

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**

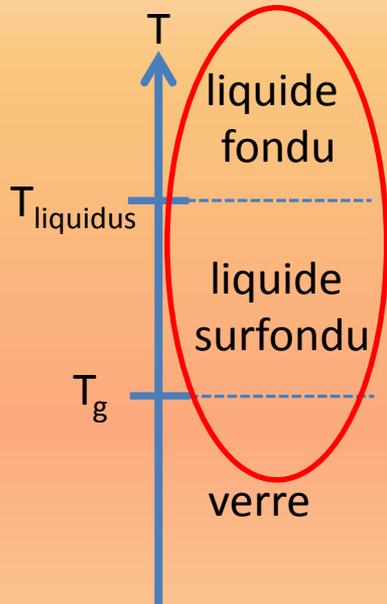
**2.3- Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et  
des liquides à haute température**

# 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  $T$

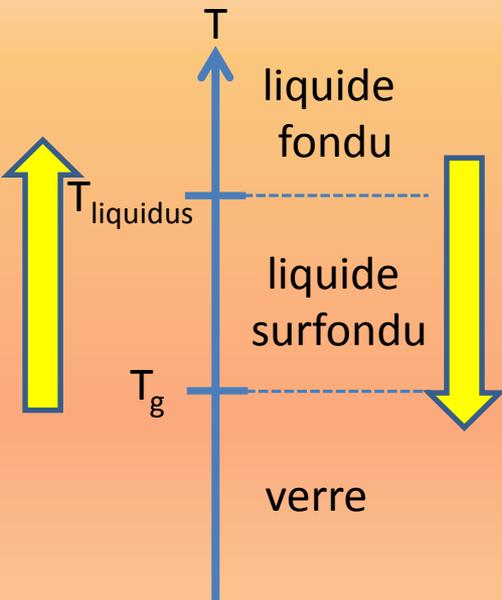
- *Etude et mesure des propriétés à haute  $T$*
- *Techniques d'études structurales et micro-structurales à haute  $T$*
- *Méthodes de simulation structurale et de modélisation thermodynamique*



# 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*

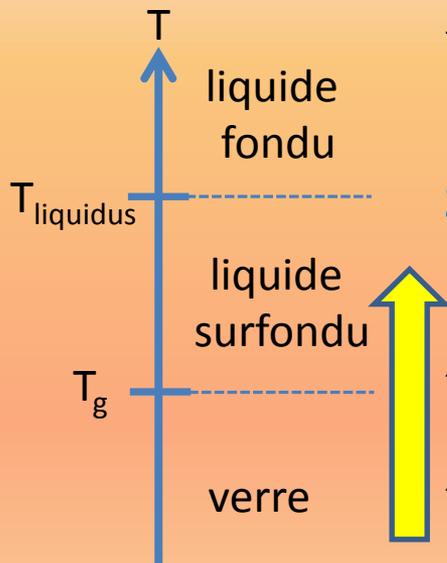
# Les principaux objectifs de l'école

## 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

organisé par le  
GDR Verres  
Séminaire de la Réunion

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	Jeu	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 I)</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	Pause	Pause	Pause	Pause	Pause	
10:15						
10:30		Pause				
10:45			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>	
11:00	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>	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>	
11:15						
11:30						
11:45	Propriétés élasto-visco-plastiques des verres à HT et au voisinage de Tg - <i>Y. Guéguen (U. Rennes I)</i>	Struct. Verres & liq. à HT par diff. des neutrons et RX - <i>L. Cormier (UPMC-CNRS)</i>	Trempe chimique et thermique des verres (R. Gy, SGR Aubervilliers)	Fours industriels spéciaux : cas du creuset froid et de la fusion des verres nucléaires - <i>O. Pinet (CEA Mamanstol)</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>			Cours généraux	
14:45					Techniques	
15:00		Processus d'affinage et homogénéisation lors de l'élab. - <i>F. Pigonneau (Saint-Gobain Recherche)</i>		TD Fusion du verre (microonde) R. Lebullenger (U. Rennes) / TD Analyse de données IR-optique (D. De Sousa Meneses)	Applications	
15:15					TD	
15:30	Dét. Exp. des fonctions thermo. dans les mélanges d'oxydes et les verres - <i>P. Benigni U. d'Aix-Marseille</i>	Fusion et formage des verres métalliques - <i>Y. Champion (ICMPE)</i>				
15:45						
16:00						
16:15		Pause	LIBRE	Pause		
16:30	Pause					
16:45						
17:00						
17:15						
17:30						
17:45	TD calorimétries-Tg (P. Benigni) / TD diagramme de phase (S. Gossé)	TD calorimétries-Tg (P. Benigni) / TD diagramme de phase (S. Gossé)		TD Fusion du verre (microonde) / TD Analyse de données IR-optique (D. De Sousa Meneses)		
18:00						
18:15						
18:30	Accueil					
18:45						
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)



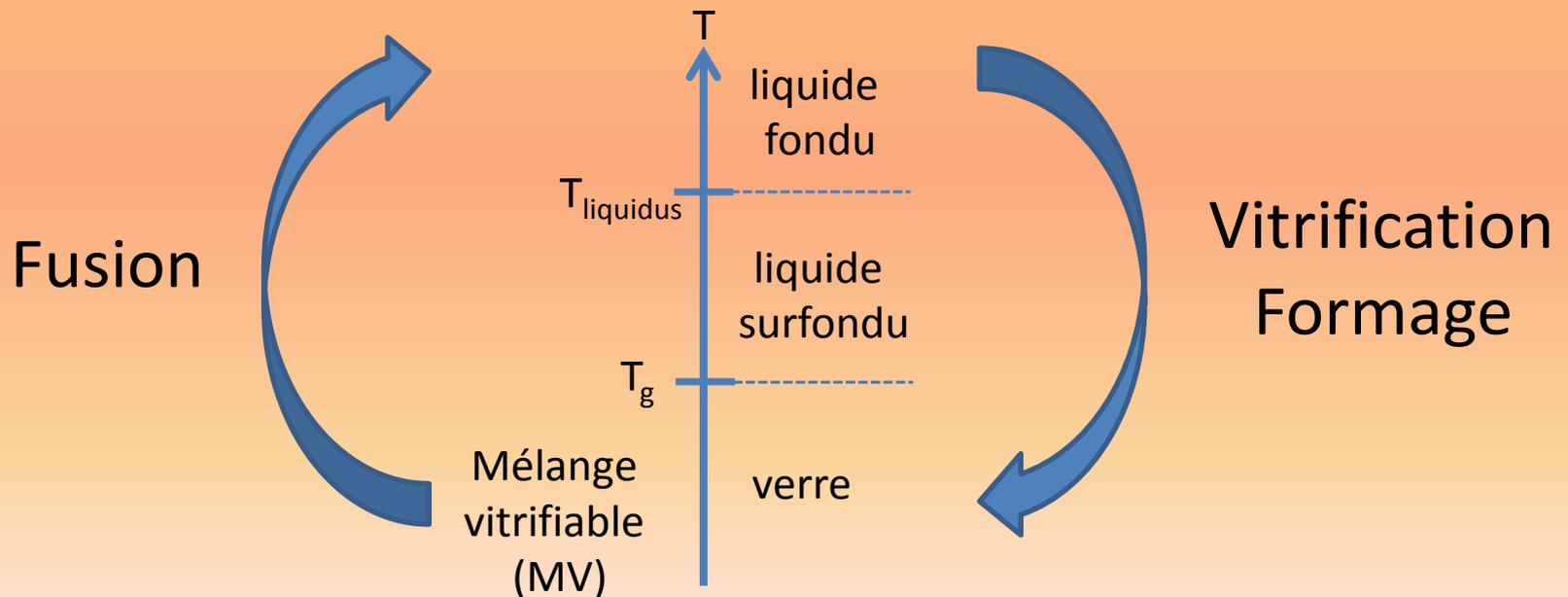
Un cadre très agréable...  
le site CAES-CNRS  
de Fréjus (La Villa Clythia)



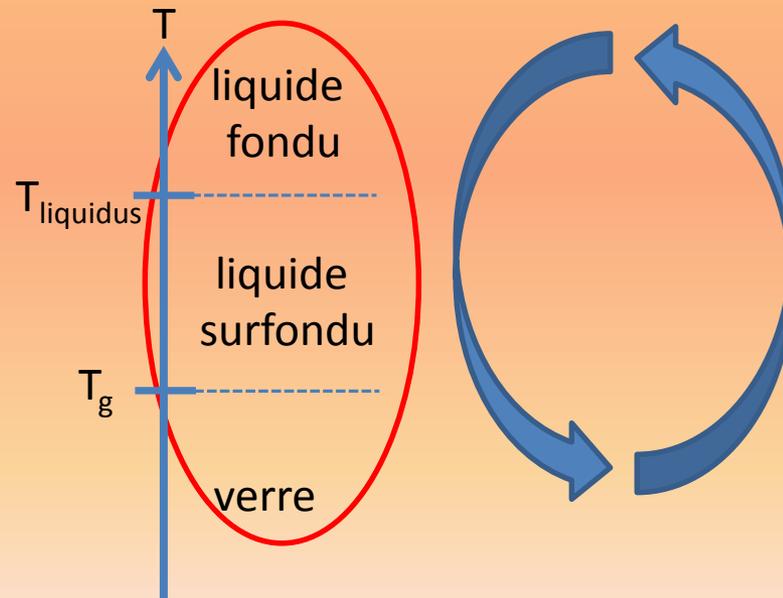
Et les environs...

# Principales thématiques abordées

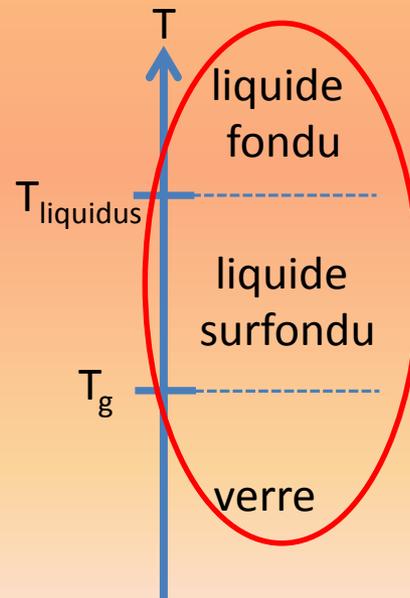
- 1- **Elaboration et formage des verres:**  
du mélange vitrifiable au matériau final
- 2- Techniques d'études structurales des verres et des liquides à haute température
- 3- Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et des liquides à haute température



- 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

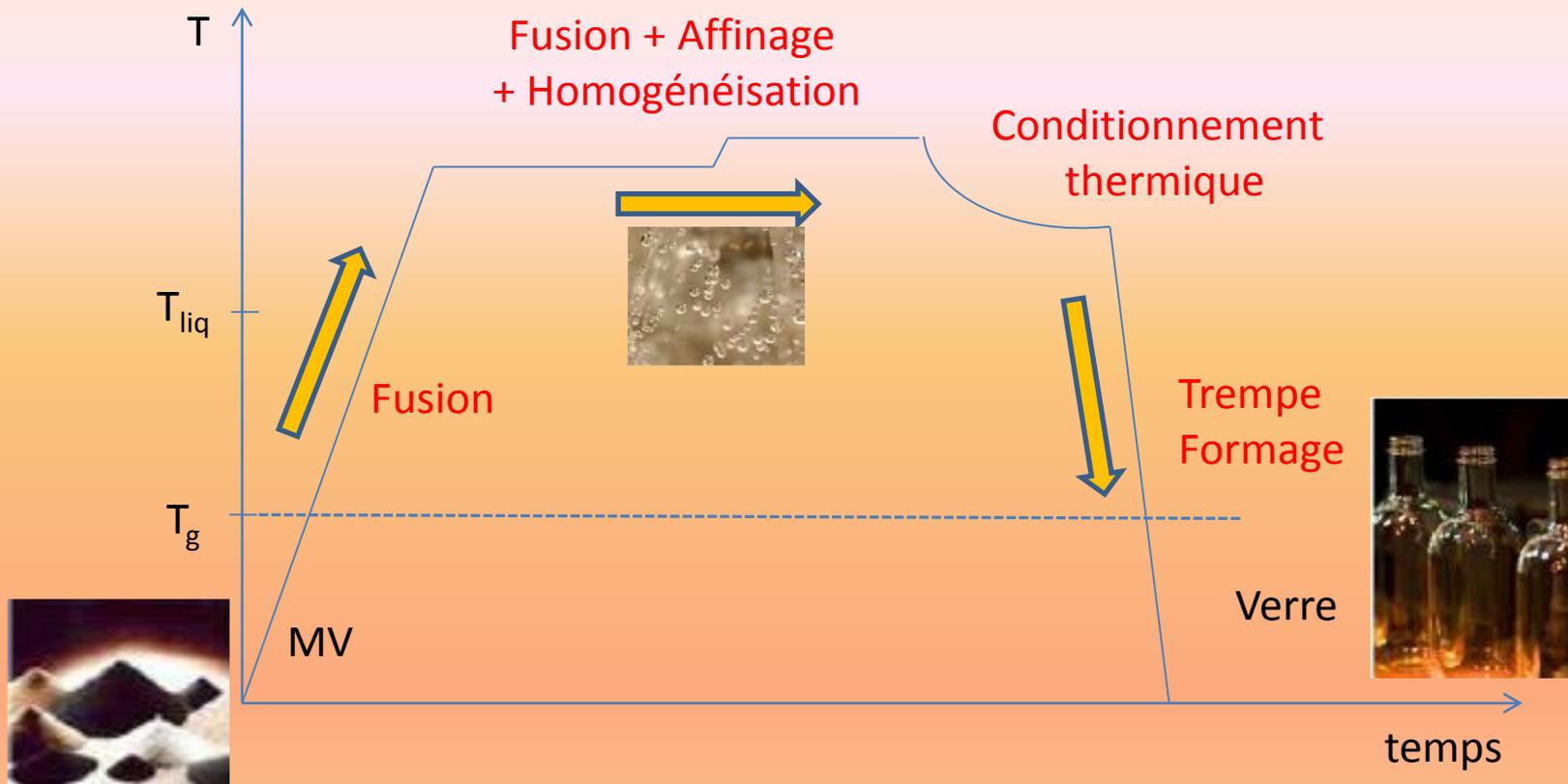


- 1- **Elaboration et formage des verres:**  
du mélange vitrifiable au matériau final
- 2- **Techniques d'études structurales des verres et des liquides à haute température**
- 3- **Propriétés physiques et thermodynamiques des verres et des liquides à haute température**



**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)

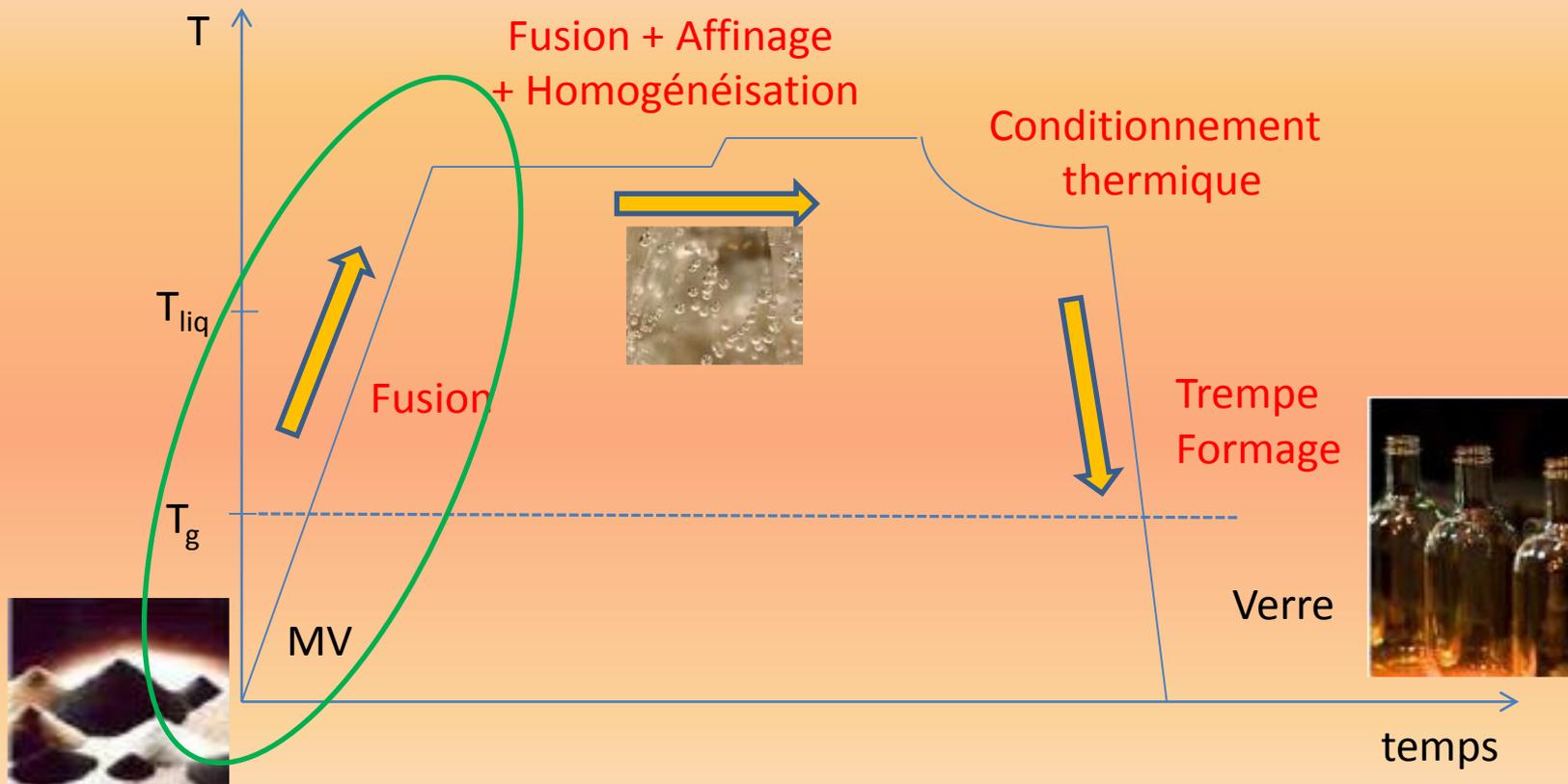
### ***Travaux dirigés TP***

- 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)



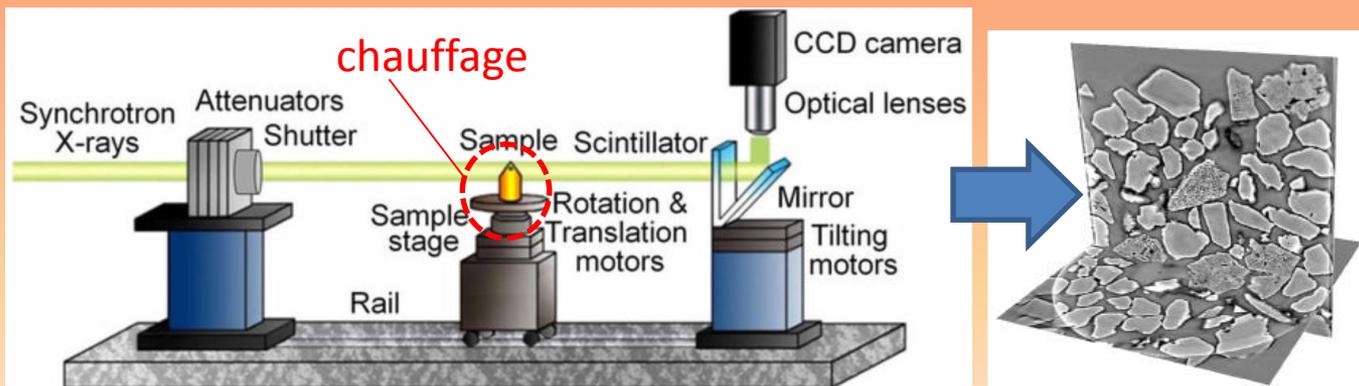
## Objectif

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

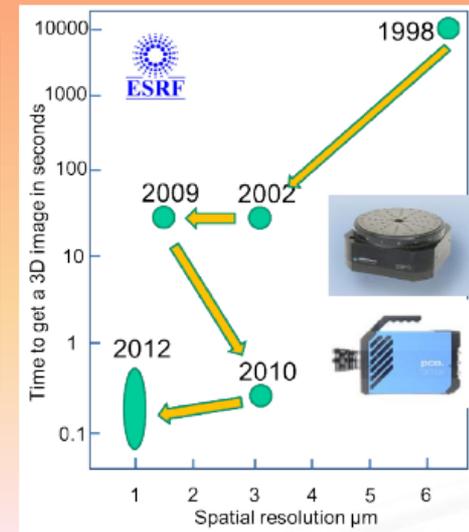
Pour comprendre et optimiser la cinétique de fusion (réactivité entre les grains de MP)

**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))

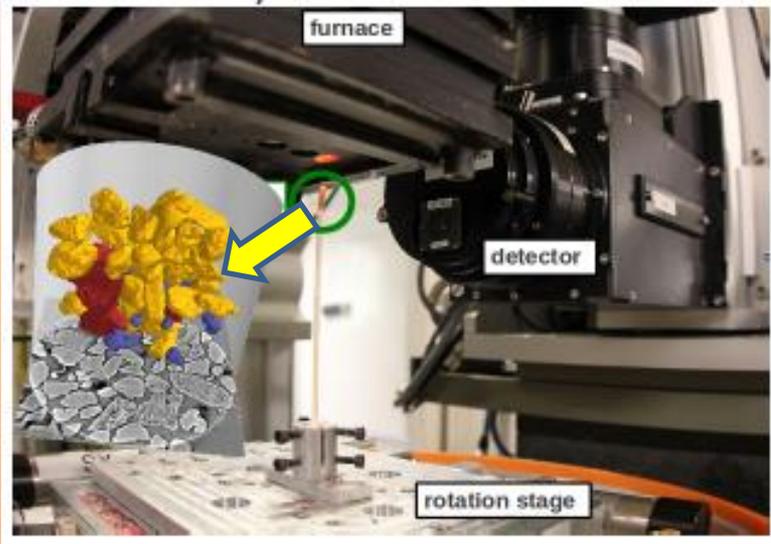


Acquisition d'images 3D ultra-rapides: ESRF, APS, SLS  
Mais durée longue de traitement des données



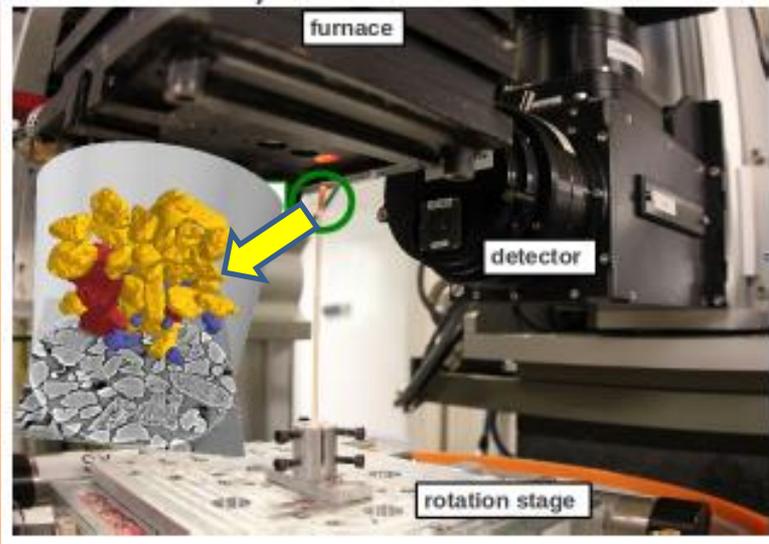
Suivi des processus au cours de la fusion au sein du mélange vitrifiable (échelle granulaire):

- 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):

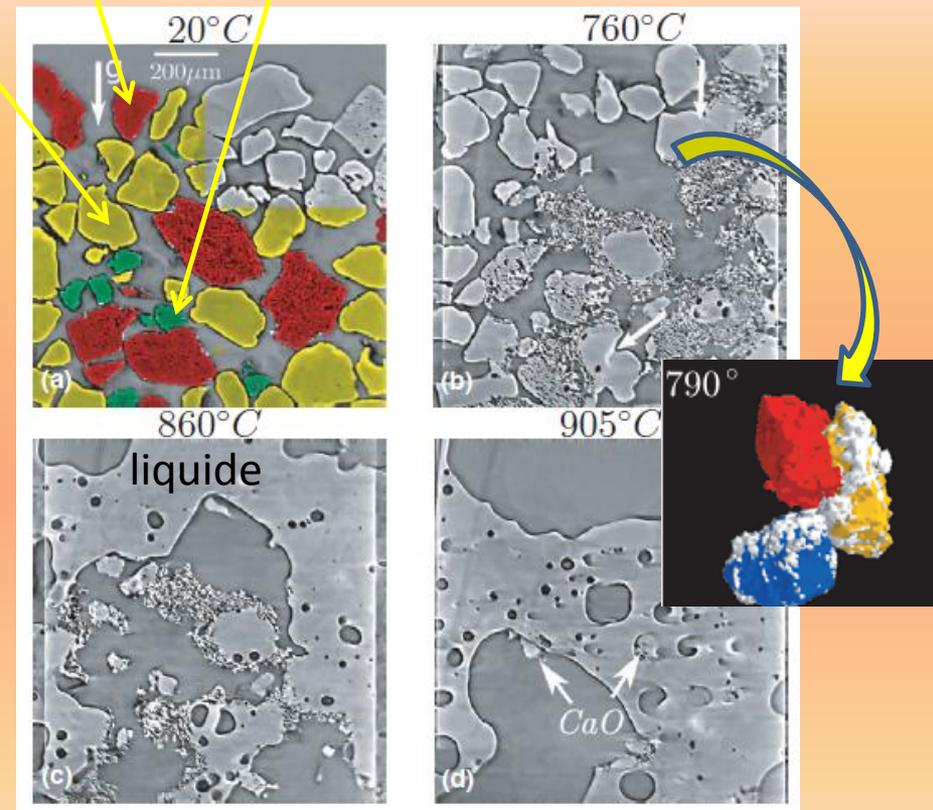
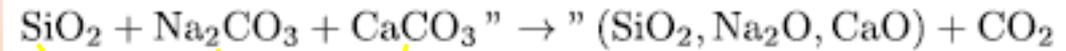
- fusion et réaction entre grains de MP
- cristallisation et dissolution (digestion calcinat dans une fritte)
- séparation de phase, dégazage



