

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers

Conditions extrêmes et matériaux sous haute température et irradiations

THÈSE présentée par :

Maureen YEMBELE

soutenue le : **09 juillet 2024**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie. Chimie des matériaux

Étude des mécanismes de solidification hors équilibre d'oxydes fondus

THÈSE dirigée par :

M DE BILBAO Emmanuel

Professeur des universités, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M CHARPENTIER Thibault

Directeur de recherche, CEA Saclay, Président du jury

M CORMIER Laurent

Directeur de recherche, IMPMC

JURY :

M CHARPENTIER Thibault

Directeur de recherche, CEA Saclay, Président du jury

M CORMIER Laurent

Directeur de recherche, IMPMC

M DE BILBAO Emmanuel

Professeur des universités, Université d'Orléans

M GAUBIL Michel

Directeur solutions réfractaires SEFPRO, Dr. Ingénieur, SEPR

M LE POLLES Laurent

Maître de conférences, ENSCR

M ROUXEL Tanguy

Professeur des universités, Université de Rennes

M SAROU-KANIAN Vincent

Ingénieur de recherche, CEMHTI

M VERON Emmanuel

Ingénieur de recherche, CEMHTI

M VESPA Pierrick

Chef de groupe, Ingénieur, SGR Provence, Invité

*Les grands accomplissements sont réussis non par la
force mais par la persévérance*

Samuel Johnson

*À ma famille,
À mes amis,
À Ieuan*

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon équipe encadrante qui a vraiment facilité le déroulement de cette thèse. Merci à Emmanuel de Bilbao d'avoir repris en main cette thèse et de m'avoir guidée tout au long de ce voyage. Je passerai le reste de ma vie à me demander « Qu'est-ce que EdB aurait fait ? » ☺. Merci à toi Vincent Sarou-Kanian : le partage de ton savoir en RMN mais aussi en pop culture m'aura été extrêmement précieux ! Merci beaucoup Emmanuel Veron pour ta patience, ta gentillesse et m'avoir appris la précision. Enfin Pierrick Vespa merci pour l'encadrement à distance : tu ne m'as littéralement jamais laissée tomber!! Bien sûr je souhaite également remercier Caroline Tardivat et Domingos de Sousa Meneses sans qui mon projet de thèse n'aurait pas pu se réaliser.

Ma thèse a été l'opportunité pour moi de « tremper » dans de nombreuses équipes. Je tiens donc à remercier mes nombreux interlocuteurs qui m'ont tous aidée et ont su faire preuve de patience à mon égard. Ainsi je tiens à remercier Pierre Florian, Franck Fayon Valérie Montouillout et Aydar Rakhmatullin de l'équipe MatRMag ainsi que Mathieu Allix, Micheal Pitcher et Cécile Genevois de l'équipe CERAM. Toutes nos discussions m'ont été très précieuses. A SGR-P je souhaite remercier Damien Boloré, Olivier Citti, Isabelle Cabodi et bien sûr Liliana Moniz pour les discussions et les échanges autour des matériaux AZS, et plus généralement je souhaite remercier mes interlocuteurs de l'équipe SEFPRO. Merci à toi Laurence Pumilia Castello pour t'être chargée de l'impression et des dernières touches cosmétiques du manuscrit. Enfin à l'IRAMAT je souhaite remercier Bernard Gratuze pour les expériences passées ensemble qui ont filé à toute vitesse grâce à nos discussions.

L'encadrement a été quotidien grâce à de nombreux interlocuteurs notamment Sandra Ory, Séverine Brassamin et Rachel Omnée. Votre aide à toute épreuve dans la bonne humeur aura été une bénédiction !

Bien sûr l'aide que tu m'as apportée Thomas Schneider au cours de ton stage m'a donné énormément de force : sois-en vivement remercié.

Enfin une thèse c'est beaucoup de travail certes, mais aussi beaucoup de rire ! Je suis très heureuse d'avoir pu rencontrer de magnifiques personnes au CEMHTI. Kana Maïga (sista from anotha motha), Sylvia Gailli et Roxana Murgu notamment. Je suis aussi très heureuse que la thèse m'ait mise sur ta route Camille Müller et aussi sur la route de nos burgers et brunchs

soyons franches. Les filles, merci pour la quantité impressionnante de fous rires partagés, vous avez égayé mon parcours. Bien sûr, je n'oublie pas le groupe lunch ; MatRM.. c'était quoi le nom de l'équipe de volley déjà ? Mes très chers et nombreux co-bureaux (Xue Feng, Amandine Ridouard, Nadia El Ouahedy, Ruth Tan, Raphaël Proux et Tingwei Sun) ; Audrey Tixier et nos discussions passionnées ; Renaud Valois et nos discussions à cœur ouvert ; les amis du groupe CERAM merci pour vos clés TOPAS et tous les moments passés en DRX/ Synthèse /ADL ; enfin les autres thésards Canopee dont toi Ilse Maria Ermini !

Les copains de Saint Gobain, nous ne nous sommes pas beaucoup croisés mais la qualité des moments échangés (et des séances de grimpe) a toujours été au rendez-vous. Amélie Bigeard, Déborah Moerlen et Arthur Pacquelet, merci pour tous les supers moments ensemble.

Je tiens bien sûr à remercier Kaoutar Anrhour malgré la distance nous sommes restées sur la même longueur d'onde. Les copains de l'ENSCI nos rendez-vous Discord, jours de l'an ou nos rencontres impromptues en conférence m'ont beaucoup apporté.

Un sincère et grand merci à ma famille qui a su supporter mes absences de réponses au fil des années surtout à mesure que l'échéance du manuscrit se rapprochait. Voilà des excuses publiques, j'espère que ça vous adoucira.... Merci pour votre patience et d'avoir toujours été à l'écoute.

Enfin Ieuan Cornu j'espère que tu sais à quel point je suis reconnaissante envers toi et toute l'aide que tu as su m'apporter au cours de nos belles années passées ensemble au CEMHTI. Que ce soit pour combattre la psychotique pagination Word ou m'aider à lancer un rotor j'ai TOUJOURS pu compter sur toi et cela jusqu'à la dernière minute. Alors merci du plus profond de mon cœur !!!

Table des matières

Introduction.....	9
1. Introduction au sujet, contexte et problématique	13
1.1 Les matériaux réfractaires AZS.....	14
1.1.1 Intérêt des matériaux réfractaires	14
1.1.2 Procédé de fabrication classique des AZS.....	16
1.1.3 Vitesse de refroidissement des matériaux réfractaires.....	16
1.1.4 Phases formées au refroidissement.....	20
1.2 Rappels théoriques sur la solidification d'un liquide	24
1.2.1 La cristallisation	25
1.2.2 La vitrification.....	36
1.3 Études de la solidification d'un liquide AZS	40
1.3.1 Étude in situ de liquides fondus	40
1.3.2 Étude ex situ de matériaux polycristallins	44
1.4 Mise en relief de la problématique	51
2. Synthèse et méthode.....	55
2.1 Synthèse des matériaux d'intérêt.....	56
2.1.1 Etude des lingots industriels.....	56
2.1.2 Synthèses des lingots prototypiques	58
2.2 Techniques de caractérisation	71
2.2.1 Analyse chimique par LA-ICP-MS	71
2.2.2 Analyse thermique différentielle à très haute température	72
2.2.3 Analyse microscopique	73
2.2.4 Analyse structurale par diffraction des rayons X et quantification	74
2.2.5 Analyse de la structure locale dans le solide par RMN	76
2.2.6 Analyse dans le liquide fondu par RMN in situ haute résolution	83
3. Chemins de solidification prédits et constatés	87
3.1 Prédiction des chemins de refroidissement par étude thermodynamique.....	89
3.1.1 Diagrammes de phase relatifs à notre étude	89
3.1.2 Simulation des chemins de solidification	93
3.1.3 Etude de la phase liquide en présence de Na ₂ O.....	100
3.2 Observation des chemins de refroidissement par étude post mortem des matériaux industriels	104
3.2.1 Etude du matériau MI36.....	104
3.2.2 Etude de la phase vitreuse du matériau industriel	120
3.3 Discussion autour des chemins prédits et constatés	129
3.3.1 Comparaison des méthodes de quantification de phase	129
3.3.2 Thermodynamique et chemins de solidification constatés	131
3.3.3 Chemin de refroidissement dans la peau et présence de mullite	133

3.3.4	Conclusion sur les chemins de refroidissement.....	135
4.	Etudes <i>ex situ</i> des chemins de refroidissement.....	139
4.1	Synthèse prototypique de NAZS36	141
4.1.1	Conditions de synthèse de NAZS36.....	141
4.1.2	Analyse de phase par diffraction des rayons X	143
4.1.3	Analyse microstructurale.....	143
4.1.4	Analyse structure locale par RMN MAS.....	149
4.2	Modification des paramètres de synthèse.....	153
4.2.1	Evolution de la composition du liquide.....	153
4.2.2	Evolution de la cinétique de refroidissement du liquide	155
4.2.3	Evolution de la méthode de cristallisation du liquide.....	157
4.3	Synthèse prototypique du bloc	160
4.3.1	Analyse microstructurale.....	160
4.3.2	Analyse de la structure locale par RMN MAS	164
4.3.3	Recuit de l'échantillon NAZS36 RB.....	166
4.4	Discussion autour des matériaux synthétiques	168
4.4.1	Synthèse des chemins de refroidissement prototypiques.....	168
4.4.2	Conditions de refroidissement du liquide.....	169
4.5	Conclusion	173
5.	Etudes <i>in situ</i> des chemins de refroidissement.....	175
5.1	Etude RMN <i>in situ</i> à haut champ magnétique (17,6 T).....	177
5.1.1	Analyse des données <i>in situ</i>	177
5.2	Comportement de liquides simples	179
5.2.1	Etude de l'alumine par RMN <i>in situ</i>	179
5.2.2	Refroidissement de mullite liquide suivi par RMN <i>in situ</i> ²⁷ Al.....	183
5.2.3	Impact de l'enrichissement d'un liquide d'alumine en silicium.....	185
5.3	Comportement du liquide en bloc et en peau	187
5.3.1	Refroidissement d'un liquide de type peau (NAZS36 RP)	187
5.3.2	Refroidissement d'un liquide de type bloc (NAZS36 RB).....	192
5.3.3	Impact du type de refroidissement sur le liquide.....	197
5.4	Rôle du sodium lors de la formation de mullite (RP).....	200
5.4.1	Refroidissement du type peau non sodée (AZS36 RP)	200
5.4.2	Impact de la présence de sodium sur le refroidissement	201
5.5	Conclusion	203
6	Conclusion et perspectives	207
6.1	Conclusion	208
6.2	Perspectives.....	210
6.2.1	Perspectives à court terme.....	210
6.2.2	Perspectives à long terme.....	210
Annexe		213
Littérature		227

Introduction

L'atteinte de la neutralité carbone est aujourd'hui une priorité sur laquelle de nombreux secteurs se focalisent [1]. Cette finalité, encadrée par des accords gouvernementaux, insuffle à la recherche et à l'industrie de nouveaux objectifs communs d'amélioration des produits et procédés industriels. Dans ce cadre, le laboratoire commun CANOPEE (enjeu CARbone : matériaux inNOvant pour des Procédés Economes en Energie) a été fondé avec pour objectif d'élaborer des matériaux plus performants tout en réduisant l'empreinte carbone des procédés industriels [2]. Ce laboratoire met en lien l'industrie (les centres de recherche Saint Gobain Research Provence et Paris) avec la recherche (les laboratoires du CNRS LEMTA et CEMHTI). Ce projet de thèse est porté par le laboratoire CANOPEE et se déroule entre Saint Gobain Research Provence et le CEMHTI.

Saint Gobain à travers sa société SEFPRO [3], commercialise des matériaux réfractaires pour l'industrie verrière. La production verrière requiert des matériaux pouvant résister à la corrosion, aux hautes températures et ayant une bonne tenue mécanique. Parmi eux on trouve les matériaux réfractaires électrofondus AZS (composés majoritairement d'alumine, de zircon et de silice, avec aussi de l'oxyde de sodium en très faible quantité) dans les fours, sont directement au contact du verre en fusion. La microstructure des matériaux AZS de ces blocs est composée en grande majorité de corindon, de zircon monoclinique et d'une phase vitreuse. Cependant la couche superficielle des lingots industriels (en contact avec le moule), comporte une microstructure différente du reste du bloc, composée majoritairement de mullite en plus de la zircon monoclinique, d'une phase vitreuse et éventuellement de corindon. Contrôler cette microstructure est essentiel car cela permettrait d'influencer la vitesse de corrosion des blocs AZS. La durée de vie d'un bassin verrier (≈ 15 ans) dépend ainsi de la durée de vie des blocs réfractaires et par conséquent des différents types de microstructure des matériaux AZS. En comprenant leur formation on peut espérer optimiser les lingots industriels et accroître la durée de vie des bassins verriers.

Cette thèse, intitulée « **Étude des chemins de solidification hors équilibre d'oxydes fondus** », porte sur la compréhension de la formation des phases et des microstructures présentes dans les lingots industriels.

L'objectif de ce travail de recherche est donc de comprendre les phénomènes impactant le liquide au cours du refroidissement du matériau en étudiant les mécanismes de solidification ainsi que le rôle joué par les différents oxydes dans le liquide au cours de son refroidissement : Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , et Na_2O .

Pour répondre à cet objectif, nous avons articulé le manuscrit autour de cinq chapitres. Le premier s'intitule « Introduction au sujet, contexte et problématique ». Il comporte une revue de la littérature existante relative à notre sujet et permettra de mettre en avant la problématique du sujet. Nous consacrerons le chapitre suivant à la présentation de la synthèse et des méthodes utilisées au cours de ce travail. Par la suite, le chapitre trois présentera une comparaison des chemins de solidification prédits par la thermodynamique et observés dans les lingots industriels. Le quatrième chapitre permettra de présenter la reproduction des chemins de solidification au laboratoire et le chapitre cinq leur étude *in situ*. La conclusion et les perspectives seront finalement exposées. La justification du choix de la structure du manuscrit sera approfondie à l'issue du premier chapitre.

Chapitre 1

1. Introduction au sujet, contexte et problématique

Après une présentation des matériaux réfractaires et de leur intérêt, ce premier chapitre sera consacré à présenter les matériaux AZS et les phases les composants. Les matériaux AZS étant obtenus par électrofusion, c'est-à-dire par refroidissement d'un liquide haute température, nous rappellerons les comportements et les grandes théories autour du refroidissement d'un liquide. Compte tenu de la composition de ces matériaux, différents systèmes d'intérêt seront également présentés. Enfin, nous soulèverons les grandes problématiques de ce sujet.

1.1 Les matériaux réfractaires AZS

1.1.1 Intérêt des matériaux réfractaires

Le Larousse définit un matériau réfractaire, comme un matériau résistant aux températures élevées [1]. Cette définition est vague et surtout subjective car le concept de « haute température » est très différent selon la discipline de travail (biologie, matériau polymères, matériaux céramiques, ...). La définition donnée par la norme ISO/R836 [2] ou AFNOR NF B 40 - 001 permet de lever toute ambiguïté. On y trouve une définition plus concrète : « **tout matériau (autre que métaux et alliages) est considéré comme réfractaire dès l'instant où sa résistance pyroscopique est équivalente à 1500 °C minimum** ». Il s'agit donc d'un matériau gardant ses propriétés physiques au-delà de 1500 °C et ne s'affaissant ou ne se ramollissant pas.

En réalité, il existe une très large gamme de matériaux réfractaires [3–6]. Selon l'application recherchée (matériau au contact d'un verre fondu [7–9] ou d'un acier liquide [10, 11] par exemple ; températures plus ou moins élevées...), la composition et/ou la microstructure du matériau diffèrera. Ainsi la mise en forme du matériau devra être adaptée. Le matériau pourra donc être fritté (liaisons céramiques) (Figure 1-1 C-D), électrofondu (fusion totale des matières premières puis recristallisation) (Figure 1-1 A-B) [6], ou enfin monolithique (puis également fritté) [5, 12].

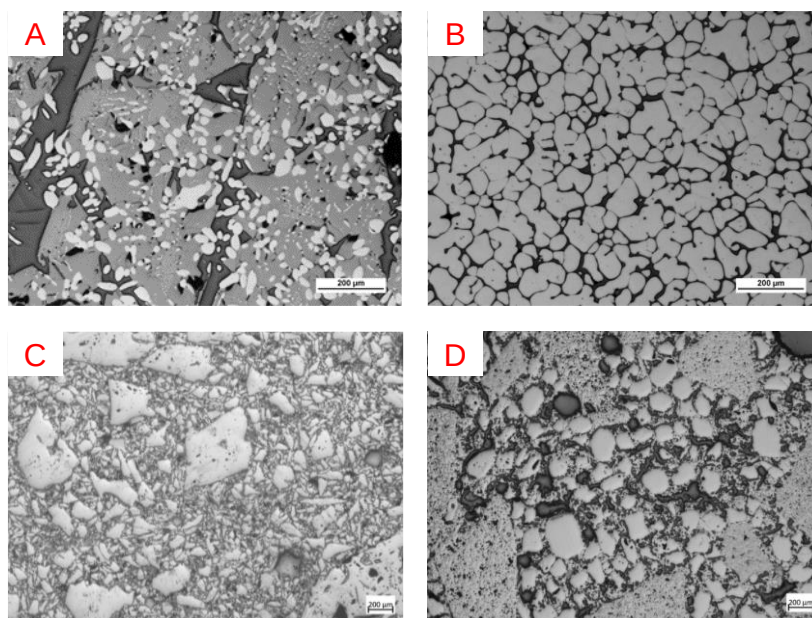


Figure 1-1 Différents types de matériaux réfractaires et leur microstructure. Les images A) et B) sont deux matériaux électrofondus de type AZS, et le B) un matériau à très haute teneur en zircone. Les images C) et D) sont deux microstructures de matériaux frittés avec en c) un matériau à très haute teneur en alumine et en D) un matériau comportant du zircon [13].

Dans notre étude, nous n'étudierons que des matériaux réfractaires composant les bassins verriers dans le cadre de la production de verre (Figure 1-2).

Dans de telles conditions d'utilisation, une bonne résistance à la corrosion est un paramètre clé pour assurer des durées d'utilisation continue des fours verriers pouvant dépasser la décennie. C'est la raison pour laquelle, les matériaux réfractaires composant les bassins verriers, au contact du verre en fusion, sont principalement électrofondus. Dépourvue de joints de grains, la microstructure de ces matériaux favorise une grande résistance à la corrosion.

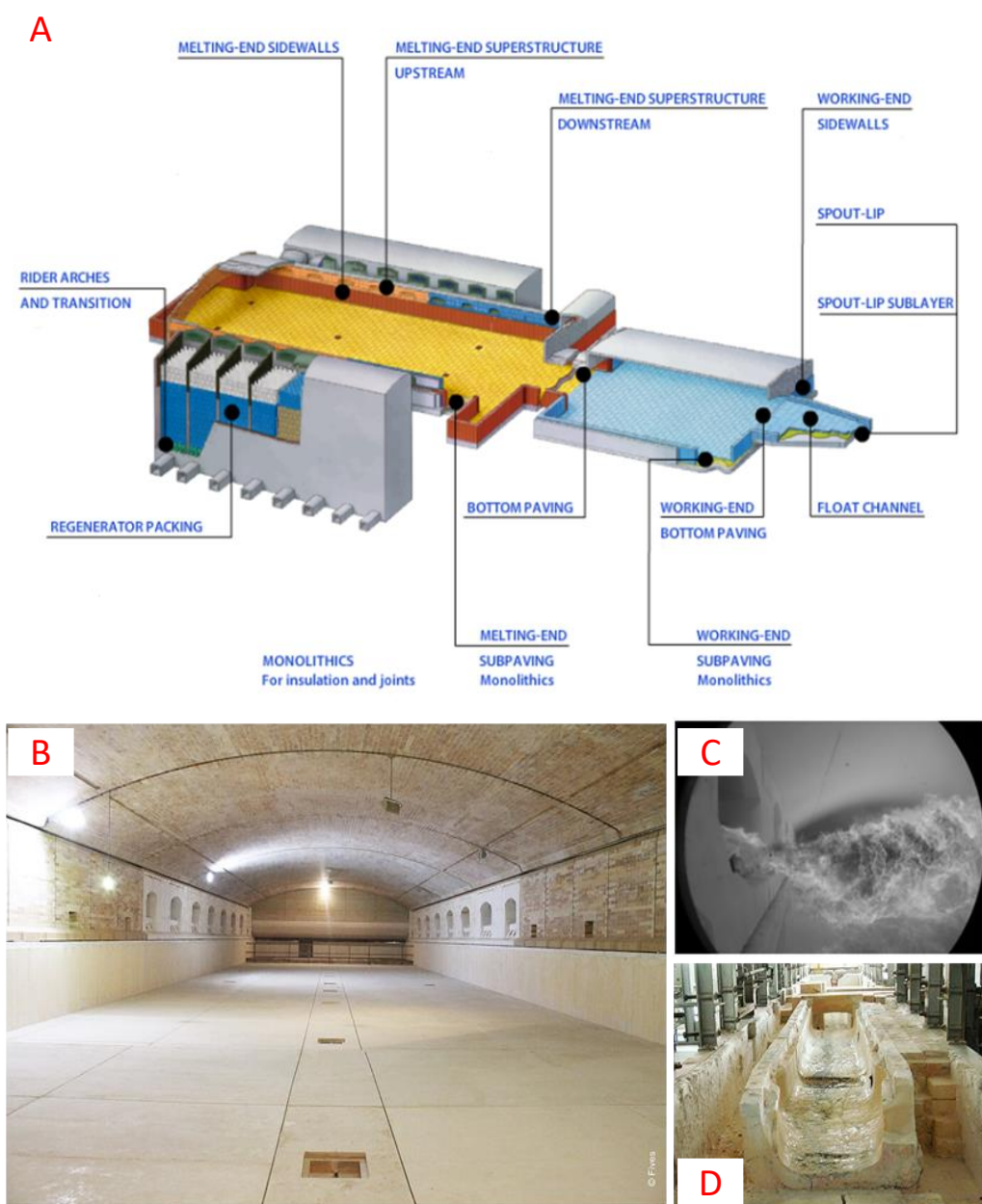


Figure 1-2 A) Schéma d'un bassin de production de verre flotté avec différentes parties du four annotées, B) photographie d'un bassin avant utilisation [14], C) four pendant l'usage, D) pièce réfractaire corrodée après ouverture du four.

Les matériaux réfractaires électrofondus sont très divers selon leur composition. Ainsi, on distingue principalement, les matériaux à très haute teneur en zircon « THTZ » [15], les matériaux à forte teneur en alumine [16], les alumine-chrome [17] ou les matériaux alumine-zircon-silice « AZS » [18–20]. **Dans le reste de cette étude, nous nous focaliserons sur l'étude des matériaux alumine-zircon-silice, matériaux AZS.**

1.1.2 Procédé de fabrication classique des AZS

Les matériaux AZS [19] sont obtenus en mélangeant du zircon (ZrSiO_4), de la zircon (ZrO_2) monoclinique, du corindon blanc (Al_2O_3), du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et une source de silice, (comme de la silice (SiO_2), du zircon ou du calcin). Ce dernier peut être apporté à des fins de recyclage tout en permettant un apport de matières premières. Le mélange homogène de poudres et de grains est électrofondu dans un four à arc à des températures avoisinant les 1900 °C. Le liquide homogène à très haute température est ensuite coulé dans un moule et subit une étape de refroidissement.

Le refroidissement constitue une étape clé. Aussi appelé étape de recuisson, il est réalisé de façon contrôlée pour obtenir les phases et la microstructure dont le matériau final sera formé. Cette étape critique va aussi conditionner l'état de contraintes résiduelles et d'endommagement dans lequel se trouvera le matériau complètement refroidi [21]. À l'instar des pratiques de fonderie métallique, Saint-Gobain a su développer des outils et des techniques de recuisson permettant d'obtenir les compositions et les microstructures conduisant aux propriétés recherchées en fonction de l'application.

1.1.3 Vitesse de refroidissement des matériaux réfractaires

Après solidification du matériau, le produit fini a des dimensions très importantes (la taille typique d'un bloc est 1600x250x400 mm³) (Figure 1-3) et ce volume important est le siège d'un gradient de vitesse de refroidissement et donc d'un gradient de températures pendant le refroidissement, tant dans la direction de la hauteur du bloc que dans son épaisseur.



Figure 1-3 Matériau industriel AZS en sortie de production (A) [22] et en fin de vie de four (en moyenne 15 ans) (B) [23].

Il est relativement facile de mesurer la vitesse de refroidissement des parties extérieures du matériau (**la peau**) en plaçant des thermocouples au niveau des parois du moule en contact avec le bloc coulé. Par contre, connaître les vitesses de refroidissement au centre du matériau (**le cœur**) s'avère bien plus complexe. Dans son travail de thèse portant sur l'étude des propriétés thermomécaniques de la solidification de matériaux AZS [23], Houdard a simulé des vitesses de refroidissement de matériaux AZS. Dans un premier temps, des données expérimentales de températures ont été recueillies à l'aide de thermocouples placés dans le moule et contre la peau du matériau (Figure 1-4 A). Des simulations numériques du refroidissement de la face externe du matériau ont ensuite été réalisées à l'aide du logiciel THERCAST [24]. On peut observer que les températures, qu'elles soient mesurées ou simulées, montrent des évolutions en fonction du temps différentes. Le matériau refroidit plus rapidement dans sa partie basse (Figure 1-4 C, TC12) que dans la zone haute près de la masselotte (Figure 1-4 B, TC16) ce qui peut s'expliquer partiellement par la présence du fond augmentant les échanges thermiques et celle de la masselotte qui constitue une source de chaleur. Par ailleurs le travail de Houdard a aussi montré que les différences de température pouvaient être observées dans le plan transversal à la hauteur, l'épaisseur du bloc, en fonction du temps et de la hauteur. Ainsi, tandis que la peau peut voir sa température diminuer de plusieurs centaines de degrés par secondes, le cœur du matériau

refroidit en plusieurs jours voire plusieurs semaines. Là encore, les conditions aux limites jouent certainement un rôle important mais elles n'expliquent pas tout le processus de refroidissement et ne permettent pas de le reproduire avec la précision nécessaire à la prédiction des phases et de la microstructure du matériau refroidit. On peut par exemple noter les écarts entre les températures mesurées et simulées qui peuvent dépasser la centaine de degrés ; écarts qui aux températures concernées peuvent conduire à des scénarios de solidification différents.

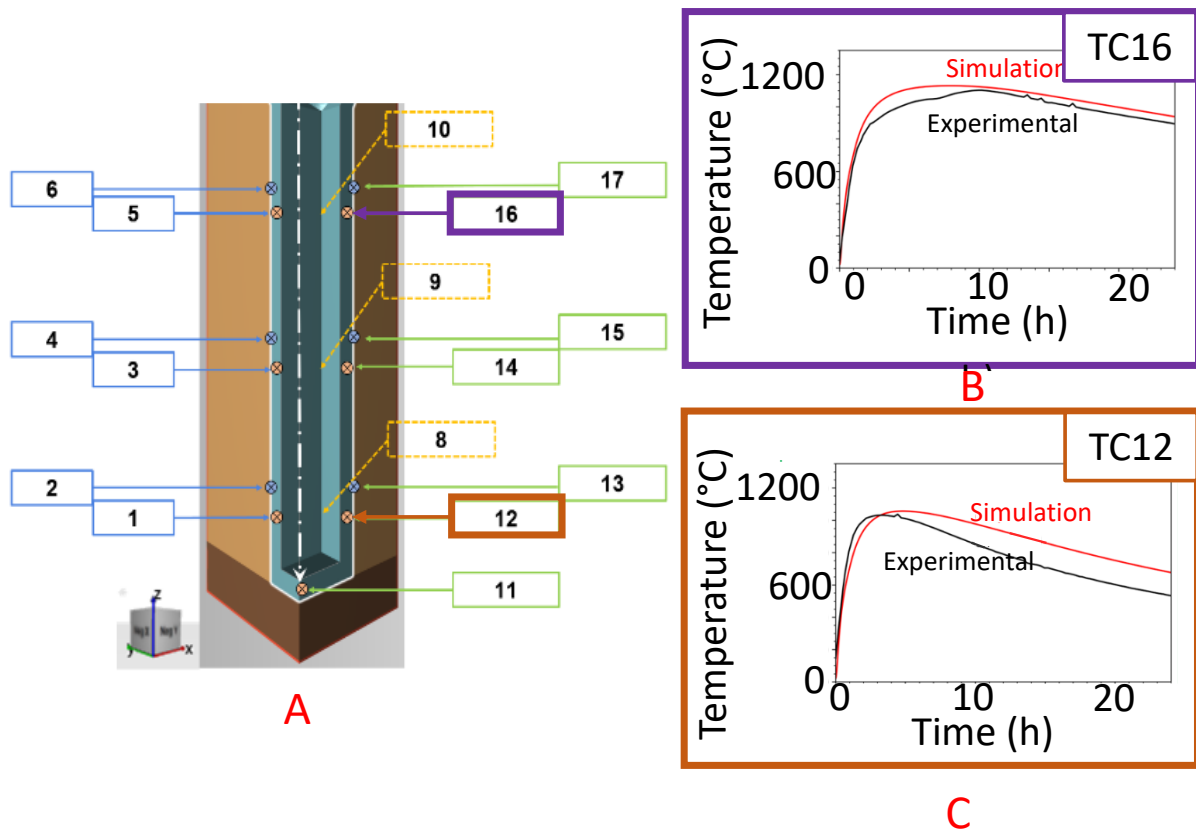


Figure 1-4 Mesure et simulation du champ de température dans le bloc) [23]. A) modèle géométrique pour la simulation thermique du refroidissement du bloc avec indication de la position des thermocouples pour les mesures expérimentales. B) évolution de la température en fonction du temps en partie haute du lingot sur la peau (thermocouple 16). C) évolution de la température en fonction du temps en partie basse du lingot de la peau (thermocouple 12).

Le refroidissement avec solidification d'un matériau fondu tel que l'AZS est un processus complexe faisant appel à plusieurs phénomènes physiques impliquant les transferts thermiques et les transformations de phases du matériau mais aussi la dynamique des fluides à cause des mouvements thermo-convectifs du milieu multiphasique comportant des solides et du liquide. La simulation d'un tel processus nécessite ainsi de connaître, à chaque instant et en chaque point du volume considéré, les propriétés thermo-physiques des phases en présence. Celles-ci résultent du chemin de refroidissement du fondu, c'est-à-dire, l'ensemble des transformations de phases qui se produisent avec le changement de température. Ces transformations

correspondent à la formation et à la croissance de phases solides et donc à l'évolution de la composition et des propriétés thermo-physiques de la phase liquide. Connaître le chemin de refroidissement du système chimique étudié, ici AZS, est donc nécessaire pour déduire la composition du matériau pendant son refroidissement.

La thermodynamique des matériaux et les méthodes de calcul de phases basées sur la minimisation de l'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs, permet de définir les phases du système en fonction de sa composition et de la température, leurs compositions et leurs fractions respectives. Néanmoins, elles s'intéressent à l'équilibre thermodynamique, équilibre qui n'est pas satisfait lors du refroidissement du bloc en bien des positions. Par ailleurs, mesurer ou calculer les propriétés thermo-physiques des mélanges de phases (solides-liquide) possibles requises pour la simulation représente aussi un défi expérimental important.

Pour se convaincre de l'impact de la vitesse de refroidissement sur la composition et la microstructure d'un bloc AZS, il suffit d'observer la section d'un tel bloc (Figure 1-5). La microstructure présentée ici est issue d'une carotte prélevée dans un bloc AZS de la peau du matériau jusqu'en direction de son centre sur quelques millimètres dans l'épaisseur. On peut observer une microstructure bien connue dans la solidification des alliages métallique [25]. Au niveau de la peau, on observe une microstructure équiaxe composée de grains très petits associée à une différence élevée de température entre la paroi du moule et celle de l'alliage fondu. La zone intermédiaire montre une croissance colonnaire avec des grains allongés intimement imbriqués mais sans orientation particulière, différente des croissances basaltiques observées quelques fois en métallurgie. Enfin la zone plus à droite (vers le cœur) montre des grains allongés mais plus épais, sans orientation particulière, et d'avantage séparés par une phase matricielle.



Figure 1-5 Evolution microstructurale d'un matériau industriel [22]. A gauche, la surface du lingot (peau) en contact avec le moule. A droite, vers le cœur du lingot.

Parce que ces différences de microstructure et aussi de composition vont conférer au matériau réfractaire des propriétés différentes, on saisit l'importance de bien comprendre et de prédire le chemin de solidification, chemin qui dépendra du chemin de refroidissement fortement couplé

avec les mouvements convectifs au sein du milieu multiphasique. Optimiser un tel matériau industriel porte non seulement sur sa composition en matières premières mais aussi sur le processus très complexe de solidification.

1.1.4 Phases formées au refroidissement

Au cours du refroidissement, et selon la partie observée du matériau, différentes phases se forment. L'observation de la microstructure, effectuée par microscopie électronique à balayage en contraste de phase et présentée Figure 1-6 A, montre les phases principales présentes dans le matériau, à savoir le corindon, de la zircon monoclinique et une phase vitreuse. La zircon et le corindon se présentent sous forme de grains correspondant respectivement à des phases primaires (premiers grains formés) et secondaires (grains formés après la zircon) mais aussi avec une microstructure eutectique lamellaire. D'autre part, une phase mullitique est présente en grande quantité dans la peau du bloc près de la paroi du bloc comme on peut l'observer dans la cartographie de la composition minéralogique présentée à la Figure 1-6 B. Ces observations illustrent le caractère relativement complexe du chemin de solidification.

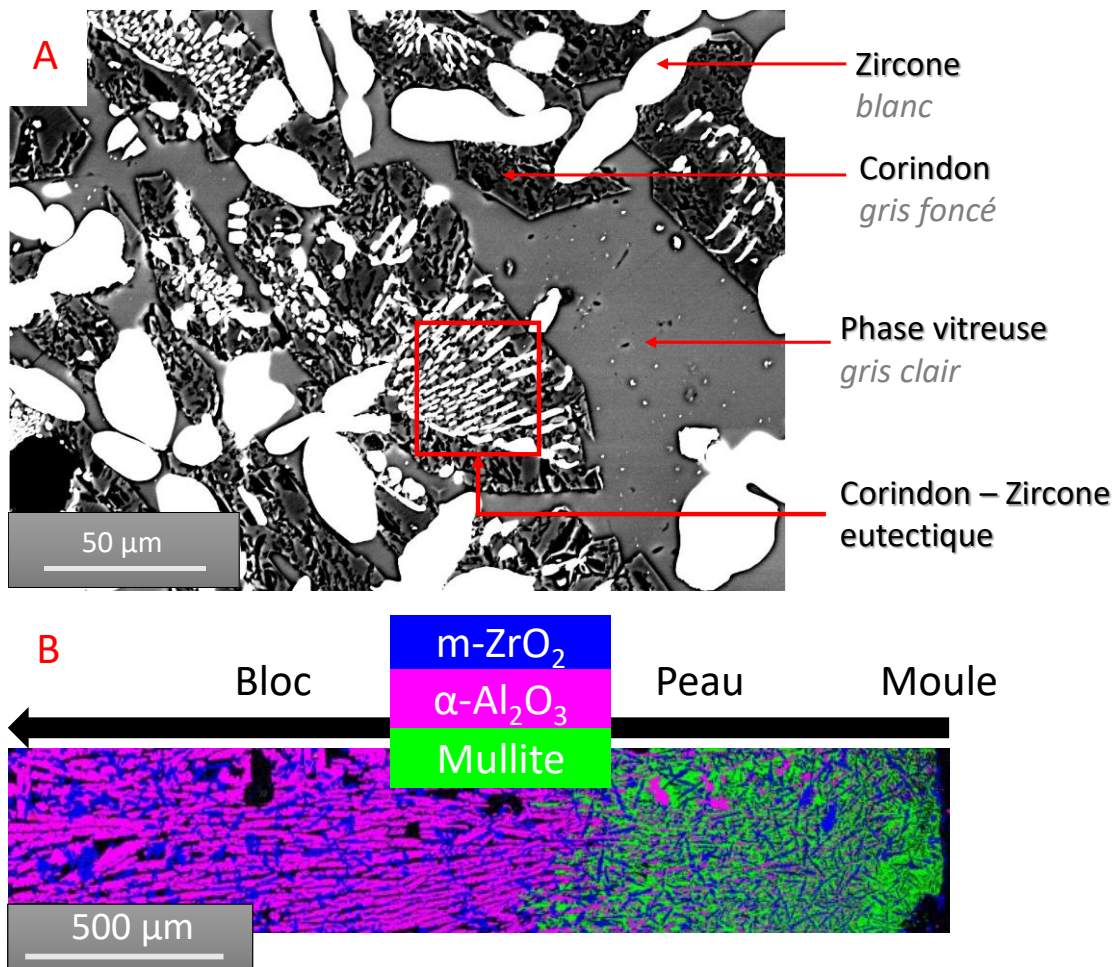


Figure 1-6 Microstructures présentes (A) En majorité dans les matériaux AZS observée par MEB (B) En peau observée par EBSD.

Nous souhaitons ici donner quelques informations sur les phases présentes au refroidissement dans les matériaux AZS.

Zircone

La Zircone, ZrO_2 , est la phase primaire, c'est-à-dire, le premier oxyde à cristalliser au cours du refroidissement du liquide. La zircone possède de bonnes propriétés de résistance à la corrosion [26] et elle confère aussi au matériau ses propriétés réfractaires grâce à sa température de fusion très élevée, estimée à 2715 °C [27].

La zircone cristallisée possède trois formes polymorphiques stables (Figure 1-7). En refroidissant, la zircone cristallise tout d'abord dans le système cubique depuis sa température de fusion jusqu'à 2370 °C. A cette température elle adopte une forme quadratique jusqu'à 1170 °C puis monoclinique [28, 29], polymorphe stable à température ambiante. A noter que la transition de phase quadratique → monoclinique intervenant au cours du refroidissant est displacive de type martensitique [29]. Lors de cette transition, le volume de la maille augmente d'environ 7 % [30]. Cette variation peut provoquer un endommagement significatif lors du refroidissement d'un matériau comportant une grande proportion de zircone, comme par exemple dans les matériaux AZS.

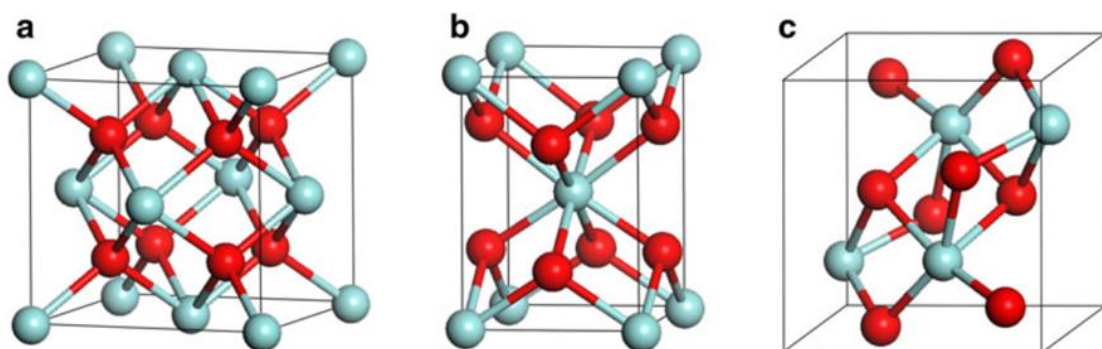


Figure 1-7 Structure de la zircone (rouge = oxygène) (bleu= zirconium) (a) cubique, (b) quadratique, (c) monoclinique [31].

Alumine

Le corindon (l'alumine alpha, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), est le second oxyde à se former au refroidissement. Sa présence permet de ralentir la dissolution de la zircone ce qui permet de limiter la corrosion des matériaux AZS.

L'alumine peut être trouvée dans de nombreuses formes polymorphiques. Tous les polymorphes de l'alumine se transforment irréversiblement en alumine alpha une fois chauffés au-delà de 1200 °C [32]. Dans notre cas, nous présenterons l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) aussi appelée corindon, de structure cristalline rhomboédrique. Il s'agit de la forme d'alumine la plus stable thermodynamiquement dans des conditions normales de température et de pression. Nous

la trouvons donc en grande quantité dans les matériaux AZS (Figure 1-6). Sa haute température de fusion (2054 ± 6 °C [33]) confère au matériau une grande réfractarité.

Phase vitreuse

La phase vitreuse se solidifie en dernier au cours du refroidissement. Si cette phase vitreuse possède une température de transition vitreuse (T_g) plus élevée que celle par exemple d'un verre sodocalcique (verre de vitrage), sa réfractarité et sa résistance à la corrosion sont plus faibles que celles des phases cristallisées ; elle permet surtout d'accommoder les changements volumiques de la zirconie au cours de sa transformation martensitique. Son rôle est donc clé pour assurer une bonne tenue mécanique du matériau.

Sa composition moyenne, estimée par Gaubil [34], est de 70 %_{mass} de SiO_2 , 22 %_{mass} de Al_2O_3 , 5 %_{mass} de Na_2O et 3 %_{mass} de ZrO_2 , ce qui fait que cette phase est très polymérisée (forte connexion entre tétraèdres SiO_4). Des analyses par microscopie électronique ont également montré que des cristaux de corindon, de zirconie ou de mullite peuvent se trouver emprisonnés dans le verre après refroidissement du matériau. Maintenu à environ 1400 °C, elle peut même présenter des cristaux de mullite (Figure 1-8).

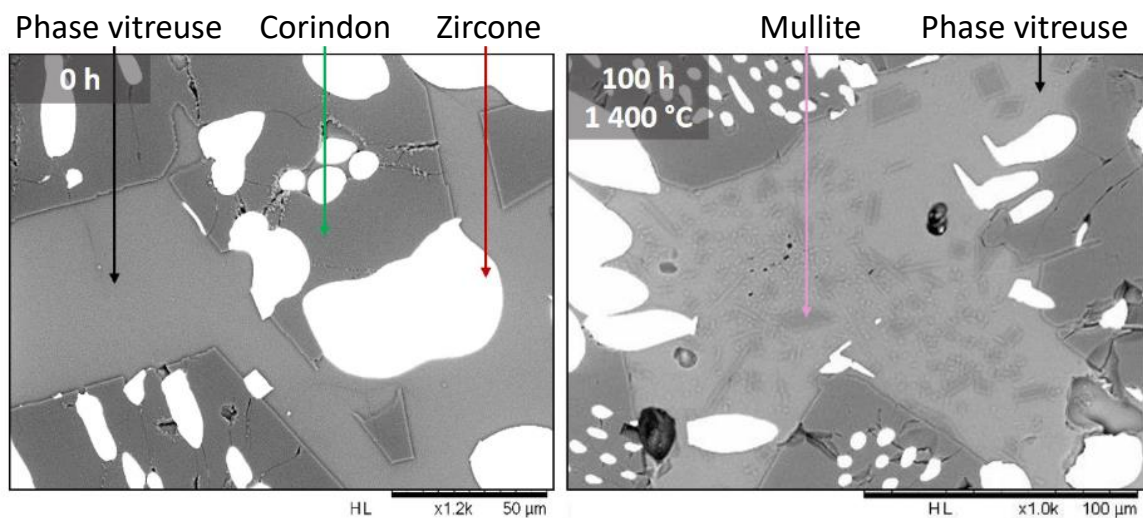


Figure 1-8 Observation de la formation mullite dans la phase vitreuse après un traitement thermique de 100h à 1400 °C [23].

Mullite

Comme vu précédemment, la mullite est trouvée dans deux cas de figure au sein du matériau : dans la partie du matériau refroidissant le plus lentement où la phase vitreuse peut partiellement cristalliser comme vu juste au-dessus, mais dans des proportions très mineures, ou dans la partie du matériau refroidissant le plus vite où elle est trouvée de façon majoritaire.

La mullite [35, 36] est le seul composé cristallin aluminosilicaté stable dans le système Al_2O_3 - SiO_2 [37, 38] à des conditions normales de température et de pression. La mullite est réfractaire

(fusion à ≈ 1830 °C) et possède une structure orthorombique [39]. La formule brute de la mullite sous sa forme naturelle est $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Cependant, il a été montré que la mullite était en réalité une solution solide [40]

La présence de mullite au sein du matériau n'est a priori pas problématique. Cependant, comme la mullite n'est majoritairement présente qu'en peau du matériau, sa présence peut avoir deux impacts. Le premier impact est que si la mullite se forme majoritairement, alors la proportion de phase vitreuse diminue. Cela implique que la phase accommodant l'expansion volumique de la zircone pendant sa transformation allotropique diminue. Le second impact peut être que la formation abondante de cette nouvelle phase peut mener à un changement de propriétés thermomécaniques. Les deux phénomènes décrits peuvent mener à un changement des propriétés macroscopiques de la peau matériaux AZS.

Nous venons de voir que la microstructure formée à la suite du refroidissement du liquide AZS était extrêmement complexe. Nous pouvons maintenant nous demander comment un liquide est amené à former une telle structure. Nous présenterons donc dans la partie suivante, les comportements pouvant être adoptés par un liquide au cours de son refroidissement.

1.2 Rappels théoriques sur la solidification d'un liquide

Un liquide homogène peut suivre deux chemins de solidification au cours de son refroidissement :

- Les atomes présents peuvent se réorganiser pour s'ordonner et adopter une structure de faible énergie, le liquide peut donc cristalliser ;
- le liquide peut passer sa température de cristallisation, devenant alors surfondu et progressivement se figer, le liquide se solidifie et le verre se forme (Figure 1-9).

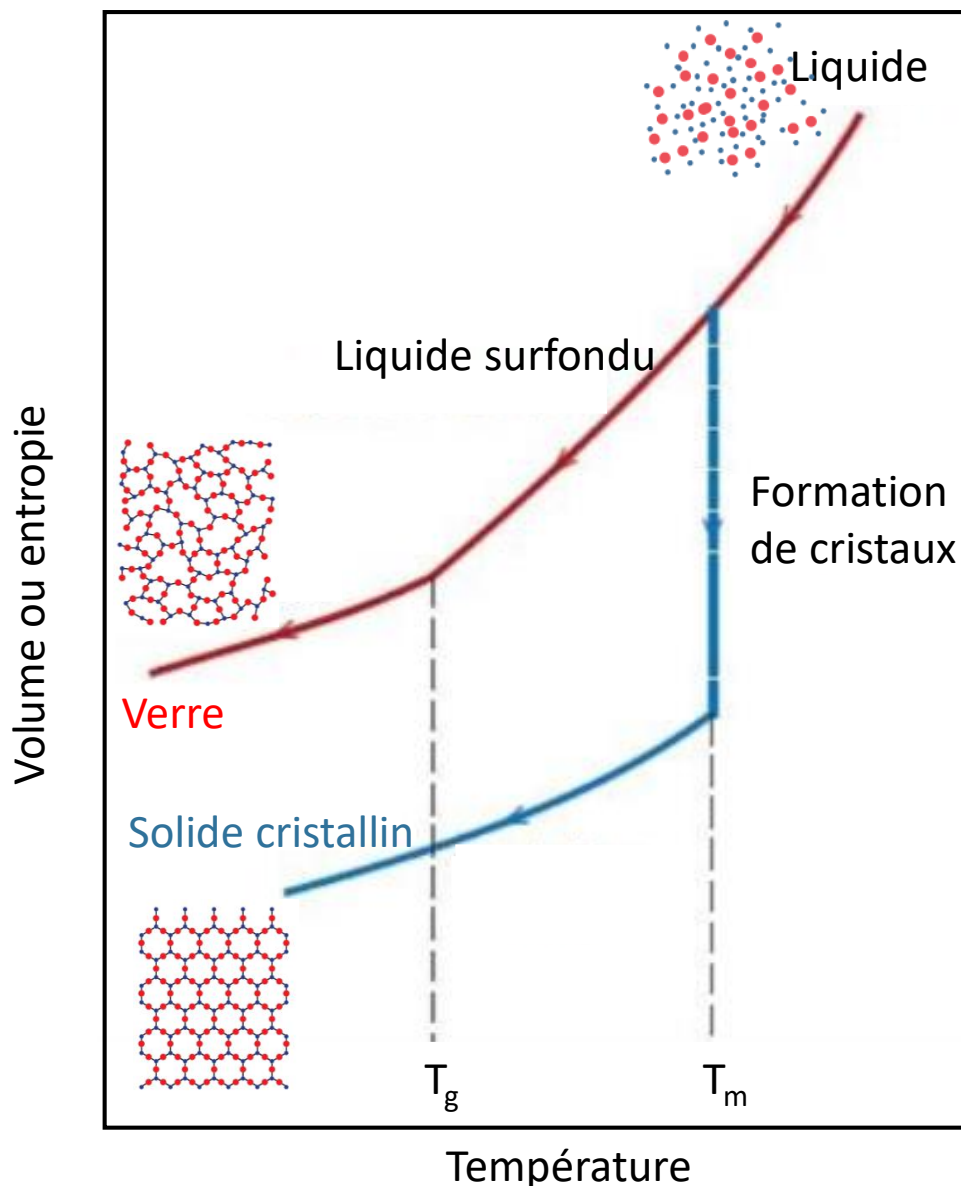


Figure 1-9 Variation du volume ou de l'entropie d'un liquide en fonction de la température [41]. Les changements de phase associés sont représentés en suivant un modèle de matériau exemple de Zachariasen [42].

Tandis que la vitrification mène à la formation de réseaux désordonnés, la cristallisation peut conduire à des microstructures variées. La Figure 1-6 en est un exemple flagrant. Elle montre une microstructure granulaire soit constituée d'un assemblage de grains en contact les uns avec les autres formant ainsi des joints de grain, soit de grains isolés entourés d'une phase continue formant la matrice. Une autre possibilité correspond à la microstructure eutectique où deux phases sont intimement imbriquées, ici la zircone et le corindon sous forme lamellaire. Cette microstructure résulte d'une croissance particulière des nuclei.

Par la suite, après avoir rappelés les concepts attendant à la cristallisation, à savoir la nucléation et la croissance d'un grain isolé, nous traiterons également de la formation de grains eutectiques. Enfin, nous présenterons les structures typiques issues de la vitrification et le phénomène de la transition vitreuse.

1.2.1 La cristallisation

La cristallisation est la combinaison de deux phénomènes : la formation d'un nucleus (ou germe), et sa croissance.

La nucléation

Différentes théories ont été émises pour expliquer la formation d'un nucleus. La théorie sans doute la plus populaire est la « théorie classique de la nucléation » (CNT). Cette théorie est avantageuse car avec des concepts simples elle permet d'expliquer les phénomènes à l'origine de la nucléation. Mais elle comporte certaines faiblesses. Elle ne permet pas de prédire de façon quantitative les phénomènes de nucléation. C'est la raison pour laquelle, d'autres théories ont émergées pour expliquer la formation du premier nucleus dans un liquide. La CNT, tout comme d'autres théories comme la théorie de Gibbs, ou la théorie en deux étapes sont des théories principalement basées sur la thermodynamique. Cormier réalise une revue de ces théories [43] que nous rappellerons donc brièvement. Aujourd'hui, les physiciens émettent aussi des théories basées sur la structure même du liquide. Dans la prochaine partie, nous essayerons d'expliquer succinctement certaines de ces théories.

La théorie classique de la nucléation

La théorie classique de la nucléation est une des théories favorites pour expliquer qualitativement les phénomènes de cristallisation. Elle se base sur trois hypothèses : i) le nucleus a des propriétés totalement uniformes, ii) lesdites propriétés sont les mêmes que les propriétés de la phase macroscopique devant être formée et iii) le nucleus initial est sphérique de rayon r et d'interface finie.

D'après la théorie classique de la nucléation (CNT) [44], la cristallisation est décrite comme la formation spontanée de nuclei qui croissent par la suite après qu'ils ont atteint une taille critique.

Puisqu'il s'agit ici d'une transformation de phase, le phénomène de cristallisation peut être reliée à une variation d'énergie libre, l'énergie de Gibbs (Equation 1-1).

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v \quad \text{Equation 1-1}$$

Avec ΔG_v : la force motrice thermodynamique de cristallisation, ΔH_v : le changement d'enthalpie volumique, T : la température et ΔS_v : le changement d'entropie associé.

La force motrice thermodynamique peut également s'écrire en fonction de la température de surfusion c'est-à-dire l'écart entre la température du liquide et sa température de fusion (Equation 1-2).

$$\Delta G_v = \Delta H_v \frac{\Delta T}{T_f} \quad \text{Equation 1-2}$$

Avec ΔG_v : la force motrice thermodynamique de cristallisation, ΔH_v : le changement d'enthalpie volumique, T_f : la température de fusion et ΔT : la surfusion.

Le travail de formation d'un germe (Equation 1-3) dépend donc de la diminution de son énergie libre. Pour que le germe se forme, il faut surmonter la barrière énergétique de nucléation puis réduire l'énergie globale du système afin que le germe se stabilise et ne se dissolve pas.

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v \quad \text{Equation 1-3}$$

Avec r : le rayon du nucleus, γ : la tension superficielle entre le germe et le liquide et ΔG_v : l'énergie libre associée à la cristallisation.

La condition de formation du germe est donnée par l'extremum du travail, W qui est réalisée lorsque le nucleus atteint un rayon critique r^* :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad \text{Equation 1-4}$$

Avec r^* le rayon critique, γ : la tension superficielle entre le germe et le liquide et ΔG_v : l'énergie libre associée à la cristallisation.

On comprend donc d'après l'Equation 1-2 et l'Equation 1-4 que plus la force motrice thermodynamique de cristallisation est importante, plus la taille du rayon critique peut être faible, et ainsi, lorsque la surfusion est importante, le travail de formation requis pour former le nucleus diminue.

Un degré de surfusion important facilite donc la formation du premier germe.

Le taux de nucléation est défini comme le nombre de germes critiques apparaissant par unité de volume et de temps. Ce taux dépend du nombre d'atomes se déposant à la surface du germe ce qui est un paramètre cinétique. Le taux de nucléation dépend de la quantité et de la vitesse

de mouvement des atomes à la surface du germe. On peut donc définir un paramètre de diffusion D tel que :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi d_\lambda \eta} \quad \text{Equation 1-5}$$

Avec D : le coefficient de diffusion, k_B : la constante de Boltzmann, T : la température, d_λ : la distance de saut et η : la viscosité.

Le taux de nucléation s'exprime en régime stationnaire et en fonction de la température de la façon suivante :

$$I_{st}(T) \propto \frac{h}{3\pi d_\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{W_*}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 1-6}$$

Avec $I_{st}(T)$, le taux de nucléation stationnaire, h : la constante de Planck, d_λ : la distance de saut, η : la viscosité, W_* : le travail critique, k_B : la constante de Boltzmann et T la température. Ce taux de nucléation est représenté en fonction de la température sur la Figure 1-10. Aux abords de la température de transition vitreuse, la viscosité du liquide est élevée. Cette viscosité limite la mobilité des atomes. En s'approchant de la température de transition vitreuse T_g , le taux de nucléation est faible car la mobilité des atomes est limitée (la viscosité est élevée). Plus on augmente la température plus la viscosité diminue ce qui améliore la mobilité des atomes jusqu'à obtenir un maximum de taux de nucléation correspondant à une viscosité (c'est-à-dire un paramètre cinétique) et une énergie libre (c'est-à-dire un paramètre thermodynamique) tous deux optimaux. En augmentant la température, la surfusion ($T - T_f$) diminue. Or celle-ci est proportionnelle à l'énergie libre, d'où la diminution du taux de nucléation à cause de contraintes d'ordre thermodynamique à plus haute température.

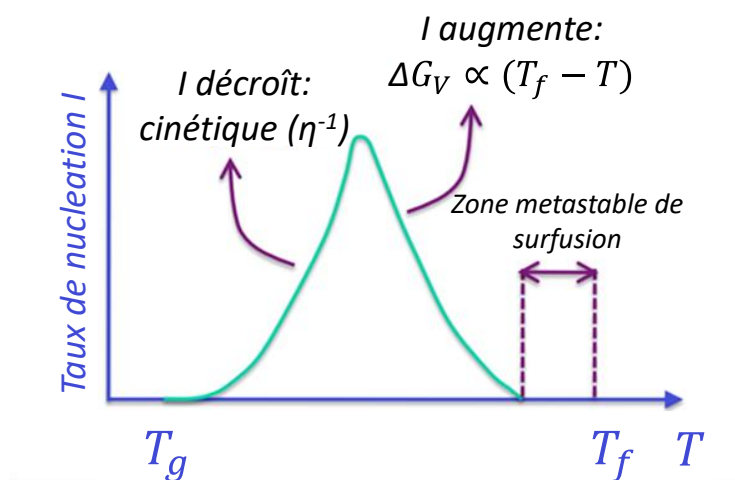


Figure 1-10 Taux de nucléation I en fonction de la température [45].

Nous venons de présenter un cas de nucléation homogène où la probabilité de formation d'un nucleus est égale au sein de l'entière de l'échantillon. Ce genre de nucléation est très rare, souvent, il peut exister des interfaces qui sont des lieux préférentiels de formation des nuclei. Ce cas de figure est appelé nucléation hétérogène [46]. Dans la réalité, il est extrêmement fréquent que la cristallisation soit issue d'un phénomène de nucléation hétérogène. Les sources matérielles de nucléation hétérogène à partir desquelles les nuclei se forment sont très nombreuses : une bulle, une impureté, ... En nucléation hétérogène, l'énergie nécessaire à la nucléation est beaucoup moins importante d'un point de vue thermodynamique [47]. On comprend alors pourquoi la cristallisation est facilitée.

La CNT est un outil puissant pour décrire les phénomènes de nucléation. Cependant, cette théorie ne permet pas de quantifier les phénomènes de nucléation, en effet la CNT repose sur différentes hypothèses fortes qui, à la lumière de nouvelles études, ne semblent pas être vérifiées [48–51]. D'autres théories ont donc émergé et se veulent plus précises pour décrire quantitativement la nucléation.

L'approche de Gibbs généralisée

Une des hypothèses de la CNT est que le nucleus a les mêmes propriétés que la phase devant être formée. Dans l'approche de Gibbs généralisée (GGA), le nucleus est ici envisagé comme une phase métastable dont les propriétés peuvent différer de la phase devant être formée. Ce nucleus a donc une composition différente de celle de la phase macroscopique. Il a un rayon critique r^* et une énergie motrice qui lui sont propres. Chaque nucleus va subir une série de transformations jusqu'à former le « dernier nucleus » de composition égale à la phase macroscopique (Figure 1-11). Cette théorie est très proche de la règle d'Ostwald « *Ostwald's rule of stages* » qui énonce que lors d'une transformation d'un état instable ou métastable à un état stable, le système ne va pas directement dans la conformation la plus stable (à l'énergie la plus faible), mais va dans une conformation intermédiaire qui a une énergie libre proche de l'énergie initiale du système [52]. Le passage du système par des étapes intermédiaires permet de passer par des étapes à faibles énergie libre.

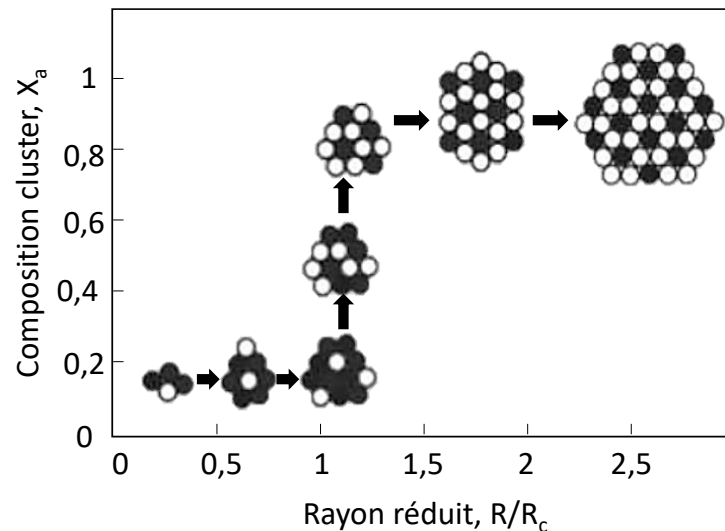


Figure 1-11 Schéma de la formation d'une nouvelle phase avec l'approche de Gibbs généralisée issue de [53].

L'approche « deux étapes »

Une autre approche se base sur l'évolution disjointe de la densité et de la structure du nouveau système lors de la formation de la phase. Ici, le nucleus peut avoir une densité et une structure différentes de celles du cristal final. Cette approche est née d'observations expérimentales et de simulations réalisées lors de différentes études [54–56]. Globalement, la nucléation est ici décrite avec une première étape consistant à la formation d'une région désordonnée de densité supérieure dans le liquide et une deuxième étape où cette région à densité élevée se réorganise pour former le nucleus.

Inhomogénéité du liquide surfondu

Les théories précédentes, partent toutes du principe que le liquide est homogène avant la formation des premiers nuclei (Figure 1-12 A).

Tanaka [57] propose une théorie où la cristallisation se base sur la réorganisation structurale du liquide surfondu. D'après lui, le liquide surfondu n'est pas homogène (Figure 1-12 B), il possède la capacité intrinsèque d'ordonner l'orientation de certaines de ses liaisons (« *bond orientation ordering* ») suite à des fluctuations thermique dans le liquide [58]. Ici, prendre en compte l'inhomogénéité du liquide, implique que les étapes classiques de cristallisation sont modifiées. Tanaka explique la cristallisation d'un liquide haute température de la manière suivante : Dans un premier temps, le liquide est à très haute température et est tout à fait homogène à l'équilibre, puis, au refroidissement, le liquide inhomogène surfondu se forme, il contient alors des ordres d'orientation de liaisons similaires à des cristaux. Ensuite, au refroidissement, dans les zones à forte densité, la cohérence de phase de l'ordre d'orientation des liaisons cristallines augmente continuellement. Enfin, la formation des nuclei se produit par

des mouvements d'ordre de translation. Généralement, la nucléation a lieu dans des zones de fort ordre d'orientation de liaison similaire à des cristaux et de forte densité. Dans les scénarios de nucléation présentés précédemment, le liquide surfondu est homogène et la troisième étape que nous venons de citer n'existe pas.

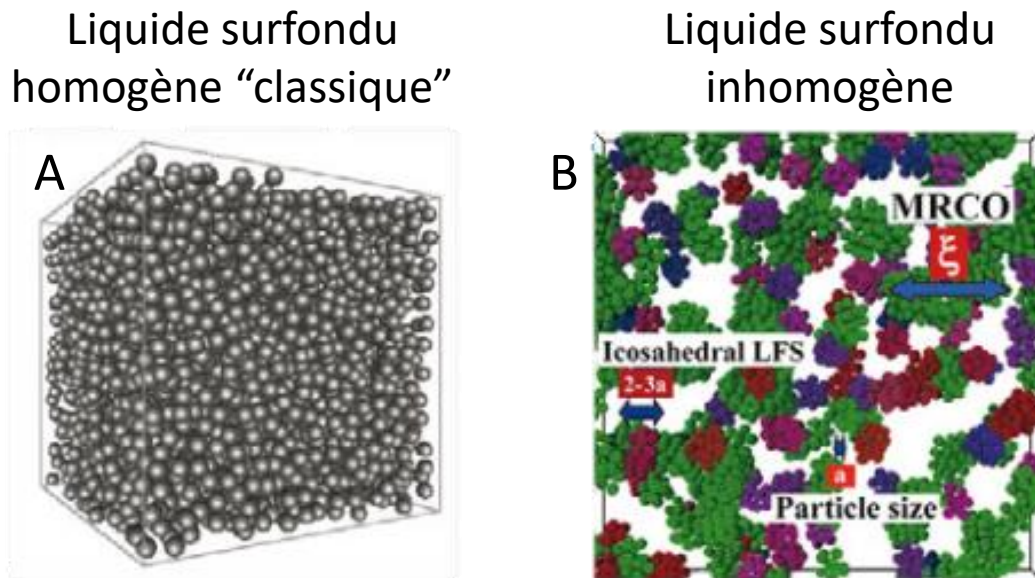


Figure 1-12 Schéma d'un liquide surfondu classique (A), et d'un liquide surfondu inhomogène (B) d'après la théorie de Tanaka. MRCO signifie ordre d'orientation de liaison lié à la cristallisation. « Icosahedral LFS » est un ordre structural de courte portée [57].

Russo et Tanaka ont mené ces études par simulation sur des sphères dures [58], des systèmes de colloïdes [59] et l'eau [60]. Ainsi il faut prendre en compte le fait que des liquides complexes comme par exemple des mélanges d'oxydes n'ont pas encore été étudiés. Cependant, à la lumière d'études récentes effectuées sur des mélanges oxydes par dynamique moléculaire [61] on peut tout à fait imaginer possible d'étendre la théorie de Russo et Tanaka du point de vue phénoménologique au système AZS, objet de cette étude.

Toutes les théories précédentes ont permis d'expliquer avec différents points de vue comment le nucleus pouvait se former. Une fois le nucleus formé, la seconde étape est sa croissance qui mènera à la cristallisation. Dans un premier temps, nous détaillerons la croissance nucléique pour former un grain isolé.

La croissance du nucleus

Croissance d'un grain

Puisque nous nous intéressons aux phénomènes de cristallisation arrivant lorsqu'un liquide refroidit nous aurons besoin de considérer la présence d'une interface entre le liquide et le solide. Généralement, lorsque le nucleus a une taille supérieure à la taille critique définie en

Equation 1-4, il est amené à croître. La vitesse de sa croissance est liée à l'extraction de la chaleur latente par le liquide. Donc la vitesse du front de solidification dépend de cette chaleur. Cependant, des gradients thermiques et des gradients de compositions peuvent apparaître à cette interface car l'extraction de la chaleur n'est pas parfaite et identique en tous points (par exemple (i) une interface peut être plus courbe à certains endroits, (ii) la température du liquide peut différer ou (iii) la composition peut varier légèrement entre le solide et le liquide). Tous ces phénomènes font sortir le système de l'équilibre et perturbent l'interface entre le solide et le liquide ce qui influe sur la vitesse d'avancée du front de solidification.

Si on considère un grain équiaxe, dans le cas idéal, celui-ci a une vitesse de solidification isotrope ce qui mène à la formation d'un grain complètement sphérique (Figure 1-13 (a)). Dans la réalité la vitesse de croissance est anisotrope car l'interface liquide solide peut être perturbée. Le grain formé n'est plus purement sphérique mais dendritique (Figure 1-13 (b)).

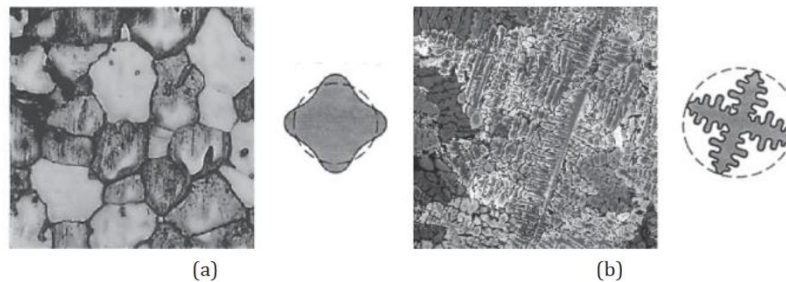


Figure 1-13 (a) grain sphérique et microstructure associée. (b) grain dendritique et microstructure associée [62].

Nous avons ici commenté la croissance d'un grain unique. Dans cette étude nous travaillons sur des compositions comportant plusieurs phases. Les microstructures obtenues à la suite des solidifications sont donc diverses et variées. Nous souhaitons cependant préciser quelques concepts liés aux morphologies eutectiques.

La croissance eutectique

Dans un système A-B formant des phases α et β respectivement, la composition eutectique C_E est la composition pour laquelle le liquide (totalement homogène) refroidit pour former un solide où les phases α et β sont intimement liées. A la température T_E (température de cristallisation de la composition C_E) le système évolue tel que :



T_E marque donc la température à partir de laquelle les deux phases vont solidifier à partir du liquide homogène. Nous avons choisi de présenter dans cette étude le cas où deux phases solidifient conjointement. Un solide eutectique peut avoir une multitude de morphologies.

Celles ici ont été classées de différentes manières, ici nous présenterons la distinction entre les microstructures régulières et irrégulières, ainsi que les structures granulaires ou en colonie.

Microstructures eutectiques régulières et irrégulières

La morphologie finale d'une microstructure dépend de la morphologie de chaque phase présente. Les phases ont de nombreuses caractéristiques dont la présence ou non de facettes à leur interface avec le liquide (Figure 1-14).

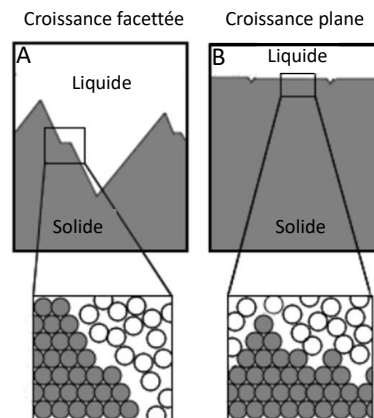


Figure 1-14 Schéma d'une croissance facettée (A) et d'une croissance plane ou non facettée (B) [63].

Lorsqu'aucune des phases ne présentent de facettes, alors on parlera de croissance régulière (Figure 1-15 A) : c'est le cas des microstructures lamellaire et fibreuses.

Si au moins une phase est facettée (Figure 1-15 B) alors la microstructure peut être régulière complexe ou totalement irrégulière. On parlera d'une orientation régulière complexe dans le cas où la face facettée appartient à la phase détenant la plus forte proportion volumique. La microstructure sera irrégulière dans le cas où la phase facettée appartient à la phase ayant la plus faible proportion volumique.

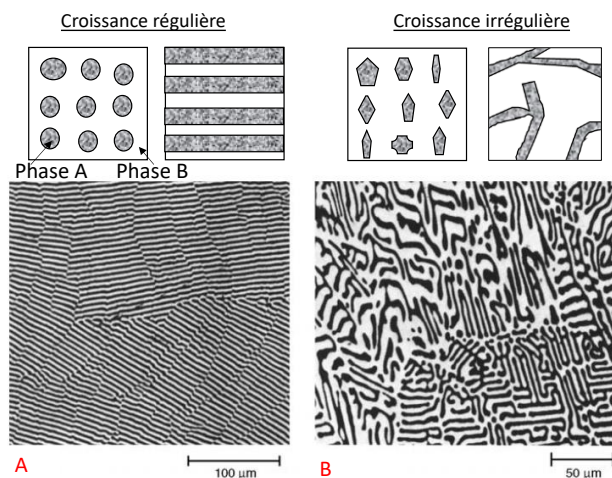


Figure 1-15 Comparaison d'une croissance régulière (gauche) et d'une croissance irrégulière (droite) et leur microstructures adaptées [64].

Nous détaillerons par la suite les morphologies eutectiques régulières.

Morphologies eutectiques lamellaires et fibreuses

Les morphologies lamellaires et fibreuses (Figure 1-16) sont très répandues dans les microstructures régulières (aussi appelées continues [25]). La distinction entre ces deux microstructures vient en partie du pourcentage volumique de chaque phase. A distance interlamellaire fixée, Cooksey [66] prédit que si l'une des phases est inférieure à 28 % la microstructure sera fibreuse (les fibres étant formées par la phase minoritaire) et au-dessus de

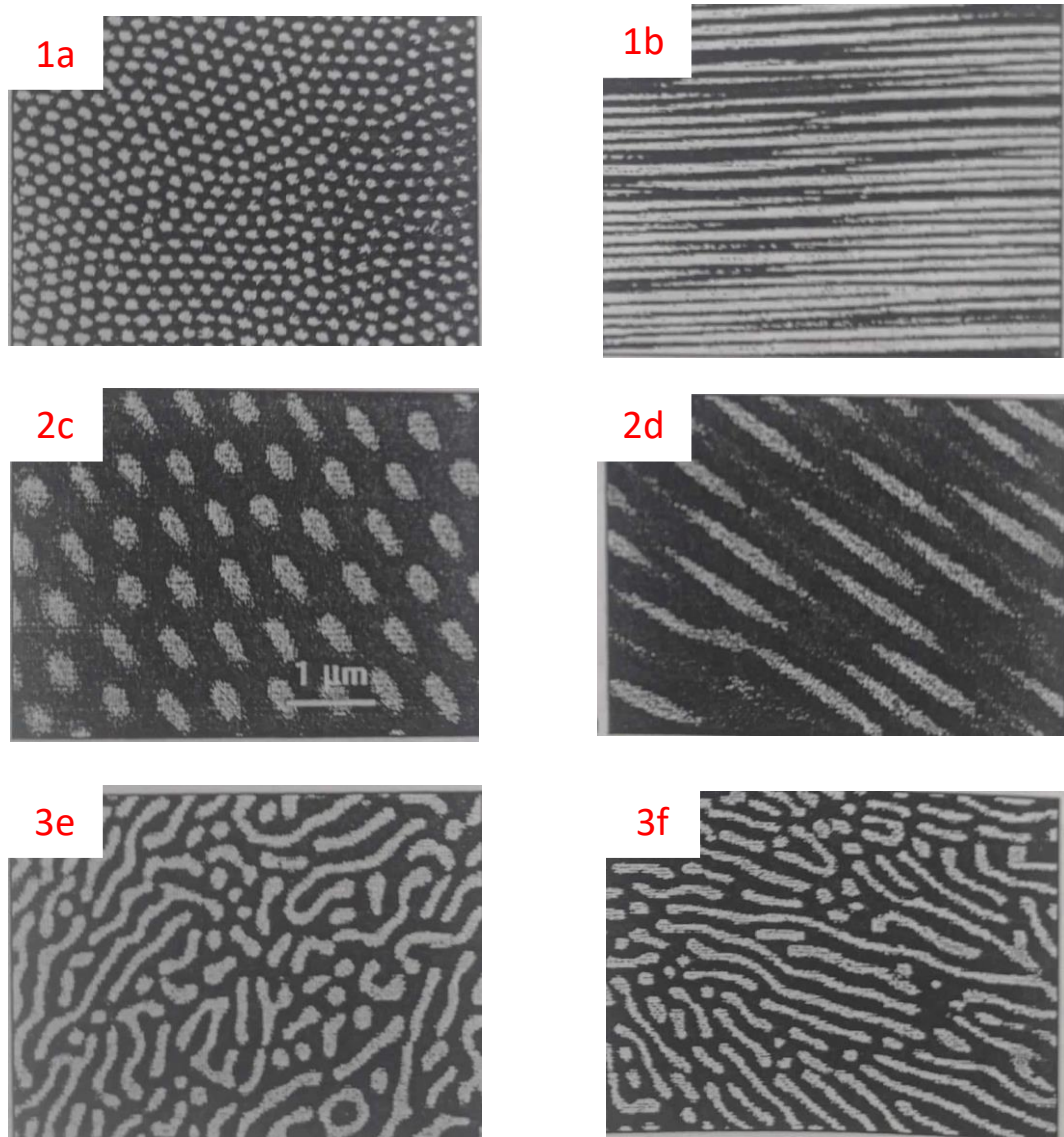


Figure 1-16 Morphologies de l'eutectique Al_2O_3 - ZrO_2 (blanc ZrO_2 et noir Al_2O_3) avec une morphologie (1) fibreuse, (2) en bâtonnets partiellement facettés, (3) en lamellaire. Les sections transverses au front de croissances sont représentées à gauche (a,c,e) : et à droite (b,d,f) les sections longitudinales [65].

32 % la morphologie sera lamellaire. Cette limite volumique établie par Cooksey n'est pas toujours respectée. Cela peut être dû à une courbure du front de solidification à l'interface solide/liquide ou à des problématiques de surfusion par exemple. Nous pouvons précisément

considérer l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($C_E = 38 \text{ \%mol}$ de ZrO_2 et $T_E = 1890 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ [65]), sa concentration en ZrO_2 est trop proche de la limite de $32 \text{ \%vol}$ définie par Cooksey, ce qui implique que cet eutectique peut adopter différentes morphologies comme en témoigne la Figure 1-16. On y voit également une morphologie en bâtonnets partiellement facettés. Cette morphologie, ainsi que la capacité d'un unique échantillon à présenter ces différentes morphologies montre que les morphologies adoptées par un solide dépendent non seulement de la quantité de chaque phase mais aussi de la géométrie du front de solidification (Figure 1-17) ainsi que de la vitesse de solidification.

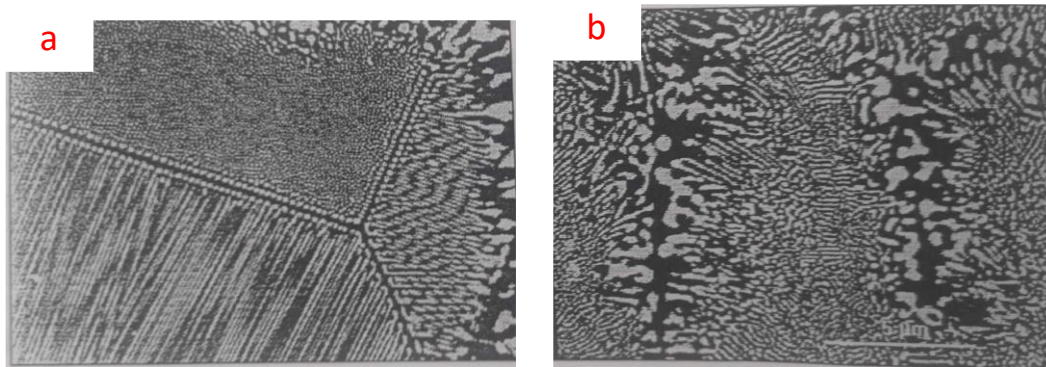


Figure 1-17 Morphologies de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ obtenues suite à la croissance d'un (a), front de croissance facetté, (b) front de croissance courbe.

Structure en grains et en colonie

La structure des eutectiques lamellaires ou fibreuses peuvent être de plusieurs sortes. Nous présenterons ici les structures en grains et en colonie (Figure 1-18).

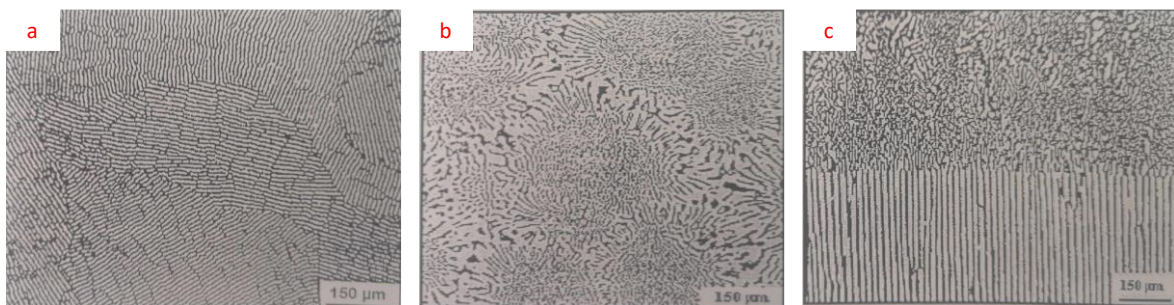


Figure 1-18 Microstructure présentant des structures eutectiques lamellaire avec (a) une structure en grains et (b) et (c) une structure en colonies.

Les structures en grains correspondent à des grains ayant nucléés aléatoirement au début de la solidification. Chaque grain a les mêmes propriétés cristallographiques cependant un grain peut effectuer une légère rotation par rapport à un autre au cours de sa croissance.

Les structures en colonies correspondent à différentes cellules séparées entre elles par des sortes de joint de grain. Les microstructures lamellaires ou fibreuses sont visibles en s'approchant des joints de grain.

Une structure en colonie se forme au détriment d'une structure en grain lorsque des perturbations arrivent à l'interface solide/liquide au cours de la solidification. Ces perturbations peuvent naître de différences de compositions qui déstabilisent alors l'interface eutectique. Selon que ces différences de compositions concernent une phase ou les deux, différentes morphologies pourront alors être observées (Figure 1-19).

