentaux spécifiques. Les temps d'acquisition courts et les échelles de temps des processus sondés par la spectroscopie Raman ($\approx 10^{-12}$ s) font de la technique un outil de choix pour le suivi *in situ* d'un couple de diffusion. De plus, les volumes sondés sont typiquement de l'ordre du μm , soit grandement inférieurs aux distances de diffusion attendues aux échelles de temps considérées.

5.3.1 Dispositif expérimental pour les mesures Raman en température

Les acquisitions en température ont été réalisées sur l'équipement Renishaw InviaTM Qontor[®] décrit précédemment, à l'aide d'une excitation UV réalisée par un laser Nd :YAG de 355 nm opéré à une puissance de 20 mW. L'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation courte permet de réduire significativement la contribution spectrale de l'émission thermique de l'échantillon. Cette configuration utilise un objectif UV $\times 15$ de Longue Fo-

cale (LF) permettant une distance de travail de 8.5 mm et un réseau UV de 3600 tr/mm. Le volume sondé est de l'ordre de $3 \mu\text{m}^3$. La chauffe des échantillons est réalisée à l'aide de platines chauffantes installées dans le spectromètre et refroidies par une circulation d'eau. Deux équipements LinkamTM TS1500 et TS1400XY ont été utilisés. La stabilité en température de ces équipements est garantie à $\pm 1^\circ\text{C}$ d'après le constructeur, et a été vérifiée à de nombreuses reprises pour la TS1500 dans l'équipe au CEMHTI [Dutreilh-Colas et al., 2011; Guimbretière et al., 2015].

Les platines chauffantes de type TS1500 sont communément utilisées pour les expériences Raman en température [Levelut et al., 2006; Dutreilh-Colas et al., 2011; Bechgaard et al., 2017]. L'échantillon y est disposé dans un creuset placé sous le trou de rétrodiffusion et est chauffé progressivement depuis la température ambiante pour atteindre la température de recuit. Cette configuration est adaptée pour étudier le comportement d'un matériau soumis à une rampe et à un palier de température. Cependant, cela ne reproduit pas tout à fait les conditions expérimentales de nos recuits de diffusion, où l'échantillon est inséré à chaud et trempé à la fin du traitement. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont limitées à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ pour respecter les conditions d'utilisation nominales du four. La nécessité d'insérer l'échantillon à chaud est d'autant plus cruciale que les caractérisations par DSC et les prédictions thermodynamiques ont mis en évidence la stabilité de la wollastonite (CaSiO_3) dans les compositions M3 entre 800 et 1150°C (Figure 3.3).

L'utilisation de la platine TS1400XY³ permet de pallier le problème de chauffe en permettant l'insertion et la trempe rapide d'un échantillon (Figure 5.25). En effet, ce dispositif permet de séparer l'échantillon de la zone chaude et un bras d'insertion contrôlé depuis l'extérieur de la platine permet un déplacement rapide vers/depuis le four (vitesse de trempe maximale : $240^\circ\text{C}/\text{min}$). Ces conditions permettent de s'affranchir des effets de cristallisation lors de la montée en température et de reproduire au mieux les conditions des recuits de diffusion. Cependant, l'utilisation de cette cellule pour étudier un couple de diffusion nécessite des développements spécifiques.

³La documentation de la platine TS1400XY est consultable en ligne : <https://www.linkam.co.uk/ts1400xy>

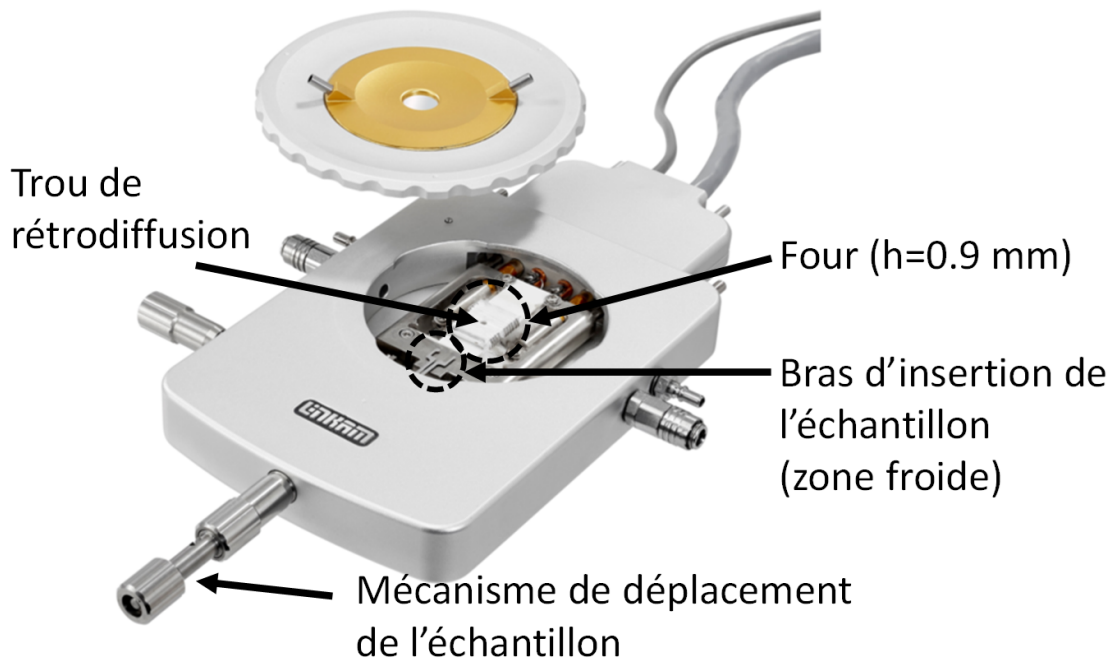


FIGURE 5.25 – Platine chauffante Linkam™ TS1400XY (image tirée de <https://www.linkam.co.uk/ts1400xy>).

5.3.2 Développements expérimentaux pour le suivi *in situ* d'un couple de diffusion

La hauteur du four de la TS1400XY ($h=0.9$ mm) impose de travailler avec des échantillons fins. Pour un assemblage de diffusion, les gradients millimétriques observés lors des recuits à 1200°C pendant 20 min nous imposent donc de travailler avec deux échantillons en contact côte à côte plutôt que superposés. Cette configuration présente l'avantage de pouvoir visualiser directement l'interface et de pouvoir se déplacer de chaque côté de celle-ci avec une précision micrométrique. Pour suivre l'évolution du signal au cours du temps, le laser peut donc être directement focalisé sur un petit volume à une position fixe de l'interface jusqu'à l'arrivée du front de diffusion.

Un creuset en platine a été conçu spécifiquement au CEMHTI (conception : N. Raimboux/M. Jacquemin - réalisation : Ögussa GmbH, Autriche) pour être encoché au bras d'insertion (Figure 5.26). Les échantillons sont préparés sous forme de lames de verres rectangulaires polies sur une face (largeur : 4 mm, épaisseur : 0.5 mm, longueur variable). Le bon contact entre les deux échantillons est assuré par un fil de platine jouant le rôle d'un ressort. La contrainte imposée est suffisamment faible pour s'adapter à la dilatation thermique lors de la montée en température.

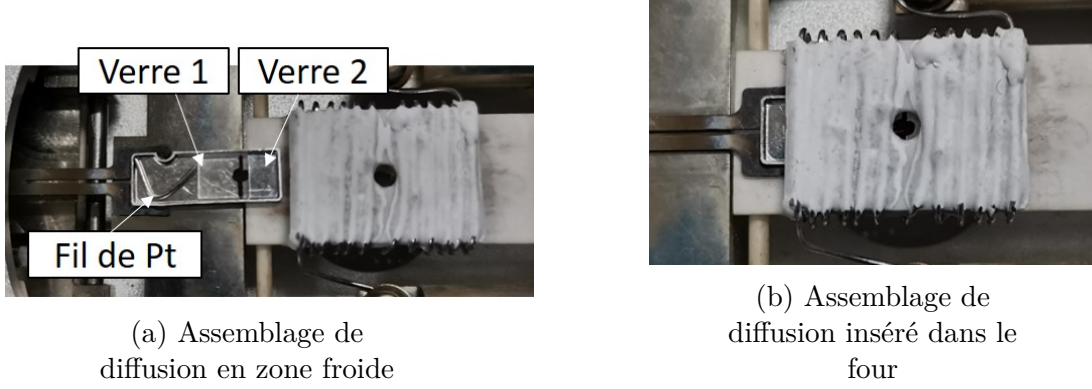


FIGURE 5.26 – Dispositif pour le suivi *in situ* d'un couple de diffusion dans la platine TS1400XY. Dimensions du creuset : $14 \times 5 \times 0.9$ mm. La position du trou de rétrodiffusion est repérée au préalable par une marque au feutre pour calibrer la position à l'insertion (point noir au fond du creuset).

5.3.3 Acquisition et traitement des spectres

Les acquisitions sont réalisées en focalisant le faisceau quelques μm sous la surface de l'échantillon pendant quelques secondes (5 à 60 s selon le mode d'acquisition : ponctuel ou série temporelle). Avant analyse, une ligne de base constante est soustraite à chaque spectre. L'intensité des spectres ainsi obtenus (I) est ensuite corrigée par la dépendance en température (facteur de population thermique de Bose-Einstein) et en fréquence (effet de la diffusion en ν^4) de la diffusion Raman de premier ordre pour permettre la comparaison des signaux obtenus à différentes températures (Equation 5.2) [Long, 1977].

$$I_{corr} = I \frac{\nu}{(\nu_0 - \nu)^4} \left(1 - e^{-\frac{h c \nu}{k T}}\right) \quad (5.2)$$

Avec I l'intensité du spectre, ν_0 le nombre d'ondes du laser incident (absolu, par définition), ν le nombre d'ondes relatif mesuré, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Les spectres corrigés sont finalement normalisés par leur aire totale.

5.3.4 Choix du couple de diffusion et des conditions expérimentales

Choix du couple de diffusion

Compte tenu de la complexité de l'expérience, il est nécessaire de valider l'approche en caractérisant des échantillons bien connus. Le choix du système est optimisé selon les critères suivants :

- Les distances de diffusion doivent être compatibles avec les conditions d'acquisition (temps et température).
- La variation de la réponse Raman sous l'effet d'un changement de composition doit être facilement observable. Cela est d'autant plus important que la sensibilité de la mesure est susceptible d'être affectée à haute température.
- Les compositions étudiées doivent être stables dans les conditions d'acquisition vis-à-vis des phénomènes de cristallisation, de convection ou de séparation de phase.

Pour ces raisons, ce sont les verres de l'espace de composition M3 qui ont été considérés. En effet, nous disposons d'une caractérisation complète de leur comportement et de leur structure. De plus, les profils de diffusion obtenus dans cet espace sont stables et cohérents à 1200°C.

Le couple choisi pour réaliser un premier essai de suivi *in situ* est le couple CS-SC, qui présente un contraste de signature Raman significatif aux hauts et bas nombres d'ondes. En effet, l'impact de la concentration en CaO peut être assez facilement identifié sur l'intensité du mode local Q^2 à 950 cm^{-1} , tandis que des fluctuations de concentration en SiO_2 impactent essentiellement les vibrations de déplacement aux bas nombres d'ondes. Par ailleurs, la faible mobilité du silicium et du calcium dans cet échange (200-300 μm en 20 min à 1200°C) permet d'envisager des expériences sur des échelles de temps longues.

Vérification du comportement des verres en température

Dans un premier temps, nous avons observé le comportement de deux compositions homogènes pour valider leur stabilité et vérifier que les contrastes observés à température ambiante sont représentatifs du liquide à 1200°C. Pour cela, nous avons choisi de caractériser le verre moyen C_0 , applicable à tous les couples, et un des deux verres du couple CS-SC. Le verre SC n'est pas coloré à l'oxyde de cobalt et a donc été préféré pour ce test.

Ces expériences ont été réalisées dans le four TS1500. La montée en température a été faite à 20°C/min jusqu'à 1200°C, puis un palier de 1 h a été tenu à cette température.

Lors de la montée en température, nous avons observé la croissance rapide de pics caractéristiques de la wollastonite (550 et 970 cm^{-1}) au-dessus de 960°C (Figure 5.27). Leur intensité est maximale autour de 1100°C et le signal disparaît rapidement à 1200°C. Ces relevés sont en accord avec les courbes de DSC (Figure 3.3) et les prédictions thermodynamiques (Figure 2.2). La cristallisation de wollastonite (CaSiO_3) est susceptible de créer des inhomogénéités locales de composition et est par conséquent à éviter. L'insertion rapide de l'échantillon à la température d'intérêt permet de s'affranchir de ce problème.

La Figure 5.28 présente les spectres des verres C_0 et SC obtenus à 21°C et à 1200°C. Le contraste observé à température ambiante entre les deux compositions, essentiellement à

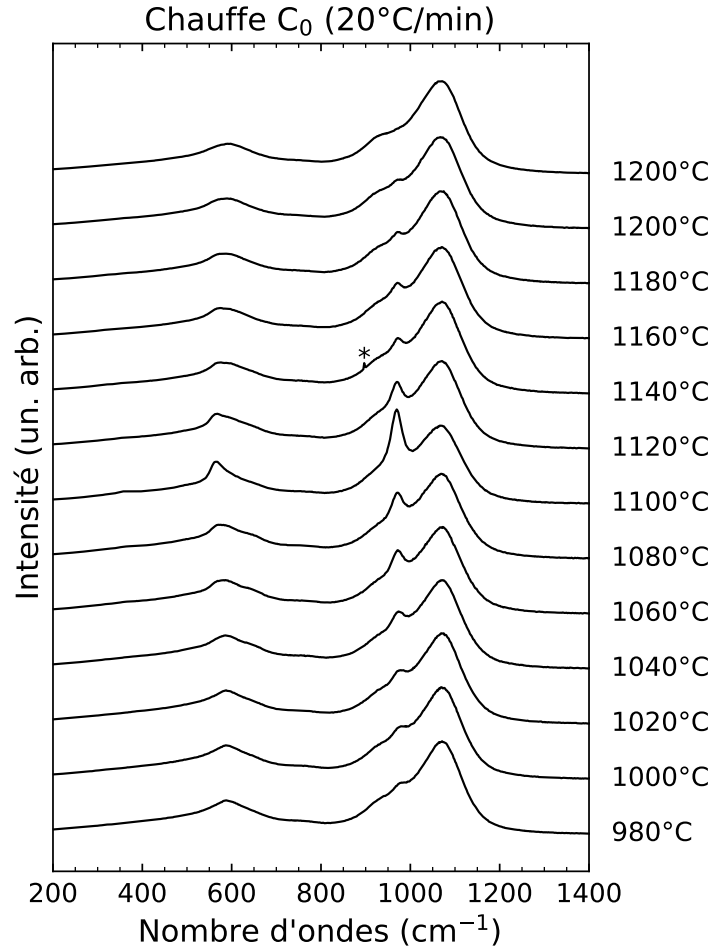


FIGURE 5.27 – Série d’acquisitions réalisée pendant la montée en température de l’échantillon M3-C₀ (TS1500, $t_{acc}=60$ s). Chaque spectre est représenté à la température atteinte après la période d’accumulation. L’étoile indique une raie cosmique résiduelle.

600 cm⁻¹ et dans la bande Qⁿ, est également constaté dans les spectres acquis à 1200°C. A 1200°C, les spectres montrent une évolution de la position (décalage vers les bas nombres d’ondes) et de la largeur des pics qui est caractéristique des effets de température (anharmonicité des vibrations, couplages entre modes liés à la durée de vie plus courte des phonons). A cette température, les bandes Q² (950 cm⁻¹) et Q³ (1100 cm⁻¹) sont moins séparées mais restent suffisamment distinctes pour identifier ces deux environnements. L’élargissement global de la forme du spectre rend compte de l’augmentation du désordre et de la distribution de configurations dans le liquide. Étant donné que le contraste de signature Raman entre les verres CS et SC est plus marqué qu’entre C₀ et SC à température ambiante, la distinction des contributions CS et SC à 1200°C ne devrait donc pas poser de problème.

En outre, le signal à 1200°C est quasi-stationnaire au cours du temps (Figure 5.29).

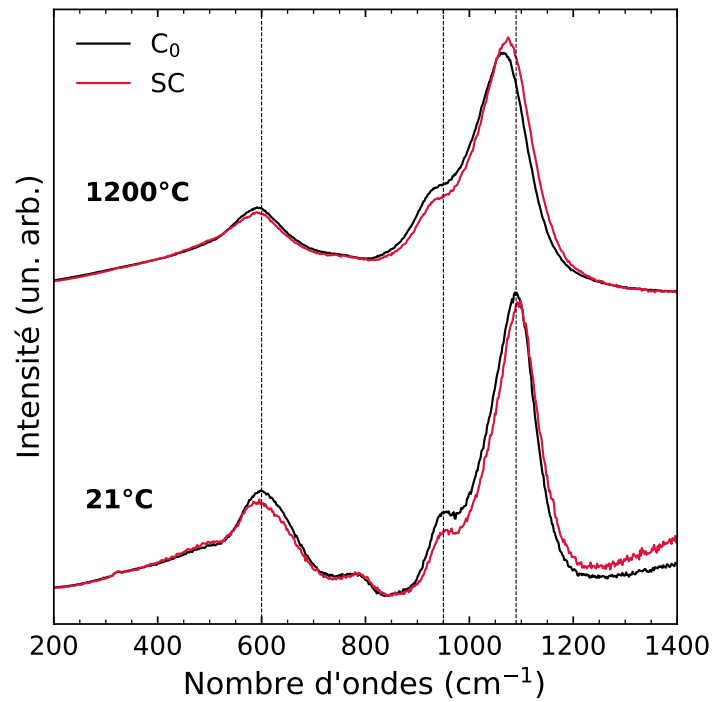


FIGURE 5.28 – Comparaison des spectres à température ambiante et à 1200°C des verres M3- C_0 et M3-SC (TS1500, $t_{acc}=60$ s). Les lignes verticales indiquent les positions des bandes majoritaires à 600 cm^{-1} , 950 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} à la température ambiante.