Etudes complémentaires sur échantillons traités + trempés à T ambiante:

- MEB, EDX
- DRX, Raman

## Fusion d'un mélange vitrifiable

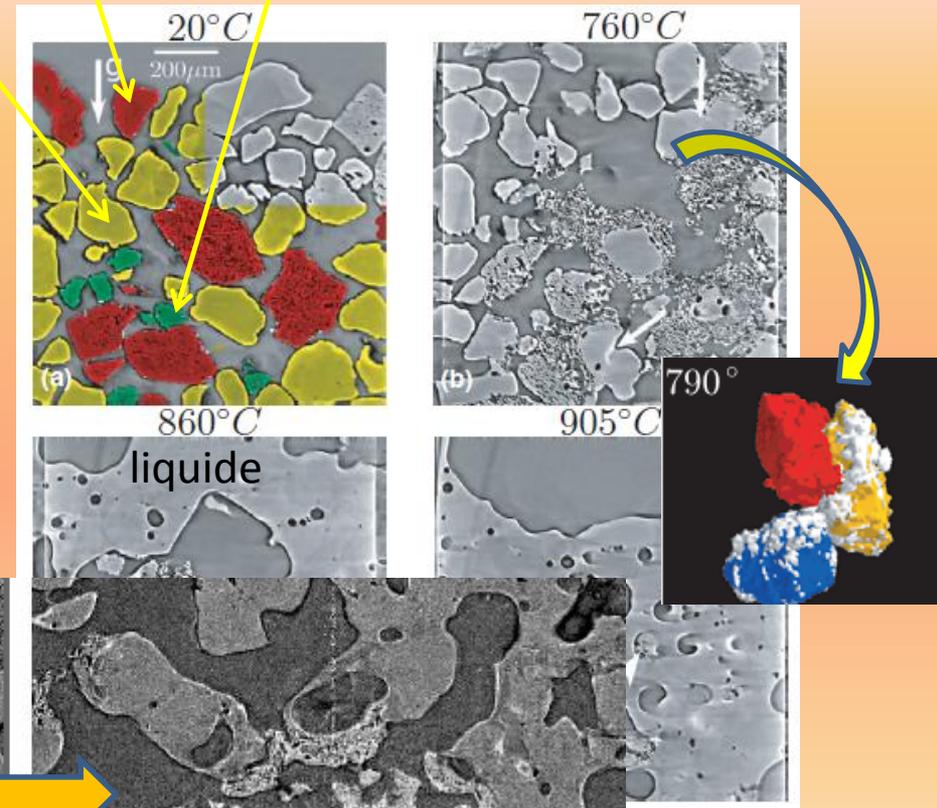
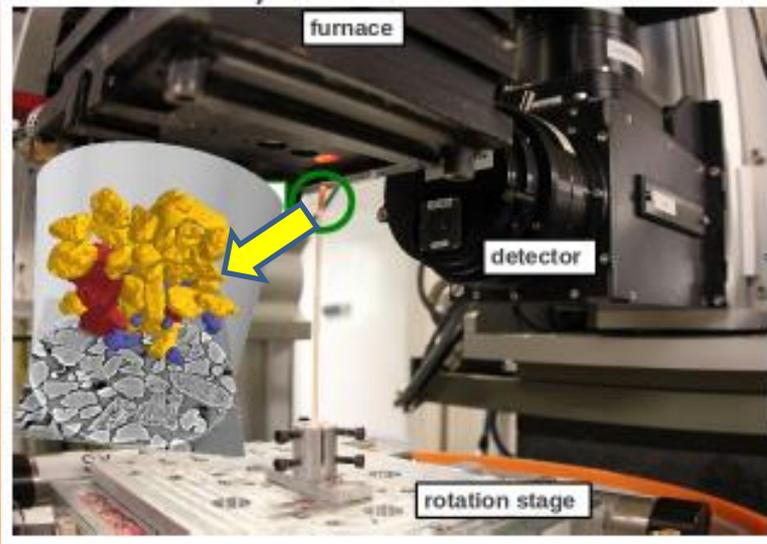
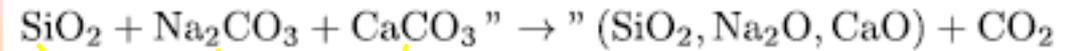


Evolution d'une tranche  
du volume 3D reconstruite

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



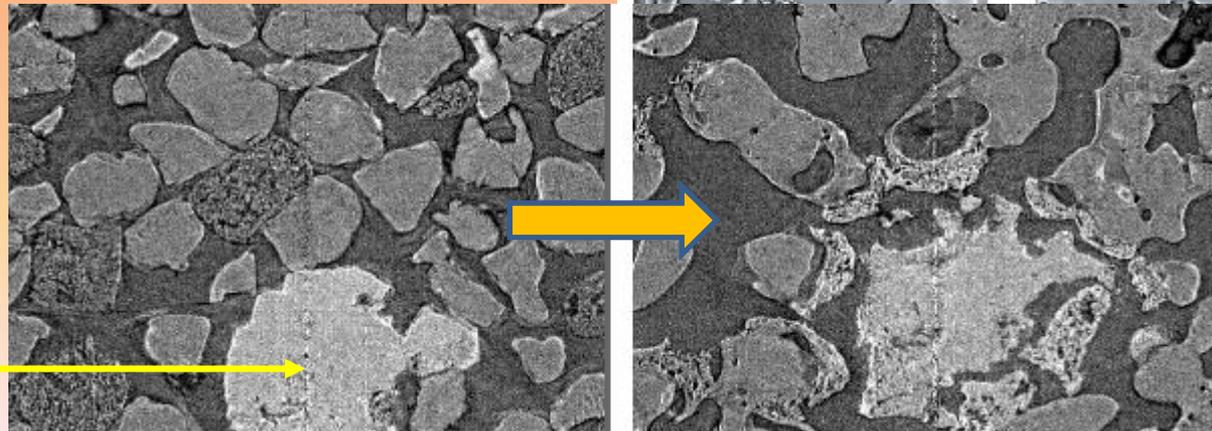
Etudes complémentaires sur échantillons traités + trempés à T ambiante:

- MEB, EDX
- DRX, Raman

T = 900°C

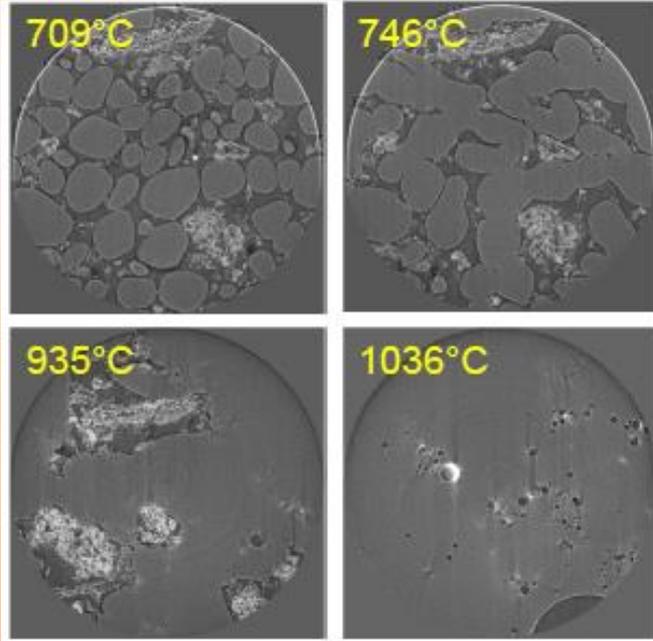
Chauffage rapide

gros grain  
CaCO<sub>3</sub>



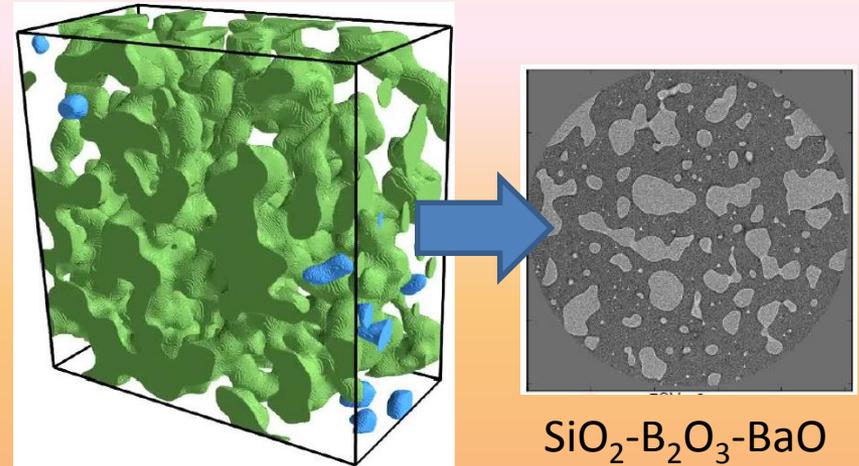
Retard à l'obtention  
d'un liquide  
homogène

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



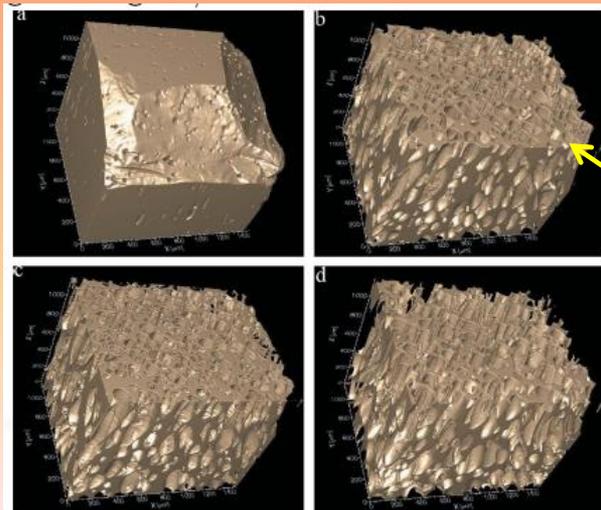
S. Schuller et al.  
CEA Marcoule

## 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)

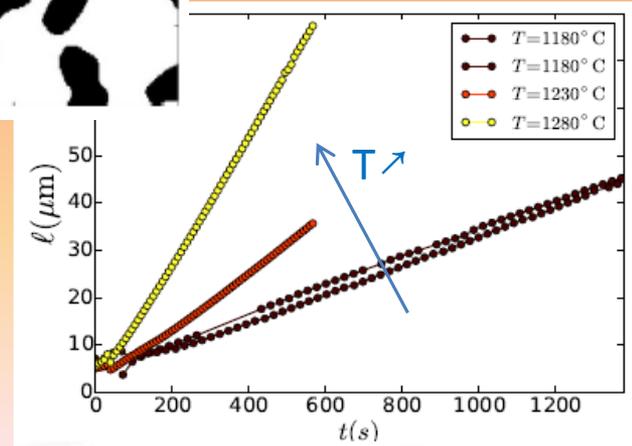


Bulles  $\text{H}_2\text{O}$  gaz

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

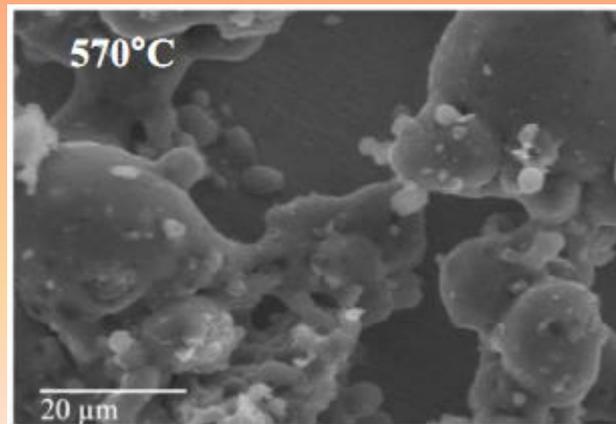
→ Mécanismes des réactions entre MP, dissolution, cristallisation, cicatrisation, frittage...

→ Etude des cinétiques associées

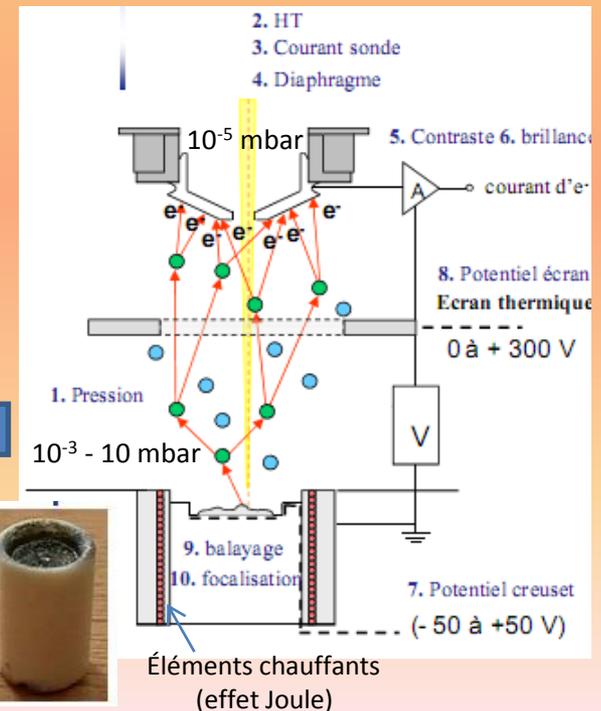
Problèmes : dégazage, évaporation, charge de surface

## Comment?

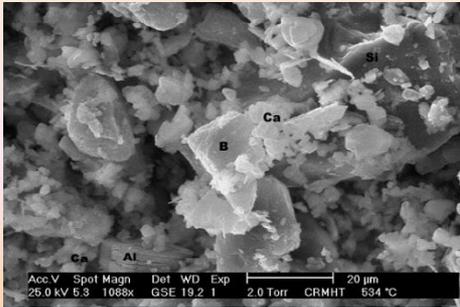
Par MEB à pression et atmosphère contrôlées ( $H_2O$ , air,  $O_2$ ...) et à haute T (chauffage échantillon) jusqu'à 1300-1400°C (MEBE, ESEM)



## MEB environnemental haute T



# Suivi de la fusion d'un mélange vitrifiable

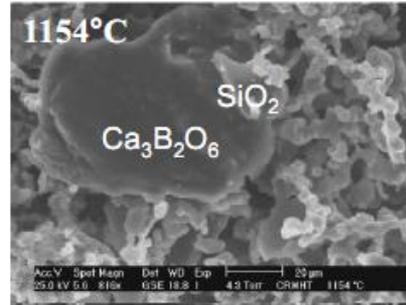


Colémanite ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
ou acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )  
Kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )  
Quartz ( $\text{SiO}_2$ )

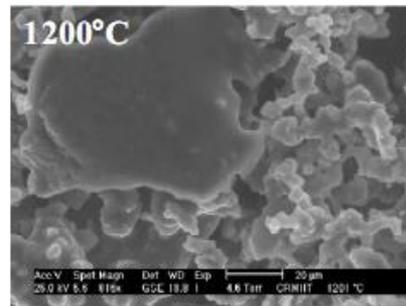
Verre E

Observation d'une même zone:

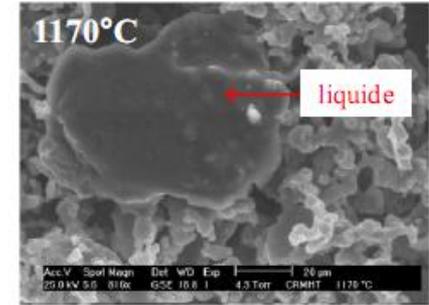
- Evolution des MP
- Réactions entre MP
- Apparition de phases liquides



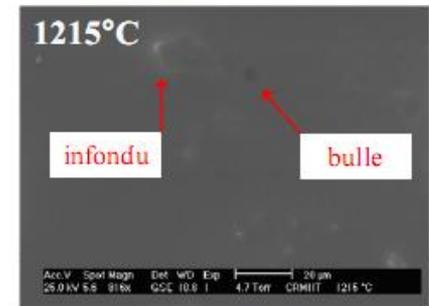
Frittage important obtenu progressivement depuis 1000°C



Début de fusion



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

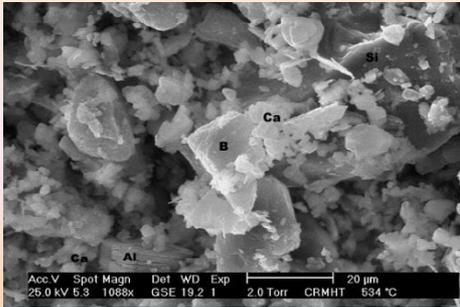


Fusion totale (bulles)

Conditions opératoires : rampe 10°C/min, 1 image/12s, 1154°C → 1220°C sous  $\text{H}_2\text{O}$

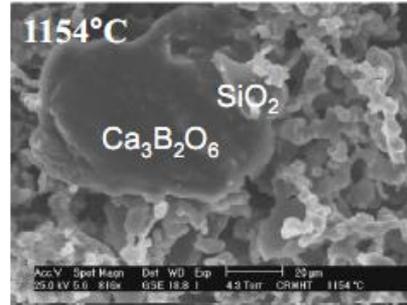
Thèse S. Pédèche CEMHTI-SGR

# Suivi de la fusion d'un mélange vitrifiable

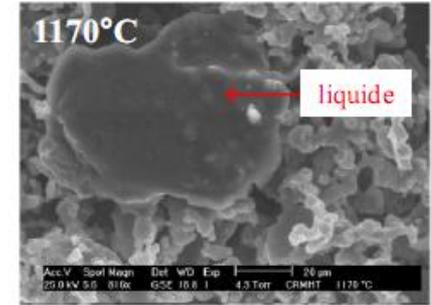


Verre E

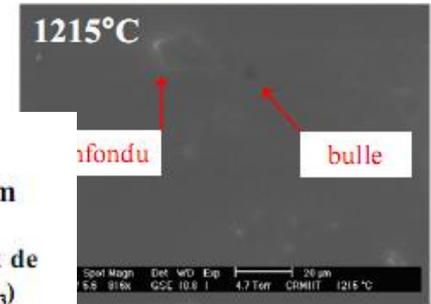
Colémanite ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
 ou acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )  
 Kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
 Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )  
 Quartz ( $\text{SiO}_2$ )



Frittage important obtenu progressivement depuis 1000°C



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



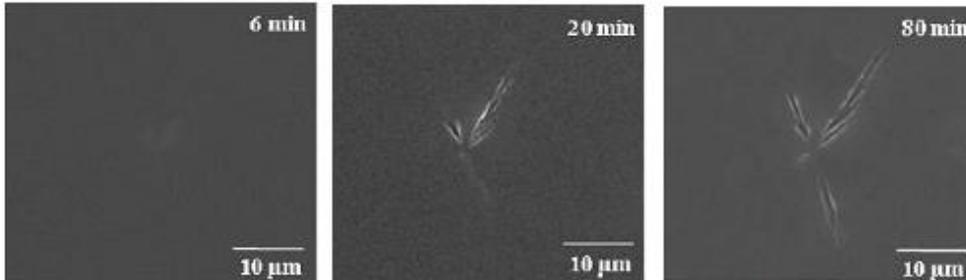
Fusion totale (bulles)

Verre E, 1154°C → 1220°C sous  $\text{H}_2\text{O}$

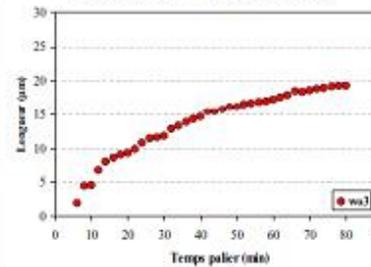
## Suivi d'une cristallisation et étude cinétique

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

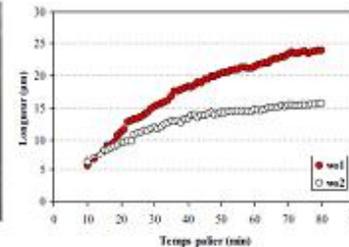
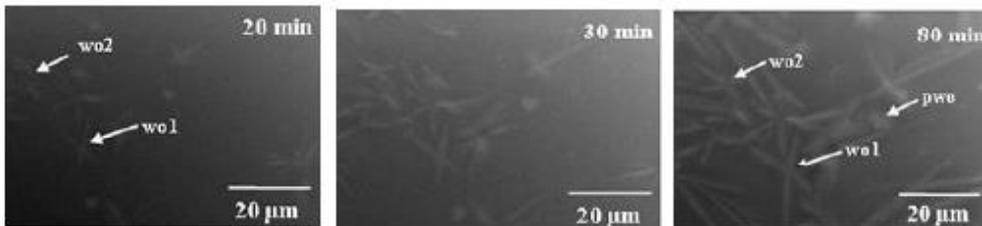
Verre 0B : 14,9 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -59,8 $\text{SiO}_2$ -25,3 $\text{CaO}$  (%w) - 1020°C



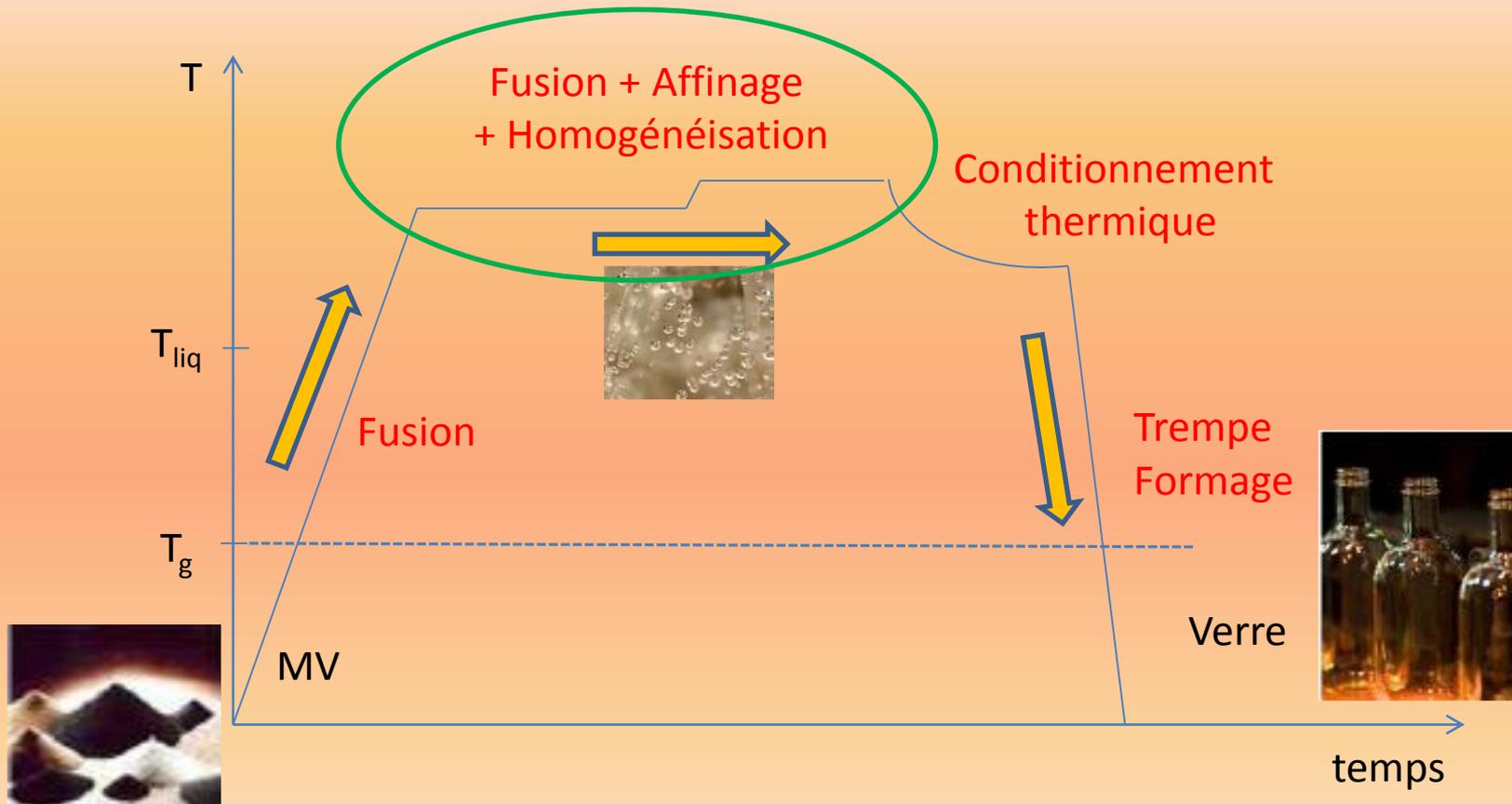
Croissance de cristaux de wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ )



