

DEBRIEFING DE L'ECOLE THEMATIQUE :

**DU VERRE AU LIQUIDE:
MESURES DES PROPRIÉTÉS ET
ÉTUDES STRUCTURALES À HAUTE TEMPÉRATURE**

Organisée par le GDR-Verres, avec le soutien du CEA de Marcoule



GDR Verres
GDR 3338

Du 30 mars au 3 avril 2015



site CAES-CNRS de Fréjus (La Villa Clythia)

Organisation: L. Montagne, D. Neuville, L. Cormier, F. Méar, D. Caurant

1- Objectifs et déroulement de l'école thématique

2- Principales thématiques abordées

**2.1- Elaboration et formage des verres:
du mélange vitrifiable au matériau final**

**2.2- Techniques d'études structurales des verres et
des liquides à haute température**

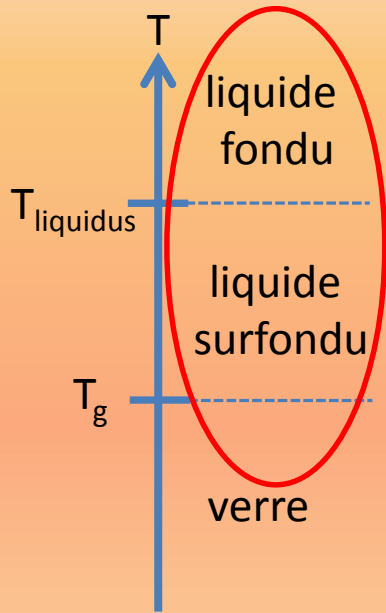
**2.3- Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et
des liquides à haute température**

Objectifs et déroulement de l'école thématique

Les principaux objectifs de l'école

1. Faire le lien entre la composition, la structure et les propriétés physicochimiques et thermodynamiques des liquides (fondus ou surfondus) et des verres à haute T

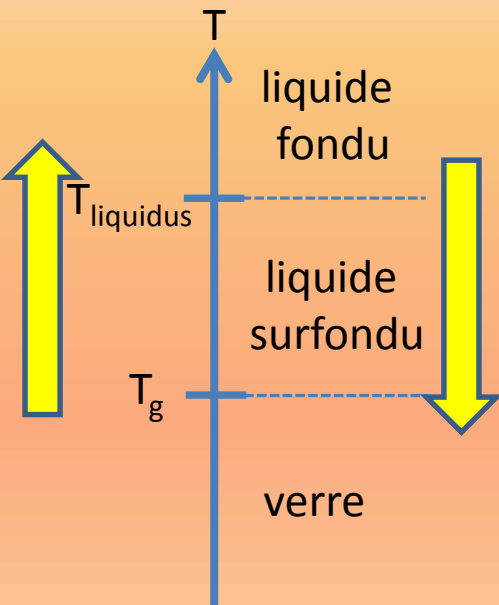
- *Etude et mesure des propriétés à haute T*
- *Techniques d'études structurales et micro-structurales à haute T*
- *Méthodes de simulation structurale et de modélisation thermodynamique*



Les principaux objectifs de l'école

1. **Faire le lien entre la composition, la structure et les propriétés physicochimiques et thermodynamiques des liquides (fondus ou surfondus) et des verres à haute T**

- *Etude et mesure des propriétés à haute T*
- *Techniques d'études structurales et micro-structurales à haute T*
- *Méthodes de simulation structurale et de modélisation thermodynamique*



2. **Comprendre les processus physicochimiques intervenant lors de l'élaboration et du formage des verres**

- *Pour mieux les maîtriser et les optimiser (qualité du verre, coût et environnement) (verres industriels)*
- *Apporter des éléments de compréhension sur les procédés d'élaboration des verres anciens, des verres naturels et les mécanismes éruptifs*

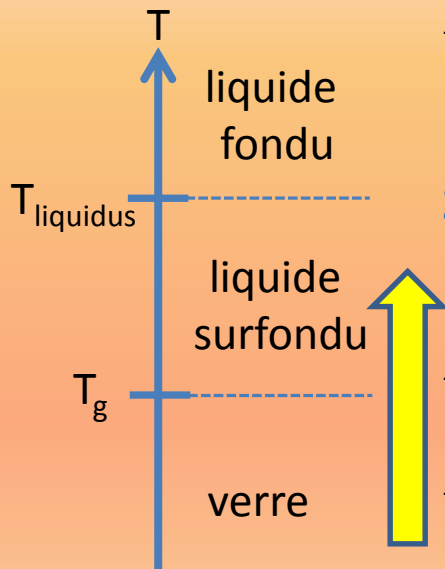
Les principaux objectifs de l'école

1. Faire le lien entre la composition, la structure et les propriétés physicochimiques et thermodynamiques des liquides (fondus ou surfondus) et des verres à haute T

- *Etude et mesure des propriétés à haute T*
- *Techniques d'études structurales et micro-structurales à haute T*
- *Méthodes de simulation structurale et de modélisation thermodynamique*

2. Comprendre les processus physicochimiques intervenant lors de l'élaboration et du formage des verres

- *Pour mieux les maîtriser et les optimiser (qualité du verre, coût et environnement (verres industriels))*
- *Apporter des éléments de compréhension sur les procédés d'élaboration des verres anciens, des verres naturels et les mécanismes éruptifs*



DU VERRE AU CRISTAL
Nucléation, croissance et déminution,
de la recherche aux applications

organisée par le
GDR Verres, Université Caen
Nantes, Université de Montpellier

Ecole thématique précédente du GDR Verres:

« Du verre au cristal: nucléation et cristallisation des matériaux vitreux »
13-17 Mai 2013 (Oléron)

Le déroulement de l'école



P. Benigni

70 participants
(avec les 25 formateurs):
19 enseignants-chercheurs
10 chercheurs (CNRS)
6 CEA
13 industriels
21 étudiants (doctorants)

25 formateurs du monde
industriel ou académique



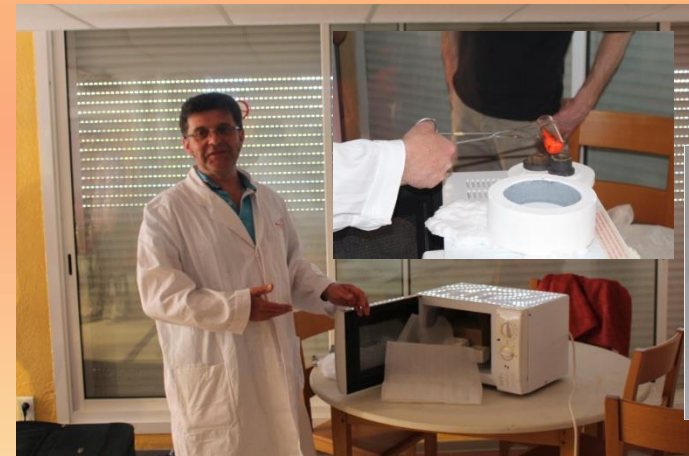
Le programme de l'école

Cours généraux ou appliqués (~ 20h)
Travaux dirigés (8h)

Dimanche	Lundi	Mardi	Mercredi	Judi	Vendredi	
08:30	08:30	08:30	08:30	08:30	08:30	
08:45	Rhéologie et transport dans les liquides : théorie et mesures - <i>Naville (IPGP) / Guéguen (U. Rennes 1)</i>	Les techniques d'étude à haute température - <i>L. Hennet (CEMHTI Orléans)</i>	Imagerie in situ en T des transf. et fusion - <i>E. Gouillard (Saint-Gobain Recherche)</i>	Modélisation par dynamique moléculaire des liquides - <i>N. Sator (UPMC)</i>	Structure et dynamique des liq. par RMN - <i>P. Florian (CEMHTI Orléans)</i>	
09:00						
09:15			Elasticité des verres et liq. surfondus par spectro. Brillouin - <i>B. Ruffe (U. Montpellier 2)</i>	Fours industriels conventionnels - <i>J. M. Combes (Saint-Gobain)</i>	Aspects thermo. du dégazage dans les liquides - <i>R. Moretti (Naples)</i>	Microscopie électronique à HT - <i>E. Véron (CEMHTI Orléans)</i>
09:30						
09:45						
10:00	10:00					
10:15	Pause		Pause	Pause	Pause	
10:30		Pause				
10:45						
11:00	Transition vitreuse et relaxation - <i>G. Tarjus (UPMC)</i>	Conductivité ionique et électrique dans les verres et liquides à haute température - <i>M. Mali (CEMHTI Orléans)</i>	Structure et dynamique des liq. par spectro. Raman - <i>D. R. Neuville (IPGP)</i>	Processus de corrosion à haute température - <i>M. Vilasi (U. Lorraine Nancy)</i>	Diffusivités thermiques - <i>V. Schick (U. Lorraine Nancy)</i>	
11:15						
11:30						
11:45	Propriétés élasto-visco-plastiques des verres à HT et au voisinage de Tg - <i>Y. Guéguen (U. Rennes 1)</i>	Struct. Verres & liq. à HT par diff. des neutrons et RX - <i>L. Cormier (UPMC-CNRS)</i>	Etude par spectroscopie IR à HT - <i>D. Sousa Meneses (CEMHTI Orléans)</i>	Formage des fibres de verre d'isolation - <i>F. Viancy (Saint-Gobain Recherche)</i>	Formage des verres d'emballage - <i>E. Bellina (Saint-Gobain)</i>	
12:00						
12:15						
12:30						
12:45						
13:00						
13:15	Repas	Repas	Repas	Repas	Repas	
13:30						
13:45						
14:00						
14:15						
14:30	Modélisation thermodynamique des liquides verriers - <i>S. Gossé (CEA Saclay)</i>	Equilibres rédox dans les liquides - <i>R. Moretti (Naples)</i>				
14:45						
15:00						
15:15						
15:30	Dét. Exp. des fonctions thermo. dans les mélanges d'oxydes et les verres - <i>P. Benigni U. d'Aix-Marseille</i>	Processus d'affinage et homogénéisation lors de l'élab. - <i>F. Pigonneau (Saint-Gobain Recherche)</i>				
15:45						
16:00						
16:15						
16:30						
16:45	Pause		LIBRE	Pause		
17:00						
17:15						
17:30						
17:45						
18:00	TD calorimétries-Tg (P. Benigni) / TD diagramme de phase (S. Gossé)	TD calorimétries-Tg (P. Benigni) / TD diagramme de phase (S. Gossé)				
18:15						
18:30						
18:45						
19:00						
19:00						



N. Sator



R. Lebullenger



Cours disponibles sur le site internet du GDR Verres
<http://gdrverres.univ-lille1.fr/index.php/2-non-categorise/28-ecole-thematique-2015>



Un cadre très agréable...
le site CAES-CNRS
de Fréjus (La Villa Clythia)



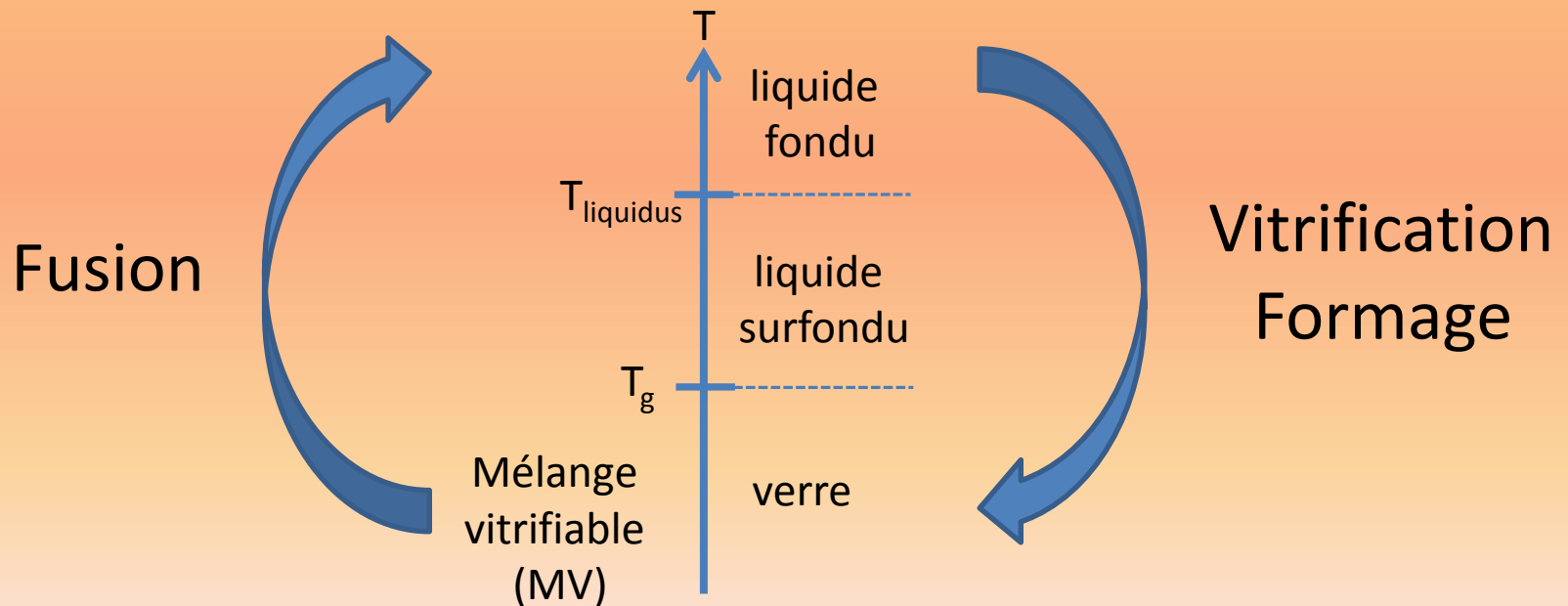
Un cadre très agréable...
le site CAES-CNRS
de Fréjus (La Villa Clythia)



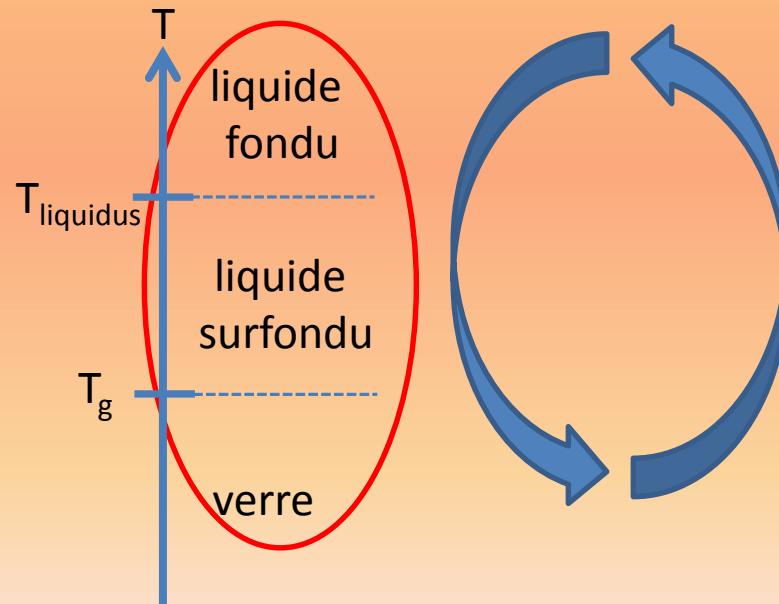
Et les environs...

Principales thématiques abordées

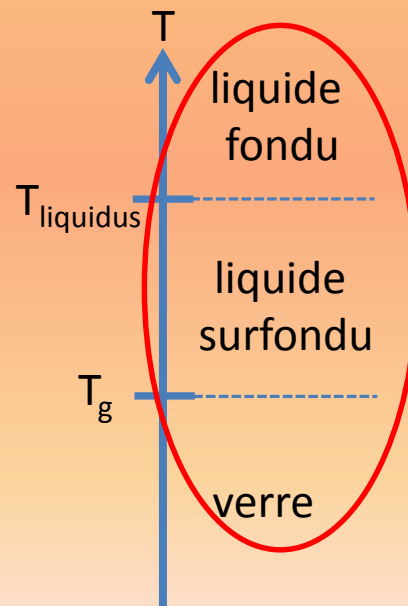
- 1- **Elaboration et formage des verres:**
du mélange vitrifiable au matériau final
- 2- Techniques d'études structurales des verres et des liquides à haute température
- 3- Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et des liquides à haute température



- 1- Elaboration et formage des verres:
du mélange vitrifiable au matériau final
- 2- Techniques d'études structurales des verres et
des liquides à haute température
- 3- Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et
des liquides à haute température

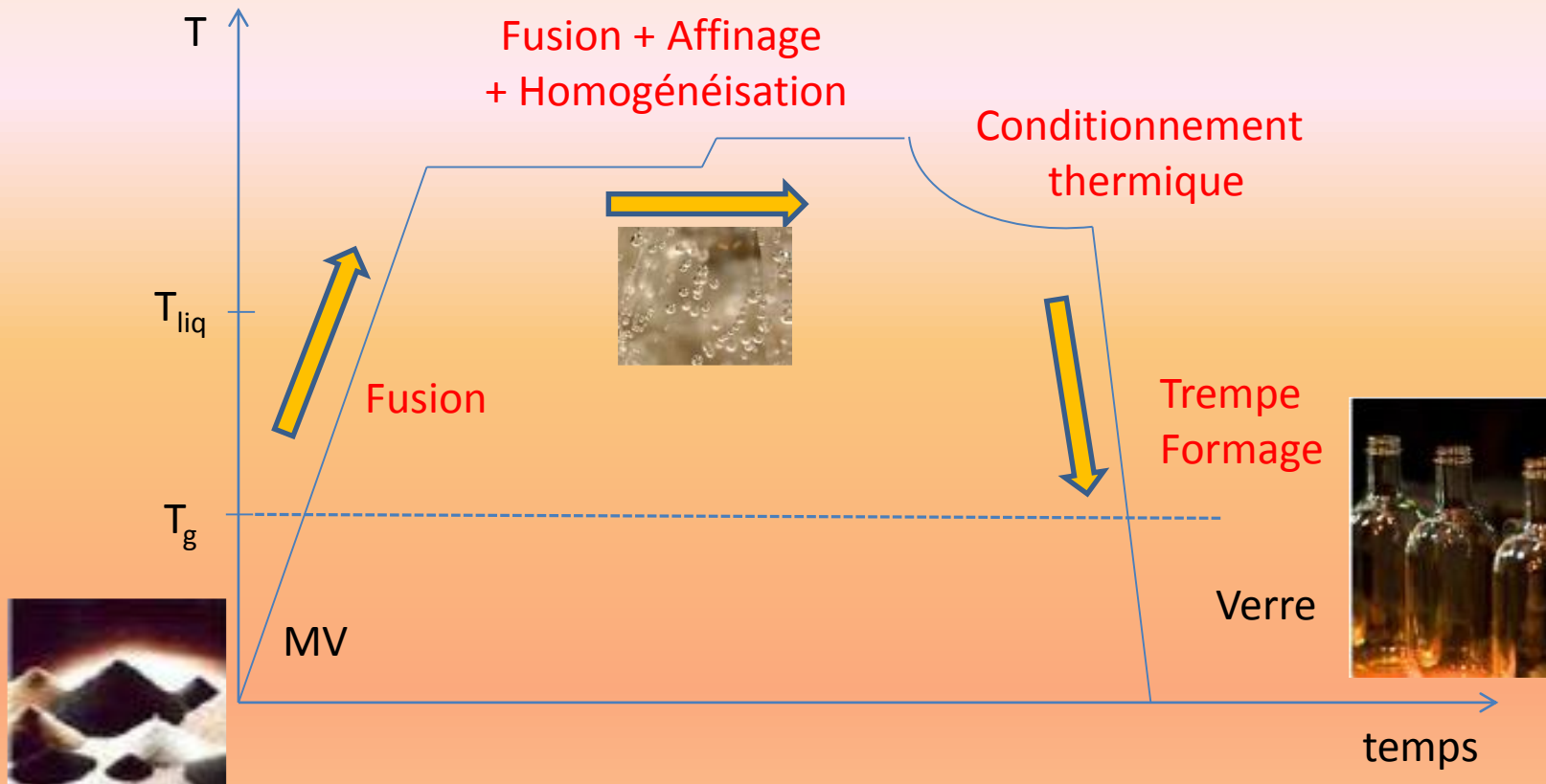


- 1- **Elaboration et formage des verres:**
du mélange vitrifiable au matériau final
- 2- **Techniques d'études structurales des verres et des liquides à haute température**
- 3- **Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et des liquides à haute température**



**1- Elaboration et formage des verres:
du mélange vitrifiable au matériau final (verre)**

Du mélange vitrifiable au verre



Comprendre les processus physicochimiques intervenant lors de l'élaboration et du formage des verres:

- réactivité au cours du chauffage du MV
- affinage et homogénéisation de la fonte
- effet du rédox
- trempe + mise en forme
- retraitement du verre après formage

Les présentations

Verres d'oxydes:

Processus intervenant lors de la fusion (MV → liquide affiné et homogène)

- Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables (Emmanuelle Gouillard, SGR, Aubervilliers)
- Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres (Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)
- Equilibres rédox dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)
- Aspect thermodynamique du dégazage dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)

Procédés de fusion

- Fours industriels conventionnels (Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)
- Fours industriels spéciaux : cas du creuset froid et de la fusion des verres nucléaires (Olivier Pinet, CEA Marcoule)
- Processus de corrosion à haute température (Michel Vilasi, Université de Lorraine Nancy)
- Echanges thermiques (Vincent Schick, LEMTA Université de Lorraine Nancy)

Procédés de mise en forme (formage) et de traitements des verres à haute T

- Formage des verres d'emballage (Evelyne Bellina, SGR, Aubervilliers)
- Trempe chimique et thermique des verres (René Gy, SGR, Aubervilliers)

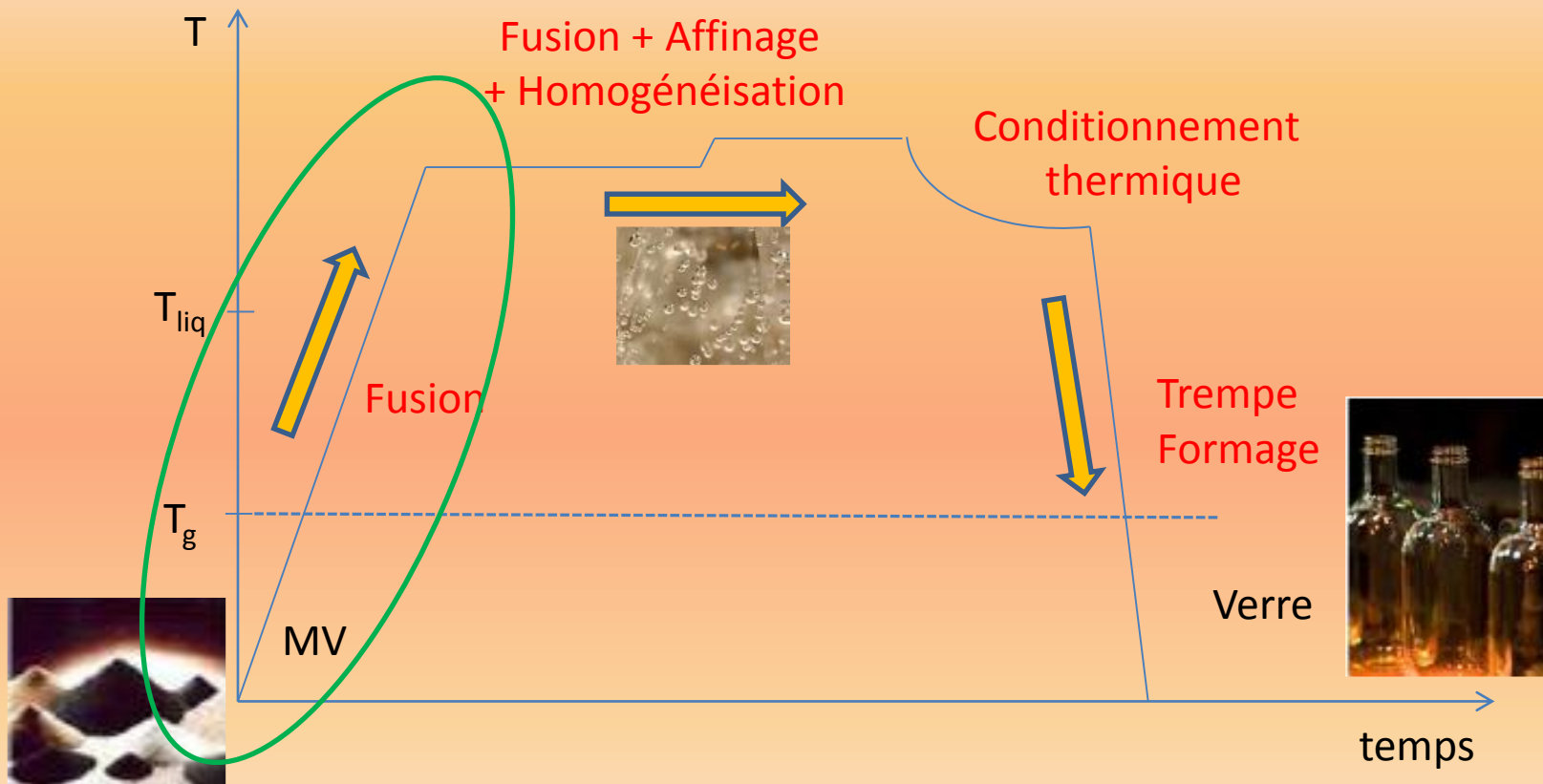
Travaux dirigés TP

- Méthodes non-conventionnelles d'élaboration des verres (Ronan Lebullenger, Université de Rennes 1)

Verres non-oxydes:

- Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

Réactivité au cours du chauffage du MV



Les présentations

Verres d'oxydes:

Processus intervenant lors de la fusion (MV → liquide affiné et homogène)

- Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables (Emmanuelle Gouillard, SGR, Aubervilliers)
- Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres (Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)
- Equilibres rédox dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)
- Aspect thermodynamique du dégazage dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)

Procédés de fusion

- Fours industriels conventionnels (Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)
- Fours industriels spéciaux : cas du creuset froid et de la fusion des verres nucléaires (Olivier Pinet, CEA Marcoule)
- Processus de corrosion à haute température (Michel Vilasi, Université de Lorraine Nancy)
- Echanges thermiques (Vincent Schick, LEMTA Université de Lorraine Nancy)

Procédés de mise en forme (formage) et de traitements des verres à haute T

- Formage des verres d'emballage (Evelyne Bellina, SGR, Aubervilliers)
- Trempe chimique et thermique des verres (René Gy, SGR, Aubervilliers)

Travaux dirigés TP

- Méthodes non-conventionnelles d'élaboration des verres (Ronan Lebullenger, Université de Rennes 1)

Verres non-oxydes:

- Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables

(Emmanuelle Gouillard, SGR, Aubervilliers)



Objectif

Observer l'évolution du mélange vitrifiable et du liquide dans la masse en fonction du temps et de la température, en cours d'homogénéisation et d'affinage

Pour comprendre et optimiser la cinétique de fusion (réactivité entre les grains de MP)

Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables

(Emmanuelle Guillard, SGR, Aubervilliers)



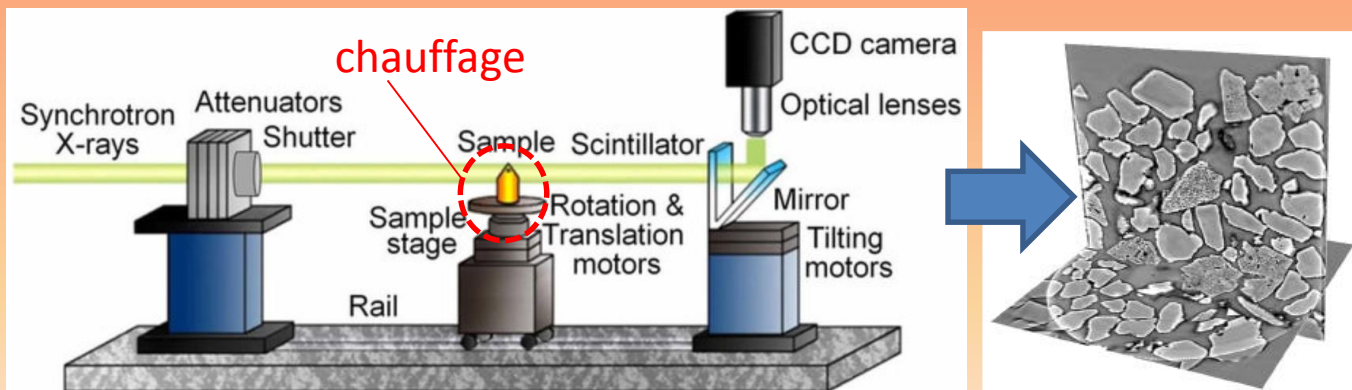
Objectif

Observer l'évolution du mélange vitrifiable et du liquide dans la masse en fonction du temps et de la température, en cours d'homogénéisation et d'affinage

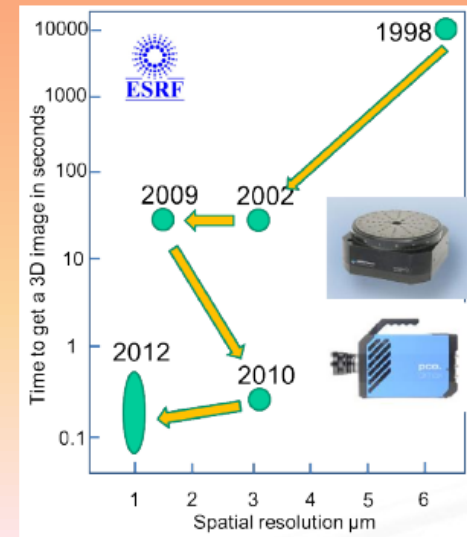
Pour comprendre et optimiser la cinétique de fusion (réactivité entre les grains de MP)

La technique: La micro-tomographie de RX ultra-rapide par synchrotron

Le principe: Reconstruire une image 3D de la microstructure d'un système à partir de d'un ensemble de projections RX 2D (système figé ou en évolution (HT))

