

Diffusion chimique dans le verre

Ekaterina Burov⁽¹⁾, Emmanuelle Guillard⁽¹⁾ (emmanuelle.guillard@saint-gobain.com) et Sophie Schuller⁽²⁾

(1) Surface du Verre et Interfaces (UMR125 CNRS/Saint-Gobain), 39 quai Lucien Lefranc, B.P. 135, 93303 Aubervilliers Cedex

(2) Département de recherche sur les technologies pour l'enrichissement, le démantèlement et les déchets (DE2D), CEA Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze

Depuis l'Antiquité, l'Homme a appris à contrôler les propriétés des verres. Cette maîtrise passe par un savoir-faire ancestral, mais aussi plus récemment par la compréhension fine des mécanismes qui s'opèrent lors de la fabrication des verres industriels. La diffusion chimique est l'un des plus importants. Depuis peu, des méthodologies ont été développées par les chercheurs pour la comprendre et la décrire.

Dans cet article, nous donnons un éclairage sur les mécanismes de la diffusion et ses origines structurales. Pour les lecteurs les plus avertis, un focus sur la méthodologie d'étude est donné. Il est suivi d'une discussion sur les résultats récents concernant l'influence de la diffusion chimique sur la cristallisation.

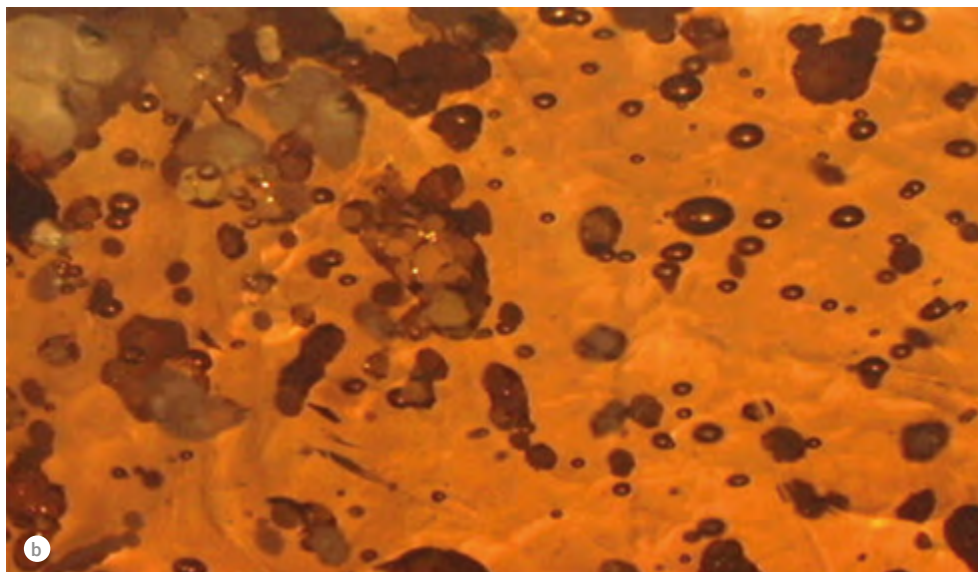


1. Deux exemples montrant la nécessité de contrôler le transport diffusif dans le verre.

(a) Mur de briques réfractaires dans un four verrier en cours de réparation. Par rapport à leur état initial, les pièces réfractaires (à l'échelle du mètre) ont été très corrodées, c'est-à-dire qu'elles se sont en partie dissoutes dans le verre.

Quels sont les processus communs entre la fabrication de la vitre de votre *smartphone* et celle de la plaque vitrocéramique de votre cuisine ? Entre une éruption volcanique et la dissolution d'un grain de sable dans du verre liquide à haute température ? Tous ces processus sont en partie contrôlés par la **diffusion** d'espèces dans des matériaux vitreux à l'état liquide, communément appelés *verres fondus*.

