



HAL
open science

Etude de la limite de solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans les liquides sodo-silicatés : Détermination de grandeurs thermodynamiques et physicochimiques

Hichem Khedim

► **To cite this version:**

Hichem Khedim. Etude de la limite de solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans les liquides sodosilicatés : Détermination de grandeurs thermodynamiques et physicochimiques. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10134 . tel-01748524

HAL Id: tel-01748524

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748524v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. : S. T.M.P.

Ecole Doctorale : EMMA

Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux.

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri POINCARÉ, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Par : **Hichem KHEDIM**

ETUDE DE LA LIMITE DE SOLUBILITE DE LA CHROMINE « Cr₂O₃ » DANS LES LIQUIDES SILICATES – DETERMINATION DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

Soutenance prévue le mercredi 12 Novembre 2008 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Rapporteurs :

Michael TOPLIS Chargé de Recherches CNRS, HDR

Agnès GRANDJEAN Chargée de Recherches CEA, HDR

Examineurs :

Guy LIBOUREL Professeur, ENSG, INPL-Nancy

Lionel MONTAGNE Professeur, USTL Lille

Christophe RAPIN Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1

Michel VILASI Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1

Renaud PODOR Ingénieur de recherche CNRS, CEA marcoule

Invités :

Xavier DESCHANELS Ingénieur de recherche CEA, HDR

INTRODUCTION.....	6
--------------------------	----------

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU CHROME ET DES ALLIAGES BASE

CHROME	8
1. Généralités sur l'état vitreux	9
2. Formation et structure du matériau vitreux.....	9
2.1 Conditions de vitrification des verres	9
2.2 Constituants des verres d'oxydes.....	14
3. Propriétés acido-basiques des liquides silicatés	17
3.1 Concept d'oxo-acido-basicité dans les liquides silicatés.....	17
3.2 Evaluation et mesure de l'acidobasicité dans les verres fondus	19
3.2.1 Modèles théoriques d'évaluation	19
3.2.2 Mesures expérimentales de l'oxoacidobasicité	22
3.2.3 basicité dans les verres du système Na_2O-SiO_2	26
4. Propriétés oxydo-réductrices des liquides silicatés	26
4.1 Réaction redox dans le verre	27
4.2 Réactions et constante d'équilibre.....	27
5. La chimie du chrome dans les verres fondus	29
6. Conclusion	34
Références Bibliographiques.....	36

CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES

1. Synthèse et élaboration.....	43
1.1 Synthèse du verre binaire Na_2O-SiO_2	43
1.2 Elaboration des échantillons.....	44
2. Caractérisation des échantillons	45
2.1 Préparation des sections polies	45
2.2 Techniques d'analyse	45
2.2.1 Diffraction des Rayons X.....	45
2.2.2 Microscopie Optique.....	45

2.2.3	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>	45
2.2.4	<i>Microsonde Electronique de Castaing</i>	46
2.2.5	<i>Spectrophotométrie UV-Vis</i>	48
2.2.6	<i>Détermination de la fraction massique des cristaux</i>	48
	Références Bibliographiques	49
CHAPITRE III.	REACTEUR EXPERIMENTAL	50
1.	Introduction	51
2.	Montage expérimental	53
2.1	Mise en forme de l'échantillon	54
2.2	Contrôle de l'activité en alcalin.....	54
2.3	Contrôle de la fugacité en oxygène	55
2.4	Contrôle de la température	57
3.	Résultats Expérimentaux	57
3.1	Contrôle de l'efficacité du réacteur à travers la mesure.....	58
3.1.1	<i>Effet de la taille de la bille</i>	58
3.1.2	<i>Influence de la durée d'exposition</i>	60
3.1.3	<i>Effet de la composition de verre</i>	60
3.1.4	<i>Effet de la température</i>	61
3.1.5	<i>Effet de la fugacité en oxygène</i>	62
3.1.6	<i>Conclusion partielle</i>	63
3.2	Contrôle de l'activité de Na ₂ O.....	63
4.	Conclusion	68
	Références Bibliographiques	69
CHAPITRE IV.	MISE EN EQUILIBRE DE L'OXYDE DE CHROME DANS LES LIQUIDES	
	SILICATES	71
1.	Equilibres chimiques de la chromine dans le verre	72
2.	Cinétique de volatilisation des espèces Cr(VI) sous forme de CrO₃	74
2.1	Volatilisation des espèces Cr(VI) dissoutes	75
2.2	Volatilisation sous forme de Cr ₂ O ₃ sous forme de CrO ₃	78

3. Cinétique de dissolution de Cr_2O_3 dans le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	79
3.1 Composition de verre ($1,5 < x < 2,5$)	80
3.1.1 <i>Sous atmosphère oxydante</i>	80
3.1.2 <i>Sous atmosphère réductrice</i>	82
3.2 Composition de verre ($2,5 < x < 4$)	83
3.2.1 $T > 1160^\circ\text{C}$	83
3.2.2 $T < 1160^\circ\text{C}$	85
3.2.3 <i>Détermination de la température de stabilité de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$</i>	89
3.3 Composition de verre ($x > 4$)	91
3.4 Conclusion partielle	93
4. Equilibres thermodynamiques	94
4.1 Effet des modifications physico-chimiques sur la cristallisation des solides en équilibre avec le liquide	94
4.1.1 <i>Modification de la fugacité en oxygène $f\text{O}_2$</i>	94
4.1.2 <i>Influence de la température</i>	95
4.2 Domaines de stabilité des phases solides en équilibre avec le liquide	98
4.3 Détermination du diagramme pseudo ternaire $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$	98
5. Conclusions	100
Références bibliographiques	102
CHAPITRE V. CHIMIE DU CHROME DANS LES LIQUIDES SILICATES	104
1. Influence des différents paramètres expérimentaux sur la solubilité de la chromine	105
1.1 Influence de la température	105
1.2 Influence de la composition de verre	107
1.3 Influence de la fugacité en oxygène	108
2. Modèle physicochimique	110
2.1 Réactions dans le verre fondu	110
2.2 Détermination du rapport Redox	114
3. Influence des paramètres expérimentaux sur les paramètres redox ..	117
3.1 Influence de la fugacité en oxygène	117

3.2 Influence de la composition de verre	118
3.3 Influence de l'activité en Na_2O	119
3.4 Influence de la température	123
4. Caractérisation des grandeurs thermodynamiques.....	124
4.1 Entropie et de l'enthalpie de dissolution de la chromine	124
4.2 Entropies et enthalpies standards d'oxydation et de réduction	126
5. CONCLUSION	128
Références bibliographiques.....	130

**CHAPITRE VI. EXTENSION ET VALIDATION DU MODELE PHYSICOCHEMIE DU
CHROME DANS LES SILICATES FONDUS..... 131**

1. Détermination des grandeurs physicochimiques pour le système Na_2O- SiO_2	132
1.1 Détermination de la composition des complexes	132
1.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques	134
2. Etude de la solubilité de Cr_2O_3 dans le système Na_2O-CaO-SiO_2 (NCS) 136	136
2.1 Cinétique de dissolution de Cr_2O_3 dans le système	136
2.2 Solubilité de la chromine dans le système NCS.....	139
2.3 Influence des paramètres expérimentaux sur les rapports redox.....	140
2.3.1 Influence de la $f\text{O}_2$	140
2.3.2 Influence de la composition de verre.....	141
2.3.3 Influence de la température.....	142
3. Détermination de l'activité des ions oxygène libres dans le système ternaire Na_2O-CaO-SiO_2.....	144
3.1 Première hypothèse : Na_2O est beaucoup plus basique que CaO	145
3.2 Deuxième hypothèse : Na_2O et CaO sont de basicité voisine	146
3.3 Détermination de l'activité en O^{2-} dans le système NCS.....	148
4. Propriétés Physicochimiques et Thermodynamiques	150
4.1 Détermination de la composition des complexes	150
4.2 Détermination des grandeurs thermodynamiques du verre NC3S	152

5. Conclusion	155
Références Bibliographiques.....	156
RESUME ET CONCLUSIONS	158

Introduction

Datant de plus de 5000 ans, les plus anciens fragments de verre d'oxydes ont été retrouvés en Mésopotamie et en Egypte. Les premières traces écrites traitant de l'élaboration et de la fabrication des verres ont été découvertes dans la bibliothèque Assyrienne d'Assurbanipal. Elles révèlent l'existence de formulations vieilles de 3700 ans faisant intervenir des matières premières tirées de l'Euphrate et du Tigre. Au fil du temps, divers éléments (Cu, Fe, Co, Sb, P, Sn ...) ont été rajoutés aux verres dans le but de modifier ses propriétés physico-chimiques : abaissement de la température de travail, modification de l'indice de réfraction, coloration, etc. De nos jours, l'utilisation des verres, et en particulier des verres silicatés, est de plus en plus répandue. En effet, ceux-ci sont utilisés dans de nombreux domaines tels que le stockage des déchets nucléaires, l'optique (fibres), l'industrie automobile, les matériaux de construction (isolation, verre plat), les objets domestiques (bouteilles, flaconnage, plaques vitrocéramiques, architecture, art et décoration...)

Durant les quelques cinq millénaires que compte l'histoire du verre, le développement des procédés de fabrication est resté tributaire des perspectives offertes par l'empirisme. L'apparition de techniques analytiques performantes et adaptées a permis, dans la seconde moitié du vingtième siècle, un contrôle plus rigoureux de la production, ce qui a conduit à l'élaboration de matériaux de haute technologie. Toutefois, cela implique de bien connaître les propriétés physicochimiques et, en particulier, les équilibres que subissent les solutés multivalents dans les fontes. La compréhension de ces phénomènes revêt une importance capitale, tant au niveau des applications industrielles que du point de vue strictement fondamental.

Au cours de ces quinze dernières années, le groupe Corrosion – Thermodynamique du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM UMR 7555), associé à des partenaires industriels (Saint Gobain, AREVA, Baccarat, Daum...), a porté un intérêt particulier à l'étude des propriétés physicochimiques des fontes de verres en développant plusieurs thématiques de recherche dans le domaine. Ces travaux ont été dans un premier temps dédiés à l'étude des phénomènes de dégradation et de corrosion à haute température des matériaux au contact du verre, principalement les alliages métalliques utilisés pour l'outillage par le verre fondu. La majeure partie des pièces utilisées pour l'élaboration des verres et de leur mise en forme est constituée de superalliages contenant jusqu'à 30% de chrome. Il a été démontré que la capacité de ces alliages à résister à la corrosion est liée à la formation, à l'interface

alliage/verre, d'une couche protectrice d'oxyde de chrome (chromine Cr_2O_3). La durabilité chimique de cet oxyde protecteur dépend de sa stabilité dans le liquide silicaté.

C'est ainsi qu'un nouvel axe de recherches, traitant plus particulièrement de l'étude du comportement de l'oxyde de chrome dans les liquides silicatés en corrélation avec la basicité du milieu, a été développé à partir de 2002. Une première thèse, réalisée par Sandra Abdelouhab, a contribué à mettre en place une technique de mesure *in situ* de l'activité en Na_2O dans les silicates fondus. Ce travail a permis de mettre en relations la corrosivité du milieu en fonction de la basicité des liquides, la température et la fugacité en oxygène. Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans cette optique de recherche et dans la continuité des travaux réalisés par S. Abdelouhab. L'objectif principal est de contribuer à la compréhension des équilibres physico-chimiques qui régissent la dissolution de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dans les silicates binaires ($\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$) fondus à haute température, en s'intéressant aux aspects cinétiques et thermodynamiques. Pour ce faire, il a été nécessaire de développer une cellule thermochimique permettant de contrôler indépendamment tous les paramètres expérimentaux. Sa présentation fera l'objet de la première partie de ce travail. La deuxième partie de ce manuscrit portera sur l'étude de la cinétique de dissolution de l'oxyde de chrome dans les verres fondus et la troisième partie sera dédiée à l'étude de la solubilité de Cr_2O_3 dans les liquides $\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$. La même systématique sera ensuite appliquée à l'étude de la solubilité de Cr_2O_3 dans les liquides du système $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$. Les résultats obtenus feront l'objet d'une quatrième partie.

Chapitre I

Aperçus Théoriques

1. Généralités sur l'état vitreux

La matière, en dehors des états cristallins, liquides et gazeux, peut exister sous d'autres formes, telles que vitreuse ou mésomorphe, le verre en est un exemple. La définition de l'état vitreux n'est pas aisée ; elle peut être formulée de différents points de vue, en réalité complémentaires car, pris isolément, ils se révèlent tous insuffisants. D'où la nécessité de comprendre et de maîtriser les propriétés physicochimiques des fontes de verres. Dans une définition courante, le verre est présenté comme un solide obtenu par figeage d'un liquide, qui ne cristallise pas au cours d'un refroidissement suffisamment rapide. Le verre est donc de structure proche de celle d'un liquide, d'un solide « non cristallin » ou d'un solide « amorphe ».

Le verre naturel existe depuis le début des temps, il est formé au départ de certains types de roches fondues sous l'action de températures élevées, engendrées par des phénomènes tels que les éruptions volcaniques, l'impact de la foudre ou encore la chute de météorites, et ensuite rapidement refroidies et solidifiées.

Les verres de silicates constituent la catégorie la plus commune, ils ont de nombreuses applications industrielles, notamment dans l'industrie verrière et la sidérurgie. Les propriétés physicochimiques (densité, viscosité) des liquides silicatés sont étroitement liées à leur structure. Il est donc indispensable de bien caractériser cette dernière pour comprendre les propriétés de ces matériaux.

2. Formation et structure du matériau vitreux

2.1. Conditions de vitrification des verres

La grande majorité des corps purs ou composés cristallisent rapidement au passage du point de fusion et ceci, même si la vitesse de refroidissement est élevée. Toutefois, il existe des substances dont le liquide est caractérisé par une viscosité élevée (de l'ordre de 10^5 à 10^7 poises) et dont la solidification n'est pas associée au phénomène de cristallisation. Bien entendu, les verres, matériaux non cristallins, obtenus après refroidissement du liquide, sont amorphes aux rayons-X. En outre, ils possèdent une caractéristique qui les distingue des autres MNC (Matériaux Non Cristallins) : ils présentent une transition particulière à une température appelée température de transition vitreuse notée (T_g). Celle-ci peut être observée en soumettant un échantillon de verre à l'Analyse Thermique Différentielle (Figure 1). Trois températures typiques sont mises en évidence. En augmentant la température, un phénomène

Chapitre I : Synthèse Bibliographique [2008]

endothermique se produit, il correspond à la température de la transition vitreuse. Il est suivi par la cristallisation du verre (exothermique) puis par la fusion (endothermique) des produits formés lors de la cristallisation. Si un matériau non-cristallin présente une telle transition vitreuse, on dira qu'il s'agit d'un matériau vitreux.

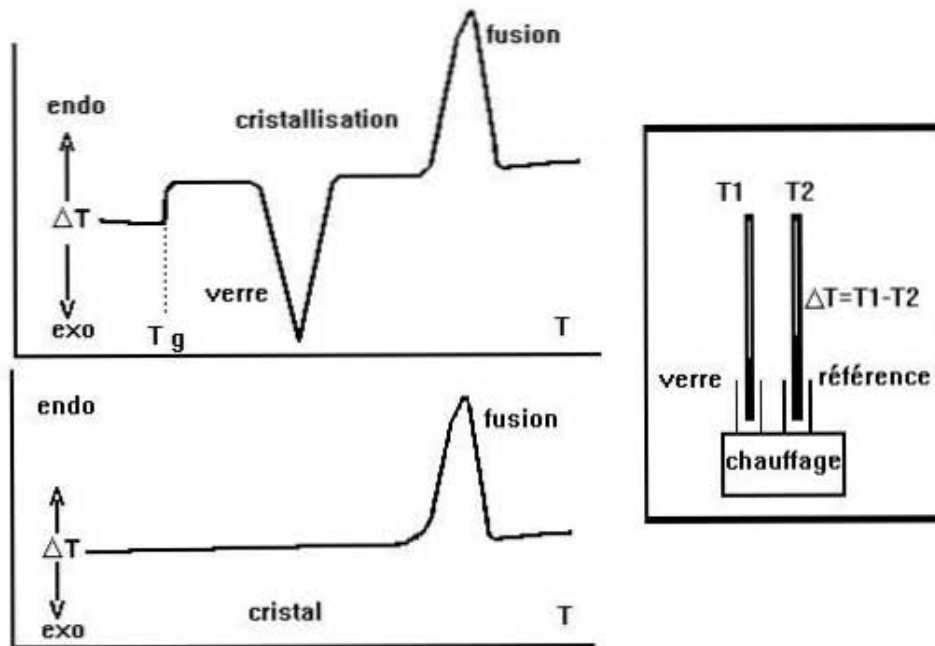


Figure 1 : Schématisation d'une Analyse Thermique Différentielle d'un échantillon vitreux et cristallin (mise en évidence de la transition vitreuse)

Cette définition n'est pas aussi limpide qu'il y paraît, certains matériaux appelés verres, ne présentent pas de températures de transition vitreuse T_g . C'est le cas des verres métalliques, MNC obtenus par hypertrempe. Dans ce cas, il arrive fréquemment que la différence entre la T_g et la température de cristallisation soit voisine de zéro ; la transition vitreuse sera donc masquée et on ne pourra l'observer.

La formation du matériau vitreux se fait essentiellement par trempe. Cette technique consiste à chauffer le matériau considéré jusqu'à sa température de ramollissement puis à refroidir rapidement sa surface externe. La courbe, obtenue par un dilatomètre (Figure 2) lors du refroidissement du matériau, montre qu'au point B, il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation lors de la formation d'un cristal. Par contre, pour la formation du verre, le liquide passe par une phase surfondue (liquide dans le domaine solide).

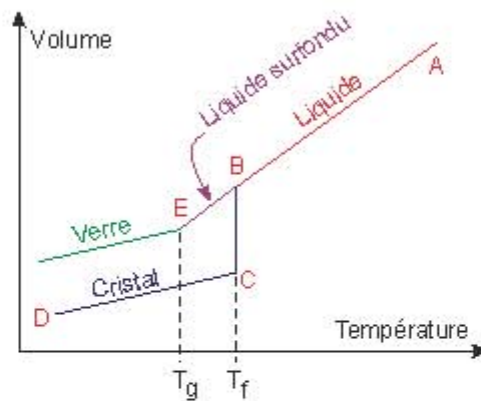


Figure 2 : Variation du coefficient de dilatation d'un verre et d'un cristal en fonction de la température lors du refroidissement ^[1]

T_g = Température de transition vitreuse

T_f = Température de fusion

Le solide obtenu après trempe, contrairement au cristal (Figure 3a), possède une structure désordonnée et dépourvue d'ordre à longue distance (Figure 3b et c). Il possède ainsi les caractéristiques de l'état liquide stable à haute température. La transition vitreuse n'est donc pas une transition de phase au sens thermodynamique du terme, mais elle correspond plutôt à un blocage des mouvements de translation des atomes ou des molécules, qui permet de figer la structure de l'état liquide. La transition vitreuse peut être observée au cours du refroidissement de substances très variées telles que :

- Les éléments vitrifiants naturellement (P, S, Se)
- Les oxydes (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , ...)
- Les chalcogénures (As-S, As-Se, P-Se, ...)
- Les sels fondus (KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KHSO_4 , ...)
- Les solutions aqueuses (H_2SO_4 , KOH, ...)
- Les composés organiques (méthanol, éthanol, ...)
- Les polymères organiques (polyéthylène, polystyrène, ...)
- Les métaux (alliages métal-métalloïde, PdSi, FeB ou métal-métal, NiNb, CuZn, ...)

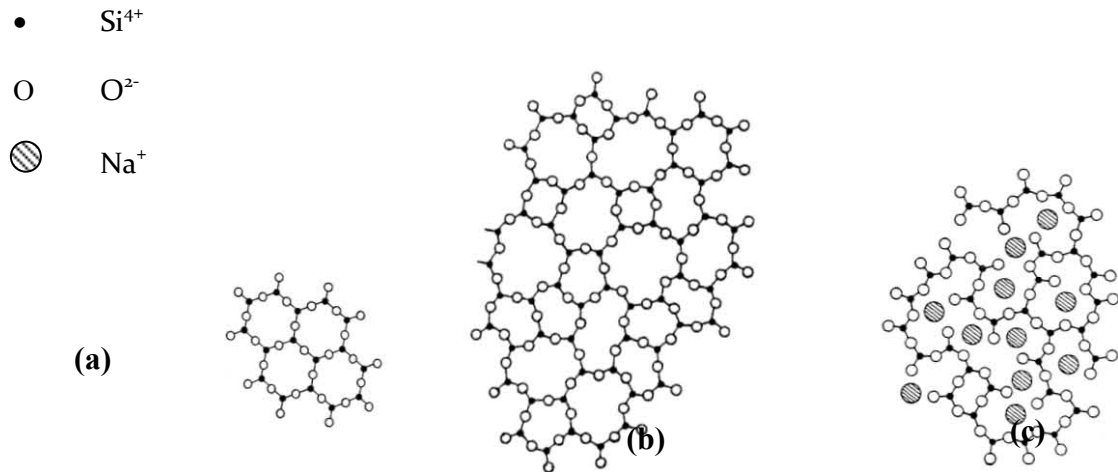


Figure 3 : Schémas en deux dimensions des réseaux de silice, la quatrième liaison Si–O se place perpendiculairement au plan de la figure ^[2]

(a) Réseau ordonné – (b) Réseau désordonné – (c) En présence de cations Na^+

Pour les verres d'oxydes qui nous intéressent plus particulièrement, la vitrification est principalement favorisée par la viscosité élevée du liquide. De nombreuses théories ont été élaborées pour tenter d'expliquer et de prévoir le processus de vitrification. Goldschmidt en 1926 ^[3] fut le premier à proposer un critère empirique basé sur le rapport des rayons atomiques des cations et des anions constituant le matériau vitreux. Dans le cas des verres d'oxydes, il postula que le rapport $r_{\text{Anion}}/r_{\text{Cation}}$ doit être compris entre 0,2 et 0,4. Or d'après les considérations classiques de cristalochimie, pour des structures ioniques le rapport $r_{\text{Anion}}/r_{\text{Cation}}$ est en relation directe avec le nombre de coordination du cation central. L'intervalle proposé implique alors une coordination tétraédrique

Zachariasen ^[4], observant des spectres très étalés de diffraction X des verres, avait suggéré qu'ils devaient être constitués d'une sorte de molécule géante formant un réseau désordonné d'atomes. Ce réseau tridimensionnel serait responsable de la viscosité très élevée du liquide précurseur.

Zachariasen porta son attention sur les verres à base d'oxydes. Comme la tendance à la cristallisation y est faible, il en conclut que l'excès de l'énergie interne par rapport au cristal doit être limitée et que les arrangements atomiques dans le cristal et dans le verre doivent être similaires. Il avait remarqué que les cristaux ioniques qui donnent facilement naissance à un verre ont une structure très ouverte. Le cation y est petit et porteur d'une charge élevée. Il est

généralement entouré d'oxygènes formant un polyèdre qui partage chacun des sommets avec un polyèdre voisin. Zachariasen pensa que cette caractéristique devait s'appliquer aux verres. Il formula un ensemble de quatre règles topologiques auxquelles un oxyde doit satisfaire pour former isolément un réseau vitreux :

- ❖ Les atomes d'oxygènes entourant un cation forment un polyèdre qui ne doit comporter qu'un petit nombre d'atomes (3 ou 4).
- ❖ Aucun atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux cations.
- ❖ Les polyèdres ont en commun un sommet mais jamais des arêtes ou des faces.
- ❖ Chaque polyèdre partage au moins trois sommets avec ses voisins.

Il semble que les quatre règles de Zachariasen ne soient pas d'égale importance. Selon Cooper ^[5], seules les règles 1 et 2 sont essentielles. Par exemple, lorsque les polyèdres sont des tétraèdres, ceux-ci peuvent partager avec leurs voisins une arête et deux sommets opposés.

Un certain nombre de règles semi-empiriques ont été proposées pour relier l'aptitude à la vitrification à la nature de la liaison interatomique. Smekal ^[6] a estimé que la présence des liaisons mixtes est indispensable pour pouvoir édifier un arrangement désordonné. Stanworth ^[7] a indiqué pour les oxydes une corrélation quantitative entre le degré de covalence de la liaison A–O et l'aptitude de l'oxyde à vitrifier. D'après les idées de Pauling ^[8], la différence des valeurs de l'électronégativité de deux éléments permet d'estimer le pourcentage d'ionicté de la liaison. Plus petite est cette différence plus la liaison a le caractère covalent.

Sun ^[9] a tenté de relier l'aptitude à la vitrification à la force de liaison. La force de la liaison M–O a été calculée en divisant l'énergie de dissociation E_d de l'oxyde cristallin en ses éléments à l'état de vapeur par le nombre des atomes d'oxygènes entourant l'atome M dans le cristal (ou dans le verre), c'est-à-dire par son nombre de coordination. E_d a été évaluée à partir des mesures spectroscopiques. Les valeurs obtenues permettent de constater que la force de liaison dans les oxydes formateurs dépasse 90 Kcal/mol et qu'elle est inférieure à 60kcal/mol pour les modificateurs. Dans l'utilisation de ce critère, il faut que toutes les liaisons soient de même type.

Rawson ^[10] a amélioré le critère de Sun ^[9] en remarquant que pour relier la faculté de vitrifier à la possibilité de rompre la liaison à la température de fusion, il faut non seulement prendre en considération la force de liaison mais aussi tenir compte de la quantité d'énergie thermique disponible pour la rompre. La température de fusion constitue une mesure de la

quantité d'énergie disponible. Rawson a finalement proposé de considérer comme critère de formation des verres le paramètre obtenu en divisant la force de liaison par la température exprimée en Kelvin.

2.2. Constituants des verres d'oxydes

Les premiers verres découverts à l'état naturel, qu'ils soient d'origine éruptive ou qu'il s'agisse de tectites d'origines météoritiques, de même que certaines poussières, sont composés principalement de silice (SiO_2), constituant majoritaire du sable. Il est possible d'obtenir un verre minéral à partir de silice pure mais cela nécessite d'atteindre une température de 1713°C , température de fusion de la silice. De plus, à cette température, le liquide est très visqueux, ce qui rend difficile les opérations de mise en forme. Afin de diminuer cette température de fusion et de fluidifier le liquide, différents additifs sont rajoutés parmi lesquels CaCO_3 ou Na_2CO_3 que l'on appelle fondants. Le chauffage fortuit d'un mélange de sable et d'un sel alcalin naturel, le « nitre » ou la « natron » peut être décrit par la réaction suivante :



L'introduction de Na_2O dans le réseau de SiO_2 , élément formateur du réseau, a deux effets remarquables. D'abord, en apportant un oxygène supplémentaire, chaque molécule Na_2O , provoque la coupure d'une chaîne $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ et la formation de deux groupements $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$ (Figure 4). On appelle les oxydes qui produisent cet effet des oxydes modificateurs de réseau puisqu'ils transforment des oxygènes pontant (oxygènes liés à deux atomes formateurs) en oxygènes non pontant (oxygènes liés à un seul cation formateur).

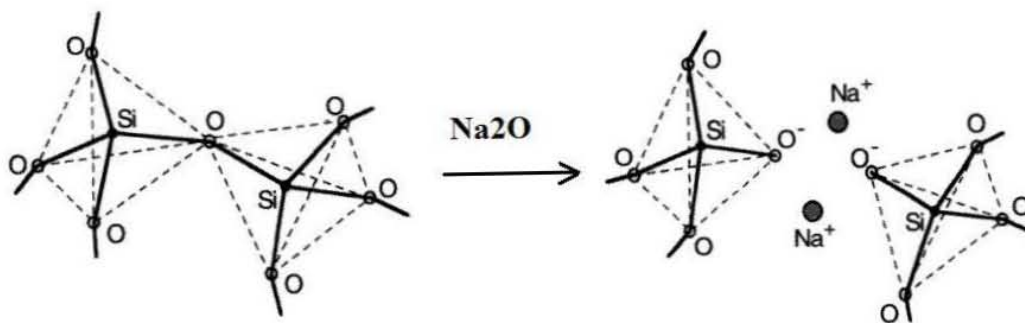


Figure 4 : Rupture d'une liaison Si-O par introduction d'une molécule Na₂O dans le réseau de silice

Dietzel ^[11] a proposé de caractériser l'aptitude des cations à former un réseau avec l'ion oxygène par la force d'attraction coulombienne qui les lie lorsque leur distance est égale à la somme des rayons ioniques. Il appelle intensité de champ la quantité :

$$A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

Où Z_c est la valence du cation, r_c et r_o les rayons du cation et de O^{2-} exprimés en Å. On parvient ainsi à établir une échelle fondée sur les valeurs de A (Tableau 1). Les cations des oxydes formateurs correspondent à $A > 1,0$ alors que les oxydes modificateurs sont ceux pour lesquels $A < 0,35$.

Tableau 1 : Intensité de champ de divers cations ^[12]

Elément	Valence Z_c	r_c	$A = \frac{Z_c}{(r_c + r_o)^2}$	
P	5	0,31	1,710	Ions formateurs
V	5	0,49	1,400	
Si	4	0,40	1,235	
B	3	0,25	1,102	
Sb	5	0,74	1,092	
Ge	4	0,53	1,074	
Ti	4	0,74	0,873	Ions intermédiaires
Al	3	0,53	0,805	
Zr	4	0,86	0,783	
Be	2	0,41	0,610	

Mg	2	0,86	0,392	
Zn	2	0,88	0,385	
Ca	2	1,14	0,310	Ions modificateurs
Pb	2	1,33	0,268	
Li	1	0,90	0,189	
Na	1	1,16	0,153	
K	1	1,52	1,117	

Cependant, entre les oxydes formateurs et modificateurs de réseau, il existe une autre catégorie d'oxydes dont la fonction est moins nettement définie et qui peuvent jouer, selon la composition du verre, le rôle de formateurs ou de modificateurs. On les appelle oxydes intermédiaires. Un premier exemple est constitué par BeO, MgO et ZnO. S'il y a peu d'ions alcalins dans le verre, Be^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} jouent le rôle d'ions modificateurs en créant deux oxygènes non-pontant. En revanche, s'il y a suffisamment d'ions alcalins, Be^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} peuvent se placer en position tétraédrique, l'équilibre des valences étant apporté par deux ions alcalins voisins. BeO, MgO et ZnO jouent alors le rôle de formateurs réseau^[13].

La présence des alcalins a une influence analogue sur le rôle joué par Al_2O_3 . Quand il est seul, cet oxyde ne vitrifie pas. Introduit dans la silice pure, Al^{3+} adopte la coordinance 6, inapte à la formation d'un réseau vitreux et l'oxyde joue alors le rôle de modificateur. Mais lorsque Al_2O_3 est introduit dans un verre contenant des alcalins, il devient possible à Al^{3+} de se substituer à Si^{4+} dans le réseau, si à son voisinage se trouve un Na^+ qui compense la charge négative excédante (Figure 5). Chaque entité de Al_2O_3 introduite fait disparaître la paire d'oxygène non-pontant qui était associée aux deux ions sodium.

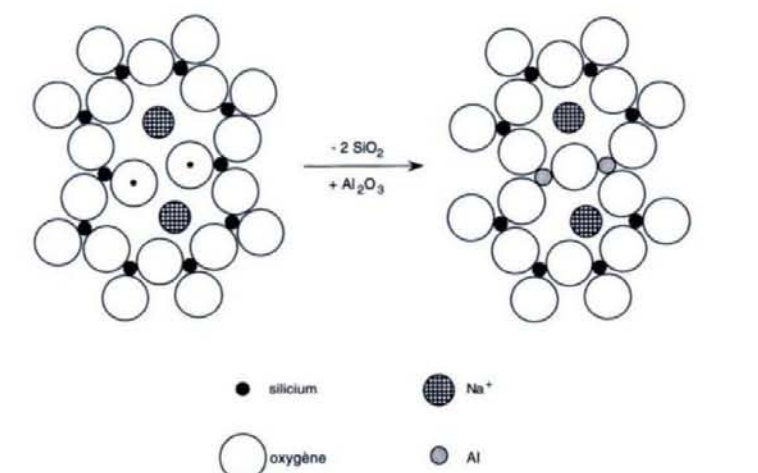


Figure 5 : *Substitution de deux entités SiO_2 par une entité Al_2O_3 dans la structure d'un verre de silicate (l'introduction de deux Al fait disparaître deux oxygènes non-pontant).*

L'oxyde B_2O_3 joue un rôle pour la vitrification, car c'est à la fois un oxyde formateur et un fluidifiant. En effet l'édifice moléculaire bidimensionnel de B_2O_3 , formé par les trois liaisons de bore est beaucoup moins rigide que le réseau tridimensionnel de SiO_2 . Tout comme pour l'aluminium, l'électroneutralité est assurée par la charge positive d'un cation modificateur. Les différentes configurations des atomes de bore dans les verres de silicates sont détectées par RMN du ^{11}B ^[14].

3. Propriétés acido-basiques des liquides silicatés

Les équilibres acido-basiques, pouvant intervenir dans les verres fondus, jouent un rôle primordial dans le processus réactionnel. Ils régissent non seulement la structure du verre mais aussi un bon nombre de propriétés physicochimiques (conductivité, optique, biomatériaux, ...). De nombreuses études sur l'acidobasicité dans les verres fondus ont permis de développer des théories sur les propriétés acido-basiques des fontes de verre^[3, 7, 9-14].

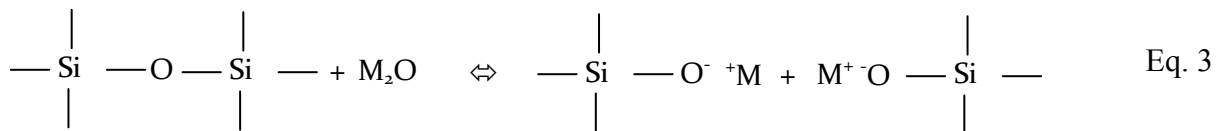
3.1. Concept d'oxo-acido-basicité dans les liquides silicatés

En chimie des milieux aqueux, les deux grandes théories sur le concept acido-basiques sont énoncées par Lewis^[15] et Brønsted^[16]. Cependant, en milieu verre fondu, la théorie du transfert protonique émise par Brønsted-Lowry^[16, 17] (échange d'ions H^+) ne peut être

appliquée. Par contre, la théorie de Lewis^[15], basée sur l'échange d'une paire électronique, reste applicable aux fontes d'oxydes :

- L'acide est une espèce capable d'accepter une paire électronique pour former une liaison covalente avec une base.
- La base est une espèce capable de donner une paire d'électrons pour former une liaison covalente avec l'acide.

Par analogie avec la chimie du proton en milieu aqueux, Lux^[18] et Flood^[19] ont énoncé le concept d'oxo-acidobasicité, où l'échange de la paire électronique est assimilé à un échange de particules O²⁻ entre espèces acides et basiques selon la relation suivante :



Par analogie avec la chimie en solution aqueuse où l'activité des ions H⁺ permet l'édification d'une échelle d'acidité (pH=-log[a(H⁺)], théorie de Brønsted), l'activité des ions O²⁻ a été introduite comme indicatrice de la basicité dans les milieux oxydes fondus^[18, 20, 21]. Le symbole pO²⁻=-log[a(O²⁻)] permet d'établir une échelle de basicité. Cependant, contrairement aux solutions aqueuses où un état standard a pu être défini pour l'ion H⁺ (car l'eau est le solvant universel), aucun état standard n'a pu être défini dans les milieux verres fondus car la composition du solvant change d'un verre à un autre. De plus, la basicité de l'ion oxyde dépend de la force de la liaison ionique qu'il forme avec un cation modificateur de réseau^[22]. Sa basicité augmente lorsque l'on descend dans la colonne du tableau périodique des alcalins ou des alcalino-terreux et elle diminue lorsque, dans une même ligne du tableau périodique, on passe des alcalins vers les alcalino-terreux. La disponibilité électronique et la polarisabilité de l'ion oxyde seront d'autant plus faibles que la charge du cation sera élevée et sa taille petite.

L'acidobasicité des milieux verres fondus a cependant été évaluée soit par des modèles théoriques de calculs^[23, 24], soit par des mesures *ex* ou *in situ*.

3.2. Evaluation et mesure de l'acidobasicité dans les verres fondus

3.2.1. Modèles théoriques d'évaluation

Un grand nombre de modèles théoriques de calcul de l'acidobasicité dans les verres fondus ont été développés à travers la quantification de l'activité des ions oxygènes libres et des atomes d'oxygène non pontant à partir de la composition du verre.

Selon Lewis ^[15], la basicité d'un oxyde M_aO_b est associée au pouvoir électron-donneur de l'ion oxyde O^{2-} . La disponibilité de la paire électronique libre dépend de la polarisation de la liaison M-O, en d'autres termes du pouvoir attracteur du cation de l'oxyde mesuré par le champ électrique qu'il porte à sa surface.

En 1948, Sun ^[25] estime la force de la liaison cation-oxygène à partir de l'enthalpie de formation des verres. La force de la liaison cation-oxygène dépend de l'énergie de dissociation des oxydes dans le verre fondu et de la coordination des oxygènes avec les cations. Dans ce modèle, les composants acides sont les formateurs de réseau qui ont une grande affinité pour les paires électroniques.

En 1957, Sanderson ^[26-29] présente une autre méthode pour calculer l'acidobasicité dans les verres. En s'appuyant sur l'électronégativité des éléments au sens de Pauling (χ), il propose de calculer une grandeur (x) à laquelle il attribue la dimension d'une densité électronique atomique reliée à l'électronégativité de Pauling par la relation suivante :

$$x = \frac{\sqrt{\chi} - 0,77}{0,21} \quad \text{Eq. 4}$$

Pour un oxyde M_mO_n , les rapports des valeurs des grandeurs (x) est égale à la moyenne géométrique des atomes M et des atomes d'oxygène :

$$x_{M_mO_n} = [(x_m)^m (x_o)^n]^{\frac{1}{m+n}} \quad \text{Eq. 5}$$

En 1962, Toop et Samis ^[23] proposent un nouveau modèle basé sur l'hypothèse que l'oxygène ne peut exister que sous les trois formes suivantes :

- Les atomes d'oxygène pontant liés à deux atomes de silicium (O^0).
- Les atomes d'oxygène non-pontant liés à deux atomes de silicium (O^-).
- Les ions oxygènes libres (O^{2-}).

Il est possible de concevoir un équilibre (Eq. 6) entre ces trois formes d'oxygène et d'en exprimer la constante d'équilibre (Eq. 7) :



$$K = \frac{a(O^{2-}) \times a(O^0)}{a(O^-)^2} \quad \text{Eq. 7}$$

La valeur de la constante d'équilibre K est fonction de la température et est caractéristique des cations présents dans le liquide silicaté. Toop et Samis remplacent les activités des constituants par leurs concentrations et arrivent ainsi à préciser les proportions à l'équilibre de chacune des formes de l'oxygène présentes. Pour un liquide fondu de composition $nM_2O-(1-n)SiO_2$, on peut écrire :

$$2N(O^0) + N(O^-) = 4(1 - n) \quad \text{Eq. 8}$$

Avec $N(O^0)$ et $N(O^-)$ le nombre d'atomes d'oxygène pontant et non pontant.

On en déduit alors que :

$$N(O^0) = \frac{4(1 - n) - N(O^-)}{2} \quad \text{Eq. 9}$$

Le nombre d'ions oxydes libres $N(O^{2-})$ vaut quant à lui :

$$N(O^{2-}) = n - \frac{N(O^-)}{2} \quad \text{Eq. 10}$$

Comme la réaction d'une mole d'oxydes modificateurs avec de la silice produit deux moles d'atomes d'oxygène non pontant, la constante d'équilibre entre les trois formes de l'oxygène peut s'écrire en assimilant les activités aux concentrations :

$$K = \frac{N(O^{2-}) \times N(O^0)}{N(O^-)^2} \quad \text{Eq. 11}$$

En remplaçant $N(O^{2-})$ et $N(O^0)$ par leurs expressions, on peut écrire :

$$K = \frac{[(4 - 4n) - N(O^-)] \times [2n - N(O^-)]}{4N(O^-)^2} \quad \text{Eq. 12}$$

Qui peut être présentée de la façon suivante :

$$(4K - 1) \times N(O^-)^2 + (4 - 2n)N(O^-) + 8(n^2 - n) = 0 \quad \text{Eq. 13}$$

La résolution de cette équation pour diverses valeurs de la constante d'équilibre et pour différentes stœchiométries permet d'accéder aux distributions respectives des trois espèces de l'oxygène dans le milieu considéré.

En 1971, Duffy et Ingram ^[24, 30, 31] proposent le concept de basicité optique. C'est une méthode qui concilie l'approche de Lux ^[18] et Flood ^[19] à celle de Lewis ^[15]. Elle fait appel à la spectroscopie optique permettant la mesure de l'état de polarisation moyen de l'ion O²⁻. Lors de la mesure de la basicité optique, la disponibilité électronique de l'oxygène est déterminée expérimentalement par le déplacement spectroscopique qu'elle induit sur des cations sondes (Pb^{II}, Bi^{III}...) introduits en petites quantités. Cette méthode s'appuie sur le fait que l'espèce métallique, considérée comme acide de Lewis, lorsqu'elle se trouve entourée d'oxygènes pontant ou non pontant, sera neutralisée par ces atomes d'oxygènes qui agiront comme des bases de Lewis. Le résultat de cette interaction acide-base conduit à la formation d'espèces complexes où espèces métalliques et oxygène seront liés. La valeur de l'acidobasicité réelle est obtenue par Duffy et Ingram par la position du pic d'absorption en UV de la transition s→p de l'ion métallique sonde qui est corrélée à la variation de basicité de l'oxygène du réseau. A partir de ces mesures, Duffy et Ingram ont développé une échelle de basicité optique qui classe les oxydes selon leur basicité décroissante (T).

Tableau 2 : Classement des oxydes en fonction de leur basicité optique décroissante

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	PbO	BaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	As ₂ O ₃
Λ _{oxyde}	0,48	0,6	/	1,15	0,78	1,4	1,15	1	0,42	1	/
γ _{oxyde}	2,1	2,36	2,09	0,87	1,3	0,73	0,87	1	2,36	1	2,37

La détermination de la basicité optique d'un mélange d'oxydes est alors donnée par la relation suivante :

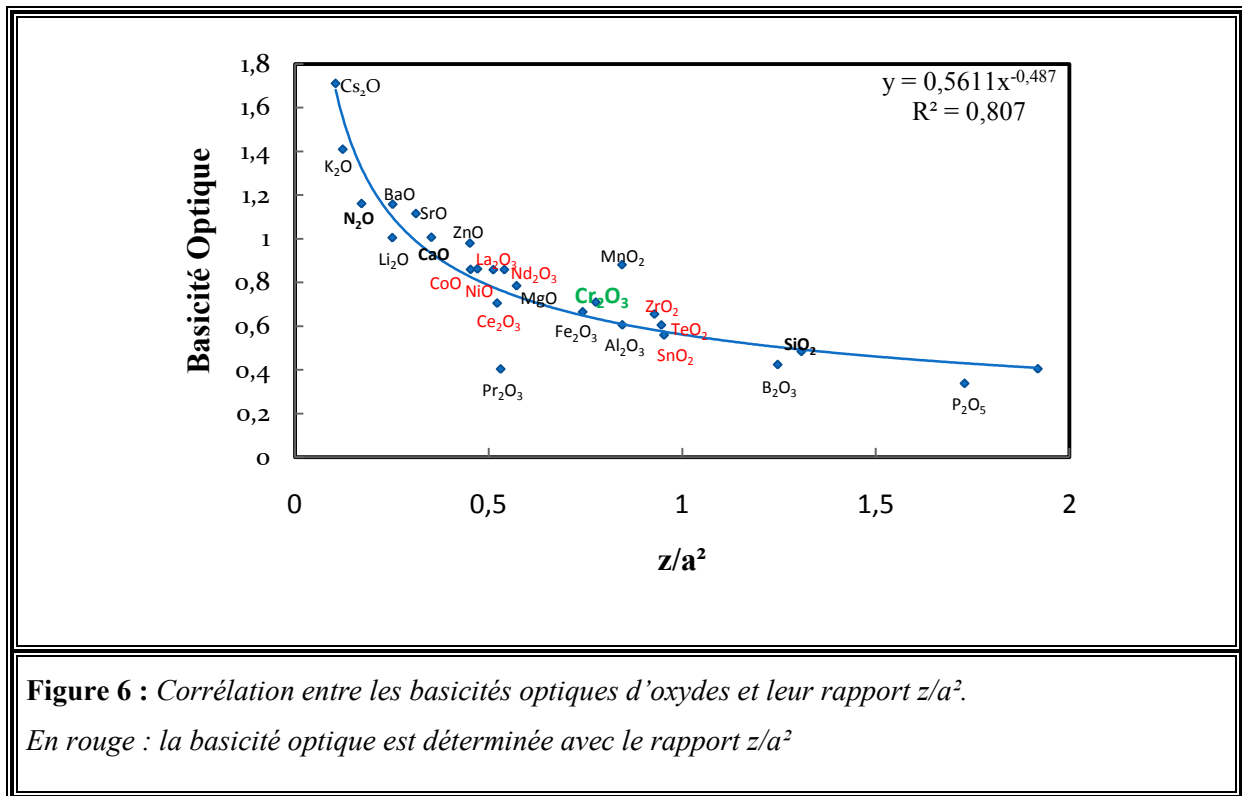
$$\Lambda = X_A \cdot \Lambda_A + X_B \cdot \Lambda_B + \dots \quad \text{Eq. 14}$$

Avec

X_A : fraction molaire équivalent de l'oxyde A

Λ_A : basicité optique de l'oxyde

Par ailleurs, on peut noter la bonne corrélation entre la basicité optique des oxydes M_xO_y et leur valeur z/a^2 caractéristique qui peut être associée à l'énergie de liaison M-O (z est le degré d'oxydation de l'élément M et a son rayon). La courbe de tendance associée à l'évolution de la basicité optique en fonction de z/a^2 permet d'extrapoler les valeurs de basicité optique des oxydes pour lesquels la mesure n'a pas été réalisée.



* : « z » correspond à la charge du cation ;

* : « a » correspond à la somme des rayons (en angström) du cation et de l'ion oxyde

Cette méthode s'applique bien aux verres de silicates et de phosphates. En revanche dans le cas des borates, la comparaison des basicités calculées par l'Eq. 14 et mesurées par spectroscopie laisse parfois apparaître des écarts [32, 33].

3.2.2. Mesures expérimentales de l'oxoacidobasicité

La difficulté de prédire théoriquement les propriétés oxo-acido-basiques des verres fondus et l'importance que revêt la maîtrise de celles-ci dans le monde industriel ont amené de nombreux auteurs à développer des techniques de mesures expérimentales d'oxoacidobasicité. Ces différentes techniques visent à déterminer l'activité des oxydes constitutants par rapport à l'utilisation de métaux indicateurs, la méthode de la transpiration et la mesure de forces électromotrices générées par des piles de concentration.

Pearce ^[34, 35], Holmquist ^[36, 37] et Franz ^[38] utilisent une technique basée sur la solubilité des gaz. En effet, dans les liquides silicatés, la dissolution à chaud de gaz tels que CO₂ ^[34, 35], SO₂ ^[36, 37] ou H₂O ^[38] permet d'obtenir des informations relatives à la basicité des verres fondus. La dissolution chimique de ces gaz est établie par interaction avec les ions oxygènes libres et dépend donc de la basicité des matrices étudiées.

Les verres analysés sont mis préalablement en équilibre à haute température avec une atmosphère extérieure constituée du gaz de mesure ; la solubilité de ce dernier est ensuite déterminée par dosage chimique des échantillons trempés. L'estimation de l'activité en ions oxydes se fait par un calcul et on aboutit à l'écriture suivante pour la dissolution de SO₂ dans une fonte d'oxydes alcalin :

$$a(O^{2-}) = \frac{1}{K_{SO_4^{2-}}} \times \frac{1}{P(SO_2) \cdot P(O_2)^{1/2}} = \frac{1}{K_{SO_4^{2-}}} \times \frac{1}{P_{sat}} \quad \text{Eq. 15}$$

Paul et Douglas ^[39-41] se basent sur le concept de basicité optique pour proposer une méthode dite des indicateurs. Lorsqu'il est introduit dans une fonte de verre, un cation métallique se conduit comme un acide de Lewis et interagit avec les ions oxydes libres pour former des oxo-complexes. S'appuyant sur ce principe, la méthode des indicateurs est basée sur la détermination spectroscopique des constantes d'équilibre des réactions de complexation des différents métaux de transition. Les métaux les plus couramment utilisés sont le Ni(II)^[39], Co(II)^[40] et Cr(III)/Cr(VI)^[41]. Les deux premiers peuvent exister en coordination tétraédrique ou hexagonales, l'augmentation de la basicité optique induit l'apparition d'une symétrie tétraédrique au dépend de l'hexagonale. Le chrome existe sous la forme Cr^{VI}O₄²⁻ et Cr^{III}O₂^[-42], le passage d'une espèce à l'autre est régi par une réaction redox qui s'ajoute au phénomène acide base. Le rapport des concentrations de la forme oxydée et réduite est par conséquent caractéristique de la basicité du milieu à une fugacité en oxygène donnée ^[42].

Rego et al.^[43, 44] utilisent la méthode de transpiration pour déterminer les activités en oxyde de sodium (a(Na₂O)) en mesurant la tension de vapeur des gaz de distillation des mélanges d'oxydes fondus. Dans leurs travaux, ils ont mesuré, à 1300°C et 1400°C, la pression partielle en Na au-dessus de creusets en carbone contenant des silicates fondus riches en Na₂O en équilibre avec CO. Dans de telles conditions réductrices, l'équilibre est régi par l'équation :



La constante de cet équilibre permet d'exprimer l'activité en Na_2O dans le liquide silicaté de la manière suivante :

$$a(Na_2O) = \frac{P(Na)^2 \cdot P(CO)}{K} \quad \text{Eq. 17}$$

La mesure du produit $[P(CO) \cdot P(Na)^2]$ permet d'avoir accès à l'activité de Na_2O . L'Eq. 10 reprend les valeurs de ce produit en fonction de la composition de verre.