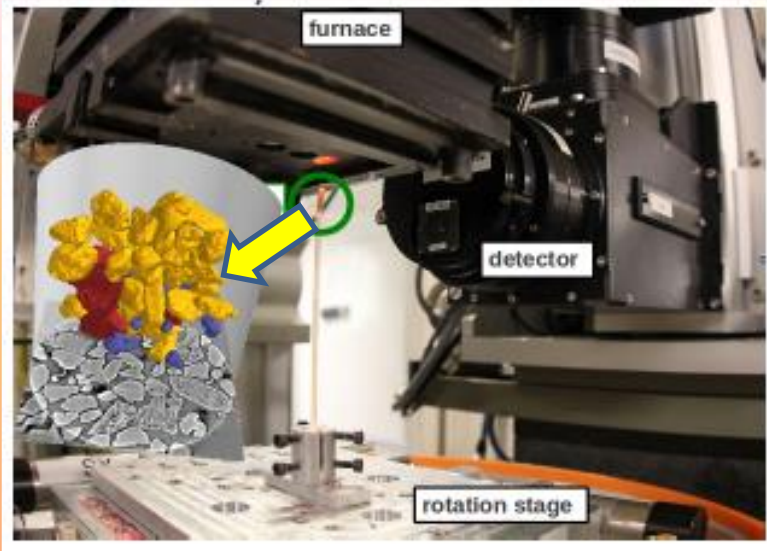


Acquisition d'images 3D ultra-rapides: ESRF, APS, SLS
Mais durée longue de traitement des données



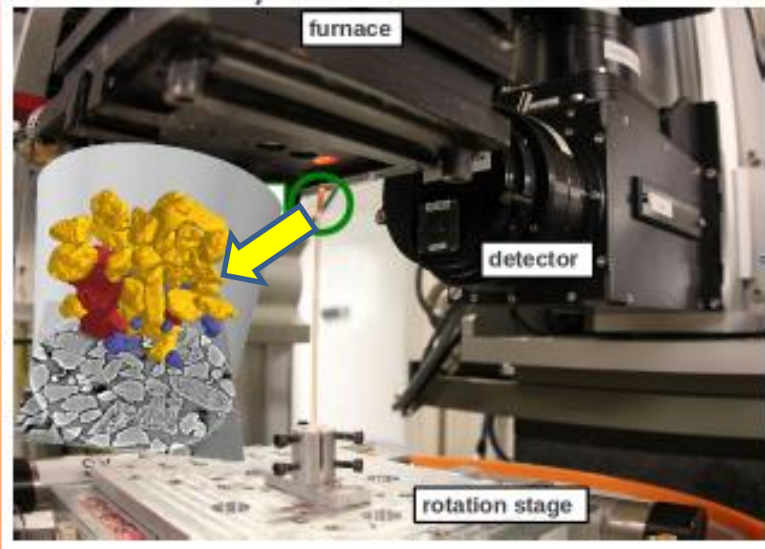
Suivi des processus au cours de la fusion au sein du mélange vitrifiable (échelle granulaire):

- fusion et réaction entre grains de MP
- cristallisation et dissolution (digestion calcinat dans une fritte)
- séparation de phase, dégazage



Suivi des processus au cours de la fusion au sein du mélange vitrifiable (échelle granulaire):

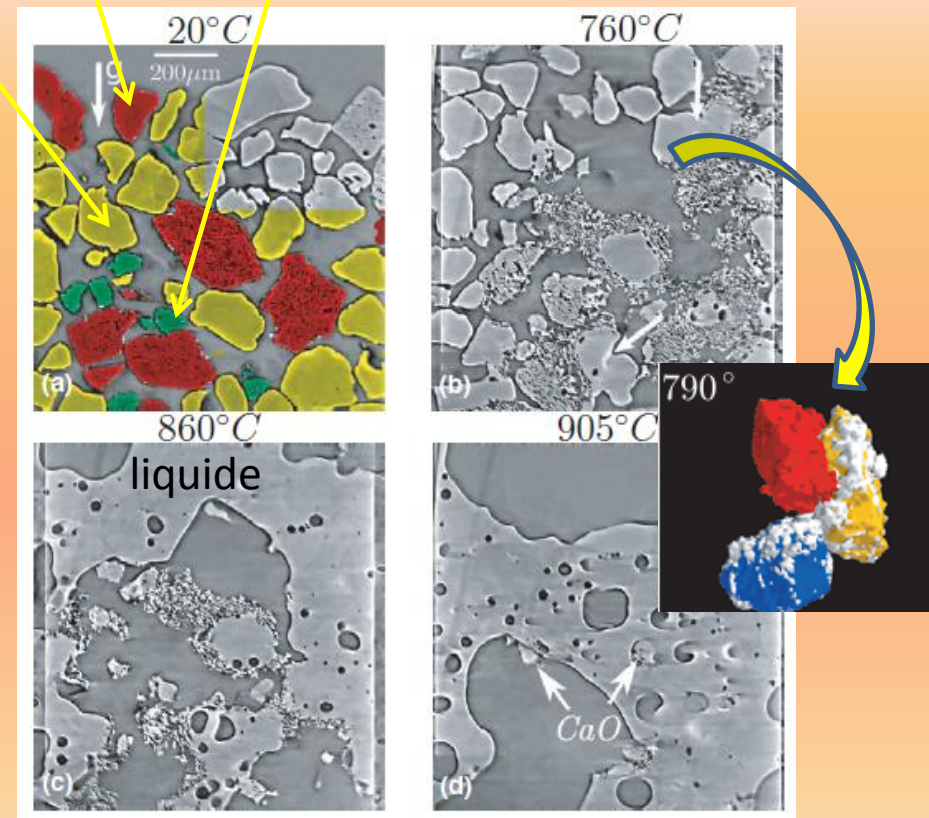
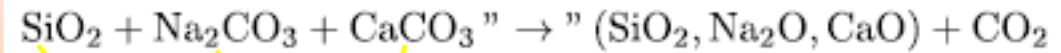
- fusion et réaction entre grains de MP
- cristallisation et dissolution (digestion calcinat dans une fritte)
- séparation de phase, dégazage



Etudes complémentaires sur échantillons traités + trempés à T ambiante:

- MEB, EDX
- DRX, Raman

Fusion d'un mélange vitrifiable

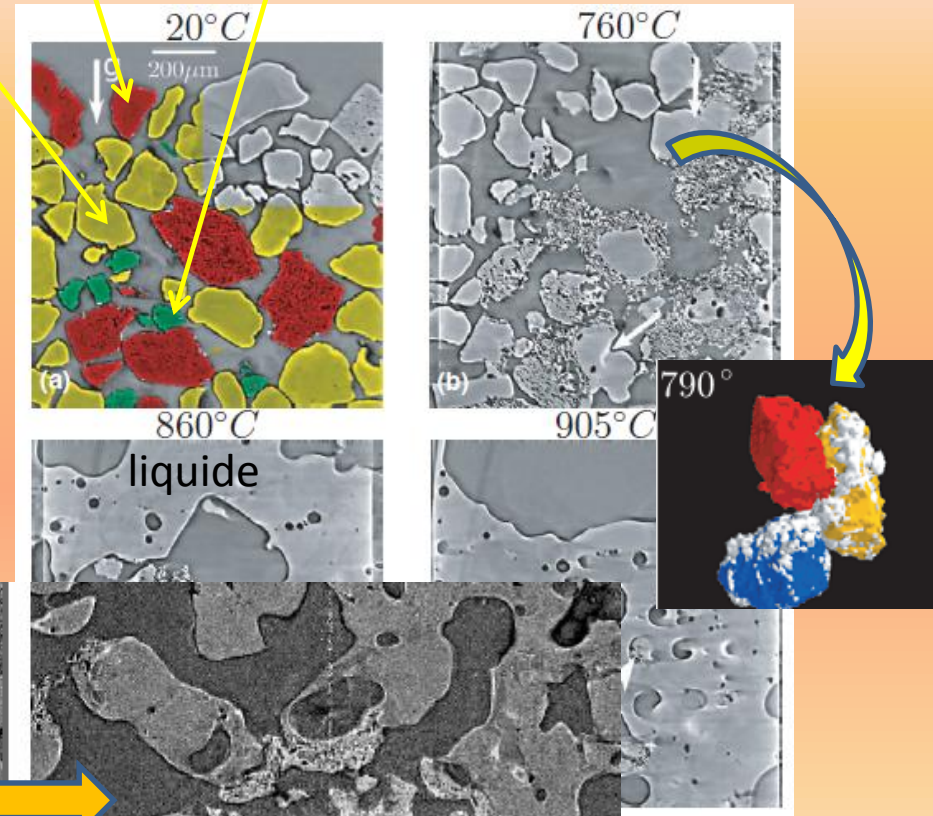
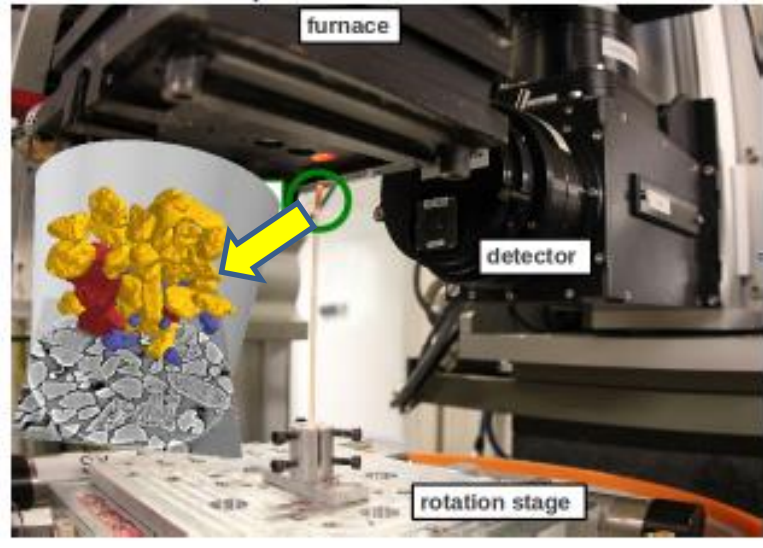
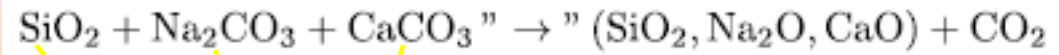


Evolution d'une tranche
du volume 3D reconstruite

Suivi des processus au cours de la fusion au sein du mélange vitrifiable (échelle granulaire):

- fusion et réaction entre grains de MP
- cristallisation et dissolution (digestion calcinat dans une fritte)
- séparation de phase, dégazage

Fusion d'un mélange vitrifiable



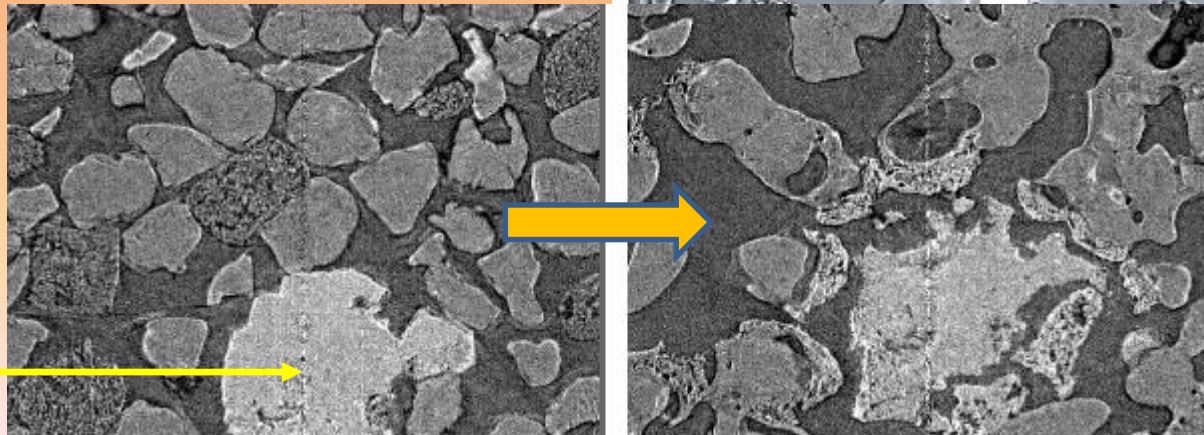
Etudes complémentaires sur échantillons traités + trempés à T ambiante:

- MEB, EDX
- DRX, Raman

T = 900°C

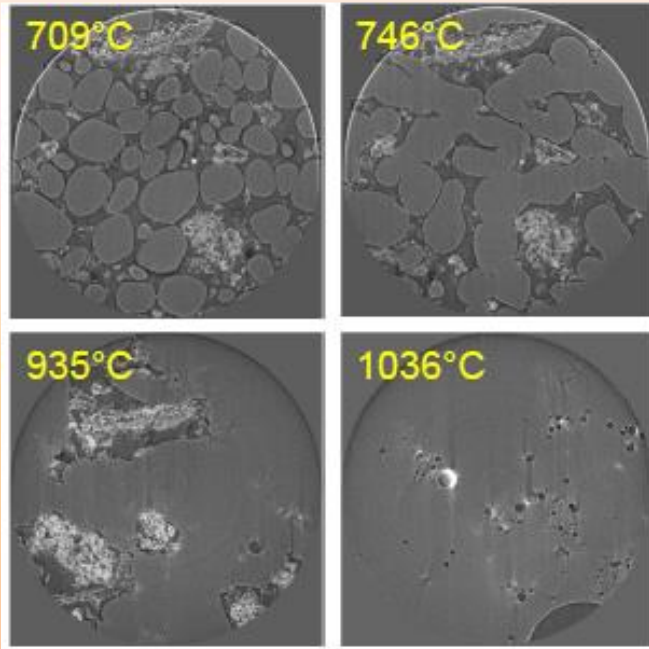
Chauffage rapide

gros grain
CaCO₃



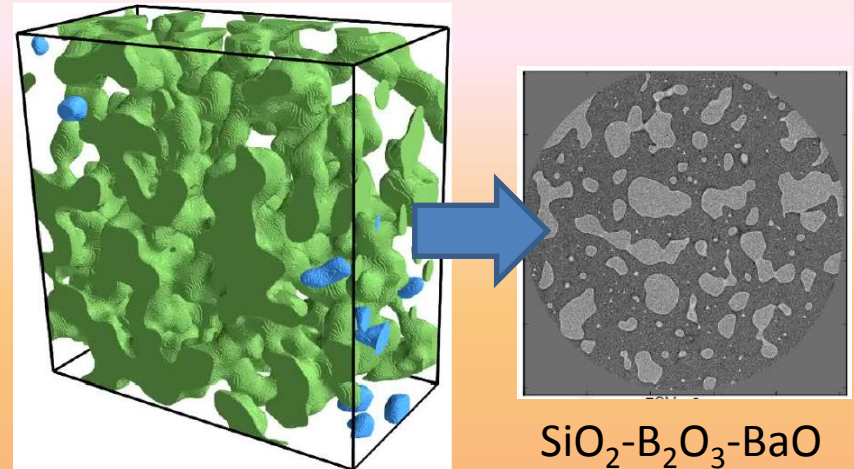
Retard à l'obtention
d'un liquide
homogène

Suivi de la digestion d'un déchet (calcinat) dans une fritte de verre



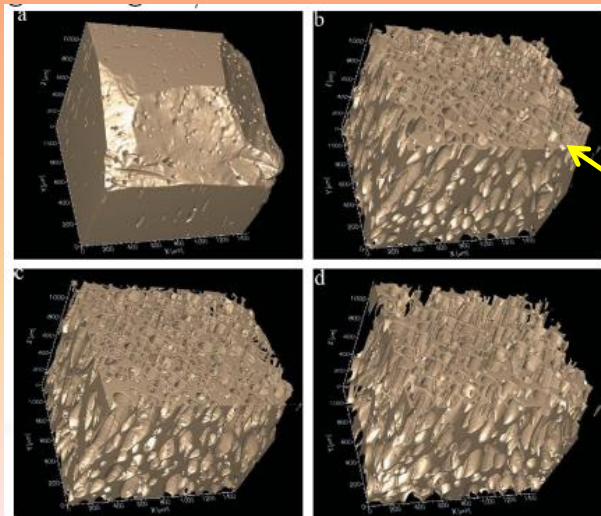
S. Schuller et al.
CEA Marcoule

Suivi d'une séparation de phase et de sa cinétique



$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$

Suivi de l'évolution d'un dégazage (obsidienne) chauffage rapide (800-1000°C)

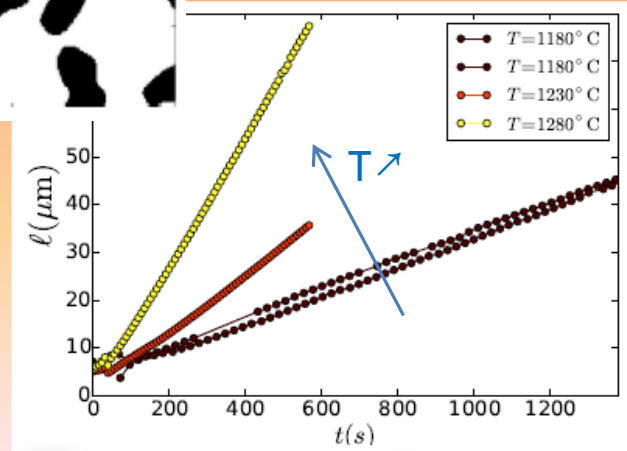


Bulles H_2O gaz

Fife et al.
J. Sync. Rad
(2012)



Evolution de la taille l
des domaines (t, T)



Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)



Pour « voir » quoi?

Suivre l'évolution en microscopie électronique de systèmes au cours du temps à haute T

→ Mécanismes des réactions entre MP, dissolution, cristallisation, cicatrisation, frittage...

→ Etude des cinétiques associées

Problèmes : dégazage, évaporation, charge de surface

Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)



Pour « voir » quoi?

Suivre l'évolution en microscopie électronique de systèmes au cours du temps à haute T

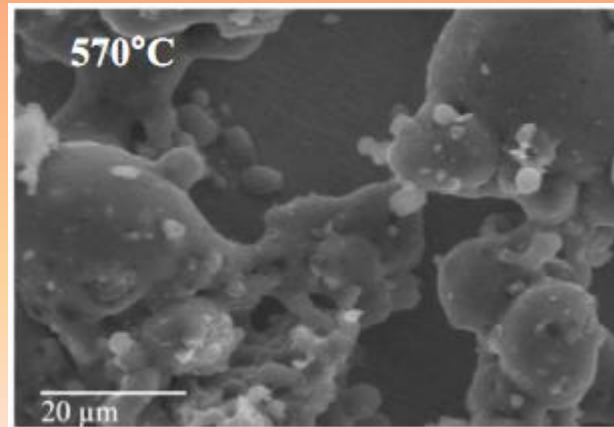
→ Mécanismes des réactions entre MP, dissolution, cristallisation, cicatrisation, frittage...

→ Etude des cinétiques associées

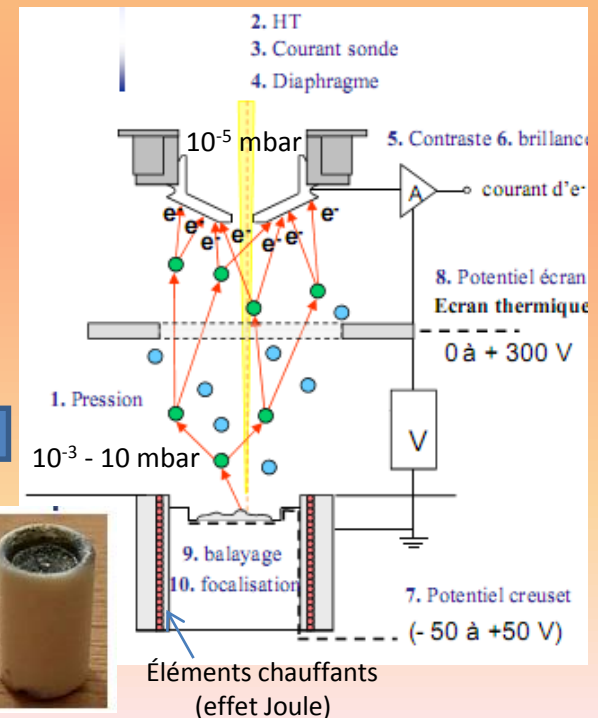
Problèmes : dégazage, évaporation, charge de surface

Comment?

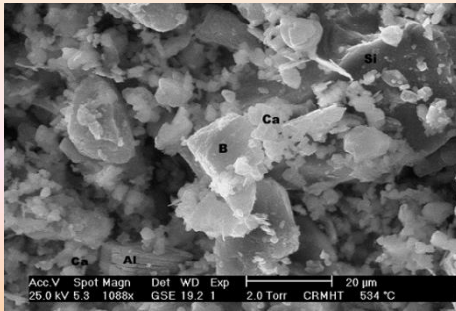
Par MEB à pression et atmosphère contrôlées (H_2O , air, O_2 ...) et à haute T (chauffage échantillon) jusqu'à 1300-1400°C (MEBE, ESEM)



MEB environnemental haute T



Suivi de la fusion d'un mélange vitrifiable

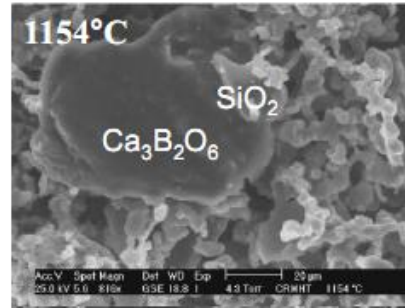


Colémanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
ou acide borique (H_3BO_3)
Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Calcite (CaCO_3)
Quartz (SiO_2)

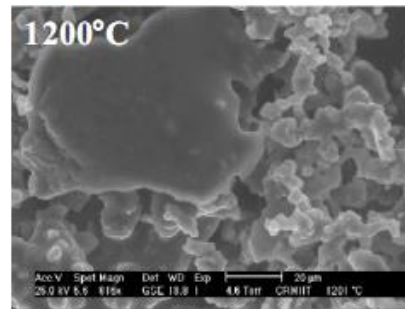
Verre E

Observation d'une même zone:

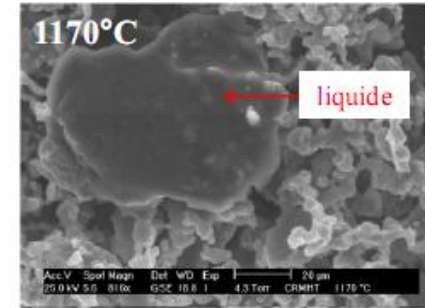
- Evolution des MP
- Réactions entre MP
- Apparition de phases liquides



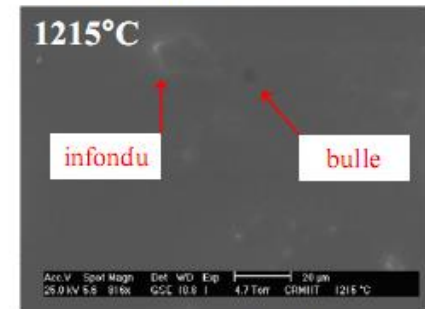
Frittage important obtenu progressivement depuis 1000°C



Début de fusion



$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 \rightarrow$
 $\text{CaSiO}_3 + \text{phase boratée fondue}$

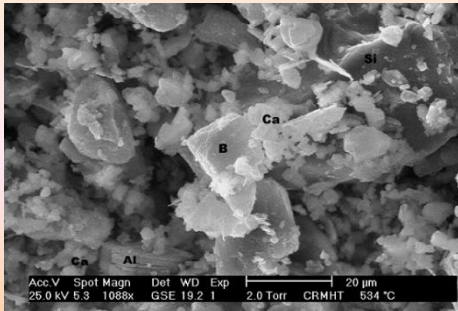


Fusion totale (bulles)

Conditions opératoires : rampe 10°C/min, 1 image/12s, 1154°C → 1220°C sous H_2O

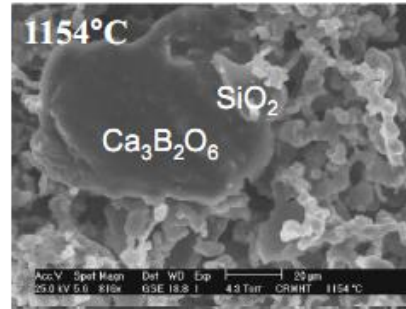
Thèse S. Pédèche CEMHTI-SGR

Suivi de la fusion d'un mélange vitrifiable

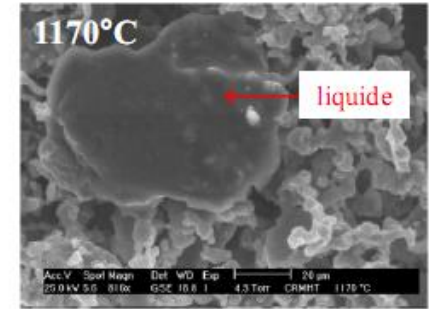


Verre E

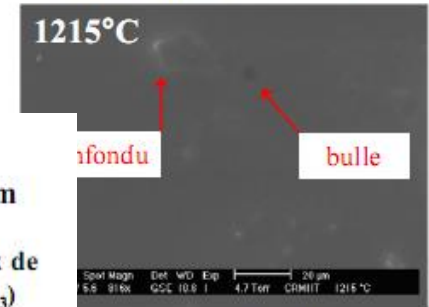
Colémanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
 ou acide borique (H_3BO_3)
 Kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
 Calcite (CaCO_3)
 Quartz (SiO_2)



Frittage important obtenu progressivement depuis 1000°C



$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{phase boratée fondue}$



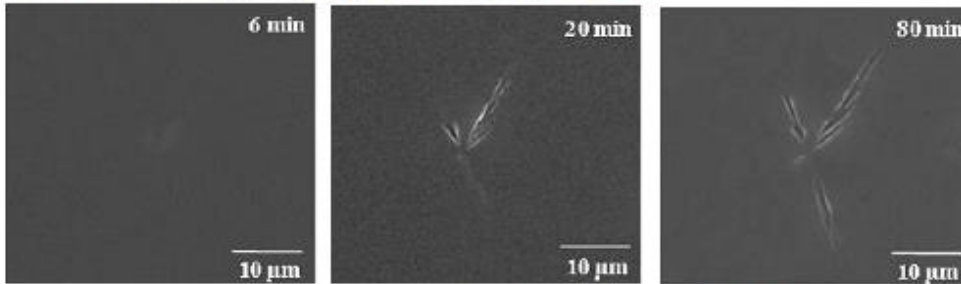
Fusion totale (bulles)

Si, 1154°C → 1220°C sous H_2O

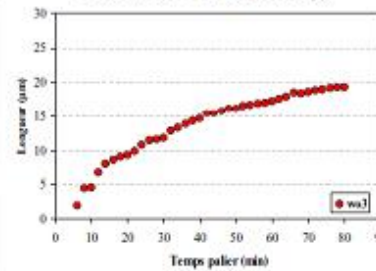
Suivi d'une cristallisation et étude cinétique

➤ Effets de l'oxyde de bore sur la cristallisation d'un verre d'aluminosilicates de calcium

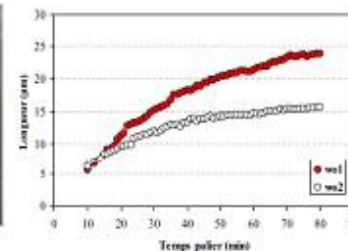
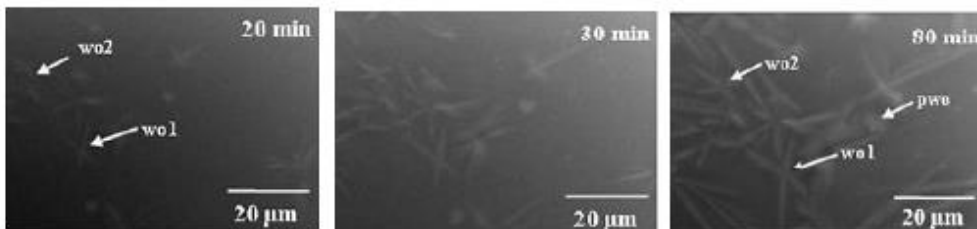
Verre 0B : 14,9 Al_2O_3 -59,8 SiO_2 -25,3 CaO (%w) - 1020°C



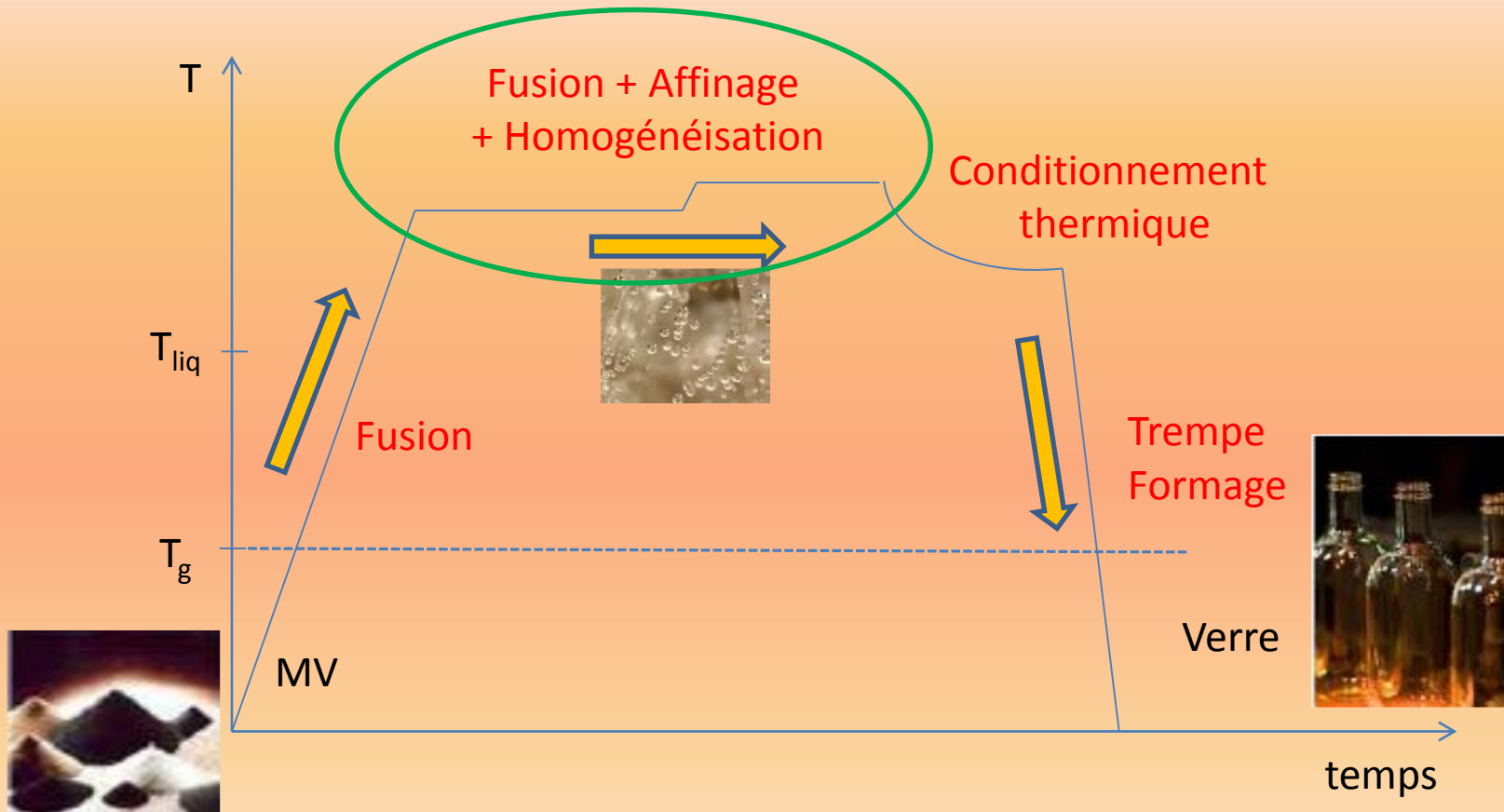
Croissance de cristaux de wollastonite (CaSiO_3)



Verre 7.3B : 13,8 Al_2O_3 -55,4 SiO_2 -23,5 CaO + 7,3 B_2O_3 (%w) - 980°C



Affinage et homogénéisation de la fonte



Les présentations

Verres d'oxydes:

Processus intervenant lors de la fusion (MV → liquide affiné et homogène)

- Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables (Emmanuelle Gouillard, SGR, Aubervilliers)
- Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- **Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres (Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)**
- Equilibres rédox dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)
- Aspect thermodynamique du dégazage dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)

Procédés de fusion

- Fours industriels conventionnels (Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)
- Fours industriels spéciaux : cas du creuset froid et de la fusion des verres nucléaires (Olivier Pinet, CEA Marcoule)
- Processus de corrosion à haute température (Michel Vilasi, Université de Lorraine Nancy)
- Echanges thermiques (Vincent Schick, LEMTA Université de Lorraine Nancy)

Procédés de mise en forme (formage) et de traitements des verres à haute T

- Formage des verres d'emballage (Evelyne Bellina, SGR, Aubervilliers)
- Trempe chimique et thermique des verres (René Gy, SGR, Aubervilliers)

Travaux dirigés TP

- Méthodes non-conventionnelles d'élaboration des verres (Ronan Lebullenger, Université de Rennes 1)

Verres non-oxydes:

- Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

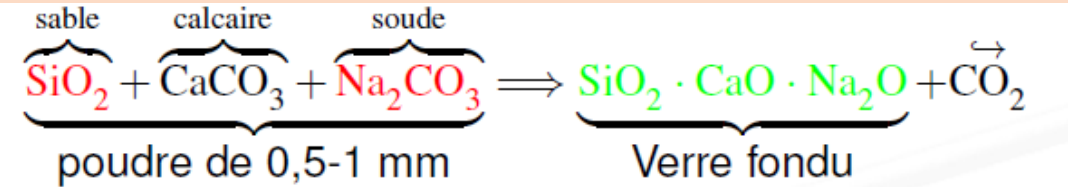
Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres

(Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)



Importance de l'affinage

Formation de bulles gazeuses dans la fonte



200 kg de CO₂/tonne de verre :

- 25 Nm³ de CO₂/m³ de verre, soit **140 m³ de CO₂/m³ de verre à T = 1400°C.**

La faible solubilité du CO₂ ⇒ formation de bulles : **10⁸ bulles/m³.**



Contraintes sur les produits finis

Verre plat : moins de 1 bulle de 200 μm/20 m²
(10 bulles/m³)

Verre bouteille : moins 1 bulle/bouteille
(10⁴ bulles/m³)

⇒ **Nécessité de faire remonter les bulles en surface du bain (affinage)**

Comment se débarrasser des bulles dans la fonte?