Des expériences peuvent donc être menées sur des échelles de temps similaires à celles utilisées dans les expériences de diffusion sans affecter le signal du verre.

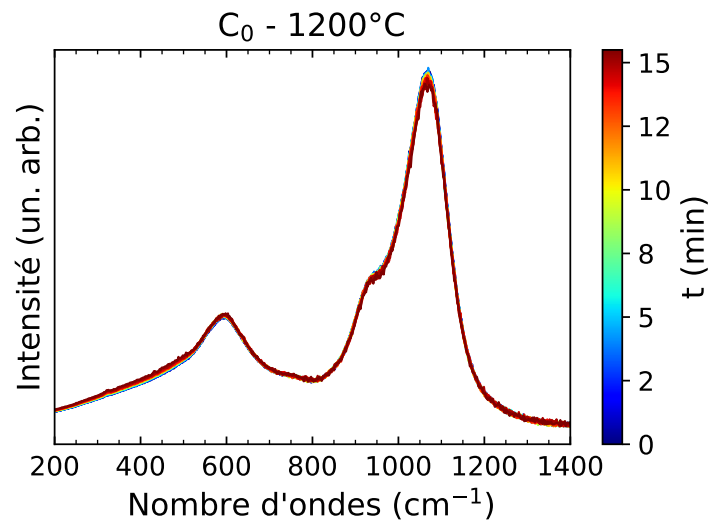


FIGURE 5.29 – Évolution du spectre du verre M3- C_0 lors d'un palier à 1200°C (TS1500, $t_{acc}=30$ s).

Pour finir, le dispositif d'insertion rapide d'une lame fine du verre SC a été testé à

1200°C dans la cellule TS1400. Après quelques secondes, le spectre obtenu correspond au signal relevé à 1200°C dans l'autre équipement. Cependant, à cause de la faible épaisseur de l'échantillon et de la forte mouillabilité du verre fondu avec le platine, la surface du verre est instable. Le verre migre rapidement vers les bords du creuset et le signal est perdu (Figure 5.30).

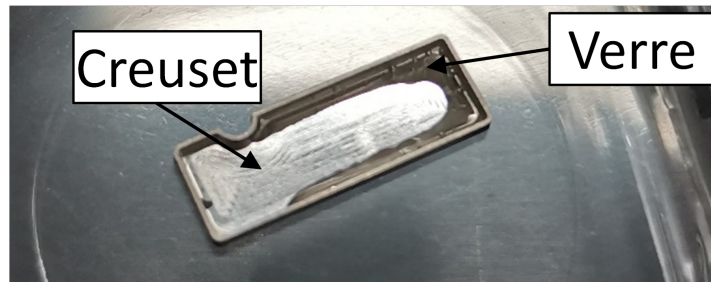


FIGURE 5.30 – Résultat du recuit d'une lame de verre M3-SC à 1200°C dans la configuration de la platine TS1400.

Ces mouvements sont absolument à éviter pour suivre un front de diffusion sur une interface stable. Il est donc préférable de travailler à une température plus faible, où le verre est plus visqueux. Or, nous avons vu que des phases cristallines se forment très rapidement dans une gamme de température assez large. Les courbes de DSC des verres CS et SC indiquent un risque de cristallisation de wollastonite (CaSiO_3) au-dessus de 800°C (Figure 5.31).

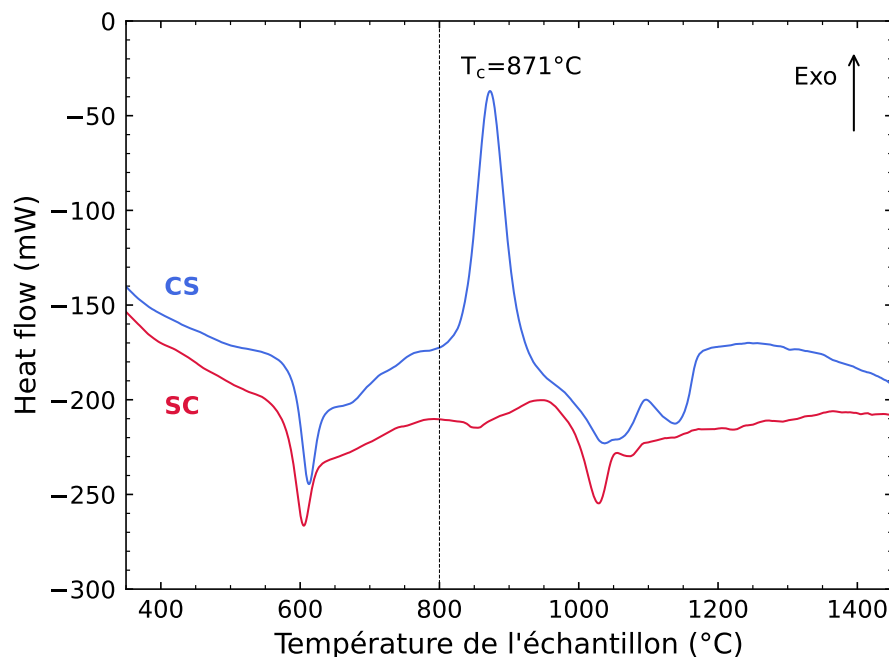


FIGURE 5.31 – Courbes de DSC des verre M3-CS et M3-SC (10°C/min).

Nous avons donc envisagé un recuit de diffusion à 800°C. Par précaution, la stabilité des verres CS et SC à 800°C a été testée en chauffant dans un appareil de DSC un morceau de verre pendant 8 heures. Aucun évènement thermique n'a été constaté lors de ces expériences.

La stabilité des échantillons à 800°C ayant été vérifiée, nous avons ensuite estimé les distances de diffusion attendues pour ce couple à 800°C en utilisant la matrice de diffusion M3 (Chapitre 4). Pour ce calcul, les vecteurs propres sont considérés invariants avec la température et les valeurs propres ont été extrapolées à 800°C en utilisant le rapport des viscosités du verre M3-C₀ entre 1200°C et 800°C ($\eta_{1200}/\eta_{800} = 2.08 \times 10^{-4}$). En effet, cet échange n'implique pas le premier vecteur propre, on suppose donc que sa cinétique peut se rapprocher de la mobilité des formateurs [Pablo et al., 2017; Claireaux et al., 2019].

La Figure 5.32 montre les profils calculés avec les valeurs extrapolées à 800°C pour des gradients équivalents aux écarts de composition sur le couple M3 CS-SC et un temps d'expérience de 10 heures. D'après ces prédictions, la distance de diffusion attendue pour les profils CaO et SiO₂ est de 10 à 20 µm après 10 heures de recuit à 800°C. Les valeurs semblent pertinentes mais restent à interpréter avec précaution. En effet, sans valeurs expérimentales à ces températures, notre procédure d'extrapolation par le rapport des viscosité reste susceptible de générer des erreurs de plus d'un ordre de grandeur sur les valeurs propres à 800°C. Il est toutefois supposé que le positionnement du spot laser à une distance de 50 µm de l'interface dans l'un des deux verres devrait permettre d'observer des changements liés à la composition après plusieurs heures.

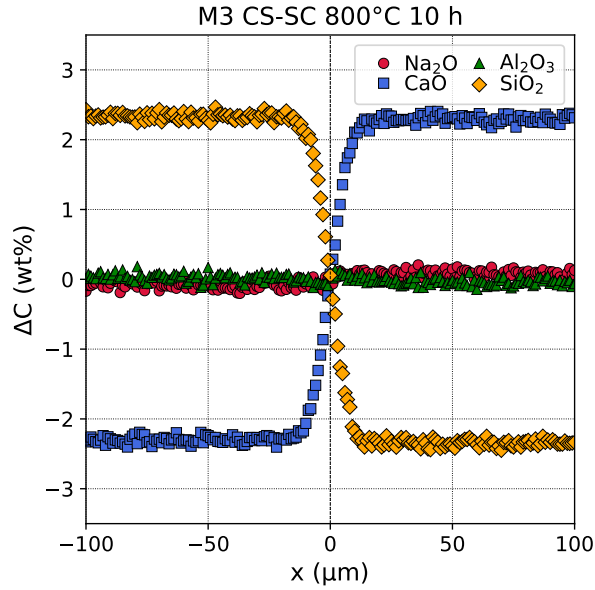


FIGURE 5.32 – Profils de concentration M3 CS-SC prédits à 800°C avec la matrice de diffusion M3 et une extrapolation des valeurs propres à 800°C par le rapport des viscosités.

5.3.5 Suivi du couple M3 CS-SC à 800°C

Déroulement de l'expérience

L'assemblage des deux lames de verres pré-polies (Figure 5.26) a été inséré dans le four de la platine préchauffé à 800°C. Dès l'insertion, l'interface est immédiatement repérée et des spectres sont acquis de chaque côté à une distance de 50 μm celle-ci. La Figure 5.33 confirme que les spectres acquis des deux côtés de l'interface à 800°C présentent le contraste attendu par les mesures à température ambiante.

Le suivi des premiers instants a été réalisé par des images visibles et l'acquisition de séries de spectres Raman des deux côtés de l'interface. Les images optiques sur la Figure 5.34 illustrent l'évolution de l'échantillon entre l'insertion et un temps écoulé d'1h30. A l'insertion, les échantillons rapidement thermalisés montrent un bon contact à l'interface (Figure 5.34a). Quelques défauts topologiques sont toutefois présents.

Après quelques minutes, nous avons observé la croissance de cristaux de wollastonite dans le verre CS (Figure 5.34b et spectre CS sur la Figure 5.35). La propagation de ces cristallites est orthogonale à l'interface et se fait sur une distance largement supérieure aux distances de diffusion attendues après quelques minutes à 800°C. L'absence de cristallisation lors du recuit de DSC à 800°C pendant 10 heures semble indiquer que le phénomène observé ici a pu être initié par des défauts à l'interface entre les verres ou sur les surfaces polies des échantillons. Il y a également un risque que l'énergie apportée par le laser UV

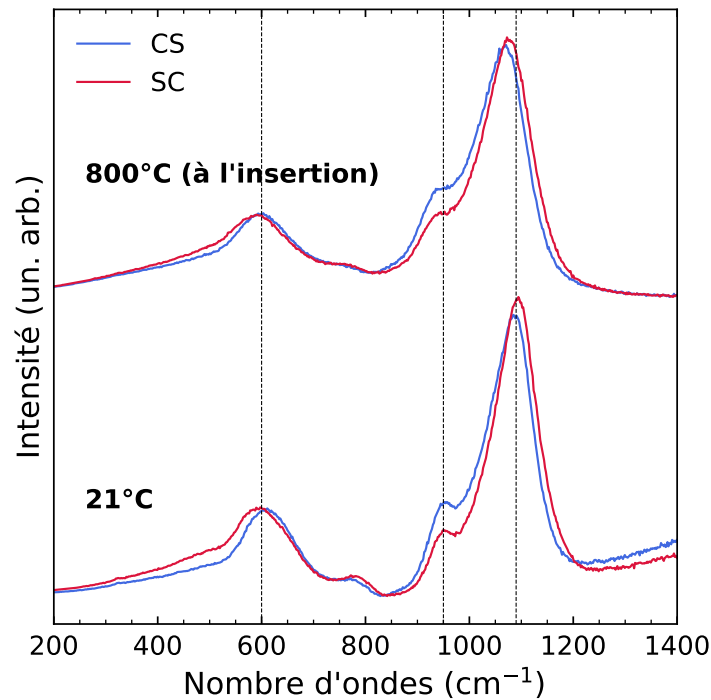


FIGURE 5.33 – Comparaison des spectres à température ambiante et à 800°C des verres M3-C₀ et M3-SC (TS1400, $t_{acc}=60$ s). Les lignes verticales indiquent les positions des bandes majoritaires à 600 cm⁻¹, 950 cm⁻¹ et 1090 cm⁻¹ à la température ambiante.

fasse basculer une phase métastable vers son état stable et provoque ainsi la cristallisation [de Ligny and Neuville, 2020]. La direction de propagation par rapport à l'interface semble toutefois favoriser l'hypothèse d'une cristallisation survenue à partir de défauts à l'interface.

Il est remarquable de constater que la cristallisation survienne uniquement du côté du verre enrichi en CaO (CS) et que le verre SC reste transparent loin de l'interface. Un tel phénomène a déjà été observé sur des couples de diffusion du ternaire B₂O₃-Na₂O-SiO₂ par Pablo et al. 2019 avec de la croissance de cristobalite d'un seul côté de l'interface sur des couples impliquant un gradient de SiO₂. La favorisation de la cristallisation d'un seul côté de l'interface initiale entre les deux verres peut être rationalisée d'un point de vue thermodynamique, en considérant une différence de degré de surfusion (distance à la température de liquidus) sur le gradient de concentration. A 800°C, le verre CS est dans des conditions plus éloignées de sa température de liquidus (1166°C) que le verre SC (1091°C). Les phases cristallines y seront donc plus stables.

Après 1h30, un front sombre a progressé sur quelques dizaines de microns du côté du verre SC et contient un signal pouvant être associé à la cristallisation de dévitré (Na₂Ca₃Si₆O₁₆), communément observée en surface de verres silico-sodo-calciques [Za-

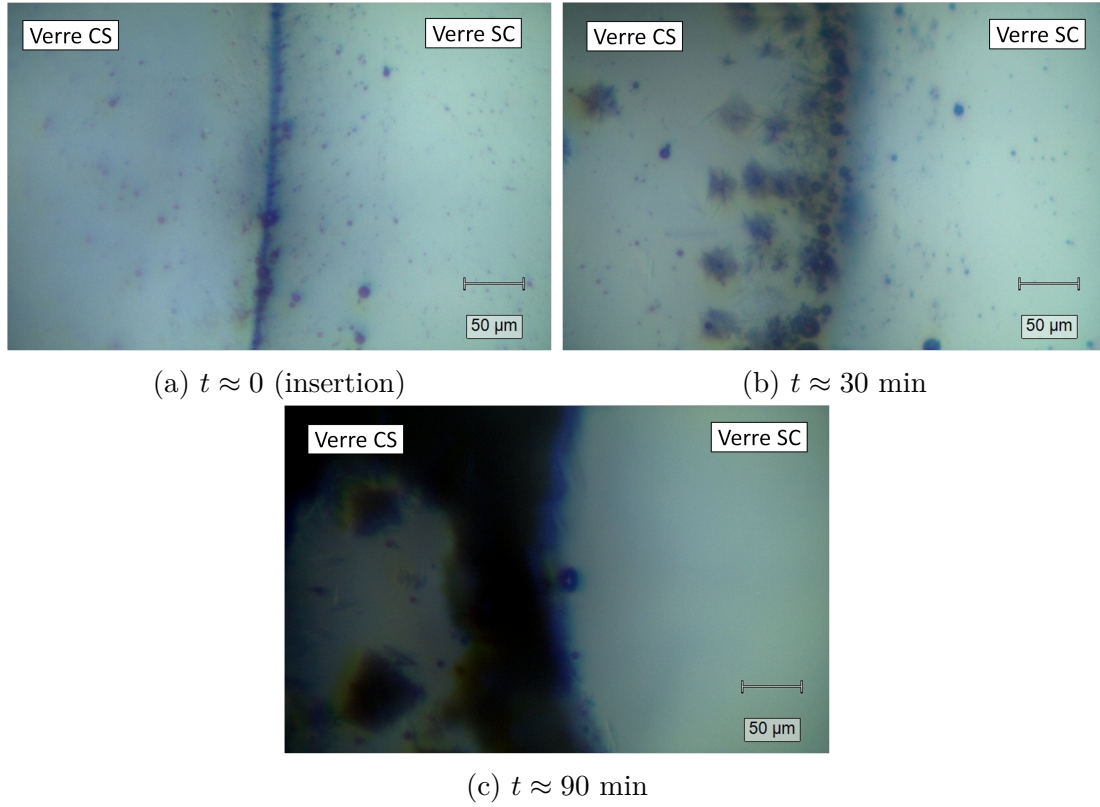


FIGURE 5.34 – Images de l'interface entre les deux échantillons à différents moments du recuit à 800°C.

[notto, 1991](#)] (Figure 5.34c et spectre SC sur la Figure 5.35). Toutefois, le signal du verre SC reste inchangé loin de l'interface. Nous avons donc procédé à une série d'acquisitions en nous positionnant à 200 μm de celle-ci du côté SC pendant 20 heures, en espérant observer une évolution du spectre liée à l'inter-diffusion CaO-SiO_2 entre les deux verres.

