



« Milieux haute température »

Yann VAILLS (Yann.Vaills@univ-orleans.fr)



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



dépasser les frontières

[Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr](mailto:vails@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



- Magma est un mot d'origine grecque signifiant « pâte ».
- En géologie : matériau plastique et chaud, plus précisément de la roche en fusion contenant des gaz dissouts et des cristaux.

Four verrier



■ Fabrication des aciers



[Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr](mailto:vails@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

■ Sels fondus



[Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr](mailto:vails@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

■ Sels fondus

- traitements thermiques d'alliages
(le recuit et la trempe d'aciers)

mélanges de sels de chlorure

- cémentation et la nitrocarburation de l'acier

mélanges de sels de cyanure et de chlorure

- utilisé comme solvant avec l'oxyde d'aluminium dans la production d'aluminium

La cryolithe (un sel de fluorures $3\text{NaF}, \text{AlF}_3$)

■ Sels fondus

- le pyrotraitement du combustible nucléaire

Les sels de fluorure, chlorure et hydroxyde

- fluides caloporteurs et stockage thermique.

Les sels fondus (fluorure, chlorure et nitrate)

Ex : le nitrate de sodium NaN_3 , le nitrate de potassium KN_3
et le nitrite de sodium NaN_2

■ Sels fondus

Storing energy molten salt





L'incinération est un procédé de traitement thermique au cours duquel les déchets sont brûlés à très haute température ($>850^{\circ}\text{C}$) en présence d'oxygène.



[Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr](mailto:vails@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



- corium

- Tchernobyl



Four solaire d'Odeillo (Pyrénées orientales)



Mais qu'est exactement un milieu fondu ?

- verre
- magma
- aciers
- corium
- Sels fondus

L'exemple du verre

I. Aspects historiques

12 000 av. J.C.:



émaux sur poterie

I. Aspects historiques



L'obsidienne (verre naturel)

Fragment d'obsidienne du pic de Teide (Tenerife, Canaries), illustrant la formation de verres naturels par refroidissement assez rapide d'un magma visqueux. Selon le contexte géologique, les obsidiennes comportent de 60 à 80 % en poids en silice. Leur teinte sombre est due à des teneurs en oxide de fer allant jusqu'à 4 %.

I. Aspects historiques

Utilisation d'obsidienne (verre naturel)



L'obsidienne était travaillée par les civilisations précolombiennes au Pérou pour fabriquer des objets, miroirs, pointes de flèches (2000 avant J.C.).



Y. VAILLS – email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

I. Aspects historiques



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

I. Aspects historiques

- 4 500 av. J.C. :

découverte du verre en Mésopotamie ou en Syrie selon Pline l'Ancien (Histoire naturelle, livre XXXVI,190-091) **verre = sable + natron**

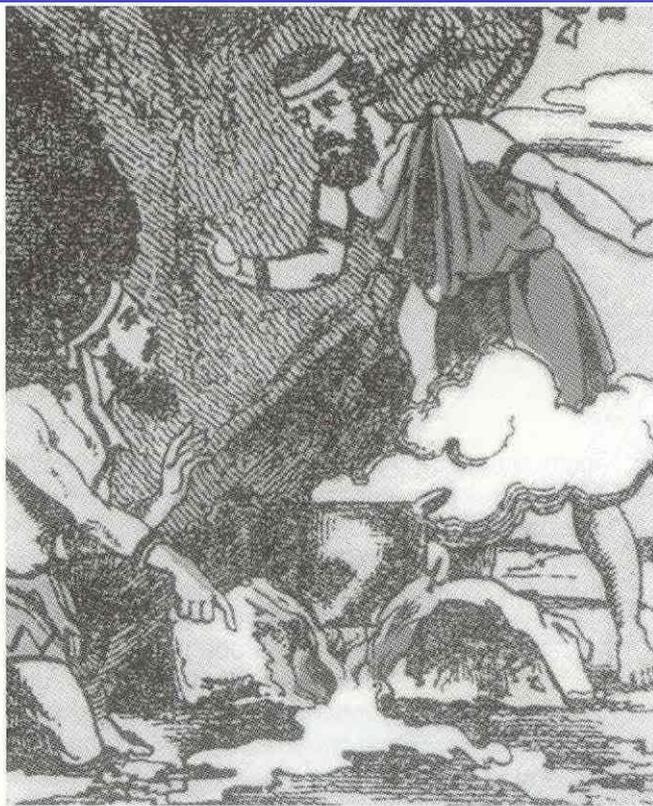
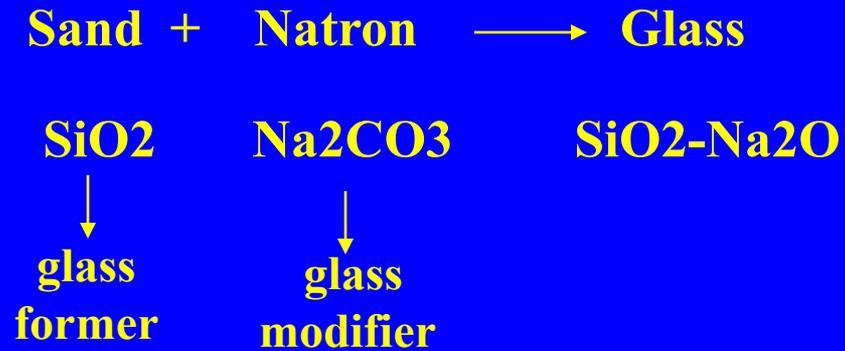


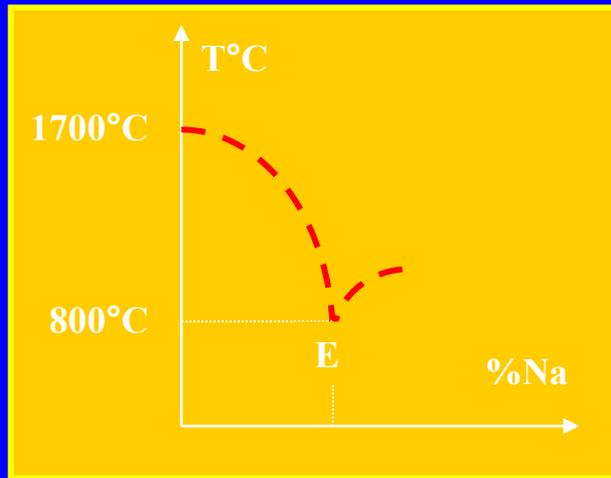
Figure 3. La découverte du verre par des marchands phéniciens d'après Pline (Image d'Épinal, Pellerin 1985)



Glasses were discovered 5000 years ago



Natural history - Pliny



I. Aspects historiques

- 3 000 av. J.C. :

verres égyptiens, les plus anciens que nous connaissions



I. Aspects historiques

- Analyse chimique des verres antiques et Formulation des verres décrite sur des tablettes à écriture cunéiforme de la bibliothèque d'Assurbanipal (Assyrie 668-627 av. J.C.)



Tablette d'argile gravée d'inscriptions cunéiformes, retrouvées sur le site archéologique d'Ebla (3^{ème} millénaire av. JC)

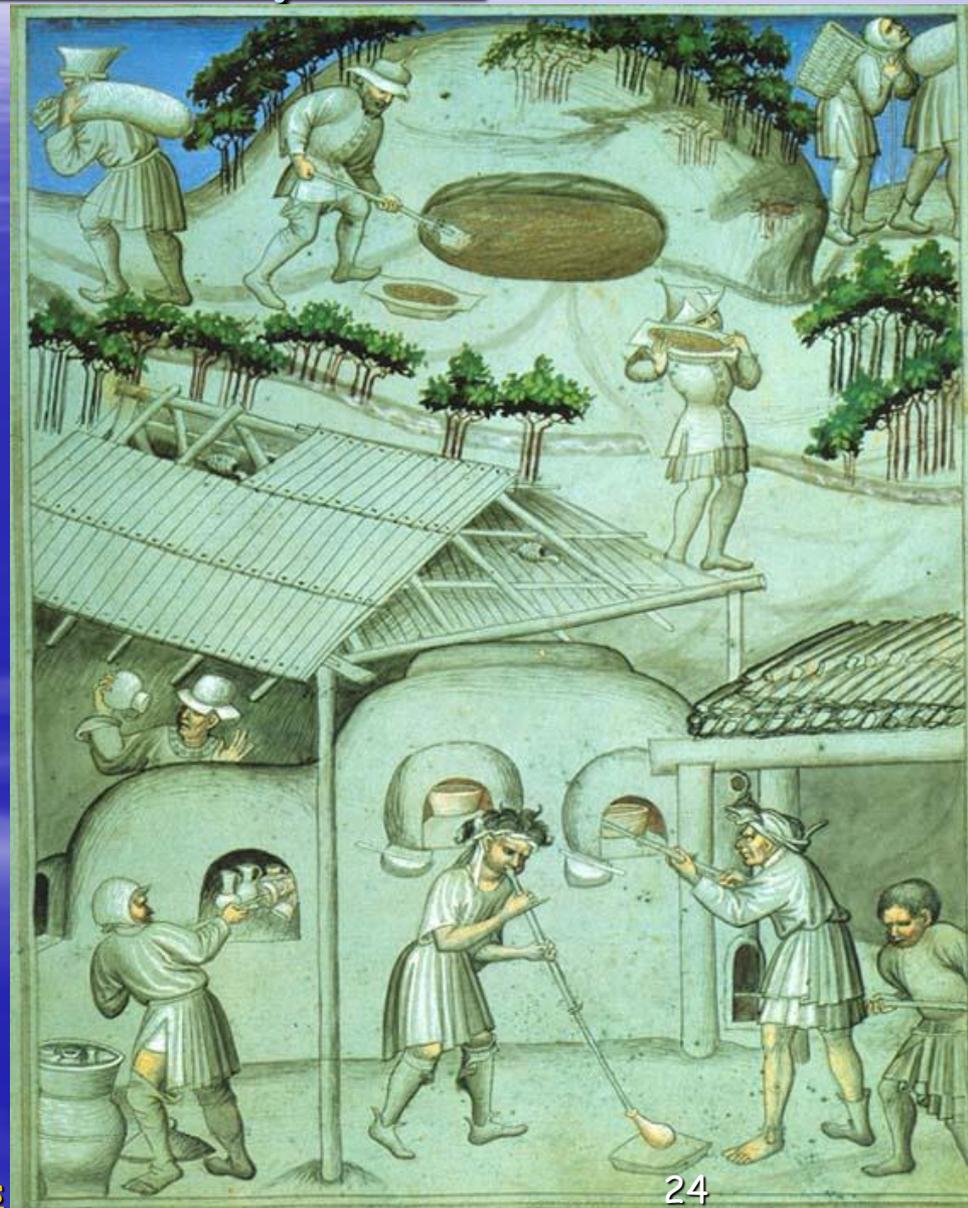
70% SiO₂-10% CaO-20% Na₂O

I. Aspects historiques

- Egypte : monopole de la fabrication de la soude
- Le monopole passe à Venise par les Romains (Murano)

I. Aspects historiques

- 100 av. J.C. :
la canne à
souffler et
matériaux
réfractaires

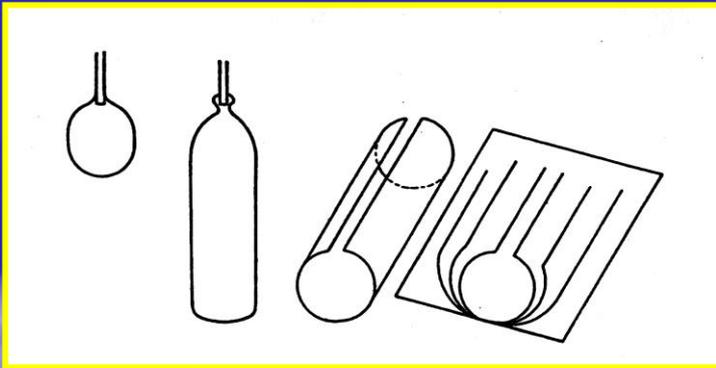
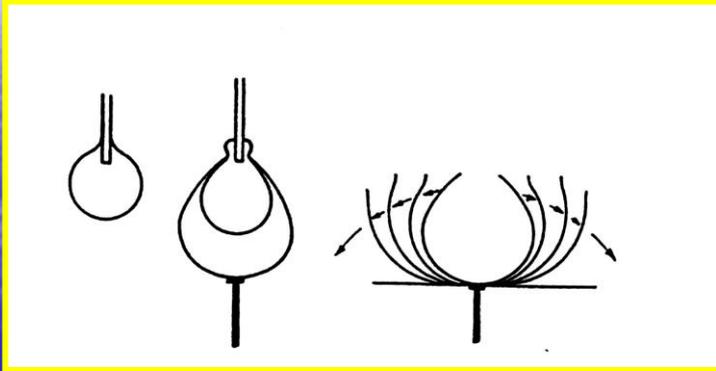


I. Aspects historiques

- IV^{ème} siècle : les romains importent l'art du verre en Allemagne (verre potassique, impuretés de fer, couleur verte)



Flat glass ≈ 12th century



Procédé de la couronne, d'après
l'Encyclopédie de Diderot et
d'Alembert

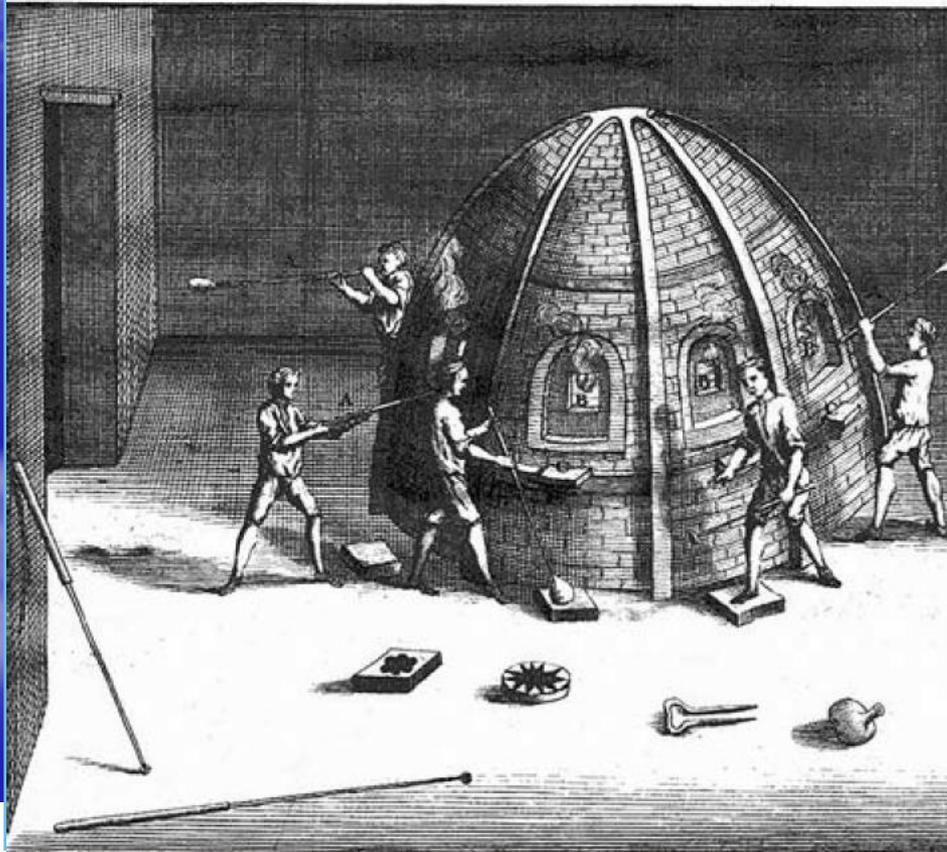
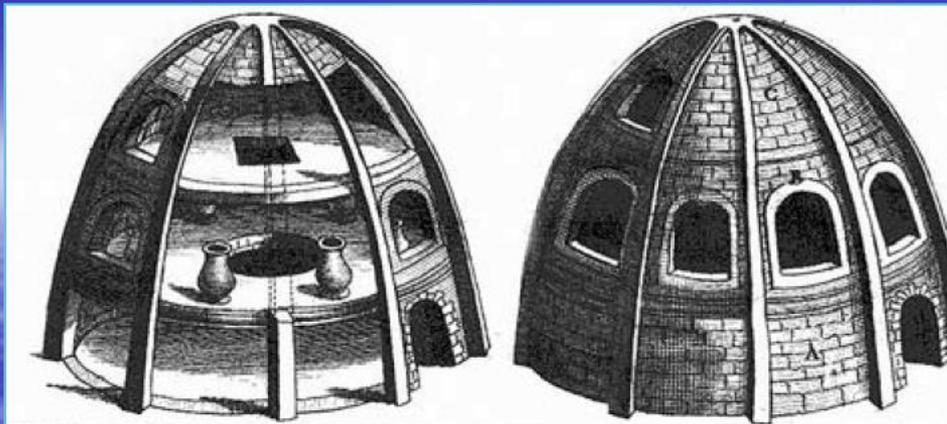


*Verrerie en bois, l'opération de chauffer la
Bosse pour l'ouvrir et en faire le Plat et le porter à la plotte.*

I. Aspects historiques

- XV^{ème} s. : verres incolores en Bohême avec le « cristal »

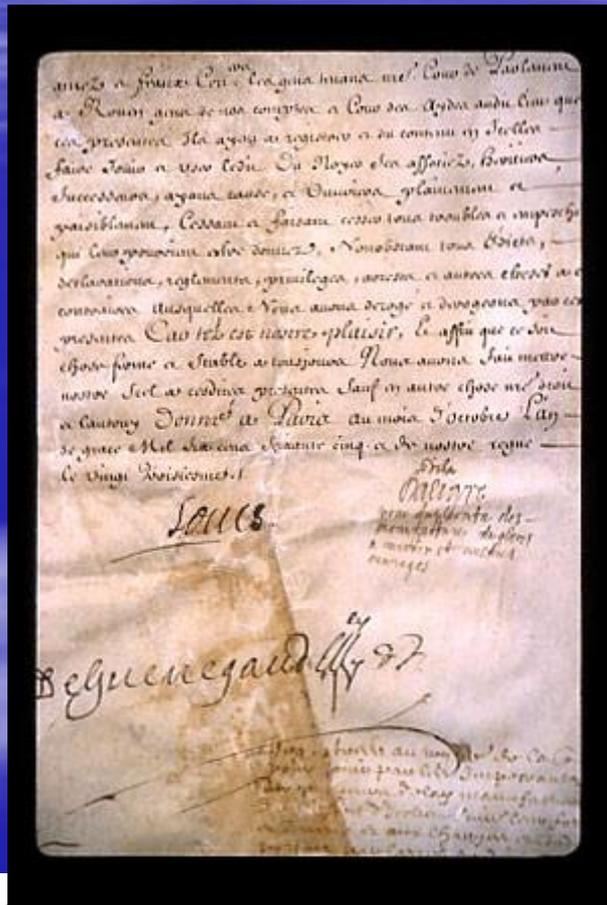




Un four verrier au XVII^{ème}
siècle (Antonio Neri, *Traité de
l'art de la verrerie*, 1612,
traduit par le baron
d'Holbach, 1759)

I. Aspects historiques

- XVIII^{ème} s. : début de l'industrialisation



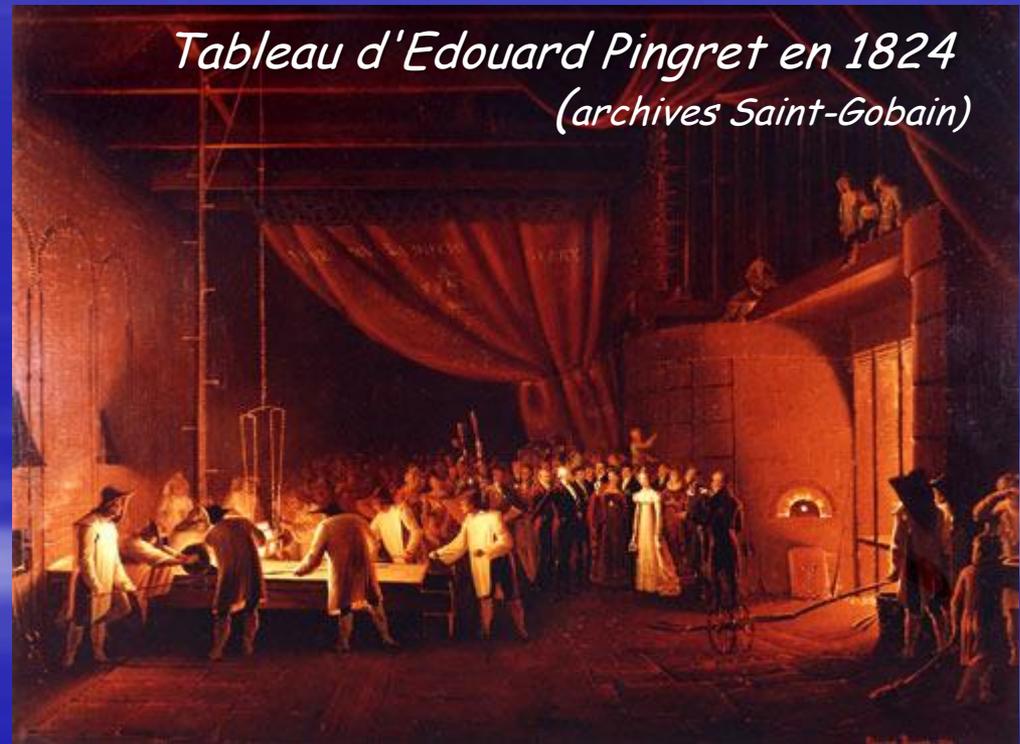
Lettres patentes avec signature de Louis XIV, créant officiellement à Paris la Manufacture des Glaces de miroirs le 23 octobre 1665

I. Aspects historiques

- XIX^{ème} s. : l'industrialisation

*Coulée en table à
Saint-Gobain lors de la
visite de la Duchesse
de Berry en 1822*

© Collection Saint-Gobain



I. Aspects historiques



Lithographie représentant la grande nef du palais de l'industrie à l'Exposition Universelle de 1855

[Y. VAILLS - email : vaills@cnrs-orleans.fr](mailto:vaills@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vaills>

I. Aspects historiques

- XX^{ème} s. :
mécanisation



73% SiO_2 1% Al_2O_3 11% CaO , Fe_2O_3 - FeO , 14% Na_2O , K_2O

Rappel : verre égyptiens 70 % SiO_2 - 10 % CaO 20 - % Na_2O

Compositions verrières

- | | Réf. |
|--|------|
| ■ Verre S (file) : 65% SiO_2 - 25% Al_2O_3 - 10 % MgO | [1] |
| ■ Verre E (fibre) : 56% SiO_2 - 15% Al_2O_3 - 23 % CaO - 6% B_2O_3 | [1] |
| ■ Verre R (laine) : 56% SiO_2 - 25% Al_2O_3 - 9 % CaO - 6% MgO | [2] |
| ■ Sodocalcique : 75% SiO_2 - 15% Na_2O - 10 % CaO | [1] |
-
- [1] C. Guillemet, Comportement mécanique du verre, revue « Verre », 1997, Vol.3, N°6, pp 10-16
 - [2] Le verre, science et technologie J. Barton et C. Guillemet, EDP Sciences, p 481, 2005