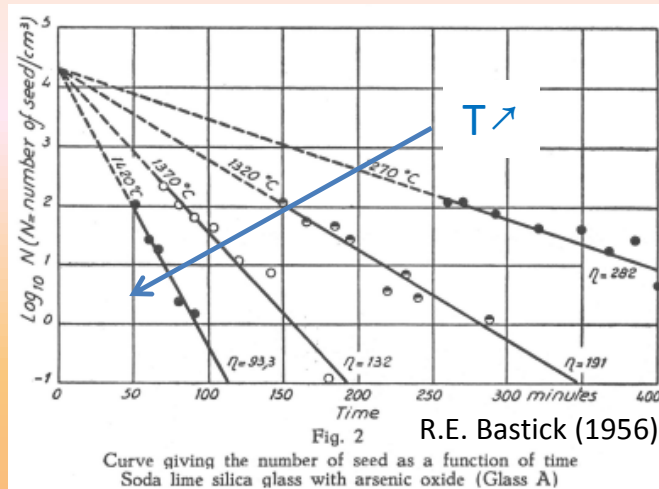
Addition d'agents affinant

Libération de gaz à haute T
(O₂, SO₂)
↗ a (rayon bulles)

Couples rédox (réduction HT)
Sulfates: SO₄²⁻ (+VI)/SO₂ (-IV)
Oxydes: As⁵⁺/As³⁺, Sb⁵⁺/Sb³⁺

$$V_T = \frac{\rho g a(t)^2}{3\mu(T)}$$

Vitesse d'ascension
d'une bulle



Comment se débarrasser des bulles dans la fonte?

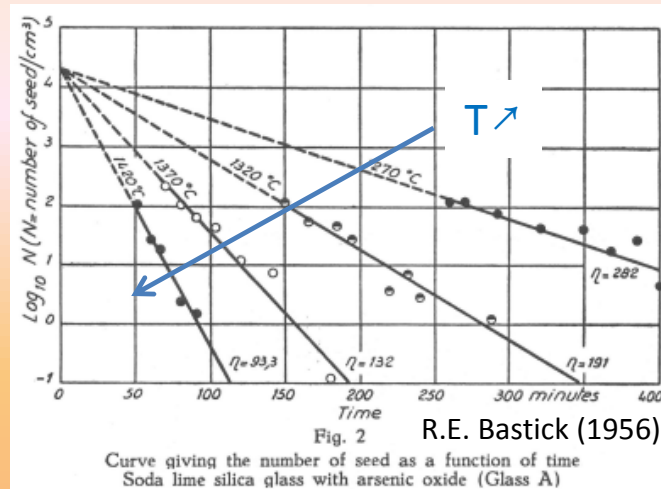
Addition d'agents affinant

Libération de gaz à haute T
(O₂, SO₂)
↗ a (rayon bulles)

Couples rédox (réduction HT)
Sulfates: SO₄²⁻ (+VI)/SO₂ (-IV)
Oxydes: As⁵⁺/As³⁺, Sb⁵⁺/Sb³⁺

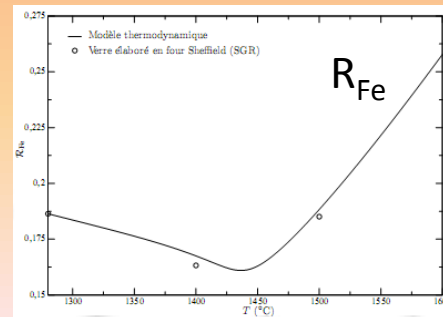
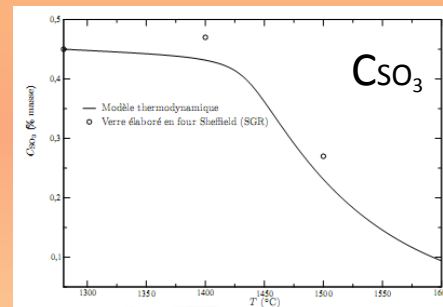
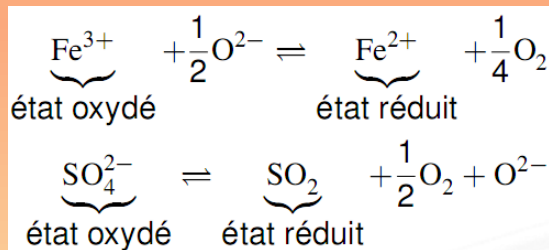
$$V_T = \frac{\rho g a(t)^2}{3\mu(T)}$$

Vitesse d'ascension
d'une bulle



Affinage et rédox

Équilibre thermodynamique avec une atmosphère (modélisation)



$$K_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{O}_2}^{1/4}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$K_{\text{S}} = \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

Comment se débarrasser des bulles dans la fonte?

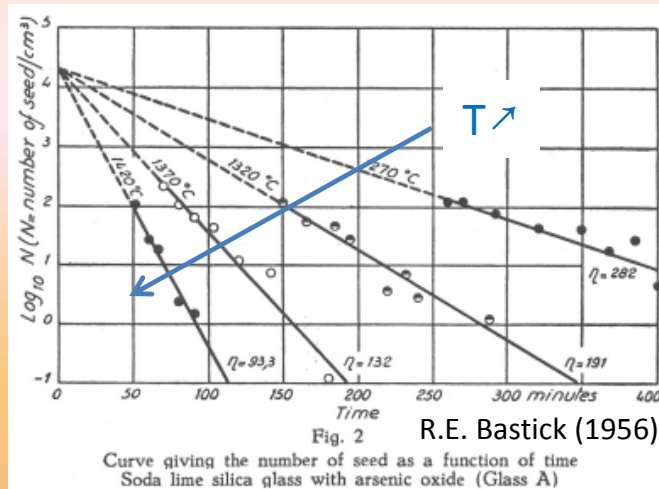
Addition d'agents affinant

Libération de gaz à haute T
(O₂, SO₂)
↗ a (rayon bulles)

Couples rédox (réduction HT)
Sulfates: SO₄²⁻ (+VI)/SO₂ (-IV)
Oxydes: As⁵⁺/As³⁺, Sb⁵⁺/Sb³⁺

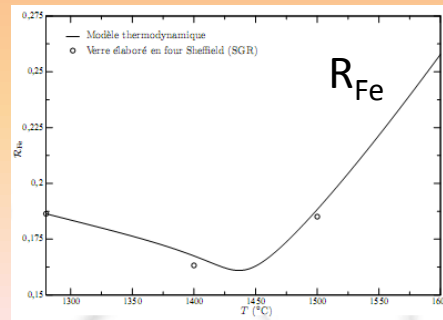
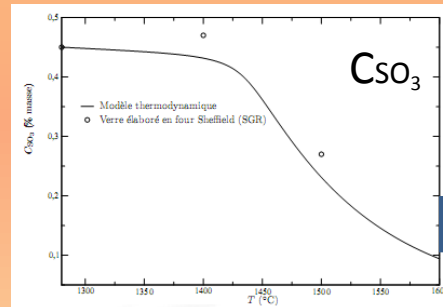
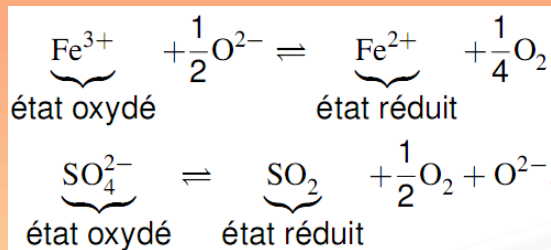
$$V_T = \frac{\rho g a(t)^2}{3\mu(T)}$$

Vitesse d'ascension
d'une bulle



Affinage et rédox

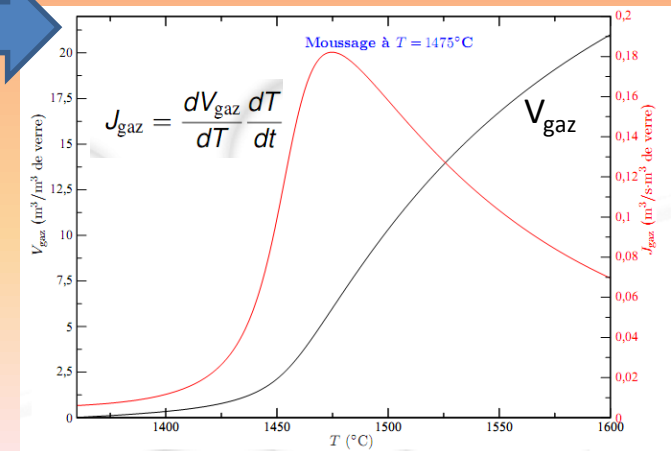
Équilibre thermodynamique avec une atmosphère (modélisation)



Moussage

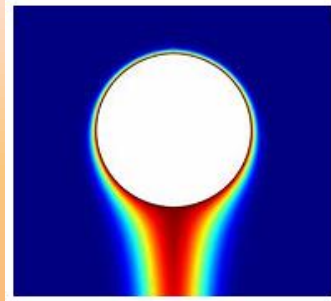
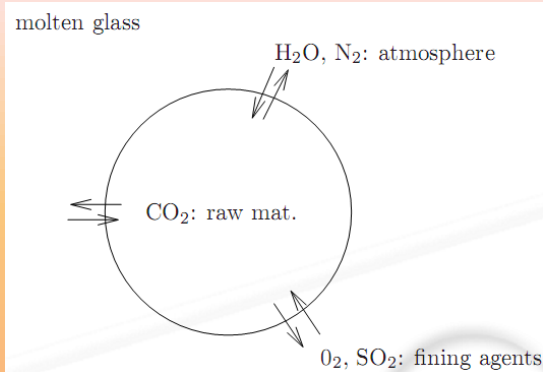
$$K_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{O}_2}^{1/4}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$K_{\text{S}} = \frac{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{C_{\text{SO}_4^{2-}}}$$



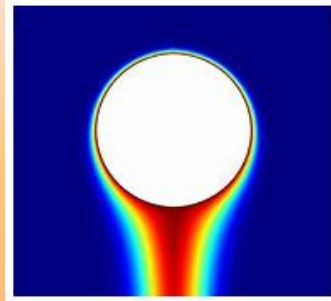
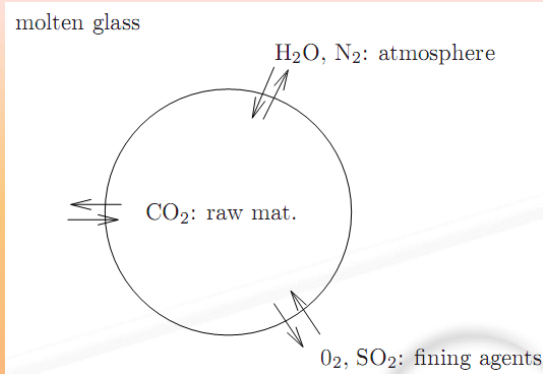
Modélisation de l'affinage

- Prise en compte :
- transferts de masse entre gaz des bulles – (verre en fusion + atmosphère)
 - mouvement des bulles (mobilité interface)
 - réactions rédox

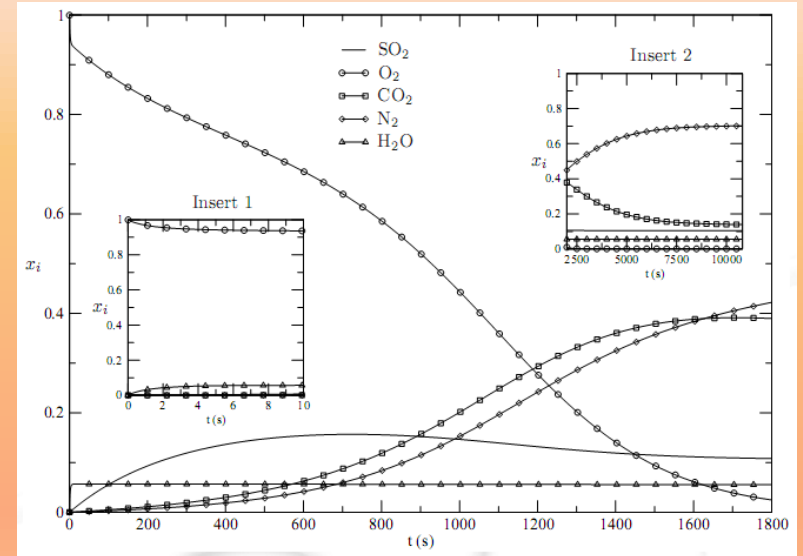


Modélisation de l'affinage

- Prise en compte :
- transferts de masse entre gaz des bulles – (verre en fusion + atmosphère)
 - mouvement des bulles (mobilité interface)
 - réactions rédox



Evolution de la composition et de la taille des bulles (ex: bulle O₂ à 1400°C)



F. Pigeonneau, Int. J. Heat Mass Transfer (2011)

Chaque gaz possède sa propre dynamique

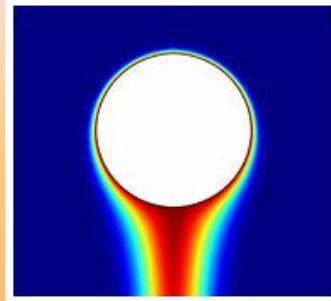
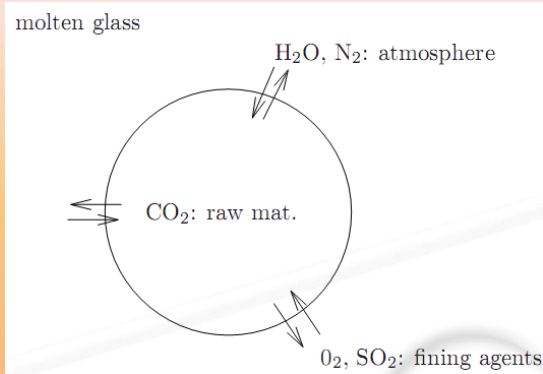
L'eau s'équilibre très vite :

Ensuite, la bulle libère l'oxygène qui est remplacé par le SO₂.

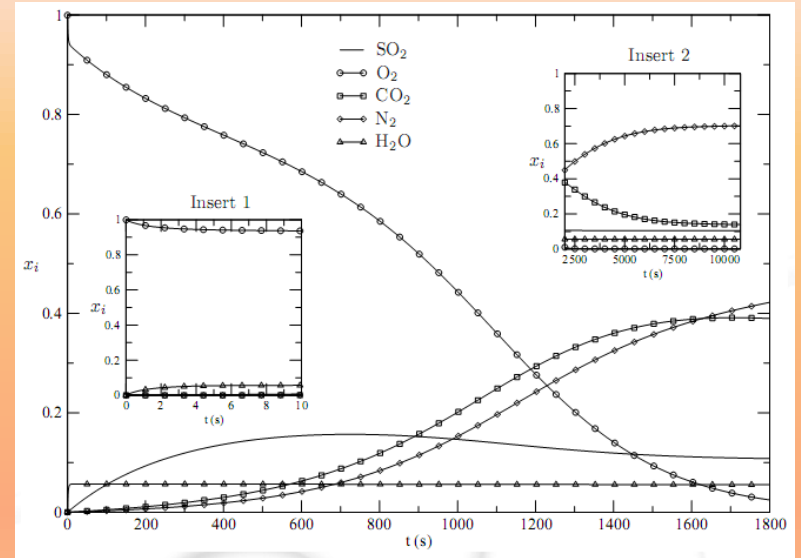
Aux temps longs, la bulle prend une taille quasiment constante et se remplit en N₂ et CO₂.

Modélisation de l'affinage

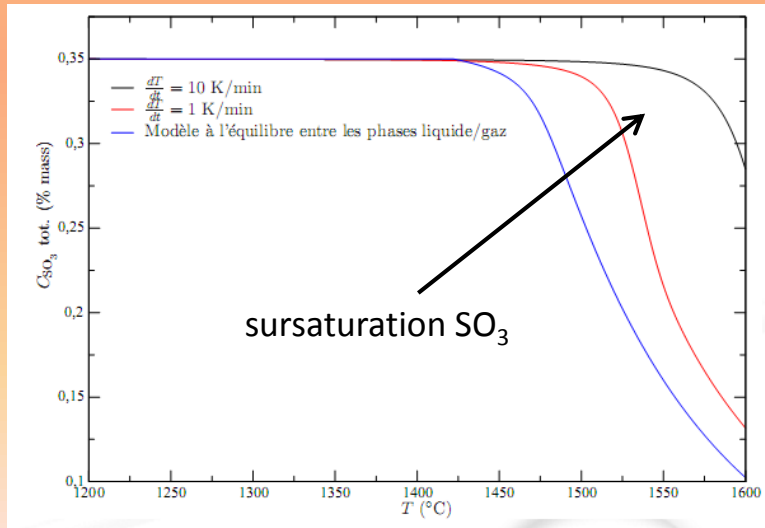
- Prise en compte :
- transferts de masse entre gaz des bulles – (verre en fusion + atmosphère)
 - mouvement des bulles (mobilité interface)
 - réactions rédox



Evolution de la composition et de la taille des bulles (ex: bulle O₂ à 1400°C)

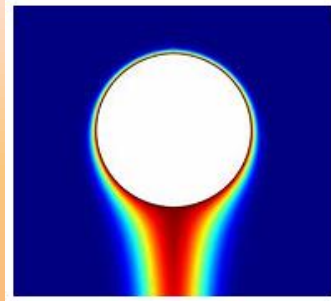
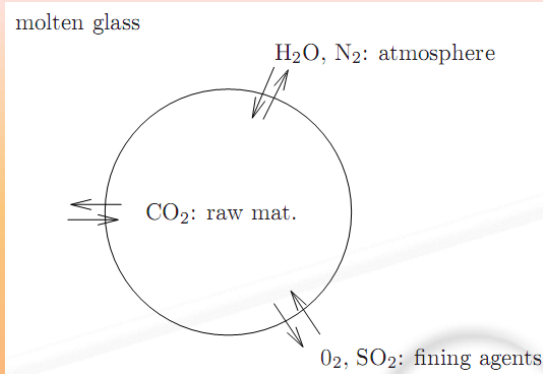


Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

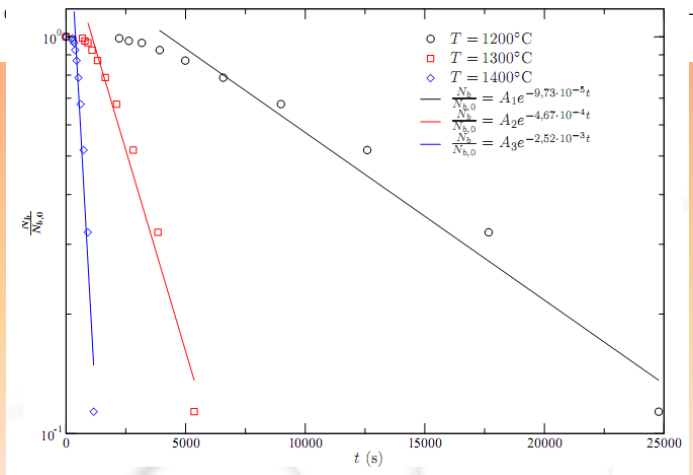
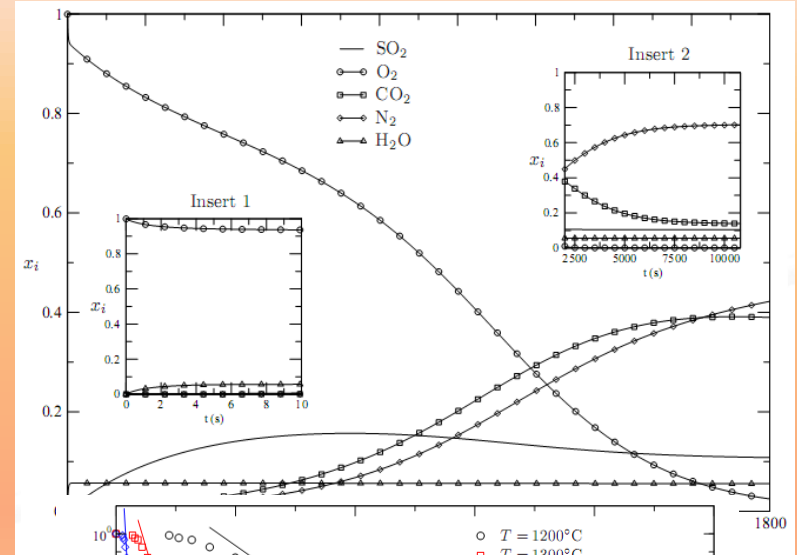


Modélisation de l'affinage

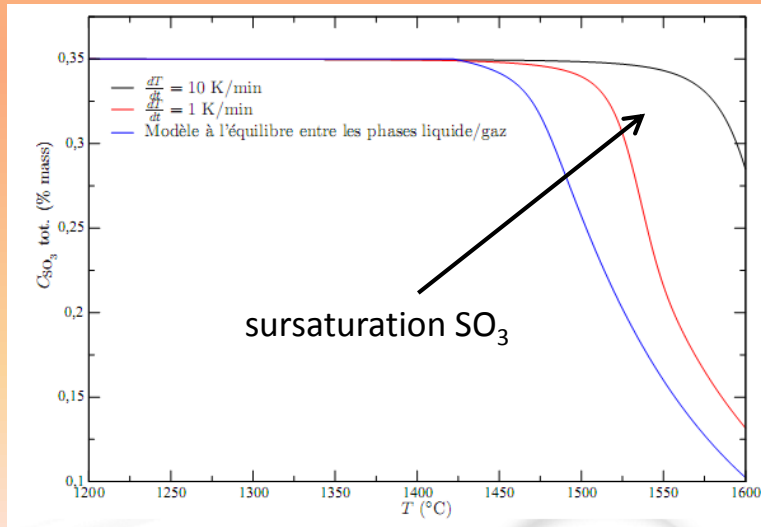
- Prise en compte :
- transferts de masse entre gaz des bulles – (verre en fusion + atmosphère)
 - mouvement des bulles (mobilité interface)
 - réactions rédox



Evolution de la composition et de la taille des bulles (ex: bulle O₂ à 1400°C)

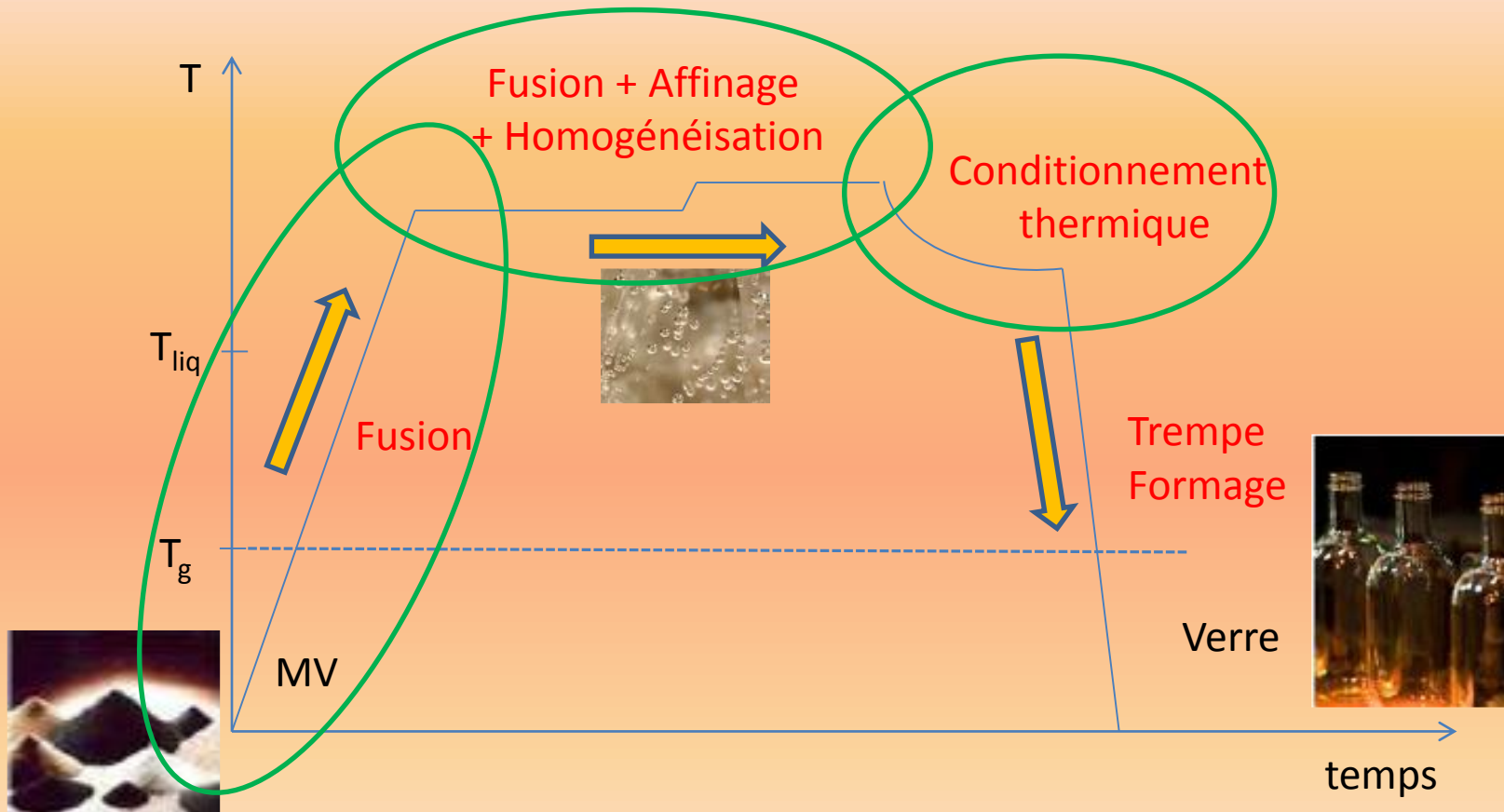


Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre



Étude de l'évolution du nombre de bulles en fonction du temps

Les outils de fusion industriels



Les présentations

Verres d'oxydes:

Processus intervenant lors de la fusion (MV → liquide affiné et homogène)

- Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables (Emmanuelle Gouillard, SGR, Aubervilliers)
- Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres (Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)
- Equilibres rédox dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)
- Aspect thermodynamique du dégazage dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)

Procédés de fusion

- Fours industriels conventionnels (Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)

- Fours industriels spéciaux : cas du creuset froid et de la fusion des verres nucléaires (Olivier Pinet, CEA Marcoule)
- Processus de corrosion à haute température (Michel Vilasi, Université de Lorraine Nancy)
- Echanges thermiques (Vincent Schick, LEMTA Université de Lorraine Nancy)

Procédés de mise en forme (formage) et de traitements des verres à haute T

- Formage des verres d'emballage (Evelyne Bellina, SGR, Aubervilliers)
- Trempe chimique et thermique des verres (René Gy, SGR, Aubervilliers)

Travaux dirigés TP

- Méthodes non-conventionnelles d'élaboration des verres (Ronan Lebullenger, Université de Rennes 1)

Verres non-oxydes:

- Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

Fours industriels conventionnels

(Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)



Principe de fonctionnement et exemples de fours industriels (fours à bassin)

Critères de choix du type de four:

- Qualité du verre visé et composition (application recherchée)
- Contraintes économiques (coût énergie)
- Contraintes environnementales (rejets gazeux)

Fours industriels conventionnels

(Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)



Principe de fonctionnement et exemples de fours industriels (fours à bassin)

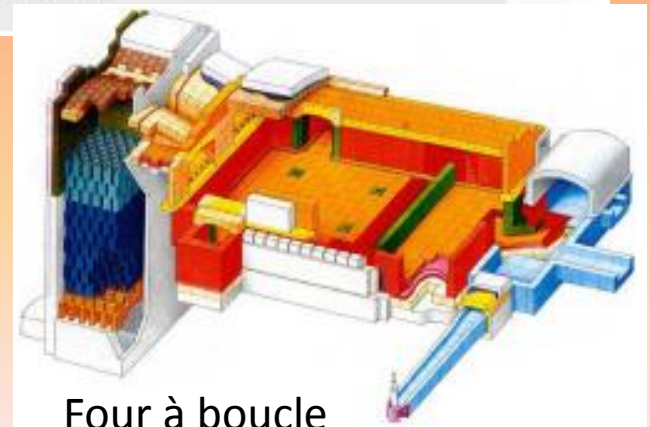
Critères de choix du type de four:

- Qualité du verre visé et composition (application recherchée)
- Contraintes économiques (coût énergie)
- Contraintes environnementales (rejets gazeux)

Enfournement (MP + calcin) et coulée continus.