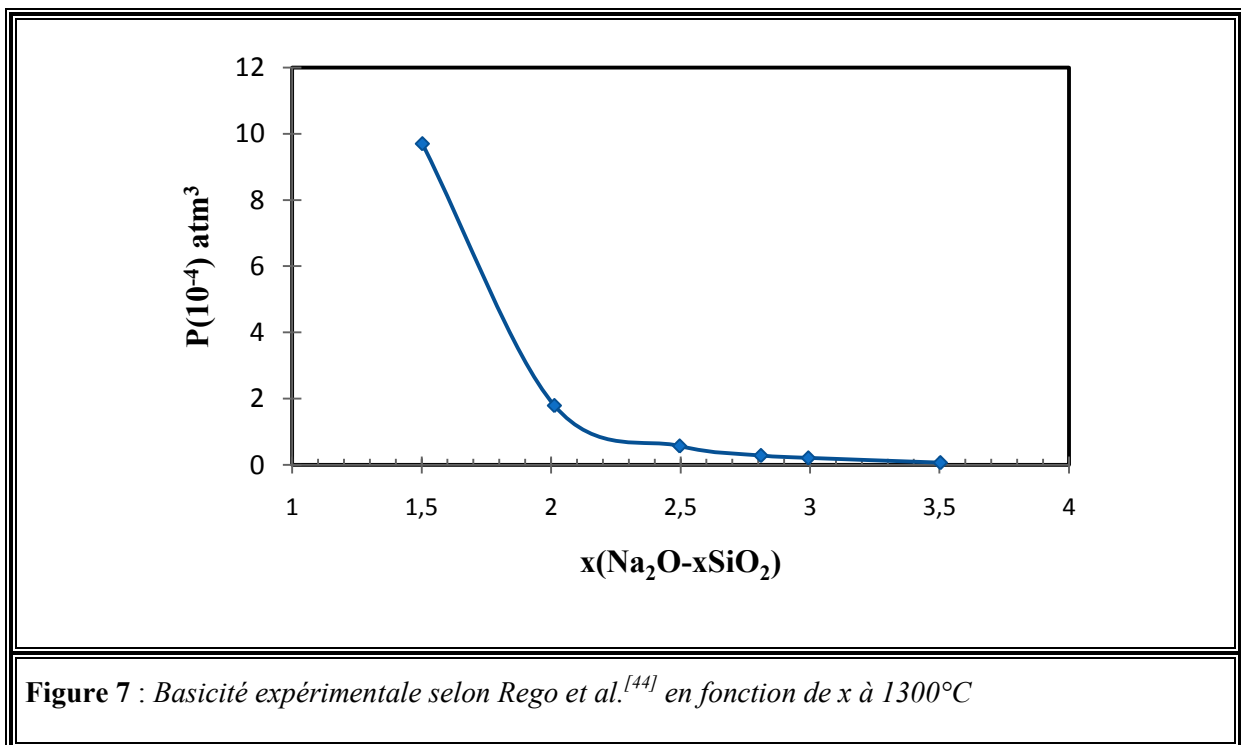


Figure 7 : Basicité expérimentale selon Rego et al.^[44] en fonction de x à 1300°C

Il existe aussi des méthodes électrochimiques de mesure basées sur la réversibilité de l'électrode de platine ou de zirconie utilisées vis-à-vis du couple de l'oxygène selon la réaction suivante :



La basicité du milieu exploré est déterminée en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode immergée dans le milieu, et une deuxième électrode immergée dans un verre fondu de référence (pile de concentration). La jonction entre les deux fontes est assurée soit

par un réfractaire de type alumine β [45-47] soit par la mise en contact direct des deux électrolytes au travers d'un orifice de faible diamètre [48, 49].

Le potentiel par la pile de concentration est donné par :

$$\Delta E = \frac{-RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Na}_2\text{O})_{II}}{a(\text{Na}_2\text{O})_I} \quad \text{Eq. 19}$$

Où le verre I représente le verre de référence. On déduit de l'Eq. 19 que :

$$\ln[a(\text{Na}_2\text{O})_{II}] = \ln[a(\text{Na}_2\text{O})_I] - \frac{2F\Delta E}{RT} \quad \text{Eq. 20}$$

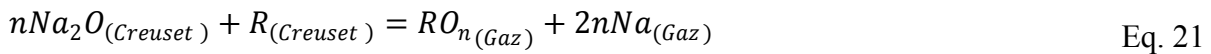
La mesure de la différence de potentiels générée aux bornes d'une telle pile donne accès directement à la mesure relative d'oxo-acidobasicité d'une fonte d'oxydes. Cette technique présente un double avantage car elle permet d'une part, de réaliser la mesure d'oxo-acidobasicité sans modifier la composition d'un solvant fondu par addition d'un gaz ou d'un indicateur, contrairement aux méthodes précédentes. D'autre part, elle permet d'analyser une gamme de solvants plus large, spécialement dans le domaine des oxo-acidités plus élevées, là où les méthodes classiques de dissolution de gaz ne peuvent être utilisées par manque de précision.

D'autres méthodes s'appuient sur la spectroscopie de masse appliquée à la cellule d'effusion de Kundsén. Utilisée depuis près de cinquante ans, la spectrométrie de masse à haute température présente l'avantage de pouvoir réunir simultanément les trois conditions suivantes :

- ❖ Le chauffage d'un matériau dans une cellule d'effusion de Knudsen permet d'obtenir l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase condensée.
- ❖ L'analyse par spectrométrie de masse du jet moléculaire issu de la cellule permet l'identification des différentes espèces de la phase gazeuse et la mesure de leur pression partielle.
- ❖ L'étude des pressions partielles en fonction de la température de la cellule permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent le matériau étudié (activité, enthalpie de réaction, enthalpie de formation).

Dans la cellule de Kundsén, la phase condensée étant en équilibre thermodynamique avec la phase vapeur, il y a égalité des potentiels chimiques des constituants dans les deux phases.

Dans les études réalisées par Zaitsev *et al.*^[50, 51], les constituants oxydes des verres du système $\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$ sont directement réduits en des sous-oxydes volatils dans la cellule d'effusion :



Où R représente l'agent réducteur (Nb, Ta, Mo ou Ni). Puisque l'activité de l'agent réducteur est égale à 1, la constante d'équilibre de cette réaction est donnée par :

$$K_p(T) = \frac{P(\text{RO}_n)[P(\text{Na})]^{2n}}{[a(\text{Na}_2\text{O})]^n} = P^\circ(\text{RO}_n)[P^\circ(\text{Na})]^{2n} \quad \text{Eq. 22}$$

Les pressions notées P° réfèrent aux mélanges dans lesquels l'activité en Na_2O est égale à 1. Par conséquent, en étudiant des mélanges avec différentes teneurs en Na_2O (faibles et élevées), l'activité de Na_2O peut être déterminée comme suit :

$$[a(\text{Na}_2\text{O})]^n = \frac{P(\text{RO}_n)[P(\text{Na})]^{2n}}{P^\circ(\text{RO}_n)[P^\circ(\text{Na})]^{2n}} = \frac{I(\text{RO}_n^+)[I(\text{Na}^+)]^{2n}}{I^\circ(\text{RO}_n^+)[I^\circ(\text{Na}^+)]^{2n}} \quad \text{Eq. 23}$$

I et I° correspondent aux intensités des ions déterminées par spectroscopie de masse. Ils arrivent, avec cette technique, à donner une bonne description thermodynamique du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

3.2.3. Basicité dans le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

Plusieurs auteurs ont étudié l'activité de Na_2O dans les verres du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ^[44, 51-57]. Les données de chaque auteur concernant l'activité de Na_2O dans ce système sont reportées en Annexe I.

4. Propriétés oxydo-réductrices des liquides silicatés

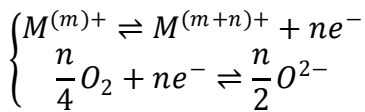
En général, l'oxygène est l'un des principaux réactants dans les équilibres redox qui se produisent dans le verre fondu. L'état d'équilibre du milieu dépend fortement de sa composition, qui à son tour conditionne l'activité en O^{2-} . Ainsi pour des verres de composition type où l'activité en ions O^{2-} est fixée, la mesure de l'oxygène dissous peut servir au contrôle de certains processus, comme le contrôle des propriétés physico-chimiques du bain de verre (viscosité, qualité d'affinage) ou l'état final du matériau (couleur, viscoélasticité, tenue au vieillissement)^[22, 58-60].

4.1. Réaction redox dans le verre

Comme indiqué dans les travaux de Claes ^[61], un milieu constitué de un ou plusieurs couples redox est équilibré lorsque, par la suite des réactions d’oxydoréduction qui s’y déroulent, tous les couples participant à ces réactions adoptent une valeur commune du potentiel. Les réactions du couple de l’oxygène, décrites par l’Eq. 18, qui sont connues pour être généralement lentes aux environs de 25°C, sont très rapides aux températures supérieures à 1000°C. Dans ce cas, l’oxygène participe aux équilibres redox où la pression partielle en oxygène gazeux sera imposée par l’atmosphère en équilibre avec le liquide et l’activité des ions oxygène libres $a(O^{2-})$, qui constitue la basicité du bain, sera dictée par la composition de verre considéré ^[61-63].

4.2. Réactions et constante d’équilibre

La réaction d’oxydoréduction faisant intervenir le couple d’oxygène et un soluté multivalent dans le verre fondu peut être décrite de la manière suivante :



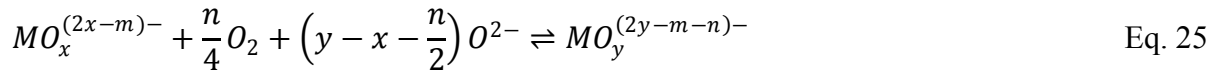
Cette réaction, confrontée au principe de Le Châtelier devrait permettre de prévoir l’influence de la modification des variables d’état sur cet équilibre :

- Pour une température et une composition de verre (aO^{2-}) constantes, une augmentation de la fugacité en oxygène devrait se traduire par une augmentation de la teneur en espèces oxydées.
- Pour une température et une fugacité en oxygène constantes, à une augmentation de l’activité des ions oxydes libres devrait correspondre une augmentation de la concentration des espèces réduites.

Plusieurs études ont pu confirmer la première prévision ^[64-66], par contre la deuxième a été infirmée par plusieurs auteurs ^[67-70] qui montrent que l’augmentation de la basicité du milieu favorise l’augmentation de la concentration de l’espèce oxydée. Ce désaccord s’explique en tenant compte du caractère oxacide des cations métalliques qui interagissent avec les ions

oxydes. Ceci conduit à la formation d'oxo-complexes qui présentent des stabilités, des charges, des symétries et des nombres de coordination différents selon l'état d'oxydation du soluté [71].

En tenant compte de l'effet combiné du pouvoir oxydo-réducteur et de l'oxo-acidobasicité, l'équilibre décrit par l'Eq. 24 peut s'exprimer dans une équation généralisée :



Dans cet équilibre, les espèces oxydées et réduites du soluté multivalent dissous $M^{(m)^+}$ et $M^{(m+n)^+}$ sont complexées par l'oxygène, les indices x et y étant les nombres de coordination respectifs des oxo-complexes résultants. De ce fait, si la valeur du coefficient stœchiométrique de O^{2-} est positive, une augmentation de la basicité stabilise l'état d'oxydation le plus élevé. Dans le cas contraire, l'inverse se produit. La constante d'équilibre de la réaction décrite par l'Eq. 25 s'écrit alors :

$$K(T) = \frac{a(MO_y^{(2y-m-n)^-}) \cdot a(O^{2-})^{(x-y+n/2)}}{a(MO_x^{(2x-m)^-}) \cdot (fO_2)^{n/4}} \quad \text{Eq. 26}$$

Avec a_i l'activité de l'élément i et fO_2 la fugacité en oxygène du système.

Comme il a été dit précédemment, l'activité des ions oxygène libres, est donnée par la composition de verre. Par ailleurs, la concentration de l'élément polyvalent étant considérée comme relativement faible comparativement à la concentration des ions oxygènes libres, il est admis que $a(O^{2-})$ n'est pas affectée et reste constante, pour une température et composition de verre données, pendant une réaction redox [62, 63].

La constante d'équilibre (Eq. 26) peut être écrite de la manière suivante :

$$K(T) = \frac{\gamma_{M^{(m+n)^+}} \cdot [MO_y^{(2y-m-n)^-}] \cdot a(O^{2-})^{(x-y+n/2)}}{\gamma_{M^{(m)^+}} \cdot [MO_x^{(2x-m)^-}] \cdot (fO_2)^{n/4}} \quad \text{Eq. 27}$$

Avec :

γ_i : coefficient d'activité du composant i dans le verre fondu

[i] : concentration du composant i dans le verre fondu

Comme les concentrations des ions polyvalents dans le verre fondu sont généralement faibles, les activités des éléments polyvalents sont assimilées, en accord avec la loi d'Henry, à leur concentrations ^[22, 71]. Dès lors, on peut écrire la constante d'équilibre $K(T)$ sous une forme plus simplifiée, ne faisant intervenir que la concentration des éléments multivalents, la fugacité en oxygène et l'activité des ions oxydes libres (Eq. 28).

$$K(T) = \frac{[MO_y^{(2y-m-n)-}] \cdot a(O^{2-})^{(x-y+n/2)}}{[MO_x^{(2x-m)-}] \cdot (fO_2)^{n/4}} \quad \text{Eq. 28}$$

Par conséquent ;

$$\mathcal{R} = \frac{[MO_y^{(2y-m-n)-}]}{[MO_x^{(2x-m)-}]} = K(T) \cdot [a(O^{2-})]^{(x-y-\frac{n}{2})} \cdot [fO_2]^{n/4} \quad \text{Eq. 29}$$

Où \mathcal{R} représente le rapport redox

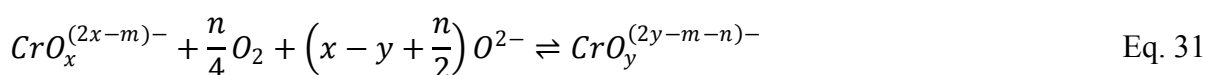
L'exposé précédent permet de se rendre compte de l'influence de la concentration en oxygène dissous et de la basicité de la fonte sur le rapport redox. Des travaux antérieurs ^[64, 72, 73] ont mis en évidence, de manière expérimentale, le couplage des propriétés acido-basiques et oxydoréductrices.

5. La chimie du chrome dans les verres fondus

L'élément chrome fait partie de la série des métaux de transition et peut exister sous différents états d'oxydation. Il est souvent utilisé en métallurgie pour ces propriétés de dureté et de résistance à la corrosion. Une grande partie des pièces utilisées pour l'élaboration ainsi que la mise en forme des verres fondus est constituée de superalliages contenant jusqu'à 30% de chrome. La capacité de ces alliages à résister à la corrosion est liée à la durabilité chimique de la couche protectrice de chromine (Cr_2O_3) qui se forme à l'interface alliage/verre. Dans les milieux naturels, le chrome se trouve essentiellement sous forme de Cr(III) mais aussi sous la forme Cr(VI) dans quelques environnements oxydants proches de la surface ^[74]. Par ailleurs, plusieurs études ont pu démontrer l'existence de Cr(II) dans les silicates fondus sous des conditions réductrices ^[75-80]. Il est à noter que dans certains systèmes vitreux tels que les verres alumineux, les gallates ou encore les silicoalumineux, lorsque le pourcentage en oxyde modificateur est supérieur ou égal à 60%, l'élément chrome peut être stabilisé sous forme

Cr(IV) ^[81]. L'étude du comportement du chrome dans les liquides silicatés est d'un grand intérêt non seulement pour des exigences industrielles mais aussi à des fins purement fondamentales qui concernent la compréhension des phénomènes régissant la formation des minéraux chromifères à partir des magmas basaltiques. Toutefois, une bonne description de la chimie du chrome dans les liquides silicatés passe forcément par une bonne compréhension des équilibres chimiques (acide-base, oxydoréduction) pouvant avoir lieu dans le verre fondu en contact avec le chrome. Hors il n'existe pas, à ce jour, un modèle unanime pour décrire ces équilibres dans le verre fondu.

La plupart des auteurs ^[77, 79, 82, 83] considèrent les espèces de chrome présentes dans le liquide silicaté comme étant des ions libres sous forme de (Cr^{n+}) obéissant aux équilibres redox décrits par l'Eq. 30. Cependant, différentes études montrent qu'une augmentation de la basicité du verre favorise la stabilisation des espèces de chrome oxydées ^[84-86] ; ce qui est, comme soulevé dans la partie 4.2, en désaccord avec le principe de Le Châtelier appliqué à l'Eq. 30. Tilquin *et al.* ^[65, 72, 73] proposent, pour circonvenir cette contradiction, une description alternative qui fait intervenir le rôle de la composition du liquide dans les équilibres redox (Eq. 31). Selon cette approche, les espèces oxydées et réduites du chrome sont sous forme d'oxo-complexes. Cette écriture a permis d'accéder à la composition chimique des complexes de Cr(III) et Cr(VI) en déterminant la valeur des paramètres $(x-y+n/2)$ ^[73].



Un traitement thermochimique des équilibres chimiques du chrome dans le verre nécessite la détermination du rapport redox et ce, quelle que soit l'écriture adoptée (Eq. 30 ou Eq. 31). Plusieurs études ^[49, 61, 62, 70, 73, 82, 87-91] ont démontré que le rapport redox était étroitement lié à la température, la fugacité en oxygène environnante et la composition du liquide (basicité). Il existe actuellement différentes approches ou/et techniques expérimentales visant la détermination de ce rapport redox. Depuis très longtemps, il a été déterminé à température ambiante, sur des échantillons trempés, par analyses chimiques ^[62, 88, 89, 92, 93], par spectrophotométrie ^[89, 94-96], par résonance paramagnétique électronique (EPR) ^[97-99], par spectroscopie Mössbauer ^[100] ou encore plus récemment par spectroscopie XANES ^[79, 80].

Cependant, différents auteurs [65, 72, 101-107] s'accordent à dire que de tels types d'analyses peuvent conduire à des interprétations erronées car le rapport redox ne reste pas forcément constant pendant la phase de trempe. Cette condition est particulièrement vérifiée pour un système dilué ou si plus d'un élément multivalent est présent dans le verre fondu. Ils proposent alors des techniques expérimentales permettant la détermination du rapport redox des différentes espèces de chrome présentes dans le liquide par des mesures *in situ*. Cette détermination se fait, soit par spectrophotométrie haute température [72, 106, 108], soit par des techniques électrochimiques [65, 73, 104, 105, 109]. Dans toutes ces techniques, le liquide silicaté est sous saturé en chrome. En effet, la sursaturation du liquide en chrome conduit à sa recristallisation, le chrome présent dans les cristaux va altérer la mesure du Cr^{3+} présent.

Cependant, il existe d'autres modèles, permettant la détermination du rapport redox, basés sur la distribution du chrome entre liquides silicatés et minéraux naturels dans un système où minéraux et liquide sont en équilibre [76-78, 110, 111]. Dans ces cas, les études sont menées dans des liquides saturés en chrome total dissous.

En 1991, Roeder et al [76], qui ont étudié la solubilité du chrome dans les liquides basaltiques en équilibre avec de la chromite ((Fe-Mg) Cr_2O_4 oxyde de chrome dans son état naturel), ont proposé un modèle pour déterminer le rapport Cr(II)/Cr(III) basé sur un certain nombre d'hypothèses :

- ❖ Tout le chrome présent dans la chromite est trivalent [112].
- ❖ A l'équilibre de dissolution, la concentration en Cr^{3+} dissous dans le liquide est beaucoup plus importante que les teneurs en Cr^{2+} ou Cr^{6+} .
- ❖ Le partitionnement de Cr^{3+} entre le liquide et la chromite reste constant en fonction de la fugacité en oxygène pour une composition de verre et une température données.
- ❖ Dans la gamme de fugacité en oxygène réductrice, le chrome existe seulement sous la forme de Cr^{2+} et Cr^{3+}

La constante d'équilibre de la réaction de réduction du Cr^{3+} en Cr^{2+} leur permet d'établir l'équation suivante :

$$\log \frac{[\text{CrO}]}{[\text{CrO}_{1.5}]} = -0.25 \log(fO_2) + \log K \quad \text{Eq. 32}$$

L'hypothèse 4 citée ci-dessus permet d'établir l'équation suivante :

$$[Cr] = [Cr^{2+}] + [Cr^{3+}] \quad \text{Eq. 33}$$

De ce fait :

$$\log \frac{[Cr] - [Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}]} = -0.25 \log(fO_2) + \log K \quad \text{Eq. 34}$$

Les affirmations 1 et 3 permettent de définir un coefficient de partage (d) constant entre la chromite et le liquide, pour une température et une composition de verre données, exprimé comme suit :

$$d = \frac{\frac{Cr}{(Cr + Al + Fe^{3+})_{chromite}}}{\frac{Cr^{3+}}{(Cr + Al + Fe^{3+})_{verre}}} \quad \text{Eq. 35}$$

En combinant les équations Eq. 34 et Eq. 35, il vient :

$$\log \left(\frac{\frac{Cr^{3+}}{(Cr + Al + Fe^{3+})_{verre}}}{\frac{Cr}{(Cr + Al + Fe^{3+})_{chromite}}} - 1 \right) = -0.25 \log(fO_2) + \log K \quad \text{Eq. 36}$$

Ce développement, basé sur le fait que la teneur en Cr^{3+} présent dans le liquide est proportionnelle à la teneur en Cr présent dans la chromite, a permis de déterminer les rapports Cr(II)/Cr(III), pour plusieurs températures. Les valeurs obtenues ont été portées en fonction de la fugacité en oxygène. Les valeurs de pentes obtenues sont en parfait accord avec la pente théorique dictée par la réaction de réduction (Eq. 34), ce qui a permis de valider le modèle.

Plus tard, en 1998, Hanson *et al.* [78], s'inspirent du modèle proposé par Roeder *et al.* [76] dans leur étude de la solubilité des spinelles chromifères dans les liquides silicatés. Pour une température et une composition de verre données, puisque la composition du spinelle reste constante en fonction de la fugacité en oxygène, la concentration en Cr^{3+} dans le liquide, en équilibre avec le spinelle, reste constante. Ceci découle du fait que le coefficient de partage de Cr^{3+} entre liquide et spinelle doit être constant. De ce fait, l'augmentation de la teneur en chrome total dissous dans le liquide est due à la contribution de Cr^{2+} et Cr^{6+} respectivement dans les conditions réductrices et oxydantes. Ceci permet d'affirmer que la teneur en Cr^{3+} correspond au minimum de solubilité du chrome dans le liquide considéré. Ils ont pu ainsi déterminer le rapport redox entre espèces de chrome (Eq. 37 et Eq. 38) qu'ils ont tracé en

fonction de la fugacité en oxygène pour obtenir des droites de pentes en accord avec la pente théorique attendue (-0.25).

$$\frac{Cr^{2+}}{Cr^{3+}} = \frac{Cr_{dissous} - Cr_{min}}{Cr_{dissous}} \quad (\text{Conditions réductrices}) \quad \text{Eq. 37}$$

$$\frac{Cr^{6+}}{Cr^{3+}} = \frac{Cr_{dissous} - Cr_{min}}{Cr_{dissous}} \quad (\text{Conditions oxydantes}) \quad \text{Eq. 38}$$

Où $Cr_{dissous}$ constitue le chrome total dissous dans le verre fondu et Cr_{min} , la teneur minimale de chrome dissous (teneur en Cr^{3+}).

En 2001, Poustovetov *et al.* [77], ont développé un modèle thermodynamique basé sur la distribution du chrome entre spinelles chromifères et liquides basaltiques et en utilisant les données obtenues par le modèle Hanson *et al.* [78] et de Roeder *et al.* [76]. Ce modèle peut servir soit à la détermination des conditions atmosphériques (fO_2) sous lesquelles les roches ont cristallisé, soit pour calculer et prévoir les degrés d'oxydation des espèces chrome présentes dans le liquide.

Par ailleurs, Kim *et al.* [113], ont mesuré la solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans les liquides silicatés à plusieurs températures. Ils expriment la constante de l'équilibre (Eq. 39) entre les cristaux de Cr_2O_3 et « Cr_2O_3 » dissous dans le liquide (Eq. 40).



$$K_T = \left(\frac{a_{Cr_2O_3(dissous)}}{a_{Cr_2O_3(cristal)}} \right) = (\gamma_{Cr_2O_3(dissous)} X_{Cr_2O_3(dissous)})_{eq} \quad \text{Eq. 40}$$

La concentration de « Cr_2O_3 (dissous) » dans le liquide est faible et par conséquent peut être assimilée à son activité (γ =constante – Loi de Henry). De ce fait, la constante d'équilibre peut être écrite sous la forme suivante :

$$d \ln K_T = d \ln a = d \ln X \quad \text{Eq. 41}$$

Par conséquent, l'enthalpie de la réaction peut être calculée en appliquant la relation isochore de Vant' Hoff à partir de la pente, en traçant $\ln X$ en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$).

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \quad \text{Eq. 42}$$

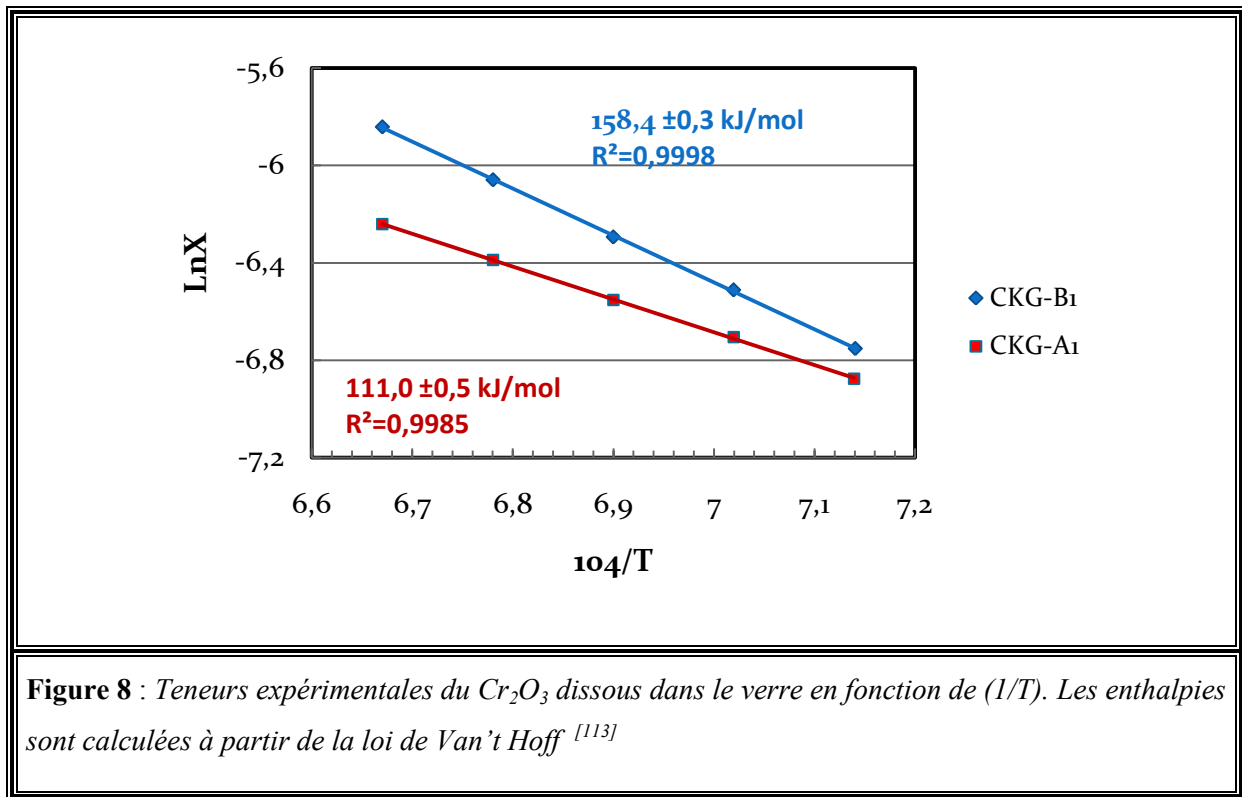


Figure 8 : Teneurs expérimentales du Cr_2O_3 dissous dans le verre en fonction de $(1/T)$. Les enthalpies sont calculées à partir de la loi de Van't Hoff ^[113]

Ce type de développements peut servir à la constitution d'une banque de données concernant la solubilité de Cr_2O_3 dans les verres fondus mais aussi à prédire les valeurs de solubilité de la chromine dans un système donné où la mesure ne peut être effectuée. Ainsi, d'autres études utilisent des développements mathématiques des équilibres chimiques conduisant à une interprétation thermodynamique du système. Hrma et al. ^[114], proposent de décrire les équilibres redox en fonction de grandeurs thermodynamiques où ils font apparaître l'évolution du rapport redox en fonction de la température du liquidus pour les verres de confinement de déchets nucléaires.

6. Conclusion

Les verres fondus sont des milieux qui présentent des structures désordonnées et complexes dans lesquels il est possible d'établir des équilibres de dissolution acide base et d'oxydoréduction qui sont couplées. La connaissance et l'établissement des réactions qui régissent ces équilibres permettent une meilleure compréhension et contrôle des différents phénomènes qui interviennent lors de la mise en solution de solutés dans les fontes de verre.

La compréhension de ces phénomènes présente non seulement un intérêt pour l'industrie verrière (colorants, ajout d'oxydes, ajout d'affinant, ...) mais aussi pour le confinement des déchets nucléaires, le recyclage et la géochimie. Les différents équilibres entre verre fondu et soluté sont contrôlés par la composition de verre (basicité), la fugacité en oxygène environnante et la température de travail.

A l'heure actuelle, un grand nombre d'études dédiées au comportement du chrome dans les verres fondus ont conduit à proposer plusieurs méthodes expérimentales de caractérisation et plusieurs modèles pour décrire la chimie du chrome dans le verre fondu. **Cependant, il n'existe pas, à notre connaissance un modèle absolu tenant compte de tous les paramètres expérimentaux et qui décrit le comportement du chrome dans les verres fondus d'un point de vue chimique et thermodynamique** (complexes de chrome présents dans le verre, enthalpies et entropies de dissolution, d'oxydation et de réduction du Cr dans les liquides silicatés).

Nous exposerons, dans la suite de ce travail, le développement d'une nouvelle technique expérimentale qui permet le contrôle des différents paramètres (composition de verre, fugacité en oxygène et température). Cette technique sera ensuite utilisée afin d'étudier la solubilité de la chromine dans les verres fondus. Enfin, un modèle physicochimique et thermochimique, basé sur des réactions d'oxydoréduction et d'oxo-complexation sera proposé afin de décrire les phénomènes observés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Panczer, G., «Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents - UMR 5620 - Température fictive, relaxation structurale et vieillissement des verres silicates». **2007**.
2. Zarzycki, J., «Les Verres et L'Etat Vitreux». Masson ed.; : Paris, **1982**.
3. Goldschmidt, V. M., «Skifter Norske Videnskaps-Akad». I. Math-Naturwiss. KI. No. 2 **1926**, 156.
4. Zachariasen, W. H., «The atomic arrangement in glass». *Journal of the American Chemical Society* **1932**, 54, (10), 3841-3851.
5. Cooper, A. R., «W.H. Zachariasen - the melody lingers on». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, 49, (1-3), 1-17.
6. Smekal, A. G., «On the Structure of Glass». *Journal of the Society of Glass Technology* **1951**, 35, 392-395.
7. Stanworth, J. E., «On the structure of glass». *J. Soc. Glass Technol.* **1948**, 32.
8. Pauling, L., «The nature of the chemical bond - 1992». *Journal of Chemical Education* **1992**, 69, (7), 519-521.
9. Sun, K. H., «Fundamental condition of glass formation». *J. Am. Ceram. Soc.* **1947**, 30, (9), 277-281.
10. Rawson, H. In *The relationships between liquidus temperature, bond strength and glass formation*», IV Congress International du Verre, 1956; **1956**.
11. Dietzel, A., «Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten». *Z. Electrochem* **1942**, 48, 9-23.
12. Barton, J.; Guillemet, C., «Le verre Science et Technologie». EDP Sciences Editions: **2005**; p 440.
13. Scholze, H., «Glas-Natur». *Struktur und Eigenschaften* **1977**.
14. Bunker, B. C.; Tallant, D. R.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L., «Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures». *Physics and Chemistry of Glasses* **1990**, 31, (1), 30-41.
15. Lewis, G. N., «Valence and Structure of Atoms and Molecules». *American Chemical Society Monograph* **1923**, 79.
16. Brönsted, J. N., «The conception of acids and bases». *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas et de la Belgique* **1923**, 42, 718-728.
17. Lowry, T. M., «Stability of coordination compounds». *Chemistry & Industry* **1923**, 42, 711-715.
18. Lux, H., «Säuren und Basen im Schmelzflub: Die Bestimmung der Sauerstoffionenkonzentration». *Z. Elektrochem.* **1939**, 45, (4), 303-309.
19. Flood, H.; Forland, T., «The acidic and basic properties of oxides». *Acta Chem. Scand.* **1947**, 1, 592-604.
20. Stegmaier, W.; Dietzel, A., «The significance of basicity of glass melts and the investigation of its measurements. I.». *Glastechnische Berichte* **1940**, 18, 297-308.
21. Perander, M.; Karlsson, K. H., «Acidity and ionic structure of molten alkali silicates». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 80, (1-3), 387-392.
22. Paul, A., «Chemistry of Glasses». 2nd ed.; Chapman & Hall: London, **1990**; p 360.

23. Toop, G. W.; Samis, C. S., «Some new ionic concepts of silicate slags». *Canadian Metallurgical Quarterly* **1962**, 1, 129-152.
24. Duffy, J. A.; Ingram, M. D., «Interpretation of Glass Chemistry in terms of the Optical Concept». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1976**, 21, (3), 373-410.
25. Sun, K., «A scale of acidity and basicity in glass ». *Glass Industry* **1948**, 98, 73-74.
26. Sanderson, R. T., «Electronegativities in inorganic chemistry». *Journal of Chemical Education* **1952**, 29, (11), 539-544.
27. Sanderson, R. T., «Electronegativities in inorganic chemistry. III». *Journal of Chemical Education* **1954**, 31, (5), 238-245.
28. Sanderson, R. T., «Electronegativities in inorganic chemistry. II». *Journal of Chemical Education* **1954**, 31, (1), 2-7.
29. Sanderson, R. T., «Electronegativities in inorganic chemistry: A revision of atomic charge data». *Journal of Chemical Education* **1955**, 32, (3), 140-141.
30. Duffy, J. A.; Ingram, M. D., «Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses». *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, (24), 6448-6454.
31. Duffy, J. A.; Ingram, M. D., «Behaviour of Basicity Indicator Ions in relation to the Ideal Optical Basicity of Glasses». *Physics and Chemistry of Glasses* **1975**, 16, (6), 119-123.
32. Nakamura, T.; Yokoyama, T.; Toguri, J. M., «Limitations in the metallurgical application of optical basicity». *ISIJ International* **1993**, 33, (1), 204-209.
33. Duffy, J. A.; Harris, B., «Reaction sites in network oxyanion systems». *Ironmaking and Steelmaking* **1995**, 22, (2), 132-136.
34. Pearce, M. L., «Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in soda-silica melts». *J. Am. Ceram. Soc.* **1964**, 47, (7), 342-347.
35. Pearce, M. L., «Solubility of carbon dioxide and the variation of oxygen ion activity in sodium borate melts». *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, 48, (4), 175-178.
36. Holmquist, S., «Oxygen Ion Activity and the Solubility of Sulfur Trioxide in Sodium Silicate Melts ». *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1966**, 49, 467.
37. Holmquist, S.; Harper, T., «Comments on "The solubility of sulfur trioxide in soda-lime-silica melts" by K. Papadopoulos». *Physics and Chemistry of Glasses* **1977**, 18, 75-78.
38. Franz, H., «Solubility of Water Vapor in Alkali Borate Melts». *Journal of the American Ceramic Society* **1966**, 49, (9), 473-477.
39. Paul, A.; Douglas, R. W., «Coordination equilibria of nickel(II) in alkali borate glasses.». *Phys. Chem. Glasses* **1967**, 8, (6), 233-237.
40. Paul, A.; Douglas, R. W., «Optical absorption of divalent cobalt in binary alkali borate glasses and its relation to the basicity of glass». *Phys. Chem. Glasses* **1968**, 9, (1), 21-26.
41. Paul, A.; Douglas, R. W., «Ultraviolet absorption of chromium (VI) in some binary and ternary alkali and alkaline earth oxide glasses». *Phys. Chem. Glasses* **1968**, 9, (1), 27-31.
42. Tilquin, J. Y. «Etude électrochimique des propriétés redox et acido-basique des oxydes fondus». PhD Thesis, University of Louvain, **1991**.
43. Rego, D.; Sigworth, G.; Philbrook, W., «Thermodynamic activity of Na₂O in Na₂O-CaO-SiO₂, Na₂O-MgO-SiO₂, and Na₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts at 1400°C». *Metallurgical and Materials Transactions B* **1988**, 19, (3), 655-661.

44. Rego, D. N.; Sigworth, G. K.; Philbrook, W. O., «*Thermodynamic Study of Na₂O-SiO₂ melts 1300 °C and 1400 °C*». *Metallurgical transactions. B, Process metallurgy* **1985**, 16 B, (2), 313-323.
45. Neudorf, D. A.; Elliott, J. F., «*Thermodynamic Properties of Na₂O-SiO₂-CaO Melts at 1000°C to 1100°C*». *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* **1980**, 11, (4), 607-614.
46. Lin, R.; Elliott, J., «*Thermochemistry of Na₂O-WO₃ system at 1065 to 1239 K*». *Metallurgical and Materials Transactions A* **1983**, 14, (8), 1713-1720.
47. Lin, R. Y.; Elliott, J. F., «*High-temperature electrochemical study of Na₂O-MoO₃ melts*». *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, 321, (2), 261-266.
48. Sato, S.; Yokokawa, T.; Kita, H.; Niwa, K., «*Thermodynamic Activity of Na₂O-B₂O₃ Melt*». *Journal of The Electrochemical Society* **1972**, 119, (11), 1524-1526.
49. Yokokawa, T.; Tamura, S.; Sato, S.; Niwa, K., «*Ferric-Ferrous Ratio in Na₂O-P₂O₅ Melts*». *Physics and Chemistry of Glasses* **1974**, 15, (5), 113-115.
50. Zaitsev, A. I.; Shelkova, N. E.; Lyakishev, N. P.; Mogutnov, B. M., «*Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na₂O-SiO₂ system*». *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, (8), 1899-1907.
51. Zaitsev, A. I.; Shelkova, N. E.; Mogutnov, B. M., «*Thermodynamics of Na₂O-SiO₂ melts*». *Inorganic Materials* **2000**, 36, (6), 529-543.
52. Neudorf, D. A.; Elliott, J. F., «*Activity of Sodium-Oxide in Na₂O-SiO₂ and Na₂O-CaO-SiO₂ Melts*». *Journal of Metals* **1979**, 31, (12), 48-48.
53. Inoue, R.; Suito, H. In *Sulfur distribution between carbon-saturated iron melt and Na₂O en dash SiO₂ Slags*», Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 1982; **1982**; pp 417-425.
54. Yamaguchi, S.; Goto, K. S., «*Measurement of activity of Na₂O in sodium oxide-silicon dioxide-phosphorus pentoxide ternary melt using sodium beta-alumina as a solid electrolyte*». *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **1984**, 48, 43-9.
55. Halter, W. E.; Mysen, B. O., «*Melt speciation in the system Na₂O-SiO₂*». *Chemical Geology* **2004**, 213, (1-3), 115-123.
56. Plotnikov, E. N.; Stolyarova, V. L., «*Calculations of the thermodynamic properties of glasses and melts in the Na₂O-SiO₂ and B₂O₃-SiO₂ systems on the basis of the generalized lattice theory of associated solutions*». *Glass Physics and Chemistry* **2005**, 31, (6), 763-788.
57. Tsukihashi, F.; Sano, N., «*Measurement of the activity of sodium oxide in sodium oxide-silicon dioxide melts by chemical equilibration method*». *Tetsu to Hagane* **1985**, 815-822.
58. Rawson, H., «*Glass science and technology*». *Properties and Applications of Glass* **1980**, 3.
59. Claes, P., «*Molten salts and fused oxides*». *Sels et oxydes fondus* **1999**, (5), 10-15.
60. Doremus, R. H., «*Glass Science*». *New York: Wiley* **1994**, 220-225.
61. Claes, P.; Decelle, E., «*Redox chemistry in glass melts out of equilibrium with their gaseous atmosphere*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 288, (1-3), 37-45.
62. Johnston, W. D.; Chelko, A., «*Oxidation-Reduction Equilibria in Molten Na₂O-2SiO₂ Glass in Contact with Metallic Copper and Silver*». *Journal of the American Ceramic Society* **1966**, 49, (10), 562-564.
63. Krol, D. M.; Rommers, P. J., «*Oxidation-reduction behavior of antimony silicate glasses prepared from raw materials and cullet*». *Glass Technology* **1984**, 25, (2), 115-118.
64. Claes, P.; Bacanamwo, Z.; Glibert, J., «*Influence of the partial pressure of oxygen on the redox chemistry of multivalent elements in molten sodium tetraborate*». *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, 22, (3), 293-300.

65. Tilquin, J. Y.; Herman, E.; Glibert, J.; Claes, P., «*In-Situ Electrochemical Investigation of Copper in Binary Sodium-Silicate Melts at 1000-Degrees-C*». *Electrochimica Acta* **1995**, 40, (12), 1933-1938.
66. Schreiber, H. D.; Peters, L. J.; Beckman, J. W.; Schreiber, C. W., «*Redox chemistry of iron-manganese and iron-chromium interactions in soda lime silicate glass melts*». *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte* **1996**, 69, (9), 269-277.
67. Takahashi, K.; Miura, Y., «*Electrochemical studies on diffusion and redox behavior of various metal ions in some molten glasses*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1980**, 38 & 39, (Pt 2), 527-532.
68. Douglas, R. W.; Nath, P.; Paul, A., «*Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses*». *Phys. Chem. Glasses* **1965**, 6, (6), 216-223.
69. Paul, A.; Douglas, R. W., «*Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses*». *Phys. Chem. Glasses* **1965**, 6, (6), 207-211.
70. Schreiber, H. D., «*Redox processes in glass-forming melts*». *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 84, 129-141.
71. Decelle, E. «*Comportement redox de fontes d'oxydes non équilibrées avec leur atmosphère gazeuse*». PhD Degree, Université de Louvain, **2004**.
72. Claes, P.; Duveiller, P.; Tilquin, J. Y.; Glibert, J., «*In situ electrochemical and spectrophotometric investigation of the oxygen pressure dependence of the [Cr(VI)]/[Cr(III)] ratio in a borosilicate melt*». *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1996**, 100, (9), 1479-1483.
73. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P., «*Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 211, (1-2), 95-104.
74. Burns, V. M.; Burns, R. G., «*Mineralogy of chromium*». *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1975**, 39, (6-7), 903-910.
75. Barnes, S. J., «*The distribution of chromium among orthopyroxene, spinel and silicate liquid at atmospheric pressure*». *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1986**, 50, (9), 1889-1909.
76. Roeder, P. L.; Reynolds, I., «*Crystallization of Chromite and Chromium Solubility in Basaltic Melts*». *Journal of Petrology* **1991**, 32, (5), 909-934.
77. Poustovetov, A. A.; Roeder, P. L., «*The distribution of Cr between basaltic melt and chromian spinel as an oxygen geobarometer*». *Canadian Mineralogist* **2001**, 39, (2), 309-317.
78. Hanson, B.; Jones, J. H., «*The systematics of Cr(III) and Cr(II) partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel*». *American Mineralogist* **1998**, 83, (7-8), 669-684.
79. Berry, A. J.; O'Neill, H. S. C., «*A XANES determination of the oxidation state of chromium in silicate glasses*». *American Mineralogist* **2004**, 89, (5-6), 790-798.
80. Berry, A. J.; O'Neill, H. S. C.; Scott, D. R.; Foran, G. J.; Shelley, J. M. G., «*The effect of composition on Cr²⁺/Cr³⁺ in silicate melts*». *American Mineralogist* **2006**, 91, (11-12), 1901-1908.
81. Murata, T.; Torisaka, M.; Takebe, H.; Morinaga, K., «*Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 220, (2-3), 139-146.
82. Kido, L.; Müller, M.; Rüssel, C., «*Redox reactions during temperature change in soda-lime-silicate melts doped with copper and iron or copper and manganese*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, (38-39), 4062-4068.
83. Claußen, O.; Rüssel, C., «*Thermodynamics of various polyvalent main group elements in a borosilicate glass melt*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 209, (3), 292-298.

84. Pyare, R.; Nath, P., «Free oxygen ion activity in binary alkali silicate glasses». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 128, (2), 154-161.
85. Yokokawa, T., «Redox Equilibria in Slags». *Can. Metall. Q.* **1981**, 20, 21.
86. Kumar, A.; Singh, S. P., «Oxygen-ion activity and its influence on redox equilibria in a ternary soda-lime-silica glass system». *Glastechnische Berichte* **1992**, 65, (3), 69-72.
87. Yokokawa, T., «Redox Equilibrium in Slags». *Can. Metall. Q.* **1981**, 20, 21.
88. Schreiber, H. D.; Fowler, R. W.; Ward, C. C., «Sulphate as a selective redox buffer for borosilicate melts». *Physics and Chemistry of Glasses* **1993**, 34, (2), 66-70.
89. Nath, P.; Douglas, R. W., «Cr³⁺-Cr⁶⁺ equilibrium in binary alkali silicate glasses». *Phys. Chem. Glasses* **1965**, 6, (6), 197-202.
90. Linnen, R. L.; Pichavant, M.; Holtz, F.; Burgess, S., «The effect of fo₂ on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850[degree sign]C and 2 kbar». *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, 59, (8), 1579-1588.
91. Suzuki, Y.; Kawasaki, S.; Ookawa, M.; Yokokawa, T., «Basicity of alkaline earth silicate melts based on the Cr⁶⁺/Cr³⁺ redox equilibria». *Materials Transactions, JIM* **1995**, 36, (12), 1483-1486.
92. Gangopadhyay, P. K., «A study of the oxidation-reduction equilibrium of the oxides of chromium in alkali borate glasses». *Trans. Ind. Ceram. Soc.* **1979**, 38, 219.
93. Schreiber, H. D.; Balazs, G. B.; Williams, B. J., «Chemistry of Uranium in aluminophosphate Glasses». *J AM CERAM SOC* **1982**, V 65, (N 9), 449-453.
94. Paul, A., «Effect of thermal stabilization on the optical absorption of some transition metal ions in glass». *Journal of Materials Science* **1984**, 19, (3), 794-800.
95. Iwamoto, N.; Hidaka, H.; Makino, Y., «State of Ti³⁺ ion and Ti³⁺-Ti⁴⁺ redox reaction in reduced sodium silicate glasses». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1983**, 58, (1), 131-141.
96. Traverse, J.-P.; Toganidis, T.; Ades, C., «Spectrophotometric analysis of ferrous, ferric and total iron content in soda-lime-silica glass». *Glastechnische Berichte* **1992**, 65, (8), 201-206.
97. Goldman, D. S., «Oxidation Equilibrium of Iron in Borosilicate Glass». *Journal of the American Ceramic Society* **1983**, 66, (3), 205-209.
98. Morris, R. V.; Haskin, L. A., «EPR measurement of the effect of glass composition on the oxidation states of europium». *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1974**, 38, (9), 1435-1445.
99. Morris, R. V.; Haskin, L. A.; Biggar, G. M.; O'Hara, M. J., «Measurement of the effects of temperature and partial pressure of oxygen on the oxidation states of europium in silicate glasses». *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1974**, 38, (9), 1447-1459.
100. Stahlberg, B.; Mosel, B. D.; Mueller-Warmuth, W.; Baucke, F. G. K., «Combined electrochemical and Moessbauer studies of the Sb³⁺/Sb⁵⁺ equilibrium in a silicate glass-forming melt». *Glastechnische Berichte* **1988**, 61, (12), 335-340.
101. Rüssel, C.; Kohl, R.; Schaeffer, H. A., «Interaction between oxygen activity of Fe₂O₃ doped silica-lime glass melts and physically dissolved oxygen». *Glastech. Ber.* **1988**, 61, 206.
102. Lenhart, A.; Schaeffer, H. A., «Electrochemical Measurement of Oxygen Activity in Glass Melts». *ELEKTROCHEMISCHE MESSUNG DER SAUERSTOFFAKTIVITAET IN GLASSCHMELZEN.* **1985**, 58, (6), 139-147.
103. Russel, C., «Redox reactions during cooling of glass melts. A theoretical consideration». *Glastechnische Berichte* **1989**, 62, (6), 199-203.

104. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Gilbert, J.; Claes, P., «*High-temperature study of multivalent elements in glass-forming melts: The particular case of iron*». *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1996**, 100, (9), 1489-1492.
105. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Gilbert, J.; Claes, P., «*Electrochemical behaviour of sulfate in sodium silicates at 1000 degrees C*». *Electrochimica Acta* **1997**, 42, (15), 2339-2346.
106. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P., «*Comparison between high temperature UV-visible spectroscopy and electrochemistry for the in situ study of redox equilibria in glass-forming melts*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 224, (3), 216-224.
107. Schaeffer, H. A.; Frey, T.; Loeh, I.; Baucke, F. G. K., «*Oxidation state of equilibrated and non-equilibrated glass melts*». *J NON CRYST SOLIDS* **1982**, V 49, (N 1-3), 179-188.
108. Kido, L.; Muller, M.; Russel, C., «*High temperature spectroscopy of manganese and chromium doped glasses with the basic composition 16Na₂O [middle dot] 10CaO [middle dot] 74SiO₂*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, 351, (6-7), 523-529.
109. Medlin, M. W.; Sienerth, K. D.; Schreiber, H. D., «*Electrochemical determination of reduction potentials in glass-forming melts*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 240, (1-3), 193-201.
110. Hill, R.; Roeder, P. L., «*The crystallization of spinel from basaltic liquid as a function of oxygen fugacity*». *Journal of Geology* **1974**, 82, 709-729.
111. Scowen, P.; Roeder, P.; Helz, R., «*Reequilibration of chromite within Kilauea Iki lava lake, Hawaii*». *Contributions to Mineralogy and Petrology* **1991**, 107, (1), 8-20.
112. Schreiber, H. D. «*The experimental determination of redox states, properties, and distribution of chromium in synthetic silicate phases and application to basalt*». PhD Thesis, University of Wisconsin, Madison, **1976**.
113. Kim, C.-W.; Choi, K.; Park, J.-K.; Shin, S.-W.; Song, M.-J., «*Enthalpies of Chromium Oxide Solution in Soda Lime Borosilicate Glass Systems*». *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, (12), 2987-2990.
114. Hrma, P.; Vienna, J. D.; Wilson, B. K.; Plaisted, T. J.; Heald, S. M., «*Chromium phase behavior in a multi-component borosilicate glass melt*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, (21-22), 2114-2122.

Chapitre II

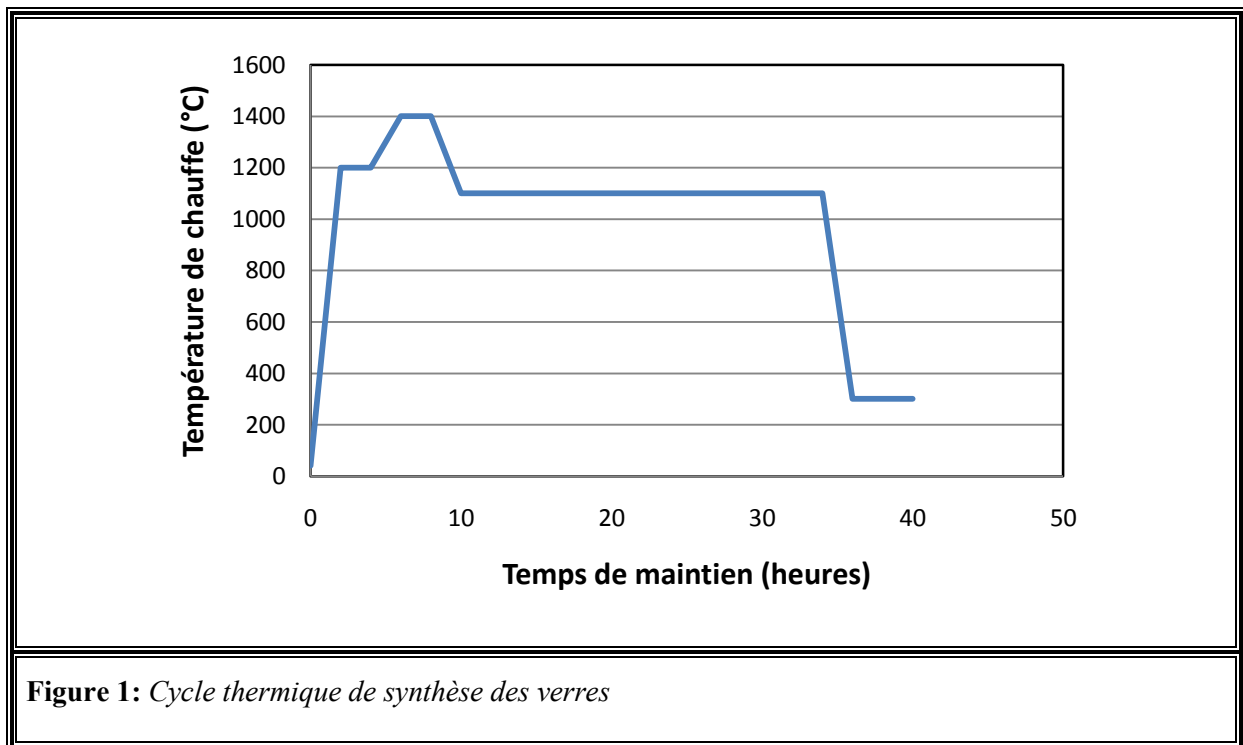
Matériels et méthodes

La première partie de ce chapitre présente les méthodes de synthèse des verres et l'élaboration des échantillons pour la détermination de la solubilité de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . La seconde partie décrit la méthode de préparation métallographique des échantillons et les différentes techniques d'analyses, chimiques ou de surface, utilisées.