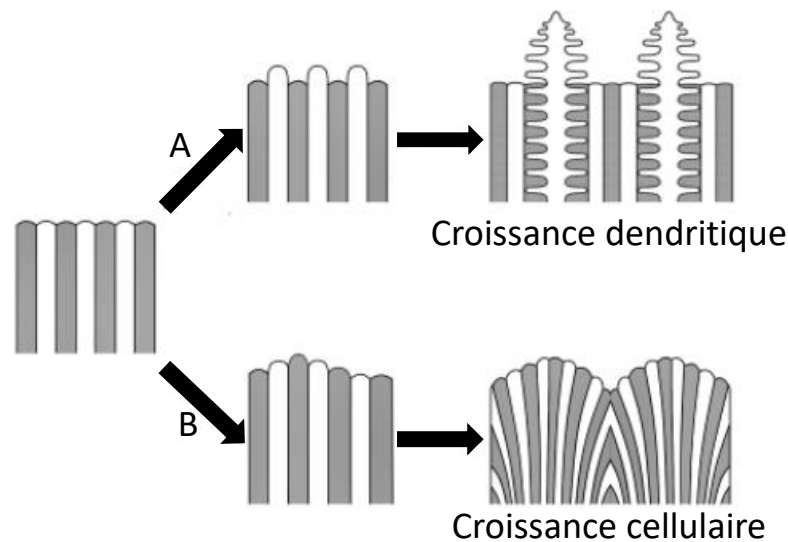


Figure 1-19 Origine des hétérogénéités microstructurales de la solidification binaires eutectiques.
(A) Croissance dendritique, (B) Croissance cellulaire [63].

Dans le cas d'une phase croissant systématiquement plus que l'autre (comme présenté en Figure 1-19), sa croissance peut être dendritique. Les dendrites peuvent croître comme représenté en Figure 1-20.

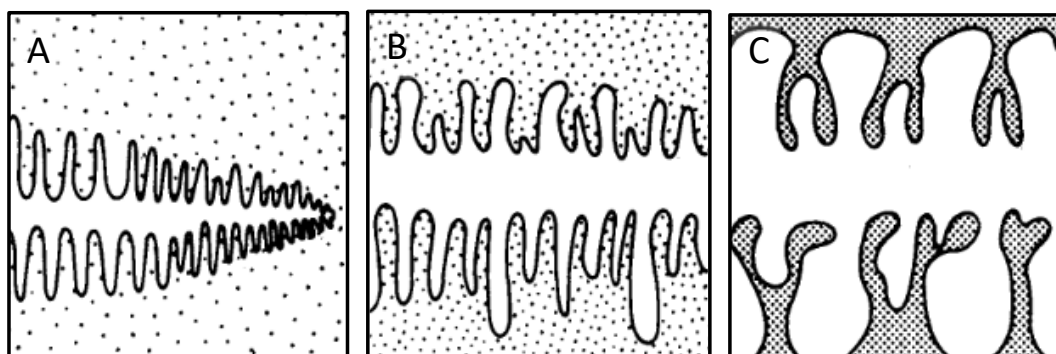


Figure 1-20 Evolution de la croissance dendritique de A) à C) [67].

1.2.2 La vitrification

Au cours du refroidissement, le liquide peut vitrifier et ainsi former un verre. Il s'agit d'un matériau qui possède une transition vitreuse et a une structure finale désordonnée (à grande échelle). Il existe une vaste étendue de verres selon leur composition par exemple des verres métalliques, de verres d'oxydes, de verres d'halogénures ou encore de verres organiques. **Ici, nous traiterons le cas des verres d'oxydes.**

Théorie sur la structure des verres oxydes

Comme indiqué précédemment, un verre a une structure amorphe (Figure 1-21 b). Cela signifie que contrairement à un matériau cristallin, on ne peut pas parler d'ordre à longue distance (Figure 1-21 a). Par contre, si on se focalise sur des ordres de grandeur plus faibles, de l'ordre est présent. Si on observe la première sphère de coordinence, les motifs structuraux sont assez définis, la distance et les angles de liaisons interatomiques variant faiblement notamment. Entre ces deux ordres de grandeurs, selon le verre étudié on pourra parler ou non d'ordre à intervalle intermédiaire.

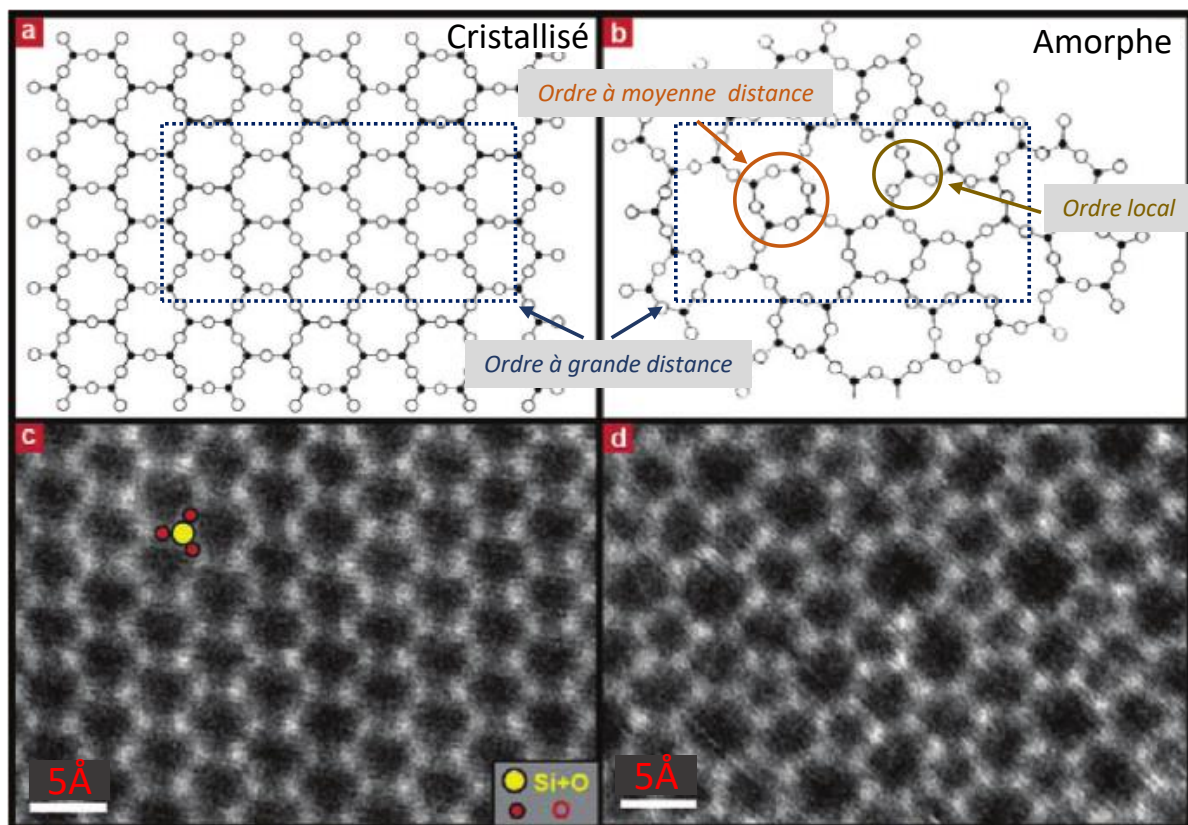


Figure 1-21 a) Représentation d'une structure cristalline de SiO₂ b) Une structure amorphe de SiO₂. c) image du matériau cristallin acquise en ADF-STEM. d) image du matériau amorphe acquise en ADF-STEM. L'ordre à grande distance (bleu), à moyenne distance (orange) et local (doré) sont représentés sur les matériaux [68].

Pour comprendre la structure des verres, différents modèles ont été battis au fil des années comme présenté dans l'œuvre de Vogel qui traite des théories classiques sur la structure des verres [69].

Le modèle le plus connu (et aussi le plus vieux) est le modèle de Zachariasen. Il a attribué aux cations Si^{4+} un rôle de formateurs de réseaux. Comme présenté dans Figure 1-21 b dans le cas de la silice, les tétraèdres SiO_4 peuvent former une structure vitreuse complètement polymérisée (les tétraèdres sont tous connectés les uns aux autres).

Plus tard Zachariasen et Warren ont montré qu'en ajoutant un alcalin (Na^+), le réseau peut être cassé. On dit qu'il se dépolymérise. Le sodium joue ici un rôle de modificateur : son entrée dans le réseau provoque la formation d'un oxygène non pontant sur le tétraèdre auquel il s'associe. Si des tétraèdres AlO_4 sont ajoutés dans le réseau, le sodium ne joue plus un rôle de modificateur mais un rôle de compensateur de charge pour assurer l'électroneutralité du réseau.

Il existe aussi des espèces intermédiaires. Les intermédiaires oscillent entre formateur de réseau et modificateurs. Ils sont des formateurs conditionnels, c'est-à-dire que pour devenir formateur ils doivent être associés à des modificateurs de réseau. Sinon, ils jouent le rôle de modificateur dans le réseau. Un des intermédiaires les plus connus est l'aluminium (Al^{3+}) qui peut adopter les coordinences AlO_5 et AlO_6 dans le verre.

Ces différents exemples permettent de comprendre que les rôles joués par certaines espèces peuvent évoluer en fonction de la composition, et donc la structure du réseau également. Ainsi, pour distribuer les éléments du tableau périodiques dans ces différentes classes, les modèles ont évolués.

Certains modèles sont basés sur la coordinence de l'élément en question : pour Zachariasen [42] et Warren [70] un formateur aura généralement une coordinence comprise entre 3 et 4, un intermédiaire aura une coordinence de 4 s'il prend le rôle de formateur ou entre 6 et 8 s'il joue un rôle de modificateur et enfin un modificateur aura une coordinence supérieure à 6. Dietzel [71] lui, prend en compte l'interactions des forces entre le cation et l'anion. Smekal propose de prendre en compte le rôle joué par la polymérisation et la déformation sur les interactions entre les anions et les cations.

Il y a donc une discussion sur l'attribution du rôle de chaque élément dans la structure du verre. Pourtant, qu'importe le rôle de chaque élément du verre, un verre est également défini par son phénomène de transition vitreuse lui permettant de passer d'un liquide surfondu à un verre.

La transition vitreuse

Lors du refroidissement d'un liquide, la viscosité augmente. Théoriquement, la température de transition vitreuse d'un verre est définie comme la température à laquelle un verre passe une viscosité approximant les 10^{13} Poise ($= 10^{12}$ Pa.s) [72].

Aujourd'hui, les phénomènes mis en jeu lors de la transition vitreuse sont extrêmement débattus. Il n'existe pas d'explication claire et universellement reconnue de ce qui s'y passe. Cependant, différentes théories ont émergé. Langer [73] et Tanaka [57] ont énuméré certaines de ces théories les plus populaires :

La théorie Adam-Gibbs a été la première théorie formulée concernant la transition vitreuse [74]. Elle vise à décrire l'aptitude d'un matériau à passer dans un état « figé ». Cette théorie part du principe que dans le liquide surfondu, des régions peuvent se réarranger de façon coopérative au cours du refroidissement. Elle a mené à la définition d'un temps de relaxation structurale.

Certains mécanismes (comme des mouvements en chaîne, des sauts de particules, ...) sont à l'origine d'autres théories. Ces mécanismes de relaxation locale s'avèrent être de plus en plus difficile à réaliser à mesure que la température diminue. Plus la température diminue, et plus les mécanismes nécessiteront des énergies importantes, cela cause le figeage du liquide.

Edwards et Anderson en 1975 ont proposé une théorie dans laquelle les verres dits « Ising » possèdent des propriétés entre le liquide et le solide (verre de spin [75]). La transition vitreuse est un état où les particules sont piégées dans des configurations locales similaires à des matériaux granulaires.

Frederickson et Anderson ont ensuite introduits à partir de 1985 [76], la théorie des modèles à contraintes cinétiques qui se base sur la théorie de la densité partielle (Shweizer et Stillinger). La transition vitreuse est ici vue comme une transition de premier ordre principalement caractérisée par une dynamique lente (due à la formation de cages locales de particules autour de certaines particules), et une énergie libre hétérogène (différentes régions dans les systèmes ont des niveaux d'énergie différents).

Certaines approches se focalisent sur une diminution de la dynamique du liquide surfondu à l'approche de la température de transition vitreuse. La théorie du couplage de mode a été développée entre 1960 et 1970 (Hartmut Lowen, Wolfgang Gotze Kurt Binder). Dans cette théorie, à l'approche de la température de transition vitreuse, les particules coopèrent les unes avec les autres ce qui marque la dynamique globale du système. Dans cette théorie, les particules se retrouvent également bloquée à l'approche de la température de transition vitreuse dans des cages.

Pour Tanaka, la transition vitreuse se base aussi sur un modèle de frustrations dans le liquide surfondu. Pour lui, la vitrification vient non seulement de considérations cinétiques (trempe plus ou moins violente) mais aussi de frustrations énergétiques ou entropiques. À l'approche de la transition vitreuse dans un liquide surfondu, la dynamique du système ralentit et devient hétérogène. Ce constat a été dressé dans différents types de liquide. Les hétérogénéités sont causées par des fluctuations (des changements très locaux) d'ordre de la structure [77].

L'approche de Tanaka permet également de distinguer différents liquides ayant une capacité plus élevée que les autres liquides de former du verre. Une classe de ces liquides sont les liquides à composition eutectique. Dans le cas d'un eutectique ternaire, trois genres de structures sont en compétition pour se former au cours du refroidissement. Cela entraîne des frustrations énergétiques contre la cristallisation ce qui facilite la vitrification [78].

Nous avons vu les différents comportements pouvant être adoptés par le liquide au cours du refroidissement. Si certains comportements et phénomènes sont aujourd'hui en cours de discussion, nous pouvons tout de même nous demander comment ces phénomènes s'appliquent à nos matériaux. Est-ce que des phénomènes peuvent aujourd'hui être observés expérimentalement ?

1.3 Études de la solidification d'un liquide AZS

Cette partie vise à dresser un état de l'art sur la structure d'un liquide AZS et des matériaux qu'il peut former après sa solidification. L'étude de la structure d'un liquide à très haute température s'avère délicate, nous présenterons ici une synthèse de résultats d'intérêt pour notre système. La structure des matériaux AZS et NAZS ayant, quant à elle, été étudiée de façon *ex situ*, nous présenterons donc ces systèmes. L'étude thermodynamique et la présentation des différents diagrammes de phases relatifs à nos systèmes sera effectuée ultérieurement dans le [chapitre 3](#) page 89.

1.3.1 Étude *in situ* de liquides fondus

Comme mentionné précédemment, l'étude de liquides d'oxydes est difficile à mettre en œuvre car elle s'effectue à très haute température. La compréhension de la structure du liquide s'avère délicate, nous proposons donc d'étudier un liquide le plus simple possible (alumine fondue) et de complexifier le système jusqu'à étudier les liquides de NAZS.

L'alumine fondue

L'alumine est un oxyde dont la structure à l'état fondu a été étudiée par différentes techniques spectroscopiques. Ainsi, le développement de la résonance magnétique nucléaire *in situ* au CEMHTI au début des années 1990 par Coutures *et al.* [79] a permis la collecte de premiers résultats sur différents systèmes dont l'alumine. Les premiers spectres acquis à haute température (Figure 1-22) ont suggéré que le liquide d'alumine fondue ne comportait que des espèces AlO_4 (60%) et AlO_6 (40%).

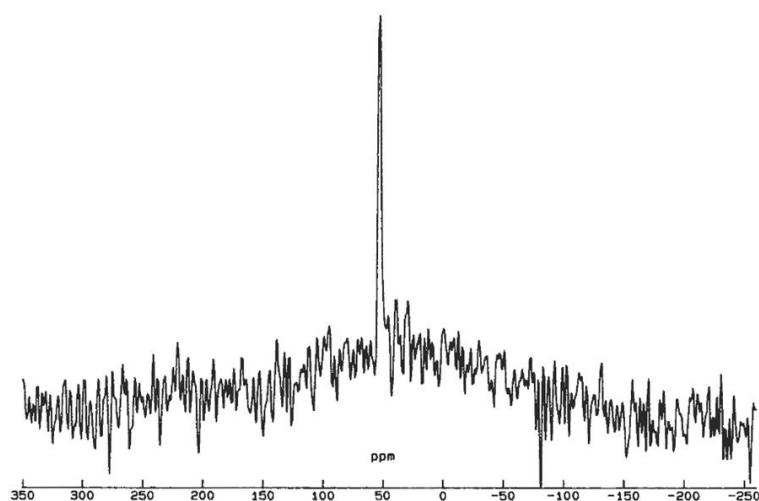


Figure 1-22 Spectre de RMN ^{27}Al réalisé sur de l'alumine fondu [79].

Plus tard, la possibilité de l'existence dans le liquide haute température d'une proportion non négligeable d'espèces AlO_5 a été soulevée puis confirmée par dynamique moléculaire [80].

Cette étude stipule que l'espèce AlO_5 serait en fait la plus abondante ($\approx 55\%$). Le reste du liquide serait constitué d'espèces AlO_4 et AlO_6 de quantités proches et inférieures à 30%. Florian *et al.* [81] ont quant à eux montré, par RMN *in situ*, que durant le refroidissement du liquide, de la très haute température (2450 °C) à la cristallisation, la structure de liquide ne semblait pas varier drastiquement (outre les effets de dilatation thermique) au cours d'une synthèse sous air. Plus récemment, Skinner *et al.* [82] ont réalisé des études sur de l'alumine liquide à une température supérieure (2127 °C) à sa température de fusion (2054 °C). Les études ont été réalisées par diffraction des neutrons et diffraction des rayons X de haute énergie lors de synthèses par lévitation aérodynamique. Les résultats ont été comparés à un modèle de dynamique moléculaire réadapté dans le cadre de cette étude. Ils ont montré qu'à haute température, le liquide comportait très majoritairement des espèces AlO_4 et AlO_5 . Une faible proportion d'espèces AlO_3 et AlO_6 ont aussi été suggérées par le calcul. La majorité des oxygènes sont partagés par un minimum de trois polyèdres et sont principalement tri-pontants entre un et deux AlO_4 et un et deux AlO_5 . Cette description structurale de l'alumine fondue confirme les premières observations qui avaient été réalisées par résonance magnétique nucléaire *in situ*. Ces mêmes espèces ont été observées par Shi *et al.* [83] dans des proportions similaires (Figure 1-23) grâce à l'étude d'un liquide surfondu d'alumine obtenu par lévitation aérodynamique et analysé par mesures synchrotron. Les résultats de mesure ont été comparés à ceux obtenus par dynamique moléculaire.

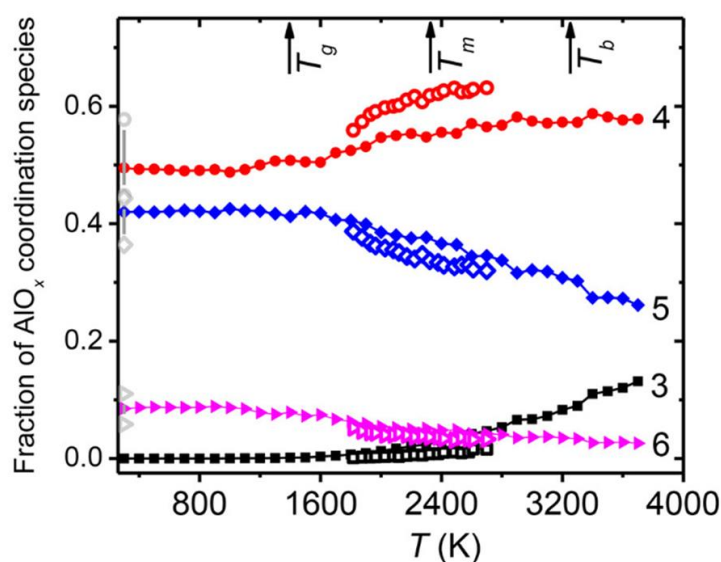


Figure 1-23 Proportions des espèces AlO_x ($x=3,4,5,6$). Symboles pleins (dynamique moléculaire), symboles ouverts (fit des résultats expérimentaux). Symboles gris (résultats de l'alumine amorphe) issu de [83].

Mélange fondu alumino silicaté (AS)

Poe *et al.* ont étudié différents liquides fondus appartenant au système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ de différentes compositions avec Al_2O_3 variant entre 0 et 100%. Les billes ont été préparées via des techniques de lévitation couplée à un chauffage par laser CO_2 puis caractérisées par RMN *in situ* en température. Les liquides ont également été étudiés par simulation. Ils ont conclu que différentes espèces AlO_x (avec $x = 3, 4, 5$ et 6) sont présentes dans les différents liquides fondus mais en proportions diverses selon la composition nominale. Les espèces AlO_3 n'ont pas été observées expérimentalement. L'hypothèse de leur présence a été émise et justifiée par le fait que espèces BO_3 jugées très similaires aux espèces AlO_3 , ont été observées expérimentalement dans d'autres systèmes. De ce fait les auteurs ont conclu à la possibilité d'existence de ces espèces dans les systèmes pauvres en Al_2O_3 .

Poe *et al.* ont montré que l'ajout de SiO_2 dans un liquide d'alumine fondu mène à une diminution de la coordinence moyenne de Al^{3+} car de moins en moins d'espèces AlO_6 se forment (Figure 1-24).

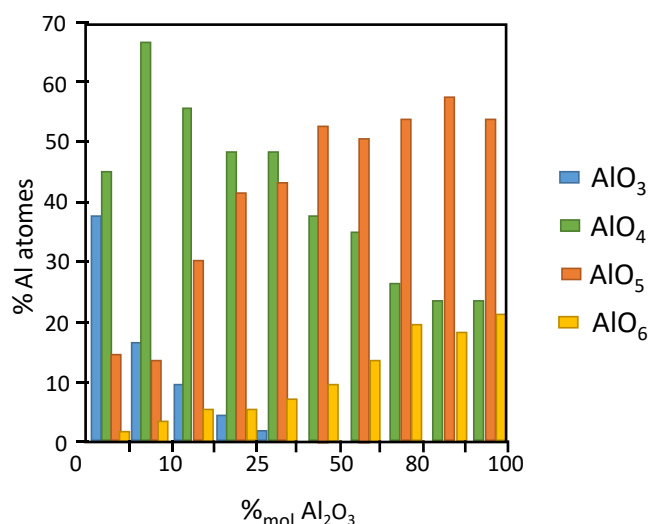


Figure 1-24 Évolution des espèces AlO_x en fonction du taux d' Al_2O_3 dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [80].

Impact de l'ajout de Na_2O dans un mélange aluminosilicaté fondu

Le Losq *et al.* ont étudié l'influence de l'ajout d'oxyde de sodium dans des systèmes aluminosilicatés [84]. Afin de comprendre la structure des liquides fondus de différents systèmes (peralcalins, tectosilicatés et péralumineux), des expériences de résonance magnétique nucléaire ont été effectuées sur l'aluminium-27 et le silicium-29.

L'observation du déplacement chimique des espèces en fonction de la température a montré que les déplacements chimiques des espèces aluminates du liquide des mélanges peralcalins ($\frac{Al}{Al+Na} < 0,5$) évoluent linéairement en fonction de la température. Cette diminution semble

être liée à une augmentation de distance des liaisons Al-O en fonction de la température [81]. Cette augmentation peut donc être attribuée à des phénomènes de dilatation thermique. Cela n'est pas le cas de l'évolution des déplacements chimiques des espèces ^{27}Al présentes dans les liquides tectosilicaté ($\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Na}} = 0,5$) et peralumineux ($\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Na}} > 0,5$) qui n'est pas linéaire. Ces comportements peuvent être attribués à l'apparition d'espèces AlO_5 en grande quantité dans le liquide en fonction de la température en plus des phénomènes de dilatation thermique. Cette tendance, déjà connue dans différents systèmes aluminosilicatés, a ici été confirmée [85]. Les espèces AlO_5 jouent un rôle important : elles permettent d'aider à la mobilité des oxygènes non pontants et peut être même des oxygènes tri-pontants.

Étude d'un mélange fondu d'AZS et impact de l'ajout de Na_2O

Dans sa thèse, Gaubil a étudié deux mélanges AZS au cours de traitements thermiques. Cette étude a été réalisée par RMN *in situ* de l'aluminium-27 par lévitation avec chauffage laser [34]. Au cours des différents traitements thermiques, Gaubil a réalisé une série d'isothermes (paliers) décroissantes et a aussi effectué des refroidissements libres qui ont majoritairement mené à la formation de billes de verre. Nous ne présenterons dans cette partie que les résultats des refroidissements de liquides fondus menant à la formation de billes ayant cristallisé. Le liquide fondu ne semble comporter que des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 du point de vu de l'aluminium. Au cours du refroidissement, et jusqu'à environ 1720 °C, les évolutions de déplacement chimique de l'aluminium semblent être linéaires avec la température. Ce résultat semble indiquer que seule la dilatation thermique joue un rôle dans l'évolution du liquide dans cet intervalle de température. Après cette température et bien que la monotonie de la courbe soit conservée, une rupture de pente reflétant une diminution du déplacement chimique plus importante est observée. Cela signifie qu'en plus du changement lié à la dilatation thermique, un changement structural est observé. Ce changement s'accompagne d'un changement de la viscosité menant à un figeage progressif du liquide.

Lorsque l'oxyde de sodium est ajouté ($\approx 2 \text{ \%}_{\text{mass}}$) au mélange, Gaubil montre que le déplacement chimique de ^{27}Al augmente légèrement. C'est très logique, car la composition du liquide n'est plus la même. Par contre, globalement, en fonction de la température les mêmes observations que les mélanges sans oxyde de sodium peuvent être réalisées. On observe par contre que la viscosité déterminée avec le modèle d'Urbain [86], est plus importante dans ce liquide que dans le liquide dépourvu d'oxyde de sodium.

Les études par RMN *in situ* des liquides AZS et NAZS effectuées par Gaubil, donnent certaines informations sur leur structure et leur comportement jusqu'à une température minimale de 1480 °C. Par contre, un seul type de refroidissement (traitement thermique) a été sélectionné. Il s'agit d'une succession d'isothermes décroissantes. Nous pouvons nous demander si la structure des liquides est plus ou moins éloignée de celle des liquides de matériaux industriels au cours de leur refroidissement. Que ce refroidissement soit proche ou non des conditions industrielles, un unique chemin de refroidissement a été essayé. Quid de cette structure lorsque différents chemins de refroidissement sont explorés ? Dans la prochaine partie nous tacherons de présenter différents chemins de refroidissement ayant été explorés pour nos systèmes.

1.3.2 Étude ex situ de matériaux polycristallins

Étude de systèmes AZS

Chemins de refroidissements

Comme énoncé précédemment, Gaubil a décrit les systèmes AZS dans son travail de thèse portant sur l'étude de la solidification de matériaux réfractaires appartenant au système quaternaire : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [34]. Différentes compositions, plus ou moins proches des compositions industrielles, ont été étudiées afin de déterminer différents chemins de solidification possibles dans le ternaire AZS.

Afin de comprendre et pouvoir prédire les chemins de solidification des AZS, le diagramme de phase adéquat a d'abord été sélectionné et est représenté en Figure 1-25. Il s'agit d'un diagramme de phase de projection de liquidus. On y note deux invariants entre le liquide et les phases solides, notés E_1 et E_2 . E_1 est le point d'équilibre entre le liquide, la zircon quadratique, la cristobalite et la mullite et E_2 entre le liquide, la zircon quadratique, le corindon et la mullite.

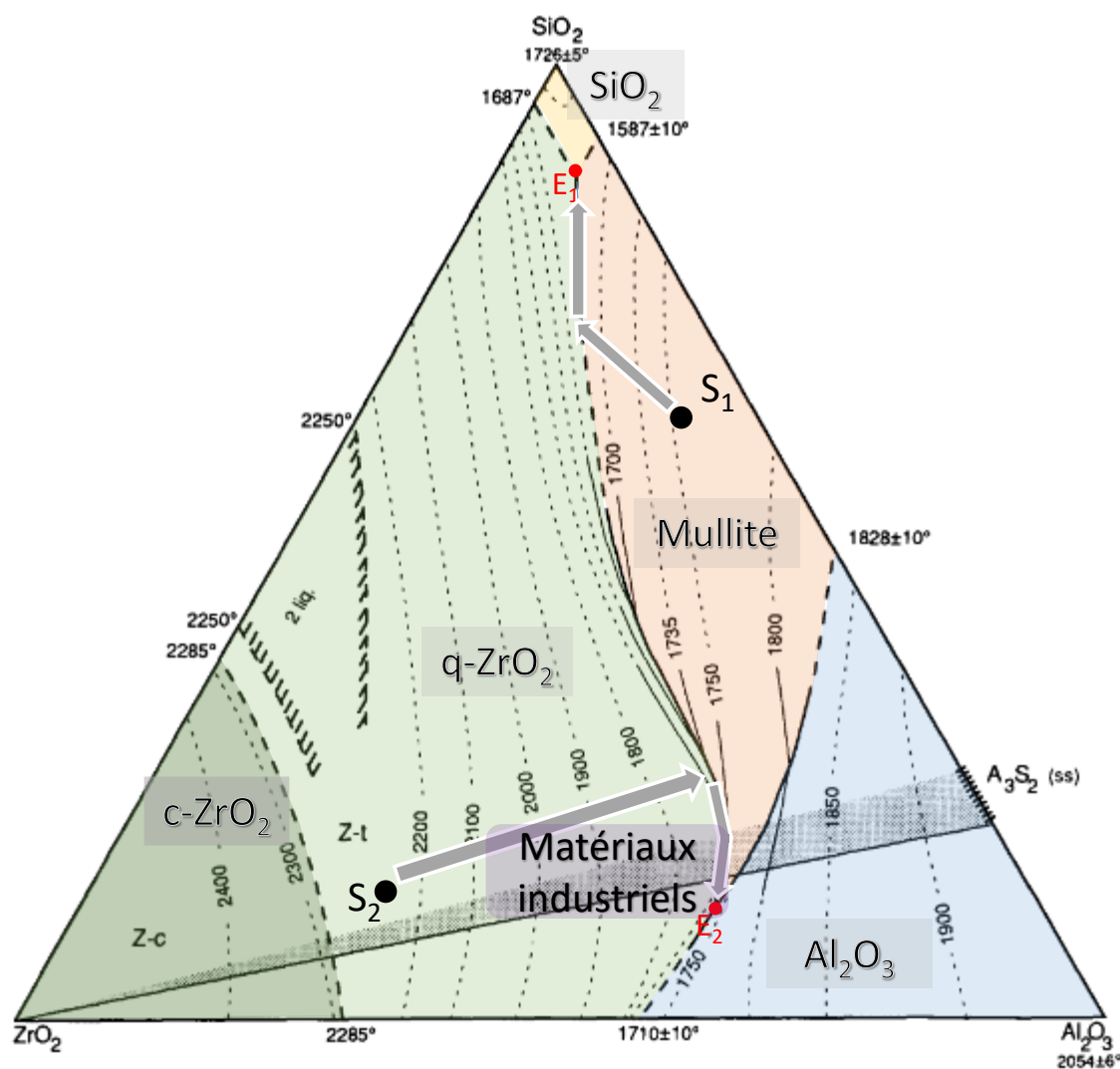


Figure 1-25 Diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ issu de [87].

Ces deux invariants permettent de définir deux sous-systèmes : le premier est le sous-système mullite-silice-zircone quadratique et le second corindon-mullite-zircone quadratique. Pour définir dans quel sous-système une composition appartient, il faut regarder dans quelle zone de précipitation la composition se trouve initialement puis se référer au point d'équilibre le plus proche (dans notre cas E_1 ou E_2). Deux exemples (S_1 et S_2) ont été sélectionnés. Ils appartiennent à ces deux sous-systèmes et leurs chemins de solidification ont été indiqués avec des flèches.

Globalement, Gaubil a étudié expérimentalement des liquides dont la composition était proche de E_2 ou bien de la zone des matériaux industriels (Figure 1-25). De ce fait, les refroidissements des liquides étudiés ont tous débuté par la cristallisation de cristaux de zircon quadratique. La suite du chemin de refroidissement dépend de la teneur en zircone :

- Pour un taux de zircone entre 30 et 34 %, le liquide comportant des cristaux de zircone voit sa solidification s'achever par la cristallisation de l'eutectique ternaire E_2 à 1690 °C. Les trois phases de zircone, de mullite et de corindon sont extrêmement liées ce qui témoigne de la formation conjointe des différents cristaux.
- Pour un liquide dont le taux de zircone est compris entre 34 et 45 %, la solidification du liquide commence par la formation de cristaux de zircone. Puis ces cristaux co-cristallisent avec de la mullite avant la formation d'une phase vitreuse riche en silice. Les micrographies montrent une proportion très importante d'eutectique Mullite- ZrO_2 et une très faible quantité de phase vitreuse.

Les matériaux industriels AZS de notre étude appartiennent au deuxième sous-système (corindon-zircone quadratique-mullite) et ont un taux de zircone égal à 35,6 %_{mass}. Si nous étudions leur chemin de refroidissement prévu en retirant la contribution de l'oxyde de sodium, la phase vitreuse ne devrait pas être trouvée dans le système. Cette phase vitreuse serait donc une phase métastable. Elle est typiquement composée de 76 %_{mass} de SiO_2 , 19 %_{mass} de Al_2O_3 , 5 %_{mass} de ZrO_2 .

L'observation de ces chemins de refroidissement soulève une question essentielle en ce qui concerne les matériaux industriels. Serait-il possible que les phases observées (la zircone, et la mullite surtout) soit présentent suite à un départ (volatilisation ou diffusion) de l'oxyde de sodium ?

Études de systèmes AZS avec un ajout de Na_2O

Les matériaux industriels comportent une faible proportion d'oxyde de sodium qui modifie drastiquement leurs chemins de refroidissement. Des matériaux ont été synthétisés par atomisation par Gaubil. Alors que sans oxyde de sodium la mullite semblait être une des phases majoritaires du matériau, avec oxyde de sodium cette phase ne cristallise plus. Une phase vitreuse résiduelle est trouvée à la place. Cette phase vitreuse est typiquement composée de 70 %_{mass} de SiO_2 , 22 %_{mass} de Al_2O_3 , 5 %_{mass} de Na_2O et 3 %_{mass} de ZrO_2 . Si une phase de cette composition est refroidie très lentement, la phase présente des entités mullitique. Gaubil a donc fait varier les compositions de phase vitreuse et a montré que plus la quantité d'oxyde de sodium était accrue et plus la phase vitreuse pouvait se former au détriment de la mullite. Pour lui, le sodium agit donc comme un inhibiteur thermodynamique de la mullite. Il décrit la solidification d'un liquide NAZS de la façon suivante : D'abord les cristaux de zircone puis ceux de corindon se forment vers 1700 °C. Ces cristaux provoquent des contraintes sur le liquide résiduel qui

limiteraient la diffusion possible des Al et des Si dans le liquide. Sans diffusion de ces espèces, la mullite ne peut plus se former ce qui favoriserait la solidification progressive de la phase résiduelle : la phase vitreuse.

Cette vision du refroidissement est en opposition avec une étude plus récente effectuée par Wisniewski *et al.* [20]. Pour eux, la formation de la mullite est inhibée par des vitesses de refroidissement trop lentes. Son étude a été menée sur des matériaux AZS issus d'une production industrielle. Tout comme c'est le cas dans nos matériaux industriels, ils ont observé des zones de présence en grande quantité de mullite et d'autres zones où cette phase est absente (Figure 1-27). Ils ont donc fait une distinction entre plusieurs zones proches de la peau basées sur leurs vitesses de refroidissement et les microstructures observées qui diffèrent du reste du matériau AZS. A partir de ces zones, ils ont proposé un mécanisme de refroidissement :

- La première zone (1)(Figure 1-26 B), la plus proche du moule, est la zone où la température chute le plus rapidement et possède une vitesse de nucléation très importante. À cause du gradient thermique présent dans cette zone, la mullite nucléée préférentiellement près du moule et le corindon, proche de la zone (2). Les cristaux de corindon expulsent de la silice qui peut être consommée par la mullite.
- Dans la seconde zone (2), les cristaux de corindon expulsent davantage de silice pour pouvoir se former ce qui gêne leur croissance. La mullite ainsi que la zircone peuvent toujours se former.
- La troisième zone (3) est la plus éloignée du moule. Cette zone refroidit donc plus lentement que les zones précédentes, de ce fait la température y est plus élevée. Il serait possible que la température du liquide soit supérieure à la température de fusion de la mullite ce qui empêcherait sa formation. Cela n'empêche nullement au corindon et à la zircone de se former.

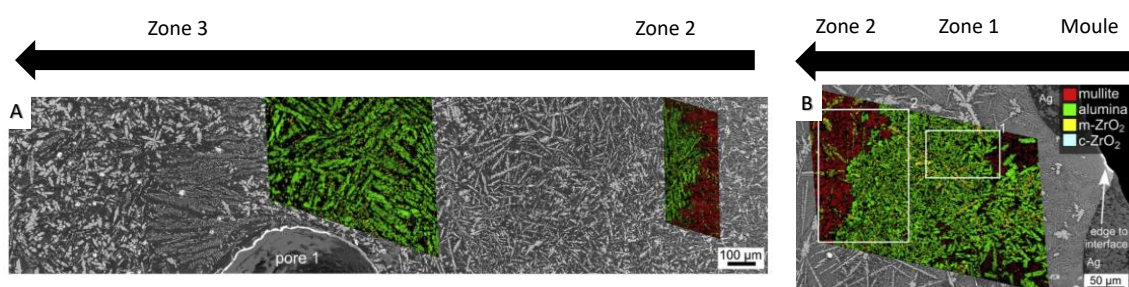


Figure 1-26 Micrographies EBSD des différentes zones présentes dans le matériau réfractaires issues de [20].

Deux visions s'opposent donc. Alors que pour Gaubil l'absence de mullite dans le matériau est due à la présence d'oxyde de sodium qui inhibe thermodynamiquement sa formation, pour Wisnieski *et al.* son absence est due à une cinétique de refroidissement trop lente. Nous pouvons donc nous demander si les phénomènes et mécanismes de refroidissement présents dans le matériau sont liés à la thermodynamique, la cinétique ou une combinaison des deux phénomènes.

Dans les études précédentes, les synthèses ont été effectuées par fusion d'un matériau industriel (dans l'étude de Wisnieski *et al.*) et par atomisation (pour Michel Gaubil). Niessen *et al.* [88]. ont étudié des matériaux NAZS avec des méthodes de lévitation aéro-acoustique. Cette étude met en emphase la capacité de la lévitation à s'affranchir des limites classiques en synthèse des matériaux (température maximale, contact avec un creuset...). Elle met également en avant les nouveaux matériaux pouvant être obtenus par lévitation. A l'issue de ces synthèses, deux familles de matériaux ont été obtenus : des matériaux polycristallins et des billes de verres.

Matériaux polycristallins NAZS obtenus par lévitation

En ce qui concerne les matériaux polycristallins Niessen *et al.* ont étudié deux systèmes :

Le premier système (Figure 1-27 A, B, C) comporte [50 %_{mass} de Al₂O₃ ; 33 %_{mass} de ZrO₂ ; 14,5 %_{mass} de SiO₂ ; 1,3 %_{mass} de Na₂O ; 1,2 %_{mass} traces oxydes]. Cette composition est assez proche de l'eutectique ternaire AZS (E₂ dans la Figure 1-25) Ce système, au refroidissement, permet de former de la zirconite monoclinique, de l'alumine-alpha ainsi que de la phase vitreuse très riche en silice (73 %_{mass}). Les billes formées comportent des cristaux de corindon et de zirconite interpénétrés dans de la phase vitreuse.

Le second système (Figure 1-27 D, E, F) comporte [69,3 %_{mass} de Al₂O₃ ; 10,1 %_{mass} de ZrO₂ ; 18,4 %_{mass} de SiO₂ ; 1,1 %_{mass} de Na₂O ; 1,1 %_{mass} traces oxydes]. Ce second système comporte donc une proportion plus faible de Na₂O et moins de ZrO₂. Ce système cristallise pour former du corindon, de la mullite, de la zirconite monoclinique et de la cristobalite. La microstructure au sein de la bille est moins uniforme. La bille comporte des grains de corindon et de mullite et des petits grains de ZrO₂ interstitiels dans une matrice plus riche en silice (80 %_{mass}). Les grains de cristobalite seraient issus de cette phase vitreuse « trop riche en silice ».

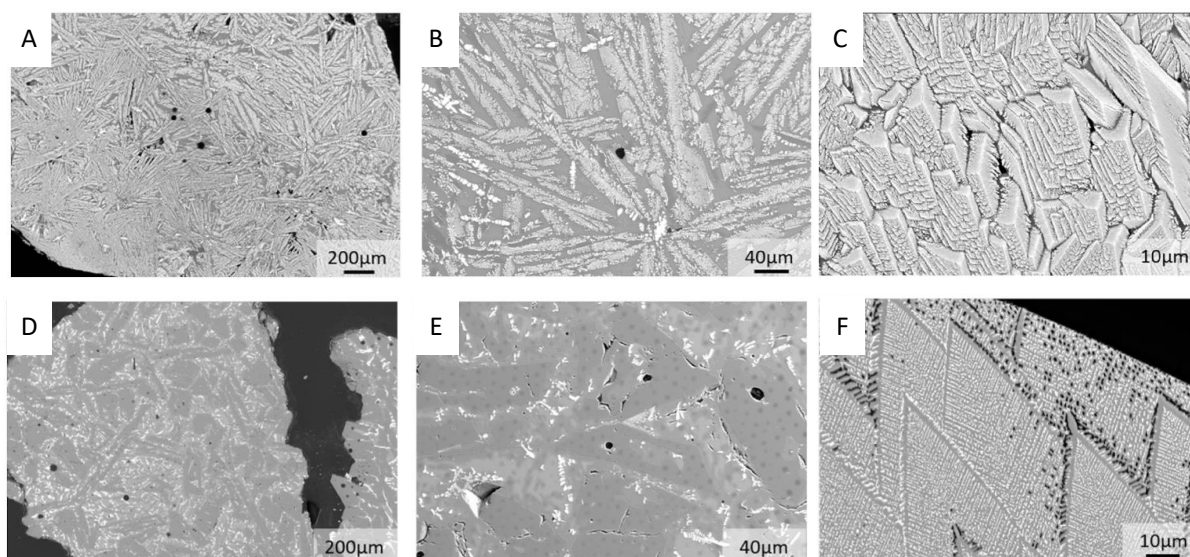


Figure 1-27 Microstructures observées dans les billes AZS du premier système (A, B et C) et dans le second système (D, E et F) issues de [88].

L'étude de Niessen *et al.* montre bien que les méthodes de lévitation (qui favorisent les phénomènes de nucléation homogène) sont un outil intéressant pour caractériser les refroidissements rapides depuis des températures élevées et sont de bons outils pour appréhender les phénomènes métastables. De nouveaux chemins de solidifications peuvent être découverts : on voit ici des phases cristallines différentes de celles obtenues par Michel Gaubil.

Matériaux amorphes obtenus par lévitation

Les études menées par Gaubil ainsi que Niessen *et al.* montrent la possibilité de former des verres par lévitation avec des compositions respectivement sans et avec oxyde de sodium. Pourtant, les deux matériaux ont des taux de zircone importants. Ils ne sont donc pas faciles à obtenir avec des vitesses de trempes classiques et nécessitent l'atteinte de vitesses de refroidissement plus élevées. Cela explique pourquoi ils ont été obtenus par lévitation alors que ces verres sont peu connus. Gaubil a succinctement décrit la structure de ces verres AZS dépourvus d'oxyde de sodium du point de vue de l'aluminium-27 par RMN. Ces verres contiennent majoritairement des espèces AlO_4 (51 %), des espèces AlO_5 (30 %) et des espèces AlO_6 (19 %). Les verres composés de ces oxydes peuvent être de trois natures : tecto silicatés, péralcalins ou péralumineux.

Le verre tecto-aluminosilicate, est un verre où toute l'alumine présente est au contact de suffisamment d'espèces modificatrices. Autrement dit, toutes les charges des espèces $(\text{AlO}_4)^-$ sont compensées. De ce fait, il a été longuement considéré que les verres tecto-aluminosilicatés comportaient exclusivement des espèces AlO_4 , ainsi que des espèces SiO_4 sans aucun oxygène non pontant : le réseau devrait être totalement polymérisé. Cependant, certains verres tecto-silicatés, des verres d'anorthite, ont présenté des espèces aluminates à des coordinations

supérieures (AlO_5) ainsi que des oxygènes non pontants, tous deux en très faible proportion [89]. La présence de quelques espèces AlO_5 dans des verres tecto-silicatés a aussi été remarquée dans un système comportant du strontium et un autre comportant du barium [90].

Si la fraction d'espèces modificatrices est supérieure à la fraction d'espèces aluminates, on parle alors de verre peralcalin. Il y a alors plus de cations que d'espèces AlO_4 , ce qui signifie, que pour maintenir l'électroneutralité, des oxygènes non pontants sont alors trouvés en plus grande proportion, ce qui est par exemple le cas dans les systèmes verres de strontium ou de barium peralcalins. Dans les deux genres de système, une faible proportion d'espèces AlO_5 a également été trouvée. Dans le cas des verres de strontium, cette tendance a été observée pour des taux de silice plus faibles [90].

Au contraire, on parlera de verre peralumineux lorsque la fraction d'espèces modificatrices est inférieure aux espèces aluminates. D'après les compositions que nous étudions, les verres formés devraient être peralumineux. Afin de maintenir l'électroneutralité, les espèces AlO_4 montent alors en coordinence pour former des espèces AlO_5 et AlO_6 , ce changement se fait conjointement avec la formation d'oxygènes non pontants. Lorsque la proportion d'Al augmente dans les verres peralumineux, le désordre augmente drastiquement du point de vue de l'aluminium et du silicium. Typiquement, le verre synthétisé par Gaubil semble être un verre peralumineux puisqu'il comporte ces espèces AlO_6 .

La structure du verre obtenu par Niessen *et al.* n'a pas été décrite ou commentée. Nous pouvons donc nous demander quelle structure peuvent avoir ces verres. Les méthodes de lévitation sont donc une bonne opportunité pour synthétiser des verres et donc des compositions hors équilibre thermodynamiques. La question de la structure sur ces verres peralumineux reste cependant ouverte.

1.4 Mise en relief de la problématique

Les matériaux réfractaires électrofondus ont un grand intérêt dans le cadre de la production de verre. Dans cette étude nous veillerons à caractériser les matériaux AZS qui sont non seulement constitués d'alumine, de zircon et de silice, mais également d'une faible teneur d'oxyde de sodium.

Les matériaux AZS sont obtenus grâce à la solidification d'un liquide homogène depuis des hautes températures. Au cours de sa solidification, une large proportion du liquide est amenée à cristalliser tandis qu'une plus faible partie vitrifie. En observant un matériau AZS industriel de façon *ex situ* dans sa globalité plusieurs zones peuvent être distinguées :

- La zone refroidissant le plus lentement où au cours du refroidissement de la zircon cristallise, puis du corindon et le liquide résiduel solidifie. Ce liquide résiduel est maintenu à de hautes températures pendant une longue période ce qui peut mener à la cristallisation de cristaux de mullite.
- La seconde zone, zone intermédiaire, forme au cours du refroidissement de la zircon, du corindon et de la phase vitreuse.
- La troisième zone, zone de refroidissement rapide, permet de former de la zircon, du corindon, une très forte proportion de mullite.

La formation de mullite dans cette dernière zone ou l'absence de mullite en grande quantité dans les deux autres zones a été expliqué de différentes manières semblant se contredire. Pour certains, l'absence de mullite est dû à des problématiques thermodynamique et pour d'autres des contraintes cinétiques. Nous avons aussi vu, que les phases présentes dans la dernière zone sont similaires à des phases présentes sans Na_2O , il se pourrait donc également que l'oxyde de sodium soit absent dans cette zone-là. Pour comprendre les différents chemins de refroidissement suivis par le liquide dans les différentes zones des matériaux AZS, la thermodynamique n'est pas un outil adapté car le liquide n'est pas à l'équilibre. Il faut donc changer la méthode d'étude pour (i) nous permettre de synthétiser un liquide passant par des états hors équilibres (donc un liquide hors équilibre) (ii) observer les phénomènes arrivant au sein de ce liquide métastable. Les méthodes de synthèse et une partie des méthodes de caractérisation reposent donc sur l'utilisation de la lévitation aérodynamique. Couplée à un suivi *in situ*, cette méthode permettra d'explorer des chemins de solidification hors équilibre.

Toutes ces études ont lieu dans des échantillons plus petits que les matériaux industriels généralement produits. Cette différence d'échelle ne devrait pas impacter le comportement du liquide à l'échelle atomique, en prenant soin de travailler avec des compositions et des traitements thermiques similaires.

L'objectif de ce travail de thèse est donc de comprendre les phénomènes impactant le liquide au cours du refroidissement du matériau en étudiant les mécanismes de solidification ainsi que le rôle joué par les différents oxydes dans le liquide au cours de son refroidissement : Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , et Na_2O .

Pour répondre à cet objectif nous avons commencé dans ce **premier chapitre**, par rappeler les grands thèmes qu'il est nécessaire de comprendre pour pouvoir aborder la suite de cette étude et fait un état de l'art des liquides fondus puis des solides appartenant au système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

Ensuite, dans le **second chapitre**, nous présenterons les compositions d'étude, la synthèse ainsi que son optimisation et les méthodes de caractérisation que nous avons sélectionnées afin de répondre à notre problématique.

Le **troisième chapitre** nous permettra de comparer les chemins de solidifications du liquide tels que prévus par la thermodynamique, à ceux observés dans les lingots industriels que nous établirons par le biais de caractérisations *ex situ*. C'est ici que nous présenterons les diagrammes binaires et le diagramme ternaire du système AZS.

Puis, le **quatrième chapitre** sera dédié à la recreation de chemins de solidification synthétiques observés dans les lingots industriels.

Ces chemins de refroidissement seront explorés dans le **cinquième chapitre** par résonance magnétique nucléaire *in situ*. Cela nous permettra de comprendre les mécanismes prenant place dans les liquides fondus au cours du refroidissement.

Finalement, après une **conclusion** de notre travail nous présenterons certaines **perspectives** de ce travail.

Chapitre 2

2. Synthèse et méthode

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux industriels et synthétiques étudiés au cours de ce travail. Après un rappel des compositions nous présenterons la méthode d'échantillonnage des matériaux industriels et la synthèse en laboratoire des matériaux « modèles ». Nous présenterons dans un second temps les méthodes de caractérisation sélectionnées, avec une attention spécifique portée aux méthodes principales de l'étude.

2.1 Synthèse des matériaux d'intérêt

2.1.1 Etude des lingots industriels

Lors de la coulée d'un lingot industriel pour une composition donnée, des lingots de contrôle de plus petites dimensions sont aussi coulés dans des conditions proches de celles du lingot commercial. Les lingots de contrôle servent à vérifier les propriétés du matériau mis en œuvre telles que sa densité, sa porosité, sa résistance à la corrosion... Toutes les analyses sur les matériaux industriels réalisées dans cette recherche ont été effectuées sur échantillons prélevés sur ces lingots de contrôle. Nous appellerons le matériau industriel MI36 où le nombre 36 indique le pourcentage massique en zircone comme matière première (Tableau 2-1).

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Na ₂ O		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
MI36 (% _{mass})	48,6	36	14	1,4	MI36 (% _{mol})	46,5	28,5	22,8	2,2
PV_MI36 (% _{mass})	24,3	2,4	66,7	6,6	PV_MI36 (% _{mol})	16,2	1,3	75,3	7,2

Tableau 2-1 Compositions théoriques massique et molaire de l'échantillon industriel « MI36 » et de la phase vitreuse qu'il contient « PV_MI36 ».

Tous comme les matériaux industriels, les lingots de contrôle sont sujets à des gradients thermiques lors de leur refroidissement. En plus d'un gradient thermique correspondant à un champ de température inhomogène dans l'espace, le processus de refroidissement et de solidification induit aussi un gradient de vitesse de refroidissement. Dans la direction transversale, c'est-à-dire perpendiculairement à la paroi verticale du moule, les deux gradients transversaux vont conduire à une hétérogénéité de composition et de microstructure que l'on peut examiner en prélevant une carotte dans la partie inférieure du lingot vers le cœur du matériau. La Figure 2-1 permet de se représenter la taille de la carotte par rapport au lingot qui est vu de dessus dans la photo. Des études précédentes réalisés par Saint-Gobain ont montré qu'on peut distinguer trois zones dans le lingot : (i) la peau où le liquide en contact avec les parois du moule subit pratiquement un choc thermique et un refroidissement extrêmement rapide ; (ii) le cœur où le matériaux reste le plus longtemps fondu avec une vitesse de refroidissement bien plus faible et homogène dans le volume ; et (iii) le bloc qui constitue la partie la plus volumineuse intermédiaire entre le cœur et la peau et qui est le siège d'un gradient thermique et d'un gradient de vitesse de refroidissement les plus importants. On peut observer dans la Figure 2-1 A que la surface du lingot est plutôt rugueuse et correspond à la peau du lingot. Les échantillons industriels étudiés ici ont

été prélevé par carottage dans des lingots dont la peau avait préalablement été usinée sur une profondeur d'1 cm.

A Bloc de contrôle



B Carotte

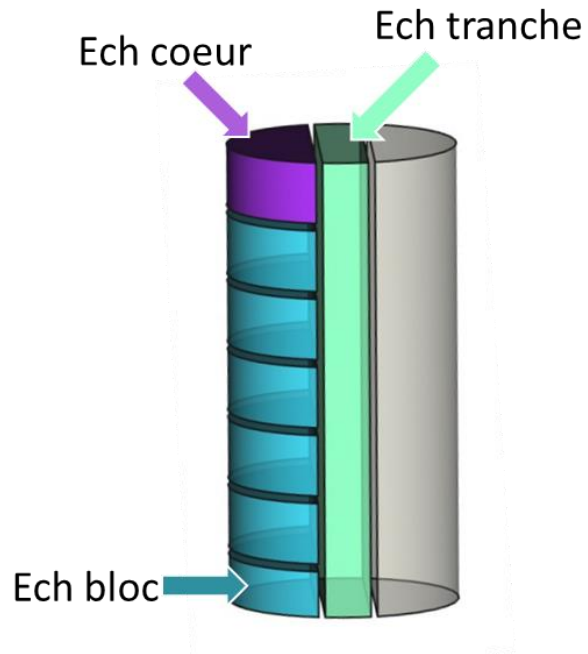


Figure 2-1 Présentation d'un bloc de contrôle en cours de carottage, (B) d'un schéma de bloc de contrôle et de la représentation de son refroidissement et (C) d'un schéma de bloc de contrôle et de la carotte non prélevée.

La carotte, sans peau, a été découpée longitudinalement (Figure 2-1 B Ech tranche) pour procéder à une caractérisation microstructurale de l'échantillon. L'étude par microscopie d'abord optique puis microscopie électronique à balayage de la coupe longitudinale nous a permis d'observer l'impact du refroidissement sur la microstructure de l'échantillon. La demi-carotte a ensuite été découpée sur sa longueur en tranches de 5 mm d'épaisseur. Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur chaque disque pour caractériser les phases présentes dans l'échantillon. À l'issue de ces analyses préliminaires, les deux tranches extrêmes de la carotte ont été choisies pour une caractérisation plus approfondie. Ces deux tranches correspondent au cœur et à la zone la plus externe du bloc (Figure 2-1 B Ech coeur et Ech bloc). Elles sont ainsi supposées représenter les zones du lingot subissant les deux chemins typiques de refroidissement du matériau industriel.

Des échantillons de peau ont aussi été caractérisés séparément à la carotte sans peau. La peau est généralement très fine par rapport au lingot, environ 1 mm d'épaisseur. Pour des raisons pratiques,

les morceaux récupérés présentaient une épaisseur supérieure et contenait donc aussi une partie du bloc.

Finalement, nous avons tâché de caractériser la phase vitreuse des matériaux industriels. Comme vu dans le [chapitre 1](#) la phase vitreuse est une phase se plaçant à la jonction des grains de zircon et de corindon. Pour cette étude, nous avons sélectionné deux phases vitreuses synthétisées à Saint Gobain Research Paris. La première phase vitreuse PV_MI36 est obtenue après une fusion de 16h à 1680 °C, la seconde phase vitreuse PVZ_MI36 est obtenue après une fusion de 24 h à 1625 °C. Ces deux phases sont recuites dans un four à 900 °C puis refroidissent de façon contrôlée dans un four. La justification du choix de ces deux phases vitreuses sera présentée dans le [chapitre 3](#).

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
PV_MI36 % _{mass}	19,9	0	73,1	7,0
PVZ_MI36 % _{mass}	20,0	3,3	71,7	5,0

Tableau 2-2 Composition massique des phases vitreuses synthétiques étudiées.

2.1.2 Synthèses des lingots prototypes

Un problème récurrent quand on étudie des matériaux industriels est la répétabilité des échantillons prélevés dans un sac de poudres mélangées ou un bloc de plusieurs dizaines de kilogrammes voire plus. Par ailleurs, comprendre les transformations de matériau et l'effet de sa composition requière de disposer d'échantillons répétables et de composition variable pour réaliser une étude paramétrique. En plus du matériau industriel, il est usuel d'étudier des matériaux synthétisés au laboratoire et que nous qualifierons de matériaux synthétiques ou encore prototypes. Les compositions de ces matériaux synthétiques étaient logiquement basées sur la composition du matériau industriel MI36 mais avec ou sans oxyde de sodium. Ces matériaux de synthèse seront appelés dans la suite de l'étude les matériaux **AZS36 s'ils ne contiennent pas d'oxyde de sodium** et **NAZS36 s'ils contiennent de l'oxyde de sodium**. Le nombre « 36 » se réfère la aussi au pourcentage massique de zircon présent dans les matériaux. Les compositions des matériaux NAZS36 et AZS36 sont présentées dans le Tableau 2-3. Les précurseurs utilisés étaient de l'alumine alpha (99,997 % thermo scientifique), de l'oxyde de zirconium (99,7% Alfa aesar), de l'oxyde de silicium E10 provenant de Saint Gobain et du carbonate de sodium.

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Na ₂ O		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
NAZS36 (% _{mass})	48,6	36	14	1,4	NAZS36 (% _{mol})	46,5	28,5	22,7	2,2
AZS36 (% _{mass})	49,3	36,5	14,2	0	AZS36 (% _{mol})	47,6	29,2	23,3	0

Tableau 2-3 Compositions massique à gauche et molaire à droite des matériaux synthétiques.

La synthèse de matériaux peut être effectuée par lévitation. Il existe plusieurs méthodes de lévitation plus ou moins adaptées au matériau à élaborer. Certaines caractéristiques de ces différentes techniques sont présentées dans Tableau 2-4.

Méthode	Echantillon	Chauffage	Taille typique (mm)	Commentaires / Limites
Acoustique	Tous	Laser	0,5 - 3	- Température limitée - Gaz requis
Aérodynamique	Tous	Laser	0,7-3,5	- Versatile - Gaz requis
Electromagnétique	Conducteurs	RF/Laser	2-6	- Conducteurs - Vide ou gaz (faible pression) - Mouvement
Electrostatique	Tous	Laser	1-4	- Chauffage lent - Vide ou gaz (faible pression) - Charge électrique stable de l'échantillon
Magnétique	Diamagnétique	Laser	1-3	Champ magnétique de 20 à 30 T
Optique	Non-réfléchissant	Laser	<10 ⁻³	Echantillons très petits
Film de gaz	Tous	Radiation	Jusqu'à 30	- Température limitée par la diffusion - Taille de l'échantillon limitée par la tension de surface

Tableau 2-4 Résumé des différentes méthodes de lévitation issue de [91].

La lévitation aérodynamique est très utilisée au CEMHTI pour la synthèse de matériaux à base d'oxydes. Cette technique présente en effet de nombreux avantages au regard de l'objectif de cette étude :

- Alors que la température d'essai dans un four classique avec un creuset est limitée soit par le four, soit par le creuset, la température de la goutte fondue est limitée par la volatilisation trop importante d'un ou plusieurs éléments chimiques composant le liquide. La température maximale des fours de trempe disponibles au CEMHTI est de 1700 °C et les températures théoriques de fusion des compositions sont proches de 1800 °C ([Chapitre 3](#)). La lévitation permet d'atteindre cette température sans difficulté.
- Un autre atout de la lévitation aérodynamique couplée avec le chauffage laser est qu'on peut atteindre en quelques secondes la température d'essai mais aussi refroidir très rapidement l'échantillon en éteignant les lasers et en laissant l'échantillon dissiper sa

chaleur par rayonnement d'abord puis par convection. On obtient ainsi des échantillons trempés avec une vitesse de refroidissement bien supérieure à celle obtenue avec un creuset et un four de trempe. A contrario, il est possible de contrôler le refroidissement en réduisant progressivement la puissance des lasers selon une rampe choisie.

- Enfin, un creuset représente une source potentielle de réaction chimique ainsi qu'un risque additionnel de phénomène de nucléation hétérogène lié au contact entre le fondu et le creuset et qui ne seraient pas représentatifs du mécanisme de solidification industrielle se produisant loin des parois du moule.

La lévitation aérodynamique utilisée au CEMHTI pour synthétiser les matériaux oxydes est couplée à un dispositif de chauffage par lasers CO₂ (Figure 2-2).

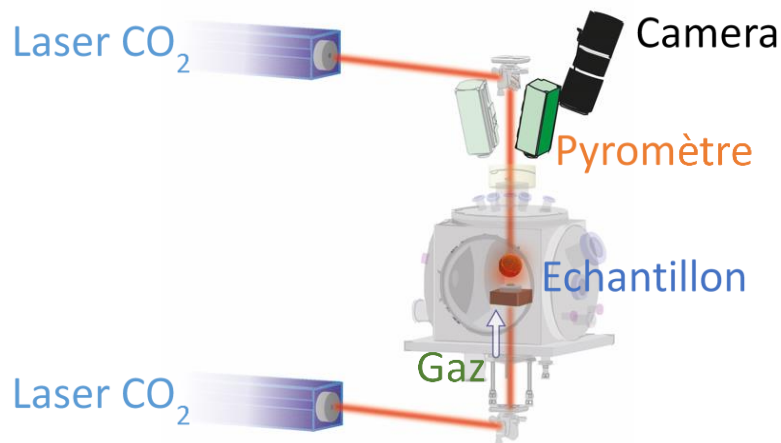


Figure 2-2 Montage de lévitation aérodynamique [92].

L'échantillon (dont la préparation est détaillée en page 67) est placé dans une enceinte fermée à l'intérieur du cône divergent d'une buse en cuivre (Figure 2-3) et lévite grâce à un flux de gaz constant. Le réglage du débit de gaz est effectué de sorte à ce que la force de trainée compense le poids de l'échantillon [91] et maintienne l'échantillon sans contact avec la buse.



Figure 2-3 Différentes buses convergentes-divergentes en cuivre avec des ouvertures variant de 1mm (à gauche) à 5mm. L'échantillon est placé à l'intérieur du cône divergent et la taille d'ouverture de la buse est adaptée pour permettre une lévitation stable de l'échantillon en fonction de sa masse propre.

L'échantillon en lévitation est chauffé avec deux lasers CO₂ (Coherent 250 W) à une longueur d'onde de 10,6 µm. Le contrôle des lasers est effectué avec un logiciel d'asservissement (LabView [93]). L'utilisation de lasers permet à l'échantillon d'atteindre rapidement des températures très élevées. Le recours à deux lasers chauffant la sphère d'oxyde fondu à ses deux pôles permet de réduire le gradient thermique au sein de l'échantillon [94].

L'asservissement des lasers ouvre les portes à une multitude de traitements thermiques possibles. Si nous nous concentrons sur les vitesses de refroidissement, nous nous focaliserons sur un refroidissement possible :

- **un refroidissement en rampe** : la décroissance de la puissance des lasers est définie sur un temps donné. La rampe utilisée pour les essais ainsi réalisés était linéaire en fonction du temps en passant de la puissance de maintien à la puissance nulle en **120s**.

Vitesse de refroidissement des échantillons

Il est possible d'estimer les vitesses de refroidissement des matériaux en effectuant un bilan thermique de la bille. Ce bilan a été établi dans différents travaux à partir des années 1990, c'est la raison pour laquelle, nous n'en rappellerons que les grandes lignes [65, 95, 96].

Au-dessus de 1500 °C, le transfert de chaleur entre la bille et le milieu extérieur s'effectue principalement par rayonnement thermique. En dessous de 1500 °C, le transfert par convection forcée par le gaz de lévitation va devenir dominant au fur et à mesure que la température diminue. Lorsque les lasers sont éteints dans le cas d'un refroidissement libre, l'énergie apportée par les lasers est nulle. Ce bilan peut donc être écrit :

$$dW_b = dW_R + dW_C \quad \text{Equation 2-1}$$

Avec dW_B , la variation enthalpique de la bille (J), dW_R la quantité d'énergie quittant la bille sous forme de chaleur rayonnée (J), dW_C le flux de chaleur transmis par convection entre la bille et le gaz de lévitation (J).

L' Equation 2-1 peut donc s'écrire :

$$mC_p dT = -(\pi d^2)(\sigma \varepsilon_T T^4)dt - (\pi d^2)(h(T - T_0))dt \quad \text{Equation 2-2}$$

Avec m la masse de l'échantillon (kg), C_p la chaleur spécifique de l'échantillon (J.K⁻¹.kg⁻¹), d le diamètre de l'échantillon (m), σ la constante de Stefan-Boltzmann (5,66*10⁻⁸ J.s⁻¹.m⁻².K⁻⁴), ε_T l'émissivité totale, T la température de la bille (K), T_0 la température de paroi du léviteur (K) et h le coefficient d'échange par convection (J.s⁻¹.m⁻².K⁻¹) défini tel que :

$$h = 0,37 \frac{k_f}{d} \left(\frac{V_f d \rho_f}{\mu_f} \right)^{0,6} \quad \text{Equation 2-3}$$

Avec k_f la conductivité thermique du gaz de lévitation ($\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), V_f la vitesse du gaz (m.s^{-1}), ρ_f la densité du gaz (kg.m^{-3}) et μ_f la viscosité dynamique du gaz ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

En exprimant le diamètre de la bille sous forme de densité, l'Equation 2-2 permet de déterminer la vitesse de refroidissement de la bille dans un refroidissement libre :

$$V_r = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{6}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\pi}{m} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\sigma \varepsilon_T T^4 + 0,37 \frac{k_f}{d} \left(\frac{V_f d \rho_f}{\mu_f} \right)^{0,6} \left(\frac{\rho \pi}{6m} \right)^{\frac{2}{15}} k_f (T - T_0) \right] \quad \text{Equation 2-4}$$

Avec ρ la masse volumique de l'échantillon (kg.m^{-3}) et m la masse de l'échantillon (kg).

La vitesse de refroidissement théorique de matériau telle que définie en Equation 2-4 rend compte de la possibilité d'augmenter la vitesse de refroidissement en modifiant deux paramètres : (i) diminuer la masse de la bille qui est inversement proportionnelle à la vitesse de refroidissement et / ou (ii) utiliser un gaz ayant une conductivité thermique plus importante (Tableau 2-5), car ce paramètre est proportionnel à la vitesse de refroidissement.

Nature du gaz	Conductivité thermique du gaz à 300K $\text{mW.m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Argon	17,7
Oxygène	26,5
Hélium	155,7

Tableau 2-5 Conductivités thermiques de gaz utilisables pour la lévitation aérodynamique [97].

Nous venons de montrer comment la vitesse de refroidissement peut être déterminée théoriquement, nous souhaitons à présent présenter sa détermination expérimentale.

Mesure de la température

La mesure de température doit être effectuée « sans contact » et la fréquence de mesure doit être élevée pour permettre de suivre d'importantes vitesses de refroidissement. Les mesures sont donc réalisées par pyrométrie. Trois pyromètres optiques monochromatiques de longueurs d'onde $\lambda=0,9 \mu\text{m}$, $5,14 \mu\text{m}$ et $7,8 \mu\text{m}$, ont été utilisés pendant les synthèses. La mesure de la température par pyrométrie n'est pas triviale et nécessite une connaissance des échantillons synthétisés ainsi que du montage expérimental.

La mesure de température par pyrométrie optique est basée sur la comparaison entre la luminance émise par l'échantillon et celle qui aurait été émise par un corps noir à la même température et longueur d'onde tel que décrit par la loi de Planck visible en Equation 2-5.

$$L(\omega, T) = E(\omega, T) * L^0(\omega, T) \quad \text{Equation 2-5}$$

Avec $L(\omega, T)$ la luminance du matériau ($\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$), $E(\omega, T)$: l'émissivité spectrale du matériau et $L^0(\omega, T)$ la luminance d'un corps noir ($\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$).

La luminance d'un corps noir est définie par la loi de Planck visible ci-dessous :

$$L^0(\omega, T) = 2hc^2\omega^3 / (e^{hc\omega/kT} - 1) \quad \text{Equation 2-6}$$

Avec h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$), c la vitesse de la lumière (m.s^{-1}), ω le nombre d'onde (m^{-1}), k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$).

À partir de l'Equation 2-5, on peut définir la température mesurée par pyrométrie :

$$T = \frac{hc\omega}{k \ln \left(1 + E(\omega, T) \frac{2hc^2\omega^3}{L(\omega, T)} \right)} \quad \text{Equation 2-7}$$

Le point le plus important, en ce qui concerne les deux équations précédentes est que la détermination de la température repose sur la connaissance de l'émissivité spectrale du matériau.

Comme indiqué dans la Figure 2-4, l'émissivité spectrale peut varier en fonction de la température. Ainsi, considérons un pyromètre dont la longueur d'onde coïncide avec le « point de Christiansen » [98]. Celui-ci correspond au nombre d'onde pour laquelle l'émissivité est égal à 1 pour un matériau opaque et ne varie pas en fonction de la température. Ce pyromètre permettra de déterminer une température exacte. En dehors de ce point particulier (autre valeur de nombre d'onde), l'émissivité peut (i) soit être constante (mais inférieure à 1) et ne pas varier en fonction de la température (comportement appelé corps « gris »), (ii) soit varier en fonction de la température. Dans ce dernier cas, il est très difficile de mesurer la température car la luminance est alors à la fois dépendante de l'émissivité et de la température (Tableau 2-6). A contrario, dans le cas du corps « gris », l'invariabilité de l'émissivité spectrale en fonction de la température rend possible la mesure de la température dès lors qu'on calibre le pyromètre.

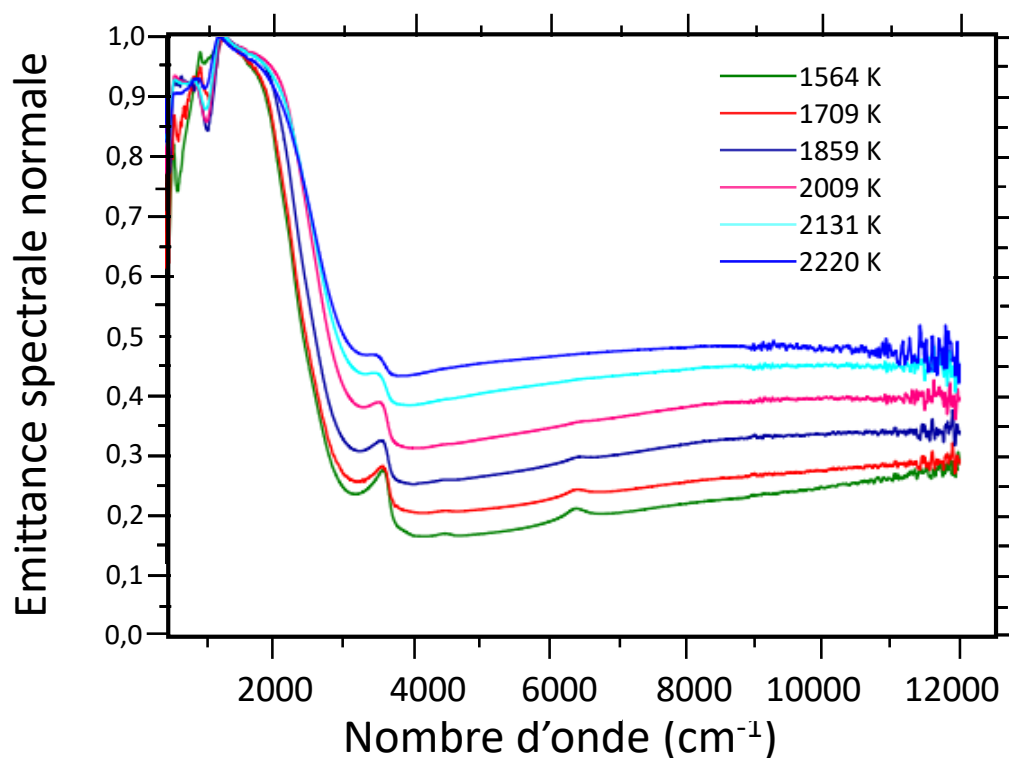


Figure 2-4 Évolution de l'émissivité d'un AZS industriel en fonction du nombre d'onde pour différentes températures.

	Longueur d'onde μm	Nombre d'onde cm^{-1}	Δ émissivité sur 650°C %	Intervalle Tre mesuré $^\circ\text{C}$
Point de Christensen	8,3	1197,9	0,4	NA
Pyromètre IN 678-H	7,8	1282,1	1,1	650
Pyromètre IN 140/5	5,14	1945,6	12,7	2000
Pyromètre ISR 320	0,9	11 111,1	43,5	1600

Tableau 2-6 Longueurs d'onde particulières et variation de l'émissivité mesurée sur un matériau AZS industriel correspondante d'après Figure 2-4.

Le pyromètre que nous avons sélectionné pour déterminer la température est le pyromètre IN 678-H de longueur d'onde $7,8 \mu\text{m}$ ($\approx 1280 \text{ cm}^{-1}$). Pour ce pyromètre, il est légitime d'estimer que le corps mesuré est un corps gris car l'émissivité des matériaux AZS ne varie que faiblement pour cette longueur d'onde. Il est donc possible d'effectuer une correction de la température mesurée en déterminant une émissivité corrective qui prend en compte la correction de la

température ainsi que la fonction d'appareillage du pyromètre. La détermination de la température de calibration est visible en Equation 2-8.

$$\frac{1}{T_{pyro}} - \frac{1}{T_{réel}} = \frac{\lambda}{C_2} \ln(\epsilon_{\lambda}^{corr}(T)) \quad \text{Equation 2-8}$$

Avec T_{pyro} la température brute mesurée déterminée par le pyromètre (K), $T_{réel}$ la température réelle que nous cherchons à déterminer (K), C_2 la constante classique (14388 $\mu\text{m.K}$), λ la longueur d'onde du pyromètre (μm) et $\epsilon_{\lambda}^{corr}(T)$ l'émissivité corrigée.

D'après l'Equation 2-8, il est nécessaire de connaître au moins une température pour déterminer l'émissivité corrective et en déduire toutes les valeurs de température durant le refroidissement. Dans notre cas, pour les matériaux synthétisés sans oxyde de sodium, la température de cristallisation a été déterminée par analyse thermique différentielle (présentée en [annexe](#) page 214) et a donc été fixée à 1747 °C. Pour les températures de cristallisation des compositions avec oxyde de sodium, le logiciel FactSage® qui sera présenté dans [le prochain chapitre](#) a été utilisé. Pour les matériaux comportant de l'oxyde de sodium nous avons choisi la température de 1713 °C, température théorique de formation de la mullite, car nous pouvions observer via la caméra la formation de petits cristaux (vraisemblablement de la zircone quadratique ou du corindon) avant la recristallisation globale du liquide qui est responsable du pic de recristallisation pouvant être observé sur le pyromètre.

La vitesse de refroidissement peut donc être observée pendant le refroidissement de l'échantillon. Les thermogrammes (courbes de l'évolution de la température en fonction du temps) obtenus lors des synthèses ont typiquement quatre profils différents présentés en Figure 2-5.

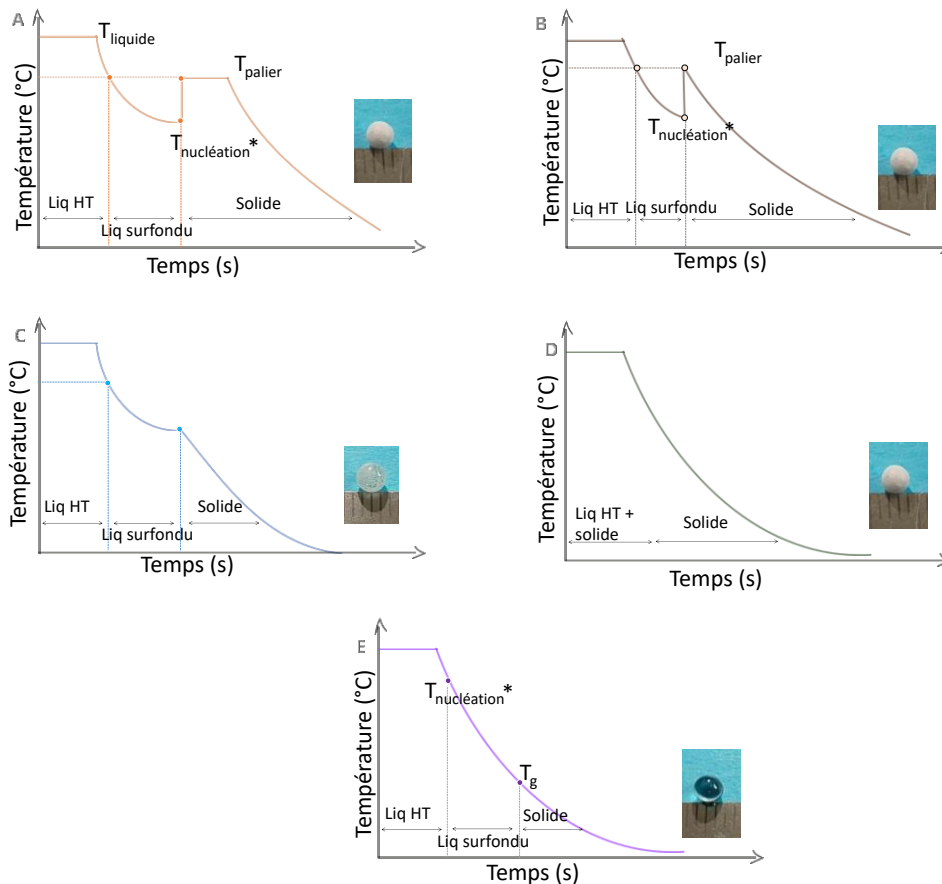


Figure 2-5 Schémas des profils de thermogrammes types obtenus au refroidissement montrant un cas de (A) cristallisation avec plateau de solidification, (B), cristallisation sans plateau de solidification, (C) de la formation d'une vitro-céramique, (D) de la cristallisation progressive d'un échantillon, (E) d'une vitrification [65] et billes obtenues en fin de synthèse. La température $T_{nucléation*}$ correspond à la température à laquelle les nuclei atteignent leur taille critique.

Dans les Figure 2-5 A et B, on note des accidents thermiques au cours du refroidissement qui sont révélateurs d'une cristallisation soudaine et globale du matériau. La cristallisation étant un phénomène exothermique, de l'énergie est relâchée dans le système sous forme de chaleur et cette variation de chaleur peut être détectée par les pyromètres. On observe une distinction entre les deux phénomènes de cristallisation illustrés Figure 2-5 A et B. La cristallisation est effectuée pendant un certain temps qui est égal à la durée du palier de cristallisation. La présence d'un palier sur le schéma du thermogramme présenté en Figure 2-5 A montre que la température a été maintenue par grâce à l'énergie relâchée lors du changement d'état du système pendant une période plus ou moins longue (environ 150 ms dans le cas de la cristallisation d'une alumine alpha pure liquide) contrairement à la Figure 2-5 B où le palier est plus court (maximum 80 ms pour un liquide AZS36). Cette différence de temps de palier provient de l'aptitude du système à maintenir sa température (la cristallisation est exothermique et produit donc de la chaleur) malgré une tendance du système à dissiper la chaleur par convection et rayonnement. La Figure 2-5 C,

correspond à un cas de cristallisation partielle du liquide au cours de son refroidissement, ce qui induit un faible dégagement de chaleur. On peut donc observer un très léger accident thermique. Le matériau final obtenu est alors composé de microcristaux dans une matrice vitreuse. La Figure 2-5 D, quant à elle, est liée à une solidification lente et progressive du système. Cette solidification peut être en réalité une cristallisation lente et progressive de la globalité du système ou bien une vitrification (Figure 2-5 E).