Les différentes étapes du process sont effectuées simultanément à différents endroits du four.

Tirée journalière (100-800 t/j)



Fours industriels conventionnels

(Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)



Principe de fonctionnement et exemples de fours industriels (fours à bassin)

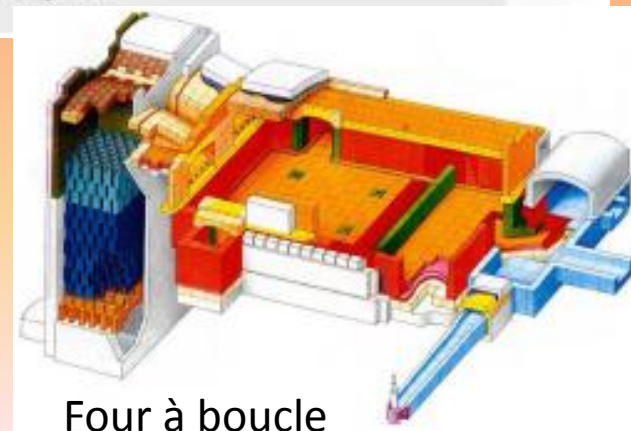
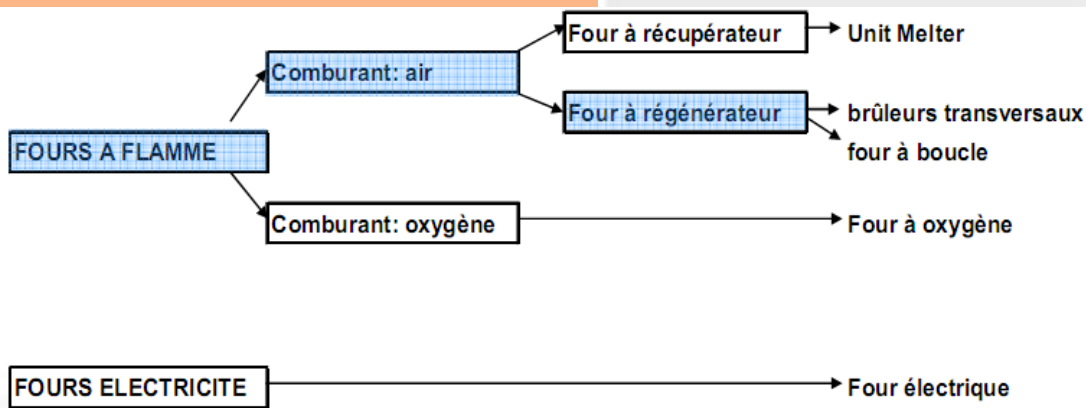
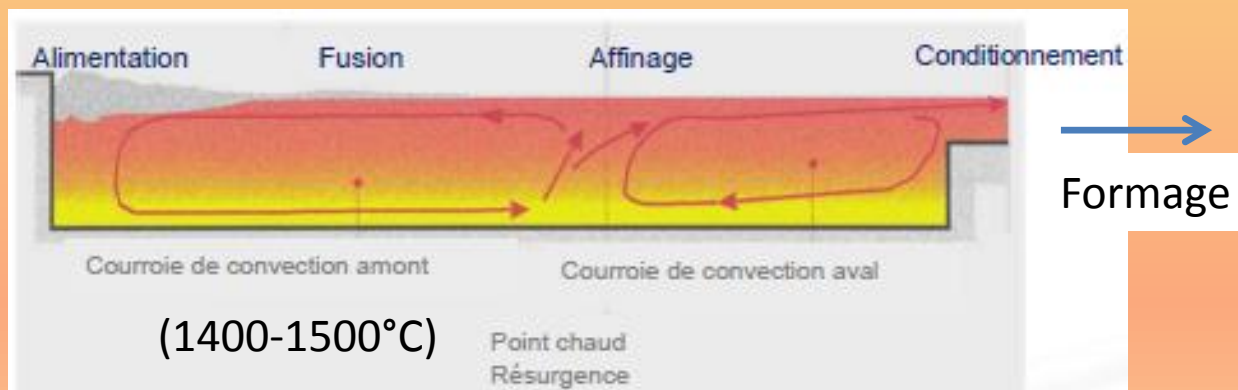
Critères de choix du type de four:

- Qualité du verre visé et composition (application recherchée)
- Contraintes économiques (coût énergie)
- Contraintes environnementales (rejets gazeux)

Enfournement (MP + calcin) et coulée continue.

Les différentes étapes du process sont effectuées simultanément à différents endroits du four.

Tirée journalière (100-800 t/j)



Performances comparées

Technologie	Four à boucle	Four à brûleurs transversaux	Four O2	Four à récupérateur	Four électrique
Verre	0 bore	0 bore	Tous types	Tous types	verre clair
tonne / jour	++	++++	++	++	+
kWh/t	+++	++	++	+	++++
Invest. €	++	----	++	++	+++++
Exploit. €	++	+	-	--	-
Qualité	+	++++	+	-	-
Application	Verre creux, verre imprimé, isolation	Verre plat, verre creux	Tous	Verre isolation, verre textile	Verre isolation

Compromis à trouver

. Coûts Investissement :

F BT > F Boucle > UM > F O₂ > F Elect.

. Consommation Energie :

UM > F BT > FO₂ > F Boucle > F Elect.

Mais Coût MWh O₂ et Elec. 50 -60% + élevé / MWh fuel-gaz

. Coûts Energie :

F Elect. > F O₂ > F UM > F BT > F Boucle

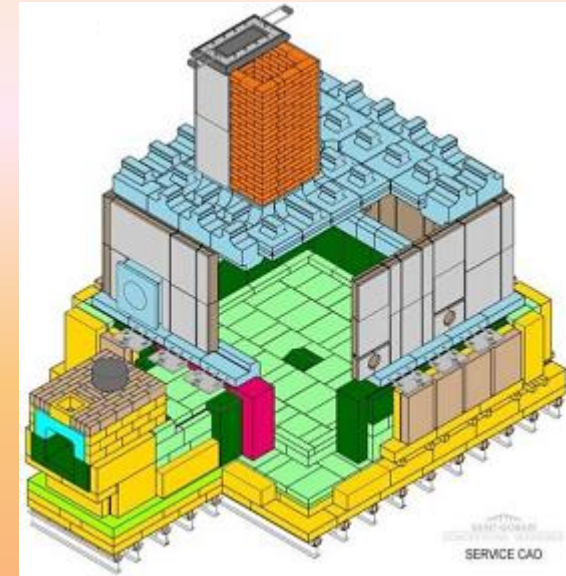
. Coûts Dépollution :

Fours Flammes > F O₂ > F Elect.

Performances comparées

Technologie	Four à boucle	Four à brûleurs transversaux	Four O ₂	Four à récupérateur	Four électrique
Verre	0 bore	0 bore	Tous types	Tous types	verre clair
tonne / jour	++	++++	++	++	+
kWh/t	+++	++	++	+	++++
Invest. €	++	----	++	++	+++++
Exploit. €	++	+	-	--	-
Qualité	+	++++	+	-	-
Application	Verre creux, verre imprimé, isolation	Verre plat, verre creux	Tous	Verre isolation, verre textile	Verre isolation

Four électrique



Compromis à trouver

. Coûts Investissement :

F BT > F Boucle > UM > F O₂ > F Elect.

. Consommation Energie :

UM > F BT > FO₂ > F Boucle > F Elect.

Mais Coût MWh O₂ et Elec. 50 -60% + élevé / MWh fuel-gaz

. Coûts Energie :

F Elect. > F O₂ > F UM > F BT > F Boucle

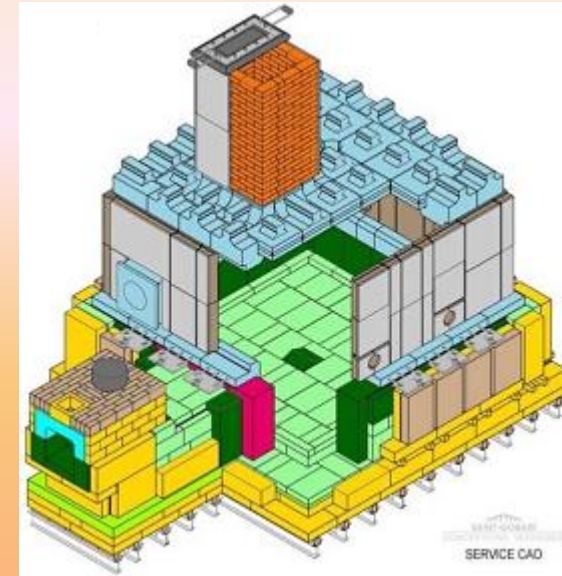
. Coûts Dépollution :

Fours Flammes > F O₂ > F Elect.

Performances comparées

Technologie	Four à boucle	Four à brûleurs transversaux	Four O ₂	Four à récupérateur	Four électrique
Verre	0 bore	0 bore	Tous types	Tous types	verre clair
tonne / jour	++	++++	++	++	+
kWh/t	+++	++	++	+	++++
Invest. €	++	----	++	++	+++++
Exploit. €	++	+	-	--	-
Qualité	+	++++	+	-	-
Application	Verre creux, verre imprimé, isolation	Verre plat, verre creux	Tous	Verre isolation, verre textile	Verre isolation

Four électrique



Compromis à trouver

. Coûts Investissement :

F BT > F Boucle > UM > F O₂ > F Elect.

. Consommation Energie :

UM > F BT > FO₂ > F Boucle > F Elect.

Mais Coût MWh O₂ et Elec. 50 -60% + élevé / MWh fuel-gaz

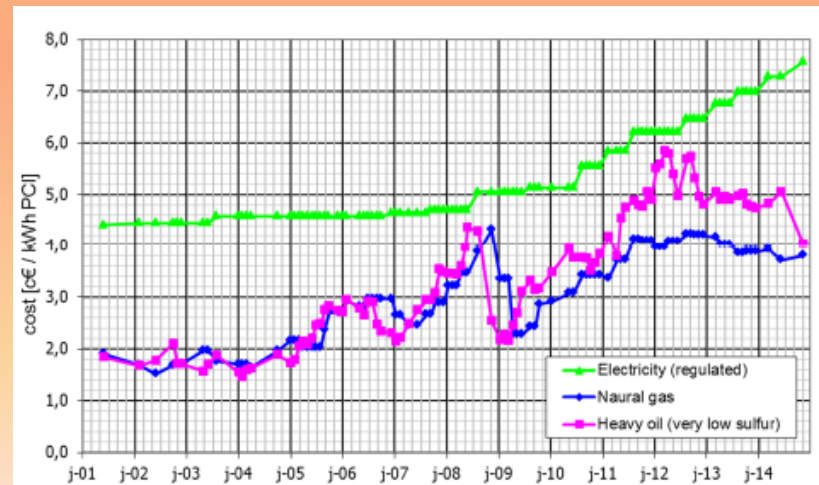
. Coûts Energie :

F Elect. > F O₂ > F UM > F BT > F Boucle

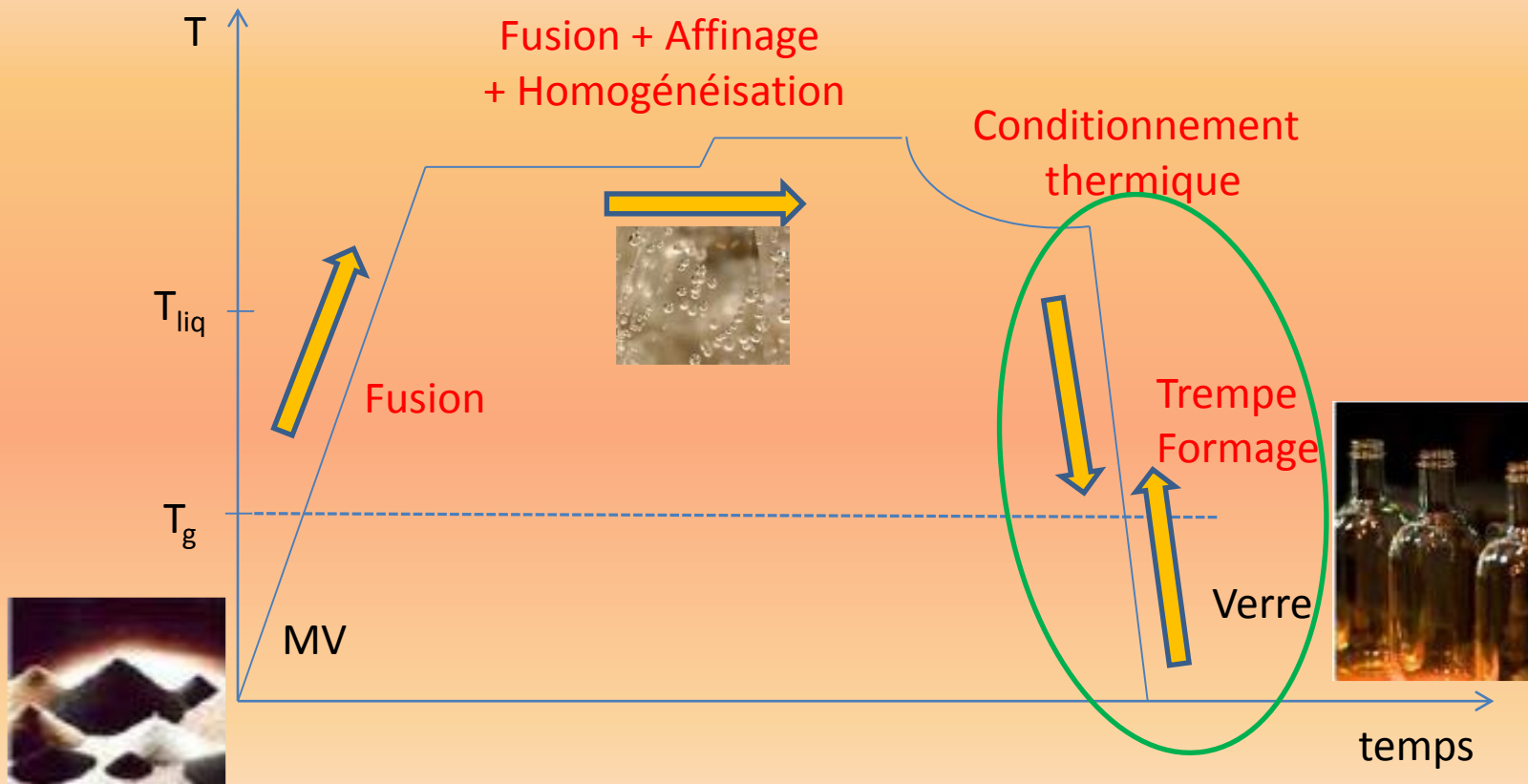
. Coûts Dépollution :

Fours Flammes > F O₂ > F Elect.

Coût élevé du chauffage électrique



Procédés de mise en forme (formage) et de traitements des verres à haute T



Les présentations

Verres d'oxydes:

Processus intervenant lors de la fusion (MV → liquide affiné et homogène)

- Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables (Emmanuelle Gouillard, SGR, Aubervilliers)
- Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres (Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)
- Equilibres rédox dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)
- Aspect thermodynamique du dégazage dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)

Procédés de fusion

- Fours industriels conventionnels (Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)
- Fours industriels spéciaux : cas du creuset froid et de la fusion des verres nucléaires (Olivier Pinet, CEA Marcoule)
- Processus de corrosion à haute température (Michel Vilasi, Université de Lorraine Nancy)
- Echanges thermiques (Vincent Schick, LEMTA Université de Lorraine Nancy)

Procédés de mise en forme (formage) et de traitements des verres à haute T

- Formage des verres d'emballage (Evelyne Bellina, SGR, Aubervilliers)
- **Trempe chimique et thermique des verres (René Gy, SGR, Aubervilliers)**

Travaux dirigés TP

- Méthodes non-conventionnelles d'élaboration des verres (Ronan Lebullenger, Université de Rennes 1)

Verres non-oxydes:

- Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

Trempe chimique et thermique des verres

(René Gy, SGR, Aubervilliers)



Objectif visé

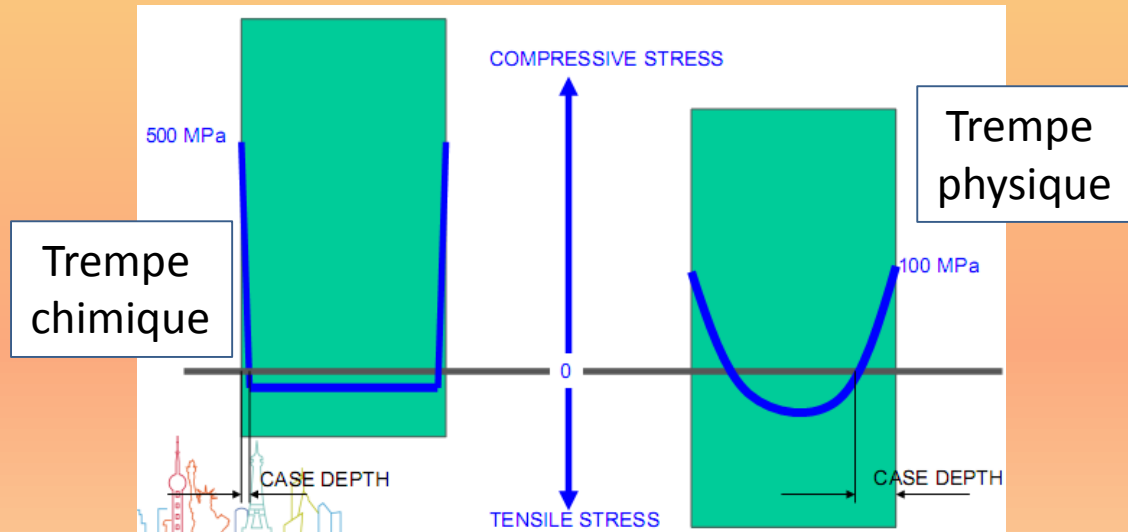
Renforcer les propriétés mécaniques des verres

Comment?

En mettant la surface du verre en compression

→ Trempe physique (refroidissement brutal, $T > T_g$)

→ Trempe chimique (échange ionique, $T < T_g$)



Trempe chimique et thermique des verres

(René Gy, SGR, Aubervilliers)



Objectif visé

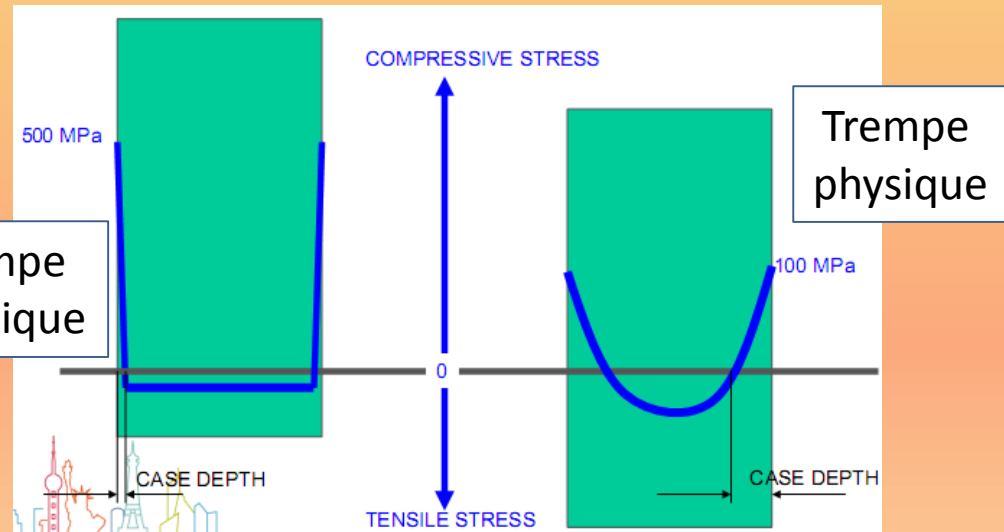
Renforcer les propriétés mécaniques des verres

Comment?

En mettant la surface du verre en compression

→ Trempe physique (refroidissement brutal, $T > T_g$)

→ Trempe chimique (échange ionique, $T < T_g$)

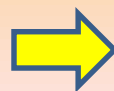


Verres minces, forme complexe
Applications: verre photocopieuse,
cockpit avion, pare-brise TGV, écran
tablette téléphone

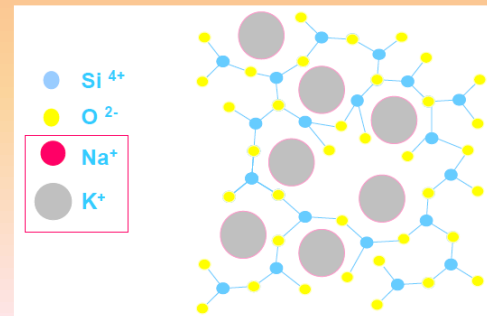
Echange ionique sous T_g

$\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ (interdiffusion)

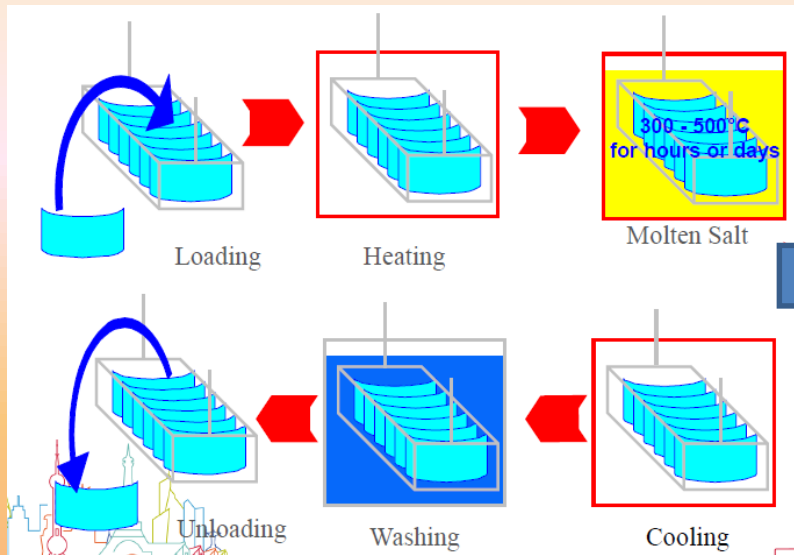
Peu de relaxation du réseau



**Surface en forte
compression**



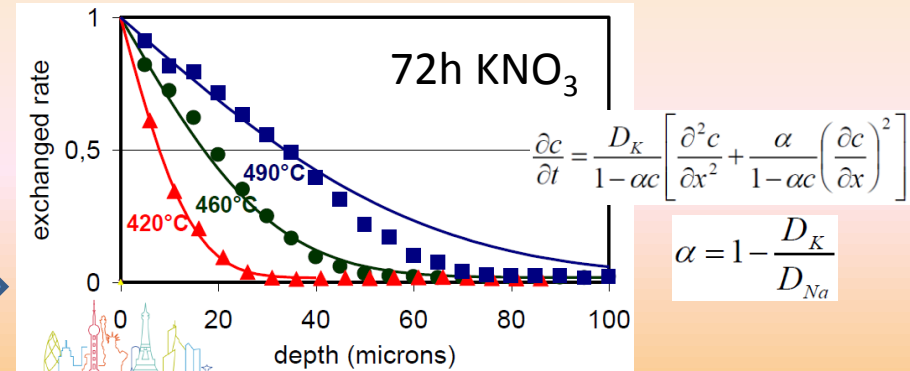
Le procédé



Inconvénients long et nb d'étapes important donc cher/ trempe physique

⇒ Nécessité réduction coût (améliorations technologiques)

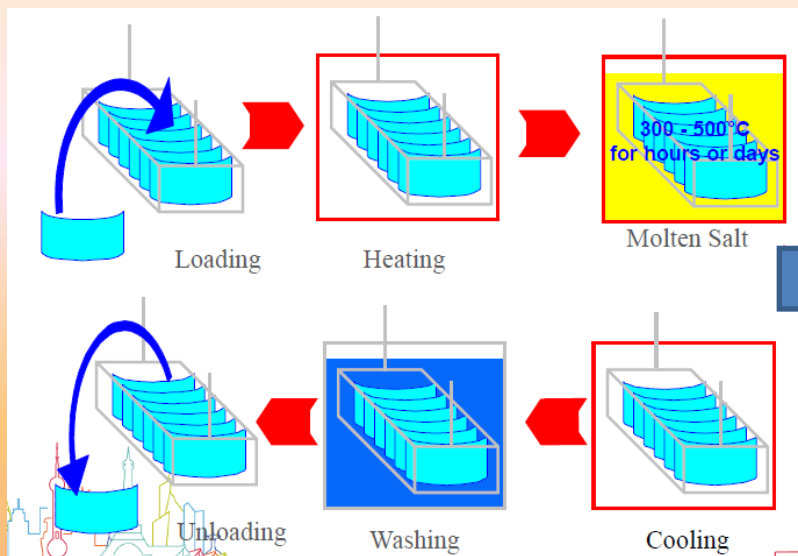
L'échange ionique



Composition du verre à échanger:

- doit contenir des alcalins (Na⁺, Li⁺)
- doit contenir Al₂O₃
- pas de gros cations divalents

Le procédé

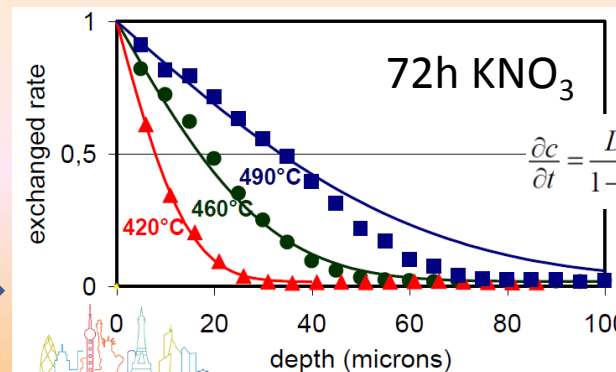


Inconvénients long et nb d'étapes important donc cher/ trempe physique

⇒ Nécessité réduction coût (améliorations technologiques)

Mise en évidence des contraintes (biréfringence du verre de surface)

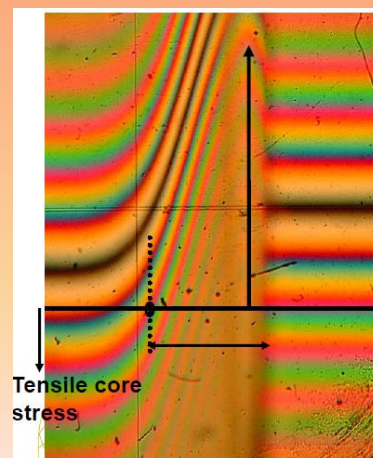
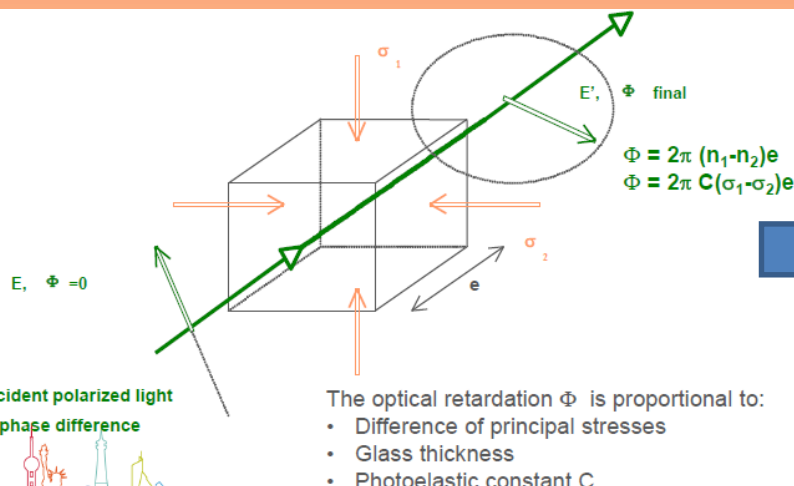
L'échange ionique



$$\alpha = 1 - \frac{D_K}{D_{Na}}$$

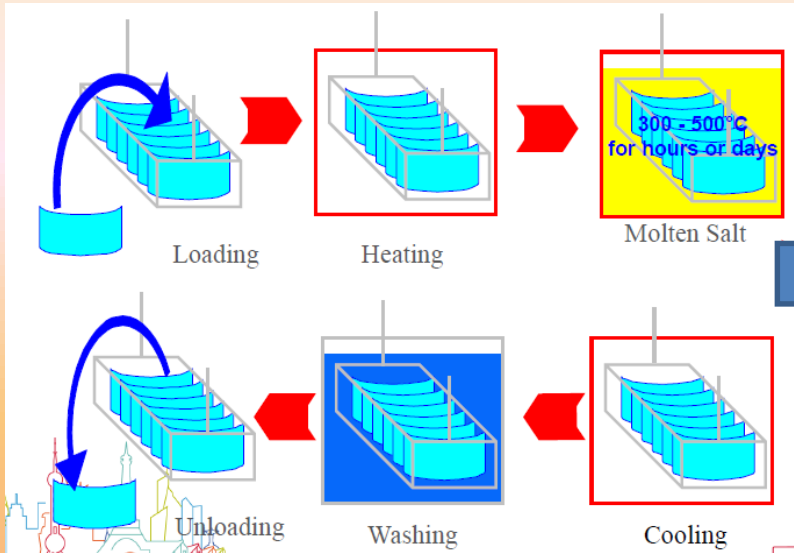
Composition du verre à échanger:

- doit contenir des alcalins (Na^+ , Li^+)
- doit contenir Al_2O_3
- pas de gros cations divalents



Polariscope

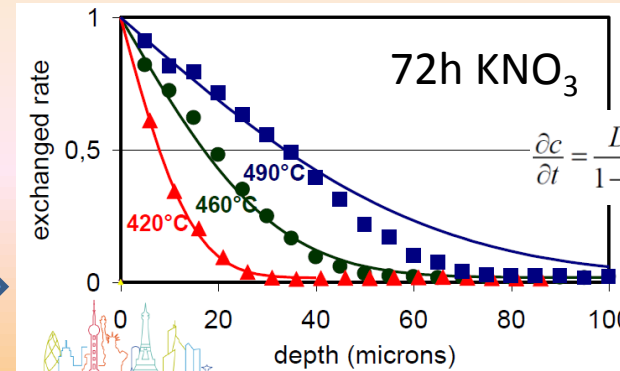
Le procédé



Inconvénients long et nb d'étapes important donc cher/ trempe physique

⇒ Nécessité réduction coût (améliorations technologiques)

L'échange ionique



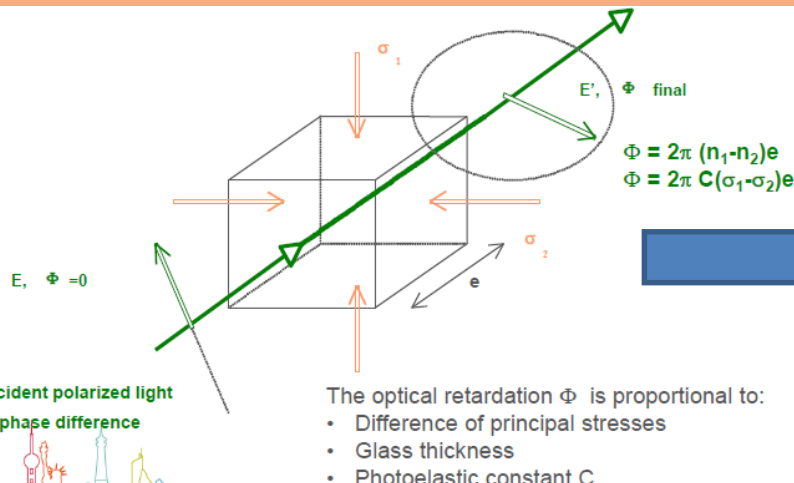
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_K}{1-\alpha c} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\alpha}{1-\alpha c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right]$$

$$\alpha = 1 - \frac{D_K}{D_{Na}}$$

Composition du verre à échanger:

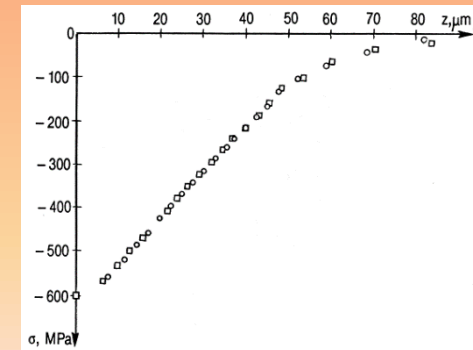
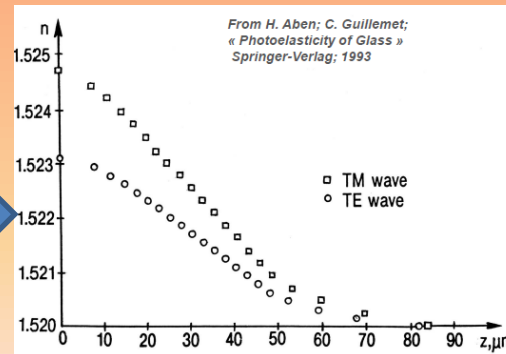
- doit contenir des alcalins (Na⁺, Li⁺)
- doit contenir Al₂O₃
- pas de gros cations divalents

Mise en évidence des contraintes (biréfringence du verre de surface)



The optical retardation Φ is proportional to:

- Difference of principal stresses
- Glass thickness
- Photoelastic constant C



réfractométrie de surface

Les présentations

Verres d'oxydes:

Processus intervenant lors de la fusion (MV → liquide affiné et homogène)

- Suivi par imagerie in situ en température des transformations et de la fusion des mélanges vitrifiables (Emmanuelle Gouillard, SGR, Aubervilliers)
- Microscopie électronique à balayage environnementale à haute température (Emmanuel Véron, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres (Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)
- Equilibres rédox dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)
- Aspect thermodynamique du dégazage dans les liquides (Roberto Moretti, INGVC, Naples)

Procédés de fusion

- Fours industriels conventionnels (Jean Marie Combes, Saint-Gobain, Aubervilliers)
- Fours industriels spéciaux : cas du creuset froid et de la fusion des verres nucléaires (Olivier Pinet, CEA Marcoule)
- Processus de corrosion à haute température (Michel Vilasi, Université de Lorraine Nancy)
- Echanges thermiques (Vincent Schick, LEMTA Université de Lorraine Nancy)

Procédés de mise en forme (formage) et de traitements des verres à haute T

- Formage des verres d'emballage (Evelyne Bellina, SGR, Aubervilliers)
- Trempe chimique et thermique des verres (René Gy, SGR, Aubervilliers)

Travaux dirigés TP

- Méthodes non-conventionnelles d'élaboration des verres (Ronan Lebullenger, Université de Rennes 1)

Verres non-oxydes:

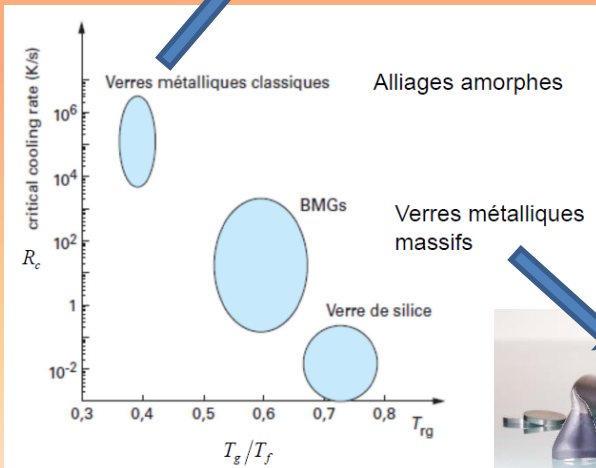
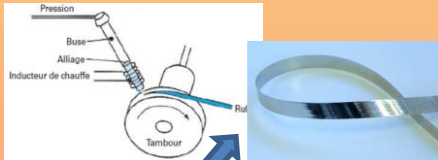
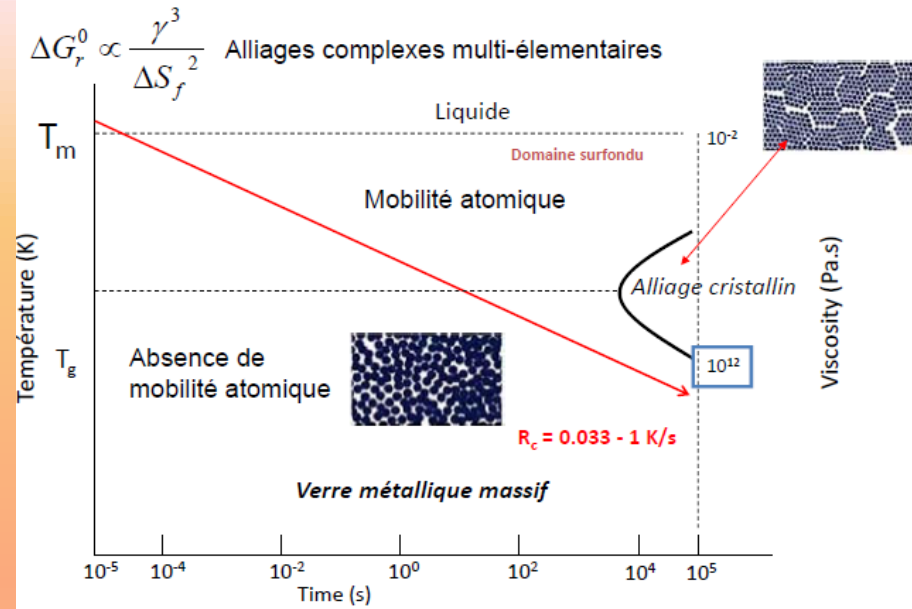
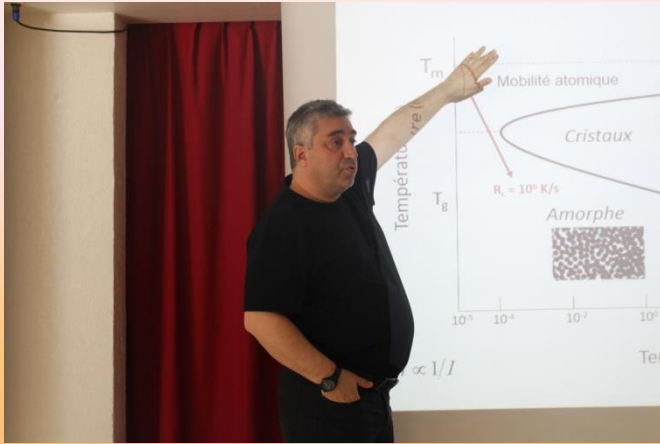
- Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

Elaboration Propriétés Structure

Elaboration

Trempe plus ou moins rapide suivant la composition
(alliages)

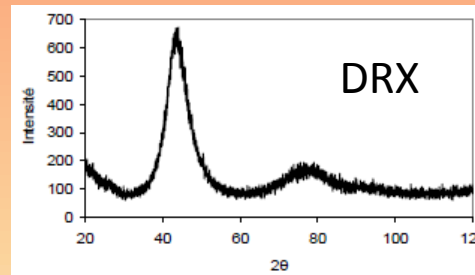
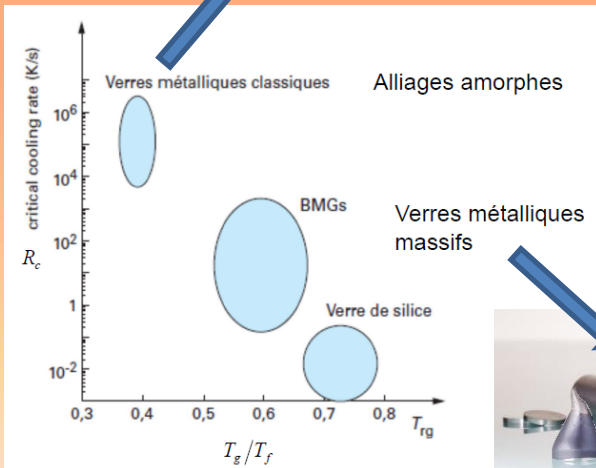
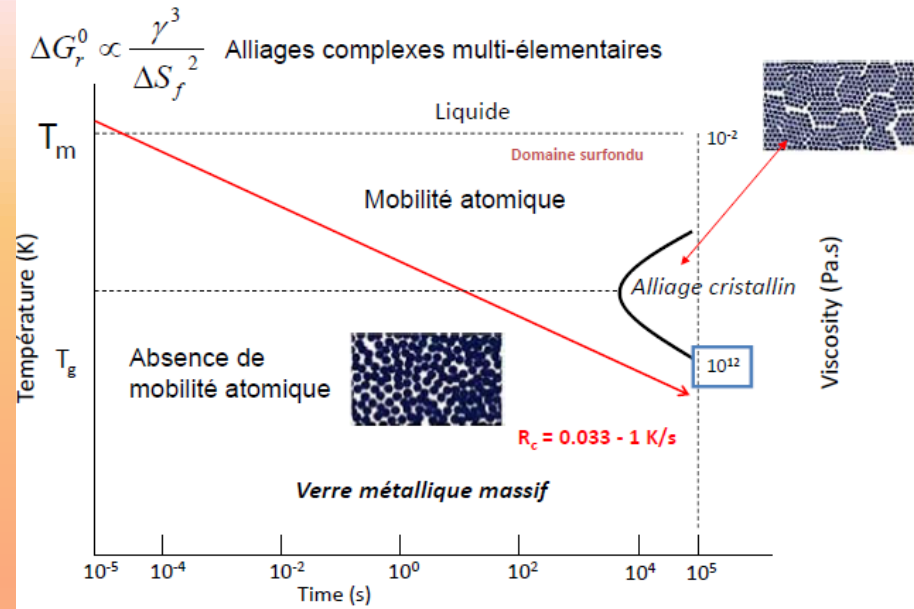
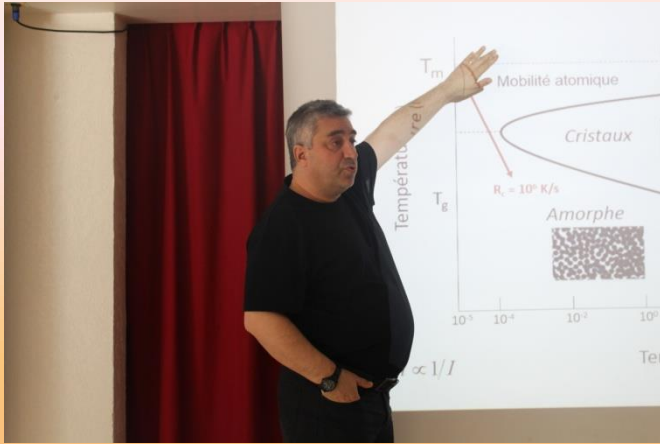


Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

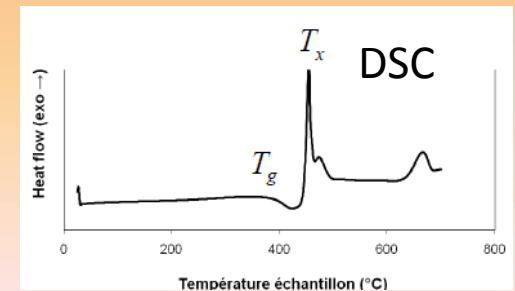
Elaboration Propriétés Structure

Elaboration

Trempe plus ou moins rapide suivant la composition
(alliages)



De vrais verres

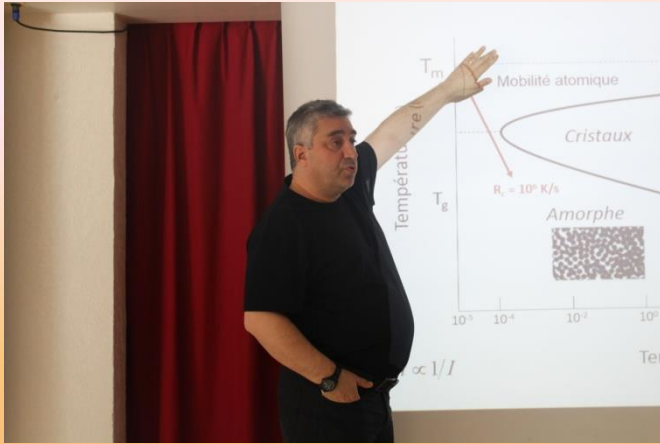


Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

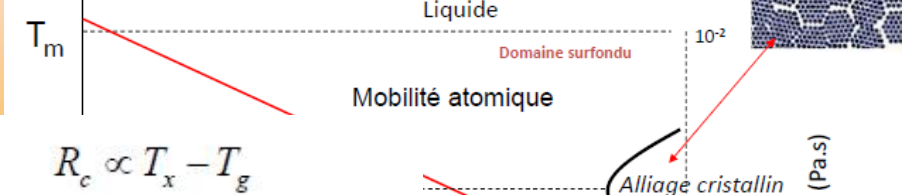
Elaboration Propriétés Structure

Elaboration

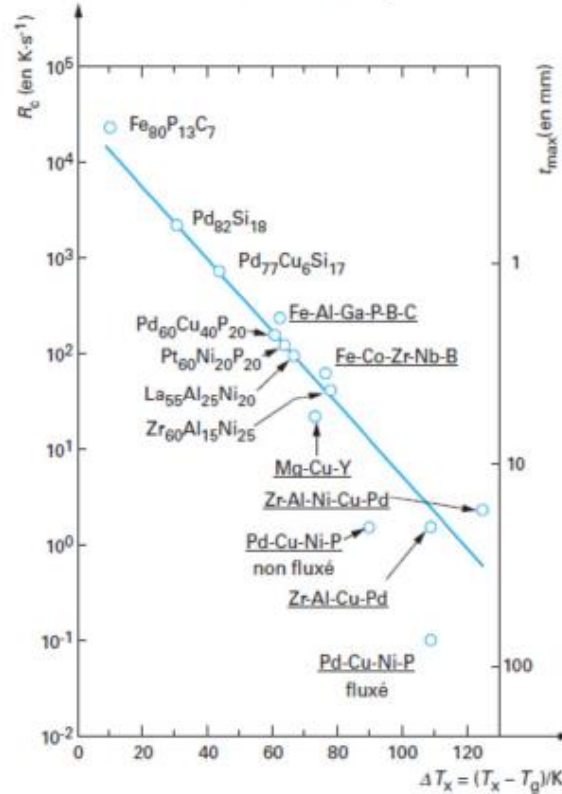
Trempe plus ou moins rapide suivant la composition
(alliages)



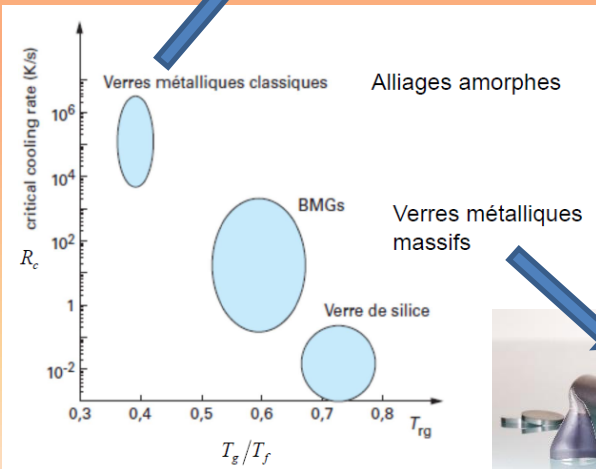
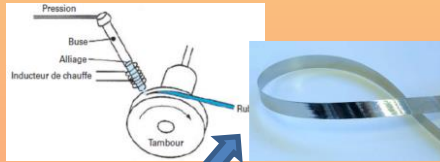
$$\Delta G_r^0 \propto \frac{\gamma^3}{\Delta S_f^2} \text{ Alliages complexes multi-élémentaires}$$



$$R_c \propto T_x - T_g$$

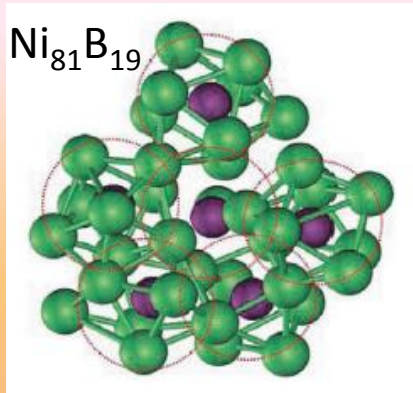


$R_c = 0.033 - 1 \text{ K/s}$
que massif



Structure des verres métalliques

Un verre métallique n'est pas une distribution aléatoire en 3D d'atomes



Sheng et al. Nature (2006)

Structuration du liquide en clusters
icosaédriques incompatibles avec un
arrangement périodique
à longue distance



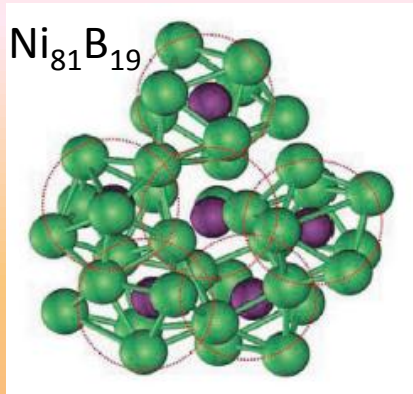
Barrière à la nucléation



↗ Facilité de vitrification

Structure des verres métalliques

Un verre métallique n'est pas une distribution aléatoire en 3D d'atomes



Sheng et al. Nature (2006)

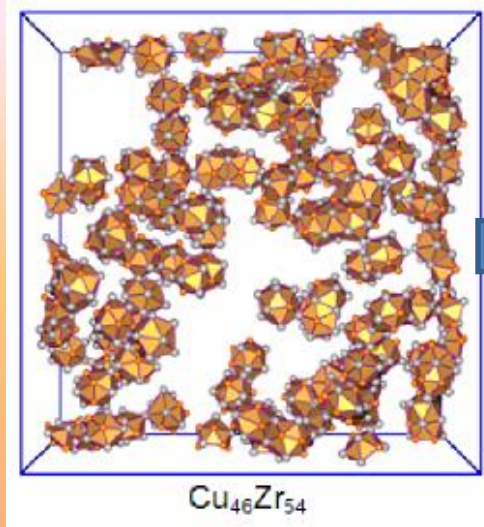
Structuration du liquide en clusters
icosaédriques incompatibles avec un
arrangement périodique
à longue distance



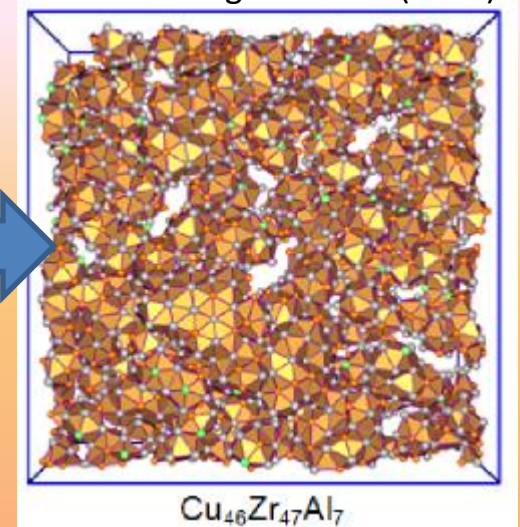
Barrière à la nucléation



↗ Facilité de vitrification



Cheng et al. PRL (2009)

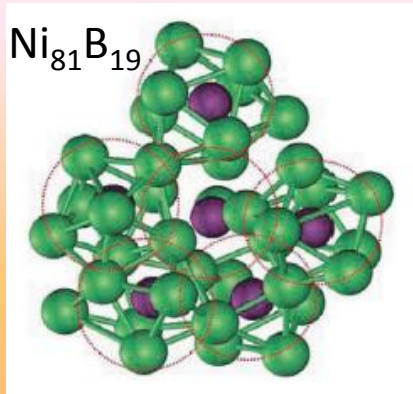


La substitution d'un peu de Zr par Al augmente la proportion
d'icosaèdres réguliers \Rightarrow stabilité du verre avec Al

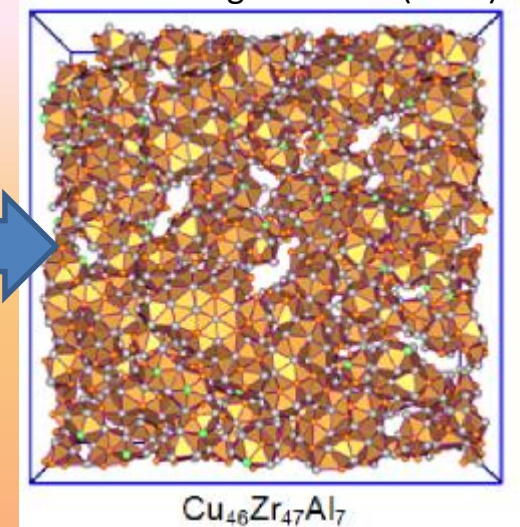
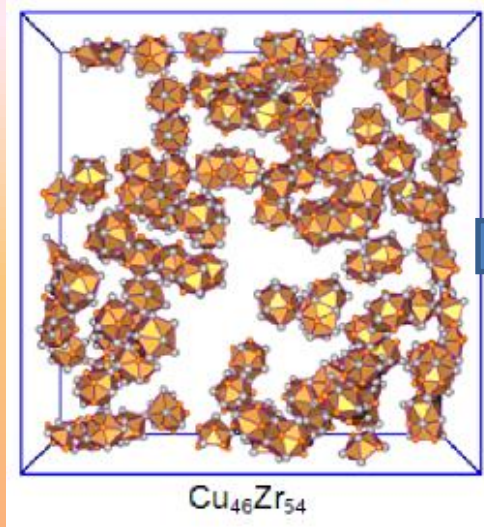
Structure des verres métalliques

Un verre métallique n'est pas une distribution aléatoire en 3D d'atomes

Cheng et al. PRL (2009)



Sheng et al. Nature (2006)



Structuration du liquide en clusters icosaédriques incompatibles avec un arrangement périodique à longue distance

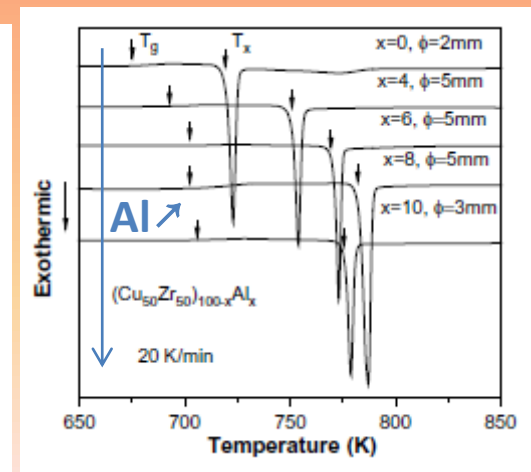
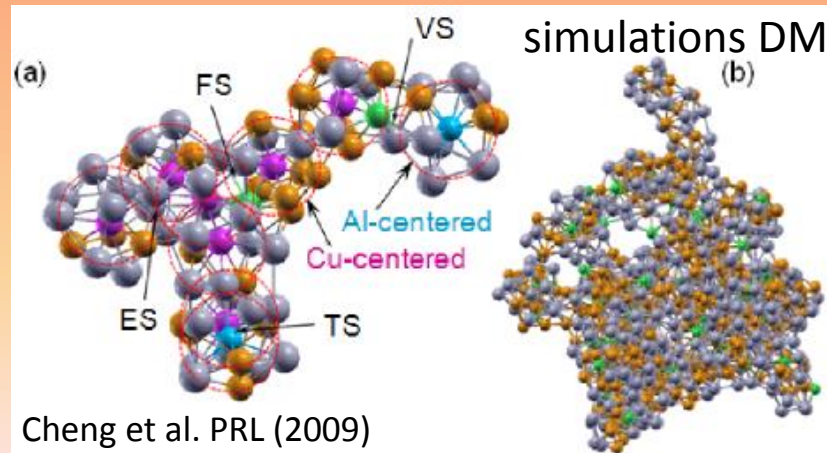
La substitution d'un peu de Zr par Al augmente la proportion d'icosaèdres réguliers \Rightarrow stabilité du verre avec Al



Barrière à la nucléation



\nearrow Facilité de vitrification



2- Techniques d'études structurales des verres et des liquides à haute température

Les présentations

Cours

Chauffage des échantillons

- Les techniques de chauffage pour les études à haute température (Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Méthodes d'études structurales

- Structure des liquides sur grands instruments (neutron/synchrotron) (Laurent Cormier, IMPMC UPMC-CNRS, Paris)
- Structure et dynamique des liquides vues par spectroscopie RMN (Pierre Florian, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Etude par spectroscopie infra-rouge à haute température (Domingos De Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Modélisation structurale

- Modélisation par dynamique moléculaire des liquides (Nicolas Sator, LPTMC UPMC, Paris)

Travaux dirigés

- Analyse de spectres IR (Domingos de Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Les présentations

Cours

Chauffage des échantillons

- Les techniques de chauffage pour les études à haute température (Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Méthodes d'études structurales

- Structure des liquides sur grands instruments (neutron/synchrotron) (Laurent Cormier, IMPMC UPMC-CNRS, Paris)
- Structure et dynamique des liquides vues par spectroscopie RMN (Pierre Florian, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Etude par spectroscopie infra-rouge à haute température (Domingos De Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Modélisation structurale

- Modélisation par dynamique moléculaire des liquides (Nicolas Sator, LPTMC UPMC, Paris)

Travaux dirigés

- Analyse de spectres IR (Domingos de Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Les techniques de chauffage pour les études à haute température

(Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Quelles études?

- Suivi de l'évolution structurale en fonction de T du liquide au verre et cristallisation (refroidissement + ou – rapide)
- FDR (grands instruments): absorption RX, diffusion RX et neutrons
- spectromètres RMN, Raman, IR, Brillouin
- Etude de la dynamique des liquides (viscosité, coef. diffusion)
- Diffusion inélastique RX, quasi élastique neutrons, modes de vibration de gouttelettes



Les techniques de chauffage pour les études à haute température

(Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

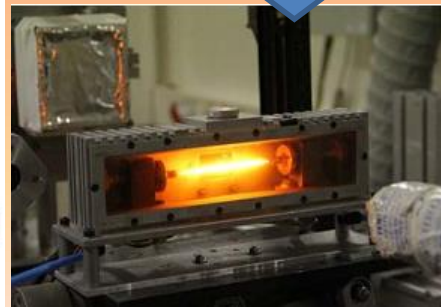
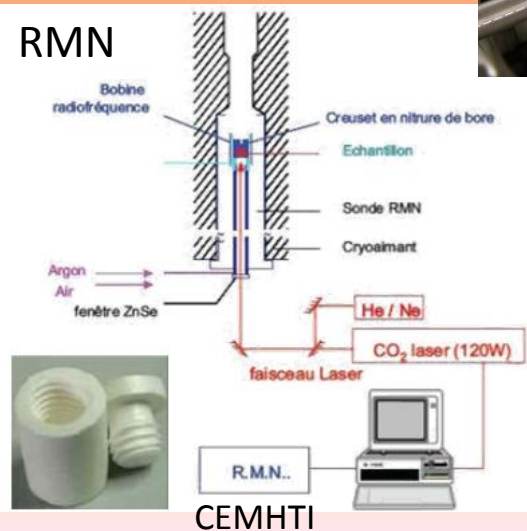
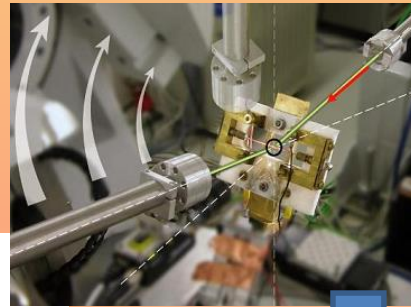
Quelles études?