II. Qu'est-ce qu'un verre

Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

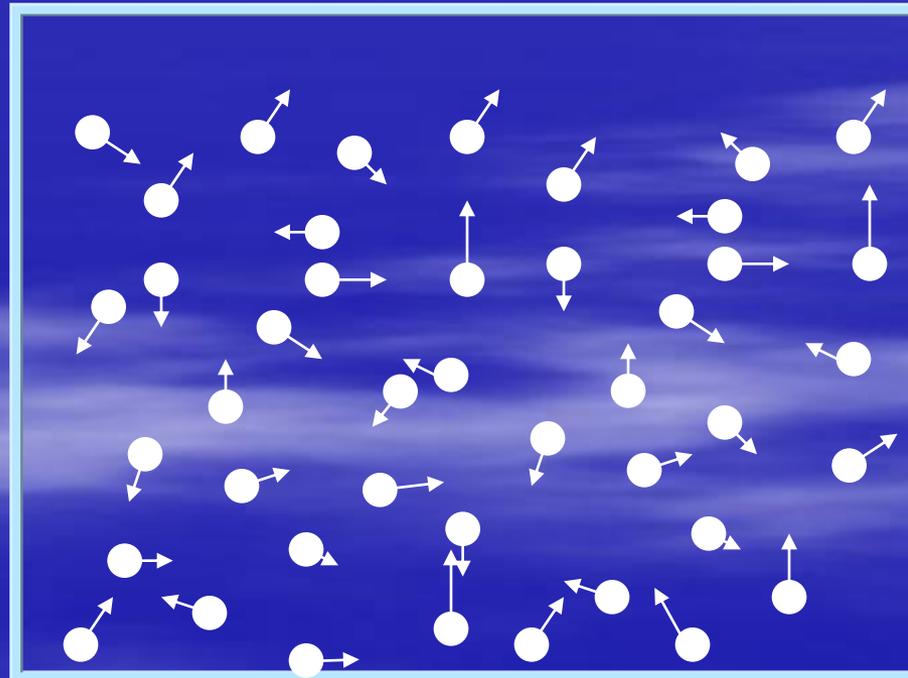


dépasser les frontières



Du gaz au liquide et au solide

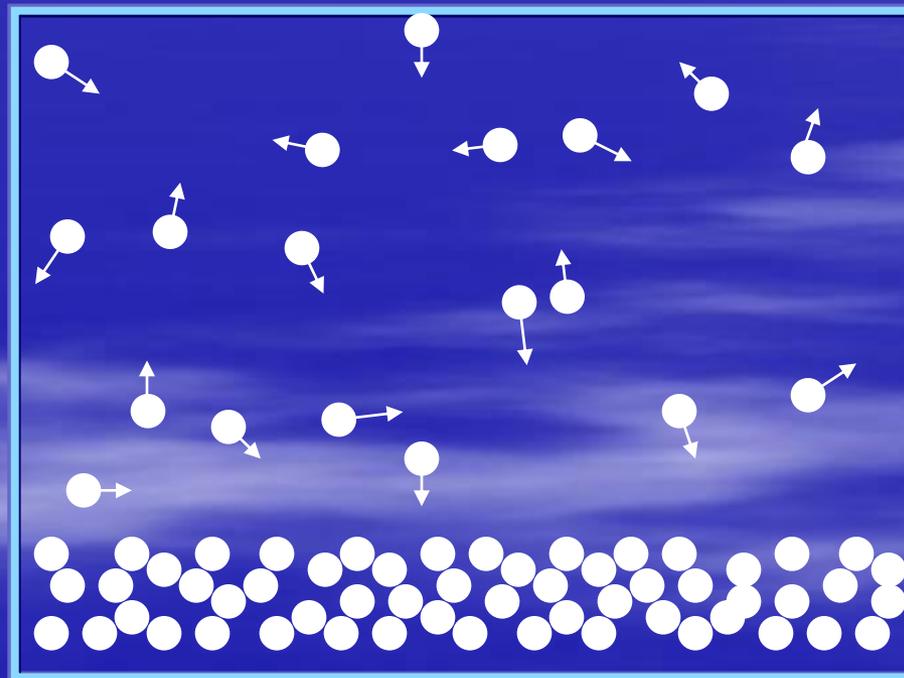
- Un gaz est un ensemble d'atomes ou de molécules se déplaçant à peu près librement.



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

Du gaz au liquide et au solide

- Un liquide est un ensemble d'atomes ou de molécules « en vrac ».

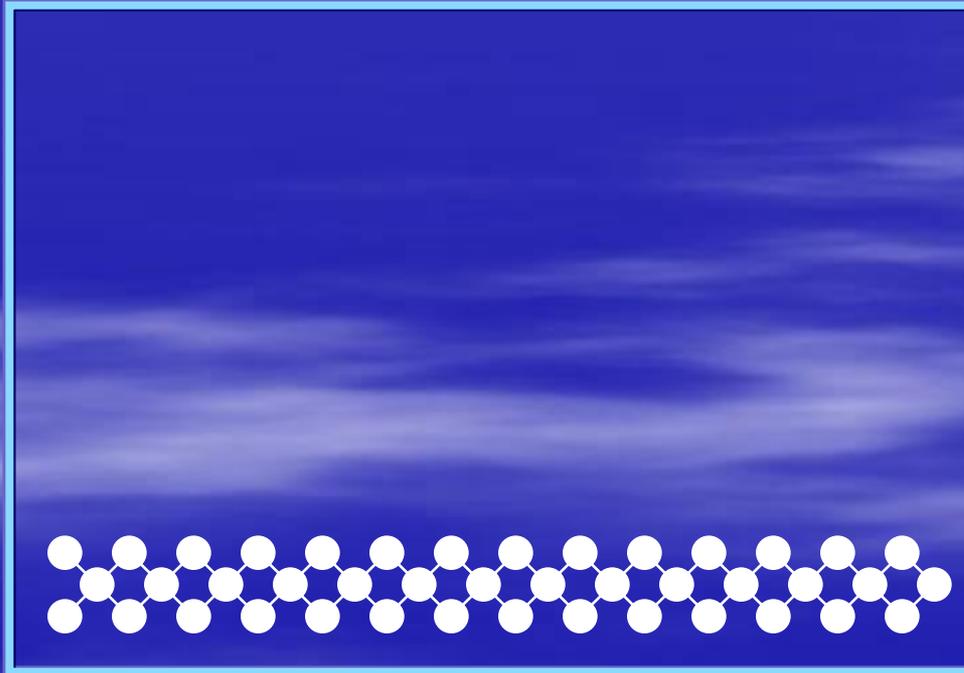


Gaz

Liquide

Du gaz au liquide et au solide

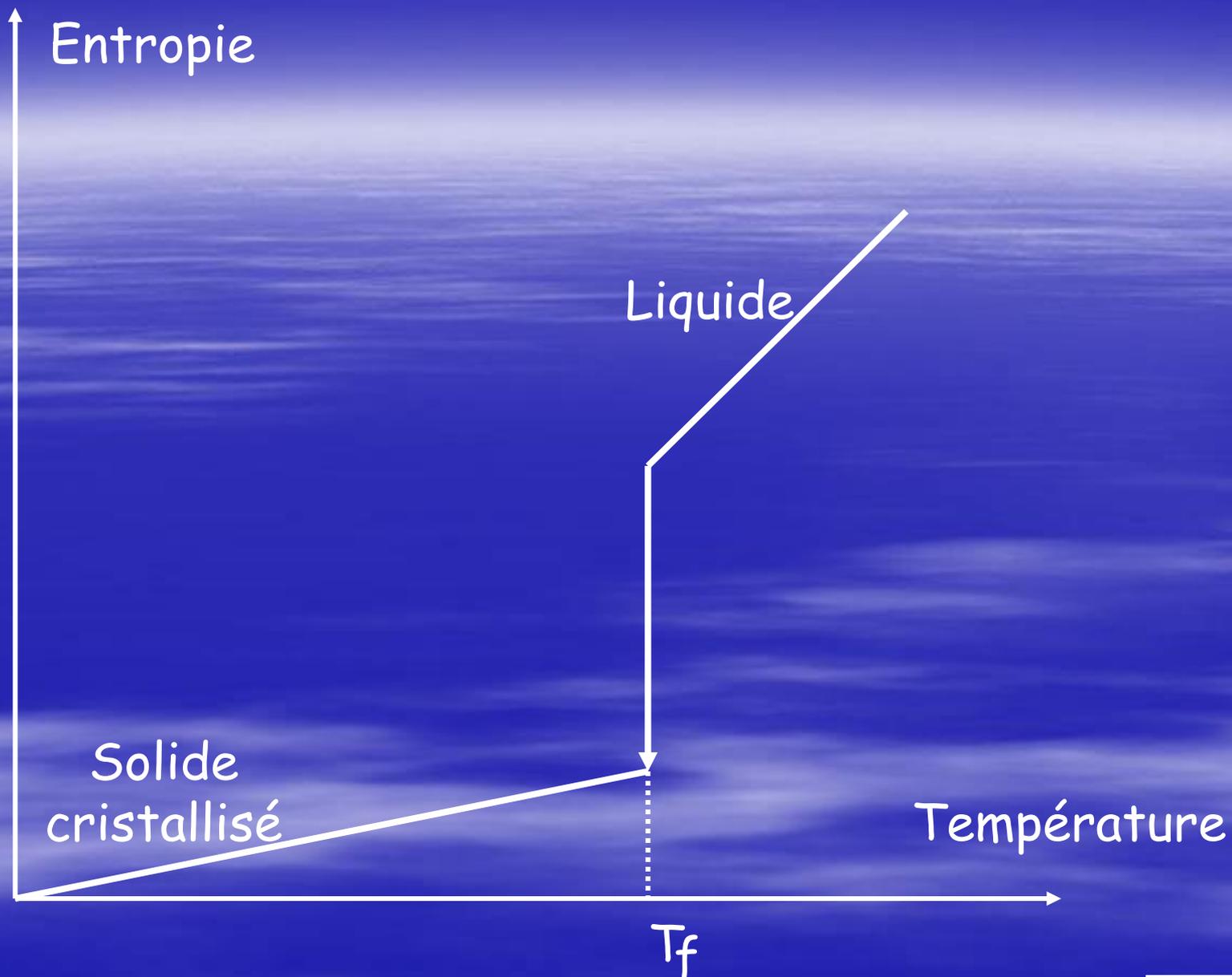
- Un solide est « normalement » un cristal dont les atomes sont répartis de façon régulière dans l'espace

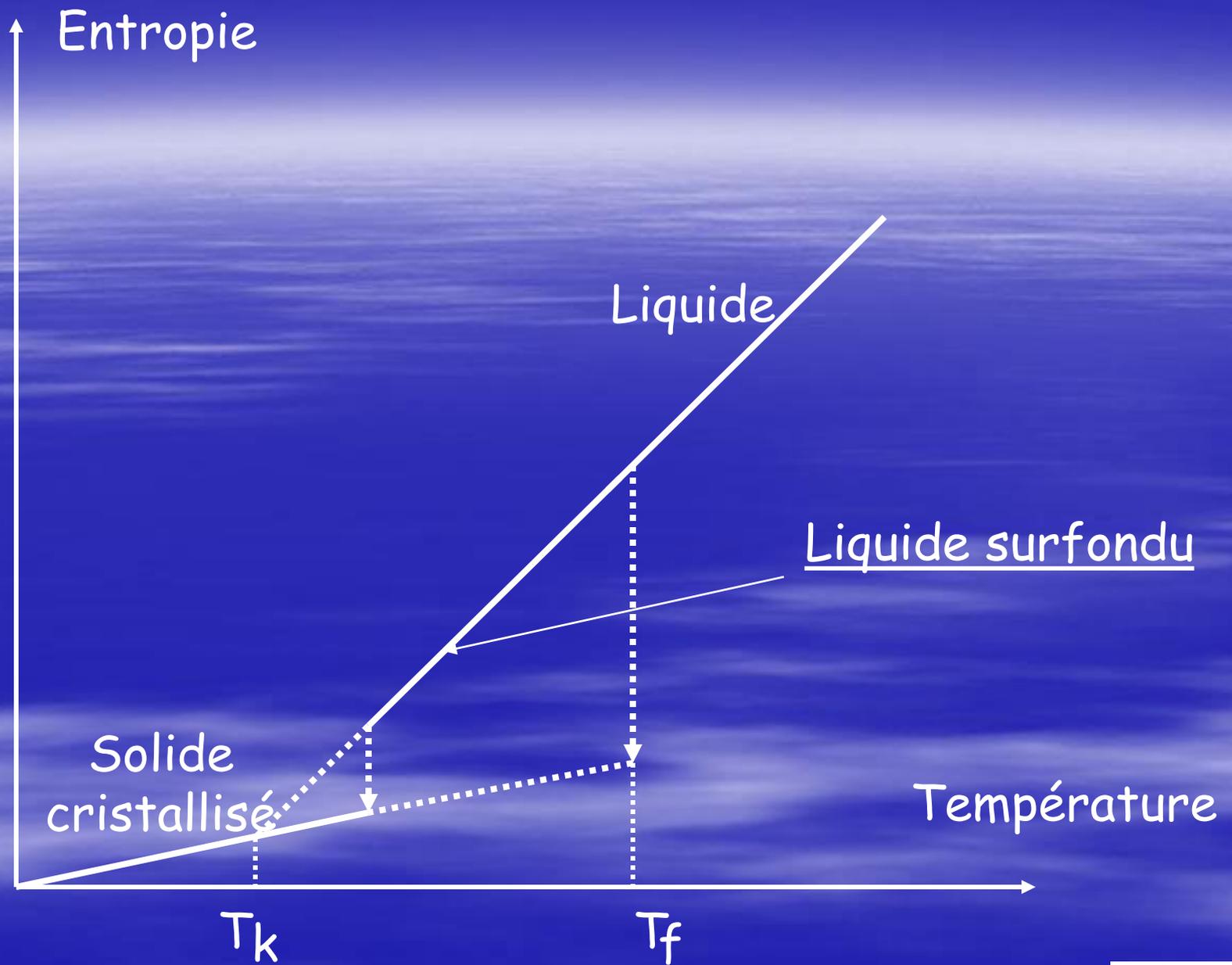


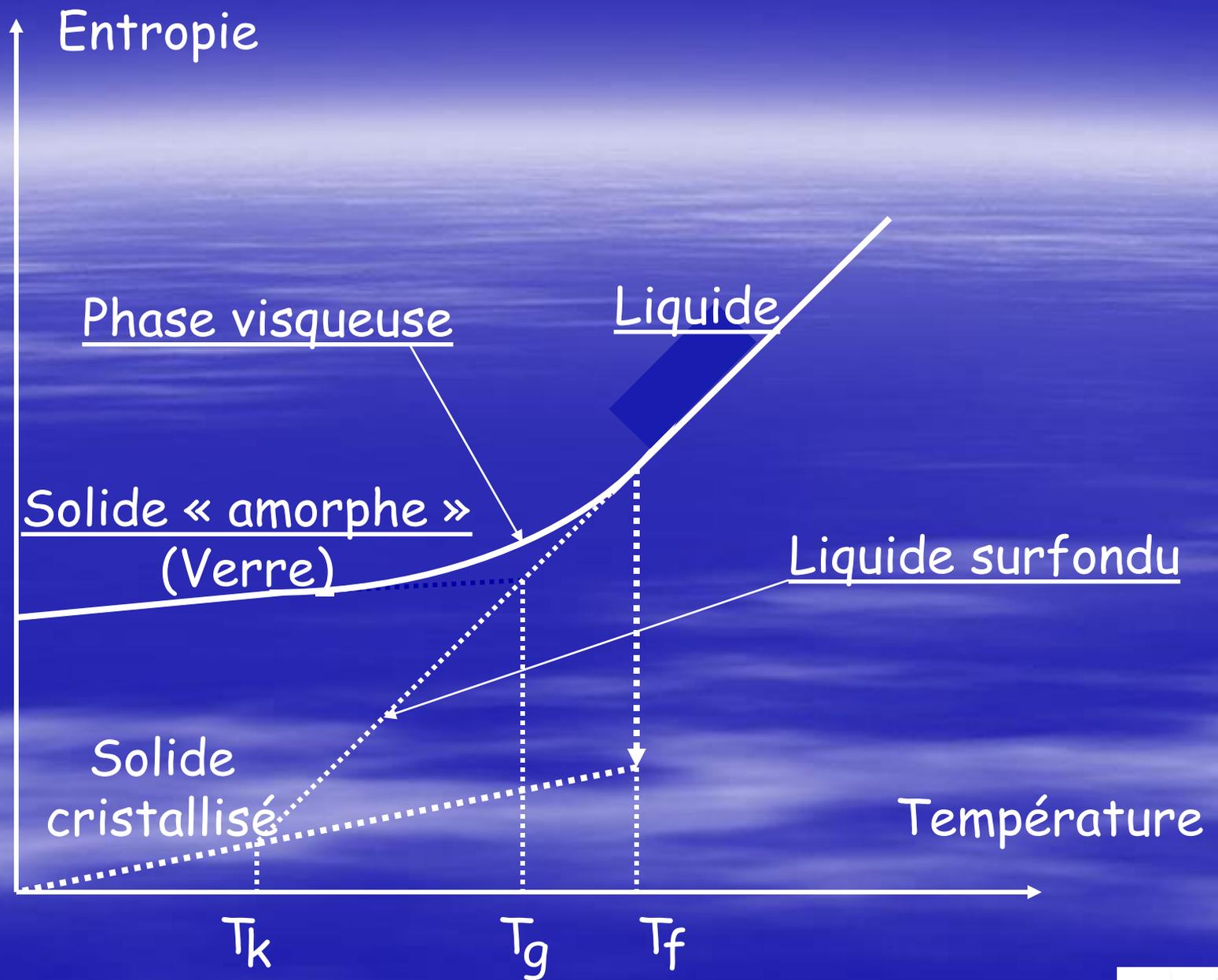
Solide

Du gaz au liquide et au solide

Et pourtant les choses
peuvent se passer
différemment !

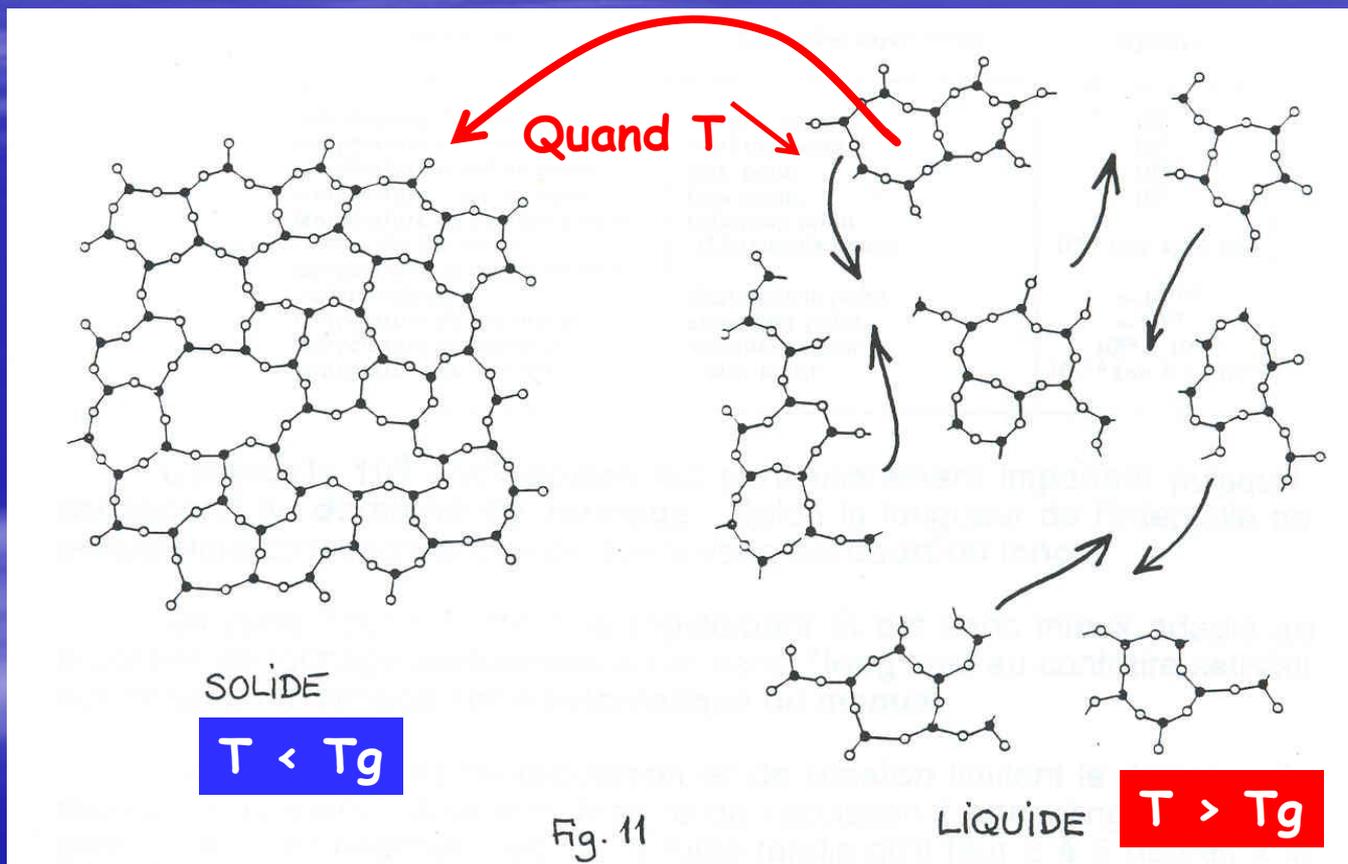






Transition vitreuse

Augmentation de la viscosité jusqu'au blocage des mouvements atomiques à T_g

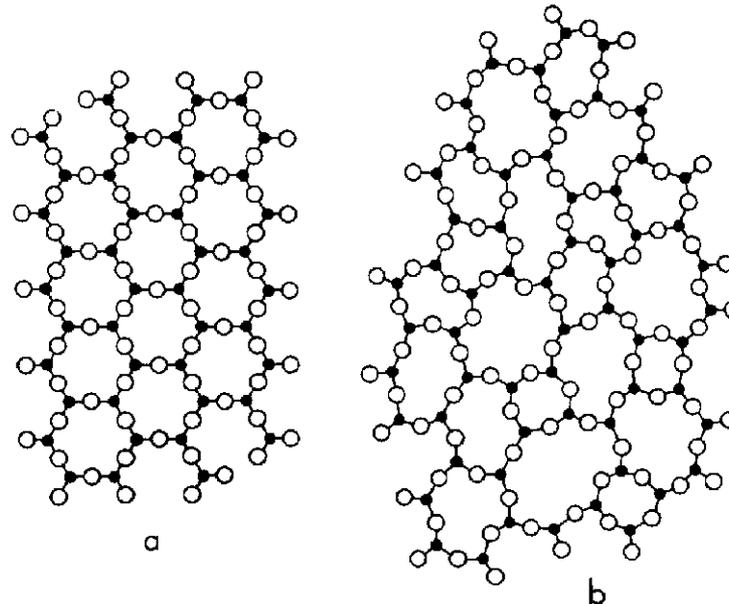


Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

Quelle structure pour le verre ?

- A peu près celle du liquide mais avec des atomes liés : le verre est un liquide « gelé », ou plutôt un solide « amorphe ».