Optimisation du protocole de synthèse

Pour synthétiser les matériaux prototypes, nous sommes amenés à travailler à des températures proches des 2000 °C. Effectuer une synthèse dans ces conditions s'avère être un défi à relever car les billes formées par le liquide haute température en lévitation sont de petites tailles (maximum 3 mm de diamètre) et ont donc une surface d'échange très importante. Le sodium est un élément qui peut se volatiliser au cours de la synthèse ce qui peut induire une évolution de composition. Nous avons donc optimisé le protocole de fabrication classique des échantillons avant synthèse par chauffage laser en vue de mener des synthèses répétables. Le protocole classique (Figure 2-6 A) ne permettait pas cela car il y avait des variations de masse incontrôlées de l'échantillon suite à la méthode utilisée pour l'échantillonnage (les pastilles étaient coupées en petits morceaux), et certaines particules de l'échantillon s'envolaient à cause du gaz de lévitation. Autrement dit, il y avait une très grande variation de la masse d'échantillon synthétisée, qui subissait ensuite le traitement thermique par chauffage laser. Cela entraîne un problème car le taux de volatilisation de Na_2O était inconnu et surtout variable. Nous avons donc implémenté un protocole optimisé pour résoudre ce problème (Figure 2-6 B) en modifiant plusieurs étapes du protocole classique.

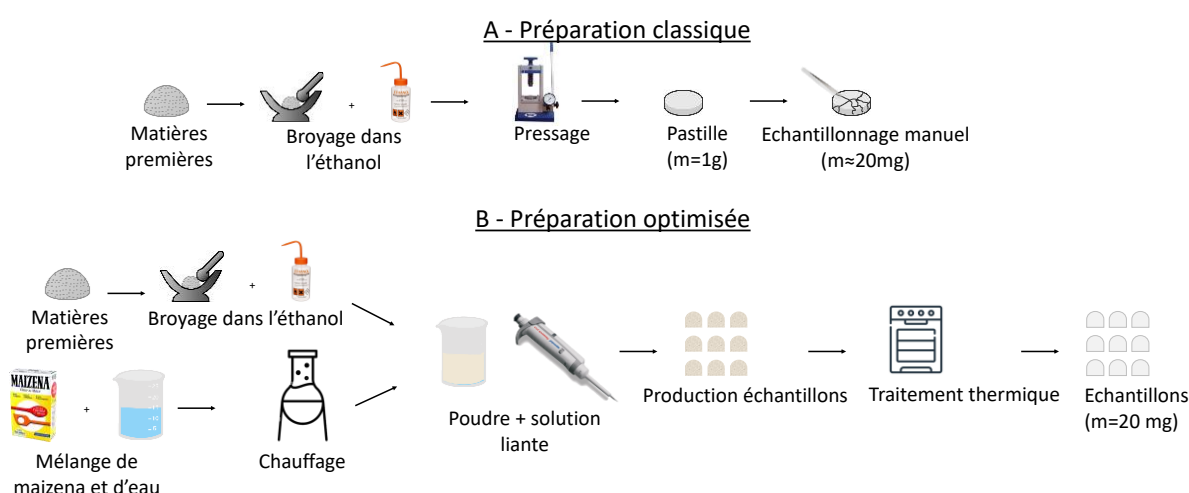


Figure 2-6 Protocole de synthèse des matériaux avant synthèse par lévitation aérodynamique. (A) montre le protocole classique [99], (B), le protocole optimisé [100].

Pour cela, une pipette a été utilisée pour élaborer des gouttes d'une barbotine de volume constant. (Après séchage, un traitement thermique est appliqué pour volatiliser la barbotine).

Une étape de frittage à 1000 °C pendant 2 h des échantillons NAZS a été ajoutée (Figure 2-6). Cette étape permet la décarbonatation et une première réaction entre l'oxyde de sodium avec la silice ce qui stabilise l'oxyde de sodium et limite sa volatilisation pendant l'étape de synthèse par chauffage laser.

L'adaptation du traitement thermique classique au cours de la synthèse par chauffage laser est décrite en Figure 2-7. Dans le cas des échantillons NAZS, la température du liquide est subitement abaissée après la fusion pour limiter la volatilisation de l'oxyde de sodium.

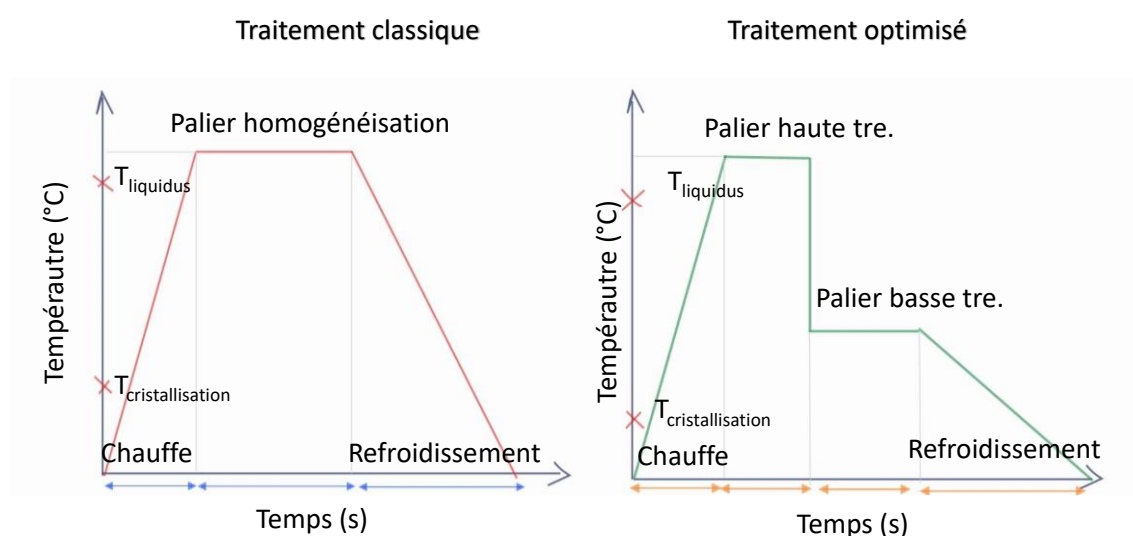


Figure 2-7 Schémas des traitements thermiques appliqués lors des synthèses

Un contrôle de la volatilisation de l'oxyde de sodium a été effectué par LA-ICP-MS (méthode présentée en page 71) sur des échantillons issus du procédé classique et sur des échantillons issus de notre procédé optimisé. Il a été vérifié que le nouveau protocole permettait ainsi de perdre environ 10 fois moins d'oxyde de sodium au cours des synthèses (Figure 2-8).

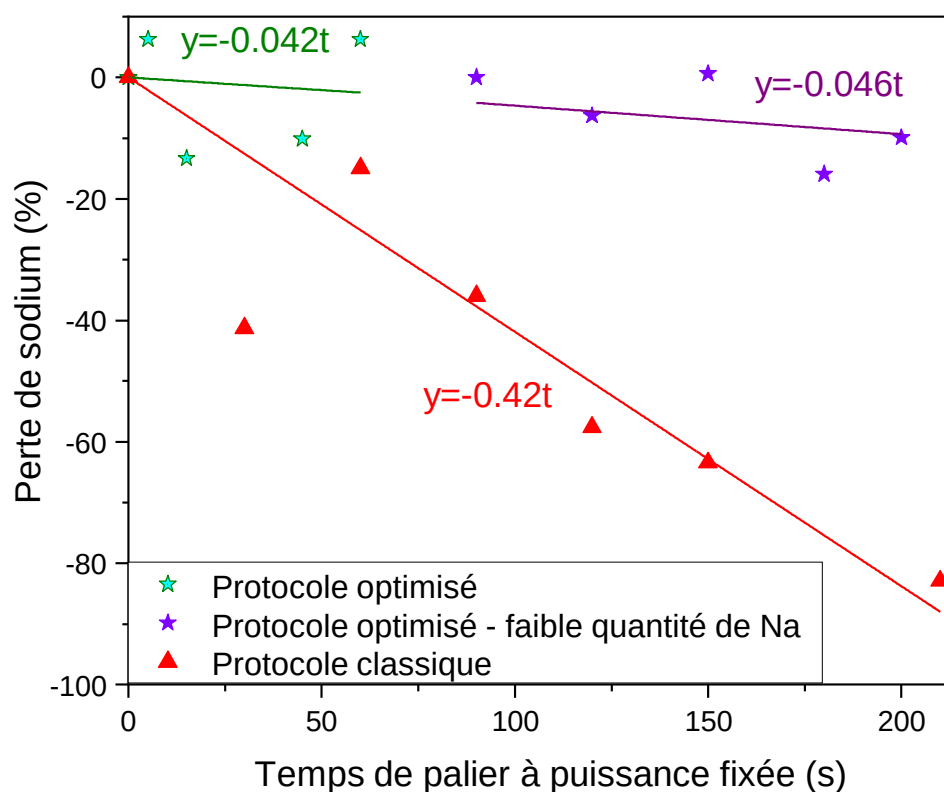


Figure 2-8 Taux de volatilisation de l'oxyde de sodium au cours des synthèses par lévitation aérodynamique. Les taux sont déterminés par RMN de ^{23}Na .

La Figure 2-8 montre cependant un décalage entre la composition nominale visée et le taux d'oxyde de sodium restant au cours de la synthèse. Nous avons donc introduit un excès d'oxyde de sodium afin de compenser les pertes par volatilisation. D'autre part, du carbonate de sodium a été utilisé comme précurseur pour limiter les pertes pendant la montée en température (Tableau 2-7).

		Na_2O	Na_2CO_3
Avant traitement thermique	Sans excès * (% _{mass})	1,40	2,39
	Avec excès * (% _{mass})	1,54	2,64
Après traitement thermique	Sans excès (% _{mass})	1,25	2,14
	Avec excès (% _{mass})	1,54	2,63

Tableau 2-7 Evolution des taux de Na_2O et Na_2CO_3 avant le traitement thermique classique et après le traitement thermique optimisé avec un refroidissement en 120 s.

Nous avons ensuite contrôlé le taux d'oxyde de sodium résultant dans la composition NAZS36 par RMN MAS ^{23}Na (méthode détaillée en page 80) à l'issue d'une synthèse avec un refroidissement en 120 s dans le cas de billes avec et sans excès d'oxyde de sodium. Les billes ne comportant pas d'excès de sodium avaient un taux résultant de 1,25 %_{mass} d'oxyde de sodium à l'issue du traitement thermique tandis que celles avec excès d'oxyde de sodium avaient un taux final de 1,54 %_{mass}. Ce taux obtenu après introduction d'un excès d'oxyde de sodium a été jugé satisfaisant pour la suite de l'étude car il était proche de celui des matériaux industriels (1,40 %_{mass}) et nous a donc permis de prendre en compte l'effet de la présence de 1,4 %_{mass} d'oxyde de sodium dans le réseau au cours du refroidissement.

2.2 Techniques de caractérisation

Au cours de cette étude, les techniques de caractérisation les plus utilisées ont été la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide. Nous détaillerons donc plus spécifiquement ces deux techniques.

2.2.1 Analyse chimique par LA-ICP-MS

Des analyses chimiques ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons afin de connaître la composition des matériaux et contrôler la composition des matériaux synthétisés. L'un des oxydes présents dans les matériaux est l'oxyde de sodium. Le sodium comme d'autres alcalins est difficile à quantifier par méthodes traditionnelles ayant recours au bombardement du matériau par des électrons (comme la spectroscopie à dispersion d'énergie - EDS ou la microsonde par exemple) car sous le bombardement des électrons, les liaisons Na-O peuvent se casser puis Na peut migrer sous le faisceau [101]. Selon les conditions expérimentales, ce phénomène de migration sous le faisceau peut être plus ou moins intense ce qui met en péril la fiabilité de la quantification absolue. Pour cette étude, nous avons donc utilisé d'autres méthodes pour quantifier le sodium et les autres éléments présents dans les matériaux. Nous vous présenterons donc en (page 80) une méthode de quantification absolue du sodium présent dans le matériau par résonance magnétique nucléaire et par la suite la méthode que nous avons sélectionnée pour quantifier tous les éléments présents dans nos échantillons par plasma à couplage inductif.

Des analyses chimiques ont été effectuées sur les billes synthétiques par LA-ICP-MS (*Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectroscopy*) à l'IRAMAT-CEB sur un spectromètre de masse Element XR de Thermo Fisher Scientific et un système d'ablation microsonde laser de Resonetics (Laser ArF, 193 nm, Resolution M50E) afin de déterminer leur composition.

L'IRAMAT a développé un protocole propre à l'étude de verres archéologiques [102] qui a été adapté dans le cadre de l'étude de nos matériaux. Les échantillons à analyser sont placés dans une cellule d'ablation constituée d'une platine qui se déplace dans une enceinte en aluminium équipée d'une fenêtre en quartz et traversée par un flux gazeux composé d'argon (1 L/min) et d'hélium (0,65 L/min). Les échantillons à analyser sont ensuite ablatés avec un laser Eximer ArF travaillant à 193 nm équipé d'une cellule S155. Le laser à 5,5 mJ a ablaté à une fréquence de 10 Hz la surface des échantillons pendant 40 s. Les 40 s correspondent à 10 s de pré-ablation pendant lesquelles la matière prélevée (quelques microgrammes) est transportée vers la torche à plasma du spectromètre grâce au flux gazeux. Puis 30 s pendant lesquelles le plasma à une température de 8000 °C dissocie

et ionise la matière dont les constituants sont identifiés selon leur masse grâce à un détecteur électronique (multiplicateur d'électron associé à une cage de faraday) qui permet la quantification. La mesure est effectuée en mode saut de pic en prenant 4 points par pic pour les mesures effectuées en mode impulsif ou analogique et 10 points par pic en mode faraday. Le balayage en masse des douze isotopes sélectionnés du sodium au hafnium, (^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{28}Si , ^{31}P , ^{39}K , ^{44}Ca , ^{47}Ti , ^{57}Fe , ^{89}Y , ^{90}Zr et ^{178}Hf), prend environ 1,2 secondes.

Une mesure du bruit de fond est effectuée régulièrement afin de contrôler l'absence de pollution du flux gazeux par les échantillons précédents.

Le pourcentage d'oxydes est déterminé par une méthode de calcul se basant sur le principe de l'étalon interne (^{28}Si dans notre étude). L'étalonnage est effectué à l'aide de verres étalons développés par le NIST (SRM610), Corning (verres A, B, C et D) et des verres archéologiques de composition connue. Le calcul des teneurs exprimées en %_{mass} est effectué sur la moyenne des mesures effectuées par prélèvements (exprimée en coups par seconde).

2.2.2 Analyse thermique différentielle à très haute température

Des expériences d'analyses thermo différentielles (ATD) ont été effectuées sur différents échantillons industriels et synthétiques afin de déterminer les températures de liquidus et de solidus des différentes compositions étudiées. Dans notre étude, l'estimation par thermodynamique des températures de liquidus et de solidus montre que ces phénomènes auront lieu à des températures supérieures à 1600 °C qui est la température de fonctionnement limite d'un montage classique d'ATD. Nous devons donc adapter l'appareillage pour travailler à des températures supérieures en utilisant un appareil ATD/ATG SETARAM équipé d'une canne spécifique en tungstène permettant de réaliser des expériences jusqu'à 2400 °C.

Lors d'une expérience ATD les variations de température entre un matériau inerte et l'échantillon d'intérêt sont mesurées en fonction du temps. Ces différences de température permettent d'observer des réactions endo- ou exothermiques révélant ainsi les phénomènes de fusion ou de cristallisation du matériau. La transition vitreuse d'un verre montre aussi une discontinuité du signal liée à la chaleur latente de la transition (Figure 2-9).

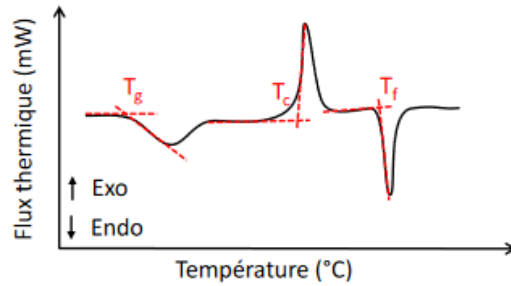


Figure 2-9 Représentation schématique de phénomènes pouvant être observés sur une courbe ATD après traitement thermique d'un matériau [103].

La température est mesurée à l'aide de thermocouples WRe 5% / 26% dont la précision de mesure est de ± 5 °C à 2000 °C d'après le Laboratoire National d'Essais de Paris [65]. Les deux creusets utilisés étaient en tungstène. Toutes les mesures ont été réalisées sous argon après avoir effectué un vide à $2,10^{-6}$ mbar dans l'enceinte du four où sont placés les deux creusets dont un contient l'échantillon. Lorsque le vide est atteint, le remplissage en argon est effectué à 200 ml/min puis le balayage à 50 ml/min. Le traitement thermique est ensuite appliqué avec une montée en température de 10 °C/min puis un refroidissement libre.

Après l'analyse thermique, les signaux ont été traités avec le logiciel SetSoft2000. La température a été déterminée avec une température d'ONSET. Il s'agit de la température estimée à partir de laquelle la réaction thermique débute.

Une vérification de la mesure de température a été effectuée à haute température sur du TiO_2 dans les mêmes conditions de montée en température (10 °C/min) que celles utilisées sur l'échantillon AZS36. Le TiO_2 a été sélectionné pour observer un phénomène de fusion (à 1855 °C dans la littérature) dans une gamme températures proche de la température de liquidus théorique des échantillons AZS36 (estimée à 1747 °C ([chapitre 3](#))). La fusion du TiO_2 a été mesurée à 1868 °C. Nous considérerons donc les températures déterminées par analyse ATD à 1 % près.

2.2.3 Analyse microscopique

Observation microstructurale par microscopie électronique à balayage

Des mesures de microscopie électronique à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL IT800SHL sur la plateforme régionale MACLE-CVL.

Comme indiqué précédemment, une coupe longitudinale effectuée sur une carotte a été réalisée sur un échantillon industriel. La coupe a ensuite été polie puis une acquisition a été réalisée. Sur cette carotte une cartographie élémentaire a également été réalisée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). L'EDS comporte un détecteur SSD Ultim max 100 mm². Les cartographies EDS

nous ont ensuite permis de quantifier les éléments puis les phases présentes dans les échantillons industriels en suivant le protocole présenté dans les [annexes](#) page 215.

Les échantillons synthétiques ont également été polis puis mis en résine afin d'étudier leur microstructure. La très fine microstructure de certains échantillons a nécessité l'utilisation d'outils plus résolus.

Observation microstructurale par microscopie électronique en transmission

Une étude complémentaire a été menée par microscopie électronique en transmission (MET) afin de réaliser des observations microstructurales sur un échantillon comportant des grains de taille inférieure au micron et donc au-delà des limites du MEB.

L'échantillon a été préparé par polissage mécanique jusqu'à ce qu'il atteigne une épaisseur d'environ 50 μm puis a été bombardé ioniquement à l'argon avec un PIPS (*Precision ion polishing system*) jusqu'à obtention d'une lame mince.

La lame a ensuite été observée à 200 kV après une décontamination d'une durée de 1 min au nettoyage ionique sur un MET JEOL ARM 200 Cold FEG équipé de deux correcteurs TEM et STEM de la plateforme régionale MACLE-CVL.

En supplément des analyses MET menées en champs clair et en champ sombre, des acquisitions en mode d'énergie haute résolution STEM-HAADF (*Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field*) ont également été réalisées. Ces analyses ont été complétées par de la spectroscopie EDS. Des transformations de Fourier rapides (FFT) ont été réalisées sur les images HRTEM (*High Resolution Transmission Electronic Microscopy*) afin de recueillir des diffractogrammes électroniques. Leur indexation a été établie à partir de simulations des diffractogrammes provenant du logiciel CaRIne [104].

2.2.4 Analyse structurale par diffraction des rayons X et quantification

Dans notre étude nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX) pour (i) Observer si les matériaux comportent un ordre à grande échelle (matériau cristallin), n'en comportent pas (matériau amorphe) ou comportent une part d'ordre et de désordre (matériau vitro-céramique ; (ii) Identifier les phases cristallines présentes ; et (iii) Quantifier les phases cristallines et amorphes.

L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée sur des échantillons sous forme de poudre. Les poudres ont été préparées après un broyage manuel dans un mortier en agate sauf dans le cadre d'analyse RMN MAS sur le ^{29}Si , dans ce cas nous avons utilisé un mortier en alumine.

La mesure était réalisée avec un diffractomètre Bruker D8 Advance de géométrie Bragg-Brentano (θ – θ) équipé d'un détecteur LynxEye XE et d'une anode en cuivre (λ ($K\alpha$)=1,5459Å).

Après obtention des diffractogrammes nous avons identifiés les phases en utilisant le logiciel d'exploitation BRUKER Diffrac.EVA à partir de la base de données ICDD PDF-4+ et nous avons également exploité les diffractogrammes en procédant à des affinements Rietveld.

Lors d'un affinement Rietveld le diffractogramme expérimental acquis est comparé à un diffractogramme simulé dont tous les paramètres sont connus. Tous les affinements Rietveld ont été réalisés à l'aide du logiciel TOPAS (Bruker). Un cycle d'affinement correspond au lancement d'un algorithme Rietveld pendant lequel des paramètres relatifs aux caractéristiques instrumentales ainsi qu'aux paramètres structuraux varient. Différents cycles sont effectués dans le but de réduire le plus possible l'écart entre le diffractogramme acquis expérimentalement et celui simulé en suivant la méthode des moindres carrés. Dans le cadre de notre étude, nous avons jugé un affinement Rietveld satisfaisant à partir d'un résidu pondéré du profil inférieur à 9, tout en nous assurant que tous les paramètres expérimentaux conservaient un sens physique.

La quantification des phases cristallines présentes a demandé un protocole spécifique compte tenu des différentes phases (cristallines et amorphes) présentes.

Comme évoqué dans le [chapitre 1](#), une partie des phases présentes dans les matériaux industriels sont la zircone monoclinique et le corindon (alumine alpha). Le coefficient d'atténuation linéaire des oxydes Al_2O_3 et ZrO_2 sont respectivement de $124,4 \text{ cm}^{-1}$ et 578 cm^{-1} . À cause de cette différence des coefficients d'atténuation linéaire, si les deux phases sont contenues dans un même échantillon mais reçoivent des rayons X, alors elles ne les absorbent pas de la même façon. L'absorption des rayons X dépend aussi d'autres paramètres comme de la nature des grains (rugosité de surface et granularité de l'échantillon) qui composent les phases.

Tous ces phénomènes mènent à l'existence de phénomènes de micro-absorption de phase. Brindley a identifié différents types de micro-absorption qui dépendent du produit du coefficient d'absorption linéaire μ et de la taille linéaire des particules.

Nous avons corrigé la micro-absorption dans le logiciel d'affinement Rietveld Topas en prenant en compte une compacité de 60% et une granulométrie des poudres des échantillons industriels de $3 \mu\text{m}$.

La prise en compte de ces paramètres de corrections a donc permis de s'affranchir des problématiques de micro-absorption et de fiabiliser la quantification absolue des phases.

Les matériaux comportent cependant une phase vitreuse qui par définition ne diffracte pas. Pour quantifier la phase vitreuse, différentes méthodes ont été mises en place [105]. Dans cette étude nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne. Cette méthode consiste à introduire une phase cristalline de masse connue pour en déduire le taux de phase vitreuse résiduelle dans l'échantillon. Nous avons sélectionné le ZnO (99,9% - Alfa Aesar) pour jouer ce rôle. Il absorbe les rayons X similairement ($273,4\text{ cm}^{-1}$) aux autres phases cristallines contenues dans l'échantillon (la zirconite monoclinique et le corindon) et les pics de la phase cristalline du ZnO sont nettement séparés de ceux des autres phases citées précédemment.

2.2.5 Analyse de la structure locale dans le solide par RMN

Rappels de la technique de résonance magnétique nucléaire

La structure locale des échantillons a été étudiée par résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN). Il s'agit d'une méthode de spectroscopie pouvant être appliquée sur des matériaux cristallins ou vitreux qui sonde tout le volume de l'échantillon. Le phénomène RMN a été démontré expérimentalement par Bloch [106] et Purcell [107] en 1946. Depuis, la RMN est devenue une technique de caractérisation majeure dans de nombreux domaines de recherche (liquides, solides, organiques, inorganiques, protéines...). Nous tâcherons donc d'être succincts dans la présentation de son principe. Des informations supplémentaires sur différents thèmes concernant la RMN pourront être trouvées dans « understanding NMR spectroscopy » [108] par exemple. Pour plus d'informations sur la RMN des noyaux quadripolaires, le lecteur pourra se tourner vers « NMR of quadrupolar nuclei in solid materials » [109]. Des informations détaillées sur les séquences impulsionsnelles peuvent être trouvées dans 3 thèses [103, 110, 111]

Pour expliquer la RMN, nous devons partir du principe que les noyaux ont des propriétés intrinsèques. Ainsi, au même titre que sa masse, le noyau possède également un nombre de spin. De ce fait, certains noyaux peuvent être observés par RMN. De plus, une fois plongé dans un champ magnétique externe (généralement appelé $\vec{B}_0$), les spins peuvent avoir une levée de leur niveaux énergétiques. Ce phénomène est appelé « effet Zeeman ».

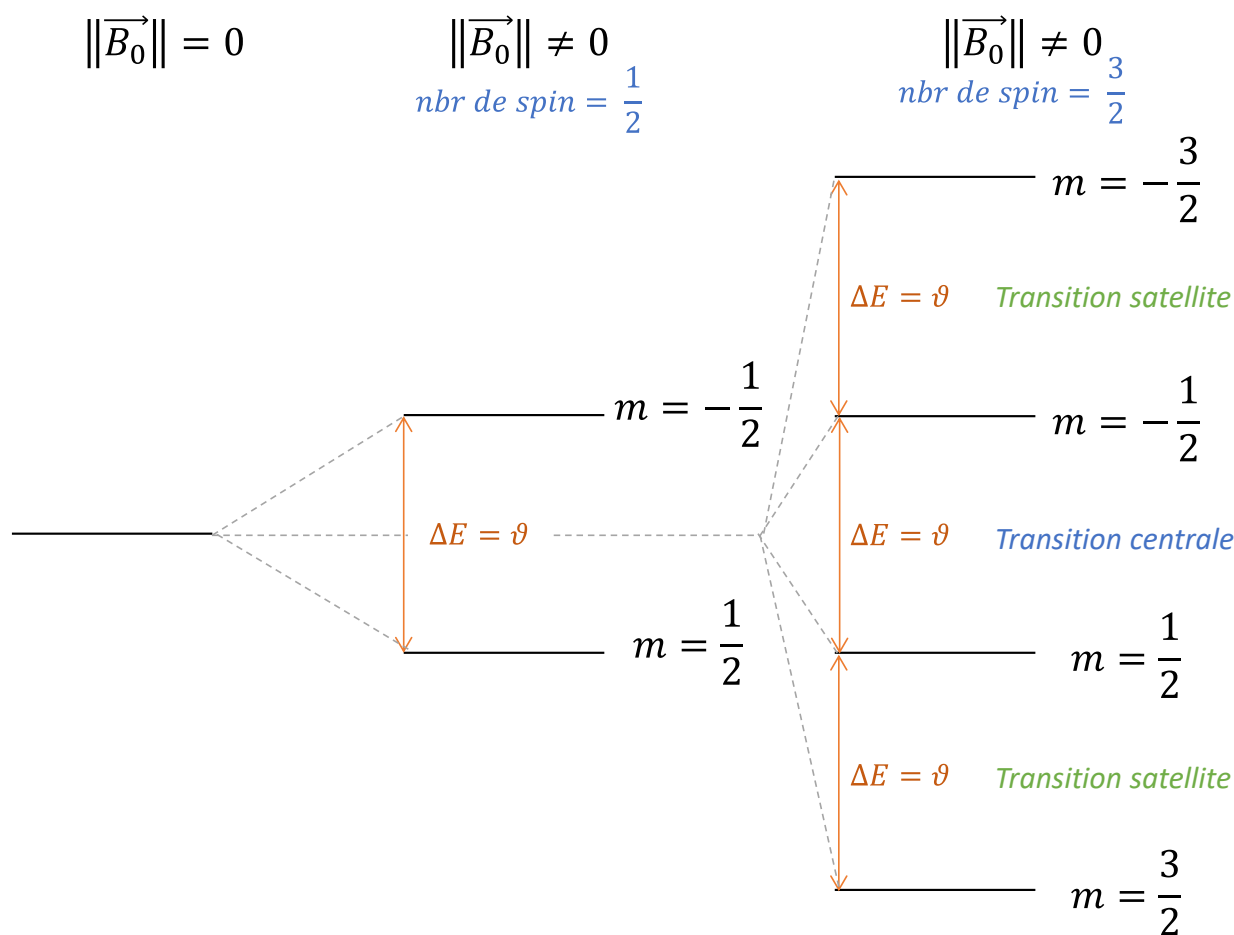


Figure 2-10 Présentation de l'effet Zeeman pour différents types de noyaux.

Si nous nous penchons plus sur cet effet, les différents niveaux énergétiques pris par les spins sont séparés par une certaine énergie (ΔE) proportionnelle à une fréquence appelée « fréquence de Larmor » (Figure 2-10). Il s'agit de la fréquence à laquelle les moments magnétiques des spins entrent en précession dans d'un champ magnétique donné. Cette fréquence propre à chaque isotope est proportionnelle au champ $\vec{B}_0$. Les fréquences de Larmor des noyaux d'intérêts sont définies pour différents champs magnétique dans le Tableau 2-8.

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor (MHz)	
			400 MHz / 9,4T	750 MHz / 17,6 T
^{23}Na	$\frac{3}{2}$	100	105,842	198,424
^{27}Al	$\frac{5}{2}$	100	104,215	195,460
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	4,685	79,465	149,030

Tableau 2-8 Caractéristiques de différents isotopes.

Même si l'effet Zeeman est majoritaire, d'autres interactions ont lieu entre le spin d'un noyau et son environnement proche. Ces interactions permettent de révéler une multitude d'informations sur la structure du matériau. Il est donc important de comprendre et d'étudier ces interactions. Ici nous tâcherons d'expliquer les deux interactions les plus pertinentes dans notre système, les autres interactions étant synthétisées dans le Tableau 2-9.

Interaction	Nature	Information	Ordre de grandeur (Hz)	Dépendance $\vec{B}_0$	Effet MAS
Zeeman	Interaction avec le champ magnétique	Noyau	$10^7 - 10^9$	Oui	Pas d'effet
Déplacement chimique	Modification du champ magnétique par les électrons	Environnement local et orientation	$0 - 10^4$	Oui	Partiellement
Couplage-J	Interaction entre spin par liaison chimique	Liaisons chimiques et distances	$0 - 10^3$	Non	Partiellement
Couplage dipolaire	Interaction entre spin par leur proximité	Proximités dans l'espace et distances	$0 - 10^4$	Non	Moyenné
Couplage quadripolaire	Interaction du moment quadripolaire avec le champ électrique magnétique	Géométrie et symétries	$0 - 10^6$	Partiellement	Partiellement

Tableau 2-9 Résumé des différentes interaction en RMN [112].

Les deux interactions les plus pertinentes pour l'étude sont l'interaction de déplacement chimique et l'interaction de couplage quadripolaire.

Le déplacement chimique permet de déterminer l'environnement autour d'un atome. Un noyau est entouré par des électrons qui vont créer un champ magnétique local induit, il s'agit de l'effet Lenz-Faraday. Ce champ magnétique local induit varie en fonction de la géométrie prise par le cortège électronique. Il va avoir pour effet de déplacer les niveaux énergétiques pris par les spins (déplacement chimique), ce qui donnera alors une information sur la disposition des électrons l'entourant et donc des liaisons chimiques autour du noyau observé. Ainsi, chaque résonance d'un spectre est positionnée sur le spectre RMN a une valeur nommée de « déplacement chimique », exprimée en ppm, ce qui permet de déduire son environnement.

L'interaction quadripolaire est aussi une interaction très importante dans les matériaux de cette étude car elle concerne les isotopes ayant un nombre de spin ≥ 1 . Dans notre cas, nous devons donc prendre en compte cette interaction dans le cadre du ^{23}Na et du ^{27}Al . Pour les noyaux quadripolaires, les charges électriques ne sont pas réparties de façon sphérique (isotrope) autour du noyau, ce qui entraîne la formation d'un moment quadripolaire électrique nucléaire. Ce moment quadripolaire électrique se couple avec le gradient de champ électrique. Cette interaction purement

électrique mène à une levée de dégénérescence des spins modifiée à cause de la présence de ce moment quadripolaire électrique.

RMN à l'état solide et résolution spectrale

Pour réaliser notre étude, nous avons travaillé exclusivement sur des poudres. Plus précisément, les différents échantillons ont été broyés dans un mortier en agate lorsque les environnements du ^{23}Na et du ^{27}Al devaient être sondés, ou un mortier en alumine lorsque les environnements du ^{29}Si étaient étudiés pour empêcher toute contamination du signal provenant de l'étape de préparation de l'échantillon. Lorsqu'on réalise une analyse RMN sur poudre, celle-ci comporte un certain nombre de cristallites qui ont chacune une orientation propre par rapport au champ magnétique $\vec{B}_0$, cela provoque une large gamme de fréquences de résonances pour les interactions anisotropes. À cause de cela, le spectre RMN est en fait une très large distribution de fréquences (Figure 2-11 A). Pour combattre cet effet, et obtenir un spectre à forte résolution Andrew [113] et Lowe [114] ont montré en 1959, que si l'échantillon est en rotation à un certain angle communément appelé angle magique d'une valeur d'environ $54,7^\circ$ (Figure 2-11 C), alors une certaine partie des interactions anisotropes est moyennée (Figure 2-11 B). La vitesse de rotation quant à elle, permet d'affiner les raies : plus l'échantillon tourne vite et plus la résolution spectrale en RMN du solide est améliorée.

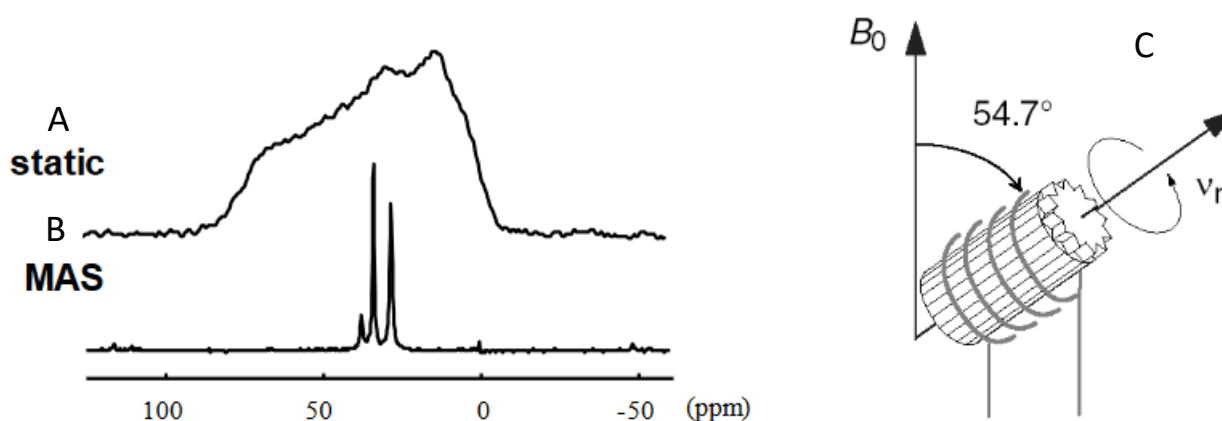


Figure 2-11 Effet de la rotation magique sur un spectre de ^{31}P [110].

Un autre moyen d'augmenter la résolution spectrale est d'augmenter la valeur du champ magnétique $\vec{B}_0$. Lorsque $\|\vec{B}_0\|$ augmente, le gamme de déplacement chimique est proportionnellement augmentée. Cela signifie que deux environnements ayant des déplacements chimiques très proches pour un champ magnétique bas, peuvent être totalement déconvolués lorsque le champ magnétique augmente dans le cas où l'interaction qui définit la forme de la raie spectrale n'est pas elle-même proportionnelle au champ $\vec{B}_0$. C'est le cas de l'interaction dipolaire

(indépendante de B_0) et de l'interaction quadripolaire (indépendante de B_0 au 1^{er} ordre, et inversement proportionnelle à B_0 au 2nd ordre).

Dans la pratique l'expérience RMN est effectuée à l'aide d'impulsions radiofréquence (RF) proche de la fréquence de Larmor du noyau étudié. Lorsque l'impulsion RF est émise, l'aimantation macroscopique issue de l'ensemble des moments magnétiques de spin, quitte sa position d'équilibre le long de $\vec{B}_0$. La composante transverse de l'aimantation (plan orthogonal à $\vec{B}_0$) est alors mesurable grâce au phénomène d'induction. L'aimantation va ensuite effectuer un retour à l'équilibre (phénomène de relaxation) tout en produisant un signal temporel dit « de précession libre » (*Free Induction Decay* ou *FID* en anglais) qui est enregistré puis traité mathématiquement (par transformée de Fourier) pour obtenir un spectre RMN de l'isotope considéré. L'expérience est décrite sur la Figure 2-12.

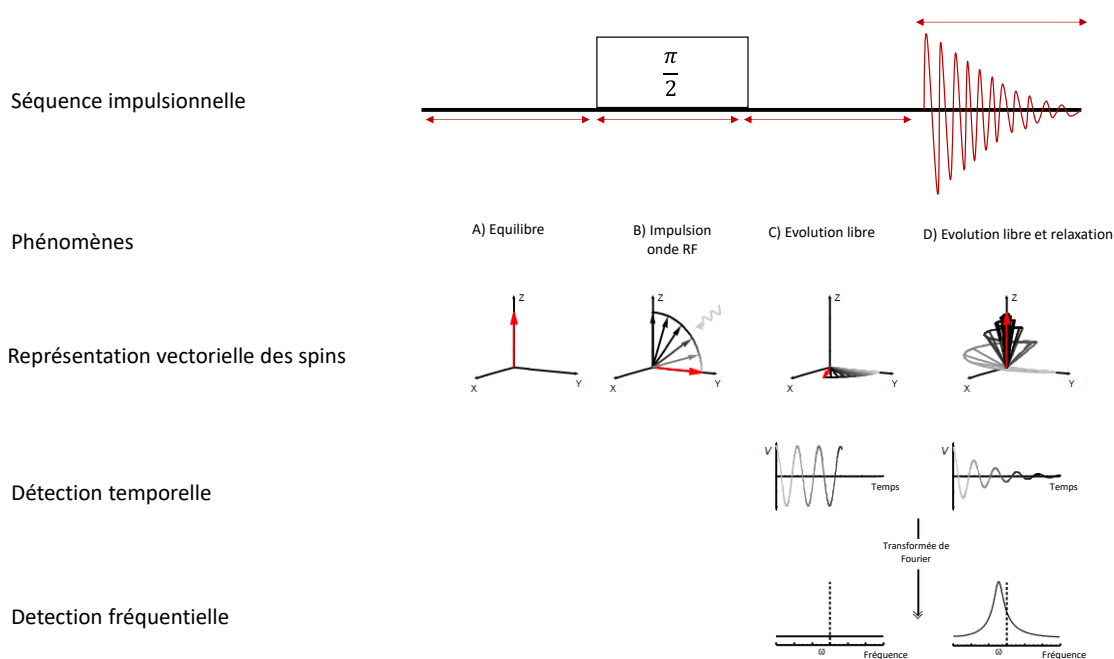


Figure 2-12 Description d'une expérience impulsion simple

Expériences RMN de l'étude

Expérience de quantification du ^{23}Na par RMN MAS

Le noyau ^{23}Na a été étudié afin de quantifier le taux d'oxyde de sodium présent dans les billes synthétiques dont la quantité initiale pouvait être modifiée par volatilisation. Cette étude a été réalisée avec un spectromètre 400 MHz (9,4 T) Bruker Avance I. Un rotor en zircone HR-MAS a été placé dans une sonde MAS 4 mm puis mis en rotation à une fréquence de 12 kHz. Dans ce champ magnétique, la fréquence de Larmor de ^{23}Na est de 105,8 MHz. Le déplacement chimique a été référencé à l'aide d'une solution de NaCl. Chaque spectre a été acquis avec un pulse quantitatif [115] d'une durée de 1,2 μs (faible angle d'impulsion) pour un champ RF de 40 kHz.

Le nombre d'accumulations a varié selon le rapport signal sur bruit avec un temps de recyclage de 12 s. La fenêtre d'acquisition était d'une largeur de 100 kHz.

Dans un premier temps, deux composés de calibration, NaH_2PO_4 et $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$, ont été pesés permettant de déduire le nombre de moles de sodium. L'aire sous la raie (directement proportionnelle au nombre de noyaux sondés dans le matériau) a ensuite permis de déterminer la masse d'oxyde de sodium présent. Le même exercice a été réalisé sur des billes synthétisées pour déterminer par linéarité la quantité de sodium et donc d'oxyde de sodium dans l'échantillon.

Expériences RMN MAS ^{27}Al

Pour connaître la structure des matériaux étudiés dans le solide, nous avons procédé à deux types d'expériences : l'expérience de simple impulsion quantitative et l'expérience « MQMAS ». Les deux expériences ont été réalisées avec un spectromètre de 750 MHz (17,6 T) Bruker Avance IIIHD sur le noyau ^{27}Al . Dans les deux cas, le matériau étudié a été broyé à l'aide d'un mortier en agate et placé dans des rotors en zircone dépourvus d'aluminium. Les rotors étaient mis en rotation à une fréquence de 30303 Hz dans une sonde MAS avec un rotor de 2,5 mm de diamètre.

Dans le cadre de l'expérience à simple impulsion quantitative, une impulsion était générée avec un angle de basculement de 10° pour les différents champ RF. Le champ RF, le nombre d'accumulations ainsi que le temps de recyclage ont été adaptés selon les échantillons d'intérêt.

Si les expériences à simple impulsion sont simples et efficaces, il peut toujours rester certains doutes quant au nombre d'environnements présents et leurs paramètres car certains pourraient être présents en faible quantité et difficilement visibles car cachés par d'autres environnements présents en plus grande quantité. L'expérience MQMAS (Multi quantum magic angle spinning) offre l'opportunité d'accroître la résolution spectrale, car il s'agit d'une expérience bidimensionnelle où une dimension permet d'exprimer un spectre MAS (type impulsion simple) et l'autre dimension un spectre isotrope. Cela signifie que l'élargissement due à l'interaction quadripolaire du second ordre est éliminé.

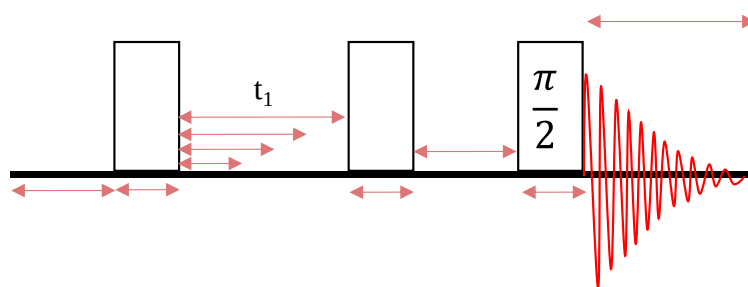


Figure 2-13 Séquence impulsionnelle d'une expérience MQMAS [110].

Dans le cadre des expériences MQMAS dont la séquence impulsionnelle est décrite en Figure 2-13, la première impulsion RF de 4 μ s (champ RF de 130 kHz) permet de créer des cohérences à quanta multiples (ici la cohérence 3Q est sélectionnée). Après un temps d'évolution t_1 permettant de décrire la dimension supplémentaire, une seconde impulsion d'une durée de 1,0 μ s permet de reconvertir des cohérences à quanta multiples vers le quantum d'ordre 0. Après une durée de 0,00003 s définie en tant que « filtre Z » (en anglais « Z-filter »), une dernière impulsion sélective de la transition centrale de 8,3 μ s de durée (champ RF de 10 kHz) est appliquée pour détecter le signal. 108 incréments t_1 ont été nécessaires pour effectuer l'expérience 2D.

Expériences RMN MAS ^{29}Si

La caractérisation structurale des matériaux d'intérêt a aussi été complétée grâce à l'étude du ^{29}Si . Ce noyau, comme évoqué dans le Tableau 2-8, a une abondance naturelle de 4.7%. Cela signifie qu'un nombre important d'accumulations est nécessaire dans le cadre d'une expérience à simple impulsion pour obtenir un spectre dont le rapport signal / bruit est satisfaisant. De plus, le temps de relaxation (temps de retour à l'équilibre) du silicium est très long (plusieurs centaines de secondes dans notre cas), cette problématique accroît le temps total des expériences. Tandis qu'un spectre obtenu sur de l'aluminium peut être de très bonne qualité en moins de 5 min, il faudra compter en règle générale plusieurs jours pour avoir un spectre de résolution inférieure pour le ^{29}Si . C'est la raison pour laquelle, nous avons fait appel à un autre type d'expérience pour observer les environnements du ^{29}Si .

Cette expérience est l'expérience CPMG (Carr, Purcell, Meiboom, Gill)[116, 117] qui peut être utilisée comme une expérience d'amplification du signal permettant d'augmenter très rapidement un spectre avec un rapport signal sur bruit satisfaisant. Il faut tout de même garder en tête que cette expérience n'est pas quantitative. En effet une série d'impulsions RF (des échos de Hahn [118]) sont émises pour former ce qu'on appelle un train d'échos et tous les signaux sont ensuite sommés (Figure 2-14).

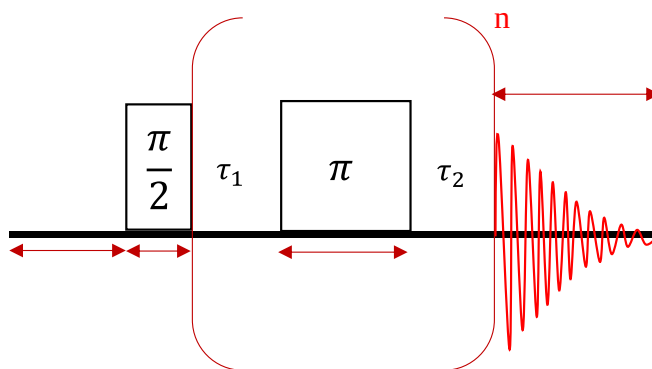


Figure 2-14 Séquence impulsionnelle d'une expérience CPMG [110].

Après une impulsion de 90° d'une durée $5,50\ \mu\text{s}$ (champ RF de 45 kHz), une série d'impulsions 180° de $11\ \mu\text{s}$ a permis l'acquisition de 32 échos avec un temps de recyclage de 150 s avant. Au total, 256 accumulations ont été effectuées pour chaque expérience CPMG.

Simulation des spectres de RMN MAS

Dans le cadre des expériences effectuée à température ambiante obtenues par RMN MAS, chaque analyse de spectres obtenus par impulsion simple a pris en compte la présence des bandes de rotation. Une partie de l'étude des spectres de ^{27}Al a été menée sur le logiciel ssNake [119] afin de simuler les bandes de rotation présentes dans le spectre. Les informations ont été réutilisées dans le logiciel DMFIT [120] où l'intégralité des spectre a été traitée. Les modèles utilisés comprennent des modèles « gauss-lorentzien », « Czjzek simple » et le modèle « int2Quad ».

2.2.6 Analyse dans le liquide fondu par RMN *in situ* haute résolution

Afin de caractériser la structure du liquide fondu, des expériences de RMN *in situ* ont été menées. La méthode résonance magnétique nucléaire *in situ* consiste à coupler la méthode de lévitation aérodynamique à une expérience classique de RMN (Figure 2-16). Deux lasers CO_2 sont focalisés sur une bille en lévitation aérodynamique et des traitements thermiques peuvent être effectués. La sonde utilisée est un modèle destiné à étudier les échantillons liquides modifiée spécifiquement au CEMHTI. Dans cette sonde, la bobine est placée autour du lévitateur et de la buse où l'échantillon lévite grâce à un flux d'air (Figure 2-15).

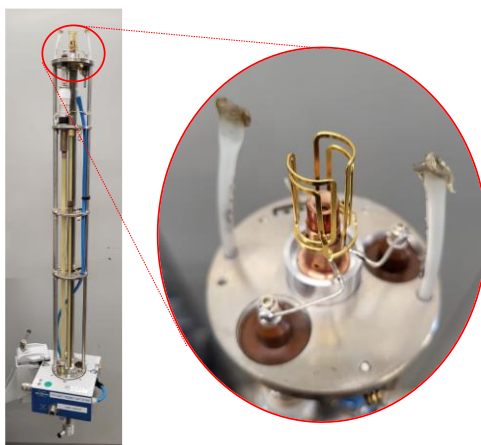


Figure 2-15 Sonde utilisée lors des expériences de RMN *in situ* haute température.

Les premières expériences de RMN *in situ* de ce travail, ont été menées sur un spectromètre de 400 MHz (9,4 T). Au cours de cette étude, nous avons développé un nouveau dispositif de lévitation afin de pouvoir effectuer les expériences à plus haut champ magnétique et donc à plus haute résolution et sensibilité comme évoqué précédemment. Le montage a ainsi été adapté sur un spectromètre 750 MHz (17,6 T) (Figure 2-16 A).

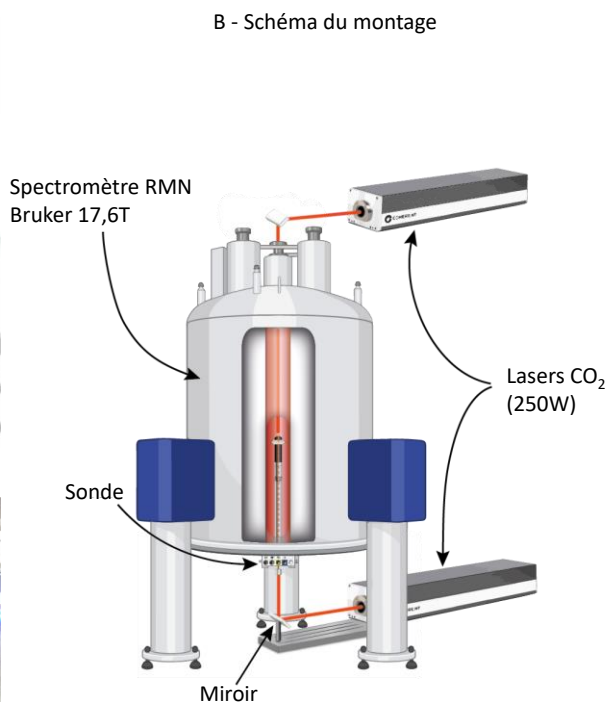


Figure 2-16 Description du montage de RMN *in situ* [121].

Deux types d'échantillons ont été caractérisés par RMN *in situ* dans le cadre de cette étude. D'abord, des échantillons sans oxyde de sodium (AZS). Pour ces échantillons, seules des expériences de RMN *in situ* sur du ^{27}Al ont été réalisées lors d'expériences de simple impulsion. Les paramètres ont été adaptés à une étude RMN effectuée sur du liquide : les temps de recyclage sélectionnés entre les expériences étaient très courts, 1 ms (+ 9 ms d'acquisition) et les pulses duraient 20 μs (champ RF de 12,5 kHz).

Cependant, on peut également noter qu'à 750 MHz, les fréquences de Larmor de ^{27}Al et ^{23}Na sont très proches (séparées par environ 3 MHz). A l'aide d'une REDOR Box (outil de séparation des fréquences), nous avons pu pulser alternativement sur le sodium-23 et l'aluminium-27 au cours de la même expérience. Dans ce genre d'expériences, le temps de recyclage entre les expériences a été fixé à 1 ms, la durée de pulse à 20 μs (champ RF de 12,5 kHz).

Tous les spectres issus de RMN *in situ* ont été simulés avec le logiciel DMFIT [120] à l'aide du modèle gaussio-lorentzien.

Chapitre 3

3. Chemins de solidification prédits et constatés

Ce troisième chapitre a deux objectifs. Le premier est de présenter les chemins de refroidissement de différents liquides tels qu'ils pourraient être prédits si les refroidissements avaient lieu à l'équilibre thermodynamique. Le second objectif est d'observer de façon post mortem les matériaux à l'issue du refroidissement du liquide et de dresser un état des lieux des chemins de refroidissement observés dans les matériaux industriels.

L'impact de l'oxyde de sodium sur le comportement du liquide d'intérêt de l'étude peut être estimé en étudiant les prédictions thermodynamiques d'un liquide de composition $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (AZS) en présence d'oxyde de sodium. Pour faire cette étude il est donc nécessaire dans un premier temps de connaître le diagramme de phase AZS. Nous proposons d'étudier celui en projection de liquidus. Cependant, le diagramme ternaire AZS est basé sur trois diagrammes binaires ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: AS ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$: AZ ; $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$: ZS). Avant de pouvoir étudier le diagramme ternaire AZS il est donc nécessaire de présenter et comprendre l'ensemble des diagrammes binaires le composant. Leur étude est d'autant plus importante que des simulations thermodynamiques réalisées avec le logiciel FactSage ont été réalisées dans cette étude et que ce logiciel utilise la méthode Calphad (*Calculation of Phase Diagrams*) qui se base sur l'exploitation de ces diagrammes binaires. Non seulement les simulations thermodynamiques permettent de calculer des diagrammes de phase dans des conditions précises mais des chemins de solidifications du liquide peuvent aussi être déterminés. Les chemins de refroidissement prédits pourront dans un second temps être comparés aux chemins de refroidissements observés de façon *ex situ* dans les lingots industriels. Différentes parties d'un lingot industriel ont été caractérisées par Diffraction des rayons X, Microscopie électronique à balayage et Résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique.

3.1 Prédiction des chemins de refroidissement par étude thermodynamique

3.1.1 Diagrammes de phase relatifs à notre étude

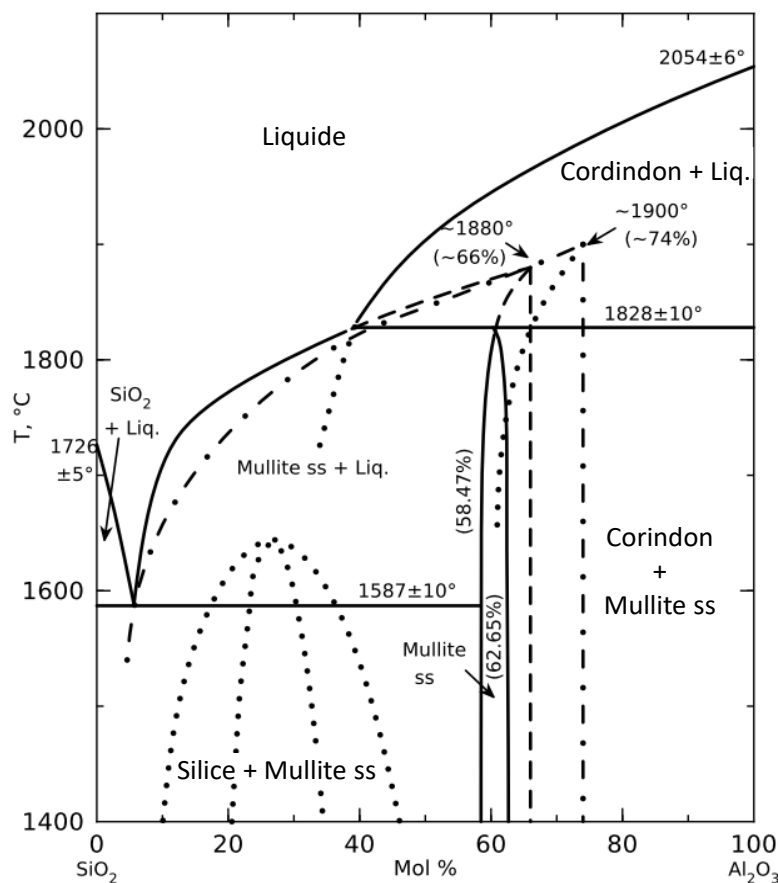
Diagrammes binaires expérimentaux

Système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Dans des conditions de température et de pression normales le système ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) peut former trois phases : l'alumine alpha, le quartz et la mullite.

La présence de mullite complexifie le système car comme expliqué en [chapitre 1](#) la mullite est une solution solide qui peut donc avoir différentes compositions. De plus, il existe une discussion quant au caractère congruent ou non congruent de la fusion de la mullite.

Aksay et Pask [122] réconcilient ces deux types de fusion dans leur diagramme binaire présenté en (Figure 3-1). Pour eux la fusion de la mullite peut être stable (ce qui mène à une fusion incongruente) ou métastable (fusion congruente) selon le type de synthèse utilisée. Ils intègrent également une solution solide pour la mullite pouvant varier de la composition ($3.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ à $2.\text{Al}_2\text{O}_3.1\text{SiO}_2$).



Système Al_2O_3 - ZrO_2

Dans des conditions normales de pression et de température, le système AZ comporte deux phases : l'alumine alpha et la zirconite monoclinique. Le diagramme de phase du système alumine zirconite entre 2600 et 1500 °C est présenté en Figure 3-2.

Ce diagramme spécifique propose de prendre en compte la formation d'une phase polymorphique de l'alumine à très haute température et ne prend pas en compte les changements de polymorphe de la zirconite. Aucun composé défini n'existe entre les deux phases.

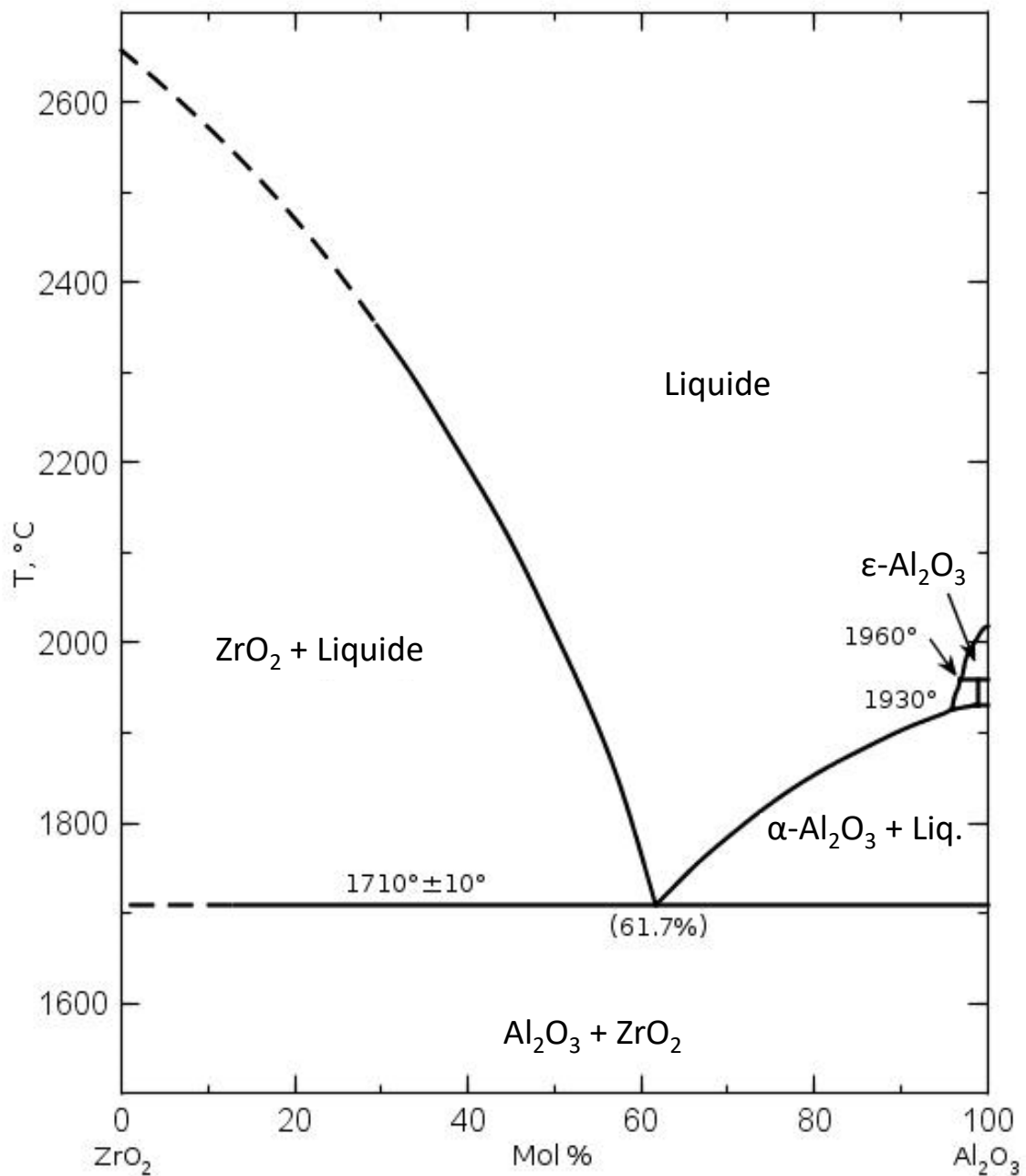


Figure 3-2 Diagramme de phase binaire du système Al_2O_3 - ZrO_2 de Cevalles [123].

Système $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

Le diagramme binaire $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Figure 3-3) prend en compte la formation d'une phase basse température : le zircon, ZrSiO_4 . Ce diagramme prend en compte les transformations allotropiques de la silice et de la zirconne.

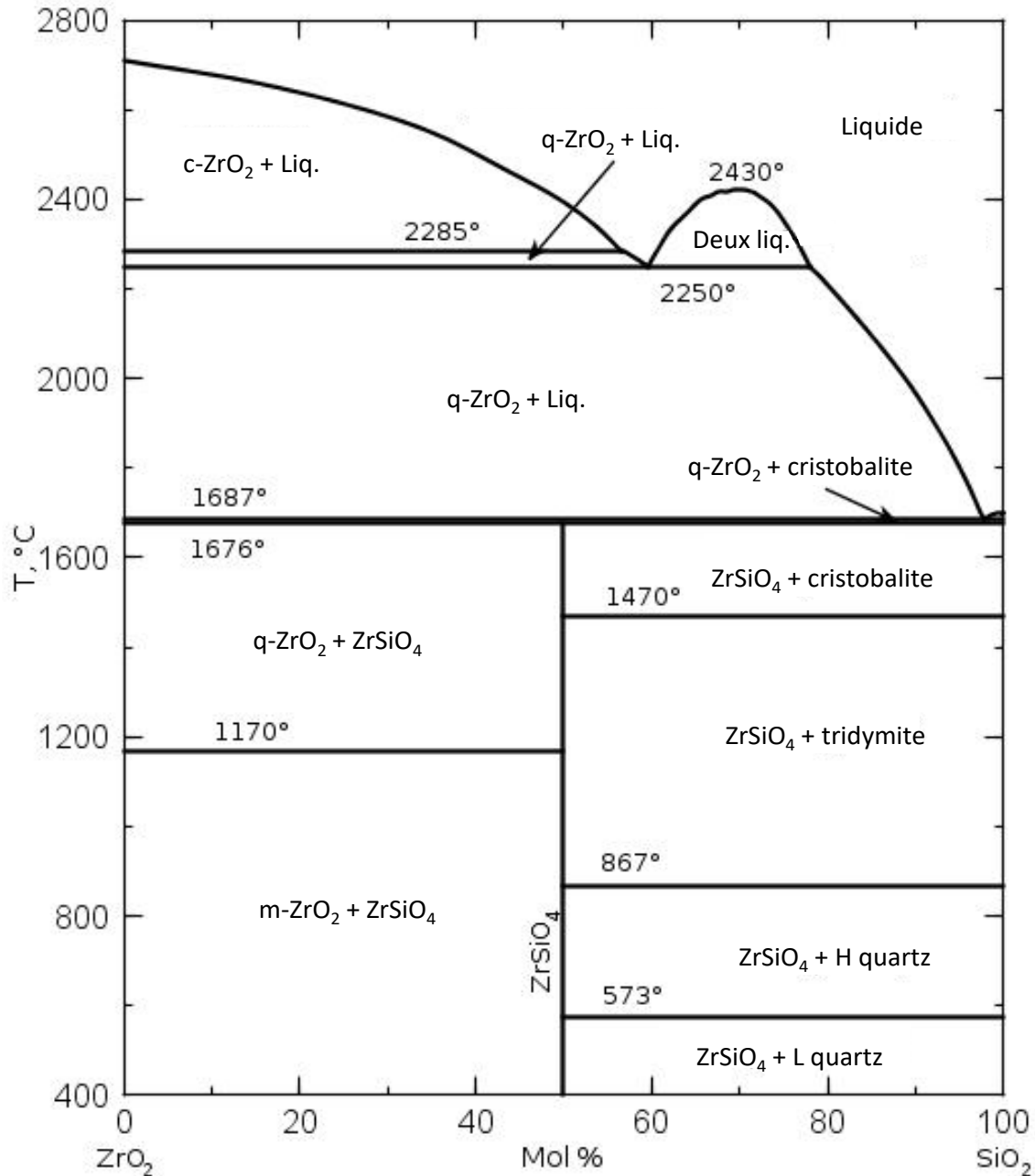


Figure 3-3 Diagramme de phase binaire du système $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ proposé par Buttermann et Foster [124].

Finalement, l'étude des différents systèmes binaires contenus dans le système AZS montre que seul un certain nombre de phases sont stables à basse température ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) : zirconne monoclinique, corindon, quartz, zircon et mullite. Le nombre de phases attendues à l'issue du refroidissement d'un liquide AZS est donc restreint.

Diagramme ternaire expérimental AZS

En se basant sur les trois diagrammes binaires précédemment présentés, sur le diagramme ternaire AZS de Budnikov et Litvakovskii[125] (Figure 3-4 A) et sur des synthèses de différentes compositions dans le ternaire AZS avec contrôle des phases synthétisées par diffraction des rayons X et Microscopie électronique à balayage, Greca *et al.* ont proposé un diagramme ternaire dans le système AZS [87] présenté en Figure 3-4 B. Les données n'ayant pas été redéterminées par Greca *et al.* au cours de leur étude sont représentées en pointillé.

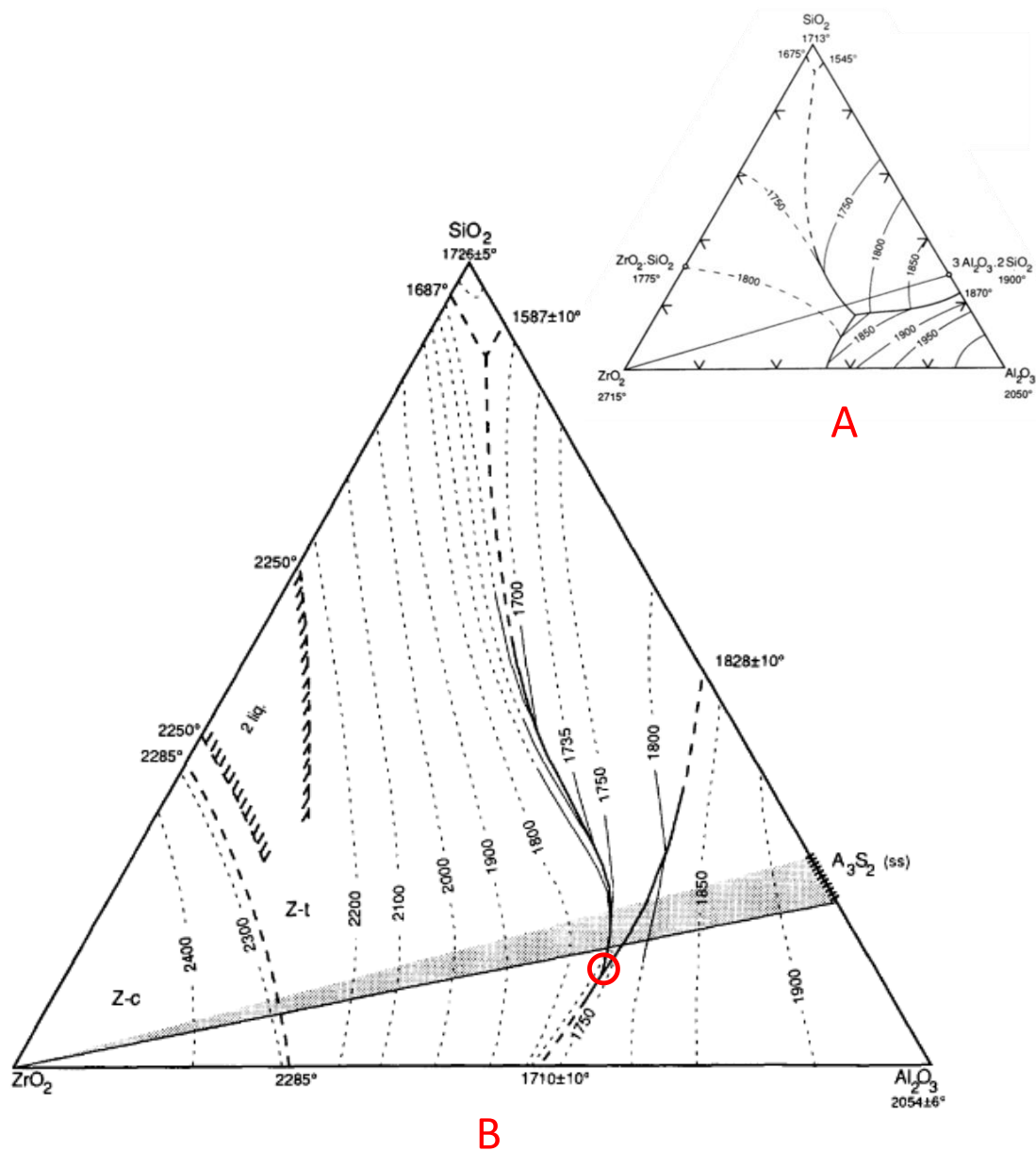


Figure 3-4 Diagramme ternaire expérimental massique de MC Greca [87].

Ce diagramme en projection de liquidus présente 5 phases : la zircon cubique, la zircon quadratique, l'alumine alpha, la mullite et la silice. La mullite peut ici comporter des taux élevés d'alumine (jusqu'à 78,6 %_{mass} d'Al₂O₃).

Ce ternaire présente deux points d'équilibre. Le point d'équilibre d'intérêt par rapport à nos compositions est un point d'équilibre invariant entre le liquide, l'alumine alpha, la zircon quadratique et la mullite. Cette composition d'équilibre a une composition de (58 %_{mass} Al₂O₃, 31 %_{mass} ZrO₂, 11 %_{mass} SiO₂) et une température de fusion estimée expérimentalement entre 1700 et 1710 °C. Ce point est entouré en rouge sur la Figure 3-4 B.

3.1.2 Simulation des chemins de solidification

Présentation du logiciel FactSage et de son fonctionnement

FactSage est un logiciel utilisant l'approche Calphad (*Calculation of Phase Diagrams*) c'est-à-dire une combinaison de données thermodynamiques et de bases de données expérimentales pour prédire le comportement de différents systèmes [126].

Nous utilisons la version FactSage 8.1, avec les bases de données FToxid-Slag A (Données thermodynamiques concernant les oxydes purs et en solution. En ce qui concerne les oxydes Al₂O₃, ZrO₂ et SiO₂, leur diagrammes ternaire et binaires ont été totalement optimisés (Al₂O₃-SiO₂[127], SiO₂-ZrO₂[128], Al₂O₃-ZrO₂[129]). Des déterminations de diagrammes ont été réalisées avec Na₂O et d'autres oxydes, en partie (ZrO₂ [130] et SiO₂ [131])), FToxid-Mull (Base de données utilisée pour des solutions solides comme la mullite[127]) et FToxid-ZrOt (Base de donnée spécifique à la zircon quadratique).

Présentation du diagramme de phase ternaire AZS simulé par FactSage

En utilisant le module de prédiction de diagrammes de phase et en sélectionnant les bases de données évoquées précédemment, il est possible d'obtenir un diagramme ternaire de projection de courbes de liquidus du ternaire Al₂O₃, ZrO₂ et SiO₂.

Le diagramme de phase présente plusieurs zones d'intérêt : (i) une zone d'immiscibilité du liquide (slag-liq#2) qui est étendue par rapport à celle présentée dans le diagramme binaire présenté en Figure 3-3; (ii) des points invariants où le liquide et trois phases (compositions présentées en Tableau 3-1) sont à l'équilibre :

- Point d'équilibre (1) entre le liquide, l'alumine la mullite et la zircon quadratique ;
- Point d'équilibre (2) entre le liquide, la silice, le zircon et la zircon quadratique ;
- Point d'équilibre (3) entre le liquide, le zircon, la mullite et la zircon quadratique ;
- Point d'équilibre (4) entre le liquide, la silice, la mullite et le zircon.

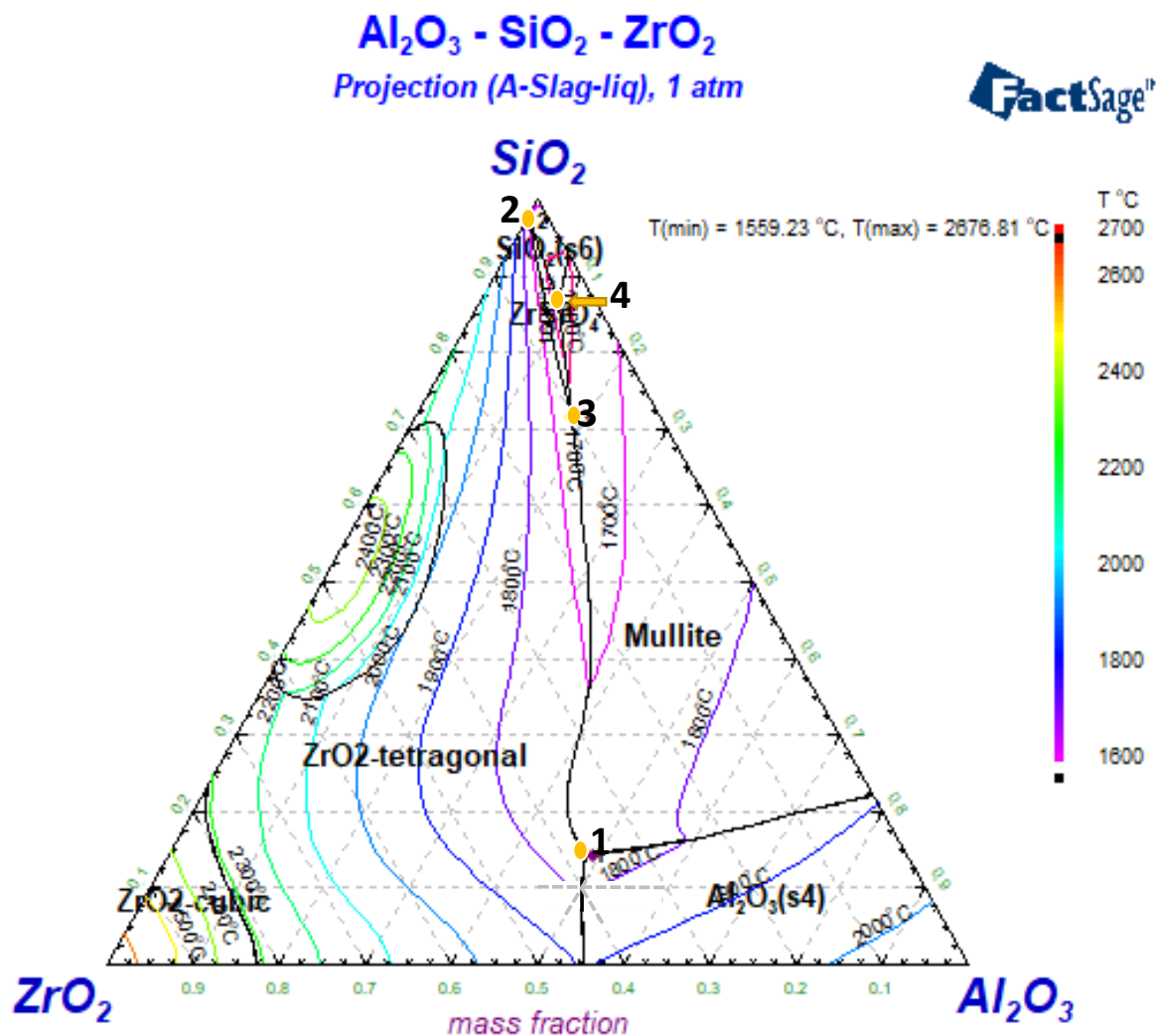


Figure 3-5 Diagramme ternaire Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ simulé par FactSage dans des conditions normales de pression et sans oxyde de sodium.

Le diagramme ternaire présenté en Figure 3-5 présente différents points d'équilibres invariants repérés avec des points jaunes sur la figure. Ces différents points ont des compositions et des températures fixées présentées en Tableau 3-1.

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Température
	% _{mass}	% _{mass}	% _{mass}	(°C)
1	48.474	37.178	14.348	1739.93
2	0.443	2.250	97.306	1674.81
3	18.296	10.337	71.367	1613.18
4	9.149	4.327	86.524	1559.24

Tableau 3-1 Informations sur les compositions et températures des points d'équilibres du ternaire AZS.

Le point invariant d'intérêt pour les compositions d'étude est le point 1. Cet invariant est remarquable de par son taux de zircone élevé (grande réfractarité du matériau) pour une température de fusion faible (point eutectique). On notera cependant que les coordonnées de ce point diffèrent de celles déterminées par MC Greca *et al.* Pour ces derniers la composition de l'invariant est de 58 %_{mass} Al₂O₃, 31 %_{mass} ZrO₂, 11 %_{mass} SiO₂ et sa température de fusion varie entre 1700 et 1710 °C.

Impact de l'ajout d'oxyde sur le diagramme ternaire AZS

Modification du diagramme ternaire en fonction du taux d'oxyde de sodium

Nos systèmes d'étude comportent 1,4 %_{mass} d'oxyde de sodium. Nous avons donc souhaité observer l'impact de l'ajout d'oxyde de sodium sur le diagramme ternaire AZS.

En effet en ajoutant progressivement de l'oxyde de sodium, les domaines de précipitation varient ce qui mène à une variation de composition et de température de notre point d'équilibre invariant d'intérêt. La Figure 3-6 permet d'observer ces variations de composition et la Figure 3-7 les variations de température. A partir de 4,14 %_{mass} d'oxyde de sodium, le diagramme ternaire AZS présente une nouvelle phase stable : l'alumine bêta (NaAl₉O₁₄). L'apparition de cette nouvelle phase provoque la formation d'un nouveau point d'équilibre invariant. A 14 %_{mass} d'oxyde de sodium, le point d'équilibre eutectique disparaît du diagramme de phase.