1. Synthèse et élaboration

1.1. Synthèse du verre binaire $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

200 à 300g de chaque composition de verre visée sont préparés dans un four à moufles (Nabertherm, température maximum d'utilisation: 1600°C), à partir de poudre de silice SiO_2 (99.9%, Chempur), de carbonate de sodium anhydre Na_2CO_3 (99.5+%, Chempur) et de carbonate de calcium CaCO_3 (99%, Chempur). Les poudres sont pesées, mélangées intimement dans un turbula pendant 4 heures afin d'obtenir une répartition homogène dans le mélange et un maximum de contact entre les grains. Le mélange est ainsi placé dans un creuset en platine rhodié (Pt-Rh 10% : $\Phi = 120$ mm, $h = 130$ mm et épaisseur = 2mm) et subit un cycle thermique adapté pour le système vitreux étudié. Le programme de chauffe a été défini de telle sorte que la perte d'oxyde de sodium par volatilisation ^[1, 2] est minimisée, tout en permettant l'homogénéisation de tous les éléments et l'affinage du verre (Figure 1).



Les verres obtenus sont transparents et ne présentent aucun phénomène de cristallisation ni de démixtion visibles à l'œil nu. Ils sont hygroscopiques et doivent être conservés à l'abri

de l'humidité dans un dessiccateur. Des analyses de compositions chimiques locales réalisées par microsonde électronique de Castaing, sur des échantillons des différents verres préparés, permettent le contrôle de la composition finale des verres (Tableau 1). Ces analyses permettent aussi le contrôle de la pureté des verres (présence d'une éventuelle contamination).

Tableau 1: *Compositions atomiques des verres synthétisés*

Compositions de verre visées	Na ₂ CO ₃ mas.%	SiO ₂ mas.%	CaO mas.%	Na (at.%) µsonde	Si (at.%) µsonde	Ca (at.%) µsonde	Compositions obtenues (X)
Na ₂ O–1,5SiO ₂	69,68	59,25	-	25,95 (0,40)	20,17 (0,19)	-	1,56 (0,04)
Na ₂ O–2SiO ₂	58,19	65,97	-	21,91 (0,44)	22,38 (0,22)	-	2,04 (0,06)
Na ₂ O–2,5SiO ₂	49,95	70,79	-	19,22 (0,49)	23,72 (0,25)	-	2,47 (0,09)
Na ₂ O–3SiO ₂	43,75	74,41	-	16,34 (0,22)	25,16 (0,11)	-	3,08 (0,06)
Na ₂ O–3,5SiO ₂	31,89	68,11	-	14,94 (0,19)	25,86 (0,09)	-	3,46 (0,06)
Na ₂ O–CaO–3SiO ₂	40,89	60,42	35,21	14,04 (0,25)	21,32 (0,15)	7,02 (0,09)	3,03 (0,06)
Na ₂ O–CaO–4SiO ₂	34,04	67,06	29,31	10,98 (0,16)	23,64 (0,12)	5,85 (0,10)	4,30 (0,08)
Na ₂ O–CaO–7SiO ₂	22,64	78,08	19,50	7,57 (0,27)	26,82 (0,14)	3,70 (0,08)	7,09 (0,17)

* Les valeurs entre parenthèses constituent les écarts types calculés à partir des trois valeurs de pentes obtenues

** La valeur de X constitue le paramètre x (Na₂O–sxSiO₂) dans le binaire et (Na₂O–CaO–xSiO₂) dans le ternaire

1.2. Elaboration des échantillons

20 g du verre binaire ou ternaire sont finement broyés dans un mortier en agate puis mélangés intimement avec une quantité pesée de poudre d'oxyde de chrome Cr₂O₃ (99%, Cerac). Une étude cinétique de dissolution de la chromine a été conduite afin de déterminer la quantité de poudre de Cr₂O₃ adaptée en fonction des paramètres expérimentaux. Le mélange est placé dans un creuset en alliage Pt₉₅Au₅ (Φ = 4 cm ; h = 5 cm) et porté à 1100°C pendant environ 2 minutes. Pour une parfaite homogénéisation et pour assurer un maximum de contact entre les grains de chromine et le liquide silicaté, l'opération est reproduite une seconde fois. Le verre est ensuite cassé, des quantités d'environ 100 mg sont prélevés et mises dans un creuset en graphite et fondus à 1100°C pour former des billes de verre parfaitement homogènes. Les propriétés de mouillabilité des liquides silicatés étant très faibles, elles le sont encore moins avec une surface en carbone. Le liquide silicaté forme, de par sa tension

superficielle, une boule sphérique d'environ 4mm de diamètre qui constituera les échantillons de départ pour cette étude.

2. Caractérisation des échantillons

2.1. Préparation des sections polies

Les échantillons sont enrobés dans de la résine à froid de type Epoxy (Escil). Ils sont ensuite polis au moyen de papier SiC (granulométrie 120, 240, 400, 600, 800, 1200, 2400, 4000). La finition est réalisée sur un drap tissé de référence Magnet ST commercialisé par Escil, avec de la poudre de diamant polycristallin (diamètre 1 μ m) de façon à atteindre une qualité miroir. Les verres de composition riche en Na₂O, étant fortement hygroscopiques, sont polis à sec. Les lubrifiants utilisés lors des opérations de polissage sont de l'eau, ou de l'éthanol absolu pour les verres hygroscopiques (verres plus riches en oxyde de sodium). Les échantillons sont successivement rincés à l'eau pour les verres non hygroscopiques, nettoyés à l'alcool en cuve à ultrasons puis séchés à l'air.

2.2. Techniques d'analyse

2.2.1. Diffraction des Rayons X

Les essais menés par diffraction des rayons X sont effectués avec un goniomètre de type PHILIPS X'PERT PRO. Cet appareil est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}}$ (Cu) = 1,54056 Å), d'un four HTK 450 pouvant fonctionner sous vide (10⁻⁵ bar) et d'un détecteur rapide X'cellerator. Le domaine angulaire d'étude est compris entre 25 et 140° (en 2 θ) avec un pas de 0,01671° et un temps de pose de 250 ms pour chaque position. Le goniomètre est paramétré et est de type Bragg/Brentano. Les mesures sont effectuées à l'air.

2.2.2. Microscopie Optique

L'état de chaque surface polie est contrôlé au microscope optique de marque Polyvar-MET (Reichert-Jung) équipé d'une caméra CCD DP12 (Olympus) pilotée par le logiciel AnalySIS (Soft Imaging System). Le grossissement maximal obtenu est de 1000.

2.2.3. Microscopie Electronique à Balayage

Les images en mode électrons rétrodiffusés ou secondaires sont réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage Philips XL30 (Service Commun d'Analyses par

Chapitre II : Matériels et méthodes [2008]

Microsondes Electroniques de Nancy) avec des tensions d'accélération de 10 à 20kV (Figure 2). Ce microscope est équipé d'un système d'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie de photons X (EDS) de type KeveX, permettant la réalisation d'analyses chimiques locales qualitatives et semi - quantitatives. Le dépôt d'une fine couche de carbone (métallisation) est nécessaire pour assurer la conduction électronique lors de l'observation et de l'analyse de l'échantillon.

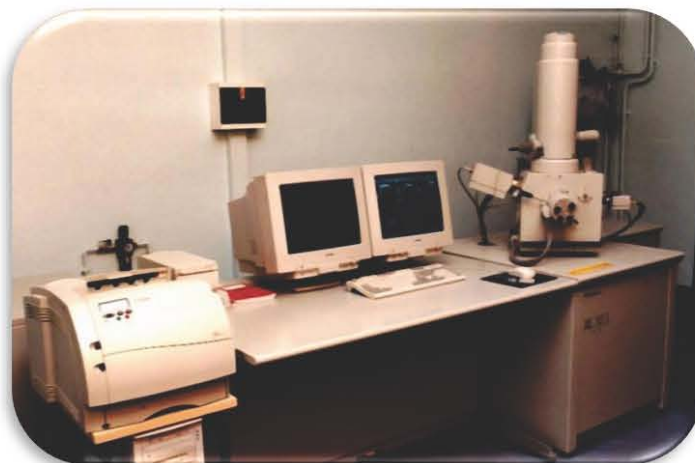


Figure 2: *Microscope Electronique à Balayage (Phillips)*

2.2.4. *Microsonde Electronique de Castaing*

Les analyses chimiques locales ont été réalisées à l'aide de deux microsondes électroniques de Castaing du Service Commun d'Analyses par Sondes Electroniques de Nancy, de type SX 50 ou SX 100 (CAMECA). Ces équipements sont munis de spectromètres à sélection de longueur d'onde (WDS) permettant la réalisation d'analyses quantitatives à l'échelle micrométrique (Figure 3). Les compositions chimiques de première approximation obtenues par cette technique sont corrigées à l'aide du programme PAP^[3, 4]. Les standards utilisés sont NaAlSi₃O₈ pour l'analyse des éléments Na et Si, Cr₂O₃ pour Cr. La teneur en oxygène est déterminée par stœchiométrie.



Figure 3: *Microsonde Electronique de Castaing
Cameca Sx50*



Figure 4: *Microsonde Electronique de Castaing
Sx100*

Les analyses des verres se font toujours avec un faisceau défocalisé afin de minimiser la volatilisation de Na. Les caractéristiques du faisceau d'électrons de la microsonde sont adaptées en fonction du type d'analyses à réaliser (Tableau 2).

Tableau 2 : *conditions d'analyses utilisées pour la détermination des compositions chimiques des verres à la microsonde*

Tension d'accélération du faisceau (kV)	25
Courant (nA)	8
Temps de comptage sur le pic pour Na (s)	6
Temps de comptage sur le bruit de fond pour Na (s)	3
Temps de comptage pour Si (s)	10
Temps de comptage sur le bruit pour Si (s)	5
Temps de comptage pour Cr (s)	30
Temps de comptage sur le bruit pour Cr (s)	15

2.2.5. Spectrophotométrie UV-Vis

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance, en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de matière et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

L'analyse spectrophotométrique a été réalisée sur des échantillons massiques sous forme de lamelles de 1.5mm d'épaisseur avec un spectrophotomètre UV-Vis de type Shimadzu UV-2501PC avec une longueur d'onde comprise en (200 et 600nm). Ces analyses ont permis de mettre en évidence la présence des trois valences de chrome (Cr(II), Cr(III) et Cr(VI)) dans le verre fondu

2.2.6. Détermination de la fraction massique des cristaux

Une micrographie de l'échantillon est réalisée au microscope optique (Olympus Vanox-T) au grandissement 50. L'analyse de l'image obtenue à l'aide du logiciel Analysis permet de déterminer le pourcentage surfacique du cristal présent dans l'échantillon. Celui-ci est ensuite poli de manière à subir une ablation d'environ 10µm ; une seconde analyse d'image est alors réalisée. Ces opérations sont répétées jusqu'à analyse du volume complet de l'échantillon. La fraction massique du cristal contenu dans la bille après expérience est égal à :

$$Mas. \%_{cri.} = \frac{\sum_{i=0}^n \%_{cri.} (sur.) \times e \times \rho(cr.)}{[(\sum_{i=1}^n \%_{cri.} (Sur.) \times e \times \rho_{cri.}) + (\sum_{i=1}^n \%_{ver.} (sur.) \times e \times \rho_{ver.})]} \quad \text{Eq. 1}$$

Cette procédure permet de déterminer la fraction volumique (puis massique) du cristal présent dans des échantillons pour lesquels la répartition de cristaux est hétérogène. Il est à noter que cette procédure est valable en considérant que tous les cristaux présents dans la bille de verre sont de tailles supérieures à 10µm

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Schaeffer, H. A.; Sanders, D. M., «*Volatilization Processes from a Soda-Lime-Silica Glass*». *Verdampfungsvorgaenge An Einem Na₂O-CaO-SiO₂-Glas*. **1976**, 49, (5), 95-102.
2. Tsuchiyama, A.; Nagahara, H.; Kushiro, I., «*Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules*». *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1981**, 45, (8), 1357-1367.
3. Pouchou, J. L.; Pichoir, F., «*NEW MODEL FOR QUANTITATIVE X-RAY MICROANALYSIS. PART I: APPLICATION TO THE ANALYSIS OF HOMOGENEOUS SAMPLES*». *Recherche Aerospatiale (English Edition)* **1984**, (3), 13-38.
4. Pouchou, J. L.; Pichoir, F., «*NEW MODEL FOR QUANTITATIVE X-RAY MICROANALYSIS. PART II: APPLICATION TO IN-DEPTH ANALYSIS OF HETEROGENEOUS SAMPLES*». *Recherche Aerospatiale (English Edition)* **1984**, (5), 47-65.

Chapitre III

Réacteur Expérimental

Ce chapitre comporte la description d'un montage expérimental, développé au sein du LCSM. Il s'inspire de plusieurs techniques existantes dans la littérature. Le montage proposé permet de contrôler indépendamment, tous les paramètres expérimentaux (température, composition de verre et fugacité en oxygène environnante). La qualité et la fiabilité de cette technique expérimentale sera vérifiée et validée pour deux applications différentes. La première, utilisée dans le cadre des travaux de cette thèse, a pour objectif de limiter voire d'éliminer la volatilisation de l'oxyde de sodium, à partir de verres sodo-silicatés ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$), qui peut avoir lieu à haute température ^[1]. L'autre application est utilisée dans le cadre de travaux de thèse de R. Mathieu au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy, dans le but d'incorporer de l'oxyde de sodium dans des systèmes vitreux complexes par condensation à partir d'un système simple ($\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$), d'activité en Na_2O connue. Cette technique permet notamment de déterminer l'activité en oxyde de sodium dans les systèmes complexes. Cet aspect de l'application a fait l'objet d'une thèse de doctorat réalisée au CRPG

1. Introduction

La volatilisation en surface des composés (en particulier les métaux lourds, les alcalins, le bore etc..) pendant le processus de fonte affecte l'homogénéité du verre fondu ^[2, 3]. L'épuisement des constituants volatils en surface du verre, particulièrement les composants mineurs, peut avoir lieu ^[2-6]. Des déviations locales de compositions chimiques amènent à des différences de densités et de tensions superficielles entre le cœur et la surface du verre fondu ^[7]. Cette volatilisation forme une couche en surface du verre fondu avec une densité plus élevée que celle du cœur de l'échantillon, ce qui cause des phénomènes de convection ^[7]. Cet effet pourrait être influencé par un gradient de tension superficielle entre le cœur et la surface du verre fondu ^[3, 8].

Le taux de volatilisation dépend de plusieurs paramètres expérimentaux tels que la température de travail, le temps de maintien en température, la taille des échantillons, la fugacité en oxygène imposée et la composition de verre ^[9]. De nombreuses techniques expérimentales visant à réduire cette volatilisation sont proposées dans la littérature ^[1, 10-14]. Ces techniques consistent à équilibrer, à haute température, le verre fondu avec la pression de vapeur de l'élément volatil. Cet équilibre est établi par un système de référence constitué d'un liquide binaire sodo-silicaté simple. Par exemple, Lewis *et al.* ^[1] ont utilisé NaCl pour transporter le sodium gazeux. Georges *et al.* ^[10] ont fixé la pression de vapeur du potassium,

en utilisant un mélange de K_2CO_3 et de graphite. Van Limpt *et al.* ^[11] ont étudié la cinétique de volatilisation du sodium, sous forme de NaOH, à partir de liquides sodo-silicatés et sodosilico-calciques dans des atmosphères humides. O'Neill *et al.* ^[12] et Borisov *et al.* ^[13, 14] proposent, afin de réduire la volatilisation de sodium à partir de la charge expérimentale, de rajouter des verres sources (références) de compositions $Na_2O-xSiO_2$ pour fixer la pression de vapeur de Na dans un système semi-fermé. La volatilisation de l'élément alcalin à partir de la référence se fait suivant l'Eq. 1:



La vapeur d'alcalin au contact de l'échantillon (bille de verre) se dissout, par condensation, suivant l'Eq. 2:



A l'équilibre thermodynamique, l'activité de l'oxyde alcalin dans l'échantillon est fixée par la référence suivant Eq. 3:



Où $a_{Na_2O(i)}$ représente l'activité de l'oxyde Na_2O dans le système considéré.

Cette méthode de contrôle de l'activité des oxydes alcalins dans les silicates fondus est relativement simple. Elle est souvent utilisée, à haute température, pour réduire la perte d'alcalins par volatilisation à partir de la charge expérimentale ^[14]. Cependant, en pratique, des changements considérables dans la composition de la référence, pour les temps longs de maintien, l'existence de gradients de température entre l'échantillon et la source (référence), ou la condensation préférentielle du Na gazeux sur les zones froides (parois du four), altèrent très souvent l'établissement d'un équilibre parfait entre l'échantillon et la source dans le four. Ceci conduit à ce que l'activité de l'oxyde alcalin dans l'échantillon ne soit pas exactement la même que celle de la source. De plus, toutes ces méthodes conduisent à une contamination intempestive du four par les oxydes alcalins, augmentant ainsi le risque d'induire un effet mémoire d'une expérience à l'autre.

Pour pallier ces problèmes, un nouveau montage expérimental est proposé. Il permet de réduire considérablement cette volatilisation et de contrôler l'activité des espèces volatiles

(dans notre cas l'oxyde de sodium) dans les verres fondus. A la différence des montages proposés dans la littérature^[10, 12-15], ce dispositif consiste à travailler en systèmes fermés, dans des ampoules de silice scellées sous vide. Ce montage se comporte comme une cellule thermochimique permettant la mise en équilibre de l'activité en oxyde alcalin entre un verre fondu de référence « source » et le verre fondu de travail « échantillon » à $a_{\text{Na}_2\text{O}}$, fugacité en oxygène et températures contrôlées. Dans ce qui suit, nous allons présenter et décrire le montage et les potentialités de ce nouveau réacteur thermochimique.

2. Montage expérimental

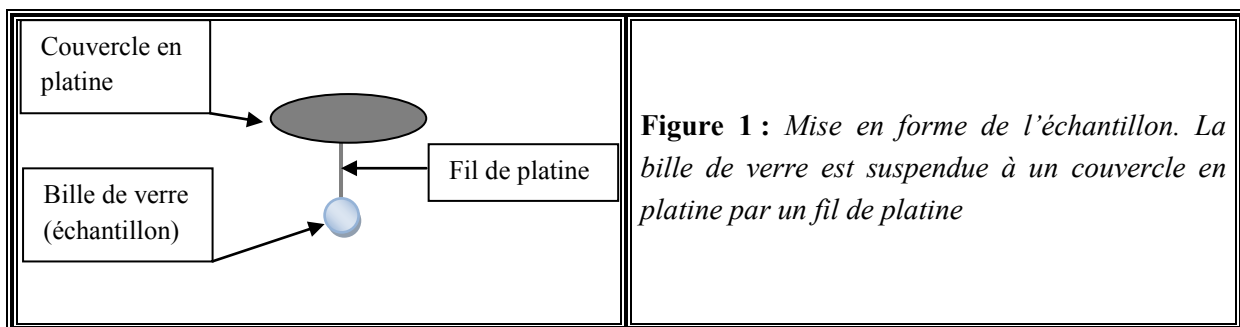
Notre stratégie expérimentale a été menée en développant une méthode relativement simple pour contrôler indépendamment et en même temps, plusieurs paramètres expérimentaux, l'activité en oxyde alcalin (Na_2O) dans le verre fondu, la température, pouvant aller jusqu'à 1500°C et la fugacité en oxygène. En accord avec les équations [1-3], cette méthode consiste à imposer une pression de vapeur d'oxyde de sodium autour de l'échantillon dans un système fermé. La pression de vapeur est réalisée grâce à une volatilisation de Na_2O contrôlée à partir d'un verre « source » dont l'activité en oxyde de sodium est connue. La nature de la source est choisie suivant l'application souhaitée. Lorsqu'il s'agit de limiter la volatilisation de Na_2O , la source choisie est un verre de même composition que l'échantillon. Lorsqu'il s'agit d'enrichir un verre en oxyde de sodium, la source est un verre de la série $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ d'activité en Na_2O connue, supérieure à celle de l'échantillon.

En comparaison avec les expériences réalisées directement dans des fours (en systèmes ouverts), la forte réduction du volume de travail permet de minimiser considérablement et efficacement les gradients (température, fugacité en oxygène, etc.), assurant ainsi un meilleur contrôle de l'activité en oxyde alcalin, une meilleure réactivité de la cellule thermochimique et un temps de maintien pouvant atteindre des valeurs beaucoup plus élevées qu'en système ouvert. Le fait de travailler dans un système fermé permet aussi de préserver les fours de la contamination par les oxydes alcalins.

La cellule est constituée d'un tube de silice d'environ 40 à 50 cm^3 ($\varnothing=22\text{mm}$ et $h=120\text{mm}$) scellé sous vide. Ce tube de silice contient les différents composants qui permettent de fixer les paramètres thermodynamiques du système.

2.1. Mise en forme de l'échantillon

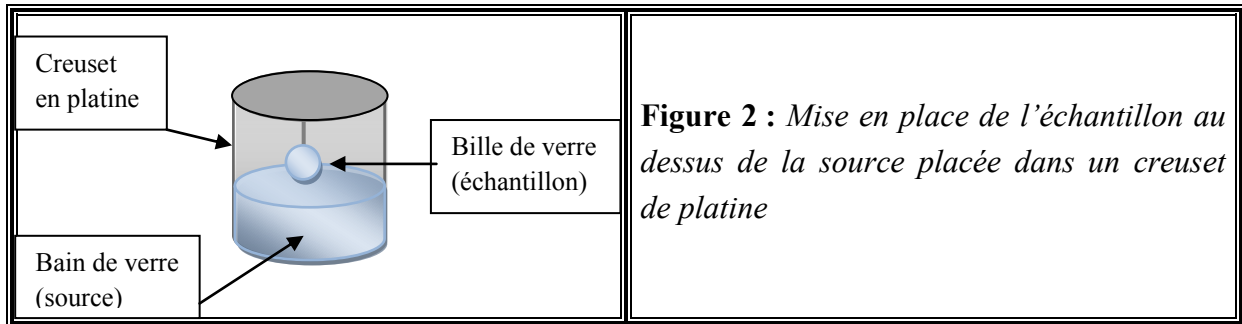
L'échantillon est introduit sous la forme d'une bille de verre d'environ 100 mg. La forme sphérique de la bille est obtenue en plaçant la quantité de verre souhaitée dans un creuset en graphite. Les phénomènes de mouillabilité du verre fondu avec le graphite étant très faibles [16], on obtient rapidement une bille de verre, d'environ 4mm de diamètre, parfaitement sphérique. L'échantillon est ensuite renvidé sur un fil de platine, lequel est suspendu à un couvercle ($\varnothing = 20$ mm) en platine (Figure 1). L'ensemble est introduit dans un four à moufle, pour environ deux minutes à la température de fusion du verre, afin de consolider la jonction entre la bille de verre et le fil de platine. A cette température, la bille de verre tient au fil de platine par tension superficielle.



2.2. Contrôle de l'activité en alcalin

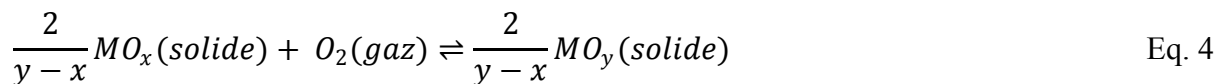
Suivant l'application envisagée, l'activité en oxyde de sodium ($a_{\text{Na}_2\text{O}}$) est contrôlée, ou imposée, en ajoutant au montage 4 à 5 g de verre du système $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ (source). La masse du verre « source » est 40 à 50 fois plus grande que celle de l'échantillon. Par conséquent, à l'équilibre, sa composition reste inchangée. Le verre « source » rajoutée est placé dans un creuset en platine ($\varnothing=18$ mm, $h=45$ mm). Le couvercle en platine contenant l'échantillon est ensuite posé sur le creuset en platine en s'assurant que la bille de verre soit assez proche du bain de verre sans jamais être en contact. Il faut aussi s'assurer que la bille de verre est centrée par rapport au creuset de platine afin d'éviter un éventuel collage aux parois (Figure 2).

Chaque élément du réacteur, spécialement l'échantillon et le verre source, est pesé après expérience afin de vérifier l'étanchéité de la cellule. La détermination de la composition des verres (échantillon et source) est réalisée par Microsonde Electronique de Castaing. Aucune évolution de la composition du verre source n'est observée.



2.3. Contrôle de la fugacité en oxygène

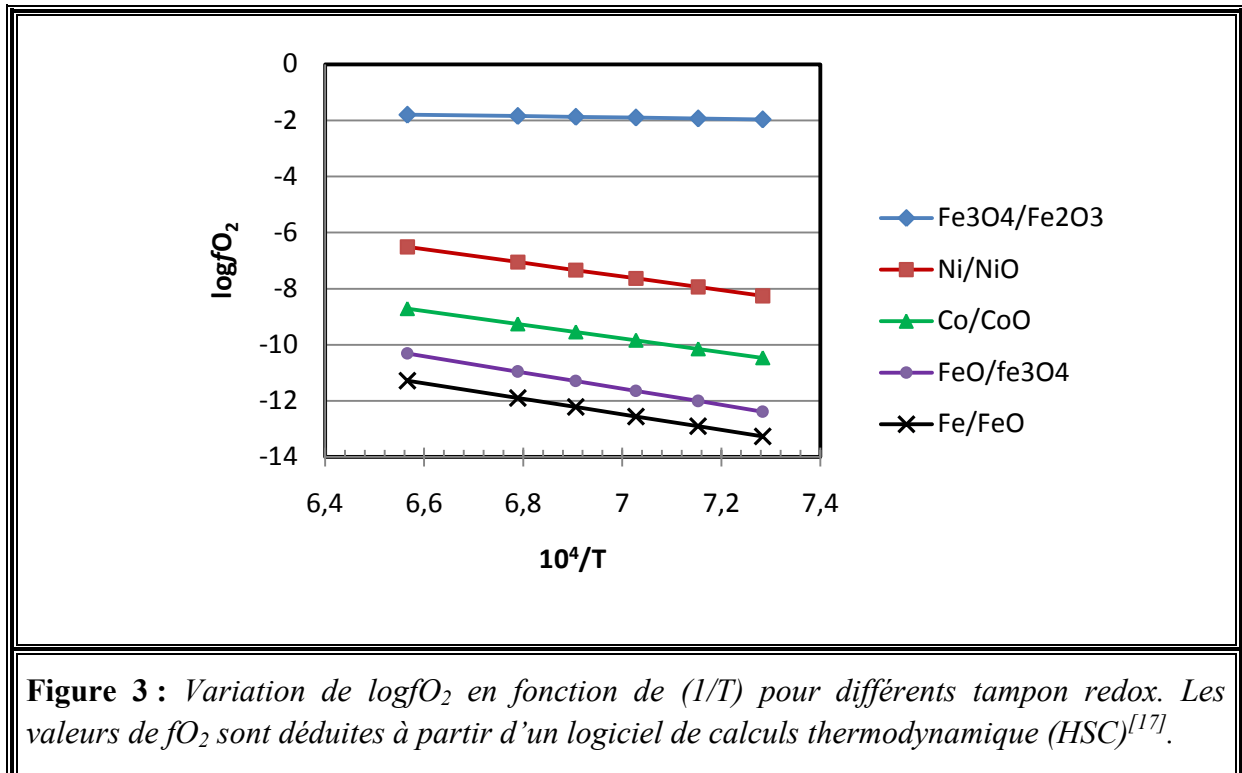
En accord avec le formalisme d'Ellingham, la fugacité en oxygène dans le système est contrôlée par un mélange solide MO_x/MO_y ($M = \text{élément métallique}$) appelé aussi tampon redox. Ce mélange est placé dans un creuset en alumine afin d'À haute température, la réaction d'oxydation du métal ou de l'oxyde métallique permet de tamponner la fugacité en oxygène (Eq. 4). La valeur de la fugacité en oxygène est déduite de l'expression de la constante d'équilibre (Eq. 5) de la réaction d'oxydation. Les valeurs des constantes d'équilibres sont données par logiciel de calcul thermodynamique HSC ^[17].



$$K = \frac{1}{fO_2} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{fO_2} \quad \text{Eq. 6}$$

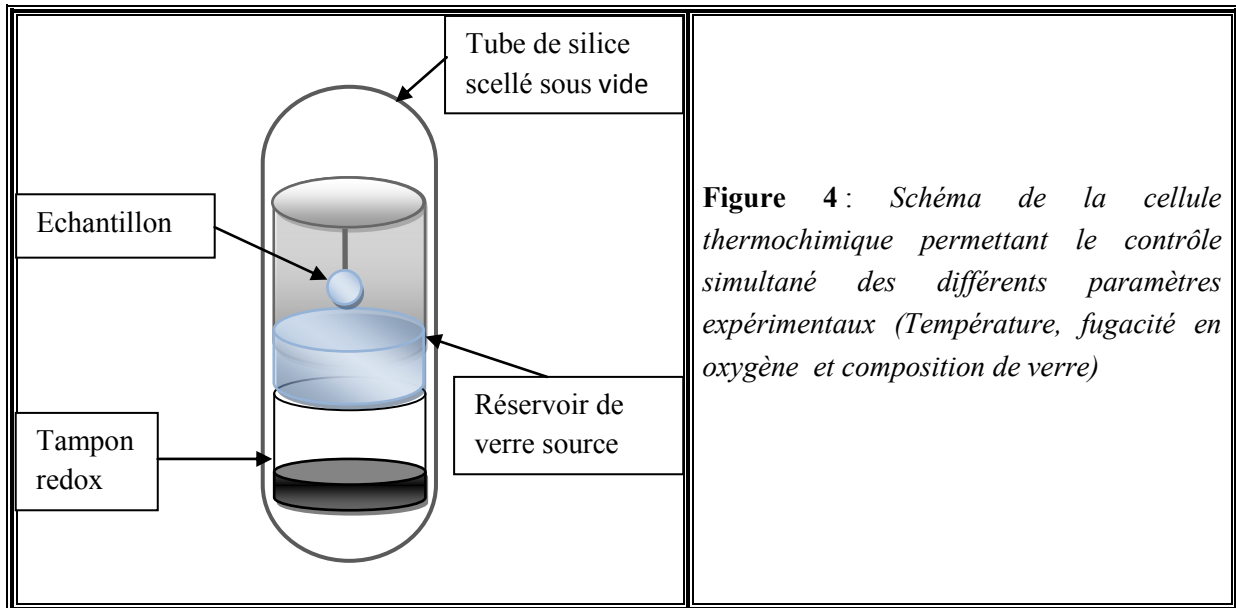
Les valeurs de fugacité en oxygène sont calculées en tenant compte de la présence de Na_2O en phase gazeuse (Eq. 1) qui peut avoir une influence mineure sur la valeur de la fugacité en oxygène fO_2 . Les tampons redox utilisés dans cette étude sont (Fe_3O_4/Fe_2O_3 , Ni/NiO , Co/CoO , FeO/Fe_3O_4 et Fe/FeO). Leur utilisation permet de balayer une large gamme de fO_2 (Figure 3).



Environ 1g du mélange MO_x/MO_y , sous forme de poudre, est préparé pour chaque tampon redox. Le mélange est placé dans un creuset en silice ($\varnothing = 18$ mm, $h = 25$ mm) ou dans un creuset en alumine ($\varnothing = 18$ mm, $h = 15$ mm) pour les tampons redox (Fe/FeO et FeO/Fe₃O₄) car ils risqueraient de réduire la silice et de percer les ampoules. Le creuset est ensuite introduit dans la cellule, et placé en dessous du réservoir de verre. Il faut s'assurer que le tampon redox ne soit à aucun moment en contact avec le creuset en platine, afin d'éviter de toute contamination de ce dernier, par formation d'alliages. Il faut aussi s'assurer de ne pas utiliser des tampons trop réducteurs (Si/SiO₂, Cr/Cr₂O₃ ou Nb/Nb₂O₅) qui pourraient réduire la silice, contenue dans le verre (source et échantillon), en silicium et la chromine en chrome métallique qui peuvent ensuite s'allier au platine pour former des eutectiques à bas point de fusion (Pt₃Si, Pt₃Cr).

Le tube de silice contenant les différents constituants de réacteur (Figure 4) est scellé sous vide secondaire. Les mesures directes du vide indiquent que la pression résiduelle à l'intérieur de la cellule thermochimique n'excède pas 10^{-4} mbar à température ambiante.

La présence des deux phases du tampon redox (MO_x/MO_y) est vérifiée après chaque expérience par microscopie optique et Diffraction des Rayons X



2.4. Contrôle de la température

Une fois scellé sous vide, le tube de silice est introduit dans un four à moufle, à la température de travail. Ce tube est positionné dans un creuset en alumine pour assurer son maintien vertical. La température du four est contrôlée par un thermocouple Pt/PtRh, un étalonnage complet du four est réalisé régulièrement. Les mesures de températures de fonctionnement du four indiquent que les fluctuations par rapport à la valeur de consigne n'excèdent jamais 5 °C. Après le temps de maintien nécessaire à l'obtention de l'équilibre, le tube de silice est retiré du four et trempé à l'eau. La vitesse de refroidissement est estimée à 30 °C.s⁻¹ dans les 10 premières secondes de la tremp, ce qui est suffisant pour figer la structure du verre à haute température, pour éviter la recristallisation du chrome dissous et fixer les rapports entre espèces oxydées et réduites du chrome.

3. Résultats Expérimentaux

La validation expérimentale du réacteur sera exposée sous la forme de deux parties. La première partie sera destinée à l'aspect limitation de la volatilisation de Na₂O des échantillons de verre. L'effet de chacun des différents paramètres expérimentaux sur la volatilisation de Na₂O et les améliorations apportées par le montage expérimental (cellule thermochimique) seront discutées. La seconde partie sera destinée à la validation du réacteur en tant que technique servant à contrôler, par dissolution de Na₂O dans l'échantillon, l'activité de Na₂O dans les verres du système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS)

3.1. Contrôle de l'efficacité du réacteur

Plusieurs paramètres expérimentaux ont un effet direct sur la volatilisation de l'oxyde de sodium à partir de la charge expérimentale. Dans la suite, nous allons nous appliquer à montrer l'efficacité du nouveau montage expérimental proposé. Deux séries d'expériences sont systématiquement réalisées pour l'étude de l'effet de chaque paramètre. Une série sans bain de verre « source » et une série avec ajout de bain de verre sous la charge expérimentale (Figure 4).

3.1.1. Effet de la taille de la bille

La Figure 5 illustre l'évolution du paramètre (x), relatif à l'évolution de la composition du verre ($\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$), suite à la volatilisation de l'espèce alcaline (Na_2O), en fonction de la masse de la bille de verre. Toutes les expériences ont été exécutées à fugacité en oxygène constante ($\log f_{\text{O}_2} = -7,6$), imposée par le tampon redox (Ni/NiO), la température de travail étant fixée à 1150°C et la durée d'exposition à 24 heures. La première série d'expériences, réalisée sans ajout de bain de verre « source », montre une forte volatilisation de l'oxyde de sodium, induisant une évolution importante de la composition de verre qui passe de la composition de $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ à la composition de $\text{Na}_2\text{O}-3,6\text{SiO}_2$ (Figure 5). Cependant, il faut noter que le taux de volatilisation dépend de la taille de l'échantillon : il augmente lorsque la taille de la bille diminue. Ceci peut être expliqué par le fait que la surface spécifique (définie par l'Eq. 7 comme étant le rapport de la surface du solide à sa masse) augmente lorsque la taille de la bille de verre diminue (Eq. 9). Ce point est particulièrement vrai si on fait l'hypothèse de négliger les forces de tensions superficielles entre la bille de verre et le fil de platine. Par conséquent la forme de la bille est parfaitement sphérique ce qui nous permet de proposer les relations suivantes:

$$S_{spé} = \frac{S_{rel}}{m} \quad \text{Eq. 7}$$

avec

$$m = \rho V \quad \text{Eq. 8}$$

On peut alors écrire

$$S_{spé} = \frac{4\pi r^2}{\rho \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho} \left(\frac{1}{r}\right) \quad \text{Eq. 9}$$

Avec $S_{spé}$, $S_{réel}$, m , r et ρ correspondant respectivement à la surface spécifique de la bille, sa surface réelle, sa masse, son rayon sphérique et sa masse volumique.

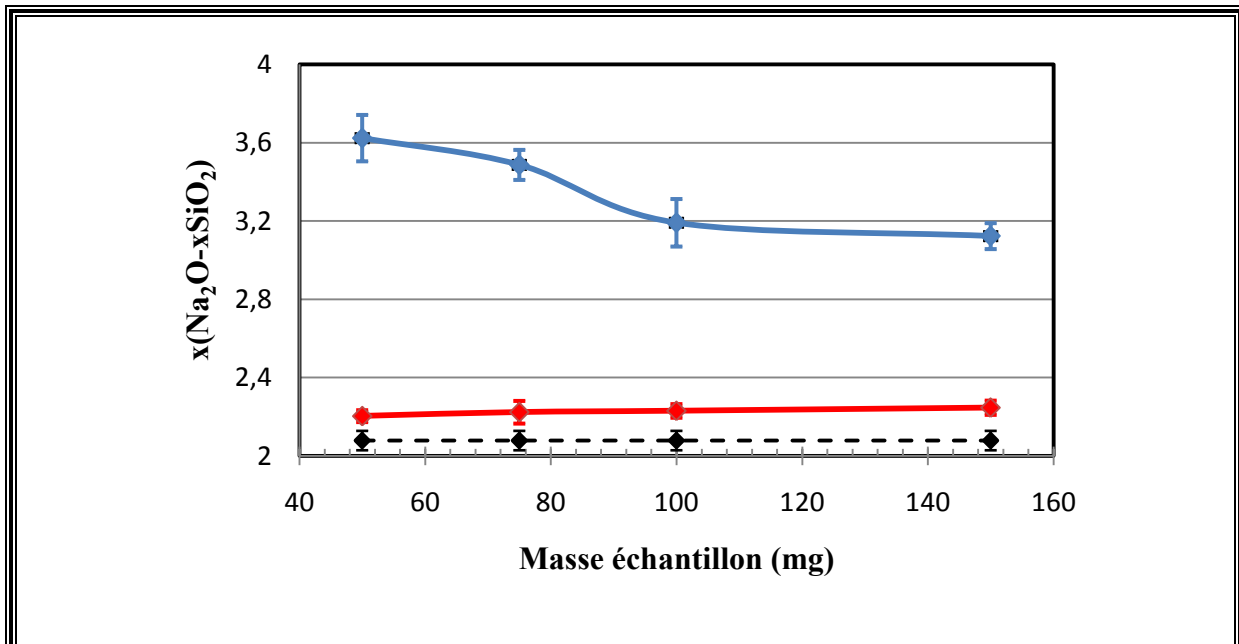


Figure 5 : Effet de la masse de la bille sur la volatilisation dans le verre $Na_2O-2SiO_2$ porté à $1150^\circ C$ pendant 24h avec une fugacité en oxygène imposée par le tampon redox (Ni/NiO). Evolution de la composition du verre constituant de la bille échantillon:

- (◆) avant expérience « verre de référence »
- (◆) au cours d'expériences réalisées sans bain de verre
- (◆) au cours d'expériences réalisées avec ajout de bain de verre

Les expériences menées en présence de verres « source » montrent que cet ajout réduit considérablement la volatilisation de l'espèce alcaline. En effet, quelle que soit la taille de la bille, le paramètre (x), caractéristique de la composition du verre, n'excède jamais la valeur de 2,25 après 24 heures de maintien même.

Dans le reste de ce travail, la masse de la bille retenue sera de 100 mg. Ce qui correspond à un bon compromis entre taille de bille (manipulation plus facile de la bille) et taux de volatilisation.

3.1.2. Influence de la durée d'exposition

Une cinétique de volatilisation a été réalisée à 1100°C pour le verre Na₂O-1,5SiO₂, la fugacité en oxygène étant imposée par le tampon Ni/NiO. La Figure 6 montre l'évolution du paramètre (x), lié à la composition du verre, en fonction de la racine carrée du temps de maintien. Pour les expériences menées sans bain de verre, la perte en oxyde de sodium par volatilisation augmente régulièrement avec la durée de maintien à température. La deuxième série d'expériences montre que l'ajout de bain de verre au dispositif permet de réduire efficacement cette volatilisation même pour les temps les plus longs. Cependant, il faut noter que pour les temps excédant 25 heures, la volatilisation de Na₂O à partir de la charge expérimentale n'est pas complètement éliminée et peut conduire à une légère évolution de la composition du liquide.

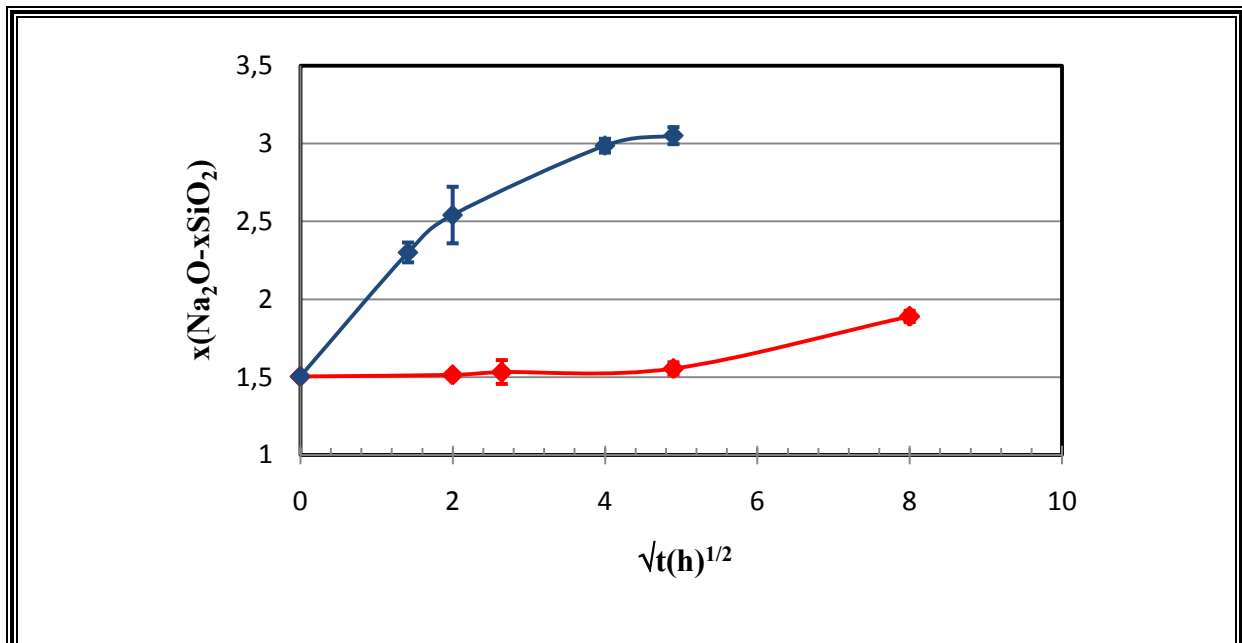


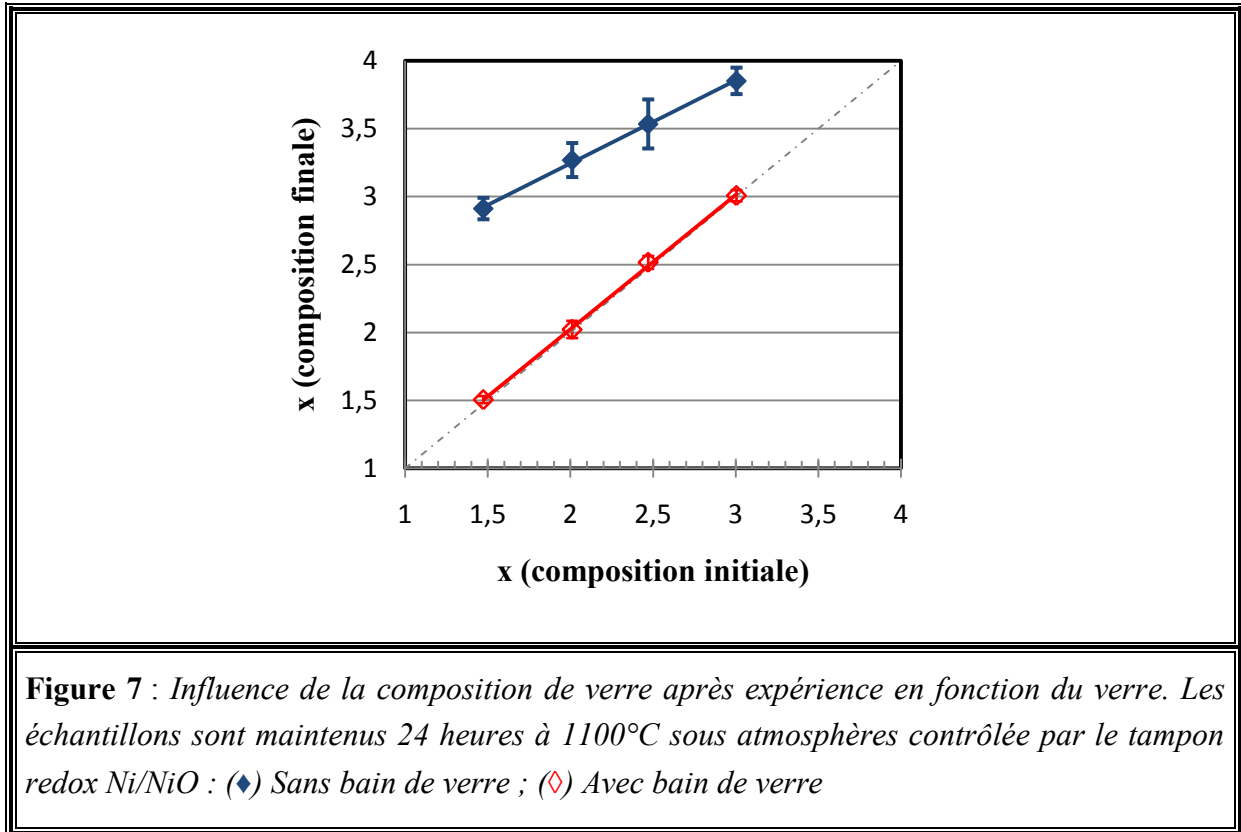
Figure 6 : Cinétique de volatilisation des oxydes alcalins dans le verre fondu de composition Na₂O-1,5SiO₂ porté à 1100°C sous atmosphères imposée par le couple Ni/NiO :

- (◆) Série d'expériences réalisées sans bain de verre
- (◆) Série d'expériences réalisées avec ajout de bain de verre

3.1.3. Effet de la composition de verre

L'influence de la composition de verre (teneur initiale de Na₂O) sur la volatilisation a été étudiée à 1100°C sous atmosphère contrôlée par le couple Ni/NiO ($f_{\text{O}_2}=5,5 \cdot 10^{-9}$ atm) après un temps de maintien de 24 heures. La Figure 7, où sont reportées les compositions de verre

après expérience en fonction de la composition de verre initiale, montre que pour les expériences menées sans bain de verre, le taux de volatilisation de l'oxyde alcalin est d'autant plus élevée que la teneur initiale en alcalin dans le liquide est élevée. La série d'expériences réalisées avec ajout de bain de verre montre que les pertes en oxyde de sodium par volatilisation sont quasiment nulles.



3.1.4. Effet de la température

L'effet de la température sur la volatilisation de Na_2O a été étudié pour le liquide $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$, avec un temps de maintien fixé à 24 heures et une fugacité en oxygène imposée par le tampon redox Ni/NiO. Les résultats, portés sur la Figure 8, représentent l'évolution de la composition de verre, par rapport au verre de référence ($\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$), selon que la série d'expériences effectuée avec ou sans ajout de bain de verre. La première série d'expériences, réalisées sans bain de verre, montre que le taux de volatilisation de Na_2O augmente avec la température. Alors que, la deuxième série d'expériences montre que l'ajout du bain de verre réduit considérablement la volatilisation de Na_2O à partir de la charge expérimentale.

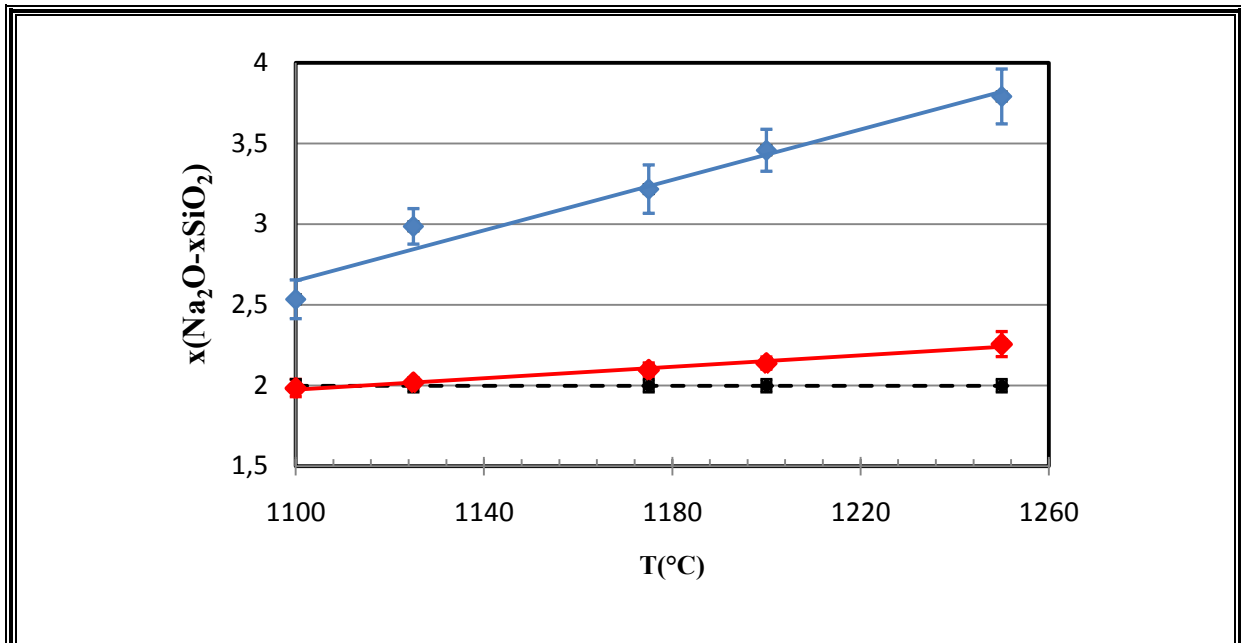


Figure 8 : Influence de la température de travail sur la volatilisation de Na_2O à partir du liquide de composition $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$. Le temps de maintien est fixé à 24 heures, la fugacité en oxygène imposée correspond au tampon redox (Ni/NiO) :

- (♦) Composition de verre avant expérience «verre de référence »
- (♦) Série d'expériences réalisées sans bain de verre
- (♦) Série d'expériences réalisées avec ajout de bain de verre

3.1.5. Effet de la fugacité en oxygène

La Figure 9 montre l'influence de la fugacité en oxygène sur la volatilisation de Na_2O à partir du liquide de composition $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{SiO}_2$ à 1100°C avec une durée de maintien de 24 heures. La série réalisée sans ajout de bain de verre, montre que la perte de sodium par volatilisation augmente considérablement lorsque la fugacité en oxygène du milieu diminue. L'ajout du bain de verre au montage expérimental réduit efficacement cette volatilisation, même pour les fugacités en oxygène correspondant aux milieux les plus réducteurs.