La diffusion est un mécanisme de transport très répandu dans tous les états de la matière : gaz, liquide ou solide. Son origine étant les fluctuations thermiques de la position de particules (atomes, ions, molécules...), il s'agit d'un mécanisme très efficace à petite échelle, qui nécessite seulement une température finie pour exister. La diffusion chimique est à l'origine, entre autres, du transport d'ions à travers les membranes cellulaires des organismes vivants. Elle est aussi responsable de la bonne odeur de gâteau au chocolat qui peut vous saisir à



(b) Visualisation à la loupe binoculaire d'un verre partiellement élaboré : il est resté dans le liquide des bulles et des grains de sable non fondus, dont la dissolution par diffusion nécessitera du temps et des hautes températures (champ de vue d'environ 2 mm).

l'entrée d'une cuisine. Les lois fondamentales de la diffusion de matière sont bien connues depuis la fin du XIX^e siècle avec les lois de Fick. Pourquoi donc l'étudier dans le cadre des verres ?

Tout d'abord, la vitesse du transport diffusif dans le verre liquide est difficile à prévoir. Elle dépend beaucoup de la composition du verre, mais varie aussi de plusieurs ordres de grandeur entre ses différentes espèces constitutives. De manière générale, le transport diffusif est plus lent dans le verre liquide que dans d'autres liquides, en raison de sa grande viscosité. De plus, le transport diffusif d'une espèce est souvent couplé à d'autres phénomènes, ce qui nécessite une étude fine des processus de transport dans leur ensemble : ces phénomènes peuvent être la diffusion d'autres espèces, la cristallisation d'une phase, la formation de bulles ou le transport convectif de matière. Enfin, la maîtrise des phénomènes diffusifs est importante pour l'industrie verrière : on souhaite par exemple que, dans un four verrier, la dissolution des matériaux réfractaires soit la plus lente possible pour prolonger la vie du four (fig. 1a). Cependant, on veut aussi que la dissolution de grains de matières premières (elle aussi gouvernée par la diffusion) soit suffisamment rapide pour obtenir un verre parfaitement homogène (fig. 1b).

Origine de la diffusion et structure du verre

Formalisme de la diffusion

La diffusion étant due au mouvement thermique des particules, on la représente souvent à l'échelle microscopique par des trajectoires aléatoires. En considérant un ensemble de telles particules et en appliquant la conservation de la masse, on aboutit aux lois de Fick pour la diffusion, décrivant le champ de concentration C des particules :

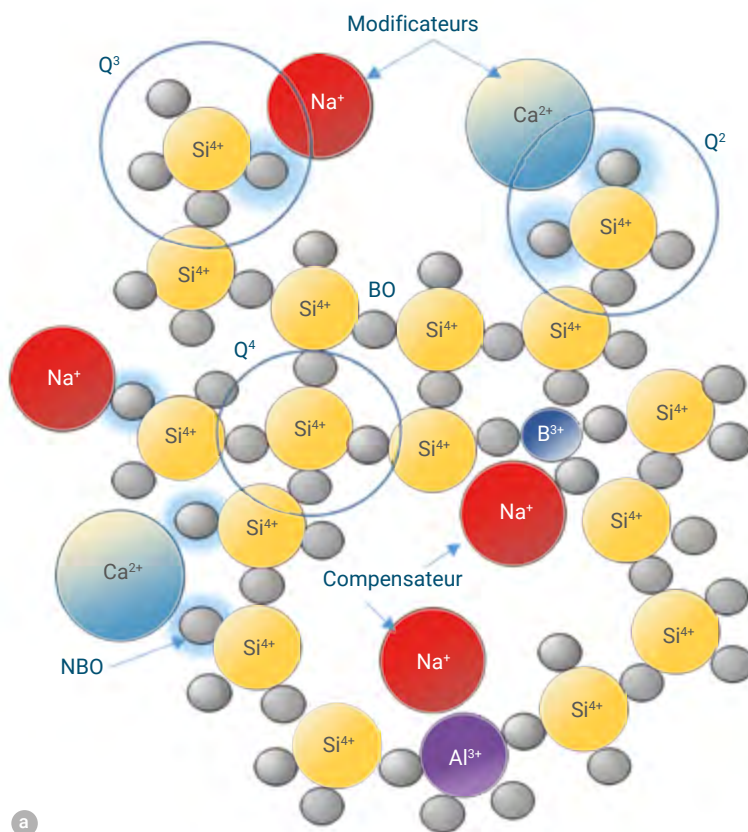
$$\mathbf{j} = -D \nabla[C], \quad \partial C / \partial t = D \Delta[C].$$