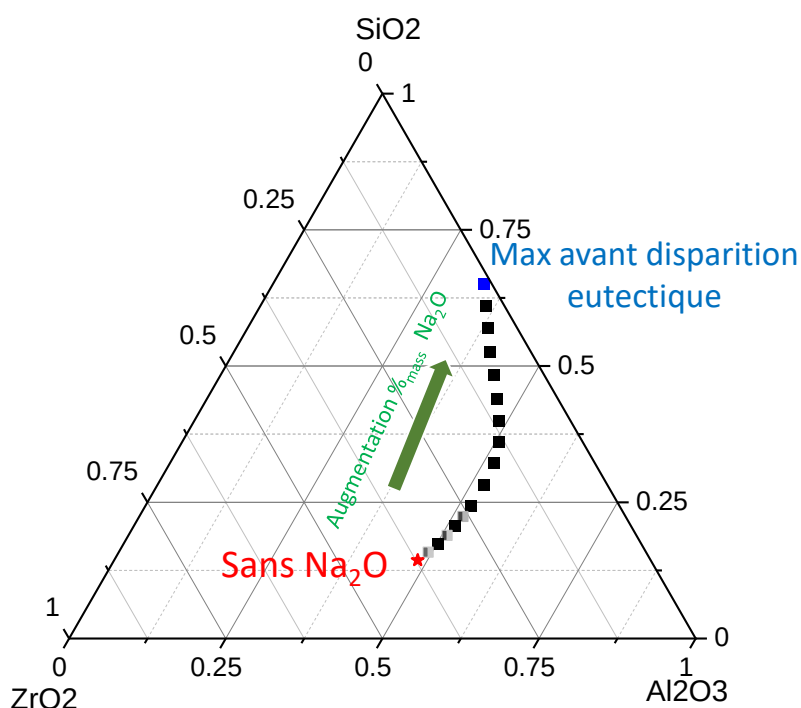


Figure 3-6 Evolution du point d'équilibre en fonction de l'ajout d'oxyde de sodium sur un diagramme en projection de liquidus simulé par FactSage. Chaque carré noir = +1 %_{mass} d'oxyde de sodium. Chaque demi carré noir = +0,5 %_{mass} d'oxyde de sodium.

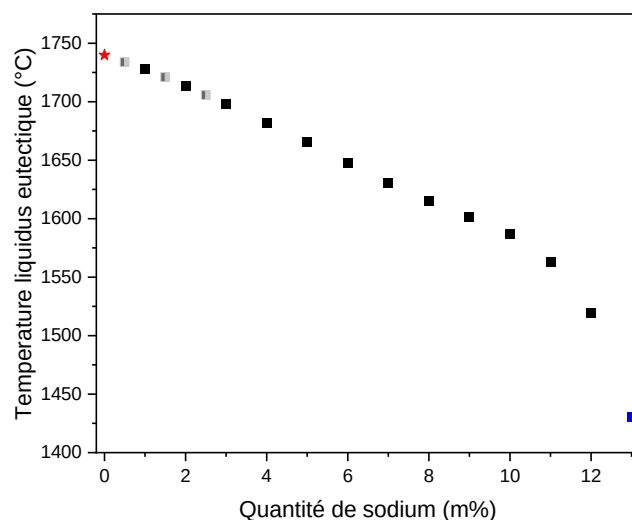


Figure 3-7 Caractéristiques de l'eutectique E_2 en fonction de la quantité de sodium. Chaque carré noir = +1 %_{mass} d'oxyde de sodium. Chaque demi carré noir = +0,5 %_{mass} d'oxyde de sodium.

Du fait de l'addition de faibles quantités d'oxyde de sodium, le point eutectique change de composition ce qui peut entraîner de fortes variations du chemin de refroidissement. En effet, la zone de précipitation initiale peut être modifiée, les plages de températures pendant lesquelles des phases se forment peuvent l'être également, de nouvelles phases peuvent être stable et le point eutectique peut avoir des compositions et des températures drastiquement différentes. Nous avons donc souhaité observer par la suite le diagramme ternaire AZS en présence de 1,4 %_{mass} d'oxyde de sodium (la quantité de Na_2O présente dans la composition industrielle).

Présentation du diagramme de phase ternaire NAZS simulé par FactSage

Pour notre composition précise, une simulation FactSage du diagramme ternaire du système AZS en présence constante d'oxyde de sodium est présentée en Figure 3-8. Pour permettre la convergence du calcul la zone d'immiscibilité n'a pas été prise en compte.

Ce nouveau diagramme est similaire à celui présenté en Figure 3-5 (que nous avons ici représenté en lignes pointillés oranges sur la Figure 3-8), cependant le point d'équilibre d'intérêt pour nos compositions entre le liquide, le corindon, la mullite et la zircone quadratique a une composition différente ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 50,8 \text{ \%}_{\text{mass}}$, $\text{ZrO}_2 = 30,6 \text{ \%}_{\text{mass}}$ et $\text{SiO}_2 = 18,6 \text{ \%}_{\text{mass}}$) à une température de liquidus inférieure (1722 °C) au point d'équilibre sans oxyde de sodium.

Sur la base de ce diagramme de phase nous pouvons déterminer le chemin de refroidissement à l'équilibre thermodynamique en présence de 1,4 %_{mass} d'oxyde de sodium pour notre composé AZS.

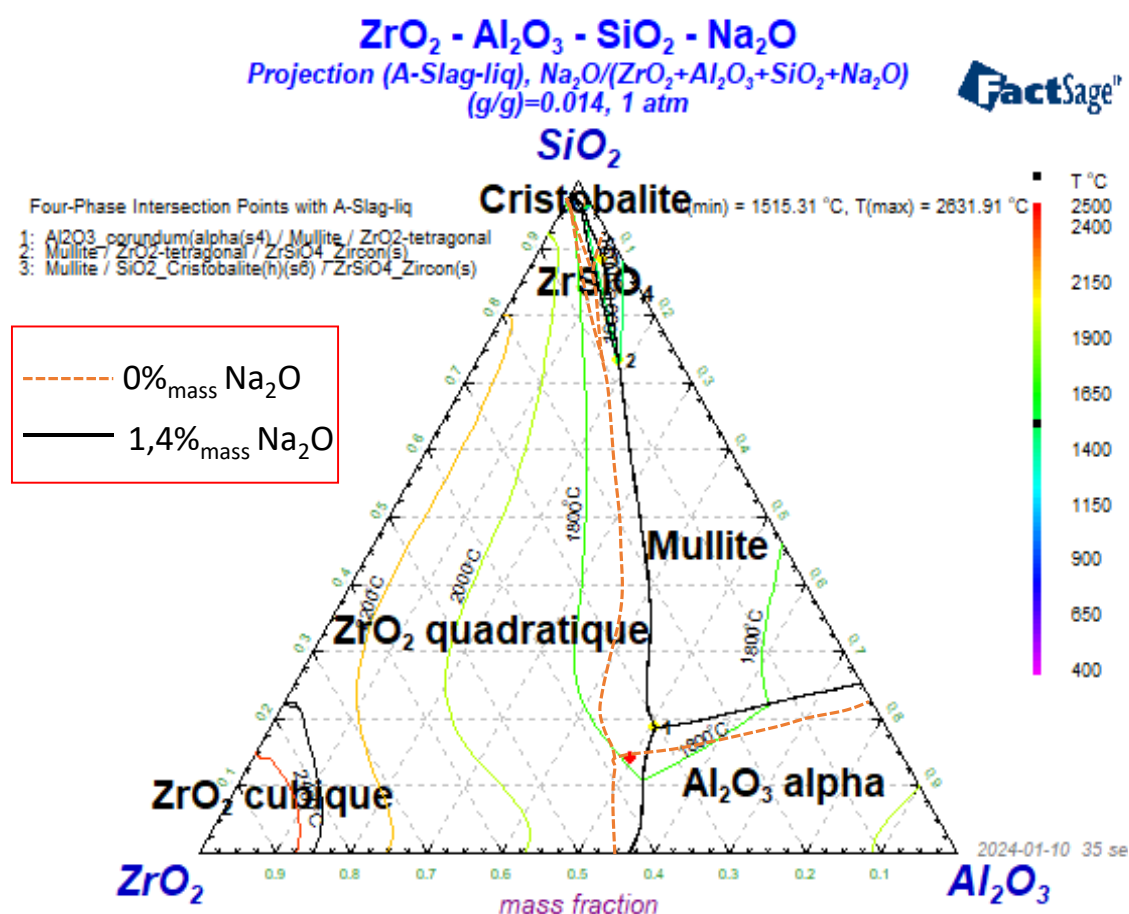


Figure 3-8 Diagramme de phase Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ en présence de 1,4 %_{mass} de Na₂O en projection de liquidus à pression normale simulé par FactSage. Le point rouge représente la composition du matériau, les pointillés oranges représentent le diagramme sans Na₂O.

Comparaison des chemins de solidification avec et sans oxyde de sodium

A partir des données précédentes et en utilisant la fonction Equilib de FactSage, il est possible de déterminer le chemin de refroidissement d'une composition dans une gamme de températures précisées et à pression fixée. Ici nous déterminerons les chemins de refroidissement des composés AZS36 et NAZS36 dont les compositions sont rappelées en Tableau 3-2.

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
AZS36 (% _{mass})	49,3	36,5	14,2	0
NAZS36 (% _{mass})	48,6	36	14	1,4

Tableau 3-2 Rappel des compositions massiques de AZS36 et NAZS36.

Les simulations thermodynamiques sont réalisées en conditions Scheil-Gulliver c'est à dire qu'une fois qu'un solide a précipité il ne peut plus réagir. Les bases sélectionnées sont les bases

FToxid-SLAGA et FToxid-Mull pouvant former 2 phases non miscibles et la base FToxid-ZrOt une seule phase.

Les chemin de refroidissement des composés AZS36 et NAZS36 sont visibles en Figure 3-9 A et B respectivement.

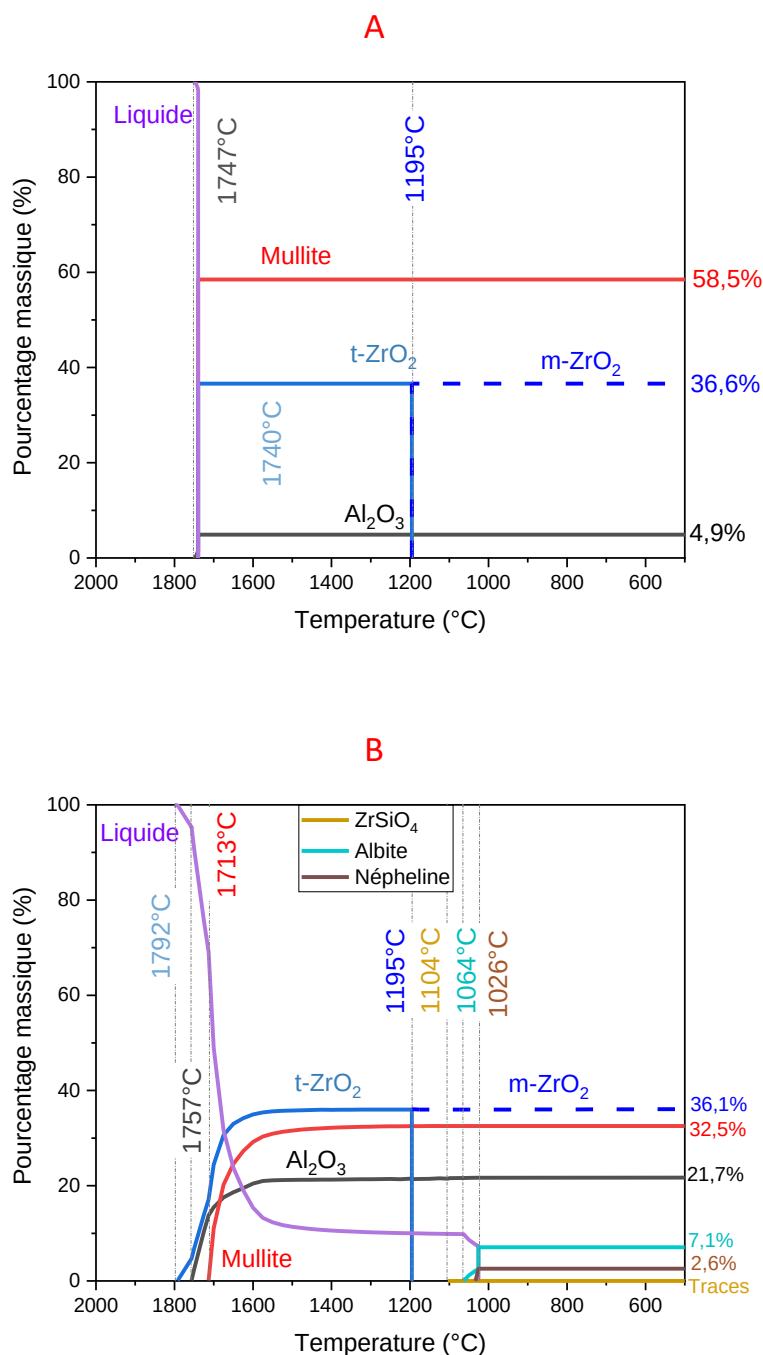


Figure 3-9 Chemin de refroidissement des liquide A) AZS36 et B) NAZS36. Les pourcentages résultants de chaque phases sont indiqués à droite.

D'après la Figure 3-9 A le refroidissement du liquide AZS36 à l'équilibre thermodynamique mène à la formation des premiers grains de corindon à 1741,16 °C (T_{Liquidus}). Puis mullite et

zircon quadratique se forment conjointement à la composition invariante du liquide. Les trois phases cristallisent donc à des températures très proches en raison de la composition du liquide, proche de l'eutectique. Seule la zircon montre ensuite une transition de phase (de la zircon quadratique à la zircon monoclinique) à une température estimée à 1195 °C. Les quantités finales de chaque phase sont reportées en Figure 3-9 A.

D'après la thermodynamique, la phase majoritaire devant se former après solidification d'un liquide de composition AZS36 est une phase mullitique (>50 %_{mass}). La zircon se forme également en grande quantité (36,6 %_{mass}) et le corindon se forme en très faible quantité (<5 %_{mass}). La faible quantité de corindon résulte de la **consommation en presque intégralité de l'aluminium pour former de la mullite**.

La Figure 3-9 B présente le chemin de refroidissement du liquide NAZS36 à l'équilibre thermodynamique. Tout d'abord, le liquide commence par former des grains de zircon quadratique ($T_{\text{Liquidus}} = 1792\text{ °C}$). À partir de 1757 °C, des grains de corindon se forment puis à 1713 °C des grains de mullite. Après cela, les trois phases majoritaires sont formées dans le composé mais sont toujours en présence de liquide. La transition de la zircon quadratique à la zircon monoclinique est observée à 1195 °C puis à partir de 1104 °C le liquide résiduel précipite pour former des grains de corindon supplémentaires ainsi que des grains de zircon. Ensuite le liquide forme des grains d'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) (1064 °C) et finalement des grains de Népheline (NaAlSiO_4) à partir de 1026 °C : la température de solidus.

Les quantités massiques finales de chaque phase attendue d'après la thermodynamique sont présentées en Figure 3-9 B. En présence d'oxyde de sodium, il existe trois phases majoritaires la zircon monoclinique, la mullite et le corindon ainsi que trois phases minoritaires (<10 %_{mass} chacune) l'albite, la népheline et le zircon.

Les phases majoritaires sont les mêmes phases que celles présentes lors d'un refroidissement en condition thermodynamique d'un liquide sans oxyde de sodium (Figure 3-9 A). Cependant, la phase la plus abondante diffère suite à la présence de Na_2O , le taux de mullite formé diminue en passant de 58,5 à 32,5 %_{mass} contrairement au taux de corindon qui augmente en passant de 4,9 à 21,7 %_{mass}. **Cela suggère que l'ajout d'oxyde de sodium dans le liquide n'a pas un très fort impact sur la formation de la zircon monoclinique (variation de 1%) mais est inhibiteur de la formation de mullite d'après la thermodynamique**. Comme moins de mullite est formée, il y a plus d'aluminium disponible pour former de corindon ce qui explique sa quantité accrue.

L'étude des phases minoritaires montre une très faible proportion de zircon formé (<0,005 %_{mass}). Nous considérerons par la suite que seules des phases sodo-aluminosilicatées

se forment : l'albite et la néphéline. La thermodynamique permet de déterminer que 9,7 %_{mass} des phases sont des phases sodo-aluminosilicatées.

Nous proposons d'étudier l'évolution de la phase liquide plus en détail car elle conditionne la formation de la phase vitreuse présente dans les lingots industriels.

3.1.3 Etude de la phase liquide en présence de Na_2O

L'observation du refroidissement de la phase liquide permet de mieux comprendre la formation des différentes phases au cours du refroidissement dont la phase vitreuse qui peut être observée dans les lingots industriels à hauteur d'environ 20 %. Les diagrammes binaires ainsi que le diagramme ternaire relatif au système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ sont présentés en [Annexes](#) page 217.

Composition de la phase liquide au cours du refroidissement de NAZS36

A partir de la simulation FactSage précédente du liquide NAZS36 dont le chemin de refroidissement est présenté en Figure 3-9 B, nous pouvons appréhender l'évolution des différents oxydes au cours du refroidissement du liquide. L'évolution de la composition du liquide au cours de son refroidissement est présentée en Figure 3-10.

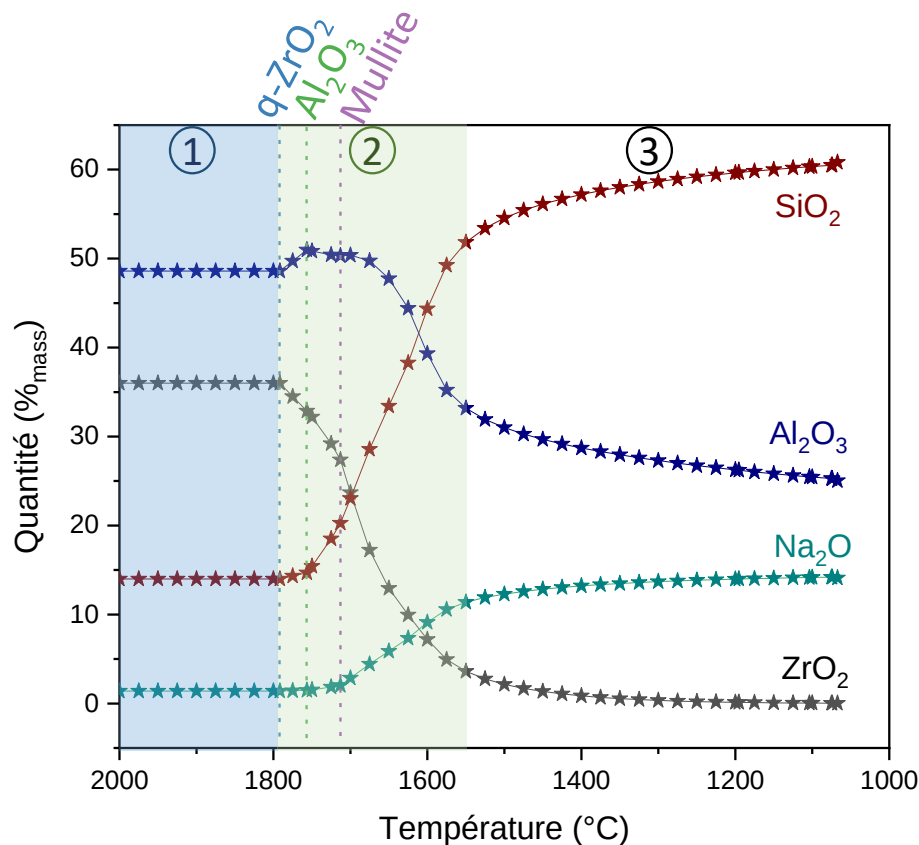


Figure 3-10 Evolution de la composition du liquide au cours de son refroidissement. Les températures de formation des phases cristallines sont reportées en pointillés.

On observe que l'évolution de la composition des oxydes présents dans le liquide peut être divisée en trois catégories. Tout d'abord la composition du liquide est stable car l'ensemble de l'échantillon est liquide (zone 1 bleue). Au cours de son refroidissement, le liquide entre ensuite dans une seconde phase où l'échantillon commence à solidifier ce qui entraîne une grande évolution de la composition du liquide (zone 2 verte) ; Enfin le refroidissement de l'échantillon comporte une dernière phase où la composition du liquide varie peu, les phases solides s'étant déjà toutes formées et atteignant progressivement des plateaux (Figure 3-9 B) (zone blanche 3). Dans la zone 1, le liquide a la composition nominale NAZS36, car l'ensemble de l'échantillon est fondu.

Dans la zone 2, la température de liquidus (1792 °C) est atteinte donc le liquide s'appauvrit dans un premier temps en zircon (car des grains de zircon quadratique se forment), puis à 1757 °C, les grains de corindon se forment donc le liquide commence à s'appauvrir en Al_2O_3 et à 1713 °C, la mullite se forme ce qui consomme d'avantage d' Al_2O_3 ainsi que du SiO_2 . Après la température de formation de la mullite, le système évolue d'abord rapidement suite à la formation facilitée des différents grains à haute température. Le système se déplete rapidement en ZrO_2 et en Al_2O_3 si bien qu'on observe de façon relative une hausse de Na_2O et de SiO_2 .

Dans la zone 3, les phases solides n'évoluent plus beaucoup, donc la composition du liquide est assez stable et les quantités d'oxydes semblent atteindre des asymptotes. Avant sa disparition théorique, le liquide comporte 60,8 %_{mass} de SiO_2 , 25,0 %_{mass} de Al_2O_3 , 14,1 %_{mass} de Na_2O et 0,1 %_{mass} de ZrO_2 .

A la suite de la disparition du liquide, la formation de phases cristallines sodo-aluminosilicatées (l'albite et la néphéline) sont anticipées par les calculs thermodynamiques. De telles phases ne sont pas observées dans les matériaux industriels, nous proposons donc d'observer l'évolution de la viscosité de la phase liquide au cours de son refroidissement.

Evolution de la viscosité de la phase liquide

Nous avons vu précédemment, que la phase liquide s'enrichit en silice au cours de son refroidissement jusqu'à atteindre en théorie plus de 60 %_{mass}. A l'aide du modèle d'Urbain nous avons déterminé l'évolution théorique de sa viscosité en fonction de la température.

Ce modèle empirique repose sur des mesures de viscosité en fonction de différentes compositions et prend en compte la fraction massique de différents types d'oxydes contenus le mélange d'étude. Chaque oxyde ayant été répertorié expérimentalement appartient à une des trois catégories suivantes : formateur de réseau (SiO_2), modificateur de réseau (ZrO_2 et Na_2O) ou amphotère (Al_2O_3) ([Chapitre 1](#) page 36). Selon la composition, un pourcentage d'espèces équivalentes formatrices, modificatrices et amphotères est déterminé et permet d'obtenir un

certain coefficient qui prend en compte la fraction massique de chaque oxyde présent. Il s'agit du coefficient B. Un autre coefficient, A est lié au coefficient B par l'Equation 3-1 issue de [132].

$$A = -11,6725 - 0,2693 * B \quad \text{Equation 3-1}$$

Avec A, le coefficient pré-exponentiel ; et B, le coefficient de fraction équivalente d'espèces.

Lorsque les deux coefficients sont connus, la viscosité en fonction de la température peut être déterminée en suivant l'Equation 3-2 issue du travail d'Urbain *et al.* [132].

$$\eta = \frac{A}{10} * T \exp\left(\frac{1000 * B}{T}\right) \quad \text{Equation 3-2}$$

Avec η , la viscosité dynamique (Pa.s) ; A, le coefficient pré-exponentiel ; T, la température (K) ; et B, le coefficient de de fraction équivalente des espèces.

L'utilisation de l'Equation 3-2 nous a permis de déduire l'évolution de la viscosité dynamique du liquide au cours de son refroidissement et est présentée en Figure 3-11.

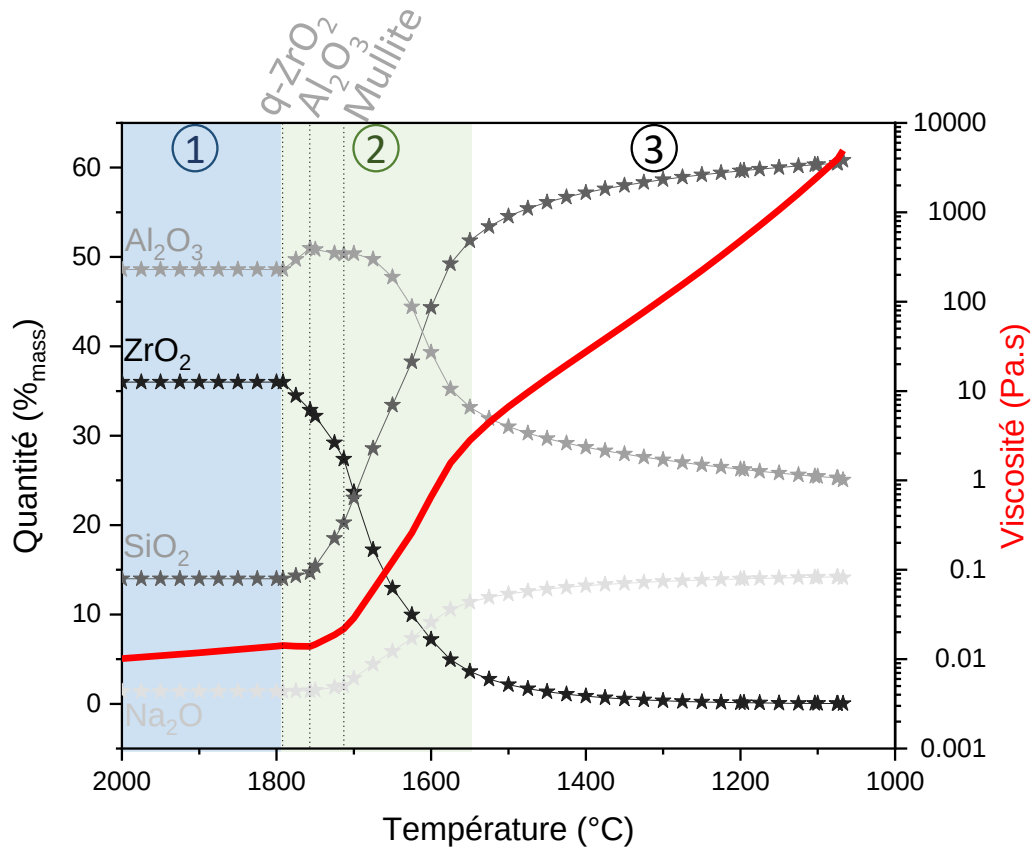


Figure 3-11 Evolution de la viscosité de la phase liquide en fonction de la température (ligne pleine rouge). L'évolution de la composition du liquide est également observable).

On peut observer l'évolution de la viscosité dynamique de la phase liquide au cours du refroidissement. Elle varie en fonction de la température et de la composition, nous proposons donc d'observer l'évolution de la composition du liquide conjointement.

On peut voir dans la première phase de refroidissement (zone bleue), une augmentation linéaire de la viscosité car le liquide a une composition fixée et adopte un comportement Arrhenien.

Dans la seconde phase de refroidissement (zone verte), la viscosité n'augmente plus de façon linéaire car la température ainsi que la composition du liquide sont toutes deux modifiées suite à la précipitation des différentes phases solides.

Finalement dans la troisième phase de refroidissement (zone blanche), l'augmentation redevient quasi-linéaire car la composition ne varie plus autant.

On observe que globalement, la viscosité du liquide augmente drastiquement au cours du refroidissement du liquide (environ 5000 Pa.s à 1067 °C). La hausse de viscosité dynamique du liquide complique la diffusion des espèces à mesure que la température du liquide diminue.

La précipitation des phases cristallines alumino-silicatées prévues par la thermodynamique (Albite, Népheline) à partir d'un liquide si visqueux est donc très peu probable. Au contraire un tel liquide peut totalement se solidifier en l'état c'est-à-dire en conservant une structure amorphe. **Le refroidissement de la phase liquide entraîne donc la formation de la phase vitreuse sodo-aluminosilicatée.**

3.2 Observation des chemins de refroidissement par étude post mortem des matériaux industriels

3.2.1 Etude du matériau MI36

Rappel de la composition

La composition des matériaux industriels MI36 est rappelée en Tableau 3-3.

	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Na_2O
$\%_{\text{mass}}$	48,6	36	14	1,4
$\%_{\text{mol}}$	46,5	28,5	22,8	2,2

Tableau 3-3 Compositions massique et molaire du matériau industriel MI36.

Un contrôle supplémentaire effectué sur des échantillons à l'ICP a montré la présence d'autres oxydes à des taux inférieurs à 1 $\%_{\text{mass}}$ (MgO , HfO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 , Fe_2O_3) présents du fait des matières premières utilisées.

Analyse structurale des phases

Des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur différentes parties du matériau réfractaire AZS et sont visibles en Figure 3-12.

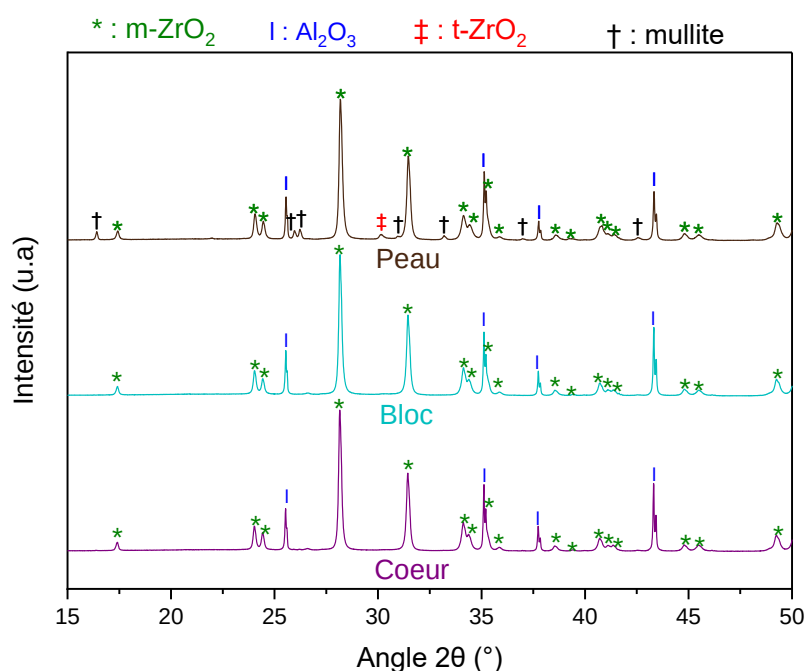


Figure 3-12 Diffractogrammes effectuées sur les échantillons industriels de MI36.

Les phases cristallines présentes dans le cœur, le bloc et la peau des matériaux AZS sont la zirconne monoclinique et le corindon (alumine alpha). Le diffractogramme réalisé sur

l'échantillon issu de la peau du matériau montre la présence de deux phases supplémentaires : la zircon quadratique et la mullite. On observe dans les trois échantillons qu'aucune phase cristalline ne comporte d'oxyde de sodium et que dans le cœur et le bloc aucune phase cristalline ne comporte de silicium. Cela suggère la présence d'une phase vitreuse composée de l'intégralité de Na₂O et de SiO₂.

L'affinement Rietveld permet aussi de déterminer les paramètres de maille de la phase mullitique. Le paramètre de maille *a* (valant 7,5876 Å) de la mullite est proportionnel au taux de [Al₂O₃] présent dans la mullite. Ainsi, dans la peau, la concentration molaire de [Al₂O₃] dans la mullite est de 66,55 %_{mol}. Il s'agit donc d'une mullite proche des « mullites 2 :1 » (2.Al₂O₃.1SiO₂) de formule Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x} avec *x*= 0.397 dans notre cas. Ce résultat était attendu car d'après Schneider *et al.* les mullites 2 :1 sont formées à l'issue de la cristallisation d'une liquide aluminosilicaté fondu.

Il est également possible de déterminer la quantité de chaque phase présente (y compris la phase vitreuse) en procédant à des affinements Rietveld. Les résultats sont présentés en Tableau 3-4.

	Corindon % _{mass}	Baddeleyite % _{mass}	Mullite % _{mass}	PV % _{mass}	$\frac{Al_2O_3}{ZrO_2}$	$\frac{PV}{Al_2O_3}$
Cœur	44,0	33,0	0,3	22,7	1,331	0,516
Bloc	39,3	36,6	0	24,1	1,074	0,613
Peau	38,4	41,5	8,2	9,7	0,925	0,253

Tableau 3-4 Quantification des phases présentes dans la peau, le bloc et le cœur d'un matériau AZS industriel MI36 réalisée par diffraction des rayons X.

Nous pouvons voir l'évolutions des phases présentes au sein du matériau. Le cœur et le bloc ont des teneurs équivalentes en phase vitreuse (environ 23 %_{mass}). La phase majoritaire est le corindon dans les deux échantillons. La peau comporte des quantités de phase très différentes car la formation de mullite entraine une diminution du taux d'aluminium et de silicium présent dans le liquide résiduel ce qui diminue le taux de phase vitreuse résiduelle.

Analyse microstructurale

Evolution microstructurale du cœur au bloc du matériau industriel

Des micrographies des échantillons ont été réalisées sur l'ensemble de la carotte entre le cœur et le bloc à l'aide de microscopie électronique à balayage. Par soucis d'espace, nous avons sélectionné une micrographie représentative des microstructures que nous avons observées dans le cœur et le bloc (Figure 3-13).

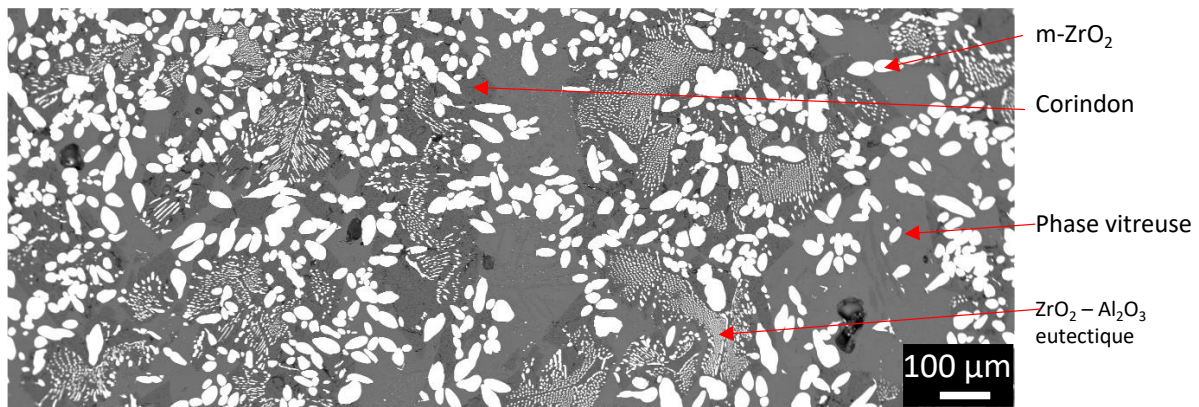


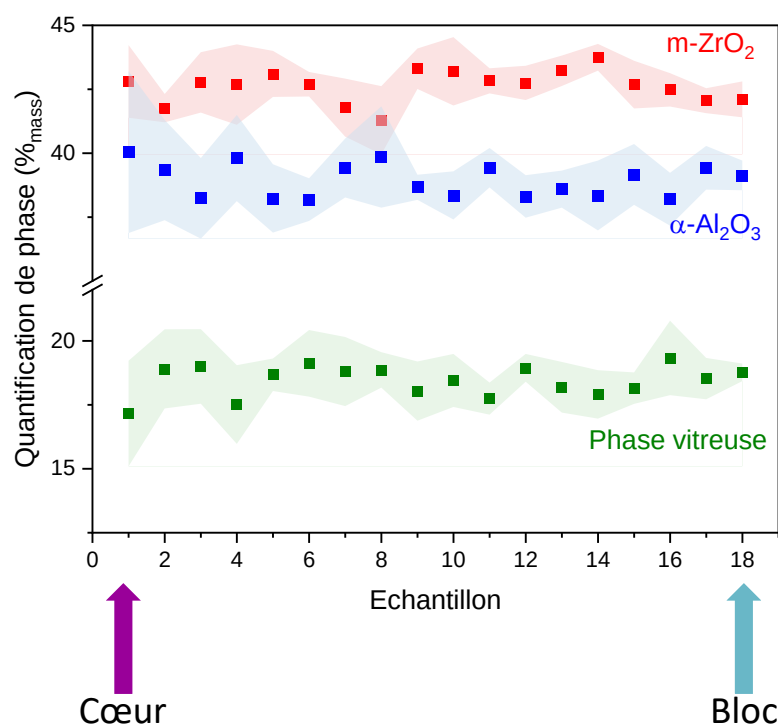
Figure 3-13 Micrographie représentative des microstructures observées en cœur et en bloc dans l'échantillon industriel obtenu après synthèse classique.

Majoritairement, la microstructure des échantillons comporte des cristaux de zircone isolés ainsi que des grains de zircone-alumine eutectiques dans une phase vitreuse. Certains grains de corindon aciculaires peuvent être observés dans la phase vitreuse, leur présence est très minoritaire. Nous n'avons pas observé de grains de mullite dans la phase vitreuse comme ça a pu être le cas dans d'autres études [23]. Ces espèces peuvent pourtant être présentes sous forme de microcristaux dans la matrice vitreuse.

À partir de ce constat deux études peuvent être menées : dans un premier temps une étude sur les phases présentes et leur quantification ainsi qu'une étude sur la morphologie des différents grains. Cela nous permettra de définir si les microstructures observées sont répétables dans l'échantillon. A partir de l'observation de la microstructure nous pourrons en déduire des tendances quant au chemin de solidification suivi par le liquide au cours du refroidissement.

Phases présentes entre le cœur et le bloc de l'échantillon industriel

Les phases cristallines et vitreuses peuvent être observées par analyse d'image de la carotte issue de l'échantillon industriel. Le protocole présenté en [Annexe](#) page 215 permet de quantifier le pourcentage massique de la phase comportant le zirconium (dans notre cas la zircone monoclinique), la phase comportant la majorité d'aluminium (l'alumine alpha) et finalement la phase comportant le silicium (pour nous la phase vitreuse). L'échantillon a été divisé en tranche de 0,5 cm sur toute la longueur menant ainsi à la formation de 18 tranches. Quatre zones de 0.25 cm² chacune ont ensuite été distinguées sur chaque tranche et quantifiées avec le protocole. La Figure 3-14 présente la moyenne de ces quantifications sur chaque tranche ainsi que les écart-types (variations dues à la sélection de 4 zones par tranche) qui sont représentés en couleur pale.



	Cœur <i>Tranche 1</i>	Bloc <i>Tranche 18</i>	Ecart %
m-ZrO ₂	42,8	42,1	1,6
α-Al ₂ O ₃	40,0	39,1	2,3
Phase vitreuse	17,2	18,8	9,3

Figure 3-14 Evolution de la quantité massique de phase à travers la carotte déterminée par analyse d'image sur des cartographies élémentaires obtenues par analyses MEB-EDS.

Par analyse d'image, nous pouvons voir que la phase majoritaire dans notre échantillon est la zircone monoclinique (en moyenne 42,6 %_{mass}), puis le corindon (38,9 %_{mass}) et enfin la phase vitreuse (18,5 %_{mass}). Ces quantifications diffèrent des quantités nominales proposées par l'industriel synthétisant ces matériaux (Zircone monoclinique = 35,5 %, Corindon = 43,5 % et phase vitreuse = 21 %) [133], mais ne sont pas aberrantes. En effet, les cibles industrielles sont en réalité une chimie moyenne du lingot industriel hors il a été montré récemment que des phénomènes de ségrégation macroscopique pouvaient modifier localement les compositions des matériaux AZS électrofondus [23].

Au sein de la carotte, les quantités des différentes phases sont stables (la zircone monoclinique varie entre 41,8 et 43,3 %_{mass} ; le corindon entre 38,2 et 40,0 %_{mass} et enfin la phase vitreuse entre 17,2 et 19,3 %_{mass}). La profondeur de l'échantillon est intrinsèquement liée à l'histoire

thermique du matériau et donc aux vitesses de refroidissement du liquide au cours de sa solidification. Cette étude montre donc que les vitesses de refroidissement au sein de la même carotte et donc du même lingot de contrôle industriel n'entraînent pas de grandes variations de quantités de phases entre le cœur et le bloc. On peut donc se demander comment les écarts de vitesse de refroidissement impactent nos matériaux. Nous proposons donc une étude de la morphologie des grains présents au sein du matériau.

Morphologie des grains entre le cœur et le bloc de l'échantillon industriel

Ainsi, au sein du cœur et du bloc la microstructure peut être réduite à (i) des grains de zircon isolés, (ii) des grains de corindon isolés, (iii) des grains alumine-zircon eutectiques (iv) une phase vitreuse. Nous proposons à l'aide du logiciel ImageJ d'observer plus en détail l'évolution de ces différents types de grains en présence. En ce qui concerne les types de grains identifiés nous distinguons les grains de zircon primaire, les grains de zircon eutectique, les grains de corindon eutectique et les grains de corindon isolés.

La Figure 3-15 montre que la proportion des différents types de grain est assez stable à travers l'échantillon entre le cœur et le bloc. Cela justifie donc que la microstructure que nous avons observée en (Figure 3-13) est belle et bien représentative de la carotte issue de l'échantillon industriel et donc cela implique que le chemin de refroidissement déduit de la microstructure est le même dans toute la carotte.

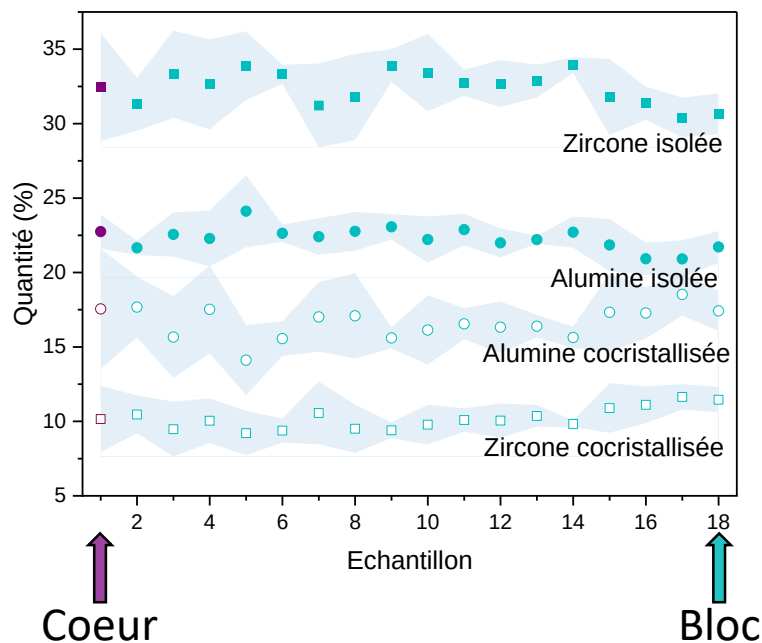


Figure 3-15 Evolution microstructurale à travers l'échantillon industriel entre le cœur et le bloc. La couleur pale représente l'évolution des barres d'erreur.

Une observation de la microstructure peut nous donner des indications sur un chemin de solidification potentiel du liquide :

- Les grains de zirconie sont répartis dans tout l'échantillon (dans la phase vitreuse, les grains de corindon et les grains eutectiques alumine-zirconie) ce qui suggère leur première cristallisation au cours du refroidissement du liquide. Leur taille plus importante est en accord avec cette observation : il s'agit de grains ayant eu le temps de croître.
- En accord avec les prédictions thermodynamiques, on observe également des grains de zirconie isolés. Ils résultent d'une co-cristallisation de l'alumine et de la zirconie lorsque le liquide s'approche de sa composition eutectique.
- Des grains eutectiques alumine zirconie avec une morphologie fibreuse sont présents en grande quantité. La zirconie est sous forme de bâtonnets dans les grains de corindon car elle est présente en plus faible quantité. Cette morphologie s'écarte de la thermodynamique car aucun grain de mullite n'est observé, cependant la circonférence des bâtonnets suggère une cristallisation rapide de l'eutectique AZ.
- Finalement, le liquide résiduel est appauvri en zirconie et en corindon. Il se solidifie formant ainsi la phase vitreuse qui comporte la totalité de la silice et de l'oxyde de sodium ainsi qu'une part résiduelle d'alumine et des traces de zirconie résiduelle qui restent piégées suite à l'augmentation de la viscosité.

Microstructure de la peau

Des microstructures ont été acquises sur un échantillon de peau ayant été obtenu après refroidissement d'un bloc AZS dans un moule en cuivre. La vitesse de refroidissement du matériau en peau est donc plus importante que celle d'une autre peau obtenue dans un procédé de fabrication classique avec un moule en sable. Nous avons observé une grande variété de microstructures résultants de ce refroidissement. Six types de microstructure ont été comptabilisées et sont regroupées en Figure 3-16.

Contrairement à la microstructure principale en cœur et en bloc, on observe un grand nombre de dendrites de zirconie dans tous les types de microstructure. La présence de dendrites signifie que la croissance des grains de zirconie s'est effectuée à des vitesses différentes et que l'interface solide/liquide a pu être perturbée. La forme propre des dendrites diffère à travers la peau. Certaines dendrites ont des formes caractéristiques de dendrites n'ayant pas crû (A ou F), d'autres en revanche ont eu une croissance très forte (D ou E). Les grains de zirconie monoclinique isolés sont présents de façon bien plus minoritaires dispersés dans la phase vitreuse (A) ou entre la phase vitreuse et les grains de corindon (D). Enfin les microstructures

présentent de nombreux grains eutectiques alumine-zircone (E) ou zircone-mullite (B ou C). Les morphologies des deux types d'eutectiques diffèrent. Les eutectiques alumine-zircone croissent sous forme de grain.

Au contraire les eutectiques zircone-mullite sont des colonies ayant des morphologies typiquement obtenue suite à la croissance d'un front facetté.

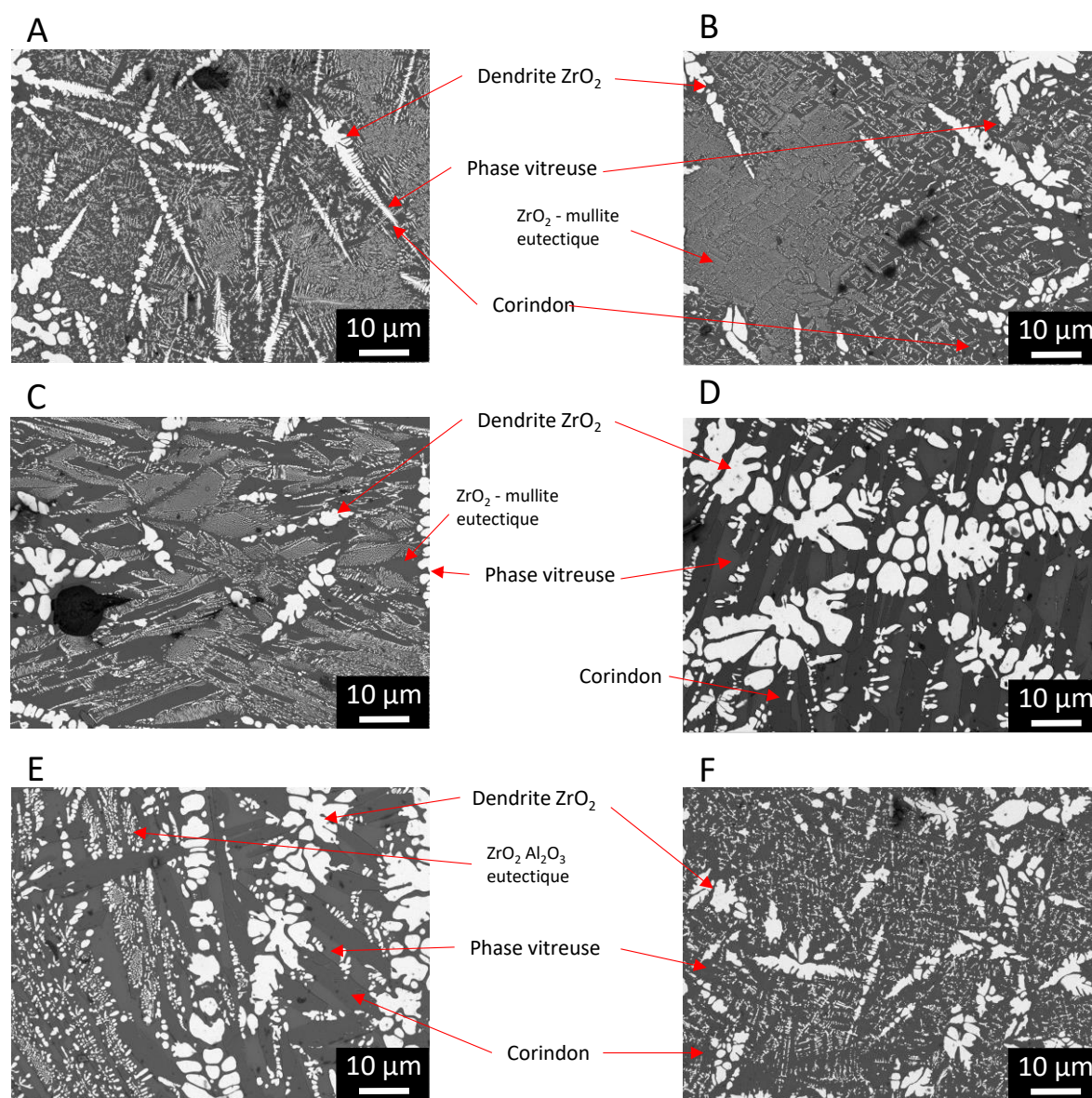


Figure 3-16 Micrographies des six structures typiques observées dans un échantillon de type peau obtenu après refroidissement dans un moule en cuivre.

L'interprétation des chemins de solidification à partir des observations *post mortem* des échantillons de peau diffère de l'interprétation pouvant être émise après observation de la microstructure typique observée en cœur ou en bloc de l'échantillon. Les observations

microstructurales ont ici été réalisées sur un échantillon refroidissant dans un moule en cuivre qui refroidit plus rapidement qu'un échantillon refroidissant dans un moule en sable. Cela peut impacter la diversité des microstructures cependant on peut ici observer 6 microstructures distinctes qui sont chacune issues de conditions spécifiques de refroidissement du liquide. De nombreux paramètres peuvent impacter les conditions de refroidissement du liquide, mais deux paramètres clés sont la cinétique de refroidissement et la composition chimique locale du liquide. La peau du bloc est une zone fine du matériau AZS (1 mm d'épaisseur dans les matériaux industriels), et pourtant ces 6 microstructures attestent bien de la variété de liquides refroidissant : certaines parties de l'échantillon comportent de la mullite (Figure 3-16 B et C) d'autre en sont exemptes. Il est donc impossible de ne décrire qu'un seul type de chemin de refroidissement en peau après l'observation de cette microstructure précise, cependant, cette étude met en valeur l'impact de nombreux phénomènes macroscopiques pouvant avoir lieu à l'interface entre le matériau AZS industriel et le moule (brassage, bulles, dégagement ?) qui pourraient expliquer une telle diversité microstructurale.

Cette étude permet de mettre en lumière la complexité de la microstructure observée en peau, et l'apparition d'une nouvelle phase présente dans des grains à morphologie eutectiques comportant de la mullite. Elle soulève également les questions liées à la composition locale du liquide et donc à la présence ou non d'oxyde de sodium (oxyde le plus volatil) en peau de l'échantillon.

Analyse de la structure locale

Expériences de résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique sur ^{27}Al

La structure locale des échantillons a été sondée par résonance magnétique nucléaire avec rotation à l'angle magique (RMN MAS). Les spectres RMN MAS de ^{27}Al sont visibles en Figure 3-17.

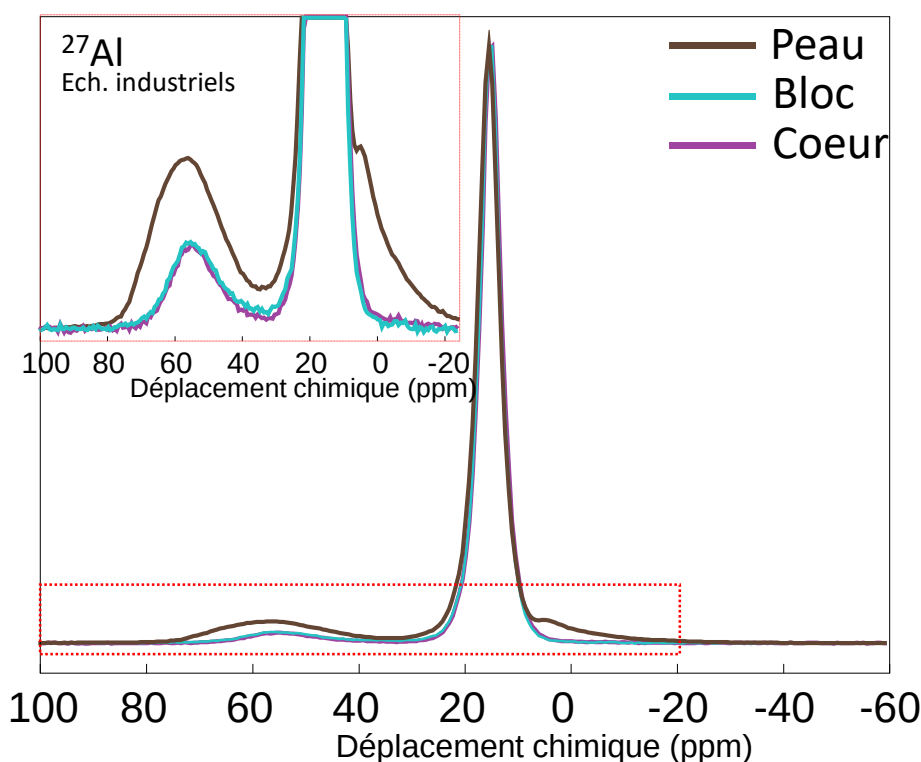


Figure 3-17 Spectres RMN MAS impulsion simple de ^{27}Al effectué sur la peau, le bloc et le cœur des matériaux MI36.

La Figure 3-17 présente les trois spectres effectués sur la peau, le bloc et le cœur de l'échantillon industriel avec des expériences de simple impulsion sur l'aluminium 27. Globalement les trois spectres présentent deux pics principaux attribuables à deux environnements distincts à environ 15 ppm et 57 ppm.

Puisque les spectres effectués sur les échantillons de cœur et de bloc sont très similaires, nous n'explicitons que la simulation du spectre effectuée sur l'échantillon cœur. Sa simulation est présentée en Figure 3-18 et est très proche de celle effectuée pour l'échantillon MI36 bloc.

La raie de résonance aux alentours de 15 ppm peut être attribuée à des espèces AlO_6 présentes dans l'alumine alpha. Nous avons simulé cette raie de résonance avec des espèces Al ayant un déplacement chimique d'environ 16 ppm, et un couplage quadripolaire de 2349 kHz (Tableau 3-5 A). Les espèces AlO_6 ayant un déplacement chimique variant entre 5 et 20 ppm peuvent être attribuées aux environnements AlO_6 présents dans l'alumine alpha [134, 135]. Cependant afin de bien simuler cette raie, nous avons eu recours à la création d'une raie supplémentaire (Env2) qui est une raie gaussio-lorentzienne de même déplacement chimique (Tableau 3-5 B). Notre but est ici de rendre compte de la forme de la raie de résonance des espèces AlO_6 présentes dans l' Al_2O_3 . Cette étape est nécessaire pour pouvoir quantifier le ratio d'espèces Al présentes dans la phase vitreuse et celles présentes dans les phases cristallines.

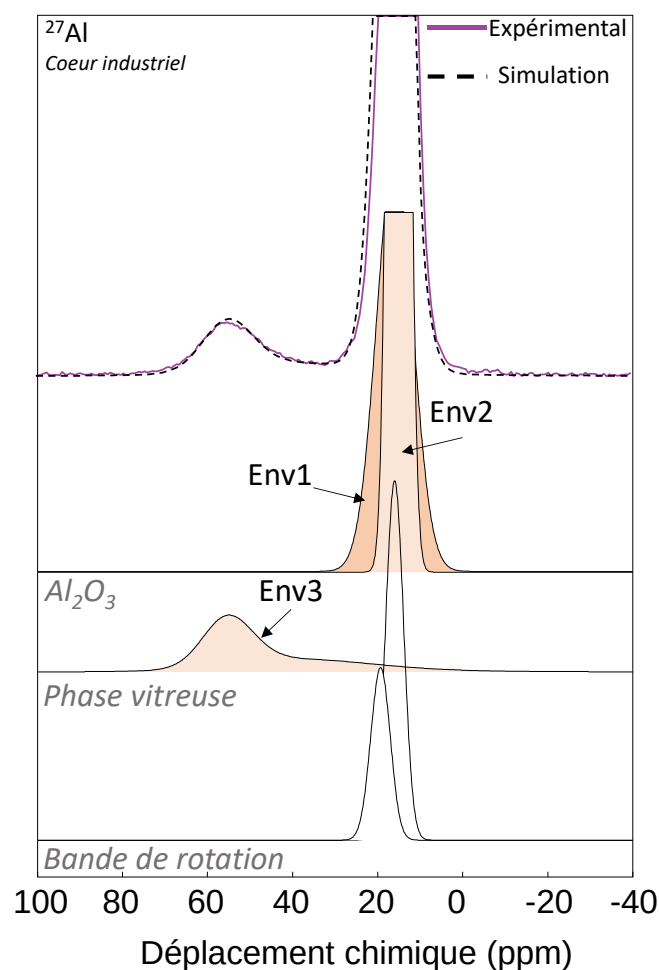


Figure 3-18 Spectre de ^{27}Al RMN MAS acquis après une expérience de simple impulsion sur un échantillon de cœur de MI36 et simulation correspondante.

Les espèces aluminium proche de 57 ppm (Env 3) (Tableau 3-5 C) peuvent être attribuées à un groupe d'espèces Al majoritairement AlO_4 dont le front très traînant suggère également la présence d'espèces AlO_5 , voire AlO_5 et AlO_6 . Nous attribuons cet environnement (Env3) aux espèces Al présentes au sein de la phase vitreuse. Afin de simuler cette raie de résonance nous avons proposé deux simulations :

- la première est entièrement présentée en page 121, il s'agit d'une déconvolution se basant sur celle effectuée sur la phase vitreuse PV_MI36 synthétisée séparément. Cette simulation vise à reproduire parfaitement le spectre 1D de ce matériau et les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 sont prises en compte. Cette simulation est nécessaire pour pouvoir distinguer les espèces AlO_6 présentes dans la phase vitreuse et celles présentes dans la phase cristalline. Cette simulation est vraisemblable en se basant sur la littérature et ce qui peut être attendu d'une phase vitreuse peralumineuse.
- Basée sur une expérience MQ MAS (*MultiQuantum Magic Angle Spinning*), la seconde simulation non représentée ici permet de simuler la majorité d'espèces AlO_4 mais ne

prend pas en compte les éventuelles espèces AlO_5 et AlO_6 supplémentaires. Elle permet cependant d'estimer que le couplage quadripolaire des espèces AlO_4 (environ 4800 kHz) est un couplage faible. C'est typiquement ce qui peut être observé lorsque les espèces $(\text{AlO}_4)^-$ ont leur charge compensées par des cations Na^+ [84, 136].

A

Echantillon	Environnement	Modèle	δ (ppm)	CQ (kHz)	η_Q	EM
Coeur	Env 2	int2Quad (1)	15,9	2349	0,13	-799,1
Bloc	Env 2	int2Quad (1)	15,9	2349	0,13	-799,1

B

Echantillon	Environnement	Modèle	δ (ppm)	Largeur de raie (ppm)	$\frac{xG}{(1-x)L}$
Coeur	Env 1	Gaus/Lor	16,0	10,0	0,8
Bloc	Env 1	Gaus/Lor	16,0	10,0	1,0

C

Echantillon	Environnement	Modèle
Coeur	Env 3	Shape déconvoluée en II
Bloc	Env 3	Shape déconvoluée en II

Tableau 3-5 Paramètres de simulation des spectres du cœur (rose) et du bloc (bleu) avec des modèles de raie de résonance (A) int2quad, (B) gaussio-lorentzien, (C) des modèles créés séparément.

Les observations par RMN MAS ont donc permis de montrer que du point de vue de l'aluminium, les échantillons de cœur et de bloc sont extrêmement similaires et comportent tous deux de l'alumine alpha ainsi qu'une phase vitreuse ce qui confirme les analyses DRX.

Le spectre obtenu par RMN MAS ^{27}Al de l'échantillon de peau, est légèrement plus complexe que les deux premiers spectres observés. Le spectre de la peau montre une intensité beaucoup plus forte sur la raie de résonance présente entre 80 et 30 ppm. De plus, un très fort épaulement est présent aux environs de 5 ppm. Cela dénote de la présence d'environnements supplémentaires dans l'échantillon que nous pouvons attribuer à la présence de mullite compte tenu des résultats obtenus par DRX.

La mullite possède une structure complexe du point de vue de l'aluminium. D'après certains auteurs, l'aluminium présent dans la mullite peut avoir 3 environnements AlO_4 et 1 environnement AlO_6 [137, 138] tandis que d'autres auteurs décrivent 2 environnements AlO_4 et 1 environnement AlO_6 [139, 140]. Du fait de cette discussion, et en nous basant sur une expérience MQ MAS, nous avons proposé notre propre déconvolution complète du spectre de

la mullite en ^{27}Al obtenu après impulsion simple en RMN MAS. Nous avons choisi de créer 3 sites AlO_4 (tous regroupés dans l'Env5 partie de gauche) et 1 sites AlO_6 (Env5 partie droite). La simulation est présentée dans les [annexes](#) (page 220) et est utilisée pour simuler les raies de résonance présentes dans le spectre obtenu après une expérience de simple impulsion sur le noyau ^{27}Al (Figure 3-19).

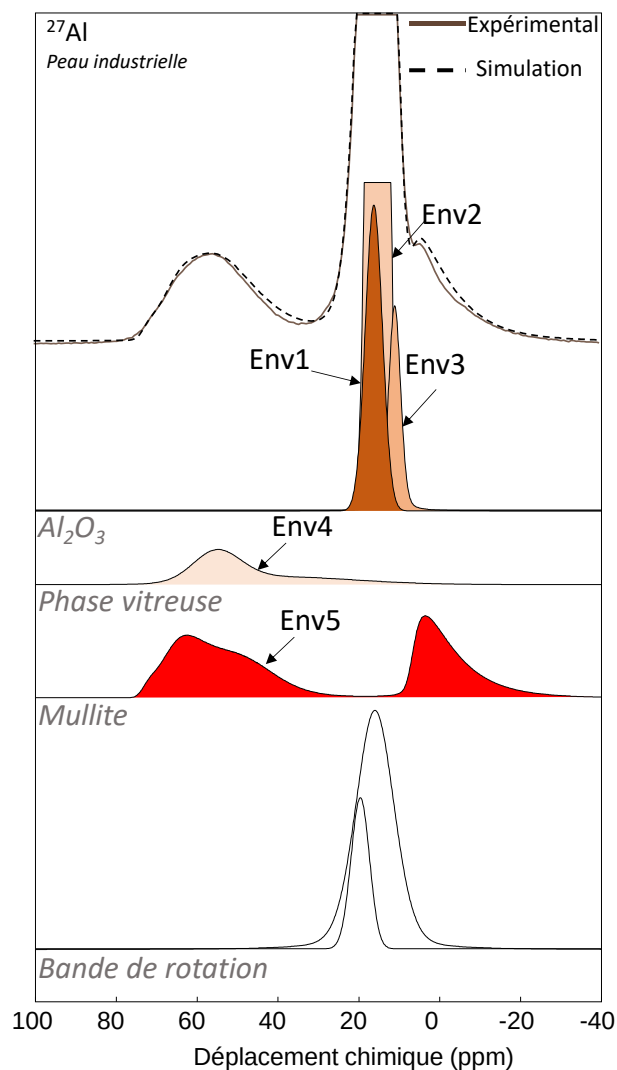


Figure 3-19 Spectre de ^{27}Al RMN MAS acquis après une expérience de simple impulsion sur un échantillon de peau et simulation correspondante.

Les raies de résonances présentes sur le spectre effectué sur l'échantillon de peau sont plus intenses aux environ de 57 ppm et un aux environ de 16 ppm. Tout comme pour les échantillons de cœur et de bloc, nous pouvons attribuer ces raies de résonance à la présence d'une majorité d'espèces AlO_4 présentes dans la phase vitreuse (Env 4) et d'espèces AlO_6 présentes dans le corindon (Env 2). Tout comme pour le cœur et le bloc, la simulation des espèces AlO_6 a nécessité l'ajout d'un autre environnement (Env 1) simulé avec une gaussio-lorentzienne afin de simuler avec précision le pied de pic. Une seconde gaussio-lorentzienne a été ajoutée afin de

rendre compte de la forme de pic vers les déplacements chimiques négatifs qui est complexe à simuler. Cette nécessité d'ajouter un nouveau pic pour simuler cet environnement peut suggérer la présence d'un environnement supplémentaire qui semble avoir un déplacement chimique de 11,1 ppm. Il peut s'agir de sites AlO_6 dans une alumine de transition comme l'alumine gamma. L'alumine gamma a une structure cubique et comporte majoritairement des AlO_6 ainsi que des AlO_4 . Celle-ci peut être formée suite aux vitesses de refroidissement importantes subies par l'échantillon de peau [141].

Enfin nous avons ajouté un modèle permettant de décrire les aluminiums présents dans la mullite (Env 5). L'ensemble des paramètres de simulation de ce spectre est présenté en [Annexe](#) page 220.

Echantillon	Environnement	Attribution	Proportion %	
Coeur	Env 1	Al_2O_3	28,5	91,7
	Env 2	Al_2O_3	63,2	
	Env 3	Phase vitreuse	8,3	
Bloc	Env 1	Al_2O_3	20,6	92,4
	Env 2	Al_2O_3	71,8	
	Env 3	Phase vitreuse	7,6	
Peau	Env 1	Al_2O_3	19,4	77,5
	Env 2	Al_2O_3	52,9	
	Env 3	Al_2O_3	5,2	
	Env 4	Phase vitreuse	5,0	
	Env 5	Mullite	17,5	

Tableau 3-6 Récapitulatif des proportions d'aluminium impliqués dans les phases des différents échantillons.

Les expériences ^{27}Al RMN MAS permettent de mettre en lumière que du point de vue local de l'aluminium, le cœur et le bloc sont très proches. Dans ces deux échantillons, l'aluminium est majoritairement impliqué dans le corindon (92 %) et dans la phase vitreuse (8 %) (Tableau 3-6). L'aluminium n'a pas été observé dans une quelconque autre phase pour ces échantillons. La peau quant à elle présente une phase supplémentaire que nous avons attribué à la présence de mullite. Environ 18 % des aluminiums y sont impliqués au détriment de la phase vitreuse et du corindon. Dans la peau, la quantité de mullite est assez importante pour que cette phase supplémentaire puisse être observée. Pour une proportion très faible d'aluminium la détection est complexe car les raies pouvant être attribuées à la présence de mullite peuvent facilement

être convoluées aux raies attribuées à l'alumine alpha et à la phase vitreuse. Il semblerait que ce soit le cas dans l'échantillon cœur. La diffraction des rayons X permet de montrer qu'environ 0,3 % de mullite est présent dans le cœur ce qui représente presque 30 fois moins que la quantité de mullite présente dans la peau. Une telle quantité n'est pas observable par RMN.

Expériences ^{29}Si RMN MAS

Des expériences RMN MAS 1D ont également été effectuées sur le silicium-29 (Figure 3-20).

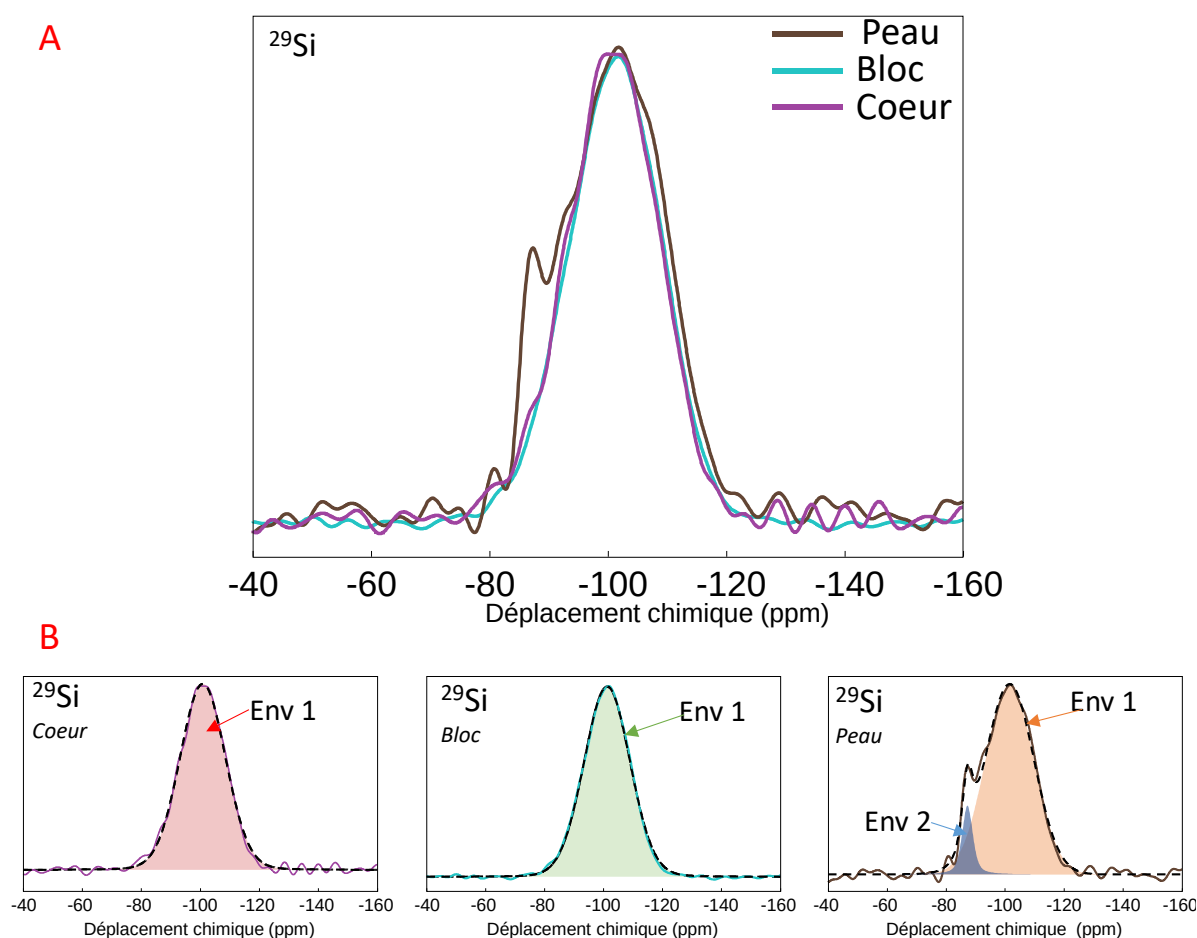


Figure 3-20 (A) Spectres expérimentaux RMN MAS 1D issus d'expériences CPMG en ^{29}Si effectuées sur des échantillons industriels de cœur, de bloc et de peau et (B) simulations correspondantes.

La Figure 3-20 A montre que les environnements du ^{29}Si présents dans les échantillons industriels peuvent globalement être décrits par une gaussio-lorentzienne assez large. Cela dénote d'une distribution d'environnements. On peut voir que la raie de résonance se situe à la même position pour les trois échantillons ce qui indique que les environnements du silicium sont proches dans les trois échantillons.

On peut voir que les spectres acquis après analyse du cœur et du bloc sont très similaires et ne se décrivent qu'avec une gaussio-lorentzienne tandis que le spectre acquis après analyse de la

peau possède un second environnement bien distinct vers des déplacements chimiques plus élevés.

La simulation des environnements montre que le premier environnement majoritaire à un barycentre aux alentours de -101 ppm. Pour de tels déplacements chimiques, nous pouvons attribuer cette raie de résonance à un environnement silicium type Q₄ (tétraèdre SiO₄ avec 4 oxygènes pontants) [142]. Plus précisément et parce que nous étudions le silicium qui se situe majoritairement dans la phase vitreuse aluminosilicatée, nous pouvons attribuer cette raie de résonance à des espèces variant entre des Q₄⁰Al (un tétraèdre SiO₄ lié à 4 tétraèdres SiO₄), Q₄¹Al (un tétraèdre SiO₄ lié à 1 tétraèdre AlO₄ et 3 tétraèdres SiO₄) ou Q₄²Al (un tétraèdre SiO₄ lié à 2 tétraèdres SiO₄ et 2 tétraèdres AlO₄). Cette étude montre donc que la phase vitreuse est très polymérisée.

Echantillon	Environnement	Barycentre (ppm)	Largeur de raie (ppm)	Proportion (%)
Coeur	Env1	-100,9	18,2	100
Bloc	Env1	-101,2	18,4	100
Peau	Env1	-101,6	19,2	91,1
	Env2	-87,2	4,3	8,9

Tableau 3-7 Paramètres de simulations des spectres RMN MAS issus des expériences CPMG en ²⁹Si.

Le spectre obtenu après l'expérience effectuée sur l'échantillon type peau, présente une seconde raie de résonance à -87,2 ppm. Ce déplacement chimique montre donc qu'une part non négligeable de silicium (au moins 8,9 %) (Tableau 3-7) est impliquée dans un autre type d'environnement. Cet environnement semble être très résolu (largeur de raie d'environ 4 ppm), nous pouvons donc l'attribuer à la présence de mullite dans la peau des matériaux industriels ce qui conforte les résultats précédemment observés par DRX ainsi que la littérature. En effet, Jaymes a montré qu'une des raies de résonance présente dans les spectres acquis sur des mullites de différentes compositions dans la solution solide avait un maximum à -86 ppm (très proche de -87,2 ppm). Le spectre de la mullite est complexe et comporte 4 sites du point de vue local de ²⁹Si d'après Jaymes *et al.* [143]. Les autres environnements ont des raies d'intensité plus faible dont leur maximum se situent à -90, -94 et -109 ppm. Dans notre échantillon, l'identification de ces autres raies est complexe car elles sont convoluées à l'espèce majoritaire « Env1 » associée aux espèces Q₄ présentes dans la phase vitreuse.

Expériences ^{23}Na RMN MAS

Des spectres de RMN MAS sur le sodium 23 sont présentés en Figure 3-21 A. Globalement, les spectres acquis comportent tous une raie de résonance proche d'une gaussienne très légèrement asymétrique à des positions très similaires. Afin de simuler la forme asymétrique de cette raie de résonance (Figure 3-21 B) nous avons utilisé deux gauss-lorentziennes dont les positions sont précisées en Tableau 3-8.

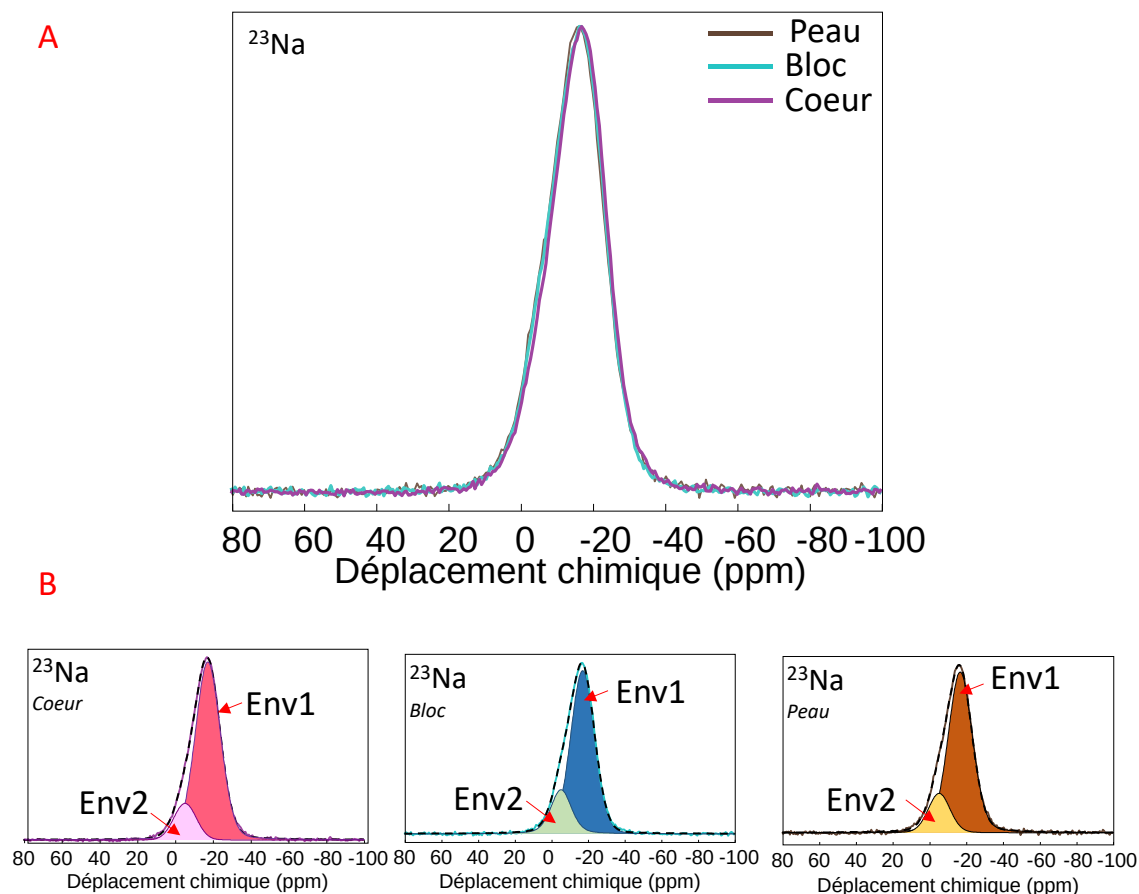


Figure 3-21 (A) Spectres expérimentaux RMN MAS 1D simple impulsion de ^{23}Na de la peau, du bloc et du cœur des matériaux AZS industriels et (B) leur simulation.

Ce type de raie de résonance a déjà été observé dans des verres sodo aluminosilicatés [144]. Dans la phase vitreuse, on s'attend à ce que le cation Na^+ joue deux rôles : modificateur de réseau ou compensateur de charge. Les analyses menées par ^{27}Al MAS NMR suggèrent que les espèces AlO_4 du réseau vitreux sont compensées par les cations Na^+ (couplage quadripolaire des espèces AlO_4 faible). Pour être certain du rôle joué par le sodium il faudrait cependant effectuer des études de variations de composition de phase vitreuse ce qui n'a pas été traité ici.

Echantillon	Env	$\delta(\text{ppm})$	Largeur de raie (ppm)	$\frac{xG}{(1-x)L}$	Proportion (%)
Coeur	Env 1	-17,1	15,6	0,9	85,3
	Env 2	-5,0	14,0	1	14,7
Bloc	Env 1	-16,8	15,4	0,9	79,7
	Env 2	-5,0	13,2	0,7	20,3
Peau	Env 1	-16,5	15,5	0,8	82,4
	Env 2	-5,0	13,9	0,9	17,6

Tableau 3-8 Paramètres de simulations des spectres RMN MAS issus des expériences d'impulsion simple de ^{23}Na .

3.2.2 Etude de la phase vitreuse du matériau industriel

Rappel de la composition

Nous souhaitons dans un premier temps rappeler la composition des deux phases vitreuses industrielles étudiées lors de cette étude. Les compositions massique et molaire sont présentées ci-dessous (Tableau 3-9).

	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Na_2O
PV_MI36 % _{mass}	19,9	0	73,1	7,0
PVZ_MI36 % _{mass}	20,0	3,3	71,7	5,0

Tableau 3-9 Composition massique et molaire de la phase vitreuse industrielle PV_MI36.

Nous avons choisi de caractériser la composition PV_MI36 qui est la phase vitreuse synthétique proche du matériau industriel. Cette phase vitreuse diffère de la phase vitreuse présente dans le matériau industriel du fait de l'absence de ZrO_2 (théoriquement, la phase vitreuse de MI36 compte environ 2 %_{mass} de zircone) et en raison d'un taux d'oxyde de sodium plus élevé dont la présence est nécessaire pour permettre sa synthèse.