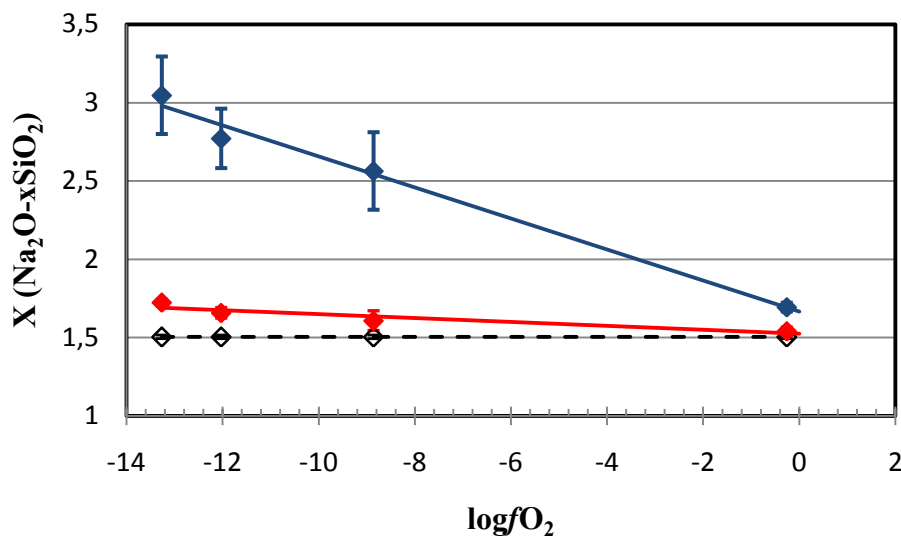


Figure 9 : Influence de la fugacité en oxygène sur la volatilisation de Na_2O dans le verre de composition $Na_2O-1,5SiO_2$ porté à $1100^\circ C$ pendant 24 heures : (\blacklozenge) Sans bain de verre ; ($\color{red}\blacklozenge$) Avec bain de verre ; (\blacklozenge) Composition de verre avant expérience

3.1.6. Conclusion partielle

Cette étude a permis de mettre en évidence l'efficacité du dispositif expérimental à contrôler les différents paramètres expérimentaux. En effet, il permet de réduire fortement, voir d'éliminer l'effet de la volatilisation dans les verres fondus. Il permet aussi de contrôler, parallèlement, la fugacité en oxygène, la température et le temps de maintien.

3.2. Contrôle de l'activité de Na_2O

Comme il a été souligné dans l'introduction du chapitre, cette partie a été réalisée au CRPG où la qualité et la fiabilité du réacteur a été testée à $1350^\circ C$ en utilisant des échantillons de verre du système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (CMAS). Le verre source utilisé est le verre de composition $Na_2O-2SiO_2$ dont l'activité en Na_2O est connue^[18-20]. La composition (CMAS) choisie (Tableau 1) est celle de l'eutectique anorthite-diopside à 1 atm, fréquemment utilisée dans la littérature comme analogue des magmas basaltiques. Pour être sûr d'atteindre les valeurs de solubilité de Na_2O à l'équilibre, l'étude a été réalisée en fonction du temps, de la composition du liquide et de la fugacité en oxygène. Après chaque expérience, les compositions du verre de référence ($Na_2O-2SiO_2$) et du tampon redox sont systématiquement vérifiées.

Tableau 1 : Compositions des verres de départ utilisés, exprimés en mas.%. EDiAn correspond à la composition de l'eutectique du système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. EDiAn25, correspond à la même composition enrichie d'environ 25 mas.% de Na₂O. Les teneurs des différents constituants représentent la moyenne d'environ 15 analyses par microsonde électronique. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux écart-types.

	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
E DiAn	-	10,84 (0,24)	53,12 (0,95)	16,25 (0,28)	21,10 (0,66)
E DiAn25	24,23 (0,19)	8,45 (0,21)	38,66 (0,55)	11,76 (0,09)	16,89 (0,20)

* La composition de verre étudié a été synthétisé avec le même protocole utilisé dans le cas de la préparation des verres Na₂O-SiO₂ et Na₂O-CaO-SiO₂

Les premiers essais ont été réalisés à 1350°C afin d'évaluer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre gaz – liquide silicaté dans le réacteur. Du fait de l'influence considérable de la fugacité en oxygène, les premiers tests ont été réalisés sous atmosphère contrôlée et fixée par le tampon redox Ni/NiO ($f_{O_2}=3 \cdot 10^{-06}$ atm) durant des intervalles de temps variant entre 1 heure et 100 heures. Environ 2g du mélange Ni/NiO ont été utilisés par expérience avec un rapport molaire de 5Ni pour 1NiO. Les résultats montrent que la teneur en Na₂O dans le verre EDiAn augmente rapidement avec le temps de maintien pour atteindre une valeur stable d'équilibre $\approx 12,71 \pm 0,25$ mas.% (Figure 10).

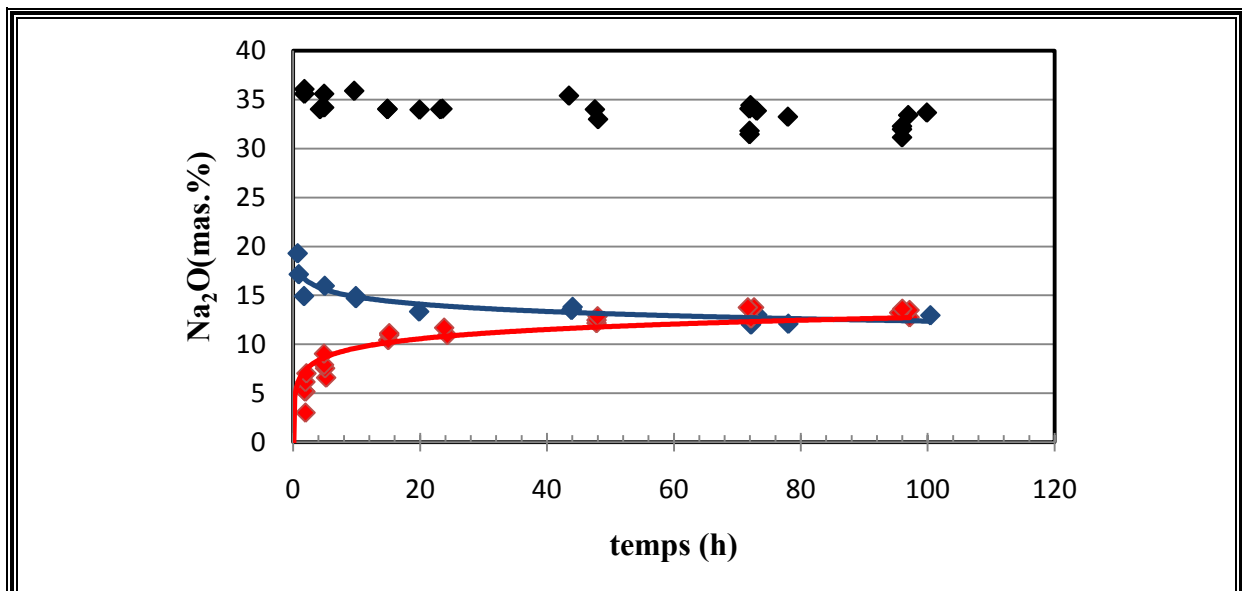


Figure 10 : Teneurs massiques en Na₂O en fonction du temps (heure)

- (◆) Evolution de la teneur en Na₂O dans la source Na₂O-2SiO₂

- (♦) Teneur dans le verre EDiAn 25 (Tableau 1)
- (♦) Teneur dans le verre EDiAn (Tableau 1)

Même pour les temps d'expositions relativement courts (quelques heures), les teneurs en Na_2O dans les verres sont homogènes. Il n'y a pas de profil de diffusion de sodium entre le cœur et le bord des échantillons. Ceci peut être expliqué par une diffusion rapide des espèces Na_2O dans le verre fondu ^[9]. Dans le but de vérifier l'efficacité et la réversibilité de la cellule thermochimique, des expériences en sur saturation en oxyde de sodium ont été réalisées, dans les mêmes conditions expérimentales, sur des verres EDiAn25 dopés au départ avec 25 mas.% de Na_2O (Tableau 1). Une nette diminution de la teneur en oxyde de sodium en fonction du temps de maintien est observée et, après environ 24 heures, cette teneur atteint $12,48 \pm 0,24$ mas.% (Figure 10), une valeur très proche, voire identique, à celle obtenue par les expériences directes. Après chaque expérience, les rapports Si/Mg et Ca/Al restent invariables dans tous les échantillons de verre étudiés (Figure 11). Ceci indique que Na_2O dissous dans l'échantillon à partir de la phase gazeuse, a simplement un effet de dilution de la composition initiale de l'échantillon EDiAn. De plus, on constate que la teneur en oxyde de sodium dans le verre $\text{Na}_2\text{O}\text{-}2\text{SiO}_2$ de la source reste constante, quel que soit le temps de maintien en température. Il est aussi important de signaler qu'il n'y a pas de transfert de silice (SiO_2) par voie gazeuse à partir de la source vers l'échantillon ^[14]. Finalement, l'équilibre entre l'échantillon et la source *via* la phase gazeuse est atteint après environ 50 heures, dans les conditions de température et de $f\text{O}_2$ retenues pour cette étude.

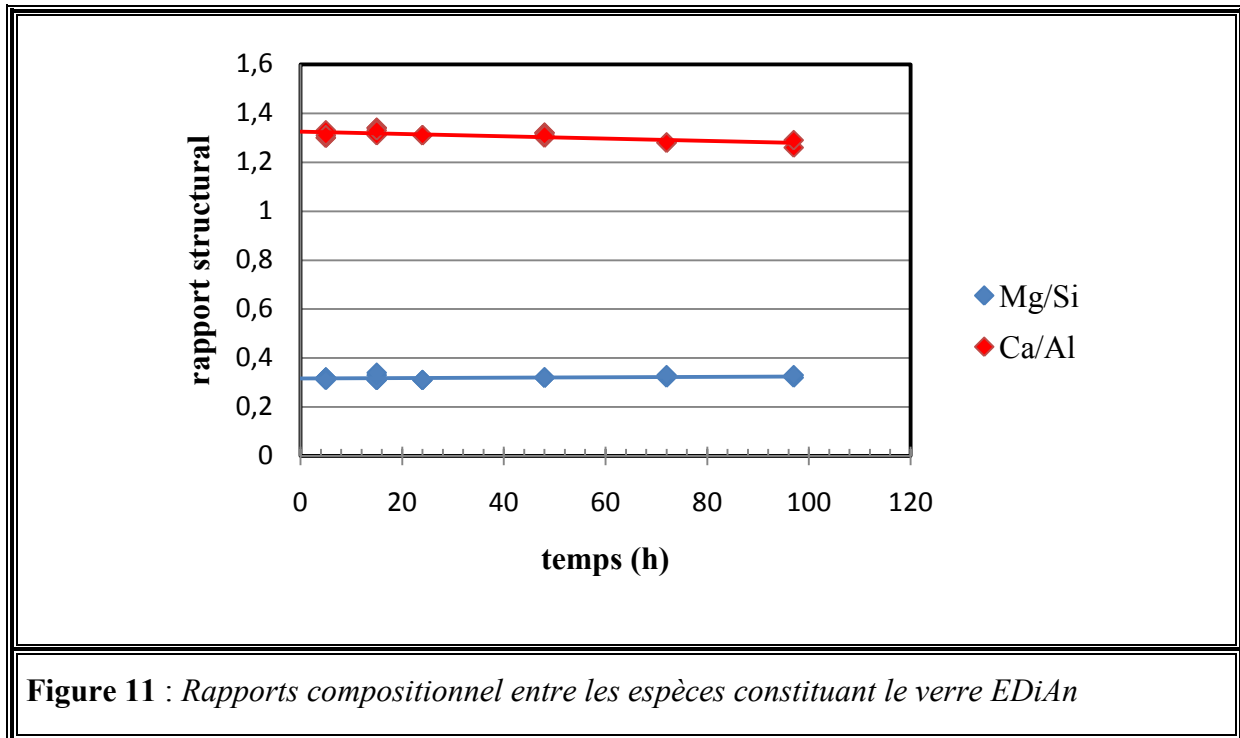


Figure 11 : *Rapports compositionnel entre les espèces constituant le verre EDiAn*

Une dernière série d'expériences a été réalisée dans le même système (EDiAn) avec la même source (verre $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$) mais à des fugacités en oxygène différentes. Le tampon redox Ni/NiO ($f_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-06}$ atm) a été remplacé par des tampons plus réducteurs, Co/CoO ($f_{\text{O}_2} = 1,9 \cdot 10^{-08}$ atm) et Fe/FeO ($f_{\text{O}_2} = 6,9 \cdot 10^{-11}$ atm). Dans ces deux conditions, l'atmosphère dans le réacteur devient plus réductrice qu'avec le tampon Ni/NiO. Les expériences menées avec le tampon Co/CoO, dont la valeur de $\log f_{\text{O}_2}$ est de deux ordres de grandeurs inférieurs à celle du tampon Ni/NiO, montrent que la teneur en Na_2O augmente rapidement avec le temps de maintien, pour atteindre une valeur d'équilibre de $12,35 \pm 0,20$ mas.% en seulement quelques heures de maintien (Figure 12). Pour les expériences menées avec le tampon Fe/FeO, où $\log f_{\text{O}_2}$ est de cinq ordres de grandeurs inférieurs à celle du tampon Ni/NiO, la valeur à l'équilibre de la teneur en oxyde de sodium est de $12,14 \pm 0,24$ mas.%. Malgré une forte influence sur la cinétique d'obtention de l'équilibre, la fugacité en oxygène n'a aucun effet sur la teneur totale en Na_2O dissous dans le liquide EDiAn à l'équilibre. Cette valeur reste la même quelle que soit la fugacité en oxygène imposée. Le fait que l'équilibre soit atteint plus rapidement est dû à l'augmentation du taux de volatilisation de Na_2O pour les fugacités en oxygènes inférieures [9, 10, 15, 21].

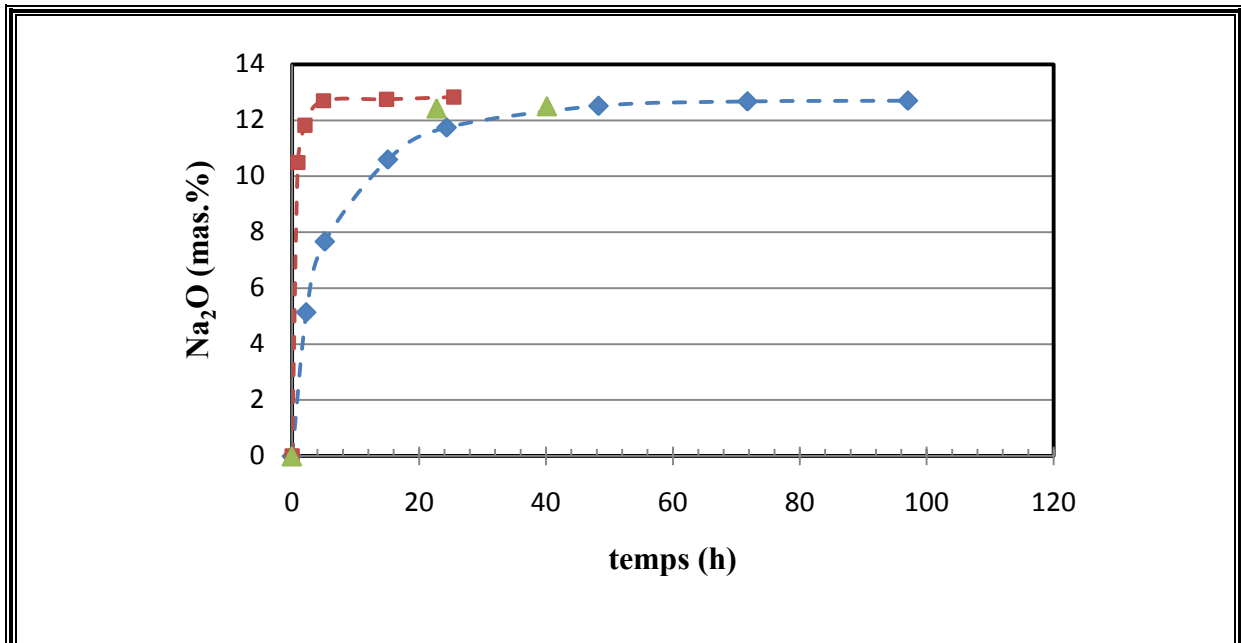


Figure 12 : Evolution de la solubilité de Na_2O à $1350^{\circ}C$ dans le système EDiAn en fonction du temps de maintien pour trois fugacités en oxygène :

- (◆) Fugacité en oxygène imposée par le tampon (Ni/NiO ; $\log f_{O_2} = -5,5$)
- (■) Fugacité en oxygène imposée par le tampon (Co/CoO ; $\log f_{O_2} = -7,7$)
- (▲) Fugacité en oxygène imposée par le tampon (Fe/FeO ; $\log f_{O_2} = -10,2$)

L'ensemble de ces différentes expériences permet d'affirmer que la teneur en oxyde de sodium dissous dans le verre EDiAn à $1350^{\circ}C$ en équilibre avec une source de composition $Na_2O-2SiO_2$ est de $12,59 \pm 0,24$ mas.%. Contrairement aux autres techniques expérimentales adoptées [1, 10-14], le dispositif expérimental présenté dans cette étude ne permet pas une mesure *in-situ* de l'activité ou de la pression partielle de Na_2O dans le système mais il en assure le contrôle. En effet, ce montage permet d'imposer précisément l'activité de l'espèce alcaline (Na_2O) *via* la phase gazeuse, à partir d'une source à activité en Na_2O connue. Un développement thermodynamique approprié permet de corrélérer l'activité en Na_2O imposée par la source utilisée à la teneur en Na_2O dissoute dans le verre (Eq. 10) :

$$a_{Na_2O}^{éch.} = \chi_{Na_2O}^{éch.} \cdot \gamma_{Na_2O}^{éch.} \tag{Eq. 10}$$

χ_{Na_2O} et γ_{Na_2O} étant respectivement la fraction molaire et le coefficient d'activité de l'espèce Na_2O .

Les travaux de Neudorf *et al.* [22], Yamaguchi *et al.* [18], Tsukihashi *et al.* [23] et Zaitsev *et al.* [24] ont permis de dresser des échelles d'activité en oxyde de sodium en fonction de la

composition du liquide du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ pour plusieurs températures. Ces résultats permettent de déduire l'expression de l'activité en Na_2O en fonction de la température pour le liquide $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ (Eq. 11) :

$$\log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -\frac{7016}{T} + 3.8027 \quad [22] \quad \text{Eq. 11}$$

$$\log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -\frac{11558}{T} + 0.072 \quad [18] \quad \text{Eq. 12}$$

$$\log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -\frac{18132}{T} + 4.5545 \quad [23] \quad \text{Eq. 13}$$

$$\log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -\frac{11561}{T} - 0.2815 \quad [24] \quad \text{Eq. 14}$$

En confrontant la valeur moyenne de l'activité en Na_2O dans le verre $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ à 1350°C ($\log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -7.3 \pm 0.55$) avec la teneur en Na_2O dissous dans le système EDiAn, la valeur du coefficient d'activité peut être déterminée, en accord avec l'Eq. 10. La valeur obtenue est de $\gamma_{\text{Na}_2\text{O}} = 4,42 \cdot 10^{-07}$.

4. Conclusion

Dans les liquides silicatés, les problèmes liés à la volatilisation des espèces induisent une évolution de la composition du système au cours des expérimentations et altèrent très souvent les résultats obtenus. D'autre part, les mesures d'activité des oxydes alcalins dans les systèmes complexes tels que ceux utilisés en géologie et pétrologie nécessitent des montages lourds en termes de préparation, d'expérimentation et de coût. Le dispositif expérimental (cellule thermochimique) mis en place dans ce travail s'avère être efficace pour répondre à de telles exigences expérimentales. En effet, son utilisation permet, d'une part, de réduire considérablement la volatilisation des espèces alcalines et d'autre part, de déterminer l'activité des oxydes alcalins dans les systèmes complexes. De plus, La méthode employée reste relativement simple d'utilisation et surtout efficace comparée aux méthodes utilisées pour les mêmes fins par d'autres auteurs ^[1, 10-14].

Ce travail a fait l'objet d'une publication scientifique dans le Journal of Non Crystalline Solids qui est reporté en Annexe II.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Lewis, R. D.; Lofgren, G. E.; Franzen, H. F.; Windom, K. E., The Effect of Na Vapor on the Na Content of Chondrules. *Meteoritics* **1993**, 28, (5), 622-628.
2. Dietzel, A.; Merker, L., "Entstehung von Inhomogenitäten in der Glasschmelze durch Verdampfung einzelner Glasbestandteile. I. *Glastech. Ber* **1957**, 30, 134-38.
3. Kruithof, A. M.; M., L. G. C. In *The volatilization of glass*, Symposium sur la fusion verre, Brussels, Belgium, October 6-10, 1958; pp 515-27.
4. Matousek, J., Volatilisation of volatile glass components. *Glass international* **1992**, 75-76.
5. Schaeffer, H. A.; Sanders, D. M., Volatilization Processes from a Soda-Lime-Silica Glass. *Verdampfungsvorgaenge An Einem Na₂O-CaO-SiO₂-Glas*. **1976**, 49, (5), 95-102.
6. Sanders, D. M.; Schaefer, H. A., Reactive vaporization of soda-lime-silicate glass melts. *Journal of the American Ceramic Society* **1976**, 59, (3-4), 96-101.
7. Beerkens, R. G. C., Modeling the Kinetics of Volatilization from Glass Melts. *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, (9), 1952-1960.
8. Hrma, P., Effects of Surface Forces in Glass Technology (A Review). *Glass Technology* **1982**, 23, (3), 151-155.
9. Tsuchiyama, A.; Nagahara, H.; Kushiro, I., Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1981**, 45, (8), 1357-1367.
10. Georges, P.; Libourel, G.; Deloule, E., Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* **2000**, 35, (6), 1183-1188.
11. van Limpt, H.; Beerkens, R.; Verheijen, O., Models and experiments for sodium evaporation from sodium-containing silicate melts. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, (11), 3446-3455.
12. O'Neill, H. S. C., A method for controlling alkali-metal oxide activities in one-atmosphere experiments and its application to measuring the relative activity coefficients of NaO_{0.5} in silicate melts. *American Mineralogist* **2005**, 90, (2-3), 497-501.
13. Borisov, A., Loop technique: dynamics of metal/melt equilibration. *Mineralogy and Petrology* **2001**, 71, (1-2), 87-94.
14. Borisov, A.; Lahaye, Y.; Palme, H., The effect of sodium on the solubilities of metals in silicate melts. *American Mineralogist* **2006**, 91, (5-6), 762-771.
15. Corrigan, G.; Gibb, F. G. F., The loss of Fe and Na from a basaltic melt during experiments using the wire-loop method. *Mineral. Mag.* **1979**, 43, 121-126.
16. Procyk, B.; Staniewicz-Brudnik, B.; Majewska-Albin, K.; Zawada, A.; Bieniarz, P.; Ho?hne, D., Aluminoborosilicate glasses as vitrified binders for superhard grinding tools - Selected physico-chemical properties. *InterCeram: International Ceramic Review* **2000**, 49, (5), 308-313.
17. Roine, A. *HSC Chemistry*, 5.11; Finland, 2002.
18. Yamaguchi, S.; Goto, K. S., Measurement of activity of Na₂O in sodium oxide-silicon dioxide-phosphorus pentoxide ternary melt using sodium beta-alumina as a solid electrolyte. *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **1984**, 48, 43-9.
19. Zaitsev, A. I.; Shelkova, N. E.; Lyakishev, N. P.; Mogutnov, B. M., Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na₂O-SiO₂ system. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, (8), 1899-1907.

20. Kim, W. S.; Cho, D. H.; Lim, S. K., The activity of sodium oxide in molten float glass by EMF measurements. *Thermochimica Acta* **2004**, 414, (2), 191-195.
21. Yu, Y.; Hewins, R. H.; Alexander, C. M. O. D.; Wang, J., Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, 67, (4), 773-786.
22. Neudorf, D. A.; Elliott, J. F., Activity of Sodium-Oxide in Na₂O-SiO₂ and Na₂O-CaO-SiO₂ Melts. *Journal of Metals* **1979**, 31, (12), 48-48.
23. Tsukihashi, F.; Sano, N., Measurement of the activity of sodium oxide in sodium oxide-silicon dioxide melts by chemical equilibration method. *Tetsu to Hagane* **1985**, 815-822.
24. Zaitsev, A. I.; Shelkova, N. E.; Mogutnov, B. M., Thermodynamics of Na₂O-SiO₂ melts. *Inorganic Materials* **2000**, 36, (6), 529-543.

Chapitre IV

**Mise en équilibre de l'oxyde de
chrome dans les liquides silicatés**

Ce chapitre est consacré à l'étude de la mise en équilibre de l'oxyde de chrome dans les silicates fondus du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. L'aspect cinétique est abordé en utilisant le montage expérimental défini et validé au chapitre précédent. L'effet des différents paramètres (température, fugacité en oxygène et composition de verre) est discuté et les conditions d'obtention de l'équilibre thermodynamique sont déterminées. L'étude à l'équilibre permettra de décrire le système pseudo-ternaire $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ en fonction de la fugacité en oxygène imposée et la température. Pour l'étude de la solubilité de la chromine dans les verres sodosilicatés, le verre constituant l'échantillon est pré-équilibré avec environ 5% de chromine avant la préparation des billes de verre. Celles-ci sont ensuite préparées de la même manière que dans le chapitre précédent.

1. Equilibres chimiques de la chromine dans le verre

L'ensemble des réactions et équilibres pouvant avoir lieu lorsque les cristaux d'oxyde de chrome sont en contact avec le verre fondu est représentés sur la Figure 1.

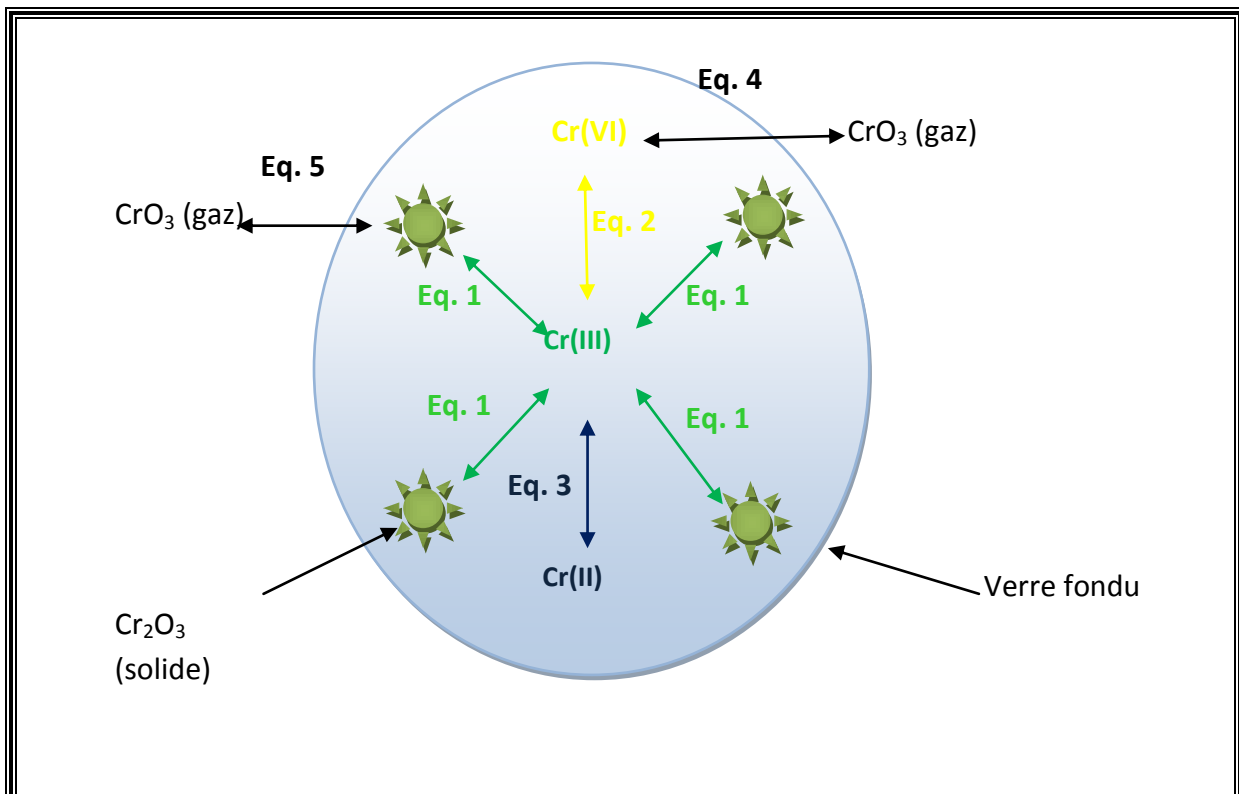
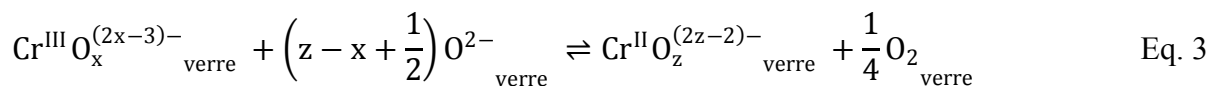
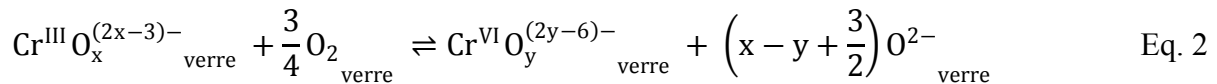
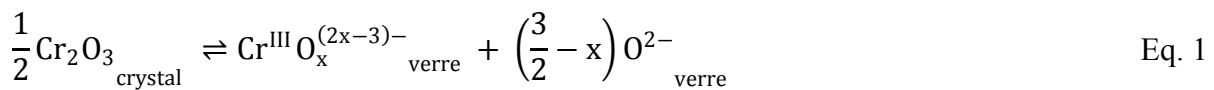


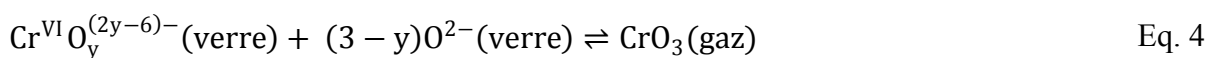
Figure 1 : Représentation schématique des équilibres chimiques intervenant lors de la dissolution de la chromine

L'oxyde de chrome Cr₂O₃ se dissout dans les verres sous forme de complexes de Cr(III) selon une réaction acide-base (Eq. 1). Suivant la fugacité en oxygène environnante, l'espèce Cr(III) dissoute peut ensuite évoluer sous les formes de complexes de Cr(VI), sous conditions oxydantes (Eq. 2) ou en Cr(II) sous atmosphère réductrice (Eq. 3) suite à des réactions d'oxydoréduction [1-9]. Cependant, dans certains systèmes vitreux tels que les verres alumineux, les gallates ou encore les silico-alumineux, l'élément chrome peut être stabilisé sous forme de complexes de Cr(IV) lorsque le pourcentage en oxyde modificateur est supérieur ou égal à 60% [8]. Dans cette étude, la teneur en oxydes alcalin ne dépasse pas 40%. Par conséquent, les seules espèces susceptibles d'être présentes sont : Cr(II), Cr(III) et Cr(VI).

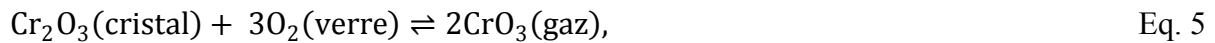


L'écriture des complexes de Cr(II), Cr(III) et Cr(VI) sous les formes générales Cr^{II}O_z^{(2z-2)-}, Cr^{III}O_x^{(2x-3)-} et Cr^{VI}O_y^{(2y-6)-} permet de prendre en compte l'ensemble des paramètres qui influent sur la solubilité et les réactions d'oxydoréduction. L'équilibre décrit par l'Eq. 1 dépend uniquement de la température et de la basicité des verres (teneur en ions oxydes ou en oxydes alcalins) tandis que les équilibres Eq. 2 et Eq. 3 sont également dépendants de la fugacité en oxygène (fO₂), donc du caractère oxydoréducteur. Une augmentation de fO₂ conduit à une augmentation de la teneur en espèce Cr(VI), alors qu'une diminution de fO₂ entraîne une augmentation de la concentration en espèce Cr(II).

D'autres équilibres doivent également être pris en compte. L'oxyde Cr^{VI}O₃ est volatil à partir de 1000°C [8]. Les réactions de volatilisation des cristaux de Cr₂O₃ et des espèces Cr(VI), sous forme CrO₃ (Eq. 4 et Eq. 5) ne peuvent pas être négligées au-dessus de cette température. Cette volatilisation peut être décrite par les deux réactions suivantes:



ou



Selon que l'on considère que la volatilisation se fait à partir des espèces dissoutes dans le liquide ou directement à partir des cristaux de Cr_2O_3 présents dans le liquide.

Les équilibres (Eq. 1 et Eq. 2) ne peuvent être atteints que si la cinétique de la réaction décrite par l'Eq. 4 est plus lente que celles-ci. Il faut également que des cristaux de Cr_2O_3 soient encore présents dans le verre en fin d'expérience pour garantir la saturation du verre et l'obtention de l'équilibre de dissolution. La réaction décrite par l'Eq. 3 (formation de Cr(II)) n'est pas influencée par les équilibres (Eq. 4 et Eq. 5) car la réduction du Cr(III) en Cr(II) ne s'établit que sous atmosphère réductrice. Dans ces conditions, l'oxyde CrO_3 et les espèces Cr(VI) ne sont pas formés.

L'objectif de ce travail est d'étudier la solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans les liquides silicatés, c'est à dire de déterminer la quantité maximum de chromine qui peut-être dissoute. Pour cela, les cinétiques de volatilisation des cristaux de Cr_2O_3 et des espèces Cr(VI) dissoutes sous forme CrO_3 sont étudiées comme préliminaire à toute autre cinétique. Ceci va permettre de déterminer quelles influences peuvent avoir ces réactions de volatilisation sur l'obtention de l'équilibre de solubilisation. La cinétique de l'équilibre de solubilité de la chromine est ensuite établie, dans les verres binaires $\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$. Puis, l'influence de la température, de la basicité et de la pression partielle en oxygène sur cet équilibre sera menée.

2. Cinétique de volatilisation des espèces Cr(VI) sous forme de CrO_3

Dans le système vitreux binaire $\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$ riche en Na_2O (essentiellement pour $x=1,5$ et 2), la stabilisation des espèces de Cr(VI) est favorisée sous atmosphère oxydante ^[3, 4]. Dans ces conditions, les réactions décrites par les Eq. 1, Eq. 2, Eq. 4 et Eq. 5 doivent être prises en compte. La possibilité d'accéder à la teneur totale en chrome dissous dans le verre fondu dépend de la comparaison entre les vitesses des réactions mises en jeu. En effet, si la vitesse des réactions décrites par Eq. 4 et Eq. 5 (notées V_4 et V_5) est plus grande que la vitesse des réactions Eq. 1 et Eq. 2 (notées V_1 et V_2), l'équilibre thermodynamique ne sera jamais atteint. De ce fait, les cinétiques de volatilisation ont été étudiées individuellement afin de démontrer que les vitesses de réactions V_1 et V_2 sont effectivement plus grandes que les vitesses V_4 et V_5 .

2.1. Volatilisation des espèces Cr(VI) dissoutes

La cinétique de volatilisation des espèces de Cr(VI) décrite par Eq. 4 a été étudiée en mesurant l'évolution de la teneur en chrome dissous, dans un verre $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ dopé à seulement 1% massique en oxyde de chrome, chauffé à 1100°C pendant 24 heures. Cette concentration initiale en Cr_2O_3 est inférieure à la valeur en chrome dissous dans le liquide à saturation. Dans ces conditions, les cristaux de Cr_2O_3 se dissolvent entièrement dans le liquide silicaté, ce qui évite la volatilisation directe des cristaux de chromine régie par Eq. 5. La composition initiale du verre, déterminée par microsonde électronique de Castaing, est reportée sur le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition initiale du verre $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ dopé à 1% massique d'oxyde de chrome Cr_2O_3 déterminée par analyse microsonde électronique de Castaing.

At.% Na	At.% Si	At.% Cr	Mas.% Na_2O	Mas.% SiO_2	Mas. % Cr_2O_3
20,65	22,76	0,25	31,39	67,09	0,93
(0,19)	(0,10)	(0,01)	(0,31)	(0,62)	(0,04)

* : Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types calculés sur (n) points d'analyses ($10 < n < 20$)

La composition de verre retenue est donc $\text{Na}_2\text{O}-2,2\text{SiO}_2$ avec une fraction massique en oxyde de chrome de 0,93% ($\pm 0,04$). Les observations en microscopies optique et électronique révèlent l'absence de cristaux résiduels d'oxyde de chrome dans les échantillons. Lorsque les échantillons de ce verre ont été portés aux températures visées, seules les espèces Cr(VI) dissoutes dans le verre se sont volatilisées et la vitesse V_4 a pu ainsi être déterminée.

Des billes d'environ 100 mg de verre ont été suspendues à des fils de platine et chauffées à quatre températures (993°C , 1107°C , 1207°C et 1310°C) pour des durées de maintien en température comprises entre 10 et 120 minutes afin de déterminer l'influence de la température sur la cinétique de volatilisation des espèces Cr(VI) dissoutes. Les analyses de la fraction massique en Cr(VI) dissous dans le verre fondu ont été réalisées par microsonde électronique à la fin de chaque expérience. Ces mesures indiquent qu'il n'y a pas de gradient de concentration du chrome entre le bord et le cœur de l'échantillon. La réaction de volatilisation établie par l'Eq. 4 n'est pas limitée par la diffusion des espèces (Cr(III) et Cr(VI)) dissoutes dans le verre fondu. Les résultats obtenus sont portés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Evolution de la teneur massique en Cr(VI) dissous dans le verre en fonction de la température et de la durée de maintien

		Température (°C)			
Temps de maintien en température (min)		993	1107	1207	1310
% massique Cr ₂ O ₃ dissous dans le verre	0	0,94 (0,03)	0,94 (0,03)	0,94 (0,03)	0,94 (0,03)
	10	/	/	0,93 (0,03)	0,79 (0,08)
	15	/	0,85 (0,06)	/	0,56 (0,11)
	20	0,89 (0,04)	/	0,92 (0,02)	0,68 (0,03)
	30	/	0,91 (0,04)	0,88 (0,01)	0,58 (0,03)
	40	0,92 (0,03)	/	0,80 (0,01)	0,56 (0,01)
	45	/	0,93 (0,03)	/	/
	50	/	/	0,81 (0,03)	/
	60	0,92 (0,02)	0,91 (0,02)	0,75 (0,01)	0,52 (0,02)
	70	/	/	/	0,44 (0,02)
	75	/	0,89 (0,02)	/	/
	80	0,93 (0,03)	/	/	0,39 (0,02)
	90	/	0,84 (0,02)	/	0,32 (0,02)
	100	0,93 (0,03)	/	/	/
	120	0,92 (0,02)	/	/	/

* : Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types calculés sur n points d'analyse ($10 \leq n \leq 20$)

Les résultats obtenus pour chacune des durées d'expérience sont moyennés sur environ 20 points d'analyse. Ils sont portés en fonction du temps de réaction pour chaque température sur la Figure 2.

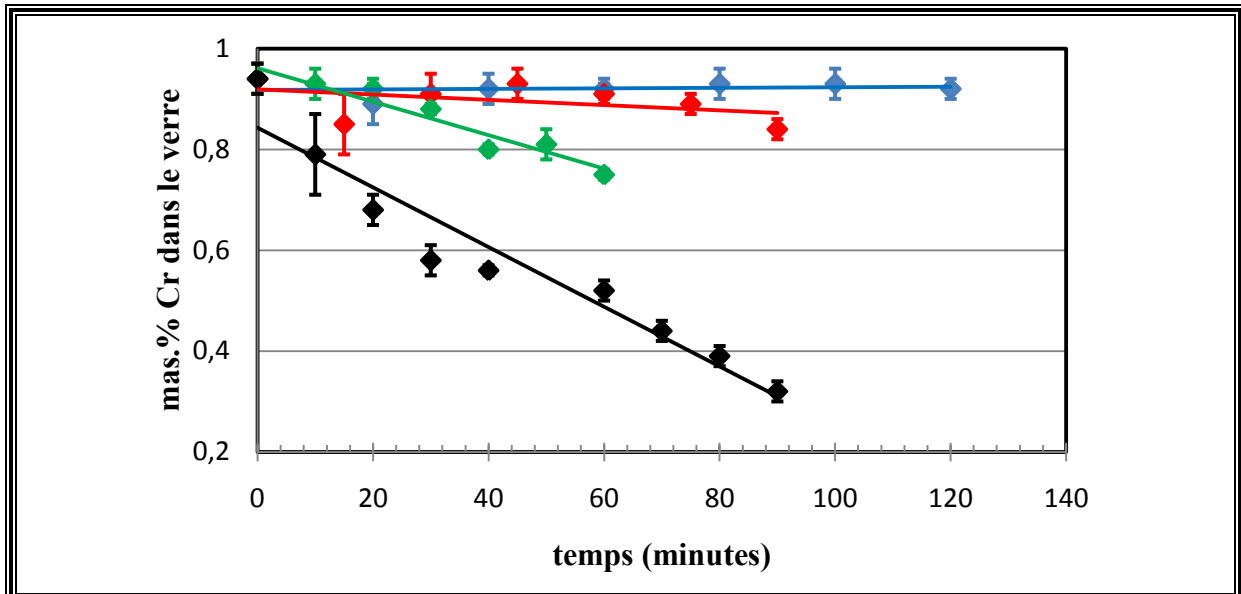


Figure 2 : Evolution de la fraction massique en chrome dissous dans le verre $Na_2O-2,2SiO_2 + 0,93\% Cr_2O_3$ en fonction du temps de maintien pour quatre températures différentes.

◆ (993°C) – ◆ (1107°C) – ◆ (1207°C) – ◆ (1310°C)

Quelle que soit la température de travail, la teneur totale en chrome dissous dans le verre diminue linéairement avec le temps de maintien. Les pentes des droites représentent les vitesses de volatilisation $V_4(T)$ décrites par l'Eq. 4. Elles sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Vitesse de volatilisation $V_4(T)$ des espèces $Cr(VI)$ dissoutes en fonction de la température

Température (°C)	993	1107	1207	1310
$V_4(T) \cdot 10^5$ (perte % masse $Cr_2O_3 \cdot s^{-1}$)	1,52 (0,70)	4,48 (1,44)	5,80 (1,11)	13,43 (2,73)

* : les valeurs entre parenthèses sont les écarts types calculés sur les différentes vitesses de volatilisation déterminées à partir des différents temps de maintien en température.

Les valeurs de $\ln(V_4)$ sont portées en fonction de $(1/T)$ sur la Figure 3 . Ce graphique indique que le mécanisme de volatilisation des espèces $Cr(VI)$ sous forme CrO_3 suit une loi de type Arrhenius :

$$\ln V = C \times \frac{E}{RT} \tag{Eq. 6}$$

Où C est une constante et E une énergie. Les valeurs de ces paramètres sont déterminées à partir de l'équation de la droite tracée sur la Figure 3 : $C = -0,76$ et $E = 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

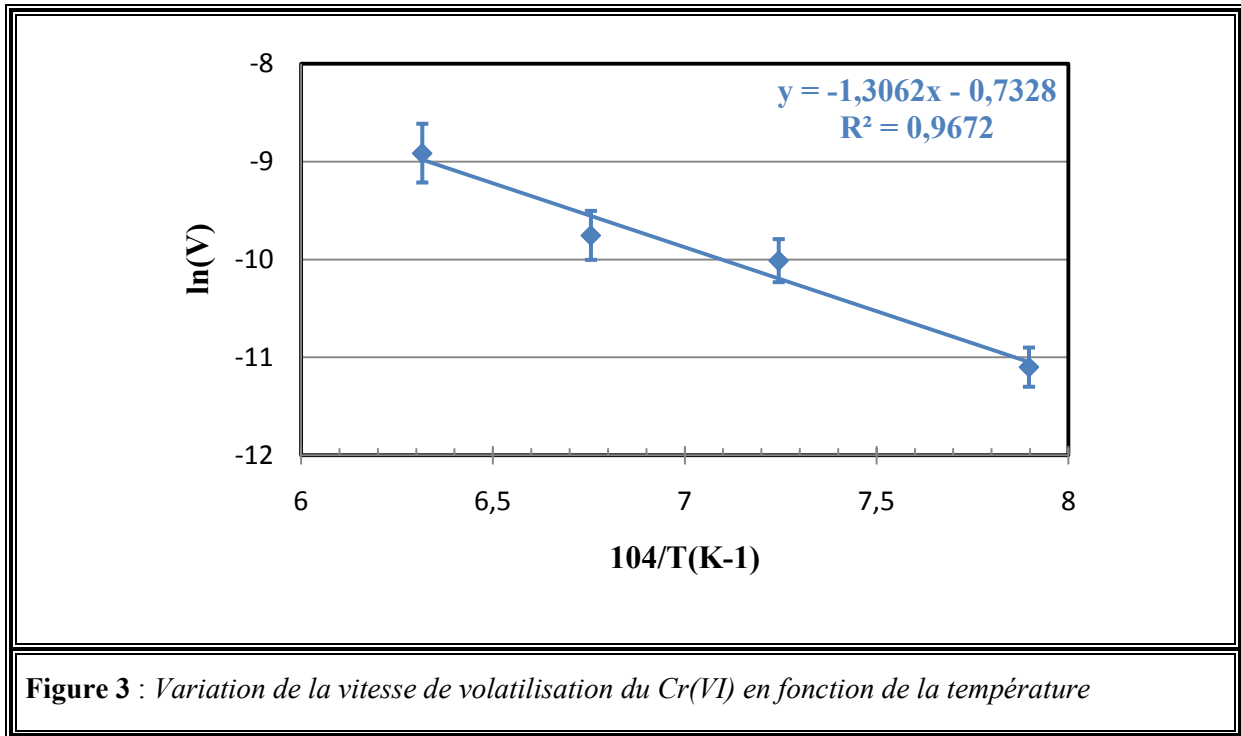


Figure 3 : Variation de la vitesse de volatilisation du Cr(VI) en fonction de la température

2.2. Volatilisation des cristaux de CrO₃

La volatilisation des cristaux de Cr₂O₃ sous forme de CrO₃, décrite par l'équation 5, a été étudiée par Stearns ^[10]. Le taux de volatilisation de Cr₂O₃ dû à cette réaction est négligeable pour des températures inférieures à 1000°C ^[8]. Comme dans cette étude, les expériences sont réalisées entre 1000 et 1300°C, ce second phénomène de volatilisation ne peut donc plus être négligé et doit être quantifié. Pour cela, la perte massique en cristaux de Cr₂O₃, dans un verre Na₂O-xSiO₂ sursaturé en chromine, a été déterminée à température donnée et en fonction de la durée d'expérience.

La composition de la bille de verre utilisée à cet effet est Na₂O-1,5SiO₂. Le choix de cette composition de verre Elle est mélangée au départ avec 40 % massique de Cr₂O₃ et chauffée ensuite pendant deux heures à 1300°C. La fraction massique de cristaux de Cr₂O₃ non dissous dans le verre a été déterminée par analyse d'images selon la procédure décrite au paragraphe 4.2.6 du Chapitre II. La teneur en chrome dissous dans le verre a été quantifiée à la microsonde électronique de Castaing. Dans ces conditions, le pourcentage massique de Cr₂O₃ volatilisé sous forme CrO₃ est décrit selon :

$$\%Cr_2O_3(vol.) = \%Cr_2O_3(dép.) - \%Cr_2O_3(dis.) - \%Cr_2O_3(fin) \quad \text{Eq. 7}$$

$$\%Cr_2O_3(vol.) = \text{Pourcentage massique de } Cr_2O_3 \text{ volatilisé après expérience}$$

$\%Cr_2O_3(dép.) = \text{Pourcentage massique de } Cr_2O_3 \text{ initial}$

$\%Cr_2O_3(dis.) = \text{Pourcentage massique de } Cr_2O_3 \text{ dissous après expérience}$

$\%Cr_2O_3(fin) = \text{Pourcentage massique de } Cr_2O_3 \text{ final}$

Les fractions massiques, initiales et finales, en Cr_2O_3 non dissous ainsi que les teneurs massiques en Cr_2O_3 dissous et volatilisé au cours de l'expérience dans le verre $Na_2O-1,5SiO_2$, sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Teneurs massiques en Cr_2O_3 dissous, non dissous et volatilisé au cours de l'expérience dans le verre $Na_2O-1,5SiO_2$

verre $Na_2O-1,5SiO_2$ à $T = 1300^\circ C$	Début de l'expérience	Fin de l'expérience
% massique en Cr_2O_3 non dissous	40%	16%
% massique en Cr_2O_3 dissous	0%	10%
% massique en Cr_2O_3 volatilisé	0%	14%

La perte de masse totale est de 14% en Cr_2O_3 . Elle correspond à la volatilisation des cristaux de chromine mais également à la volatilisation des espèces $Cr(VI)$ dissoutes, la réaction de l'Eq. 5 ne peut être dissociée de l'effet de réactions décrite par l'Eq. 4.

Il a été montré, ci-dessus, que la vitesse de volatilisation des espèces $Cr(VI)$ dissoutes dans le verre $Na_2O-2SiO_2$ est, à $1300^\circ C$, de $13,43 \cdot 10^{-05}$ % massique en Cr_2O_3 par seconde. Si on considère que cette vitesse est proche de celle dans le verre $Na_2O-1,5SiO_2$ à $1300^\circ C$, la perte en chromine due à la volatilisation des espèces $Cr(VI)$ est approximativement de 1% après 2 heures de traitement thermique. Par conséquent, la fraction massique en Cr_2O_3 volatilisé lors de cette expérience est principalement due à la volatilisation des cristaux d'oxyde de chrome sous forme CrO_3 .

Ces résultats indiquent que la réaction 5 ne peut pas être négligée durant les expériences. Cependant elle n'influence pas l'obtention des équilibres 1 et 2 à basse température ($\leq 1000^\circ C$) car cette volatilisation est négligeable dans ces conditions. A haute température ($> 1000^\circ C$), il est nécessaire d'introduire un excès de cristaux d'oxyde de chrome dans le verre de départ afin qu'il reste des cristaux de chromine après expérience.