Dans la première équation, $\mathbf{j}$ est le flux de la concentration en particules, qui est proportionnel à l'opposé du gradient de concentration : le flux va des zones de plus forte aux zones de plus faible concentration, et la diffusion tend ainsi à lisser (diminuer) les fluctuations de concentration. Le coefficient de proportionnalité D est appelé diffusivité ou coefficient de diffusion, exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est possible d'estimer la valeur du coefficient D à partir de considérations microscopiques, comme le fit en premier Albert Einstein dans son article fondateur de 1905. En particulier, dans de nombreuses situations (par exemple pour le mouvement brownien), la diffusivité D est inversement proportionnelle à la viscosité du liquide. Mais ce formalisme classique repose implicitement

sur l'hypothèse de particules indépendantes les unes des autres, comme quelques particules browniennes de grande taille par rapport aux molécules du liquide environnant, ou les molécules d'un gaz avec peu d'interactions (gaz neutre ou avec interactions de van der Waals). Qu'en est-il du verre ?

Dans les verres d'oxydes naturels (géologiques) et industriels, comportant de nombreuses espèces chimiques, il faut tout d'abord définir à quel phénomène de transport on s'intéresse. Dans ces systèmes complexes, constitués de plus de deux oxydes, plusieurs gradients de concentration sont susceptibles d'interagir entre eux. La mobilité d'une espèce en présence de ces multiples gradients est à différencier de l'autodiffusion ou de la diffusion de traces [1]. Dans le cas de la **diffusion chimique**, le transfert de masse se produit en réponse à des gradients de concentration. Afin de respecter la conservation de la masse, des changements de composition locale se produisent alors par interdiffusion entre les espèces, où le remplacement d'un ion par un autre modifie certaines liaisons chimiques et l'organisation au niveau des proches voisins. En revanche, dans le cas de l'autodiffusion et de la diffusion de traces, on ne prend pas en compte les interactions avec les autres atomes.

>>>

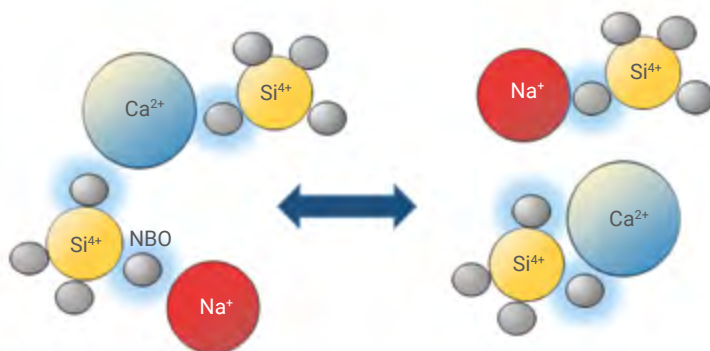


a

2. Structure et diffusion dans un verre silicaté.

(a) Schéma de la structure d'un verre silicaté contenant des ions de silicium (en jaune), d'aluminium (en violet) et de bore (en bleu foncé). Ces ions forment le réseau du verre par le partage d'un oxygène (nommé pontant : BO pour "bridging oxygen" en anglais) à partir des tétraèdres SiO_4 , AlO_4 ou BO_4 . Le sodium (en rouge) et le calcium (en bleu clair) peuvent être modificateurs du réseau en se connectant à un oxygène dit non pontant (NBO pour "non-bridging oxygen", en gris entouré de bleu) ou compensateurs de charge d'ions Al^{3+} et B^{3+} . Les tétraèdres SiO_4 possédant 4, 3 ou 2 oxygènes pontants (entourés d'un grand cercle bleu) sont nommés Q^4 , Q^3 et Q^2 respectivement. Plus les quantités de Q^3 et Q^2 sont importantes, plus la structure est « dépolymérisée ».