Nous avons donc étudié une seconde phase vitreuse proche également de la composition de la phase vitreuse présente dans MI36 dont le rôle est de nous renseigner sur le rôle joué par la zircone dans la phase vitreuse. PVZ_MI36 a été analysée par ICP. Ces analyses ont révélé des taux d' Al_2O_3 plus faible (17,1 %_{mass}) et ZrO_2 (0,7 %_{mass}), un taux de SiO_2 plus fort (74,1 %_{mass}) et le même taux de Na_2O . L'introduction des matières premières a mené à la présence d'oxydes

résiduels supplémentaires. On notera aussi la présence de CaO (1 %_{mass}) et de trace de MgO (0,04 %_{mass}) dont la présence résulte des matières premières utilisées.

Analyse de la structure locale par RMN MAS de PV_MI36

La structure de la phase vitreuse a déjà partiellement été observée grâce à l'étude du lingot industriel entier. En effet, le sodium est entièrement présent dans la phase vitreuse et dans aucune autre phase, et le silicium est présent dans la phase vitreuse entièrement lorsqu'on observe les parties « cœur » et « bloc » de l'échantillon. Ainsi, cette partie d'analyse structurale a pour but d'approfondir les observations ayant déjà été réalisées.

Afin d'isoler la phase vitreuse, nous travaillons sur une composition ayant été synthétisée industriellement. Nous souhaitons donc dans un premier temps comparer les observations sur cette nouvelle phase vitreuse avec celles réalisées précédemment.

Expérience ²⁷Al RMN MAS

Une expérience d'impulsion simple a été effectuée sur un échantillon de la phase vitreuse synthétique. Le spectre ²⁷Al obtenu à l'issue de cette expérience est présenté en Figure 3-22 A. On observe que l'intensité maximale du pic se place à environ 55 ppm que nous pouvons attribuer à la présence d'espèces AlO₄, mais que le spectre présente également un fort épaulement vers 27 ppm ce qui suggère la présence d'espèces AlO₅ et peut être même AlO₆.

Pour distinguer ces différents environnements une expérience MQ MAS a été effectuée sur l'échantillon PV_MI36 (Figure 3-22 B). Un unique environnement ayant un déplacement chimique de 52,4 ppm peut y être observé. L'expérience MQ MAS n'est pas une expérience très sensible, et peut limiter la détection d'espèces présentes en faible quantité, et / ou d'espèces avec des couplages quadripolaires extrêmes.

Dans une phase vitreuse, chaque espèce AlO_x doit être simulée avec un modèle Czjzeck pour rendre compte d'un noyau quadripolaire (spin >1/2) dans un environnement désordonné. Nous avons donc procédé à la simulation du spectre 1D avec ce modèle. La simulation avec seulement une raie unique d'AlO₄ (Env 1) est impossible et confirme donc que des espèces AlO₅ voire AlO₆ en plus des espèces AlO₄ sont présentes dans la phase vitreuse. Nous proposons donc de prendre en compte des espèces supplémentaires décrites par l'Env 2. Les paramètres de simulation sont présentés en [Annexe](#) page 221 et ont été estimés à partir de la simulation du spectre du MQMAS. L'objectif de cette simulation est de rendre compte de la forme de raie de la phase vitreuse PV_MI36 afin de proposer des quantifications fiables dans le cadre de la simulation du spectre ²⁷Al RMN MAS de l'échantillon industriel MI36.

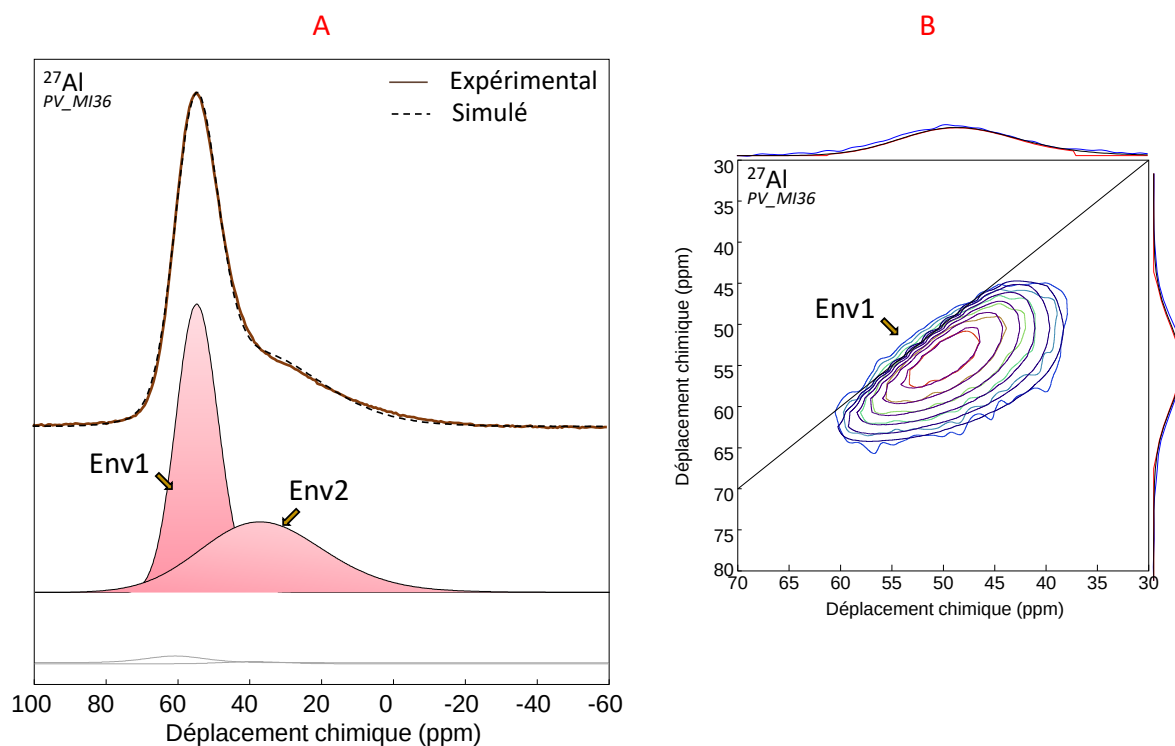


Figure 3-22 Expériences RMN MAS effectuée sur un échantillon PV_MI36 sur le ^{27}Al avec A) une expérience 1D de simple impulsion et B) Expérience 2D (MQ MAS).

Expérience ^{29}Si RMN MAS

L'environnement de ^{29}Si a été observé par RMN MAS sur l'échantillon PV_MI36. Le spectre 1D est présenté en Figure 3-23.

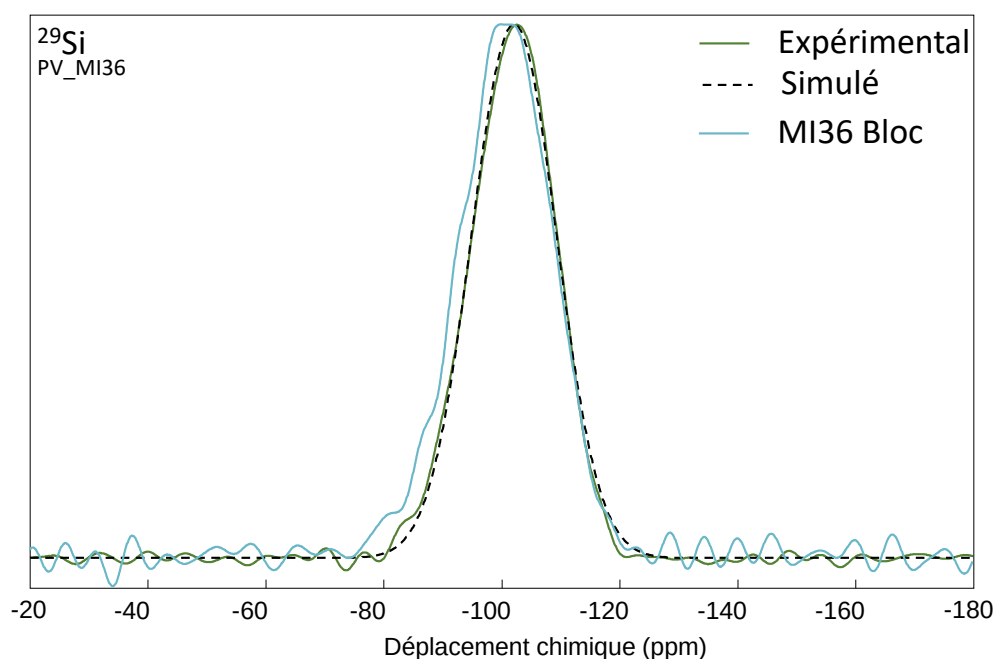


Figure 3-23 Spectre expérimental RMN MAS 1D issu d'une expérience CPMG en ^{29}Si effectuée sur PV_MI36 en vert et sa simulation en pointillés. Spectre issu du bloc de MI36 en cyan..

On observe sur le spectre une unique gaussienne dont le barycentre se situe à 102,1 ppm (Tableau 3-10). Il y a donc une distribution d'environnements silicatés ce qui, tout comme la largeur de raie de 16,2 ppm, témoigne d'une structure désordonnée du point de vue du silicium. Le barycentre à -102,1 ppm peut être attribué à des espèces de type « tétraèdre de silicium avec 4 oxygènes pontants » aussi appelé Q^4 à « tétraèdre de silicium lié à 3 oxygènes pontants et 1 oxygène non pontant » aussi appelé Q^3 . Les oxygènes pontants peuvent eux même être liés à des tétraèdres de silicium ou d'aluminium.

Environnement	Barycentre (ppm)	Largeur de raie (ppm)
Env1	-102,1	16,9

Tableau 3-10 Paramètres de simulations des spectres RMN MAS issus des expériences CPMG en ^{29}Si .

Les barycentres dans la phase vitreuse synthétique (PV_MI36) et dans la phase vitreuse du matériau industriel MI36 (page 117) diffèrent donc en passant respectivement de -102,1 à -100,8 ppm en moyenne sur le cœur, le bloc et la peau. Les espèces présentes dans l'échantillon PV_MI36 sont donc légèrement plus polymérisées dans la phase vitreuse synthétique. La raie de résonance dans l'échantillon PV_MI36 est aussi moins large que dans l'échantillon MI36 ce qui suggère que les espèces silicatées sont moins désordonnées dans la phase vitreuse synthétique.

Expérience ^{23}Na RMN MAS

L'environnement de ^{23}Na a été observé par RMN MAS sur l'échantillon PV_MI36. Le spectre 1D est présenté en Figure 3-24.

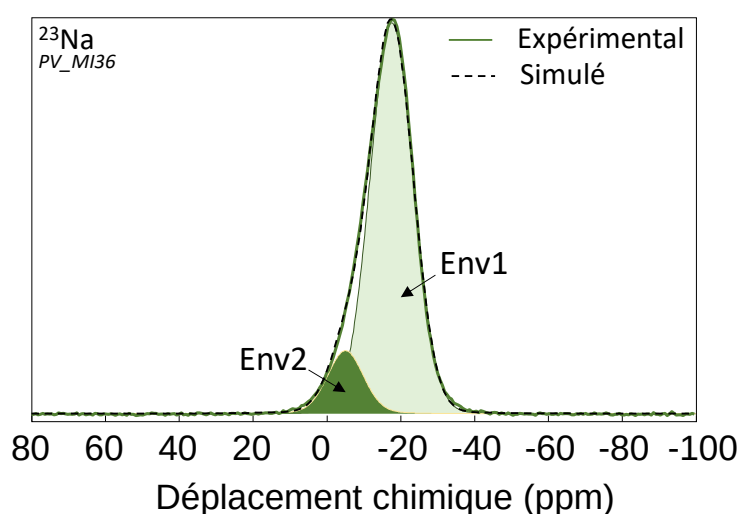


Figure 3-24 Spectre expérimental RMN MAS 1D issu d'une expérience d'impulsion simple sur le ^{23}Na effectuée sur un échantillon de phase vitreuse synthétique PV_MI36.

Le spectre ^{23}Na obtenu après avoir effectué l'expérience sur l'échantillon PV_MI36 est légèrement asymétrique. Deux gauss-lorentziennes ont donc été utilisées pour simuler sa forme. Les paramètres de simulation sont présentés en Tableau 3-11. Le barycentre du spectre a une position de -16,0 ppm. Ce barycentre diffère donc du barycentre obtenu sur le spectre ^{23}Na effectué sur l'échantillon MI_36 (page 119) qui était en moyenne de -14,5 ppm pour les échantillons de cœur, de bloc et de peau. Cela atteste d'une légère différence dans le rôle joué par le sodium dans la phase vitreuse synthétique (PV_MI36) et dans la phase vitreuse présente dans l'échantillon industriel MI36.

	Position ppm	Largeur de raie ppm	$\frac{xG}{(1-x)L}$	Proportion %
Env1	-17,5	13,8	1,0	82,7
Env2	-5,0	11,4	0,8	12,3

Tableau 3-11 Paramètres de simulation du spectre d'impulsion simple sur le ^{23}Na effectué sur l'échantillon PV_MI36.

La phase vitreuse synthétique (PV_MI36) que nous avons observée présente quelques différences avec la phase vitreuse présente dans les matériaux industriels complets (MI36). Ceci est visible en observant les environnements locaux des trois noyaux d'étude.

En soi, la distinction entre cette phase vitreuse et celle présente dans les matériaux industriels provient probablement de sa composition. L'échantillon PV_MI36 a un taux de Na_2O plus élevé et est dépourvu de ZrO_2 . La présence de Na_2O supplémentaire même au pourcent près peut changer la structure de la phase vitreuse et le rôle joué par les différentes espèces présentes.

PV_MI36 contient 12,8 %_{mol} d' Al_2O_3 . L'aluminium est majoritairement présent sous forme d'espèces $(\text{AlO}_4)^-$ (Figure 3-22) devant être compensées. Cette compensation peut être réalisée grâce aux cations Na^+ . Si la compensation ne peut pas être assurée en intégralité, les aluminiums montent en coordinance ce qui explique la présence des espèces AlO_5 voire AlO_6 supplémentaires. Ces espèces sont typiquement observées dans les systèmes péralumineux ce qui est notre cas.

Dans le matériau MI36, la phase vitreuse comporte moins d'oxyde de sodium et de la zircone. Ce système est donc d'autant plus complexe que des espèces $(\text{ZrO}_6)^{2-}$ peuvent être présentes dans le réseau. Ces espèces nécessitent également des compensateurs de charge, qui dans certains cas de verre comportant des espèces $(\text{BO}_4)^-$ similaires aux espèces $(\text{AlO}_4)^-$, tendent plus à être des cations Na^+ que Ca^{2+} [145].

Ainsi, nous pouvons conclure que la phase vitreuse synthétisée est bel et bien différente de celle présente dans les matériaux industriels complets et comporte des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 . Nous souhaitons maintenant approfondir notre compréhension de la phase vitreuse de synthèse car si nous avons pu établir le fait qu'elle ne semblait pas comporter exclusivement des espèces AlO_4 , des questions restent en suspens en ce qui concerne les liens entre les espèces Al et les espèces Si. Nous proposons donc maintenant d'observer les liens entre ces différentes espèces.

Expérience de corrélation ^{27}Al - ^{29}Si RMN MAS

Nous avons effectué des expériences de corrélation hétéronucléaire ^{27}Al - ^{29}Si en effectuant une expérience de D-HMQC (*Dipolar Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence*) sur l'échantillon PV_MI36. Nos expériences ont permis d'observer tous les noyaux de silicium liés à des noyaux d'aluminium par proximité spatiale (pas forcément via la liaison chimique). La projection de ces espèces est présentée en Figure 3-25 A. En comparant ces espèces à toutes les espèces silicium présentes dans l'échantillon de phase vitreuse, on peut alors déterminer la proportion de tétraèdres de silicium n'étant pas liés à des tétraèdres d'aluminium (espèces Q_4^0Al).

Le spectre silicium-29 de la phase vitreuse synthétique, ainsi que celui des espèces non liées à des tétraèdres d'aluminium et ceux étant liés à un nombre « m » de tétraèdres d'aluminium avec « m » variant entre 1 et 4 (espèces Q_n^mAl) sont présentés en Figure 3-25 B.

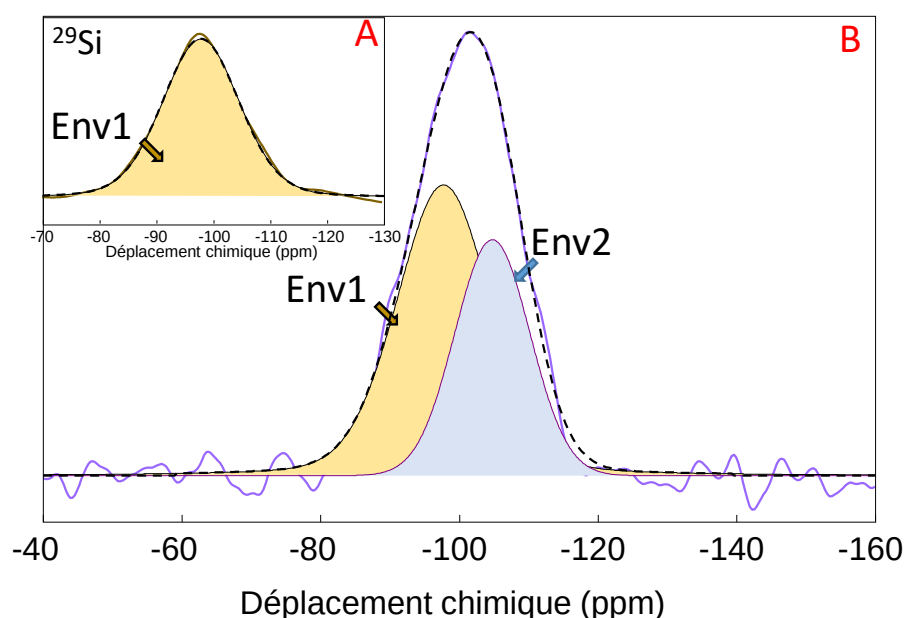


Figure 3-25 (A) Projection des espèces silicium corrélées aux espèces aluminium après D-HMQC et simulation correspondante, (B) spectre expérimental de silicium après une expérience CPMG sur de la phase vitreuse, projection des espèces corrélées aux espèces Al et spectre des espèces non corrélées obtenu par soustraction avec les simulations correspondantes. Pour les figures A et B, les lignes pleines représentent le spectre expérimental et les lignes hachées la simulation.

Puisque les déplacements chimiques sont distribués et les raies sont larges suite au désordre présent dans le réseau, nous proposons une fois de plus d'observer les barycentres de chaque raie. Le Tableau 3-12 présente les paramètres de simulation du spectre.

On distingue une première raie de résonance « Env1 » obtenue après avoir effectué la projection de notre expérience de corrélation des espèces silicium corrélées à des espèces aluminium. Ce premier environnement est donc attribué aux espèces Q_n^mAl . Le second environnement est attribué aux espèces Q_4^0Al . Le barycentre des espèces Q_4^0Al est situé à -104,8 ppm (Tableau 3-12). Cette valeur se corrèle bien aux barycentres des espèces Q_4^0Al telles que trouvées dans la littérature (entre -103 et -120 ppm [142]).

	Barycentre ppm	Largeur de raie ppm	Proportion %
Env1	-97,7	15,9	61,9
Env2	-104,8	12,7	38,1

Tableau 3-12 Paramètres de simulations du spectre RMN MAS issu d'une expérience D HMQC en ^{29}Si et ^{27}Al .

La première raie de résonance a un barycentre plus élevé : -97,7 ppm. D'après la littérature, un tel barycentre peut être attribué à des espèces Q_3 ou Q_4 . Il est possible que le réseau ne comporte que des espèces Q_4^1Al , Q_4^2Al ou Q_3^1Al . L'hypothèse d'être en présence d'une faible proportion d'espèces Q_3^1Al pourrait expliquer la présence d'un second site ayant un déplacement chimique moins négatif pour décrire la raie de résonance obtenue après une expérience de simple impulsion sur le noyau ^{23}Na .

Bien sûr il peut s'agir d'un mélange entre ces différentes espèces. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait procéder à des expériences d'édition qui n'ont pas été réalisées dans ce travail.

Effet d'un traitement thermique sur la phase vitreuse PVZ_MI36

Nous avons souhaité appliquer des traitements thermiques à la phase vitreuse synthétique. Pour nous approcher des phénomènes observés dans le matériau industriel, cette étude a été réalisée sur PVZ_MI36. En effet, la zircone est connue pour être un agent nucléant et son rôle ne peut pas être négligé dans un tel traitement thermique. La Figure 3-26 montre un diffractogramme de la phase vitreuse sans traitement thermique, un après un traitement thermique de 15 h à 800 °C et un dernier après un traitement thermique de 15 h à 1200 °C. Tandis que les diffractogrammes sans traitement thermique et avec un traitement thermique de 15 h à 800°C ne présentent aucun pic, ce qui indique que l'échantillon est totalement amorphe, celui réalisé

sur un échantillon après une synthèse de 15 h à 1200 °C présente des pics de diffraction. L'indexation de ces pics montre qu'après recuisson trois phases semblent avoir cristallisé : une phase de mullite, de la zircon monoclinique et du quartz.

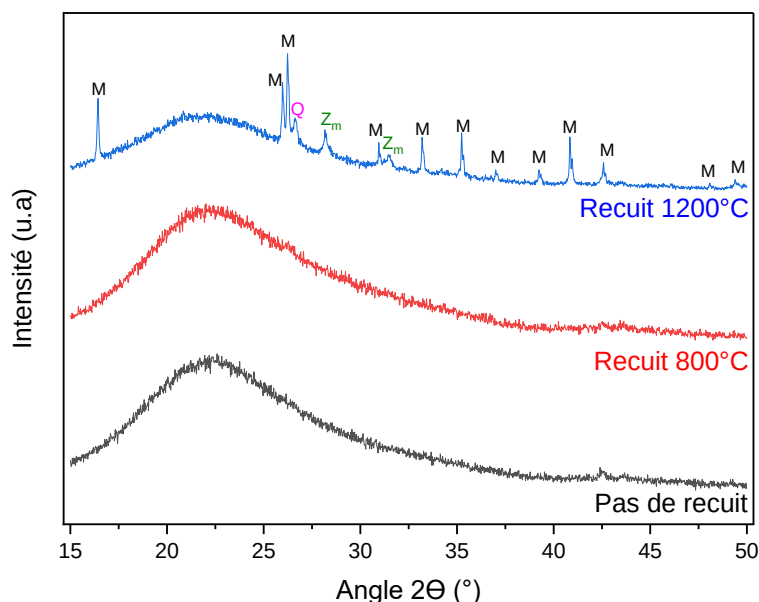


Figure 3-26 Diffractogrammes issus de traitement thermiques d'une durée de 15h.

On peut donc voir que la phase vitreuse peut cristalliser à certaines conditions de température et de temps. La température nécessite d'être assez élevée pour que la cristallisation soit possible. Nous avons donc simulé avec FactSage le comportement de la phase vitreuse à condition qu'elle soit maintenue à une température de 1200 °C en condition thermodynamique. Les phases formées ainsi que leur proportion sont renseignées dans le Tableau 3-13.

	Phase	Slag (phase vitreuse)	Mullite	Zircon	t-ZrO ₂
A	Taux % _{mass}	79,7	16,8	3,5	0

	Phase	Slag (phase vitreuse)	Mullite	Zircon	t-ZrO ₂
B	Taux % _{mass}	80,9	16,8	0	2,3

Tableau 3-13 Phases formées en condition thermodynamique à 1200 °C dans un matériau ayant la même composition que la phase vitreuse avec A) tous les éléments permis, B) le Zircon déclaré en tant que phase dormante.

On note donc que d'après la thermodynamique la phase cristallisant le plus à 1200 °C dans la phase vitreuse est donc la mullite (16,8 %_{mass}) puis le zircon en proportion très faible (3,5 %_{mass}) (Tableau 3-13 A). Cependant, les observations expérimentales ne montrent pas de formation de

zircon (ZrSiO_4). Nous proposons donc la même simulation en déclarant le zircon « phase dormante » ce qui empêche toute formation de cette phase (Tableau 3-13 B). Dans de telles conditions, à la place du zircon, de la zircone quadratique se forme en proportion plus faible (2,3 %_{mass}). Ainsi le comportement de la phase vitreuse ne suit pas tout à fait la thermodynamique dans des conditions normales mais s'en approche lorsque la formation du zircon est empêchée.

L'observation des activités des phases qui sont présentées en Tableau 3-14, permet de déterminer si une phase est proche ou non de sa formation en condition thermodynamique à 1200 °C.

A	Activité	Slag (phase vitreuse)	Mullite	Zircon	t-ZrO₂	m-ZrO₂	Tridymite	Quartz
	Taux % _{mass}	1	1	1	0,59	0,59	0,91	0,86

B	Activité	Slag (phase vitreuse)	Mullite	Zircon	t-ZrO₂	m-ZrO₂	Tridymite	Quartz
	Taux % _{mass}	1	1	NA	1	0,99	0,91	0,86

Tableau 3-14 Activités de différentes phases lors du traitement d'un liquide de même composition que la phase vitreuse (slag) en condition thermodynamique à 1200 °C avec A) tous les éléments permis, B) le zircon déclaré phase dormante.

Nous pouvons observer que dans les deux simulations thermodynamiques, certaines activités de phases restent inchangées : la mullite a une activité de 1, elle doit donc se former et les phases silicatées haute et basse température ont également des activités élevées (0,91 et 0,86 respectivement) ce qui montre que hors conditions thermodynamiques ces phases pourraient être amenées à se former.

Par contre dans des conditions favorables à la formation de zircon (Tableau 3-14 A) les phases d'oxyde de zirconium haute et basse températures ont une activité faible (0,59). Si le zircon ne peut pas se former (Tableau 3-14 B), leur activité augmentent et les phases d'oxyde de zirconium haute et basses température peuvent se former à 1200 °C.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces observations. La phase vitreuse PVZ-MI36 n'est peut-être pas totalement homogène. Le zirconium est connu pour être peu soluble dans les phases vitreuses et les verres [136]. Dans ce cas, les espèces $(\text{ZrO}_6)^{2-}$ tendraient à s'agglomérer entre elle dans la phase vitreuse ce qui est conforme avec la littérature [146] et ce qui serait en faveur de la formation d'oxyde de zirconium après de longs traitements thermiques à haute température.

3.3 Discussion autour des chemins prédits et constatés

3.3.1 Comparaison des méthodes de quantification de phase

Au cours de cette première étude, nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation pour observer les échantillons de cœur, de bloc et de peau. Ces méthodes de caractérisation peuvent permettre de quantifier les phases obtenues. Les quantifications par analyse des images EDS, DRX et ^{27}Al RMN MAS sont regroupées dans le Tableau 3-15.

A	Coeur	Corindon % _{mass}	Baddeleyite % _{mass}	Mullite % _{mass}	PV % _{mass}	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{\text{PV}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Al}^{\text{PV}}}{\text{Al}^{\text{Cor}}}$
	Analyse d'image	40,0	42,8	0	17,2	0,935	0,429	0,104
	DRX	44,0	33,0	0,3	22,7	1,331	0,516	0,125
	^{27}Al MAS-RMN	72,9	NA	0	27,4	NA	0,372	0,091
B	Bloc	Corindon % _{mass}	Baddeleyite % _{mass}	Mullite % _{mass}	PV % _{mass}	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{\text{PV}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Al}^{\text{PV}}}{\text{Al}^{\text{Cor}}}$
	Analyse d'image	39,1	42,1	0	18,8	0,935	0,480	0,117
	DRX	39,3	36,6	0	24,1	1,074	0,613	0,149
	^{27}Al MAS-RMN	74,4	NA	0	25,3	NA	0,339	0,082
C	Peau	Corindon % _{mass}	Baddeleyite % _{mass}	Mullite % _{mass}	PV % _{mass}	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{ZrO}_2}$	$\frac{\text{PV}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{Al}^{\text{PV}}}{\text{Al}^{\text{Cor}}}$
	DRX	38,4	41,5	8,2	9,7	0,925	0,253	0,061
	^{27}Al MAS-RMN	62,3	NA	21,2	16,5	NA	0,265	0,065

Tableau 3-15 Quantifications de phase obtenues par analyses post mortem. La quantification par ^{27}Al RMN MAS ne permet de quantifier que les phases comportant de l'aluminium de ce fait les données reportées en bleu ne peuvent donc pas être comparées.

Les résultats obtenus par ^{27}Al RMN MAS ne permettent pas de quantifier le taux de zircone monoclinique. Pour comparer toutes les méthodes entre elles, nous proposons donc d'observer les ratios $\frac{\text{PV}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ et $\frac{\text{Al}^{\text{PV}}}{\text{Al}^{\text{Cor}}}$ c'est-à-dire (les espèces Al présentes dans la phase vitreuse divisé par les espèces Al présentes dans le corindon).

La première observation pouvant être faite est que les **ordres de grandeurs de quantité de phase semblent être les mêmes avec les différentes méthodes** (se rapporter aux différents ratios pour la méthode RMN). On observe des variations entre les quantités de phase présentes dans le cœur et le bloc avec les quantités de phase présentes dans la peau. La peau présente un très fort taux de mullite qui peut être formée au détriment de la phase vitreuse. Cela explique la

forte diminution de la quantité de phase vitreuse dans la peau. Pourtant on peut aussi observer que les ratios $\frac{Al_2O_3}{ZrO_2}$ sont supérieurs à 1 par DRX pour les échantillons de cœur et de bloc alors qu'ils sont inférieurs à 1 par analyse d'image. Ces différences peuvent être observées car chaque méthode présente des biais :

- La diffraction des rayons X est une méthode de quantification volumique dont les incertitudes sur la quantification proviennent des problématiques de microabsorption des rayons X par les différentes phases (y compris de la phase vitreuse). Toutes les phases à partir du moment où leur quantité est suffisante sont détectées. Les résultats dans le Tableau 3-15 A et B montrent que la diffraction de rayons X semble toujours déterminer un rapport $\frac{Al_2O_3}{ZrO_2} > 1$ contrairement aux résultats obtenus par analyse d'image probablement suite à l'absorption des rayons X par les différents grains. Pour les mêmes raisons de microabsorption, la quantité de phase vitreuse déterminée par DRX semble être élevée.
- L'analyse d'image permet de donner une quantification surfacique. Dans notre protocole nous présumons que les pourcentages surfaciques et volumiques sont égaux. En effet, suite à la structure eutectique des grains de MI36, les grains de zircone semblent être elliptiques tandis que les grains de corindons sont plus longs et larges. Cela entraîne une première source d'erreur qui peut modifier les quantifications en surestimant la quantité de grains ce qui peut mener à sous-estimer la quantité de phase vitreuse. De plus, le protocole actuel est appliqué à des cartographies élémentaires obtenues par analyse EDS. Chaque pixel de couleur est donc lié à un élément chimique et non pas une phase. Par conséquent, le protocole appliqué aux cartographies EDS n'est pas en mesure de révéler la présence d'une faible proportion de mullite (Tableau 3-15 A) qui aura plus tendance à être comptabilisée comme du corindon.
- La résonance magnétique nucléaire est une méthode de quantification volumique qui permet de quantifier la présence d'aluminium dans les phases contenant cet élément : le corindon (Al_2O_3), la phase vitreuse et la mullite. En supposant que la phase vitreuse a une composition constante dans le matériau telle que décrite en Tableau 3-9, il est possible de déterminer le taux de phase vitreuse. Le taux de mullite est évalué en déterminant la concentration molaire d' Al_2O_3 présente dans la mullite. S'agissant d'une solution solide, son paramètre de maille a (7,59 Å) évolue linéairement avec la concentration en aluminium (66,55%_{mol}) [36]. Les résultats présentés dans le Tableau

3-15 montrent que le rapport $\frac{Al^{PV}}{Al^{cor}}$ semble systématiquement sous-estimé par rapport à celui obtenu par les autres méthodes dans le cas du cœur et du bloc. Malgré nos efforts pour déterminer les espèces aluminium présentes dans la phase vitreuse en simulant la forme de raie du spectre, il est possible de ne pas prendre en compte certaines espèces ce qui ajoute de l'incertitude dans la quantification. De plus, si de la mullite est présente, elle peut aussi modifier le calcul des espèces Al.

Ainsi dans notre cas, il est difficile de valoriser les résultats d'une méthode plutôt que d'une autre. Les ordres de grandeurs semblent proches, c'est pourquoi les résultats de quantification absolue obtenus à l'aide des différentes méthodes permettent d'estimer des intervalles de composition ainsi que des tendances d'évolution des quantités de phases à travers l'échantillon.

3.3.2 Thermodynamique et chemins de solidification constatés

L'étude thermodynamique permet de comprendre l'impact de la présence d'oxyde de sodium sur les chemins de refroidissement du liquide dans le lingot industriel. On a pu observer que la nature des phases majoritairement formées varie en fonction de la présence ou non d'oxyde de sodium. Ainsi d'après la thermodynamique l'oxyde de sodium semble inhiber la formation de mullite en faveur du corindon. **En présence d'oxyde de sodium la formation d'une phase liquide très visqueuse est stable jusqu'à de basses températures. Cette viscosité peut empêcher la cristallisation des phases sodo aluminosilicatées cristallines prédites thermodynamiquement.** En ajoutant la quantité massique d'albite et de népheline, la quantité massique de cette phase est estimée à 9,7 %_{mass}.

Si nous comparons ces résultats aux études *post mortem* réalisées sur l'échantillon industriel nous pouvons voir de grandes différences. Tout d'abord, il faut rappeler que les échantillons industriels ont été divisés en trois zones : le cœur du matériau qui refroidit le plus lentement, la peau du matériau qui refroidit le plus rapidement et le bloc qui est la zone intermédiaire. Le cœur est la partie dont le comportement du liquide au refroidissement se rapproche le plus d'un comportement thermodynamique puisque les vitesses de refroidissement y sont les plus faibles. C'est donc le cœur qui sera comparé aux prédictions thermodynamiques pour sélectionner les conditions de refroidissement les plus proches possibles.

Dans le cœur des échantillons industriels, nous avons observé expérimentalement la présence de zircone monoclinique, de mullite, de corindon et d'une phase vitreuse sodo aluminosilicatée. Il s'agit globalement des mêmes phases que celles prédites par la thermodynamique. Cependant les quantités déterminées expérimentalement diffèrent. L'analyse d'image et la diffraction des rayons X sont deux méthodes nous donnant des informations sur chaque phase présente. La

résonance magnétique nucléaire peut donner des informations supplémentaires sur les phases comportant de l'aluminium.

	Corindon % _{mass}	Baddeleyite % _{mass}	Mullite % _{mass}	PV % _{mass}	$\frac{Al_2O_3}{ZrO_2}$	$\frac{PV}{Al_2O_3}$	$\frac{Al^{PV}}{Al^{Cor}}$
Cible industrielle	43,5	35,5	0	21,0	1,225	0,483	0,117
Analyse d'image	40,0	42,8	0	17,2	0,935	0,429	0,104
DRX	44,0	33,0	0,3	22,7	1,331	0,516	0,125
²⁷ Al MAS-RMN	72,9	NA	0	27,4	NA	0,372	0,091
Thermodynamique	21,7	36,1	32,5	9,7	0,601	0,447	0,109

Tableau 3-16 Quantification massique des phases présentes dans le cœur du matériau et comparaison avec les prédictions thermodynamiques. La quantification par ²⁷Al RMN MAS ne permet de quantifier que les phases comportant de l'aluminium de ce fait les données reportées en bleu ne peuvent donc pas être comparées.

Le Tableau 3-16 montre les quantités massiques de phase d'après (i) les visés industriels (ii) les analyses *post mortem* (iii) la thermodynamique. Les visés industriels permettent de connaître un ordre de grandeur auquel on peut s'attendre dans les matériaux industriels. Globalement les analyses *post mortem* semblent présenter des quantifications proches entre elles contrairement à la thermodynamique. D'après la thermodynamique la mullite n'est ni une phase minoritaire ni une phase absente mais une phase majoritaire et la quantité de phase vitreuse n'excède pas les 10 %_{mass}. De plus le corindon et les phases sodo-aluminosilicatées que nous avons appelée phase vitreuse (PV), sont tous deux présents en quantités bien inférieures à ce qui est observé dans le cœur des matériaux industriels analysés de façon *post mortem*. Cela montre bien que le matériau industriel **MI36 ne refroidit pas dans des conditions d'équilibre thermodynamique.**

Les résultats des analyses *post mortem* révèlent la présence d'un faible taux de mullite au sein du cœur grâce aux analyses effectuées par diffraction des rayons X. Les analyses effectuées par analyse d'image ont été effectuées sur des cartographies élémentaires acquises par EDS. Le protocole ayant été développé ne permet pas de quantifier la présence de mullite en très faible proportion. Comme discuté précédemment (page 122), les analyses par résonance magnétique nucléaire ne sont pas non plus adaptées pour observer la présence d'une faible quantité de mullite. Ainsi dans notre cas, la DRX est la méthode la plus sensible pour observer une faible présence de mullite présente sous forme de traces ($\approx 0,3$ %_{mass}). Cette phase minoritaire peut être formée suite au maintien à très haute température pendant de longues périodes de la phase

vitreuse au sein du matériau industriel comme le suggère les traitements thermiques appliqués à PV_MI36 (page 126). Ceci peut être expliqué avec une approche thermodynamique et cela corrobore les observations de cristaux de mullite dans la phase vitreuse réalisées dans d'autres études ([chapitre 1](#) page 22) [23].

Les phases présentes dans le bloc du lingot industriel sont très similaires à celles observées dans le cœur. Le bloc refroidit plus rapidement que le cœur, de ce fait le liquide n'est pas maintenue à des températures élevées aussi élevées et aussi longtemps que c'est le cas dans le cœur. Il devient alors impossible pour la phase liquide résiduelle de cristalliser compte tenue de la viscosité du liquide. **Ce qui distingue les chemins de refroidissement d'un liquide en cœur et en bloc provient de la cinétique de refroidissement de la phase de liquide résiduel** (après la cristallisation de la zircone monoclinique et du corindon). Le liquide en peau a un comportement différent qui sera discuté par la suite.

3.3.3 *Chemin de refroidissement dans la peau et présence de mullite*

D'après les caractérisations *post mortem* réalisées, les échantillons prélevés en peau du matériau industriel présentent une proportion non négligeable de mullite. Dans les lingots industriels, la mullite se forme majoritairement dans la partie du lingot qui refroidit le plus vite et donc qui s'éloigne le plus de la thermodynamique. Toutefois la thermodynamique prédit la formation de 32,5 % (Tableau 3-17), soit presque 4 fois plus de mullite que ce qui est observé expérimentalement en moyenne dans les lingots industriels. En plus, nous avons observé dans les simulations thermodynamiques du chemin de refroidissement du liquide AZS36 (Figure 3-9 page 98) que la mullite était la phase majoritairement formée (58,5 %_{mass}). D'après la thermodynamique, la présence d'oxyde de sodium a donc tendance à abaisser le taux de mullite formée (diminution de 18,6 %_{mass}). Ainsi même si le liquide ne suit pas strictement la thermodynamique, le taux d'oxyde de sodium impacte le taux de mullite formée.

Taux de mullite (% _{mass})	
Thermodynamique NAZS	32,5
Thermodynamique AZS	58,5
Lingot industriel	8,2

Tableau 3-17 Récapitulatif des quantités de mullite du matériau estimées par différentes méthodes.

L'observation d'une telle quantité de mullite en peau des lingots industriels peut donc être liée à (i) un taux de sodium abaissé voire nul en peau, comme le suggérerait la thermodynamique ou (ii) un phénomène d'origine purement cinétique.

Nous avons donc souhaité comprendre l'impact du comportement de l'oxyde de sodium et de la cinétique de refroidissement sur les lingots industriels. Les cartographies EBSD présentées en Figure 3-27 A et B montrent des échantillons de matériaux industriels électrofondus après coulée du liquide haute température dans un moule en sable. Les cartographies permettent d'observer les trois phases cristallines présentes dans les échantillons : la phase de zircon monoclinique, la phase mullitique et la phase d'alumine alpha. Au contraire dans les micrographies présentées en Figure 3-27 C et D les phases formées dans la partie peau présentent de la mullite et de la zircon monoclinique. Ces deux chemins de refroidissement sont issus de la coulée du liquide électrofondu dans des moules en graphite et en fonte.

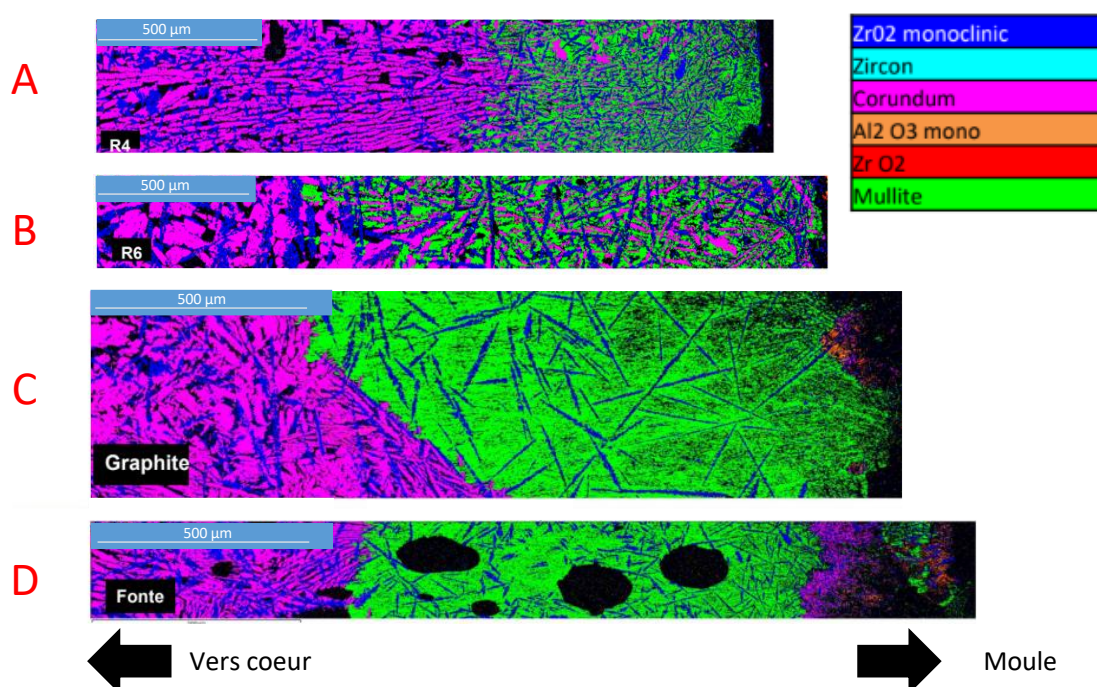


Figure 3-27 Cartographies EBSD d'un matériau AZS électrofondu coulé dans différents moules dont le type est renseigné dans le carré noir. A) Moule R4 en sable, B) moule R6 en sable, C) un moule en graphite et D) un moule en fonte [147].

Les moules R4, R6, en graphite et en fonte n'ont ni les mêmes perméabilités ni les mêmes conductivités. Ces paramètres peuvent avoir un impact sur la vitesse de refroidissement et le comportement de l'oxyde de sodium et donc ultimement le chemin de refroidissement du liquide qui est susceptible de former ou non du corindon au cours de son refroidissement.

Cette étude EBSD montre que le type de moule utilisé a un grand impact sur le chemin de refroidissement ce qui résulte de la présence ou non de corindon en peau. Malgré l'étude EBSD, les liens entre le rôle joué par le moule, la cinétique de refroidissement et le rôle du sodium restent incertains. Cela met en exergue la nécessité de réaliser des études en laboratoires avec moins de variables. Cependant **en peau la présence de mullite reste inchangée malgré les**

différentes vitesses de refroidissement ce qui suggère que sa présence est principalement liée à des phénomènes hors équilibres thermodynamique.

La peau du lingot est la partie où le liquide refroidit le plus rapidement. En modifiant les conditions de refroidissement, **deux chemins de refroidissement y ont été identifiés** : dans les deux cas le refroidissement du liquide mène à la cristallisation de mullite et de zircon monoclinique exclusivement, mais du corindon peut également cristalliser.

3.3.4 Conclusion sur les chemins de refroidissement

Dans ce chapitre nous avons cherché à comparer les chemins de refroidissement de différents liquides relatifs aux compositions des matériaux industriels qui suivraient un refroidissement en condition thermodynamique avec les chemins de refroidissement constatés sur les différentes compositions à l'aide d'études *post mortem*.

Nous avons donc simulé dans un premier temps une composition sans oxyde de sodium AZS36 afin de travailler sur un système simplifié, une composition avec oxyde de sodium NAZS36 pour observer l'impact de la présence d'oxyde de sodium dans le liquide et simuler le comportement du liquide du matériau industriel et enfin une composition relative à la phase vitreuse présente dans le matériau industriel. Les études *post mortem* ont été réalisées sur des échantillons industriels comportant de l'oxyde de sodium et deux phases vitreuses de synthèse. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de cette première étude.

Les différentes phases observées dans le matériau industriel sont la zircon monoclinique, le corindon, la phase vitreuse et la mullite. La phase vitreuse est la seule phase amorphe et se solidifie en dernier. Il s'agit d'une phase hautement polymérisée qui semble posséder une majorité de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 . La présence d'espèces $(\text{AlO}_4)^-$ induit un besoin de compensation de ces charges et cela semble provoquer une montée de coordinence des espèces Al. Les analyses suggèrent la présence d'espèces AlO_5 et peut être AlO_6 . Les cations Na^+ semblent aussi compenser les espèces AlO_4 . Une très faible proportion de zirconium est également présente dans la phase vitreuse, cela peut induire une compétition entre ces espèces et les espèces AlO_4 pour que les charges soient compensées.

Les proportions des phases ont été déterminées via plusieurs méthodes de caractérisation. On peut conclure que le corindon et la zircon monoclinique sont deux phases présentes à hauteur d'environ 40 %_{mass} et 38 %_{mass} dans le cœur et le bloc de MI36 et en moyenne 21 %_{mass} de phase vitreuse. La peau comporte des taux de phase différents suite à la formation de mullite (8 %_{mass}) qui se forme au détriment de la phase vitreuse (10 %_{mass}) et du corindon (38 %_{mass}). Les taux des phases présentes dans la peau semblent dépendre de la quantité d'oxyde de sodium. Selon

le moule choisit, le taux de Na_2O présent dans le lingot pourrait être impacté ce qui semble impacter la présence ou non de corindon.

Globalement, on retiendra donc que **quatre chemins de refroidissement** sont présents dans le matériau industriel :

Un premier chemin de refroidissement — que nous appellerons désormais **le chemin de refroidissement du cœur** — est suivi dans la partie du matériau refroidissant le plus lentement. Dans cette partie du matériau, le liquide refroidit pour former de la zircone quadratique, le corindon et la zircone cocristallisent ensuite formant des grains où les phases ont des morphologies eutectiques. Puis le liquide résiduel refroidit progressivement, au cours de son refroidissement, la transition de la zircone quadratique à la zircone monoclinique a lieu et n'engendre pas de défaut macroscopique dans le bloc grâce à la présence de la phase vitreuse. Le refroidissement de la phase vitreuse est très lent et des cristaux de mullite peuvent s'y former. Un second chemin de refroidissement, **le chemin de refroidissement du bloc**, a été identifié. Il s'agit du même chemin de refroidissement que celui présent dans le bloc à l'exception de l'absence de cristaux de mullite dans la phase vitreuse suite à des vitesses de refroidissement du liquide plus importantes qu'en cœur.

Le troisième chemin de refroidissement qui sera nommé dans la suite de cette étude **le chemin de refroidissement de la peau sodée** plus complexe concerne la zone où le liquide refroidit le plus rapidement. Ici la zircone semble cristalliser la première, les hétérogénéités dans le liquide (chimique et diffusion) peuvent mener à la formation de dendrites, puis la zircone et la mullite cocristallisent en formant des grains à morphologie eutectique tantôt discontinue tantôt continue. Des grains de corindon se forment également puis le liquide restant se solidifie pour former une phase vitreuse résiduelle (elle accommode la transition de la zircone quadratique à la zircone monoclinique).

Dans d'autres conditions de refroidissement (différent type de moule), un autre chemin a été identifié, nous l'appellerons dans la suite de l'étude **le chemin de refroidissement de la peau non sodée**. Le même chemin que le troisième chemin de refroidissement est observé mais les grains de corindon ne se forment pas.

Nous avons vu que le chemin de refroidissement le plus lent, celui du cœur ne suit pas la thermodynamique. Pour expliquer la formation de la mullite dans la peau de l'échantillon il faut donc prendre en compte la cinétique. C'est ce que nous tâcherons de faire par voie de synthèse dans le prochain chapitre.

Chapitre 4

4. Etudes *ex situ* des chemins de refroidissement

Le quatrième chapitre a pour objectif de présenter les synthèses d'échantillons prototypiques. Dans un premier temps nous présenterons la synthèse de l'échantillon « bloc » prototypique puis comparerons les différentes synthèses entre elles pour démontrer notre aptitude à recréer les différents chemins de solidification. Une discussion sur l'effet suspecté des conditions des différentes synthèses sera également menée.

L'objectif de notre travail est de comprendre les différents chemins de refroidissement du liquide au sein d'un lingot industriel. Dans le chapitre précédent nous avons identifié 4 chemins : NAZS36 RC (refroidissement de type cœur), NAZS36 RB (refroidissement de type bloc), NAZS36 RP (refroidissement de type peau avec sodium) et AZS36 RP (refroidissement de type peau sans sodium). Aucun de ces chemins ne semble suivre la thermodynamique ce qui est classiquement l'outil utilisé pour comprendre la formation de phase en science des matériaux.

Dans ce chapitre nous allons donc essayer de recréer ces différents chemins de refroidissement. Les moyens financiers, les techniques industrielles, les délais d'attente ainsi que les dimensions classiques des lingots industriels nous poussent à essayer de recréer des matériaux prototypiques c'est-à-dire à échelle laboratoire.

Pour ce faire, nous avons sélectionné deux compositions et réalisé des synthèses par lévitation aérodynamique en suivant quatre types de traitements thermiques pour reproduire les chemins de refroidissement des liquides. Nous avons jugé qu'un chemin de refroidissement prototypique était similaire à un chemin de refroidissement industriel lorsque les phases formées au cours du refroidissement (aux traces près) étaient de même nature et que les microstructures ainsi que les structures locales étaient similaires (qualitativement).

Dans l'optique de présenter les différents chemins de refroidissement des liquides, nous avons réalisé un plan expérimental permettant d'analyser les lingots prototypiques du cœur, du bloc, de la peau sodée et de la peau non sodée avec différentes techniques de caractérisations *ex situ* à savoir la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide et la microscopie électronique à balayage de façon quasi-systématique.

4.1 Synthèse prototypique de NAZS36

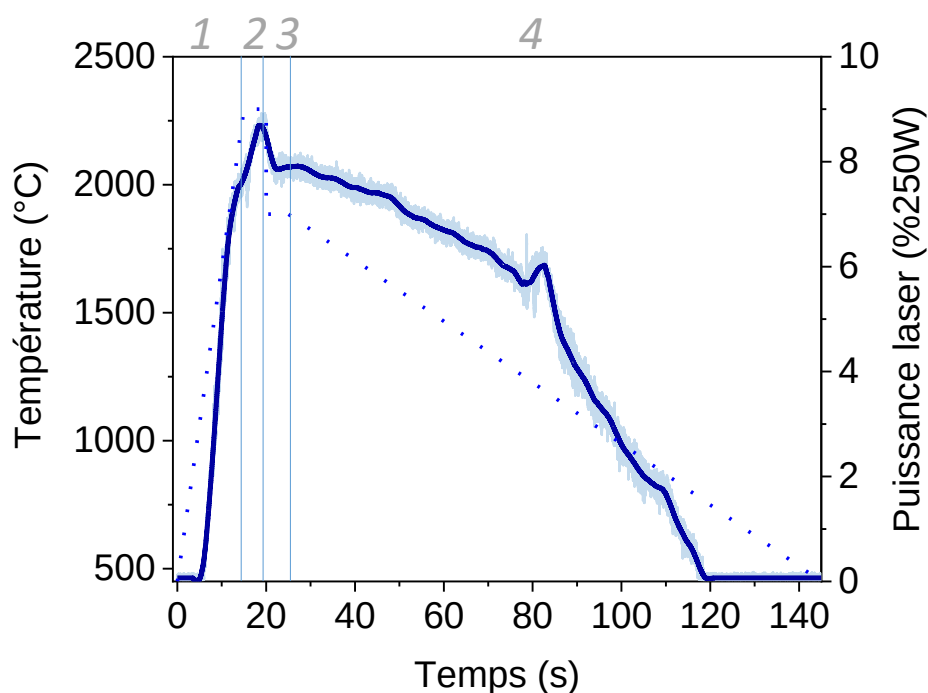
4.1.1 Conditions de synthèse de NAZS36

La composition utilisée pour la synthèse des échantillons NAZS36 est rappelée dans le Tableau 4-1.

	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Na_2O
NAZS36 (% _{mass})	48,6	36	14	1,4
NAZS36 (% _{mol})	46,5	28,5	22,7	2,2

Tableau 4-1 Compositions massique et molaire théoriques de l'échantillon synthétique NAZS36.

Afin de synthétiser les échantillons, nous avons suivi le protocole de synthèse optimisé présenté dans le [chapitre 2](#) page 67. L'introduction d'oxyde de sodium a été réalisée en ajoutant du carbonate de sodium. Les échantillons ont ensuite été synthétisés par lévitation aérodynamique (ADL) couplée à un chauffage laser. Les échantillons obtenus à la suite de cette synthèse précise seront par la suite nommés « NAZS36 RP ». L'évolution de température de l'échantillon NAZS36 RP est visible dans la Figure 4-1.



La température a été mesurée avec un pyromètre d'une longueur d'onde de 7,8 μm assurant ainsi une mesure fiable de la température ([chapitre 2](#) page 62). On peut voir sur la Figure 4-1 que la première étape est une montée en température à l'issue de laquelle l'échantillon atteint 2200 °C (15 s). Les lasers sont ensuite maintenus à puissance constante pour permettre une fusion complète de l'échantillon. On observe d'ailleurs une hausse de la température de l'échantillon à puissance constante ce qui montre le passage du solide au liquide à l'issue du palier de puissance. La puissance est ensuite rapidement abaissée pour limiter les évolutions non contrôlées de composition liées à une évaporation de sodium et de silicium. Le refroidissement commence donc à l'étape 4 où le liquide a une température de 2070 °C. La puissance laser diminue ensuite linéairement pendant 120 s, jusqu'à ce que l'échantillon soit à température ambiante. Au cours du refroidissement le liquide entre en surfusion avant que l'on ne puisse observer un fort accident thermique (78 s). On peut observer en Figure 4-2 l'accident thermique plus en détail ainsi que l'échantillon à ce moment de la synthèse.

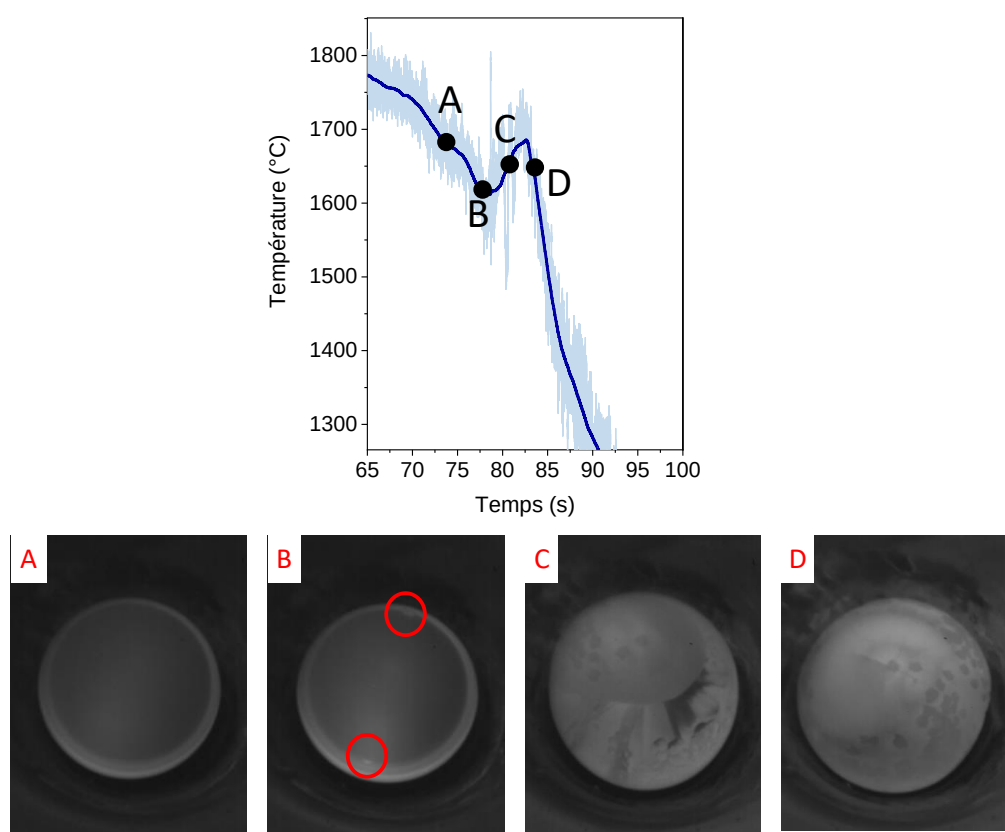


Figure 4-2 Accident thermique et évolution de l'échantillon au cours de la synthèse de NAZS36. On peut observer 4 phases : A) Refroidissement de l'échantillon liquide, B) Formation de cristaux sans cristallisation globale dans le liquide surfondu (cette étape n'est pas toujours distinguable à l'œil nu), C) Cristallisation globale de l'échantillon accompagnée par un dégagement de chaleur fort détecté par le pyromètre et D) fin de la cristallisation.

L'accident thermique montre un phénomène exothermique que nous pouvons associer à la cristallisation (partielle ou totale) du liquide surfondu. Nous chercherons par la suite à déterminer quelles phases cristallines ont été formées.

4.1.2 Analyse de phase par diffraction des rayons X

L'échantillon synthétisé a été étudié par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases formées suite à la cristallisation du liquide surfondu. Le diffractogramme est présenté en Figure 4-3 B.

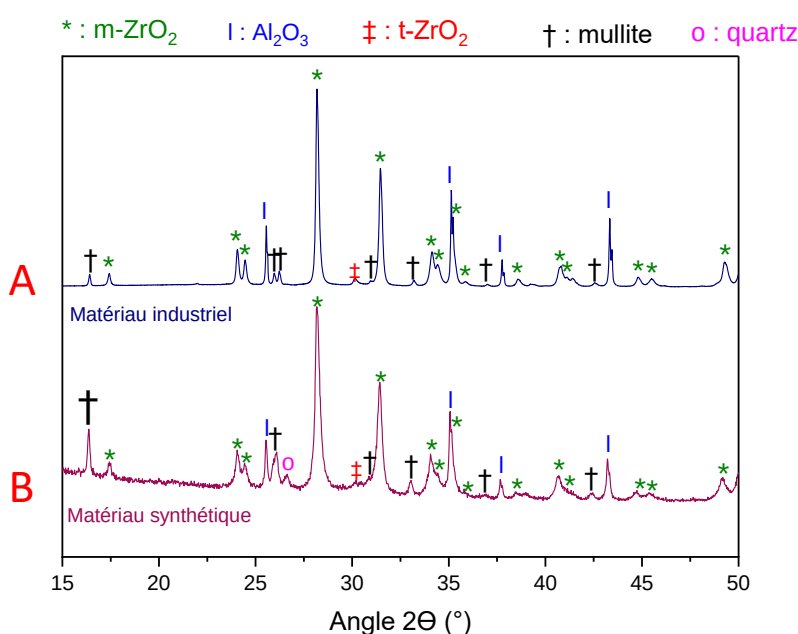


Figure 4-3 NAZS36 RP : Diffractogrammes (A) de la peau du matériau industriel et (B) du matériau synthétique peau sodée.

Les principales phases cristallines formées au cours du refroidissement sont la zirconite monoclinique, le corindon et la mullite. On observe aussi sous forme de trace du quartz et de la zirconite quadratique. Les échantillons présentent également une phase vitreuse.

En termes de phases formées, on observe une grande similitude avec la partie « peau sodée » des lingots industriels.

4.1.3 Analyse microstructurale

Les Figure 4-4 A B et C montrent des microstructures pouvant être observées sur l'échantillon NAZS36 RP. Dans la majorité de l'échantillon, les phases sont intimement liées les unes aux autres ce qui suggère une cristallisation conjointe des phases. Un type de microstructure plus grossière peut être observé sur certains bords de l'échantillon (Figure 4-4 A) de façon non majoritaire. Cette microstructure grossière pouvant être caractérisée par analyse EDS est composée de zirconium associé à des grains de zirconite monoclinique (blanc), d'aluminium

associé à des grains de corindon et de silicium ainsi que d'aluminium associés à une phase vitreuse résiduelle.

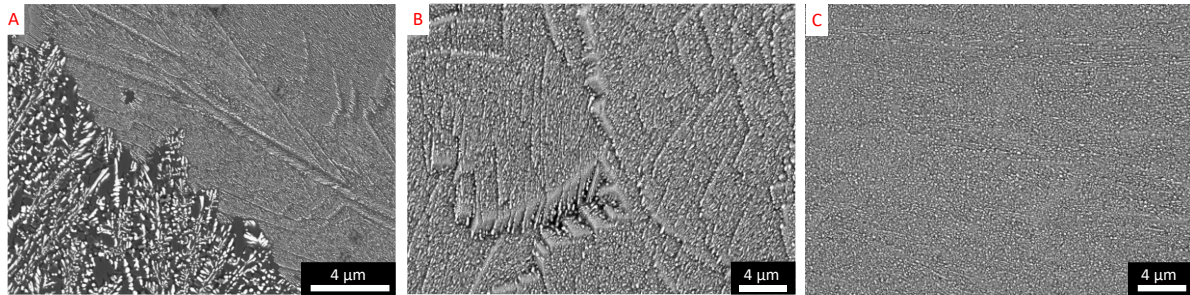


Figure 4-4 Différents types de microstructures présentes dans le matériau NAZS36 RP A) frontière entre la microstructure grossière et moyenne, B la microstructure moyenne et C la microstructure fine.

Par contre, les microstructures plus fines de NAZS36 RP visibles sur les Figure 4-4 A, B et C sont plus difficiles à caractériser. Dans les différentes microstructures, nous avons observé en imagerie BSE (contraste de phase) des grains blancs que nous pouvons attribuer à des grains de zircon monoclínique, le zirconium étant l'élément le plus lourd dans notre système. Compte tenu de la taille de la microstructure (grains très inférieurs au volume d'analyse même à faible tension d'accélération) l'analyse EDS n'a pu être mise en œuvre afin d'identifier toutes nos phases. Pour ces raisons, la microstructure de NAZS36 RP a été caractérisée par microscopie électronique en transmission.

Des observations réalisées sur l'échantillon NAZS36 RP en lame mince montre qu'il est principalement composé dans ses zones les plus fines de grains eutectiques séparés par des plages de phase vitreuse (Figure 4-5 B).

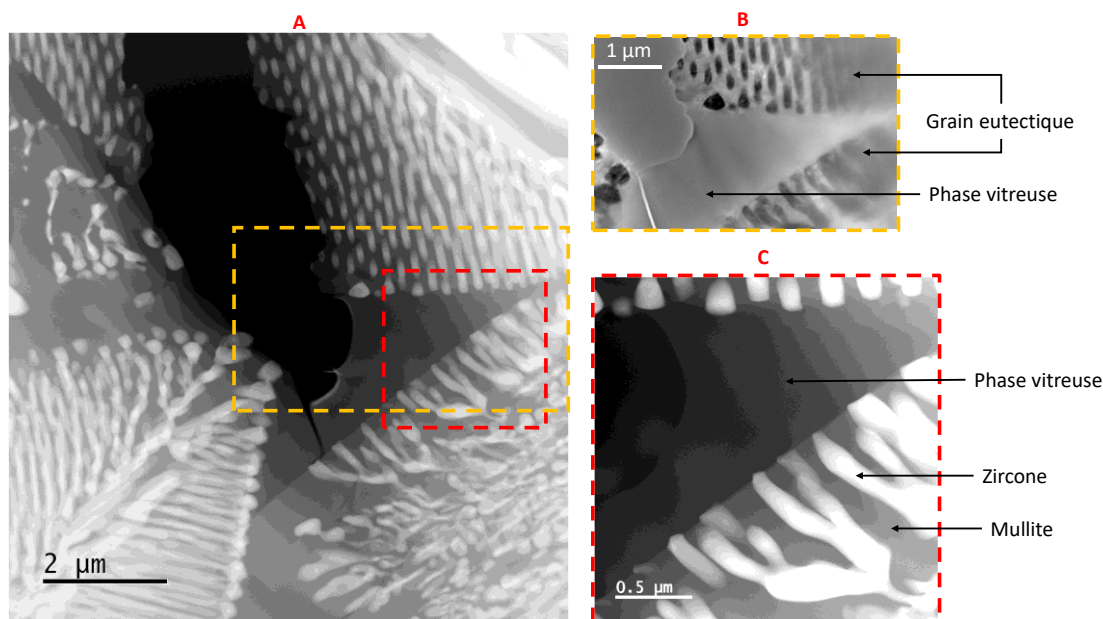


Figure 4-5 Micrographies A) STEM-HAADF d'une zone de NAZS36 RP et zoom associés encadrés avec : B) cliché de TEM-HAADF C) cliché de STEM-HAADF.

Les grains eutectiques (Figure 4-6) ont été caractérisés afin de déterminer la nature des phases présentes. La présence de grains de zircone monoclinique cristallin a pu être confirmée après réalisation d'une FFT (Figure 4-6 C) [148, 149] et indexation des tâches de diffraction. Ces grains comportent néanmoins des défauts cristallins ce qui atteste bien de leur cristallisation rapide (Figure 4-6 B).

La caractérisation de la matrice est plus complexe en effet, cette matrice n'est pas totalement cristalline et comporte certaines zones présentant des nanodomains amorphes (flèches jaunes sur la Figure 4-7 A) et des plans cristallins (flèches rouges sur la Figure 4-7 A). L'indexation de la FFT associée permet d'indexer les tâches de diffraction avec les plans les plus intenses de la mullite (plan 210). Cette indexation ainsi que l'analyse chimique de la matrice (1,5 %_{mol} Na₂O, 69 %_{mol} Al₂O₃, 27,5 %_{mol} SiO₂ et 2 %_{mol} ZrO₂) permettent d'attribuer cette phase à la mullite bien que celle-ci soit différente d'une mullite classique. Elle semble présenter un rapport Al₂O₃ / SiO₂ d'environ 2,5 hors celui-ci varie entre 1,5 et 2 pour les mullites appartenant aux bornes classiques de la solution solide mullitique c'est-à-dire variant entre 3.Al₂O₃.2SiO₂ et 2Al₂O₃.1SiO₂. D'après Schneider *et al.* [36] ces bornes peuvent être repoussées jusqu'à introduire 90 %_{mass} d'Al₂O₃ dans la mullite (amenant ainsi le rapport Al₂O₃ / SiO₂ à 5,3) en cas de conditions de synthèse spécifiques de la mullite (traitement thermique de précurseurs organiques et inorganiques). Cela montre que dans des conditions spécifiques, la mullite peut être largement enrichie en Al₂O₃. Dans nos conditions de synthèses, une vitesse de

cristallisation accrue du liquide surfondu peut mener à l'introduction plus importante d'aluminium dans la mullite.

De l'oxyde de sodium ainsi que de la zircone ont aussi été observés dans la matrice. Cela pose question sur leur présence éventuelle au sein même de la mullite et / ou au sein des nanodomains vitreux.

Finalement, les grains eutectiques sont séparés par des plages de phase vitreuse totalement amorphes (FFT présentée en Figure 4-8 B). Cette phase vitreuse ne comporte pas d'oxyde de sodium et est composée de 12,5 %_{mol} Al₂O₃, 85 %_{mol} SiO₂ et 2,5 %_{mol} ZrO₂ d'après les analyses EDS.

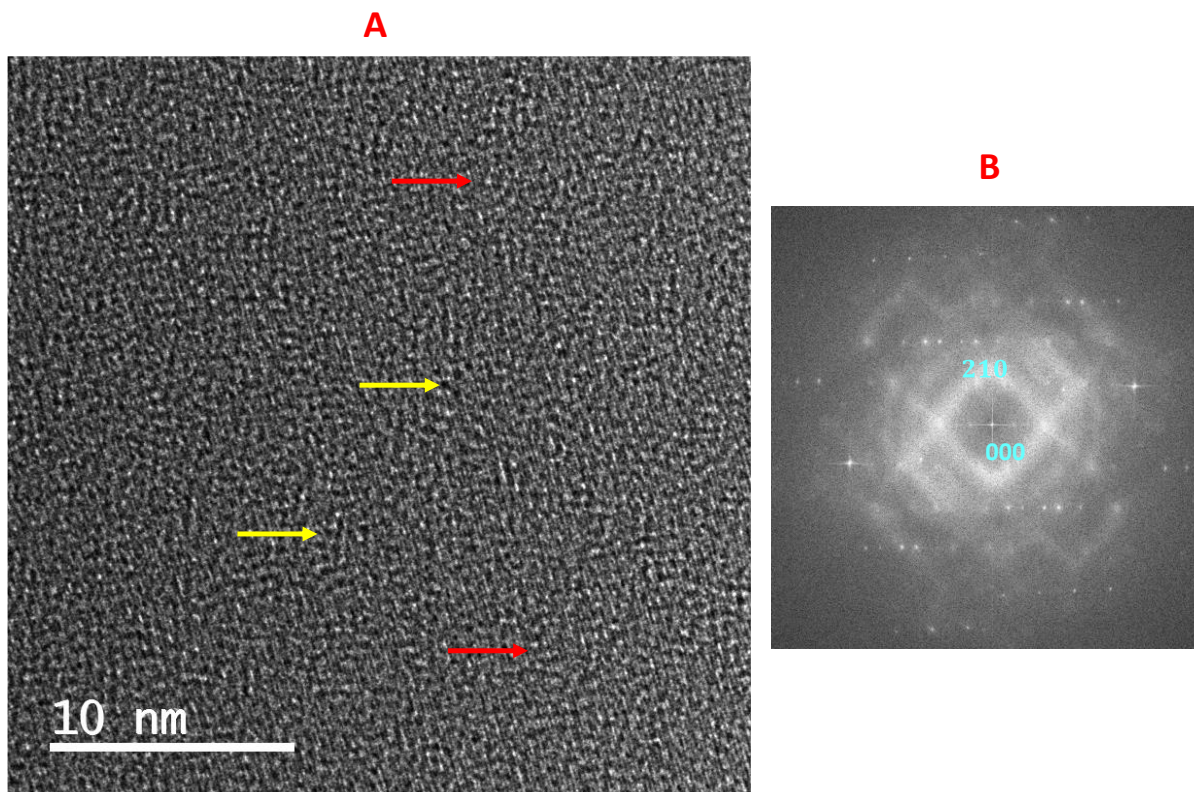


Figure 4-7 A) Micrographie HRTEM de la matrice mullitique des grains eutectiques et B) FFT indexée associée.

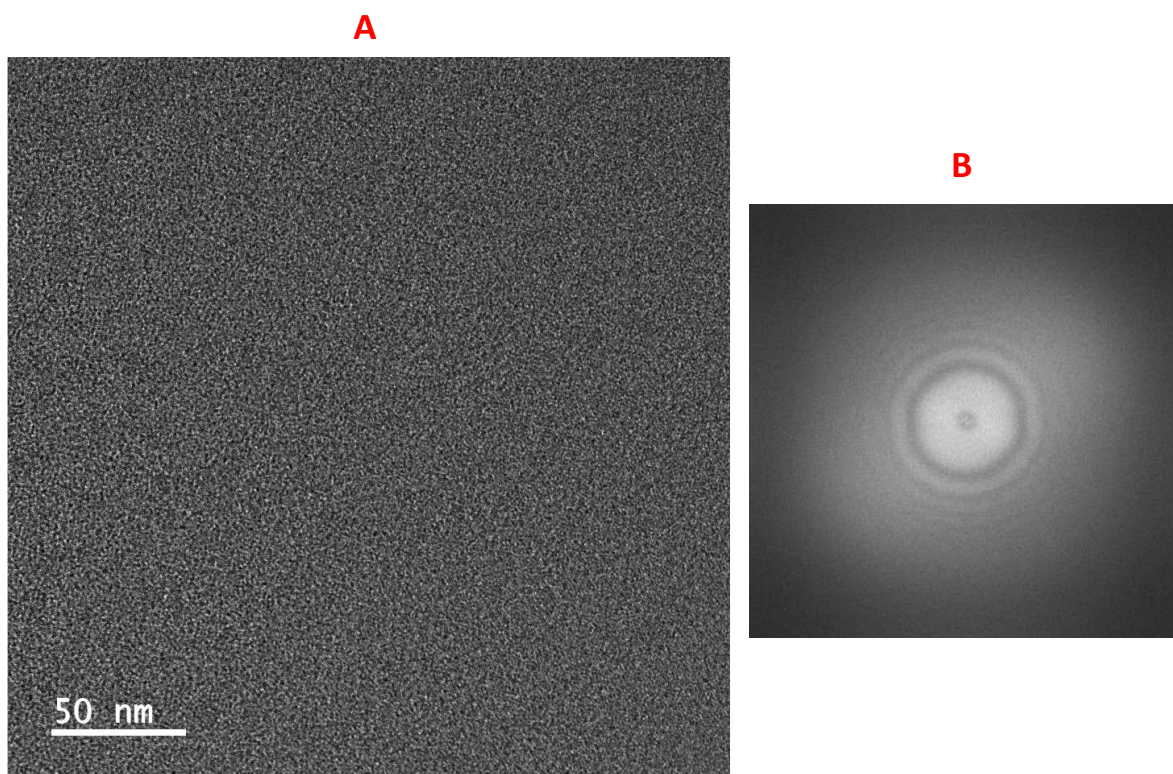


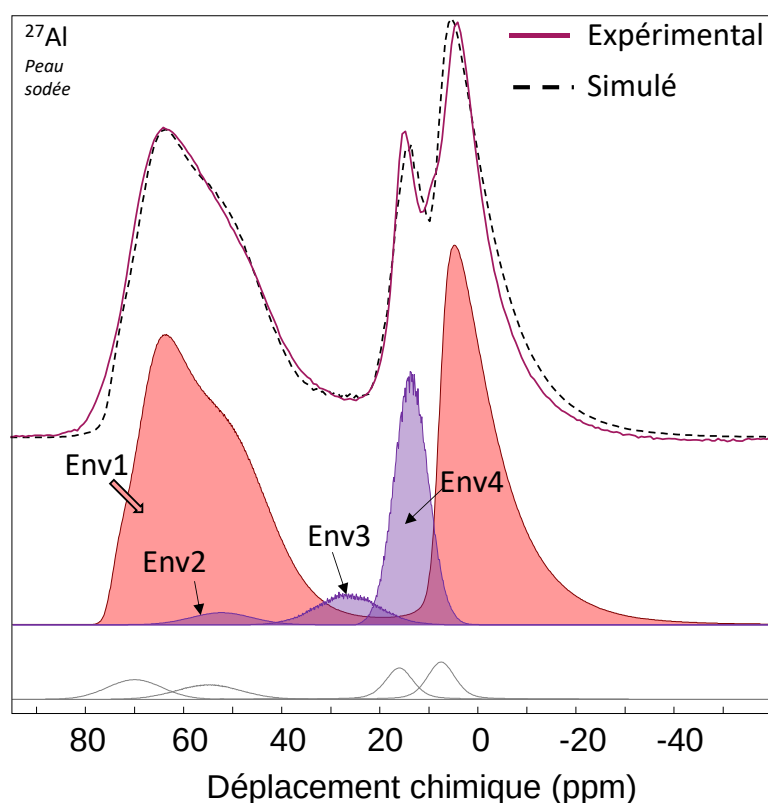
Figure 4-8 A) Micrographie HRTEM de la phase vitreuse et B) FFT indexée associée

4.1.4 Analyse structure locale par RMN MAS

Des analyses de résonance magnétique nucléaire du solide ont été réalisées sur l'échantillon NAZS36 RP. Des observations ont été réalisées sur trois noyaux d'intérêts : l'aluminium-27, le sodium-23 et le silicium-29.

²⁷Al RMN MAS

Le spectre quantitatif réalisé sur l'aluminium-27 est présenté en Figure 4-9. Sur ce spectre, trois raies de résonance ayant des intensités maximales distinctes peuvent être observées aux environs de 70 ppm, 15 ppm et 0 ppm. Le spectre est en réalité plus complexe et comporte de multiples raies de résonance étant chacune attribuée à des environnements aluminiums différents. En nous basant sur la littérature et les analyses par DRX, nous proposons la déconvolution présentée en Figure 4-9 qui nous permet de distinguer des environnements AlO_6 et AlO_4 pouvant être attribués à la mullite ainsi qu'un environnement AlO_6 attribué au corindon. Nous avons ajouté un environnement de type AlO_5 supplémentaire révélateur de la présence d'une phase vitreuse comportant des AlO_5 mais aussi très probablement des AlO_4 .

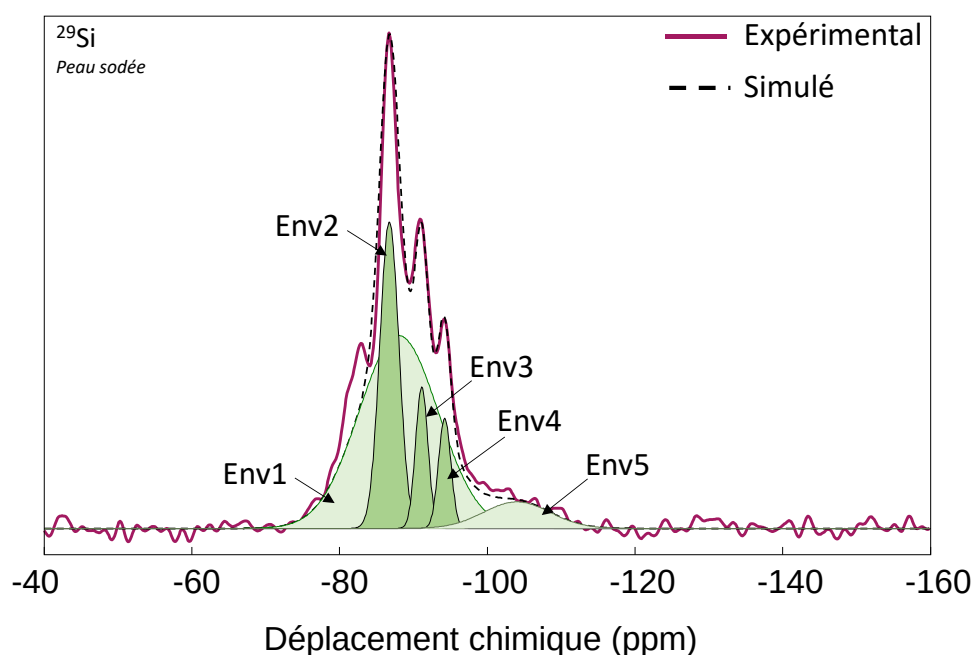


	Position (ppm)	Largeur de raie (ppm)	CQ (kHz)	Proportion (%)
Env1	NA	NA	NA	82,1
Env2	56,9	15,0	3276,6	13,4
Env3	27,1	15,0	1701,9	1,5
Env4	14,9	7,7	2670,0	3,0

Figure 4-9 Spectre ²⁷Al RMN MAS du matériau NAZS36 RP.

²⁹Si RMN MAS

Des caractérisations de résonance magnétique nucléaire ont également été menées sur le silicium-29. Le spectre peut être observé sur la Figure 4-10. Ce spectre semble présenter différentes raies de résonance très résolues caractéristiques des différents environnements locaux du silicium dans un réseau mullitique [143]. En nous basant sur la littérature, nous avons donc proposé une déconvolution du spectre. Elle nous permet de conclure que le silicium est présent dans une phase mullitique (environnement 1 à 4) ainsi qu'une phase vitreuse (environnement 5). Cela confirme donc les observations réalisées avec les autres méthodes de caractérisation.