3. Cinétique de dissolution de Cr_2O_3 dans le système Na_2O-SiO_2

L'étude de la cinétique de dissolution de l'oxyde de chrome a été réalisée dans différents verres du système Na_2O-SiO_2 , à différentes températures sous atmosphère oxydante et

réductrice. Pour chaque expérience, les teneurs atomiques en Na, Si et Cr ont été déterminées par analyses à la microsonde électronique de Castaing. Dans la suite de ce travail, les effets des trois paramètres majeurs sur la solubilité, à savoir la température, la composition de verre et la fugacité en oxygène, seront étudiés. Deux gammes de température seront considérées, supérieures et inférieures à 1175°C, deux familles de composition de verre Na₂O-xSiO₂ seront dissociées (1.5<x<2.5 et 2.5<x<4) et la fugacité en oxygène caractérisera soit les atmosphères oxydantes, soit les atmosphères réductrices.

3.1. Composition de verre (1,5<x<2,5)

Pour cette gamme de composition de verre, la température a simplement un effet sur la cinétique de l'obtention d'équilibre et non sur la nature des phases en présence. Une augmentation de la température induit une diminution du temps de maintien pour atteindre l'équilibre. Cependant la fugacité en oxygène imposée a un rôle déterminant pour la prédiction des phases formées à l'équilibre.

3.1.1. Sous atmosphère oxydante

Dans le système Na₂O-xSiO₂, sous atmosphère oxydante, le chrome se dissout dans les verres sous forme de Cr(III) ou Cr(VI)^[1] comme cela est montré par les Eq. 1 et Eq. 2. La présence du chrome à la valence + VI est caractérisée par une coloration jaune du verre. Les observations au microscope optique et électronique à balayage indiquent que cette réaction d'oxydation débute à la surface de la bille (Figure 4a), puis se poursuit au cœur de l'échantillon par diffusion de l'oxygène dans le verre (Figure 4a et b). La fraction volumique de la zone oxydée augmente avec la durée de maintien en tempér

ature. Dans cette gamme de composition du verre (1.5<x<2.5), la morphologie des échantillons oxydés indique la présence d'un liquide en démixtion, en équilibre avec le liquide silicaté (Figure 4b). Ce liquide semble être formé à partir des espèces de Cr(VI) qui réagissent avec l'oxyde de sodium présent dans ces types de verre pour former des chromates de sodium selon la réaction suivante :



CHAPITRE IV : Etude Cinétique [2008]

La réaction décrite par l'Eq. 8 appauvrit le verre en oxyde de sodium et fait évoluer sa composition. Afin de réduire cette perte en oxyde de sodium, un compromis entre teneur initiale en oxyde de chrome et durée de maintien s'impose.

Lors de la phase de préparation métallographique, ce liquide, présent sous la forme de petites gouttelettes, est arraché du verre en laissant des pores micrométriques vides (Figure 4b) ce qui entrave l'analyse par microsonde électronique. D'autres problèmes liés à la préparation métallographique pour les compositions de verre aussi riches en oxyde de sodium sont à prendre en considération. Les chromates de sodium étant des espèces très hygroscopiques, le contact avec l'eau, ou simplement avec l'humidité de l'air ambiant, risque de modifier l'échantillon en question, ce qui rend la phase de préparation relativement délicate. La phase de polissage des échantillons doit toujours être menée à sec et juste avant analyse à la microsonde.

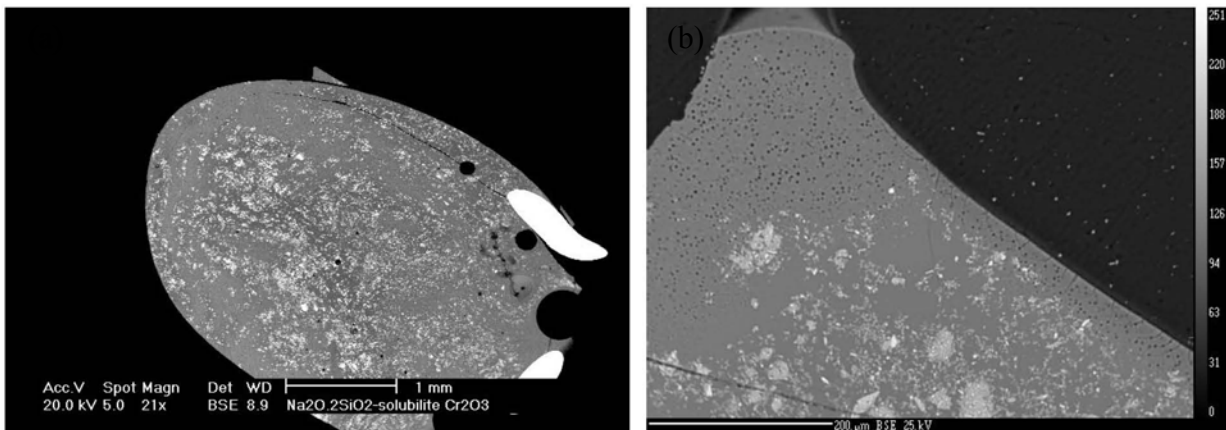
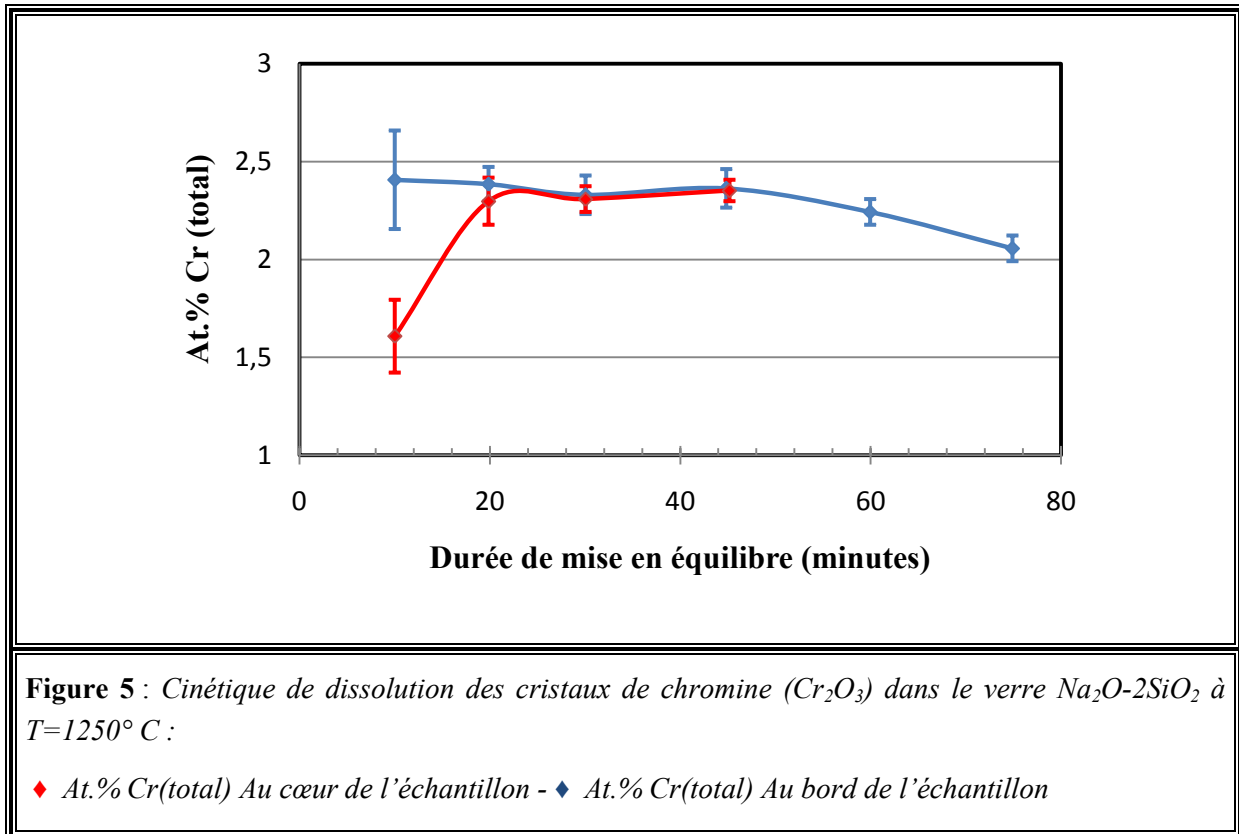


Figure 4 : Observations MEB des billes de verre $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ contenant 15% Cr_2O_3 chauffées à 1250°C pendant (a) 10 minutes, (b) 60 minutes.

Les analyses par microsonde électronique ont systématiquement été réalisées au bord et au cœur de l'échantillon. Les variations en chrome total dissous dans le verre (Cr(III) + Cr(VI)) déterminées au cœur et au bord de l'échantillon sont reportées sur la Figure 5 en fonction du temps de maintien en température. La fraction molaire de chrome dissous déterminée au bord de l'échantillon ne semble pas varier avec le temps de mise en équilibre, ce qui revient à dire que l'équilibre est atteint rapidement au bord de l'échantillon.



3.1.2. Sous atmosphère réductrice

A l'instar de la solubilité de la chromine sous atmosphère oxydante, l'oxyde de chrome, sous atmosphère réductrice, se dissout dans le liquide silicaté pour former des espèces de Cr(III) qui se réduisent pour former des espèces de Cr(II) suivant les équations Eq. 1 et Eq. 3. La présence du chrome à la valence (II) est caractérisée par une coloration bleue des échantillons. Les teneurs en chrome total dissous dans les échantillons sont reportées sur la Figure 6 en fonction du temps de maintien en température ($T=1150^\circ C$) sous atmosphère contrôlée par le couple Ni/NiO.

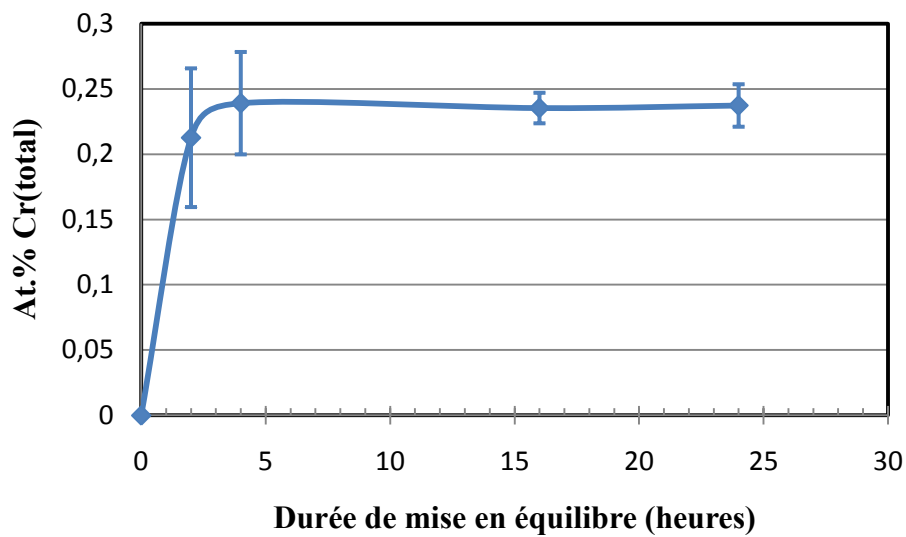


Figure 6 : Cinétique de dissolution de la chromine dans le verre $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ à $T=1150^\circ\text{C}$ – $f\text{O}_2=2,3 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ (imposée par le couple Ni/NiO).

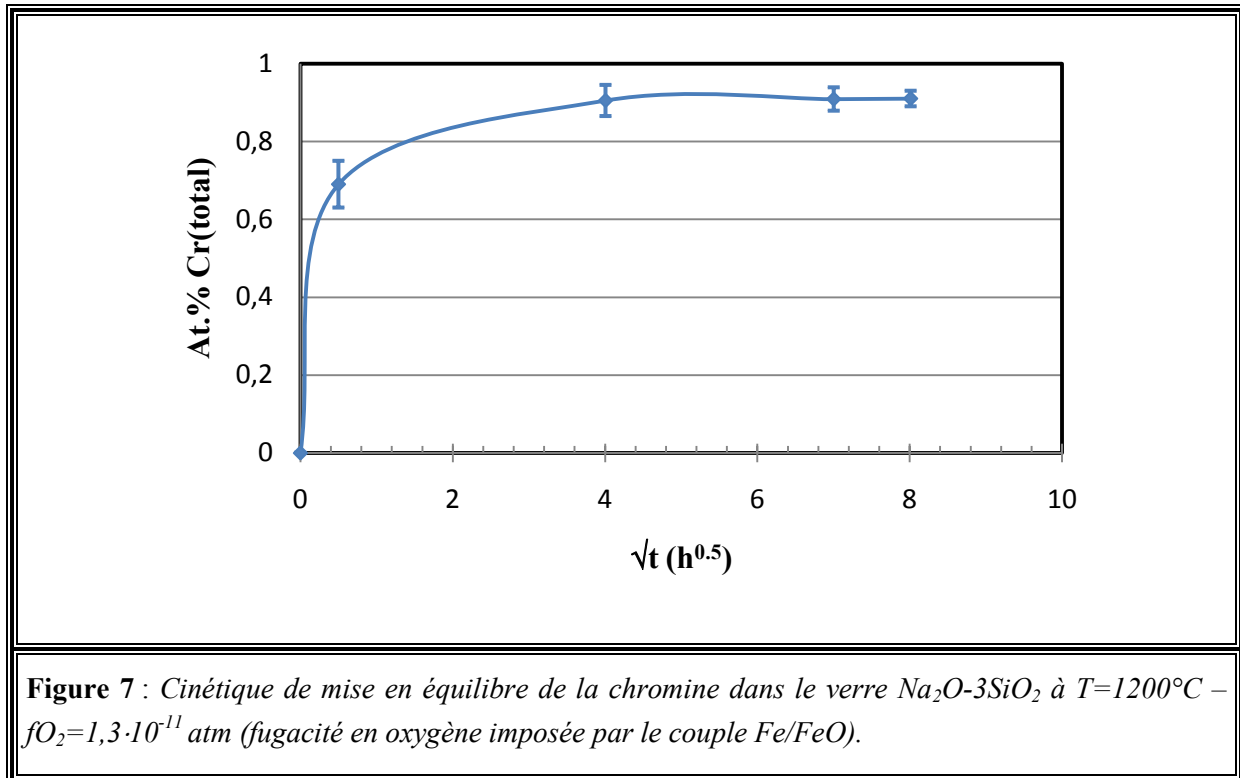
L'équilibre thermodynamique entre les cristaux de chromine et le liquide silicaté est atteint après de 4 heures de maintien à cette température.

3.2. Composition de verre ($2,5 < x < 4$)

Dans cette gamme de composition de verre, la température de mise en équilibre joue un rôle déterminant sur la nature des phases en équilibre dans le système. La fugacité en oxygène n'a d'effet que sur les espèces de chrome dissoutes dans le verre (Cr(II) en atmosphère réductrice ou Cr(VI) en atmosphère oxydante).

3.2.1. $T > 1160^\circ\text{C}$

Lorsque la température est supérieure à 1160°C , l'oxyde de chrome se dissout dans le verre fondu en espèces Cr(III). Cette dissolution peut être accompagnée par un changement de la couleur de l'échantillon (vert, bleu ou jaune) selon la valeur de la fugacité en oxygène imposée : intermédiaire, réductrice ou oxydante. Les teneurs en chrome total dissous dans le verre, déterminées par analyses à la microsonde électronique, réalisées en fonction de la durée de mise en équilibre sont reportées sur la Figure 7.



L'évolution de la morphologie des échantillons obtenus avec le temps de mise en équilibre est reportée sur la Figure 8. La figure montre que le procédé de dissolution correspond à une agrégation des cristaux de chromine avec formation de larges zones sans cristaux de chromine et enrichies en chrome. Les tailles des ces zones sont d'autant plus importantes que les temps de maintien sont longs. Même si, dans ces conditions, le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre est seulement de quelques heures, la formation de ces larges zones facilite la réalisation des analyses par microsonde électronique. Il y a donc tout intérêt à maintenir les échantillons plus longtemps en température. Les maintiens en température seront prolongés au delà de la durée nécessaire à l'obtention de l'équilibre de manière à pouvoir réaliser les analyses à la microsonde de Castaing dans les conditions les plus favorables.

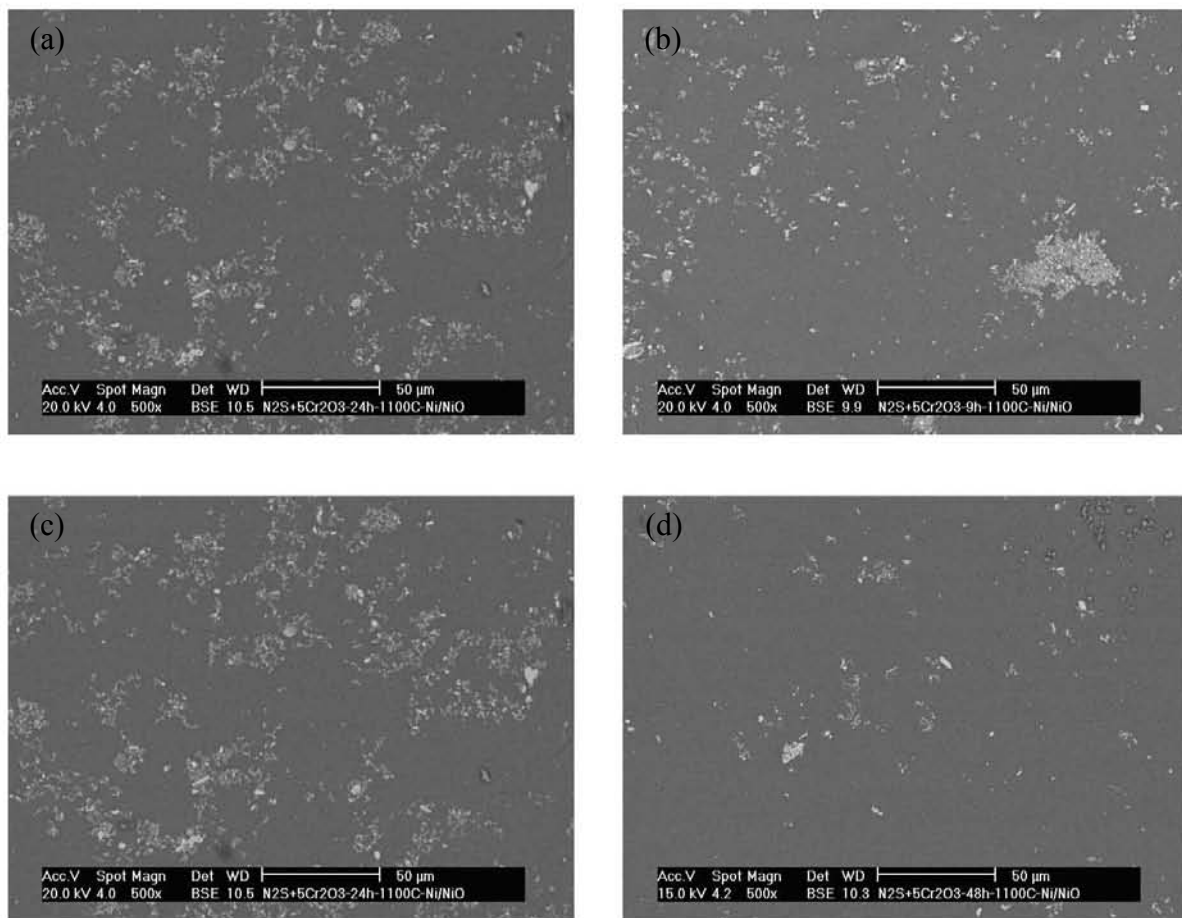


Figure 8 : Observations MEB de l'évolution des échantillons de verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ avec le temps de maintien en température. Le verre est en équilibre avec la chromine à 1200°C sous fugacité en oxygène imposée par le couple Fe/FeO . Les tailles des ces zones sont d'autant plus importantes que les temps de maintien sont longs

(a) 4 heures – (b) 9 heures – (c) 24 heures – (d) 48 heures

3.2.2. $T < 1160^\circ\text{C}$

Pour les températures de mise en équilibre inférieures à 1160°C , plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en fonction de la température et des durées de mise en équilibre pouvant aller jusqu'à 96 heures. Dans cette gamme de températures ($T < 1160^\circ\text{C}$) et de compositions de verre $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ ($2,5 < x < 4$), quelle que soit la fugacité en oxygène imposée, le mécanisme de dissolution de la chromine se fait selon les trois étapes suivantes :

- Pendant les 16 premières heures de maintien en température, le phénomène déjà décrit pour les expériences réalisées à plus haute température est observé. L'agglomération des cristaux de chromine et la formation de zones de verre sans cristaux de chromine

qui s'élargissent avec le temps de maintien à température est mis en évidence (Figure 9a). Lors de cette étape, ce sont les cristaux de chromine qui sont en équilibre avec le verre fondu.

- Après un certain temps, environ 16 heures de maintien à température (cette durée peut varier en fonction de la température à laquelle est mené l'essai et la composition du liquide étudié), les cristaux de Cr_2O_3 , introduits initialement sous forme de cristallites de tailles sub-micrométriques coalescent en réagissant avec le bain de verre pour former des cristaux de kosmochlor de composition $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (Figure 9b), appartenant à la famille des pyroxènes, dont les dimensions sont comprises entre 10 et $100\mu\text{m}$. Ces cristaux se forment rapidement après un important retard à la nucléation. La croissance rapide des cristaux de kosmochlor se traduit par une morphologie des cristaux formés dites « squelettique ». Cette croissance rapide est due à la sursaturation du liquide silicaté causée par l'important retard à la nucléation. Ce phénomène de retard à la nucléation des cristaux de kosmochlor ^[11, 12] ainsi que celui de leur croissance rapide ^[13, 14] est un comportement classique des pyroxènes observé généralement dans les systèmes naturels ou expérimentaux. Durant cette étape, deux larges zones de liquides enrichis en chrome dissous coexistent (Figure 9c). La première est en équilibre avec les cristaux de chromine (Cr_2O_3) qui n'ont pas encore réagi avec le verre pour former les kosmochlor. La seconde est en équilibre avec les cristaux de kosmochlor ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$) et elle est caractérisée par une plus faible teneur en chrome dissous.
- Lors de la troisième étape, la transformation des cristaux de Cr_2O_3 en cristaux de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ est complète. Seule la croissance des cristaux de kosmochlor est observée. Ceux-ci gagnent suffisamment de masse pour sédimenter dans le bas de la bille de verre qui est suspendue au fil de platine (Figure 9d). La valeur d'équilibre de solubilité du chrome correspond à la teneur totale en chrome dissous dans le liquide en équilibre avec les cristaux de kosmochlor. **Dans ces conditions expérimentales de température et de composition de verre, la chromine doit être considérée comme étant un solide métastable dans le liquide sodo-silicaté.**

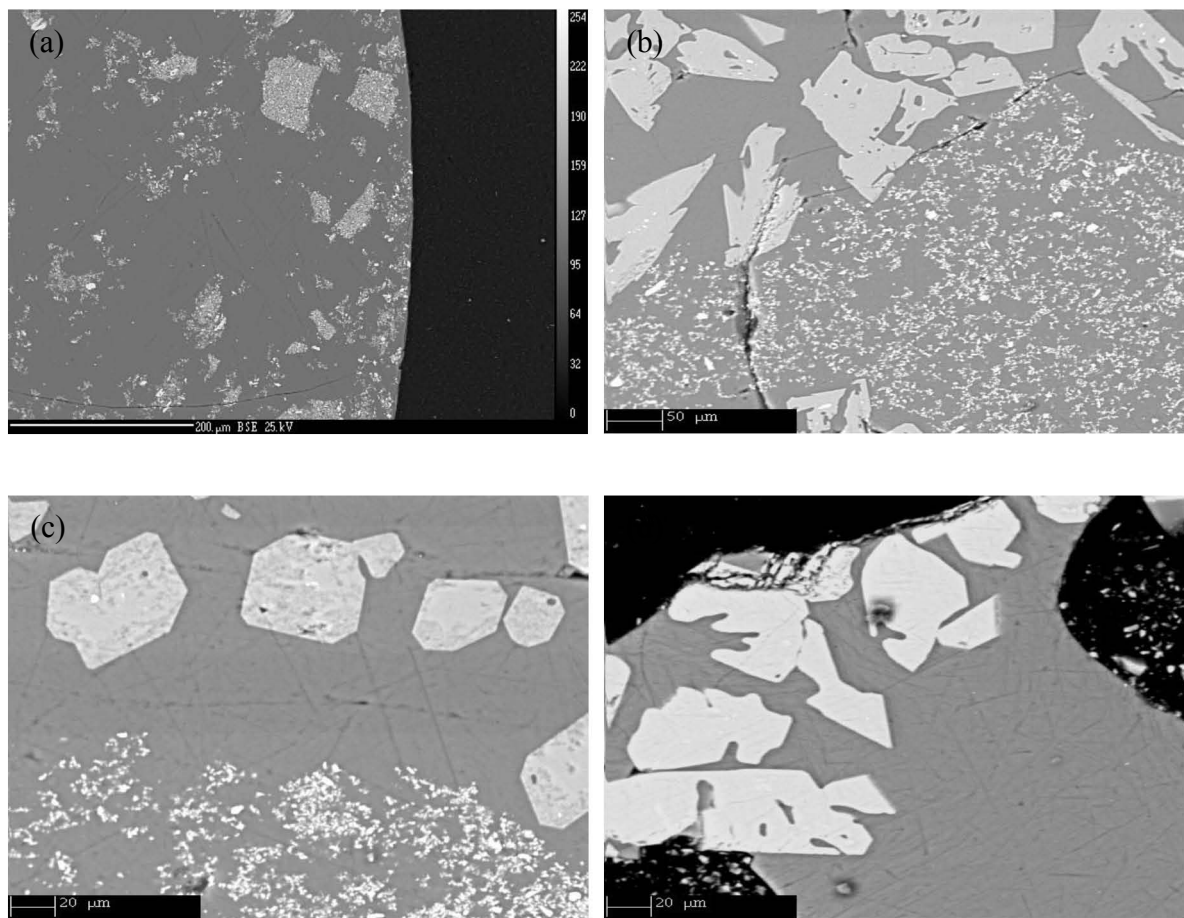


Figure 9 : Observations MEB de l'évolution des échantillons de verre de composition $Na_2O-3SiO_2$ avec le temps de maintien en température. Le verre est mélangé avec 5% de chromine, porté à $1150^{\circ}C$ sous fugacité en oxygène imposée par le couple Ni/NiO :

(a) 16 heures – (b) 48 heures – (c) 64 heures – (d) 96 heures

L'évolution de la teneur en chrome total dissous dans le verre en fonction de la durée de maintien à température est représentée sur la Figure 10 . Les résultats obtenus indiquent que dans un premier temps, c'est-à-dire lorsque les cristaux de Cr_2O_3 sont encore présents dans le liquide, la teneur en chrome total dissous dans le bain de verre atteint un premier palier. Cette valeur correspond à la solubilité de la chromine qui est métastable dans le verre fondu dans ces conditions physicochimiques. Pour les durées de maintien en température les plus longues, seuls les cristaux de kosmochlor sont en équilibre avec le liquide silicaté, la teneur en chrome total dissous diminue pour atteindre un second palier qui correspond à la solubilité des cristaux de kosmochlor dans le liquide silicaté (Figure 10).

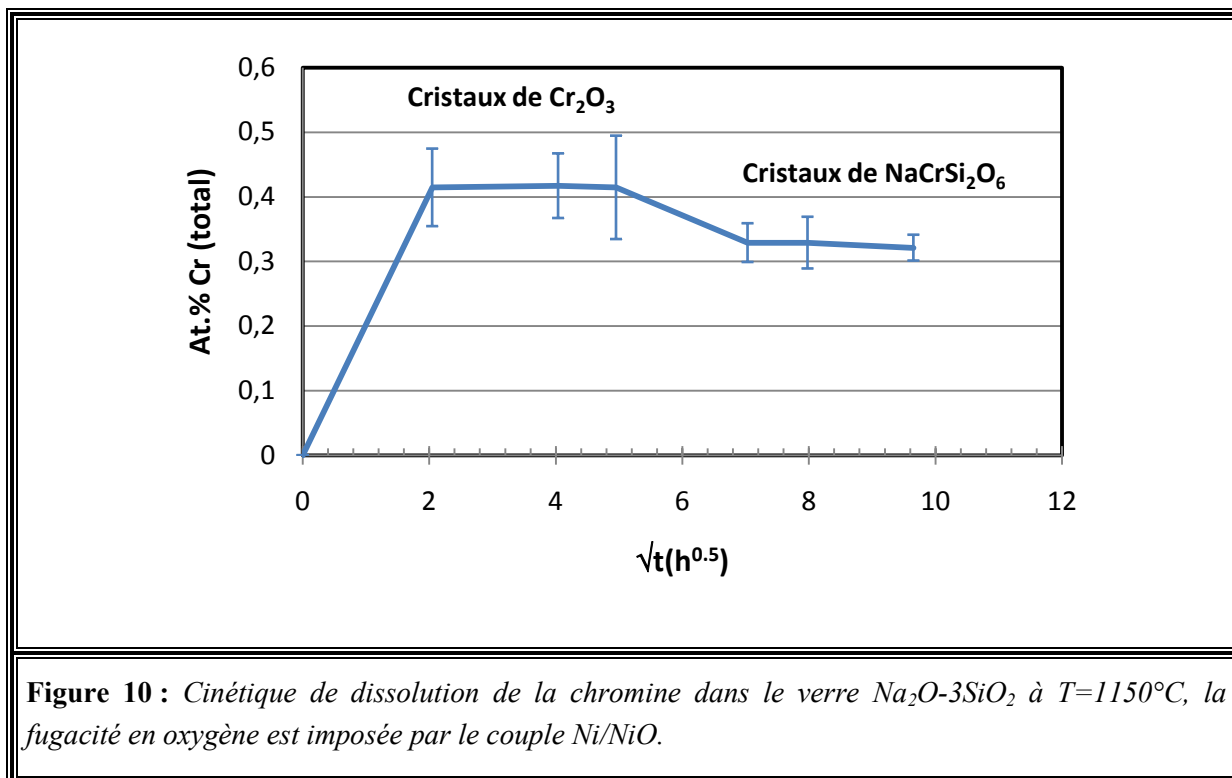


Figure 10 : Cinétique de dissolution de la chromine dans le verre $Na_2O-3SiO_2$ à $T=1150^\circ C$, la fugacité en oxygène est imposée par le couple Ni/NiO.

Afin de s'assurer que la teneur en chrome dissous obtenue corresponde à l'équilibre de dissolution des cristaux de kosmochlor, des expériences de dissolution de cristaux de Cr_2O_3 dans un liquide sous-saturé en chrome et de reprécipitation de cristaux de kosmochlor à partir d'un liquide sursaturé en chrome ont été menées. Les conditions expérimentales retenues sont les suivantes : Température du bain $T=1150^\circ C$, atmosphère tamponnée par le couple redox Ni/NiO et composition du liquide étudié $Na_2O-3SiO_2$. Les expériences en sous-saturation ont été menées dans les considérations décrites précédemment. Les expériences en sursaturation ont été menées à partir d'un verre pré-équilibré avec une teneur en chrome dissous supérieure à la valeur à saturation attendue dans les conditions expérimentales retenues. Dans le cas présent, 3% massique de Cr_2O_3 ont été dissous dans le liquide $Na_2O-3SiO_2$ en traitant thermiquement le mélange pendant 30 minutes à $T=1250^\circ C$, sous air.

Les teneurs en chrome dissous dans le liquide ont été reportées sur la Figure 11 en fonction du temps de mise en équilibre. Les deux courbes représentant les valeurs de solubilité du chrome dans le liquide, obtenues soit par dissolution directe de cristaux de Cr_2O_3 , soit par reprécipitation, convergent vers une seule et même valeur. Cette valeur commune est atteinte après 24 heures de maintien en température. Après 50 heures de maintien à $1150^\circ C$, les cristaux de $NaCrSi_2O_6$ sont les seuls composés en équilibre avec le verre fondu.

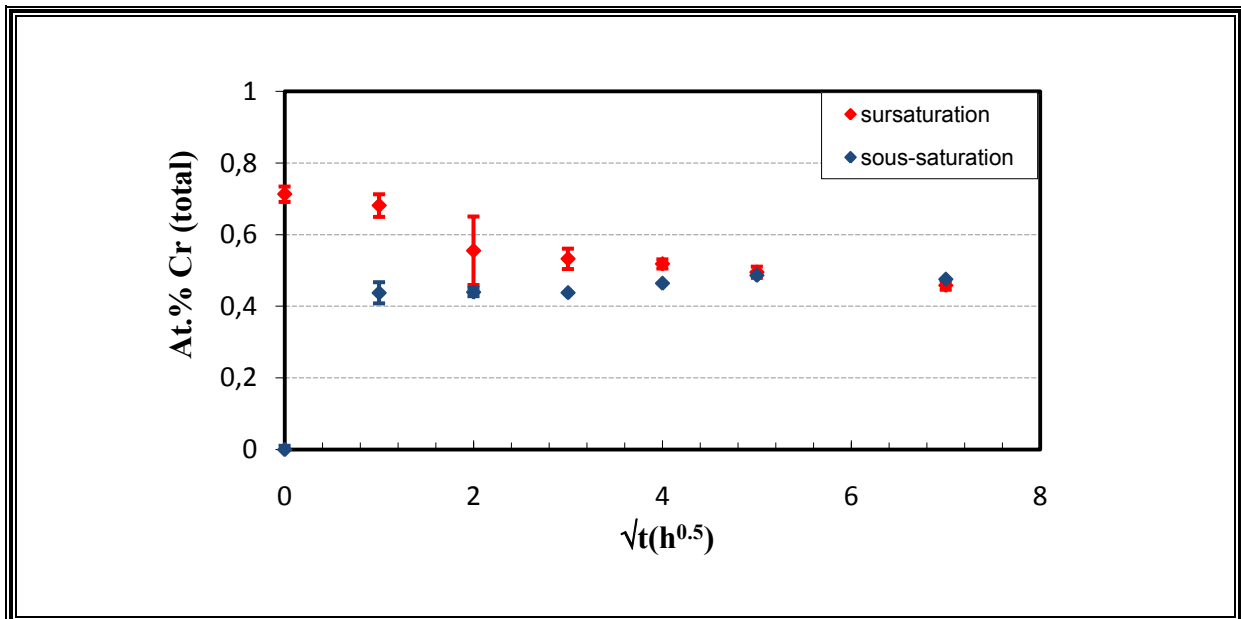


Figure 11 : Cinétique d'évolution de la solubilité du chrome dans le verre $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ en sous-saturation et en sursaturation de chrome dissous à 1150°C – $f\text{O}_2$ imposée par le couple Ni/NiO

3.2.3. Détermination de la température de stabilité de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$

Les résultats reportés ci-dessus indiquent clairement que, dans cette gamme de composition de verre, les liquides silicatés peuvent être en équilibre avec deux solides, $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ ou Cr_2O_3 , en fonction de la température. Chaque équilibre de dissolution correspond à un mécanisme particulier et à un domaine de température précis. Les limites de ces domaines peuvent être obtenues en reportant les valeurs de solubilité du chrome dissous dans le liquide silicaté de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ dans une représentation d'Arrhenius. Dans cette représentation, un changement de mécanisme de dissolution correspond à une rupture de pente ; deux domaines pour lesquels la variation de $\ln(\text{Cr})$ en fonction de $(1/T)$ est linéaire, sont mis en évidence sur la Figure 12. La série de températures inférieures à 1150°C correspond au domaine de stabilité des cristaux de kosmochlor ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$) en équilibre avec le liquide alors que le domaine de températures supérieures à 1175°C , correspond au domaine de stabilité des cristaux de Cr_2O_3 . Le point d'intersection des deux droites, décrivant la variation de la solubilité avec la température, correspond à la température de transition du mécanisme de dissolution attribué à une modification du solide en équilibre avec le liquide silicaté. Cette rupture de pente définit la température de transition entre le domaine de stabilité des cristaux de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ et de Cr_2O_3 dans le liquide. L'équation des deux droites reportées

CHAPITRE IV : Etude Cinétique [2008]

sur la Figure 12 permettent d'estimer cette température de transition à $1160^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ dans les conditions expérimentales retenues (verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ a fugacité en oxygène imposée par le tampon Ni/NiO).

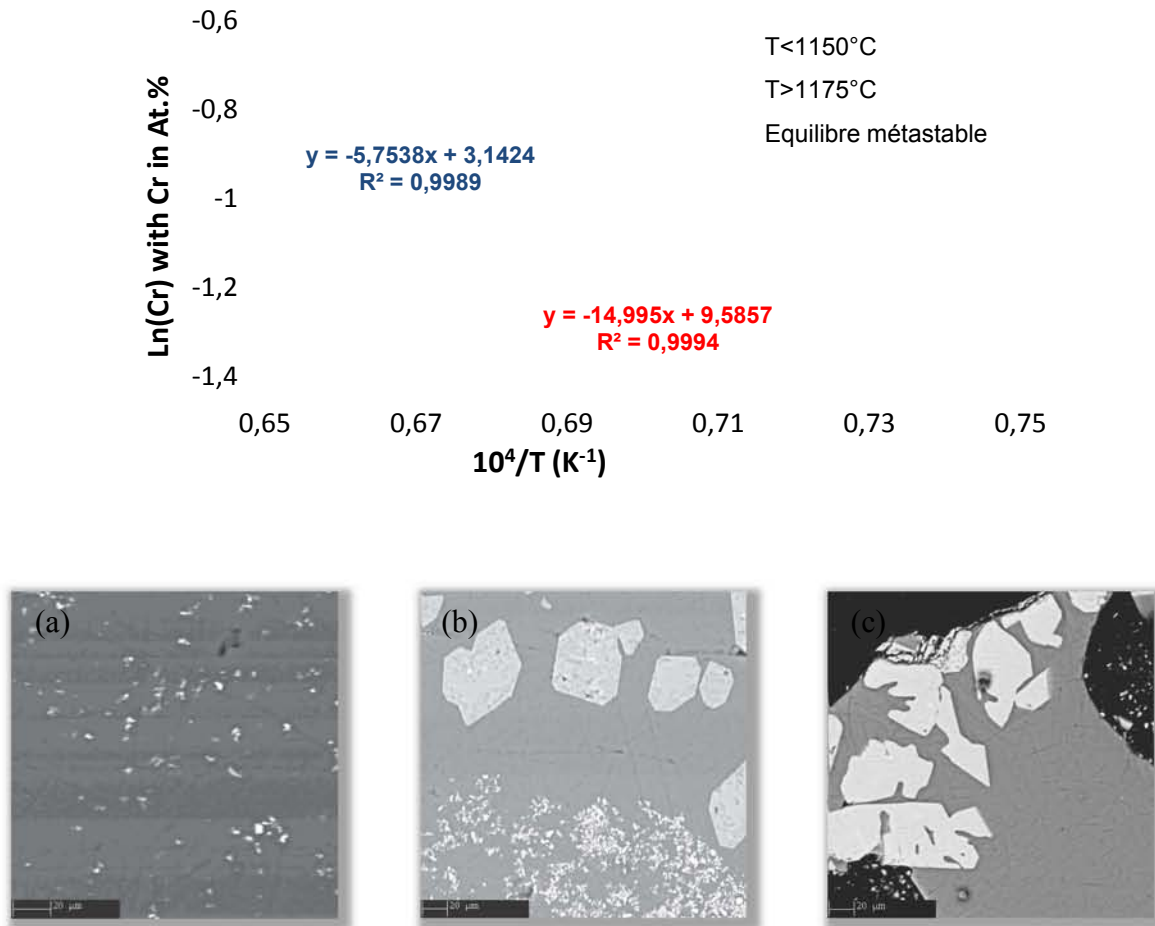


Figure 12 : Représentation Arrhenius des teneurs totales en chrome dissous dans le liquide de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ (atmosphère tamponnée par le couple Ni/NiO). La température de transition correspond à l'intersection des deux droites ($T = 1160^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$). Les micrographies MEB représentent les morphologies du verre :

- (a) En équilibre avec les cristaux de chromine (Cr_2O_3)
- (b) En équilibre métastable avec les cristaux de chromine (présence de kosmochlor)
- (c) En équilibre avec les cristaux de kosmochlor (transformation totale de la chromine)

Dans le domaine de stabilité du kosmochlor avec le liquide silicaté, une pseudo valeur de solubilité de la chromine dans le liquide peut être déterminée à partir des expériences menées à des temps courts (inférieures à 24 heures), dans les zones où la chromine est encore présente et non complètement transformée en kosmochlor (Figure 9a et Figure 10). Cette valeur de

solubilité de la chromine dans le liquide silicaté, portée en représentation Arrhenius (Figure 12), s'aligne parfaitement avec les points correspondants aux valeurs de la solubilité de la chromine déterminées pour les températures élevées ($T > 1175^\circ\text{C}$) et permet de prolonger la droite dans le domaine des températures inférieures à $T = 1160^\circ\text{C}$, dans lequel la chromine est métastable. Ce point est particulièrement intéressant car cela signifie qu'il est possible de prévoir, à partir de ces courbes, la valeur de la solubilité de la chromine (à des temps courts), même dans le domaine de métastabilité.

Enfin, l'ensemble de ces résultats expérimentaux permet de mettre clairement en évidence que les cristaux de kosmochlor ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$) sont en équilibre avec le liquide silicaté, de composition $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ ($x > 2,5$), en dessous de $T = 1160 \pm 15^\circ\text{C}$. Toutefois, lorsque les cristaux de Cr_2O_3 sont introduits initialement dans le liquide, leur transformation, par réaction avec le liquide, en kosmochlor débute après 16h d'incubation (3.2.2). Pendant cette durée, le solide Cr_2O_3 est métastable dans le liquide et les résultats expérimentaux permettent de déterminer une « pseudo » solubilité de Cr_2O_3 dans le milieu (Figure 12). En effet, la teneur en chrome dans le liquide en équilibre avec les cristaux de Cr_2O_3 , déterminée aux temps courts des courbes d'équilibres (Figure 10), est supérieure à celle mesurée dans le liquide en équilibre avec les cristaux de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, obtenue pour les temps longs de maintien en température. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la teneur en chrome dans les cristaux de Cr_2O_3 est supérieure à la teneur en chrome dans les cristaux de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ respectivement 40 et 10% molaire ou 66 et 22% massique. De ce fait, le coefficient de partage des espèces Cr(III) présentes dans le liquide et la chromine est supérieur au coefficient de partage des espèces Cr(III) entre le liquide et les kosmochlor. Par conséquent la teneur en espèces de Cr(III) présentes dans le liquide en équilibre avec la chromine est supérieure à la teneur en Cr(III) dans le liquide en équilibre avec les kosmochlor. Pour une fugacité en oxygène donnée, le rapport redox étant constant (propriété physico-chimique du liquide), la teneur en espèce de chrome oxydée ou réduite serait donc supérieure dans le liquide en équilibre avec la chromine que dans celui en équilibre avec les kosmochlor. Cela revient à dire que la teneur en chrome total est supérieure dans un liquide en équilibre avec la chromine que dans un liquide en équilibre avec les kosmochlor.

3.3. Composition de verre ($x > 4$)

L'étude de la solubilité de la chromine dans la partie du diagramme pseudo-binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (Figure 13), où le liquide est en équilibre avec la silice (variété tridimite attendue),

s'avère être moins délicate à réaliser. En effet, à température, la perte en oxyde de sodium par volatilisation ^[15-17] ne modifie pas la composition finale du liquide mais seulement les rapports volumiques entre les phases en présence (kosmochlor, tridimite et liquide). La composition du liquide reste inchangée pour une température donnée. Les résultats des expériences menées montrent que l'effet de la température reste comparable à celui décrit pour les compositions de verre $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ ($2,5 < x < 4$) : le kosmochlor est le solide qui est en équilibre avec le liquide en dessous de 1160°C alors qu'au dessus de cette température, la chromine est en équilibre avec le liquide. De plus, les deux phases sont en équilibre avec la tridimite cristallisée. En accord avec le diagramme de phases (Figure 13), la température contribue à modifier la composition du liquide qui est en équilibre avec la tridimite : plus la température est élevée, plus la composition du liquide est appauvrie en oxyde de sodium (Figure 13). Dans ce domaine de composition, la fugacité en oxygène n'a aucun effet sur les phases en équilibre.

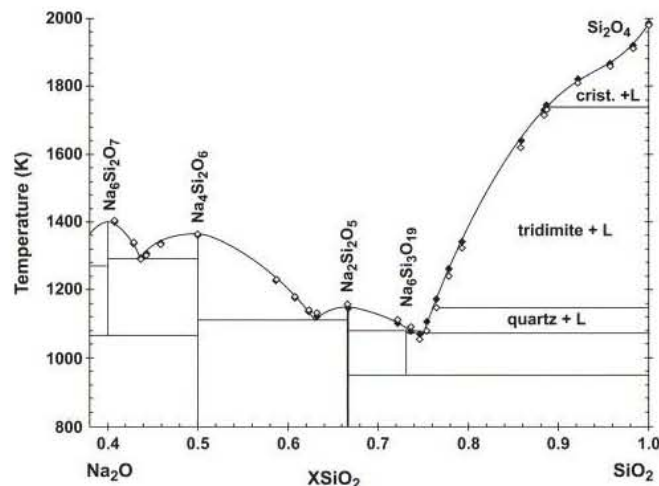


Figure 13 : Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ^[18]

L'étude cinétique de la solubilité de la chromine dans le verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-4,5\text{SiO}_2$ à 1185°C a été effectuée pour trois fugacités en oxygène. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 14. A cette température, l'équilibre est atteint après 4 heures de maintien en température quelle que soit la fugacité en oxygène imposée.

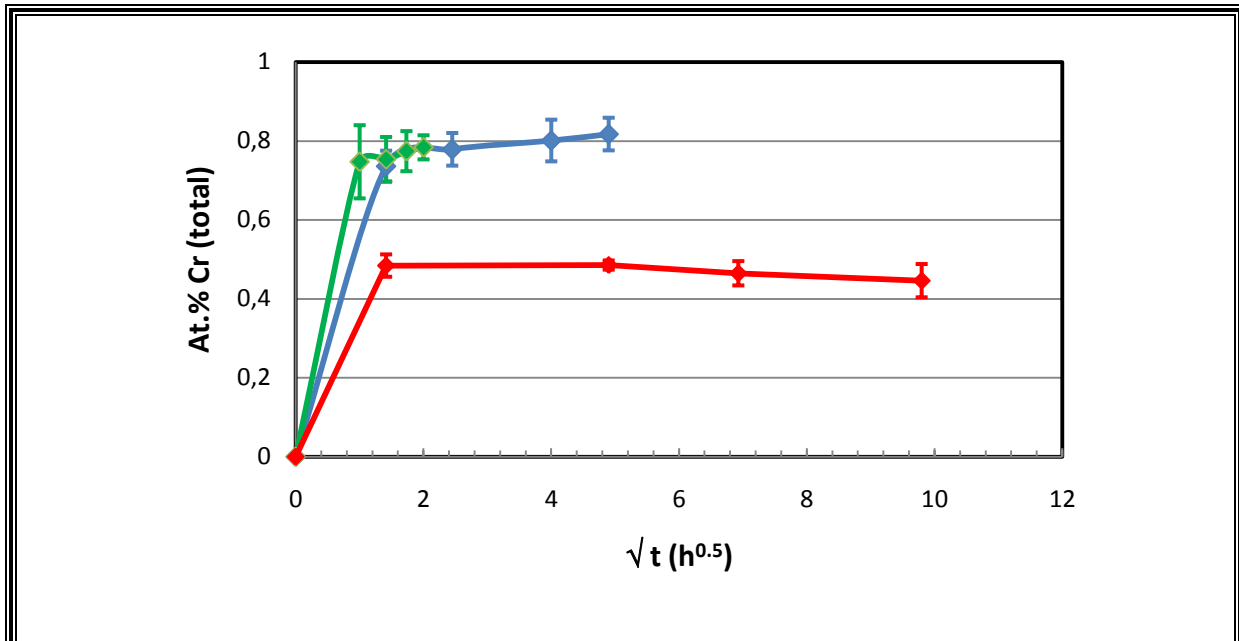


Figure 14 : Cinétique de dissolution de la chromine dans le système $Na_2O-4,25SiO_2$ à $1185^\circ C$ à trois différentes valeurs de fugacité en oxygène :

◆ : fO_2 air – ◆ : fO_2 imposée par le couple Ni/NiO – Vert : fO_2 imposée par le couple Fe/FeO

Dans cette gamme de compositions de verre, l'ajout du réservoir de verre au montage expérimental (III.2.2), n'est pas nécessaire pour contrôler la composition du liquide. Cependant, la recristallisation massive de la silice, causée par la forte volatilisation de l'oxyde de sodium pour les temps les plus longs, risque de réduire fortement la fraction volumique de liquide dans l'équilibre (liquide + SiO_2) et par conséquent, augmenter la fraction des cristaux de chromine dans le liquide. Ceci risque d'altérer fortement les analyses à la microsonde électronique, programmée pour analyser des fenêtres de $10\mu m$ exemptes de toute présence de cristaux de silice et de chromine. Pour cette raison, le bain de verre a été rajouté au montage expérimental afin de limiter cette volatilisation.

3.4. Conclusion partielle

Le mécanisme d'obtention de l'équilibre de solubilité de la chromine dans le système Na_2O-SiO_2 dépend fortement des paramètres expérimentaux (composition de verre, fugacité en oxygène environnante et température de maintien). La cinétique de mise en équilibre correspond à une succession de plusieurs phénomènes :

- Quand la bille de verre, pré équilibrée avec de la chromine, est portée à température, l'oxyde de chrome se dissout (Eq. 1) de façon homogène dans le verre fondu.

- Les espèces de Cr(III) présentes dans le verre fondu sont oxydées ou réduites par l'oxygène dissous dans le verre en équilibre avec la fugacité en oxygène imposée, mais les réactions décrites par les Eq. 2 et Eq. 3 sont cinétiquement limitées par la diffusion de l'oxygène dans le liquide.
- La diffusion de l'oxygène est directement liée à la viscosité du système. Par conséquent, la durée de mise en équilibre entre la chromine et le verre fondu est plus rapide à plus haute température ainsi que pour le verre les plus enrichis en oxyde de sodium.
- Le prolongement du traitement thermique, permet une meilleure diffusion de l'oxygène à travers tout l'échantillon de verre et conduit à l'oxydation ou à la réduction des espèces de Cr(III) en espèces de Cr(II) ou Cr(VI), jusqu'à obtention de l'équilibre imposé par les conditions redox.
- La formation des cristaux de pyroxènes est gouvernée par des mécanismes de nucléation / croissance dont la cinétique est limitée par les phénomènes d'agrégation, coalescence, murissement.

En fonction des conditions expérimentales imposées, plusieurs phases peuvent se trouver en présence dans le diagramme pseudo-ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CrO}_x$. On se propose pour la suite de cette étude d'étudier et d'établir ce système à l'équilibre en fonction de ces conditions expérimentales (température, composition de verre, fugacité en oxygène).