Silice cristallisée
(Quartz)



Silice
amorphe

Fig. 16. Représentation schématisée plane de la structure a) d'un composé hypothétique

II. Qu'est-ce qu'un verre

- A . Structure of a non-crystalline or amorphous solids :

The **structural disorder** is a disorder of position and connectivity of the atoms

The **chemical disorder**

II. Qu'est-ce qu'un verre

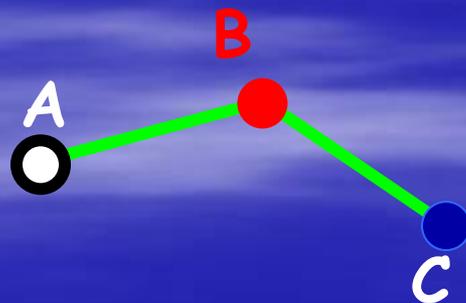
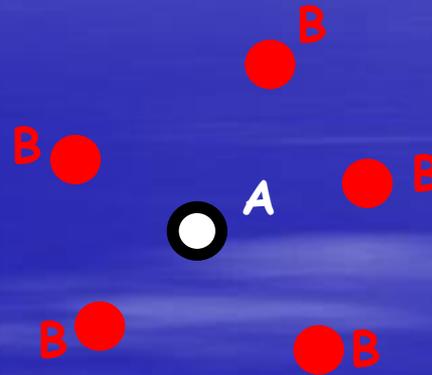
The organisation at **Long Range Order (LRO)** :

- Relation between atomic position separated by at least 10 interatomic distances (10^3 atoms or more)
- In orders solids : existence of Bragg picks in X-ray or neutron diffraction patterns.

II. Qu'est-ce qu'un verre

The organisation at **Short Range Order** (SRO)

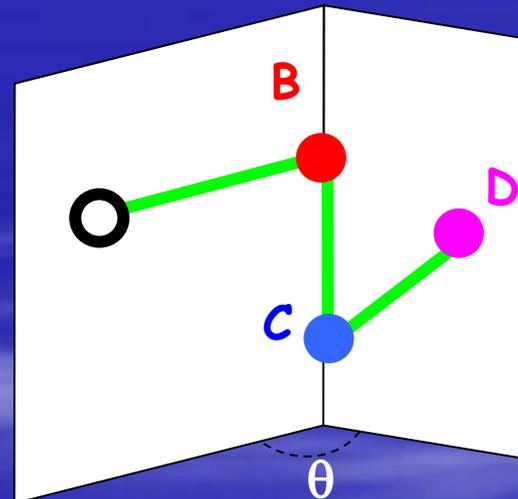
First sphere around A



Second sphere

II. Qu'est-ce qu'un verre

The organisation at **Middle Range Order** (MRO)



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

II. Qu'est-ce qu'un verre

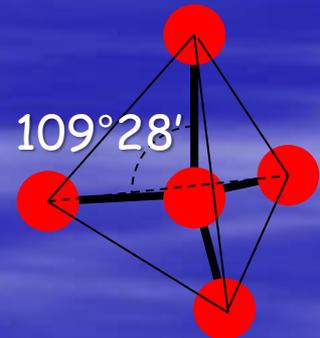
- Consequently an amorphous materials is defined by :
 - The absence of **LRO**
 - A **SRO** controlled by chemical bonds
 - The **MRO** is more difficult to evidence nevertheless it controls a lot of properties

II. Qu'est-ce qu'un verre

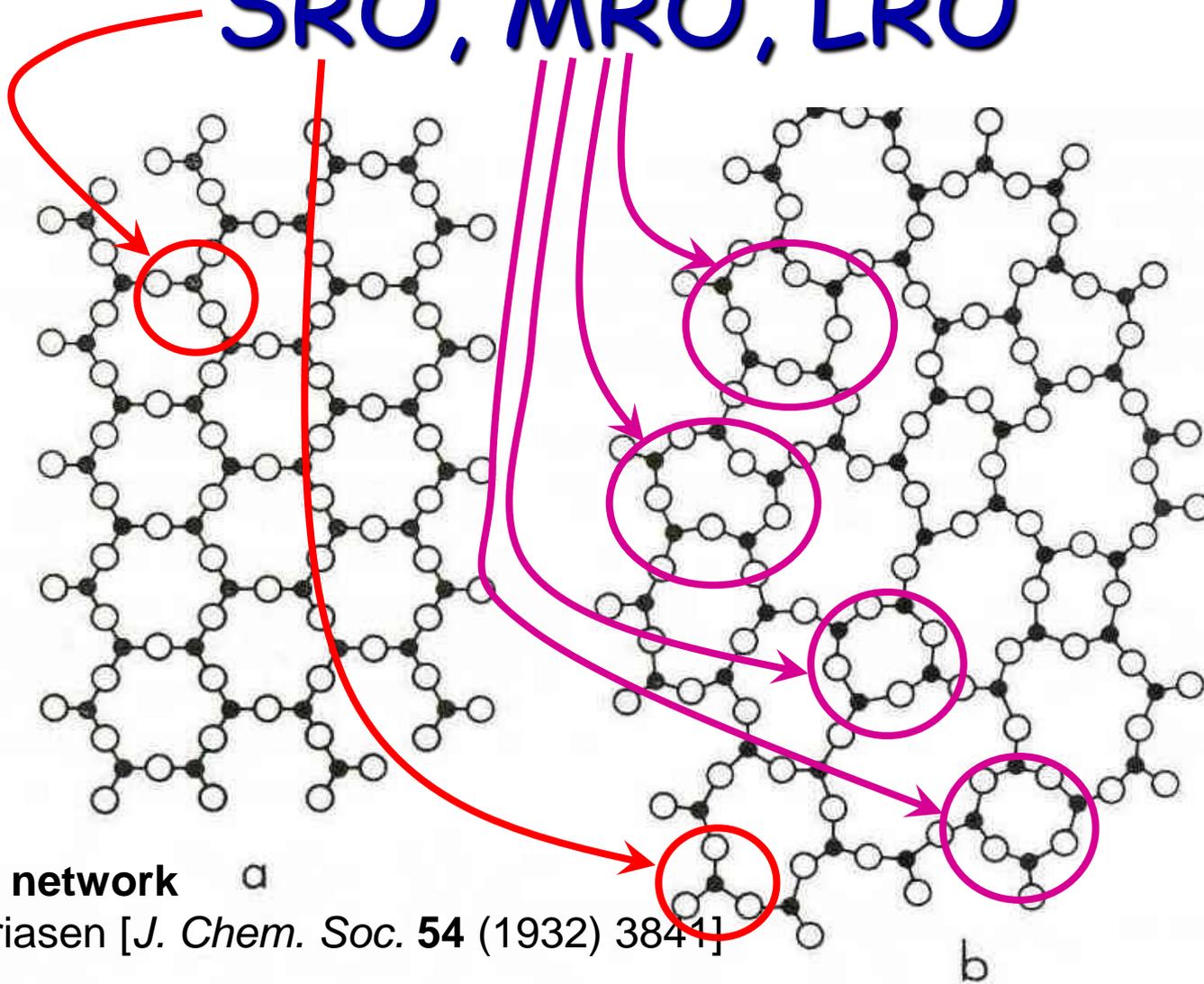
■ Illustration of these definitions

SRO : in the case of amorphous siliceous the SRO is imposed by the electronic structure of the siliceous atom, with 4 valence electrons ($3s^2, 3p^2$).

Consequently : tendency to the coordination 4 (hybridisation sp^3).



SRO, MRO, LRO



The random network

W. H. Zachariasen [*J. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841]

FIG. 16 – Représentation schématique plane de la structure, *a*) d'un composé hypothétique cristallin A_2O_3 , *b*) de la forme vitreuse du même composé. D'après (77).

II. Qu'est-ce qu'un verre

■ Influence des liaisons interatomiques

Liaison non dirigée ionique

Métaux : atomes sphériques dans un gaz d'électrons

Verres métalliques

Liaison dirigée Covalente ou iono-covalente

Atomes formateurs de réseaux : Si, Ge

Leurs oxydes : SiO_2 , GeO_2

Atomes modificateurs de réseaux ajoutés : $(\text{SiO}_2)_{1-x} - (\text{Na}_2\text{O})_x$

Verres minéraux

Liaisons fortes + liaisons faibles

Molécules organiques liées entre elle par des forces de van der Waals :

Verres organiques

II. Qu'est-ce qu'un verre

- Oxydes : SiO_2 , GeO_2 , $(\text{SiO}_2)_{1-x} - (\text{Na}_2\text{O})_x$

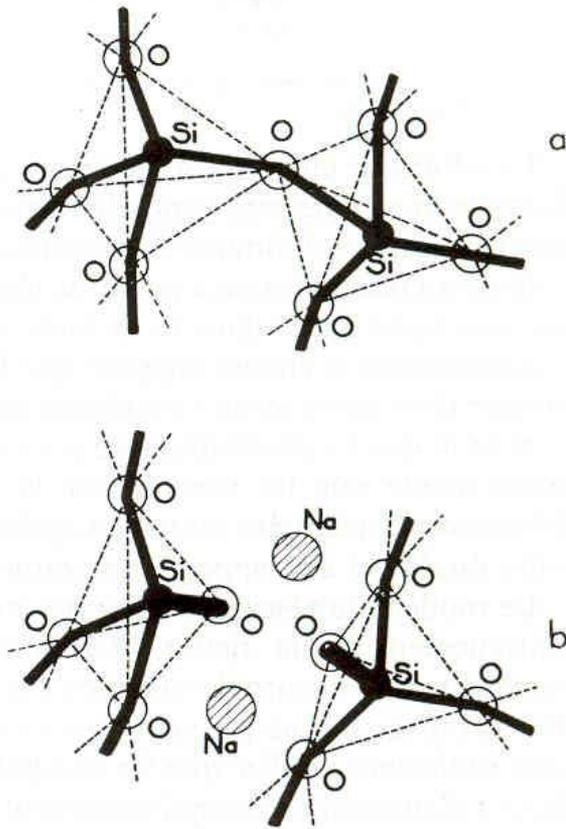
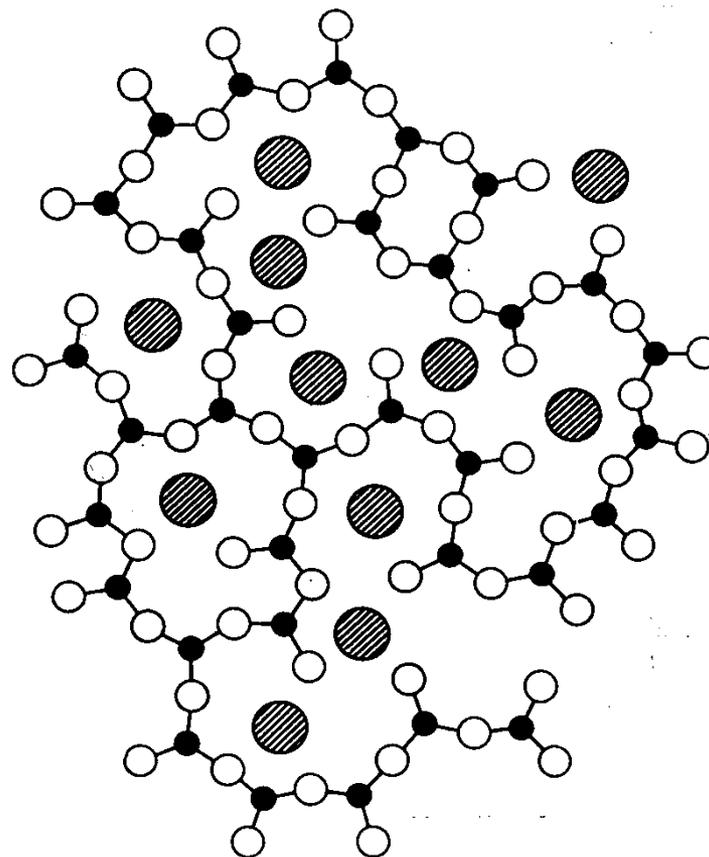


FIG. 17 – Rupture d'un pont Si-O-Si par l'oxyde modificateur Na_2O , *a)* réseau de silice intact; *b)* formation d'une paire d'oxygènes non pontants.

II. Qu'est-ce qu'un verre



- Représentation schématique plane d'un réseau désordonné (ZACHARIASEN-WARREN).

● Si⁴⁺

○ O²⁻

▨ Na⁺

Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



Eléments de transition

N		Eléments de transition										III	IV	V	VI
I	II														
Hydrogène 1,01															
Lithium	Béryllium	$T_E-T_L : Fe_{24}Zr_{76} , Ni_{60}Nb_{30}$										Bore	Carbone	Azote	Oxygène
Sodium	Magnésium	T_E					T_L					Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre
Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Etain	Antimoine	Tellure
Césium	Baryum	57 à 71 lanthanides	Hafnium	Tantale											

Verres de chalcogénures Col. 6 et 4 ou 5: $GeSe_4 , As_2Se_3$

Fluorures: BaF_2 , ZrF_4

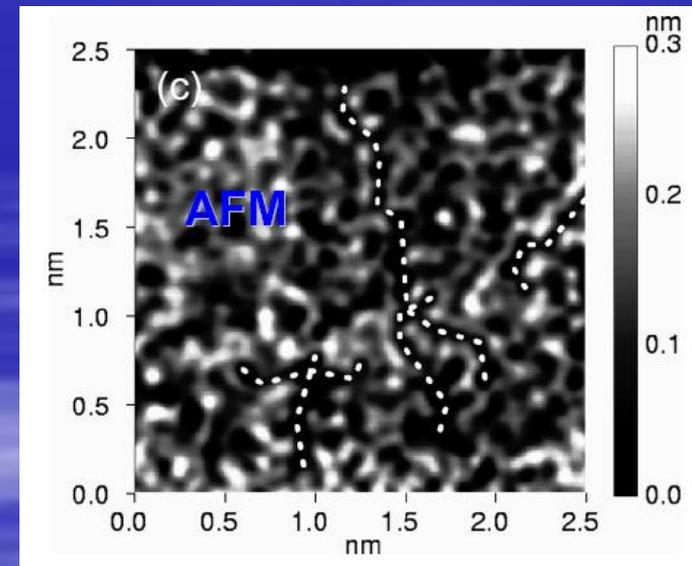
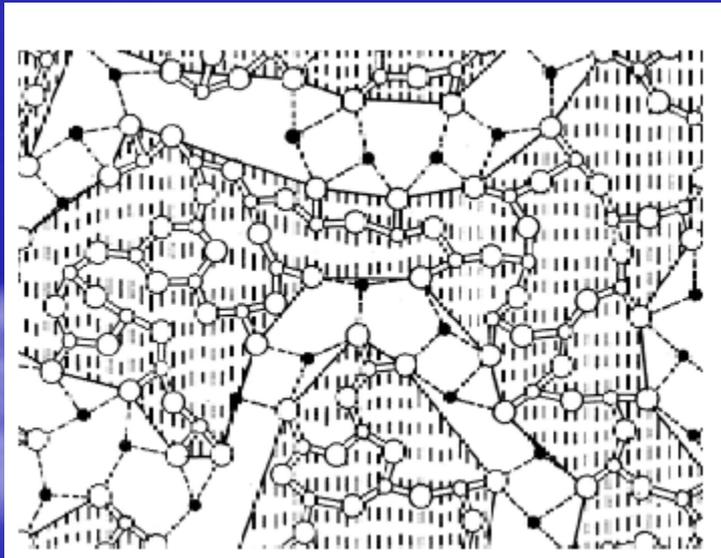
T-M : où M = B, C, Si : $Fe_{80}B_{20} , Pd_{80}Si_{20}$



Structure et microstructure des verres

Modèle de Greaves : modified random network (MRN) model (for $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system)

J. Non-Cryst. Solids, 1985, 71, 203-217.



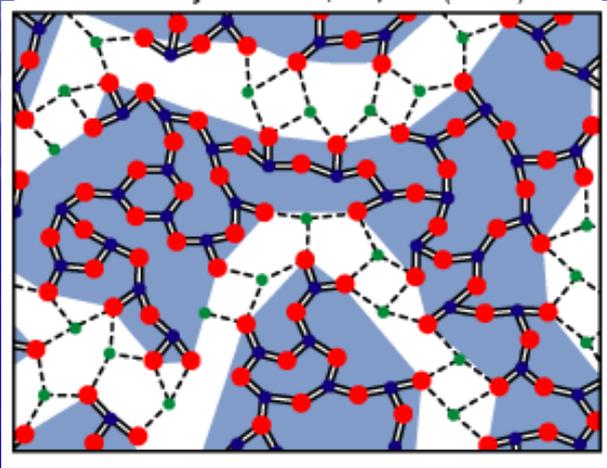
Frischat, G.H., Poggemann, J.-F. and Heide, E., 2004, *J. Non-Cryst. Solids*, 345-346, 197-202.

Modèle (Modified Random network)

Modèle (Modified Random network): **Ordre à moyenne distance**

J. Non. Cryst. Solids, 71, 203 (1985)

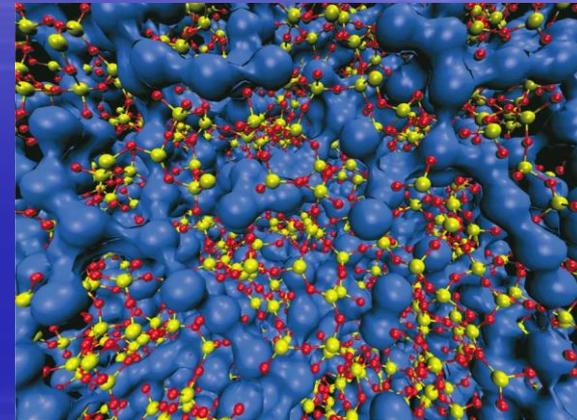
Schematic drawing



ξ -intermédiaire
(~nm)

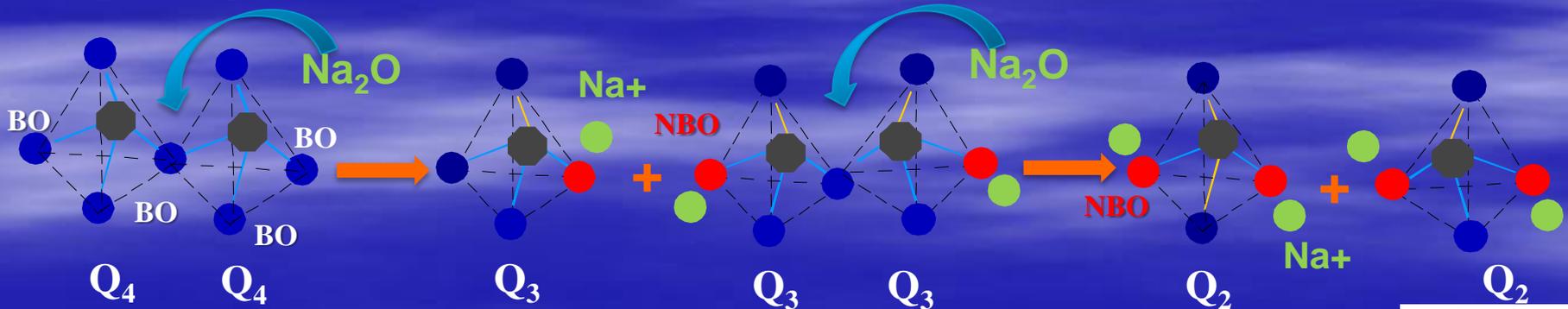
Channels
formed by
Na⁺ ions

Phys. Rev. Lett, 93, 2780 (2007)



*Neutron
scattering
+ Molecular
Dynamics
calculations*

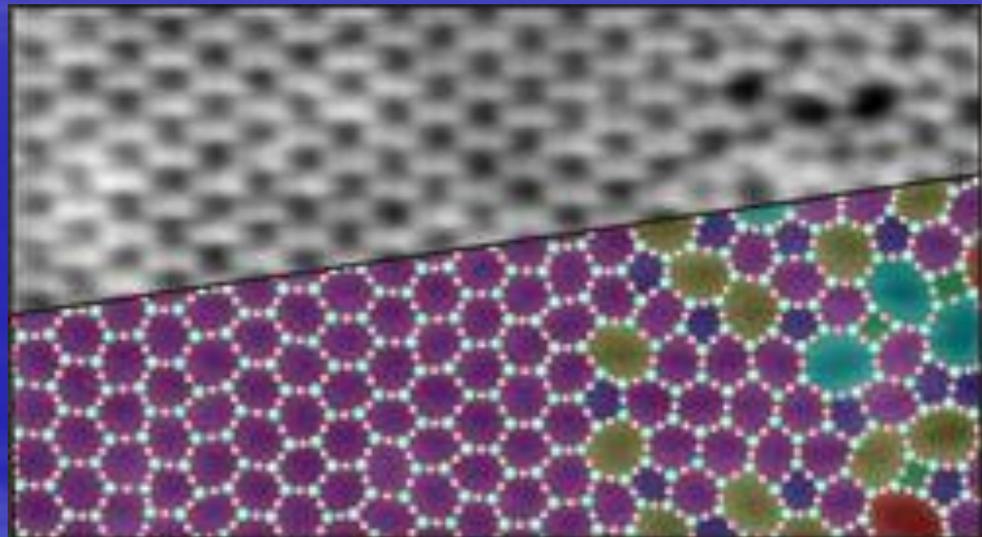
Na₂O-SiO₂: **Ordre à courte échelle**



Cristal → Verre

film de silice en 2D
Image par STM à résolution
atomique

PRL, 109, 106101 (2012)



Formation du verre : généralités sur la séparation de phases

Dans le cas de 2 liquides A et B d'enthalpie libre G_A et G_B

- Deux phases séparées : $G_1 = C_A \cdot G_A + C_B \cdot G_B$

- Une seule phase (mélange) :

$$G = G_1 + \Delta G_m$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

➤ $\Delta S_m \rightarrow$ entropie liée au désordre

■ Lors du mélange \rightarrow système désordonné $\rightarrow \Delta S_m \uparrow$
donc $\Delta G_m \downarrow$

➤ $\Delta H_m \rightarrow$ enthalpie dépend de la nature des liaisons chimiques

■ Si $\Delta H_m < 0 \rightarrow$ les liaisons entre A et B sont fortes \rightarrow **mélange**

■ Si $\Delta H_m > 0 \rightarrow$ pas de mélange homogène, à moins que $\Delta H_m < T\Delta S_m$