- Suivi de l'évolution structurale en fonction de T du liquide au verre et cristallisation (refroidissement + ou - rapide)
- FDR (grands instruments): absorption RX, diffusion RX et neutrons
- spectromètres RMN, Raman, IR, Brillouin
- Etude de la dynamique des liquides (viscosité, coef. diffusion)
- Diffusion inélastique RX, quasi élastique neutrons, modes de vibration de gouttelettes



Panorama des dispositifs de chauffage (électrique, laser)

Avec contact



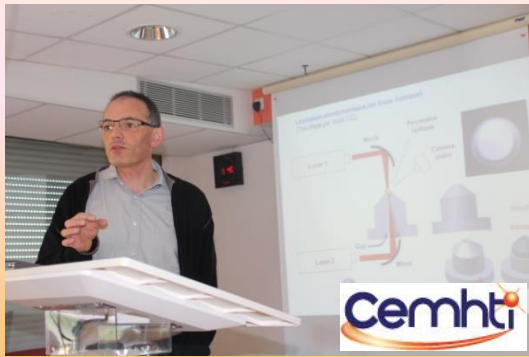
atmosphère contrôlée 1500-2500°C

Les techniques de chauffage pour les études à haute température

(Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

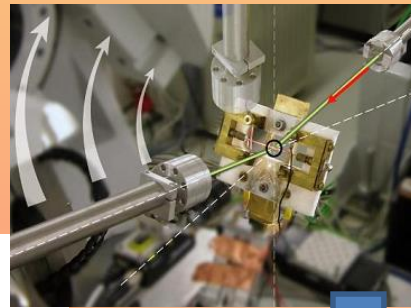
Quelles études?

- Suivi de l'évolution structurale en fonction de T du liquide au verre et cristallisation (refroidissement + ou - rapide)
- FDR (grands instruments): absorption RX, diffusion RX et neutrons
- spectromètres RMN, Raman, IR, Brillouin
- Etude de la dynamique des liquides (viscosité, coef. diffusion)
- Diffusion inélastique RX, quasi élastique neutrons, modes de vibration de gouttelettes



Panorama des dispositifs de chauffage (électrique, laser)

Avec contact

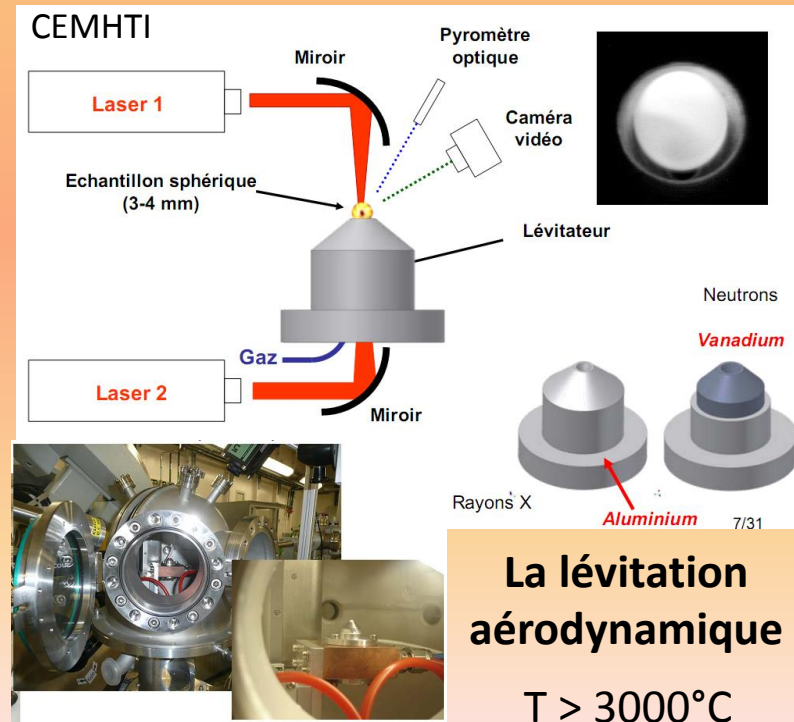


IPGP

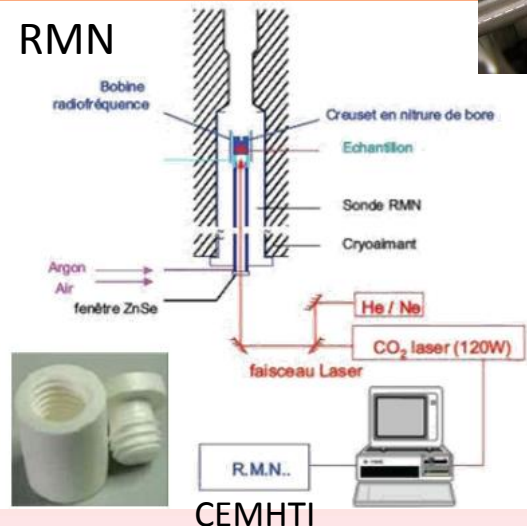


atmosphère contrôlée 1500-2500°C

Sans contact



RMN

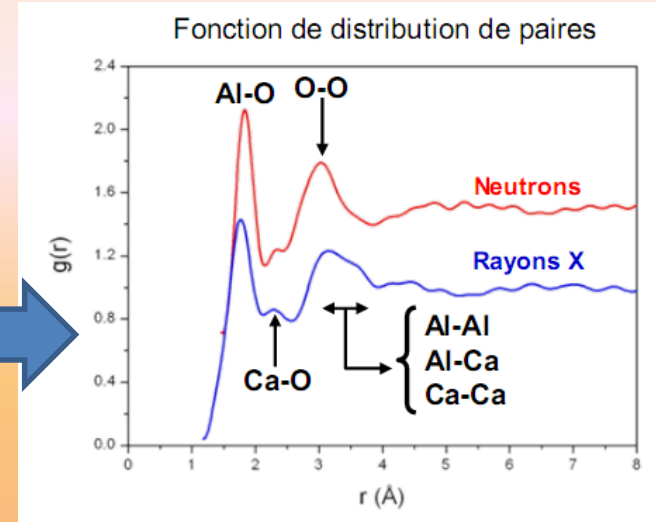
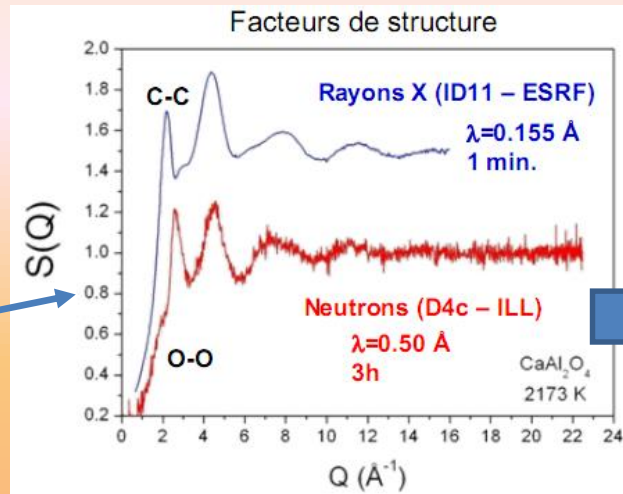
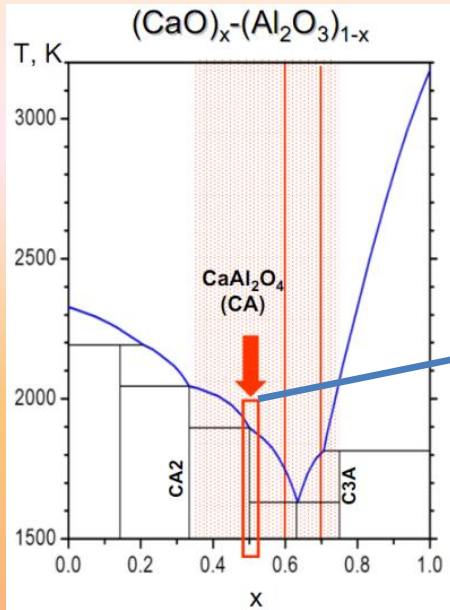


La lévitation aérodynamique

T > 3000°C

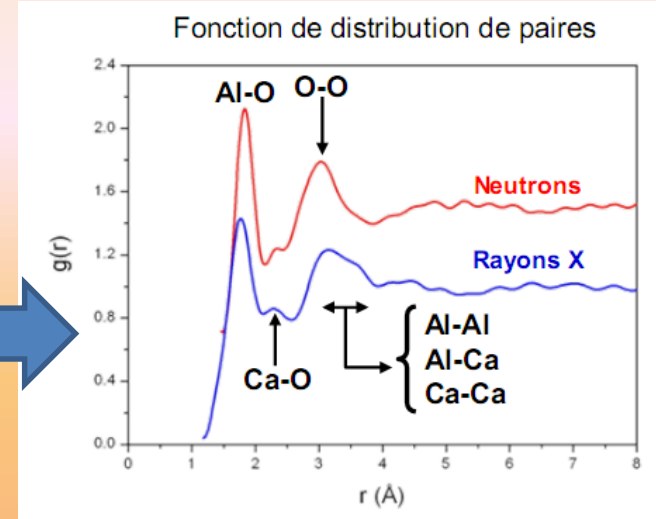
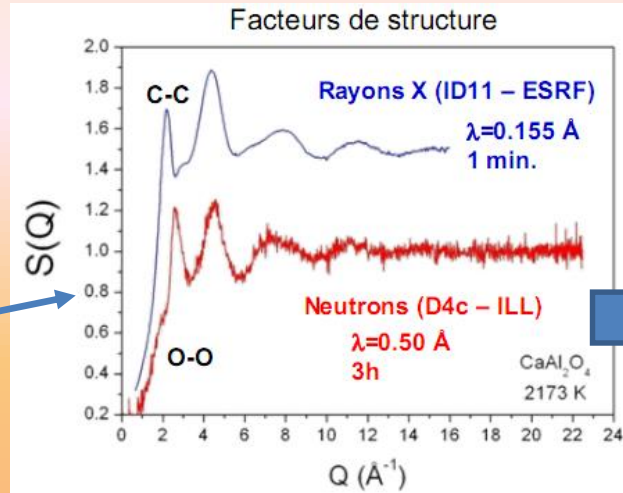
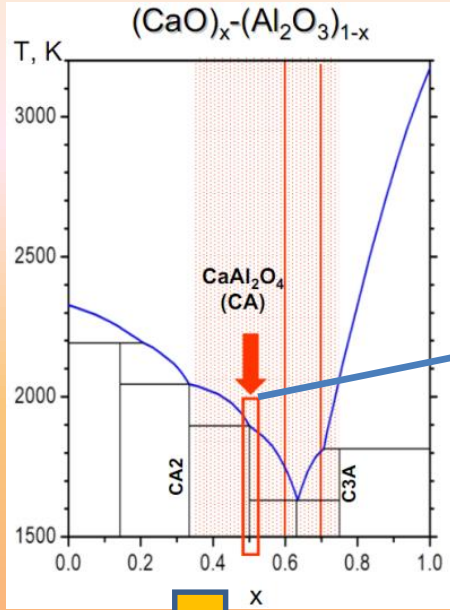
Vitrification des systèmes très réfractaires (CEMHTI)

Structure de liquides à T donnée

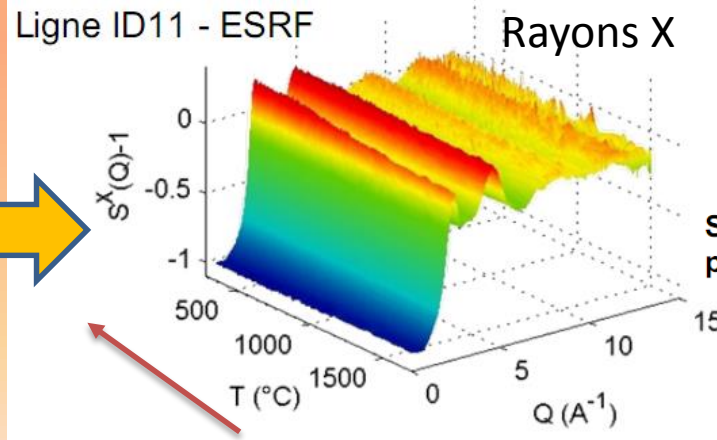
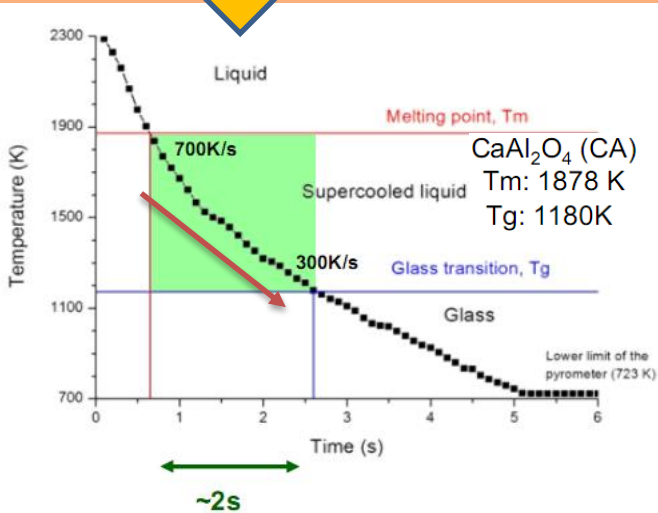


Vitrification des systèmes très réfractaires (CEMHTI)

Structure de liquides à T donnée



Évolution de la structure de liquides lors de la trempe (\rightarrow verre)



$T_m \searrow T_g \sim 2s$

Mesures rapides :
Temps d'acquisition : 50ms

Suivi de l'évolution structurale pendant la formation du verre

Les présentations

Cours

Chauffage des échantillons

- Les techniques de chauffage pour les études à haute température (Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Méthodes d'études structurales

- **Structure des liquides sur grands instruments (neutron/synchrotron) (Laurent Cormier, IMPMC UPMC-CNRS, Paris)**
- Structure et dynamique des liquides vues par spectroscopie RMN (Pierre Florian, CEMHTI-CNRS, Orléans)
- Etude par spectroscopie infra-rouge à haute température (Domingos De Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Modélisation structurale

- Modélisation par dynamique moléculaire des liquides (Nicolas Sator, LPTMC UPMC, Paris)

Travaux dirigés

- Analyse de spectres IR (Domingos de Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Structure des liquides sur grands instruments (neutrons/synchrotron)

(Laurent Cormier, IMPMC UPMC-CNRS, Paris)



Pour étudier quoi?

Evolution de la structure et de la chimie des liquides et des verres avec T:

- environnement local et moyenne distance
- rédox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

→ Tenter de relier les changements à l'évolution des propriétés

Par quelles méthodes?

Diffusion neutrons/RX et absorption des RX

Structure des liquides sur grands instruments (neutrons/synchrotron)

(Laurent Cormier, IMPMC UPMC-CNRS, Paris)



Pour étudier quoi?

Evolution de la structure et de la chimie des liquides et des verres avec T:

- environnement local et moyenne distance
- rédox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

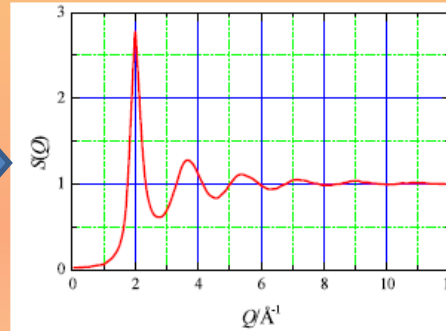
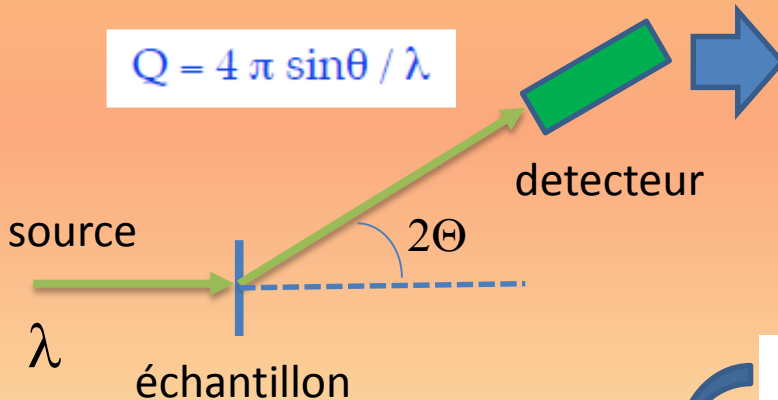
→ Tenter de relier les changements à l'évolution des propriétés

Par quelles méthodes?

Diffusion neutrons/RX et absorption des RX

Diffusion RX et neutrons

$$Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$



$S(Q)$ facteur de structure
Espace réciproque, Q (\AA^{-1})

$$S(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^\infty 4\pi Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$g(r)$ fonction de corrélation
Espace réel, r (\AA)

Sources: - synchrotron (RX)
- réacteur nucléaire (neutrons)

TF

Structure des liquides sur grands instruments (neutrons/synchrotron)

(Laurent Cormier, IMPMC UPMC-CNRS, Paris)



Pour étudier quoi?

Evolution de la structure et de la chimie des liquides et des verres avec T:

- environnement local et moyenne distance
- rédox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

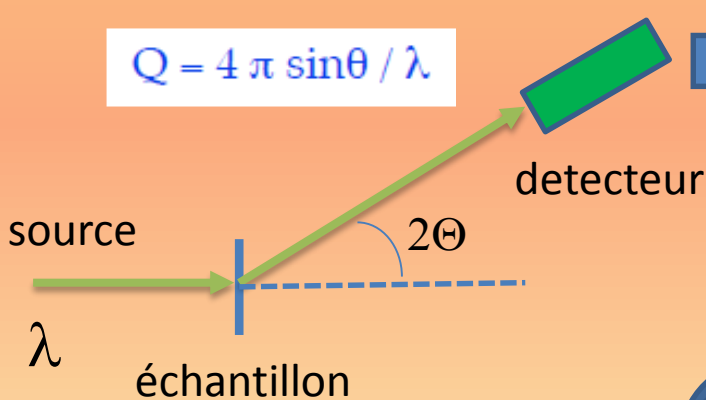
→ Tenter de relier les changements à l'évolution des propriétés

Par quelles méthodes?

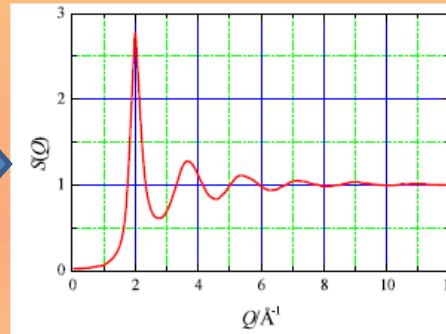
Diffusion neutrons/RX et absorption des RX

Diffusion RX et neutrons

$$Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$



Sources: - synchrotron (RX)
- réacteur nucléaire (neutrons)

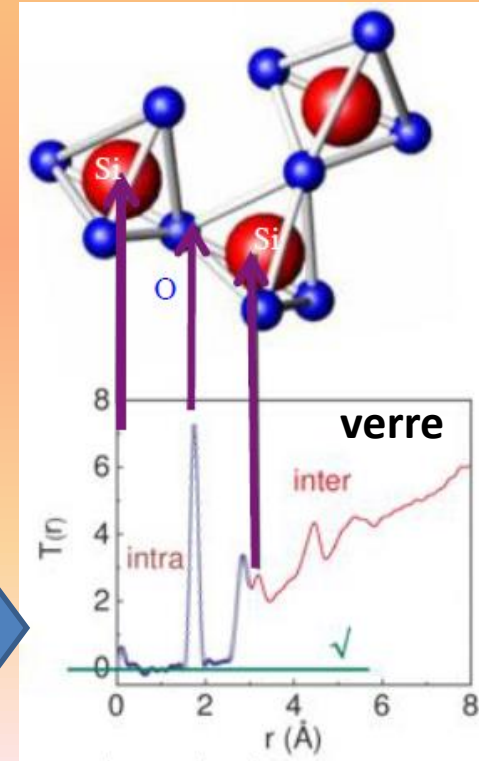


$S(Q)$ facteur de structure
Espace réciproque, Q (\AA^{-1})

$$S(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^\infty 4\pi Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$g(r)$ fonction de corrélation
Espace réel, r (\AA)



Diffusion RX et neutrons à haute T

$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$$

Concentration
atomique

Longueur de
diffusion

Facteurs de
structure
partiels

pour n espèces

$$\Rightarrow n(n+1)/2$$

$S_{\alpha\beta}$ indépendants

TF

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$g_{\alpha\beta}(r)$ probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α

Diffusion RX et neutrons à haute T

$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$$

Concentration atomique

Longueur de diffusion

Facteurs de structure partiels

pour n espèces

$$\Rightarrow n(n+1)/2$$

$S_{\alpha\beta}$ indépendants

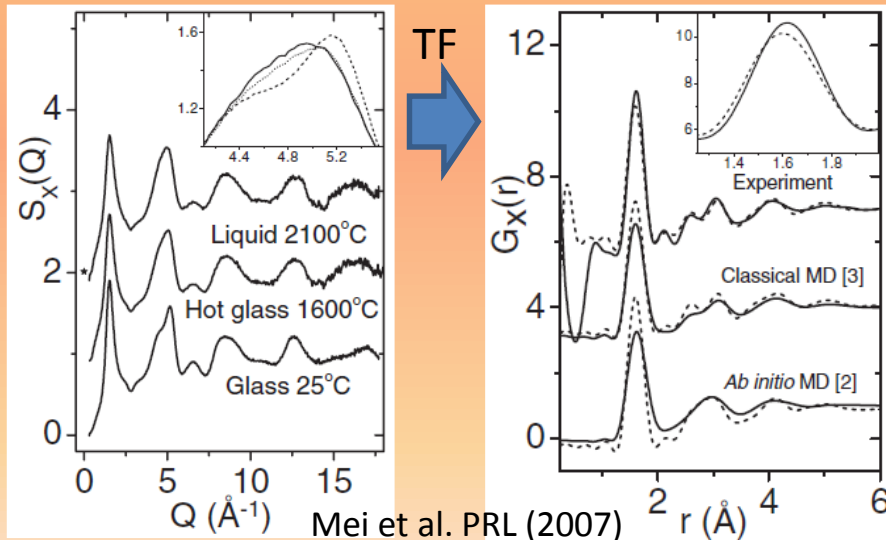
TF

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$g_{\alpha\beta}(r)$ probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α

Diffusion RX

verre de silice



TF

Faibles changements structuraux avec T (verre → liquide)
 Persistance de l'ordre à moyenne distance (liquide fort)

Diffusion RX et neutrons à haute T

verre de borate alcalin

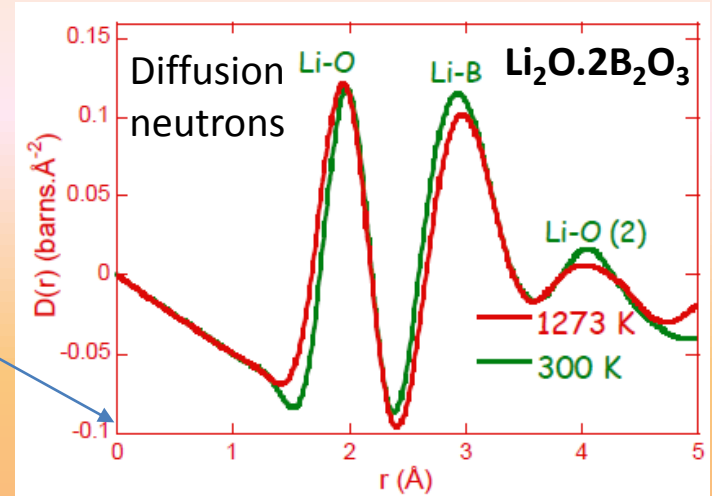
$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$$

Concentration atomique $\rightarrow c_{\alpha}, c_{\beta}$
 Longueur de diffusion $\rightarrow b_{\alpha}, b_{\beta}$
 Facteurs de structure partiels $\rightarrow S_{\alpha\beta}(Q)$

pour n espèces
 $\Rightarrow n(n+1)/2$
 $S_{\alpha\beta}$ indépendants

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

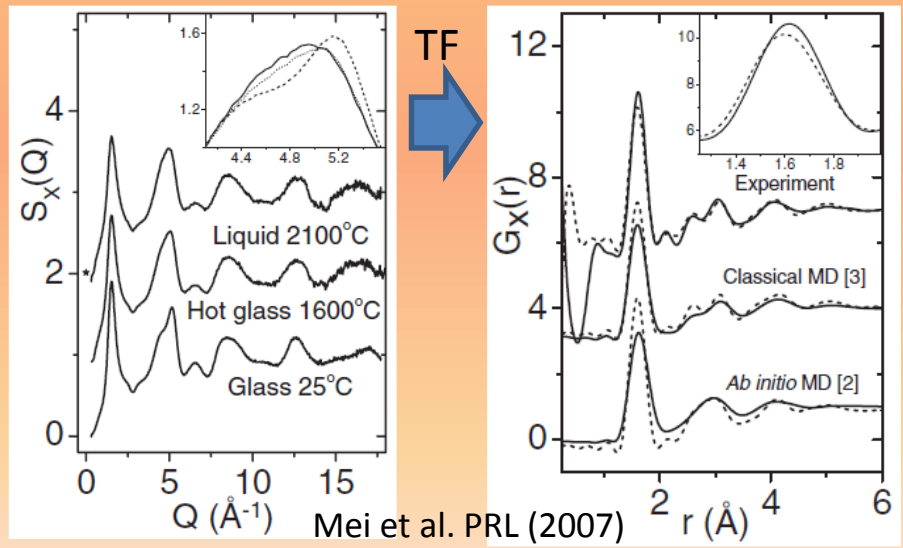
$g_{\alpha\beta}(r)$ probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α



T (K)	$N \pm 1.6$	$\sigma \pm 0.01 \text{ \AA}$	$d \text{ Li-O} \pm 0.01 \text{ \AA}$	$d \text{ Li-B} \pm 0.02 \text{ \AA}$	Li-O-B angle (deg)
300	4.9	0.090	1.995	2.95	118
1273	5.4	0.130	1.970	2.99	123

Majerus et al., J. Phys. Chem. (2003)

Diffusion RX verre de silice



Faibles changements structuraux avec T (verre \rightarrow liquide)
 Persistance de l'ordre à moyenne distance (liquide fort)

Diffusion RX et neutrons à haute T

verre de borate alcalin

$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$$

Concentration atomique

Longueur de diffusion

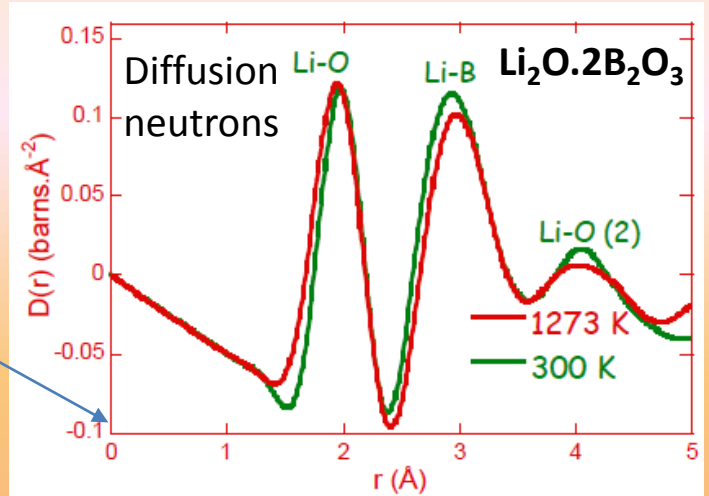
Facteurs de structure partiels

pour n espèces
 $\Rightarrow n(n+1)/2$
 $S_{\alpha\beta}$ indépendants

TF

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$g_{\alpha\beta}(r)$ probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α



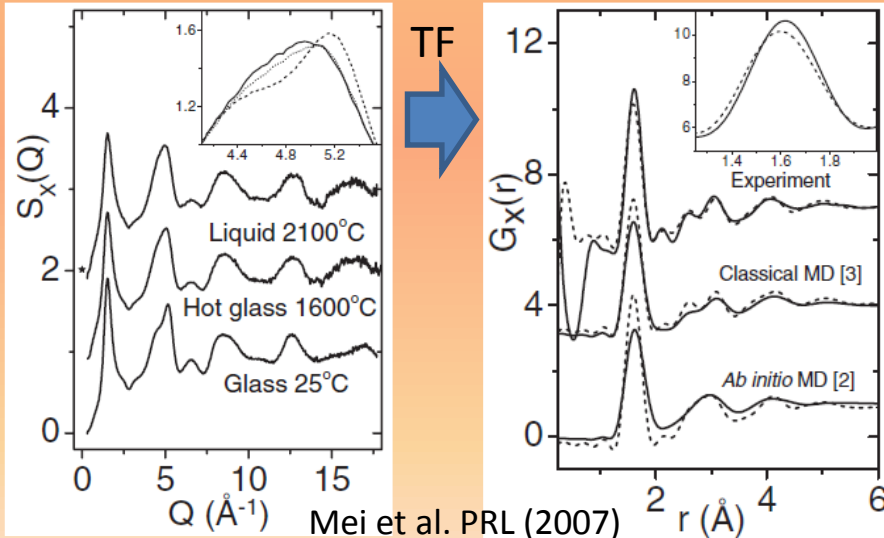
Li

T (K)	$N \pm 1.6$	$\sigma \pm 0.01 \text{ \AA}$	$d \text{ Li-O} \pm 0.01 \text{ \AA}$	$d \text{ Li-B} \pm 0.02 \text{ \AA}$	Li-O-B angle (deg)
300	4.9	0.090	1.995	2.95	118
1273	5.4	0.130	1.970	2.99	123

Majérus et al., J. Phys. Chem. (2003)

Diffusion RX

verre de silice



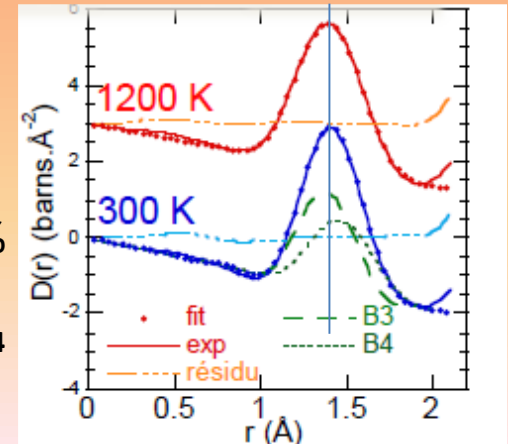
Mei et al. PRL (2007)