(b) Échange entre le sodium et le calcium dans un canal de modificateurs de réseaux concentrant des oxygènes non pontants.



b

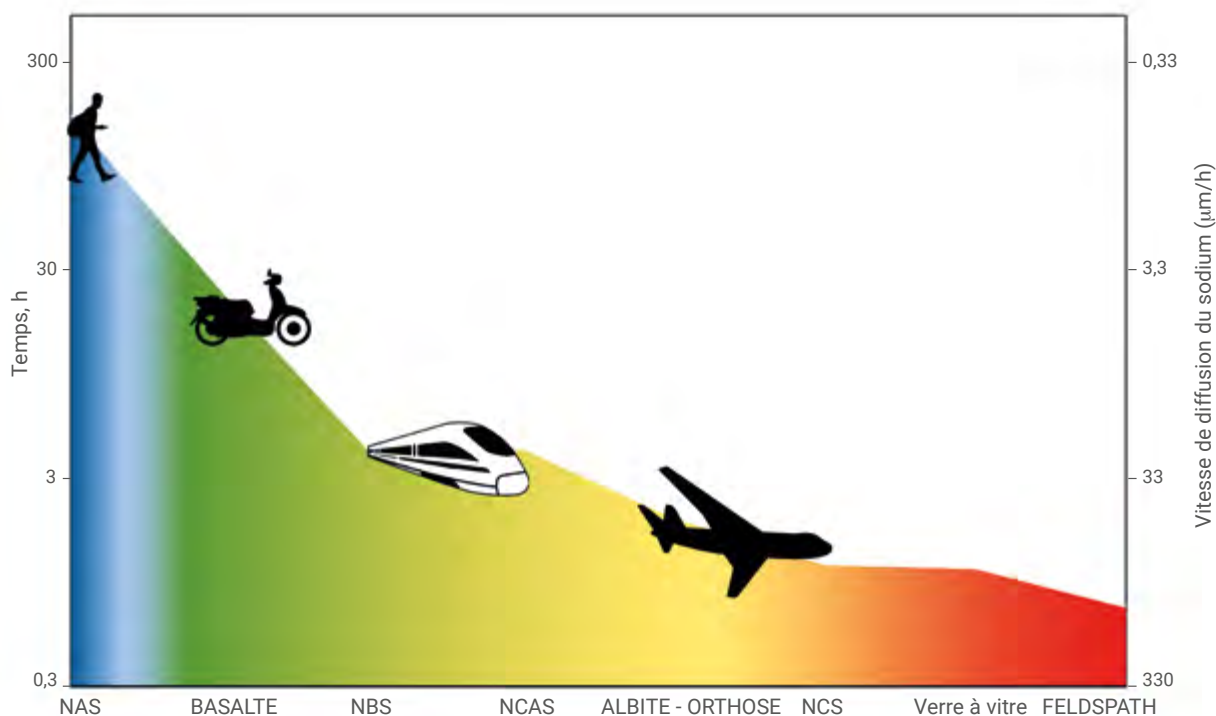
>>>

Structure du verre

Pour mieux comprendre cet aspect, penchons-nous sur la structure du verre, c'est-à-dire l'arrangement des différentes espèces et le type de liaisons qui les lient, représentés sur la figure 2. On notera que cette structure est caractéristique du verre à l'état solide mais aussi liquide. Les verres de silicate (comme le verre à vitres ou le verre de bouteille) sont constitués de tétraèdres de silice, un atome de silicium étant lié de manière covalente à quatre oxygènes. Les différents tétraèdres sont reliés entre eux par un sommet avec un oxygène commun, et forment ainsi un réseau « polymérisé ». On appelle donc le silicium un *formateur de réseau*, une dénomination partagée avec d'autres espèces plus minoritaires comme l'aluminium (ajouté pour le renforcement mécanique du verre) ou le bore (utilisé dans la laine de verre ou le verre pharmaceutique), qui forment également des tétraèdres. Ce réseau de tétraèdres est à l'origine de la viscosité élevée du verre à l'état liquide : pour faire couler le verre il faut briser et reformer des liaisons Si-O, ce qui nécessite une quantité d'énergie importante.

Il existe également d'autres espèces atomiques dans le verre à vitres, comme le sodium et le calcium présents sous forme ionique. Ces ions, appelés *modificateurs de réseau*, permettent l'existence d'atomes d'oxygène appartenant à un seul tétraèdre, appelés oxygènes *non pontants*. Les cations modificateurs de réseau sont moins contraints pour se déplacer que les formateurs, car leurs liaisons sont moins fortes. Par exemple, dans un silicate fondu à 1200°C contenant quatre espèces : CaO , Na_2O , Al_2O_3 et SiO_2 (NCAS), où la viscosité est proche de celle de la crème fraîche (environ 100 Pa.s), la distance de diffusion du sodium en présence d'un gradient de sa concentration est d'au moins un ordre de grandeur plus élevée que celle des formateurs de réseau (Si et Al) [2].