4. Equilibres thermodynamiques

4.1. Effet des modifications physico-chimiques sur la cristallisation des solides en équilibre avec le liquide

4.1.1. Modification de la fugacité en oxygène $f\text{O}_2$

L'étude de l'effet de la réduction de la fugacité en oxygène sur la cristallisation de Cr_2O_3 a été menée sur une bille verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ pré-équilibrée avec 3% massique de Cr_2O_3 à $T=1250^\circ\text{C}$, sous air. Dans ces conditions, la chromine est complètement dissoute dans le liquide et l'espèce de chrome prédominante est le Cr(VI). Cette bille de verre est récupérée puis introduite dans un creuset en graphite pour être portée à $T=1250^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes. Dans ces conditions, la fugacité en oxygène autour de la bille est réductrice, le Cr(VI) est réduit en Cr(III) et la solubilité totale du chrome dans le liquide diminue (paragraphe 1.3. du chapitre VI). La teneur en chrome dans le verre est supérieure à la limite de solubilité de la chromine qui précipite en bord de bille (Figure 15). Ceci conduit à une

croissance très rapide de cristaux de Cr_2O_3 , mise en évidence par leur morphologie aciculaire (Figure 15).

De plus, les cristaux de chromine recristallisés affichent une orientation préférentielle caractéristique d'une croissance contrainte sous un gradient thermique ou compositionnel^[19]. Dans le cas de l'expérience menée, le gradient induit est un gradient de $f\text{O}_2$: le cœur de la bille est riche en oxygène dissous alors que la bordure est appauvrie en oxygène dissous (par l'atmosphère environnante imposée). Aussi, il semble que la diffusion de l'oxygène dans le liquide soit le phénomène limitant la mise en équilibre du bain de verre avec l'atmosphère environnante. Ce point particulier semble à première vue en opposition avec les résultats reportés par Roskosz et al.^[20]. En effet, dans leurs travaux dédiés à la solubilité du fer dans les liquides silicatés, ces auteurs montrent qu'il n'existe pas de gradient redox Fe(II)/Fe(III) au sein d'une même bille et que seul le paramètre « température » contribue aux changements de redox.

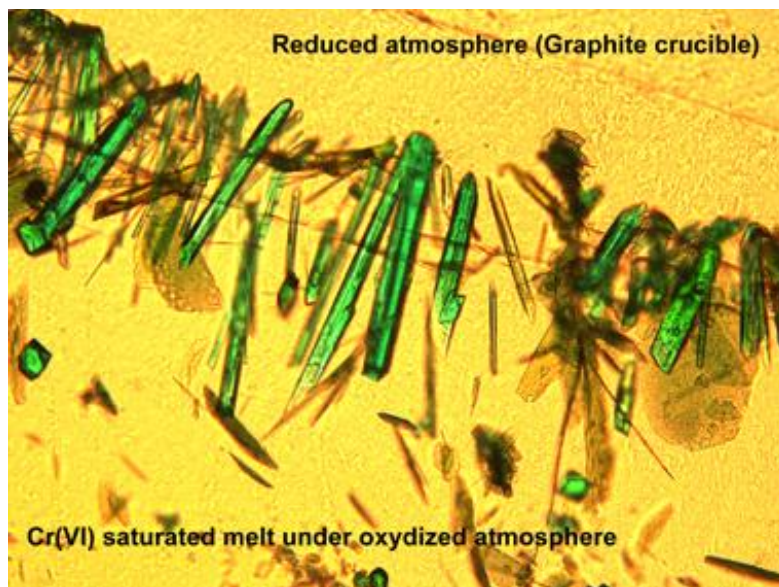
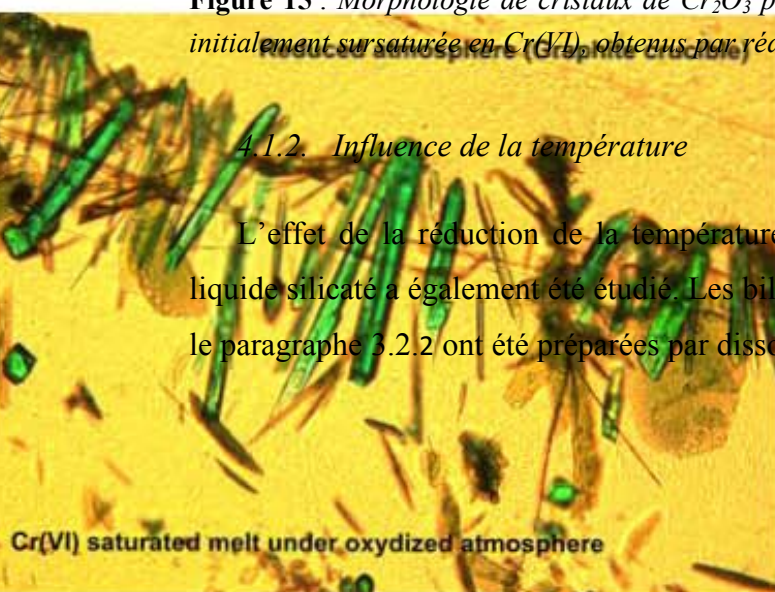


Figure 15 : Morphologie de cristaux de Cr_2O_3 précipités dans le verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ initialement sursaturée en Cr(VI), obtenus par réduction rapide de la $f\text{O}_2$

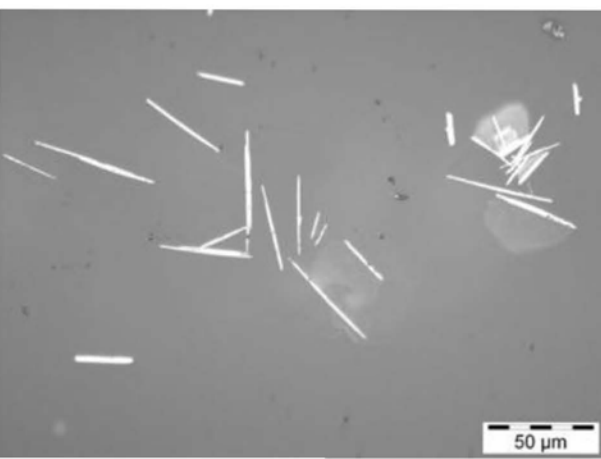
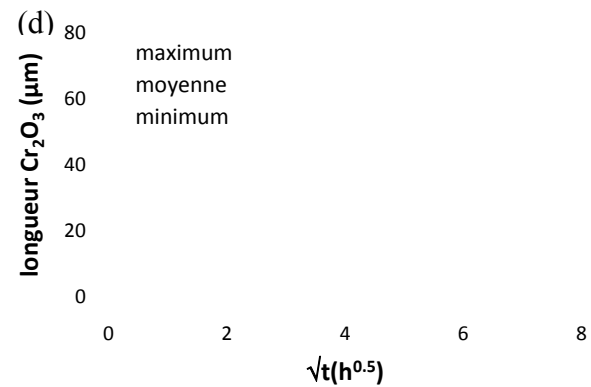
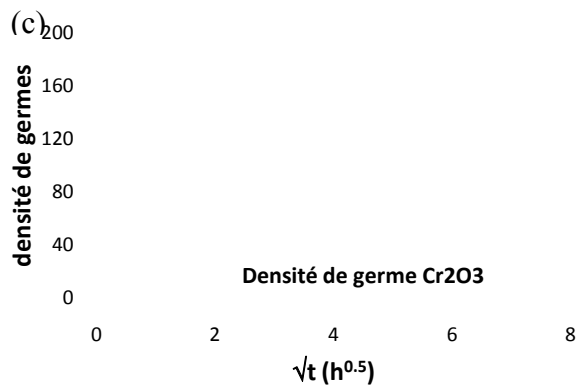
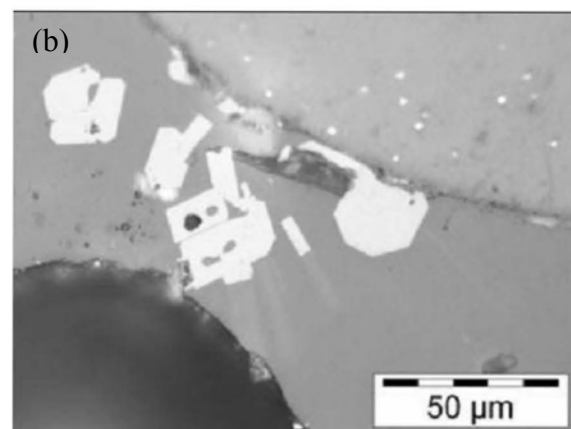
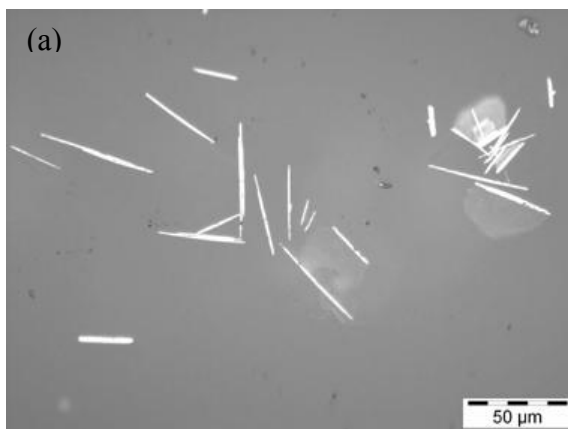
4.1.2. Influence de la température

L'effet de la réduction de la température sur la nature des phases en équilibre avec le liquide silicaté a également été étudié. Les billes de verre sursaturées en chrome utilisées dans le paragraphe 3.2.2 ont été préparées par dissolution totale de la chromine dans le verre $\text{Na}_2\text{O}-$



CHAPITRE IV : Etude Cinétique [2008]

3SiO_2 à $T=1250^\circ\text{C}$. Ces billes de verre ont été ensuite portées à $T=1150^\circ\text{C}$ sous atmosphère contrôlée par le tampon Ni/NiO. La quantité et la morphologie des cristaux de Cr_2O_3 et de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ observés dans le verre après des traitements de 1, 4, 9, 16, 25 et 49 heures ont systématiquement été déterminées et rassemblées sur la Figure 16. La nucléation des cristaux de chromine est très rapide et le nombre de germes atteint un maximum après environ 9 heures (Figure 16c). Leurs formes en plaquettes (Figure 16a) est caractéristique d'une croissance cristalline à partir d'un liquide sursaturé. Ensuite, la densité des cristaux de Cr_2O_3 diminue avec la durée de maintien et la taille moyenne de ces cristaux augmente (Figure 16d), ce qui est typique d'un mûrissement de grain.



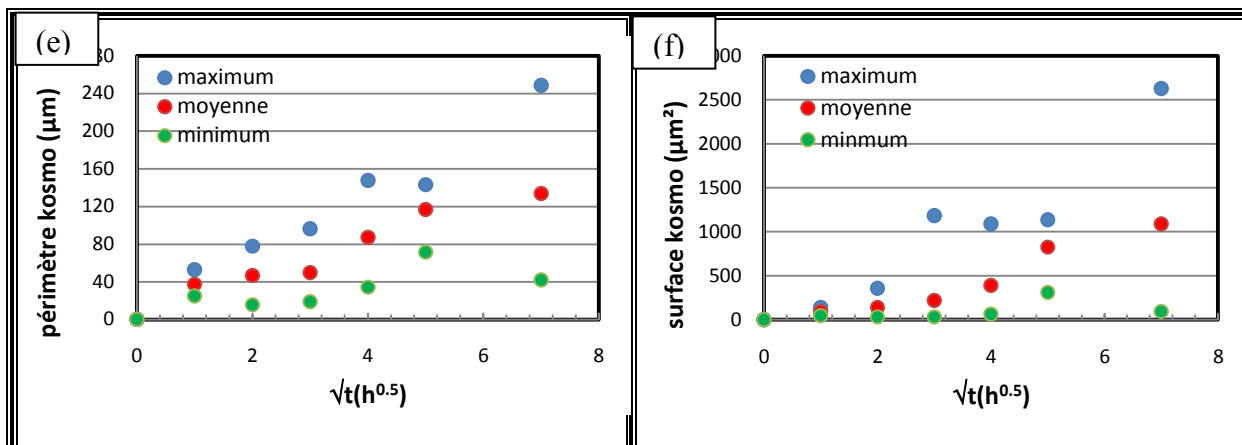


Figure 16 : Données relatives à la germination – croissance des cristaux de Cr_2O_3 et de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ dans le liquide de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$, $T=1150^\circ\text{C}$ – $f\text{O}_2$: Ni/NiO.

- (a) Morphologie des germes de Cr_2O_3 recristallisés
- (b) Morphologie des germes de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ recristallisés
- (c) Densité des germes Cr_2O_3 recristallisés
- (d) Longueur cristalline de Cr_2O_3 recristallisé
- (e) Périmètre des cristallites de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ recristallisés
- (f) Surface des cristallites de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ recristallisés

Le nombre total de cristaux de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ dans le liquide est beaucoup plus difficile à déterminer. En effet, les cristaux de kosmochlor croissent très rapidement (Figure 16b) et comme leur densité est supérieure à celle du liquide, ils sédimentent rapidement dans le bas de la bille de verre. Ils sont généralement concentrés dans cette partie de l'échantillon. Par conséquent, leur distribution sur une section métallographique ne peut pas être considérée comme représentative de tout l'échantillon. Cependant, les données expérimentales reportées sur la Figure 16f indiquent que la taille de ces cristaux prend rapidement de l'importance (plusieurs dizaines de μm de périmètre (Figure 16e)).

L'ensemble de ces données corrobore les conclusions données à la fin de la partie 3.2 et viennent les compléter :

- La difficulté de formation des cristaux de kosmochlor a été démontrée de deux manières différentes, en atteignant l'équilibre par sous-saturation puis par sursaturation. Dans les deux cas, la phase $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ présente un retard à la nucléation et une croissance explosive caractéristique de la formation des pyroxènes ^[11, 14].
- La sursaturation du liquide en chrome dissous est compensée par la précipitation rapide des cristaux de Cr_2O_3 . Ces cristaux sont ensuite transformés en cristaux de $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ qui constituent la phase solide en équilibre avec le liquide dans les

conditions de l'étude, apportant ainsi une preuve supplémentaire de l'aspect métastable de l'équilibre de solubilité de la chromine dans les bains $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ ($x > 2.5$) à $T < 1160^\circ\text{C}$.

4.2. Domaines de stabilité des phases solides en équilibre avec le liquide

Les différentes phases solides contenant du chrome (Na_2CrO_4 , Cr_2O_3 et $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$) en équilibre avec les liquides du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ont toutes été mises en évidence. Leur nature dépend de la composition du binaire, de la température et de la fugacité en oxygène imposée au système. Leur domaine de stabilité respectif est représenté sur le schéma reporté à la Figure 17.

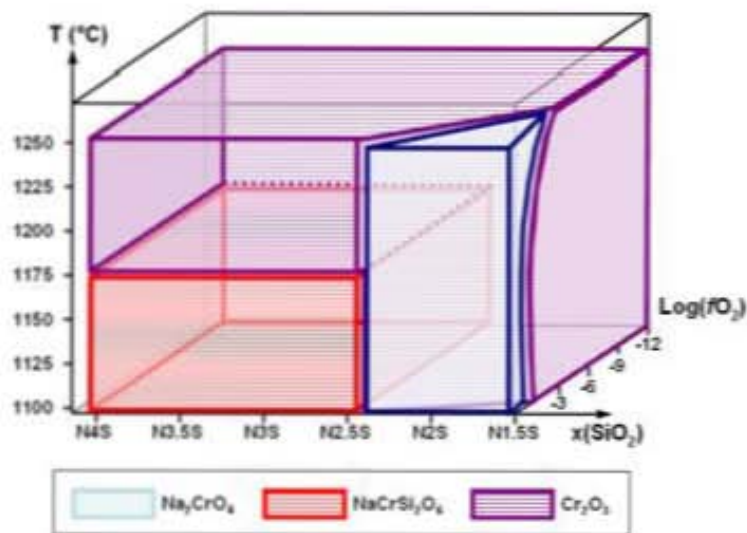


Figure 17 : Représentation schématique des domaines de stabilité des différentes phases solides en équilibre avec le verre fondu $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, en fonction de la composition de verre, de la température et de la fugacité en oxygène

4.3. Détermination du diagramme pseudo ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Le diagramme pseudo ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ a pu être établi dans le domaine riche en SiO_2 en tenant compte de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude. Deux coupes isothermes représentatives ont été choisies pour la description du diagramme d'équilibre, à $T=1150^\circ\text{C}$ et $T=1250^\circ\text{C}$. Elles sont respectivement reportées sur la Figure 18a et la Figure 18b.

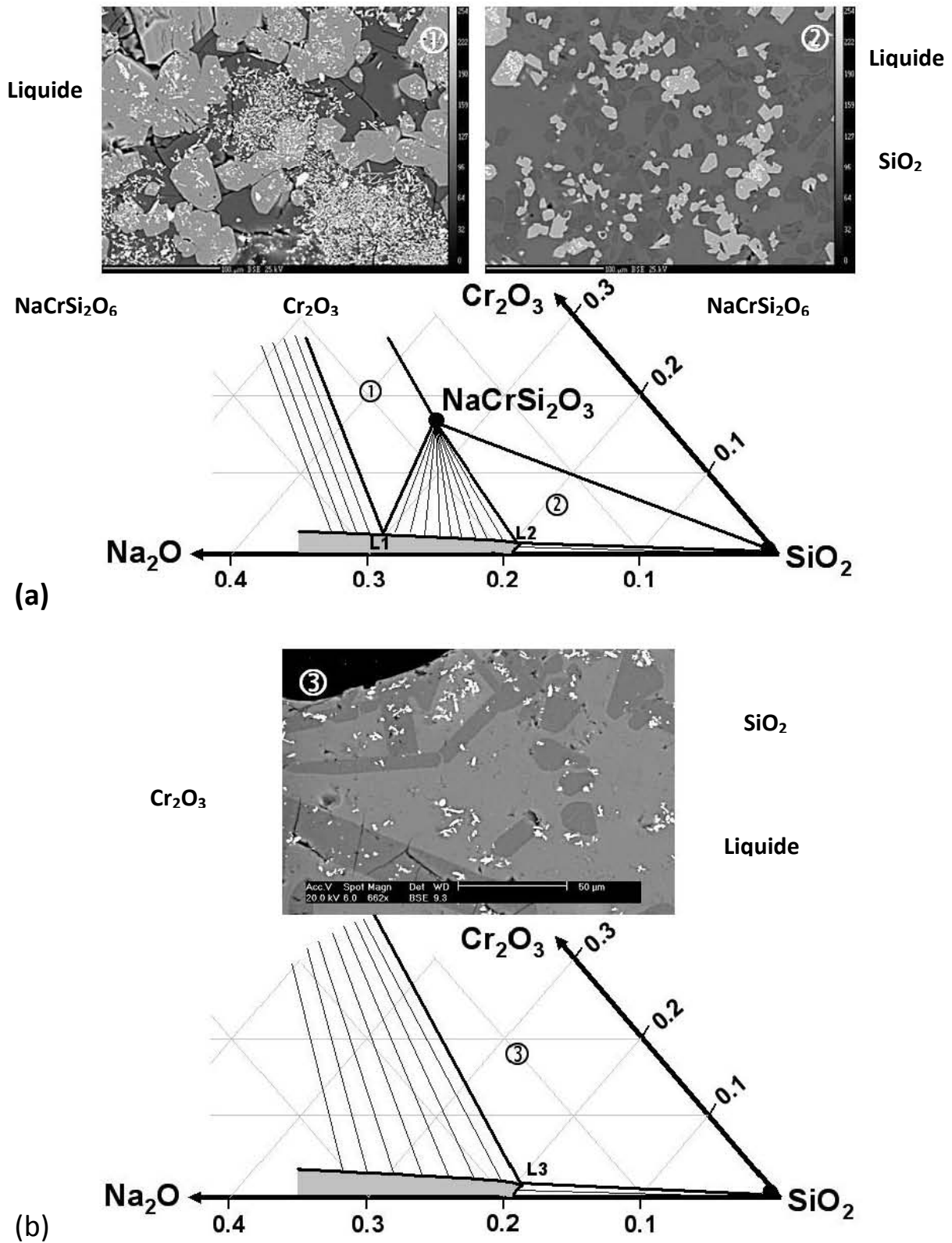


Figure 18 : Diagramme de phase pseudo ternaire $Na_2O-SiO_2-Cr_2O_3$

(a) $T < 1160^\circ C$ – (b) $T > 1160^\circ C$

Le diagramme de phase établi pour les températures inférieurs à $T=1160^{\circ}\text{C}$ ($\pm 15^{\circ}\text{C}$) (Figure 18a) met en évidence la présence du composé $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, une phase liquide $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ enrichie en oxyde de chrome et trois domaines triphasés distincts :

- $\text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaCrSi}_2\text{O}_6$
- $\text{L}_1 + \text{NaCrSi}_2\text{O}_6 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
- $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 + \text{L}_2$

Pour ce dernier équilibre triphasé, on constate la présence de quelques résidus de cristaux chromine. Ces cristaux ne sont pas en contact avec le verre. De ce fait, ils ne sont pas en équilibre dans le système. Il s'agit de cristaux sub-microscopiques de chromine piégés dans des cristaux microscopiques de kosmochlor qui n'ont pas été au contact du liquide pour réagir.

Pour les températures supérieures à $T=1160^{\circ}\text{C}$ ($\pm 15^{\circ}\text{C}$), la phase $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (kosmochlor) n'est plus stable. Le diagramme de phases établi à 1250°C (Figure 18b) est représentatif de ce domaine de températures. Il montre l'existence d'un seul domaine triphasé correspondant à l'équilibre $\text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{L}_3$. Les équilibres biphasés (liquide + SiO_2) ou (liquide + Cr_2O_3) permettent de décrire le reste du diagramme de phases.

5. Conclusions

L'objectif majeur du travail présenté dans ce chapitre était de déterminer la durée minimale de maintien en température, nécessaire à l'obtention de l'équilibre entre la chromine (Cr_2O_3) et le liquide fondu du système ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) dans le but de déterminer la limite de solubilité du chrome dans le liquide. Les résultats présentés montrent clairement que les deux paramètres qui contrôlent essentiellement la cinétique de dissolution de la chromine dans le liquide silicaté sont la diffusion de l'oxygène et la formation des kosmochlor dans le liquide silicaté. La diffusion de l'oxygène dans le liquide est limitée par la viscosité du liquide qui dépend de la température et de la composition du verre. La formation des kosmochlor obéit à des mécanismes de nucléation/croissance gérés par des phénomènes d'agglomération et de coalescence des cristaux de chromine suivie par la nucléation des cristaux de kosmochlor qui croissent rapidement.

La composition des phases solides (CrO_3 , Cr_2O_3 , $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ et SiO_2) en équilibre dans le système pseudo ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ régissent aussi la cinétique de la mise en équilibre. En effet, si quelques minutes suffisent pour atteindre l'équilibre dans la partie du diagramme

où les cristaux de chromine constituent la phase solide stable en équilibre avec le liquide ($T > 1160^{\circ}\text{C}$ ou $x < 2,5$), plusieurs heures seront nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique dans le domaine de stabilité de la phase kosmochlor ($T < 1160^{\circ}\text{C}$ et $x > 2,5$).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Murata, T.; Torisaka, M.; Takebe, H.; Morinaga, K., «*Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 220, (2-3), 139-146.
2. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P., «*Comparison between high temperature UV-visible spectroscopy and electrochemistry for the in situ study of redox equilibria in glass-forming melts*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 224, (3), 216-224.
3. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P., «*Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 211, (1-2), 95-104.
4. Claes, P.; Duveiller, P.; Tilquin, J. Y.; Glibert, J., «*In situ electrochemical and spectrophotometric investigation of the oxygen pressure dependence of the [Cr(VI)]/[Cr(III)] ratio in a borosilicate melt*». *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1996**, 100, (9), 1479-1483.
5. Russel, C.; von der Gonna, G., «*The electrochemical series of elements in the Na₂O-2SiO₂ glass melt*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 260, (1-2), 147-154.
6. Nath, P.; Douglas, R. W., «*Cr³⁺-Cr⁶⁺ equilibrium in binary alkali silicate glasses*». *Phys. Chem. Glasses* **1965**, 6, (6), 197-202.
7. Schreiber, H. D.; Kochanowski, B. K.; Schreiber, C. W.; Morgan, A. B.; Coolbaugh, M. T.; Dunlap, T. G., «*Compositional dependence of redox equilibria in sodium silicate glasses*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, 177, 340-346.
8. Caplan, D.; Cohen, M., «*Cathodic Reduction of Oxide Scales on Cr and Fe-25 Cr Alloy*». *Journal of The Electrochemical Society* **1961**, 108, (11), 1005-1008.
9. von der Gonna, G.; Russel, C., «*Diffusivity of various polyvalent elements in a Na₂O-2SiO₂ glass melt*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 261, (1-3), 204-210.
10. Stearns, C. A.; Miller, R. A.; Kohl, F. J.; Fryburg, G. C., «*Investigation of the formation of gaseous sodium sulfate in a doped methane-oxygen flame*». *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1145-1146.
11. Kirkpatrick, R. J.; Kuo, L.-C.; Melchior, J., «*Crystal growth in incongruently-melting compositions; programmed cooling experiments with diopside*». *American Mineralogist* **1981**, 66, (3-4), 223-241.
12. Tsuchiyama, A., «*Crystallization kinetics in the system CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₈: the delay in nucleation of diopside and anorthite*». *American Mineralogist* **1983**, 68, (7-8), 687-698.
13. Kirkpatrick, R. J.; Robinson, G. R.; Hays, J. F., «*Kinetics of crystal growth from silicate melts: Anorthite and diopside*». *J. Geophys. Res.* **1976**, 81, (32), 5715-5720.
14. Kouchi, A.; Sugawara, Y.; Kashima, K.; Sunagawa, I., «*Laboratory growth of sector zoned clinopyroxenes in the system CaMgSi₂O₆-CaTiAl₂O₆*». *Contributions to Mineralogy and Petrology* **1983**, 83, (1-2), 177-184.
15. Kruithof, A. M.; M., L. G. C. In *The volatilization of glass*», Symposium sur la fusion verre, Brussels, Belgium, October 6-10, 1958; Brussels, Belgium, **1958**; pp 515-27.

16. Matousek, J., «*Volatilisation of volatile glass components*». *Glass international* **1992**, 75-76.
17. Tsuchiyama, A.; Nagahara, H.; Kushiro, I., «*Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules*». *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1981**, 45, (8), 1357-1367.
18. Halter, W. E.; Mysen, B. O., «*Melt speciation in the system Na₂O-SiO₂*». *Chemical Geology* **2004**, 213, (1-3), 115-123.
19. Faure, F.; Arndt, N.; Libourel, G., «*Formation of spinifex texture in komatiites: An experimental study*». *Journal of Petrology* **2006**, 47, (8), 1591-1610.
20. Roskosz, M.; Toplis, M. J.; Neuville, D. R.; Mysen, B. O., «*Quantification of the kinetics of iron oxidation in silicate melts using Raman Spectroscopy: What is the role of oxygen diffusion?*». *American Mineralogist* **2008**, 93, in press.

Chapitre V
Chimie du chrome dans
les liquides silicatés

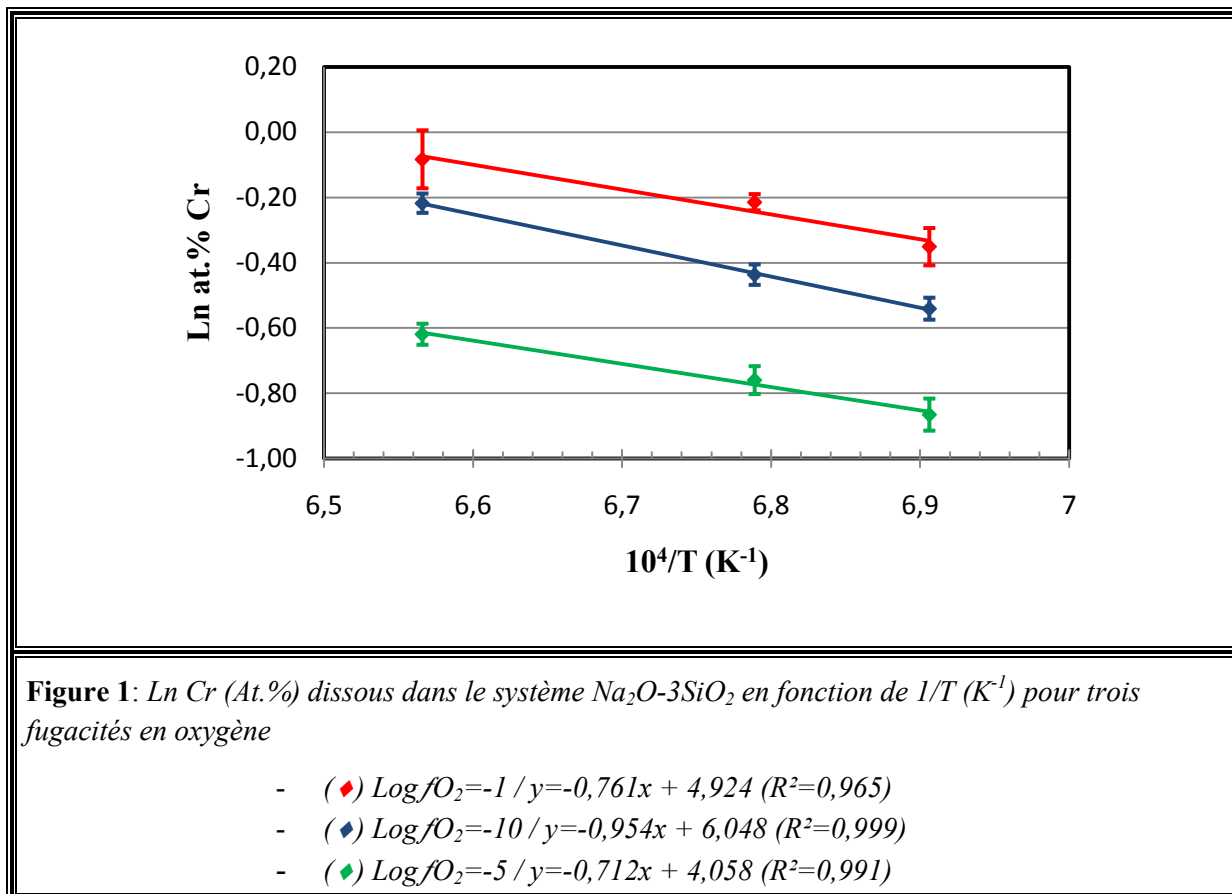
Ce chapitre est dédié à l'étude de la solubilité de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dans les liquides sodo-silicatés. L'étude cinétique, reportée au chapitre précédent, ayant permis de déterminer les conditions d'obtention de données de solubilité à l'équilibre, seules les valeurs à l'équilibre seront prises en compte. L'effet des différents paramètres expérimentaux (température, composition de verre et fugacité en oxygène) sera discuté. L'ensemble des données expérimentales sera ensuite utilisé pour décrire la chimie du chrome dans les liquides fondus du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, en se basant sur des réactions d'oxydoréduction et d'oxo-complexation régissant les phénomènes observés.

1. Influence des différents paramètres expérimentaux sur la solubilité de la chromine

La solubilité de l'oxyde de chrome dans les liquides sodo-silicatés a été étudiée en fonction de la température ($1100 \leq T \leq 1250^\circ\text{C}$), de la fugacité en oxygène ($-15 \leq \log f_{\text{O}_2} \leq -0.61$) et de la composition du verre dans le système $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ ($1.5 \leq x \leq 4$). Chaque paramètre, considéré indépendamment, modifie la teneur en chrome dissous dans le système.

1.1. Influence de la température

Les valeurs des teneurs en chrome total dissous dans le verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ sont représentées sur la Figure 1 où l'on a porté le logarithme népérien de la teneur totale en chrome dissous Cr (At.%) en fonction de l'inverse de la température $1/T(\text{K}^{-1})$ pour trois fugacités en oxygène ($\log f_{\text{O}_2} = -1, -5, -10$), correspondant respectivement aux milieux oxydé, réduit et fortement réduit.



Les résultats portés sur la Figure 1 indiquent que, quelle que soit la fugacité en oxygène imposée, la solubilité de l'oxyde de chrome dans le verre fondu varie avec la température selon une loi d'Arrhenius (Eq. 1) qu'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\text{Ln Cr(At. \%)} = \text{Ln}C - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \tag{Eq. 1}$$

Avec

- E_a: L'énergie d'activation
- R : La constante de Boltzmann
- T : La température en Kelvin
- C: Constante

On constate que la fugacité en oxygène n'influe pas sur la linéarité de la courbe mais seulement sur la valeur de pente des droites, autrement dit sur l'énergie d'activation.

1.2. Influence de la composition de verre

L'effet de la composition du liquide silicaté sur la solubilité de l'oxyde de chrome a été étudié à 1250°C pour deux différentes fugacités en oxygène représentatives des milieux oxydants ($\log f_{O_2} = -0.61$) et réducteurs ($\log f_{O_2} = -11$). Les variations de la teneur en chrome total dissous dans le verre fondu sont reportées sur la Figure 2 en fonction de x (rapport molaire SiO_2/Na_2O). Le paramètre x est inversement proportionnel à la teneur en oxyde de sodium dans le verre, il reflète la basicité du système. En atmosphère oxydante, la teneur totale en chrome dissous diminue avec la teneur en oxyde de sodium dans le verre alors que dans les milieux à faibles fugacités en oxygène (réduits), la solubilité de la chromine augmente avec la diminution de la teneur en oxyde de sodium.

Ce comportement est directement lié aux propriétés acido-basiques du verre. En effet, en milieu oxydant la solubilité augmente avec la basicité alors qu'en milieu réducteur, la solubilité augmente avec l'acidité du verre. Par conséquent, on peut affirmer que la nature chimique des espèces de chrome dissoutes en milieu oxydant est différente de la nature chimique des espèces de chrome dissoutes en milieu réducteur.

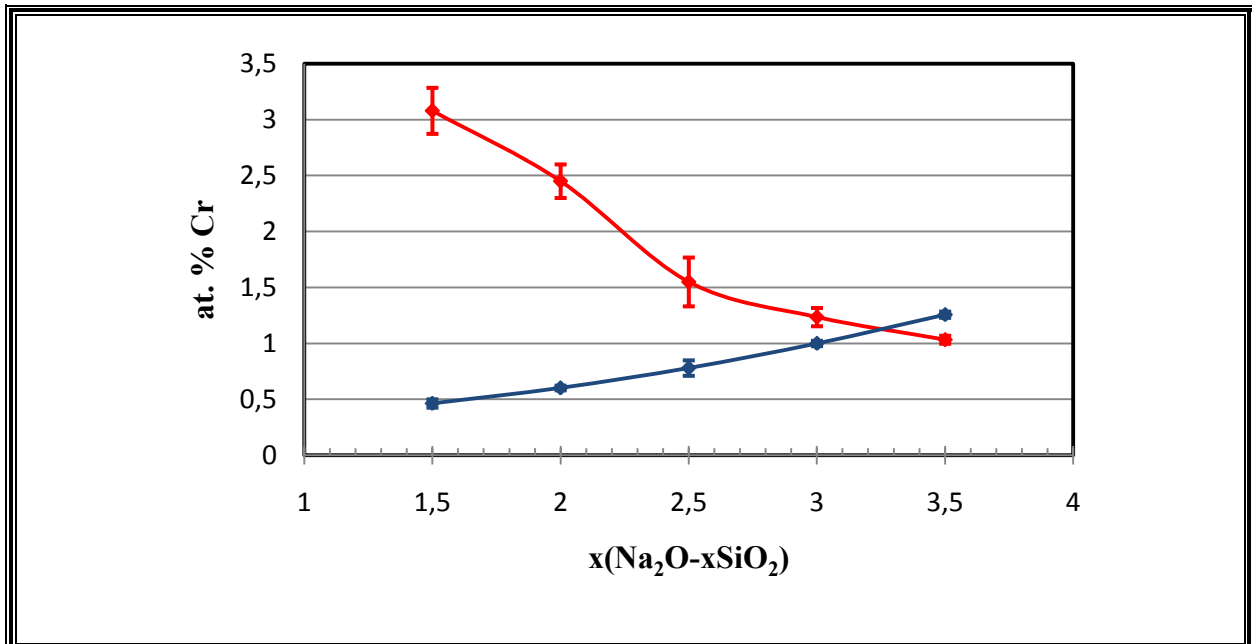


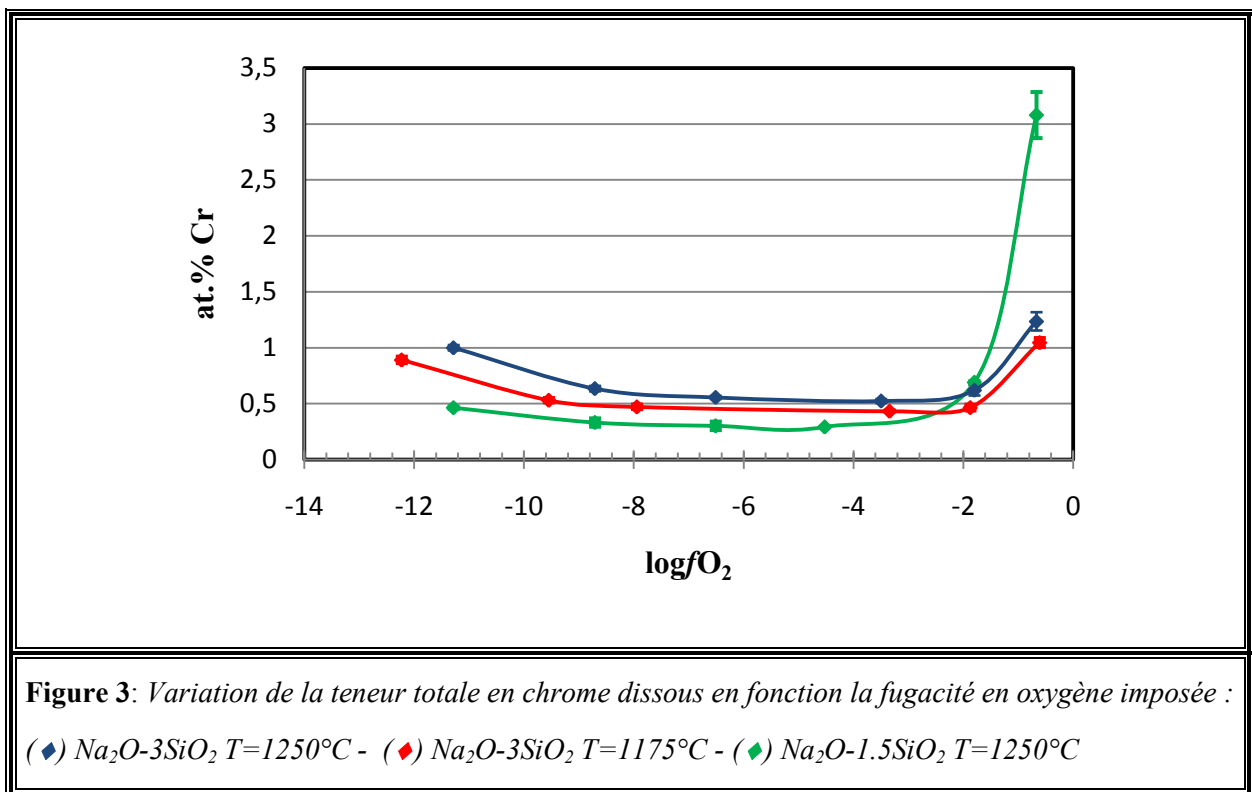
Figure 2: Variation de la teneur totale en chrome dissous à 1250°C en fonction de la composition du verre x (Na₂O-xSiO₂) pour deux différentes fugacités en oxygène :

- (♦) : Log f_{O₂} = -0.6 (Milieu oxydant)
- (◆) : Log f_{O₂} = -11 (Milieu réducteur)

1.3. Influence de la fugacité en oxygène

La Figure 3 montre l'effet de la fugacité en oxygène sur la teneur en chrome total dissous dans le verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ pour deux températures différentes (1175 et 1250°C) et dans le verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{SiO}_2$ à 1250°C. Les résultats obtenus corroborent ceux présentés dans la partie 1.1 et 1.2. En effet, la Figure 3 montre que pour un verre donné, une augmentation de la température conduit à une augmentation de la teneur totale en oxyde de chrome dissous, quelle que soit la valeur de la fugacité en oxygène imposée. Par ailleurs, dans les verres les plus riches en oxyde de sodium (basiques), la solubilité de la chromine (Cr_2O_3) est plus prononcée en milieu oxydant qu'en milieu réducteur alors que dans les verres à faibles teneurs en oxyde de sodium (verres acides), celle-ci augmente dans les milieux réducteurs.

Les courbes de solubilité de la chromine en fonction de la fugacité en oxygène reportées sur la Figure 3, présentent toutes la même allure générale, à savoir qu'il est possible de distinguer trois domaines de solubilité distincts. Chacun de ces domaines est caractérisé par une couleur caractéristique de l'échantillon obtenu après trempe et par une dépendance spécifique de la teneur totale en chrome dissous avec la ($f\text{O}_2$) :



- En milieu réduct, compris entre environ 10^{-14} et 10^{-7} , la solubilité de la chromine est d'autant plus élevée que la fugacité en oxygène (f_{O_2}) est faible. Les billes de verre après trempe, présentent une coloration bleu foncée.
- Dans le domaine de fugacité en oxygène (f_{O_2}) intermédiaire (10^{-7} à 10^{-3}), la solubilité de la chromine atteint sa valeur minimale et les billes de verre obtenues sont de coloration verte.
- Dans les conditions oxydantes, fugacité en oxygène supérieures à 10^{-3} , la teneur en chrome total dissous dans le liquide augmente avec l'augmentation de la f_{O_2} . Les billes de verre obtenues après trempe sont jaunes.

Des analyses UV-Vis complémentaires ont été conduites à température ambiante sur des échantillons sélectionnés. Trois billes de verre de composition $Na_2O-3SiO_2$, sous saturées en oxyde de chrome, ont été préparées dans trois milieux redox différents à $1250^{\circ}C$: sous air (f_{O_2} oxydante), sous tampon redox Ni/NiO $\log f_{O_2} = -6,5$ (f_{O_2} intermédiaire) et sous tampon redox Fe/FeO $\log f_{O_2} = -11,8$ (f_{O_2} réductrice). La dissolution complète des cristaux de Cr_2O_3 est systématiquement vérifiée après préparation de ces échantillons.

Les spectres UV-Vis obtenus sont reportés sur la Figure 4. Ces spectres sont suffisamment différents pour conclure à la présence de trois différentes espèces de chrome dissoutes dans le verre fondu. Les résultats obtenus par spectrométrie UV-Vis, corrélés avec la couleur des échantillons préparés et ceux des différents travaux disponibles dans la littérature ^[1-4], permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

- le chrome à la valence II est l'espèce prédominante en atmosphère réductrice ;
- le chrome est présent majoritairement à la valence III dans le domaine des fugacités en oxygène intermédiaires ;
- le Cr(VI) est l'espèce prédominante en atmosphère oxydante.

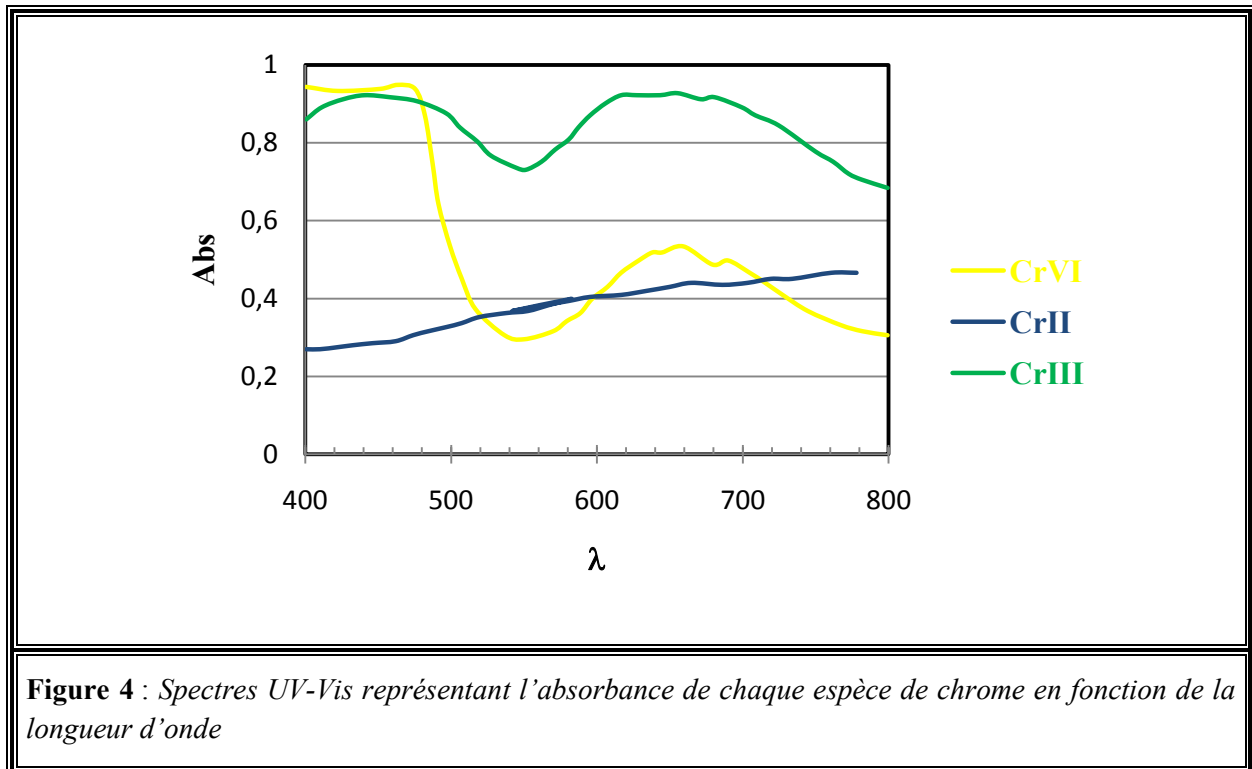


Figure 4 : Spectres UV-Vis représentant l'absorbance de chaque espèce de chrome en fonction de la longueur d'onde

La présence des trois valences du chrome sera prise en compte pour décrire et développer le modèle physicochimique adopté pour la caractérisation des différents phénomènes régissant la chimie du chrome dans les verres fondus.

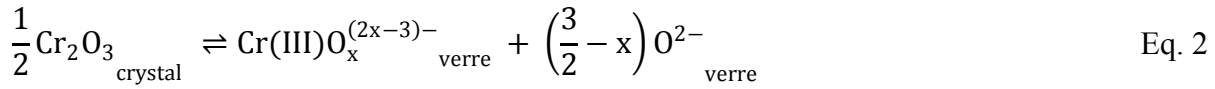
2. Modèle physicochimique

Les résultats expérimentaux obtenus seront discutés dans cette partie, en tenant compte des réactions d'oxydoréduction et d'oxo-complexations des différentes espèces de chrome dans le verre fondu.

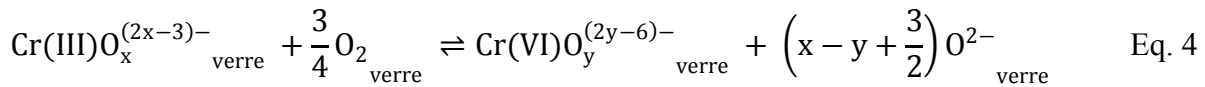
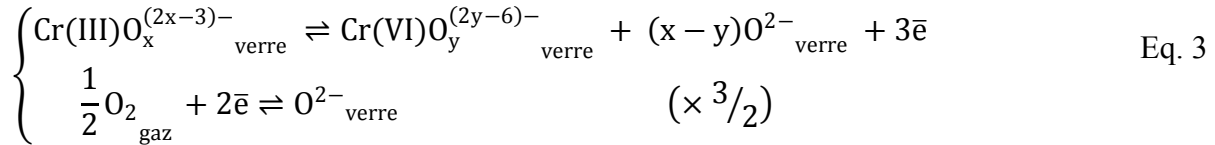
2.1. Réactions dans le verre fondu

Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent (IV.1), l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , au contact du verre fondu, se dissout *via* une réaction acide-base (Eq. 2) pour former un complexe de chrome à la valence (III). Suivant l'atmosphère imposée, la réaction de dissolution est suivie par une réaction d'oxydoréduction où les complexes de Cr(III) peuvent soit s'oxyder pour former des complexes de Cr(VI) suivant une réaction d'oxydation (Eq. 4), sous atmosphère oxydante, soit se réduire pour former des complexes de Cr(II) suivant une réaction de réduction (Eq. 6), sous atmosphère réductrice.

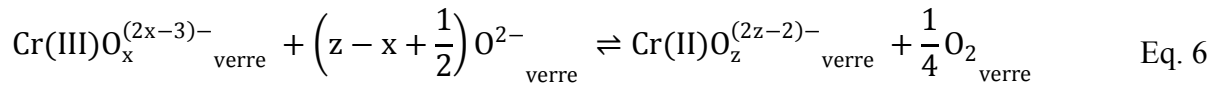
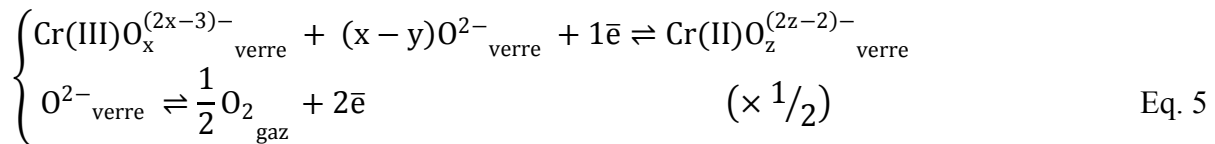
Réaction acide base



Réaction d'oxydation



Réaction de réduction



Les valeurs des constantes d'équilibre des réactions de dissolution, d'oxydation et de réduction sont données par :

$$K_d = a[\text{O}^{2-}]^{\left(\frac{3}{2}-x\right)} \cdot a[\text{Cr(III)}\text{O}_x^{(2x-3)-}] \quad \text{Eq. 7}$$

$$K_{\text{ox}} = \frac{a[\text{Cr(VI)}\text{O}_y^{(2y-6)-}] \cdot a[\text{O}^{2-}]^{\left(x-y+\frac{3}{2}\right)}}{a[\text{Cr(III)}\text{O}_x^{(2x-3)-}] \cdot f\text{O}_2^{3/4}} \quad \text{Eq. 8}$$

$$K_{\text{red}} = \frac{a[\text{Cr(II)}\text{O}_z^{(2z-2)-}] \cdot f\text{O}_2^{1/4}}{a[\text{Cr(III)}\text{O}_x^{(2x-3)-}] \cdot a[\text{O}^{2-}]^{\left(z-x+\frac{1}{2}\right)}} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec

$$a_i = \gamma_i \cdot \chi_i$$

Où a_i , γ_i et X_i représentent respectivement l'activité, le coefficient d'activité et la concentration de l'élément i .

Dans la suite du développement, nous allons nous intéresser aux équilibres de dissolution et d'oxydoréduction des différentes espèces de chrome dans le verre fondu. Pour simplifier la lecture, les notations Cr(II), Cr(III) et Cr(VI) seront attribuées respectivement aux complexes chrome aux valences (II, III, et VI).