T ↑

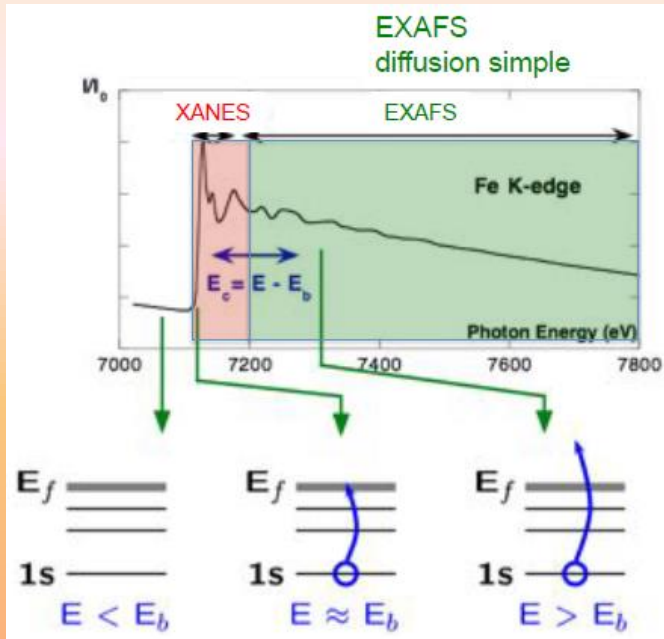
30%
 46%

BO₄



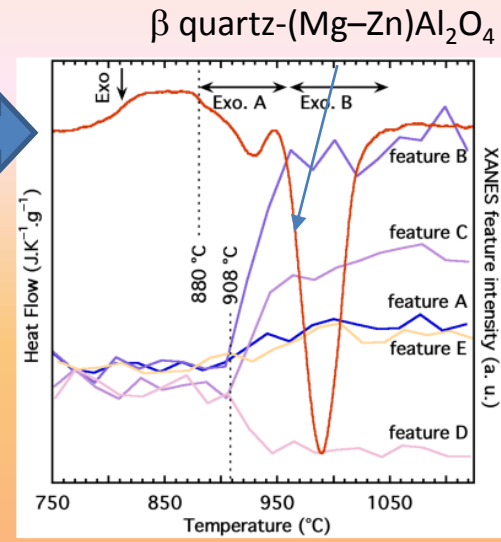
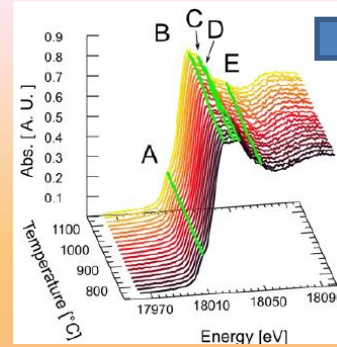
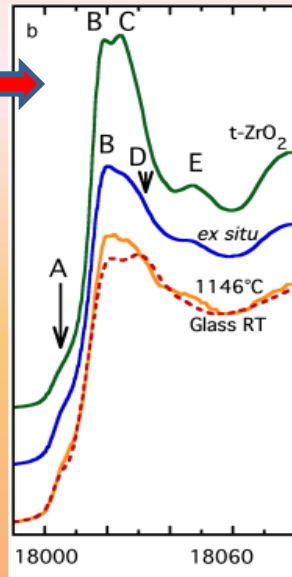
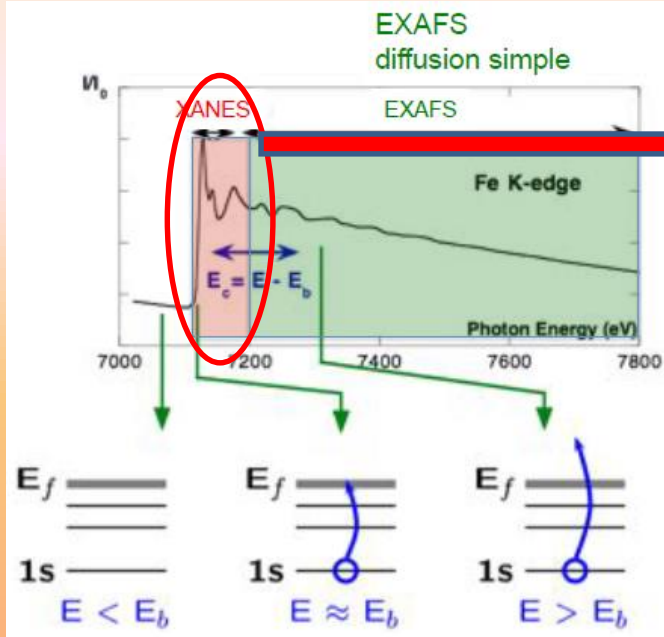
Faibles changements structuraux avec T (verre → liquide)
 Persistance de l'ordre à moyenne distance (liquide fort)

Absorption RX à haute T (synchrotron)



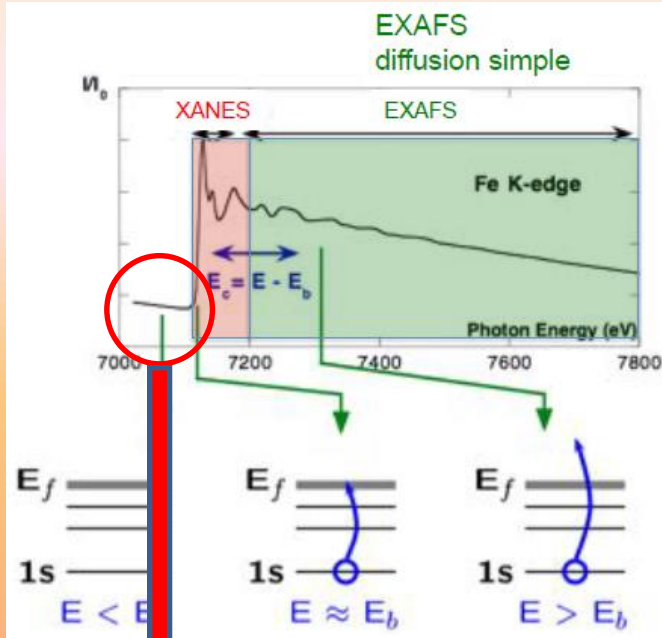
Absorption RX à haute T (synchrotron)

Suivi de l'environnement de Zr (XANES seuil K)

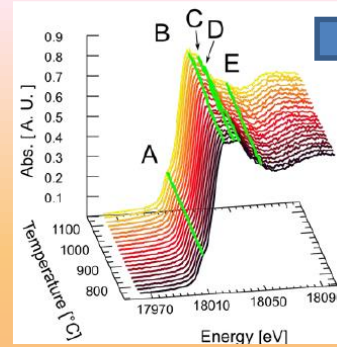
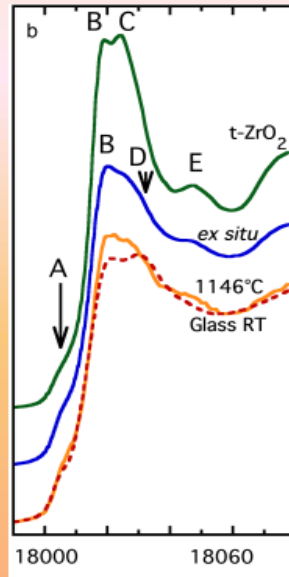


Dargaud et al., J. Am. Ceram. Soc. 93(2010)342

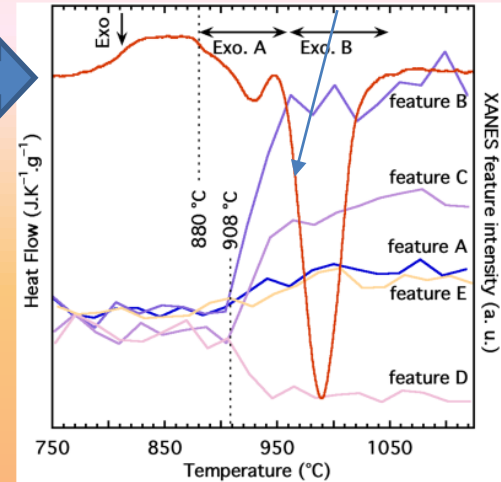
Absorption RX à haute T (synchrotron)



Suivi de l'environnement de Zr (XANES seuil K)

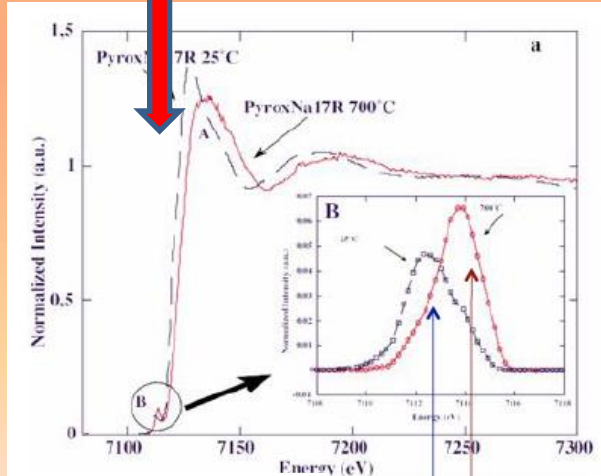


β quartz-(Mg-Zn)Al₂O₄



Dargaud et al., J. Am. Ceram. Soc. 93(2010)342

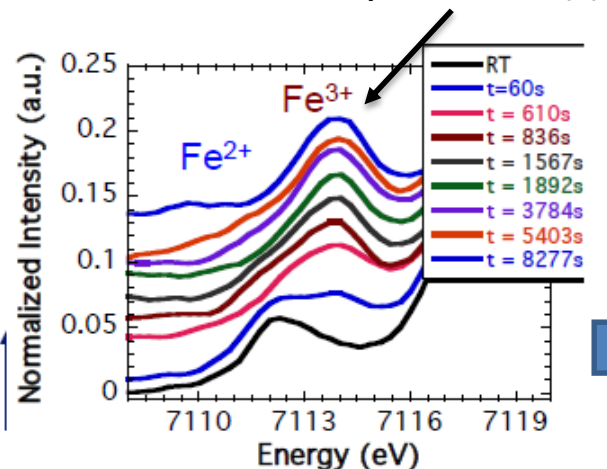
Verres avec du fer (seuil K Fe): suivi de l'évolution du redox



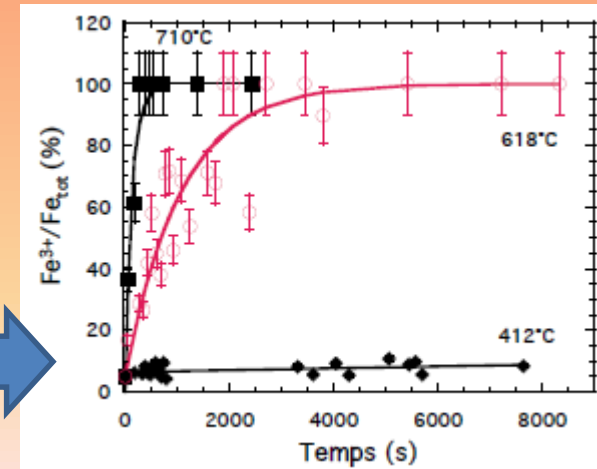
Pré-seuil varie avec la coordination (intensité) et l'état redox (position)

Fe²⁺ Fe³⁺

618°C oxydation = f(t)



Travaux D. Neuville et al. IPGP



Les présentations

Cours

Chauffage des échantillons

- Les techniques de chauffage pour les études à haute température (Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Méthodes d'études structurales

- Structure des liquides sur grands instruments (neutron/synchrotron) (Laurent Cormier, IMPMC UPMC-CNRS, Paris)
- **Structure et dynamique des liquides vues par spectroscopie RMN (Pierre Florian, CEMHTI-CNRS, Orléans)**
- Etude par spectroscopie infra-rouge à haute température (Domingos De Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Modélisation structurale

- Modélisation par dynamique moléculaire des liquides (Nicolas Sator, LPTMC UPMC, Paris)

Travaux dirigés

- Analyse de spectres IR (Domingos de Sousa Meneses, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Structure et dynamique des liquides vues par spectroscopie RMN

(Pierre Florian, CEMHTI-CNRS, Orléans)



- Une technique spécifique (choix de l'élément sondé, cf EXAFS)
- Beaucoup d'éléments potentiellement « sondables » (mais...)

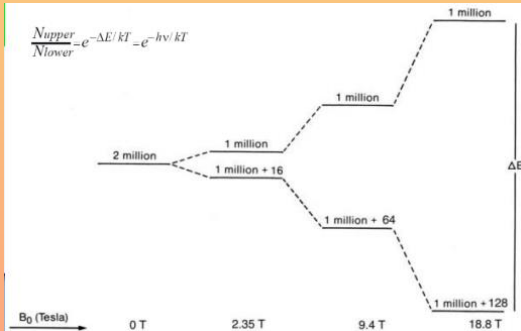
1																		2					
H 1.00784																		He 4.00260					
3	4																	5	6	7	8	9	10
Li 6.941	Be 9.012182																	B 10.811	C 12.0107	N 14.003074	O 15.9994	F 18.9984032	Ne 20.1797
11	12																	13	14	15	16	17	18
Na 22.98976928	Mg 24.30506																	Al 26.9815385	Si 28.0855	P 30.973761	S 32.06	Cl 35.4527	Ar 39.948
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.955916	Ti 47.867	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938044	Fe 55.845	Co 58.933200	Ni 58.6934	Cu 63.546	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.630	As 74.92160	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.80						
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90585	Zr 91.224	Nb 92.90638	Mo 95.94	Tc 98.9062	Ru 101.07	Rh 102.90550	Pd 106.42	Ag 107.8682	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.710	Sb 121.757	Te 127.60	I 126.90547	Xe 131.29						
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
Cs 132.90545	Ba 137.327	La 138.90547	Hf 178.49	Ta 180.94788	W 183.84	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.225	Pt 195.084	Au 196.96657	Hg 200.59	Tl 204.3833	Pb 207.2	Bi 208.98039	Po [209]	At [210]	Rn [222]						
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114										
Fr 223.018686	Ra [226]	Ac [227]	Rf [261]	Db [262]	Sg [263]	Bh [264]	Hs [265]	Mt [266]															
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
Ce 140.116	Pr 140.90766	Nd 144.24	Pm [145]	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.92534	Dy 162.50	Ho 164.93032	Er 167.26	Tm 168.93421	Yb 173.04	Lu 174.967										
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
Th 232.0377	Pa 231.03688	U 238.02891	Np [237]	Pu [244]	Am [243]	Cm [247]	Bk [247]	Cf [251]	Es [252]	Fm [257]	Md [258]	No [259]	Lr [262]										

- ❖ Observability
 - ❖ Abundance
 - ❖ Gyromagnetic ratio
 - ❖ Quadrupolar momentum
 - ❖ Paramagnetism

Numerous possibly sensitive nuclei but few easily observed

The most usually observed are «light» nuclei

- ❖ I=1/2 : ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P
- ❖ I=3/2 : ^{23}Na , ^{11}B , ^7Li
- ❖ I=5/2 : ^{27}Al , ^{17}O



Une technique peu sensible...

Structure et dynamique des liquides vues par spectroscopie RMN

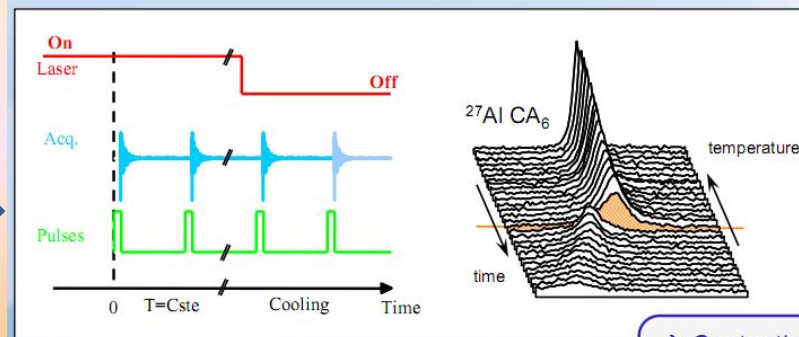
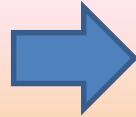
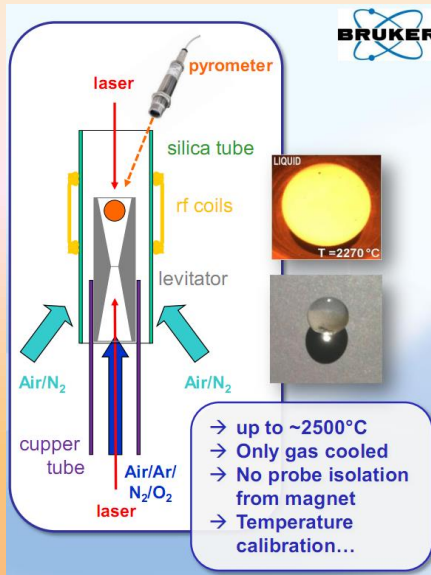
(Pierre Florian, CEMHTI-CNRS, Orléans)



- Une technique spécifique (choix de l'élément sondé, cf EXAFS)
- Beaucoup d'éléments potentiellement « sondables » (mais...)

1																2															
H																He															
3																4															
Li																Be															
11																12															
Na																Mg															
19																20															
K																Ca															
37																38															
Rb																Sr															
55																56															
Cs																Ba															
87																88															
Fr																Ra															
103																104															
Nh																Fl															
109																110															
Mt																Ds															
115																116															
Nh																Fl															
121																122															
Uu																Uu															
127																128															
Uu																Uu															
133																134															
Uu																Uu															
139																140															
Uu																Uu															
145																146															
Uu																Uu															
151																152															
Uu																Uu															
157																158															
Uu																Uu															
163																164															
Uu																Uu															
169																170															
Uu																Uu															
175																176															
Uu																Uu															
181																182															
Uu																Uu															
187																188															
Uu																Uu															
193																194															
Uu																Uu															
199																200															
Uu																Uu															
205																206															
Uu																Uu															
211																212															
Uu																Uu															
217																218															
Uu																Uu															
223																224															
Uu																Uu															
229																230															
Uu																Uu															
235																236															
Uu																Uu															
241																242															
Uu																Uu															
247																248															
Uu																Uu															
253																254															
Uu																Uu															
259																260															
Uu																Uu															
265																266															
Uu																Uu															
271																272															
Uu																Uu															
277																278															
Uu																Uu															
283																284															
Uu																Uu															
289																290															
Uu																Uu															
295																296															
Uu																Uu															
301																302															
Uu																Uu															
307																308															
Uu																Uu															
313																314															
Uu																Uu															
319																320															
Uu																Uu															
325																326															
Uu																Uu															
331																332															
Uu																Uu															
337																338															
Uu																Uu															
343																344															
Uu																Uu															
349																350															
Uu																Uu															
355																356															
Uu																Uu															
361																362															
Uu																Uu															
367																368															
Uu																Uu															
373																374															
Uu																Uu															
379																380															
Uu																Uu															
385																386															
Uu																Uu															
391																392															
Uu																Uu															
397																398															
Uu																Uu															
403																404															
Uu																Uu															
409																410															
Uu																Uu															
415																416															
Uu																Uu															
421																422															
Uu																Uu															
427																428															
Uu																Uu															
433																434															
Uu																Uu															
439																440															
Uu																Uu															
445																446															
Uu																Uu															
451																452															
Uu																Uu															
457																458															
Uu																Uu															
463																464															
Uu																Uu															
469																470															
Uu																Uu															
475																476															
Uu																Uu															
481																482															
Uu																Uu															
487																488															
Uu																Uu															
493																494															
Uu																Uu															
499																500															
Uu																Uu															
505																506															
Uu																Uu															
511																512															
Uu																Uu															
517																518															
Uu																Uu															
523																524															
Uu																Uu															
529																530															
Uu																Uu															
535																536															
Uu																Uu															
541																542															
Uu																Uu															
547																548															
Uu																Uu															
553																554															
Uu																Uu															
559																560															
Uu																Uu															
565																566															
Uu																Uu															
571																572															
Uu																Uu															
577																578															
Uu																Uu															
583																584															
Uu																Uu															
589																590															
Uu																Uu															
595																596															
Uu																Uu															
601																602															
Uu																Uu															
607																608															
Uu																Uu															
613																614															
Uu																Uu															
619																620															
Uu																Uu															
625																626															
Uu																Uu															
631																632															
Uu																Uu															
637																638															
Uu																Uu															
643																644															
Uu																Uu															
649																650															
Uu																Uu															
655																656															
Uu																Uu															
661																662															
Uu																Uu															
667																668															
Uu																Uu															
673																674															
Uu																Uu															
679																680															
Uu																Uu															
685																686															
Uu																Uu															
691																692															
Uu																Uu															
697																698															
Uu																Uu															
703																704															
Uu																Uu															
709																710															
Uu																Uu															
715																716															
Uu																Uu															
721																722															
Uu																Uu															
727																728															
Uu																Uu															
733																734															
Uu																Uu															
739																740															
Uu																Uu															
745																746															
Uu																Uu															
751																752															
Uu																Uu															
757																758															
Uu																Uu															
763																764															
Uu																Uu															
769																770															
Uu																Uu															
775																776															
Uu																Uu															
781																782															
Uu																Uu															
787																788															
Uu																Uu															
793																794															
Uu																Uu															
799																800															
Uu																Uu															
805																806															
Uu																Uu															
811																812															
Uu																Uu															
817																818															
Uu																Uu															
823																824															
Uu																Uu															
829																830															
Uu																Uu															
835																836															
Uu																Uu															
841																842															
Uu																Uu															
847																848															
Uu																Uu															
853																854															
Uu																Uu															
859																860															
Uu																Uu															
865																866															
Uu																Uu															
871																872															
Uu																Uu															
877																878															
Uu																Uu															
883																884															
Uu																Uu															
889																890															
Uu																Uu															
895																896															
Uu																Uu															
901																902															
Uu																Uu															
907																908															
Uu																Uu															
913																914															
Uu																Uu															
919																920															
Uu																Uu															
925																926															
Uu																Uu															
931																932															
Uu																Uu															
937																938															
Uu																Uu															
943																944															
Uu																Uu															
949																950															
Uu																Uu															
955																956															
Uu																Uu															
961																962															
Uu																Uu															
967																968															
Uu																Uu															
973																974															
Uu																Uu															
979																980															
Uu																Uu															
985																986															
Uu																Uu															
991																992															
Uu																Uu															
997																998															
Uu																Uu															
1003																1004															
Uu																Uu															
1009																1010															
Uu																Uu															
1015																1016															
Uu																Uu															
1021																1022															
Uu																Uu															
1027																1028															
Uu																Uu															
1033																1034															
Uu																Uu															
1039																1040															
Uu																Uu															
1045																1046															
Uu																Uu															
1051																1052															
Uu																Uu															
1057																1058															
Uu																Uu															
1063																1064															
Uu																Uu															
1069																1070															
Uu																Uu															
1075																1076															
Uu																Uu															
1081																1082															
Uu																Uu															
1087																1088															
Uu																Uu															
1093																1094															
Uu																Uu															
1099																1100															
Uu																Uu															
1105																1106															
Uu																Uu															
1111																1112															
Uu																Uu															
1117																1118															
Uu																Uu															
1123																1124															
Uu																Uu															
1129																1130															
Uu																Uu															
1135																1136															
Uu																Uu															
1141																1142															
Uu																Uu															
1147																1148															
Uu																Uu															
1153																1154															
Uu																Uu															
1159																1160															
Uu																Uu															
1165																1166															
Uu																Uu															
1171																1172															
Uu																Uu															
1177																1178															
Uu																Uu															
1183																1184															
Uu																Uu															
1189																															

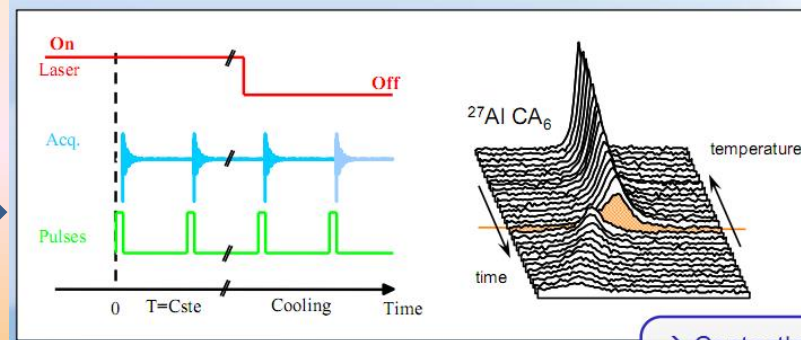
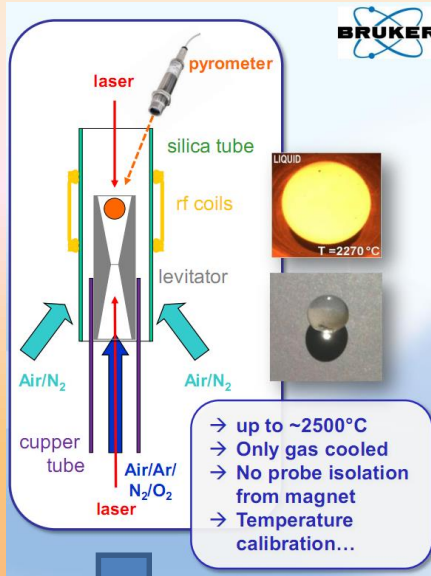
Les verres et liquides à haute T: informations structurales et dynamiques



Suivi de l'évolution du spectre au cours du refroidissement

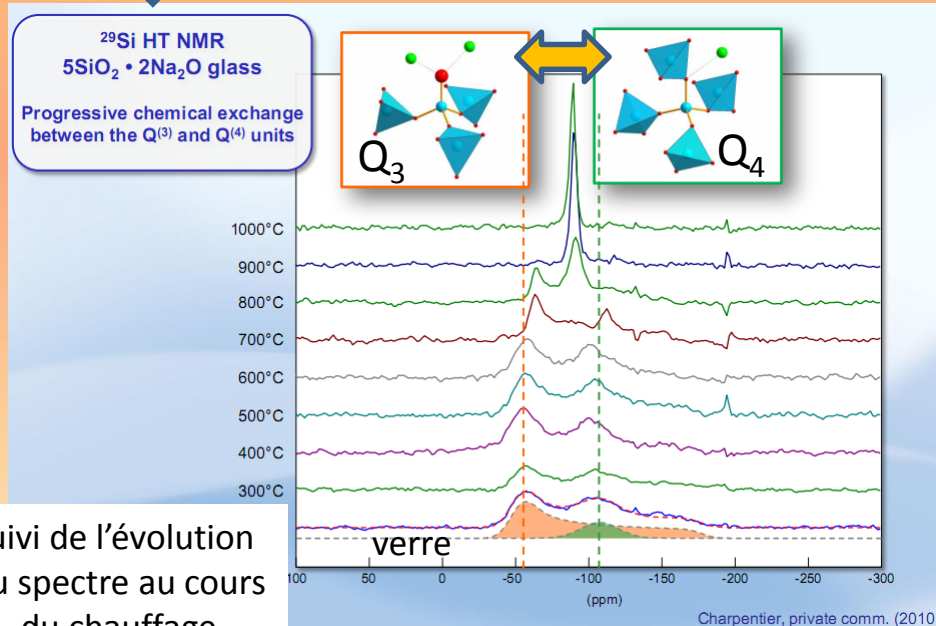
- Contactless technology
- Up to 2500°C
- Time resolved experiments

Les verres et liquides à haute T: informations structurales et dynamiques



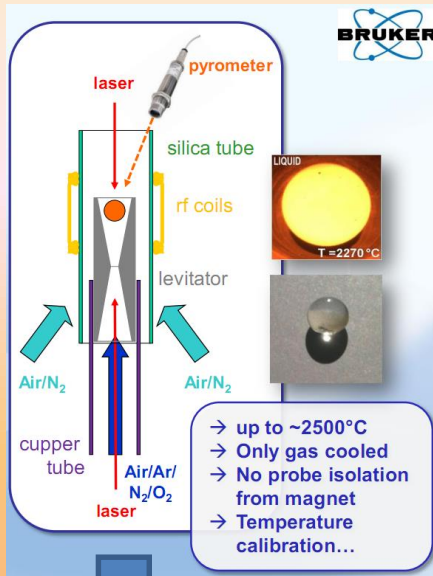
Suivi de l'évolution du spectre au cours du refroidissement

- Contactless technology
- Up to 2500°C
- Time resolved experiments

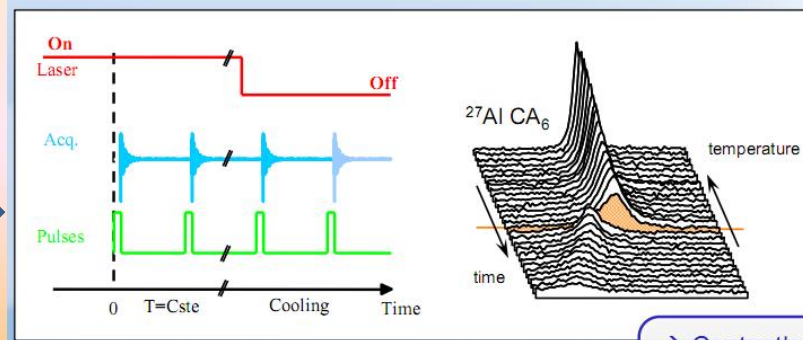


Suivi de l'évolution du spectre au cours du chauffage

Les verres et liquides à haute T: informations structurales et dynamiques



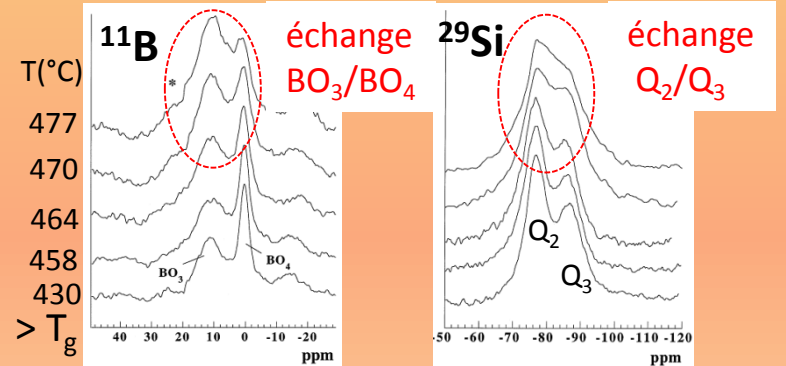
- up to ~2500°C
- Only gas cooled
- No probe isolation from magnet
- Temperature calibration...