Verre 7.3B : 13,8 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -55,4 $\text{SiO}_2$ -23,5 $\text{CaO}$  + 7,3 $\text{B}_2\text{O}_3$  (%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)

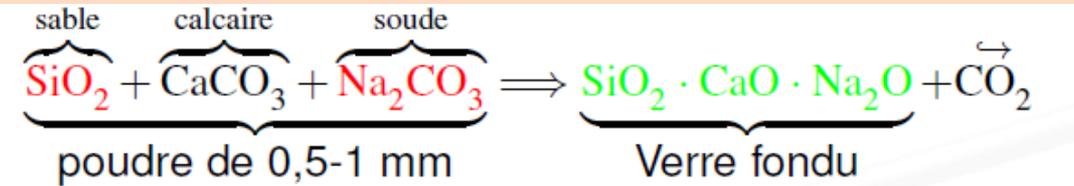
# Oxydo-réduction et affinage dans les procédés d'élaboration des verres

(Franck Pigeonneau, SGR, Aubervilliers)



## Importance de l'affinage

Formation de bulles gazeuses dans la fonte



200 kg de CO<sub>2</sub>/tonne de verre :

- 25 Nm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de verre, soit **140 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de verre à T = 1400°C.**

La faible solubilité du CO<sub>2</sub> ⇒ formation de bulles : **10<sup>8</sup> bulles/m<sup>3</sup>.**



Contraintes sur les produits finis

Verre plat : moins de 1 bulle de 200 μm/20 m<sup>2</sup>  
(10 bulles/m<sup>3</sup>)

Verre bouteille : moins 1 bulle/bouteille  
(10<sup>4</sup> bulles/m<sup>3</sup>)

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

# Comment se débarrasser des bulles dans la fonte?

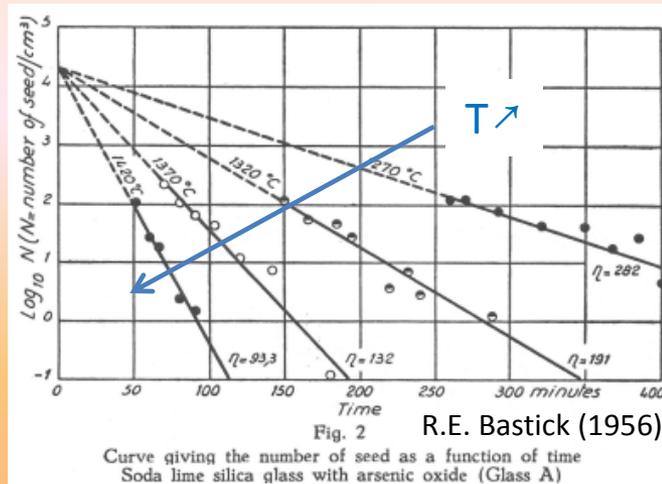
Addition d'agents affinant

Libération de gaz à haute T  
(O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>)  
↗ a (rayon bulles)

Couples rédox (réduction HT)  
Sulfates: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (+VI)/SO<sub>2</sub> (-IV)  
Oxydes: As<sup>5+</sup>/As<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup>

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

Vitesse d'ascension  
d'une bulle



# Comment se débarrasser des bulles dans la fonte?

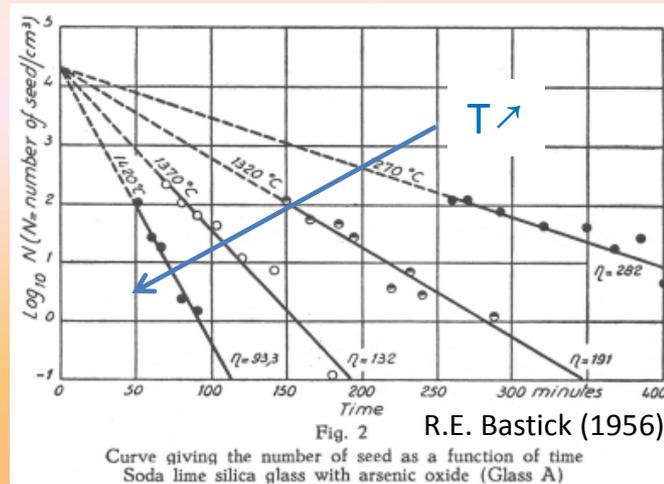
Addition d'agents affinant

Libération de gaz à haute T  
(O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>)  
↗ a (rayon bulles)

Couples rédox (réduction HT)  
Sulfates: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (+VI)/SO<sub>2</sub> (-IV)  
Oxydes: As<sup>5+</sup>/As<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup>

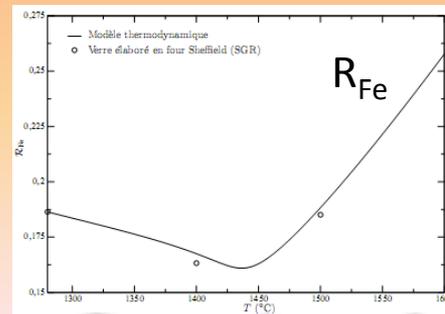
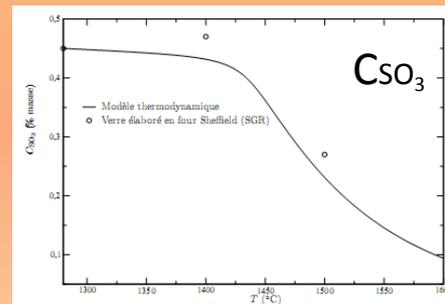
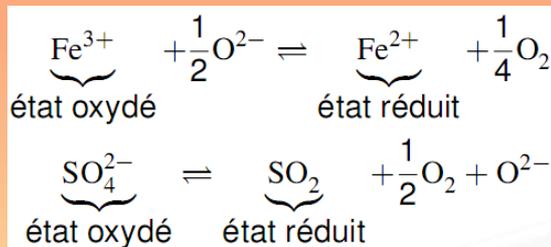
$$V_T = \frac{\rho g a(t)^2}{3\mu(T)}$$

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?

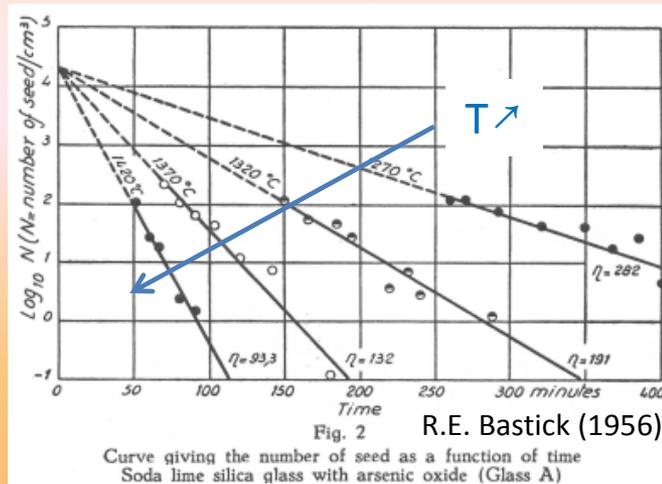
Addition d'agents affinant

Libération de gaz à haute T  
(O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>)  
↗ a (rayon bulles)

Couples rédox (réduction HT)  
Sulfates: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (+VI)/SO<sub>2</sub> (-IV)  
Oxydes: As<sup>5+</sup>/As<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>/Sb<sup>3+</sup>

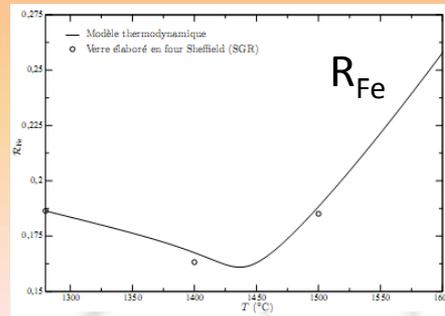
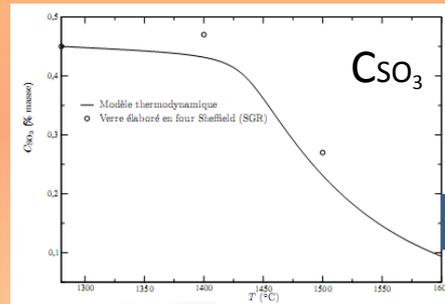
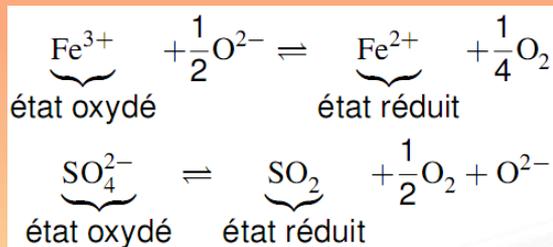
$$V_T = \frac{\rho g a(t)^2}{3\mu(T)}$$

Vitesse d'ascension  
d'une bulle



## Affinage et rédox

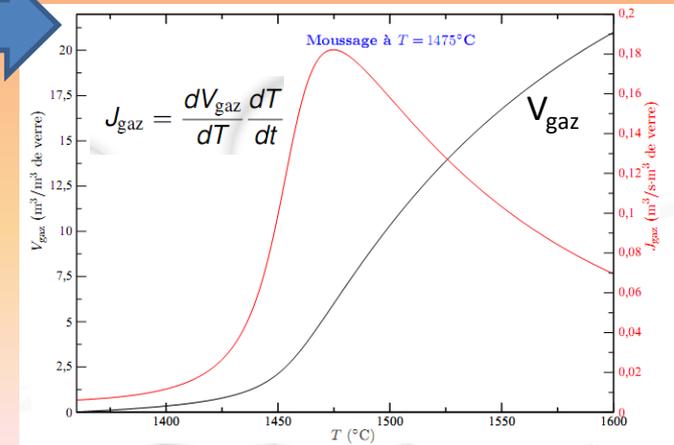
## Équilibre thermodynamique avec une atmosphère (modélisation)



Moussage

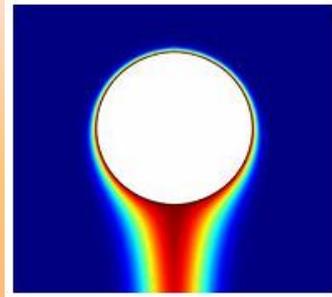
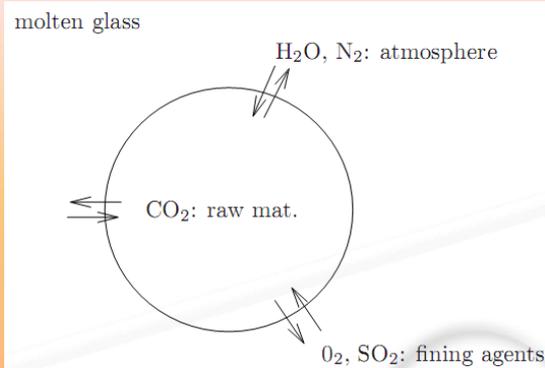
$$K_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} P_{\text{O}_2}^{1/4}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}$$

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



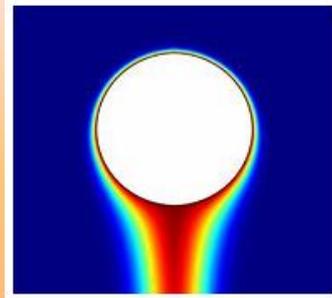
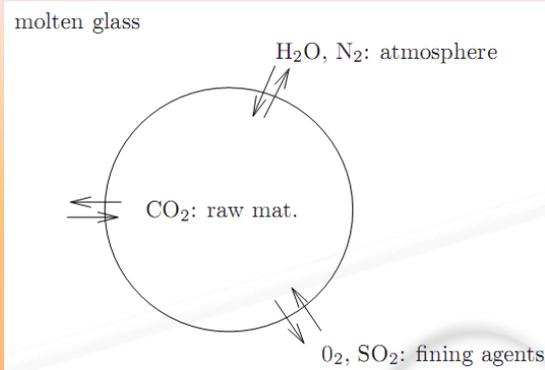
# Modélisation de l'affinage

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

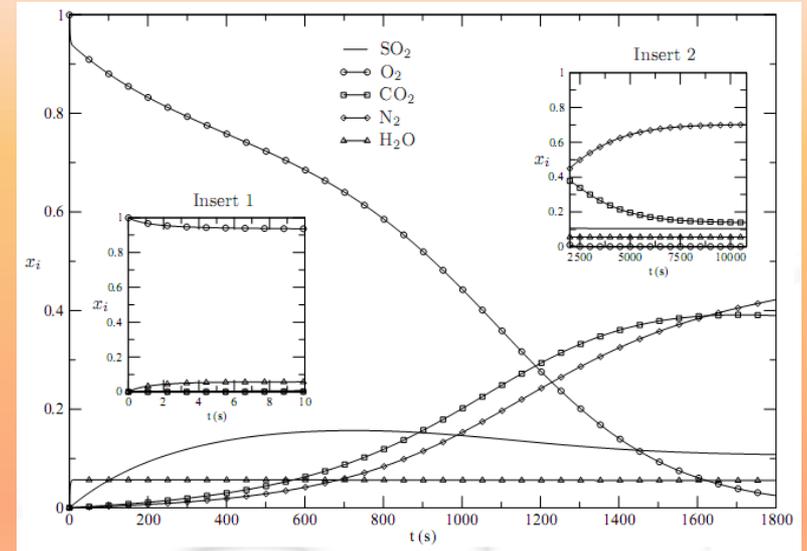


# Modélisation de l'affinage

- 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 O<sub>2</sub> à 1400°C)



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

Chaque gaz possède sa propre dynamique

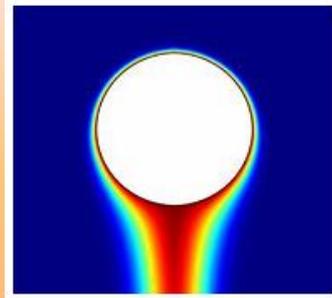
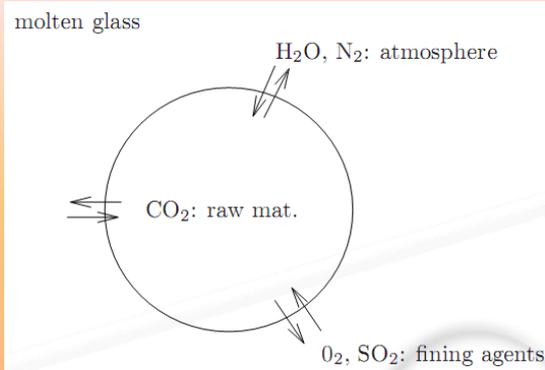
L'eau s'équilibre très vite :

Ensuite, la bulle libère l'oxygène qui est remplacé par le SO<sub>2</sub>.

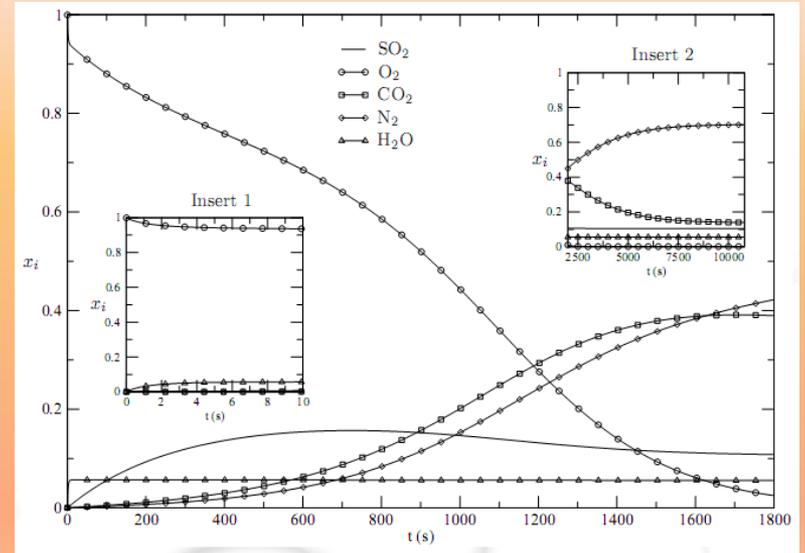
Aux temps longs, la bulle prend une taille quasiment constante et se remplit en N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

# Modélisation de l'affinage

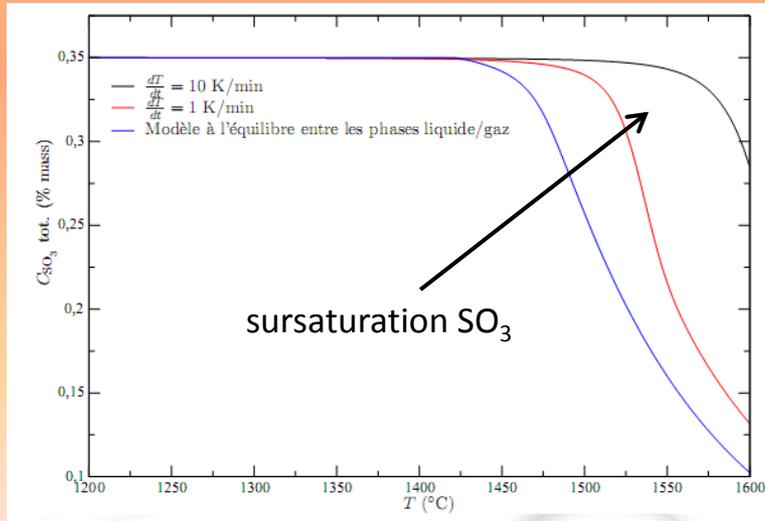
- Prise en compte :
- transferts de masse entre gaz des bulles – (verre en fusion + atmosphère)
  - mouvement des bulles (mobilité interface)
  - réactions rédox



## Evolution de la composition et de la taille des bulles (ex: bulle O<sub>2</sub> à 1400°C)

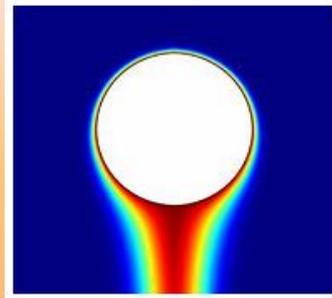
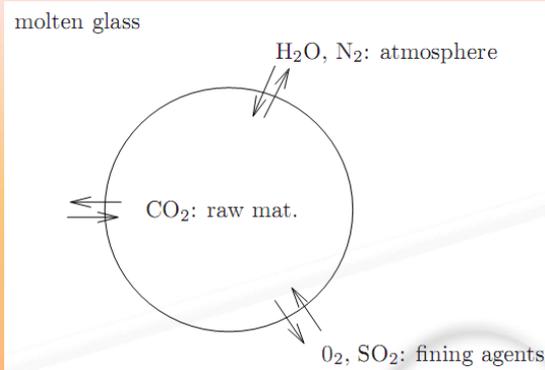


## Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre

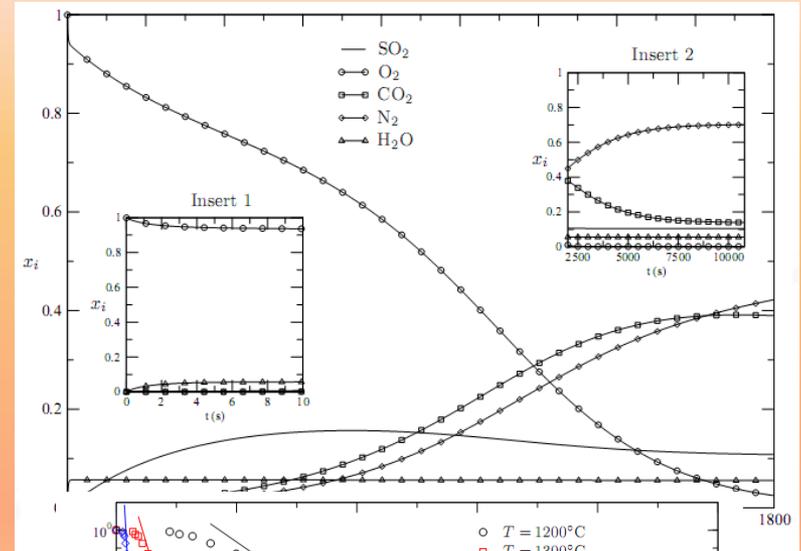


# Modélisation de l'affinage

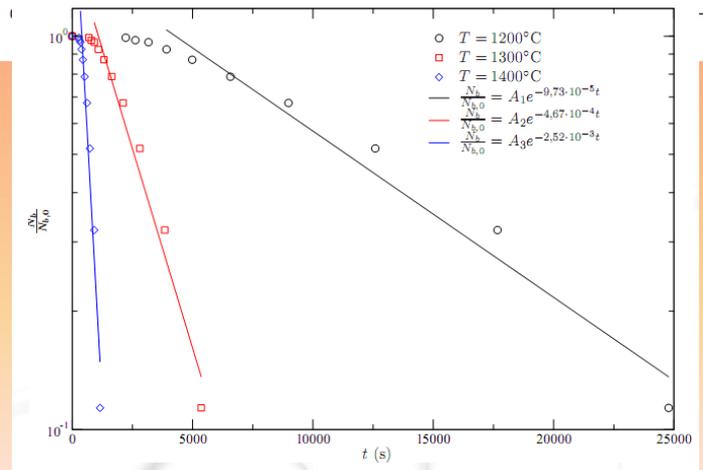
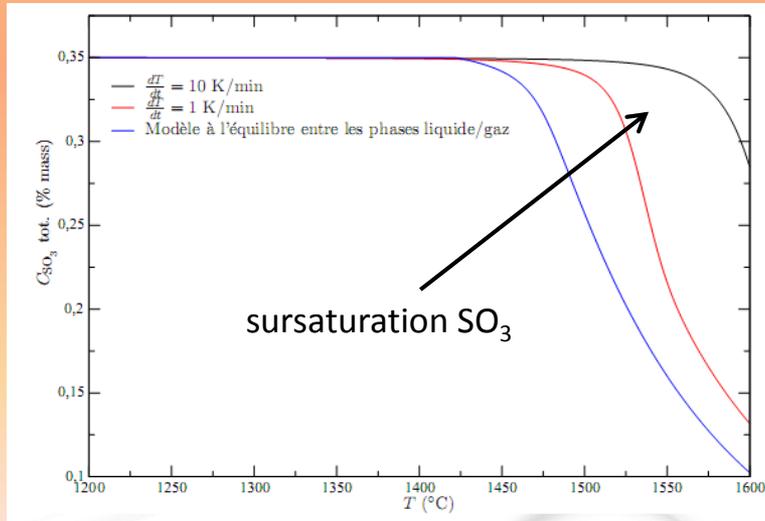
- Prise en compte : - transferts de masse entre gaz des bulles – (verre en fusion + atmosphère)  
 - mouvement des bulles (mobilité interface)  
 - réactions rédox