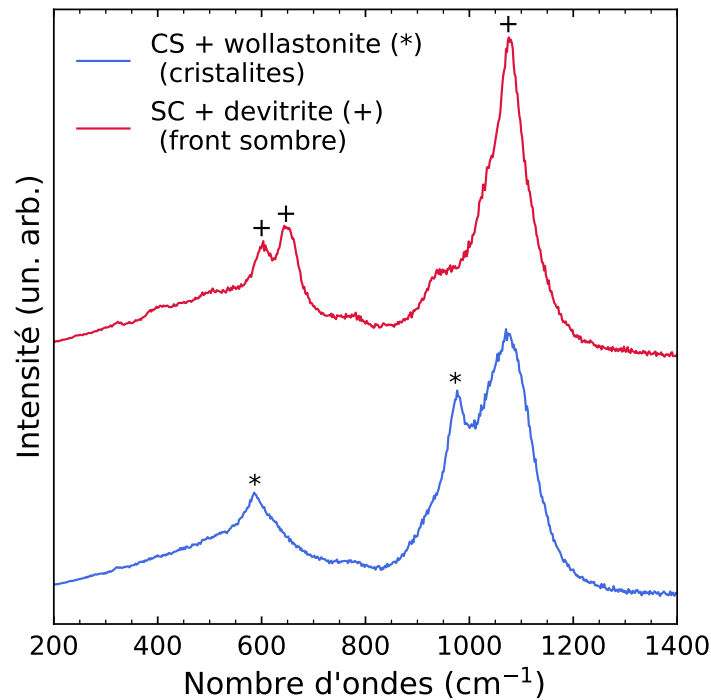


FIGURE 5.35 – Spectres obtenus à 800°C sur les cristallites dans le verre CS et sur le front sombre dans le verre SC. Bandes de vibration de la dévitrite associées d’après [Kahlenberg et al., 2010].

Étude de la série d’acquisitions par décomposition NMF

L’évolution du spectre Raman à +200 μm de l’interface dans le verre SC est représentée sur la Figure 5.36. Le spectrogramme indique l’apparition d’un signal de dévitrite à 200 μm environ 6 heures après l’insertion. Une telle distance semble cohérente avec l’arrivée du front de cristallisation sombre repéré à quelques dizaines de microns de l’interface après 1h30 (Figure 5.34c). En supposant que celui-ci progresse avec le front de diffusion (en particulier de l’inter-diffusion CaO-SiO_2 entre CS vers SC), les distances de diffusion obtenues par notre extrapolation (10-20 μm après 10 heures) sont manifestement sous-estimées d’un peu plus d’un ordre de grandeur. Le signal de dévitrite persiste ensuite, avec une fluctuation visible vers 880 min ($\approx 14-15$ heures).

La série de spectre a été analysée en utilisant l’approche par décomposition NMF utilisée sur les profils de diffusion M3 1200°C. Trois composantes sont obtenues et identifiées aux contributions du verre SC (C_1), de la dévitrite (C_2) et d’environnements structuraux dépolymérisés de type Q^2 avec la présence possible de wollastonite (C_3) (Figure 5.37).

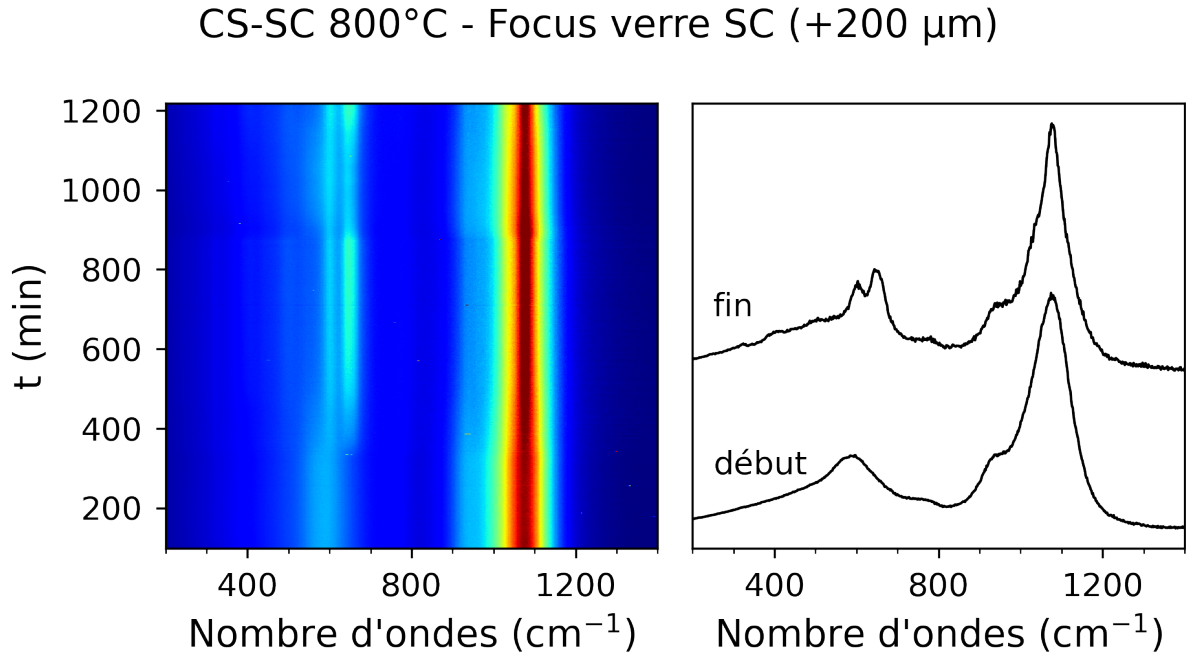


FIGURE 5.36 – Évolution du spectre Raman sur la série d’acquisitions ($t_{acc} = 30$ s). (gauche) Spectrogramme de la série. (droite) Spectres acquis au début et à la fin de la série d’acquisitions.

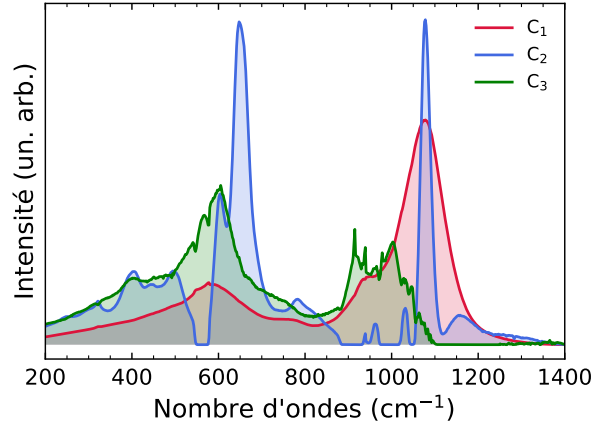


FIGURE 5.37 – Composantes NMF issues de la décomposition de la série d’acquisitions.

La représentation de l’évolution du score des composantes sur l’ensemble de la série temporelle permet d’identifier trois phases (Figure 5.38) :

- Phase 1 (jusqu’à 320 min) : Le signal Raman est stable et correspond au spectre du verre SC (dominance C_1 avec une contribution C_3) (Figure 5.39a).
- Phase 2 (320-870 min) : Apparition et croissance de la composante associée à la dévitrification (C_2) selon un comportement Fickien (forme de fonction erreur) jusqu’à une saturation apparente du système (Figure 5.39b).

- Phase 3 (870 min-fin) : Au-delà, la contribution de la phase dévitrée diminue au profit d'une combinaison (C_1+C_3) (Figure 5.39c). L'augmentation de C_3 une fois le système *a priori* saturé en dévitrée serait cohérente avec une contribution croissante d'environnements liés au calcium dans une phase vitreuse sous l'effet du flux diffusif de CaO venant de CS. Il est possible que de la cristallisation de wollastonite soit également initiée en plusieurs points de la surface.

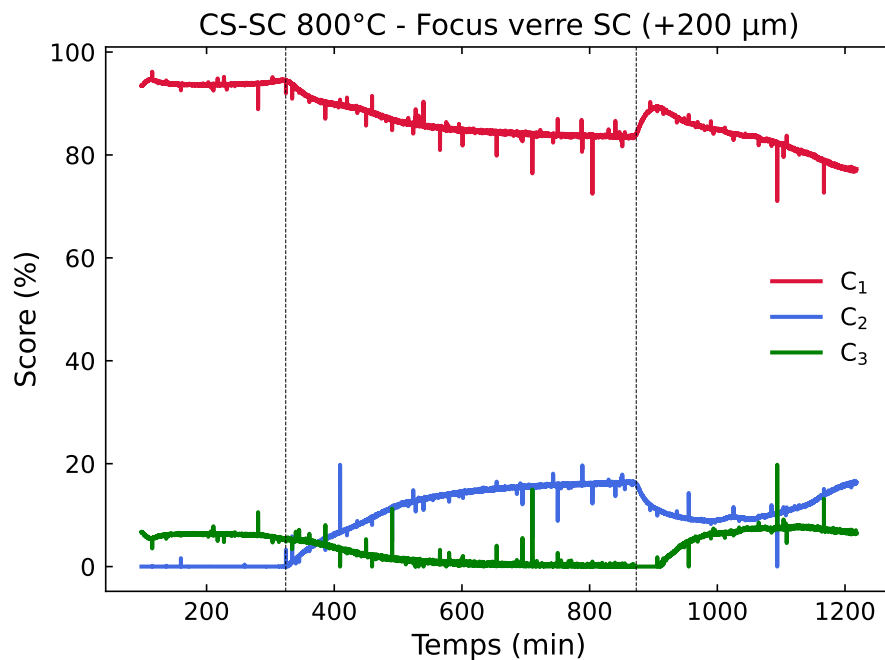


FIGURE 5.38 – Évolution du score des composante sur la série temporelle. Les lignes verticales démarquent les changements de comportements en trois phases temporelles.

Les différences de comportement observées entre les verres CS et SC méritent une analyse fine de la stabilité thermodynamique des phases wollastonite (CaSiO_3) et dévitrée ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$) en fonction du ratio CaO/SiO_2 dans les compositions. La rationalisation des tendances reportées par les composantes nécessiterait de quantifier la stabilité et la proportion des phases en présence en fonction de la composition. Ceci pourrait être réalisé expérimentalement, en traitant à 800°C une série de compositions synthétisées entre CS et SC, ou en procédant à des calculs d'équilibres thermodynamiques sur une série de compositions avec FactSage.

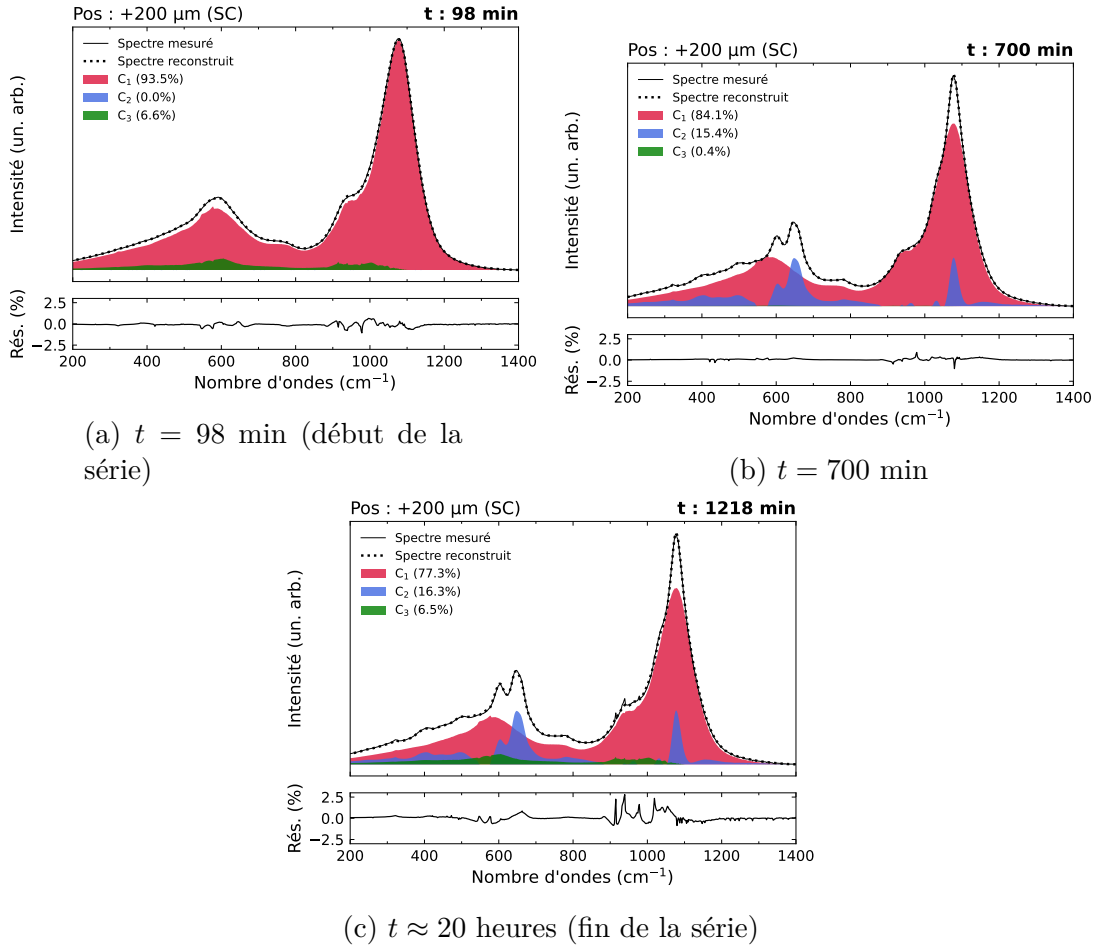


FIGURE 5.39 – Reconstructions de spectres Raman obtenus à différents moments du recuit.

5.3.6 Conclusion des analyses Raman en température

Nous avons présenté le développement d'un dispositif expérimental permettant l'observation d'une interface de couple de diffusion et l'évolution de la réponse spectrale de chaque côté de cette interface par spectroscopie Raman *in situ*.

La comparaison de spectres Raman acquis à température ambiante et à 800-1200°C sur plusieurs échantillons a mis en évidence que les spectres acquis *ex situ* rendent convenablement compte des contrastes structuraux mesurés *in situ* entre deux liquides fondus. Ceci confirme que les caractérisations Raman et RMN réalisées *ex situ* sur les échantillons de diffusion constituent une bonne représentation de l'évolution de la structure dans le liquide.

Des premières mesures réalisées *in situ* sur un couple de diffusion CaO-SiO₂ ont permis d'observer la progression d'un front de diffusion et de cristallisation par la décomposition NMF d'une série d'acquisitions temporelles. Les comportements reportés par l'évolution

du score des composantes avec le temps ont pu être associés à la cristallisation d'une phase dévitrifiée avec le front de diffusion, puis une modification de la phase vitreuse une fois la saturation atteinte.

5.4 Conclusion

L'utilisation de méthodes d'imagerie spectroscopique de haute résolution spatiale a permis de sonder l'évolution structurale à différentes échelles sur les profils de diffusion et de les comparer aux comportements observés sur les profils de concentration.

En imagerie Raman, ceci a pu être réalisé en développant une approche statistique basée sur l'analyse des importants jeux de données générés. Des composantes spectrales partielles ont pu être identifiées et associées aux directions d'échange définies par les vecteurs propres de la matrice de diffusion.

Pour la première fois, nous présentons une expérience d'imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire réalisée sur un gradient de composition à l'état solide massif. Cette analyse a permis l'obtention de données structurales sélectives le long d'un profil de diffusion.

Par ces deux méthodes, nous avons mis en évidence que la structure locale sondée sur un profil de concentration obtenu par diffusion est identique à la structure d'un verre synthétisé de même composition, indifféremment du chemin de diffusion emprunté pour atteindre cette même composition.

Enfin, nous avons montré que le phénomène de diffusion et ses conséquences sur les équilibres de phases locaux peuvent être suivis *in situ* par spectroscopie Raman. Cette expérience ouvre la porte vers d'autres études sur ce principe, en cherchant à choisir des zones de composition/température excluant tout début de cristallisation.

Conclusion

La diffusion chimique est impliquée tout au long du processus d'élaboration des produits verriers, depuis l'homogénéisation du mélange fondu à haute température jusqu'aux opérations de fonctionnalisation et de mise en forme au-dessus de la température de transition vitreuse. Cette contribution peut être recherchée pour certains procédés, ou au contraire induire des phénomènes non désirés tels que la cristallisation ou la séparation de phase. Une bonne compréhension des phénomènes diffusifs sur de larges gammes de température et de composition est donc cruciale pour le contrôle et la modélisation des procédés industriels.