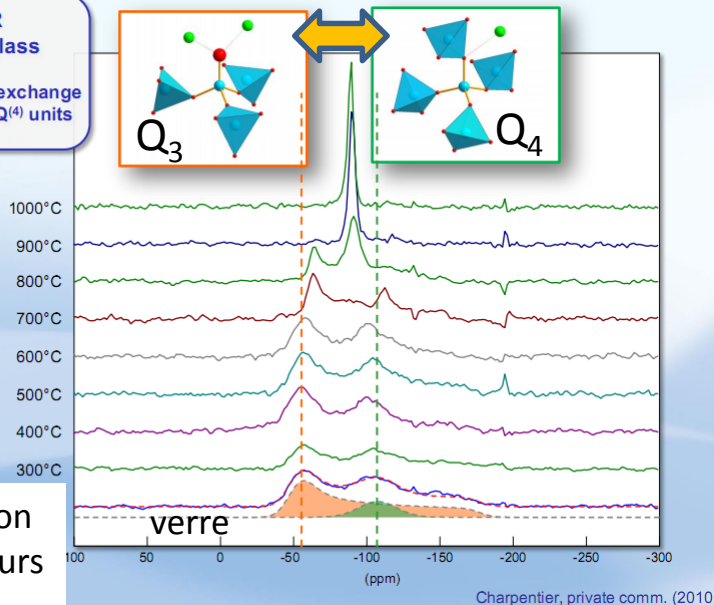
Suivi de l'évolution du spectre au cours du refroidissement

- Contactless technology
- Up to 2500°C
- Time resolved experiments

verre borosilicate de Na (RMN MAS)

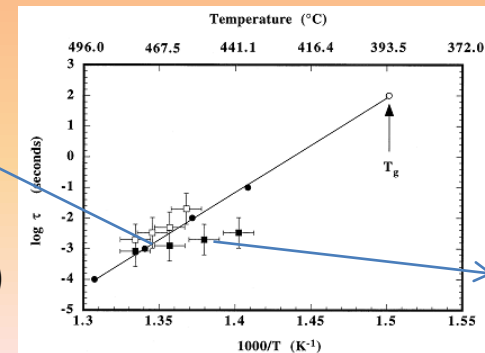


²⁹Si HT NMR
 5SiO₂ • 2Na₂O glass
 Progressive chemical exchange between the Q⁽³⁾ and Q⁽⁴⁾ units



Suivi de l'évolution du spectre au cours du chauffage

couplage échange-viscosité (Si-O, B-O)



découplage (Si-O)

3- Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et des liquides à haute température

Les présentations

Cours

Propriétés thermodynamiques

- Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques dans les mélanges d'oxydes et les verres (Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)
- Modélisation thermodynamique des liquides verriers (Stéphane Gossé, CEA Saclay)

Propriétés physiques

- Transition vitreuse et relaxation dans les liquides surfondus : un aperçu théorique (Gilles Tarjus, LPTMC UPMC, Paris)
- Propriétés élasto-visco-plastiques des verres à haute température et au voisinage de T_g (Yann Gueguen, Université de Rennes 1)
- Élasticité des verres et liquides surfondus étudiée par spectroscopie Brillouin (Benoit Rufflé, Lab. Charles Coulomb, Université Montpellier 2)
- Conductivité ionique et électrique dans les verres et liquides à haute température (Mohammed Malki, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Travaux dirigés

- Calorimétrie - T_g (Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)
- Diagramme de phase : Calculs sur le système CaO-SiO₂ (Stéphane Gossé, CEA Saclay)

Les présentations

Cours

Propriétés thermodynamiques

- Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques dans les mélanges d'oxydes et les verres (Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)
- Modélisation thermodynamique des liquides verriers (Stéphane Gossé, CEA Saclay)

Propriétés physiques

- Transition vitreuse et relaxation dans les liquides surfondus : un aperçu théorique (Gilles Tarjus, LPTMC UPMC, Paris)
- Propriétés élasto-visco-plastiques des verres à haute température et au voisinage de T_g (Yann Gueguen, Université de Rennes 1)
- Élasticité des verres et liquides surfondus étudiée par spectroscopie Brillouin (Benoit Rufflé, Lab. Charles Coulomb, Université Montpellier 2)
- Conductivité ionique et électrique dans les verres et liquides à haute température (Mohammed Malki, CEMHTI-CNRS, Orléans)

Travaux dirigés

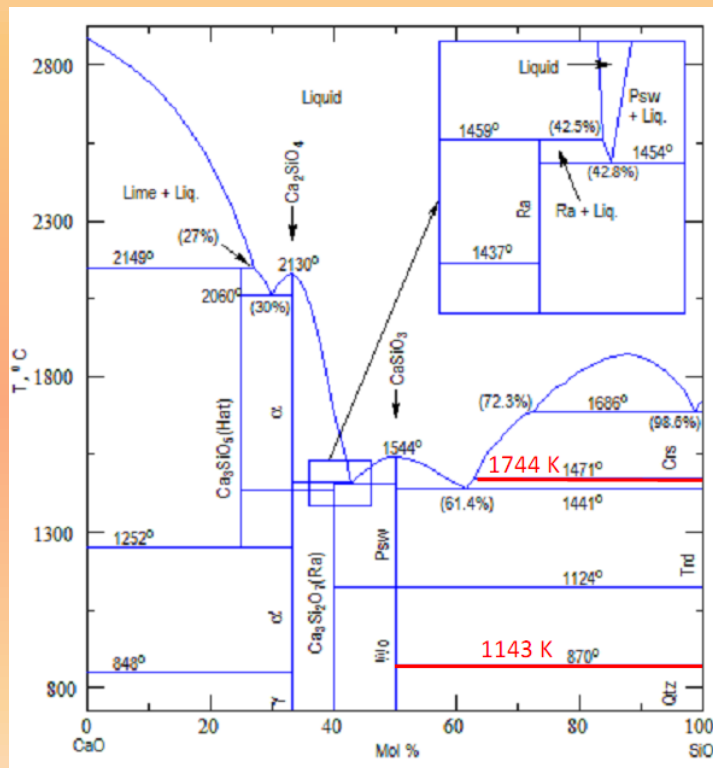
- Calorimétrie - T_g (Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)
- Diagramme de phase : Calculs sur le système CaO-SiO_2 (Stéphane Gossé, CEA Saclay)

Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques dans les mélanges d'oxydes et les verres

(Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)



Méthodes et instrumentation de mesures des grandeurs thermodynamiques (phases stables)



Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques dans les mélanges d'oxydes et les verres

(Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)



Méthodes et instrumentation de mesures des grandeurs thermodynamiques (phases stables)

Sous le liquidus

Phases cristallines

Grandeurs thermo: H, S, Cp (T)

T transformation

ATD, DSC

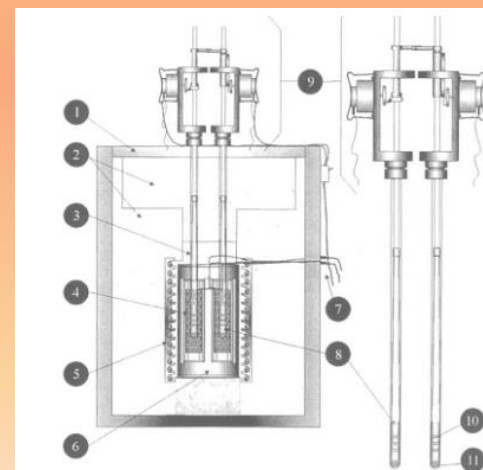
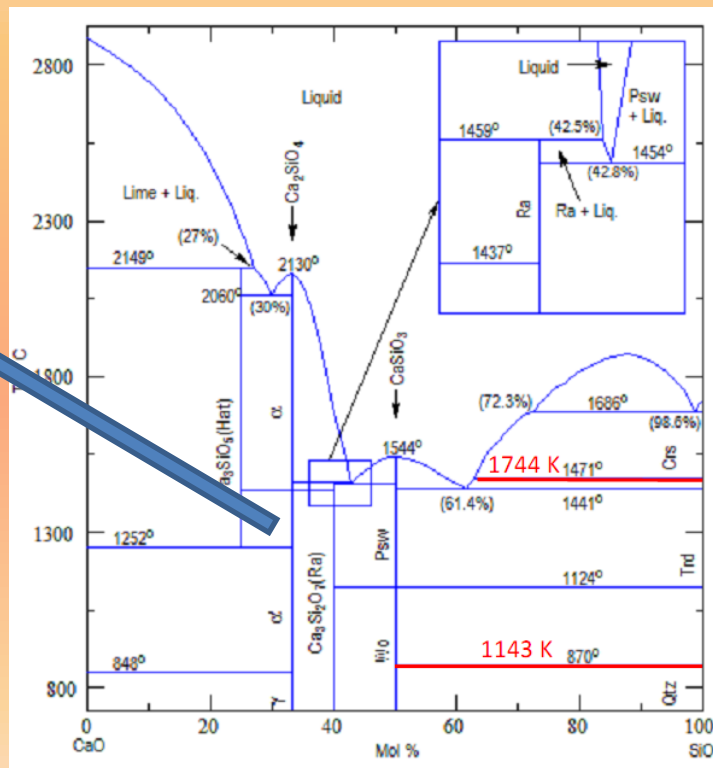
Calorimétrie

(chute, adiabatique)

Grandeurs de formation

Calorimétrie de

dissolution BT et HT



Données utiles pour la modélisation des systèmes complexes (Calphad)

Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques dans les mélanges d'oxydes et les verres

(Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)



Sous le liquidus

Phases cristallines

Grandeurs thermo: H, S, Cp (T)

T transformation

ATD, DSC

Calorimétrie

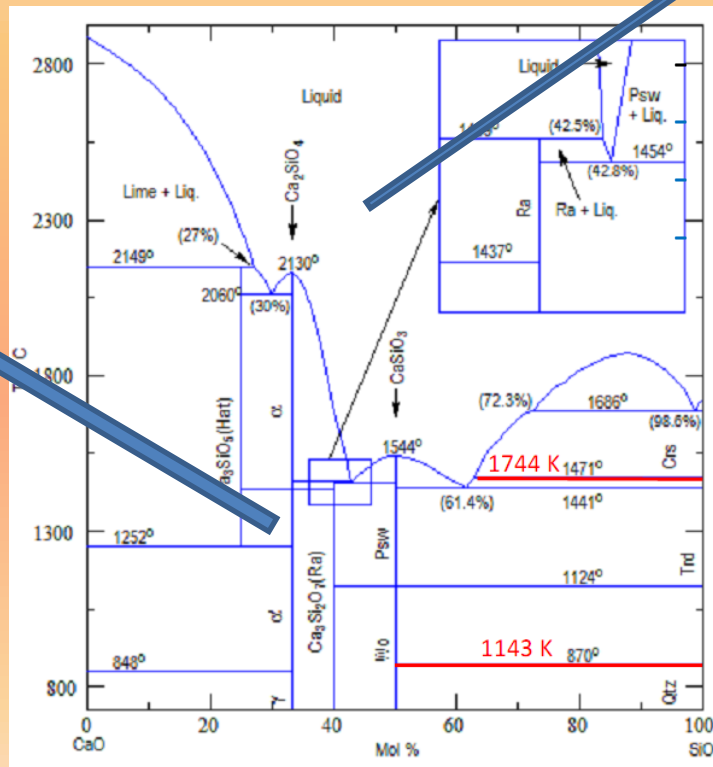
(chute, adiabatique)

Grandeurs de formation

Calorimétrie de

dissolution BT et HT

Méthodes et instrumentation de mesures des grandeurs thermodynamiques (phases stables)



Au dessus du liquidus

Liquide (solution)

Grandeurs de mélange et partielles (T)

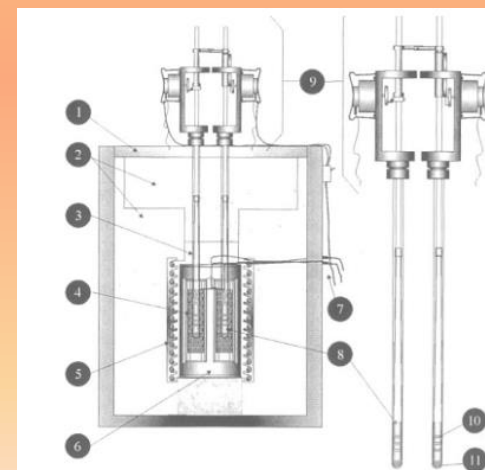
$$G_m = \sum_i x_i u_i$$

activité, enthalpie mélange

Calorimétrie

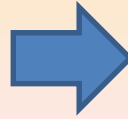
Équilibre électrochim. (FEM)

Knudsen



Données utiles pour la modélisation des systèmes complexes (Calphad)

**Méthodes et instrumentation
de mesures des grandeurs
thermodynamiques pour les verres
(phases hors équilibre)**



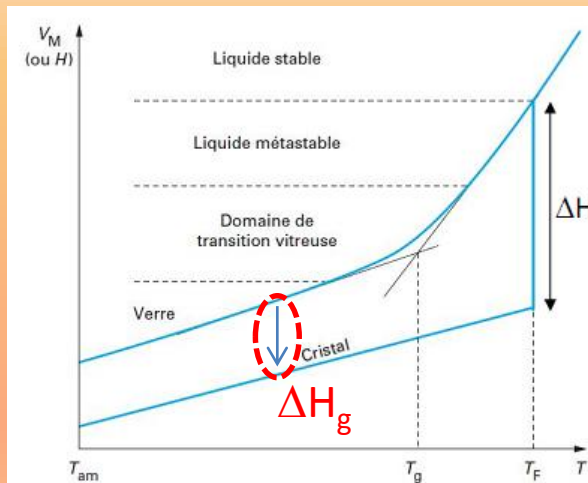
$\Delta H_{\text{formation}}$, ΔH_g , $S_g(0)$ entropie résiduelle, C_p
 T_g (ATD, DSC, méthode thermo)

Méthodes et instrumentation de mesures des grandeurs thermodynamiques pour les verres (phases hors équilibre)



$\Delta H_{\text{formation}}$, ΔH_g , $S_g(0)$ entropie résiduelle, C_p
 T_g (ATD, DSC, méthode thermo)

Pour $T < T_g$, une certaine configuration moléculaire est gelée dans le verre :
le verre est un état hors équilibre dans lequel une configuration
désordonnée du liquide a été cinétiquement gelée



ΔH_g gelée dans le verre

- | | | | |
|-----------------------|---|-----------------|----------------|
| (1) Verre + Solvant | → | Solution | (Δl_g) |
| (2) Cristal + Solvant | → | Solution | (Δl_c) |
| (1)–(2) | | Verre → Cristal | (ΔH_g) |

$$\Delta H_g = \Delta l_g - \Delta l_c$$

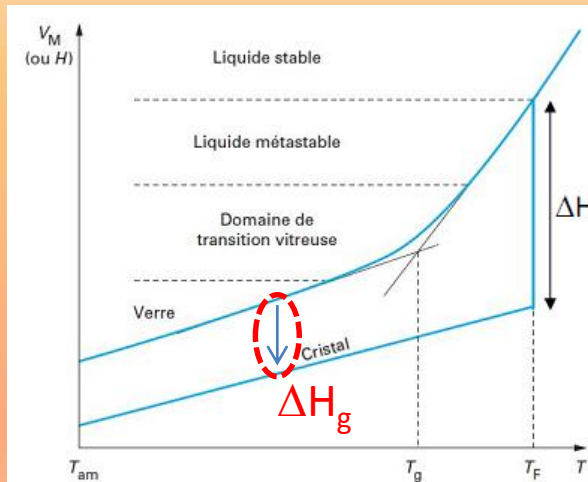
Calorimétrie de dissolution

Méthodes et instrumentation de mesures des grandeurs thermodynamiques pour les verres (phases hors équilibre)



$\Delta H_{\text{formation}}$, ΔH_g , $S_g(0)$ entropie résiduelle, C_p
 T_g (ATD, DSC, méthode thermo)

Pour $T < T_g$, une certaine configuration moléculaire est gelée dans le verre :
le verre est un état hors équilibre dans lequel une configuration
désordonnée du liquide a été cinétiquement gelée

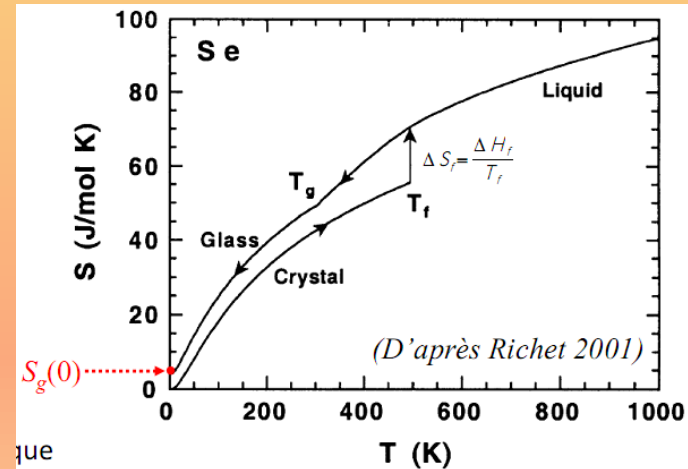


ΔH_g gelée dans le verre

- (1) Verre + Solvant \rightarrow Solution (Δl_g)
- (2) Cristal + Solvant \rightarrow Solution (Δl_c)
- (1)-(2) Verre \rightarrow Cristal (ΔH_g)

$$\Delta H_g = \Delta l_g - \Delta l_c$$

Calorimétrie de dissolution

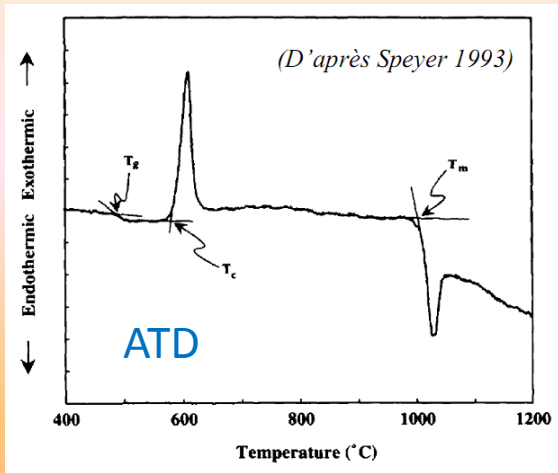


$$S_g(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{pc}}{T} dT + \Delta S_f + \int_{T_f}^{T_g} \frac{C_{pl}}{T} dT + \int_{T_g}^0 \frac{C_{pg}}{T} dT$$

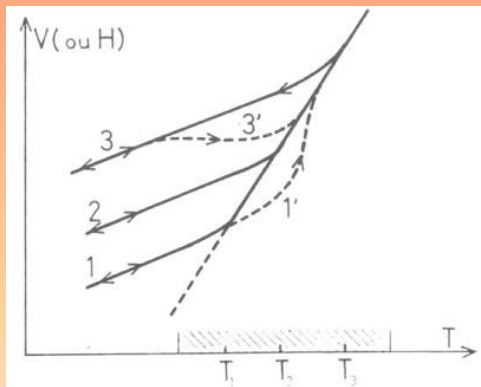
Cycle thermodynamique
Calorimétrie

Détermination de Tg

analyse thermique

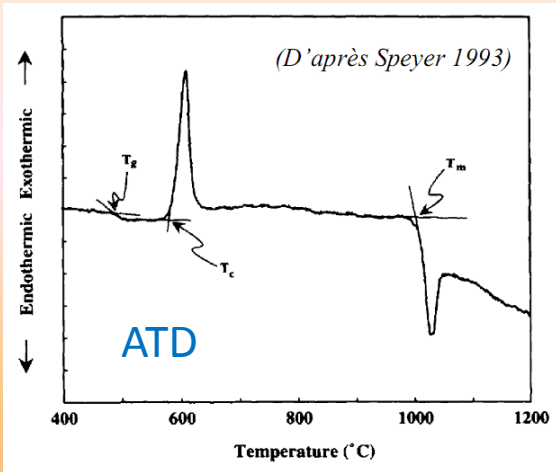


Les grandeurs mesurées à l'échauffement ne sont pas des grandeurs thermodynamiques mais des grandeurs apparentes qui incluent des effets cinétiques dans la mesure

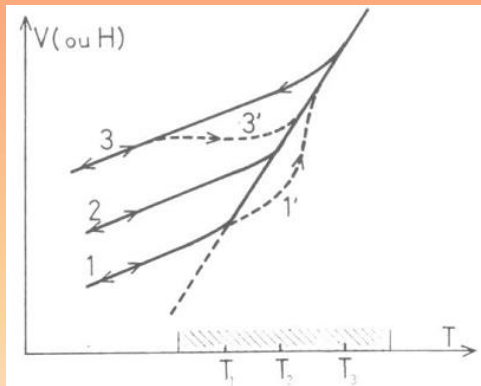


Refroidissement à $v_1 < v_2 < v_3$
Chauffage à v_2

analyse thermique

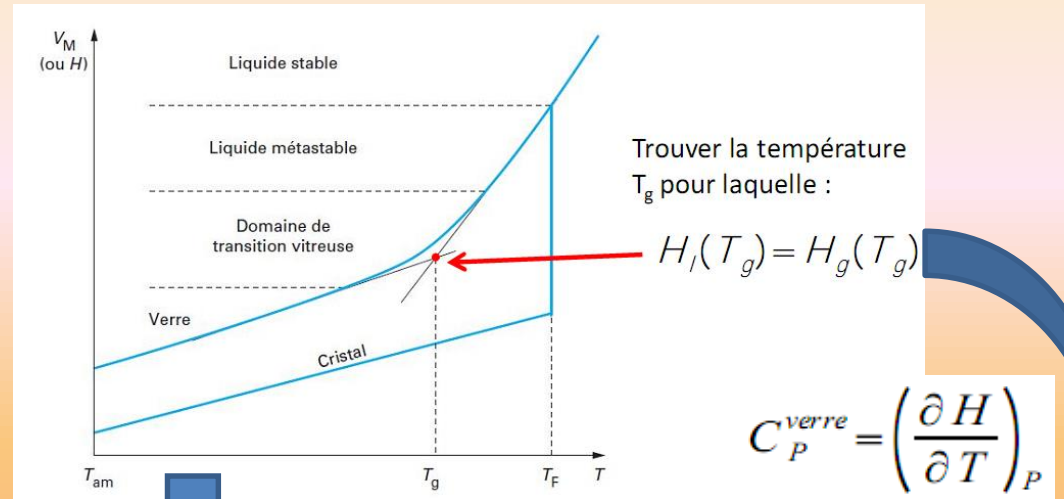


Les grandeurs mesurées à l'échauffement ne sont pas des grandeurs thermodynamiques mais des grandeurs apparentes qui incluent des effets cinétiques dans la mesure

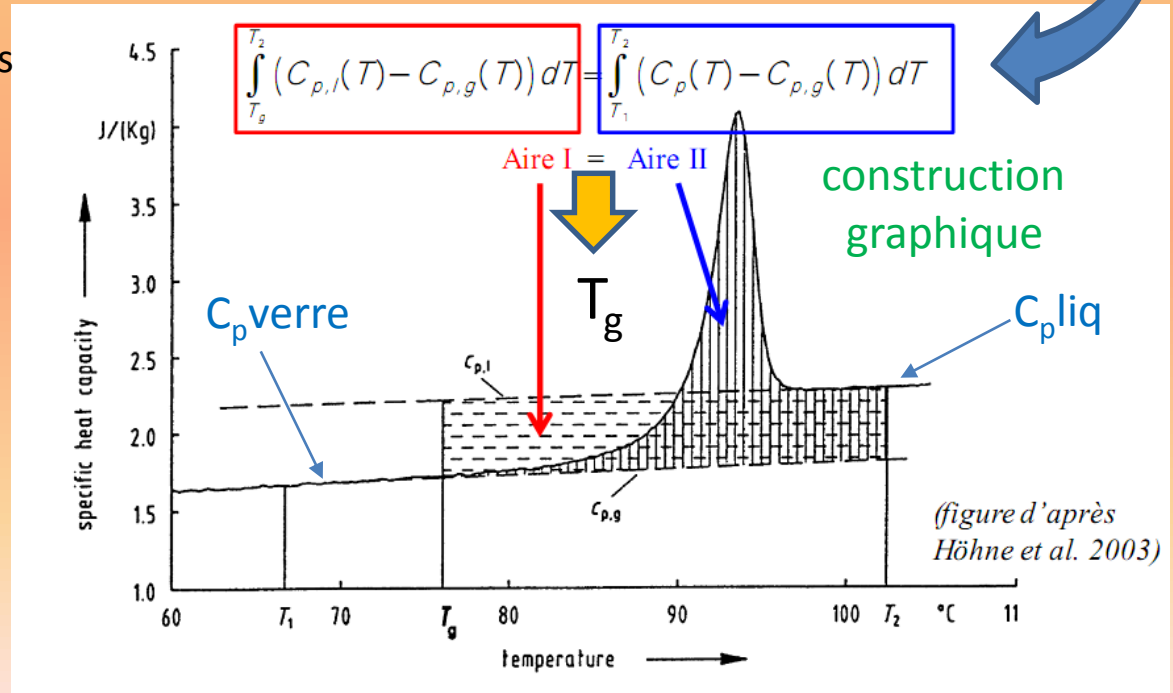


Refroidissement à $v_1 < v_2 < v_3$
Chauffage à v_2

Détermination de Tg



méthodes thermodynamiques



Moynihan et al. JACerS (1976)

Modélisation thermodynamique des liquides verriers selon la méthode Calphad (Calculation of Phase Diagrams)

(Stéphane Gossé, CEA Saclay)



Principe

La méthode Calphad permet de réaliser des calculs thermodynamiques sur des systèmes chimiques complexes et multiphasés par extrapolation de la modélisation de systèmes simples (binaires, ternaires):

Calculs de diagrammes de phase, de fonctions thermodynamiques

Minimisation de G (enthalpie libre du système) en faisant varier les % (N^α) des phases et leurs compositions (x_i^α)

$$G(T, p, x_i) = \sum_{\alpha} N^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha})$$

Number of moles of phase α

Enthalpie libre molaire de phase α

Fraction molaire du constituant i dans α

Modélisation thermodynamique des liquides verriers selon la méthode Calphad (Calculation of Phase Diagrams)

(Stéphane Gossé, CEA Saclay)



Principe

La méthode Calphad permet de réaliser des calculs thermodynamiques sur des systèmes chimiques complexes et multiphasés par extrapolation de la modélisation de systèmes simples (binaires, ternaires):

Calculs de diagrammes de phase, de fonctions thermodynamiques

Minimisation de G (enthalpie libre du système) en faisant varier les % (N^α) des phases et leurs compositions (x_i^α)

$$G(T, p, x_i) = \sum_{\alpha} N^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha})$$

Number of moles of phase α (pointing to N^{α})
Enthalpie libre molaire de phase α (pointing to G_m^{α})
Fraction molaire du constituant i dans α (pointing to x_i^{α})

Données expérimentales ou simulées (thermodynamiques, structurales...)

Modélisation de G^α

$${}^\circ G_i(T) - {}^\circ H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

Logiciel de minimisation (Thermocalc, TD)

Diagrammes de phase, séparation de phase (pas de prévision de phases inconnues)

Modélisation thermodynamique des liquides verriers selon la méthode Calphad (Calculation of Phase Diagrams)

(Stéphane Gossé, CEA Saclay)



Principe

La méthode Calphad permet de réaliser des calculs thermodynamiques sur des systèmes chimiques complexes et multiphasés par extrapolation de la modélisation de systèmes simples (binaires, ternaires):

Calculs de diagrammes de phase, de fonctions thermodynamiques

Minimisation de G (enthalpie libre du système) en faisant varier les % (N^α) des phases et leurs compositions (x_i^α)

$$G(T, p, x_i) = \sum_{\alpha} N^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha})$$

Number of moles of phase α (pointing to N^α)
Enthalpie libre molaire de phase α (pointing to G_m^α)
Fraction molaire du constituant i dans α (pointing to x_i^α)

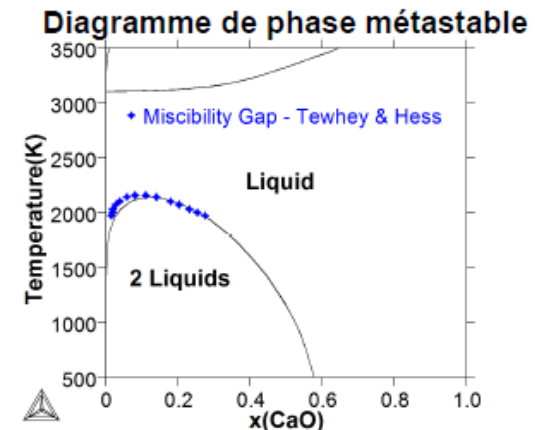
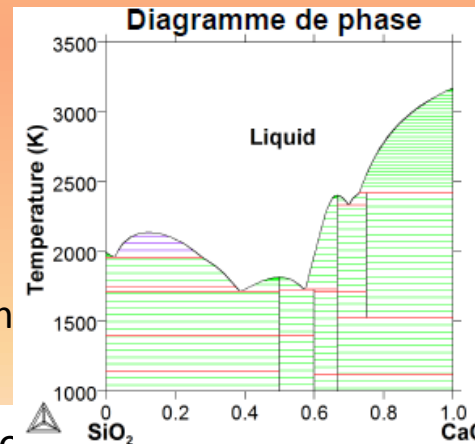
Données expérimentales ou simulées (thermodynamiques, structurales...)

Modélisation de G^α

$${}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{SER}(298.15K) = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n$$

Logiciel de minimisation (Thermocalc, TD)

Diagrammes de phase, séparation de phase (pas de prévision de phases inconnues)



en suspendant la présence de phases solides

La prochaine école thématique

**“Glass network formers vs. network modifiers:
state of the art and new developments”**

Spring-School

**Organized by the “CNRS Glass-network on Glass (GDR-Verres)”,
the “Union for Science and Glass Technology (USTV)”**

**And by the TC3 (Technical Committee) of
the ICG (International Commission on Glass)**

Spring, 2017, Cargèse (Corse)

Merci aux intervenants et aux participants



Merci pour votre attention