## Evolution de la composition et de la taille des bulles (ex: bulle O<sub>2</sub> à 1400°C)

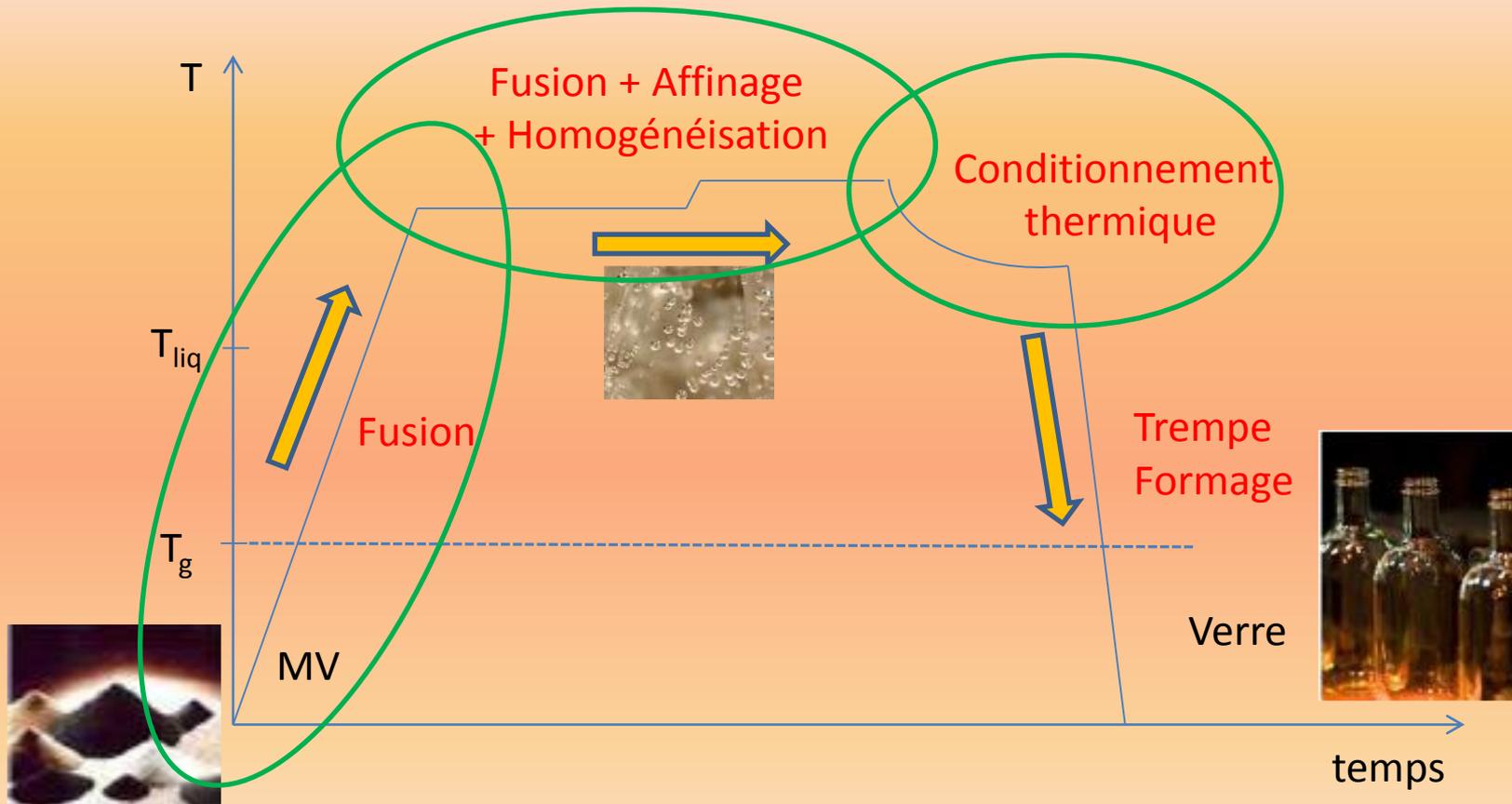


## Effet du taux de chauffe sur l'équilibrage du verre



## 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)

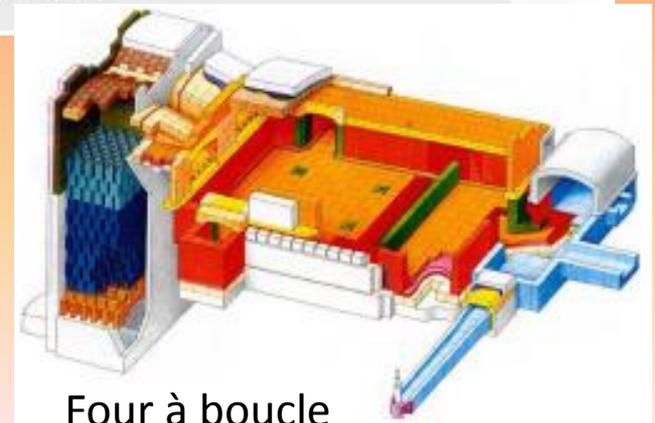
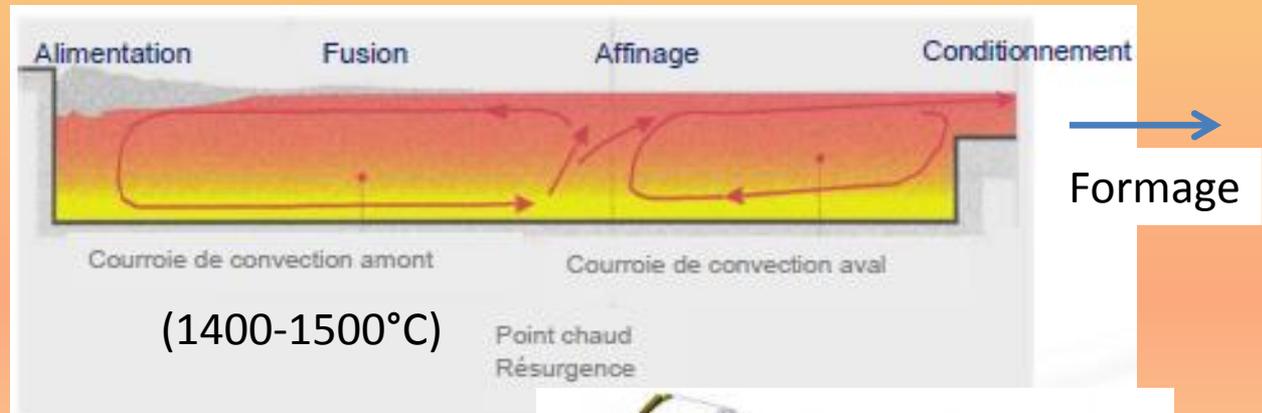
Critères de choix du type de four:

- 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)

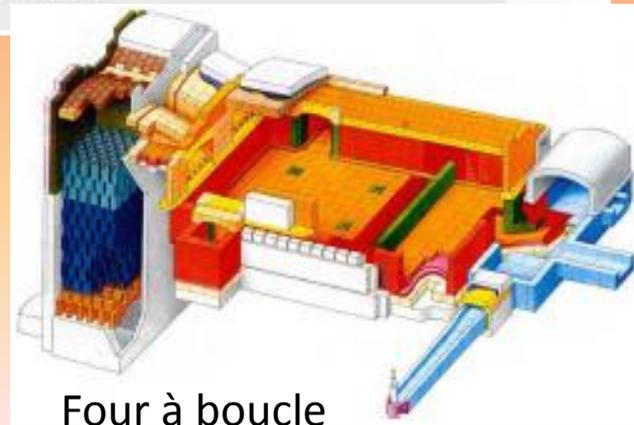
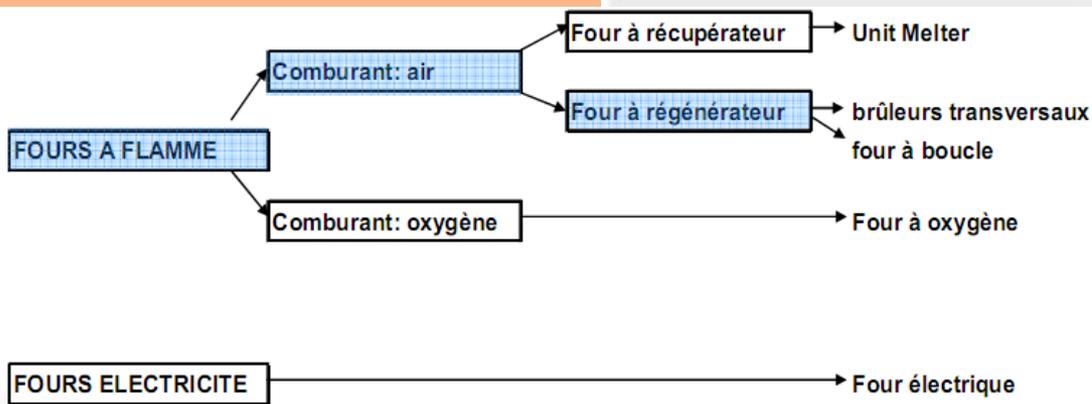
Critères de choix du type de four:

- 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 O<sub>2</sub> > F Elect.

### . Consommation Energie :

UM > F BT > FO<sub>2</sub> > F Boucle > F Elect.

Mais Coût MWh O<sub>2</sub> et Elec. 50 -60% + élevé / MWh fuel-gaz

### . Coûts Energie :

F Elect. > F O<sub>2</sub> > F UM > F BT > F Boucle

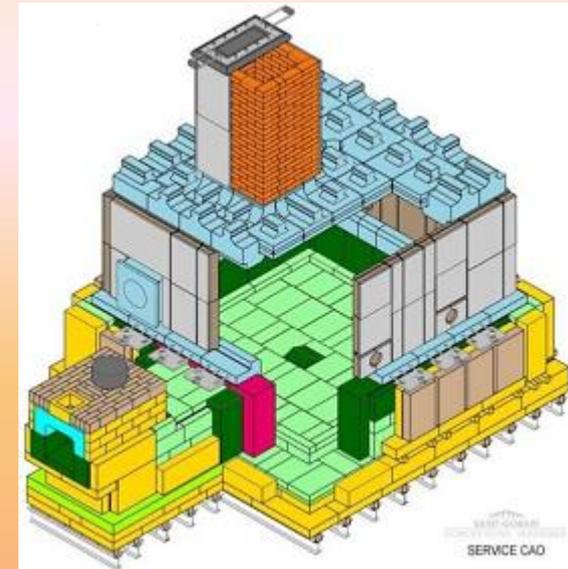
### . Coûts Dépollution :

Fours Flammes > F O<sub>2</sub> > F Elect.

## Performances comparées

Technologie	Four à boucle	Four à brûleurs transversaux	Four O <sub>2</sub>	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 O<sub>2</sub> > F Elect.**

### . Consommation Energie :

**UM > F BT > FO<sub>2</sub> > F Boucle > F Elect.**

Mais Coût MWh O<sub>2</sub> et Elec. 50 -60% + élevé / MWh fuel-gaz

### . Coûts Energie :

**F Elect. > F O<sub>2</sub> > F UM > F BT > F Boucle**

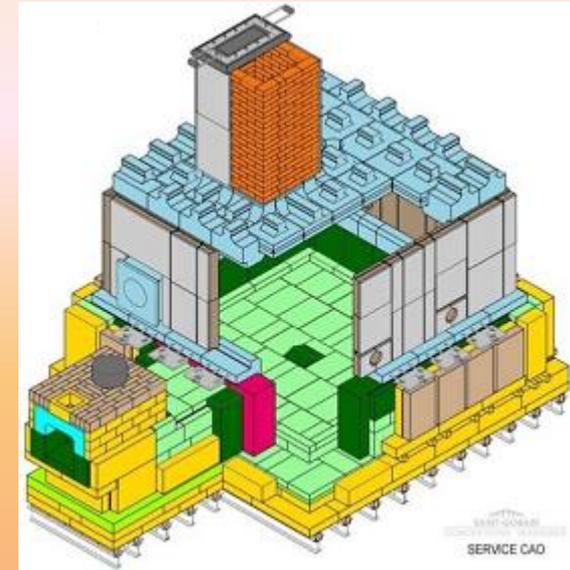
### . Coûts Dépollution :

**Fours Flammes > F O<sub>2</sub> > F Elect.**

## Performances comparées

Technologie	Four à boucle	Four à brûleurs transversaux	Four O <sub>2</sub>	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 O<sub>2</sub> > F Elect.

### . Consommation Energie :

UM > F BT > FO<sub>2</sub> > F Boucle > F Elect.

Mais Coût MWh O<sub>2</sub> et Elec. 50-60% + élevé / MWh fuel-gaz

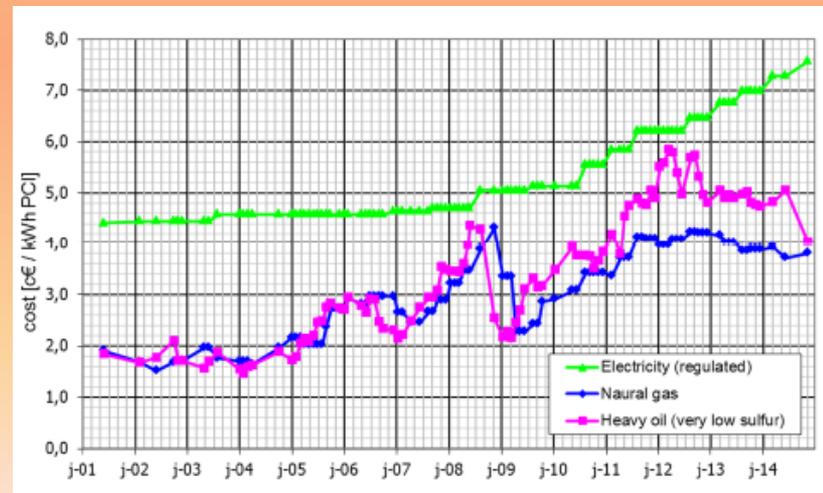
### . Coûts Energie :

F Elect. > F O<sub>2</sub> > F UM > F BT > F Boucle

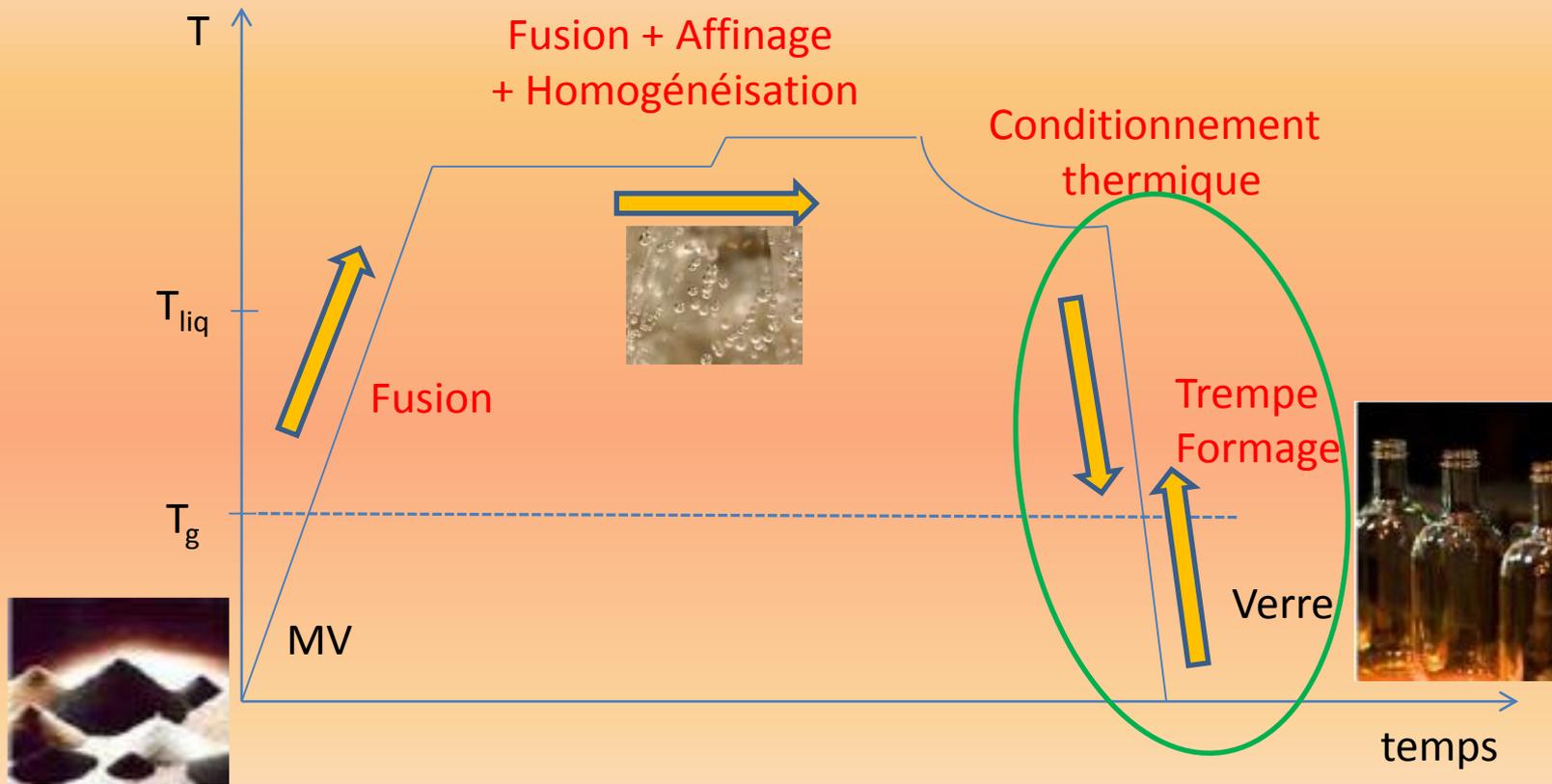
### . Coûts Dépollution :

Fours Flammes > F O<sub>2</sub> > 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

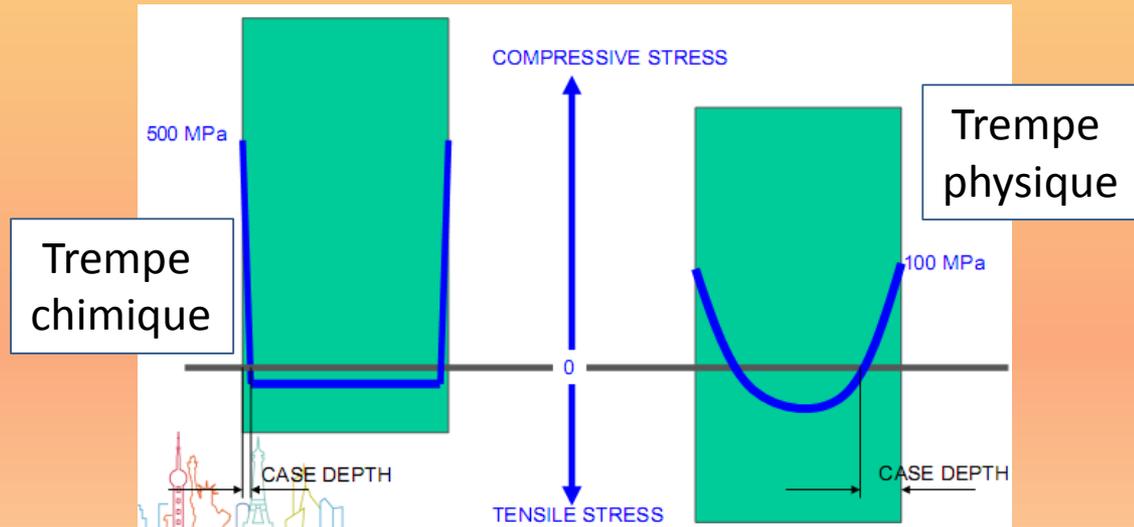
Renforcer les propriétés mécaniques des verres

## 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

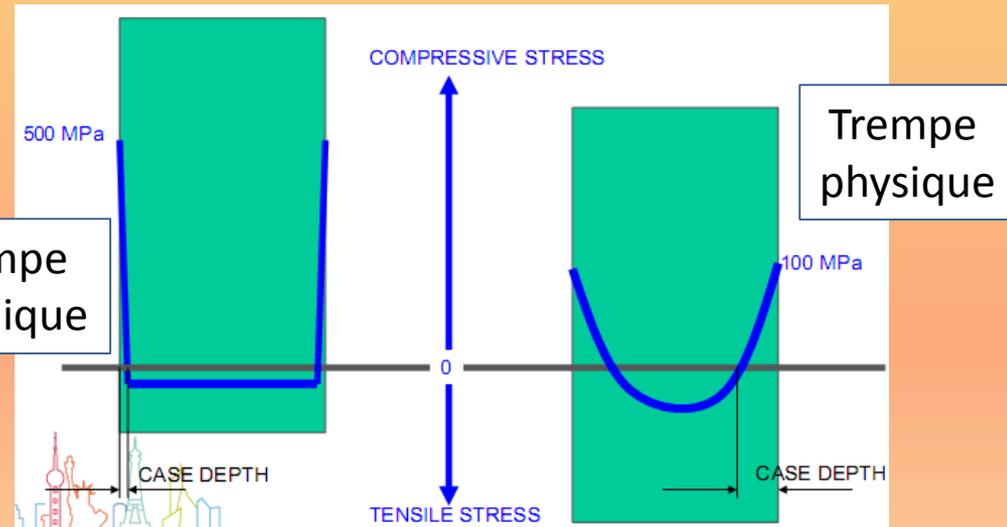
Renforcer les propriétés mécaniques des verres

## 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

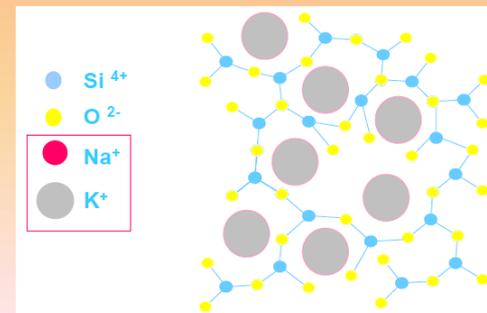
Echange ionique sous  $T_g$

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

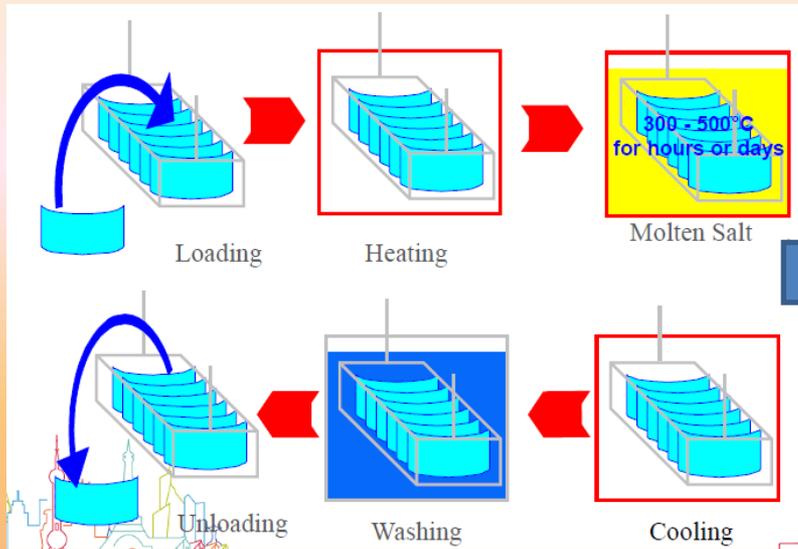
Peu de relaxation du réseau



**Surface en forte  
compression**



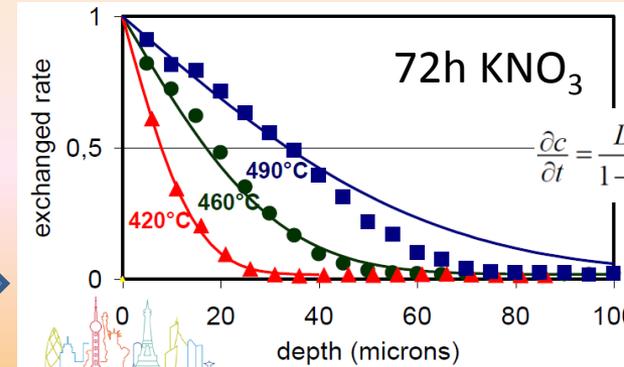
## Le procédé



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

⇒ Nécessité réduction coût (améliorations technologiques)

## L'échange ionique



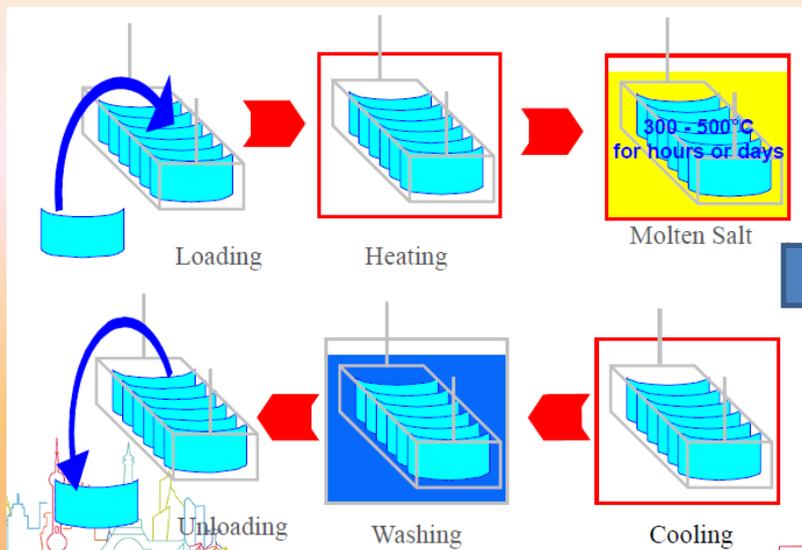
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_K}{1-\alpha c} \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\alpha}{1-\alpha c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right]$$

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

Composition du verre à échanger:

- doit contenir des alcalins (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>)
- doit contenir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- pas de gros cations divalents

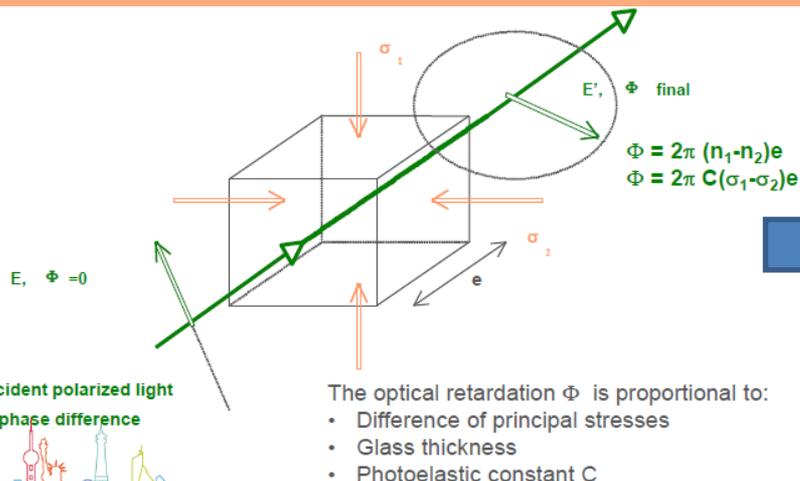
## Le procédé



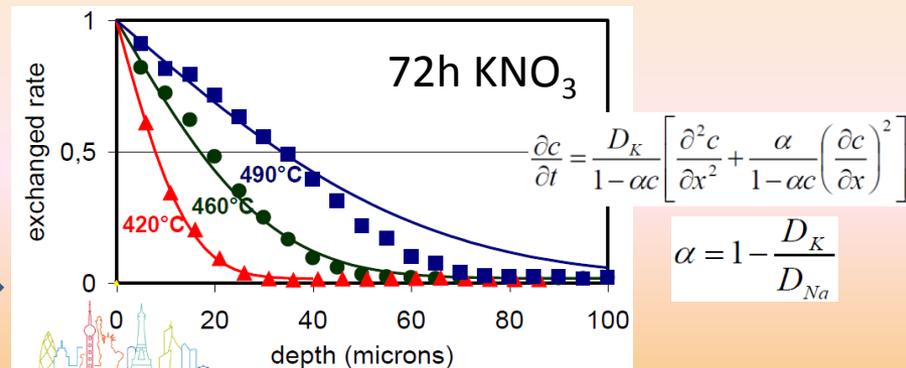
Inconvénients long et nb d'étapes important donc cher/ trempe physique