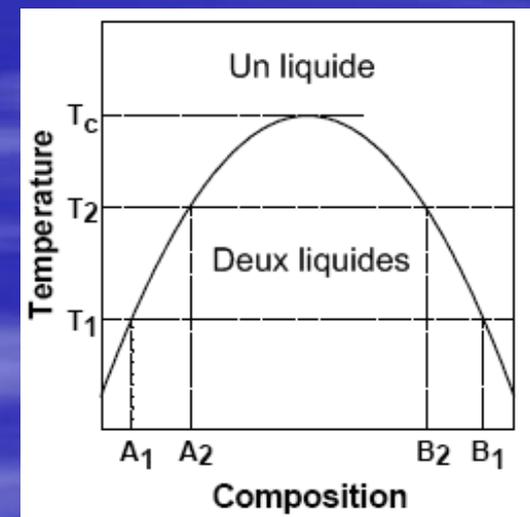
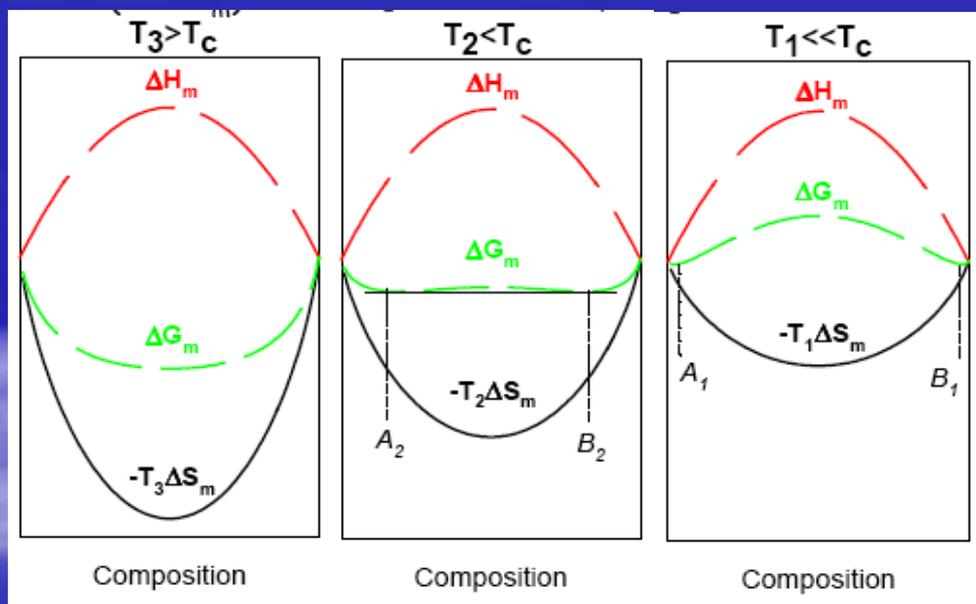
tout va dépendre du rapport entre ΔH_m et $T\Delta S_m$



Généralités sur la séparation de phases

- Mécanisme contrôlé par la compétition entre l'enthalpie de mélange (ΔH_m) et l'entropie de mélange (ΔS_m)

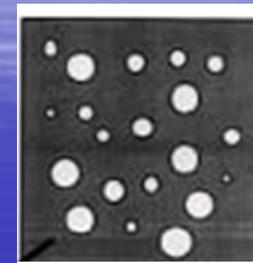
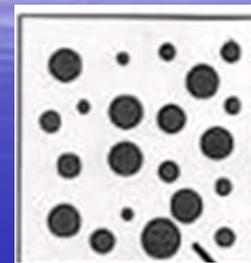
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$



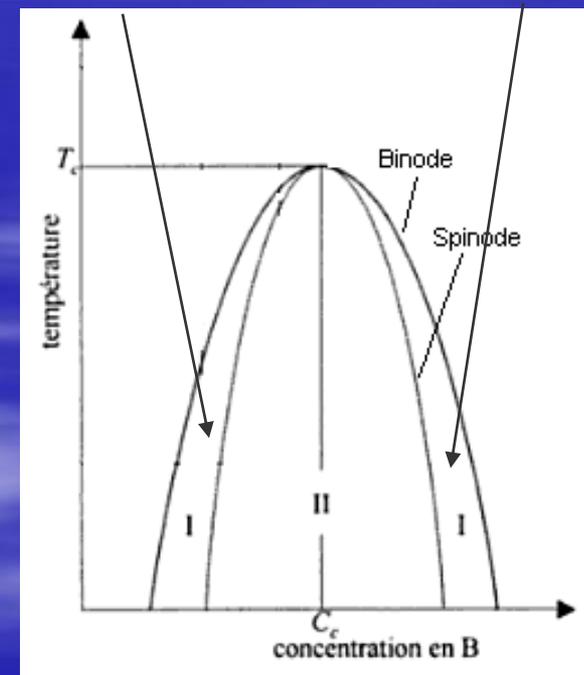
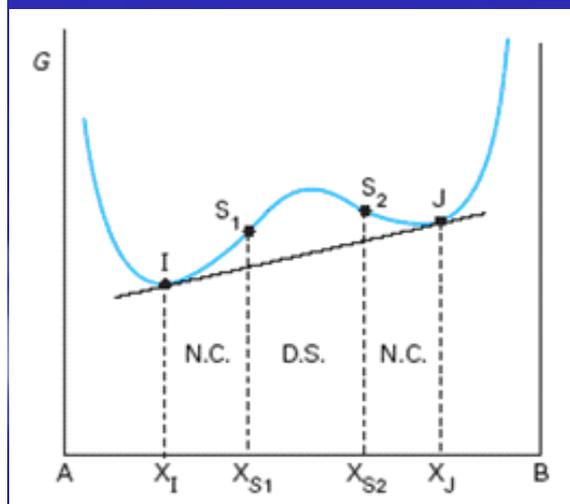
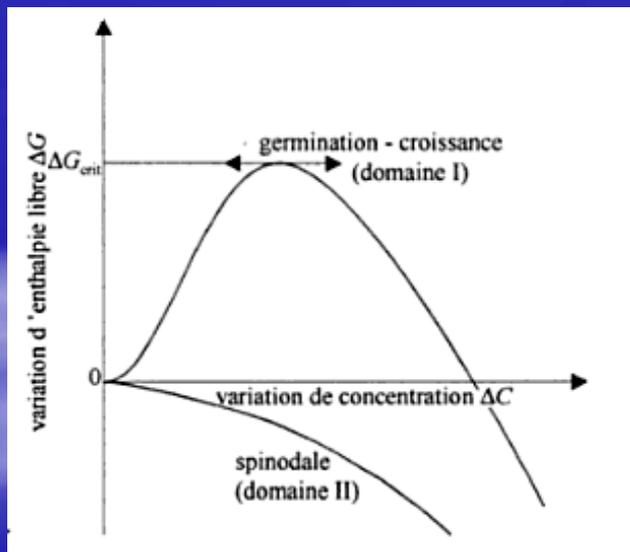
Généralités sur la séparation de phases

Composition entre IS1 et S2J

$$\Delta G \cong \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial C_B^2} \cdot \Delta C^2 \quad \frac{\partial^2 G}{\partial C_B^2} \cdot > 0$$



■ Nucléation - Croissance (N.C.)

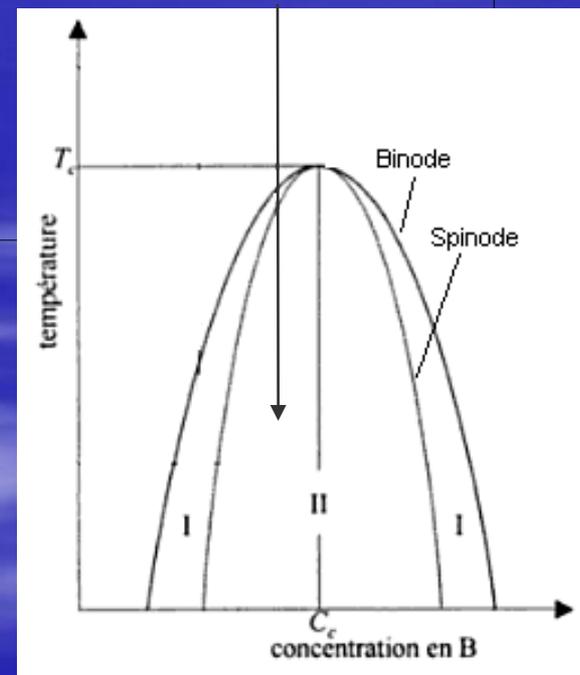
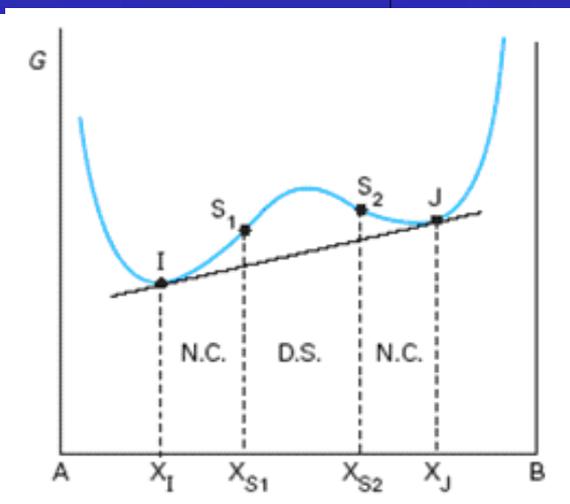
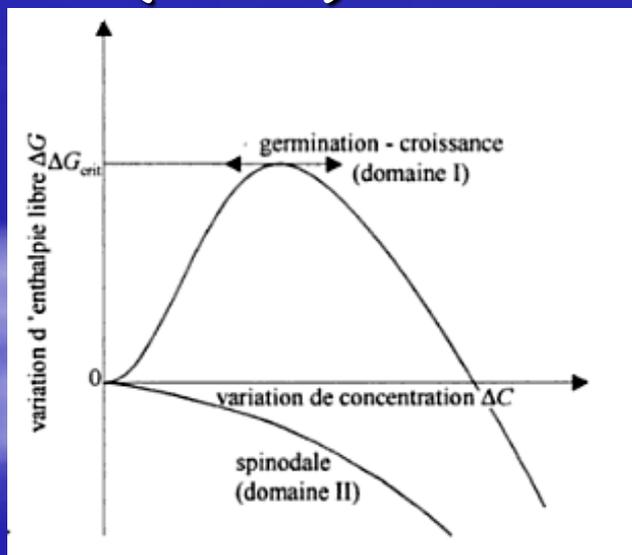


Généralités sur la séparation de phases

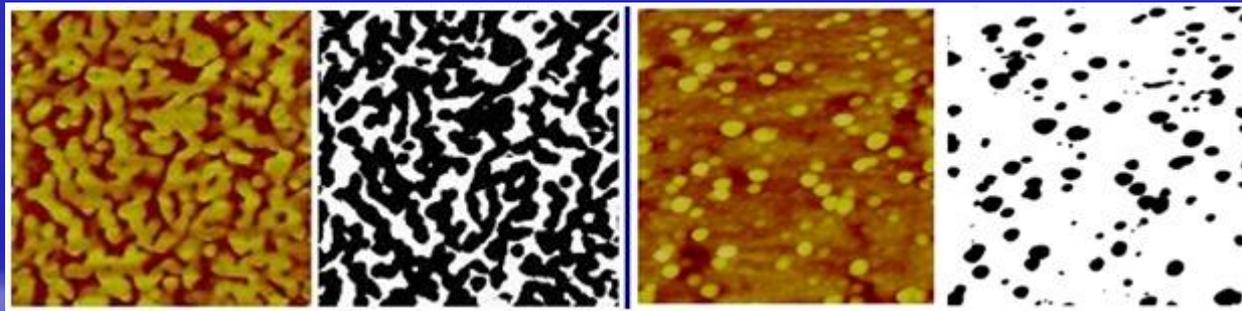
Composition entre S1 et S2

$$\Delta G \cong \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial C_B^2} \cdot \Delta C^2 \quad \frac{\partial^2 G}{\partial C_B^2} < 0$$

- Décomposition spinodale (D.S.)



Images AFM et binaires de
 $(\text{SiO}_2)_{88}(\text{Na}_2\text{O})_{12}$ - 650°C (gauche : décomposition
spinodale), 725°C (droite : nucléation/croissance).



[Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr](mailto:vails@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

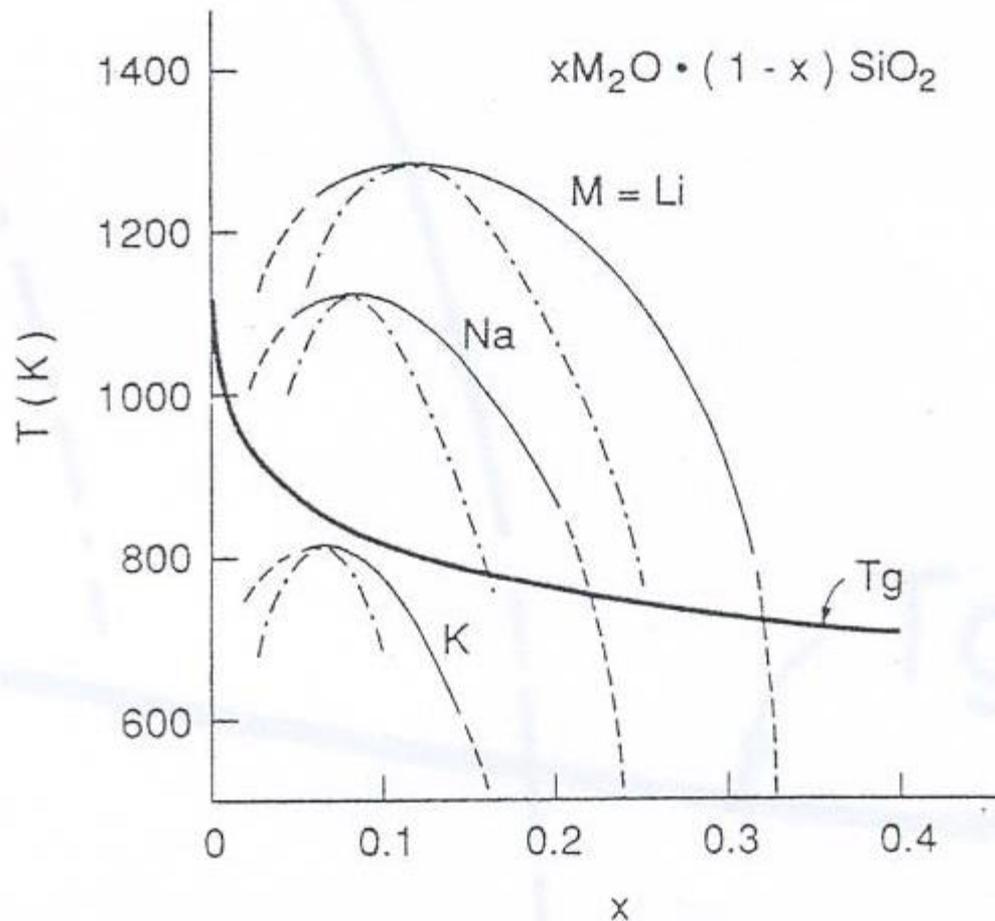
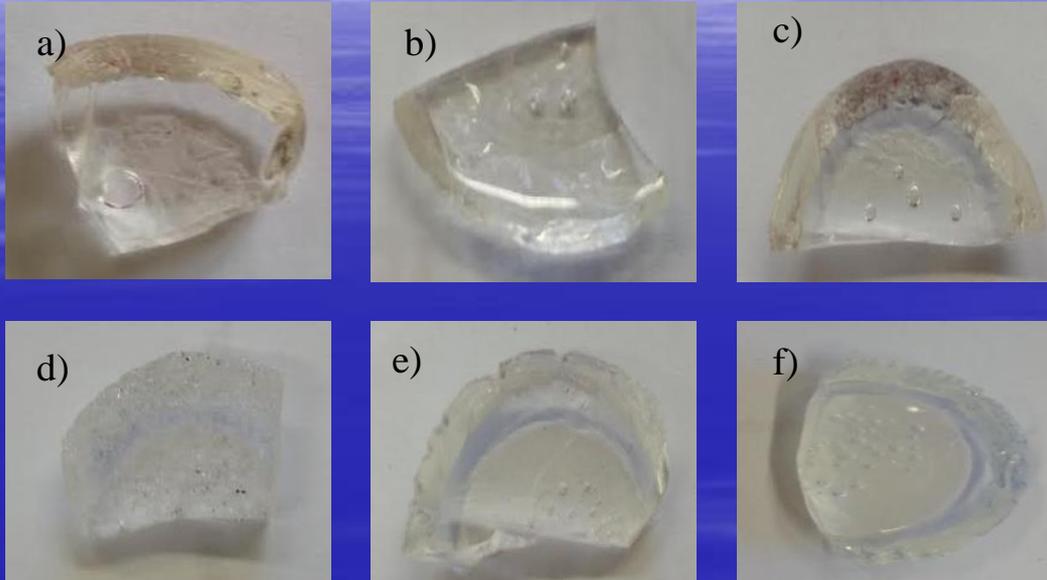


Fig. 2. The (binodal) immiscibility boundaries (full curves with dashed extrapolations) for $xM_2O \cdot (1-x)SiO_2$, $M = Li, Na, K$, together with their corresponding spinodal boundaries (dot-dashed); from Refs. [10,27]. Also shown for comparison is the T_g curve for $M = K$ from Fig. 1.

[Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr](mailto:vails@cnrs-orleans.fr) <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

Les verres élaborés

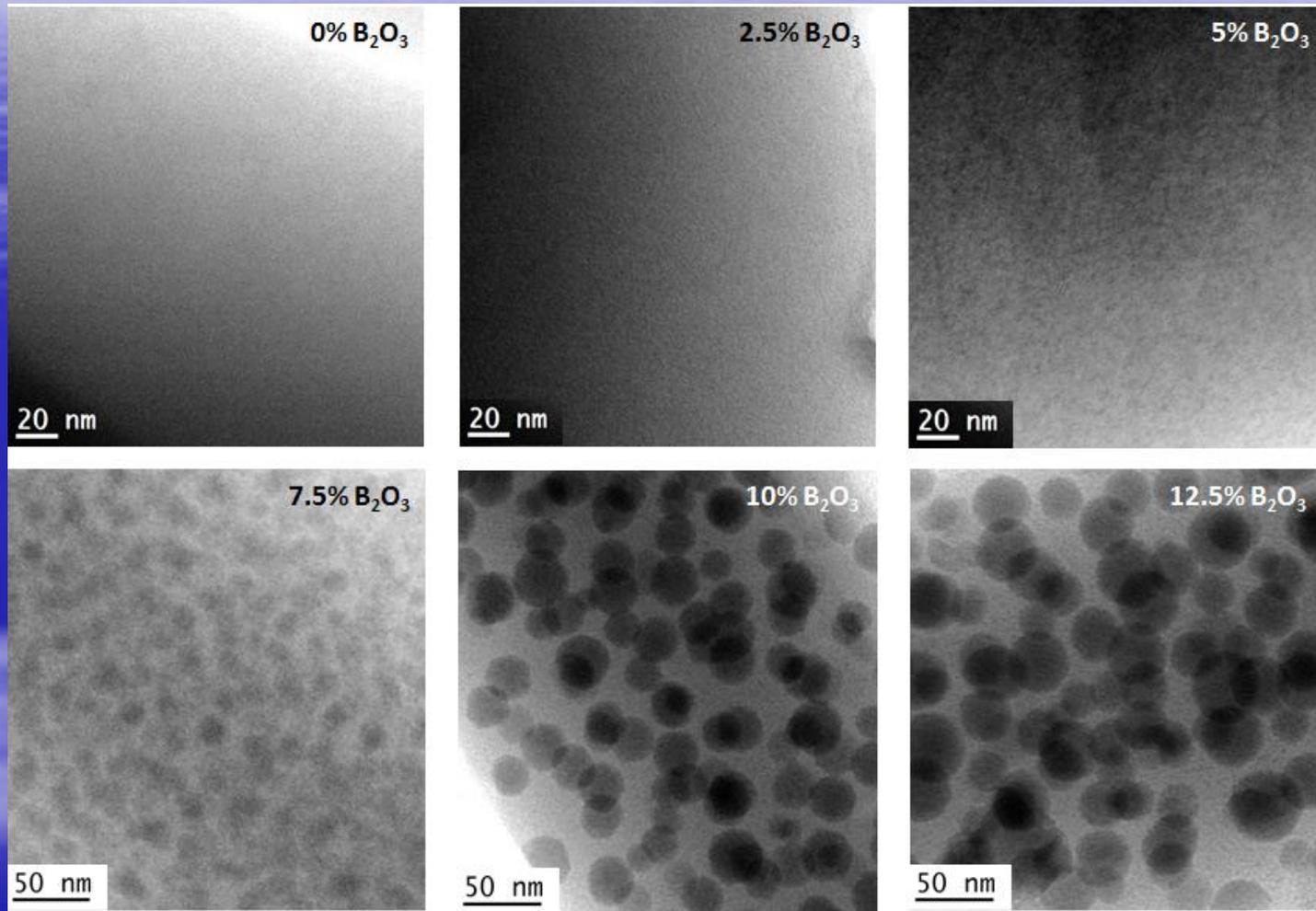


(a) :V1X0 (b) :V2X2.5 (c) :V3X5 (d) :V4X7.5
(e) :V5X10 (f) :V6X12.5

Existence d'une séparation de phase à l'échelle nanométrique

Elaboration et caractérisation des verres aluminoborosilicatés riches en lanthane ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-L}_2\text{O}_3$)

Analyse MET



Images MET correspondant aux six verres

III. THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA FORMATION D'UN VERRE

Deux idées essentielles

1) L'état « solide amorphe » (en dessous de T_g) est **METASTABLE** par rapport à une forme cristalline.

C'est l'aspect thermodynamique

2) Presque tous les matériaux peuvent être obtenus à l'état vitreux s'ils sont refroidis assez **RAPIDEMENT** jusqu'à une température assez **BASSE** : c'est l'aspect

cinétique

Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



III. THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA FORMATION D'UN VERRE

- l'aspect cinétique : Toute la question est de traverser la gamme de température, comprise entre T_f (température de fusion) et T_g (température au-dessous de laquelle la viscosité ne permet pas de réarrangements structuraux), où le matériau pourrait cristalliser sans qu'il le fasse.

III. THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA FORMATION D'UN VERRE

- La vitesse de refroidissement nécessaire pour éviter la cristallisation dépend :
 - d'une part des vitesses de **nucléation** et de **croissance** des cristaux
 - d'autre part de la vitesse à laquelle **l'énergie** thermique peut-être **extraite** du liquide « sous-refroidi » (phénomène lié à la vitesse de diffusion de la chaleur dans le liquide)

III. THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA FORMATION D'UN VERRE

- La nucléation : formation de petits cristaux dispersés
 - Par **nucléation homogène**, déclenchée par fluctuations de densité ou d'entropie,
 - Par **nucléation hétérogène** provoquée par la présence de défauts comme les impuretés.