Les verres d'oxydes sont des systèmes complexes, fortement polymérisés, où il est nécessaire de prendre en compte la mobilité couplée des composants pour décrire les phénomènes de diffusion. Une approche de la diffusion chimique pour l'étude des multiples gradients de concentration dans ces systèmes multi-composants est le formalisme de la matrice de diffusion et ses vecteurs propres et valeurs propres. Ce formalisme a été introduit par les communautés de la métallurgie et des sciences de la Terre depuis la seconde moitié du siècle dernier. Au cours des dernières années, ce formalisme a été appliqué rigoureusement pour acquérir des données relatives à la mobilité couplée dans des systèmes verriers d'intérêt industriel (BNS, NCS, NCAS, NCASZ). Ces études ont déterminé des réactions d'échange permettant de décrire les comportements diffusifs dominants dans des petits espaces de composition, et dont la validité a pu être observée au-delà par l'étude de phénomènes de cristallisation ou de l'interaction avec un réfractaire. Cependant, la panoplie de données disponibles à l'heure actuelle couvre principalement des domaines de composition riches en oxydes modificateurs (alcalins et alcalino-terreux). Or, les interactions du verre fondu avec son environnement lors des procédés d'élaboration impliquent fréquemment l'homogénéisation de gradients de grande amplitude, notamment des oxydes formateurs (SiO_2 et Al_2O_3). C'est le cas par exemple à haute température lors de la dissolution de matières premières, ou de l'interaction du mélange fondu avec l'enceinte réfractaire du four. Ces forts gradients de concentration des oxydes formateurs impactent les propriétés macroscopiques, telles que la viscosité ou la densité, mais supposent également une évolution de l'environnement structural moyen des espèces entre un environnement très dépolymérisé (riche en alcalins et alcalino-terreux) et un environnement où les unités structurales sont fortement connectées. Un point d'intérêt est le rôle particulier de l'aluminium, qui par son déficit de charge vis-à-vis du silicium en coordinence tétraédrique impose à des cations modificateurs d'adopter un rôle de compensateur de charge, modifiant ainsi leur environnement et leur rôle dans le réseau vitreux. Jusque-là, cette dimension structurale n'a pas été rigoureusement étudiée. En particulier, les domaines de composition étudiés dans les

aluminosilicates ne permettent pas de rendre compte de l'impact de la concentration en aluminium sur la cinétique et les mécanismes d'échange.

Dans l'optique d'apporter des éléments de réponse sur le rôle de l'aluminium dans les phénomènes diffusifs, cette thèse avait pour objet d'étudier la mobilité couplée à haute température dans le quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sur une large gamme de composition. Pour compléter les données disponibles en deux points du système (NCS à 0 mol% Al_2O_3 , et NCAS à 7 mol% Al_2O_3), nous avons considéré deux espaces de composition, de concentration moyenne en aluminium de 3 et 15 mol%, désignés M3 et M15 (Matrices de diffusion calculées pour une composition moyenne de 3 et 15 mol% Al_2O_3). Ces deux domaines permettent de couvrir une gamme s'étendant des compositions type « float » contenant quelques % d'aluminium, jusqu'à des compositions proches du domaine peralumineux.

Dans chaque espace de composition, un protocole rigoureux a été mis en place afin de déterminer des matrices de diffusion robustes et comparables. Pour cela, douze verres ont été synthétisés dans l'optique de réaliser six couples de diffusion, chacun impliquant deux gradients opposés de 5 wt%. La gamme de température d'intérêt pour cette étude s'étend de 1200 à 1500°C, soit en amont des procédés d'élaboration verriers. La forte différence de composition et de propriétés physico-chimiques entre les compositions hautement peralcalines (peu de compensateurs, $R=(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3 \gg 1$) et faiblement peralcalines (la majorité de la population Na/Ca est compensateur de charge des tétraèdres AlO_4^- , $R \approx 1$) a exigé une stratégie particulière quant au choix des conditions expérimentales. Afin d'obtenir des données comparables, nous avons choisi de travailler dans des conditions iso-viscosité, sur l'approximation que la mobilité des formateurs est proportionnelle à cette grandeur. Selon cette approche, nous avons comparé les données M15 obtenues à 1500°C avec les données M3 et de la littérature à 1200°C.

Les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice de diffusion ont été déterminés dans les deux espaces de composition à partir des profils de diffusion. Par rapport aux données de diffusion existantes (NCS et M7), les données mettent en évidence deux domaines de comportements différents. Le premier inclut tous les milieux peralcalins jusqu'à la ligne de compensation de charge (profils M3 et majorité de profils M15). Le second concerne uniquement les profils impliquant des verres compensés (verres enrichis en aluminium et appauvris en sodium/calcium de l'espace M15, AN et AC). En exploitant tout d'abord l'ensemble des profils obtenus sur des échanges peralcalins, il a été observé que la réaction d'échange dominante impliquant l'inter-diffusion du sodium et du calcium persiste sur toute la gamme de composition. Cela semble indiquer que la réaction d'échange identifiée par le traitement de la matrice de diffusion est indépendante du rôle

du calcium ou du sodium dans le réseau. A l'inverse, les réactions d'échange minoritaires impliquant une combinaison des formateurs évoluent entre le ternaire et les compositions proche-peralumineux en impliquant une proportion croissante d'aluminium. Dans M15, l'apparition de composantes CaO et Na₂O du même côté que l'Al₂O₃ dans ces réactions semble identifier la contribution des compensateurs de charge dans ces échanges. L'impact de la concentration en aluminium se retrouve principalement sur la cinétique de ces échanges, quantifiée par les valeurs propres de la matrice de diffusion. Plus particulièrement, la cinétique de l'échange majoritaire Na₂O-CaO diminue exponentiellement avec la concentration en Al₂O₃. Deux causes peuvent être à l'origine de cette dépendance. D'une part, la substitution de Na₂O/CaO par Al₂O₃ diminue la population d'espèce diffusantes. D'autre part, celles-ci changent d'environnement en adoptant une configuration de compensateur de charge à proximité des tétraèdres AlO₄⁻.

Les observations énoncées précédemment s'appliquent parfaitement à tous les profils obtenus dans un environnement peralcalin. Dans l'espace M15, des comportements singuliers ont été remarqués dans deux échanges impliquant deux compositions situées de chaque côté de la ligne de compensation de charge (R=1) : les échanges Al₂O₃-Na₂O (AN-NA) et Al₂O₃-CaO (AC-CA). En effet, les profils obtenus à 1500°C sur ces échantillons montrent une asymétrie marquée du côté de l'environnement peralumineux, se traduisant principalement par des distances de diffusion remarquablement grandes des oxydes formateurs SiO₂ et Al₂O₃. Des *uphill* de grande amplitude impliquant ces espèces ont notamment été constatés, exprimant des couplages importants des formateurs avec les autres composants dans ces verres. La représentation de ces profils particuliers dans l'espace des compositions et dans l'espace des vecteurs propres déterminés sur les profils peralcalins a mis en évidence que ces chemins de diffusion asymétriques peuvent toujours être décrits par une combinaison linéaire des mêmes vecteurs propres. Les réactions d'échange sont donc conservées dans les deux environnements. En revanche, leur hiérarchie évolue lors du passage de la ligne de compensation. Plus particulièrement, le vecteur minoritaire dans les compositions peralcalines devient majoritaire dans les compositions peralumineuses. Les comportements observés peuvent donc être expliqués par une évolution des valeurs propres des réactions d'échange le long des profils lorsque l'environnement structural varie significativement. Ces résultats montrent qu'un jeu de vecteurs propres est capable de décrire les comportements observés sur des gradients importants de formateurs. En revanche, une dépendance des valeurs propres est à incorporer pour être capable de modéliser l'ensemble des profils. Cela met en évidence que les phénomènes observés sont le résultat de couplages multi-linéaires entre les directions d'échanges. L'ensemble des résultats ne demande pas d'introduire de terme non-linéaire (quadratique ou supérieur) ; il est

parfaitement décrit par le formalisme d'algèbre linéaire de la matrice.

Le second axe de cette étude, faisant sa grande originalité, a consisté en l'étude structurale systématique des échantillons de diffusion par diverses techniques spectroscopiques. Cette approche microscopique de la diffusion permet de corréler des informations sur la mobilité des composants, telle que décrite par les matrices de diffusion issues des profils de concentration macroscopiques, aux réarrangements structuraux le long des profils. Pour cela, des techniques spectroscopiques d'analyse résolues spatialement (Imagerie Raman et Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)) ont été exploitées et adaptées pour accéder à des informations sur l'environnement local des espèces. Grâce aux hautes résolutions atteintes, de l'ordre de 1 à 100 μm , il est possible de suivre précisément l'évolution de la structure le long des profils de concentration mesurés par microsonde.

Grâce au couplage des deux techniques d'imagerie employées, nous avons mis en évidence que la structure locale sondée sur un profil de concentration obtenu par diffusion est identique à la structure d'un verre synthétisé de même composition, indifféremment du chemin de diffusion emprunté pour atteindre cette même composition. La démonstration de cette propriété des profils de concentration par deux techniques sondant des échelles spatiales et temporelles différentes constitue une preuve robuste que chaque point (aux échelles sondées) d'un profil de concentration équivaut à un équilibre thermodynamique local. Cette considération est cruciale pour la prédiction des propriétés physico-chimiques le long de gradients de concentration par des modèles utilisant les concentrations en paramètres d'entrée. De plus, nous mettons en évidence que l'analyse d'un unique échantillon par des techniques d'imagerie renferme des données structurales sur une très large gamme de composition. Des spectres de compositions différentes peuvent être obtenus avec des résolutions spatiales plus fines que celles des techniques d'analyse chimique. D'autre part, l'association des grands volumes de données obtenus par les techniques d'imagerie ouvre la possibilité de réaliser des analyses statistiques poussées de la structure locale pour une large gamme de composition. Ces traitements permettent d'accéder à des tendances représentatives de l'influence d'un composant ou d'une réaction d'échange sur les spectres. En analysant des jeux de données de spectres Raman par décomposition NMF, nous avons identifié des ensembles de vibrations pouvant être reliés aux réactions d'échange de la matrice de diffusion. Sur les profils d'imagerie par résonance magnétique nucléaire, nous avons également constaté que l'évolution de l'environnement de l'aluminium est fortement couplée à la concentration en sodium, plus qu'à sa propre concentration ou qu'à celle des autres composants.

Enfin, nous avons entrepris de valider nos observations structurales par le suivi *in situ* d'un couple de diffusion par spectroscopie Raman. Cette approche a demandé un déve-

loppement expérimental spécifique. Une première expérience réalisée à 800°C a montré la possibilité de suivre un front de diffusion. Dans ces conditions, nous avons pu observer le couplage de la propagation d'un front de diffusion avec la cristallisation de phases thermodynamiquement stables.

L'ensemble du travail réalisé a permis d'enrichir les connaissances fondamentales sur la dynamique et la dimension structurale des phénomènes de diffusion chimique dans un système multicomposant d'intérêt pour l'industrie du verre plat. La variété de données obtenues ouvre de nouvelles possibilités pour les outils de modélisation des phénomènes diffusifs dans les systèmes verriers complexes, mais montre aussi tout le potentiel de cette approche, qui peut intéresser bien d'autres domaines (couches minces, etc. . .)

Perspectives

A court terme, les données de diffusion issues de cette thèse pourront être exploitées pour être intégrées dans les grands modèles des processus industriels, permettant de prédire la digestion des matières première et l'homogénéisation par diffusion chimique du mélange fondu. Ces modèles pourront également être utilisés en combinaison avec les données obtenues dans un système contenant du zirconium pour prédire la corrosion des réfractaires et son impact sur la composition du verre.

Ce travail a soulevé plusieurs questions quant au modèle de diffusion multicomposante et ouvre plusieurs pistes de travail pour construire un modèle prédictif robuste. Tout d'abord, les comportements singuliers observés dans les environnements peralumineux méritent d'être consolidés par plus d'observations dans ces compositions avant de considérer une complexification des systèmes. Toutefois, la synthèse de ces échantillons sous une forme massive peut s'avérer problématique. L'élaboration d'échantillons de petits volumes par lévitation aérodynamique ou sous forme de couches minces sont des directions possibles. Enfin, nos résultats semblent justifier un effort pour construire un modèle capable de prendre en compte une variation des valeurs propres avec la composition afin de couvrir de larges gammes de composition et d'environnement structural.

Enfin, les développements expérimentaux initiés au cours de cette étude ouvrent de nombreuses possibilités pour l'étude structurale ex situ et in situ de gradients de composition chimique. Pour commencer, l'association de l'imagerie spectroscopique à l'analyse statistique a montré une grande fiabilité et peut être appliqué à d'autres systèmes pour identifier une dépendance des variations structurales avec la composition. Des algorithmes de machine learning pourraient ainsi être entraînés avec des jeux de données importants. Un point particulièrement intéressant pour enrichir les données à notre disposition est

l'exploitation de l'IRM dans des solides inorganiques pour extraire des informations sélectives. Nous avons démontré l'utilité de cette technique sur un échantillon impliquant un très faible contraste de composition et d'environnement structural. Il serait à ce titre intéressant d'étudier une interface beaucoup plus contrastée entre des milieux vitreux ou cristallins. Le couplage de toutes ces méthodes avec les simulations numériques (dynamique moléculaire, *ab initio*) offre une perspective intéressante pour compléter les capacités de modélisation de la mobilité atomique à haute température. Enfin, le dispositif conçu pour la spectroscopie Raman in situ a prouvé être adapté à l'étude d'une interface. Le suivi au cours du temps des modifications induites d'un côté de l'interface ouvre la possibilité d'une étude cinétique des réarrangements microscopiques se produisant sur un front de diffusion.

Annexe A

Caractérisation des plaques de verres par imagerie Raman

High-sensitivity Raman imaging of the surface of casted glass plates

M. Jacquemin¹  | P. Simon¹  | A. Canizarès¹  | L. Hennet^{1,2}  | C. Bessada¹  | D. Skrelic³ | E. Guillard³  | E. Burov³ 

¹CNRS, UPR 3079 CEMHTI, Univ. Orléans, Orléans, F-45071, France

²Now at CNRS, UMR7374 ICMN, Univ. Orléans, Orléans, F-45071, France

³Surface du Verre et Interfaces (UMR 125), CNRS/Saint-Gobain Research Paris, 39 quai Lucien Lefranc, Aubervilliers, 93300, France

Correspondence

M. Jacquemin, CNRS, UPR 3079 CEMHTI, Univ. Orléans, Orléans, F-45071, France.
Email:
maxime.jacquemin@cnrs-orleans.fr

Funding information

Agence Nationale de la Recherche, Grant/Award Number: ANR-11-EQPX-36 and ANR-17-CE08-0019

Abstract

Glass manufacturing processes are prone to induce local fluctuations of the glass properties, to which Raman spectroscopy is highly sensitive. In this work, Raman imaging is used to investigate the homogeneity of the Raman response at the surface of casted aluminosilicate glass pieces. Samples were probed at constant focus depth across $7 \times 7 \text{ cm}^2$ surfaces using $500 \mu\text{m}$ spatial steps, resulting in unusually large and detailed Raman images. We show that the extent of modification of the Raman response is small across the scanned area and that the information is mostly carried by the spatial representation of properly selected Raman parameters. Specifically, detailed macroscopic patterns correlating to the glass casting process were obtained from Raman parameters of two distinct Raman modes: the Si-O stretching mode involving Q^2 tetrahedral units, and the Si-O-Si bending vibrations envelope in the low-wavenumber range. The contrasts on the Raman images are assigned to fine local variations of fictive temperature (and hence of cooling rate) and chemistry resulting from the manufacturing process. From the evolution of these parameters across the surface of the sample, we were able to identify areas consisting of material from different stages of the casting. Structural and chemical changes originating from the manufacturing process are therefore printed at the surface of the glass pieces, and their fingerprint revealed by Raman imaging.

KEYWORDS

glass processing, glasses, Raman imaging

1 | INTRODUCTION

Raman spectroscopy is a commonly used technique for the study of the local range order in glasses and melts.^[1] It is appreciated for its non-destructive nature, and its versatility and relative ease of use make it particularly suitable to perform in situ characterizations in extreme conditions.^[2–8] Modern Raman instruments are now capable of acquiring large datasets of quality spectra within reasonable timescales, allowing for spatial mapping of surfaces ranging from a few μm^2 to several cm^2 while maintaining submicronic spatial resolutions. A visualiza-

tion of the probed surface can then be generated using relevant Raman spectral parameters, typically position, width, or intensity of a characteristic Raman mode. The resulting image conveys information on the uniformity of the Raman response across the surface, indicating local composition, structure, or phase fluctuations, for example. Coupling imaging with the high sensitivity that modern systems can achieve allows for the identification of fluctuations otherwise not visible by simple spectra comparison, offering new insights on cultural heritage materials,^[9] ceramics,^[10,11] glasses,^[12] or powdered carbon materials.^[13]

Most industrial glasses are synthesized through macroscopic processes such as the industrial “float” and “fusion-draw” processes, injection molding, or at smaller scales by casting. Due to their nature, these manufacturing steps occasionally induce viscosity, density, or composition gradients, and from these effects may result macroscopic variations of the glass properties that can be detrimental to the final products. Maintaining a good control over glass surface quality is of prime importance for the functionalization of glass surfaces, for example, as minor composition and density changes may result in critical alteration of the thin film stack properties. Unfortunately, although the human eye and widely used optic quality control systems are very sensitive to macroscopic variations of the glass properties, the detection of modifications induced at a smaller scale would require the use of techniques capable of achieving higher sensitivities.

In this regard, we present a Raman investigation of the surface of bulk casted glass samples of compositions close to commercially available window glass. Using spatially resolved Raman spectroscopy and imaging, we probed microscopic fluctuations over large surfaces. The homogeneity of the Raman response at the surface of the samples is assessed and implications are discussed.