⇒ Nécessité réduction coût (améliorations technologiques)

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

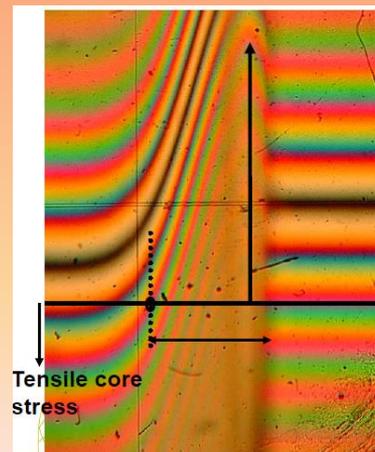


## L'échange ionique



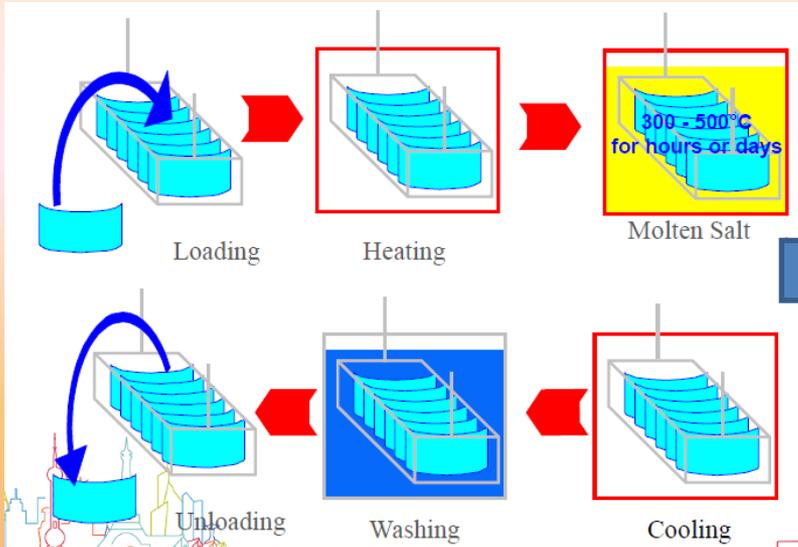
Composition du verre à échanger:

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



Polariscope

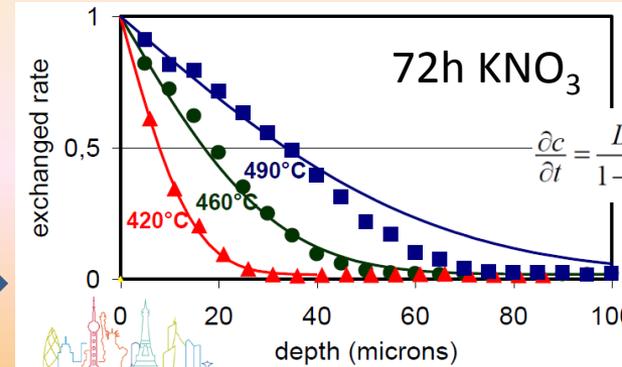
# Le procédé



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

⇒ Nécessité réduction coût (améliorations technologiques)

# L'échange ionique

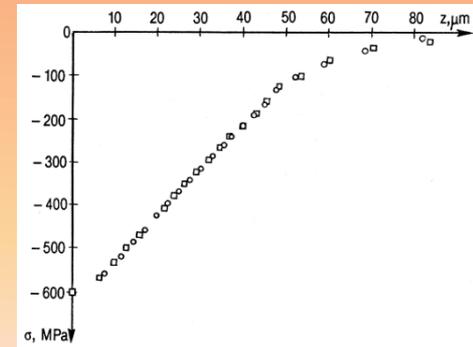
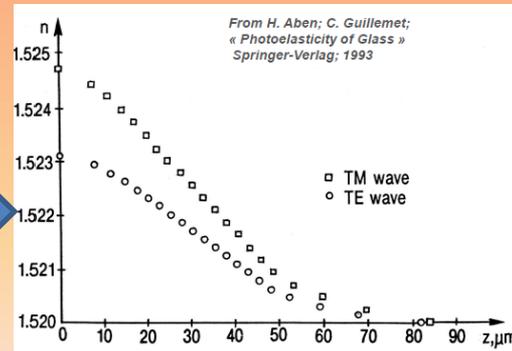
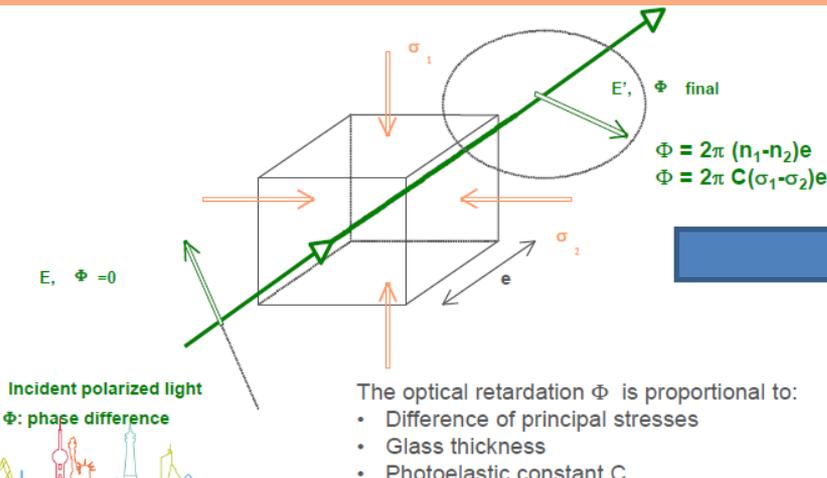


$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_K}{1 - \alpha c} \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\alpha}{1 - \alpha c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right]$$

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

Composition du verre à échanger:  
 - doit contenir des alcalins (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>)  
 - doit contenir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 - pas de gros cations divalents

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



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:

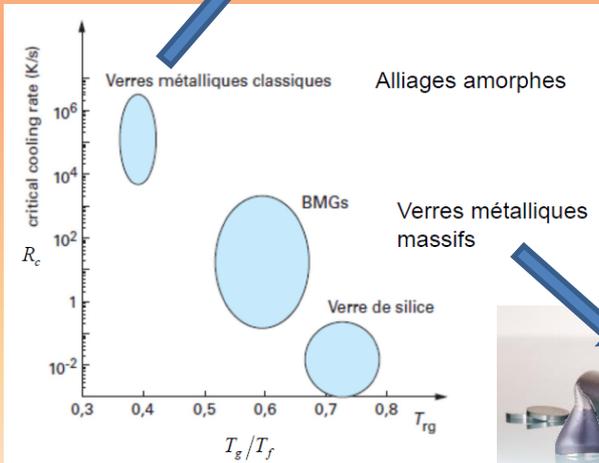
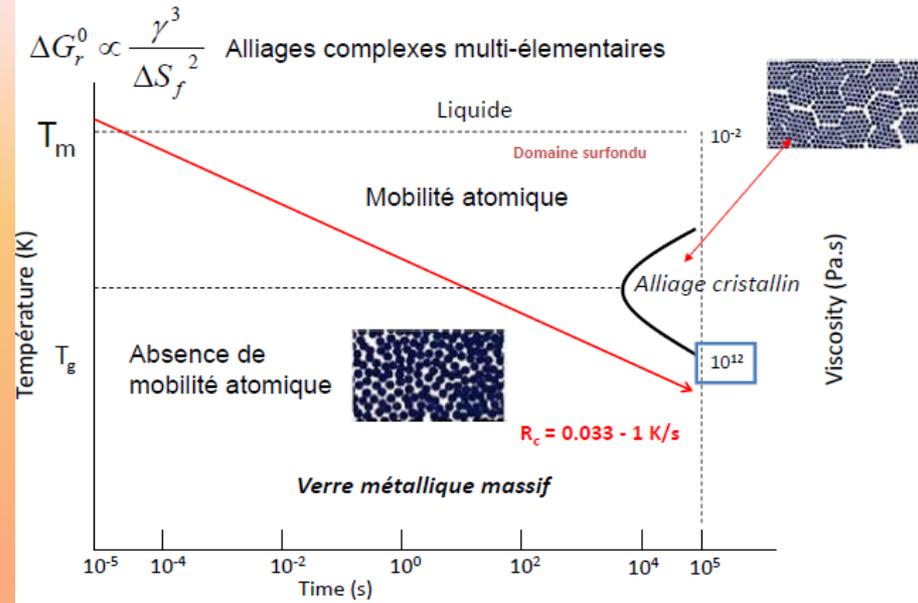
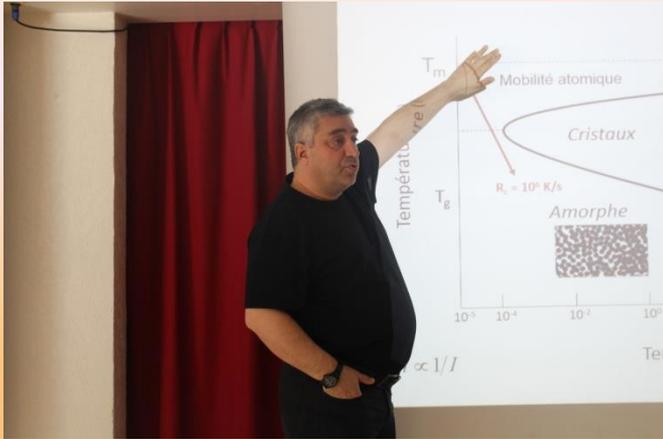
- Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

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

## Elaboration Propriétés Structure

### Elaboration

Trempe plus ou moins rapide suivant la composition  
(alliages)

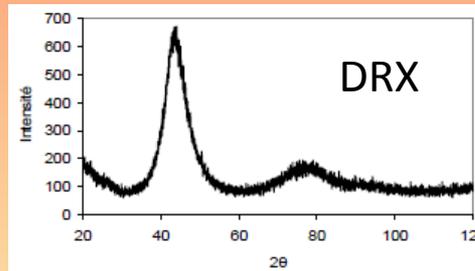
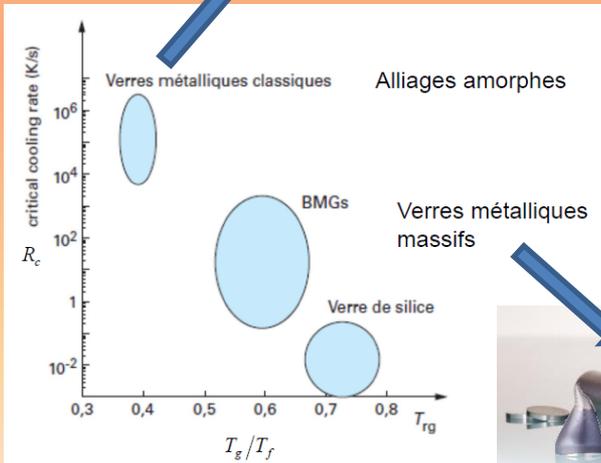
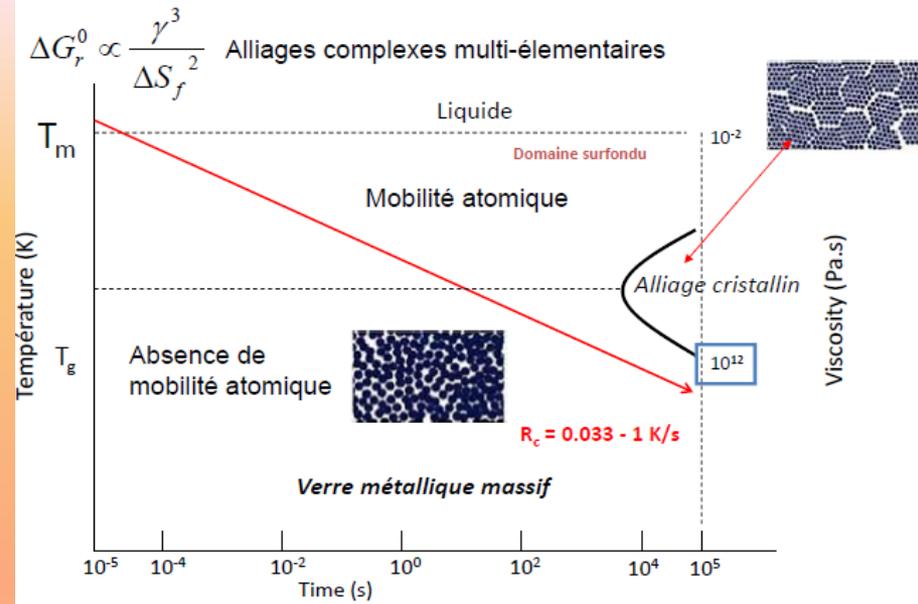
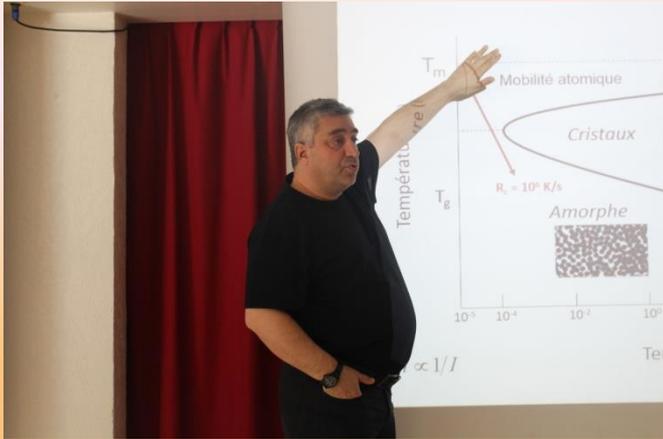


# Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)

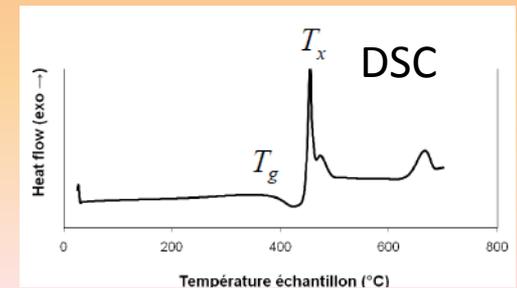
# Elaboration Propriétés Structure

## Elaboration

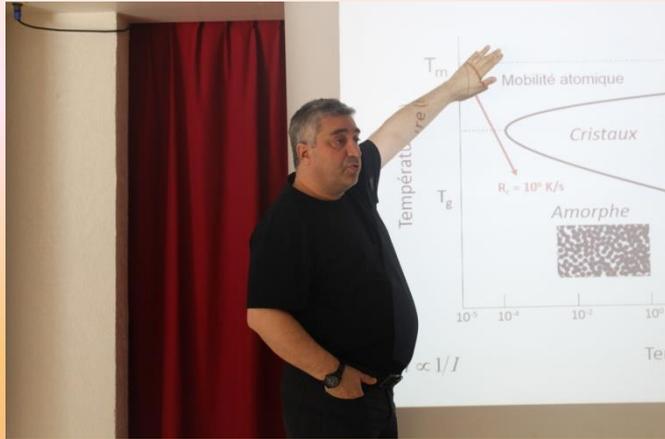
Trempe plus ou moins rapide suivant la composition  
(alliages)



De vrais verres



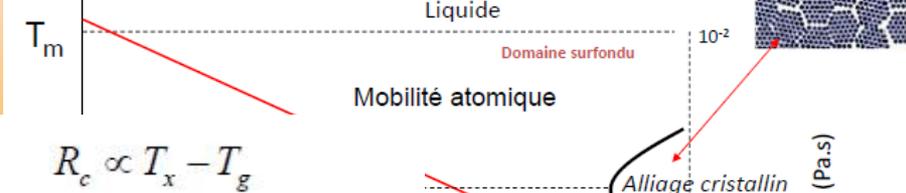
# Fusion et formage des verres métalliques (Yannick Champion, ICMPE, Thiais)



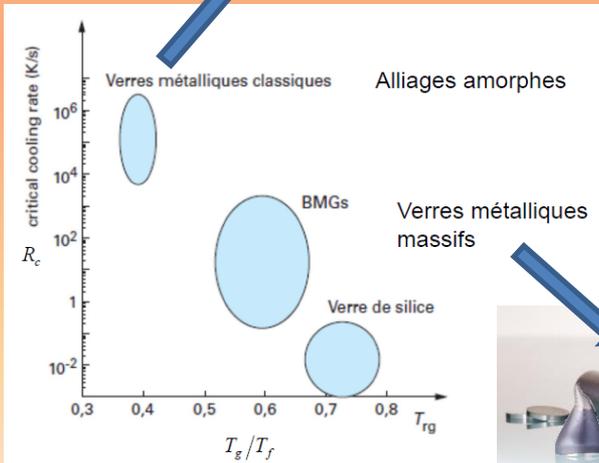
## Elaboration

Trempe plus ou moins rapide suivant la composition (alliages)

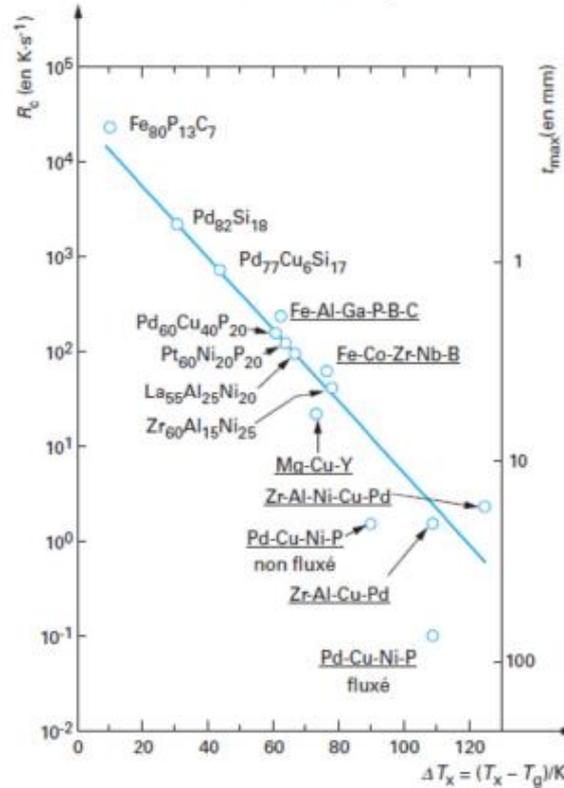
$$\Delta G_r^0 \propto \frac{\gamma^3}{\Delta S_f^2} \text{ Alliages complexes multi-élémentaires}$$



$$R_c \propto T_x - T_g$$



## Elaboration Propriétés Structure



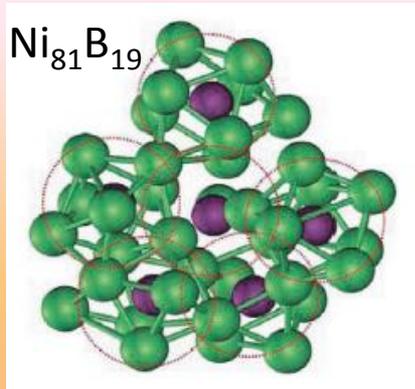
que massif



Viscosity (Pa.s)

# 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



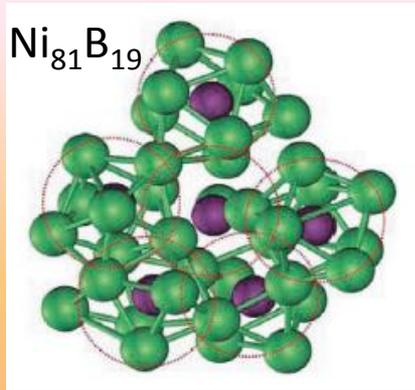
Barrière à la nucléation



↗ 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)

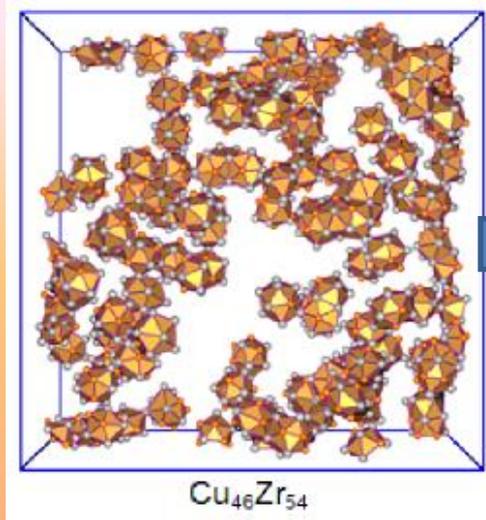
Structuration du liquide en clusters  
icosaédriques incompatibles avec un  
arrangement périodique  
à longue distance



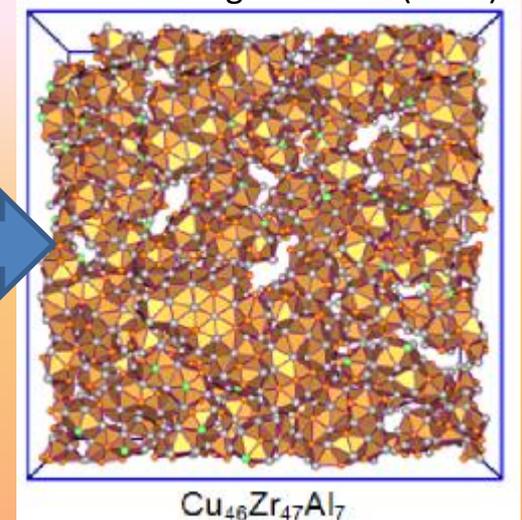
Barrière à la nucléation



↗ Facilité de vitrification



Cheng et al. PRL (2009)

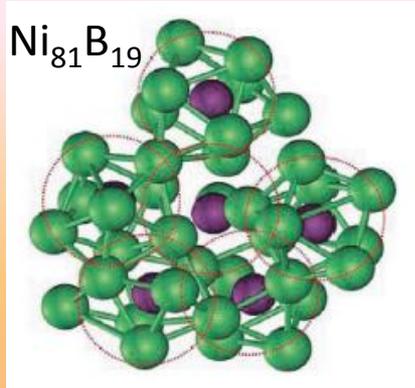


La substitution d'un peu de Zr par Al augmente la proportion  
d'icosaèdres réguliers  $\Rightarrow$  stabilité du verre avec Al

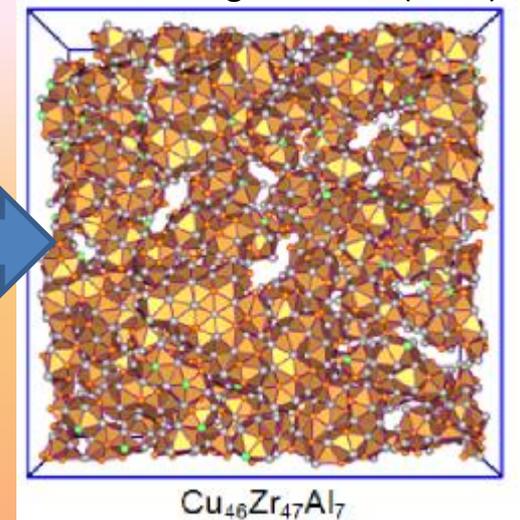
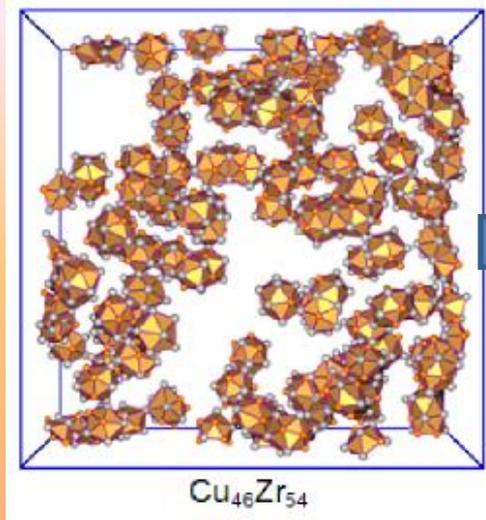
# Structure des verres métalliques

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

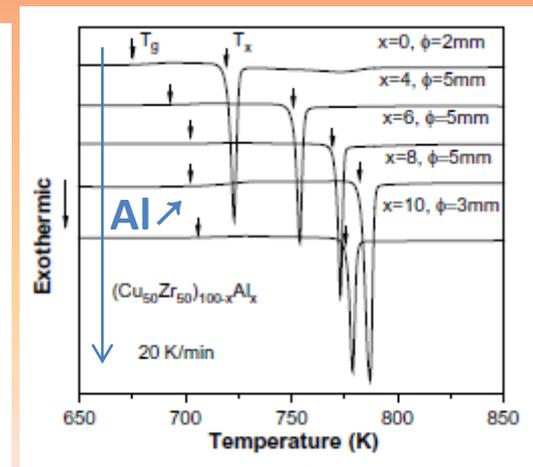
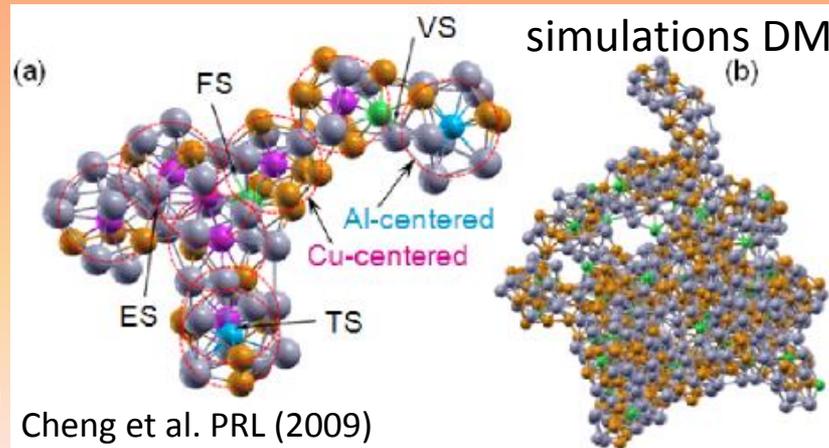
La substitution d'un peu de Zr par Al augmente la proportion d'icosaèdres réguliers  $\Rightarrow$  stabilité du verre avec Al



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 Henet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

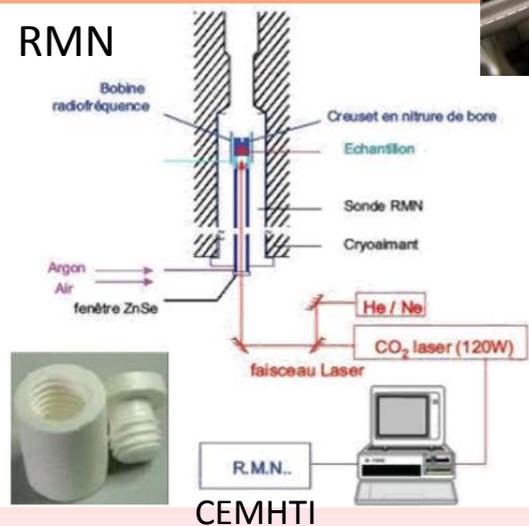
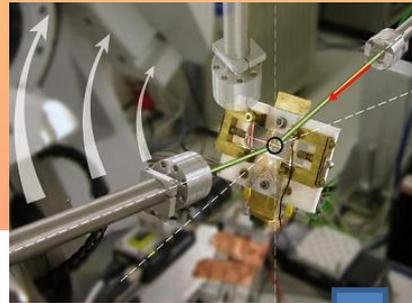
## Quelles études?