L'écriture logarithmique des expressions des constantes d'équilibre décrites par les Eq. 7, Eq. 8 et Eq. 9 permet d'établir les équations suivantes :

$$\log \frac{[aCr(III)]}{[aCr(III)]} = \left(x - \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_d \quad \text{Eq. 10}$$

$$\log \frac{[aCr(VI)]}{[aCr(III)]} = \frac{3}{4} \log f O_2 - \left(x - y + \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_{ox} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\log \frac{[aCr(II)]}{[aCr(III)]} = -\frac{1}{4} \log f O_2 + \left(z - x + \frac{1}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_{red} \quad \text{Eq. 12}$$

Dans le verre fondu, les teneurs en ions polyvalents présents dans le liquide sont généralement faibles. Il en résulte que leur concentration est aussi très faible. Par conséquent, et conformément à la loi de Henry, leur activité peut être assimilée à leur concentration. Les Eq. 10, Eq. 11 et Eq. 12 deviennent alors :

$$\log [Cr(III)] = \left(x - \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_d \quad \text{Eq. 13}$$

$$\log \frac{[Cr(VI)]}{[Cr(III)]} = \frac{3}{4} \log f O_2 - \left(x - y + \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_{ox} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\log \frac{[Cr(II)]}{[Cr(III)]} = -\frac{1}{4} \log f O_2 + \left(z - x + \frac{1}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_{red} \quad \text{Eq. 15}$$

L'équilibre décrit par l'Eq. 13 exprime le logarithme décimal de la teneur en Cr(III) présent dans le verre en fonction de la composition du verre (le paramètre $a[O^{2-}]$ est régi par la composition de verre) et de la température (les paramètres K_d et $a[O^{2-}]$ sont fonction de la température). D'autre part, les Eq. 14 et Eq. 15 expriment respectivement le logarithme décimal des rapports $[Cr(VI)/Cr(III)]$ et $[Cr(II)/Cr(III)]$ en fonction de la fugacité en oxygène du milieu (fO_2), de la composition du verre ($a[O^{2-}]$) et de la température (fO_2 , $a[O^{2-}]$ et K).

Chaque partie des équations est directement liée à un paramètre expérimental (seulement la composition de verre ou la température pour l'Eq. 13 et fugacité en oxygène, composition de verre ou température pour les Eq. 14 et Eq. 15). En considérant chacun des paramètres indépendamment des autres, les Eq. 13, Eq. 14 et Eq. 15 peuvent être simplifiées :

- A température et composition de verre constantes, il vient :

$$\text{Log}[Cr(III)] = A \quad \text{Eq. 16}$$

$$\log \frac{[Cr^{VI}]}{[Cr^{III}]} = \frac{3}{4} \log f O_2 + B \quad \text{Eq. 17}$$

$$\log \frac{[Cr^{II}]}{[Cr^{III}]} = -\frac{1}{4} \text{Log} f O_2 + C \quad \text{Eq. 18}$$

Avec

$$A = \log K_d + \left(x - \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] \quad \text{Eq. 19}$$

$$B = \log K_{ox} - \left(x - y + \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] \quad \text{Eq. 20}$$

$$C = \log K_{red} + \left(z - x + \frac{1}{2}\right) \log a[O^{2-}] \quad \text{Eq. 21}$$

L'Eq. 16 indique que pour une température et une composition de verre données, la teneur en Cr(III) présent dans le verre fondu est constante. Par ailleurs, les équations Eq. 17 et Eq. 18 indiquent que les rapports Cr(n)/Cr(III) adoptent une variation linéaire en fonction de $\log f O_2$. Ainsi, en reportant le logarithme du rapport Cr(VI ou II) sur Cr(III) en fonction de la fugacité en oxygène, les coefficients directeurs des droites obtenues devraient être de (0,75) en milieu oxydant et de (-0,25) en milieu réducteur.

- A température et fugacité en oxygène constantes, il vient :

$$\text{Log}[Cr(III)] = \left(x - \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] + D \quad \text{Eq. 22}$$

$$\log \frac{[Cr^{VI}]}{[Cr^{III}]} = \left(y - x - \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] + E \quad \text{Eq. 23}$$

$$\log \frac{[Cr^{II}]}{[Cr^{III}]} = \left(z - x + \frac{1}{2} \right) \log a[O^{2-}] + F \quad \text{Eq. 24}$$

Avec

$$D = \log K_d \quad \text{Eq. 25}$$

$$E = \log K_{ox} + \frac{3}{4} \log f O_2 \quad \text{Eq. 26}$$

$$F = \log K_{red} - \frac{1}{4} \log f O_2 \quad \text{Eq. 27}$$

En accord avec les Eq. 22, Eq. 23 et Eq. 24, les variations de $\log[Cr(III)]$ et de $\log \left[\frac{Cr(III)}{Cr(n)} \right]$ (n=VI ou II) en fonction de $\log(a[O^{2-}])$ doivent être linéaires. Les valeurs des coefficients directeurs des droites obtenues représentent les expressions $(x-3/2)$ en dissolution, $(y-x-3/2)$ en oxydation et $(z-x+1/2)$ en réduction. Les paramètres x, y et z sont directement liés aux différents complexes de chrome formés, respectivement Cr(III), Cr(VI) et Cr(II).

Le développement considéré peut ainsi être vérifié en reportant les valeurs expérimentales de la teneur en Cr(III) et des rapports $[Cr(n)/Cr(III)]$ (n=II ou VI) en fonction des différents paramètres expérimentaux (activité en O^{2-} et/ou fugacité en oxygène). Parallèlement, les résultats expérimentaux relatifs à la dissolution des cristaux de Cr_2O_3 dans le verre fondu sont obtenus par analyses microsonde (EPMA). Ils ne permettent pas d'accéder directement à la teneur des différentes espèces de chrome présentes dans le verre fondu mais seulement à une teneur totale de chrome dissous qui englobe l'ensemble de ces espèces présentes dans le verre fondu (Eq. 28).

$$Cr(\text{tot}) = Cr(II) + Cr(III) + Cr(VI) \quad \text{Eq. 28}$$

Afin déterminer la contribution de chaque espèce de chrome, un modèle basé sur différentes hypothèses est proposé. Ce modèle sera vérifié *a posteriori*.

2.2. Détermination du rapport Redox

La réaction de dissolution décrite par l'Eq. 2 est une réaction acide base. Elle ne dépend que de la température et de la basicité des verres (teneur en ions oxydes alcalins), chaque composition de verre est caractérisée par son activité en O^{2-} . De plus, la concentration de l'élément polyvalent considérée comme étant relativement faible en comparaison avec la

concentration des ions oxydes libres, il est généralement admis que l'activité des O^{2-} reste constante en fonction de la fugacité en oxygène imposée lors d'une réaction d'oxydoréduction [5, 6]. Par ailleurs, des travaux dédiés à l'étude du coefficient de partage des espèces de chrome entre liquides silicatés et roches basaltiques attestent que le coefficient de partage du chrome à la valence III entre le liquide (de composition donnée) et le minéral (cristal de chrome en équilibre avec le liquide) reste constant en fonction de la fugacité en oxygène pour une température donnée [3, 7]. De ce fait, si la composition du minéral ne change pas en fonction de la fugacité en oxygène, la teneur en Cr(III) présente dans le liquide doit rester constante en fonction de la fugacité en oxygène pour une température et une composition données [3]. Tous ces éléments nous permettent de conclure que la teneur en Cr(III) dans le verre fondu peut être considérée comme étant indépendante de la fugacité en oxygène et demeure constante pour une température et une composition de verre données quelle que soit la (fO_2) environnante.

Les réactions décrites par les Eq. 4 et Eq. 5 dépendent non seulement de la basicité des verres mais également de la fugacité en oxygène imposée. Ainsi, une augmentation de la (fO_2) entraîne une augmentation de la concentration des espèces de Cr(VI), et une diminution de la (fO_2) conduit à une augmentation de la concentration des espèces de Cr(II).

Sur cette base, il devient possible de déterminer les teneurs des différentes espèces de chrome présentes dans le verre, en posant trois hypothèses :

- Chaque degré d'oxydation ne présente qu'un seul complexe dans le domaine de composition de verre et de fugacité en oxygène étudiés.
- La teneur en Cr(II) est négligeable en atmosphère oxydante et la teneur en Cr(VI) est négligeable sous atmosphère réductrice.
- Dans le domaine des fugacités en oxygène intermédiaires, les teneurs en Cr(II) et Cr(VI) sont faibles, voire négligeables, devant la teneur en Cr(III).

Ainsi, l'équation (Eq. 28) peut être réécrite en dissociant le domaine de fugacité en oxygène exploré en deux, domaine à atmosphère oxydante et domaine à atmosphère réductrice. La teneur en chrome totale s'écrit alors :

$$Cr(\text{tot}) = Cr(\text{III}) + Cr(\text{VI}) \quad (\text{milieu oxydant}) \quad \text{Eq. 29}$$

$$Cr(\text{tot}) = Cr(\text{III}) + Cr(\text{II}) \quad (\text{milieu réducteur}) \quad \text{Eq. 30}$$

En accord avec les hypothèses émises, le minimum de la courbe de solubilité reporté sur la Figure 5 représente la teneur en Cr(III) dissous dans le verre. Cette teneur en Cr(III) reste constante en fonction de la fugacité en oxygène imposée. L'augmentation de la teneur totale en Cr mesurée (Figure 5) est due à la contribution du Cr(VI), en milieu oxydant, et à la contribution du Cr(II) en milieu réducteur. La teneur de chaque espèce de chrome présente peut être déduite de la teneur en chrome total dissous dans le verre fondu. Ainsi, la teneur en Cr(III) étant fixée, les teneurs en Cr(VI) et Cr(II) peuvent être déduites des Eq. 31 et Eq. 32. La contribution de chaque espèce de chrome est reportée sur la Figure 5.

$$\text{Cr(VI)} = \text{Cr(tot)} - \text{Cr(III)} \quad (\text{En oxydation}) \quad \text{Eq. 31}$$

$$\text{Cr(II)} = \text{Cr(tot)} + \text{Cr(III)} \quad (\text{En réduction}) \quad \text{Eq. 32}$$

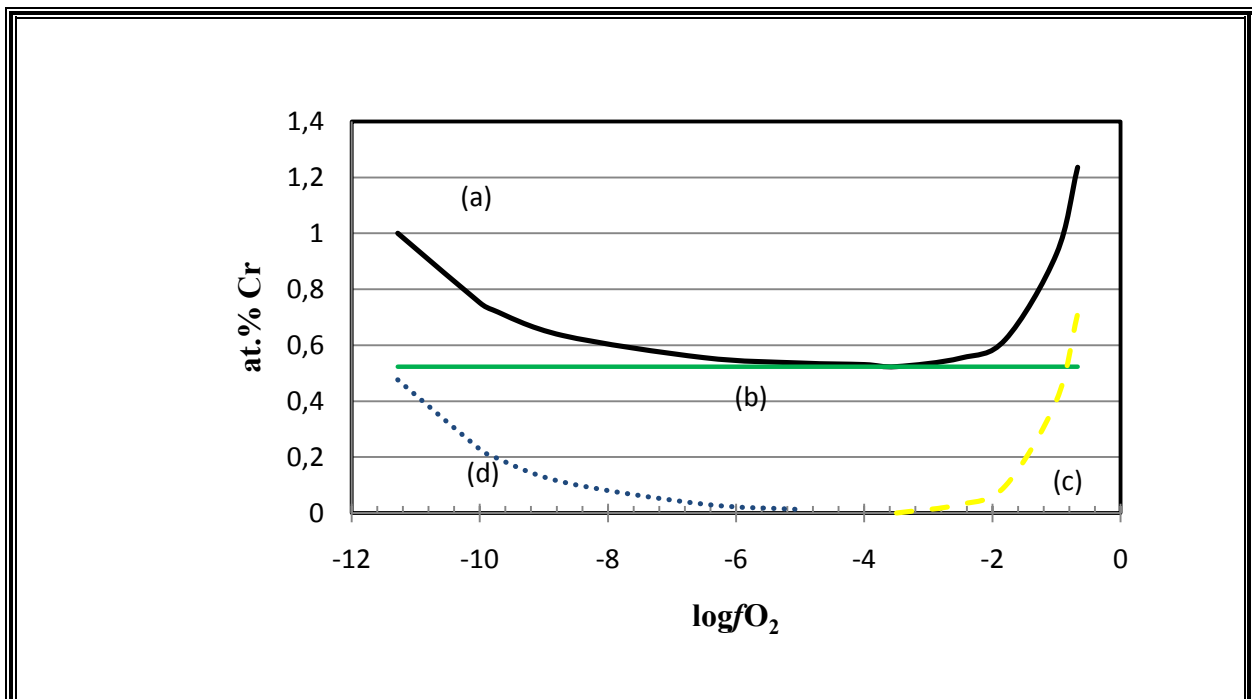


Figure 5 : Représentation des espèces de chrome dissous en fonction de la fugacité en oxygène dans le verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ à 1250°C :

- (a) Teneur en chrome total dissous
- (b) Teneur en Cr(III) qui reste constant en fonction de la $f\text{O}_2$.
- (c) Contribution de la teneur en Cr(VI) qui augmente avec l'augmentation de $f\text{O}_2$.
- (d) Contribution de la teneur en Cr(II) qui augmente avec la diminution de la $f\text{O}_2$.

La contribution de chaque espèce de chrome sera déterminée en fonction de la fugacité en oxygène pour une composition de verre et à une température données selon ce protocole. De cette manière, les rapports $\text{Cr}(n)/\text{Cr(III)}$ peuvent être déterminés systématiquement.

3. Influence des paramètres expérimentaux sur les paramètres redox

3.1. Influence de la fugacité en oxygène

Les valeurs du logarithme de la teneur en Cr(III) ainsi que les rapports Cr(n)/Cr(III) ont été portées en fonction du logarithme de la fugacité en oxygène pour le verre de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ à $T=1250^\circ\text{C}$ (Figure 6). Les résultats obtenus montrent une augmentation du rapport $[\text{Cr(II)}/\text{Cr(III)}]$ lorsque la $(f\text{O}_2)$ diminue et une augmentation du rapport $[\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}]$ avec l'augmentation de la $(f\text{O}_2)$ alors que la teneur en Cr(III) dans le liquide silicaté reste invariante en fonction de la fugacité en oxygène. La Figure 6 indique clairement qu'il existe une dépendance linéaire de paramètres $(\log[\text{Cr(III)}])$ et $\log[\text{Cr(n)}/\text{Cr(III)}]$ avec $\log f\text{O}_2$. Les pentes des droites obtenues sont en parfait accord avec les pentes théoriques de $(0, 3/4 \text{ et } -1/4)$ déduites des Eq. 16, Eq. 17 et Eq. 18. Cet accord constitue une validation du modèle proposé et des hypothèses avancées précédemment.

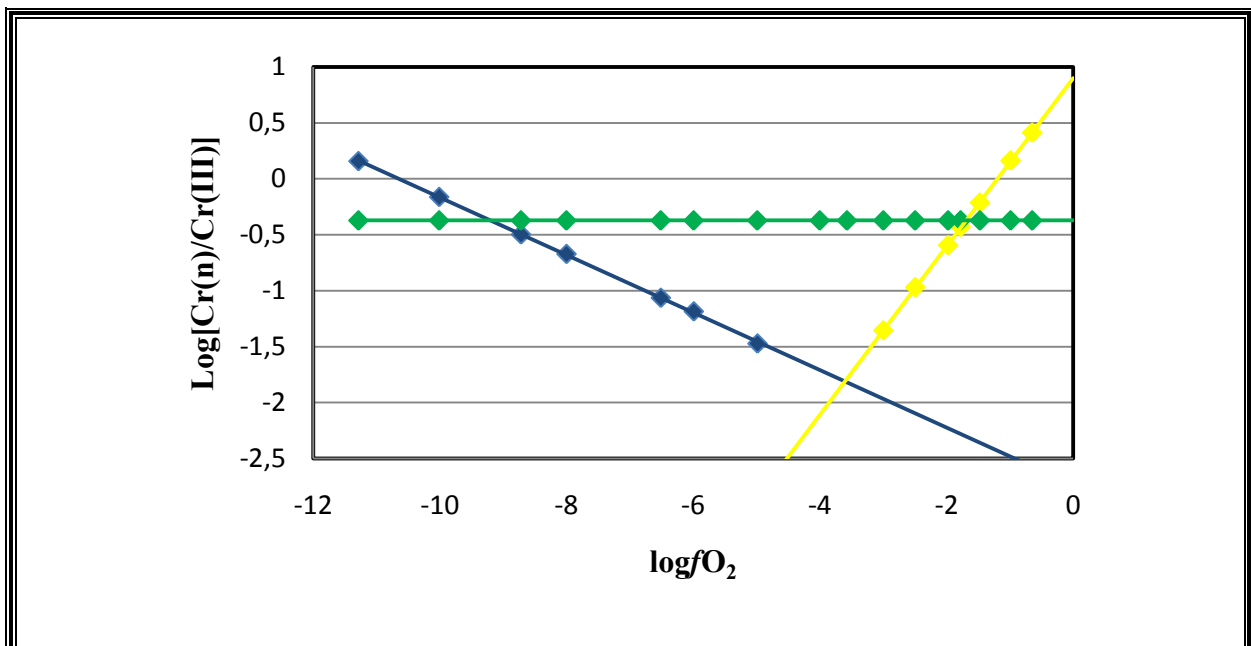
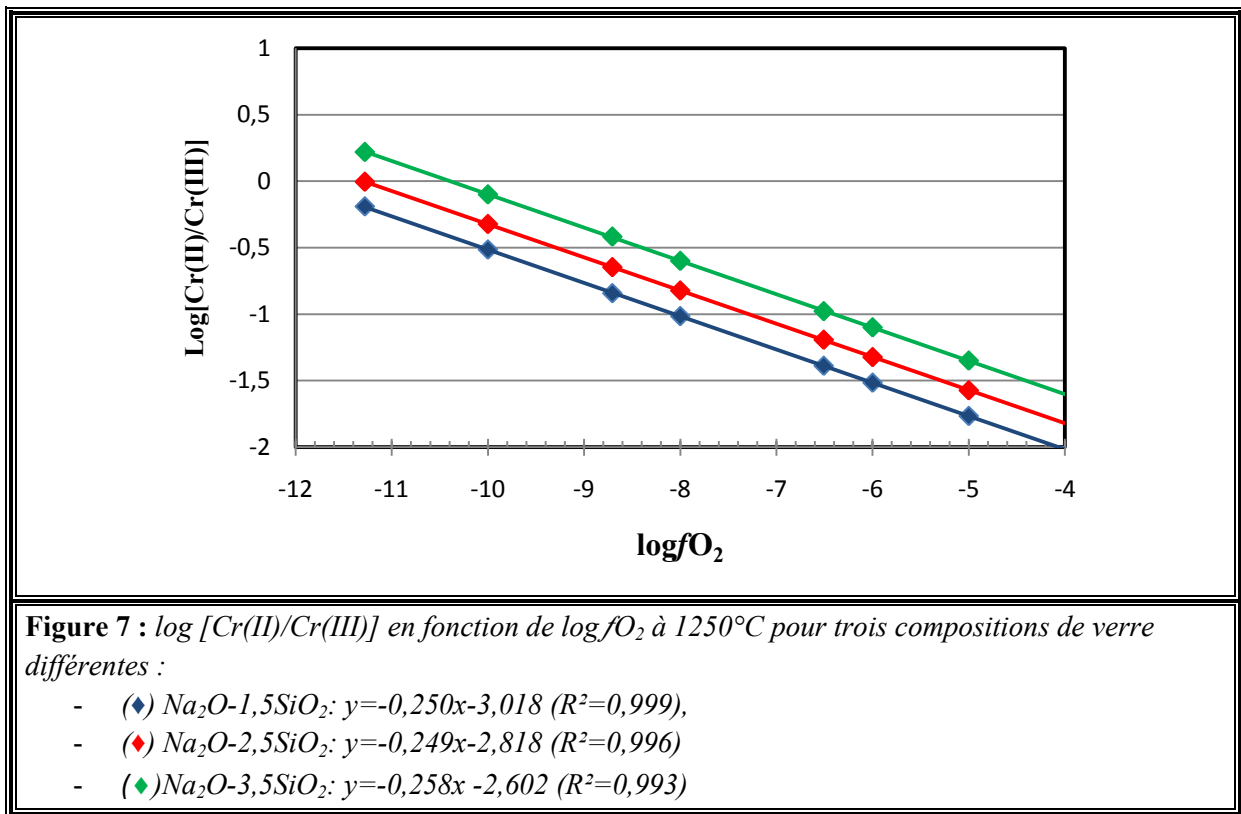


Figure 6 : Variation de $\log [\text{Cr(n)}/\text{Cr(III)}]$ en fonction de $\log f\text{O}_2$ dans le verre $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ à $T=1250^\circ\text{C}$

- (♦) $\log \frac{\text{Cr(VI)}}{\text{Cr(III)}} = 0.767 \log f\text{O}_2 + 0.954 / R^2=0.9996$
- (♦) $\log \frac{\text{Cr(II)}}{\text{Cr(III)}} = -0.246 \log f\text{O}_2 - 2.621 / R^2=0.9989$
- (♦) $\log [\text{Cr(III)}] = -0.372$

3.2. Influence de la composition de verre

L'effet de la composition de verre (teneur en Na₂O) sur le rapport Cr(n)/Cr(III) est illustré par le Figure 7 et la Figure 8, où les valeurs de log[Cr(VI)/Cr(III)] et log[Cr(II)/Cr(III)], déterminées à T=1250°C, sont reportées en fonction de la fugacité en oxygène pour trois compositions de verre différentes (Na₂O-x=1,5 ; 2,5 et 3,5SiO₂). Pour une fugacité en oxygène donnée, le logarithme du rapport [Cr(VI)/Cr(III)] diminue avec la teneur en Na₂O dans le verre, alors que log[Cr(II)/Cr(III)] augmente. L'augmentation de l'acidité des verres dans le système Na₂O-xSiO₂ favorise la stabilité des espèces réduites alors que l'augmentation de la basicité stabilise plutôt les espèces oxydées.



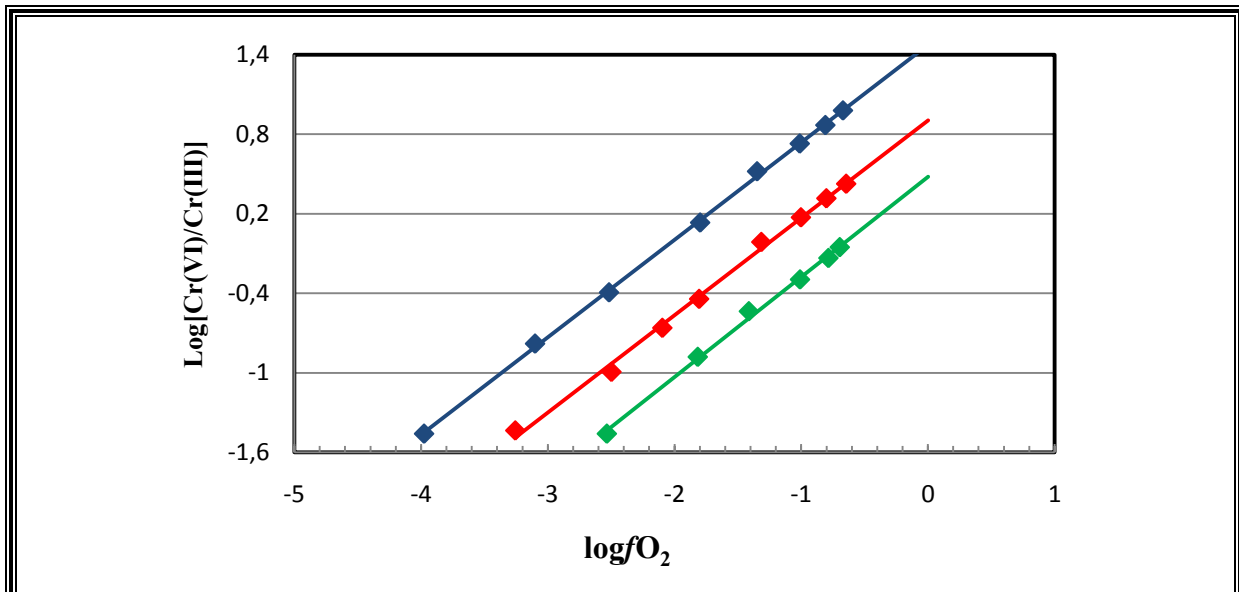


Figure 8 : $\log[\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}]$ en fonction de $\log f\text{O}_2$ à 1250°C pour trois compositions de verre différentes :

(♦) $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{SiO}_2$: $y = 0,736x + 1,475$ ($R^2=0,999$)

(■) $\text{Na}_2\text{O}-2,5\text{SiO}_2$: $y = 0,735x + 0,905$ ($R^2=0,997$)

(▲) $\text{Na}_2\text{O}-3,5\text{SiO}_2$: $y = 0,756x + 1,481$ ($R^2=0,997$)

3.3. Influence de l'activité en Na₂O

Afin de quantifier précisément l'effet de la composition de verre sur les valeurs de $\log[\text{Cr}(n)/\text{Cr(II)}]$, celles-ci seront portées en fonction de $\log[a(\text{O}^{2-})]$ selon les équations Eq. 23 et Eq. 24. Dans les verres sodo-silicatés, le terme $a(\text{O}^{2-})$ est généralement confondu avec l'activité en Na₂O dans les verres [8-10].

Plusieurs séries de données thermodynamiques concernant l'activité de Na₂O dans les verres sodo-silicatés sont disponibles dans la littérature [11-15]. Cependant les valeurs des activités de Na₂O annoncées par les différents auteurs diffèrent pour une même composition de verre et une même température. Pour cette raison, trois séries de données [11, 14, 15] seront retenues afin de décrire les variations de la teneur en Cr(III) ainsi que les rapports Cr(n)/Cr(III) en fonction de l'activité en Na₂O dans le verre à 1250°C (Figure 9, Figure 10 et Figure 11). La Figure 9, représentant la variation de $\log[\text{Cr(III)}]$ avec le $\log[a(\text{Na}_2\text{O})]$, montre que la dépendance est linéaire, en conformité avec l'Eq. 22, pour les trois séries de données. Cependant la dispersion entre les valeurs de pentes obtenues respectivement -0,171, -0,126 et -0,161 en utilisant les données d'activité en Na₂O établies par Zaitsev [14], Neudorf [15] et Yamagushi [11], nous amène à proposer une valeur de pente de -0,153, moyennant ces trois valeurs. Cette valeur moyenne permet, en la confrontant avec l'Eq. 22, de déduire l'expression suivante :

$$x - \frac{3}{2} = -0.153$$

Eq. 33

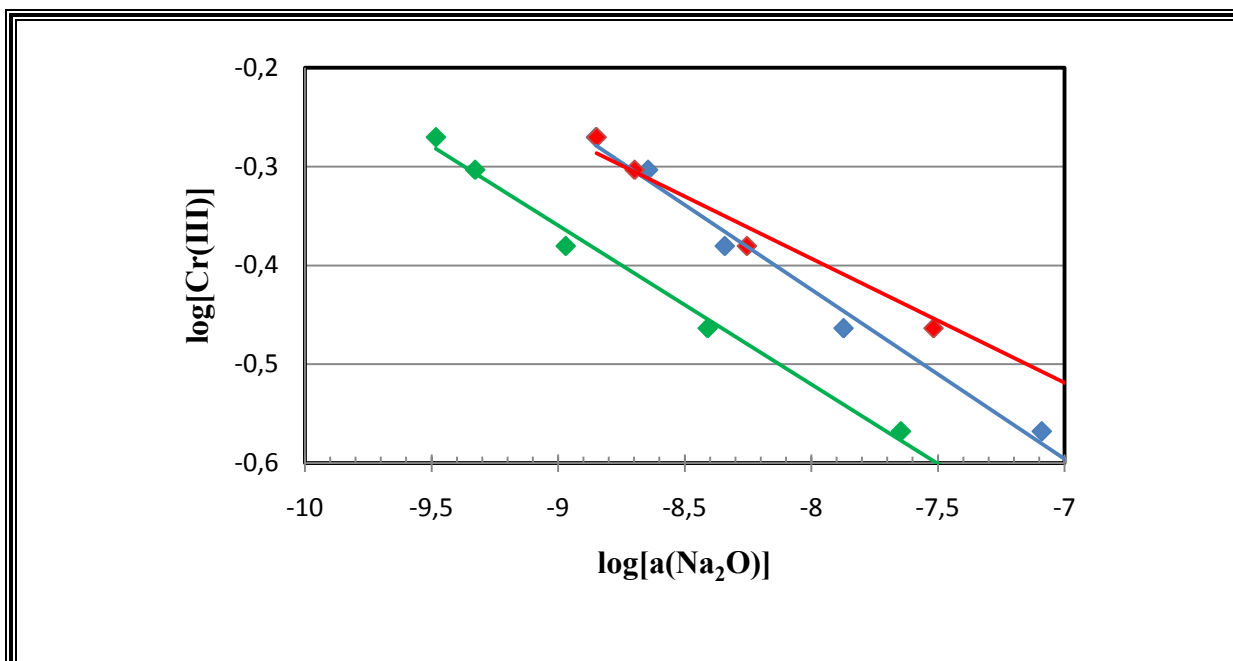


Figure 9 : Log[Cr(III)] Vs log[a(O²⁻)] à T=1250°C pour trois séries de données :

- (◆) Zaitsev ^[14] : $y = -0.171x - 1,795$ ($R^2 = 0,986$)
- (◆) Neudorf ^[15]: $y = -0.126x - 1,398$ ($R^2 = 0,986$)
- (◆) Yamagushi ^[11]: $y = -0,161x - 1,806$ ($R^2 = 0,990$)

La Figure 10 représente les variations de log[Cr(VI)/Cr(III)] en fonction de log[a(Na₂O)] à T=1250°C et logfO₂=-1. Elle montre clairement que le rapport Cr(VI)/Cr(III) augmente avec l'activité en Na₂O. La corrélation entre les deux paramètres est linéaire quelle que soit la série de données utilisée, ce qui est en accord avec l'Eq. 20. La valeur moyenne de la pente obtenue est de 0,72 (Figure 10), ce qui permet d'établir l'expression suivante :

$$y - x - \frac{3}{2} = 0,727$$

Eq. 34

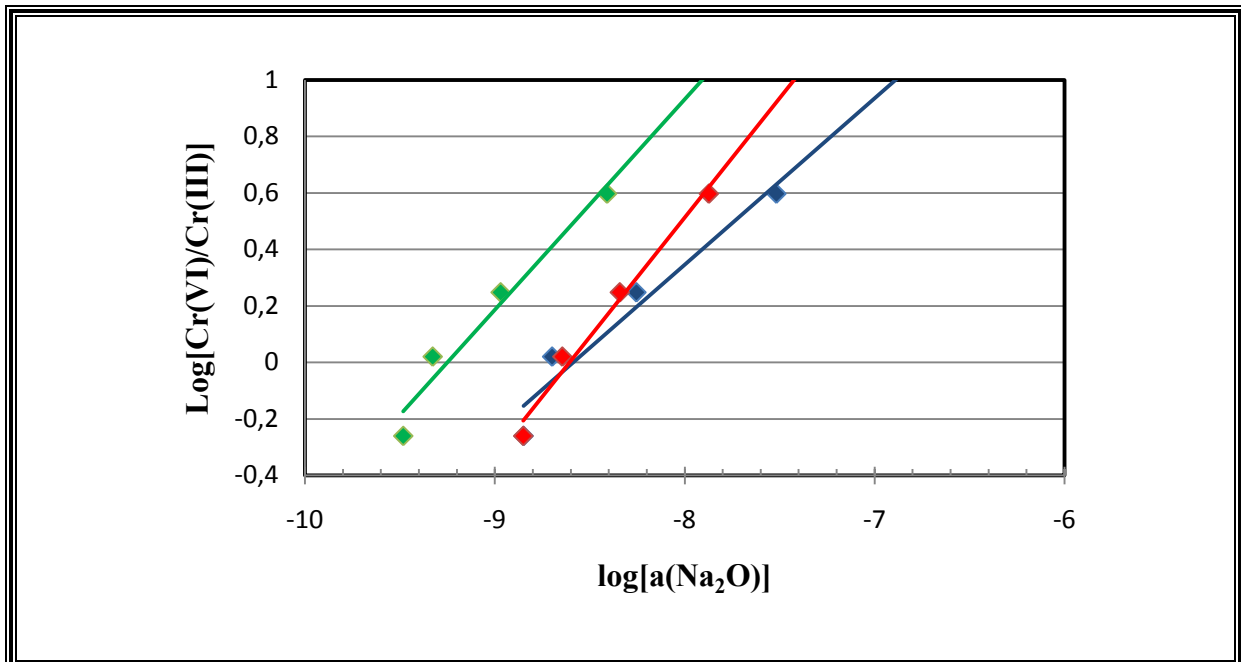


Figure 10 : $\text{Log}[\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}]$ Vs $\text{log}[a(\text{O}^{2-})]$ à $T=1250^\circ\text{C}$ et $\text{log}f\text{O}_2=-1$ pour trois séries de données :

- (◆) Zaitsev^[14] : $y = 0,589x + 5,059$ ($R^2 = 0,943$)
- (◆) Neudorf^[15] : $y = 0,846x + 7,279$ ($R^2 = 0,983$)
- (◆) Yamagushi^[11] : $y = 0,745x + 6,894$ ($R^2 = 0,859$)

La Figure 11 représente l'évolution du $\text{log}[\text{Cr(II)}/\text{Cr(III)}]$ en fonction de $\text{log}[a(\text{Na}_2\text{O})]$ à $T=1250^\circ\text{C}$ et $\text{log}f\text{O}_2=-10$. Le rapport $\text{Cr(II)}/\text{Cr(III)}$ diminue avec l'augmentation de l'activité de Na_2O . La corrélation entre les deux paramètres, en accord avec l'Eq. 21, est linéaire. La valeur moyenne de pente est de -0,30 (Figure 13).

$$z - x + \frac{1}{2} = -0,252$$

Eq. 35

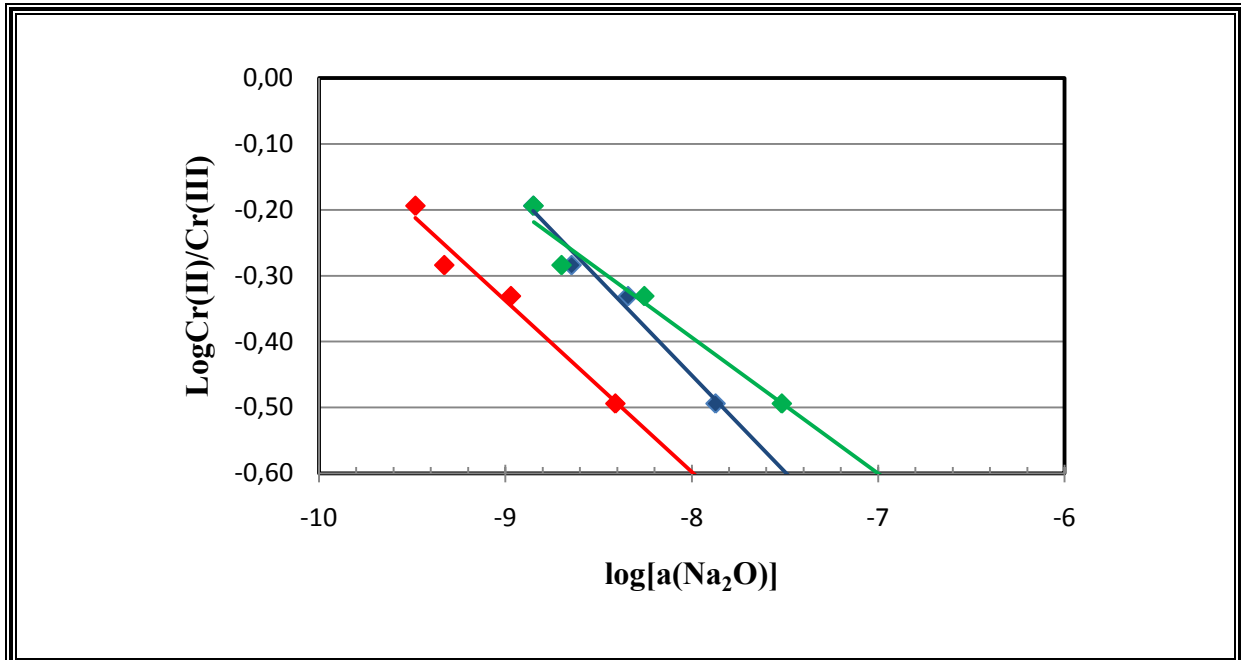


Figure 11 : $\text{Log}[\text{Cr(II)}/\text{Cr(III)}]$ Vs $\text{log}[a(\text{O}^{2-})]$ à $T=1250^\circ\text{C}$ et $\text{log}f_{\text{O}_2}=-10$ pour trois séries de données :

- (◆) Zaitsev^[14] : $y = -0,293x - 2,796$ ($R^2 = 0,958$)
- (◆) Neudorf^[15] : $y = -0,259x - 2,677$ ($R^2 = 0,968$)
- (◆) Yamagushi^[11] : $y = -0,204x - 2,045$ ($R^2 = 0,960$)

La dépendance linéaire entre les $\text{log}[\text{Cr(III)}]$ et $\text{log}[\text{Cr(n)}/\text{Cr(III)}]$ avec $\text{log}[a(\text{Na}_2\text{O})]$ nous permet de conclure que les compositions des complexes des espèces de chrome restent les mêmes dans cette gamme de composition de verre à la température de 1250°C .

L'ensemble de ses résultats obtenus nous permet d'établir un système de trois équations à trois inconnues (Eq. 36). Les paramètres x , y et z correspondent aux nombres d'atomes d'oxygènes liés respectivement aux espèces Cr(III) , Cr(VI) et Cr(II) . Il vient alors :

$$\begin{cases} x - \frac{3}{2} = -0,153 \\ y - x - \frac{3}{2} = 0,65 \\ z - x + \frac{1}{2} = -0,252 \end{cases} \quad \text{Eq. 36}$$

$$\begin{cases} x = 1,35 \approx \frac{4}{3} \\ y = 3,50 \approx \frac{7}{2} \\ z = 0,55 \approx \frac{1}{2} \end{cases} \quad \text{Eq. 37}$$

La résolution de ce système d'équations permet d'identifier les paramètres x , y et z (Eq. 37). Les différents complexes de chrome formés dans le verre fondu dans ces conditions expérimentales pourraient être $\text{Cr}_3\text{O}_4^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_2^{2-} respectivement pour les complexes de Cr(III), Cr(VI) et Cr(II), respectivement.

Berry et al. ^[1, 16] ont également étudié l'effet de la composition du verre sur le rapport redox, en traçant les $\log[\text{Cr(II)/Cr(III)}]$, déterminés par spectroscopie XANES ^[16], en fonction de la basicité optique. Les résultats qu'ils ont obtenus sont en parfait accord avec les résultats présentés dans cette étude. En effet, ils montrent qu'il existe une corrélation linéaire entre les deux paramètres sans toutefois que leurs résultats ne permettent de faire le lien avec la physico-chimie du chrome dans le milieu.

3.4. Influence de la température

La Figure 12 représente la variation du logarithme de la teneur en Cr(III) dans le verre fondu de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ en fonction de l'inverse de la température. Cette figure montre que la teneur en Cr(III) dans le verre augmente avec la température et que la corrélation entre les deux paramètres est linéaire, ce qui est en accord avec l'Eq. 16.

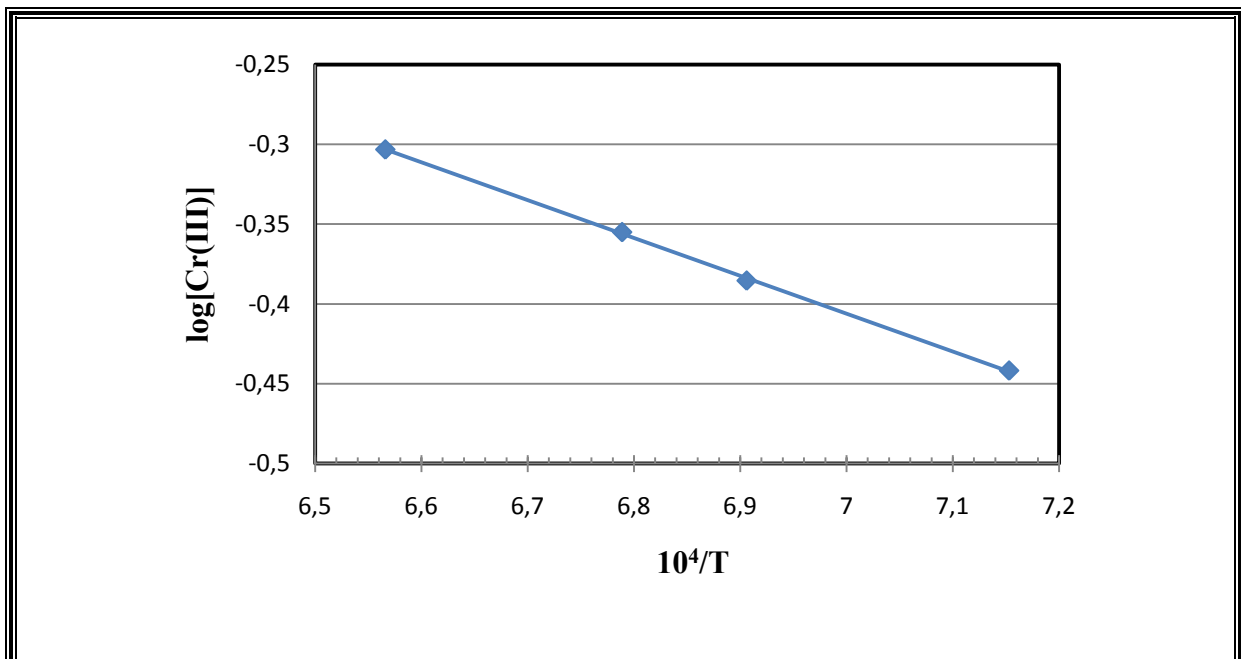
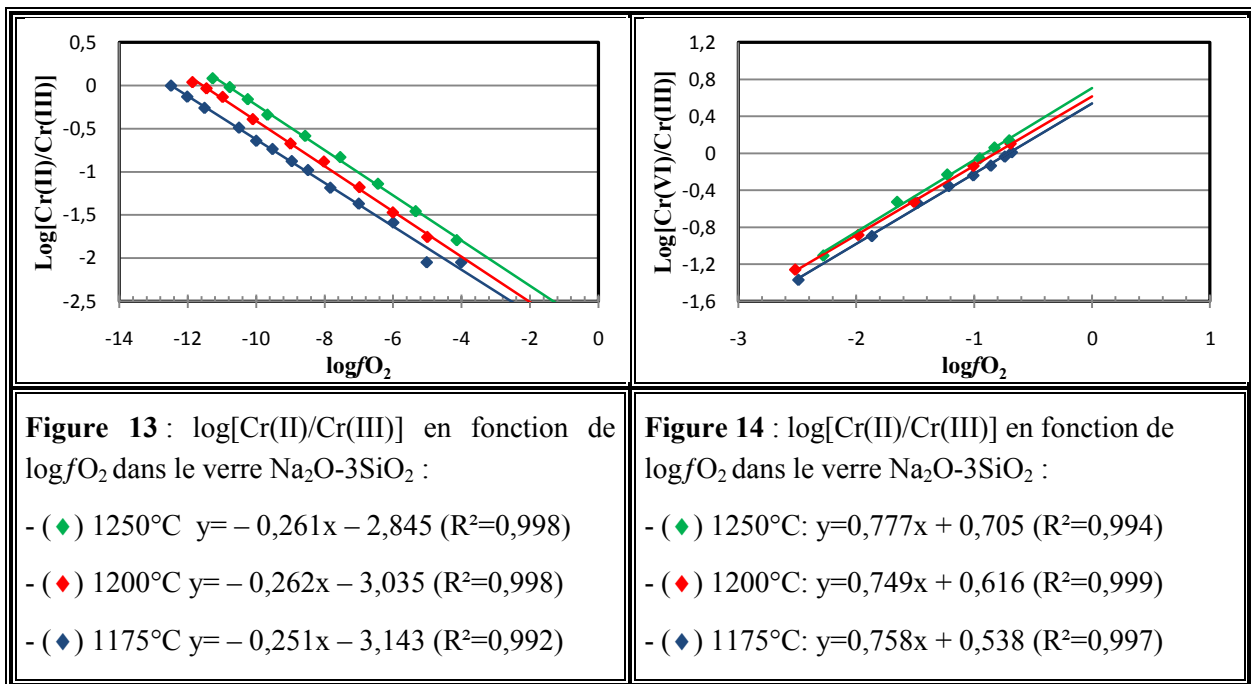


Figure 12 : Variation du logarithme de la teneur en Cr(III) dissous dans le verre $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ en fonction de l'inverse de la température :

$$- \log[\text{Cr(III)}] = -0.237 \left(\frac{10^4}{T} \right) + 1,252 \quad (R^2 = 0,9996)$$

Les valeurs des logarithmes de Cr(II)/Cr(III) et Cr(VI)/Cr(III) sont tracées en fonction de $\log f_{O_2}$, respectivement sur la Figure 13 et la Figure 14, dans le verre de composition $Na_2O-3SiO_2$ pour trois températures différentes (1250, 1200 et 1175°C). La première observation est que les rapports Cr(n)/Cr(III) augmentent avec la température, quelle que soit l'atmosphère environnante (oxydante ou réductrice). De plus, l'évolution est linéaire et les valeurs de pente sont en parfait accord avec les expressions représentées par les Eq. 17 et Eq. 18. Cependant, on constate que la température n'influe que les paramètres B et C. Leur valeur respective peut être déterminée graphiquement en lisant l'ordonnée à l'origine donnée à $\log f_{O_2}=0$ à partir de la Figure 13 et la Figure 14, respectivement.



On propose, dans ce qui suit, d'utiliser les valeurs des paramètres B et C pour déterminer des grandeurs thermodynamiques liées à l'oxydation et la réduction du chrome dans le verre fondu.

4. Caractérisation des grandeurs thermodynamiques

4.1. Entropie et de l'enthalpie standard de dissolution de la chromine

Cette partie est consacrée à la détermination des grandeurs thermodynamiques relatives à la dissolution de la chromine (Cr_2O_3) dans le verre fondu. Pour cela, on considère l'expression de l'écriture logarithmique de la constante d'équilibre (Eq. 13) qui donne le logarithme de la teneur en Cr(III) en fonction de l'activité en O^{2-} (a_{Na_2O}) et la constante d'équilibre de dissolution K_d . La constante d'équilibre est dépendante de la température suivant l'expression suivante :

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \text{Eq. 38}$$

$$\log[a(O^{2-})] = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad \text{Eq. 39}$$

Comme cela a été signalé dans partie 3.3 du présent chapitre, les valeurs des activités en O^{2-} peuvent être assimilées aux valeurs d'activités en Na_2O . Les paramètres α et β dans ce système sont bien connues, nous avons choisie dans cette étude de choisir la série de donnée la plus récentes ^[14] qui est portée en fonction de la température sur la Figure 15 pour le verre $Na_2O-3SiO_2$.

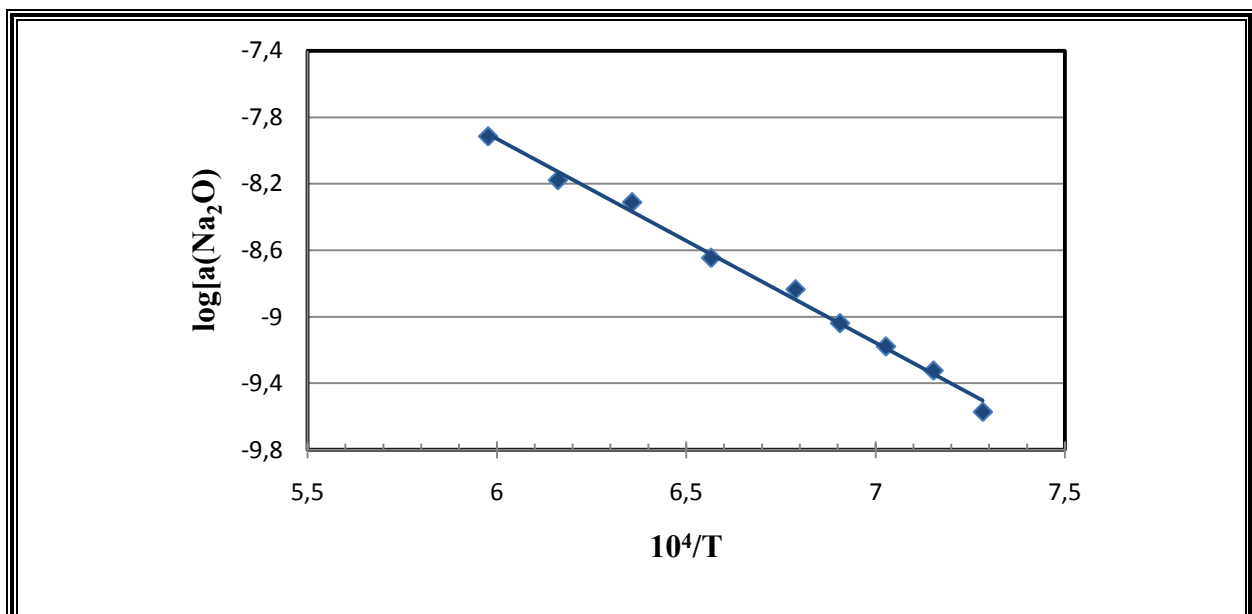


Figure 15 : $\log[a(Na_2O)]$ en fonction de $1/T$ à partir des données de Zaitsev ^[14]

$$- \log[a(Na_2O)] = -1.1961 \left(\frac{10^4}{T}\right) + 0.7835 \quad (R^2 0.994)$$

En remplaçant les paramètres K_d et aO^{2-} par leurs expressions respectives, $\log[Cr(III)]$ en fonction de $1/T$ peut s'écrire en le décomposant en un terme entropique et un terme enthalpique de la manière suivante :

$$\log[Cr(III)] = \left[\frac{\Delta S^\circ}{2.3R} - \left(x - \frac{3}{2}\right) \alpha \right] + \left[\frac{-\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} - \left(x - \frac{3}{2}\right) \beta}{T} \right] \quad \text{Eq. 40}$$

La Figure 12 (partie 3.4), représentant la variation du logarithme de la teneur en Cr(III) en fonction de l'inverse de la température, montre une variation linéaire ($\log[Cr(III)] = -X/T + Y$) entre les deux paramètres. La pente de cette courbe décrit le terme enthalpique et

l'ordonnée à l'origine décrit le terme entropique. Ainsi, par identification, les expressions de l'entropie et de l'enthalpie standard de dissolution peuvent être déduites :

$$\Delta S_{diss}^0 = 2,3R[Y + (x - \frac{3}{2})\alpha] \quad \text{Eq. 41}$$

$$\Delta H_{diss}^0 = 2,3R[-X - (x - \frac{3}{2})\beta] \quad \text{Eq. 42}$$

Le paramètre x étant déterminé dans la partie 3.3, les paramètres X et Y dans la partie 3.4 et les paramètres α et β étant données par les travaux de Zaitsev ^[14] (Figure 15), l'entropie et l'enthalpie standards de dissolution de l'oxyde de chrome dans le verre fondu de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ peuvent être estimées :

$\Delta H_{diss}^0 = 83,6 \mp 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{diss}^0 = 25,7 \pm 5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
--	--

4.2. Entropies et enthalpies standard d'oxydation et de réduction

La Figure 16 représente les variations des paramètres B et C , déterminés dans la partie 3.4, en fonction de l'inverse de la température pour trois températures 1250, 1200 et 1175°C. Les valeurs B et C peuvent constituer une valeur du rapport $\log[\text{Cr}(n)/\text{Cr}(\text{III})]$ à $f\text{O}_2$ constante (dans ce cas $f\text{O}_2 = \text{cst} = 0$). L'évolution des deux paramètres est linéaire et obéit à une loi d'Arrhenius de type :

$$B = u + \frac{v}{T} \quad \text{Eq. 43}$$

$$C = u' + \frac{v'}{T} \quad \text{Eq. 44}$$

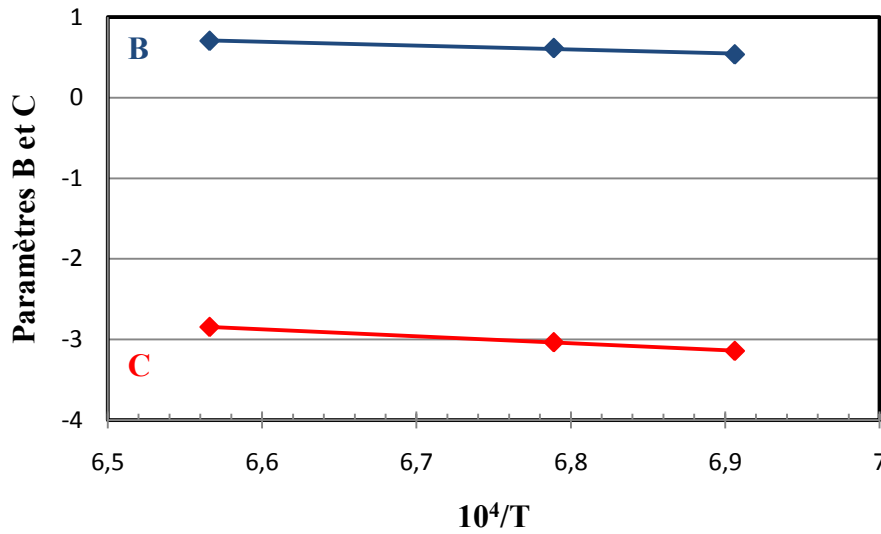


Figure 16 : Evolution des paramètres B et C en fonction de $1/T$:

- (B): $y = -0,479(10^4) x + 3,854$ ($R^2 = 0,980$)
- (C): $y = -0,873(10^4) x + 2,889$ ($R^2 = 0,999$)

En considérant les expressions Eq. 20 et Eq. 21 établies dans la partie 2.1, et en faisant l'hypothèse que les compositions des complexes de chrome formés restent invariants dans la gamme de températures explorée, on peut déduire que les paramètres B et C sont dépendants de l'activité des ions oxygène libres O^{2-} et des constantes d'équilibres (K_{ox} et K_{red}). Ces deux paramètres étant fonction de la température (Eq. 38 et Eq. 39), les paramètres B et C peuvent être écrits de la manière suivante :

$$B = \left[\left(y - x - \frac{3}{2} \right) \alpha + \frac{\Delta S_{ox}^o}{2.3R} \right] + \frac{\left(x - y - \frac{3}{2} \right) \beta - \frac{\Delta H_{ox}^o}{2.3R}}{T} \quad \text{Eq. 45}$$

$$C = \left[\left(z - x - \frac{1}{2} \right) \alpha + \frac{\Delta S_{red}^o}{2.3R} \right] + \frac{\left(z - x + \frac{1}{2} \right) \beta - \frac{\Delta H_{red}^o}{2.3R}}{T} \quad \text{Eq. 46}$$

Ainsi on peut déduire, par identification les expressions des entropies et des enthalpies standard d'oxydation et de réduction :

$$\Delta S_{ox}^o = 2.3R \left[u - \left(y - x - \frac{3}{2} \right) \alpha \right] \quad \text{Eq. 47}$$

$$\Delta H_{ox}^o = 2.3R \left[\left(y - x - \frac{3}{2} \right) \beta - v \right] \quad \text{Eq. 48}$$

$$\Delta S_{red}^{\circ} = 2.3R[u' - (z - x + \frac{1}{2})\alpha] \quad \text{Eq. 49}$$

$$\Delta H_{red}^{\circ} = 2.3R[(z - x + \frac{1}{2})\beta - v'] \quad \text{Eq. 50}$$

Les valeurs $(z - x + \frac{1}{2})$ et $(y - x + \frac{3}{2})$ ont été déterminé précédemment pour la composition de verre $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ dans la partie 3.3 de ce chapitre. Les valeurs de α et de β pour la même composition de verre ont été déduites des données de la littérature précédemment citées. Les constantes u, v, u' et v' peuvent être directement lues sur la Figure 16.