La vitesse de diffusion dépend non seulement du rôle (formateur ou modificateur) de l'espèce dans la structure du verre, mais bien sûr de l'espèce elle-même. Ainsi le sodium et le césium, deux éléments alcalins, jouent le rôle de modificateur de réseau, mais le sodium est plus mobile car il a un rayon ionique plus petit.



3. Temps de diffusion du sodium pour parcourir une distance moyenne de 100 microns (l'ordre de grandeur de la taille d'un grain de sable dans un four verrier) **dans différents systèmes vitreux à 1200°C**, comparé au temps nécessaire pour parcourir 1000 km par différents moyens de transport modernes [2, 3, 4]. (Dans les acronymes désignant des verres courants (NAS, NBS, NCS, NCAS), N est pour Na₂O, C pour CaO, A pour Al₂O₃, B pour B₂O₃ et S pour SiO₂.)

Dans un basalte (roche magmatique) à 1000°C, le coefficient d'autodiffusion du sodium est 100 fois plus élevé que celui du césium [3].

Pourtant, même pour le sodium, faire son chemin dans un système bien polymérisé reste un parcours du combattant, conditionné par les énergies et les fréquences de ses interactions avec les autres espèces présentes. Comme l'illustre la figure 3, la vitesse de déplacement du sodium dans les silicates fondus de différentes compositions à 1200°C peut présenter autant de variations qu'entre les vitesses d'un randonneur et d'un avion. Toutes les mesures de la figure 3 viennent d'expériences réalisées à la même température : on sait par ailleurs que la diffusion est un processus gouverné essentiellement par la loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation qui dépend de la nature des liaisons chimiques à défaire, et donc des espèces considérées [1, 2].

Modélisation multicomposants

On voit donc que pour décrire la diffusion atomique dans le verre, on ne peut pas considérer uniquement l'image de particules indépendantes et identiques. Il faut tenir compte des couplages entre espèces, et considérer la diffusion *multicomposants*. Pour cela, on suppose que le flux d'une espèce (par exemple le calcium) dépend de son propre gradient de concentration, mais aussi de ceux d'autres espèces (sodium, silicium, bore, aluminium...). Cette dépendance multiple peut se comprendre intuitivement en considérant que les échanges de positions sont plus faciles entre certaines espèces : par exemple, un calcium échange plus facilement sa place avec un sodium comme représenté sur la figure 2b, qu'avec un silicium (qui a un site très différent et de nombreuses liaisons fortes). On aboutit ainsi à une formulation *matricielle* de la loi de Fick de la p. 41, où le coefficient de diffusion est remplacé par une matrice de coefficients reliant les flux aux gradients des différentes espèces.

Cette formulation permet de modéliser l'ensemble des échanges diffusifs possibles, mais nécessite de nombreuses expériences pour déterminer tous les coefficients de diffusion de la matrice. Ainsi, la diffusion dans le verre NCAS est dominée par le fort couplage entre calcium et sodium. Il a été montré que l'échange à 1200°C entre Ca et Na était 52 fois plus important que celui entre Ca et les formateurs du réseau verrier [2].

Application des données de diffusion à la modélisation de la cristallisation

Dans cet exemple, nous nous intéressons aux échanges diffusifs mis en jeu lors de la cristallisation de la cristobalite (une des phases cristallines de la silice) dans les verres borosilicates de sodium [4]. Intuitivement, nous pensions que la croissance de la cristobalite formée à l'interface entre deux verres de compositions différentes était pilotée par les effets de composition et de viscosité : nous