- 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

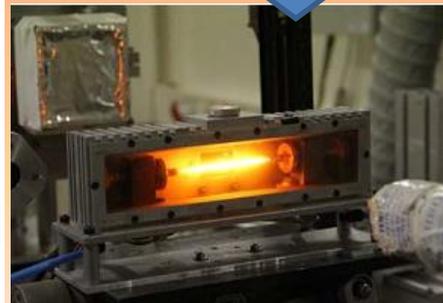


## Panorama des dispositifs de chauffage (électrique, laser)

### Avec contact



IPGP



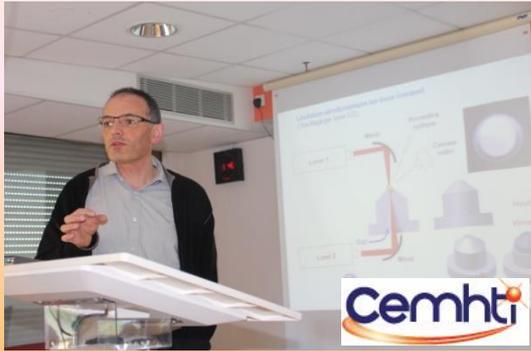
atmosphère contrôlée 1500-2500°C

# Les techniques de chauffage pour les études à haute température

(Louis Hennet, CEMHTI-CNRS, Orléans)

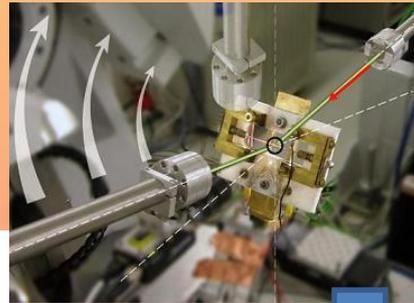
## Quelles études?

- 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

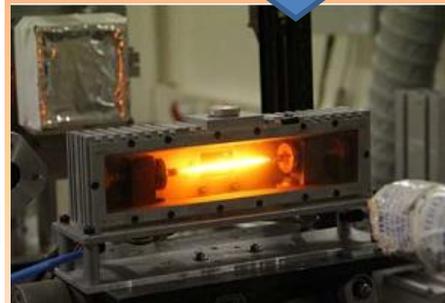


## Panorama des dispositifs de chauffage (électrique, laser)

### Avec contact

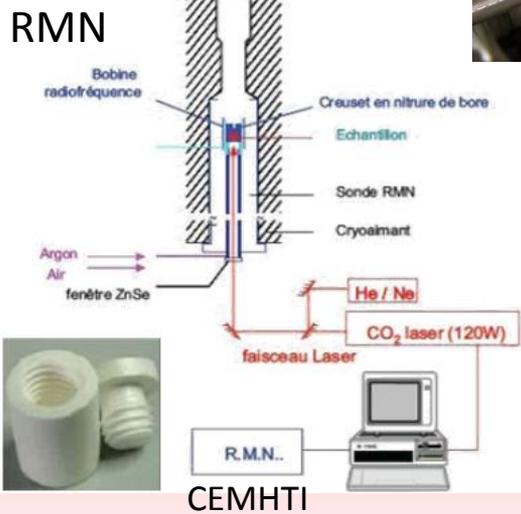
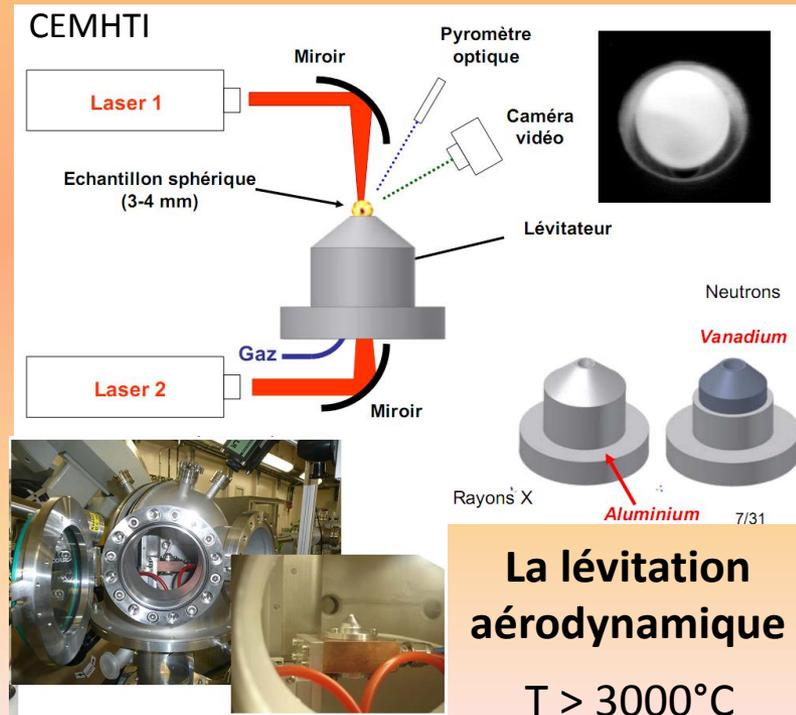


IPGP



atmosphère contrôlée 1500-2500°C

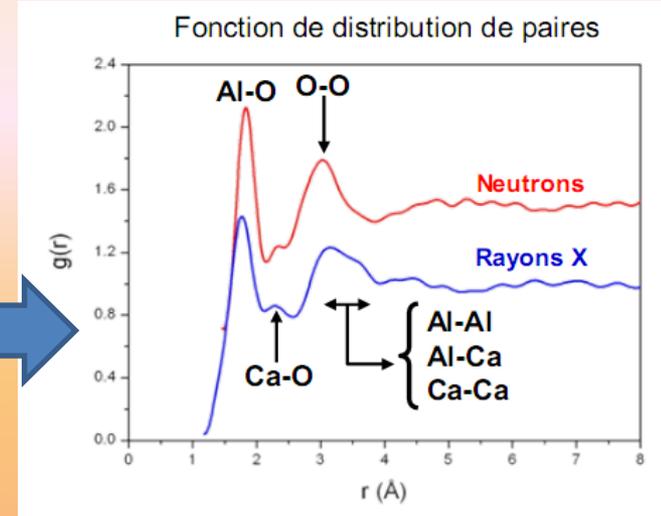
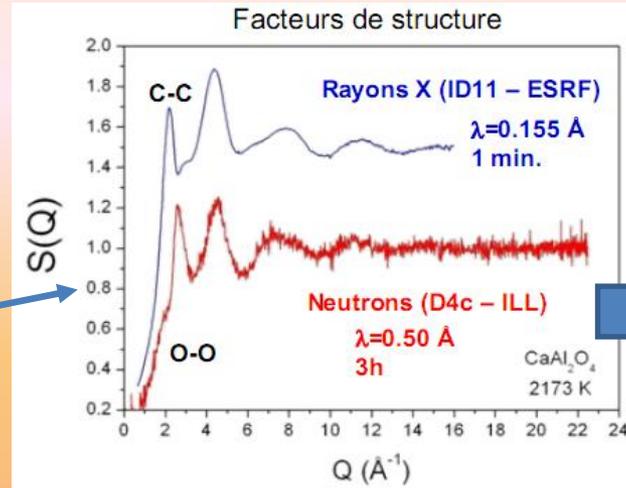
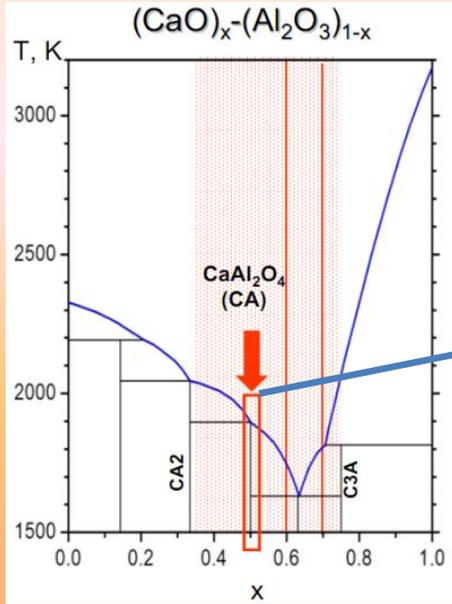
### Sans contact



**La lévitation  
aérodynamique**  
T > 3000°C

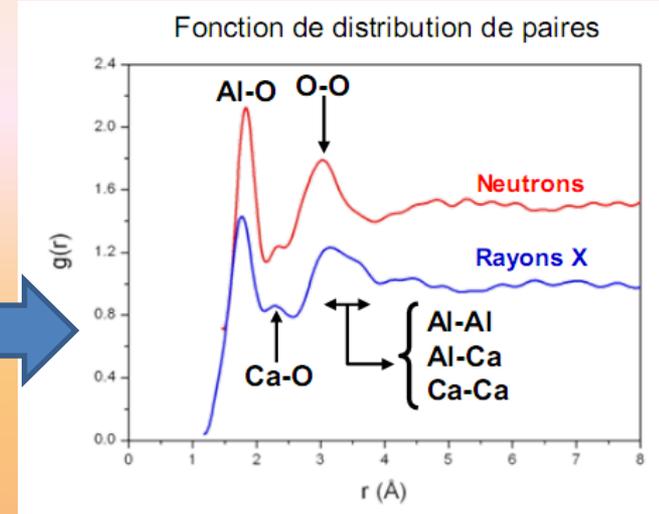
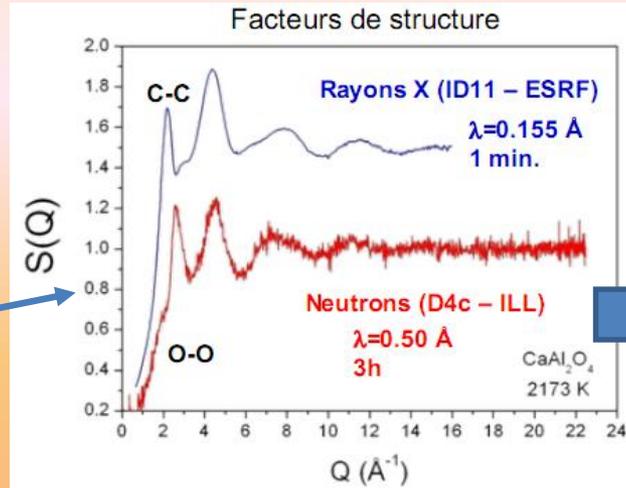
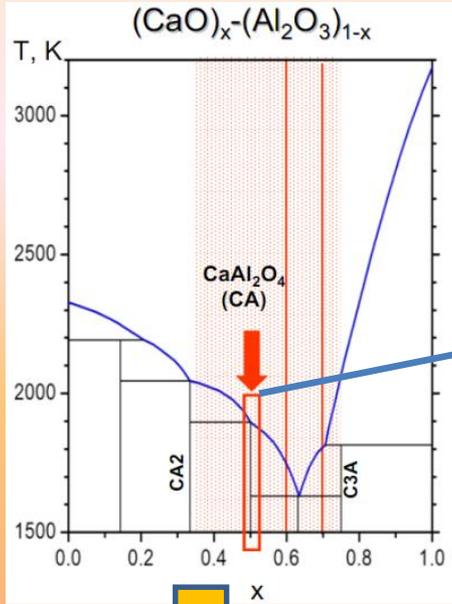
# Vitrification des systèmes très réfractaires (CEMHTI)

Structure de liquides à T donnée

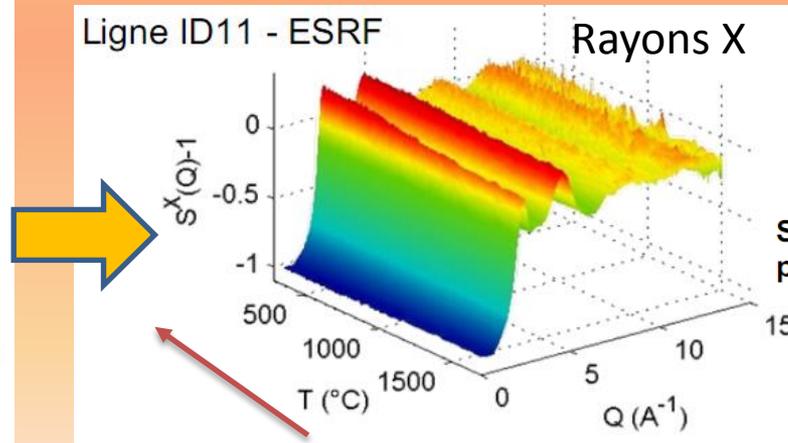
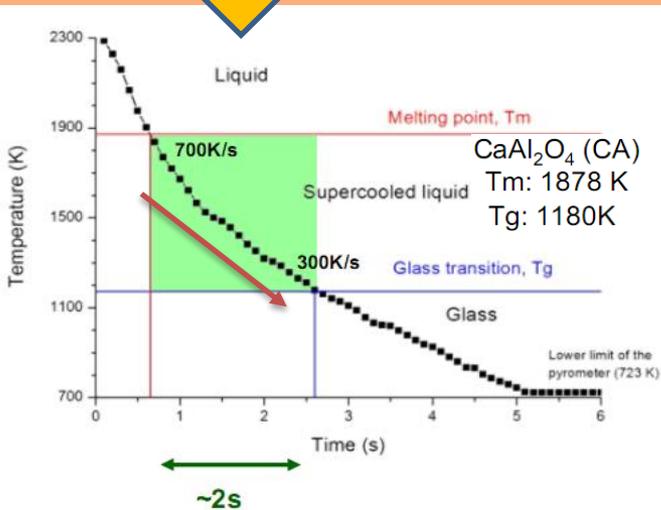


# Vitrification des systèmes très réfractaires (CEMHTI)

Structure de liquides à T donnée



Évolution de la structure de liquides lors de la trempe (→ 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 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )

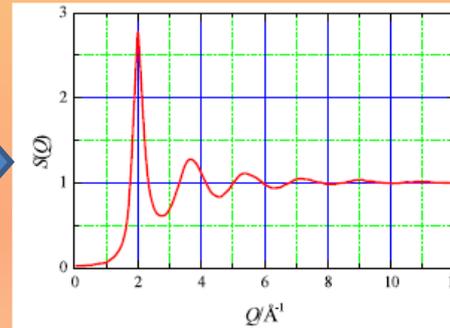
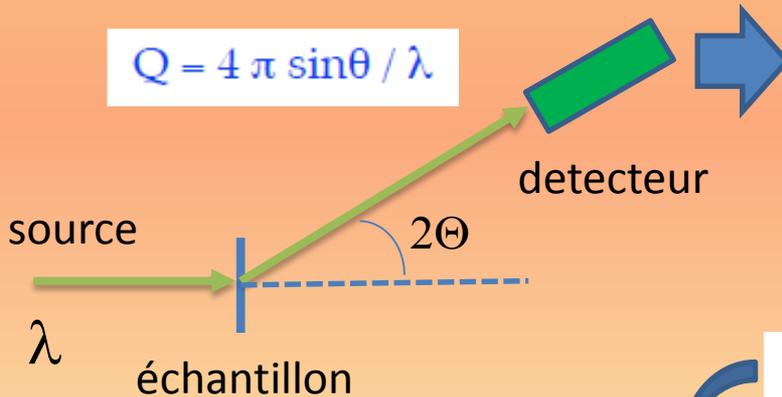
→ Tenter de relier les changements à l'évolution des propriétés

## 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,  $Q$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )

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

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

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

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 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )

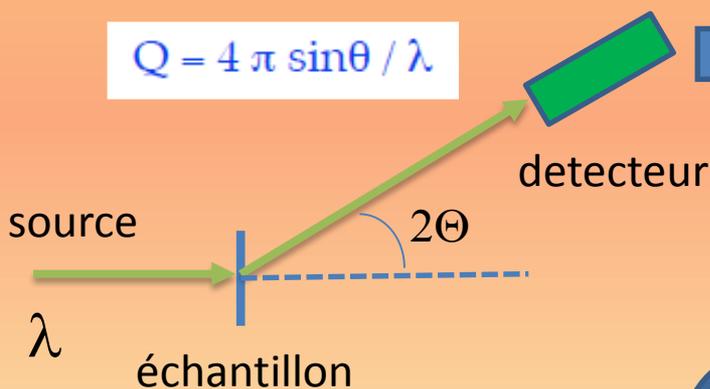
→ Tenter de relier les changements à l'évolution des propriétés

## Par quelles méthodes?

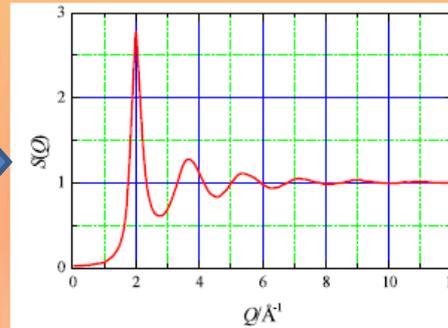
Diffusion neutrons/RX et absorption des RX

### Diffusion RX et neutrons

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



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



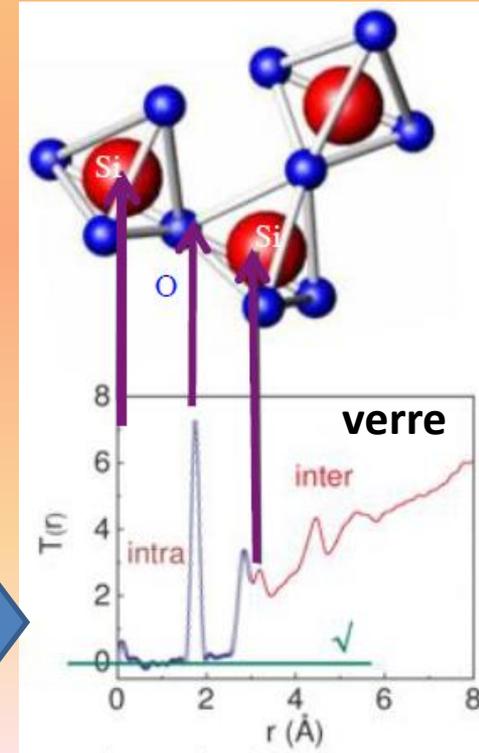
$S(Q)$  facteur de structure  
Espace réciproque,  $Q$  ( $\text{Å}^{-1}$ )

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

TF

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

$g(r)$  fonction de corrélation  
Espace réel,  $r$  ( $\text{Å}$ )



# 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  $\beta$  à une distance  $r$  d'un atome  $\alpha$

# 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

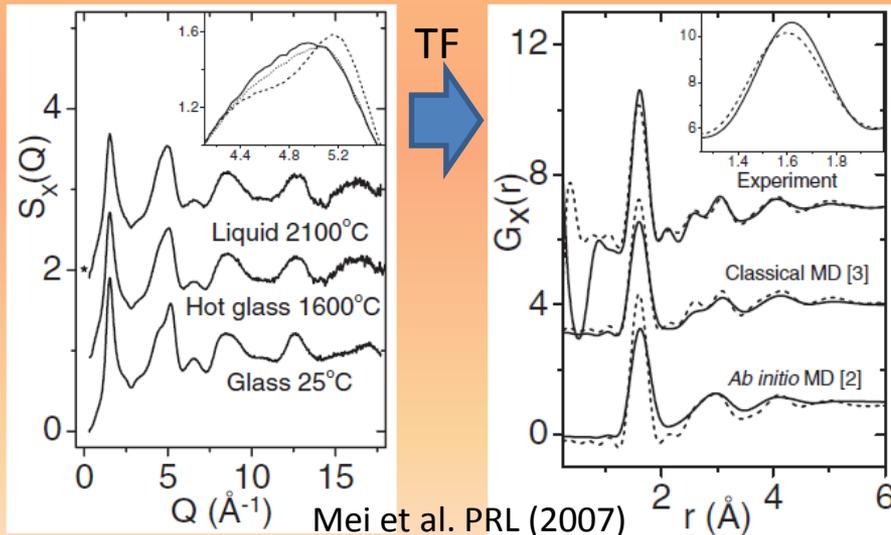
TF

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

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

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

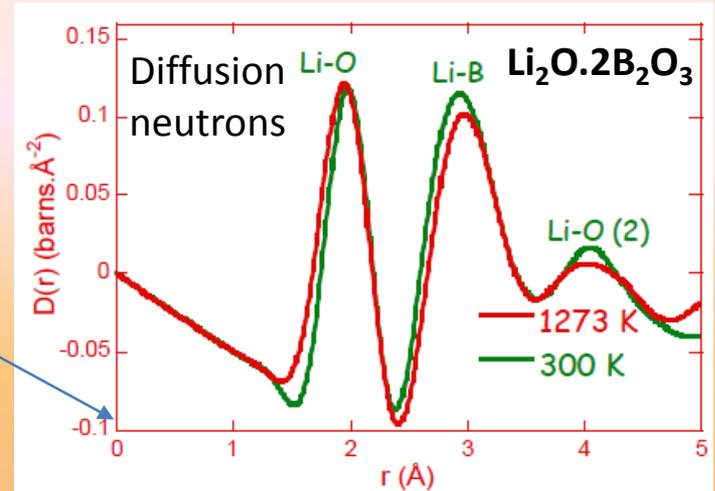
$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$$

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

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

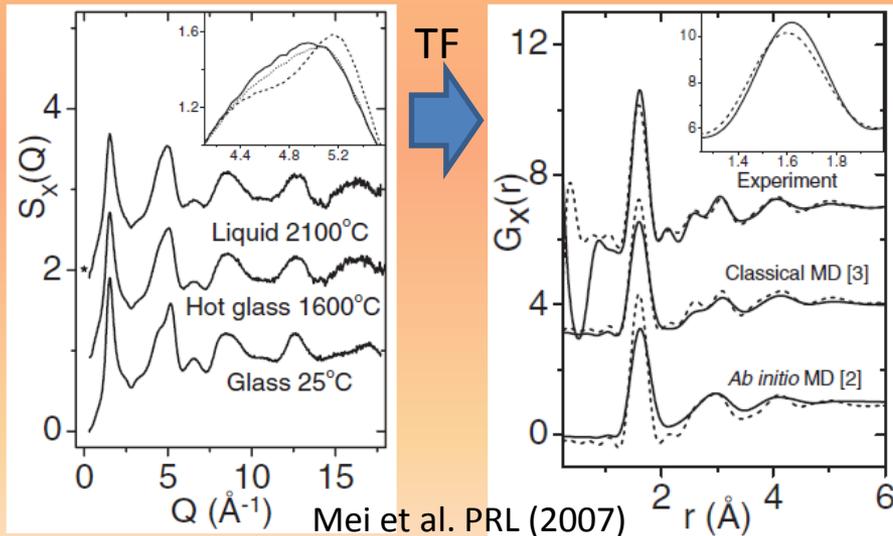
$g_{\alpha\beta}(r)$  probabilité de trouver un atome  $\beta$  à une distance  $r$  d'un atome  $\alpha$



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



Mei et al. PRL (2007)