2 | METHODS

2.1 | Sample preparation

A series of glass samples was synthesized in the composition range 14.3–19.3 wt% (14.1–19.1 mol%) Na_2O , 11.2–16.2 wt% (12.2–17.6 mol%) CaO , 2.5–7.5 wt% (1.5–4.5 mol%) Al_2O_3 , and 62–67 wt% (62.9–68.2 mol%) SiO_2 . For this procedure, 1.2 kg batches were prepared from industrial grade sand, limestone, sodium carbonate and calcined alumina, with the addition of 300 ppm of coke as fining agent. The mixtures were then melted at 1,550°C for 4 h in a Joule-heated furnace and mechanically stirred every hour. The melts were casted onto a $\sim 10 \times 10 \times 3 \text{ cm}^3$ steel shape, air-quenched, and annealed for 3 h at their respective annealing points before slowly cooling down to room temperature. This procedure consistently yielded clear, bubble-free, and visually homogeneous glass plates (Figure 1). The chemical homogeneity of samples synthesized by this procedure was assessed by electron microprobe analysis (EMPA) in a prior study on samples of similar volume and compositions, which showed to be homogeneous with standard deviations below 0.02 wt%.^[14] For the sake of simplicity, this paper will highlight results from a sample that is at the center of the composition range. This glass will be denoted C_0 and is composed as follows: 16.8 wt% (16.5 mol%) Na_2O , 13.7 wt% (14.9 mol%) CaO , 5.0 wt% (3.0 mol%)

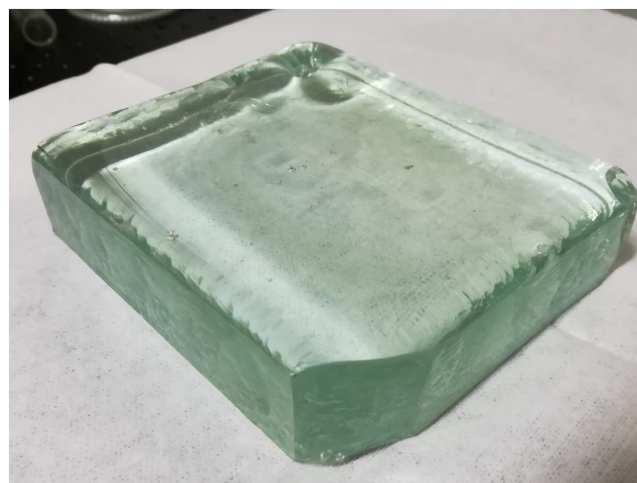


FIGURE 1 Example of synthesized glass plate (dimensions: $10 \times 10 \times 3 \text{ cm}^3$) [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

Al_2O_3 , and 64.5 wt% (65.5 mol%) SiO_2 . Compositions of the whole sample set are provided in Table S1 (supporting information). Results from all characterized glasses are also provided in the supporting information.

2.2 | Raman mapping

Raman images were collected point by point on a Renishaw Invia™ Qontor® confocal microscope in backscattering geometry. The glass pieces were mounted as whole on custom sample holders and excited under a 514 nm laser operating at a power of 50 mW and focused through a 50× long focal objective. A surface of $7 \times 7 \text{ cm}^2$ was probed by 500 μm steps in both dimensions, resulting in $141 \times 141 = 19,881$ acquisitions per sample. The counting time was 10 s per spectrum, which allowed to record data of good quality while maintaining a reasonable experiment time of approximately 2.5 days. All measurements were recorded at room temperature. The frequency and intensity stability of the device are improved by specific temperature control of the whole spectrometer room, leading to a stability frequency better than 0.1 cm^{-1} over 24 h.^[15]

During the acquisitions, the focus was set 10 μm below the surface to minimize surface effects. In addition, we used Renishaw's LiveTrack™ focus tracking feature to accommodate the curviness of the casted samples. This feature ensures minimal variations in focus quality over the duration of the experiment. This is done by automatically adjusting the stage height during each (x, y) translation, so that the laser spot size matches a reference focus that was set 10 μm below the surface. As a result, we were able to record data while accurately following the curvature of the samples (Figure 2).

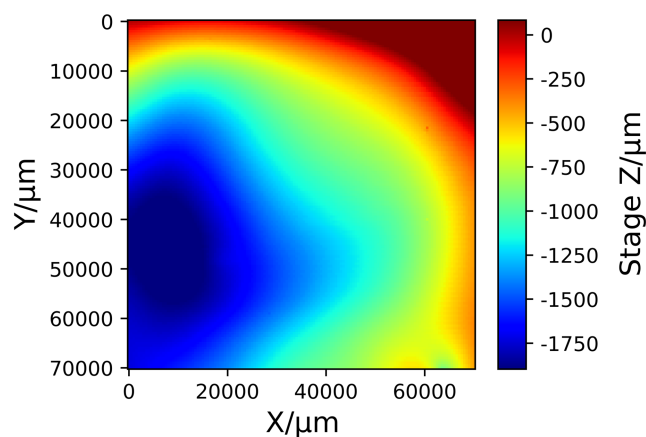


FIGURE 2 Variation of Raman spectrometer stage height with position on glass sample C_0 . The spot size was recorded at the origin by focusing the laser 10 μm below the surface [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

2.3 | Data processing

All datasets were individually processed in the same manner using homemade Python routines. First, a PCA noise reduction was applied to the dataset in order to minimize the impact of the short accumulation time. The data were reconstructed using 10 components explaining $>99.9\%$ of the variance ratio. This step showed to greatly improve the quality and readability of the spectra. Background variations were corrected by subtracting the minimum value of each spectrum. Finally, all spectra were normalized to their total integrated area.

3 | RESULTS

The Raman response of the glass sample is first assessed by averaging the processed dataset into an average spectrum (Figure 3). We consider this to be a good approximation of the overall response as only small variations are expected within the large dataset. This assumption is supported by the first component of a PCA decomposition on the processed data accounting for more than 99% of the total variance ratio, thus implying only minor modifications of the average structure across the probed surface. The spectrum exhibits two broad features around 590 and 1,090 cm^{-1} , the latter including a weaker, well-defined peak at 950 cm^{-1} . These observations are consistent with literature data on sodium- and calcium-containing silicates and aluminosilicates.^[2,16–22] At low wavenumbers (200–700 cm^{-1}), the Raman signal mostly originates from Si-O-Si bending vibrations, providing information on bond angles and network connectivity. The bands at ~ 590 and ~ 490 cm^{-1} are typically associated to the breathing modes of three- and four-member tetrahedra rings observed in vitreous silica, also referred to as the D_2 and D_1 bands.^[19,20,23–25] In the 850–1,250 cm^{-1} range, the high-wavenumber enve-

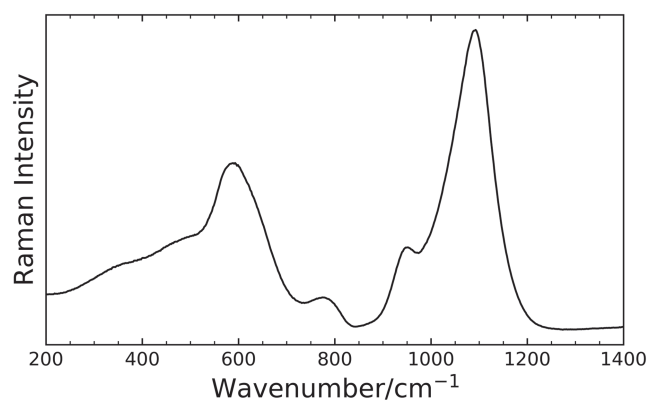


FIGURE 3 Average Raman response of glass sample C_0

lope arises from the convoluted signals of T-O (T = Si, Al) stretching vibrations involving Q^n tetrahedral units (Q^n is a TO_4 tetrahedron sharing n bridging oxygens with other tetrahedra) and contains information on the local structure of the aluminosilicate network. Specifically, the contributions at 950 and 1,090 cm^{-1} observed here are reported to mainly originate from Q^2 and Q^3 structural units, respectively.^[16,18,26] Average spectra of the other glass samples exhibit the same features, with composition-induced variations as the proportion of network formers (Si, Al) and modifiers (Ca, Na) changes. This comparison is provided in Figure S1.

In Figure 4, we illustrate the dataset quality by comparing Raman spectra recorded across the analyzed surface at fixed X position. Apart from rare instances of background variations due to fluorescence or surface pollution, only minor fluctuations are observed, and one may argue that they all fall within experimental noise. Yet in some very localized events involving no more than a few neighbor spectra, we observe a small broadening of the 590 cm^{-1} band toward high wavenumbers, as well as fluctuations of the intensity of the Q^2 band at 950 cm^{-1} . Modifications of the broad 1,090 cm^{-1} band are not easily identifiable from this simple spectra comparison, limiting further analysis.

Raman images were reconstructed by simply using Raman intensities at different wavenumbers. Although this parameter should be interpreted with care when applied to the broad Raman response of amorphous materials, it presents the advantage of quickly providing information on the most affected vibrations without the need for additional processing. By scanning through the Raman intensity images across the spectral range, we uncovered a beautiful macroscopic wavy pattern, represented in Figure 5a using the Raman intensity at 950 cm^{-1} (I_{950}). This pattern is distinguishable on most of the spectral range, although presenting significant variations in image noise and contrast depending on the chosen wavenumber. Surprisingly, the most resolved images are obtained in

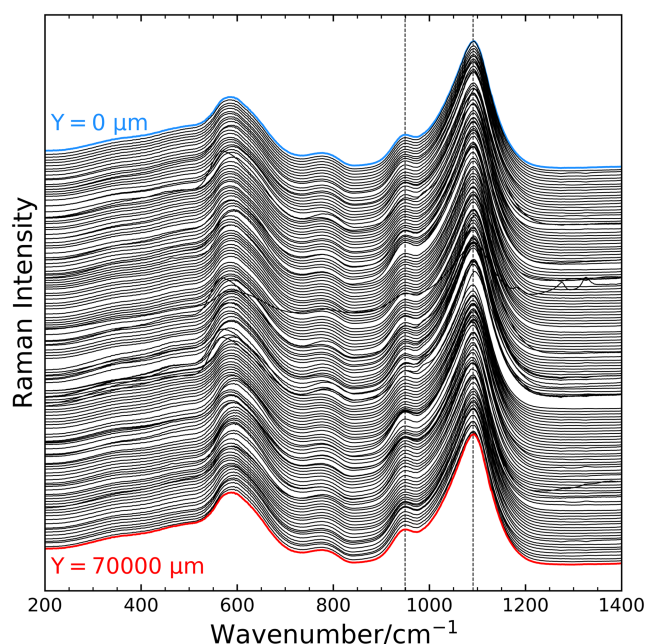


FIGURE 4 Comparison of all 141 processed Raman acquisitions across the sample at position $X = 35,000 \mu\text{m}$. The spectra are shifted vertically for clarity (note that successive spectra were recorded $500 \mu\text{m}$ apart from each other). Rare inconsistencies in vertical shift arise from residual background variations. Dashed lines indicate the 950 and $1,090 \text{ cm}^{-1}$ bands as guides to the eye [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

the vicinity of the 950 and 590 cm^{-1} features. Around the latter, we observe that Raman intensity images below and above 590 cm^{-1} are complementary to each other, and thus that the Raman spectral weight shifts from below to above 590 cm^{-1} (the reader may refer to Figure S2 to observe this particular behavior). A comparison of Raman spectra from contrasted areas of the image is provided in Figure 5b.

Despite a spatial step of $500 \mu\text{m}$, the macroscopic pattern in Figure 5a is remarkably detailed. It is characterized by singular wavy features that we shall describe as overlapping layers spreading outwards from the center of the image. These features become narrower near the center of the glass sample, where the melt was poured, and strikingly remind of what is occurring during the casting process, that is, the spreading of the viscous melt from the casting area. To illustrate this comparison, we recorded the casting of a sample silicate melt using an Infrared (IR) camera. Figure 6 shows a selection of images from the recording that were taken at key moments of the casting process. Looking at Figure 6a,b, it is clear that the temperature gradient at the surface of the casted sample exhibits a pattern that is very similar to that of the Raman image. In fact, all samples exhibit similar patterns at their surface, resulting in a range of figures evocative of the casting process (Figure S3).

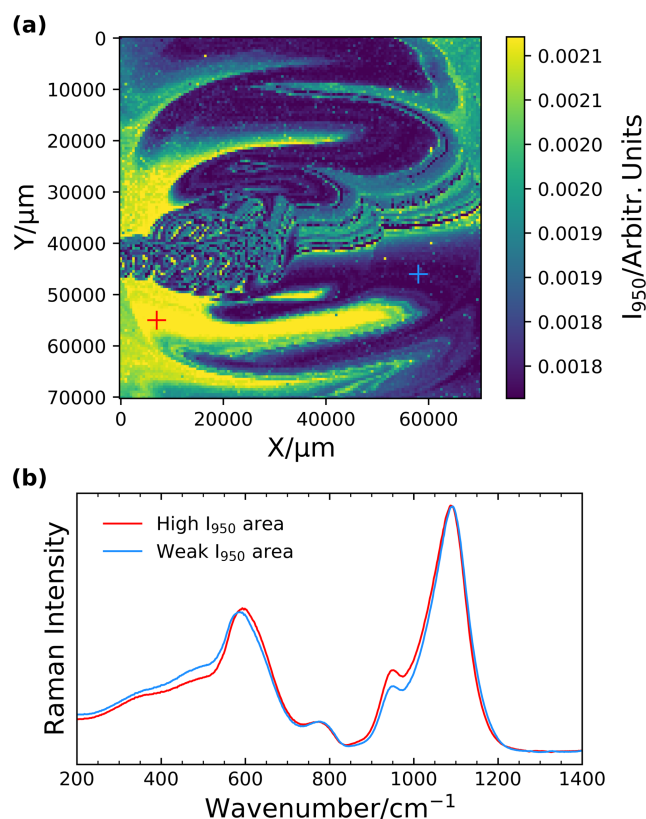


FIGURE 5 (a) Raman image of the sample surface, reconstructed using the Raman intensity at 950 cm^{-1} (I_{950}). (b) Normalized Raman spectra from areas of high and weak I_{950} . The spectra positions are indicated on the image by markers of same colors [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

The Raman image exhibits well-resolved boundaries between contrasted areas, indicating sharp changes in Raman response. The fluctuations appearing as noise in Figure 4 are then obviously spatially correlated in Figure 5a. It is also worth noting that Figure 5a does not appear to be correlated at all with the sample topography (Figure 2). The I_{950} parameter varies by up to $\sim 20\%$ across the surface of the sample; it is most intense on the left side of the image, and the lowest intensities are obtained in the folded layers described earlier. Considering the timeline of the casting process, we believe that areas exhibiting the highest I_{950} values likely consist of glass from the early stage of the casting (Figure 6a). Subsequently, the large wavy patterns represented by lower I_{950} values appear to be more representative of the material that was poured toward the end of the process (Figure 6b). As I_{950} increases, the broad $1,090 \text{ cm}^{-1}$ band slightly shifts to lower wavenumbers (Figure 5b), implying a decrease of the population of the more polymerized Q^n units. In addition, the 590 cm^{-1} band shifts toward high wavenumbers. This shift was anticipated from the Raman images around this feature and indicates changes in inter-tetrahedral Si-O-Si bond angles distribution and ring statistics. We probed the

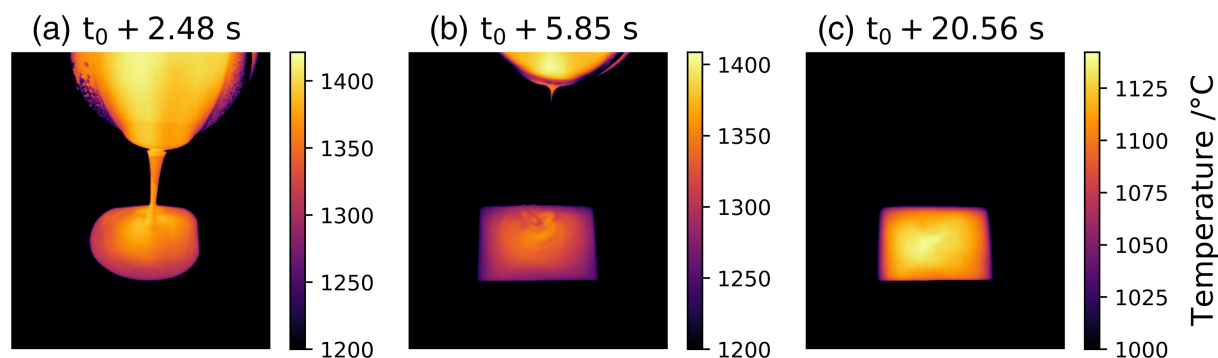


FIGURE 6 Infrared (IR) images of the casting of a silicate melt (Optris PI G7 640 Infrared Camera / $\lambda = 7.9 \mu\text{m}$), with t_0 the beginning of the casting process. Colorbars may be interpreted qualitatively, the process temperature being too close to the camera upper limit of $1,500^\circ\text{C}$. (a) Early stage of the casting process; the melt is poured over the metallic surface. (b) End of the casting process; the crucible is pulled away from the casting area, leaving a thin stream of melt in its path. (c) Casted glass sample after ~ 15 s of air-quenching [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

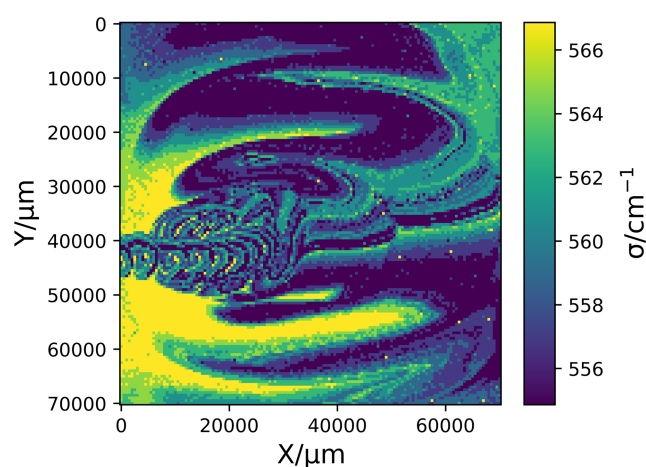


FIGURE 7 Evolution of Raman parameter σ , center of mass of the $200\text{--}730 \text{ cm}^{-1}$ envelope, across the surface of the sample [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

position of the low-wavenumber band by following the center of mass of the $200\text{--}730 \text{ cm}^{-1}$ envelope, introducing Raman parameter σ described by Deschamps et al.^[27] This parameter accounts for variations of network connectivity occurring upon changes in the medium-range order. It was used as an indicator of the densification ratio of vitreous silica at room temperature,^[27] and more recently for local mapping of fictive temperature variations in fused silica.^[28] In Figure 7, the representation of this parameter indicates that σ increases by $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ across the surface of the sample. The map exhibits the same well-resolved pattern as the intensity at 950 cm^{-1} , which emphasizes the strong correlation between the increase of both parameters and the casting process.