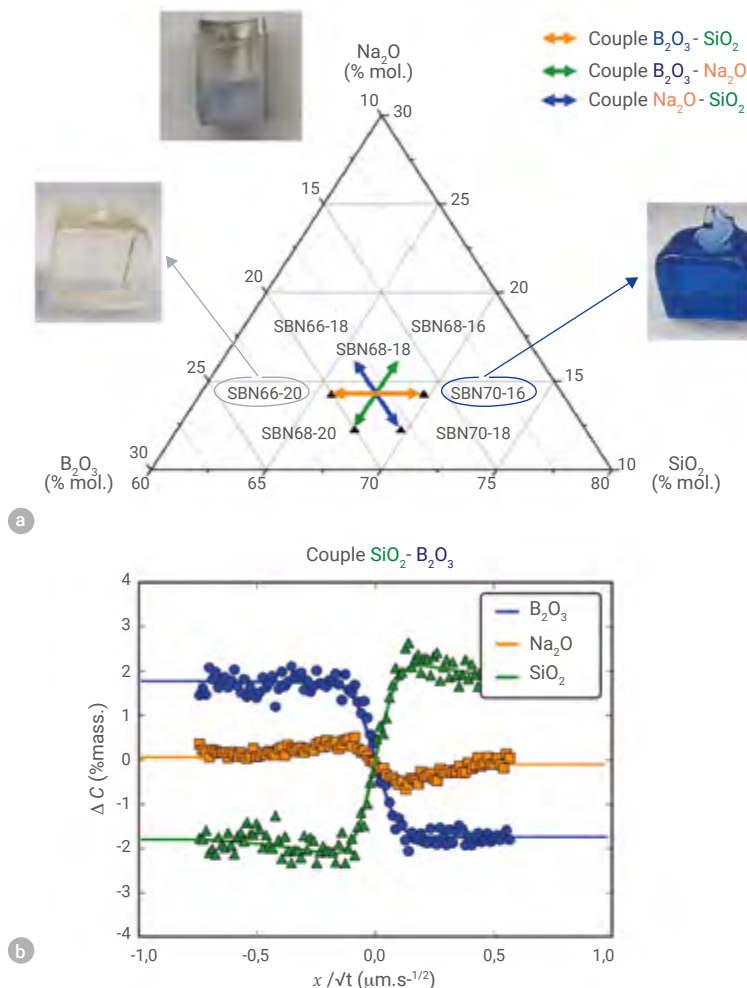
>>>

FOCUS : COMMENT ÉTUDIER LA DIFFUSION CHIMIQUE MULTICOMPOSANTS

L'étude de la diffusion chimique multicomposants requiert au préalable la mise en place d'une méthodologie judicieusement choisie. La figure E1 illustre les étapes à réaliser pour obtenir des données de diffusion fiables. L'une des parties délicates est de s'affranchir de la convection. Cela est rendu possible en considérant des échantillons suffisamment petits et ayant de faibles écarts de composition pour limiter les variations thermiques et volumiques. Il est ainsi vérifié que la distance de diffusion varie comme la racine carrée du temps pour chaque température étudiée. La meilleure configuration expérimentale s'obtient en général en considérant plusieurs couples de diffusion (deux compositions différentes imposant un gradient de concentration) centrés sur une composition moyenne, et orthogonaux entre eux dans un espace de composition à N constituants (fig. E1a). Les verres sont ensuite élaborés, découpés, polis, puis les couples sont assemblés et recuits à différentes températures. Pour déterminer l'évolution des concentrations des éléments le long des profils de diffusion, les échantillons sont analysés par microsonde* ou NanoSIMS** en fonction de la résolution souhaitée (fig. E1b). À ce stade, des informations qualitatives, et en particulier les longueurs de diffusion et les processus de diffusion *UpHill****, peuvent être recueillies.

Les données quantitatives sont obtenues en réalisant l'ajustement des profils de diffusion expérimentaux par une méthode numérique. Le principe repose sur la minimisation de l'écart entre les profils de concentration expérimentaux et théoriques en ajustant simultanément tous les profils de diffusion afin de déterminer les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion [a]. Les vecteurs propres (V) de la matrice de diffusion donnent des informations sur les réactions d'échanges diffusifs entre les atomes et leurs chemins de diffusion permettant d'atteindre l'homogénéité du verre. Les valeurs propres (λ) peuvent, quant à elles, être considérées comme les coefficients de diffusion des échanges diffusifs. Elles s'expriment en m^2/s et donnent une indication sur la vitesse des échanges diffusifs.