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

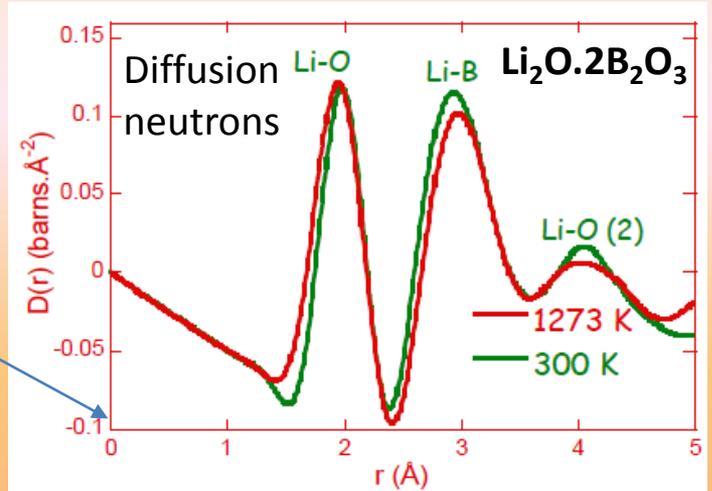
Facteurs de structure partiels

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  $\beta$  à une distance  $r$  d'un atome  $\alpha$



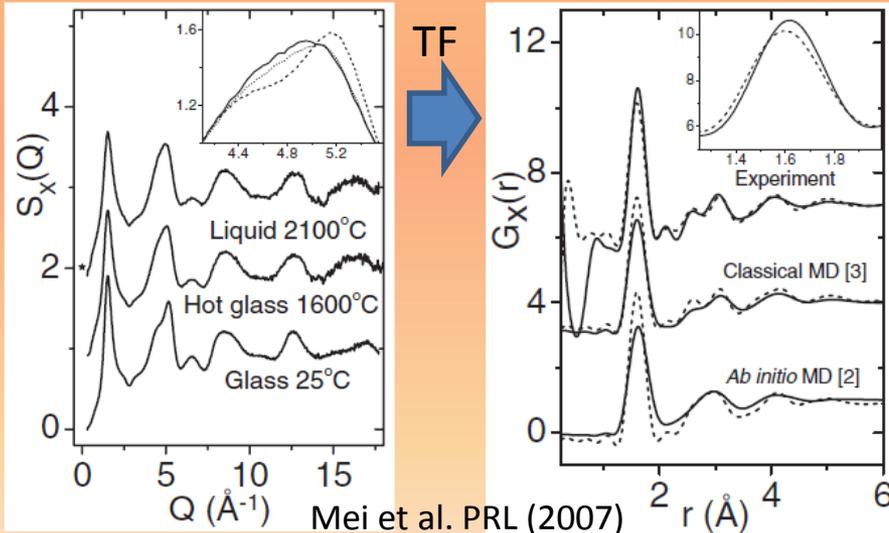
Li

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)

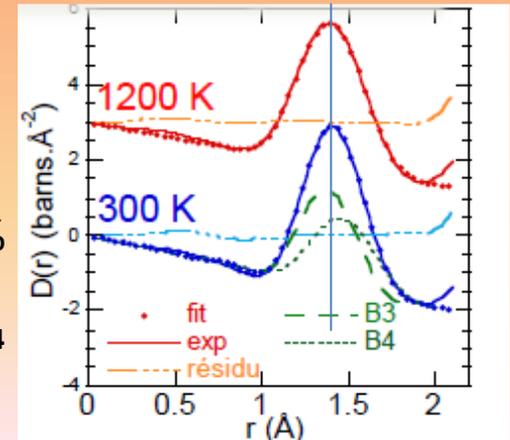


T ↑

30%

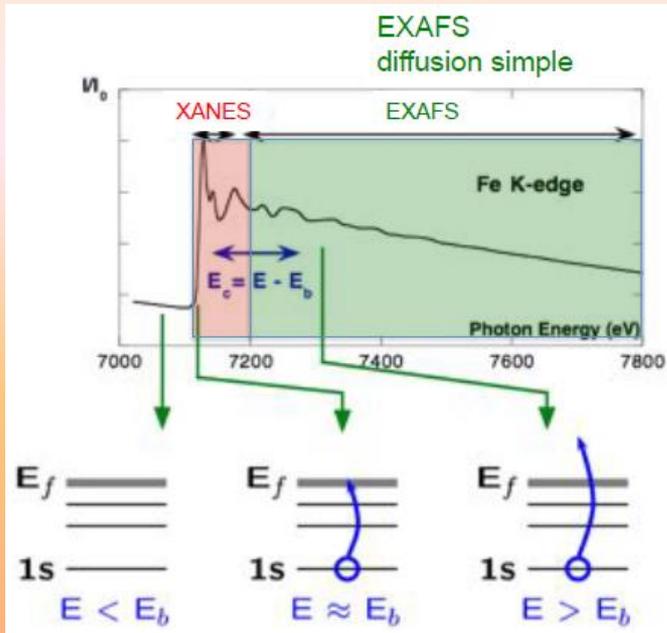
46%

BO<sub>4</sub>



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

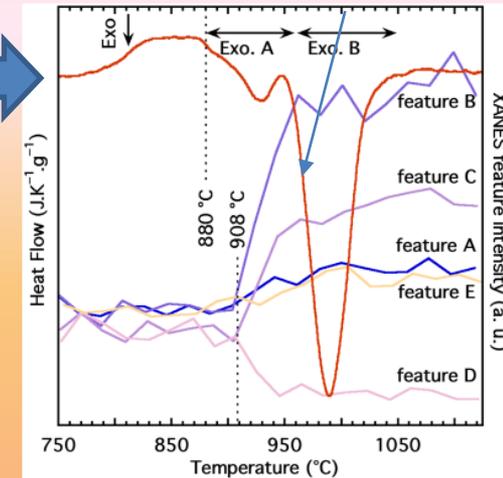
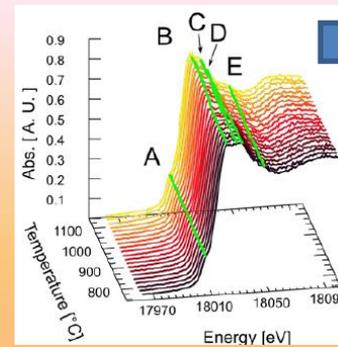
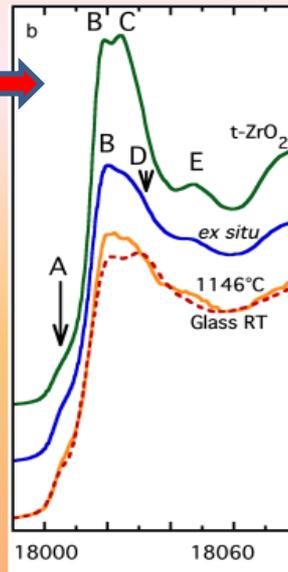
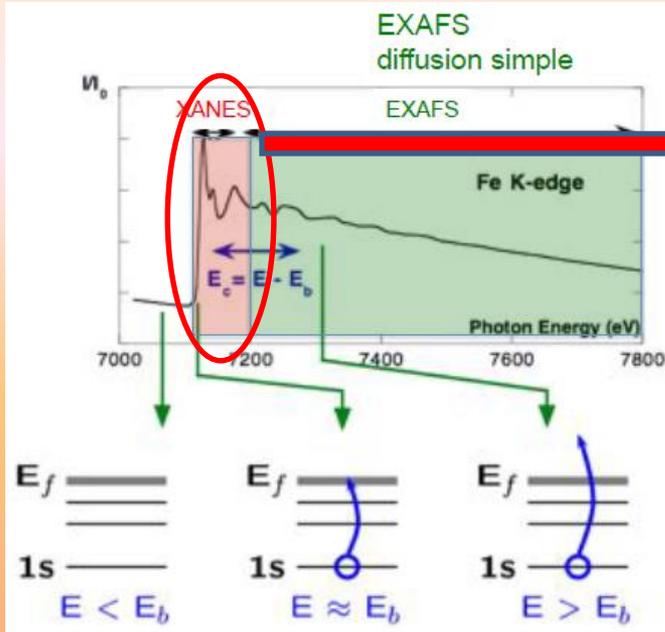
# Absorption RX à haute T (synchrotron)



# Absorption RX à haute T (synchrotron)

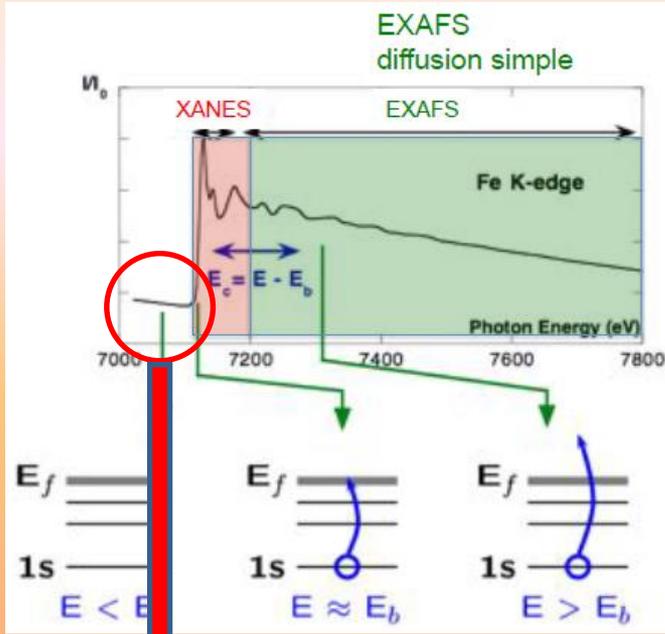
## Suivi de l'environnement de Zr (XANES seuil K)

$\beta$  quartz-(Mg-Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

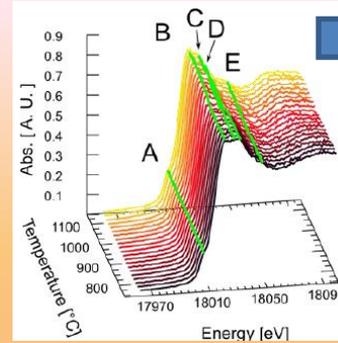
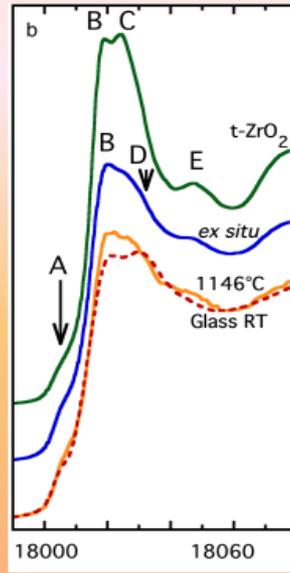


Dargaud et al., J. Am. Ceram. Soc. 93(2010)342

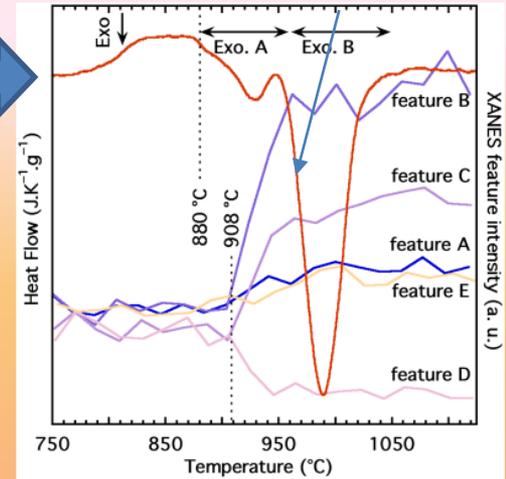
# Absorption RX à haute T (synchrotron)



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

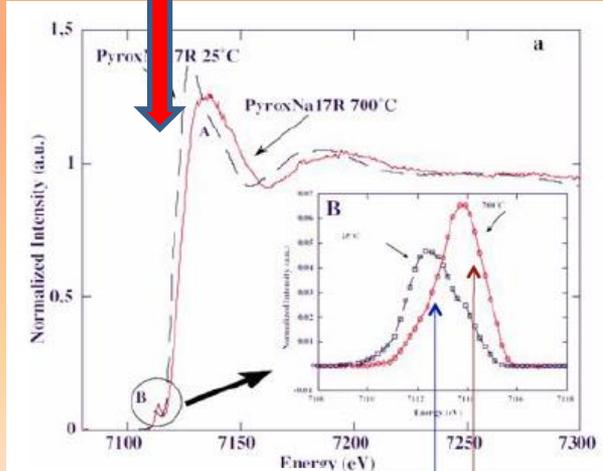


## $\beta$ quartz-(Mg-Zn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



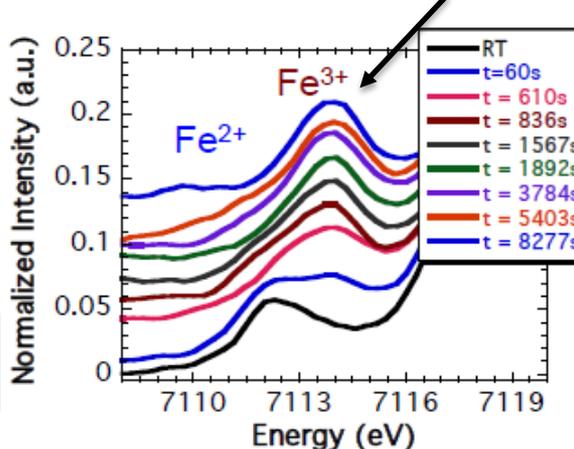
Dargaud et al., J. Am. Ceram. Soc. 93(2010)342

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

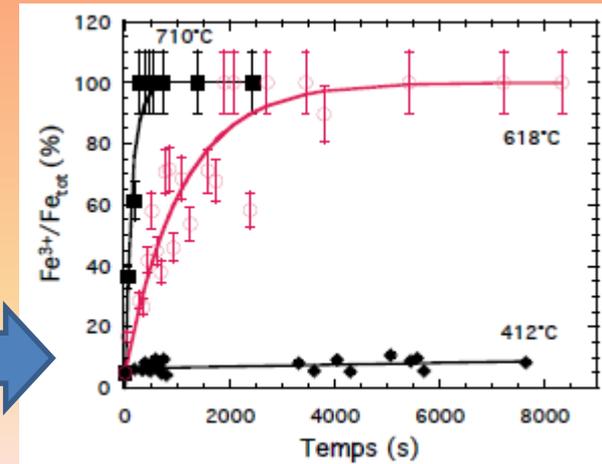


Pré-seuil varie avec la coordination (intensité) et l'état redox (position)

## 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 24.3050																	Al 26.9815386	Si 28.0855	P 30.973761998	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 58.933195	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 138.90549	Hf 178.49	Ta 180.94788	W 183.84	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.222	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 232.03772	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]										

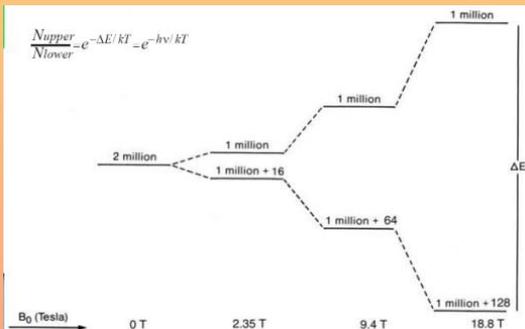
## Observability

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

Numerous possibly sensitive nuclei but few easily observed

The most usually observed are «light» nuclei

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



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 1.00794																		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 24.304																	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 44.9559116	Ti 47.867	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938044	Fe 55.845	Co 58.933195	Ni 58.6934	Cu 63.546	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.630	As 74.9216	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 117.904	Sb 121.757	Te 127.603	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 192.222	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]	Ra [226]	Ac [227]	Rf [261]	Db [262]	Sg [263]	Bh [264]	Hs [265]	Mt [266]	[269]	[271]	[272]	[273]	[274]										
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
Ce 140.12	Pr 140.90768	Nd 144.24	Pm [145]	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.92534	Dy 162.50	Ho 164.93032	Er 167.259	Tm 168.93421	Yb 173.05468	Lu 174.96708										
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]										

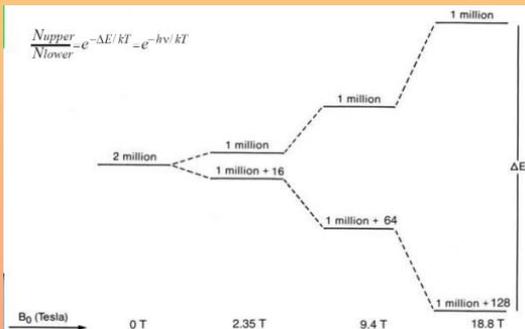
## Observability

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

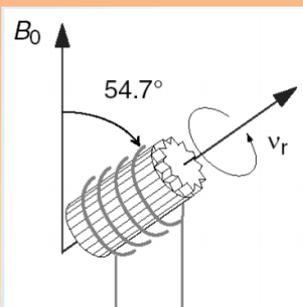
Numerous possibly sensitive nuclei but few easily observed

The most usually observed are «light» nuclei

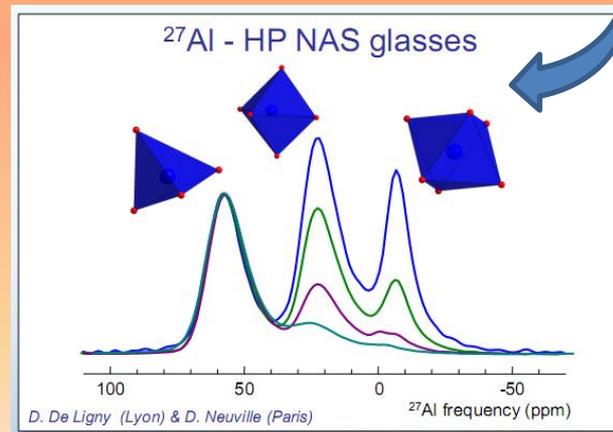
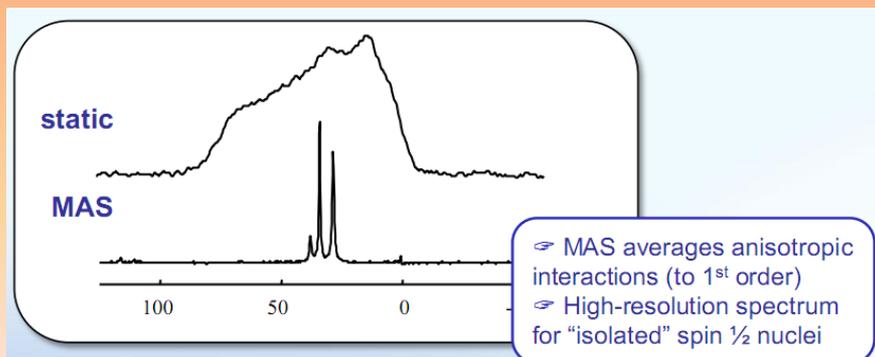
- ❖  $I=1/2$  :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$
- ❖  $I=3/2$  :  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^7\text{Li}$
- ❖  $I=5/2$  :  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{17}\text{O}$



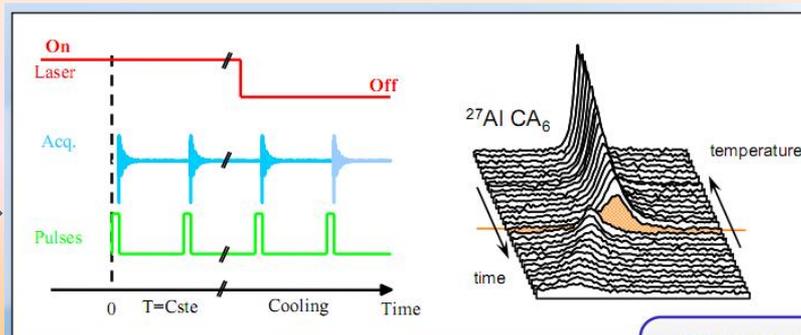
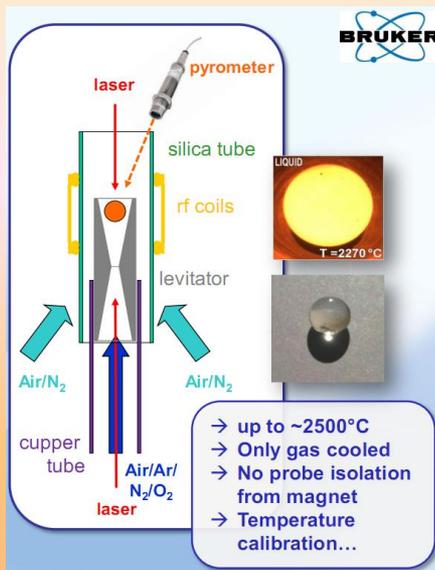
Une technique peu sensible...



## Les verres



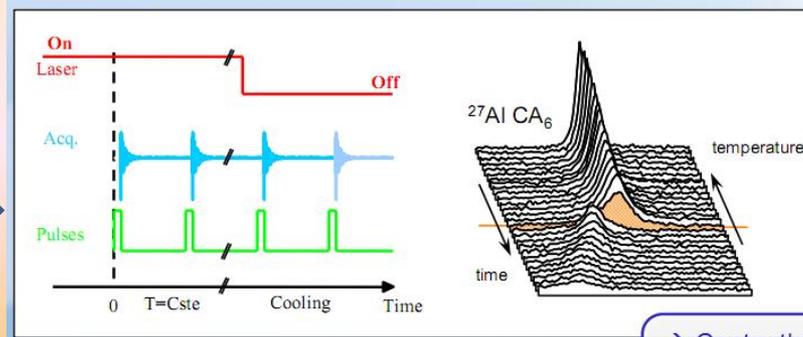
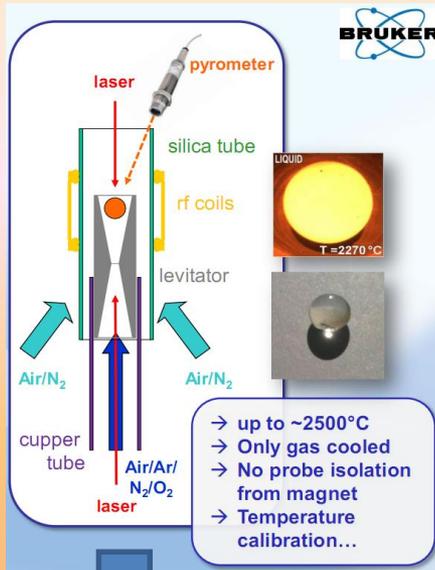
# Les verres et liquides à haute T: informations structurales et dynamiques



Suivi de l'évolution du spectre au cours du refroidissement

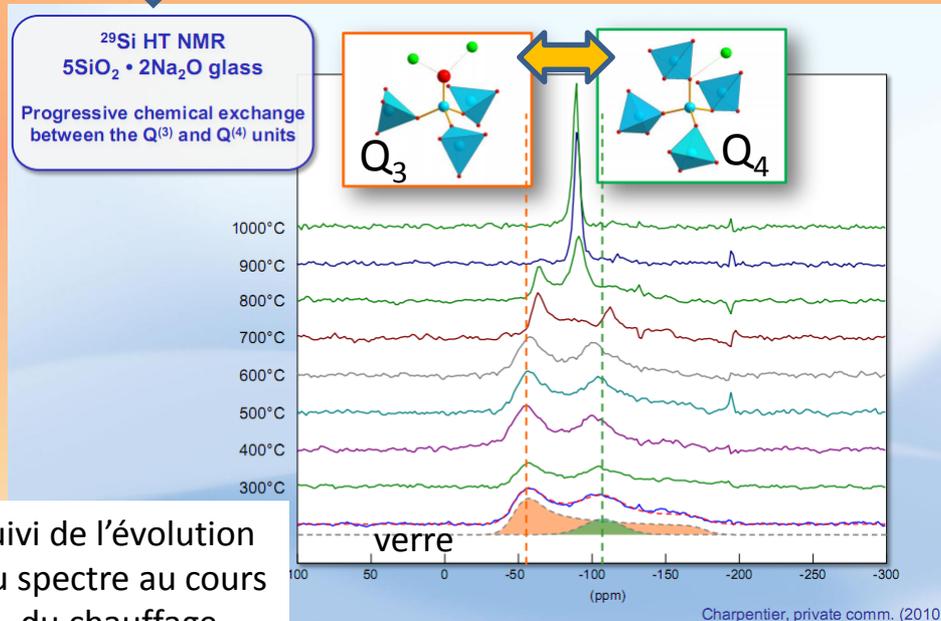
- Contactless technology
- Up to 2500°C
- Time resolved experiments

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



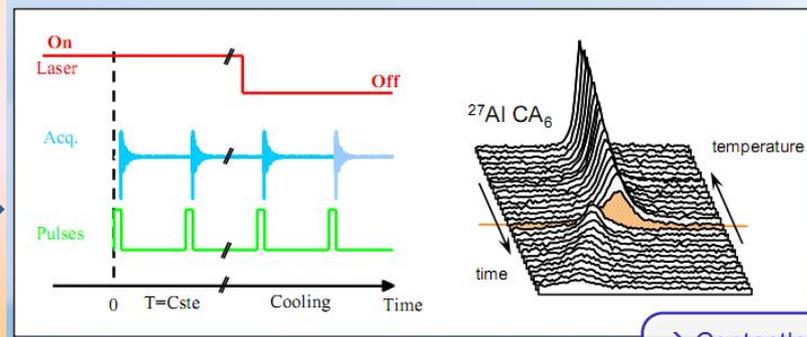
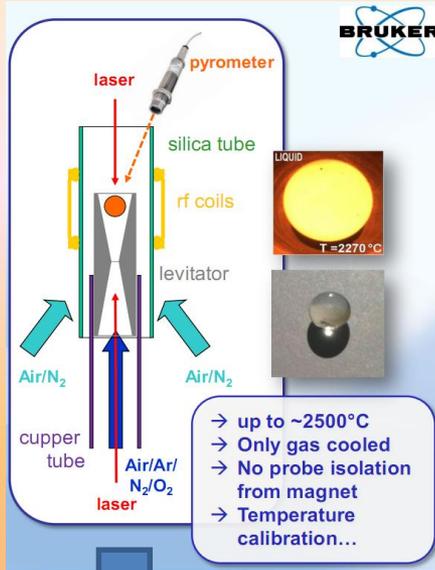
Suivi de l'évolution du spectre au cours du refroidissement