4 | DISCUSSION

Spatial reconstructions of the sample surface from Raman parameters I_{950} and σ evidence a correlation that materializes in the form of a macroscopic pattern evocative of

the glass casting process. Specifically, the early stage of the casting process is distinguished by higher Raman intensities at 950 cm^{-1} and the shift of the broad $200\text{--}730 \text{ cm}^{-1}$ feature toward higher wavenumbers. It is known that changes in Raman response of the Si-O bending envelope and the vibrational modes of Q^n structural units may arise from local composition, structure, or stress state fluctuations. Indeed, the bending and stretching massifs are strongly correlated, and it has been documented that the joint modifications of these envelopes may be used to identify variations in chemistry and processing temperature, for example.^[29,30]

It is obvious from the IR recordings that the Raman observables find some meaning in the sample thermal history. As soon as the melt begins to be casted, differences in quench rates will generate temperature gradients within the glass sample, as illustrated in Figure 6a. Naturally, higher cooling rates are obtained when the $1,550^\circ\text{C}$ melt is rapidly cooled on the metallic surface. Follows a decrease of the cooling rate over time, resulting in a temperature gradient at the surface of the sample (Figure 6b) that will eventually homogenize upon further cooling (Figure 6c) and subsequent annealing. From a structural standpoint, the increase of the intensity of the Q^2 Si-O stretching mode in areas associated with the early stage of the casting process is consistent with a greater disorder of the Q^n entities and depolymerization of the silicate network in the high temperature melt. This result is in agreement with ^{29}Si NMR and Raman investigations of the influence of fictive temperature in different silicate systems.^[21,31–33] Additionally, σ values were also reported to increase with fictive temperature.^[28] From these observations, we infer that our thermal treatment properly relieved thermal stresses but was not sufficiently long to achieve full reorganization of the local structure. These local fluctuations are reflected in the Raman spectra, and Raman images thus reveal the fingerprint of T_f variations at the surface of the glass piece.

We did not attempt to correlate our Raman parameters with precise values of fictive temperature as this procedure would require a calibration curve and was thus beyond the scope of this work. It should be noted however that the range of σ values ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) obtained from our analysis is quite large compared to what was obtained in T_f mapping across ultra-short pulse (USP) laser modified samples.^[28] Moreover, it is unlikely that our process achieved comparable cooling rates and thus large T_f fluctuations. These considerations tend to indicate that cooling rate and T_f only partly account for the variations of parameters I_{950} and σ .

Assuming that internal stresses were properly relieved during the annealing procedure, modifications of the Raman spectra may also originate from local composition gradients at the surface of the glass piece. The network connectivity (and thus, Si-O bond angles) and Q^n speciation are intimately linked to composition. Higher proportions of network modifiers will decrease network polymerization, thus shifting the stretching envelope downward. Similarly, increasing proportions of modifiers content have shown to affect the 600 cm^{-1} feature in Na- and Ca-bearing aluminosilicates.^[22,34] Because Ca has a tendency to adopt a Q^2 conformation rather than Q^3 , we infer that the fluctuations in I_{950} may also be attributed to local variations of Ca (and Si) content at the surface of the glass piece.^[35] Considering that the extent of modification of I_{950} at the surface of a sample is smaller than the differences within the sample set, we estimate that these variations are $<1 \text{ wt\%}$. Lack of homogeneity of the melt may originate from insufficient mixing during the process and should be addressed. Unfortunately, chemical mapping was not performed on the samples as very few Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and X-ray Fluorescence (XRF) apparatus may accommodate such large and heavy (up to 1 kg) samples. A detailed investigation of the composition fluctuations at the surface of similar samples may be the subject of future work regarding this matter. Finally, we ruled out the influence from water content as vibrations from the Si-OH linkages were not detected in the $2,840\text{--}3,750 \text{ cm}^{-1}$ range.

5 | CONCLUSIONS

Raman imaging was used to probe local fluctuations of Raman response over centimeter-scale areas at the surface of casted glass samples. We observed that modifications of the Raman spectra across the surface of the sample are rather small and localized across the covered spectral range. Thanks to spatial correlation, structural information was extracted from what may be confused with noise by simple spectra comparison. Specifically, the reconstruc-

tion of high-quality Raman images evidenced macroscopic patterns of small local variations in Q^n speciation and Si-O-Si bending vibrations across the analyzed surface. The contrasts on the Raman observables show striking resemblance with IR images of the making of the sample and can therefore identify areas consisting of material from the early and late stage of the manufacturing process. The fluctuations likely originate from two combined effects: 1. Fictive temperature variations, induced by an evolution of the cooling rate over the course of the casting process. 2. Composition gradients within the crucible, probably due to insufficient mixing of the melt. Structural and chemical changes originating from the manufacturing process are therefore printed at the surface of the glass pieces, and their fingerprint revealed by Raman imaging. We believe that our results should not compromise the overall homogeneity of the samples at their core but rather highlight the sensitivity of Raman spectroscopy to accurately probe such microscopic inhomogeneities.

This work shows the interest of gathering and processing large datasets to properly assess chemical and structural homogeneity. Raman imaging is therefore particularly suited to the analysis of materials exhibiting a wide distribution of local environments, such as glasses. Large Raman images such as those provided in this paper may find applications in cultural heritage and geosciences, providing new insights on ancient manufacturing processes and geological phenomena.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the Glass formulation department of Saint-Gobain Recherche Paris (SGR Paris, Aubervilliers, France) for assistance in the synthesis of the glass samples, as well as N. Raimboux (CEMHTI, CNRS) for her help in the manufacturing of custom sample holders for the Raman measurements, and D. Mélice (SGR Paris, Aubervilliers, France) for the IR acquisitions. This research was conducted under funding from the Agence Nationale de la Recherche (ANR) MAGI project ANR-17-CE08-0019 and from the EquipeX PlaneX ANR-11-EQPX-36.

ORCID

M. Jacquemin  <https://orcid.org/0000-0002-3597-7271>
P. Simon  <https://orcid.org/0000-0001-9106-9975>
A. Canizarès  <https://orcid.org/0000-0002-2344-3838>
L. Hennet  <https://orcid.org/0000-0002-2992-4800>
C. Bessada  <https://orcid.org/0000-0002-9580-3900>
E. Gouillart  <https://orcid.org/0000-0002-3869-9967>
E. Burov  <https://orcid.org/0000-0002-8601-0300>

REFERENCES

- [1] D. R. Neuville, D. de Ligny, G. S. Henderson, *Rev. Mineral. Geochemistry* **2014**, 78(1), 509.
- [2] T. K. Bechgaard, G. Scannell, L. Huang, R. E. Youngman, J. C. Mauro, M. M. Smedskjaer, *J. Non. Cryst. Solids* **2017**, 470(May), 145. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.014>
- [3] I. Daniel, P. Gillet, B. T. Poe, P. F. McMillan, *Phys. Chem. Miner.* **1995**, 22(2), 74.
- [4] M. Dutreilh-Colas, A. Canizares, A. Blin, S. Ory, P. Simon, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, 94(7), 2087. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04426.x>
- [5] O. N. Koroleva, V. N. Anfilogov, A. Shatskiy, K. D. Litasov, *J. Non. Cryst. Solids* **2013**, 375, 62.
- [6] B. O. Mysen, J. D. Frantz, *Contrib. to Mineral. Petrol.* **1994**, 117(1), 1. <https://doi.org/10.1007/BF00307725>
- [7] D. R. Neuville, B. O. Mysen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60(10), 1727.
- [8] B. T. Poe, P. F. McMillan, B. Côté, D. Massiot, J. P. P. Coutures, *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77(7), 1832.
- [9] M. Maguregui, U. Knuutinen, J. Trebolazabala, H. Morillas, K. Castro, I. Martinez-Arkarazo, J. M. Madariaga, *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 402(4), 1529. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5276-9>
- [10] P. Colomban, M. Havel, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33(10), 789. <https://doi.org/10.1002/jrs.919>
- [11] O. A. Maslova, G. Guimbretière, M. R. Ammar, L. Desgranges, C. Jégou, A. Canizarès, P. Simon, *Mater. Charact.* **2017**, 129(May), 260. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.015>
- [12] Y. Liu, M. Shimizu, X. Wang, B. Zhu, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 477(1-3), 122.
- [13] A. Casanova, A. Gomis-Berenguer, A. Canizares, P. Simon, D. Calzada, C. O. Ania, *Materials (Basel)*. **2020**, 13(1), 217.
- [14] W. Woelffel, C. Claireaux, M. J. Toplis, E. Burov, E. Barthel, A. Shukla, J. Biscaras, M. H. Chopinet, E. Gouillart, *J. Non. Cryst. Solids* **2015**, 428, 121.
- [15] L. Mercury, K. I. Shmulovich, I. Bergonzi, A. Canizarès, P. Simon, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120(14), 7697. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01700>
- [16] S. A. Brawer, W. B. White, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63(6), 2421. <https://doi.org/10.1063/1.431671>
- [17] S. A. Brawer, W. B. White, *J. Non. Cryst. Solids* **1977**, 23(2), 261.
- [18] T. Furukawa, K. E. Fox, W. B. White, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75(7), 3226. <https://doi.org/10.1063/1.442472>
- [19] C. Le Losq, D. R. Neuville, *Chem. Geol.* **2013**, 346, 57. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009>
- [20] C. Le Losq, D. R. Neuville, P. Florian, G. S. Henderson, D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, 126, 495. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.010>
- [21] C. Levelut, R. Le Parc, A. Faivre, B. Champagnon, *J. Non. Cryst. Solids* **2006**, 352(42-49), 4495.
- [22] B. O. Mysen, M. J. Toplis, *Am. Mineral.* **2007**, 92(5-6), 933.
- [23] F. L. Galeener, *Solid State Commun.* **1982a**, 44(7), 1037.
- [24] F. L. Galeener, *J. Non. Cryst. Solids* **1982b**, 49, 53.
- [25] S. K. Sharma, J. F. Mammone, M. F. Nicol, *Nature* **1981**, 292(5819), 140.
- [26] P. McMillan, *Am. Mineral.* **1984**, 69(7-8), 622.
- [27] T. Deschamps, A. Kassir-Bodon, C. Sonnevile, J. Margueritat, C. Martinet, D. de Ligny, A. Mermet, B. Champagnon, *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, 25(2), 25402.
- [28] M. Bergler, K. Cvecek, F. Werr, M. Brehl, D. De Ligny, M. Schmidt, *Int. J. Extrem. Manuf.* **2020**, 2(3), 35001. <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ab9583>
- [29] P. Colomban, O. Paulsen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88(2), 390.
- [30] P. Colomban, A. Tournie, L. Bellot-Gurlet, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, 37(8), 841.
- [31] M. E. Brandriss, J. F. Stebbins, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, 52(11), 2659.
- [32] W. J. Malfait, W. E. Halter, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, 77(1), 1.
- [33] J. Tan, S. Zhao, W. Wang, G. Davies, X. Mo, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2004**, 106(3), 295.
- [34] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chem. Geol.* **2006**, 229(1-3), 173.
- [35] A. R. Jones, R. Winter, G. N. Greaves, I. H. Smith, *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, 293-295(1), 87.

SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of the article.

How to cite this article: Jacquemin M, Simon P, Canizarès A, et al. High-sensitivity Raman imaging of the surface of casted glass plates. *J Raman Spectrosc.* 2021;52:1048–1054. <https://doi.org/10.1002/jrs.6086>

Annexe B

Débruitage des spectres Raman par ACP

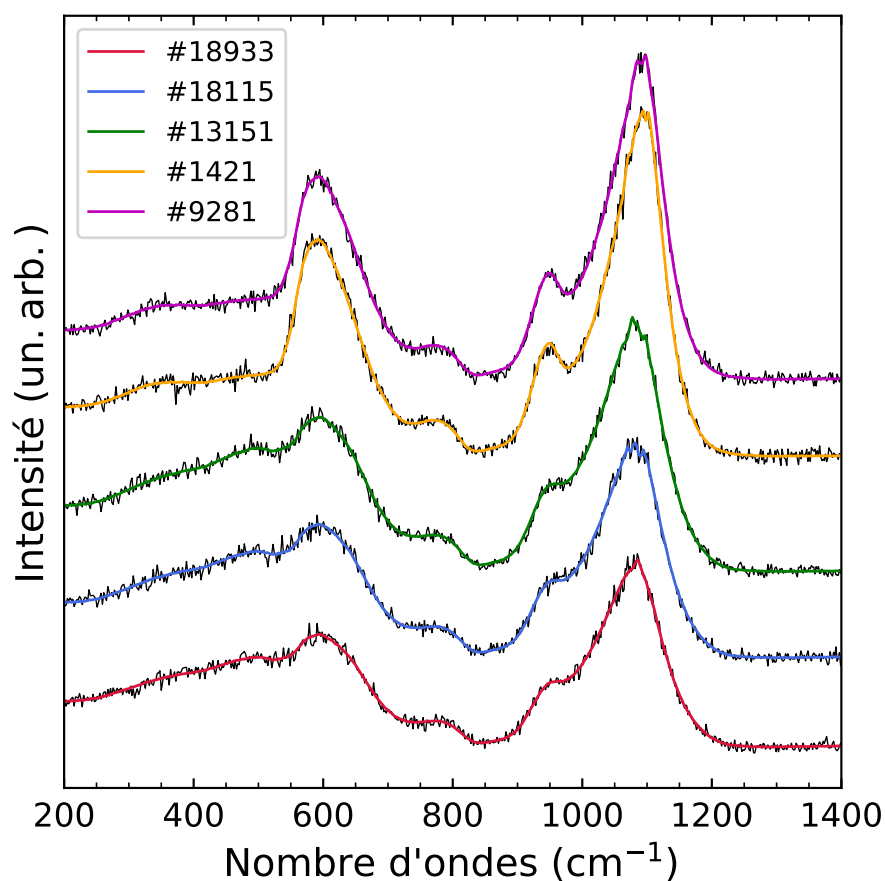


FIGURE B.1 – Comparaison de spectres Raman avant et après la procédure de débruitage par ACP ($n_{comp} = 10$). Les données brutes sont en noir, les spectres débruités en couleur. Données : profil M3 AN-NA 1200°C 20 min (20005 spectres).