	Position ppm	Largeur de raie ppm	Proportion %
Env1	-88,2	15,0	70,9
Env2	-86,9	2,7	17,3
Env3	-90,9	1,7	4,5
Env4	-94,5	1,7	3,0
Env5	-105,2	8,9	4,3

Figure 4-10 Spectre ²⁹Si RMN MAS du matériau NAZS36 RP.

²³Na RMN MAS

Le spectre quantitatif sodium-23 de l'échantillon NAZS36 RP est présenté en Figure 4-11. Il peut être comparé avec le spectre issu de la partie peau du lingot industriel. On peut voir que les deux spectres possèdent une unique raie de résonance semblant avoir la même position. Cependant, la différence entre les deux spectres provient de la largeur de raie à mi-hauteur des raies de résonance. Dans l'échantillon synthétique la largeur de raie à mi-hauteur est plus faible ce qui atteste d'un environnement plus ordonné que dans le lingot industriel. Ce résultat pouvait être attendu, en effet les analyses menées par MET ont montré que le sodium dans le lingot synthétique fait partie d'une phase vitreuse amorphe tandis que dans le lingot synthétique, il fait partie du réseau mullitique cristallin.

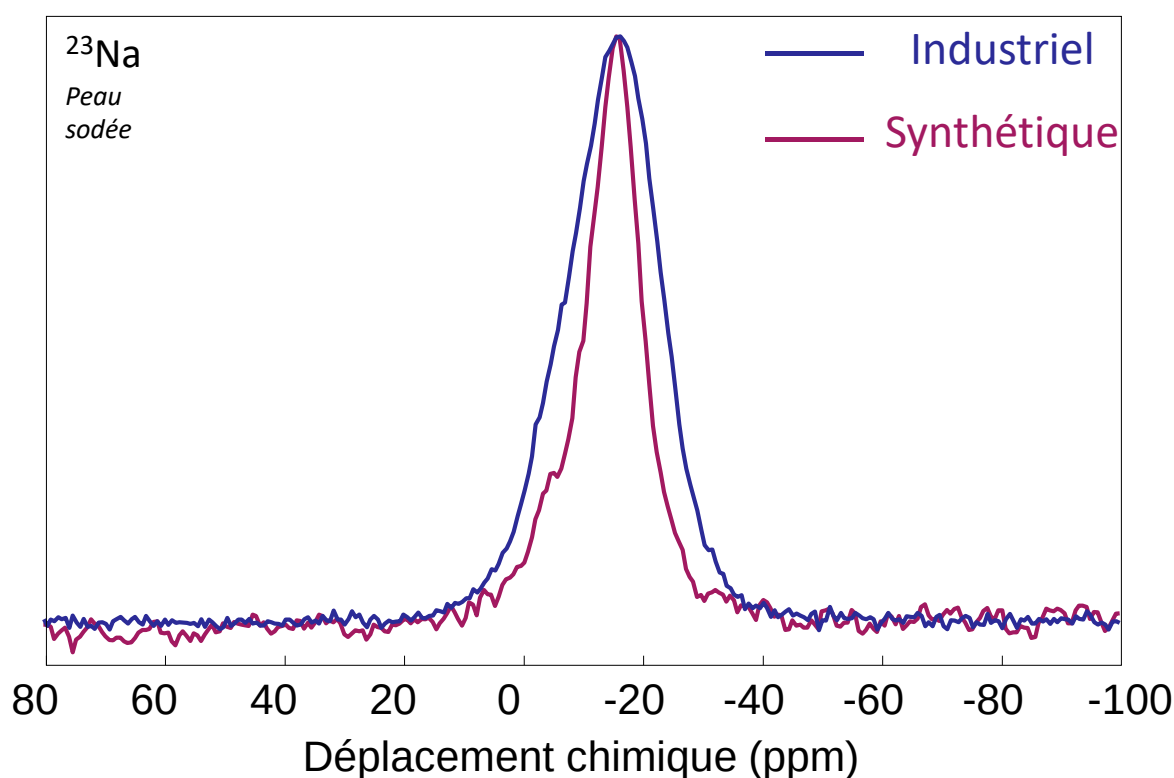


Figure 4-11 Spectre ^{23}Na RMN MAS du matériau NAZS36 RP.

Ainsi en se basant sur les différentes phases formées (tant cristallines que vitreuse), leur quantité, les microstructures observées ainsi que la structure locale des différents noyaux, on a pu observer que le **lingot NAZS36 RP prototypique est très similaire à la partie peau sodée des lingots industriels**. Des différences mineures (par exemple dans le rôle du sodium) ont cependant pu être observées. **Nous pouvons donc considérer que nous sommes capables de recréer le chemin de refroidissement de type peau sodée sur des échantillons en lévitation synthétisés par lasers.**

4.2 Modification des paramètres de synthèse

Nous avons démontré notre aptitude à recréer le chemin de refroidissement NAZS36 RP. Nous allons maintenant essayer de reproduire les autres chemins de refroidissement. De telles différences de phases entre celles présentes dans la peau du lingot industriel et celles présentes dans le bloc, nous poussent à considérer l'éventualité d'une modification de chimie globale du liquide. Pour cette raison nous avons reproduit le chemin de refroidissement d'un liquide dépourvu d'oxyde de sodium.

4.2.1 Evolution de la composition du liquide

Des synthèses ADL ont été effectuées sur un liquide **dépourvu d'oxyde de sodium**. La composition est présentée en Tableau 4-2.

	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	Na_2O
AZS36 (% _{mass})	49,3	36,5	14,2	0
AZS36 (% _{mol})	47,6	29,1	23,3	0

Tableau 4-2 Composition du liquide AZS36.

L'évolution de la température de l'échantillon au cours de la synthèse est présentée en Figure 4-12. Le traitement thermique est très similaire à celui précédemment observé pour l'échantillon NAZS36 RP, cependant l'échantillon est moins soumis aux évolutions non contrôlées de composition car il ne comporte pas d'oxyde de sodium. C'est la raison pour laquelle nous n'abaissions pas la température rapidement après le palier et procédons au refroidissement de l'échantillon en 120 s. Le liquide refroidit en approximativement $8\text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$ à la suite de quoi un accident thermique est observé ce qui signe de la cristallisation du liquide en état de surfusion.

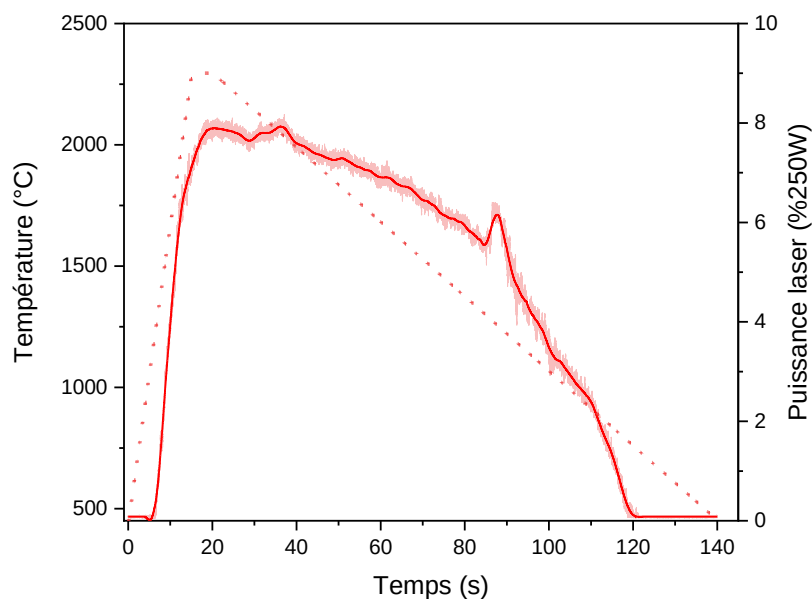


Figure 4-12 Thermogramme de l'échantillon AZS36 RP au cours de sa synthèse par ADL.

Nous avons donc analysé les phases formées par DRX. Le diffractogramme est présenté en [annexe](#) page 221 et nous permet de déterminer que l'échantillon prototypique AZS36 RP présente majoritairement de la mullite et de la zircon monoclinique ainsi que des traces de zircon quadratique et de quartz. Nos études complémentaires par affinement Rietveld avec étalon interne suggèrent aussi la présence d'une phase vitreuse à hauteur de 10 %_{mass}.

La microstructure de l'échantillon AZS36 RP qui a été observée par microscopie électronique à balayage est très similaire à celle présente dans l'échantillon NAZS36 RP (Figure 4-13). On y observe des microstructures très fines assez complexes. Il s'agit d'une microstructure en réseau TDI « *three-dimensional interpenetrating* » (Figure 4-13 B). Similairement à ce qui peut être vu dans l'échantillon NAZS36 RP, les eutectiques présents dans l'échantillon AZS 36 RP semblent s'être formés à la suite de la croissance d'un front facetté (Figure 4-13 B,2). Les échantillons sans oxyde de sodium présentent aussi des morphologies d'eutectiques résultants de la croissance d'un front de croissance courbe (Figure 4-13 B, 2).

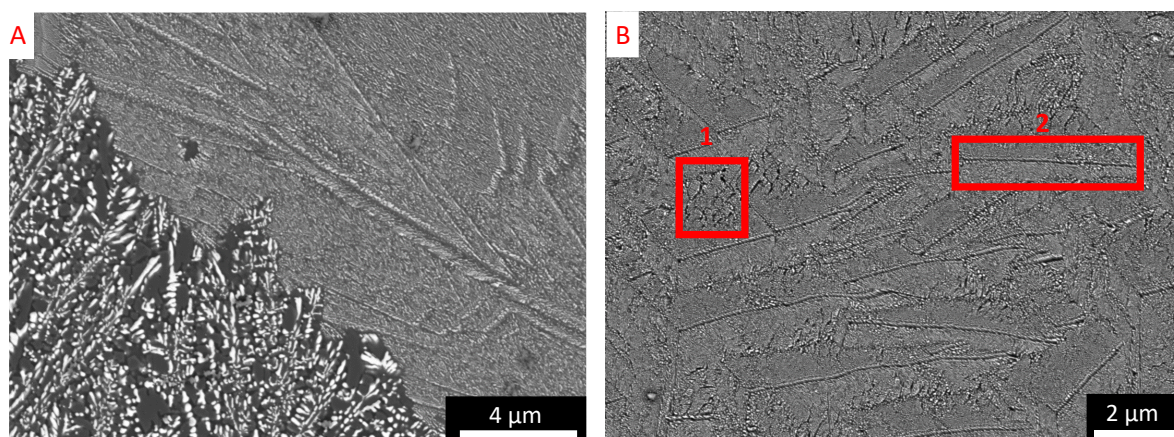


Figure 4-13 Micrographies issue de A) NAZS36 RP et B) AZS36 RP.

Les études analogues menées par résonance magnétique nucléaire du solide sont présentées en [annexe](#) (page 222) et confirment les phases observées avec les différentes méthodes de caractérisation.

Ainsi nous avons pu voir que retirer l'oxyde de sodium a pour conséquence d'empêcher la formation de corindon, cependant la mullite est toujours présente dans le matériau résiduel. **En retirant l'oxyde de sodium, nous avons donc reproduit le chemin de refroidissement non sodé du lingot industriel.**

L'obtention d'une microstructure de type peau (c'est-à-dire avec de la mullite), n'est donc pas liée à la présence ou non d'oxyde de sodium. On sait cependant que les lingots industriels sont connus pour refroidir plus rapidement en peau que dans le reste du lingot. Nous avons donc modifié la vitesse de refroidissement des échantillons.

4.2.2 Evolution de la cinétique de refroidissement du liquide

La consigne appliquée au laser comporte une vitesse de refroidissement fixée à 120 s. Cela correspond à une vitesse de refroidissement avant la cristallisation d'environ $7\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$. Au cours de l'étude nous avons fait évoluer la vitesse de refroidissements en coupant les lasers entre 0s et 10 min sur les liquides AZS36 et NAZS36. La Figure 4-14 présente les diffractogrammes de différents échantillons de composition AZS36 où les lasers ont été coupés en 120 et 240 s.

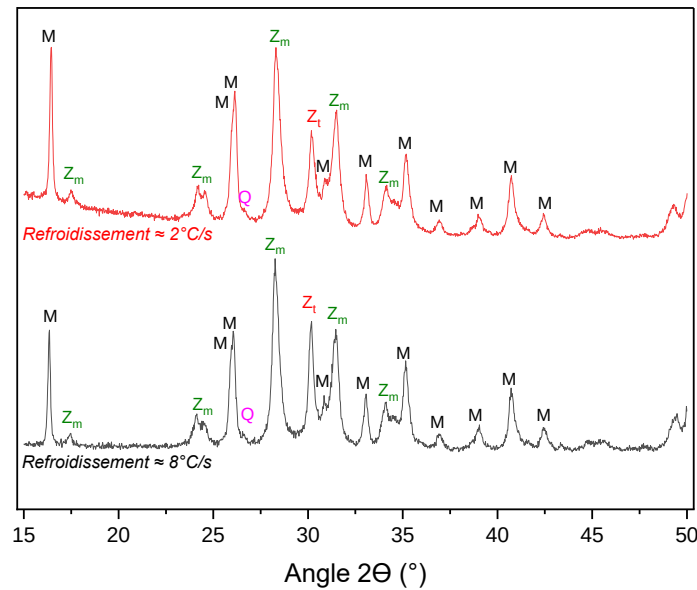


Figure 4-14 Diffractogrammes de différents échantillons obtenus ayant eu des vitesses de refroidissement différentes.

Les phases formées au cours des différents refroidissements sont dans tous les cas la zircone monoclinique, la mullite, la zircone quadratique et le quartz.

On observe qu'en fonction de la vitesse de refroidissement les phases principales composées de zircone et de mullite se forment en plus moins grande quantité mais que la formation de mullite ne peut être empêchée. Plus généralement pour les échantillons dépourvus d'oxyde de sodium :

- Dans le cas des vitesses de refroidissement les plus importantes la proportion de phase vitreuse augmente au détriment de la mullite. La zircone quadratique devient alors la phase la plus importante. En cas de trempe du liquide AZS36 un verre est alors formé.
- Dans le cas des vitesses de refroidissement plus lentes la mullite est toujours observée en grande quantité et la taille des cristallites des différentes phases augmente.

Pour les échantillons comportant de l'oxyde de sodium :

- Dans le cas des vitesses de refroidissement les plus importantes la formation de verre est évitée et la mullite est conservée pour toutes les vitesses de refroidissement sélectionnées.
- Dans le cas des vitesses de refroidissement plus lentes, la formation de zircone quadratique est évitée. La mullite se forme toujours.

Les variations de cinétique de refroidissement montrent que la formation de mullite et donc les chemins de solidification de type peau ne dépendent pas de la vitesse de refroidissement du

liquide comme supposé initialement. **La méthode de synthèse actuelle provoque la formation de mullite (et donc de chemins de refroidissement de type peau) dans une grande gamme de vitesses de refroidissement du liquide.**

4.2.3 Evolution de la méthode de cristallisation du liquide

Lors des synthèses par ADL il semble que la mullite se forme lors de chaque synthèse (hormis dans le cas d'une trempe d'un liquide AZS36). Lors des refroidissements, le liquide passe nécessairement par une étape de surfusion. Nous avons donc mis en place un protocole de synthèse spécifique reposant sur la conservation d'un infondu au cours du refroidissement du liquide NAZS36. Cet infondu est obtenu en empêchant l'échantillon brut de totalement fondre en sélectionnant une puissance laser inférieure à celle nécessaire pour fondre l'intégralité de l'échantillon. Suite aux conditions de formation de l'infondu il est difficile de contrôler sa taille et sa composition d'un essai à un autre. La méthode de synthèse est présentée en Figure 4-15. Le traitement thermique de cet échantillon étant différent de ceux utilisés précédemment pour former NAZS36 RP et AZS36 RP, nous proposons de nommer cet échantillon prototypique « NAZS36 RB ».

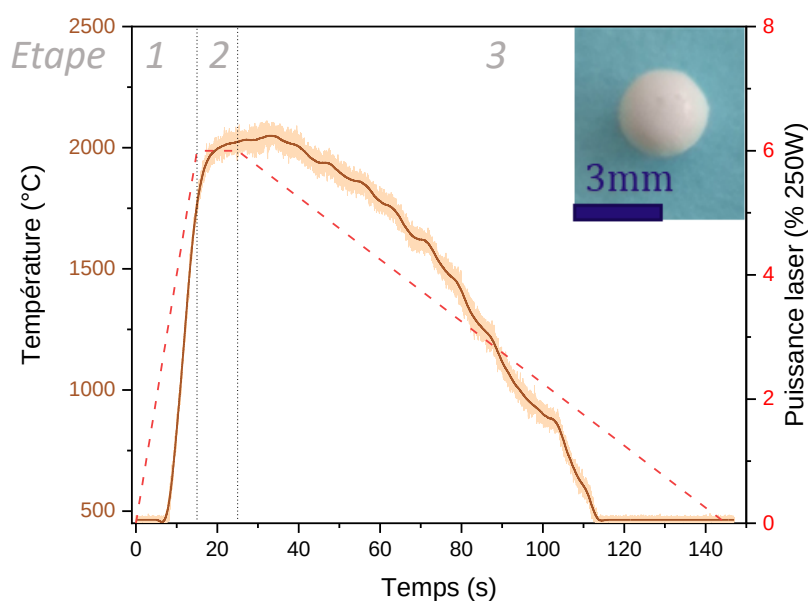


Figure 4-15 Consigne appliquée au laser (rouge haché), thermogramme correspondant à l'issue de la synthèse (orange) et signal traité (marron) et bille obtenue.

Lors du refroidissement de l'échantillon, la vitesse de refroidissement de l'échantillon atteint en moyenne d'environ $9\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 2010°C et 1640°C (c'est-à-dire avant le début de la recalescence du matériau NAZS36 RP utilisé à des fins de comparaisons). Cette vitesse est comprise entre les vitesses de refroidissement dans le cœur et la peau des lingots industriels.

Au cours de ce refroidissement aucun accident thermique n'est observé ce qui indique que l'échantillon peut vitrifier ou bien cristalliser progressivement. L'opacité de l'échantillon obtenu peut suggérer que le liquide a cristallisé au cours de son refroidissement. De plus, l'observation des images de l'échantillon au cours de sa synthèse (Figure 4-16), ainsi que la puissance laser appliquée tendent à montrer que l'échantillon au cours de son refroidissement présente un infondu.

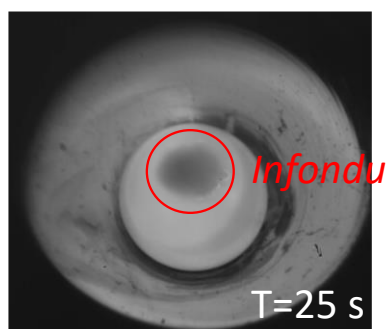


Figure 4-16 Bille de NAZS36 au début de son refroidissement pendant un traitement thermique type bloc.

La bille obtenue après synthèse a été analysée par DRX afin de déterminer si le liquide cristallisait progressivement comme suggéré par le thermogramme ou vitrifierait totalement. Le diffractogramme correspondant est présenté en Figure 4-17 B.

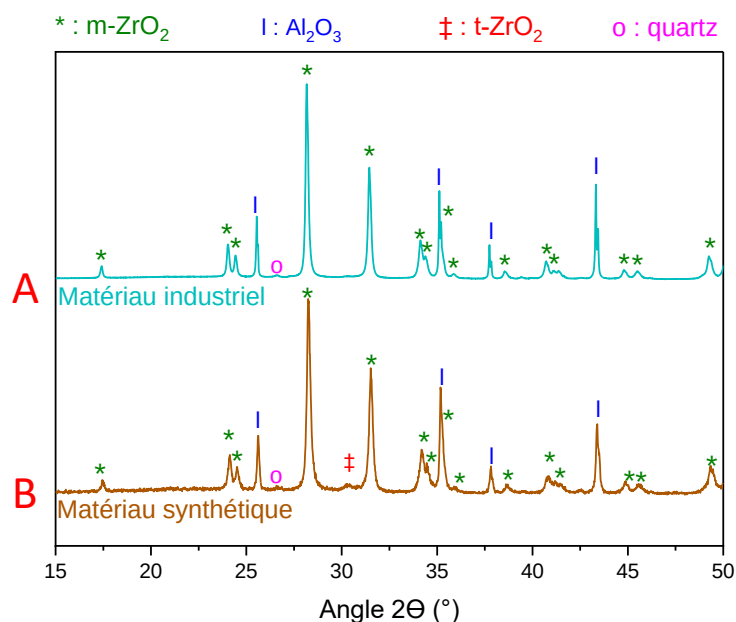


Figure 4-17 Diffractogramme (A) du bloc du matériau industriel MI36, et (B) de NAZS36 RB.

Le diffractogramme présente des pics de diffraction donc au moins une partie du liquide a bel et bien cristallisé. L'identification des phases révèle que la zirconite monoclinique ainsi que le corindon semblent être les deux phases cristallines majoritaires, mais on trouve également

minoritairement de la zirconne quadratique et du quartz. Les phases cristallisant dans l'échantillon synthétique sont extrêmement proches dans leur nature et leur proportion de celles observées au sein du matériau industriel MI36 (Figure 4-17 A). La seule différence notable entre les diffractogrammes provient de la faible quantité de zirconne quadratique formée dans NAZS36 RB.

Les phases présentes dans l'échantillon NAZS36 RB prototypique sont similaires à celles présentes dans le bloc des lingots industriels. Nous proposons par la suite d'étudier la structure et la microstructure de ces échantillons pour déterminer si nous avons pu reproduire le chemin de refroidissement du bloc dans le lingot industriel.

4.3 Synthèse prototypique du bloc

Après la synthèse de l'échantillon NAZS36 RB et l'identification des phases présentes par DRX, nous proposons une analyse microstructurale puis de structure locale de l'échantillon pour déterminer si nous avons pu reproduire le lingot industriel à échelle laboratoire.

4.3.1 Analyse microstructurale

Etude des différentes microstructures de NAZS36 RB

La bille NAZS36 RB est observée par microscopie électronique à balayage. L'image entière de la bille peut être observée en Figure 4-18 A.

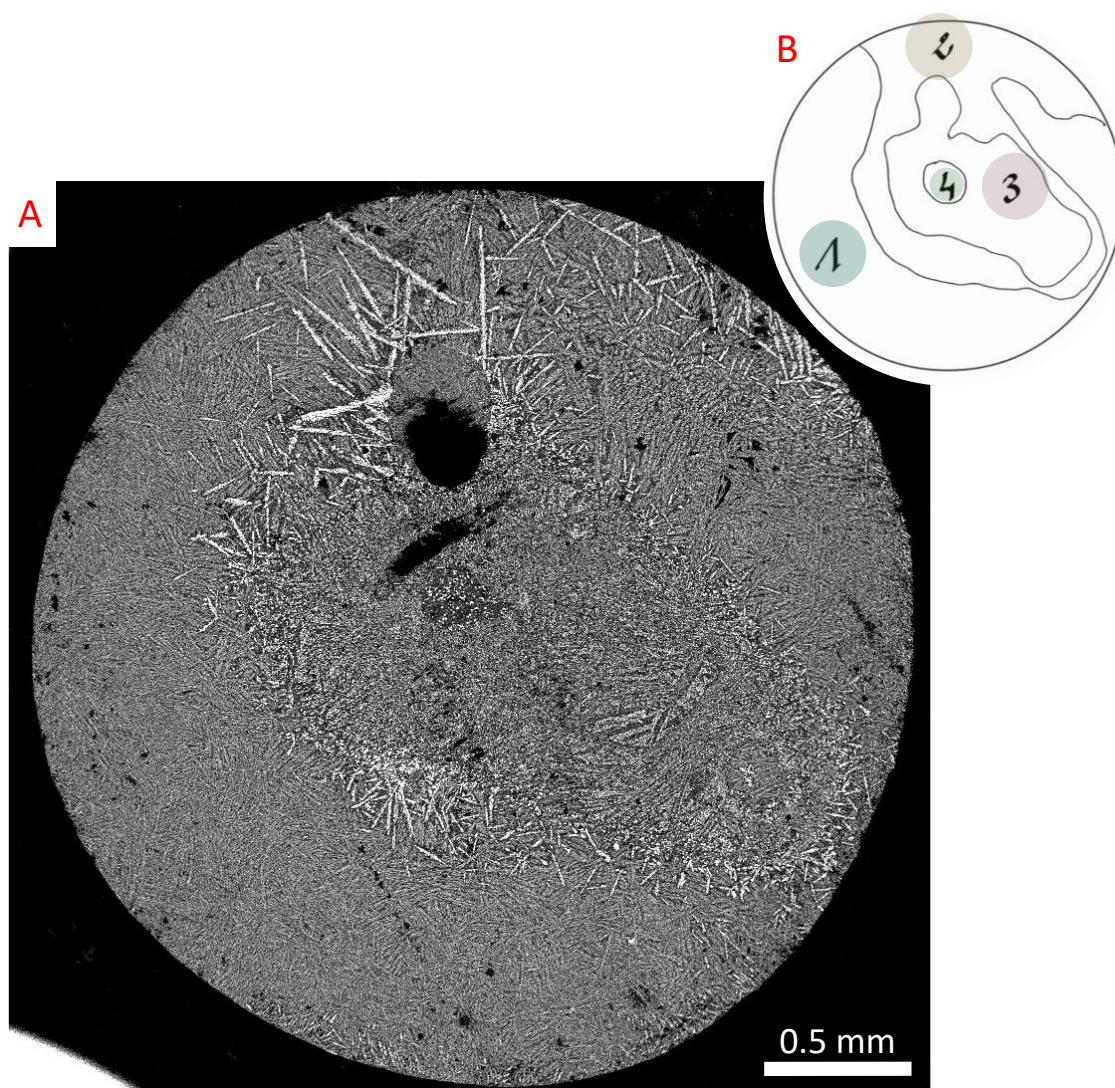


Figure 4-18 (A) Micrographie de l'échantillon ayant NAZS36 RB, et (B) schéma de la distinction entre les 4 zones microstructurales.

La microstructure n'est pas homogène au sein de l'échantillon. Quatre zones permettant de distinguer quatre types de microstructure peuvent être délimitées (Figure 4-18 B). D'après les

acquisitions vidéos au cours du traitement thermique, l'infondu devrait être placé à la surface de l'échantillon, sur la face polie présentée en Figure 4-18, l'infondu n'est pas visible.

Chaque zone possède une microstructure particulière qui peut être observée dans la Figure 4-19.

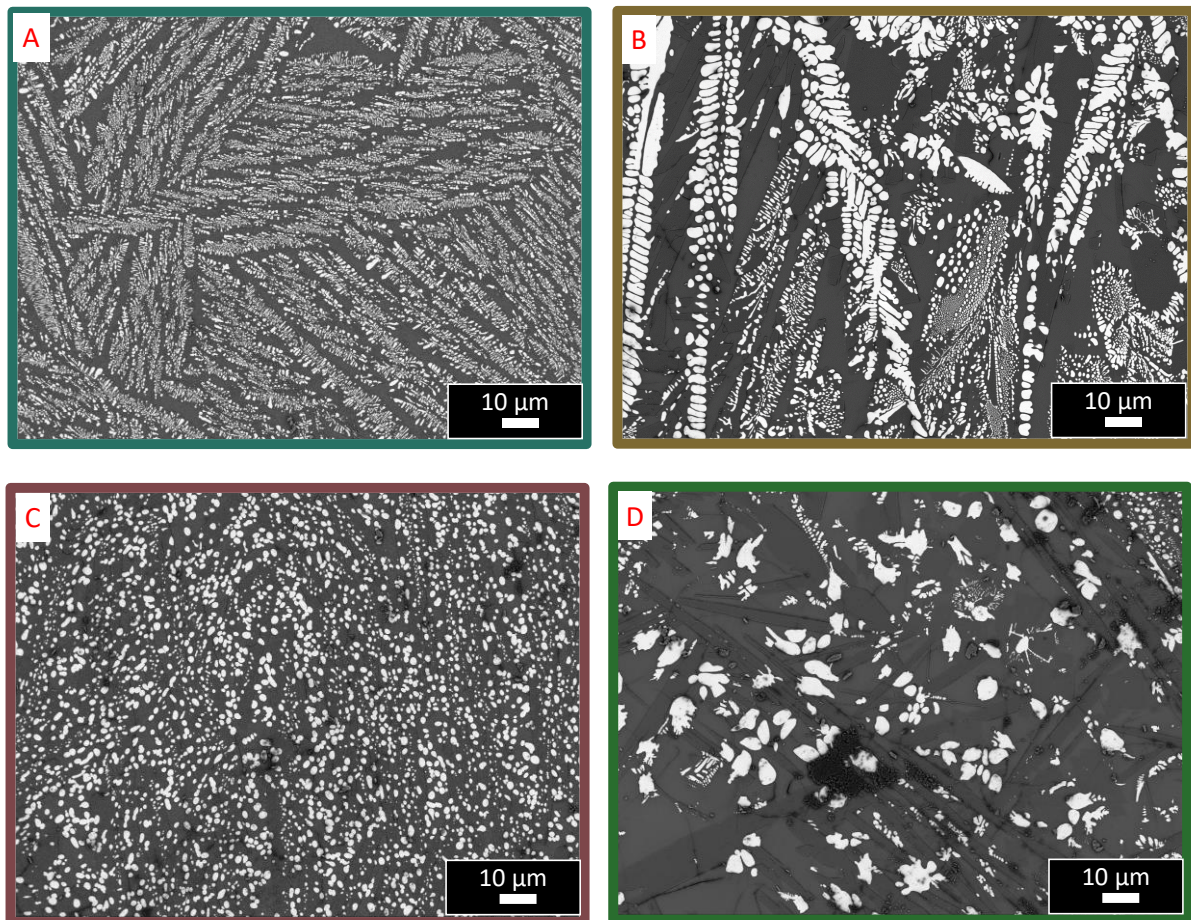


Figure 4-19 Microstructures extraites A) Zone 1, B) Zone 2, C) Zone 3, D) Zone 4.

- La première microstructure est présentée en Figure 4-19 A. Elle appartient à la zone 1 qui semble refroidir en premier. Elle est composée d'une succession de grains à morphologie eutectique. Des analyses EDS (cartographies élémentaires présentées en [Annexe](#) (page 223) permettent d'identifier que les grains eutectiques sont composés de zircon et de corindon. La phase entre les différents grains est une phase vitreuse composée de 4,3 %_{mol} de Na₂O ; 21,9 %_{mol} de Al₂O₃ ; 5,1 %_{mol} de ZrO₂ et 67,6 %_{mol} de SiO₂.
- La seconde microstructure (Figure 4-19 B) (deuxième zone) comporte une part importante de dendrites de zircon s'entrelaçant aux grains eutectiques présents dans la zone 1. La phase vitreuse y est assez fine et proche des dendrites, de ce fait la composition de la phase vitreuse n'a pas pu y être mesurée.

- La troisième microstructure (Figure 4-19 V) comporte une part importante de grains de zircon dispersés dans l'échantillon (zone zirconée). Une telle morphologie suggère que les grains de zircon sont les premiers à se former dans le liquide au cours de son refroidissement suivis par les grains de corindon et enfin par la phase vitreuse (cartographie élémentaire en [Annexe](#) page 224). La phase vitreuse a une composition différente de celle présente dans la zone eutectique. Comportant (5,2 %_{mol} de Na₂O ; 19,4 %_{mol} de Al₂O₃ ; 2,7 %_{mol} de ZrO₂ et 75,9 %_{mol} de SiO₂), elle y est bien plus riche en silice et en sodium et appauvrie en alumine et en zircon.
- Enfin la dernière zone (Figure 4-19 D) est la zone la plus petite et comporte une microstructure très différente. Cette zone au centre de la bille semble refroidir en dernier. Elle est très proche d'une porosité qui pourrait être due au fort retrait du liquide lors de la solidification du liquide. Tous comme les autres zones, on peut observer des grains de corindon et de zircon mais la quantité de phase vitreuse semble être bien plus importante dans cette zone de la bille (cartographie élémentaire présentée en [Annexe](#) page 224). La phase vitreuse a ici une composition très proche de celle présente dans la zone zirconée (Z3). En effet elle comporte (5,0 %_{mol} de Na₂O ; 19,3 %_{mol} de Al₂O₃ ; 2,5 %_{mol} de ZrO₂ et 76,6 %_{mol} de SiO₂).

Microstructures des matériaux industriels et prototypes

Les quatre types de microstructures pouvant être observés dans l'échantillon prototype NAZS36 RB peuvent être comparés aux microstructures présentes dans la partie bloc du lingot industriel. Il faut cependant noter que les ordres de grandeur de tailles de grains diffèrent suite aux différents temps de solidification des deux types de matériaux.

Nous avons rappelé en Figure 4-20 la microstructure typique pouvant y être observée. On observe globalement qu'elle est composée de grains eutectiques alumine-zircon dans une phase vitreuse ainsi que grains de zircon primaire isolés dispersés dans une phase vitreuse. Les grains de zircon primaire et les grains eutectiques sont très proches dans la microstructure des lingots industriels MI36. Rares sont les zones de grains strictement eutectiques ou de zircon primaire comme c'est le cas dans les matériaux prototypes. Lorsque les zones sont présentes, elles sont de très petites tailles (Figure 4-20 B et C).

Les zones de type grains de zircon dendritiques ne sont pas présentes dans MI36 comme on peut les voir dans NAZS36 RB. Quelques grains de forte croissance de zircon sont présents et isolés dans la microstructure (Figure 4-20 D).

Aucune microstructure de type « dernier liquide » comme observée dans NAZS36 RB n'a été vue dans MI36.

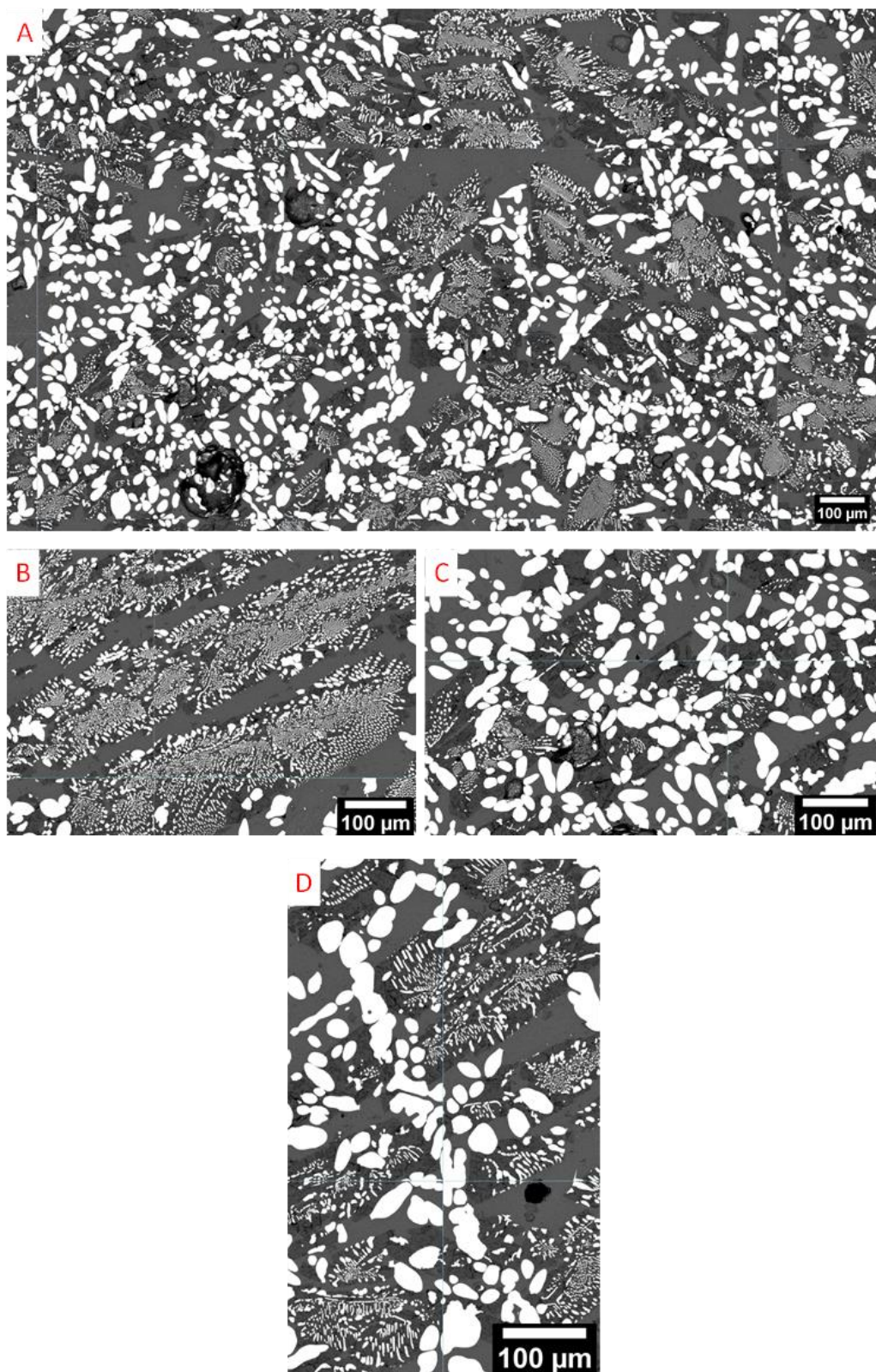


Figure 4-20 Microstructure présente dans le bloc des matériaux industriels MI36 avec A) Microstructure représentative, B) zone majoritairement eutectique, C) zone comportant une majorité de grains de zircone primaire et D) zone de forte croissance de grains de zircons.

La comparaison des microstructures permet de voir que l'échantillon prototypique NAZS36 RB est assez proche du matériau industriel. Il est possible de recréer les mêmes types de microstructure et de phases que celles présentes dans les lingots industriels.

4.3.2 Analyse de la structure locale par RMN MAS

Expériences ^{27}Al RMN MAS

La Figure 4-21 permet d'observer le spectre RMN MAS ^{27}Al sur l'échantillon NAZS36 RB. Tout comme pour l'échantillon industriel MI36, on peut observer deux raies de résonance bien distinctes que nous avons précédemment attribuées aux espèces aluminium présentes dans la phase vitreuse et celles présentes dans le corindon pour les matériaux industriels MI36 ([chapitre 3](#) page 104).

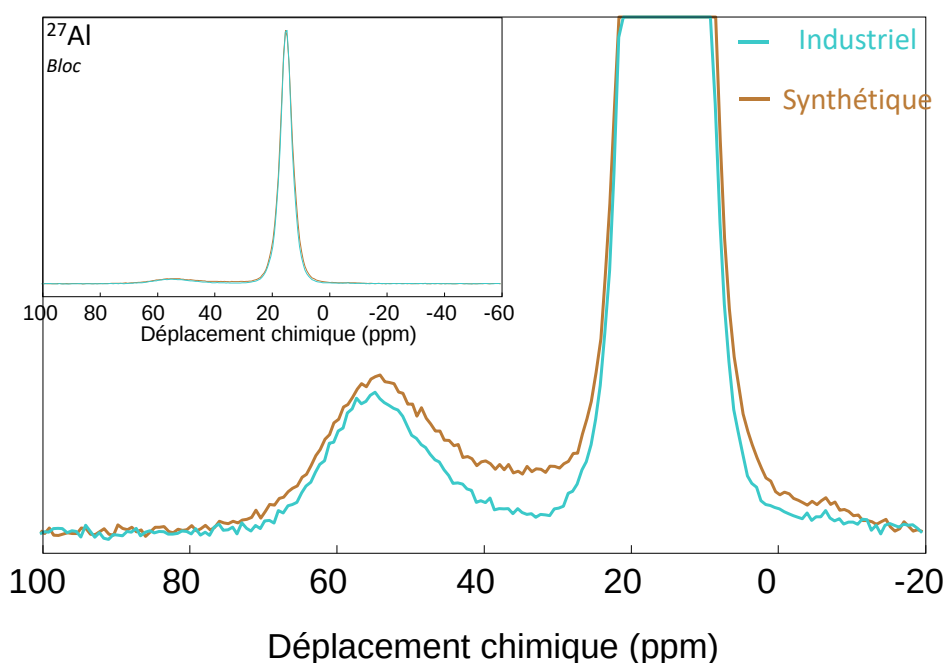


Figure 4-21 Spectres ^{27}Al RMN MAS du matériau synthétique NAZS36 RB et du matériau industriel MI36 (partie bloc).

Une déconvolution du spectre est proposée en [annexe](#) page 225 elle suit la même déconvolution que celle proposée précédemment pour la même analyse effectuée sur MI36 ([chapitre 3](#) page 104). On peut observer sur la Figure 4-21 que le matériau NAZS36 RB semble présenter plus d'espèces aluminium présentes dans la phase vitreuse que le matériau industriel. La quantification extraite grâce aux simulations des spectres semble suggérer le contraire (Tableau 4-3). Nous suspectons que la quantité de phase vitreuse présente dans NAZS36 RB est sous-estimée par la simulation. En effet la simulation de la phase vitreuse de NAZS36 RB est basée sur la phase vitreuse industrielle (PV_MI36 (page 121)), donc si la nature de la phase vitreuse diffère entre les matériaux industriels et synthétiques, alors le modèle est mal adapté car les

quantités d'espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 peuvent différer. En observant le spectre le signal semble accentué aux environs de 40 ppm et en dessous, ce qui suggère plus d'espèces AlO_5 dans l'échantillon NAZS36 RB.

	Environnement	Proportion (%)
Synthétique (NAZS36 RB)	Al_2O_3	92,8
	Phase vitreuse	7,2
Industriel (MI36)	Al_2O_3	92,4
	Phase vitreuse	7,6

Tableau 4-3 Quantification de la proportion des espèces aluminium dans la phase vitreuse et le corindon des échantillons synthétiques et industriels type bloc.

Expériences ^{23}Na RMN MAS

L'observation de l'environnement du sodium-23 dans le matériau synthétique NAZS36 RB permet de donner des informations supplémentaires sur la phase vitreuse. La Figure 4-22 permet de comparer les spectres sodium sur les matériaux industriels et synthétiques de type bloc.

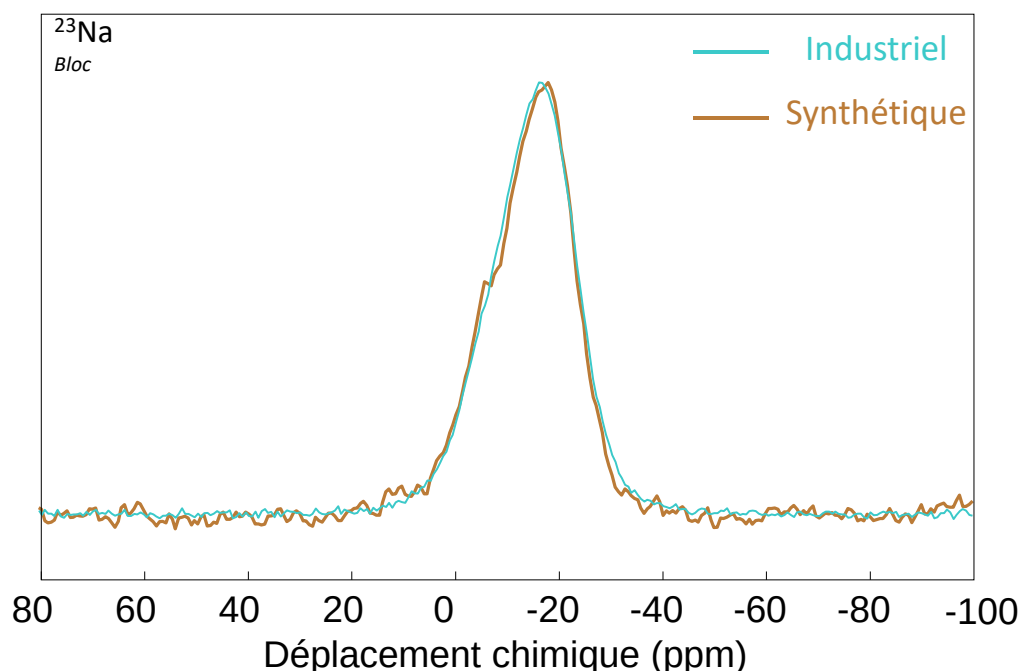


Figure 4-22 Spectres RMN MAS ^{23}Na sur le bloc d'un échantillon industriel MI36 et un échantillon synthétique NAZS36 obtenu après un refroidissement en condition de bloc.

Les deux spectres sont quasi identiques suggérant les mêmes environnements du sodium pour les matériaux prototypes et industriels.

Globalement, les expériences RMN ont montré qu'à l'échelle locale les échantillons de bloc MI36 et les échantillons NAZS36 RB sont extrêmement proches.

Au travers de cette étude de l'échantillon NAZS36 RB, nous avons montré par RMN, DRX et MEB que les échantillons synthétique et industriels sont tous deux très proches de par les phases présentes mais aussi certaines morphologies des grains présents. **Nous pouvons donc conclure que la nature des phases, certaines microstructures et la structure à l'ordre local de la partie bloc des échantillons industriels peuvent être reproduites avec des synthèses par lévitation aérodynamique en provoquant la cristallisation du liquide sans étape de surfusion.**

4.3.3 Recuit de l'échantillon NAZS36 RB

La formation du cœur des lingots industriels est effectuée lorsque le bloc refroidit lentement. Cela équivaut donc à ce que le bloc soit maintenu à des températures élevées pendant des périodes plus longues ce qui permet la croissance de phases cristallines dans la phase vitreuse ([chapitre 3](#) page 126).

Un traitement thermique supplémentaire sur l'échantillon NAZS36 RB permet de simuler un long refroidissement de l'échantillon. En effet, la synthèse par ADL de l'échantillon NAZS36 RC (c'est-à-dire NAZS36 RB ayant subi un traitement thermique) aurait nécessité de très longs traitements thermiques avec les lasers qui auraient pu provoquer des évolutions de composition du matériau et surtout des problèmes de sécurité. Nous avons donc appliqué un traitement thermique dans un four électrique à un échantillon NAZS36 RB de 1200 °C pendant 200 h pour obtenir l'échantillon NAZS36 RC.

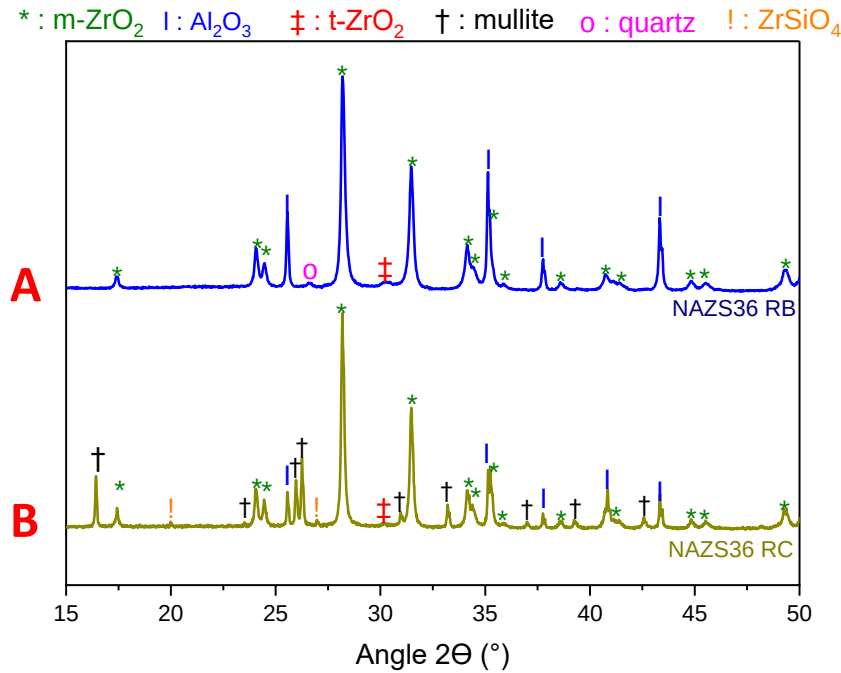


Figure 4-23 Diffractogrammes de A) l'échantillon NAZS36 RB et B) l'échantillon NAZS36 RC.

Du fait de la méthode de synthèse de l'échantillon NAZS36 RC, nous proposons de comparer son diffractogramme (Figure 4-23 B) à celui de l'échantillon NAZS36 RB (Figure 4-23 A), c'est-à-dire le diffractogramme de l'échantillon avant le traitement thermique.

Tout comme l'échantillon NAZS36 RB, l'échantillon NAZS36 RC comporte de la zircone monoclinique, du corindon et des traces de zircone quadratique. Cependant on observe de la mullite ainsi que des traces de zircon et aucune trace de quartz. La recuit de la phase vitreuse, tout comme l'a montré celui de la phase vitreuse présentée dans le [chapitre 3](#) page 126, mène à la cristallisation de la mullite et également du zircon sous forme de traces. L'observation de zircon dans ce cas est due au temps de recuit très long (200 h) excédent largement le temps de la phase vitreuse industrielle PVZ_MI36. Les prédictions thermodynamiques de la recuisson de la phase vitreuse montrent bien que la formation de mullite ainsi que de zircon sont attendues. Nous avons donc montré qu'en combinant la synthèse ADL de NAZS36 RB à un traitement thermique complémentaire, **il est possible de reproduire la partie cœur du lingot industriel.**

4.4 Discussion autour des matériaux synthétiques

4.4.1 Synthèse des chemins de refroidissement prototypiques

Au cours de ce chapitre nous avons donc présenté différents chemins de refroidissement synthétisés par ADL. Un résumé des phases cristallines présentes déterminées par DRX est présenté en Tableau 4-4.

	Echantillon	Baddeleyite	Corindon	Mullite	Zircone quad.	Zircon	Quartz
Coeur	Industriel <i>MI36 Coeur</i>	X	X	X		Traces	
	Prototypique <i>NAZS36 RC</i>	X	X	X			
Bloc	Industriel <i>MI36 Bloc</i>	X	X				
	Prototypique <i>NAZS36 RB</i>	X	X		Traces		Traces
Peau sodée	Industriel <i>MI36 Peau sodée</i>	X	X	X			
	Prototypique <i>NAZS36 RP</i>	X	X	X	X		Traces
Peau non sodée	Industriel <i>MI36 Peau non sodée</i>	X		X			
	Prototypique <i>AZS36 RP</i>	X		X	X		Traces

Tableau 4-4 Phases cristallines présentes dans les échantillons industriels et prototypiques.

On peut donc observer les similitudes fortes entre les échantillons prototypiques et les échantillons industriels. On observe néanmoins certaines différences :

- L'échantillon NAZS36 RC présente des traces de zircon dues à l'important temps de recuit de l'échantillon NAZS36 RB.
- L'échantillon NAZS36 RB présente deux phases cristallines (la zircone monoclinique et le corindon) ainsi qu'une phase vitreuse. Mais on observe aussi des traces de zircone quadratique ainsi que de quartz. Nous attribuons la présence de ces deux phases supplémentaires à la vitesse de refroidissement très forte de l'échantillon au cours de sa synthèse. Le quartz peut également résulter de la préparation des échantillons dans un mortier en agate.
- Les échantillons NAZS36 RP et AZS36 RP présentent tous deux les mêmes phases cristallines que les échantillons industriels de peau. On observe cependant dans les deux cas la présence de zircone quadratique de façon non négligeable dans l'échantillon. Il est possible que du fait de vitesses de solidification trop importantes, la zircone quadratique ne puisse pas se transformer en intégralité en zircone monoclinique.

Ainsi les matériaux prototypes ont des phases très proches de celles trouvées dans les matériaux industriels. Les différences sont trouvées à l'état de traces ou de phases minoritaires au sein des matériaux prototypes. **Nous parvenons donc à recréer les différents chemins de refroidissement du liquide dans les échantillons industriels en synthétisant des échantillons prototypes par lévitation.**

Les échantillons NAZS36 RB et NAZS36 RC ont été obtenus en conservant un infondu dans l'échantillon tandis que les échantillons NAZS36 RP et AZS36 RP sont issus du refroidissement d'un échantillon complètement liquide.

4.4.2 Conditions de refroidissement du liquide

Liquide en présence d'un infondu

Les échantillons NAZS36 RB sont obtenus en faisant refroidir le liquide au contact d'un infondu. La présence de cet infondu peut avoir deux impacts. D'une part le liquide résiduel peut avoir une composition différente appauvrie en oxydes présents dans l'infondu, d'autre part les phénomènes à l'origine de la cristallisation du liquide peuvent différer de ceux présents dans le cas de la synthèse de NAZS36 RP ou AZS36 RP.

Composition du liquide

La nature de l'infondu (composition et taille) est difficile à contrôler et à reproduire et nous ne sommes donc pas en mesure de définir sa composition. Nous avons cherché à définir la composition du matériau hors infondu par analyse EDS. Chaque zone distinguée en page 160 de l'échantillon NAZS36 RB a une composition propre (Figure 4-24). Les analyses chimiques montrent que les taux d'alumine, de silice et d'oxyde de sodium sont supérieurs à la composition nominale contrairement au taux de zircone qui lui est inférieur. Ces analyses permettent d'observer la relation entre la composition, la microstructure et les diffusions des espèces au cours du refroidissement. Il semblerait que la cristallisation progressive ait un rôle sur la diffusion des espèces ce qui mène à des changements de composition du liquide. Les différentes microstructures résultent de ces phénomènes.

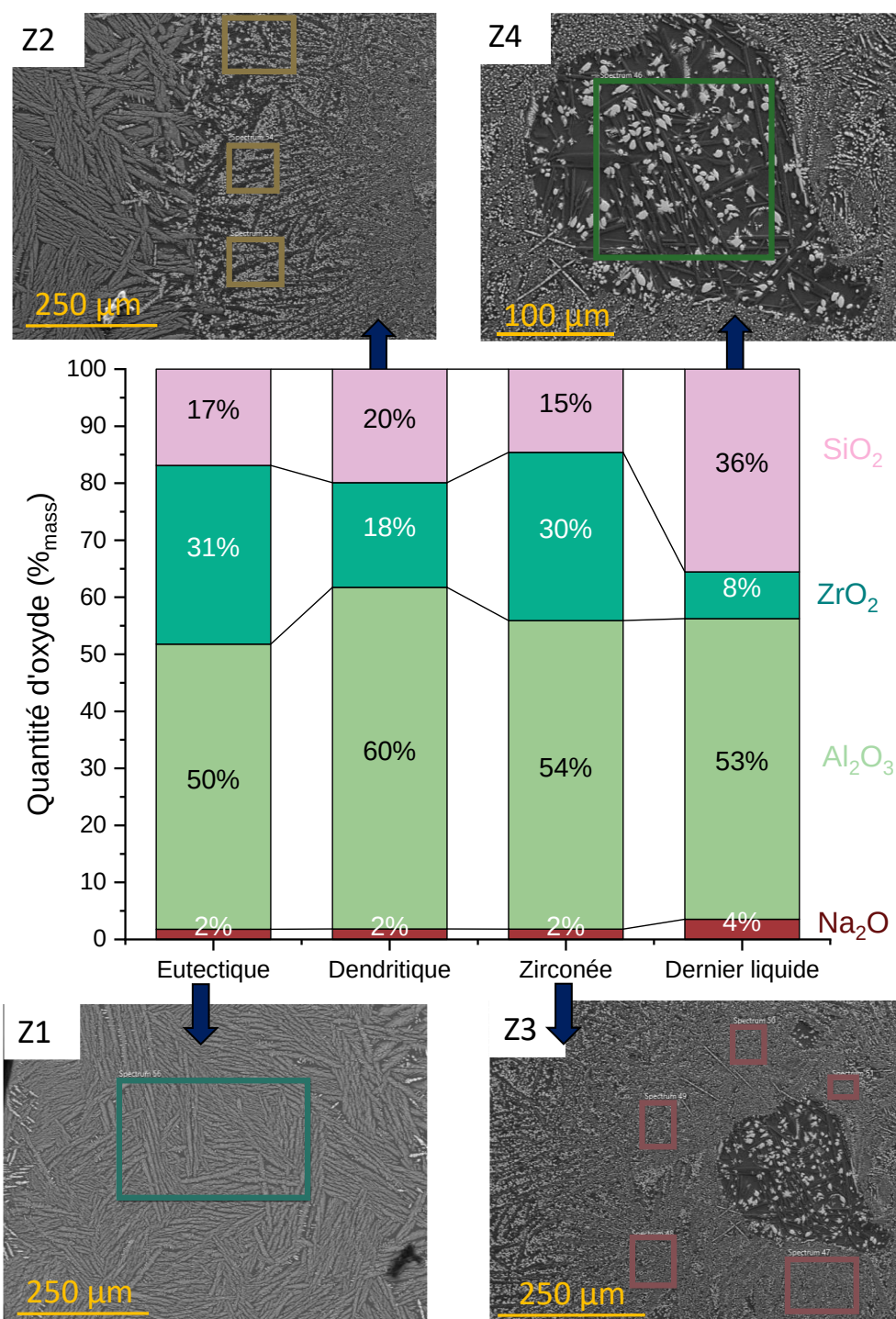


Figure 4-24 Comparaison des compositions par analyse EDS entre les différentes zones microstructurales de NAZS36 RB. Les rectangles représentent les domaines analysés dans les différentes zones identifiées.

Phénomène de nucléation

La synthèse de l'échantillon NAZS36 RB est réalisée à partir du refroidissement d'un liquide au contact d'un infondu. L'absence de pic exothermique sur le thermogramme de l'échantillon NAZS36 RB semble indiquer une cristallisation progressive résultant de la présence de l'infondu.

Les synthèses menées par ADL permettent de limiter les contacts de l'échantillon avec toute surface / interface extérieure qui pourrait agir comme une source de nucléation hétérogène supplémentaire. En absence d'infondu, nous avons observé de façon invariable que liquide surfond au cours de son refroidissement avant de cristalliser après un phénomène de recalescence. La présence de l'infondu au contact du liquide semble donc empêcher le passage du liquide en état de surfusion avant sa cristallisation. A la place, la température du liquide diminue jusqu'à la totale solidification de l'échantillon.

Nous supposons que l'infondu joue le rôle d'un catalyseur des phénomènes de nucléation qui va permettre aux germes d'entrer en contact avec lui. Selon le mouillage de l'infondu, le germe aura une énergie de surface plus ou moins grande ce qui peut entraîner une hausse du taux de nucléation ([chapitre 1](#)). De même, **la présence de l'infondu semble de faciliter la nucléation et donc la cristallisation du liquide en favorisant spécifiquement la formation d'alumine au détriment de la mullite entraînant ainsi la micro- structure de type bloc**. L'infondu peut modifier la composition du liquide qui cristallise progressivement au cours du refroidissement de l'échantillon. Dans un lingot industriel on peut imaginer la présence d'infondus qui provoquent la formation de microstructure de type bloc. Le cœur n'est en réalité qu'un bloc ayant subi un traitement thermique différent.

Cristallisation du liquide en état de surfusion

Les synthèses des échantillons NAZS36 RP et AZS36 RP ont été obtenues après cristallisation du liquide surfondu. Cette cristallisation mène pour les deux échantillons à la détection de mullite d'après la diffraction des rayons X contrairement à l'échantillon NAZS36 RB. La formation de mullite exclusivement dans les échantillons de type RP (hors NAZS36 RC qui est un cas particulier suite au traitement thermique appliqué après première synthèse de NAZS36 RB) permet de supposer que l'absence d'infondu à l'amorce du refroidissement des liquides permet la surfusion des liquides. Ce phénomène est d'autant plus plausible que la synthèse par lévitation est connue pour faciliter la surfusion du liquide en limitant les phénomènes de cristallisation hétérogène (méthode sans contact) ce qui favorise la formation de phases métastables [91, 150]. Ainsi à la recalescence le liquide homogène de haute température cristallise de façon globale et rapide de sorte à permettre la formation de mullite. L'observation de microstructures fines présentes dans les échantillons obtenus après solidification du liquide surfondu confirme cette hypothèse. En effet la finesse des microstructures suggère que la formation des phases est réalisée de façon brutale lors de la recalescence. On peut supposer que la vitesse de cristallisation du liquide surfondu complexifie

les phénomènes de diffusion. Ainsi au même titre que l'oxyde de sodium reste piégé dans le réseau, une part importante d'aluminium est incorporée dans la mullite. Celle-ci cristallise finement sous forme de matrice mal cristallisée avec la zirconie pour former des grains à morphologie eutectique.

L'étude des microstructures de ces échantillons permet de déterminer que la cristallisation de type peau mène principalement à la formation de structures très fines. **La présence d'oxyde de sodium n'empêche donc nullement la formation de mullite** comme en atteste les microstructures observées. Nous pouvons supposer que **la cristallisation d'un liquide surfondu est à l'origine de la présence de mullite dans le matériau et donc des deux chemins de refroidissement de type peau**. Au sein des lingots industriels, la partie du liquide refroidissant le plus rapidement pourrait cristalliser avant sa cristallisation ce qui mènerait à ce type de micro-structure.

4.5 Conclusion

Ce chapitre permet de présenter la synthèse des différents chemins de refroidissement par lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser. Au cours de ce chapitre **nous avons été capables de recréer tous les chemins de refroidissement observés dans le lingot industriel.**

Avec un même liquide de composition NAZS36 et des vitesses de refroidissement similaires nous avons été en mesure de synthétiser le chemin de type « bloc » et de type « peau sodée ». Pour ce faire, la synthèse du bloc a été réalisée en conservant un infondu dans l'échantillon avant le début du refroidissement du liquide et la synthèse de la peau sodée, en cristallisant globalement le liquide surfondu dépourvu d'infondu à l'amorce du refroidissement du liquide. Cette synthèse est intéressante car elle montre que la microstructure des échantillons ne dépend pas ici de la composition du liquide (présence ou non d'oxyde de sodium notamment) ou bien de la cinétique (trempe ou refroidissement contrôlé), mais du type de cristallisation progressif ou global d'un liquide surfondu ou non que nous contrôlons ici grâce à la présence ou non d'un infondu.

Nous supposons que la présence de cet infondu a un fort impact sur les phénomènes de nucléation qui deviennent alors nécessairement hétérogènes. La cristallisation a alors lieu de façon progressive et le liquide ne passe pas une zone de surfusion (cas de NAZS36 RB). Au contraire, en cas d'absence d'infondu, la synthèse par ADL permet au liquide d'entrer en surfusion avant sa cristallisation globale (NAZS36 RP).

Les chemins de refroidissement du type lingot cœur et lingot non sodée ont également été reproduits. NAZS36 RC peut être obtenu en appliquant un long traitement thermique à un échantillon NAZS36 RB à des températures élevées pour reproduire l'effet d'un recuit long du lingot industriel. AZS36 RP a été obtenu après la cristallisation d'un liquide AZS36 surfondu de façon identique à la synthèse de NAZS36 RP. La comparaison des microstructures de AZS36 RP et NAZS36 RP a montré que **la présence d'oxyde de sodium n'a aucun effet sur la formation de mullite mais a un impact sur la présence ou non de corindon dans la microstructure finale de l'échantillon.**

Nous n'avons pu qu'émettre des hypothèses sur (i) l'effet de la présence d'un infondu dans le liquide au début de son refroidissement et (ii) la cristallisation d'un liquide surfondu. Le prochain chapitre est dédié à une observation *in situ* des changements structuraux des liquides au cours des chemins de refroidissement responsables de la formation de nos différents lingots prototypes précédemment identifiés.

Chapitre 5

5. Etudes *in situ* des chemins de refroidissement

Dans ce chapitre nous étudierons les changements structuraux et dynamiques dans différents liquides, dont les liquides suivant les chemins de refroidissement présents dans les lingots prototypes que nous avons identifiés dans le chapitre précédent. Ces analyses seront effectuées grâce à une méthode développée au cours de ce travail de thèse : la résonance magnétique nucléaire in situ à haute température et très haut champ magnétique.

L'objectif du chapitre 5 est d'observer les changements structuraux du liquide au cours des différents chemins de refroidissement que nous avons étudiés dans le cadre de cette étude. Les propriétés des lingots industriels sont liées aux phases présentes dans l'échantillon qui résultent du comportement des atomes présents dans le liquide au cours de son refroidissement. Parce que certains noyaux d'études sont abondants à 100%, ont des rapports gyromagnétiques élevés et de bonnes propriétés relaxationnelles, nous proposons d'étudier par RMN *in situ* les comportements de deux noyaux : l'aluminium 27 et le sodium 23.

Nous avons sélectionné différents liquides pour comprendre le comportement de l'aluminium et du sodium au cours de leur refroidissement et avoir une meilleure compréhension des mécanismes de solidification dans les lingots prototypes et donc les lingots industriels.

Quatre liquides aux compositions différentes ont été étudiés. Chacun a suivi un refroidissement en fonction de sa composition (Tableau 5-1). Nous avons étudié des liquides de composition NAZS36 car il s'agit de la composition cible des lingots industriels. Pour évaluer l'impact du sodium, nous avons également sélectionné la composition sans sodium (AZS36). Enfin, étant donnée la présence de mullite (2 :1) et d'alumine dans les échantillons solides, ces deux matériaux ont également été étudiés. Chaque liquide a subi un refroidissement de type peau (c'est-à-dire passage par le liquide surfondu) en 120 s, à l'exception de l'alumine (passage par la surfusion mais trempe) et de l'échantillon NAZS36 RP (traitement thermique avec présence d'un infondu mais refroidissement en 120s).

Liquide	Composition	Refroidissement	Type de refroidissement
Liq A	Alumine	Surfondu + R0	-
Liq AS	Mullite	Surfondu + R120	-
Liq AZS	AZS36	Surfondu + R120	AZS36 RP
Liq NAZS	NAZS36	Surfondu + R120	NAZS36 RP
Liq NAZS	NAZS36	Infondu + R120	NAZS36 RB

Tableau 5-1 Plan expérimental suivi dans le chapitre. Les temps R0 et R120 concernent le temps pour couper les lasers en 0 s (trempe) et en 120 s respectivement.

5.1 Etude RMN *in situ* à haut champ magnétique (17,6 T)

5.1.1 Analyse des données *in situ*

Les expériences ont été menées à 17,6 T avec un dispositif expérimental spécialement développé pour ce travail. Le choix du très haut champ magnétique a été principalement motivé par le gain en sensibilité par rapport aux champs magnétiques précédemment utilisés (7 T et 9,4 T). Les conditions d'acquisition ont permis d'obtenir un spectre toutes les 10 ms. Chaque spectre est acquis à un temps et une température donnés. A l'état liquide, chaque spectre est constitué d'une unique raie correspondant aux différentes espèces observées en échange rapide les unes avec les autres. Nous avons simulé chaque spectre à l'aide du logiciel Dmfit [120] pour extraire trois paramètres : l'aire de la raie, sa position et sa largeur à mi-hauteur.

Aire de la raie de résonance

L'aire de la raie de résonance est déterminée en intégrant la raie de résonance obtenue. L'intégrale des spectres est proportionnelle au nombre d'atomes contribuant au signal du spectre, c'est ce qu'on appelle l'aimantation macroscopique du système. Dans les conditions de haute température, cette aimantation suit la loi de Curie telle que décrite par l'Equation 5-1. Si le spectre est acquis dans des conditions quantitatives (respect du délai de recyclage pour un retour complet à l'équilibre) on peut lier l'évolution de l'intégrale à la quantité de noyau détectée et à la température. Dans notre cas d'étude, l'observation de l'intégrale nous donne des indications sur la formation des différents environnements.

$$M = \frac{N\gamma^2\hbar^2B_0I(I+1)}{3kT} \quad \text{Equation 5-1}$$

Avec N, le nombre d'atomes par unité de volume ; γ , le rapport gyromagnétique ($\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$) ; $\hbar$, la constante de Planck réduite ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-1}$) ; B_0 , le champ magnétique externe (T) ; I, le nombre de spin ; k, la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$) et T, la température (K).

On peut noter que l'aimantation est proportionnelle au nombre d'atomes, au champ magnétique externe et inversement proportionnelle à la température. De ce fait l'aire de la raie de résonance est essentiellement dépendante de la température et des variations de quantité de liquide.

La position de la raie de résonance

La position de la raie de résonance est déterminée en observant le déplacement chimique des lorentziennes utilisées pour simuler chaque spectre. Le déplacement chimique dans ce liquide fondu est donné par l'Equation 5-2. Il s'agit de la moyenne pondérée de toutes les espèces présentes dans le liquide, ces dernières étant en échange rapide (temps infiniment plus rapide

que le temps de mesure RMN). Même si c'est une position « moyenne » (barycentre), l'étude de la position de cette raie unique permet donc d'obtenir des informations sur la chimie et donc la spéciation du liquide.

$$\delta = \sum_{i=0}^n X_i \cdot \delta_{iso}^i \quad \text{Equation 5-2}$$

Avec δ , le déplacement chimique moyen du liquide (ppm) ; X_i , la proportion d'espèces i ; et δ_i , le déplacement chimique de l'espèce i (ppm).

Largeur à mi-hauteur des spectres

La largeur à mi-hauteur est le dernier paramètre que nous observons sur chaque spectre. La forme de la raie pour un liquide de haute température est lorentzienne, ce qui signifie que le mécanisme qui la contrôle est relaxationnel. La largeur à mi-hauteur obtenue d'un spectre effectué sur un noyau quadripolaire peut dans le cas des liquides à haute température être définie comme dans l'Equation 5-3 [34, 151].

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{10} \pi^2 \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} C_{Q\eta}^2 \tau_c = \pi \nu_{1/2} \quad \text{Equation 5-3}$$

Avec, T_1 le temps de relaxation longitudinal, T_2 le temps de relaxation transverse, I le nombre de spin, $C_{Q\eta}$ le couplage quadripolaire dynamique, τ_c le temps de corrélation et $\nu_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur (Hz).

Pour que cette équation soit validée, il faut que la condition $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$ soit confirmée. Cela signifie que le liquide est en condition de rétrécissement extrême. Gaubil [34] et Coutures [152] ont montré que les liquides AZS et d'alumine entraient en régime de rétrécissement extrême respectivement. Nous postulons donc que c'est le cas pour l'ensemble des liquides de notre étude. Nous verrons par suite que ce n'est pas forcément le cas.

5.2 Comportement de liquides simples

Au cours de ces études nous avons étudiés différents liquides simples afin de comprendre le comportement de l'aluminium pendant son refroidissement. Les liquides ont été sélectionnés en observant les phases cristallines formées dans le cadre des différents chemins de refroidissement. Nous avons donc cherché à observer dans un premier temps le refroidissement d'une bille d'alumine (Al_2O_3), il s'agit du liquide le plus simple que nous pouvons étudier. Puis nous avons étudié le refroidissement d'une mullite fondue.

5.2.1 Etude de l'alumine par RMN *in situ*

Al au cours du traitement thermique complet de l'alumine

Un traitement thermique sur une bille d'alumine a été effectué lors d'expériences de RMN *in situ*. Ce traitement thermique visait à observer le refroidissement rapide (les lasers sont coupés en 0 s) d'une alumine. Au cours du traitement thermique, un spectre est enregistré toutes les 10 ms et quatre spectres sont accumulés pour augmenter la qualité du résultat. De fait, la fréquence d'acquisition des spectres est de 25 par secondes.

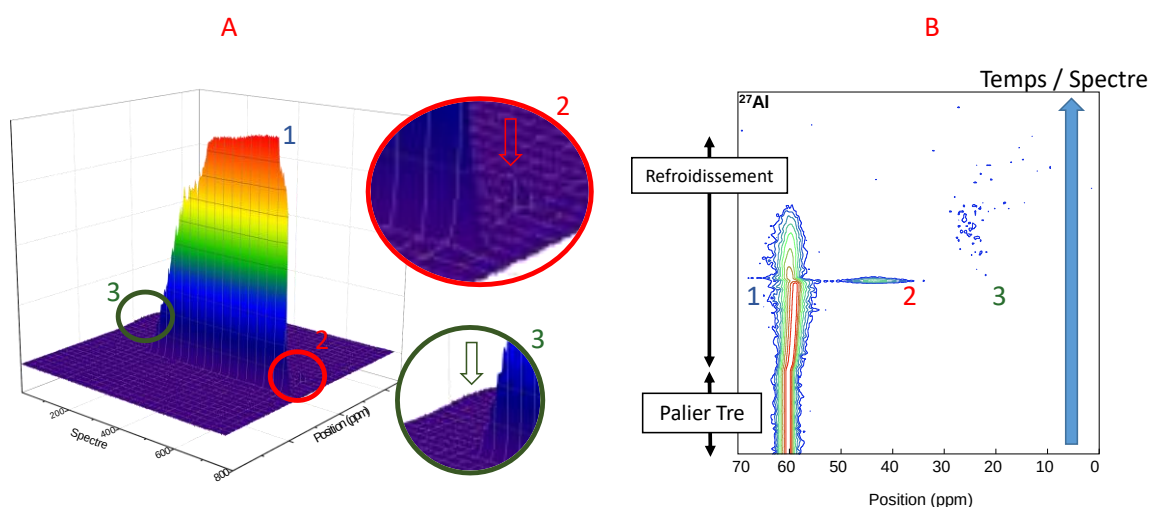


Figure 5-1 A) Intégralité des spectres obtenus au cours du traitement thermique de l'alumine. B) Vue du dessus d'une partie du palier de température puis du refroidissement de la bille. Les figures A et B sont deux représentations de la même expérience. On peut observer 3 types d'environnements : 1 l'environnement liquide, 2 l'environnement de recalescence, 3 l'environnement solide.

La globalité des spectres obtenus après le refroidissement est présentée Figure 5-1. Nous proposons deux représentations graphiques qui permettent : (i) d'évaluer le nombre d'environnements (Figure 5-1 B) et (ii) d'observer la différence d'intensité entre les différents environnements (Figure 5-1 A). On peut donc voir l'aluminium présent dans trois types d'environnement. L'environnement 1 est l'environnement global de l'aluminium dans le

liquide à haute température, l'environnement 2 est présent en très faible quantité uniquement lors de la recalescence de l'alumine, enfin l'environnement 3 est celui de l'aluminium présent dans le solide.

Les environnements 2 et 3 sont peu intenses. Les conditions d'acquisition ne sont pas adaptées au milieu solide ce qui explique que nous ne puissions que deviner la présence de l'environnement 3. Dans les études de refroidissement des liquides, nous n'étudierons pas la présence de ces solides du fait du rapport signal/bruit trop faible. La présence de l'environnement 2 observé lors de la recalescence semble propre à l'alumine car il n'a pas été observé dans d'autres études à notre connaissance. Nous suspectons que cet environnement est en réalité la trace de la création et la destruction (fusion) rapide de nuclei d'alumine solide (échange rapide entre l'environnement AlO_6 de l'alumine solide et l'environnement moyen du liquide). **Notre étude sera par la suite exclusivement focalisée sur le comportement de l'aluminium dans les liquides** (Environnement 1 ici) au cours de leur refroidissement.

Comportement de l'Al dans le liquide

La Figure 5-2 présente l'évolution des paramètres de la raie de résonance issue de spectres d'impulsion simple au cours du refroidissement de l'alumine liquide. On peut observer en courbe pointillés l'évolution de la température du liquide. On observe que la recalescence du liquide (signal exothermique observé entre 26,4 s et 26,7 s) semble particulièrement lente par rapport à ce qui a été observé précédemment dans la littérature [65, 152, 153] ainsi que dans les synthèses menées sur d'autres bancs de lévitation dans le cadre de cette étude. Typiquement la recalescence de l'alumine s'effectue en environ 20 ms, mais les mesures effectuées par pyrométrie dans les expériences de RMN *in situ* montrent systématiquement des phénomènes de recalescence plus de 10 fois plus longs. Un tel temps d'échantillonnage est en réalité un artefact expérimental constaté lors de la mise en place du pyromètre à proximité de l'aimant 17,6 T (non blindé). Le champ magnétique interagit avec l'électronique du pyromètre qui se traduit par un échantillonnage plus lent qui pour nous se traduit par un échantillonnage de température plus lent. En observant les phénomènes proches de la recalescence il faut donc prendre en compte que le pyromètre est ralenti.

Evolution de l'aire des raies de résonances spectrales

Dans un premier temps (étape 1), l'aire des spectres augmente au cours du refroidissement du liquide (Figure 5-2 A). Ce phénomène est dû à l'évolution de la température sur l'aimantation (Equation 5-1). Puis au cours de la recalescence (Etape 2), il y a une chute brutale de l'aire suivie par une très légère hausse. Cette chute d'aimantation peut être attribuée à la formation de l'environnement 2 au cours de la recalescence. Ce nouvel environnement disparaît ensuite

et ce qui provoque une nouvelle augmentation de l'aimantation dans l'environnement liquide. Ce phénomène est observable en Figure 5-1. A l'étape 3, on observe une diminution de l'aimantation car il y a un appauvrissement du liquide en aluminium suite à la solidification rapide du liquide.

Evolution de la largeur de raie à mi-hauteur des raies de résonance

Tout au long du refroidissement (Etapes 1 à 3), la largeur à mi-hauteur des raies de résonance augmente en fonction du temps. Pour les noyaux quadripolaires, la largeur à mi-hauteur est proportionnelle au temps de corrélation (temps pris par une molécule pour se déplacer d'un radiant [108]), on peut estimer que les mouvements des espèces aluminates diminuent au cours du refroidissement du liquide jusqu'à la recalescence.

Nous pouvons donc conclure que la mobilité des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 présentes dans le liquide diminue au cours du refroidissement.

Evolution de la position des raies de résonance

La position des raies de résonance donne une information sur le déplacement chimique isotrope du liquide. Ce déplacement chimique est une moyenne pondérée des déplacements chimiques des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 présentes dans le liquide. On observe au cours du début du refroidissement du liquide une diminution du déplacement chimique des espèces présentes dans le liquide avec un passage de 60,4 à 58,9 ppm. Cette décroissance est majoritairement attribuée à un effet de la température sur le déplacement chimique des espèces sans que nous n'envisagions de réarrangement structural dans le liquide. A l'approche de la recalescence (début étape 2), un saut de position est observé suite à un changement structural dans le liquide. Il semblerait que le liquide soit composé de plus d'espèces AlO_4 au début de la recalescence. Puis la composition semble se stabiliser et la spéciation reste stable au cours de la recalescence. Au cours de l'étape 3 où le solide se forme, on observe que la spéciation est stable puis que le déplacement chimique augmente légèrement. Le liquide s'appauvrit probablement en espèces AlO_6 .