[a] <https://pypi.org/project/multidiff/0.1.1/>



E1. Illustration de la méthodologie d'étude de la diffusion chimique multicomposants.

(a) Représentation du choix du système d'étude dans le système ternaire SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 . (b) Exemple du profil de diffusion SiO_2 - B_2O_3 obtenu par analyses microsonde des échantillons montrés dans les photos en (a).

* La microsonde de Castaing est une technique d'analyse spectrométrique permettant d'analyser quantitativement les éléments d'un composé solide dans un volume de l'ordre du micromètre cube, avec une sensibilité d'environ 100 ppm.

** Le NanoSIMS est une sonde qui utilise un faisceau d'ions pour analyser des échantillons solides avec une haute résolution spatiale, de l'ordre de 50 nm.

*** On parle de diffusion *UpHill* lorsque l'une des espèces migre d'une région de plus faible concentration vers une autre de concentration supérieure.

1
2
3

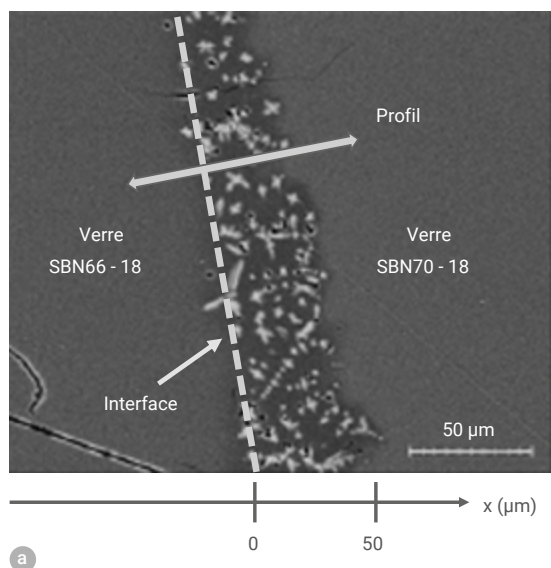
1• Y. Zhang, H. Ni et Y. Chen, "Diffusion Data in Silicate Melts", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **72** (2010) 311-408.

2• C. Claireau et al., "Influence of temperature on multicomponent diffusion in calcium and sodium aluminosilicate melts", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **505** (2019) 170-180.

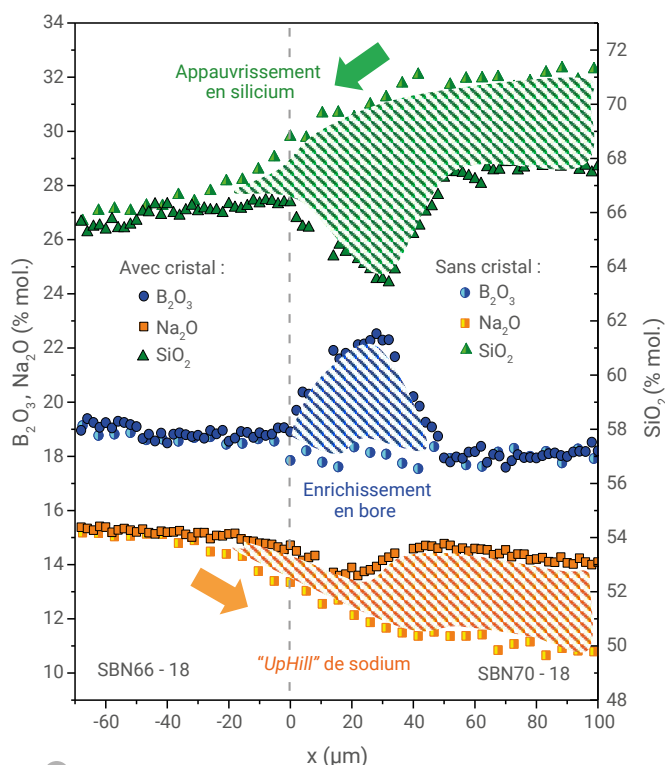
3• A. Jambon, « Diffusion dans les silicates fondus : un bilan des connaissances actuelles », *Bulletin de Minéralogie*, **106** (1983) 229-246.