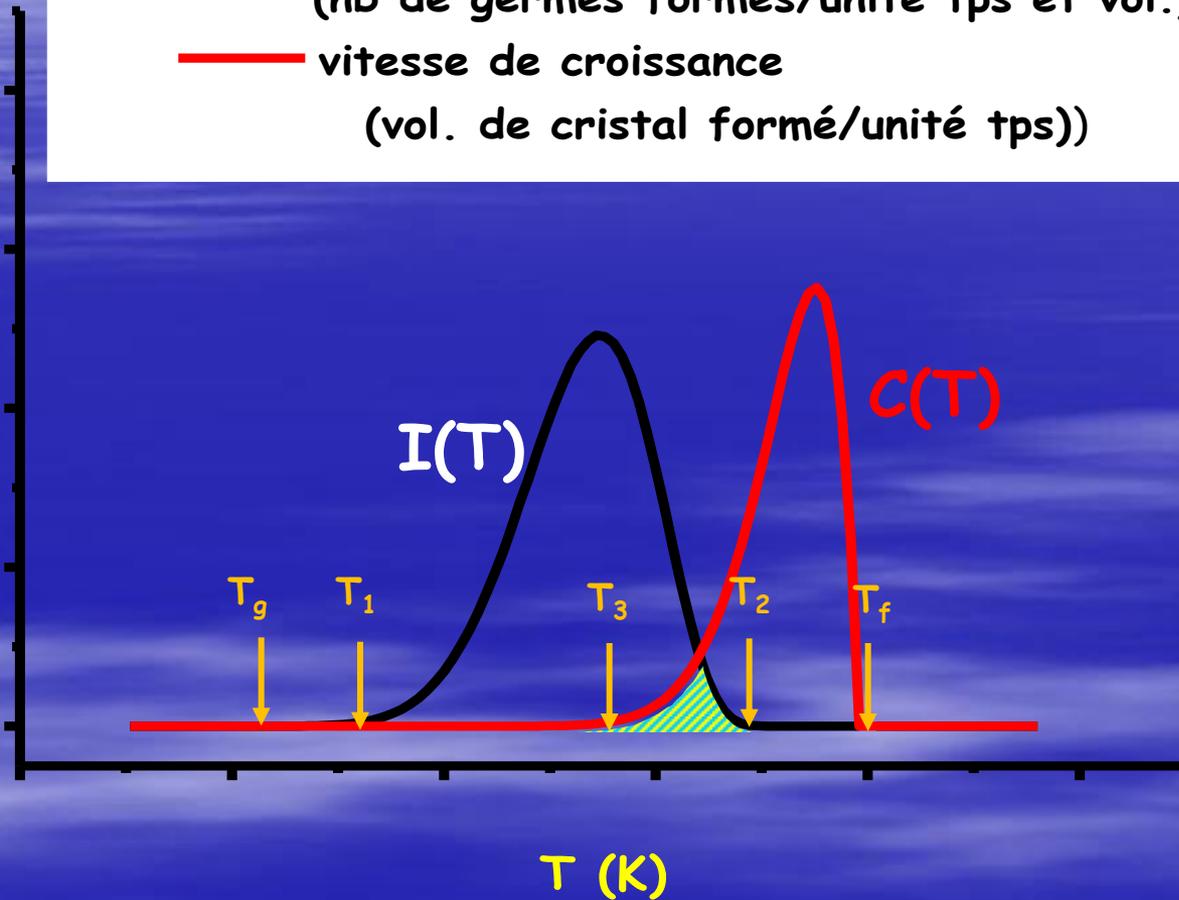
Ces petits cristaux croissent ou se dissolvent. A partir d'une certaine taille critique r_c les fluctuations ne sont plus assez rapides pour les dissoudre et ils peuvent servir de germe à la croissance

III. THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE LA FORMATION D'UN VERRE

- La croissance cristalline : elle s'effectue par addition d'atomes sur les germes
- *Paramètre : vitesse de nucléation $I(T)$*
- *Paramètre : vitesse de croissance $C(T)$*

$I(T)$ en sec^{-1} , $C(T)$ en $\mu\text{m}/\text{min}$

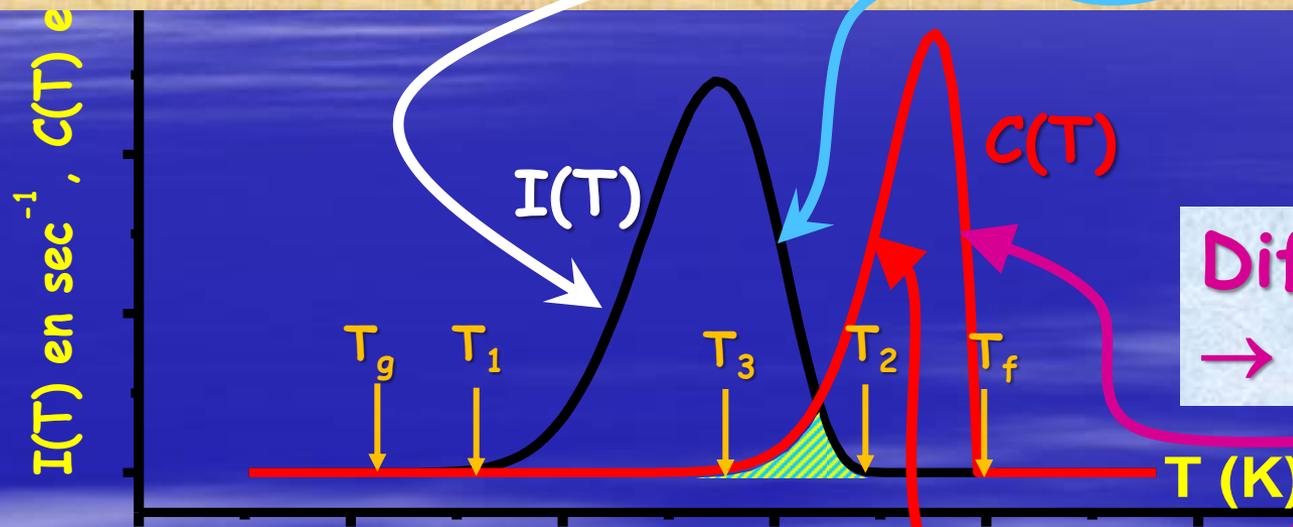
- vitesse de nucléation
(nb de germes formés/unité tps et vol.)
- vitesse de croissance
(vol. de cristal formé/unité tps)



diffusion des atomes

$$I(T) = n v e^{-\frac{\Delta G'}{k_B T}} e^{-\frac{W^*}{k_B T}}$$

probabilité
pour que
 $r_{germe} > r_c(T)$



Diffusion cristal
→ liquide

Diffusion liquide → cristal

$$C(T) = a_0 v' e^{-\frac{\Delta G''}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \right)$$

à $T < T_f$ on a : $G_{\text{crist}} < G_{\text{liq. surfondu}}$

i) formation de germes \Rightarrow il existe une interface cristal-liquide

ii) cette interface peut correspondre à un accroissement de l'énergie libre d'une valeur $\Delta G_{\text{interface}}$:

si le rapport [surf. du germe]/[vol. du germe] = S/V est trop grand car $S/V \propto 1/r$ alors :

$$\Delta G_{\text{interface}} > G_{\text{crist}} - G_{\text{liq}} = \Delta G$$

\Rightarrow Le germe disparaît



A) Vitesse de formation des germes cristallins : $I(T)$

Deux aspects physiques pilotent le phénomène :

- le fait qu'à une température donnée, différente de T_f , l'énergie libre G soit différente pour le cristal et pour le liquide : c'est l'aspect thermodynamique
- le fait que la croissance de germes cristallins nécessite la possibilité d'une diffusion suffisamment rapide des atomes sur de courtes distances : c'est l'aspect cinétique



d'où :

a) un germe trop petit n'est pas stable

b) Il existe une taille critique r_c au dessus de laquelle le germe est stable

c) On montre que les germes stables se forment dans une zone de température qui dépend des valeurs respectives de **l'énergie d'interface σ** , de **l'énergie de cristallisation ΔG** et de **l'énergie de migration $\Delta G'$** .



Soit $I(T)$ le nombre de germes stables formés par cm^3 et par unité de temps

$$I(T) = n \nu e^{-\frac{W^*}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta G'}{k_B T}}$$

$$\Delta G' > 0, W^* > 0$$

nombre d'atomes / cm^3

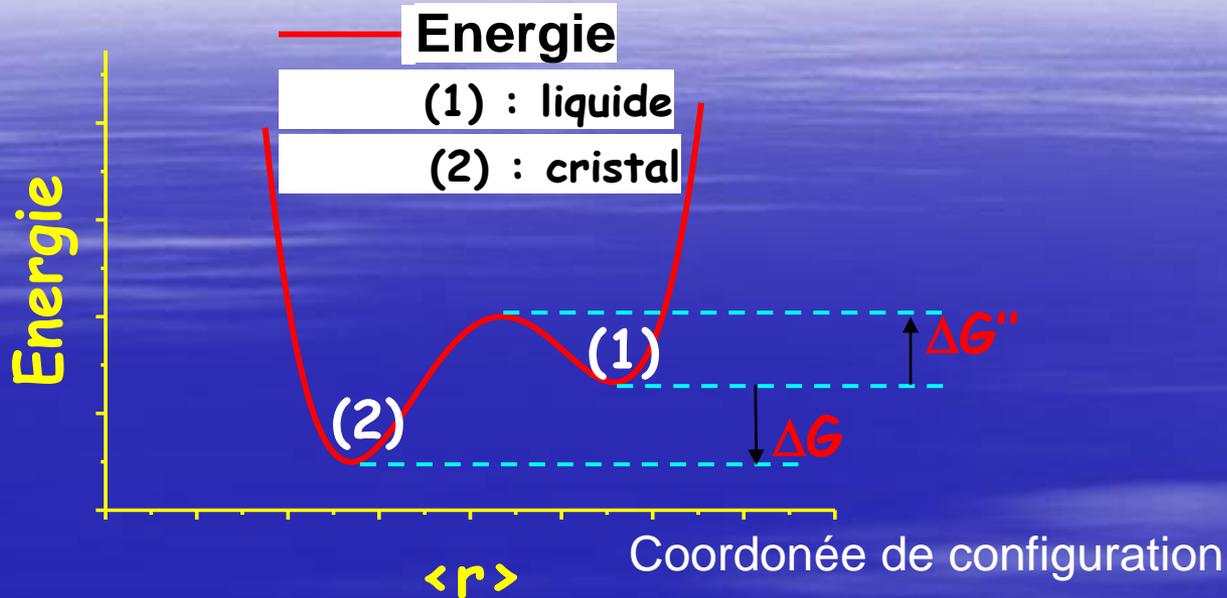
Vites Caract⁹ de diffusion
des atomes qui viennent
former le germe

probabilité pour que $r_{\text{germe}} > r_c(T)$

W^* = barrière thermodynamique de nucléation



$$I(T) = nve^{-\frac{W^*}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta G'}{k_B T}}$$

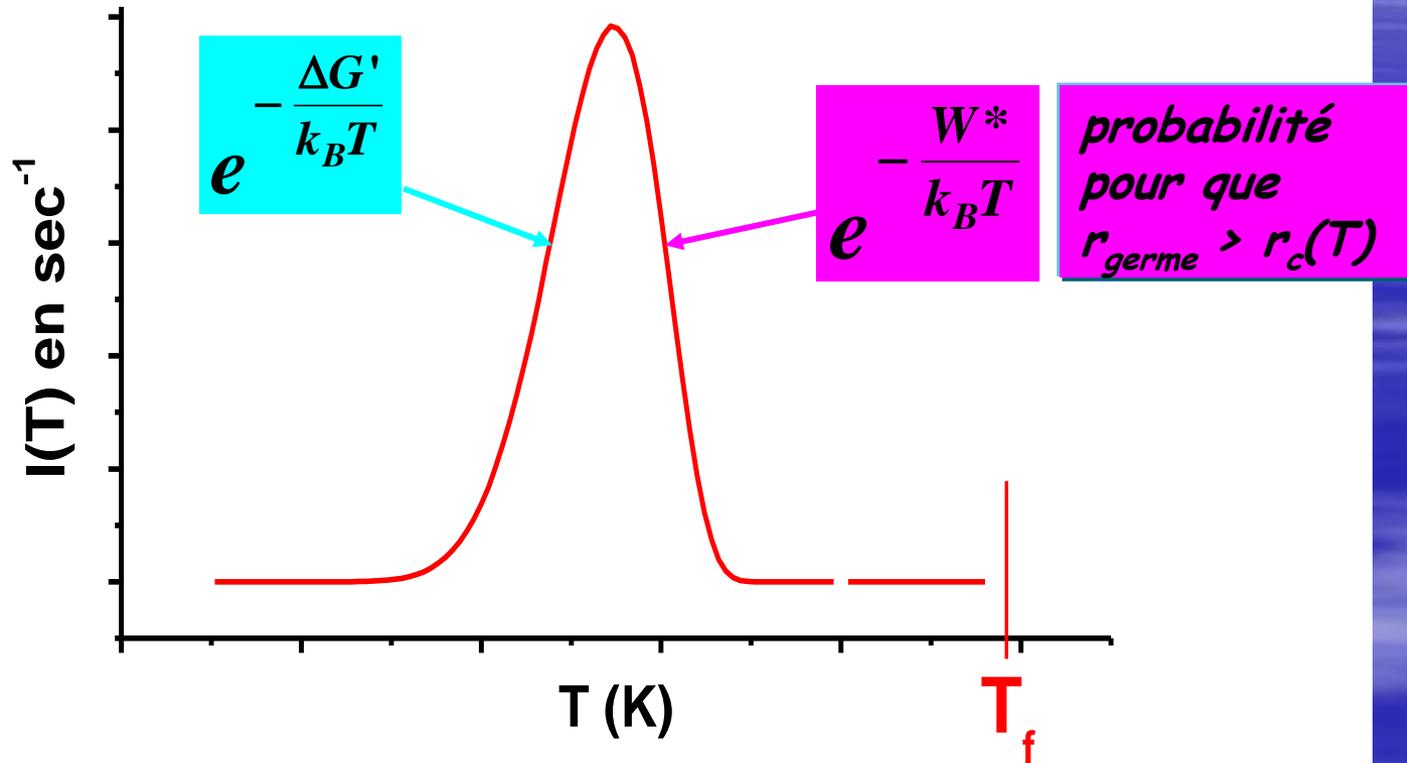


$$W^* \propto E_{\text{interface liq-crist}} / \Delta G_{\text{trans. liq-crist}} \quad \text{où } \Delta G \nearrow \text{ qd } T_f - T \nearrow$$

$$\text{Donc } T_f - T \nearrow \Rightarrow W^* \searrow \Rightarrow e^{-W^*/kT} \nearrow$$

— vitesse de nucléation
(nb de germes formés/unité tps et vol.)

Vites Caract⁹ de diffusion des atomes qui viennent former le germe



Calcul de W^*

Lorsqu'il y a formation d'un germe (sphérique) de volume V et surface S , il y a :

a) Diminution de l'énergie libre de

$$\frac{V}{V_m} \Delta G$$

$$\text{Où } \Delta G \text{ (molaire)} = G_{\text{crist}} - G_{\text{liq}} < 0$$

b) Augmentation de l'énergie libre de

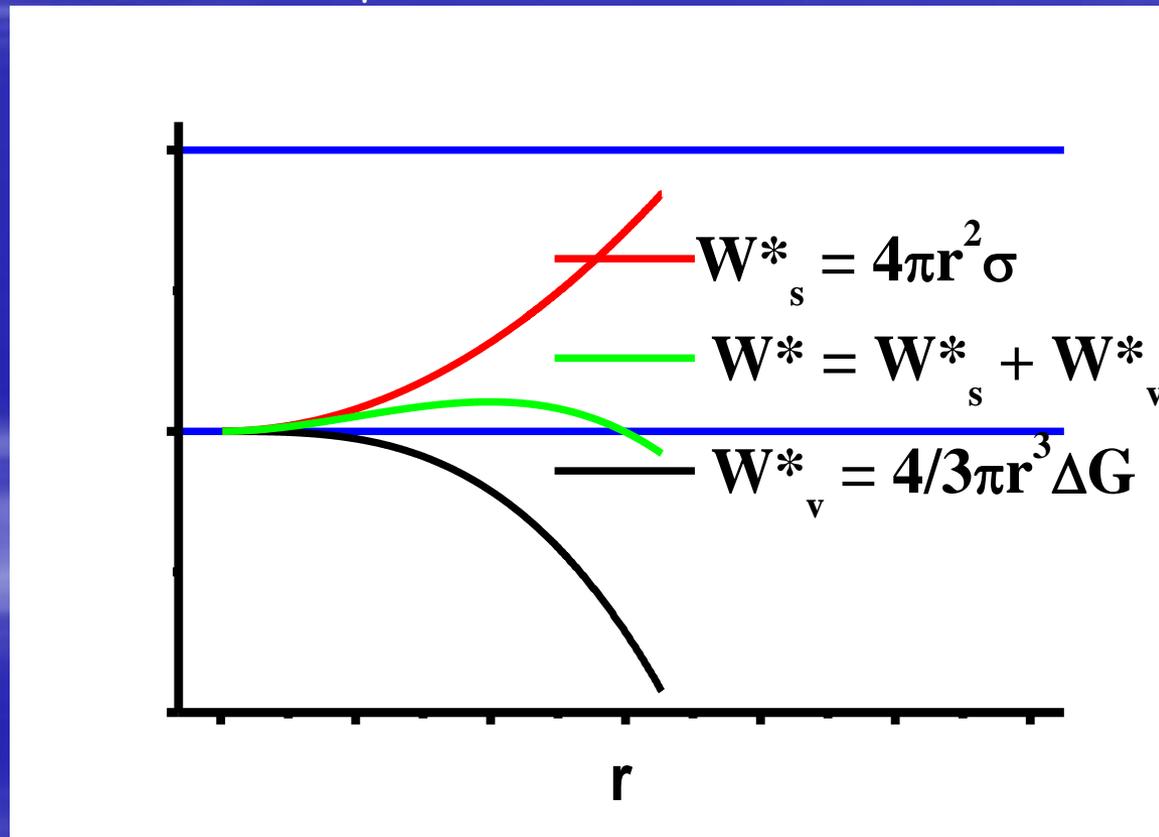
$$4\pi r^2 \sigma$$



Soit un bilan donné par :

$$W = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} \Delta G + 4\pi r^2 \sigma$$

$$(\Delta G = G_{\text{crist}} - G_{\text{liq}} < 0 \text{ pour } T < T_f)$$



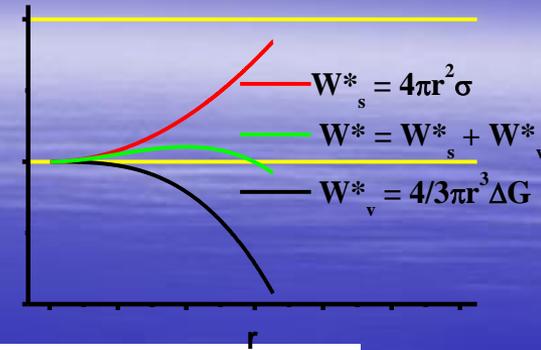
$r < r_c \Rightarrow W \nearrow$ si $r \nearrow$ donc le germe est non stable

$r \geq r_c \Rightarrow$ germe stable

r_c est donné par $\frac{dW}{dr} = 0$

soit :

$$r = - \frac{2\sigma V_m}{\Delta G}$$



d'où

$$W(r = r_c) = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\Delta G)^2} = W^*$$

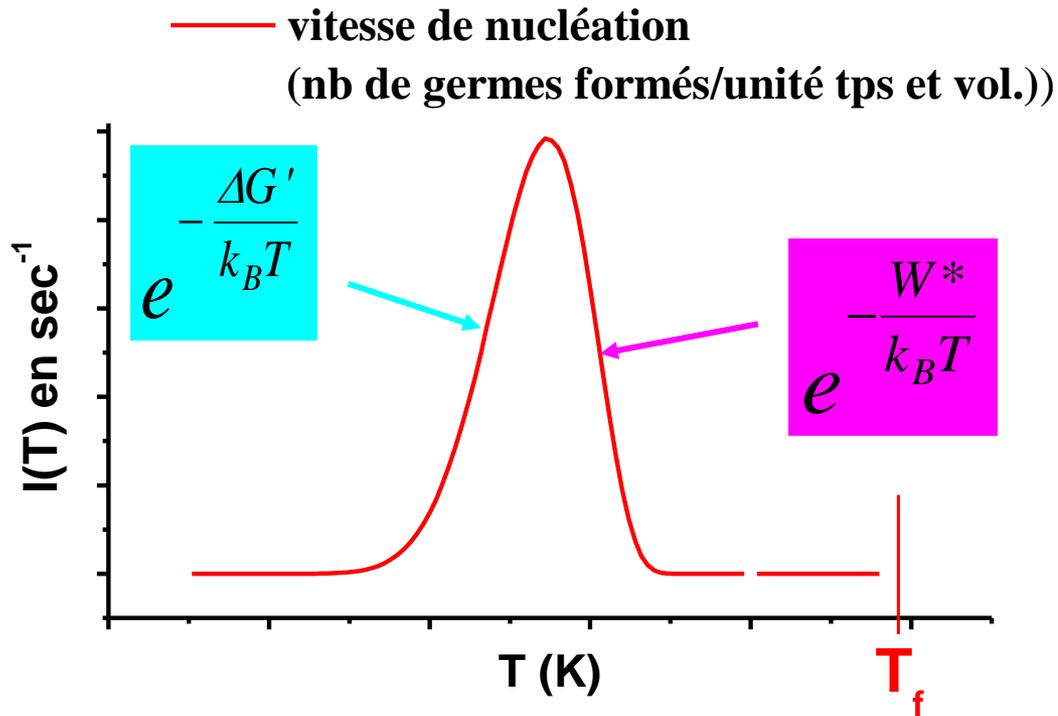
or

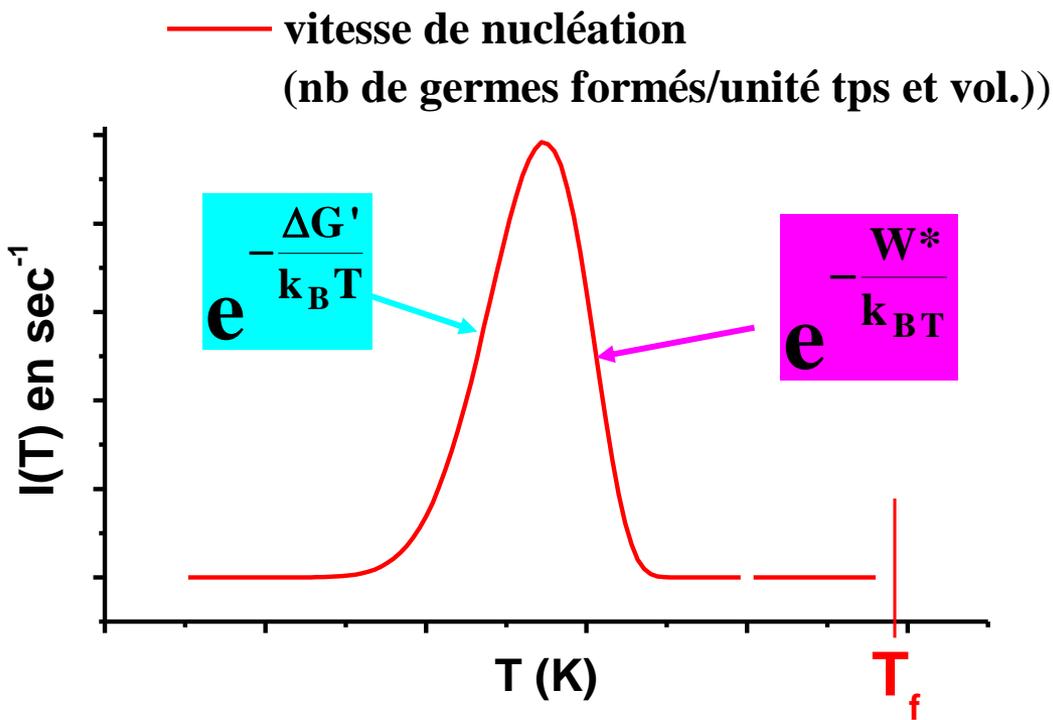
$$\Delta G = -\Delta H_f \frac{T_f - T}{T_f}$$

où ΔH_f est la chaleur latente de fusion

où ΔH_f est la chaleur latente de fusion

donc $W^* \propto \frac{1}{(T_f - T)^2}$ et $e^{-\frac{W^*}{k_B T}} \propto e^{-\frac{a}{T(T_f - T)^2}}$ ↗ quand T ↘





$\Delta G'$ = barrière cinétique de la nucléation. C'est une énergie d'activation associée aux processus de diffusion sur de petites distances au voisinage de l'interface.