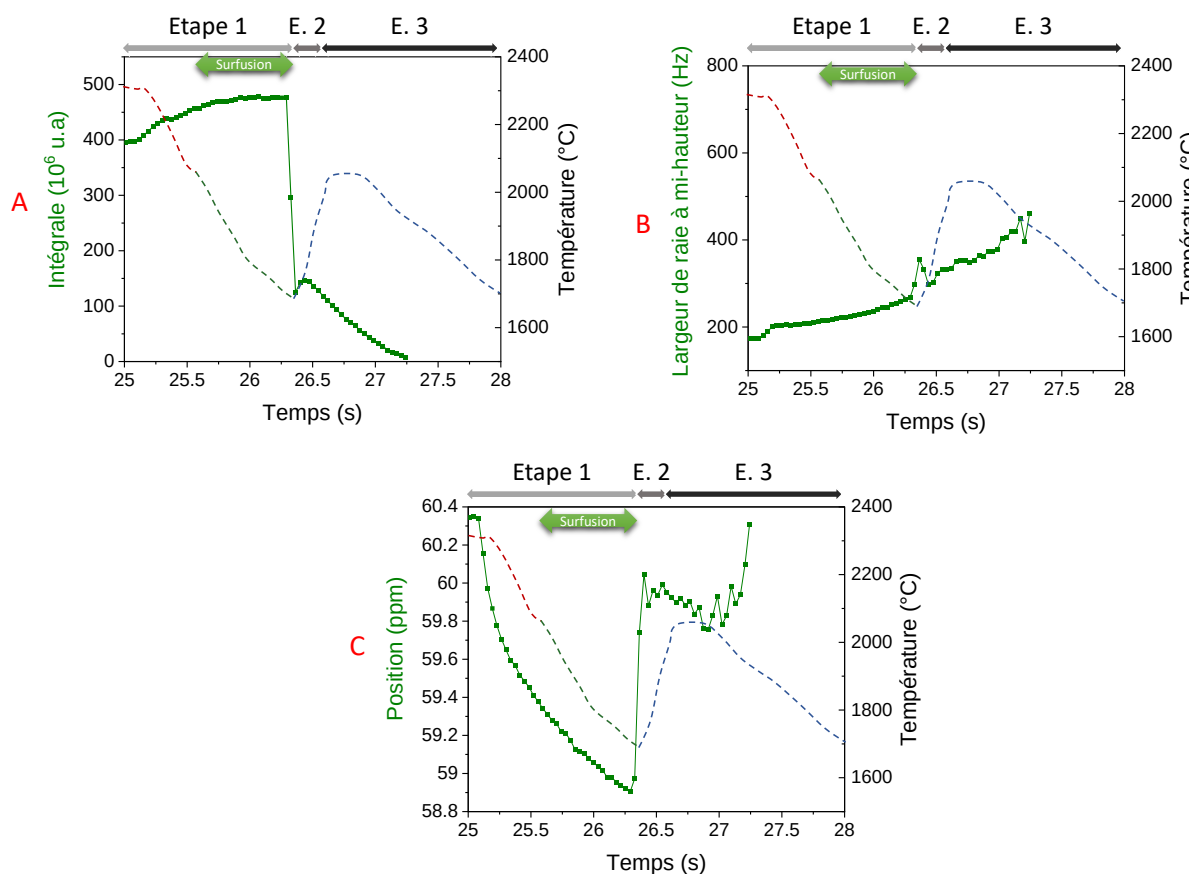


Figure 5-2 Evolution de l'aire, de la position et de la largeur à mi-hauteur des spectres RMN *in situ* de l'aluminium dans le liquide au cours de son refroidissement. Les températures du liquide haute température (rouge), surfondu (vert) et solide (bleu) sont reportées en pointillés.

Exploitation des analyses RMN *in situ*

Les observations de RMN *in situ* permettant de conclure que les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 présentes dans le liquide au cours du refroidissement sont de moins en moins mobiles et la spéciation du liquide semble varier à l'approche de la recalescence. Lors de ce phénomène (étape 2), une partie des aluminiums présents dans le liquide entre dans un nouvel environnement local (environnement 2) non décrit ici. Le déplacement chimique moyen du liquide est modifié ce qui montre un changement structural du liquide probablement lié à un appauvrissement en espèces AlO_6 . Lors de la solidification le liquide a un déplacement chimique élevé mais disparaît rapidement pour laisser place à des AlO_6 solides constituant l'alumine solide.

5.2.2 Refroidissement de mullite liquide suivi par RMN *in situ* ^{27}Al

Le refroidissement en 120 s d'un échantillon de mullite de type 2 :1 a été étudié lors d'expériences de RMN HT ^{27}Al . L'évolution des trois paramètres, aire, position et largeur à mi-hauteur de la raie est présentée en Figure 5-3.

Evolution de l'aire de la raie de résonance

L'évolution de l'intégrale des différents spectres est représentée en Figure 5-3 A. Dans un premier temps (Etape 1), l'aire de la raie augmente comme prévu par la loi de Curie avec la diminution de la température, puis on constate vers environ 103 s ($T \approx 1550^\circ\text{C}$) que celle-ci commence à diminuer (E. 2). Enfin à la recalescence, l'intégrale décroît brutalement d'un ordre de grandeur en 5 dixièmes de seconde avant de disparaître (E. 3) ce qui marque l'étape de solidification du liquide.

La diminution de l'aire de la raie durant E.2 est surprenante car elle est en contradiction avec la loi de Curie. Or on sait que la température diminue et la quantité de liquide (donc N) ne varie pas (pas de formation de solide). De fait, cette diminution peut être expliquée par une modification du temps de relaxation T_1 avec la température. En effet, l'équation 1 suppose des conditions d'acquisition quantitatives. Or, si le délai de recyclage est inférieur à $5 \times T_1$, il n'y a plus un retour complet à l'équilibre et le signal RMN passe dans un régime de saturation pour lequel l'aire de la raie est inférieure à celle dans le régime quantitatif. Nous associons cette observation à une variation du temps de relaxation de certaines espèces. On en conclut donc que T_1 commence à augmenter durant E.2. Lorsque le signal diminue durant E.3, l'ensemble des espèces aluminates présents dans l'échantillon s'est solidifié. Cette chute brutale du signal est à la fois l'accumulation d'une probable augmentation drastique de T_1 (effet de saturation), de la séparation du signal RMN entre ses 5 transitions (1 centrale et 4 satellites) et du changement d'efficacité de l'impulsion radio-fréquence avec le passage vers un régime de sélectivité de la transition centrale dans le solide.

Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des spectres

L'étude de l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du temps (Figure 5-3 B) permet de déterminer des étapes de refroidissement du liquide en cas de surfusion. Globalement, la FWHM croît avec une tendance quasi-exponentielle jusqu'à 115 s. Nous avons proposé de délimiter deux zones qui se distinguent par l'intersection de deux droites entre 20 et 80 s pour la première et 107 et 115 s. L'intersection des deux droites se trouve à 103 s. Avant 103 s (Etape 1 sur Figure 5-3 B) la croissance de la FWHM est modérée puis après 103 s (E.2 sur Figure 5-3 B) elle est très accélérée. Après 115 s, la FWHM décroît brutalement passant ainsi d'environ 2290 Hz à 400 Hz en 0,2 s. Le signal varie ensuite brièvement aux alentours de

400 Hz avant de disparaître, ce qui indique que le liquide disparaît en intégralité et donc que la bille est totalement solidifiée.

Nous avons rappelé en Equation 5-3 que la FWHM pouvait être liée dans le cas des noyaux quadripolaires (ici ^{27}Al) à des temps de corrélation des espèces concernées. Pour nous, une hausse de FWHM signifie donc que les temps de corrélation augmentent et donc que la mobilité des espèces diminue. Au contraire une diminution de FWHM montre que les espèces Al présentes dans le liquide sont plus mobiles.

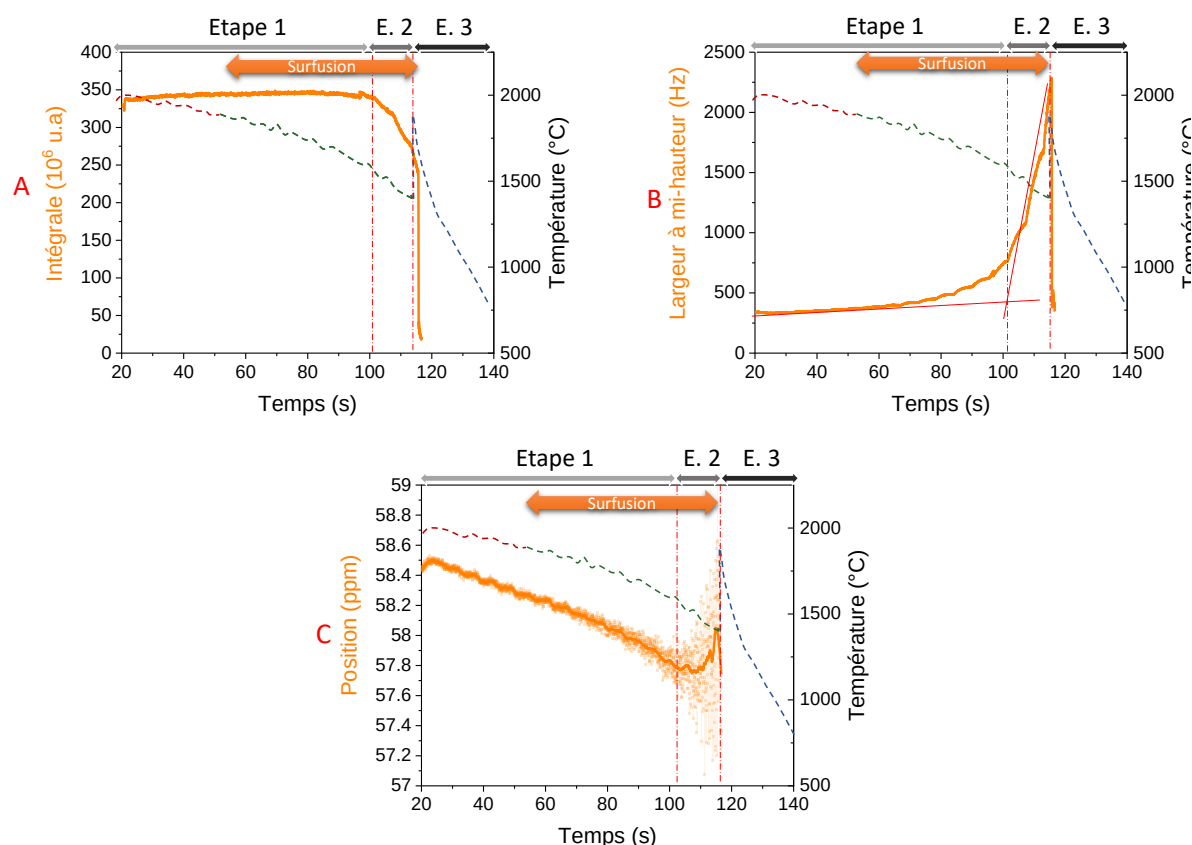


Figure 5-3 Evolution de l'aire, de la position et la largeur à mi-hauteur des raies de chaque spectre acquis lors du refroidissement d'un liquide formant de la mullite. Les températures du liquide à haute température (rouge), surfondu (vert) et du solide (bleu) sont reportées en pointillés.

Evolution du déplacement chimique moyen des spectres

L'évolution du déplacement chimique des spectres est représentée en Figure 5-3 C. Dans un premier temps (E.1), le déplacement chimique moyen des spectres décroît linéairement en fonction du temps. A partir de 1550°C (E. 2), la position augmente faiblement jusqu'à atteindre un maximum (E. 3). Une fois le maximum atteint, le liquide se solidifie intégralement et le signal est perdu.

Exploitation des observations de RMN in situ

Nous avons pu observer que les évolutions des trois paramètres RMN de chaque spectre (aire, FWHM, et position) donnent des informations sur la mobilité et la composition moyenne

(respectivement) du liquide. Dans les trois cas, des évolutions de ces paramètres ont été observées ce qui nous permet de distinguer trois comportements de l'échantillon au cours de son refroidissement :

- **Etape de refroidissement 1 :** Les espèces présentes dans la globalité du liquide ont une composition moyenne qui varie peu et une mobilité importante qui décroît très faiblement à mesure que la température diminue ; Le passage d'un liquide haute température à un liquide en état de surfusion semble ne pas provoquer de changement significatif dans les caractéristiques du liquide.
- **Etape de refroidissement 2 :** L'augmentation de la largeur de raie semble indiquer une décroissance progressive de la mobilité des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 dans le liquide surfondu; Cette diminution du temps de relaxation transversal T_2 s'accompagne parallèlement d'une augmentation du temps de relaxation longitudinal T_1 déduit de l'effondrement de l'aimantation. Ceci indique que l'on sort du régime de rétrécissement extrême et d'une modification profonde de la dynamique du liquide surfondu. Par ailleurs, l'inflexion de la tendance vers une augmentation du déplacement chimique avec la diminution de température confirme également une modification de la structure du liquide surfondu. Elle suggère une augmentation de la proportion d' AlO_4 dans le liquide qui est l'espèce connue pour favoriser la polymérisation du réseau.
- **Etape de refroidissement 3 :** A la recalescence le liquide surfondu cristallise intégralement, le signal est donc rapidement perdu, mais la réorganisation du système nécessite une hausse globale de la mobilité des espèces pour former les nouvelles phases simultanément ce qui provoque un changement très rapide de la dynamique et de la spéciation du liquide.

5.2.3 Impact de l'enrichissement d'un liquide d'alumine en silicium

L'impact de l'enrichissement en silicium d'un liquide composé d'aluminums tétra- penta- et hexacoordonnés peut être observé en comparant les comportements d'un liquide formant de l'alumine à celui formant de la mullite au cours de leur refroidissement en fonction de la température.

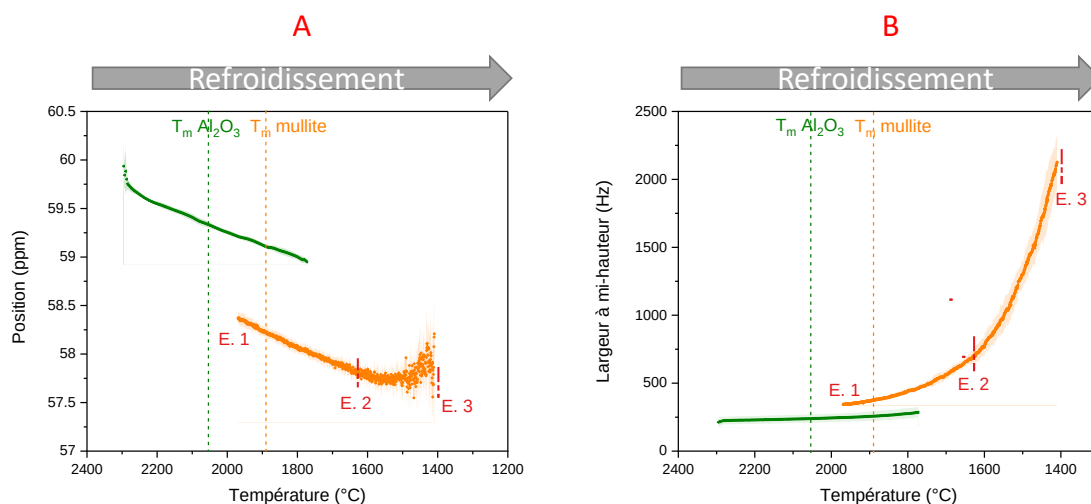


Figure 5-4 Evolution de A) la position et de B) la largeur de raie à mi-hauteur de deux liquides formant de l'alumine et la mullite après leur cristallisation. Les températures de fusion ($T_m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 2054 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_m \text{ mullite} = 1890 \text{ }^\circ\text{C}$) et les étapes de refroidissement sont reportées.

Comparaison des évolutions de position des spectres

La Figure 5-4 A montre que globalement les évolutions de position des raies en fonction de la température pour l'alumine fondue est linéaire. Les positions varient entre 59,8 ppm (2284 °C) et 58,9 ppm (1772 °C). Pour la mullite fondue, l'évolution est linéaire décroissante (de 58,3 ppm (1970 °C) à 57,6 ppm (1535 °C)) puis elle est linéaire croissante jusqu'à la solidification.

Comparaison des évolutions de largeur à mi-hauteur des spectres

La Figure 5-4 B montre les évolutions des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies des deux liquides. On constate une évolution de la largeur de spectres de l'alumine suivant un comportement linéaire croissant (entre environ 220 Hz et 290 Hz à 2290 et 1770 °C respectivement). L'évolution de FWHM de la mullite liquide au cours de son refroidissement a un comportement très différent : la tendance est exponentielle variant de 345 à 2115 Hz entre 1970 et 1410 °C environ.

Exploitation des observations de RMN in situ

La comparaison des deux liquides permet de tirer quelques conclusions sur le comportement des espèces Al en présence de silicium au cours du refroidissement d'un liquide.

D'une part, le déplacement chimique moyen des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 diminue avec l'ajout de silice. D'autre part, la présence de silice provoque une hausse de la FWHM et donc une hausse des temps de corrélations des espèces aluminium présentes AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 . **La présence de silicium diminue donc la mobilité des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 dans un liquide de haute température.**

5.3 Comportement du liquide en bloc et en peau

Des liquides de compositions identiques comportant de l'oxyde de sodium ont subi deux traitements thermiques (refroidissement de type bloc et refroidissement de type peau) identifiés dans le chapitre précédent. Les phases formées à l'issue de chacun de ces traitements thermiques sont rappelées en Tableau 5-2. Les liquides étant identiques, nous souhaitons observer les différences structurales de façon *in situ*. Des expériences RMN sur les noyaux ^{27}Al et ^{23}Na ont été réalisées durant les traitements thermiques pour observer les changements de structure locale autour de ces noyaux et comprendre quels phénomènes sont à l'origine des différentes microstructures.

	m-ZrO ₂	Corindon	Mullite	Phase vitreuse
NAZS36 RB	✓	✓	X	✓
NAZS36 RP	✓	✓	✓	✓

Tableau 5-2 Rappels des phases formées par le liquide NAZS à l'issue des chemins de refroidissement de type bloc et peau.

5.3.1 Refroidissement d'un liquide de type peau (NAZS36 RP)

Caractérisation de RMN *in situ* ^{23}Na

Nous avons reproduit un traitement thermique de type peau sur un liquide NAZS36. L'étude de l'environnement du sodium s'est avérée complexe du fait de la très faible proportion d'oxyde de sodium (1,4 %_{mass}) présente dans le liquide. Les spectres ont des intensités très faibles et un mauvais rapport signal / bruit. Certaines inexactitudes peuvent donc survenir en déterminant les paramètres classiques des raies de résonance tels que leur aire, largeur à mi-hauteur et position. Nous proposons donc d'observer l'ensemble des spectres *en vue du dessus* pour observer qualitativement les changements d'environnement du sodium au cours du traitement thermique dans un premier temps. Les spectres acquis toutes les 10 ms au cours du traitement thermique sur le noyau ^{23}Na sont présentés en Figure 5-5. Avec cette vue, le spectre le plus bas correspond au premier spectre acquis et le spectre le plus haut correspond au dernier spectre pris au cours de notre traitement thermique.

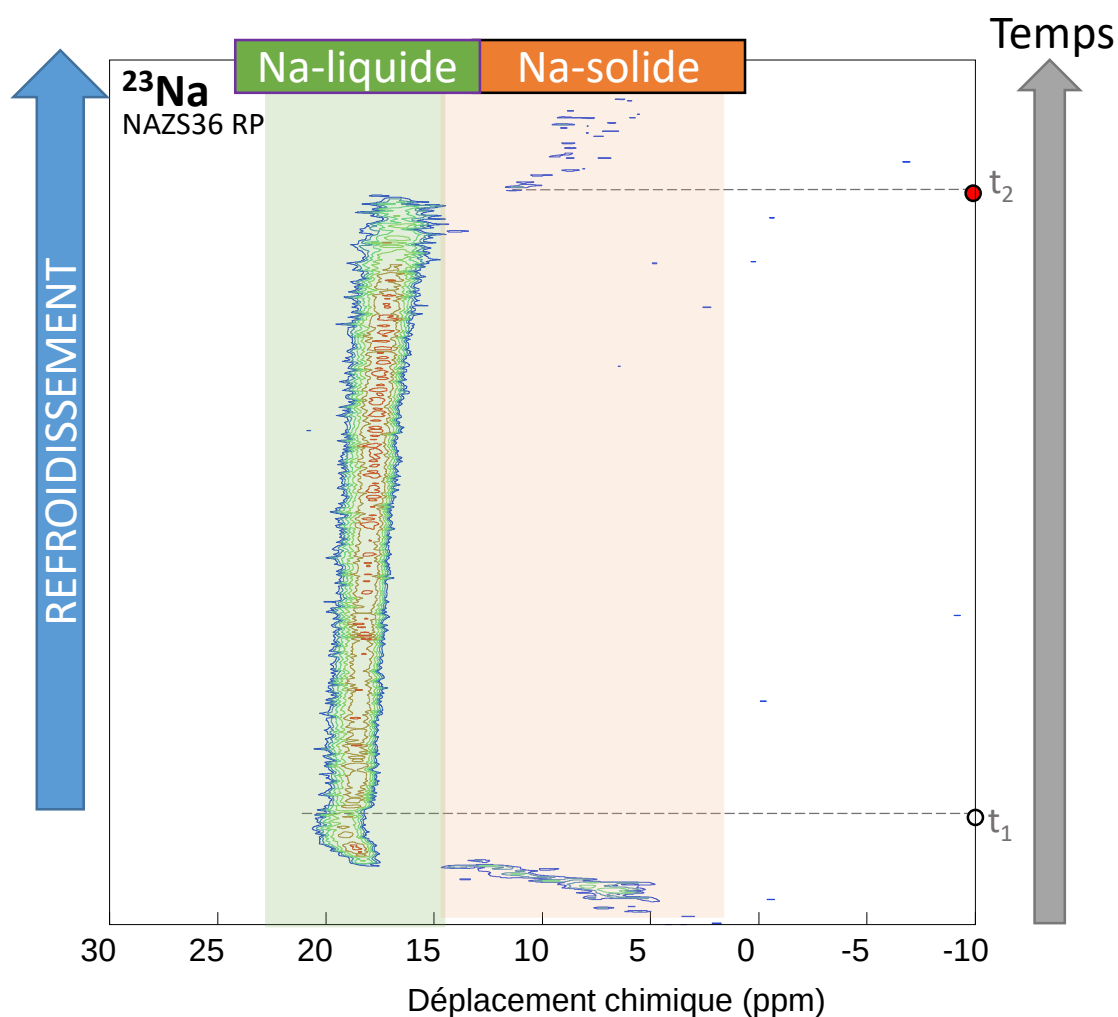


Figure 5-5 Vue du dessus des spectres issus d'expériences de simple impulsion sur le noyau ^{23}Na au cours du refroidissement de type peau de NAZS36 liquide.

La Figure 5-5 permet d'observer différents types d'environnements pris par le sodium au cours du traitement thermique : les environnements de type Na à l'état solide entre le début de l'expérience et t_1 ; Na à l'état liquide entre t_1 et t_2 et enfin Na à l'état solide à nouveau de t_2 à la fin de l'acquisition.

- Le premier environnement est assez mal défini et large. Cela est dû à un signal saturé par les conditions d'acquisitions sélectionnées qui favorisent la détection de sodium liquide. De ce fait, l'environnement est attribué au sodium solide dans la mullite. Cet environnement voit son déplacement chimique augmenter au cours du temps (montée en température) et nous l'attribuons à l'effet de la température et à la fusion progressive de l'échantillon ce qui impact le déplacement chimique du sodium.

- Le second environnement est présent entre t_1 et t_2 . Il semble qu'il n'y ait aucune coexistence de Na à l'état solide et à l'état liquide. La largeur de raie à mi-hauteur et l'intensité des raies de résonance nous permettent d'attribuer cet environnement à l'ensemble des atomes sodium présents dans un liquide homogène de composition NAZS36. La diminution de déplacement chimique en fonction du temps est attribuée à un effet de température et pas à un changement compositionnel.
- Le dernier environnement (présent après t_2) ne coexiste pas avec l'environnement Na à l'état liquide et a des déplacements chimiques très différents du liquide mais proches du premier environnement dans le solide observé avant t_1 . Nous pouvons attribuer cet environnement au sodium présent dans la mullite. Cette dernière se forme à la cristallisation ce qui marque la disparition du liquide. On peut observer que le liquide cristallise de façon rapide et globale et on peut voir la mullite se former ([Chapitre 4](#) page 143).

Les formations des différents environnements du sodium peuvent être intégrées à l'étude des environnements pris par l'aluminium au cours du refroidissement du liquide NAZS36.

Notre travail se focalisant sur le liquide, l'étude du rôle du sodium dans le liquide a été approfondie en réalisant des simulations de chaque raie de résonance acquise au cours du traitement thermique.

Evolution de l'aire de la raie

L'aire des raies de résonance (Figure 5-6 A) augmente au cours de l'étape 1 du refroidissement du liquide en accord avec la loi de Curie. Au cours de l'étape 2 du refroidissement, on observe un saut dans la valeur de l'intégrale ainsi qu'un changement de monotonie de son comportement. Cela nous permet de déduire qu'à partir de l'étape 2, et étant donné que l'échantillon est toujours liquide, une saturation du signal RMN avec l'augmentation est l'explication la plus probable, ce qui indique une modification de la dynamique des espèces Na.

Evolution de la largeur de raie

L'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) au cours du traitement thermique est présentée en Figure 5-6 B.

On observe que l'évolution globale de FWHM est très semblable à celle observée pour les échantillons de FWHM dans les spectres ^{27}Al : on peut voir que globalement la largeur de raie augmente ce qui signe d'une diminution de la mobilité des espèces présentes. Dans un premier temps la largeur de raie reste globalement faible jusqu'à ce que le liquide devienne surfondu. La FWHM augmente alors jusqu'à la recalescence.

Evolution de la position

La position de la raie de résonance diminue linéairement au cours du refroidissement. Tout d'abord, au cours de l'étape 1, la diminution linéaire de la pente peut être attribuée à un effet de la température sur le déplacement chimique sans réorganisation du réseau. A partir de l'étape 2, la position continue de diminuer linéairement mais on peut observer un léger changement de pente. Cela suggère que l'environnement moyen du sodium peut très légèrement varier dans le liquide surfondu.

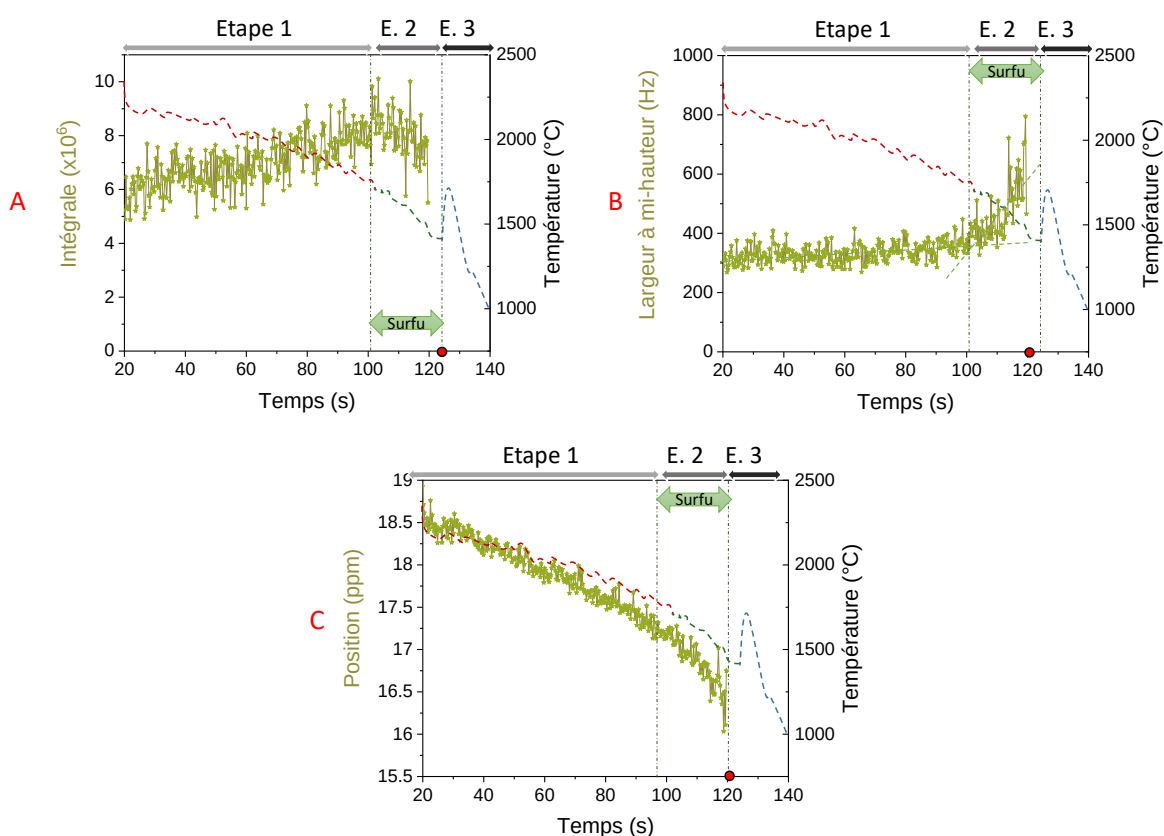


Figure 5-6 Evolution de l'aire, de la position et la largeur à mi-hauteur des raies de chaque spectre RMN ^{23}Na acquis lors du refroidissement d'un liquide NAZS36 RP utilisées pour simuler les raies de résonances des spectres. Les températures du liquide à haute température (rouge), surfondu (vert) et du solide (bleu) sont reportées en pointillés.

Caractérisation de RMN *in situ* ^{27}Al

Le taux d'aluminium dans le matériau étudié étant bien plus important que celui du sodium, des spectres avec un bon rapport signal / bruit ont pu être obtenus toutes les 10 millisecondes. De ce fait, des simulations fiables des spectres ont pu être réalisées avec Dmfit. Les aires, largeur à mi-hauteur et positions de la raie au cours du refroidissement peuvent être observées en Figure 5-7.

Les étapes de refroidissement définies en étudiant le refroidissement de la mullite sont retrouvées dans le cadre du refroidissement de type peau de NAZS36. Les deux liquides passent par une étape de surfusion avant de cristalliser dans leur globalité. On retrouve donc :

- **L'étape 1** où tous les atomes d'aluminium sont impliqués dans le liquide. Le ratio entre les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 n'est pas modifié cependant leur mobilité diminue légèrement ;
- **L'étape 2** où au cours de la surfusion, les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 sont progressivement moins mobiles. Le ratio entre les espèces semble varier, ce qui signifie le début de la réorganisation du liquide à l'approche de la recalescence ;
- Enfin **l'étape 3** où la globalité de l'échantillon qui est composé d'un liquide surfondu devient très mobile pour permettre la réorganisation globale du liquide et la spéciation du liquide est modifiée ce qui marque ainsi la cristallisation et la disparition du liquide.

La Figure 5-7 permet aussi d'observer que les changements d'environnement du sodium coïncident avec les changements d'environnement de l'aluminium.

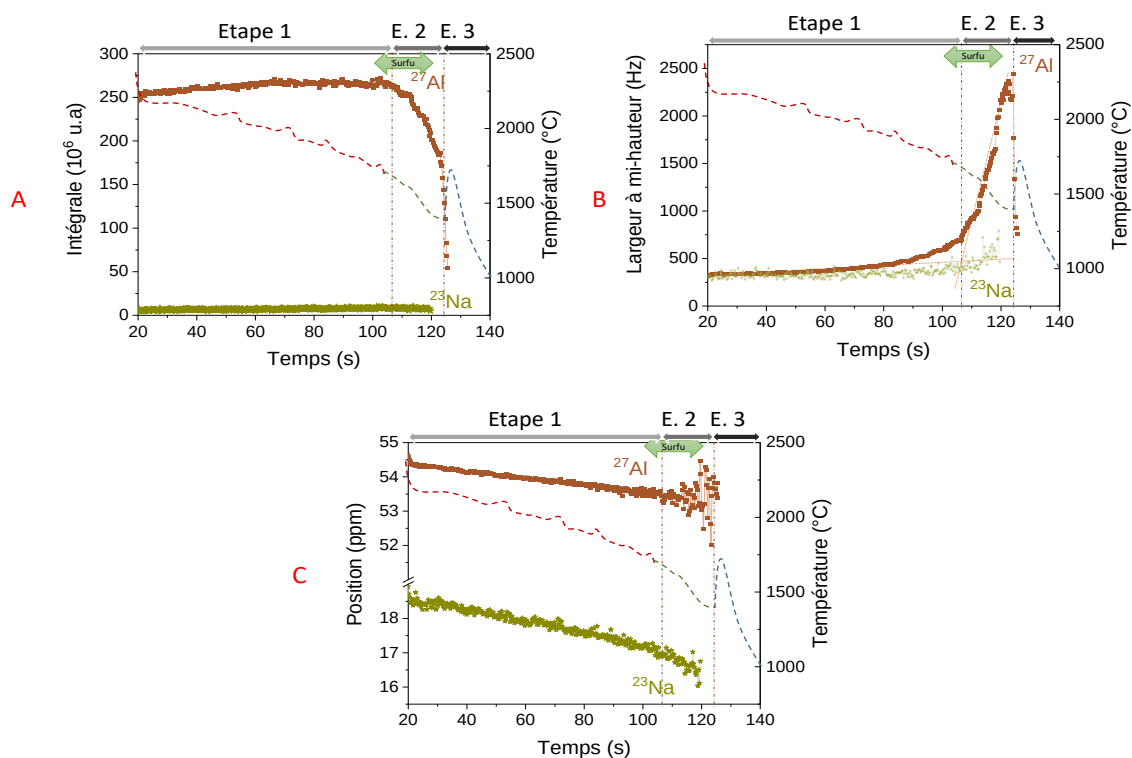


Figure 5-7 Evolution de l'aire, de la position et la largeur à mi-hauteur des raies utilisées pour simuler les raies de résonance de chaque spectre acquis lors du refroidissement d'un liquide NAZS36 suivant un refroidissement de type peau. Les températures du liquide à haute température (rouge), surfondu (vert) et du solide (bleu) sont reportées en pointillés. Les domaines d'existence des environnements du sodium sont reportés sur chaque graphique.

5.3.2 Refroidissement d'un liquide de type bloc (NAZS36 RB)

Caractérisation de RMN *in situ* ^{23}Na

Le même liquide NAZS36 a subi un traitement thermique de type bloc. Ayant une proportion d'oxyde de sodium faible, nous proposons une fois de plus d'observer les spectres de RMN *in situ* du sodium-23 en vue du dessus (Figure 5-8). Cela permet de décrire différents environnements malgré un faible ratio signal / bruit.

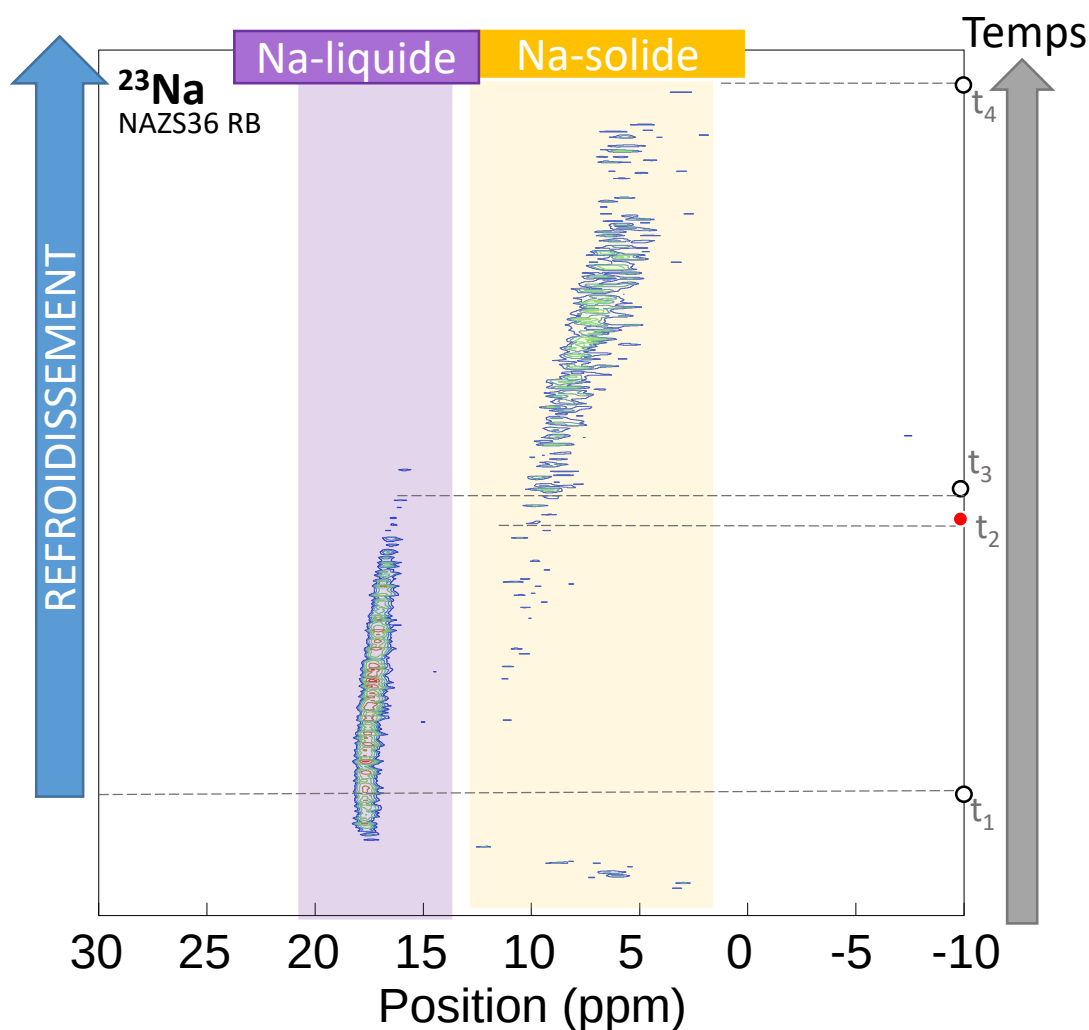


Figure 5-8 Vue du dessus des spectres issus d'expériences de simple impulsion sur le noyau ^{23}Na au cours du refroidissement de type bloc de NAZS36 liquide.

Globalement, les deux mêmes types d'environnements du sodium que ceux observés pour NAZS36 RP sont observés dans l'échantillon au cours de son traitement thermique ; Dans un premier temps, jusqu'à t_1 le sodium est dans le réseau solide (ici la phase vitreuse) de l'échantillon. On observe sa présence sous forme de signal peu intense et bruité suite aux paramètres de l'expérience qui sont adaptés à la détection des espèces à l'état liquide. A partir de t_1 l'échantillon est liquide ce qui se traduit par une augmentation du déplacement chimique

(environ 18 ppm) et de l'intensité de chaque raie de résonance. Au cours du traitement thermique (et du refroidissement), on observe la formation de l'environnement solide qui est beaucoup plus marquée à partir de t_2 . Ainsi il y a coexistence de solide et de liquide dans l'échantillon du point de vue du sodium jusqu'à t_3 . A partir de t_3 le liquide disparaît et l'échantillon est solide.

Evolution de l'aire de la raie

Au cours du refroidissement du liquide, on observe dans un premier temps une très légère hausse de l'évolution de l'intégrale des raies de résonance, qui est associée à un changement de température de l'échantillon (Figure 5-9 A). Dans un second temps, une forte diminution de l'intégrale des raies de résonance peut être observée. Ce changement est associé à une très forte baisse du signal RMN suite à la solidification progressive de l'échantillon. Ceci semble indiquer qu'une partie du sodium s'intègre dans les phases solides.

Le changement de monotonie de l'évolution de l'intégrale nous a permis de distinguer deux étapes de refroidissement du point de vue du sodium.

Evolution de la largeur à mi-hauteur

Tout au long du refroidissement, on observe que la FMWH des raies de résonance semble globalement stable (Figure 5-9 B). Cela signifie que la mobilité des espèces sodées appartenant au liquide ne semble pas être impactée par le refroidissement du liquide.

Evolution de la position de la raie

On observe que globalement la position diminue linéairement au cours du refroidissement. Ce changement peut être assimilé à un changement de température, mais la pente de l'évolution de température, est bien supérieure à ce qui a été observé précédemment (Figure 5-9 C). Un tel changement peut donc être attribué à un changement structural du réseau (environnements différents pris par les espèces pouvant être dû à un changement de la composition globale du liquide).

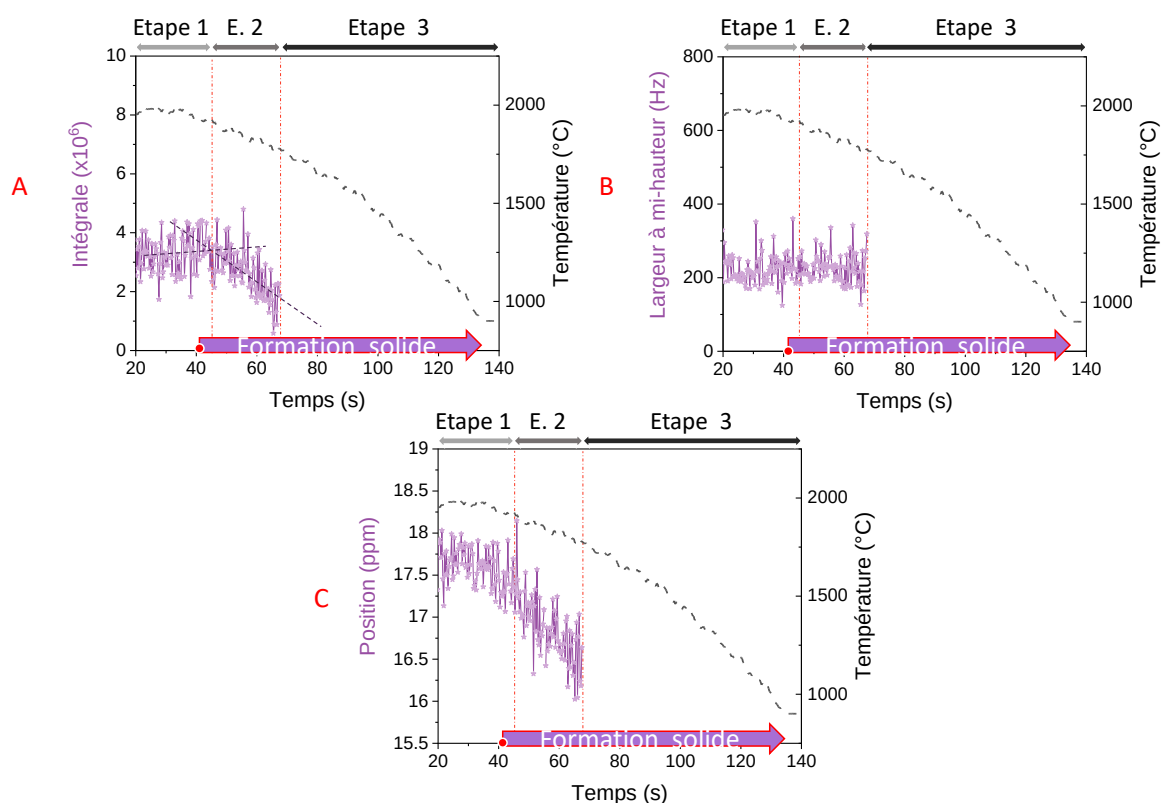


Figure 5-9 Evolution de l'aire, de la position et la largeur à mi-hauteur des raies utilisées pour simuler les raies de résonance de chaque spectre ^{23}Na acquis lors du refroidissement d'un liquide NAZS36 suivant un refroidissement de type bloc.

Caractérisation de RMN *in situ* ^{27}Al

Au cours des expériences de RMN *in situ* réalisées sur le sodium 23, des spectres ont été acquis sur l'aluminium 27. Les deux types d'expérience ont été alternés pour s'assurer de pouvoir corréler les phénomènes du point de vue de l'aluminium et du sodium ([chapitre 2](#) page 83).

La Figure 5-10 permet de confronter le comportement de l'aluminium et du sodium au cours du traitement thermique de type bloc appliqué à un liquide NAZS36.

Les évolutions de l'aire, de la largeur de raie à mi-hauteur et de la position de la raie sont très différentes de celles précédemment observées pour décrire des noyaux d'aluminium 27 dans des liquides refroidissants en passant par une surfusion. Nous proposons donc de les décrire dans un premier temps.

Evolution de l'aire des raies

Les intégrales des raies utilisées pour simuler les raies de résonance présentes dans les spectres issus des expériences RMN *in situ* peuvent être observées sur la Figure 5-10 A. Tout d'abord, il semble que l'aire des raies de résonance augmente au cours du refroidissement comme attendu par la loi de Curie. On constate ensuite une diminution rapide de l'aire qui suggère que de moins en moins d'atomes d'aluminium sont détectés au cours du refroidissement. Ici cette

variation de signal ne reflète une augmentation du temps de relaxation longitudinal T_1 des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 comme observée pour la mullite et NAZS36 RP (voir ci-après).

Evolution de la largeur de raie à mi-hauteur des raies

La Figure 5-10 B montre une augmentation globale de la largeur à mi-hauteur des raies de résonance au cours du refroidissement du liquide. Cette hausse peut être divisée en deux parties linéaires. Tout d'abord une première augmentation jusqu'à t_2 où la FWHM augmente d'environ 230 à 260 Hz puis une seconde hausse entre t_3 et t_4 où la FWHM augmente linéairement entre environ 260 et 395 Hz (en moyenne). Ce comportement suggère la diminution de mobilité des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 présentes dans le liquide. Ici la disparition du sodium dans le liquide coïncide avec l'accélération de la diminution de mobilité des espèces aluminium. En ce qui concerne l'aluminium dans un refroidissement de type bloc on peut donc distinguer deux étapes de solidification.

Evolution de la position des raies

Les raies de résonance présentes dans les spectres ^{27}Al diminuent au cours du refroidissement (Figure 5-10 C). On peut également distinguer deux étapes dans la diminution de la position. Tout d'abord entre 26 et 77 s, la position varie entre 53,7 et 52,9 ppm. Après cette étape on peut voir une très légère inflexion et la position diminue plus rapidement jusqu'à 52,3 ppm (95 s). Nous lions d'abord la variation linéaire du déplacement chimique à un simple effet de la température mais la présence du point d'inflexion peut suggérer un changement structural dans le liquide. Ce changement structural semble avoir lieu après que le sodium a totalement solidifié.

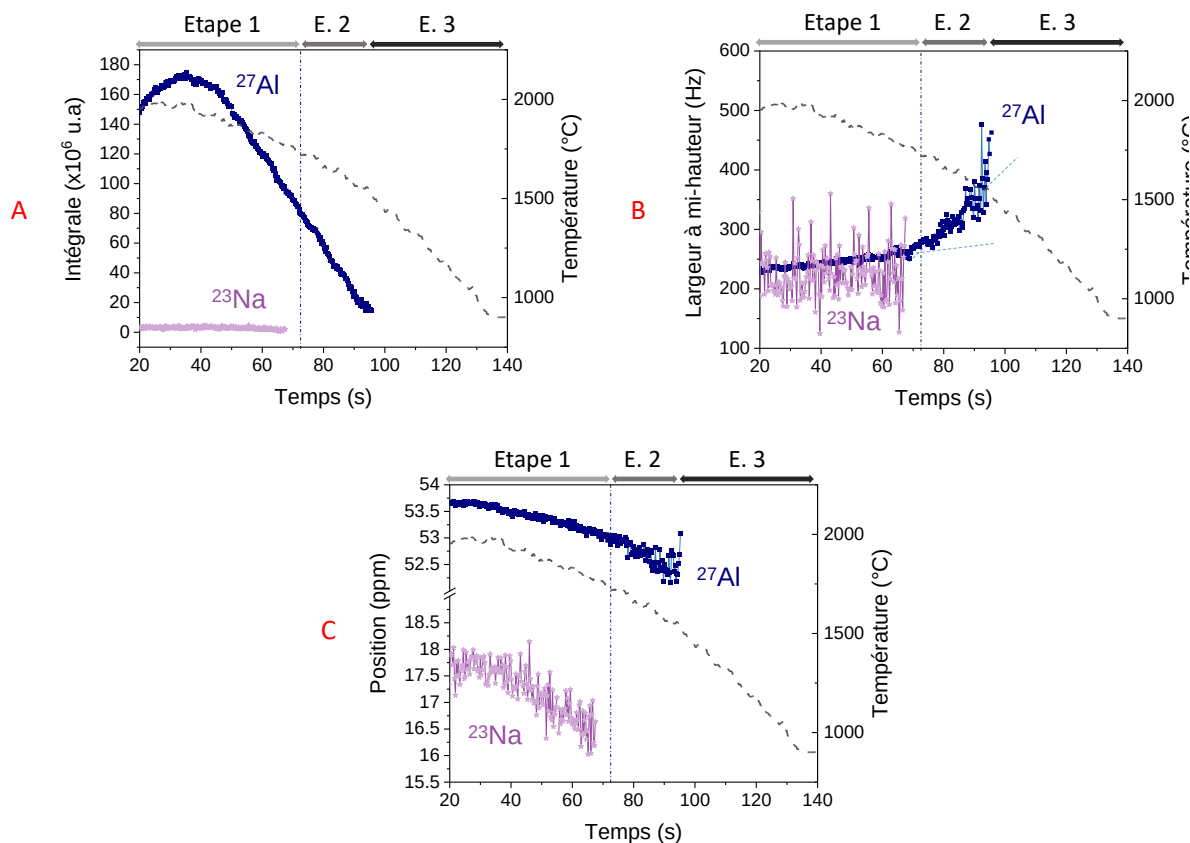


Figure 5-10 Evolution de l'aire, de la position et la largeur à mi-hauteur des lorentziennes utilisées pour simuler les raies de résonance de chaque spectre acquis lors du refroidissement d'un liquide NAZS36 suivant un refroidissement de type bloc. Les températures du liquide sont reportées en pointillés. Les domaines d'existence des environnements du sodium sont reportés sur chaque graphique tels que définis d'après la Figure 5-8.

Exploitation des observations RMN *in situ*

Des expériences de RMN HT *in situ* ont été menées sur l'échantillon NAZS36 RB en observant les changements d'environnements des noyaux ^{27}Al et ^{23}Na . Les expériences sont paramétrées pour n'observer que le liquide au cours de son refroidissement. Nous avons donc pu distinguer différentes étapes de refroidissement du liquide. Nous avons également pu observer l'infondu de façon *in situ*. Ceci était nécessaire car les observations *ex situ* ne nous ont pas permis de connaître sa composition ([chapitre4](#) page 157). Les observations *in situ* de RMN HT ^{27}Al et ^{23}Na ont montré que selon l'analyse, l'infondu semblait toujours comporter de l'aluminium et du sodium dans 50 % des synthèses. En prenant en compte les températures de fusion des différents oxydes **il semblerait donc que les infondus ne comportent que de la zircone ou soient composés de tous les oxydes présents dans le composé NAZS36.**

Nous avons clairement pu observer la coexistence de deux types d'environnements liquide et solide pour les deux noyaux ce qui prouve expérimentalement que le liquide et le solide coexistent bien au cours de cette synthèse.

Nous avons distingué plusieurs étapes au cours du refroidissement de l'échantillon.

La quantité d'espèces aluminium détectée commence par augmenter légèrement, la mobilité des espèces est très forte, cela peut être lié à la présence de sodium intimement lié à ces espèces et le déplacement chimique moyen de ces espèces ne semble être affecté que par la température. Puis au cours du refroidissement, la quantité de noyaux d'aluminium détectée chute linéairement, suite à la formation graduelle de grains de corindon jusqu'à t_2 . Initialement, la formation de ces grains ne semble pas impacter fortement le déplacement chimique moyen des espèces AlO_x dans le liquide, mais à partir de t_3 des différences peuvent être observées ce qui suggère un changement structural au sein du liquide : le liquide s'appauvrit progressivement en aluminium et s'enrichit donc de façon relative en silicium jusqu'à ce que le liquide prenne la composition de la phase vitreuse finale. De tels changements provoquent une diminution progressive de la mobilité des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 présentes.

5.3.3 Impact du type de refroidissement sur le liquide

Caractérisation de RMN in situ ^{23}Na

Nous souhaitons comparer les phénomènes de cristallisation au sein d'un liquide surfondu à ceux d'un liquide présentant un infondu.

Dans un premier temps la Figure 5-11 nous permet d'observer le comportement du sodium liquide au cours des deux types de traitement thermique. Le sodium observé appartient à une phase liquide homogène de composition NAZS36.

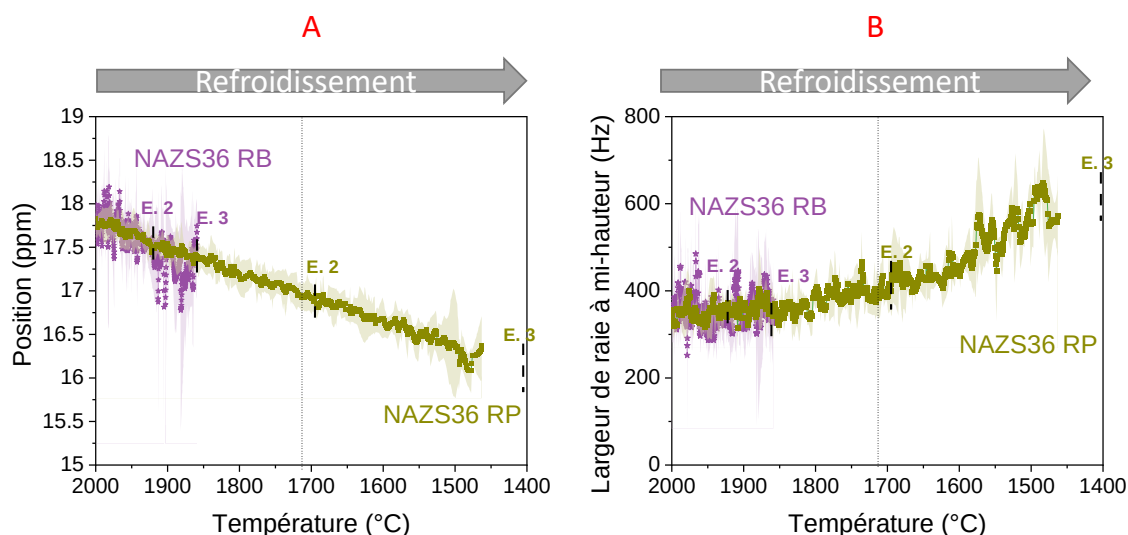


Figure 5-11 Vue du dessus des spectres de ^{23}Na issus d'expériences d'impulsions simples réalisées par RMN in situ sur deux liquides NAZS36 refroidissant en suivant un type bloc et un type peau.

D'un point de vue thermique, les environnements locaux du sodium semblent évoluer de façon similaire dans les deux liquides. Jusqu'à la disparition du liquide de l'échantillon NAZS36 RB, les positions et FMWH du sodium évoluent de la même façon : la position diminue avec la

même pente tandis que les FMWH augmentent de façon similaire au cours du refroidissement du liquide (Figure 5-11 A).

Il est important de noter ici la différence de température de disparition du liquide (température de solidus hors équilibre). La température de solidus de l'échantillon NAZS36 RB est ici bien plus importante (1860 °C) que celle de NAZS36 RP (1460 °C) car la surfusion est empêchée à cause de la présence de l'infondu. Ce point est déterminant car cela signifie que lorsque la température de solidus est atteinte dans les deux échantillons, les environnements locaux du sodium ce qui se traduit dans notre cas par des différences de positions et de FMWH des raies de résonance (17,4 ppm et 375 Hz pour NAZS36 RB et 16,3 et 575 Hz pour NAZS36 RP respectivement) ne sont pas les mêmes. Une telle différence d'environnement local du sodium dans les deux liquides résiduels justifie la différence d'environnement du sodium une fois les deux échantillons refroidis. Lors de la solidification finale du liquide, les espèces et leurs dynamiques sont très différentes. Cela mène à la formation de la phase vitreuse dans le cas de NAZS36 RB ou à l'intégration du sodium dans la mullite dans le cas de l'échantillon NAZS36 RP.

Caractérisation de RMN *in situ* ^{27}Al

Les évolutions de la largeur à mi-hauteur et de la position des raies pour les expériences de RMN *in situ* de l'aluminium-27 sont présentées en Figure 5-12.

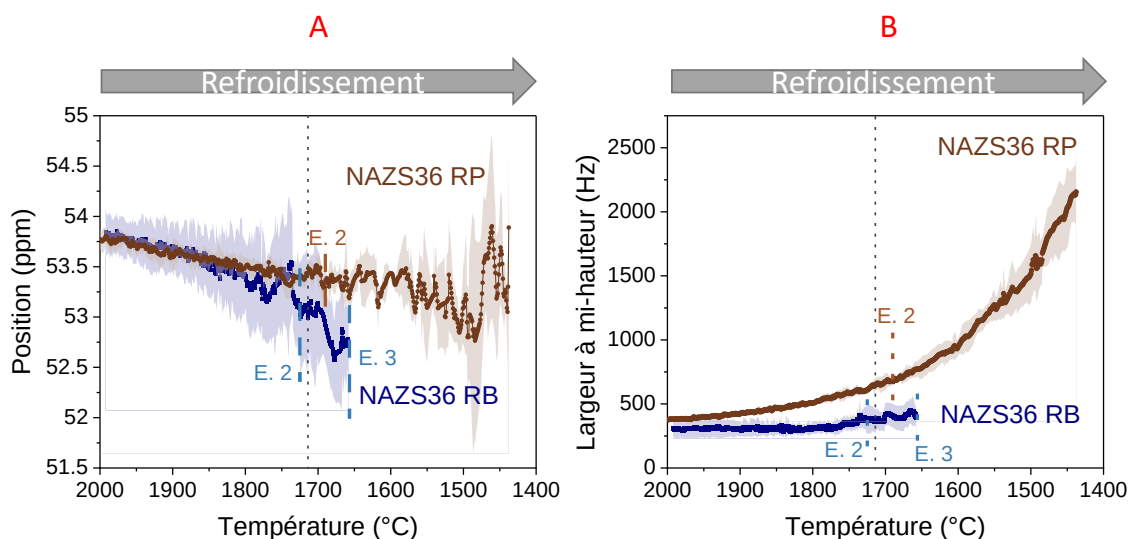


Figure 5-12 Evolution de la position et de la largeur de raie à mi-hauteur de deux liquides formant les échantillons NAZS36 RB et NAZS36 RP.

Comme vu précédemment, malgré la similarité des vitesses de refroidissement de l'échantillon (environ $7,5\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$), la température de solidus du liquide NAZS36 RB est supérieure à celle de NAZS36 RP du fait de la présence initiale de l'infondu dans l'échantillon. La quantité d'aluminium étant bien supérieure à celle du sodium, sa détection est facilitée. Ainsi, le liquide

est observé jusqu'à 1660 °C dans l'échantillon NAZS36 RB. Pour les deux échantillons jusqu'à 1660 °C on observe une diminution de la position de la raie et une augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies au cours du refroidissement du liquide.

L'évolution de la position au cours du refroidissement du liquide présentée en Figure 5-12 A montre que malgré un début d'évolution très similaire des positions de raies aux alentours de l'étape 2 de refroidissement de NAZS36 RB (E.2), une distinction a lieu dans l'évolution structurale du liquide. Jusqu'à E.2 on peut estimer que les deux liquides ont des spéciations très proches voire égales jusqu'à 1800 °C, mais une distinction a ensuite lieu dans le liquide. Nous relierons cette différence à l'appauvrissement progressif du liquide NAZS36 RB en aluminium puisque des Al et des O sont consommés pour former progressivement de l'alumine (composée uniquement d'espèces AlO_6) dans l'échantillon. Cette cristallisation progressive de l'alumine a pour conséquence de changer la composition du liquide et donc la spéciation des espèces aluminates. La comparaison de l'évolution de l'environnement local de l'aluminium-27 dans de l'alumine et de la mullite liquide conforte notre idée. En effet, nous avons vu que l'enrichissement d'un liquide d'alumine en silice tend à faire diminuer le déplacement chimique moyen de l'aluminium au cours du refroidissement. C'est ce que nous observons ici.

Ainsi au cours de son refroidissement, le liquide de NAZS36 RB s'appauvrit progressivement en aluminium si bien que, passé sa température de solidus, le liquide résiduel trop pauvre en aluminium pour former de la mullite et solidifie pour former la phase vitreuse riche en silicium et sodium et comportant de l'aluminium résiduel.

La comparaison des évolutions de FMWH présentée en Figure 5-12 B montre que dans les deux liquides de même composition la dynamique tend à ralentir avec le refroidissement comme attendu. Dès le début des refroidissements nous observons néanmoins une différence notable de largeur de raie les liquides de NAZS36 RB et NAZS36 RP. On note ainsi que le liquide présentant une surfusion importante (NAZS36 RP) suit un comportement identique à celui de la mullite, alors que le liquide ayant un infondu (NAZS36 RB) conserve une dynamique similaire à l'alumine. Il est alors intéressant de constater que le chemin de refroidissement NAZS36 RP formera essentiellement de la mullite alors que le chemin NAZS36 RB formera principalement de l'alumine.

Cela semble suggérer que la dynamique n'est pas uniquement liée à la spéciation du liquide, ce qui nous donne plus de précisions sur les mécanismes de refroidissement du bloc et de la peau sodée de l'échantillon. Nous souhaitons maintenant comprendre les mécanismes de solidification de la peau non sodée.

5.4 Rôle du sodium lors de la formation de mullite (RP)

Des liquides de composition très similaires avec un liquide comportant de l'oxyde de sodium et un liquide en étant dépourvu ont subi deux traitements thermiques identiques décrits dans le chapitre précédent. Les phases formées à l'issue de chacun de ces traitements thermiques sont rappelées en Tableau 5-3Tableau 5-2. Les liquides sont proches et nous souhaitons observer de façon *in situ* les différences menant à la formation ou non de corindon. Des expériences RMN *in situ* à haute température sur le noyau ^{27}Al ont été réalisées pour observer les changements structuraux et dynamiques dans les deux liquides.

	m-ZrO ₂	Corindon	Mullite	Phase vitreuse
NAZS36 RP	✓	✓	✓	✓
AZS36 RP	✓	X	✓	✓

Tableau 5-3 Rappels des phases formées à l'issue des chemins de refroidissement de type peau.

5.4.1 Refroidissement du type peau non sodée (AZS36 RP)

La Figure 5-13 présente l'évolution des trois paramètres permettant de décrire les raies de résonance de l'aluminium 27 obtenues après des expériences d'impulsion simple de RMN *in situ* à haute température pour le chemin de refroidissement AZS36 RP. Ces trois paramètres évoluent similairement à tous les liquides obtenus après cristallisation d'un liquide surfondu. Les évolutions des différents paramètres ont déjà été décrites dans le cas de l'observation des liquides de mullite et NAZS36 RP.

Ici on note donc un refroidissement du liquide en trois étapes :

- **L'étape 1** où tous les atomes d'aluminium sont impliqués dans le liquide. Les proportions entre les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 ne semblent pas être modifiées par un changement structural mais la mobilité des différentes espèces semble diminuer ;
- **L'étape 2** où au cours de la surfusion, la spéciation du liquide varie légèrement et les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 sont de moins en moins mobiles. Une telle variation peut être associée à une restructuration du liquide ;
- Finalement **l'étape 3** où le liquide surfondu cristallise ce qui passe par une hausse de la mobilité des espèces et une nouvelle spéciation du liquide avant sa disparition globale.

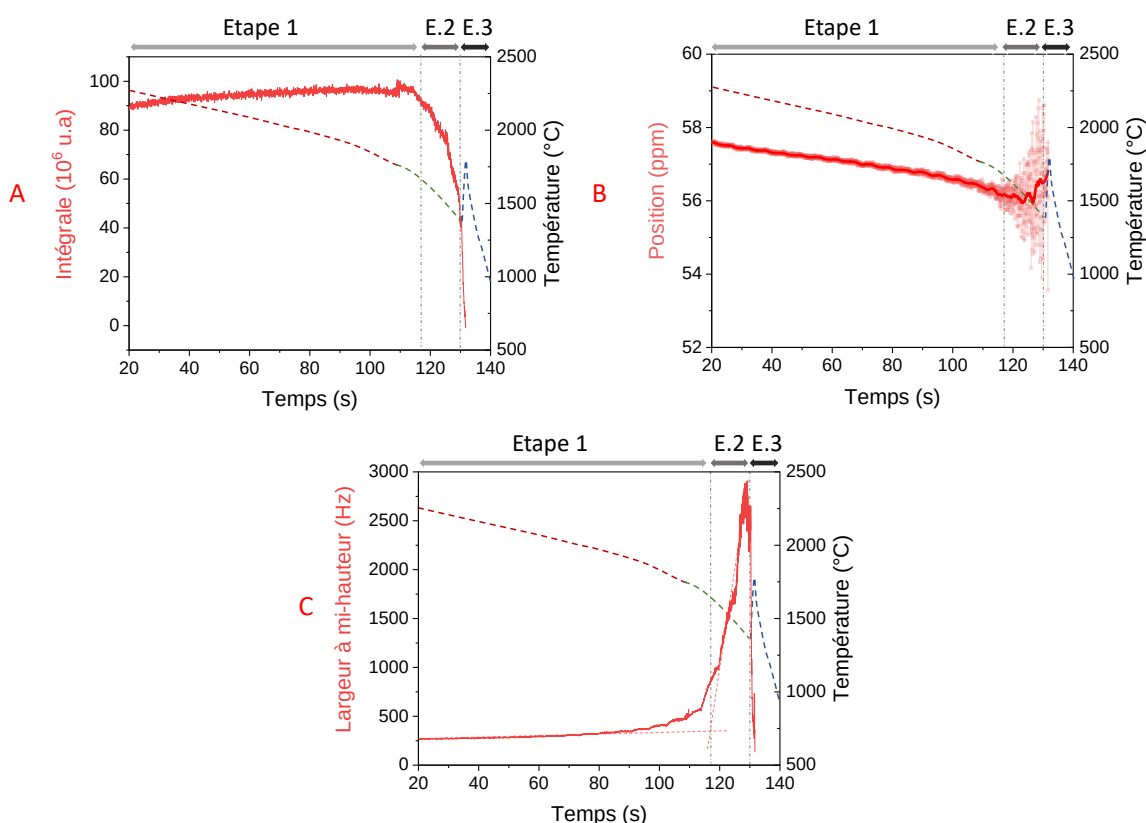


Figure 5-13 Evolution de l'aire, de la position et la largeur à mi-hauteur des raies utilisées pour simuler les raies de résonance de chaque spectre acquis lors du refroidissement d'un liquide AZS36 suivant un refroidissement de type peau. Les températures du liquide sont reportées en pointillés.

5.4.2 Impact de la présence de sodium sur le refroidissement

Nous proposons de comparer les évolutions des paramètres décrivant les raies de résonances des spectres aluminums des liquides AZS36 RP et NAZS36 RP (Figure 5-14).

Les évolutions de position des raies sont présentées en Figure 5-14 A. On peut observer que la présence de sodium dans le liquide a pour conséquence de diminuer le déplacement chimique moyen. Ceci peut être attribué au rôle modificateur du sodium qui favorise la formation d'espèces AlO_5 et AlO_6 , et déplace ainsi le barycentre de la raie vers un déplacement chimique plus faible. Les pentes des deux droites sont néanmoins très similaires ce qui suggère une faible évolution structurale des deux liquides au cours du refroidissement. Les largeurs de raie augmentent toutes les deux avec des tendances similaires. On note cependant que la largeur du liquide AZS36 RP est supérieure à celle du liquide NAZS36 RP au-delà de E.2. Cela suggère que la présence de sodium augmente la mobilité des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 dans le liquide.

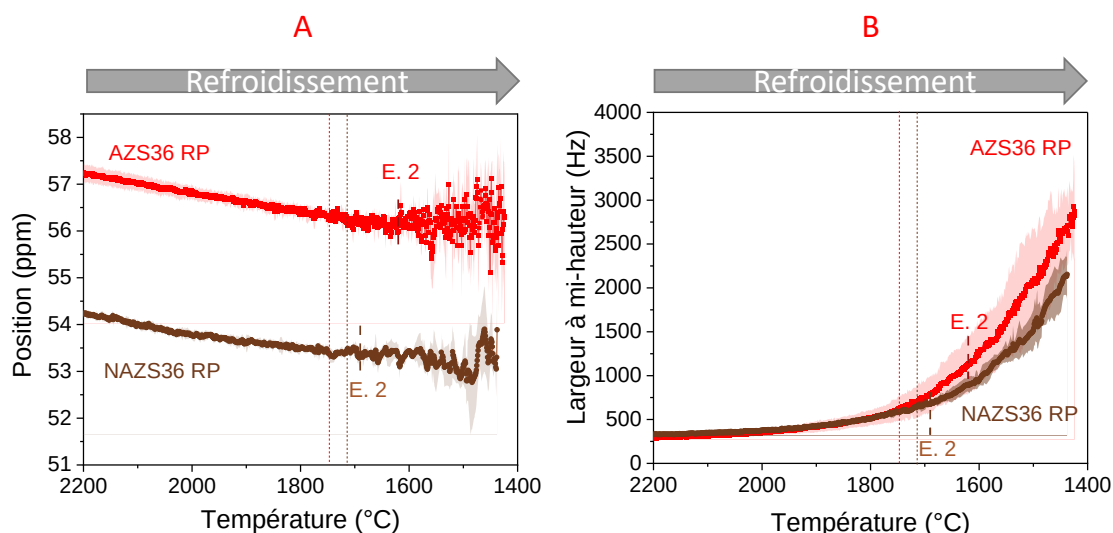


Figure 5-14 Comparaison de l'évolution de la position et de la FMWH des raies de résonance des spectres de ^{27}Al acquis par RMN *in situ* HT de deux liquides AZS36 et NAZS36 ayant subi un refroidissement de type peau. Les températures de surfusion des liquides AZS36 et NAZS36 sont indiquées en ligne pointillées.

Les observations réalisées par RMN *in situ* ne montrent pas de différence forte entre les deux liquides ce qui suggère que la présence d'oxyde de sodium ne change pas beaucoup le comportement du liquide au cours du refroidissement hormis une mobilité légèrement accrue des espèces aluminates. Cela explique pourquoi les analyses *ex situ* de l'échantillon NAZS36 RP ont montré que le sodium était piégé dans la mullite. La cristallisation de la mullite se fait qu'il y ait ou non du sodium suite à la cristallisation d'un liquide où les espèces semblent être peu mobiles juste avant la cristallisation. Une si faible mobilité empêche toute réorganisation et provoque la formation de mullite malgré la présence de sodium. Pour comprendre ce qui impacte les variations de mobilité du liquide il pourrait être intéressant de compléter notre étude par d'autres méthodes d'analyse comme la méthode de spectroscopie infra-rouge rapide (*rapid scan*) développée au CEMHTI [154, 155] ou encore la spectroscopie Raman *in situ* en cours de développement.

5.5 Conclusion

Afin d'observer les évolutions structurales et dynamiques des deux liquides que nous avons identifiés pour recréer les différents chemins de refroidissement dans le lingot industriel, nous avons procédé au développement instrumental de l'expérience de RMN *in situ* haute température à très haut champ magnétique. En observant un liquide d'alumine, de mullite, d'AZS36 et de NAZS36 et en pratiquant différents traitement thermiques, nous avons pu investiguer les mécanismes de solidification des lingots prototypes. Les observations de RMN *in situ* ont permis de renforcer certaines hypothèses émises à la suite des expériences *ex situ*.

Dans la majorité des lingots on trouve le chemin de type NAZS36 RB. Ce chemin peut être obtenu lorsqu'un infondu est présent au contact du liquide. La présence de l'infondu provoque une cristallisation progressive et continue du liquide. Les phases cristallisant progressivement sont probablement de la zircon monoclinique, mais surtout du corindon. Le liquide s'appauvrit donc progressivement en aluminium et en oxygène. Les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 sont très mobiles (mobilité très similaire à ces espèces aussi présentes dans un liquide d'alumine pure) ce qui leur donne l'opportunité de cristalliser progressivement pour former des espèces AlO_6 solides. **Lorsque le liquide est trop appauvri en aluminium il ne peut plus cristalliser pour former de la mullite. Il se solidifie alors pour former la phase vitreuse résiduelle** composée d'aluminium, de silicium et de sodium.

Dans la partie du lingot refroidissant le plus rapidement, on observe le chemin de type NAZS36 RP. Ce chemin de refroidissement est dû à la cristallisation globale de liquide surfondu. Le liquide refroidit progressivement jusqu'à passer en surfusion. **Une fois en surfusion les espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 sont très peu mobiles. Lorsque le liquide est trop surfondu il cristallise globalement pour former de la zircon monoclinique, du corindon et de la mullite.** Les espèces formant ce liquide sont très peu mobiles au début de la cristallisation qui s'effectue très rapidement, c'est la raison pour laquelle du sodium reste dans la phase mullitique et des poches de verre résiduel non sodé peuvent être observées entre les différents grains.

L'observation du chemin de refroidissement de AZS36RP a montré que **l'absence de sodium provoque une perte de mobilité des espèces aluminium par rapport à NAZS36 RP**, qui est probablement en lien avec une viscosité plus forte. On notera également que l'aluminium dans AZS36 RP ne cristallise essentiellement que sous forme de mullite, contrairement à NAZS36 RP qui forme aussi de l'alumine alpha. On notera donc que le sodium n'a pas un rôle dans

l'initiation de la cristallisation et la nature des phases formées dans la peau, mais qu'elle favorise la formation de la phase vitreuse dans le bloc, une fois l'alumine formée.

Les observations *in situ* apportent la preuve expérimentale que le liquide de type bloc cristallise progressivement tandis que les liquide de type peau cristallisent globalement après un passage en surfusion. Il semblerait que ce paramètre soit décisif pour comprendre les mécanismes de solidification du liquide prenant place dans le lingot industriel.

Conclusion et perspectives

6.1 Conclusion

Au cours de cette étude notre démarche a été de répondre à notre objectif qui visait à **comprendre les phénomènes impactant le liquide au cours du refroidissement du matériau en étudiant les mécanismes de solidification ainsi que le rôle joué par les différents oxydes dans le liquide au cours de son refroidissement : Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , et Na_2O .**

Pour répondre à cette problématique nous avons mis en place une stratégie en 4 étapes :

1. Comprendre la formation des phases telle qu'attendue par la thermodynamique. Nous avons étudié deux liquides comportant et dépourvu d'oxyde de sodium ;
2. Caractériser les phases présentes dans le lingot industriel en distinguant les différents chemins de refroidissement : le cœur qui refroidit le plus lentement, la peau qui refroidit le plus rapidement et le bloc la partie intermédiaire. Nous avons observé que le liquide en contact avec les parois du moule et constituant la peau pouvait suivre deux chemins de refroidissement. Avec les deux chemins de solidification du cœur et de la zone intermédiaire (le bloc), nous avons conclu que le liquide présent dans les lingots industriels pouvait suivre quatre chemins de refroidissement ;
3. Recréer les quatre chemins de refroidissement identifiés dans les lingots industriels au moyen de synthèses réalisées par lévitation aérodynamique couplées à un chauffage laser. Nous avons pu faire évoluer différents paramètres et observer leur impact sur le chemin de refroidissement du liquide ;
4. Réaliser une étude *in situ* des changements de structure locale du liquide au cours des différents chemins de refroidissement.

Cette étude nous a permis de voir que bien que la mullite soit une phase attendue par la thermodynamique, elle n'est observée que de façon minoritaire dans le lingot industriel. Elle est présente dans le cœur sous forme de traces résultant de la cristallisation de la phase vitreuse (ce qui respecte bien les prédictions thermodynamiques) et elle est présente dans la peau, partie du matériau la plus éloignée de l'équilibre thermodynamique, où elle appartient aux phases majoritairement formées. Au cours de l'étude nous avons pu voir qu'il existait deux types de microstructure de peau qui se distinguent par la présence ou non de corindon.

La reproduction des quatre chemins de refroidissement à l'échelle du laboratoire nous a permis de conclure que la formation du bloc ou de la peau dépend de l'état du liquide (surfusion ou non) avant la cristallisation. En effet il semblerait que la formation de la peau ne dépende ni de la vitesse de refroidissement du liquide, ni de la présence ou non de Na_2O qui impacte la formation de corindon, mais de la surfusion du liquide avant cristallisation. Au contraire lorsque le liquide ne surfond pas (ce que nous avons provoqué en laissant un infondu au contact du liquide à l'amorce du refroidissement) le chemin de refroidissement du bloc a pu être répliqué.

Nous avons ensuite comparé les environnements locaux du sodium et de l'aluminium au cours des différents chemins de refroidissement dans le liquide par résonance magnétique nucléaire à très haut champ magnétique. Les liquides de la peau et du bloc ont la même spéciation cependant les espèces aluminiums formant le bloc sont plus mobiles. Le corindon se forme progressivement ce qui appauvrit le liquide en aluminium. Le liquide trop appauvri en aluminium et très riche en silicium et en sodium se fige pour former la phase vitreuse. Au contraire, les espèces aluminium présentes en peau semblent être de moins en moins mobiles surtout après l'entrée du liquide en surfusion. A la cristallisation le liquide se réorganise mais la proximité des Al, Si, Na et Zr provoque la formation d'une forme de mullite (dans notre cas riche en aluminium et présentant du sodium). Lorsque le sodium n'est pas présent dans le liquide, les espèces aluminium sont moins mobiles mais la mullite se forme tout de même après surfusion du liquide.

Toutes nos observations nous permettent de **proposer un mécanisme de formation des lingots industriels** :

1. Formation de la peau : Le liquide s'il présente de l'oxyde de sodium, refroidit rapidement en passant par une étape de surfusion. La microstructure est alors composée de mullite, de zircone monoclinique, de corindon et de phase vitreuse. S'il est dépourvu d'oxyde de sodium, la microstructure est alors composée de mullite de zircone monoclinique et de phase vitreuse ;
2. Formation du bloc : Le liquide au contact de la peau qui joue ici le rôle d'un infondu, refroidit et cristallise progressivement sans passer par une étape de surfusion. La microstructure est alors composée de zircone monoclinique, de corindon et de phase vitreuse ;

3. Formation du cœur : Le cœur se forme similairement au bloc, cependant dans les zones qui refroidissent le plus lentement, la phase vitreuse reste maintenue à des températures assez élevées pour que la mullite y cristallise ce qui permet de former la microstructure qui comporte de la zircon monoclinique, du corindon, de la phase vitreuse et de la mullite de façon minoritaire.

6.2 Perspectives

Ce travail a laissé paraître de nombreuses perspectives. Nous en présenterons certaines en commençant par ce qui peut être mis en place le plus rapidement.

6.2.1 Perspectives à court terme

Comme évoqué précédemment, les lingots industriels sont utilisés pour constituer les cuves de fours verriers. Ces bassins ont un temps de vie en partie défini par la vitesse de corrosion desdits lingots. Une perspective de ce travail que nous avons déjà commencé à explorer concerne l'utilisation des billes synthétisées par ADL et la mesure de leur résistance à la corrosion. Elles peuvent avoir différentes microstructures qui sont obtenues en modifiant leur composition et conditions de synthèse. Chaque bille peut être obtenue avec très peu de matière (<50 mg) et très rapidement dans la plupart du temps (<5 min). Il s'agit donc d'un moyen rapide et économique d'observer l'impact de la composition, du traitement thermique et donc finalement de la microstructure sur la résistance à la corrosion de différents échantillons. La finalité de cette étude vise à optimiser les lingots industriels en augmentant leur résistance à la corrosion ce qui permettra au long terme d'augmenter la durée de vie des matériaux réfractaires et donc des bassins verriers. Limiter l'impact environnemental des matériaux est une des valeurs essentielles de CANOPEE.

Pour réaliser cette étude nous proposons de mettre en place un test de corrosion adapté aux lingots prototypes composé d'un creuset rempli de verre en fusion dans lequel la bille peut être immergée et de réaliser un suivi de l'évolution de la taille de la bille. Ce test est en cours de développement, par la suite, toute une gamme de produits industriels pourra être explorée pour classer les lingots par performance. La réalisation du test a débuté à Saint Gobain Recherche Provence.

6.2.2 Perspectives à long terme

Dans un futur plus lointain d'autres projets pourraient être débutés avec pour but d'étudier de façon plus précise la structure des liquides, en effet si la RMN *in situ* a permis de sonder

localement les environnements de certains noyaux au cours des chemins de refroidissement, de nombreuses questions restent en suspens. Par exemple ce qui cause le changement de mobilité des aluminiums, le rôle du silicium et la structure-même du liquide.