Annexe C

Diffusion

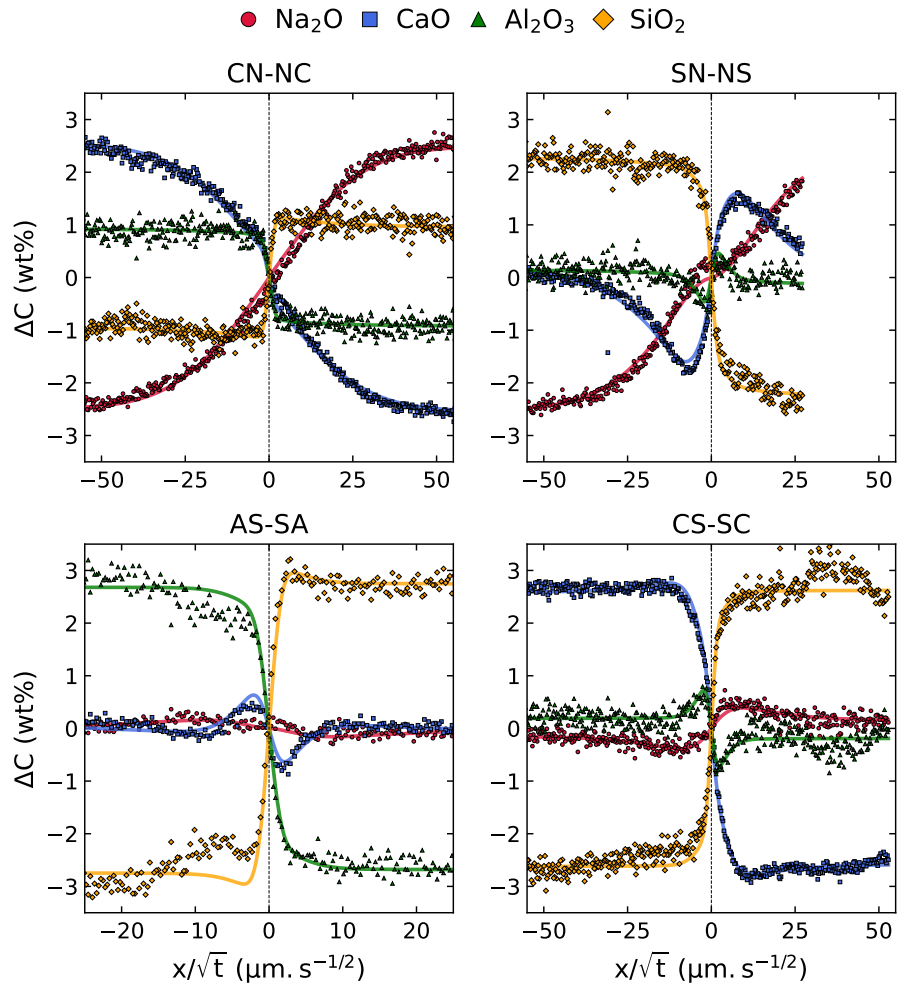


FIGURE C.1 – Profils de concentration (points) et ajustement (traits pleins) des échanges M15 1500°C 20 min en conservant les 4 échanges symétriques (AN-NA et AC-CA sont exclus).

Annexe D

Caractérisations structurales

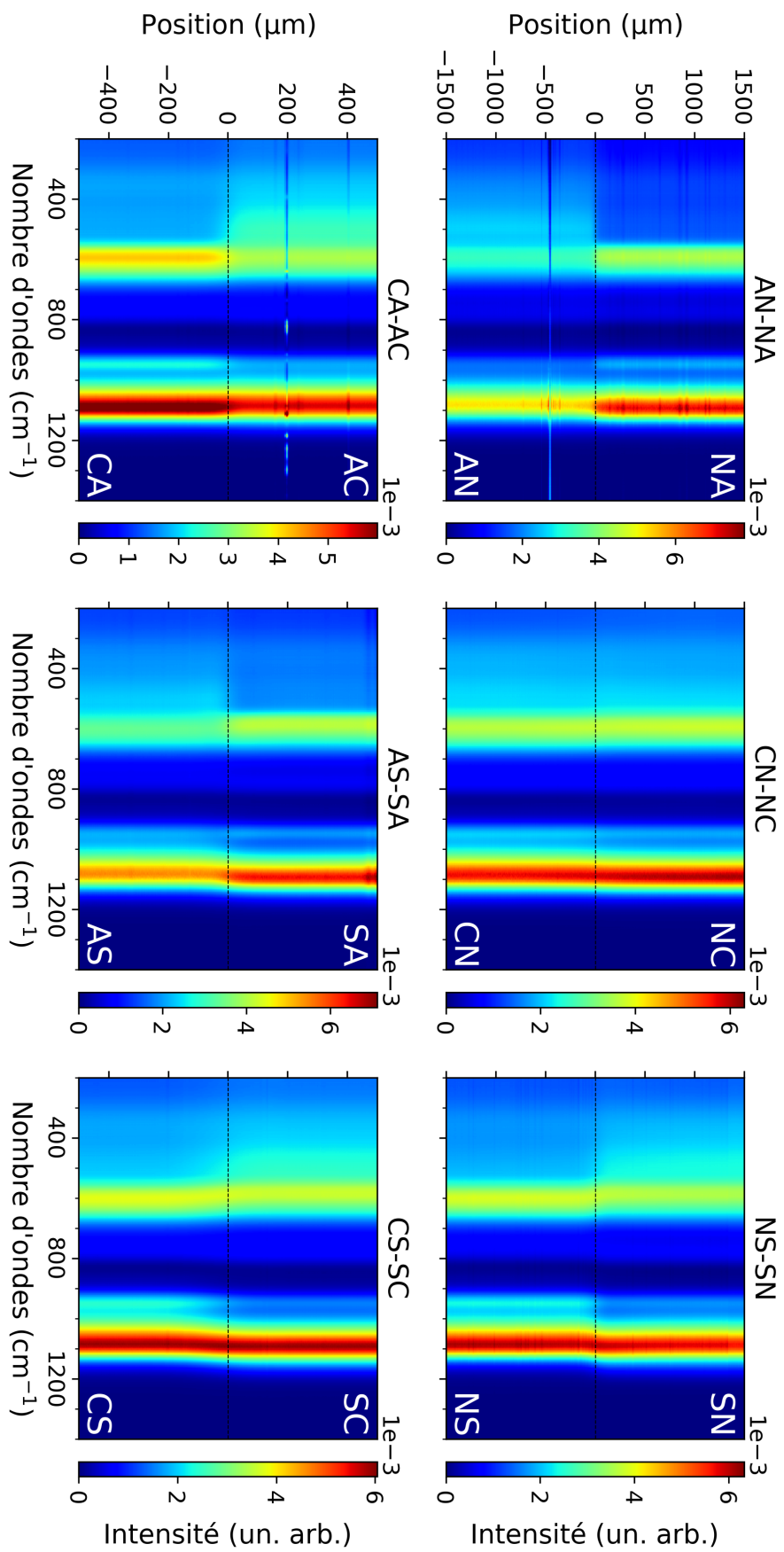


FIGURE D.1 – Spectrogrammes des échanges M3 1200°C.

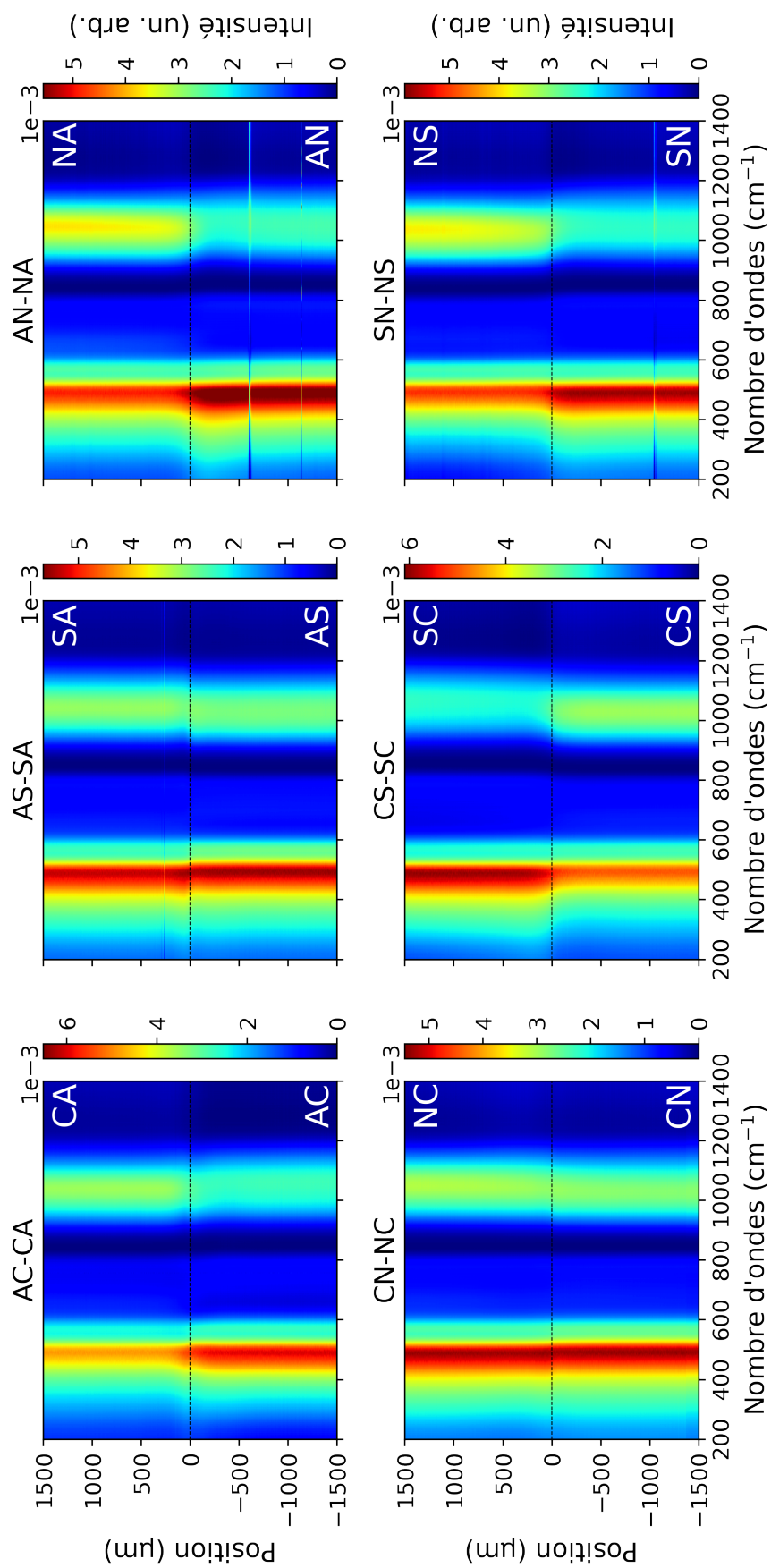


FIGURE D.2 – Spectrogrammes des échanges M15 1500°C.

Bibliographie

- Allu, A. R., Gaddam, A., Ganiseti, S., Balaji, S., Siegel, R., Mather, G. C., Fabian, M., Pascual, M. J., Ditaranto, N., Milius, W., Senker, J., Agarkov, D. A., Kharton, V. V., and Ferreira, J. M. F. (2018). Structure and Crystallization of Alkaline-Earth Aluminosilicate Glasses : Prevention of the Alumina-Avoidance Principle. *J. Phys. Chem. B*, 122(17) :4737–4747.
- Angeli, F., Delaye, J. M., Charpentier, T., Petit, J. C., Ghaleb, D., and Faucon, P. (2000). Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance : A ^{23}Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study. *J. Non. Cryst. Solids*, 276(1) :132–144.
- Bale, C., Bélisle, E., Chartrand, P., Decterov, S., Eriksson, G., Gheribi, A., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P., and Van Ende, M.-A. (2016). FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad*, 54 :35–53.
- Bale, C., Chartrand, P., Decterov, S., Eriksson, G., Hack, K., Ben Mahfoud, R., Melançon, J., Pelton, A., and Petersen, S. (2002). FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 26(2) :189–228.
- Bechgaard, T. K., Scannell, G., Huang, L., Youngman, R. E., Mauro, J. C., and Smedskjaer, M. M. (2017). Structure of MgO/CaO sodium aluminosilicate glasses : Raman spectroscopy study. *J. Non. Cryst. Solids*, 470 :145–151.
- Brawer, S. A. and White, W. B. (1975). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates. *J. Chem. Phys.*, 63(6) :2421–2432.
- Brawer, S. A. and White, W. B. (1977). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *J. Non. Cryst. Solids*, 23(2) :261–278.
- Brown, T. R., Kincaid, B. M., and Ugurbil, K. (1982). NMR chemical shift imaging in three dimensions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 79(11) :3523–3526.

- Caër, G. L. and Brand, R. A. (1998). General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids. *J. Phys. Condens. Matter*, 10(47) :10715–10774.
- Chakraborty, S., Dingwell, D. B., and Rubie, D. C. (1995a). Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂ : I. Experimental measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(2) :255–264.
- Chakraborty, S., Dingwell, D. B., and Rubie, D. C. (1995b). Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂ : II. Mechanisms, systematics, and geological applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(2) :265–277.
- Claireaux, C., Chopinet, M. H., Burov, E., Gouillart, E., Roskosz, M., and Toplis, M. J. (2016). Atomic mobility in calcium and sodium aluminosilicate melts at 1200 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 192 :235–247.
- Claireaux, C., Chopinet, M.-H., Burov, E., Montigaud, H., Roskosz, M., Toplis, M. J., and Gouillart, E. (2019). Influence of temperature on multicomponent diffusion in calcium and sodium aluminosilicate melts. *J. Non. Cryst. Solids*, 505 :170–180.
- Cooper, A. R. and Varshneya, A. K. (1968). Diffusion in the System K₂O-SrO-SO₂ I, Effective Binary Diffusion Coefficients. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(2) :103–106.
- Cormier, L. (2021). Glasses : Aluminosilicates. In *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas.*, pages 496–518. Elsevier.
- Cullinan, H. T. (1965). Analysis of Flux Equations of Multicomponent Diffusion. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4(2) :133–139.
- Daniel, I., Gillet, P., Poe, B. T., and McMillan, P. F. (1995). In-situ high-temperature Raman spectroscopic studies of aluminosilicate liquids. *Phys. Chem. Miner.*, 22(2) :74–86.
- Darken, L. S. (1949). Diffusion of Carbon in Austenite with a Discontinuity of Composition. *Trans. AIME*, 180 :430–438.
- de Groot, S. R. and Mazur, P. (1962). *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York.
- de Ligny, D. and Neuville, D. R. (2020). Chapter 12 : Raman spectroscopy : a valuable tool to improve our understanding of nucleation and growth mechanism. In *From Glas. to Cryst.*, number November, pages 319–344. EDP Sciences.

- Décorps, M. (2012). *Imagerie de résonance magnétique*. EDP sciences.
- Dutreilh-Colas, M., Canizares, A., Blin, A., Ory, S., and Simon, P. (2011). In Situ Raman Diagnostic of Structural Relaxation Times of Silica Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94(7) :2087–2091.
- Eckert, H. (1992). Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 24(3) :159–293.
- Edén, M. (2012). NMR studies of oxide-based glasses. *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C*, 108 :177–221.
- Edén, M. (2020). Update on ^{27}Al NMR studies of aluminosilicate glasses. *Annu. Reports NMR Spectrosc.*, 101 :285–410.
- Eriksson, G. and Pelton, A. D. (1993). Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems. *Metall. Trans. B*, 24(5) :807–816.
- Fehlner, F. P. (1997). Thin films on glass for liquid crystal displays. *J. Non. Cryst. Solids*, 218 :360–367.
- Ficheux, M., Burov, E., Cormier, L., Gouillart, E., and Trcera, N. (2020). Influence of zirconium on cation mobilities in $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts : A multicomponent diffusion and XANES study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 270 :394–408.
- Ficheux, P. M. (2018). *Diffusion multicomposante et environnement structural dans le verre $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ contenant du zirconium*. PhD thesis, Sorbonne Université.
- Frydman, L. and Harwood, J. S. (1995). Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(19) :5367–5368.
- Furukawa, T., Fox, K. E., and White, W. B. (1981). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.*, 75(7) :3226–3237.
- Galeener, F. L. (1982a). Planar rings in glasses. *Solid State Commun.*, 44(7) :1037–1040.
- Galeener, F. L. (1982b). Planar rings in vitreous silica. *J. Non. Cryst. Solids*, 49 :53–62.

- Gambuzzi, E., Charpentier, T., Menziani, M. C., and Pedone, A. (2014a). Computational interpretation of ^{23}Na MQMAS NMR spectra : A comprehensive investigation of the Na environment in silicate glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 612 :56–61.
- Gambuzzi, E., Pedone, A., Menziani, M. C., Angeli, F., Caurant, D., and Charpentier, T. (2014b). Probing silicon and aluminium chemical environments in silicate and aluminosilicate glasses by solid state NMR spectroscopy and accurate first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 125 :170–185.
- Gambuzzi, E., Pedone, A., Menziani, M. C., Angeli, F., Florian, P., and Charpentier, T. (2015). Calcium environment in silicate and aluminosilicate glasses probed by ^{43}Ca MQMAS NMR experiments and MD-GIPAW calculations. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 68 :31–36.
- Gao, Y. (2021). MAS NMR Analysis of Ceramics and Glasses. In *Encycl. Mater. Tech. Ceram. Glas.*, pages 536–548. Elsevier.
- George, A. M. and Stebbins, J. F. (1995). High-temperature ^{23}Na MAS NMR data for albite; comparison to chemical-shift models. *Am. Mineral.*, 80(9-10) :878–884.
- González-Garcia, D., Petrelli, M., Behrens, H., Vetere, F., Fischer, L. A., Morgavi, D., and Perugini, D. (2018). Diffusive exchange of trace elements between alkaline melts : Implications for element fractionation and timescale estimations during magma mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 233 :95–114.
- Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., and Gurman, S. J. (1981). Local structure of silicate glasses. *Nature*, 293(5834) :611–616.
- Guimbretière, G., Canizarès, A., Raimboux, N., Joseph, J., Desgardin, P., Desgranges, L., Jegou, C., and Simon, P. (2015). High temperature Raman study of UO_2 : A possible tool for in situ estimation of irradiation-induced heating. *J. Raman Spectrosc.*, 46(4) :418–420.
- Guo, C. and Zhang, Y. (2016). 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 195 :126–141.
- Guo, C. and Zhang, Y. (2018). Multicomponent diffusion in basaltic melts at 1350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 228 :190–204.
- Guo, C. and Zhang, Y. (2020). Multicomponent diffusion in a basaltic melt : Temperature dependence. *Chem. Geol.*, 549 :119700.