Quand $\Delta T = T_f - T$ est suffisamment grand, le facteur en W^* ne varie plus beaucoup, c'est le facteur en $\Delta G'$ qui domine et fournit la partie croissante de la courbe $I(T)$

La température correspondant au maximum de vitesse de germination dépend beaucoup de la valeur de $\Delta G'$:

- si $\Delta G' = 0$, I_{\max} pour $T \approx T_f / 3$
- si $\Delta G' > 0$, I_{\max} pour T plus proche de T_f

B) Vitesse de croissance des cristaux : $C(T)$

Une fois le germe formé le cristal croît à une vitesse définie essentiellement par :

a) la vitesse à laquelle les atomes peuvent diffuser sur de longs parcours, vers la surface du cristal

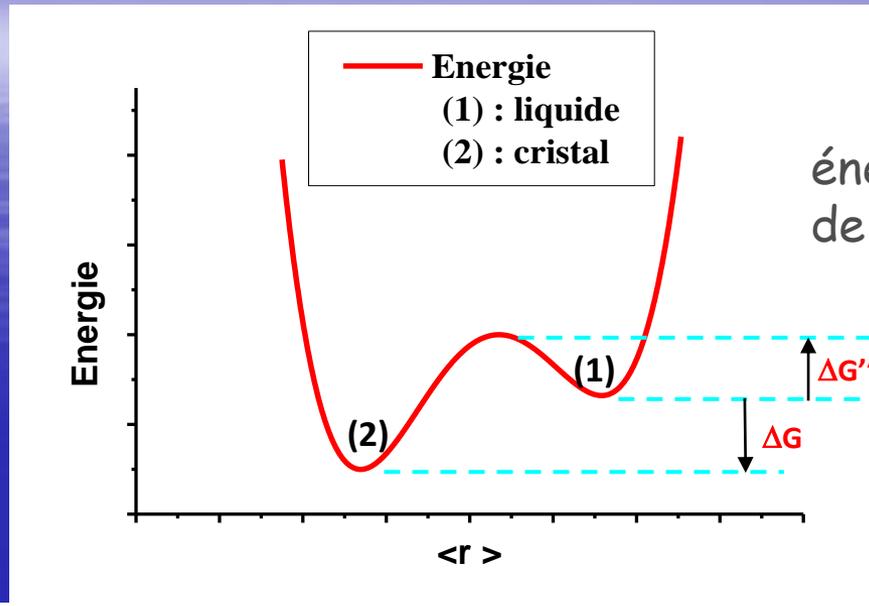
⇒ énergie d'activation $\Delta G''$

b) la différence d'énergie libre $\Delta G = G_{\text{crist}} - G_{\text{liq. surfondu}}$

pour traverser l'interface, un atome a besoin de l'énergie :

$\Delta G''$ dans le sens
liq. \rightarrow crist.

$\Delta G'' - \Delta G$ dans le sens
crist. \rightarrow liq.



énergie d'activation
de la diffusion

$$v_{l \rightarrow c} = v e^{-\frac{\Delta G''}{k_B T}}$$

$$v_{c \rightarrow l} = v e^{-\frac{(\Delta G'' - \Delta G)}{k_B T}}$$

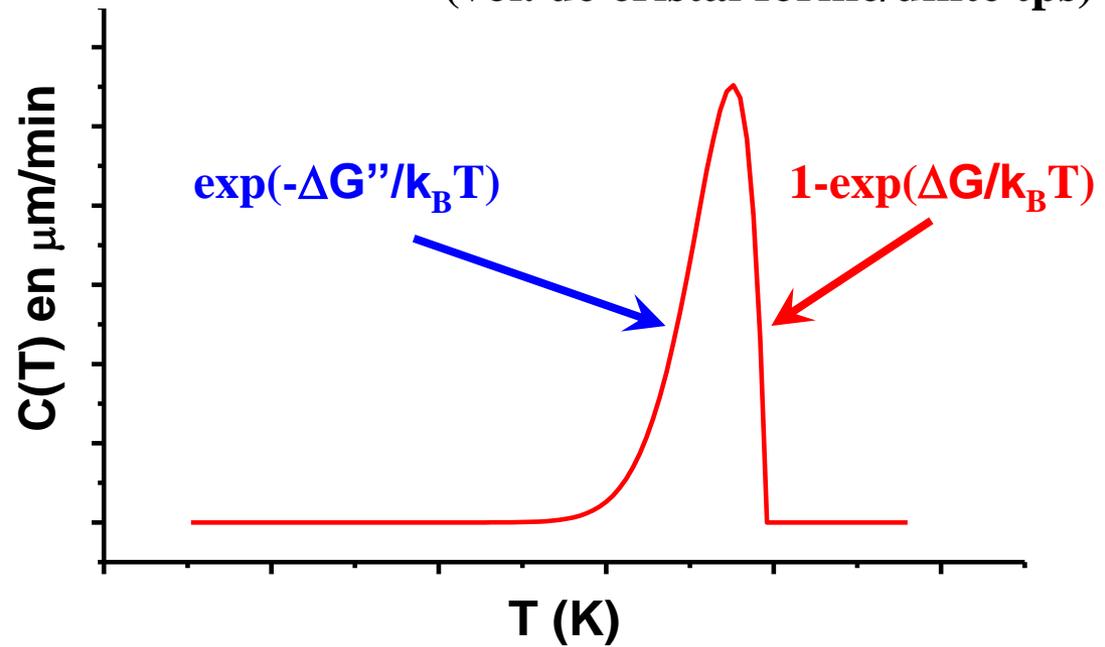
v = fréquence des vibrations interatomiques

d'où $C(T) = a_0(v_{l \rightarrow c} - v_{c \rightarrow l})$

a_0 = distance interatomique

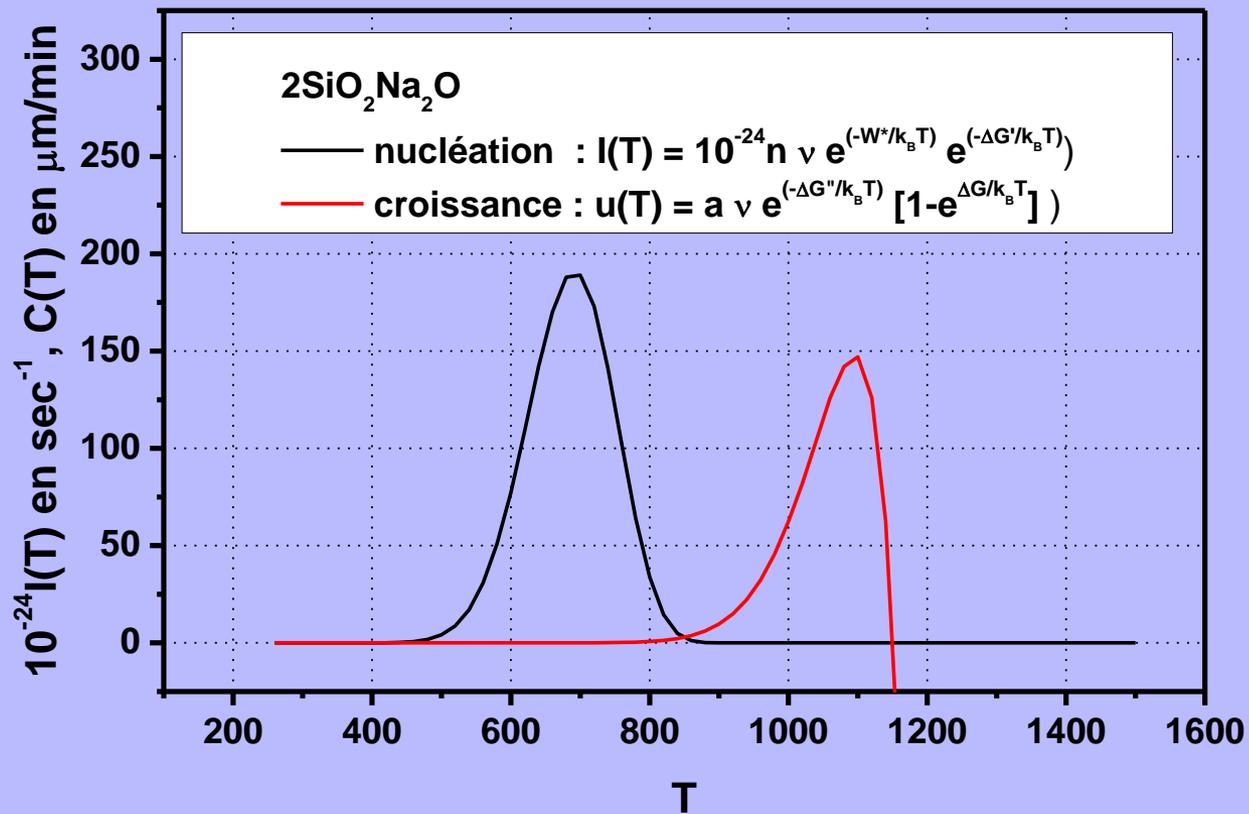
$$C(T) = a_0 \nu e^{-\frac{\Delta G''}{k_B T}} \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{k_B T}} \right)$$

— vitesse de croissance
(vol. de cristal formé/unité tps)



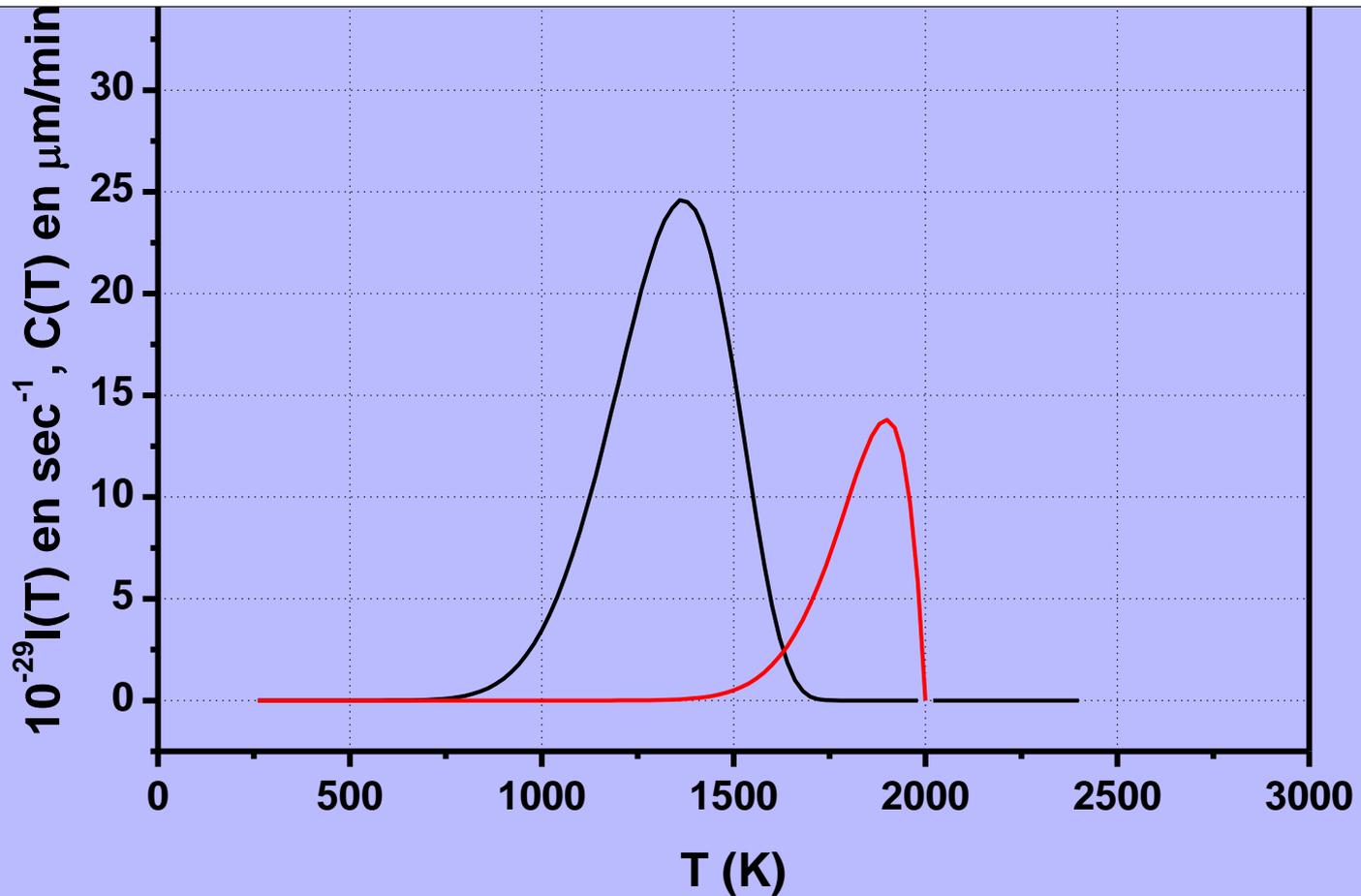
$\Delta G = 0$ à $T_f \Rightarrow 1 - \exp(\Delta G/k_B T) = 0$ aussi à T_f . ce facteur donne la partie décroissante de $C(T)$

$\exp(-\Delta G''/k_B T) \searrow$ si $T \searrow \Rightarrow$ ce facteur donne la partie croissante de $C(T)$



SiO₂ — nucléation : $I(T) = 10^{-29} n v e^{(-W^*/k_B T)} e^{(-\Delta G^*/k_B T)}$

— nuclécroiss_croissance : $u(T) = a v e^{(-\Delta G^*/k_B T)} [1 - e^{\Delta G/k_B T}]$



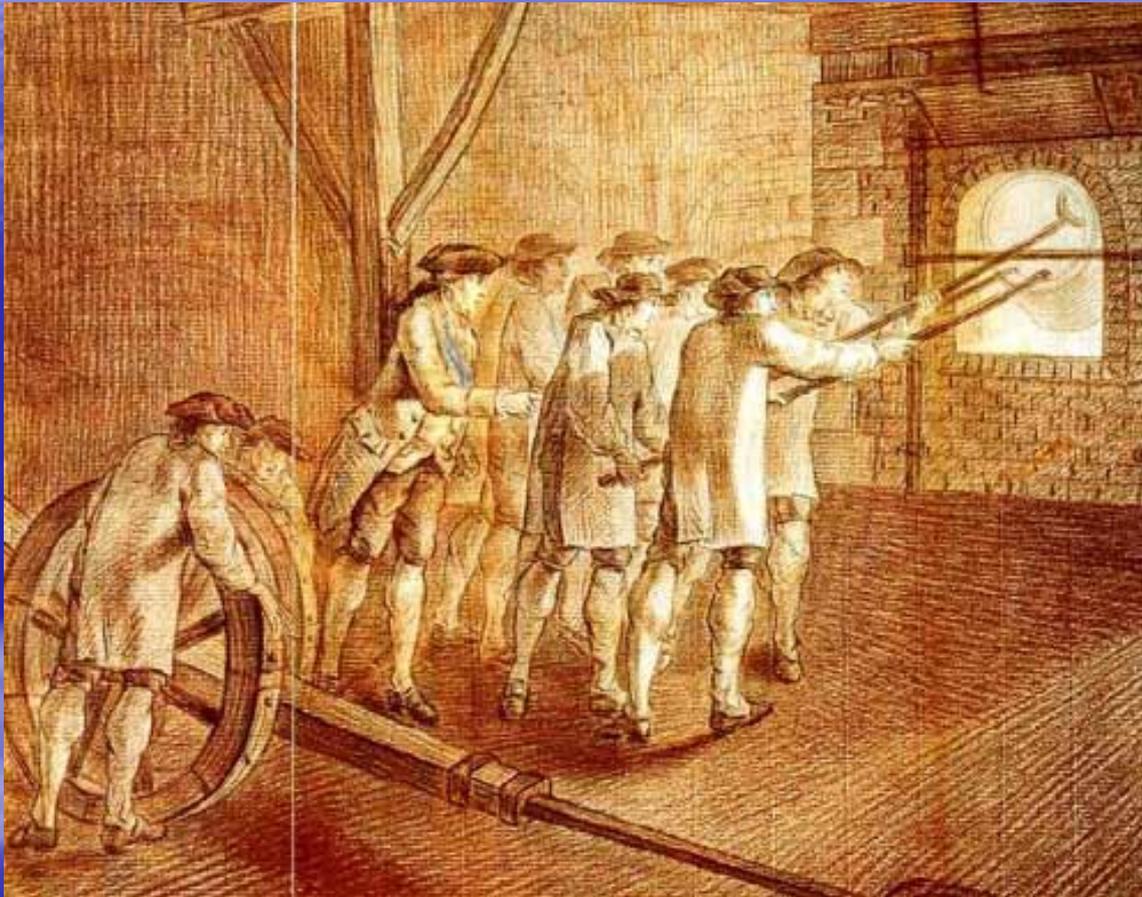


Verre $(\text{SiO}_2)_{27.68}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{44.65}(\text{CaO})_{27.67}$
(les indices sont des pourcentage massiques)

annealing point : 850°C

ce verre, préparé à 1550°C , a été **recuit pendant 5h00 à 960°C**
la taille des cristaux est comprise entre **30 et $50\ \mu\text{m}$**

IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE

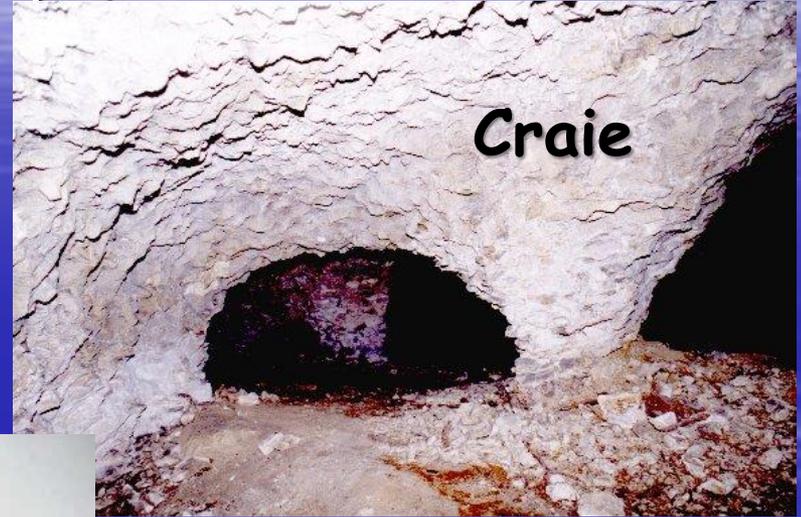


*Sanguine du défournement
d'un pot devant Delaunay-
Deslandes,
directeur de la glacerie de
Saint-Gobain, vers 1780*

[Y. VAILLS - email : vaills@cnrs-orleans.fr](mailto:vaills@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vaills>

IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE

- Mélange , chauffage, coulée/trempe, recuit



Broyage en poudre



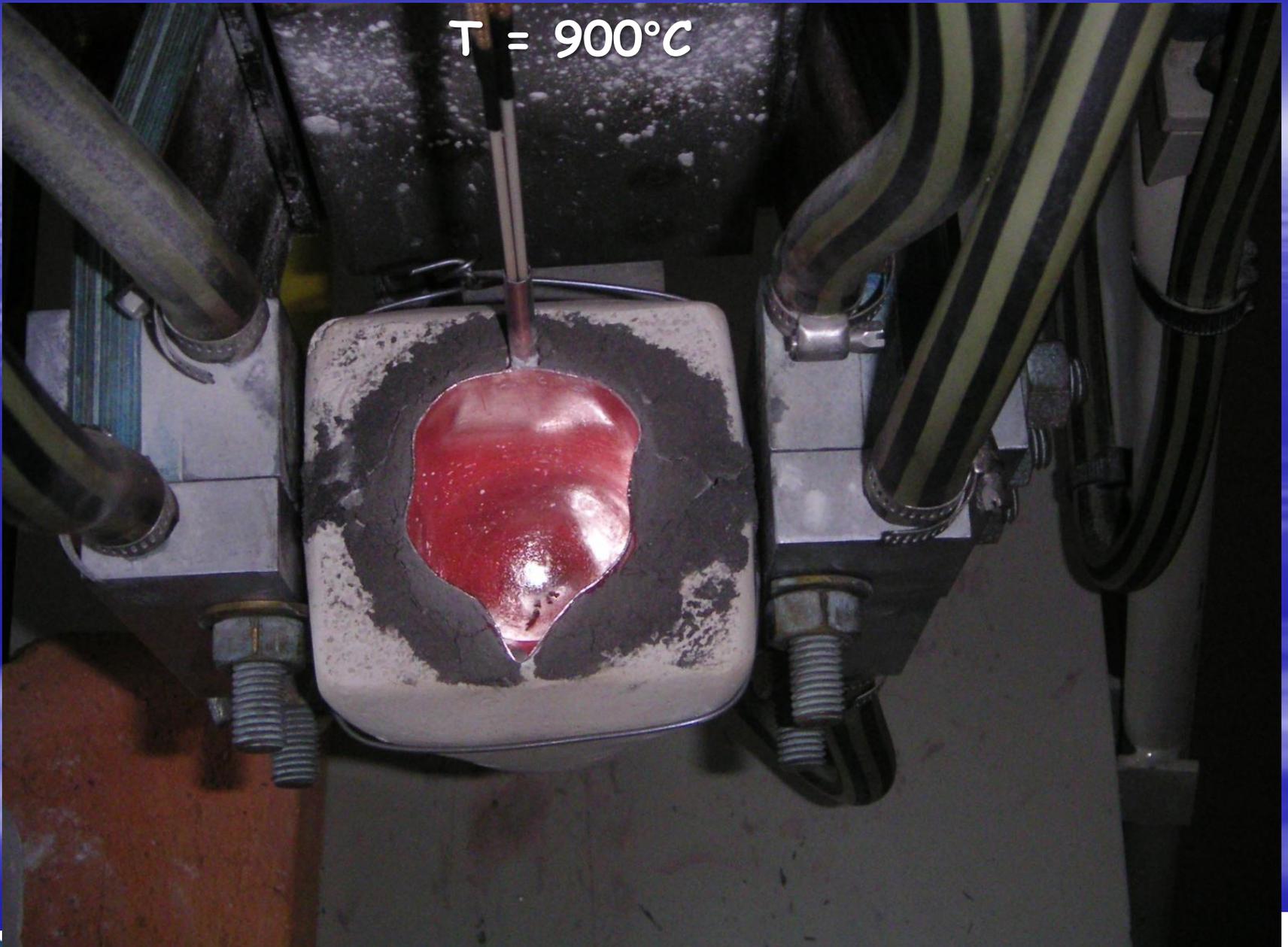






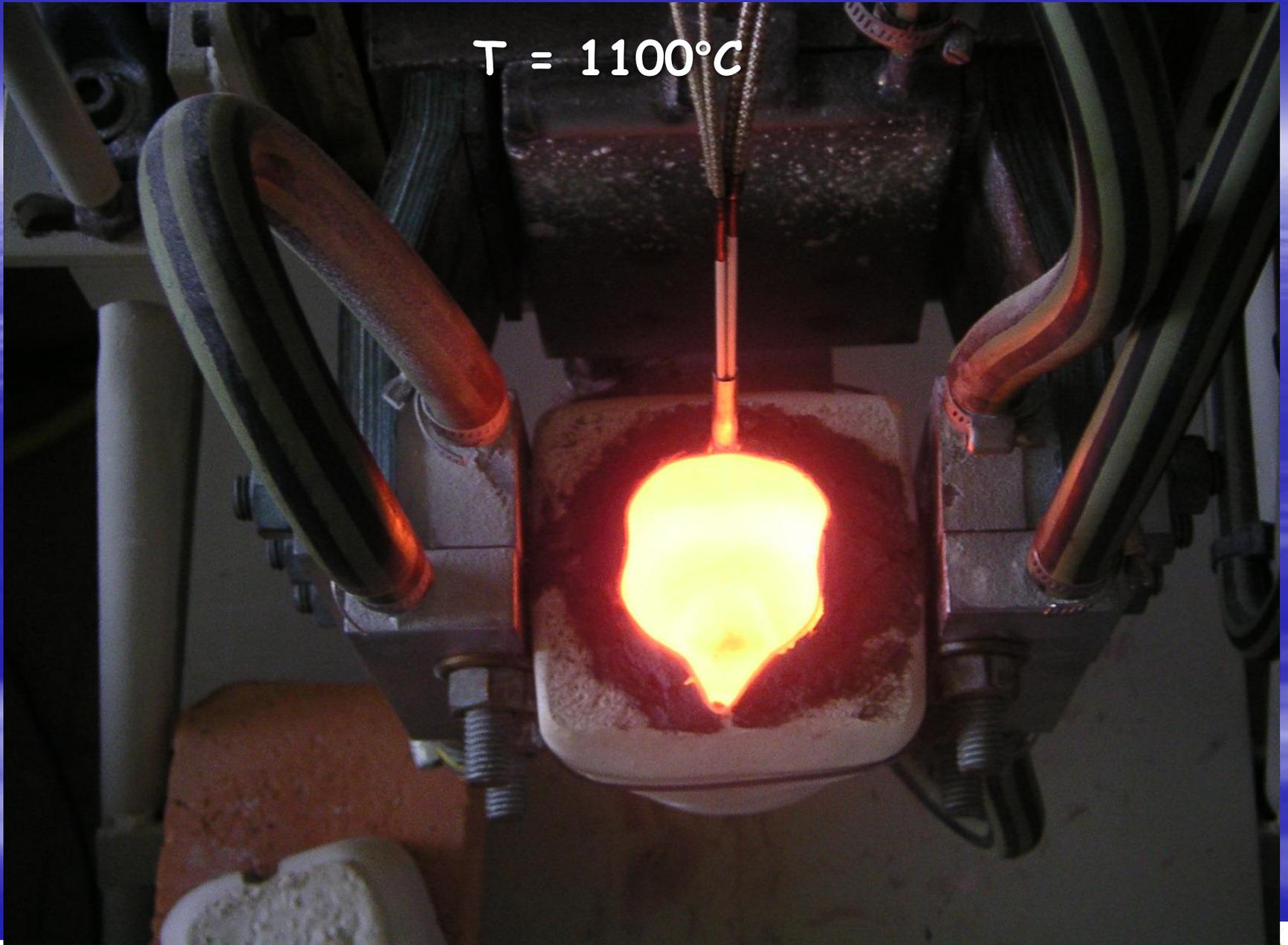
Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