4• H. Pablo et al., "Impact of chemical diffusion on crystal growth in sodium borosilicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **503-504** (2019) 313-322.

Les contributions les plus récentes décrites dans cet article sont basées sur les thèses de doctorat de Corinne Claireaux, Maxime Jacquemin et Hélène Pablo. Nous remercions Mathieu Roskosz pour les expériences de NanoSIMS, ainsi que les relecteurs de cet article pour leurs remarques pertinentes.



4. Analyse d'un verre interstitiel partiellement recristallisé.
 (a) Localisation de la zone où ont été mesurés les profils de concentration pour le couple $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Le verre SBN70-18 est le verre le plus riche en silicium et le verre SBN66-18 est le plus riche en sodium.
 (b) Superposition des profils de concentration obtenus dans des zones de l'interface avec cristaux et dans des zones dépourvues de cristaux pour l'échange diffusif $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, après un recuit de trois heures à 800 °C. (D'après Pablo et al. [4])



>>>

aurions pu nous attendre à ce que les cristaux croissent plus vite dans le verre SBN66-18 plus dépolymérisé, contenant plus d'oxyde de sodium (16% molaire) que dans le verre SBN70-18 plus polymérisé (12% molaire). Mais pourquoi donc les expériences montrent-elles l'inverse ? On peut voir sur la figure 4a que l'interface est constituée d'un verre interstitiel contenant des cristaux dendritiques. Nous avons analysé finement cette interface par NanoSIMS et mis en évidence les gradients de concentration en silice et en oxyde de sodium dans le verre interstitiel à proximité des cristaux (fig. 4b). Nous avons déterminé que le verre interstitiel est plus dépolymérisé (appauvri en Si) que le verre SBN70-18 initial et que sa température de transition vitreuse et sa viscosité plus faibles sont aptes à promouvoir la cristallisation. Nous avons de plus montré que ce mécanisme est induit par une réaction d'échange diffusif entre le silicium et le sodium ($0,10 \text{ B}_2\text{O}_3 + 0,90 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 1 \text{ Na}_2\text{O}$), et mis en évidence que la cinétique de croissance dendritique de la cristobalite pouvait être modélisée en prenant les valeurs propres de l'échange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ comme coefficients de diffusion.

Conclusion

Un important socle de connaissances et de données permettant de décrire la diffusion des espèces chimiques dans les verres à l'état liquide a été développé depuis les années 1970. Pour optimiser les procédés de vitrification, les industriels verriers orientent leurs recherches vers des systèmes vitreux réels de compositions de plus en plus complexes. Ils veulent révéler les mécanismes de séparation de phase, de cristallisation, de dissolution des matières premières, ou encore de corrosion des fours de fusion, et les modéliser. Comment font-ils pour manier une telle complexité et quels sont les verrous ? Un vaste champ d'investigation reste notamment à déployer pour développer des bases de données, et les relier entre elles, voire les coupler aux modèles physiques des fours prenant en compte la thermique et l'hydrodynamique. Dans le domaine des géosciences, les géologues sont quant à eux intéressés par des modélisations encore plus fines, permettant de considérer l'influence des espèces gazeuses et les rétroactions sur les compositions des magmas et leurs

propriétés macroscopiques (viscosité, densité, composition).

La recherche de corrélations de plus en plus complexes nécessite de manipuler des volumes de données de plus en plus grands, et de nouveaux horizons s'ouvrent avec l'arrivée des technologies de *BigData* et de *Machine learning* (voir pp. 36-37). Un des nouveaux défis à relever est le couplage des bases thermodynamiques aux modèles de diffusion.

Une nouvelle étape dans la compréhension et la maîtrise de la diffusion dans les verres multicomposants et hétérogènes est franchie grâce à des études structurales poussées (EXAFS, XANES, SAXS, diffusion de neutrons, RMN, Raman), qui apportent une nouvelle vision à l'échelle atomique. Ces méthodes, utilisées en fonction de la température, devraient permettre à terme de suivre en temps réel les modifications structurales résultant de la diffusion chimique.

Grâce à ces approches, l'industrie verrière pourra lever des verrous technologiques et optimiser les procédés de fabrication du verre (corrosion des réfractaires) et de fonctionnalisation (couches minces). ■