D'autres observations sur la structure du liquide pourraient être réalisées par des méthodes de caractérisation avancées en utilisant par exemple des méthodes de spectroscopie infra-rouge *in situ*. Très récemment la méthode *Rapid Scan* [154] a été développée et a permis de suivre *in situ* le refroidissement d'un liquide avec un scan toutes les 10 ms. Cependant actuellement, la méthode consiste à effectuer les mesures sur un liquide en autocreuset. De ce fait, il serait possible que l'autocreuset constitue une sorte d'infondu qui pourrait éventuellement avoir un effet sur le chemin de refroidissement du liquide comme cela a été observé dans le cas de la bille solidifiée à partir d'une fusion partielle (infondu) qui a permis de reproduire le refroidissement du bloc intermédiaire. Nous proposons donc d'adapter la méthode à la lévitation aérodynamique à la spectroscopie IR rapide. Nous pourrions alors obtenir des informations structurelles complémentaires concernant par exemple les tétraèdres de silicium sur lesquels nous avons actuellement très peu d'informations. Cela pourrait nous permettre de comprendre l'origine des changements de dynamique des aluminiums présents dans le liquide surfondu.

Un tel développement nécessite un fort développement instrumental mais produirait très certainement des résultats précieux et pertinents pour une compréhension enrichie de la structure du liquide.

Ce développement pourrait être couplé à une approche de dynamique moléculaire. Actuellement les informations obtenues sur le liquide concernent surtout la spéciation des aluminiums présents dans le liquide. La dynamique moléculaire pourrait permettre d'avoir des informations précises sur la structure globale du liquide voire du liquide en état de surfusion. Une telle étude permettrait de savoir si les phases formées après cristallisation peuvent être impactées par la structure du liquide juste avant le phénomène de cristallisation.

La dynamique moléculaire n'est pas une méthode d'analyse répandue au CEMHTI et nécessiterait donc un développement de compétence voire un partenariat. Un protocole a été développé dans le cadre du travail de thèse de Zhang [156] qui pourrait être utilisé dans un premier temps si cette perspective de travail est explorée.

Annexe

Analyse thermique différentielle du matériau synthétisé sans oxyde de sodium

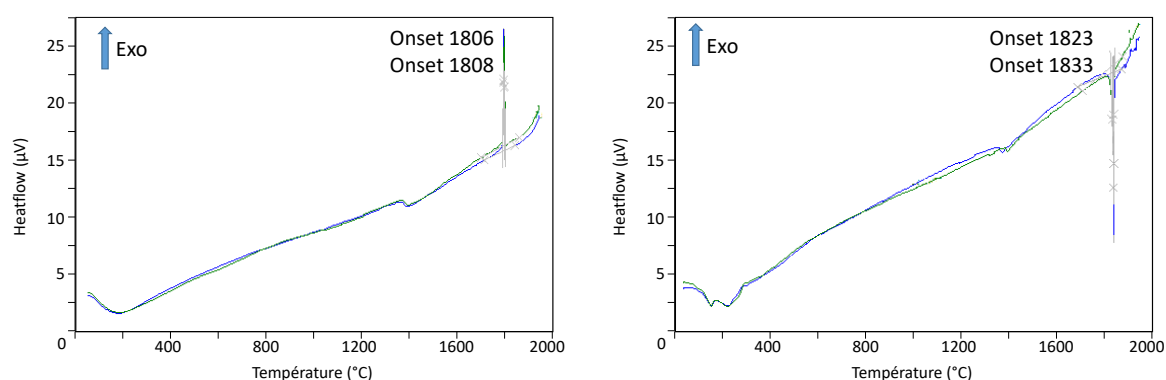


Figure 0-1 Courbes d'ATD obtenues sur l'échantillon de composition AZS36. La fusion et la cristallisation de l'échantillon peuvent être observés à haute température. La canne a été étalonnée après mesure de la cristallisation d'un échantillon de TiO_2 . Les phénomènes sont surestimés de 64 °C.

Protocole de quantification des micrographies EDS

Afin de procéder à la quantification, des cartographies élémentaires de matériaux industriels ont été réalisées (Figure 0-2).

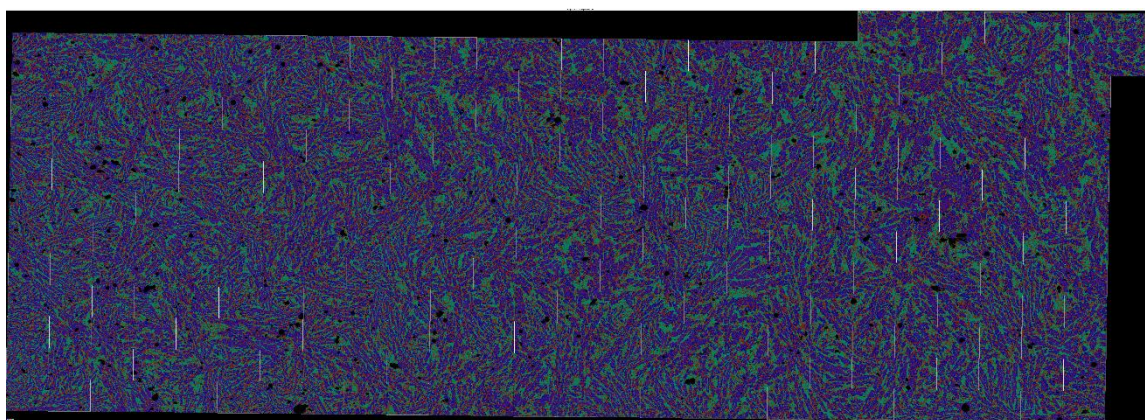


Figure 0-2 Superposition de cartographies élémentaires de Zirconium (jaune), Aluminium (bleu) et silicium (vert), d'un échantillon MI36.

On observe ici que chaque élément a une couleur différente sur les cartographies ce qui se porte particulièrement à l'analyse d'image. Chaque cartographie élémentaire est traitée avec le logiciel Pyzo.

Les images (Figure 0-3 A) sont dans un premier temps converties en 8-bit (Figure 0-3 B) puis sont binarisées (Figure 0-3 C).

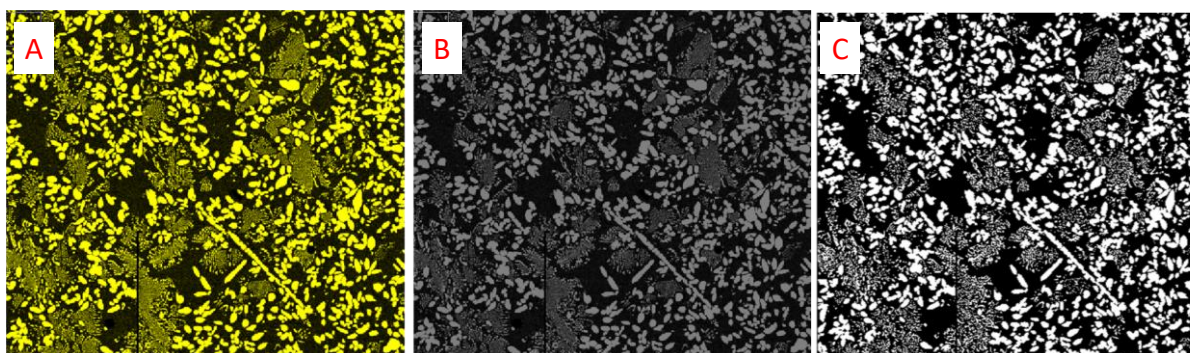
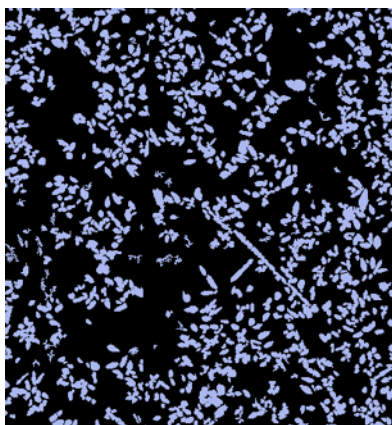


Figure 0-3 A) Cartographie EDS (zirconium), B) image en 8bit et C) Binarisation de l'image 8bit.

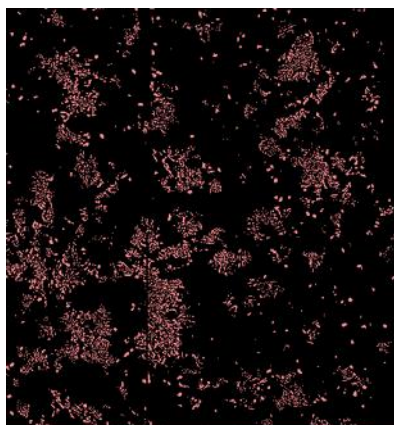
Le protocole appliqué aux images binarisées est décrit en Tableau 0-1. L'évolution des images peut également être observée après ce protocole.

Annexe	Image	Opération	Commentaire
Image 1	Cartographie zircon	8 bit	Image en niveaux de gris
Image 2		Seuillage	Obtention de l'image binarisée comportant les grains de zircon
Image 3		Ouverture (disk 1)	Soustraction des grains de zircon eutectique
Image 4		Reconstruction (mask = image zircon ouverte ; marqueur= image zircon binarisée initiale)	Obtention d'une image avec les grains de zircon primaire initiaux
Image 5		Soustraction (image zircon binaire initiale et image zircon primaire)	On obtient une image avec les grains de zircon eutectique
Image 6		Fermeture (disk 4)	Liaison des grains de zircon eutectique
Image 7	Cartographie aluminium	8bit	
Image 8		Seuillage	
Image 9		Soustraction entre image grains zircon eutectique fermeture et image aluminium binarisée	Obtention des grains de corindon isolés
Image 10		Soustraction entre image aluminium binarisé et corindon primaire	Obtention grains de zircon eutectique
Image 11	Cartographie silicium	8bit	
Image 12		Seuillage	Obtention phase vitreuse

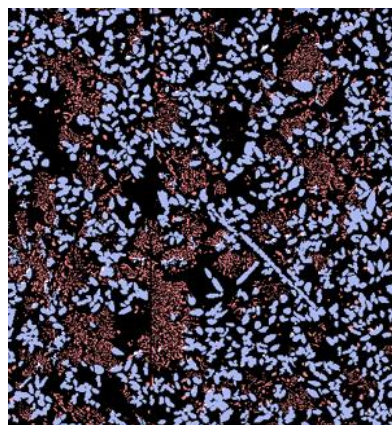
Tableau 0-1 Protocole détaillé du traitement de cartographies EDS pour la quantification par analyse d'images



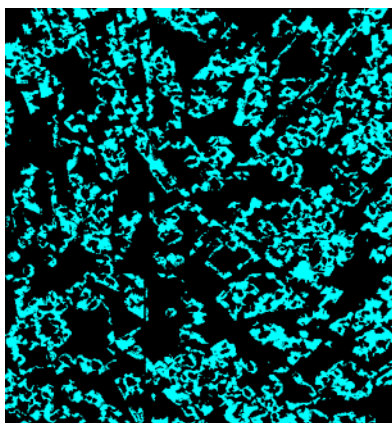
Zircone primaire (Image 4)
Légende : lila (zircone primaire)



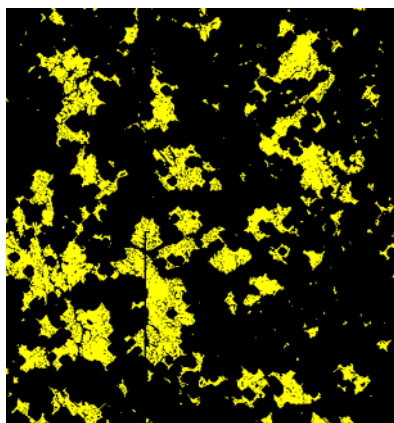
Zircone cocristallisé (Image 5)
Légende : brun (zircone eutectique)



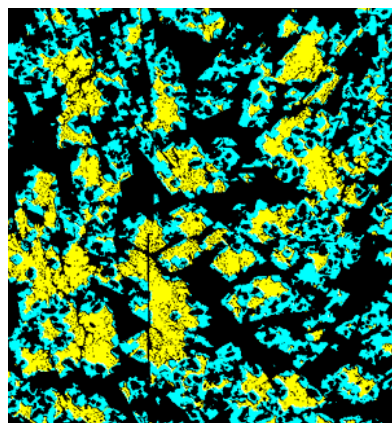
Grains de zircone
Légende : lila (zircone primaire), brun (zircone eutectique)



Alumine primaire (Image 9)
Légende : jaune (corindon eutectique), cyan (corindon seul)



Alumine cocristallisée (Image 10)
Légende : jaune (corindon eutectique)



Grains d'alumine
Légende : jaune (corindon eutectique), cyan (corindon seul)

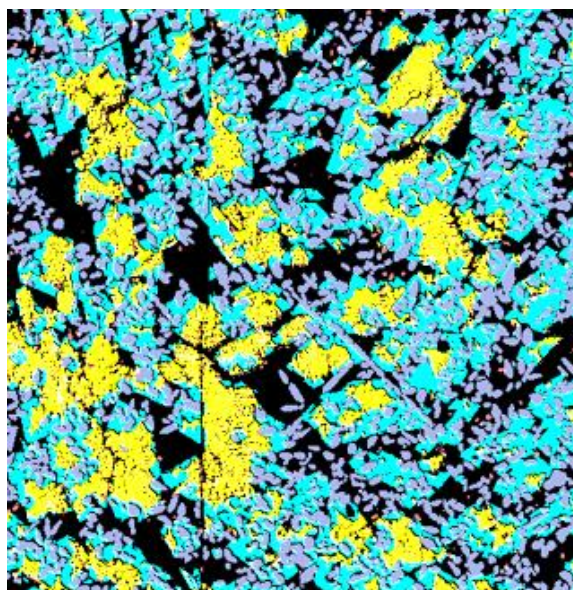


Image finale
Légende : lila (zircone primaire), brun (zircone eutectique), jaune (corindon eutectique), cyan (corindon seul), noir (phase vitreuse)

La quantification peut ensuite être effectuée. Nous posons l'hypothèse que la quantité surfacique de phase est égale à la quantité volumique de phase. En connaissant les masses volumiques des différentes phases ($\text{ZrO}_2 = 5,68 \text{ g.cm}^{-3}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0 \text{ g.cm}^{-3}$; Phase vitreuse = $2,9 \text{ g.cm}^{-3}$), il est possible de déterminer la masse des différentes phases et ainsi déduire un pourcentage massique.

Diagramme binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$

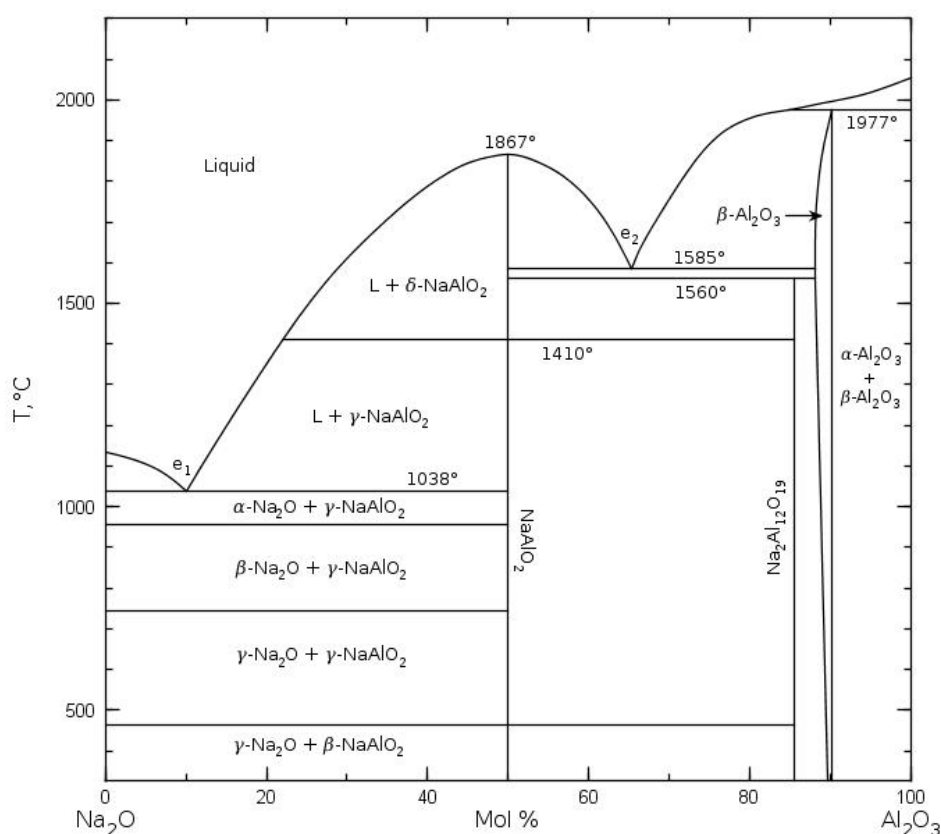


Figure 0-4 Diagramme de phase binaire du système $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ proposé par Lambotte et Chartrand [157].

Diagramme binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

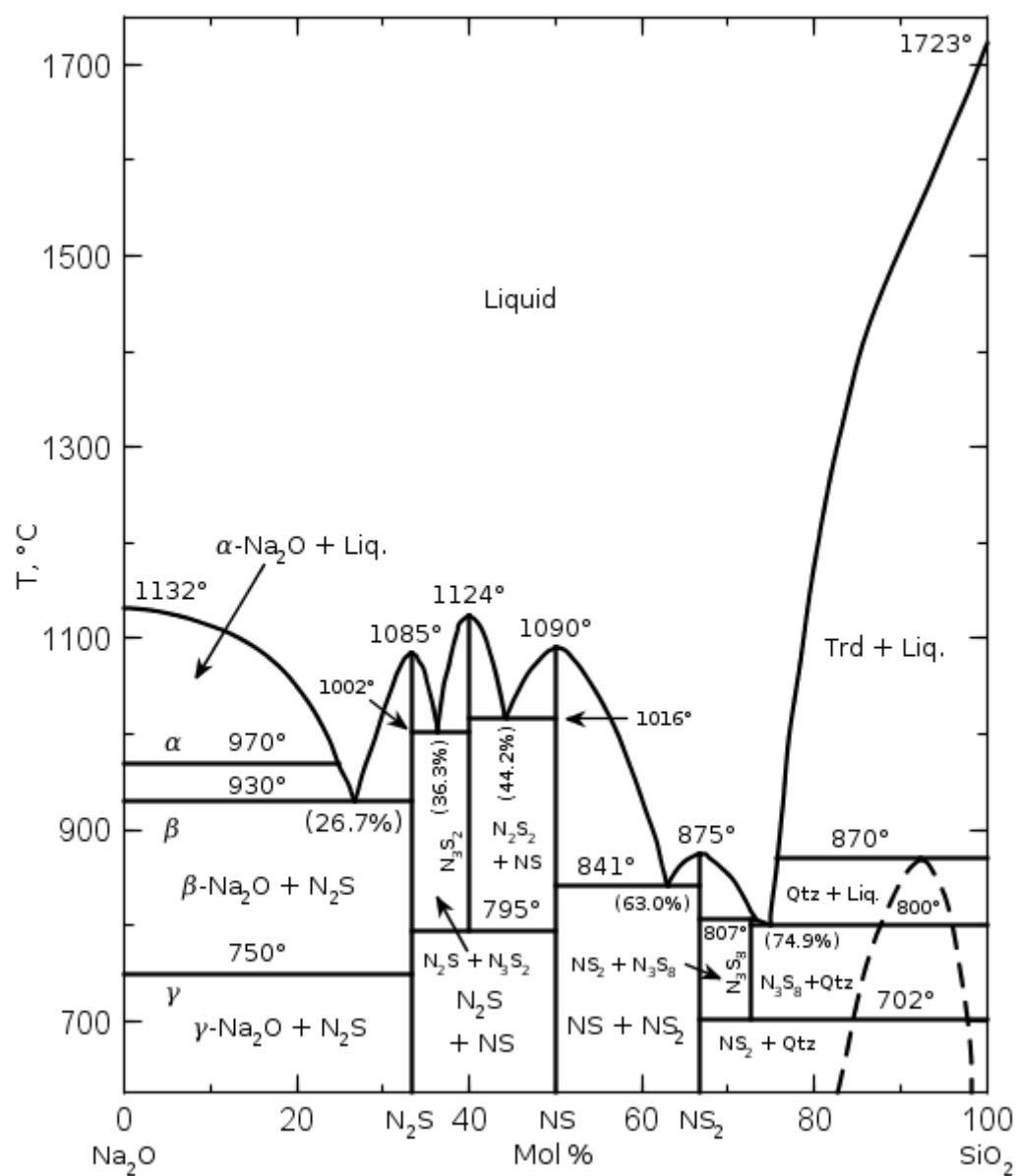


Figure 0-5 Diagramme de phase binaire du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ proposé par Zaitsev et al [158].

Diagramme ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

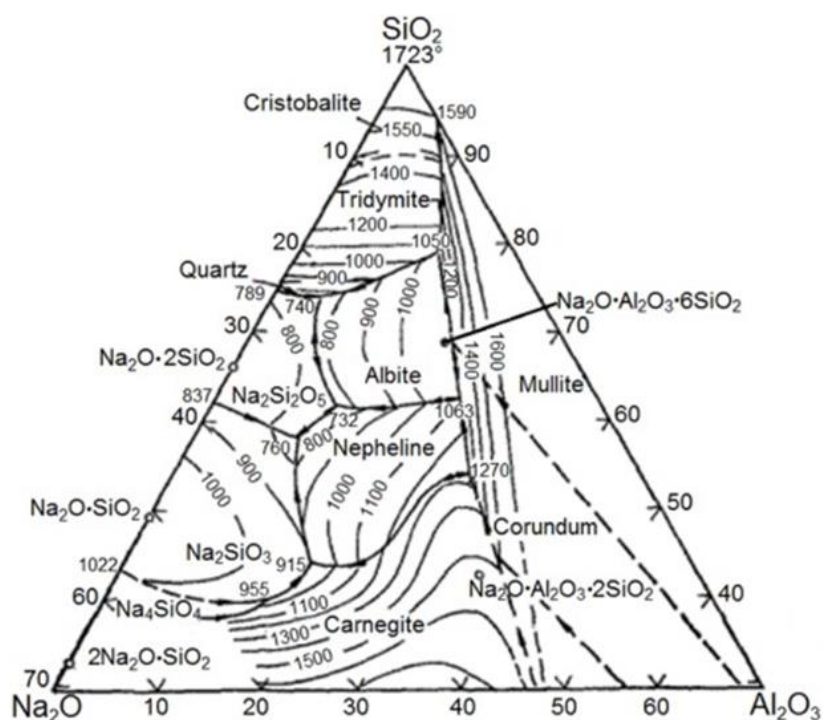


Figure 0-6 Présentation du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ expérimental.

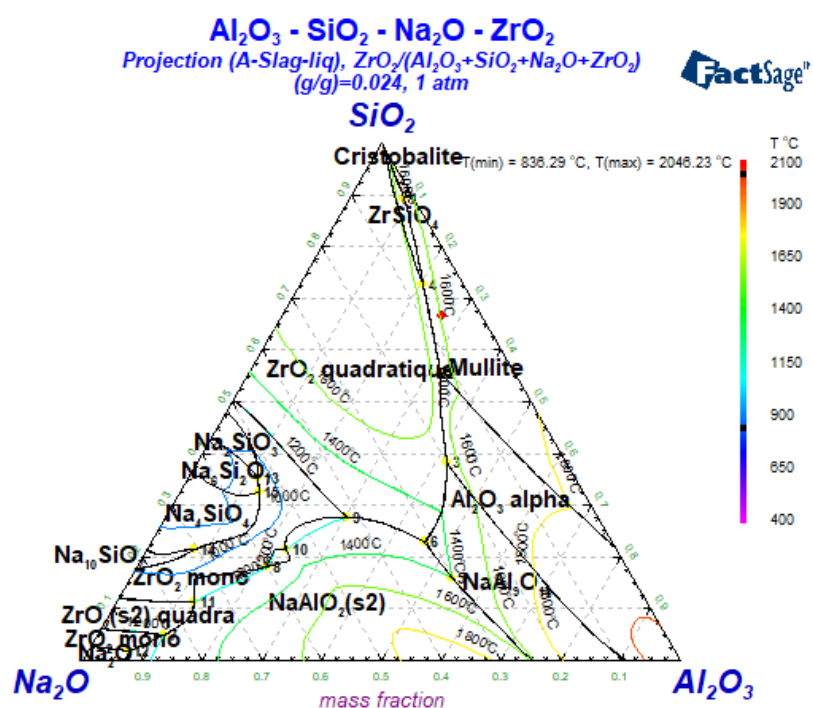


Figure 0-7 Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ en projection de liquidus à pression normale simulé par FactSage.

Paramètres de simulation du spectre ^{27}Al RMN MAS de la peau industrielle (MI36)

A

Echantillon	Environnement	Modèle	δ (ppm)	CQ (kHz)	η_Q	EM
Peau	Env 2	int2Quad (1)	16,2	2355,0	0,14	-799,1

B

Echantillon	Environnement	Modèle	δ (ppm)	Largeur de raie (ppm)	$\frac{xG}{(1-x)L}$
Peau	Env 1	Gaus/Lor	16,0	11,2	0,8
	Env 3	Gaus/Lor	11,1	3,5	0,8

C

Echantillon	Environnement	Modèle
Peau	Env 4	Shape déconvoluée en II
	Env 5	Shape déconvoluée en annexe

Tableau 0-2 Paramètres de simulation des spectres du cœur (rose) et du bloc (bleu) avec des modèles de raie de résonance (A) int2quad, (B) gauss-lorentzien, (C) des modèles créés séparément.

Spectre de la mullite et simulation

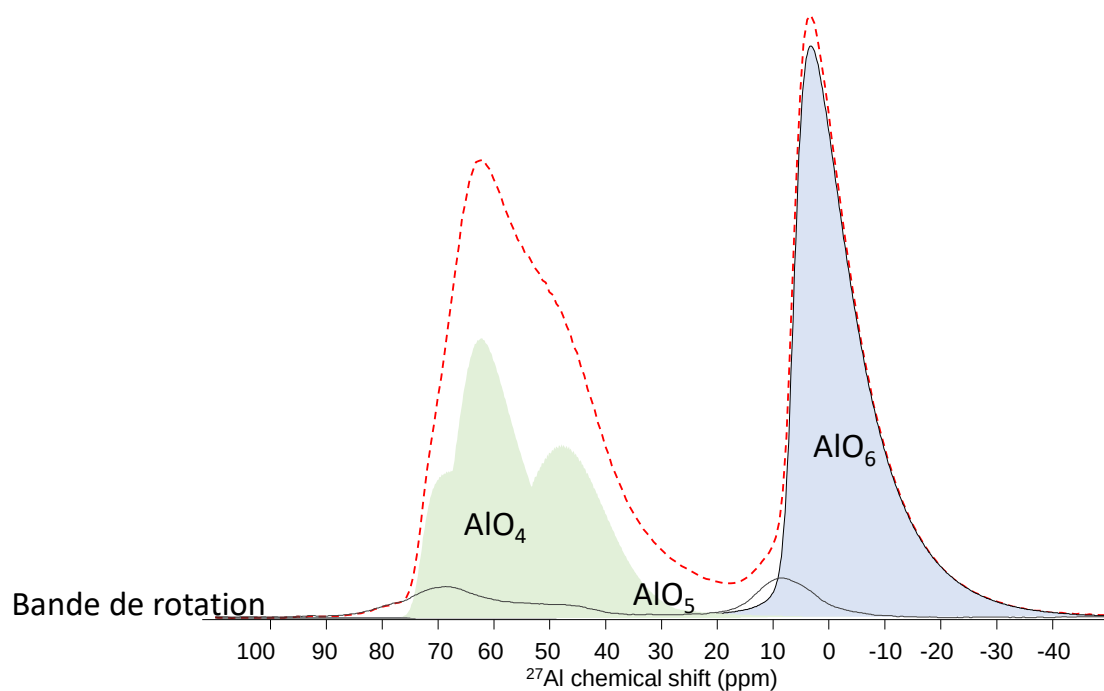


Figure 0-8 Spectre 1D d'un échantillon de mullite.

	Nature	Position ppm	CQ kHz	FWHM ppm	Proportion %
Bande rotation	User shape	--			
AlO ₆	Cz simple	6,7	7043	2.72	41,5
AlO ₄ T1	Cz simple	67,4	7000	7	21,9
AlO ₄ T2	Amorphous	73,6	9000	3	16,7
AlO ₄ T3	Cz simple	52	5000	16	16,2
AlO5	Cz simple	37,2	8000	14	3,7

Tableau 0-3 Paramètres de simulation correspondants.

Paramètres de simulation de l'échantillon PV_MI36

A					B			
1D	δ ppm	$\Delta \delta$ ppm	CQ kHz	Proportion %	2D	δ ppm	$\Delta \delta$ ppm	CQ kHz
Env1	57,6	12,7	4000	58,1	Env1	52,4	11,2	4874
Env2	47,6	34,7	8000	41,9				

Tableau 0-4 Paramètres de simulation des spectres acquis sur PV_MI36.

Diffractogramme de l'échantillon AZS36 RP

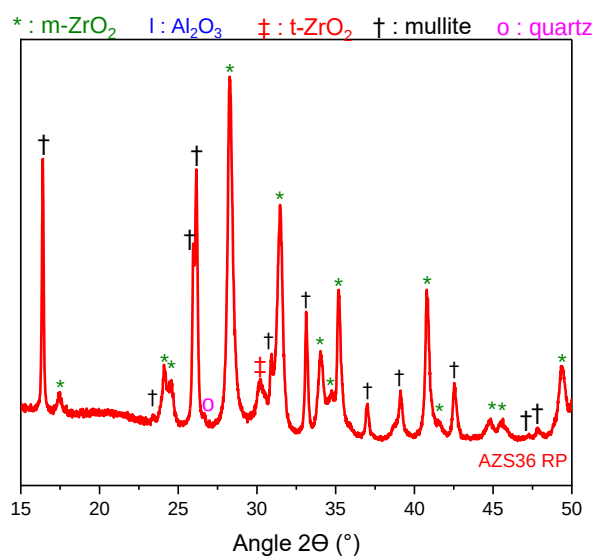


Figure 0-9 Diffractogramme AZS36 RP.

Caractérisation par RMN MAS de l'échantillon AZS36 RP

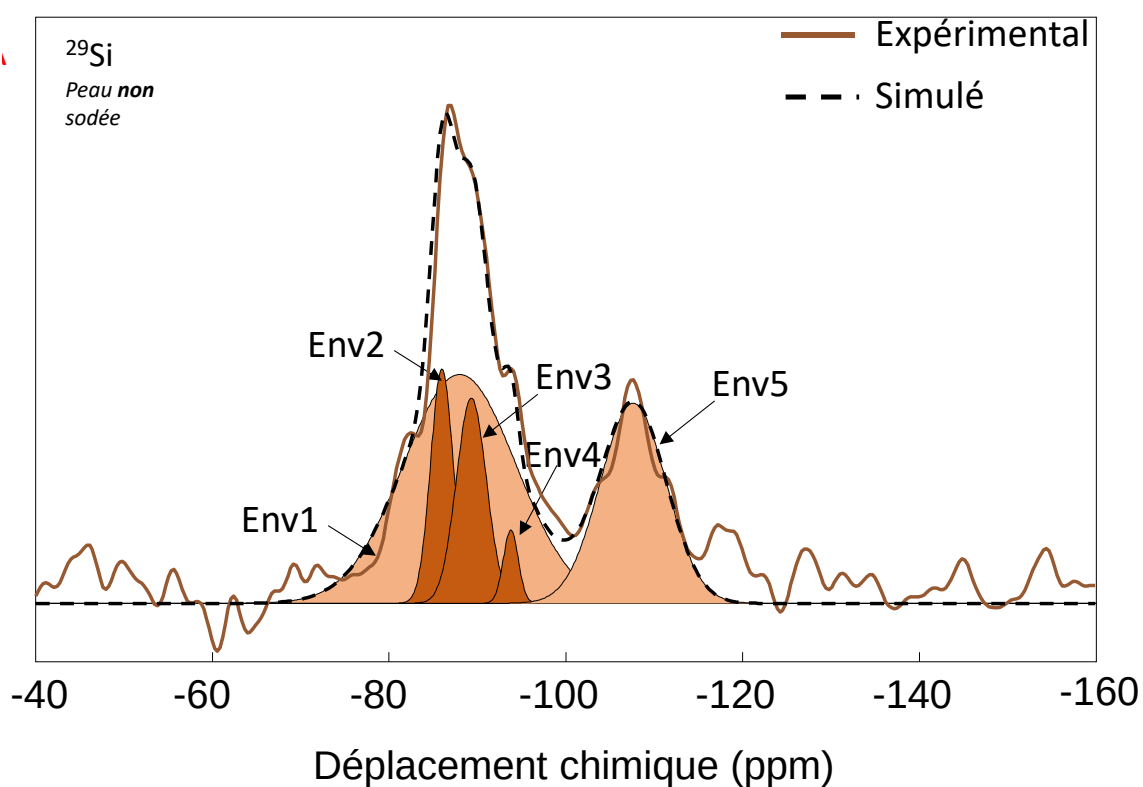


Figure 0-10 Spectre 1D ²⁹Si RMN MAS de AZS36 RP.

	Position ppm	Largeur de raie ppm	Proportion %
Env1	-88,0	15,0	50,1
Env2	-86,0	3,0	10,2
Env3	-89,3	4,0	12,0
Env4	-93,8	2,0	2,1
Env5	-107,6	8,8	25,6

Tableau 0-5 Paramètres de simulation du spectre 1D ²⁹Si RMN de AZS36 RP.

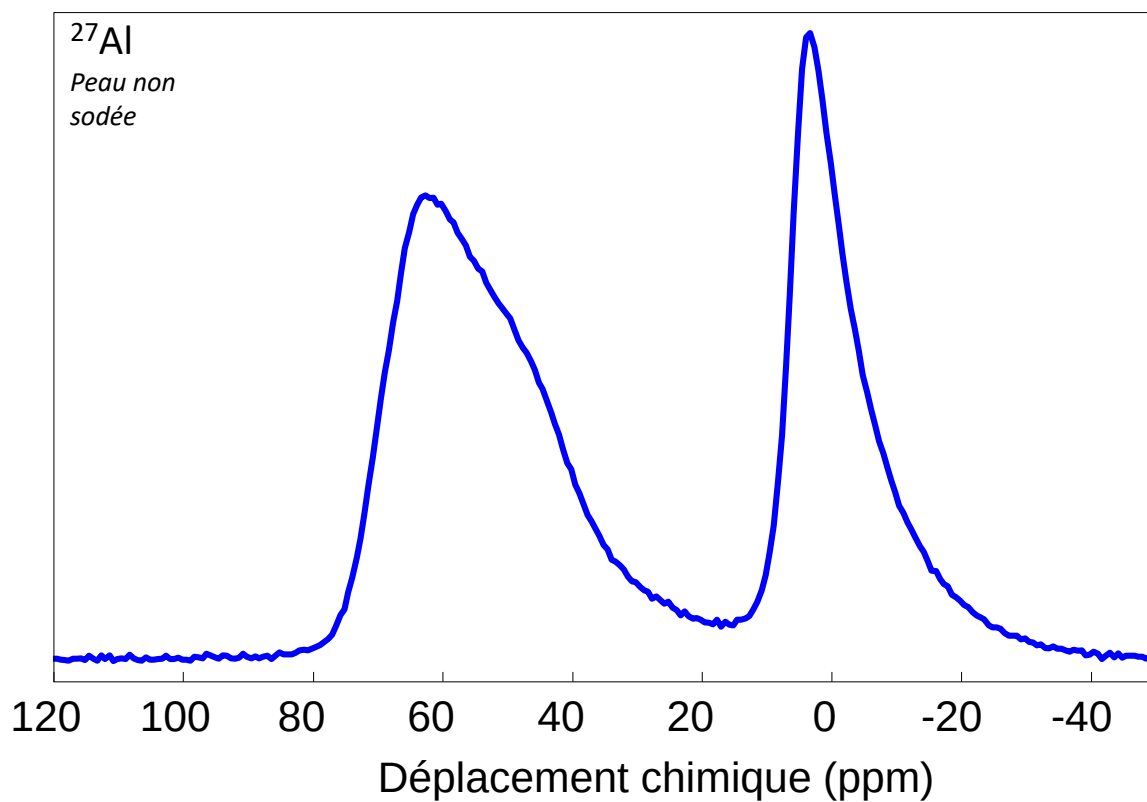


Figure 0-11 Spectre 1D ^{27}Al RMN MAS de AZS36 RP.

Cartographies EDS de NAZS36 RB

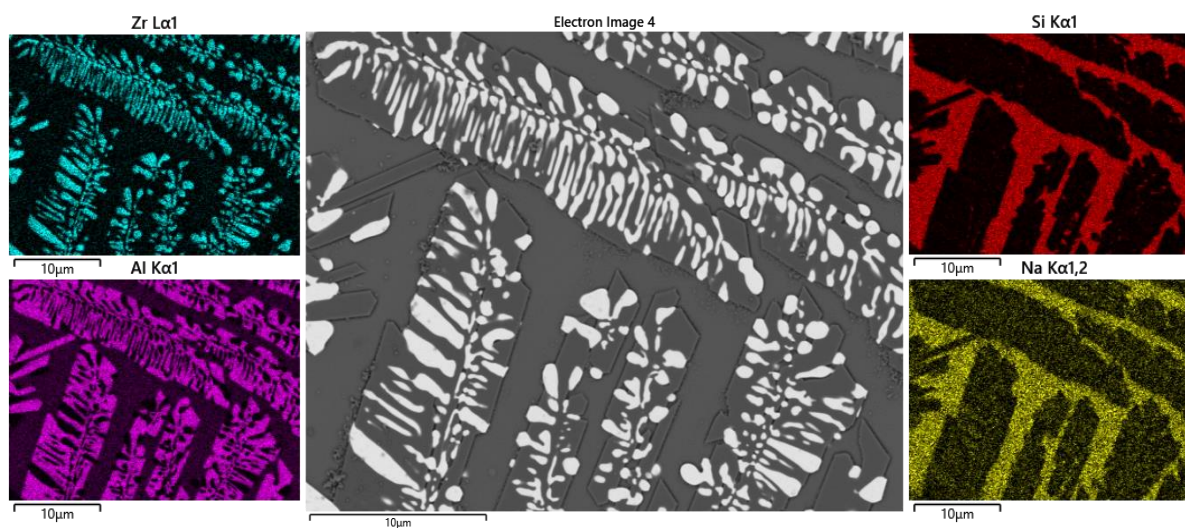


Figure 0-12 Cartographies EDS sur la zone 1(zone eutectique) de NAZS36 RB.

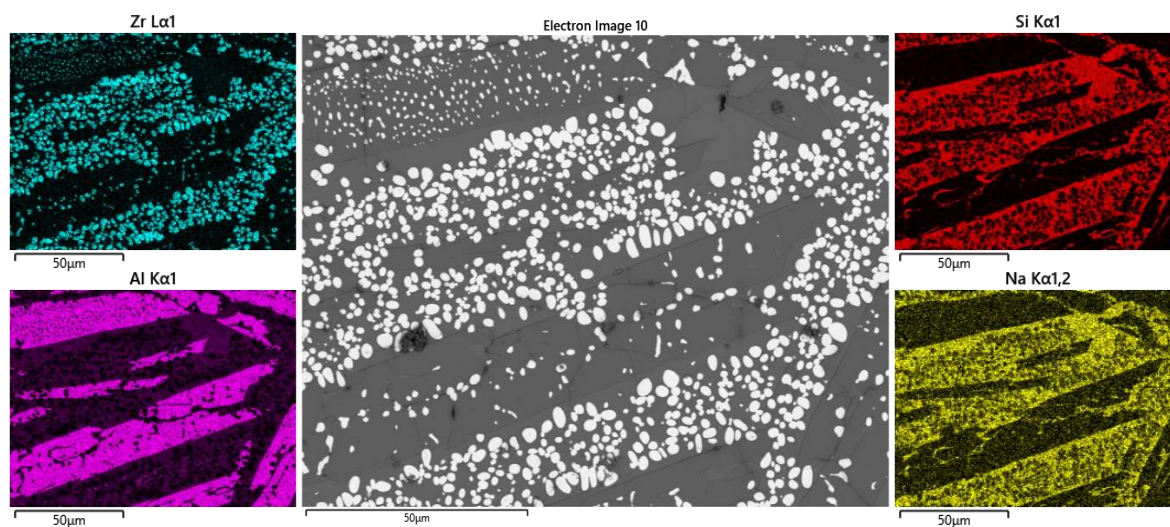


Figure 0-13 Cartographie EDS sur la zone 3 (zone zirconée) de NAZS36 RB.

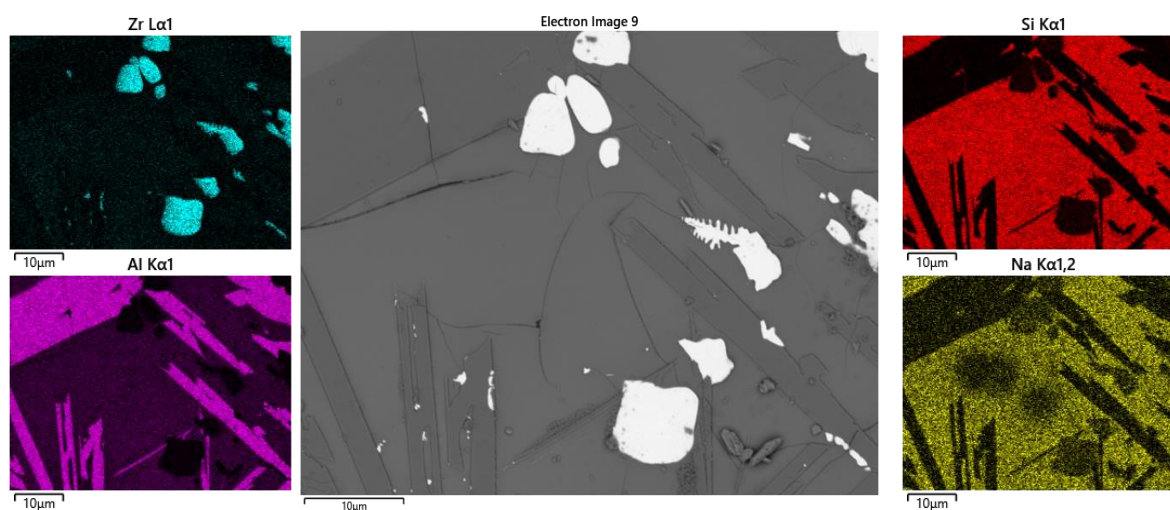


Figure 0-14 Cartographie EDS sur la zone 4 (zone du dernier liquide) de NAZS36 RB.

Déconvolution spectre ^{27}Al RMN MAS NAZS36 RB

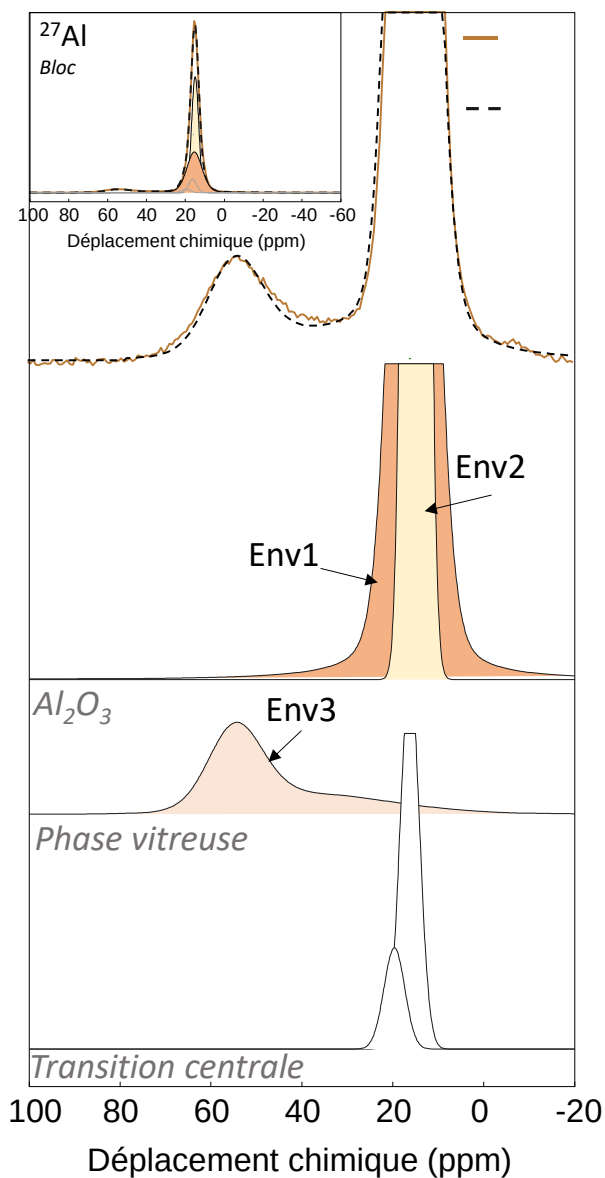


Figure 0-15 Déconvolution du spectre RMN MAS sur ^{27}Al acquis après une expérience de simple impulsion sur NAZS36 après refroidissement type bloc (ligne pleine) et simulation correspondante (ligne hachée).

Littérature

1. Larousse, É. (n.d.). Définitions : réfractaire - Dictionnaire de français Larousse. Retrieved September 13, 2023, from <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/r%C3%A9fractaire/67529>
2. ISO 836 :2001(fr), Terminologie des matériaux réfractaires. (n.d.). Retrieved October 31, 2023, from <https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:836:ed-1:v1:fr>
3. Garbers-Craig, A. M. (2008). Presidential Address: How cool are refractory materials? *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 108(9), 491–506.
4. Lee, W. E., Vieira, W., Zhang, S., Ahari, K. G., Sarpoolaky, H., & Parr, C. (2001). Castable refractory concretes. *International Materials Reviews*, 46(3), 145–167. <https://doi.org/10.1179/095066001101528439>
5. Tomšů, F., & Palčo, S. (2017). Refractory Monolithics versus Shaped Refractory Products. *Interceram - International Ceramic Review*, 66(1), 20–23. <https://doi.org/10.1007/BF03401197>
6. Sarkar, R. (2016). *Refractory Technology: Fundamentals and Applications*. Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315368054>
7. Busby, T. S. (1987). Progress in Refractory Usage in the Glass Industry. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 46(5), 142–148. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1987.10822856>
8. Gottardi, V. (1986). Refractories for the glass industry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 80(1), 93–102. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90382-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90382-0)
9. Fearnside, W. G., Davidson, J. H., & Rosenhain, W. (1917). The choice of refractory materials for use in the glass industry. *Transactions of the Faraday Society*, 13(December), 190. <https://doi.org/10.1039/tf9171300190>
10. Amavis, R. (1990). *Refractories for the Steel Industry*. Springer Science & Business Media.
11. Sugita, K. (2008). Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry, (98).
12. Banerjee, S. (1998). *Monolithic Refractories: A Comprehensive Handbook*. World Scientific.
13. Products. (n.d.). Retrieved September 13, 2023, from <https://www.sefpro.com/solutions/products>
14. Float glass furnaces. (n.d.). Retrieved May 6, 2024, from <https://www.fivesgroup.com/glass/glass-melting/float-glass-furnaces>
15. Davis Jr, A. D., & Wehrenberg, T. M. (1988). High Zirconia Glass Refractories: An Overview. In *48th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings* (pp. 273–283). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470310472.ch12>

16. Sokolov, V. A., Gasparyan, M. D., & Kirov, S. S. (2022). Fused High-Alumina Refractories and Prospects for Their Production. *Refractories and Industrial Ceramics*, 63(1), 15–19. <https://doi.org/10.1007/s11148-022-00672-2>
17. H. G. Emblem, & T. J. Davies. (1993). Solid-State Chemistry of Alumina-Chrome Refractories. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 13(2), 103–124. <https://doi.org/10.1515/REVIC.1993.13.2.103>
18. Dzyuzer, V. Ya. (2013). Electrofused AZS Refractories for High-Capacity Glass-Founding Furnaces. *Refractories and Industrial Ceramics*, 54(4), 304–306. <https://doi.org/10.1007/s11148-013-9598-3>
19. Dzyuzer, V. Ya. (2021). Analysis of Quality Parameters of Fused Cast AZS Refractories for Glass-Making Furnaces. *Refractories and Industrial Ceramics*, 62(2), 123–129. <https://doi.org/10.1007/s11148-021-00570-z>
20. Wisniewski, W., Thieme, C., & Rüssel, C. (2019). The detailed microstructure of an alumina-zirconia-silica (AZS) fused cast refractory material from the cast skin into the bulk analyzed using EBSD. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(6), 2186–2198. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.051>
21. Massard, L. (n.d.). Etude du fluage de réfractaires électrofondus du système alumine-zircone-silice, 213.
22. Cabodi, I. (2019). *Fused cast products for glass furnaces*. SEFPRO univeristy.
23. Houdard, T. (2022, July 13). *Thermo-mechanical analyses of the solidification of electrofused alumina-zirconia-silica refractory blocks* (de doctorat). Paris, Paris.
24. S.A, T. (n.d.). THERCAST®. Retrieved September 26, 2023, from <https://www.transvalor.com/fr/thercast>
25. Chadwick, G. A. (1963). Eutectic alloy solidification. *Progress in Materials Science*, 12, 99–182. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(63\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0079-6425(63)90037-9)
26. *Engineered Materials Handbook: Ceramics and glasses*. (1987). ASM International.
27. Treccani, L., Yvonne Klein, T., Meder, F., Pardun, K., & Rezwani, K. (2013). Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. *Acta Biomaterialia*, 9(7), 7115–7150. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.03.036>
28. Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V., & Clarke, D. R. (2009). The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 1901–1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
29. Jin, X.-J. (2005). Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9(6), 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.02.012>

30. Fedorov, P. P., & Yarotskaya, E. (2021). Zirconium dioxide. Review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 23, 169–187.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
31. Han, Y., & Zhu, J. (2013). Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts. *Topics in Catalysis*, 56(15), 1525–1541. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0156-5>
32. Piconi, C. (2011). 1.105 - Alumina. In P. Ducheyne (Ed.), *Comprehensive Biomaterials* (pp. 73–94). Oxford: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00016-7>
33. Schneider, S. J. (1970). Cooperative determination of the melting point of alumina. *Pure and Applied Chemistry*, 21(1), 115–122. <https://doi.org/10.1351/pac197021010115>
34. Gaubil, M. (1996, January 1). *Etude de la solidification de matériaux réfractaires appartenant au système quaternaire Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 - Na_2O* (These de doctorat). Orléans, Orléans (France). Retrieved from <https://www.theses.fr/1996ORLE2022>
35. Department of Material Science and Engineering, Tripura University (A Central University), Suryamaninagar, Agartala, Tripura-799022, India, Roy, R., Das, D., Department of Material Science and Engineering, Tripura University (A Central University), Suryamaninagar, Agartala, Tripura-799022, India, Rout, P. K., & Department of Material Science and Engineering, Tripura University (A Central University), Suryamaninagar, Agartala, Tripura-799022, India. (2022). A Review of Advanced Mullite Ceramics. *Engineered Science*. <https://doi.org/10.30919/es8d582>
36. Schneider, H., Schreuer, J., & Hildmann, B. (2008). Structure and properties of mullite—A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(2), 329–344.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>
37. Bowen, N. L., Greig, J. W., & Zies, E. G. (1924). Mullite, a silicate of alumina. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, 14(9), 183–191.
38. Duval, D. J., Risbud, S. H., & Shackelford, J. F. (2008). Mullite. In J. F. Shackelford & R. H. Doremus (Eds.), *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing* (pp. 27–39). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3_2
39. Schneider, H., Fischer, R. X., & Schreuer, J. (2015). Mullite: Crystal Structure and Related Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(10), 2948–2967. <https://doi.org/10.1111/jace.13817>

40. Toropov, N. A., & Galakhov, F. Ia. (1958). Solid solutions in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 7(1), 5–9.
<https://doi.org/10.1007/BF01170853>
41. Turnbull, D., & Cohen, M. H. (1961). Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34(1), 120–125. <https://doi.org/10.1063/1.1731549>
42. Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>
43. Cormier, L. (2014). Nucleation in Glasses – New Experimental Findings and Recent Theories. *Procedia Materials Science*, 7, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.009>
44. Montagne, L., Cormier, L., & Caurant, D. (2013). 1. La théorie classique de la nucléation. In 1. *La théorie classique de la nucléation* (pp. 1–24). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-1064-2.c007>
45. Cormier, L. (2013). *La théorie classique de la nucléation*. Oléron. Retrieved from <https://www.ustverre.fr/site/ustv/Oleron2013/Cormier.pdf>
46. Chernov, A. A. (2012). *Modern Crystallography III: Crystal Growth*. Springer Science & Business Media.
47. Lafferrere, L. (2002, January 1). *Nucléation et transitions de phases en chimie pharmaceutique* (These de doctorat). Aix-Marseille 3. Retrieved from <https://www.theses.fr/2002AIX30054>
48. Vekilov, P. G. (2019). Crystallization tracked atom by atom. *Nature*, 570(7762), 450–452.
<https://doi.org/10.1038/d41586-019-01965-2>
49. Zhou, J., Yang, Y., Yang, Y., Kim, D. S., Yuan, A., Tian, X., ... Miao, J. (2019). Observing crystal nucleation in four dimensions using atomic electron tomography. *Nature*, 570(7762), 500–503.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1317-x>
50. Chung, S.-Y., Kim, Y.-M., Kim, J.-G., & Kim, Y.-J. (2009). Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate. *Nature Physics*, 5(1), 68–73.
<https://doi.org/10.1038/nphys1148>
51. Zandonà, A., Véron, E., Hensch, G., Canizarès, A., Deubener, J., Allix, M., & Genevois, C. (2023). Crystallization Mechanism of Gel-Derived $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Amorphous Nanobeads Elucidated by High-Temperature In Situ Experiments. *Crystal Growth & Design*, 23(6), 4545–4555.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00300>

52. Ostwald, W. (1897). Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper: 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 22U(1), 289–330.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233>
53. Schmelzer, J. W. P., Fokin, V. M., Abyzov, A. S., Zanotto, E. D., & Gutzow, I. (2010). How Do Crystals Form and Grow in Glass-Forming Liquids: Ostwald’s Rule of Stages and Beyond. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(1), 16–26. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00003.x>
54. Talanquer, V., & Oxtoby, D. W. (1998). Crystal nucleation in the presence of a metastable critical point. *The Journal of Chemical Physics*, 109(1), 223–227. <https://doi.org/10.1063/1.476554>
55. ten Wolde, P. R., & Frenkel, D. (1997). Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations. *Science (New York, N.Y.)*, 277(5334), 1975–1978.
<https://doi.org/10.1126/science.277.5334.1975>
56. Vekilov, P. G. (2004). Dense Liquid Precursor for the Nucleation of Ordered Solid Phases from Solution. *Crystal Growth & Design*, 4(4), 671–685. <https://doi.org/10.1021/cg049977w>
57. Tanaka, H. (2012). Bond orientational order in liquids: Towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization. *The European Physical Journal E*, 35(10), 113. <https://doi.org/10.1140/epje/i2012-12113-y>
58. Russo, J., & Tanaka, H. (2012). The microscopic pathway to crystallization in supercooled liquids. *Scientific Reports*, 2(1), 505. <https://doi.org/10.1038/srep00505>
59. Russo, J., & Tanaka, H. (2016). Nonclassical pathways of crystallization in colloidal systems. *MRS Bulletin*, 41(5), 369–374. <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.84>
60. Russo, J., & Tanaka, H. (2014). Understanding water’s anomalies with locally favoured structures. *Nature Communications*, 5(1), 3556. <https://doi.org/10.1038/ncomms4556>
61. Zhang, Z. (2023, February 8). *Study of the correlation between thermophysical properties and structural evolution of molten oxides by aerodynamic levitation* (These de doctorat). Orléans. Retrieved from <https://www.theses.fr/2023ORLE1004>
62. Bedel, M. (2014). *Étude de la formation des structures de solidification et des macroségrégations en coulée semi-continue d’aluminium* (de doctorat). Université de Lorraine.
63. Londaitzbehre, L. (n.d.). Céramiques eutectiques oxydes à microstructure interconnectée préparées par solidification dirigée : élaboration, microstructure, mécanismes de déformation par fluage et réactivité en présence de vapeur d’eau.

64. Kurz, W., & Fisher, D. (1998). *Fundamentals of Solidification*. Trans Tech Publications Ltd.
65. Marlin, S. (1999, January 1). *Solidification hors equilibre de l'eutectique al 2o3 -zro2. Relation avec la microstructure et quelques proprietes mecaniques* (These de doctorat). Orléans, Orléans (France).
Retrieved from <https://www.theses.fr/1999ORLE2052>
66. Cooksey, D. J. S., Munson, D., Wilkinson, M. P., & Hellawell, A. (1964). The freezing of some continuous binary eutectic mixtures. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 10(107), 745–769. <https://doi.org/10.1080/14786436408225381>
67. Flemings, M. C. (1974). Solidification processing. *Metallurgical transactions*, 5(10), 2121–2134.
<https://doi.org/10.1007/BF02643923>
68. Huang, P. Y., Hovden, R., Mao, Q., Muller, D. A., Kurasch, S., Kaiser, U., ... Meyer, J. (2012). Imaging the Atoms in a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Microscopy and Microanalysis*, 18(S2), 1496–1497. <https://doi.org/10.1017/S1431927612009336>
69. Vogel, W. (1994). Classical Theories of Glass Structure. In W. Vogel (Ed.), *Glass Chemistry* (pp. 41–56). Berlin, Heidelberg: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2_4
70. Warren, B. E. (1933). X-Ray Diffraction of Vitreous Silica. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 86(1–6), 349–358. <https://doi.org/10.1524/zkri.1933.86.1.349>
71. Dietzel, A. (1942). Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 48(1), 9–23. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19420480104>
72. Zarzycki, J. (1991). *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press.
73. Langer, J. S. (2014). Theories of glass formation and the glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 77(4), 042501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/4/042501>
74. Adam, G., & Gibbs, J. H. (2004). On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43(1), 139–146.
<https://doi.org/10.1063/1.1696442>
75. Edwards, S. F., & Anderson, P. W. (1975). Theory of spin glasses. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(5), 965. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/5/017>
76. Fredrickson, G. H., & Andersen, H. C. (1985). Facilitated kinetic Ising models and the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 83(11), 5822–5831. <https://doi.org/10.1063/1.449662>

77. Tanaka, H., Kawasaki, T., Shintani, H., & Watanabe, K. (2010). Critical-like behaviour of glass-forming liquids. *Nature Materials*, 9(4), 324–331. <https://doi.org/10.1038/nmat2634>
78. Tanaka, H. (2022). Roles of liquid structural ordering in glass transition, crystallization, and water's anomalies. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 13, 100076. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2021.100076>
79. Coutures, J. P., Massiot, D., Bessada, C., Echegut, P., Rifflet, J.-C., & Taulelle, F. (1990). Etude par RMN ^{27}Al d'aluminates liquides dans le domaine 1600–2100°C. *Académie des sciences*, 2(310), 1041–1045.
80. Poe, B. T., McMillan, P. F., Cote, B., Massiot, D., & Coutures, J. P. (1992). Silica-alumina liquids: in-situ study by high-temperature aluminum-27 NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(21), 8220–8224. <https://doi.org/10.1021/j100200a005>
81. Florian, P., Massiot, D., Poe, B., Farnan, I., & Coutures, J.-P. (1995). A time resolved ^{27}Al NMR study of the cooling process of liquid alumina from 2450 °C to crystallisation. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 5(3), 233–238. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)01188-X](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)01188-X)
82. Skinner, L. B., Barnes, A. C., Salmon, P. S., Hennet, L., Fischer, H. E., Benmore, C. J., ... Ohara, K. (2013). Joint diffraction and modeling approach to the structure of liquid alumina. *Physical Review B*, 87(2), 024201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024201>
83. Shi, C., Alderman, O. L. G., Berman, D., Du, J., Neuefeind, J., Tamalonis, A., ... Benmore, C. J. (2019). The Structure of Amorphous and Deeply Supercooled Liquid Alumina. *Frontiers in Materials*, 6. Retrieved from <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00038>
84. Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S., & Massiot, D. (2014). The role of Al^{3+} on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 495–517. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.010>
85. Stebbins, J. F., Dubinsky, E. V., Kanehashi, K., & Kelsey, K. E. (2008). Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 910–925. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.018>
86. Urbain, G. (1987). Viscosity estimation of slags. *Steel Research*, 58(3), 111–116. <https://doi.org/10.1002/srin.198701513>
87. Greca, M. C., Emiliano, J., & Segadães, A. M. (1992). Revised phase equilibrium relationships in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. *Journal of the European Ceramic Society*, 9(4), 271–283. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90062-I](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90062-I)

88. Niessen, J., Muehmer, D., Tonnesen, T., Telle, R., & Gonzalez-Julian, J. (2023). Solidification of two fused cast $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ materials in an aero acoustic levitator. *Open Ceramics*, 15, 100423. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100423>
89. Stebbins, J. F., & Xu, Z. (1997). NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, 390(6655), 60–62. <https://doi.org/10.1038/36312>
90. Novikov, A. (2017, October 11). *Structure and dynamics of aluminosilicate glasses and melts* (phdthesis). Université d'Orléans. Retrieved from <http://tel.archives.ouvertes.fr/tel-01951698>
91. Benmore, C. J., & Weber, J. K. R. (2017). Aerodynamic levitation, supercooled liquids and glass formation. *Advances in Physics: X*, 2(3), 717–736. <https://doi.org/10.1080/23746149.2017.1357498>
92. Veron, E. (2022). *Communication interne*. CEMHTI.
93. Kodosky, J. (2020). LabVIEW. *Proceedings of the ACM on Programming Languages*, 4(HOPL), 78:1-78:54. <https://doi.org/10.1145/3386328>
94. Ge, X., Xu, X., Hu, Q., Lu, W., Yang, L., Cao, S., ... Li, J. (2019). Ambiguous temperature difference in aerodynamic levitation process: Modelling, solving and application. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(8), 1636–1643. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.024>
95. Glorieux, B. (2000, April 18). *Mesure de la densité, de la tension superficielle et de la viscosité de l'alumine liquide en fonction de la température et de l'environnement*. (These de doctorat). Orléans, Orléans (France).
96. Badets, M. C. (1991, January 1). *Aptitude a la vitrification sans nucleation heterogene de liquides de faible viscosite a base d'alumine* (These de doctorat). Orléans. Retrieved from <https://www.theses.fr/1991ORLE2008>
97. Haynes, W. M. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
98. Gilblas, R., Sentenac, T., Maoult, Y. L., & Meneses, D. de S. (2016). Thermographie monochromatique exploitant l'invariance de l'émissivité avec la température. Presented at the Congrès français de thermique 2016. Retrieved from <https://hal.science/hal-01633620>
99. Valois, R. (2023). *Document interne*.
100. Baborák, J., Yembele, M., Vařák, P., Ory, S., Véron, E., Pitcher, M. J., ... Zandonà, A. (2023). Key melt properties for controlled synthesis of glass beads by aerodynamic levitation coupled to laser heating. *International Journal of Applied Glass Science*, 14(3), 455–467. <https://doi.org/10.1111/ijag.16627>

101. Autefage, F., & Couderc, J.-J. (1980). Étude du mécanisme de la migration du sodium et du potassium au cours de leur analyse à la microsonde électronique. *Bulletin de Minéralogie*, 103(6), 623–629.
<https://doi.org/10.3406/bulmi.1980.7429>
102. Dussubieux, L., Golitko, M., & Gratuze, B. (Eds.). (2016). *Recent advances in laser ablation ICP-MS for archaeology*. Heidelberg, Allemagne.
103. Ridouard, A. (2023, January 17). *Caractérisation de nouvelles céramiques transparentes et verres nanostructurés par spectroscopie RMN haute résolution du solide* (These de doctorat). Orléans. Retrieved from <https://www.theses.fr/2023ORLE1002>
104. CaRIne Cristallographie - UTeam. (n.d.). Retrieved May 8, 2024, from <https://uteam.fr/offres/carine-cristallographie>
105. Conconi, M. S., Rendtorff, N. M., & Aglietti, E. F. (2011). Evaluation of Non Crystalline Phase in AZS Refractories by XRD Methods. *New Journal of Glass and Ceramics*, 1(2), 28–33.
<https://doi.org/10.4236/njgc.2011.12005>
106. Bloch, F. (1946). Nuclear Induction. *Physical Review*, 70(7–8), 460–474.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>
107. Purcell, E. M., Torrey, H. C., & Pound, R. V. (1946). Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, 69(1–2), 37–38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>
108. Keeler, J. (2010). *Understanding NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons.
109. Wasylishen, R. E., Ashbrook, S. E., & Wimperis, S. (2012). *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*. John Wiley & Sons.
110. Cornu, I. (2023). *Etude par RMN de la Relation Propriété/Structure et de la Dynamique des Réseaux Métallo-Organiques Crystallins et Vitreux* (These en préparation). Orléans. Retrieved from <https://www.theses.fr/s264799>
111. Poumeyrol, T. (n.d.). Résonance magnétique nucléaire du soufre-33: application à la caractérisation des élastomères vulcanisés.
112. Porcino, M. (2021). *La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide : un outil pour la caractérisation des systèmes poreux de délivrance de médicaments* (These de doctorat). Orléans. Retrieved from <https://www.theses.fr/2020ORLE3054>

113. Andrew, E. R., Bradbury, A., & Eades, R. G. (1959). Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation. *Nature*, 183(4678), 1802–1803.
<https://doi.org/10.1038/1831802a0>
114. Lowe, I. J. (1959). Free Induction Decays of Rotating Solids. *Physical Review Letters*, 2(7), 285–287.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.285>
115. Evilia, R. F. (2001). Quantitative Nmr Spectroscopy. *Analytical Letters*, 34(13), 2227–2236.
<https://doi.org/10.1081/AL-100107290>
116. P. McIntosh, L. (2013). CPMG. In G. C. K. Roberts (Ed.), *Encyclopedia of Biophysics* (pp. 386–386). Berlin, Heidelberg: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-16712-6_320
117. bob, B. (n.d.). Spin-Echo and CPMG Pulse Sequence for NMR | Fundamentals of Fluid Flow in Porous Media. *Special Core Analysis & EOR Laboratory | PERM Inc.* Retrieved from <https://perminc.com/resources/fundamentals-of-fluid-flow-in-porous-media/chapter-3-molecular-diffusion/diffusion-coefficient/measurement-techniques/nmr-method/principles-nmr-processing/spin-echo-cpmg-pulse-sequence/>
118. Hahn, E. L. (1950). Spin Echoes. *Physical Review*, 80(4), 580–594.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>
119. van Meerten, S. G. J., Franssen, W. M. J., & Kentgens, A. P. M. (2019). ssNake: A cross-platform open-source NMR data processing and fitting application. *Journal of Magnetic Resonance*, 301, 56–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2019.02.006>
120. Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., ... Hoatson, G. (2002). Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40(1), 70–76.
<https://doi.org/10.1002/mrc.984>
121. Hachem, C. (2022). *Document interne*. CEMHTI.
122. Aksay, İ. A., & Pask, J. A. (1975). Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂-Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 58(11–12), 507–512. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18770.x>
123. Cevalas, G. (1968). Phase-Equilibrium Diagram of Al₂O₃-ZrO₂ and Examinations of a New High-Temperature Phase (ε-Al₂O₃). *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 45, 216–219.
124. Buttermann, W. C., & Foster, W. R. (1967). Zircon Stability and the ZrO₂-SiO₂ Phase Diagram. *American Mineralogist*, 52(5–6), 880–885.
125. Budnikov, P. P., & Litvakovskii, A. A. (1956). The Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system, 106(2), 267–270.

126. Saunders, N., & Miodownik, A. P. (1998). *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Elsevier.
127. Eriksson, G., & Pelton, A. D. (1993). Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, and CaO-Al₂O₃-SiO₂ systems. *Metallurgical Transactions B*, 24(5), 807–816. <https://doi.org/10.1007/BF02663141>
128. Kwon, S. Y., & Jung, I.-H. (2017). Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO-ZrO₂ and SiO₂-ZrO₂ systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(3), 1105–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.008>
129. Kwon, S. Y. (2015). Thermodynamic Optimization of ZrO₂-Containing Systems in the CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ System - ProQuest. *ProQuest*. Retrieved January 12, 2022, from <https://www.proquest.com/openview/57371b3dab053ae32fa36245b9ae0a06/1?cbl=18750&diss=y&parentSessionId=eRxKurgh6jP1UXvDuPSAI2n9Y63s%2Bx5IASfB0Ngx3Rg%3D&pq-origsite=gscholar&accountid=25209>
130. Lee, J., Kwon, S. Y., & Jung, I.-H. (2021). Phase diagram study and thermodynamic assessment of the Na₂O-ZrO₂ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(15), 7946–7956. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.006>
131. Wu, P., Eriksson, G., & Pelton, A. D. (1993). Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the Na₂O-SiO₂ and K₂O-SiO₂ Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(8), 2059–2064. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb08333.x>
132. Urbain, G. (1987). Viscosity estimation of slags. *Steel Research*, 58(3), 111–116. <https://doi.org/10.1002/srin.198701513>
133. ER 1685 RR. (n.d.). Retrieved December 15, 2023, from <https://www.sefpro.com/solutions/products/fused-cast/er-1685-rr>
134. Vosegaard, T., & Jakobsen, H. J. (1997). 27Al Chemical Shielding Anisotropy. *Journal of Magnetic Resonance*, 128(2), 135–137. <https://doi.org/10.1006/jmre.1997.1236>
135. Woo, A. J. (n.d.). Single-Crystal 27Al NMR Study of Corundum α -Al₂O₃.
136. Ficheux, M., Burov, E., Aquilanti, G., Trcera, N., Montouillout, V., & Cormier, L. (2020). Structural evolution of high zirconia aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 539, 120050. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120050>

137. Rehak, P., Kunath-Fandrei, G., Losso, P., Hildmann, B., Schneider, H., & Jaeger, C. (1998). Study of the Al Coordination in Mullites with Varying Al:Si Ratio by ^{27}Al NMR Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *American Mineralogist*, 83, 1266–1276. <https://doi.org/10.2138/am-1998-11-1215>
138. Kunath-Fandrei, G. (1994). Quantitative structural analysis of mullite by ^{27}Al nuclear magnetic resonance satellite transition spectroscopy. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 8.
139. Merwin, L. H., Sebal, A., Rager, H., & Schneider, H. (1991). ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy of mullite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18(1), 47–52. <https://doi.org/10.1007/BF00199043>
140. Bodart, P. R., Parmentier, J., Harris, R. K., & Thompson, D. P. (1999). Aluminium environments in mullite and an amorphous sol–gel precursor examined by ^{27}Al triple-quantum MAS NMR. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(2), 223–228. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00275-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00275-3)
141. O'Dell, L. A., Savin, S. L. P., Chadwick, A. V., & Smith, M. E. (2007). A ^{27}Al MAS NMR study of a sol–gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ transition alumina phase. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 31(4), 169–173. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2007.05.002>
142. Klinowski, J. (1984). Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 16, 237–309. [https://doi.org/10.1016/0079-6565\(84\)80007-2](https://doi.org/10.1016/0079-6565(84)80007-2)
143. Jaymes, I., Douy, A., Massiot, D., & Coutures, J.-P. (1996). Evolution of the Si environment in mullite solid solution by ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204(2), 125–134. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00414-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00414-0)
144. Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2003). The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), 1699–1709. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00026-7)
145. Angeli, F., Charpentier, T., De Ligny, D., & Cailleteau, C. (2010). Boron Speciation in Soda-Lime Borosilicate Glasses Containing Zirconium. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(9), 2693–2704. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03771.x>
146. Zandonà, A., Moustrous, M., Genevois, C., Véron, E., Canizarès, A., & Allix, M. (2021). Glass-forming ability and ZrO₂ saturation limits in the magnesium aluminosilicate system. *Ceramics International*, S0272884221038219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.051>
147. Moniz, L. (n.d.). *Etude EBSD de matériaux AZS* (Document interne Saint Gobain).

148. Buseck, P. R., Epelboin, Y., & Rimsky, A. (1988). Signal processing of high-resolution transmission electron microscope images using Fourier transforms. *Acta Crystallographica Section A*, 44(6), 975–986. <https://doi.org/10.1107/S0108767388007500>
149. De Jong, A. F., Coene, W., & Van Dyck, D. (1989). Image processing of HRTEM images with non-periodic features. *Ultramicroscopy*, 27(1), 53–65. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(89\)90200-3](https://doi.org/10.1016/0304-3991(89)90200-3)
150. Tournet, D., Gandin, Ch.-A., Volkmann, T., & Herlach, D. M. (2011). Multiple non-equilibrium phase transformations: Modeling versus electro-magnetic levitation experiment. *Acta Materialia*, 59(11), 4665–4677. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.013>
151. Massiot, D., Trumeau, D., Touzo, B., Farnan, I., Rifflet, J.-C., Douy, A., & Coutures, J.-P. (1995). Structure and Dynamics of CaAl₂O₄ from Liquid to Glass: A High-Temperature ²⁷Al NMR Time-Resolved Study. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(44), 16455–16459. <https://doi.org/10.1021/j100044a038>
152. Coutures, J.-P., Rifflet, J.-C., Florian, P., & Massiot, D. (1994). Etude par analyse thermique et par RMN très haute température de ²⁷Al de la solidification de Al₂O₃ en l’absence de nucléation hétérogène : effets de la température du liquide et de la pression partielle d’oxygène, (29), 123–142.
153. Sarou-Kanian, V. (2003, December 18). *Etude expérimentale de la combustion de goutte d’aluminium en convection forcée: Influence de l’atmosphère gazeuse* (de doctorat). Orléans, Orléans (France).
154. Ermini, I. M., Cosson, L., Fayon, F., De Arrieta, I. G., Rozenbaum, O., Vespa, P., & De Sousa Meneses, D. (2023). Development and Application of a Rapid Scan Technique for Emissivity Measurements of Cooled-Down Molten Materials. *Engineering Proceedings*, 51(1), 8. <https://doi.org/10.3390/engproc2023051008>
155. Ermini, I. M., González de Arrieta, I., Fayon, F., Vespa, P., & De Sousa Meneses, D. (2024). Static and kinetic study of the structure and dynamics of vitreous silica at high temperatures by infrared emission spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 626, 122797. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122797>
156. Zheng, Z. (2023, February 8). *Study of the correlation between thermophysical properties and structural evolution of molten oxides by aerodynamic levitation* (de doctorat). Orléans, Orléans (France).
157. Lambotte, G., & Chartrand, P. (2013). Thermodynamic modeling of the (Al₂O₃+Na₂O), (Al₂O₃+Na₂O+SiO₂), and (Al₂O₃+Na₂O+AlF₃+NaF) systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 306–334. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.002>

158. Zaitsev, A. I., Shelkova, N. E., Lyakishev, N. P., & Mogutnov, B. M. (1999). Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na₂O–SiO₂ system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(8), 1899–1907.
<https://doi.org/10.1039/A809003C>

Étude des mécanismes de solidification hors équilibre d'oxydes fondus

Aujourd'hui la transition énergétique motive différents secteurs à reconsidérer certains procédés industriels. Par exemple, en ce qui concerne l'industrie verrière, le temps de vie des fours verriers est limité à une quinzaine d'années par la résistance à la corrosion des matériaux le composant : les lingots AZS électrofondus. Soumis à des conditions extrêmes ces derniers sont obtenus après le refroidissement d'un liquide « NAZS » comportant différents oxydes : Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 et Na_2O . La compréhension des mécanismes de solidification des lingots industriels AZS est essentielle car elle relève d'enjeux techniques économiques et environnementaux. Lors de la solidification d'un lingot, le liquide emprunte différents chemins de refroidissement, en effet différentes microstructures peuvent y être observées. Majoritairement, on observe de la zirconite monoclinique, de l'alumine alpha et une phase vitreuse, cependant la partie du lingot en contact avec les parois du moule, appelée la peau et refroidissant le plus rapidement, présente en plus une phase mullitique. Dans ce travail notre objectif était d'identifier les facteurs induisant les différents chemins de solidification observés. Tout d'abord nous avons montré à l'aide de calculs thermodynamiques de phases que le liquide NAZS suit un comportement hors équilibre thermodynamique au cours de son refroidissement pour former les lingots industriels. En effet, une analyse ex situ multi-échelle combinant diffraction des rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission et résonance magnétique nucléaire, a permis de constater que les structures et microstructures varient à travers la peau, le cœur qui refroidit le plus lentement et le bloc, partie intermédiaire du lingot entre le cœur et la peau. Des échantillons prototypes de mêmes microstructures que celles présentes dans les lingots industriels ont ensuite été synthétisés par lévitation aérodynamique couplée à un chauffage laser, prouvant ainsi notre aptitude à reproduire avec succès les différents chemins de refroidissement des liquides NAZS. Afin de comprendre les mécanismes de refroidissement nous avons réalisé un développement instrumental pour réaliser des expériences de résonance magnétique nucléaire in situ à très haut champ magnétique (17,6 T). Cette nouvelle expérience combine la lévitation aérodynamique d'un échantillon, son chauffage laser et des expériences de résonance magnétique nucléaire. Reproduire les chemins de solidification du liquide que nous avons précédemment identifiés tout en sondant localement les changements d'environnements des noyaux ^{27}Al et ^{23}Na nous a permis d'observer des différences de spéciation et de dynamique des espèces au cours des refroidissements. Cela nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de solidification des lingots industriels. Il a ainsi été montré que la mullite se forme en peau suite à la cristallisation d'un liquide surfondu, tandis qu'elle est absente dans le reste du matériau suite à un phénomène de cristallisation progressif du liquide. Cette étude montre que pour comprendre les chemins de solidification, le mécanisme de cristallisation doit aussi être pris en compte surtout dans le cas de formation de phases hors équilibre thermodynamique.

Mots clés : matériaux réfractaires ; AZS ; Solidification ; RMN ; Lévitation aérodynamique ; Structure du liquide

Study of solidification mechanisms of molten oxides at a non equilibrium state

Today, the energy transition is motivating various sectors to reconsider certain industrial processes. In the glass industry, for example, the lifespan of glass furnaces is limited to approximately fifteen years by the corrosion resistance of the materials they are composed of: electrofused AZS ingots. Subjected to extreme conditions, these ingots are obtained after the cooling of a "NAZS" liquid containing various oxides: Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 and Na_2O . Understanding the solidification mechanisms of industrial AZS ingots is crucial, as it tackles technical, economic and environmental issues. During the ingots solidification, the liquid follows various cooling paths as suggested by the different identified microstructures. Mostly monoclinic zirconia, alpha alumina and a vitreous phase are observed however, the part of the ingots that cools the fastest (called the skin) shows mullite on top of the other phases. In this study, our objective was to elucidate the factors contributing to the diverse pathways of solidification observed. First, we showed with thermodynamic phases calculations that the NAZS liquid follows an out of equilibrium behavior during its cooling to form the industrial ingots. In fact, an ex situ multi-scale study conducted with X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance revealed that the structure and microstructure of the industrial ingot varied across the skin, the core (which cools the slowest), and the block (the intermediate section between the core and the skin). Prototypic ingots were then synthesized with the same microstructure as the one observed in industrial ingots using aerodynamic levitation coupled with laser heating, demonstrating our ability to successfully recreate the various cooling paths of the NAZS liquids using levitation methods. To understand the cooling mechanisms, we have developed an instrument for in situ nuclear magnetic resonance experiments at high magnetic fields (17.6 T). This new set up couples the aerodynamic levitation of a sample, its laser heating and nuclear magnetic resonance experiments. Recreating the solidification paths of the liquids that we previously identified while locally probing the environmental changes of the ^{27}Al and ^{23}Na isotopes, allowed us to monitor differences in species and their dynamic during cooling. This enabled us to improve our understanding of the pathways of the liquid as it forms the ingot. It was shown that mullite forms in the skin of the industrial ingots due to the crystallization of an undercooled liquid whereas mullite is absent from the rest of the ingot due to progressive liquid crystallization. This study shows that to understand the solidification path of a cooling one should also consider the type of crystallization especially when the formation of out of thermodynamic equilibrium phases is involved.

Keywords : Refractory materials; AZS; Solidification; NMR; Aerodynamic levitation; Liquid structure