$T = 900^{\circ}\text{C}$



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

$T = 1100^{\circ}\text{C}$



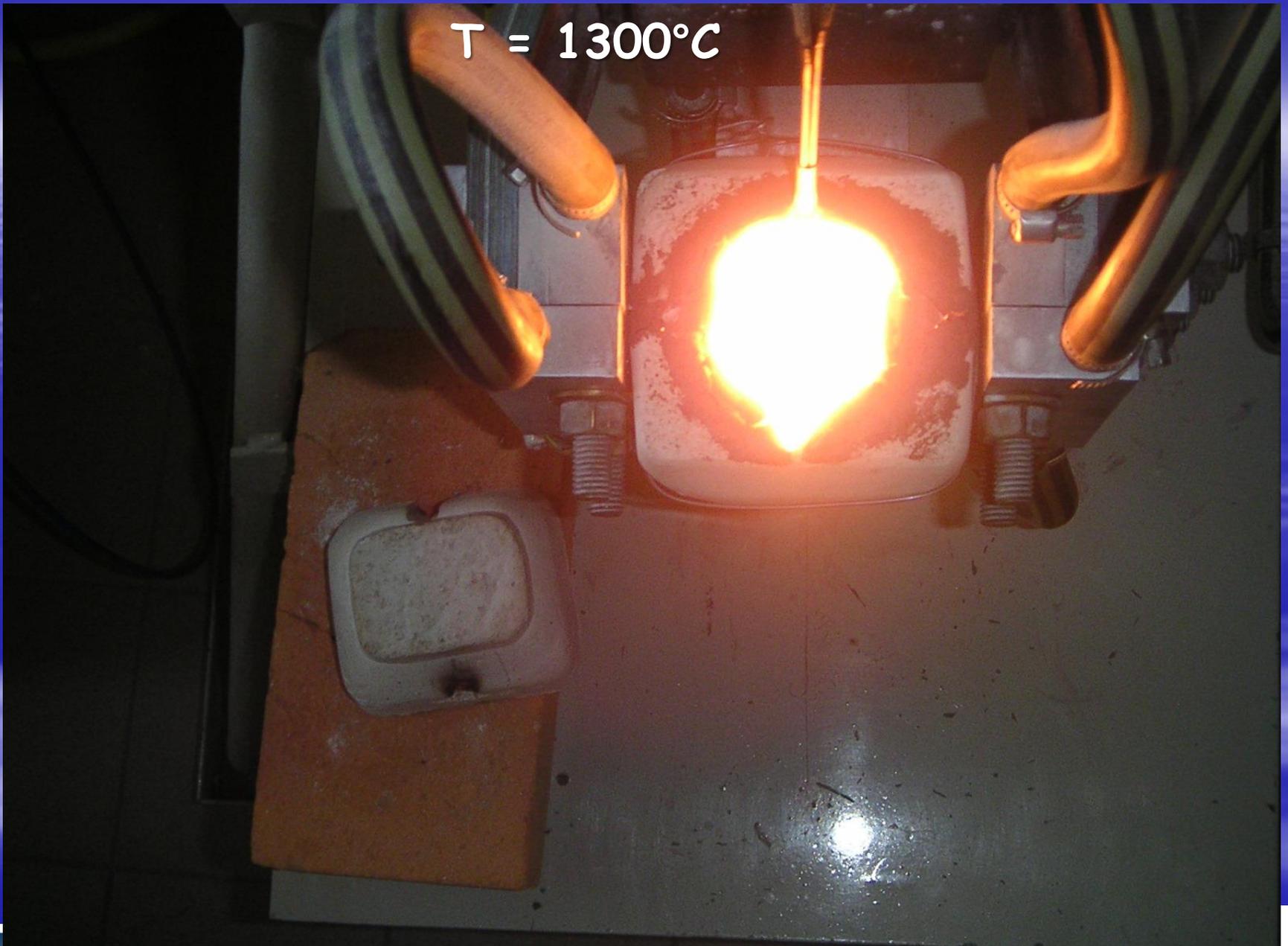
Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



dépasser les frontières

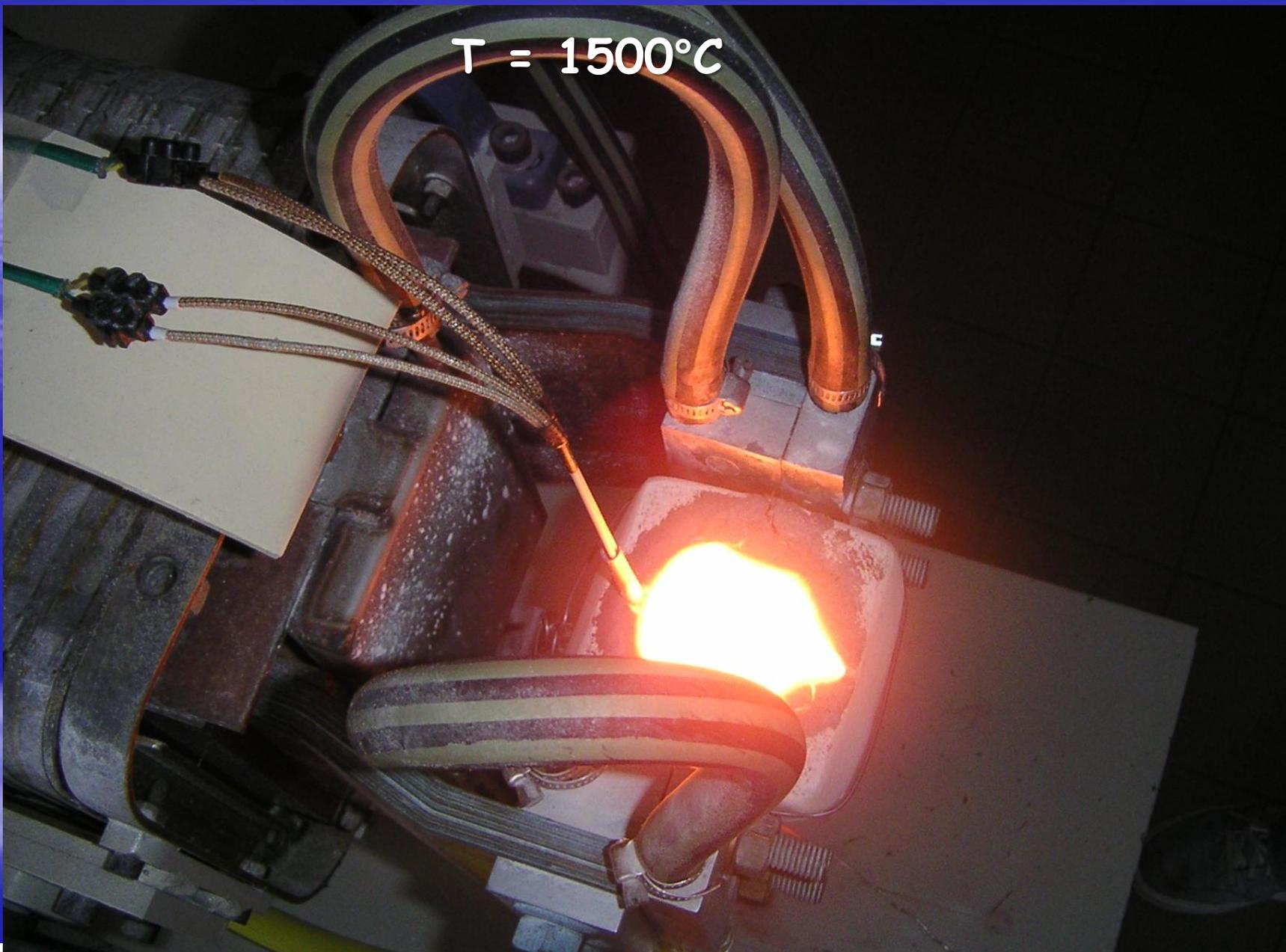


$T = 1300^{\circ}\text{C}$



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

$T = 1500^{\circ}\text{C}$



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



dépasser les frontières





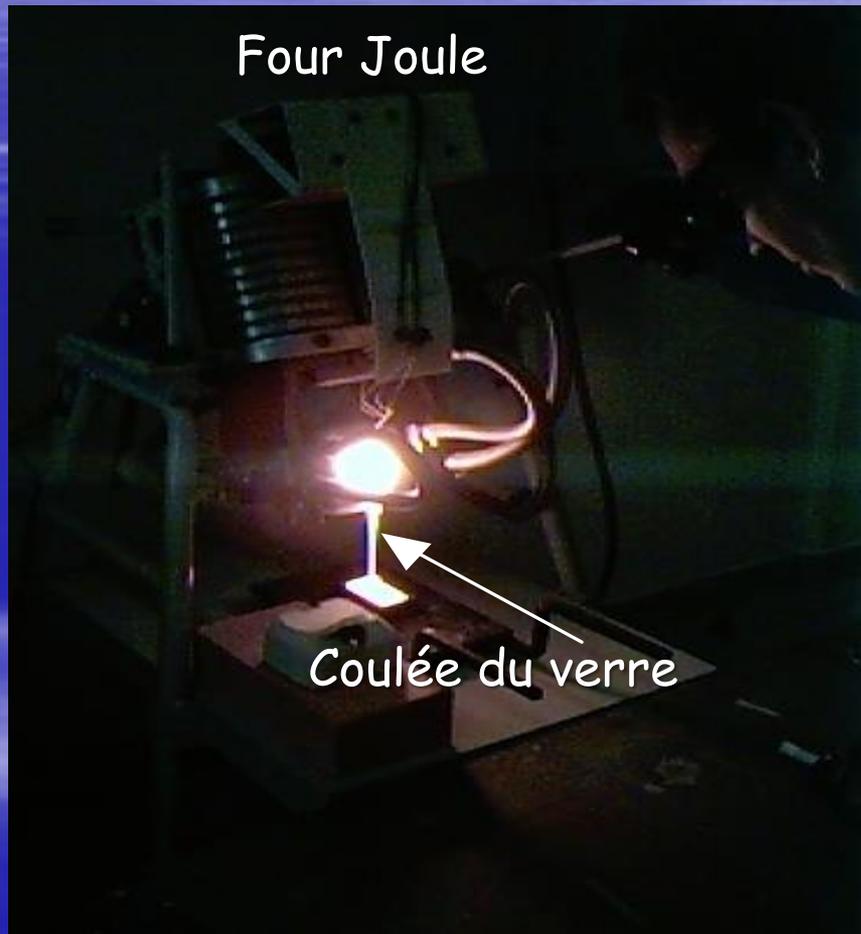
[Y. VAILLS - email : vaills@cnrs-orleans.fr](mailto:vaills@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vaills>



dépasser les frontières



IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE



Le film

Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE

- Mélange , chauffage, coulée/trempe, **recuit**
- Verre trempé = verre contraint

Aspects négatifs et positifs

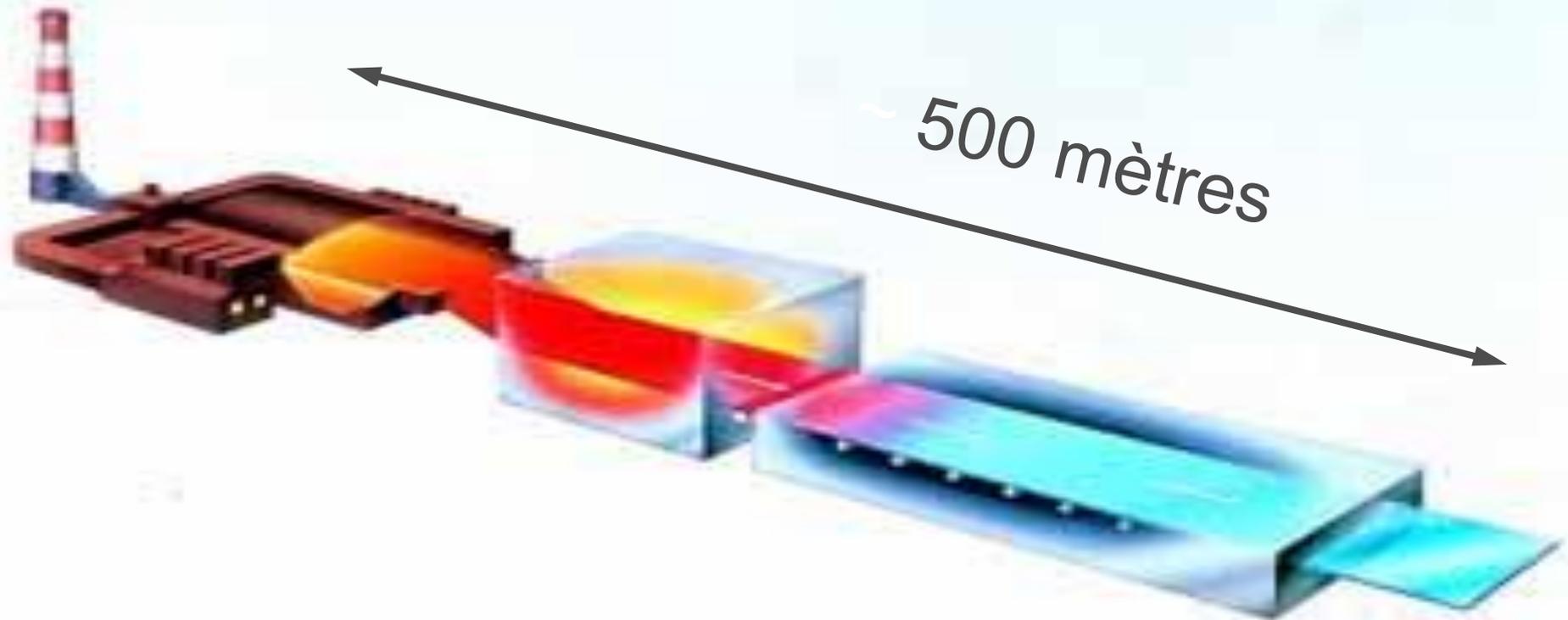
http://www.youtube.com/watch?feature=player_detailpage&v=xe-f4gokRBs

<http://www.youtube.com/watch?v=xe-f4gokRBs>

Trempe thermique et trempes chimiques

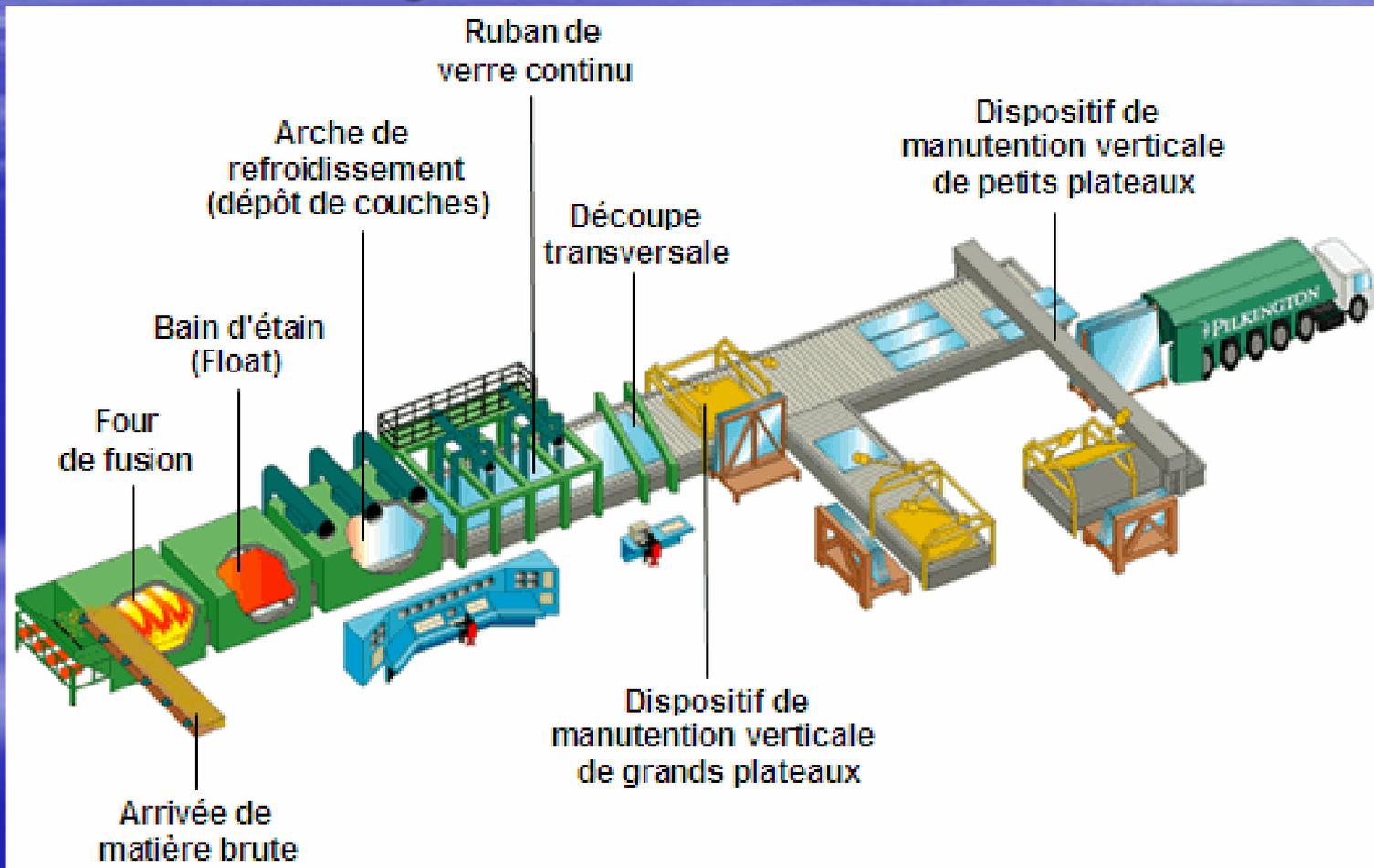
IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE

Vue générale de la Float line



IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE

Vue générale de la Float line



Four verrier float, à bain d'étain



IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE

Four float : zone de chargement

Brûleur
oxycombustion
Linde



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

IV. THERMODYNAMIQUE ET FABRICATION D'UN VERRE

four float : zone de l'affinage



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>



- Une usine « float » produit jusqu'à 1000 tonnes de verre par jour, en 5 à 6 mètres de large, parfaitement poli,
- le verre est produit 24 heures sur 24, pendant 12 ans, au prix du Kg de pomme de terre !
- un four float coûte 100 M €. Une journée d'arrêt du four coûte 150 à 200 k€ à l'entreprise

V. Exemples d'applications et problèmes actuels des verriers

Les infondus : la silice provient du sable dont la température de fusion est de 1900°C

Les infondus créent des inhomogénéités d'indice de réfractations et sont donc des source de diffusion de la lumière

Ces effets sont particulièrement indésirables pour une bonne transmission des ondes électromagnétiques. Exemple les fibres optiques doivent avoir un facteur d'atténuation maximum de $0,18$ dB/km



V. Exemples d'applications et problèmes actuels des verriers

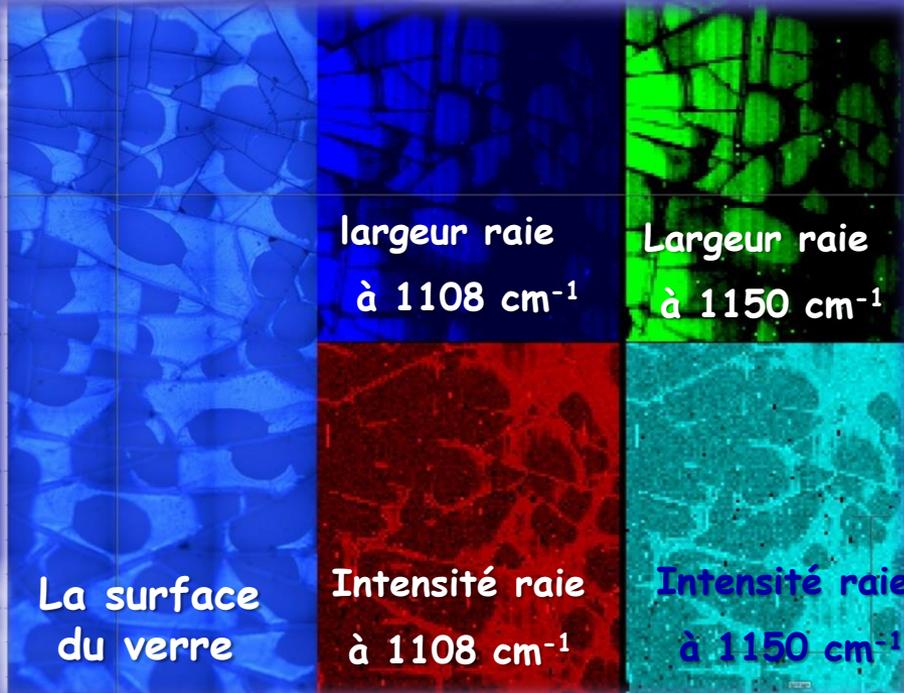
Affinage du verre:

Ajout de soufre : modifie la tension superficielle permettant que le gaz carbonique se dégage sous forme de grosses bulles qui sortent rapidement du bain fondu.