- Gupta, P. and Cooper, A. (1971). The [D] matrix for multicomponent diffusion. *Physica*, 54(1) :39–59.
- Hehlen, B. and Neuville, D. R. (2015). Raman response of network modifier cations in alumino-silicate glasses. *J. Phys. Chem. B*, 119(10) :4093–4098.
- Hehlen, B. and Neuville, D. R. (2020). Non network-former cations in oxide glasses spotted by Raman scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22(22) :12724–12731.
- Jacquemin, M., Simon, P., Canizarès, A., Hennet, L., Bessada, C., Skrelic, D., Gouillart, E., and Burov, E. (2021). High-sensitivity Raman imaging of the surface of casted glass plates. *J. Raman Spectrosc.*, 52(5) :1048–1054.
- Jambon, A. (1982). Tracer diffusion in granitic melts : Experimental results for Na, K, Rb, Cs, CA, SR, BA, CE, EU to 1300°C and a model of calculation. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 87(B13) :10797–10810.
- Jambon, A. and Carron, J. P. (1976). Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of albite and orthoclase composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40(8) :897–903.
- Jones, A. R., Winter, R., Greaves, G. N., and Smith, I. H. (2001). MAS NMR study of soda-lime-silicate glasses with variable degree of polymerisation. *J. Non. Cryst. Solids*, 293-295(1) :87–92.
- Kahlenberg, V., Girtler, D., Arroyabe, E., Kaindl, R., and Többsens, D. M. (2010). Devitrite (Na₂Ca₃Si₆O₁₆)—structural, spectroscopic and computational investigations on a crystalline impurity phase in industrial soda-lime glasses. *Mineral. Petrol.*, 100(1-2) :1–9.
- Kilymis, D., Ispas, S., Hehlen, B., Peugnet, S., and Delaye, J. M. (2019). Vibrational properties of sodosilicate glasses from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 99(5) :1–14.
- Koroleva, O. N., Anfilogov, V. N., Shatskiy, A., and Litasov, K. D. (2013). Structure of Na₂O–SiO₂ melt as a function of composition : In situ Raman spectroscopic study. *J. Non. Cryst. Solids*, 375 :62–68.
- Krishna, R. (2015). Uphill diffusion in multicomponent mixtures. *Chem. Soc. Rev.*, 44(10) :2812–2836.
- Larsen, F. H. and Farnan, I. (2002). ²⁹Si and ¹⁷O (Q)CPMG-MAS solid-state NMR experiments as an optimum approach for half-integer nuclei having long T₁ relaxation times. *Chem. Phys. Lett.*, 357(5-6) :403–408.

- Le Losq, C. and Neuville, D. R. (2013). Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. *Chem. Geol.*, 346 :57–71.
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S., and Massiot, D. (2014). The role of Al³⁺ on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 126 :495–517.
- Lee, S. K. (2005). Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Am. Mineral.*, 90(8-9) :1393–1401.
- Lee, S. K. and Stebbins, J. F. (2003). The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses : A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(9) :1699–1709.
- Leshner, C. E. (2010). Self-diffusion in Silicate Melts : Theory, Observations and Applications to Magmatic Systems. *Rev. Mineral. Geochemistry*, 72(1) :269–309.
- Levelut, C., Le Parc, R., Faivre, A., and Champagnon, B. (2006). Influence of thermal history on the structure and properties of silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids*, 352(42-49) :4495–4499.
- Liang, Y. (2010). Multicomponent Diffusion in Molten Silicates : Theory, Experiments, and Geological Applications. *Rev. Mineral. Geochemistry*, 72(1) :409–446.
- Liang, Y. and Davis, A. M. (2002). Energetics of multicomponent diffusion in molten CaO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(4) :635–646.
- Liang, Y., Richter, F. M., Davis, A. M., and Watson, E. B. (1996a). Diffusion in silicate melts : I. Self diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(22) :4353–4367.
- Liang, Y., Richter, F. M., and Watson, E. B. (1996b). Diffusion in silicate melts : II. Multicomponent diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(24) :5021–5035.
- Long, D. A. (1977). Raman spectroscopy.
- Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokokawa, T. (1991). The structural groups of alkali silicate glasses determined from ²⁹Si MAS-NMR. *J. Non. Cryst. Solids*, 127(1) :53–64.

- Malfait, W., Zakaznova-Herzog, V., and Halter, W. (2007). Quantitative Raman spectroscopy : High-temperature speciation of potassium silicate melts. *J. Non. Cryst. Solids*, 353(44-46) :4029–4042.
- Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., and Hoatson, G. (2002). Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.*, 40(1) :70–76.
- Mazurin, O. (2005). Glass properties : compilation, evaluation, and prediction. *J. Non. Cryst. Solids*, 351(12-13) :1103–1112.
- McMillan, P. (1984). Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.*, 69(7-8) :622–644.
- McMillan, P., Piriou, B., and Navrotsky, A. (1982). A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46(11) :2021–2037.
- McMillan, P., Poe, B., Gillet, P., and Reynard, B. (1994). A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(17) :3653–3664.
- McMillan, P. F. and Piriou, B. (1983). Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure : a review. *Bull. Minéralogie*, 106(1) :57–75.
- McMillan, P. F., Wolf, G. H., and Poe, B. T. (1992). Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chem. Geol.*, 96(3-4) :351–366.
- Mercury, L., Shmulovich, K. I., Bergonzi, I., Canizarès, A., and Simon, P. (2016). Growing Negative Pressure in Dissolved Solutes : Raman Monitoring of Solvent-Pulling Effect. *J. Phys. Chem. C*, 120(14) :7697–7704.
- Mungall, J. E., Romano, C., and Dingwell, D. B. (1998). Multicomponent diffusion in the molten system K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Am. Mineral.*, 83(7-8) :685–699.
- Mysen, B. O. (1983). The Structure of Silicate Melts. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 11(1) :75–97.
- Mysen, B. O. and Frantz, J. D. (1994). Silicate melts at magmatic temperatures : in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contrib. to Mineral. Petrol.*, 117(1) :1–14.

- Mysen, B. O. and Toplis, M. J. (2007). Structural behavior of Al^{3+} in peralkaline, metaluminous, and peraluminous silicate melts and glasses at ambient pressure. *Am. Mineral.*, 92(5-6) :933–946.
- Mysen, B. O., Virgo, D., and Seifert, F. A. (1982). The structure of silicate melts : Implications for chemical and physical properties of natural magma. *Rev. Geophys.*, 20(3) :353.
- Mysen, B. O., Virgo, D., and Seifert, F. A. (1985). Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. *Am. Mineral.*, 70(1-2) :88–105.
- Natrup, F. V., Bracht, H., Murugavel, S., and Roling, B. (2005). Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(11) :2279.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., and Massiot, D. (2004). Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses : A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(24) :5071–5079.
- Neuvill, D. R., Cormier, L., and Massiot, D. (2006). Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses : Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chem. Geol.*, 229(1-3) :173–185.
- Neuvill, D. R., de Ligny, D., and Henderson, G. S. (2014). Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences. *Rev. Mineral. Geochemistry*, 78(1) :509–541.
- Neuvill, D. R., Florian, P., Le Losq, C., and Massiot, D. (2010). Structure et propriété des verres et des liquides : le rôle de l'aluminium. *Matériaux Tech.*, 98(6-7) :395–402.
- Neuvill, D. R. and Mysen, B. O. (1996). Role of aluminium in the silicate network : In situ, high-temperature study of glasses and melts on the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(10) :1727–1737.
- Ni, H., Hui, H., and Steinle-Neumann, G. (2015). Transport properties of silicate melts. *Rev. Geophys.*, 53(3) :715–744.
- Onsager, L. (1945). Theories and problems of liquid diffusion. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 46(5 The Diffusion) :241–265.
- Pablo, H., Schuller, S., Toplis, M. J., Gouillart, E., Mostefaoui, S., Charpentier, T., and Roskosz, M. (2017). Multicomponent diffusion in sodium borosilicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids*, 478 :29–40.

- Pablo, H., Schuller, S., Toplis, M. J., Mostefaoui, S., Mesbah, A., and Roskosz, M. (2019). Impact of chemical diffusion on crystal growth in sodium borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 503-504 :313–322.
- Pasquarello, A. and Car, R. (1998). Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica. *Phys. Rev. Lett.*, 80(23) :5145–5147.
- Pelton, A. D. and Chartrand, P. (2001). The modified quasi-chemical model : Part II. Multicomponent solutions. *Metall. Mater. Trans. A*, 32(6) :1355–1360.
- Pelton, A. D., Degterov, S. A., Eriksson, G., Robelin, C., and Dessureault, Y. (2000). The modified quasichemical model I—Binary solutions. *Metall. Mater. Trans. B*, 31(4) :651–659.
- Poe, B. T., McMillan, P. F., Côté, B., Massiot, D., and Coutures, J. P. (1994). Structure and Dynamics in Calcium Aluminate Liquids : High-Temperature ^{27}Al NMR and Raman Spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(7) :1832–1838.
- Priven, A. I. (2004). General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. *Glas. Technol.*, 45(6) :244–254.
- Richter, F. M., Liang, Y., and Minarik, W. G. (1998). Multicomponent diffusion and convection in molten $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(11) :1985–1991.
- Seifert, F. A., Mysen, B. O., and Virgo, D. (1981). Structural similarity of glasses and melts relevant to petrological processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45(10) :1879–1884.
- Seifert, F. A., Mysen, B. O., and Virgo, D. (1982). Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ and $\text{SiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. *Am. Mineral.*, 67(7-8) :696–717.
- Sharma, S. K., Mammone, J. F., and Nicol, M. F. (1981). Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. *Nature*, 292(5819) :140–141.
- Stebbins, J. F. (1998). Cation sites in mixed-alkali oxide glasses : Correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance. *Solid State Ionics*, 112(1-2) :137–141.
- Stebbins, J. F. (2016). Glass structure, melt structure, and dynamics : Some concepts for petrology. *Am. Mineral.*, 101(4) :753–768.

- Sukenaga, S., Kanehashi, K., Shibata, H., Saito, N., and Nakashima, K. (2016). Structural Role of Alkali Cations in Calcium Aluminosilicate Glasses as Examined Using Oxygen-17 Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Metall. Mater. Trans. B*, 47(4) :2177–2181.
- Tilocca, A. (2010). Sodium migration pathways in multicomponent silicate glasses : Car–Parrinello molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 133(1) :014701.
- Toor, H. L. (1964). Solution of the linearized equations of multicomponent mass transfer : II. Matrix methods. *AIChE J.*, 10(4) :460–465.
- Toplis, M. J. and Dingwell, D. B. (2004). Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids : Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerisation of synthetic and natural aluminosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(24) :5169–5188.
- Toplis, M. J., Dingwell, D. B., and Lenci, T. (1997). Peraluminous viscosity maxima in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids : The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(13) :2605–2612.
- Toplis, M. J., Gottsmann, J., Knoche, R., and Dingwell, D. B. (2001). Heat capacities of haplogranitic glasses and liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(12) :1985–1994.
- Trial, A. F. and Spera, F. J. (1994). Measuring the multicomponent diffusion matrix : Experimental design and data analysis for silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(18) :3769–3783.
- Varshneya, A. K. and Cooper, A. R. (1972). Diffusion in the System K₂O-SrO-SiO₂ : III, Interdiffusion Coefficients*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 55(6) :312–317.
- Varshneya, A. K. and Mauro, J. C. (2019). *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, third edition.
- Wakabayashi, H. and Oishi, Y. (1978). Liquid-state diffusion of Na₂O–CaO–SiO₂ system. *J. Chem. Phys.*, 68(5) :2046–2052.
- Woelffel, W., Claireaux, C., Toplis, M. J., Burov, E., Barthel, É., Shukla, A., Biscaras, J., Chopinet, M. H., and Gouillart, E. (2015). Analysis of soda-lime glasses using non-negative matrix factor deconvolution of Raman spectra. *J. Non. Cryst. Solids*, 428 :121–131.

- Yon, M., Sarou-Kanian, V., Scheler, U., Bouler, J.-M., Bujoli, B., Massiot, D., and Fayon, F. (2017). Solid-state ^{31}P and ^1H chemical MR micro-imaging of hard tissues and biomaterials with magic angle spinning at very high magnetic field. *Sci. Rep.*, 7(1) :8224.
- Youngman, R. (2018). NMR spectroscopy in glass science : A review of the elements. *Materials (Basel)*., 11(4).
- Zakaznova-Herzog, V., Malfait, W., Herzog, F., and Halter, W. (2007). Quantitative Raman spectroscopy : Principles and application to potassium silicate glasses. *J. Non. Cryst. Solids*, 353(44-46) :4015–4028.
- Zanotto, E. D. (1991). Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses. *J. Non. Cryst. Solids*, 129(1-3) :183–190.
- Zhang, Y. (2010). Diffusion in Minerals and Melts : Theoretical Background. *Rev. Mineral. Geochemistry*, 72(1) :5–59.

Maxime JACQUEMIN

Mobilité couplée à haute température et modifications structurales dans les verres $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

La diffusion chimique est impliquée tout au long du processus d'élaboration des produits verriers, depuis l'homogénéisation du mélange fondu à haute température jusqu'aux opérations de fonctionnalisation et de mise en forme au-dessus de la température de transition vitreuse. Cette contribution peut être recherchée pour certains procédés, ou au contraire induire des phénomènes non désirés tels que la cristallisation ou la séparation de phase. Une bonne compréhension des phénomènes diffusifs sur de larges gammes de température et de composition est donc cruciale pour le contrôle et la modélisation des procédés industriels.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les phénomènes de transport à haute température dans le quaternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Une stratégie de caractérisation multi-échelle a été adoptée pour étudier le couplage entre la cinétique et les mécanismes des échanges diffusifs dans ce système verrier multicomposant. L'originalité de l'approche consiste à corréler des informations sur la mobilité des composants, telle que décrite par une matrice des coefficients de diffusion couplés issue de profils de concentration macroscopiques, aux réarrangements structuraux le long des profils. Pour cela, des techniques spectroscopiques d'analyse résolues spatialement (Imagerie Raman et Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)) ont été exploitées et adaptées pour accéder à des informations sur l'environnement local des espèces. Grâce aux hautes résolutions atteintes, de l'ordre de 1 à 100 μm , il est possible de suivre précisément l'évolution de la structure le long des profils de concentration mesurés.

Deux domaines de composition de rapport $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ différents sont étudiés. Les résultats mettent en évidence la persistance d'un mécanisme dominant d'inter-diffusion entre le sodium et le calcium sur une large gamme de composition, ainsi que l'évolution de mécanismes secondaires impliquant les oxydes formateurs avec le rapport $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$. En revanche, la concentration en aluminium impacte la cinétique des échanges. Ce comportement peut être expliqué par l'influence de l'aluminium sur l'environnement et le rôle des éléments du réseau vitreux. Enfin, il est observé que le chemin diffusif décrit par l'évolution de la structure le long des profils correspond à une succession de structures de verres à l'équilibre pour une composition donnée, indépendamment du chemin de diffusion. L'ensemble des données acquises dans le cadre de cette thèse ouvre de nouvelles possibilités pour les outils de modélisation des phénomènes diffusifs dans les systèmes verriers complexes.

Mots clés : Verre, Diffusion, Structure, Raman, RMN, Imagerie spectroscopique

High temperature multicomponent mobility and structural modifications in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses

Chemical diffusion is involved at all steps of glass manufacturing processes, from the homogenization of the melt at high temperature to coating and forming steps above the glass transition temperature. Although this contribution is sought for some processes, it may also induce undesired outcomes such as crystallization or phase separation. A good understanding of diffusive phenomena over wide ranges of temperatures and compositions is therefore crucial to accurately control and model industrial processes.

This thesis aims to study transport phenomena occurring at high temperature in the quaternary $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. A multi-scale characterization strategy is adopted in order to establish a link between diffusive exchanges kinetics and mechanisms in this multicomponent glass system. The originality of this approach consists in correlating information on the components' mobility, using a matrix of coupled diffusion coefficients extracted from macroscopic concentration profiles, to structural rearrangements across the profiles. To that end, high-resolution spatially-resolved spectroscopic techniques (Raman Imaging and Magnetic Resonance Imaging (MRI)) are used to probe the species' local environment. High-resolutions are achieved, typically from 1 to 100 μm , allowing to accurately probe structural evolutions along known concentration profiles.

Two composition domains exhibiting different $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios are studied. The results evidence the persistence of a dominant inter-diffusion mechanism between sodium and calcium over a wide composition range, as well as the evolution of secondary mechanisms involving network-forming oxides with $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$. On the other hand, the kinetic of all exchanges is impacted by the aluminum content. This behavior may be rationalized by the influence of aluminum on the environment and the structural role of the glass network components. It is finally observed that the diffusive path described by structural evolutions along the diffusion profiles is composed of a succession of glass structures at the equilibrium for a given composition, independently of the diffusive path. The data acquired in this thesis opens new possibilities for the modelling of diffusive phenomena in complex glass systems.

Keywords : Glass, Diffusion, Structure, Raman, NMR, Spectroscopic imaging



CEMHTI, Orléans
SVI, Saint-Gobain Recherche Paris