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



Suivi de l'évolution du spectre au cours du chauffage

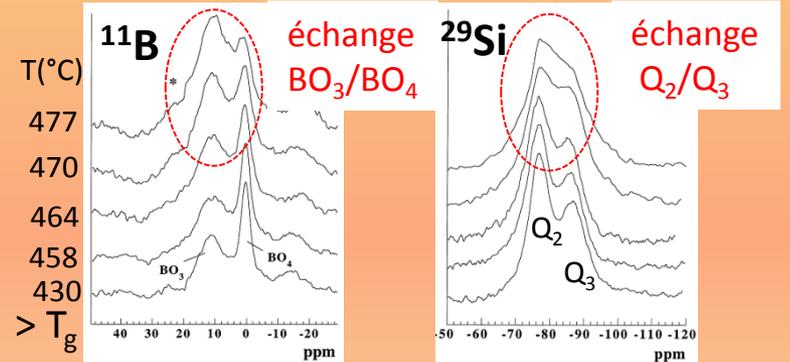
# Les verres et liquides à haute T: informations structurales et dynamiques



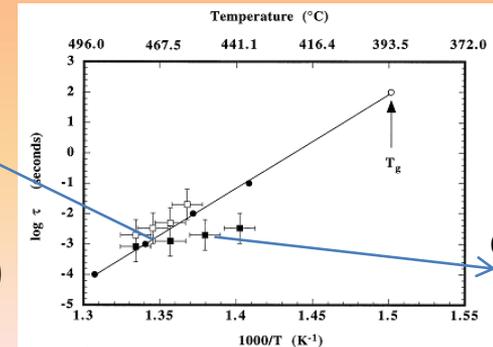
Suivi de l'évolution du spectre au cours du refroidissement

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

## verre borosilicate de Na (RMN MAS)

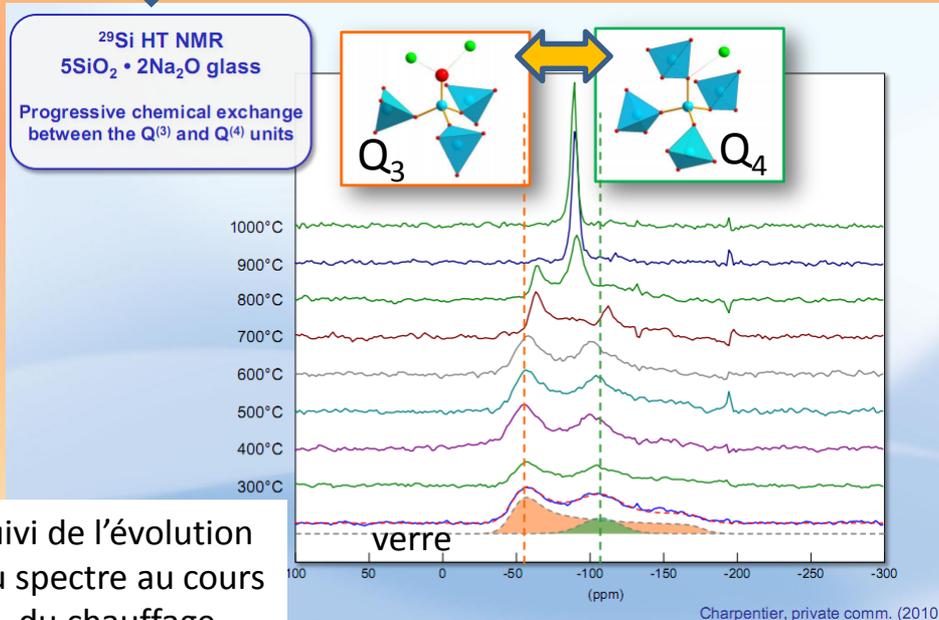


couplage échange-viscosité (Si-O, B-O)



découplage (Si-O)

Stebbins et al. JNCS 1998



Suivi de l'évolution du spectre au cours du chauffage

### **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-SiO<sub>2</sub> (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

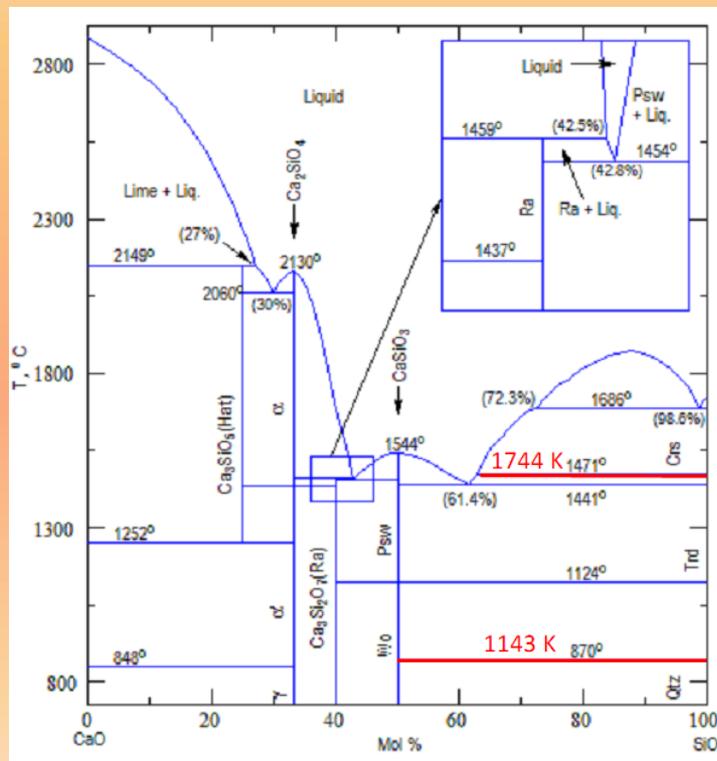
- Calorimétrie -  $T_g$  (Pierre Benigni, IM2MP Université d'Aix-Marseille)
- Diagramme de phase : Calculs sur le système  $\text{CaO-SiO}_2$  (Stéphane Gossé, CEA Saclay)

# 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

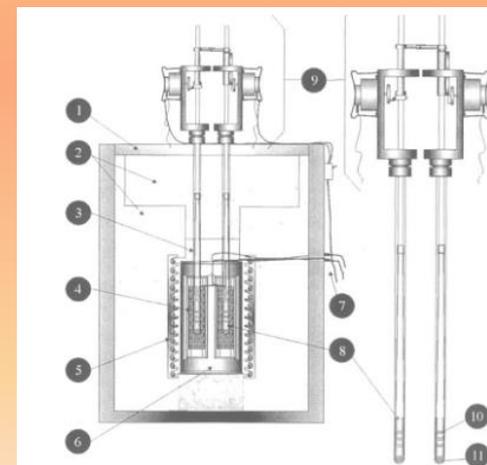
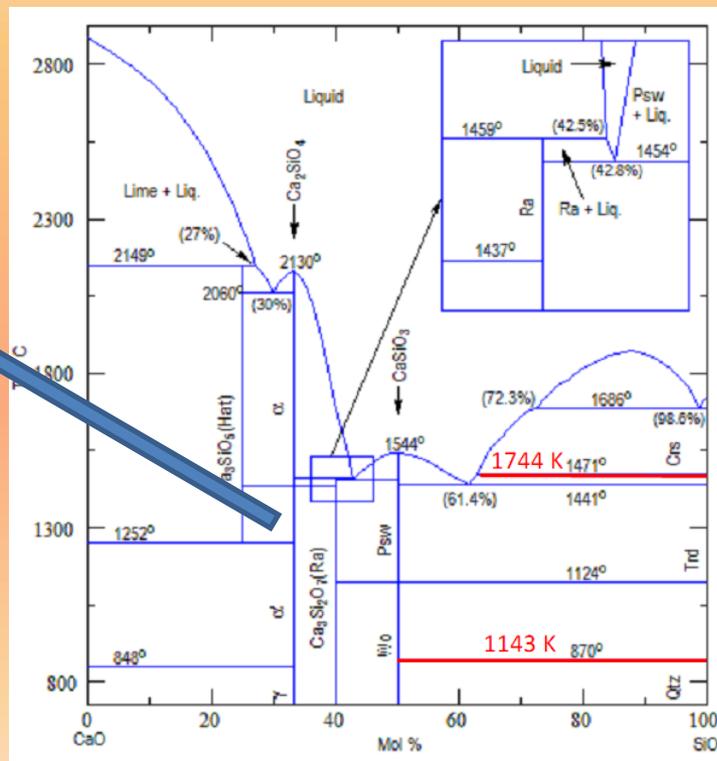
Calorimétrie

(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

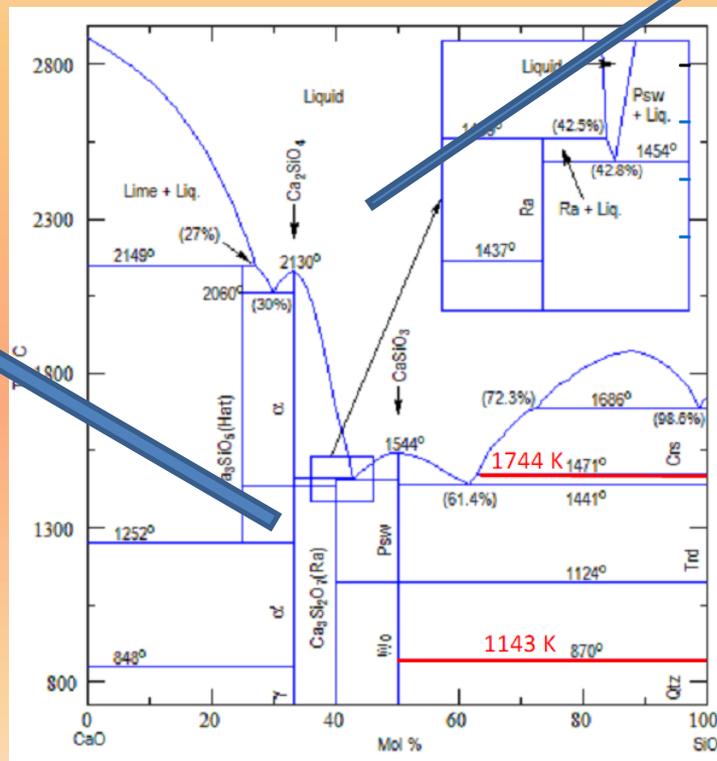
(chute, adiabatique)

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)

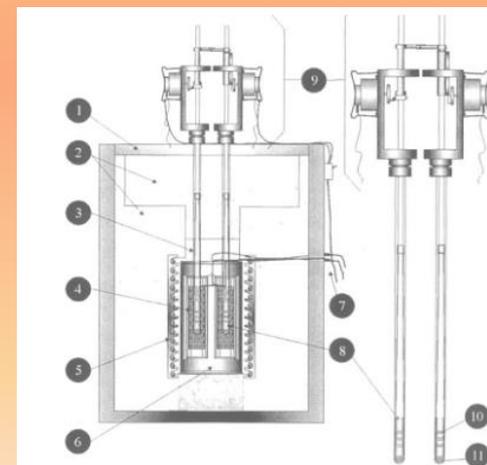
$$G_m = \sum_i x_i \mu_i$$

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)**



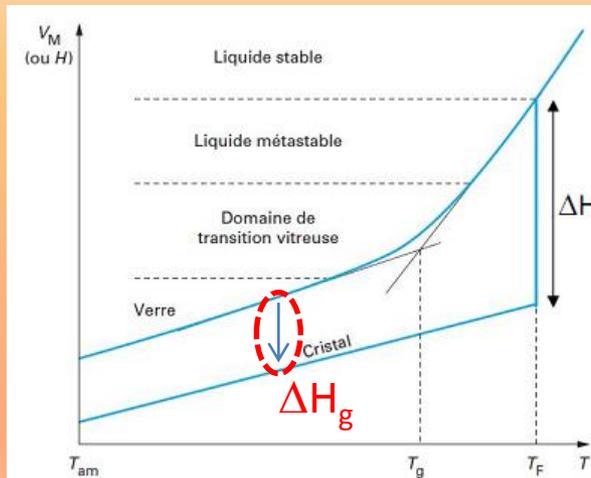
$\Delta H_{\text{formation}}$ ,  $\Delta H_g$ ,  $S_g(0)$  entropie résiduelle,  $C_p$   
 $T_g$  (ATD, DSC, méthode thermo)

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



$\Delta H_{\text{formation}}$ ,  $\Delta H_g$ ,  $S_g(0)$  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



$\Delta H_g$  gelée dans le verre

- |                       |                 |                |
|-----------------------|-----------------|----------------|
| (1) Verre + Solvant   | → Solution      | $(\Delta l_g)$ |
| (2) Cristal + Solvant | → Solution      | $(\Delta l_c)$ |
| (1)–(2)               | Verre → Cristal | $(\Delta H_g)$ |

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

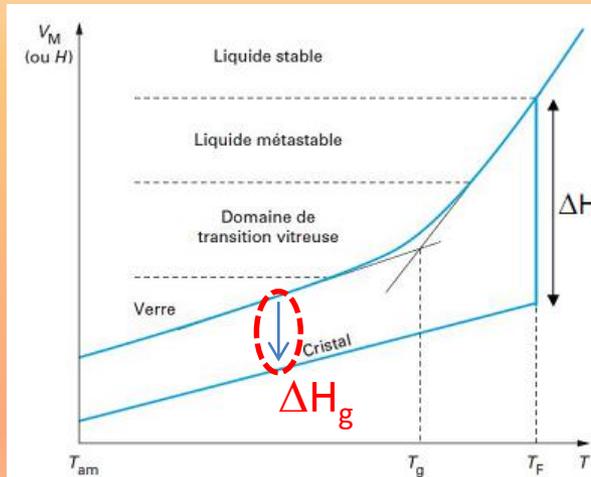
Calorimétrie de dissolution

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



$\Delta H_{\text{formation}}$ ,  $\Delta H_g$ ,  $S_g(0)$  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

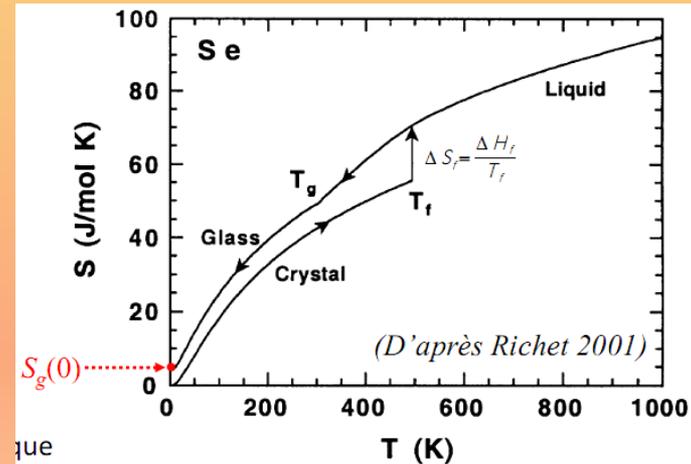


$\Delta H_g$  gelée dans le verre

- (1) Verre + Solvant  $\rightarrow$  Solution ( $\Delta l_g$ )
- (2) Cristal + Solvant  $\rightarrow$  Solution ( $\Delta l_c$ )
- (1)-(2) Verre  $\rightarrow$  Cristal ( $\Delta H_g$ )

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

Calorimétrie de dissolution

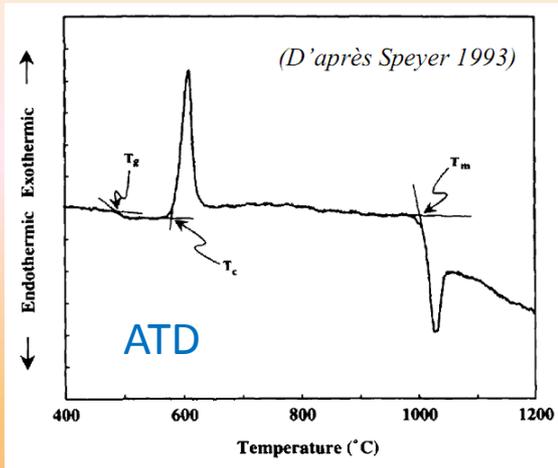


$$S_g(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{pc}}{T} dT + \Delta S_f + \int_{T_f}^{T_g} \frac{C_{pl}}{T} dT + \int_{T_g}^0 \frac{C_{pg}}{T} dT$$

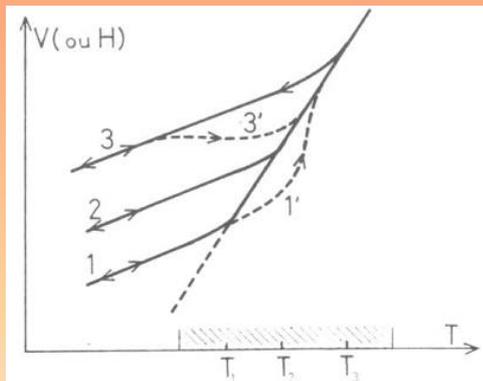
Cycle thermodynamique  
Calorimétrie

# Détermination de Tg

## analyse thermique



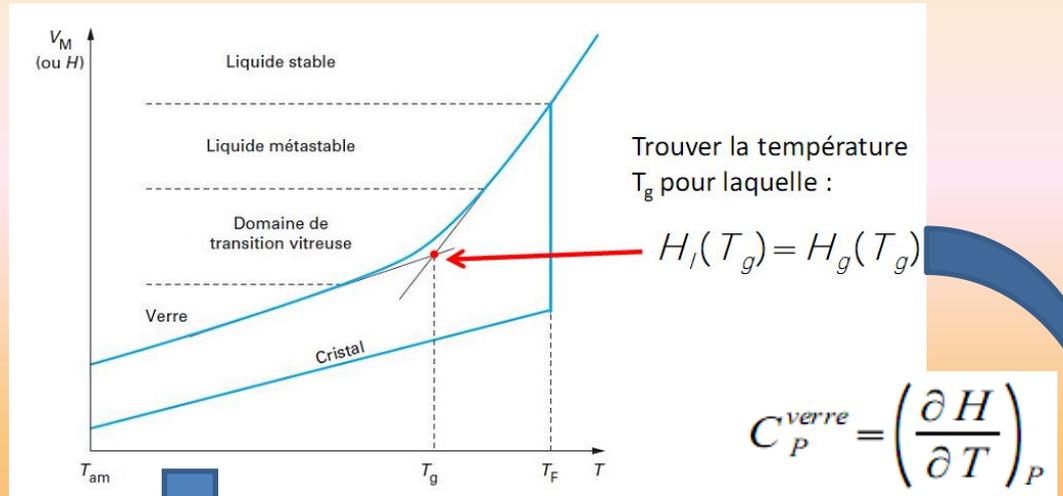
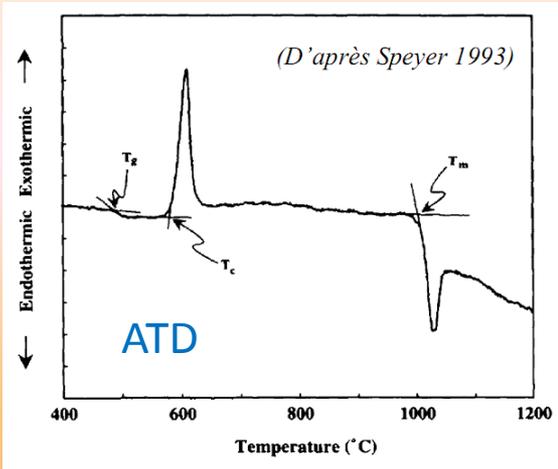
Les grandeurs mesurées à l'échauffement ne sont pas des grandeurs thermodynamiques mais des grandeurs apparentes qui incluent des effets cinétiques dans la mesure



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

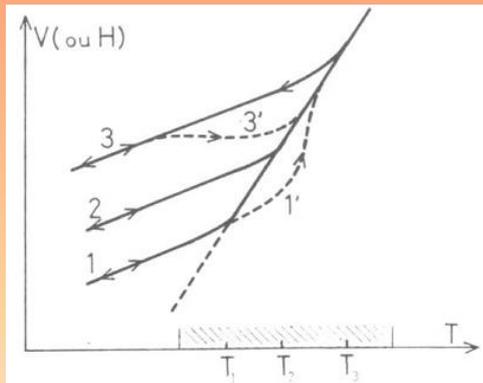
# analyse thermique

# Détermination de Tg

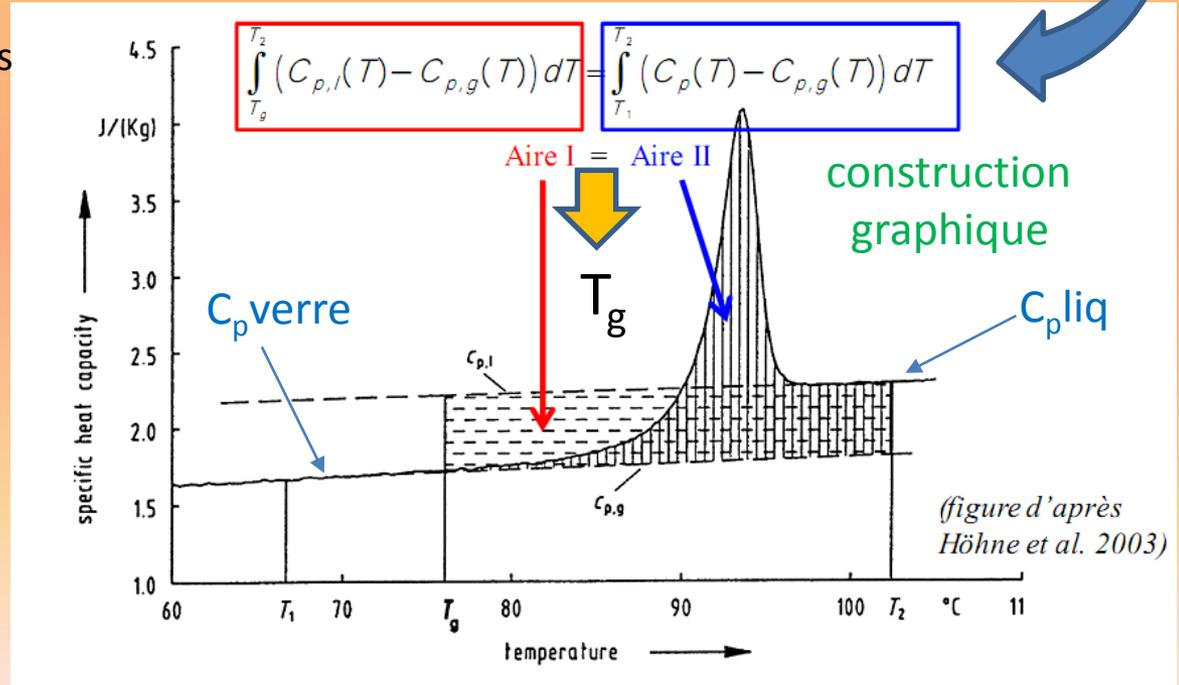


Les grandeurs mesurées à l'échauffement ne sont pas des grandeurs thermodynamiques mais des grandeurs apparentes qui incluent des effets cinétiques dans la mesure

## méthodes thermodynamiques



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



# 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 % ( $N^\alpha$ ) des phases et leurs compositions ( $x_i^\alpha$ )

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

Number of moles of phase  $\alpha$

Enthalpie libre molaire de phase  $\alpha$

Fraction molaire du constituant  $i$  dans  $\alpha$

# 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 % ( $N^\alpha$ ) des phases et leurs compositions ( $x_i^\alpha$ )

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

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

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

Modélisation de  $G^\alpha$

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

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 % ( $N^\alpha$ ) des phases et leurs compositions ( $x_i^\alpha$ )

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

←

Number of moles of phase  $\alpha$

Enthalpie libre molaire de phase  $\alpha$

Fraction molaire du constituant  $i$  dans  $\alpha$

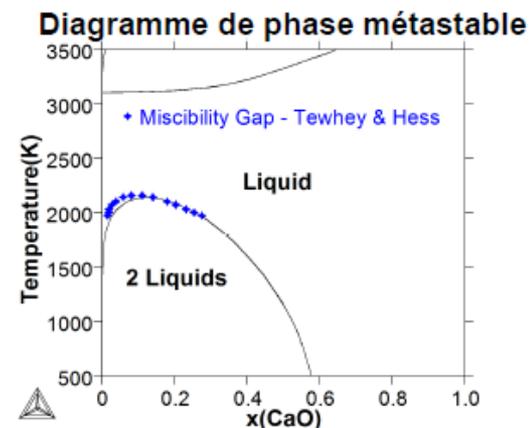
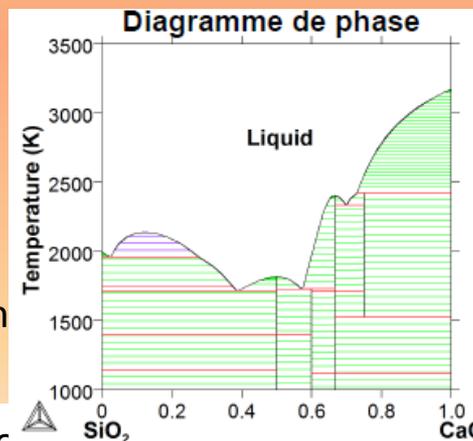
Données expérimentales ou simulées (thermodynamiques, structurales...)

Modélisation de  $G^\alpha$

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

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