[Y. VAILLS - email : vaills@cnrs-orleans.fr](mailto:vaills@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vaills>

V. Exemples d'applications et problèmes actuels des verriers

Effet de l'attaque de l'eau sur la surface du verre



Application :
résistance à l'eau des verres de stockage de déchets (résidus des fumées d'incinération d'ordures ménagères ou déchets nucléaires)

Cartographie Raman d'un verre $(\text{SiO}_2)_{75}(\text{Cs}_2\text{O})_{25}$: les liaisons O-H affectent les positions et formes des raies spectrales. Les variations de ces grandeurs donnent lieu aux effets de contraste sur les images.

V. Exemples d'applications et problèmes actuels des verriers

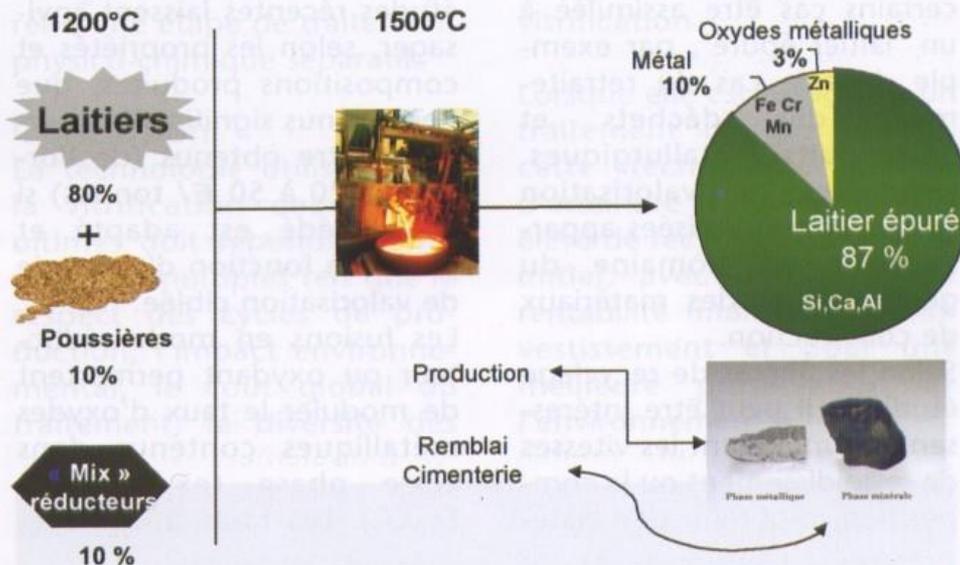


Figure 3. Exemple d'application 2 : la valorisation des co-produits métallurgiques

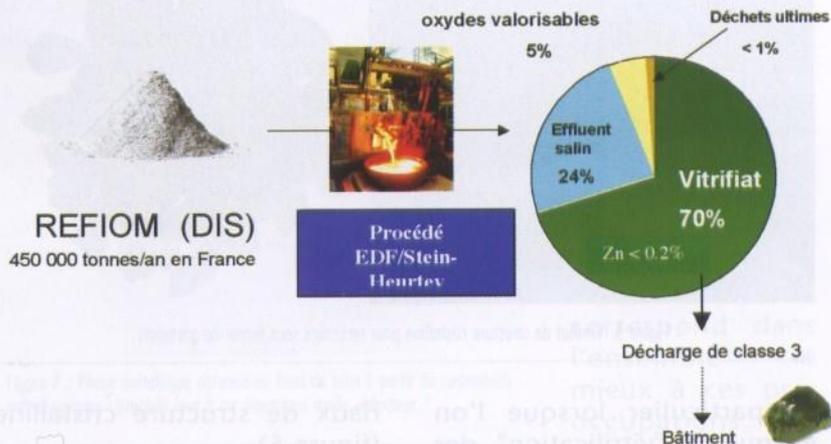


Figure 2. Exemple d'application 1 : La vitrification des REFIO

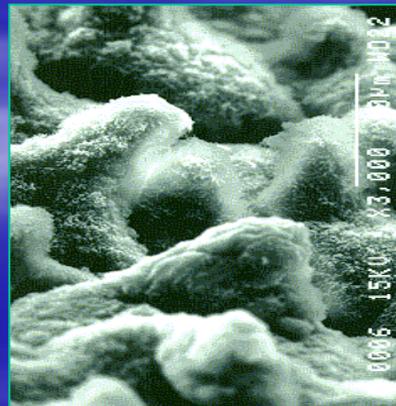
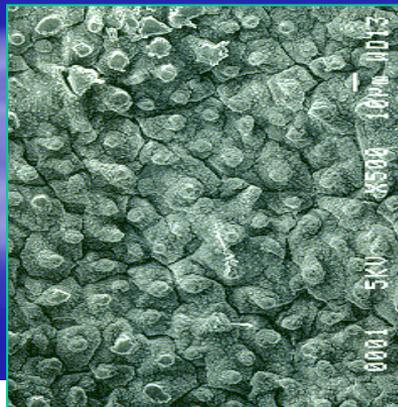
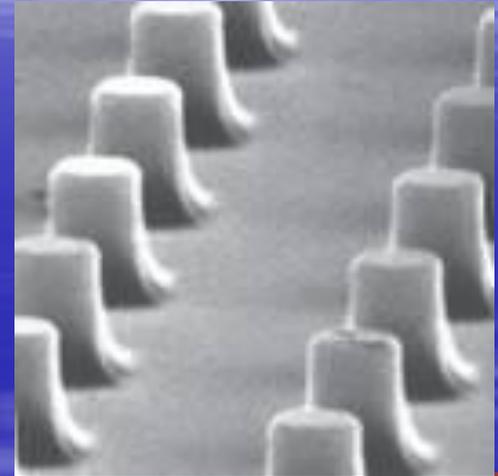


Figure 4. Vitrifiat de structure amorphe et exemple de recyclage dans le cadre de la fabrication de dalles de sols

V. Exemples d'applications et problèmes actuels des verriers

Verres hydrophobes

Super hydrophobie



Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

V. Exemples d'applications et problèmes actuels des verriers

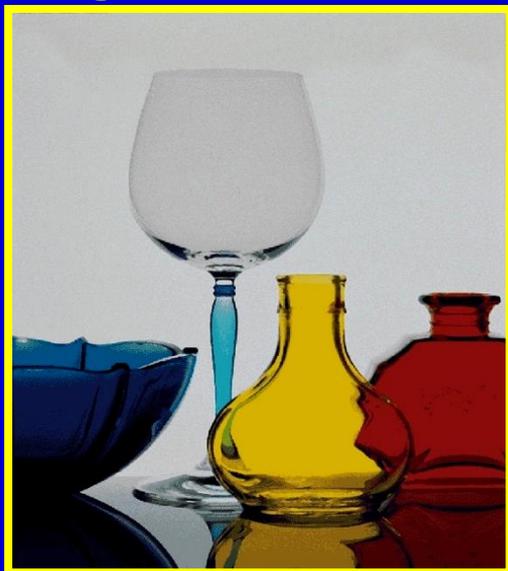
Les coloration du verre :

- Protection des principes actifs
- Esthétique

Exemple de méthode de coloration :

- Fe^{2+} obtenu en milieu réducteur par introduction de carbone (coke) auquel on adjoint un stimulateur de réaction, le sulfate de sodium (qui permet de démarrer la réaction d'oxydo-réduction dès les basses températures) \Rightarrow couleur verte
- Fe^{3+} obtenu en milieu oxydant \Rightarrow couleur rouille

Colored glasses



Fraunhofer -
Würzburg

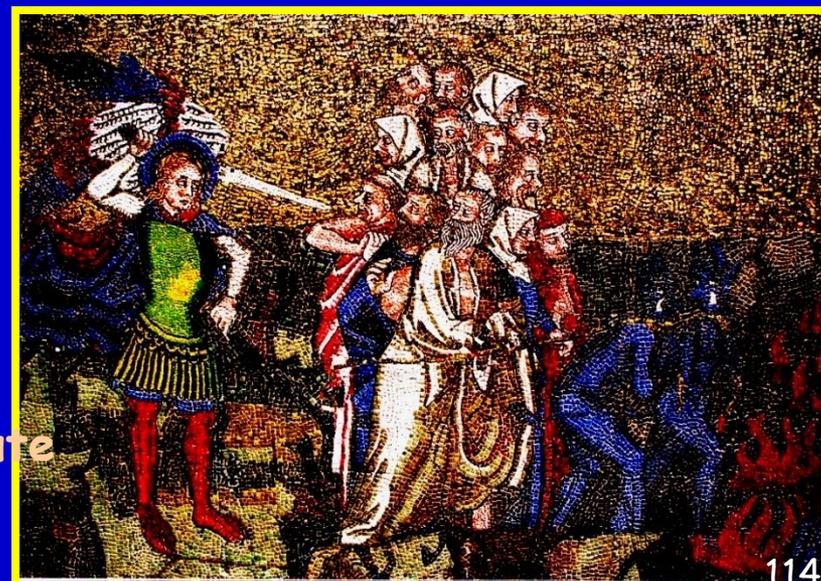
Cathedral of Pragua

Last judgment mosaic

E. Bescher - Getty Conservation Institute



Asahi - Kirin



1. Better processing of known materials

Soft solution synthesis (chimie douce)

Chemically Controlled Synthesis (morphology, structure,...)

Powderless processing

nanoparticles
fibres
coatings



Sol-gel coatings

First patent : Schott Glasswerke (1939)

Coatings on glass

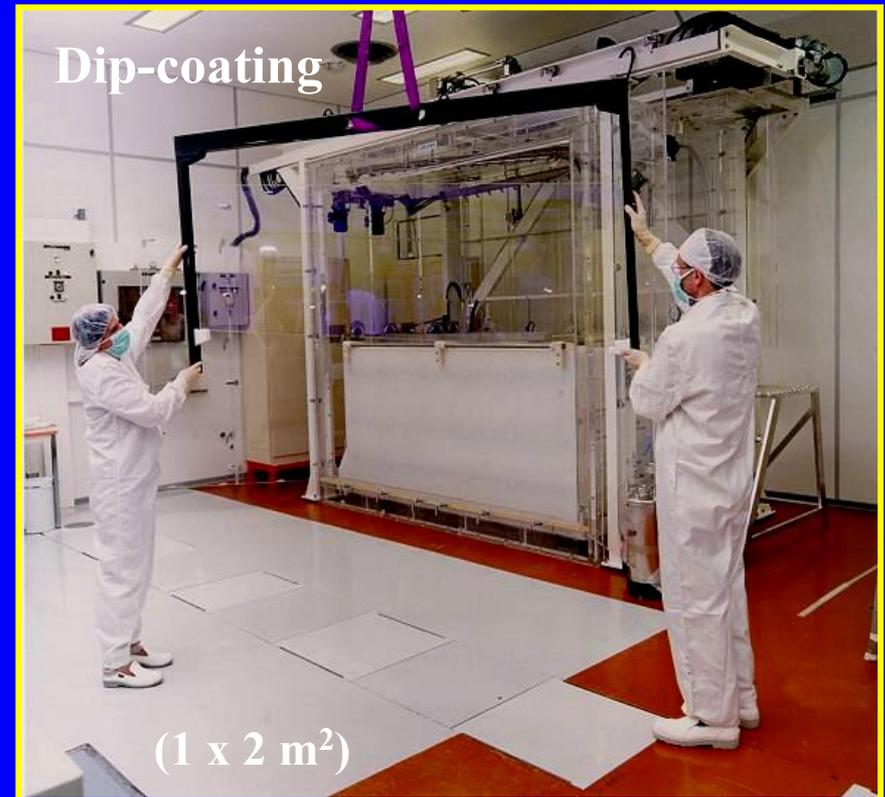


anti-reflecting coatings ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$)

anti-caloric coatings ($\text{SnO}_2 - \text{ITO}$)

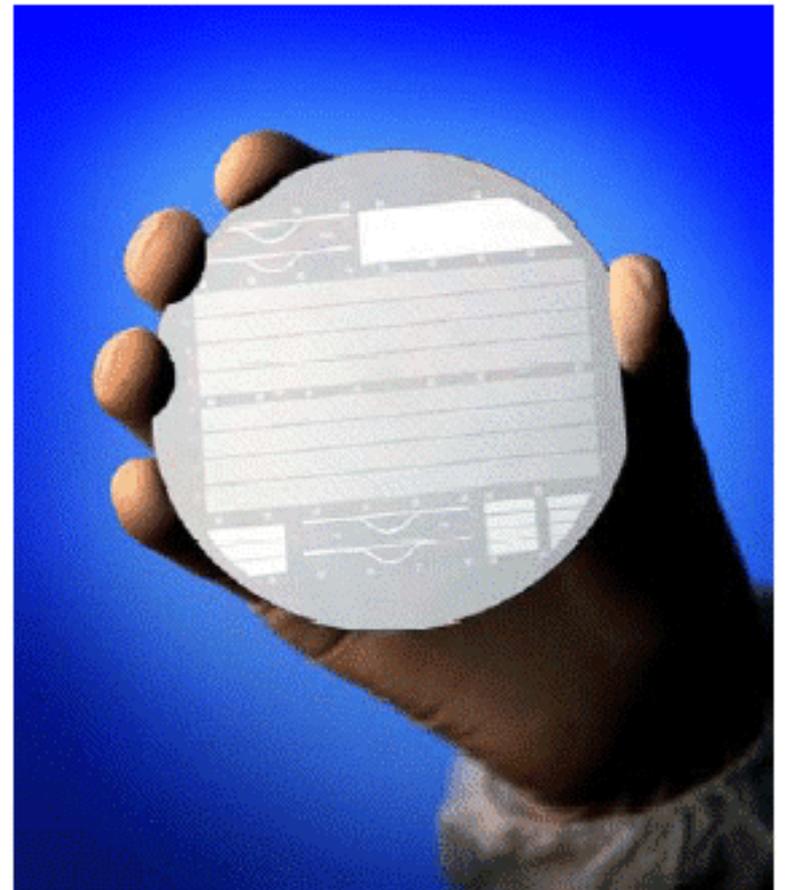
colored coatings (metal ions)

photocatalytic coatings (TiO_2)



Sol-gel coatings

Coatings on Si →



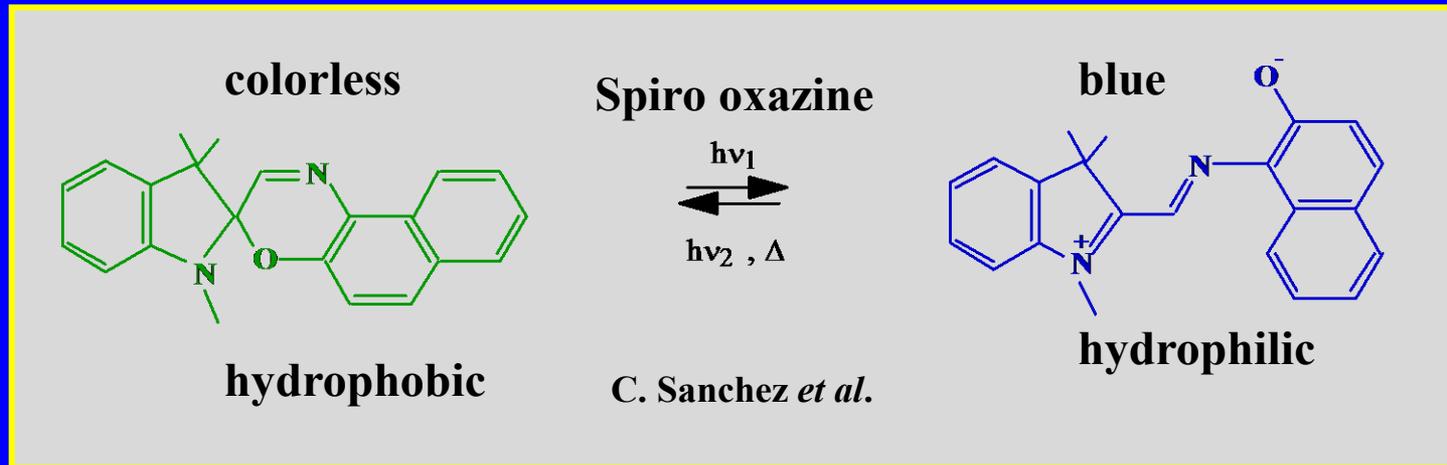
SOLICA™ PLC wafer with test structures

Coatings on metals

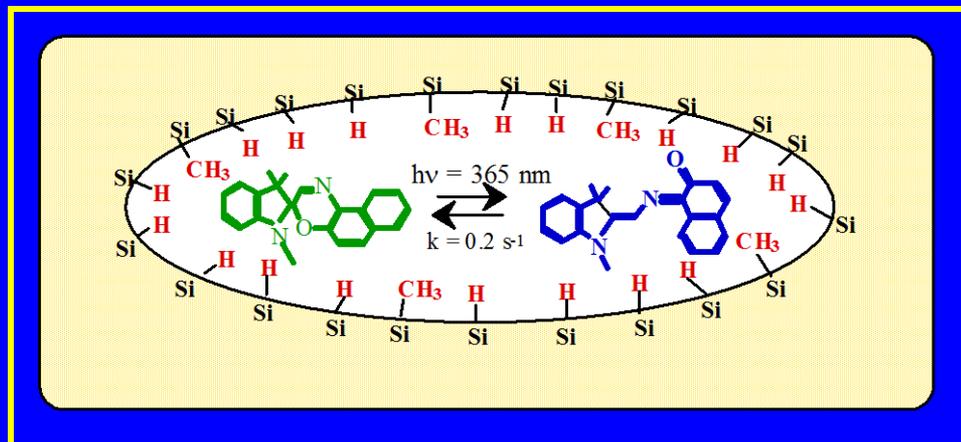


Coatings on polymers

Photochromic Coatings



hydrophilic/hydrophobic walls of the nanopores



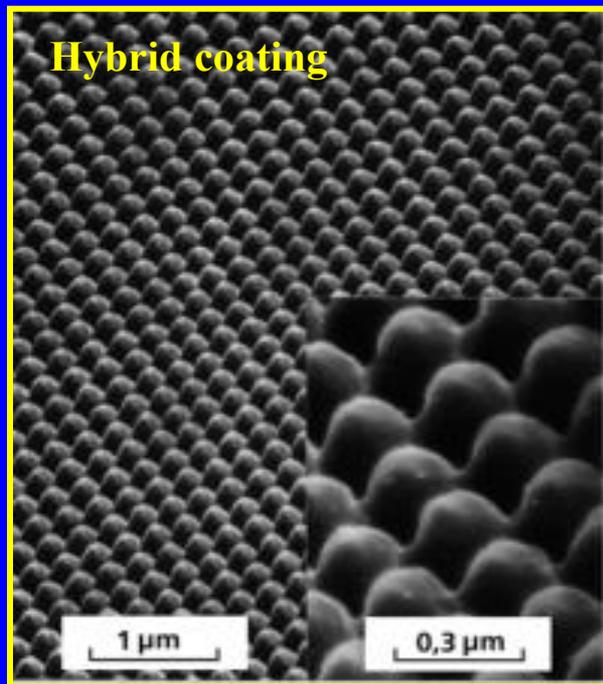
Switching time from 1 second to 1 hour

Protavic - France

Nano-patterned anti-reflective films

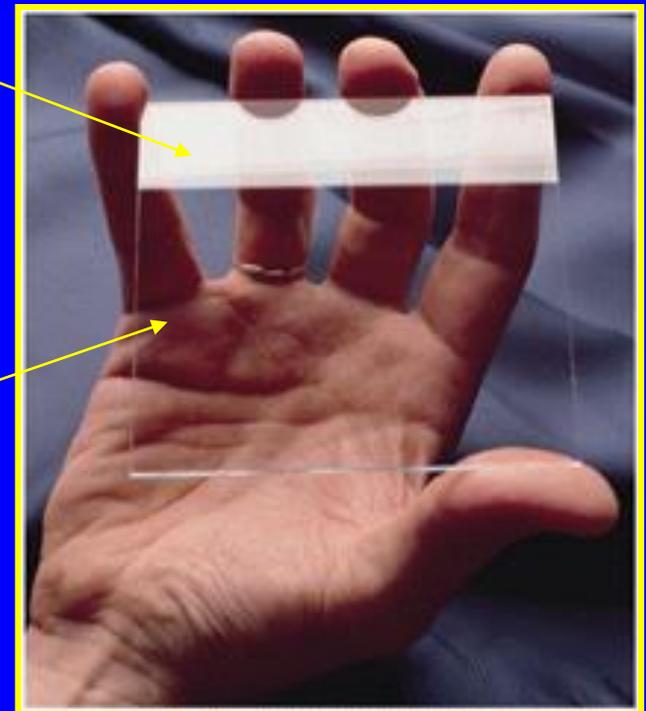
Periodic microstructure leading to
a gradient in the refractive index

produced by embossing a hybrid coating



non-coated

coated



Fraunhofer
Ormocer

Bibliographie sur le thème « verre »

- **Glass Science**, R.H. DOMERUS, Wiley-Interscience Publication, 1973
- **Les verres et l'état vitreux**, J. ZARZYCKI, Masson, 1982
- **Le verre, nature, structure et propriétés**, H. SCHOLZE, Institut du verre - Paris 1980
- **Glass, Nature, Structure and Properties**, H. SCHOLZE, Springer-Verlag, 1990
- **Glass Chemistry**, W. VOGEL Springer-Verlag, 1994
- **The vitreous state, Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization**, I. GUTZOW and J. SCHMELZER, Springer 1995
- **The glass transition, Relaxation, Dynamics in Liquids and Disordered Materials**, E. DONTH, Springer, 2001
- **Matériaux non cristallins et science du désordre**, J. PEREZ, INSA Lyon, Presses Polytechniques romandes, 2001
- **Silicate glasses and melts, Properties and Structure**, B.O. MYSEN and P. RICHEL, Elsevier, 2005
- **Le verre, Science et Technologie**, J. BARTON et C. GUILLEMET, EDP Sciences, 2005
- **CERAMIQUES ET VERRES, Principes et techniques d'élaboration**, J.-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen et J. Barton, Traité des matériaux Vol. 16, Presses Polytechniques et universitaires romandes, 2005
- **Fundamentals of inorganic glasses**, A. K. VERSHNEYA, Society of Glass Technology, Sheffield 2006



[Y. VAILLS - email : vails@cnrs-orleans.fr](mailto:vails@cnrs-orleans.fr)
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/?nom=vails>