A ce stade, il devient possible de donner une estimation aux valeurs de ΔH° et ΔS° d'oxydation et de réduction du chrome dissous dans le verre $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$.

$\Delta S_{ox}^{\circ} = 30 \pm 6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta S_{red}^{\circ} = 61,2 \pm 12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\Delta H_{ox}^{\circ} = -115,1 \pm 22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{red}^{\circ} = 246,4 \pm 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Kim et al. ^[17] ont utilisé une approche similaire dans leurs travaux. A partir des mesures de solubilité de l'oxyde de chrome dans les verres borosilicatés qu'ils ont tracées en fonction de l'inverse de la température sans prendre en compte la part de aO^{2-} , ils ont pu calculer les enthalpies de dissolution du chrome dans le verre. Les valeurs obtenues sont comparables aux valeurs d'enthalpie et entropie de dissolution de la chromine dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ déterminées dans cette étude. Cependant la mesure directe des enthalpies et entropies standard d'oxydation et de réduction n'est à ce jour, à notre connaissance, jamais réalisée. Cette mesure nécessitera des moyens expérimentaux considérables. En effet, il faut que la mesure par calorimétrie soit faite dans les mêmes conditions d'atmosphère et de température que les expériences de solubilité. Néanmoins, le développement d'une technique permettant cette mesure permettrait, de par le modèle thermodynamique présenté, de déterminer la solubilité des espèces de chrome dissoutes dans le verre fondu à partir des mesures calorimétriques

5. Conclusion

Les résultats reportés dans ce chapitre concernent en premier lieu la détermination expérimentale de la solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans les verres sodo-silicatés fondus en fonction des différents paramètres expérimentaux (température, fugacité en oxygène et

composition du liquide silicaté). Le modèle thermochimique proposé a permis d'écrire une équation générale donnant le logarithme des rapports redox (Cr(VI)/Cr(III) et Cr(II)/Cr(III)) en fonction des différents paramètres expérimentaux où l'effet de chaque paramètre expérimental sur les propriétés redox du chrome dans le verre fondu peut être distingué. Des hypothèses judicieusement choisies ont permis de déterminer la contribution de chaque espèce de chrome présente dans le verre. La combinaison du modèle proposé avec la série complète de données obtenues offre les possibilités de :

- déterminer la contribution de chaque espèce de chrome (Cr(II), Cr(III) et Cr(VI)) présente dans le liquide silicaté ;
- valider expérimentalement le modèle et les hypothèses proposées en traçant les rapports redox ($[\text{Cr(II)/Cr(III)}]$ et $[\text{Cr(VI)/Cr(III)}]$) en fonction de la fugacité en oxygène ;
- proposer une composition pour les différents complexes de chrome formés dans le verre en traçant les rapports redox ainsi que de la teneur en Cr(III) dans le verre en fonction de l'activité de Na_2O ;
- proposer un développement thermodynamique permettant d'estimer/calculer des grandeurs thermodynamiques (enthalpie et entropie standard) de dissolution, d'oxydation et de réduction du chrome dans le verre fondu ;

Cependant le développement thermodynamique proposé n'est valide que si la composition de chaque complexe de chrome formé dans le verre est unique pour la gamme de température explorée. En effet, un changement dans la composition du complexe fait que les paramètres ($x - \frac{3}{2}$, $y - x + \frac{3}{2}$ et $z - x + \frac{1}{2}$) dans les Eq. 40, Eq. 45 et Eq. 46 ne peuvent plus être considérés comme étant constants. Par conséquent la résolution de ces équations ne serait plus possible. On propose de vérifier ce point dans le chapitre suivant.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Berry, A. J.; O'Neill, H. S. C.; Scott, D. R.; Foran, G. J.; Shelley, J. M. G., «*The effect of composition on Cr^{2+}/Cr^{3+} in silicate melts*». *American Mineralogist* **2006**, 91, (11-12), 1901-1908.
2. Paul, A.; Douglas, R. W., «*Mutual interaction of different redox pairs in glass.* ». *Physics and Chemistry of Glasses* **1966**, 7, 1-13.
3. Hanson, B.; Jones, J. H., «*The systematics of Cr(III) and Cr(II) partitioning between olivine and liquid in the presence of spinel*». *American Mineralogist* **1998**, 83, (7-8), 669-684.
4. Murata, T.; Torisaka, M.; Takebe, H.; Morinaga, K., «*Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 220, (2-3), 139-146.
5. Krol, D. M.; Rommers, P. J., «*Oxidation-reduction behavior of antimony silicate glasses prepared from raw materials and cullet*». *Glass Technology* **1984**, 25, (2), 115-118.
6. Johnston, W. D.; Chelko, A., «*Oxidation-Reduction Equilibria in Molten $Na_2O-2SiO_2$ Glass in Contact with Metallic Copper and Silver*». *Journal of the American Ceramic Society* **1966**, 49, (10), 562-564.
7. Roeder, P. L.; Reynolds, I., «*Crystallization of Chromite and Chromium Solubility in Basaltic Melts*». *Journal of Petrology* **1991**, 32, (5), 909-934.
8. Dietzel, A., «*Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten*». *Z. Electrochem* **1942**, 48, 9-23.
9. Lux, H., «*Säuren und Basen im Schmelzflub: Die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration* ». *Elektrochem* **1939**, 45, 303-309.
10. Stegmaier, W.; Dietzel, A., «*The significance of basicity of glass melts and the investigation of its measurements. I.*». *Glastechnische Berichte* **1940**, 18, 297-308.
11. Yamaguchi, S.; Goto, K. S., «*Measurement of activity of Na_2O in sodium oxide-silicon dioxide-phosphorus pentoxide ternary melt using sodium beta-alumina as a solid electrolyte*». *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **1984**, 48, 43-9.
12. Tsukihashi, F.; Sano, N., «*Measurement of the activity of sodium oxide in sodium oxide-silicon dioxide melts by chemical equilibration method*». *Tetsu to Hagane* **1985**, 815-822.
13. Kim, W. S.; Cho, D. H.; Lim, S. K., «*The activity of sodium oxide in molten float glass by EMF measurements*». *Thermochimica Acta* **2004**, 414, (2), 191-195.
14. Zaitsev, A. I.; Shelkova, N. E.; Mogutnov, B. M., «*Thermodynamics of Na_2O-SiO_2 melts*». *Inorganic Materials* **2000**, 36, (6), 529-543.
15. Neudorf, D. A.; Elliott, J. F., «*Activity of Sodium-Oxide in Na_2O-SiO_2 and $Na_2O-CaO-SiO_2$ Melts*». *Journal of Metals* **1979**, 31, (12), 48-48.
16. Berry, A. J.; O'Neill, H. S. C., «*A XANES determination of the oxidation state of chromium in silicate glasses*». *American Mineralogist* **2004**, 89, (5-6), 790-798.
17. Kim, C.-W.; Choi, K.; Park, J.-K.; Shin, S.-W.; Song, M.-J., «*Enthalpies of Chromium Oxide Solution in Soda Lime Borosilicate Glass Systems*». *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, (12), 2987-2990.

CHAPITRE VI

**Extension et validation du modèle de
chimie du chrome dans les silicates fondus**

Le chapitre VI sera découpé en deux parties distinctes ayant pour objectif commun de consolider et d'étendre le modèle développé dans le chapitre V à une gamme plus grande de températures et de compositions de verre.

Il s'agira, dans un premier temps, d'extrapoler les résultats obtenus à l'ensemble des données expérimentales collectées pour le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ afin de déterminer la nature (et l'unicité) de chacun des complexes de chrome aux degrés d'oxydation (II, III et VI). Par la suite, les grandeurs thermodynamiques (entropies et enthalpies standard) de dissolution, d'oxydation et de réduction de l'oxyde de chrome dans les liquides sodo-silicatés seront déterminées.

Dans un second temps, la systématique déjà décrite sera appliquée à l'étude de la solubilité de Cr_2O_3 dans le système $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$.

1. Détermination des grandeurs physicochimiques pour le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

L'ensemble des données expérimentales relatives à la solubilité de la chromine (Cr_2O_3) dans le verre fondu $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ pour les différentes températures, compositions de verre et fugacités en oxygène est reporté en Annexe III.

1.1. Détermination de la composition des complexes

Les compositions des complexes des différentes espèces de chrome formés dans le verre fondu peuvent être déterminées pour une température donnée, à partir des résultats obtenus, en reportant les valeurs des logarithmes de Cr(III) et $\text{Cr(n)}/\text{Cr(III)}$ ($n=\text{VI}$ ou II) en fonction du logarithme de l'activité en Na_2O . Les paramètres x , y et z relatifs à chaque complexe de chrome formé ($\text{Cr(II)O}_z^{(2z-2)-}$, $\text{Cr(III)O}_x^{(2x-3)-}$ et $\text{Cr(VI)O}_y^{(2y-6)-}$) peuvent être déterminés à partir des pentes des droites obtenues ($1,5-x$, $y-x-1,5$ et $z-x+0,5$). Des compositions pour les complexes de chrome formés peuvent alors être proposées.

Le premier point consiste à disposer d'un jeu fiable de données concernant les activités en O^{2-} , assimilées à $a\text{Na}_2\text{O}$, dans les liquides silicatés binaires $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Dans la littérature, les données relatives aux activités en Na_2O existantes sont fortement dispersées entre elles. Nous avons choisi d'utiliser les données publiées par trois auteurs différents (Neudorf et Elliott ^[1], Yamagushi ^[2] ou Zaitsev ^[3]) et de travailler avec la moyenne des trois valeurs des pentes obtenues. Les courbes représentatives des droites $\log(\text{Cr(n)}/\text{Cr(III)})/\log(\text{Cr(n)}) = f(\log a\text{Na}_2\text{O})$

sont reportées en Annexe III. Le Tableau 1 regroupe ces moyennes ainsi que les valeurs des paramètres (x, y et z) pour différentes températures (1200, 1175 et 1125°C). Ces valeurs sont comparées à celles obtenues dans le chapitre précédent pour la température de T=1250°C.

La méthodologie de cette technique a été décrite de manière complète dans la partie 3.3 du chapitre V.

Tableau 1: Récapitulatif des valeurs de pentes, des paramètres (x, y et z) ainsi que la composition des complexes de chrome formés dans les liquides sodo-silicatés, pour différentes températures.

	T=1250°C	T=1200°C	T=1175°C	T=1125°C
x-3/2	-0,175 (0,029)	-0,170 (0,035)	-0,148 (0,027)	-0,153 (0,029)
y-x-3/2	0,729 (0,129)	0,660 (0,144)	0,415 (0,075)	0,397 (0,078)
z-x+1/2	-0,297 (0,052)	-0,257 (0,054)	-0,240 (0,044)	-0,359 (0,072)
x	1,347 (0,029)	1,330 (0,035)	1,352 (0,027)	1,348 (0,029)
y	3,497 (0,158)	3,490 (0,179)	3,267 (0,100)	3,245 (0,107)
z	0,549 (0,081)	0,573 (0,089)	0,612 (0,081)	0,489 (0,101)
Cr(III)	Cr ₃ O ₄ ⁺	Cr ₃ O ₄ ⁺	Cr ₃ O ₄ ⁺	Cr ₃ O ₄ ⁺
Cr(VI)	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻
Cr(II)	Cr ₂ O ²⁺	Cr ₂ O ²⁺	Cr ₂ O ²⁺	Cr ₂ O ²⁺

* Les valeurs entre parenthèses constituent les écarts types calculés à partir des trois valeurs de pentes obtenues.

Il convient de noter que même si les valeurs des pentes diffèrent pour chaque température étudiée, les valeurs des paramètres x, y et z restent constantes. Ce point est d'autant plus remarquable que ces paramètres sont extrapolés après de multiples traitements des données expérimentales de base. Aussi, même si cette affirmation doit être atténuée par les erreurs expérimentales sur les valeurs des paramètres x, y et z, il n'existe, pour tout le domaine de températures exploré, qu'un complexe unique pour chaque degré d'oxydation du chrome. Ce résultat conforte, *a posteriori*, l'hypothèse faite dans le chapitre précédent.

A ce stade, les compositions proposées pour chaque espèce de chrome sont Cr_2O^{2+} , Cr_3O_4^+ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ respectivement pour Cr(II), Cr(III) et Cr(VI).

Les travaux réalisés par Tilquin *et al.* [4], dédiés à l'étude de la solubilité de la chromine dans les liquides borosilicatés dans les conditions oxydantes, montrent d'une part que la différence y-x est égale à 2,88 (≈ 3) et d'autre part, que la composition du complexe de chrome à la valence VI est CrO_4^{2-} . Par conséquent, la composition proposée pour le complexe de chrome de valence III est CrO^+ . Ceci n'est pas en accord avec les compositions des complexes obtenus dans ce travail. Cette différence peut être expliquée par le fait que les températures, ainsi que les compositions de verre explorées dans les travaux de Tilquin *et al.* [4] ne sont pas les mêmes que les conditions expérimentales retenues dans le présent travail.

1.2. Détermination des grandeurs thermodynamiques

Comme il vient d'être démontré, les paramètres x, y et z sont constants dans la gamme de températures de travail. Dès lors, il est possible de procéder aux calculs permettant la détermination des grandeurs thermodynamiques (enthalpies et entropies standard) de dissolution, d'oxydation et de réduction de la chromine pour les différentes compositions de verre du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Le développement thermodynamique suivi est le même que celui présenté, de manière complète, lors de la détermination de ces grandeurs pour le verre de composition $\text{Na}_2\text{O-3SiO}_2$. L'ensemble des courbes obtenues est reporté en Annexe III. Toutes les valeurs obtenues, y compris celles obtenues pour la composition $\text{Na}_2\text{O-3SiO}_2$, sont reportées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Grandeurs thermodynamiques de dissolution, d'oxydation et de réduction de Cr_2O_3 dans différents verres du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$

	$\Delta H^\circ_{\text{diss}}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\circ_{\text{diss}}$ ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\circ_{\text{oxy}}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\circ_{\text{oxy}}$ ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\circ_{\text{red}}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\circ_{\text{red}}$ ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
$\text{Na}_2\text{O-1,5SiO}_2$	85 ± 4	18 ± 5	-105 ± 8	35 ± 5	218 ± 43	49 ± 8
$\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$	88 ± 1	24 ± 4	-63 ± 14	67 ± 10	185 ± 36	21 ± 7
$\text{Na}_2\text{O-2,5SiO}_2$	79 ± 11	20 ± 6	-120 ± 6	30 ± 6	228 ± 41	48 ± 7
$\text{Na}_2\text{O-3SiO}_2$	84 ± 15	26 ± 5	-115 ± 22	30 ± 6	246 ± 47	61 ± 12

Le modèle développé en vue de déterminer les grandeurs thermodynamiques ne tient pas compte de l'effet de la composition du liquide. Les grandeurs thermodynamiques calculées devraient concerner uniquement le mécanisme de dissolution, d'oxydation et de réduction des

espèces de chrome indépendamment de la composition de verre dans laquelle elles se trouvent. Les variations obtenues et reportées sur le Tableau 2 sont intéressantes. Le modèle développé ci-dessus a été construit de manière à pouvoir découpler les effets des réactions d'oxydoréduction de ceux liés à la composition du liquide. Les grandeurs thermodynamiques calculées ne concernent que les mécanismes de dissolution, d'oxydation et de réduction des espèces de chrome, indépendamment de la composition de verre dans laquelle ces espèces se trouvent.

Si l'on considère la série de valeurs relatives à la dissolution de la chromine, les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{\text{diss}}$ et $\Delta S^{\circ}_{\text{diss}}$, déterminées pour l'ensemble des compositions du système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, sont homogènes autour d'une valeur moyenne de $80 \pm 5 \text{ kJ.Mol}^{-1}$. Le découplage de l'aspect « dissolution du solide » de l'aspect « composition du liquide » est obtenu. De plus, si l'on compare les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{\text{diss}}$ déterminées lors de cette étude avec celles mesurées par Kim et al. ^[5] pour des systèmes vitreux sensiblement différents, et égales à 111,0 (0,5) et 158,4 (0,3) kJ.mol^{-1} , il ressort que toutes ces valeurs sont cohérentes entre-elles. Ceci justifie *a posteriori* la démarche retenue.

Les séries de données relatives aux réactions d'oxydation et de réduction des espèces de chrome dans le verre sont un peu plus dispersées. Sans complètement exclure que cette dispersion puisse être liée à des effets non pris en compte lors de cette étude (mais pour l'heure non identifiés), elle est très probablement liée aux nombreuses erreurs expérimentales cumulées et mal retraduites dans les erreurs sur les mesures reportées dans le Tableau 2. Par ailleurs, Claes et Decelle ^[6] ont déterminé les valeurs d'enthalpie et d'entropie de la réaction d'oxydation de l'antimoine dans un verre de composition $\text{Na}_2\text{O-1,2B}_2\text{O}_3\text{-1,2SiO}_2$:



Ces valeurs sont respectivement $\Delta H^{\circ} = -289 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta S^{\circ} = -203 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. L'enthalpie est, là encore, du même ordre de grandeur que celle mesurée lors de cette étude. Une plus grande différence est à noter sur la valeur de l'entropie, qui doit être expliquée par la différence des systèmes étudiés.

Il faut toutefois conserver en mémoire les nombreuses difficultés expérimentales qui ont dû être surmontées pour collecter l'ensemble de ces résultats, qui malgré tout, forment un

ensemble de données originales, complet et à ce jour unique dans l'approche qui a été faite avec les données expérimentales.

2. Etude de la solubilité de Cr_2O_3 dans le système $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ (NCS)

Dans le but de comprendre l'effet de la substitution partielle de l'oxyde alcalin (Na_2O) par l'oxyde (CaO) sur la solubilité de la chromine, celle-ci sera étudiée dans le système NCS pour les trois compositions de verres suivantes : $\text{Na}_2\text{O-CaO-xSiO}_2$ ($x=3, 4$ et 7) en fonction de la fugacité en oxygène. Il convient de signaler que la basicité de CaO est plus faible que celle de Na_2O [7-9]. Les températures des liquidus dans les verres du système NCS étant plus élevées que dans le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, la température de travail choisie sera égale à $T=1250^\circ\text{C}$. Comme cela a été démontré dans le chapitre IV, la cinétique de mise en équilibre de Cr_2O_3 dépend de la diffusion de l'oxygène dans liquide (*i.e* de la viscosité du système). Dans un premier temps, une étude cinétique dans le système NCS a été réalisée afin de déterminer la durée nécessaire à l'obtention de l'équilibre de dissolution de l'oxyde de chrome dans le système NCS.

2.1. Cinétique de dissolution de Cr_2O_3 dans le système NCS

L'étude de la cinétique de mise en équilibre de la chromine a été réalisée pour les trois verres de composition $\text{Na}_2\text{O-CaO-xSiO}_2$ ($x=3, 4$ et 7), la température de travail étant fixée à $T=1250^\circ\text{C}$ et la fugacité en oxygène imposée par le tampon Ni/NiO ($f_{\text{O}_2}=7,8 \cdot 10^{-8}$ atm.). La teneur initiale en oxyde de chrome, incorporé en excès dans le verre, est de 10 mas.%.

L'ensemble des résultats obtenus est reporté sur la Figure 1, où la teneur en chrome total (exprimée en At.%) dissous dans le verre est représentée en fonction de la racine carrée du temps (exprimé en minutes) de maintien en température pour les trois compositions de verres.

Dans la suite du texte, par souci de simplification, les notations NC3S, NC4S et NC7S seront adoptées pour les verres de compositions $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-4SiO}_2$ et $\text{Na}_2\text{O-CaO-7SiO}_2$, respectivement.

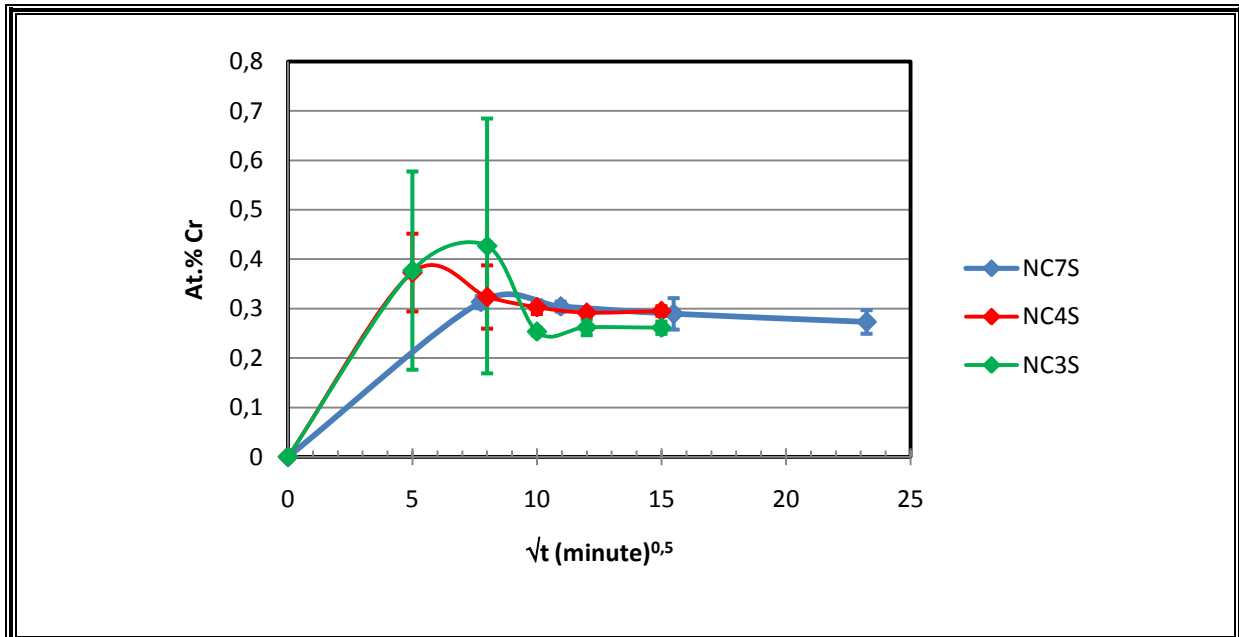


Figure 1 : Cinétique de mise en équilibre de la chromine à ($T=1250^{\circ}\text{C}$, $f\text{O}_2=7,8 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$) pour les verres du système NCS.

* Les barres d'erreurs constituent les écarts types calculés à partir de n points d'analyses ($15 < n < 20$).

Les courbes reportées sur la Figure 1 présentent toutes la même allure générale. La solubilité de la chromine augmente dans les premières minutes de contact et diminue par la suite jusqu'à se stabiliser à la valeur d'équilibre. Ce comportement n'est pas tout à fait en accord avec les mécanismes classiques de dissolution. En effet, une courbe classique de cinétique de dissolution est caractérisée par une augmentation progressive de la teneur en espèce dissoute avec le temps de maintien à température jusqu'à stabilisation à une valeur d'équilibre. Afin de comprendre cette différence de comportement, deux explications sont proposées et discutées ci-dessous.

La première possibilité, par analogie avec le mécanisme de dissolution de la chromine observé pour le système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (partie 3.2.2 du chapitre IV), est que l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) peut être métastable dans ces conditions et donne lieu, en réagissant avec le verre, à la formation d'un autre composé plus stable, dont la solubilité est inférieure à celle de la chromine. Cependant, les observations et identifications des phases en présence, obtenues par analyse à la microsonde électronique, ne révèlent l'existence d'aucun autre composé que les cristaux de chromine. Cette hypothèse est par conséquent écartée.

La seconde interprétation repose sur l'observation des courbes de cinétique de dissolution (Figure 1) qui font apparaître, particulièrement pour les verres NC3S et NC4S, que les barres

Chapitre VI : Extension du modèle [2008]

d'erreurs obtenues pour les temps courts sont relativement élevées. Ainsi, l'augmentation initiale de la solubilité évoquée par l'allure des courbes n'aurait aucune réalité physique

En retenant la dernière interprétation, cela signifierait que les teneurs en chrome dissous mesurées sont très dispersées. En effet, sur ce type de matériaux, les analyses par microsonde électronique se font en défocalisant le faisceau électronique afin de minimiser la perte en sodium par volatilisation. Les analyses sont réalisées sur des zones de verre d'environ 10 μ m de largeur, libres de toute présence de cristaux de Cr₂O₃. La teneur en chrome dissous peut être surévaluée si les cristaux de chromine sont trop dispersés dans la matrice vitreuse. La Figure 2 représente des micrographies MEB enregistrées pour le verre NC4S à deux temps différents. La Figure 2a montre que les cristaux de chromine sont fortement dispersés après une courte durée de mise en contact. A l'inverse, pour les temps plus longs, les cristaux de chromine ont eu le temps de diffuser et de coalescer pour laisser place à des plages de liquide suffisamment larges et facilement analysables (Figure 2b).

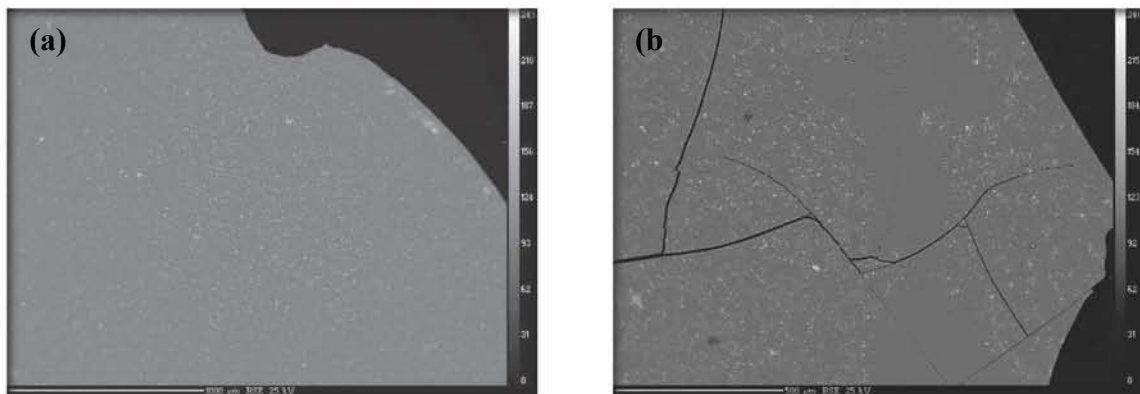


Figure 2 : Observation MEB des billes de verre NC4S (teneur initiale de 10 mas.% de Cr₂O₃) chauffées à T=1250°C ($fO_2=7,8 \cdot 10^{-8} atm.$) pendant :

(a) t=16min – (b) t=240 min

En conclusion, l'allure anormale des courbes de cinétiques de dissolution de la chromine est donc liée à un artefact d'analyse dont l'origine repose sur :

- La mobilité réduite des cristaux de chromine et la diffusion des espèces dissoutes plus lente dans le système NCS que dans le système Na₂O-SiO₂, à une température donnée, car la viscosité dans les NCS est plus élevée [10-12].

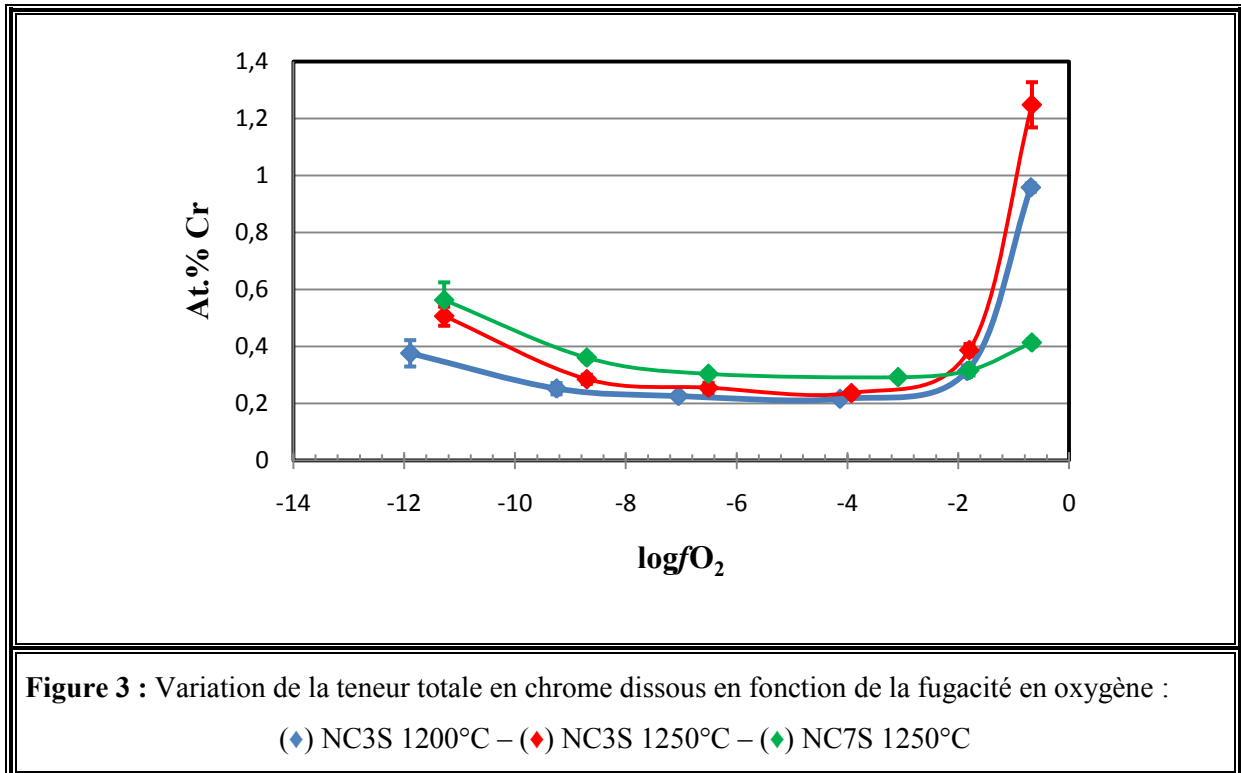
- La teneur importante de Cr_2O_3 ajoutée initialement au verre (10 mas.%) et la faible solubilité de la chromine dans ces liquides (<0,3 at.%), comparée à la solubilité de la chromine dans les liquides de système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Au regard de ces résultats, la durée retenue de mise en équilibre de la chromine dans les liquides du système NCS a été imposée à 120 minutes.

2.2. Solubilité de la chromine dans le système NCS

La Figure 3 regroupe trois courbes caractéristiques de la solubilité de Cr_2O_3 dans les liquides du système NCS. Ces courbes permettent d'illustrer l'influence des trois paramètres expérimentaux, fugacité en oxygène, température et composition du liquide sur la solubilité de la chromine (Cr_2O_3). Ces trois courbes représentent la variation de la teneur en chrome dissous en fonction de la fugacité en oxygène. Deux concernent le verre NC3S à deux températures différentes ($T=1200$ et 1250°C) et la dernière concerne le verre NC7S à $T=1200^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus montrent que :

- La solubilité de la chromine augmente avec la température pour une composition de liquide donnée.
- En atmosphère oxydante, la solubilité augmente avec la basicité (teneur en oxydes alcalins) du verre.
- En atmosphère réductrice, la solubilité diminue lorsque la basicité du verre augmente.
- Quelle que soit la température ou la composition du verre, l'allure générale de la courbe obtenue reste inchangée. Elle comporte toujours trois domaines de solubilité distincts, caractéristiques de la présence des trois valences de chrome Cr(II), Cr(III) et Cr(VI).



Par conséquent, les phénomènes régissant la solubilité de la chromine dans les verres fondus du système NCS sont les mêmes que ceux déterminés dans le système binaire Na₂O-SiO₂. Le modèle développé au chapitre précédent, appliqué aux résultats expérimentaux obtenus pour le système NCS, permet aussi de déterminer la spéciation des espèces de chrome ainsi que les paramètres redox de la chromine dans le système NCS.

2.3. Influence des paramètres expérimentaux sur les rapports redox

Les valeurs de log[Cr(n)/Cr(III)] ont été déterminées et l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les paramètres redox du verre est présentée et discutée ci-dessous.

2.3.1. Influence de la fO₂

Les valeurs des log[Cr(n)/Cr(III)] sont reportées en fonction du logarithme de la fugacité en oxygène pour le verre NC3S à T=1250°C sur la Figure 4. Les résultats obtenus indiquent clairement qu'il existe une dépendance linéaire entre les deux paramètres. Les valeurs de pentes des droites obtenues sous conditions réductrices et oxydantes sont respectivement -0,25 et 0,75. Celles-ci sont en parfait accord avec les valeurs de pentes théoriques attendues (Eq. 17 et 18 Chapitre V). Ceci démontre que le modèle développé pour les liquides Na₂O-SiO₂ peut être étendu aux liquides du système NCS.

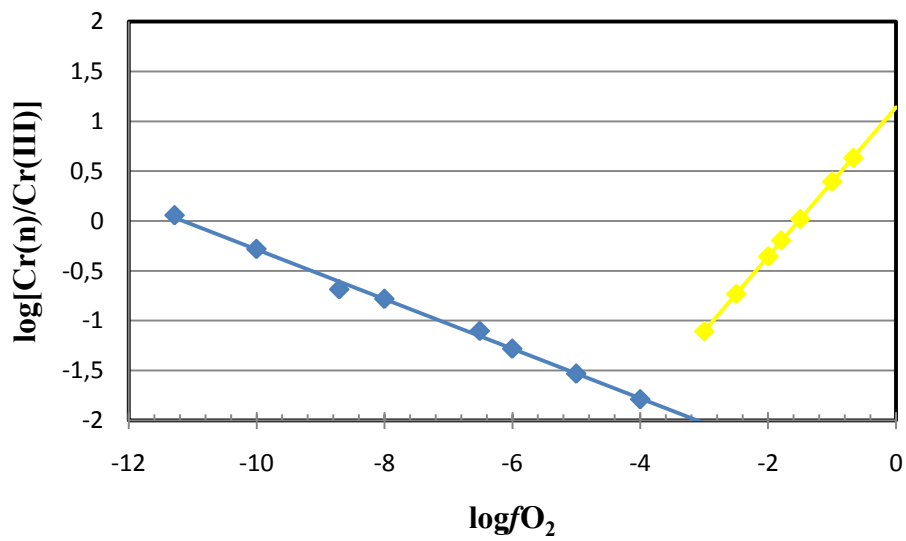


Figure 4 : Effet de la fugacité en oxygène sur les paramètres redox dans le verre NC3S à 1250°C

(♦) $\log \left[\frac{Cr(II)}{Cr(III)} \right] = -0,248 - 2,773 (R^2 = 0,994)$ - (♦) $\log \left[\frac{Cr(VI)}{Cr(III)} \right] = 0,747 + 1,139 (R^2 = 0,998)$

2.3.2. Influence de la composition de verre

L'influence de la composition de verre sur les paramètres redox est illustrée par les Figure 5 et 6.

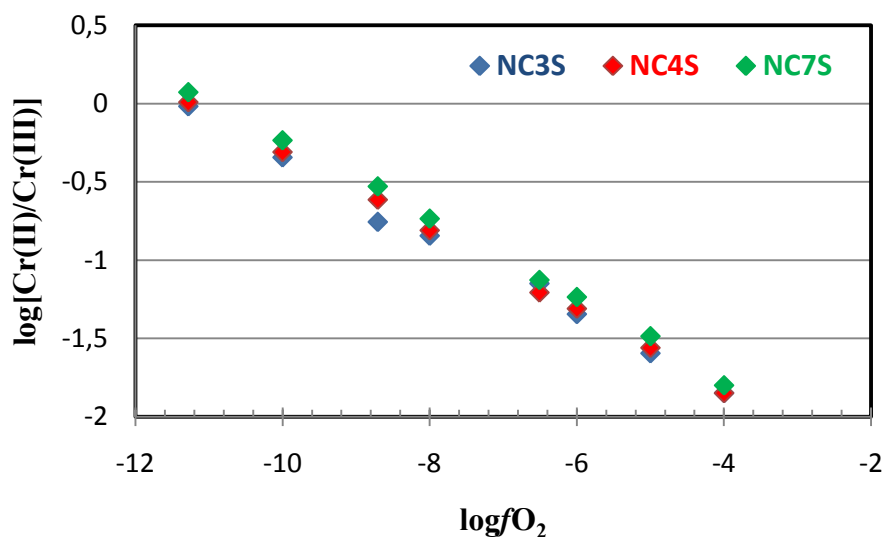
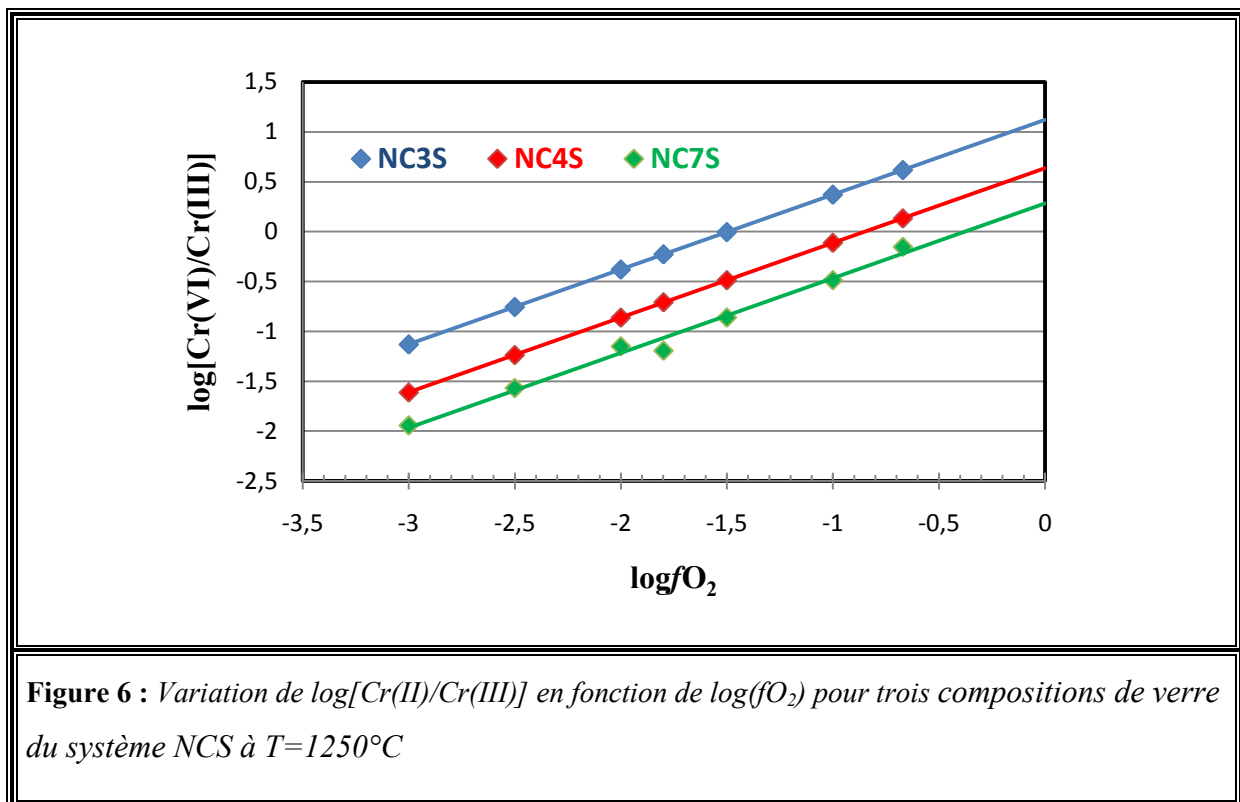


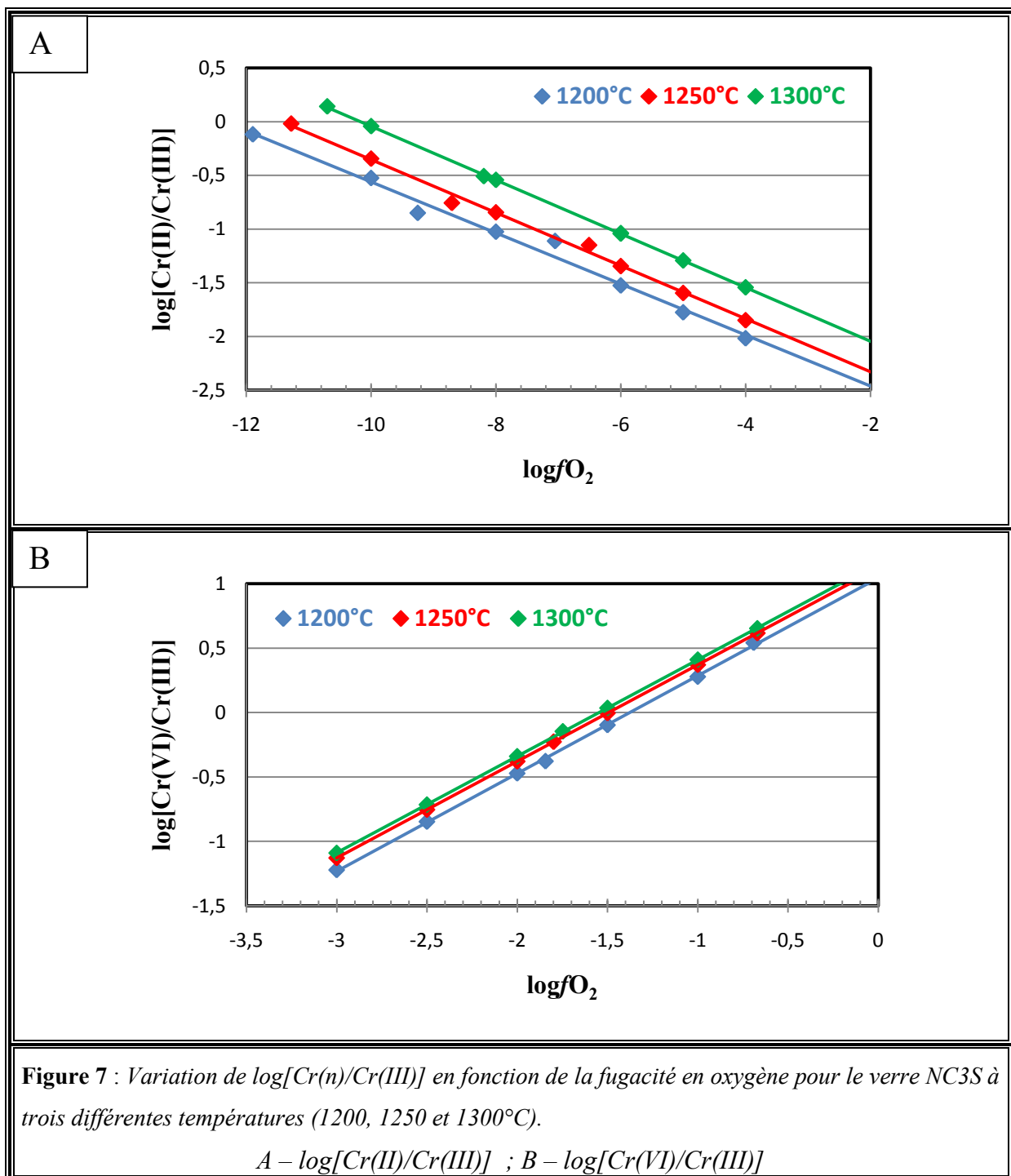
Figure 5 : Variation de $\log[Cr(II)/Cr(III)]$ en fonction de $\log(fO_2)$ pour trois compositions de verre du système NCS à $T=1250^\circ C$

Les variations de $\log[\text{Cr(II)}/\text{Cr(III)}]$ sont reportées en fonction de $\log f\text{O}_2$ à $T=1250^\circ\text{C}$ pour trois compositions de verre différentes (NC3S, NC4S et NC7S). Les résultats obtenus (Figure 5) montrent, même si les variations sont minimes, une diminution du rapport $\text{Cr(II)}/\text{Cr(III)}$ avec l'augmentation de la teneur en oxydes alcalins dans les verres. Dans le domaine de composition de verre étudié, cette augmentation reste relativement faible, mais elle est néanmoins perceptible. Par conséquent, l'augmentation de la basicité du système favorise la formation des espèces Cr(III) au détriment des espèces Cr(II) . Les résultats portés sur la Figure 6, concernant l'évolution de $\log[\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}]$ en fonction de $\log(f\text{O}_2)$, indiquent un effet contraire. En effet, le rapport $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ augmente avec l'augmentation de la basicité du verre. Dans ce cas, ce n'est plus la formation des espèces de Cr(III) qui est favorisée, mais celle des espèces de Cr(VI) . L'augmentation de la basicité du verre (teneur en oxydes alcalins) conduit à stabiliser les formes oxydées des espèces. Ce comportement est identique à celui décrit dans le chapitre précédent pour le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Ces résultats sont parfaitement cohérents avec ceux obtenus par d'autres auteurs sur différents systèmes et différents éléments multivalents [4, 13-15].



2.3.3. Influence de la température

L'influence de la température sur les paramètres redox a été étudiée pour le liquide de composition NC3S. Les valeurs des $\log[\text{Cr}(n)/\text{Cr}(\text{III})]$ sont reportés (Figure 7 et Figure 8) en fonction de $\log(f\text{O}_2)$ pour trois températures différentes (1200, 1250 et 1300°C). Il en ressort que quelle que soit la fugacité en oxygène imposée, les paramètres $\log[\text{Cr}(n)/\text{Cr}(\text{III})]$ augmentent avec l'augmentation de la température. Ce même comportement a également été observé dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ et dans plusieurs études traitant de la solubilité des espèces multivalentes dans les liquides silicatés [16-18].



L'exploitation des résultats obtenus devrait permettre de déterminer les compositions des complexes de chrome formés dans le système NCS ainsi que les valeurs des grandeurs thermodynamiques liées à la dissolution, à l'oxydation et à la réduction de la chromine dans le système NC3S. Les valeurs obtenues pourront alors être comparées à celles déterminées dans le système Na₂O-SiO₂. Cependant, la détermination de ces grandeurs ne peut pas être réalisée sans connaître les valeurs d'activité des ions oxygène libres ($a_{O^{2-}}$) dans le liquide considéré. Ce paramètre est indispensable pour une exploitation complète et cohérente des résultats. Dans ce qui suit, un développement permettant la détermination de l'activité des ions oxydes libres sera proposé.

3. Détermination de l'activité des ions oxygène libres dans le système ternaire Na₂O-CaO-SiO₂

Lorsque l'on introduit des oxydes modificateurs (basiques) dans le réseau polyacide constitués d'oxyde formateurs, cela entraîne une réaction de dépolymérisation. Il y a rupture des liaisons covalentes du réseau polyacide entraînant une formation de liaisons ioniques entre les oxygènes non pontant et les cations provenant des oxydes modificateurs. Cette dépolymérisation peut être assimilée à une réaction acide base où les espèces O^{2-} jouent un rôle déterminant (Eq. 2).



Les espèces O^0 , O^- et O^{2-} représentent respectivement les oxygènes pontant, non pontant et ions oxydes libres. L'activité des ions O^{2-} a été introduite comme indicateur de basicité dans les verres fondus [19, 20]. Cependant, aucun état standard pour cet ion ne peut être défini car il n'existe pas de solvant universel dans les fontes de verres. De plus, la basicité de l'ion O^{2-} dépend de la force de la liaison avec le cation modificateur auquel il est associé (plus le cation est petit et plus sa charge importante, moins l'ion O^{2-} sera libre et mobile) [21, 22]. Par conséquent, il est généralement admis d'assimiler l'activité de l'ion oxygène libre ($a_{O^{2-}}$) à l'activité de l'oxyde avec lequel il est lié.

Dans le cas du verre binaire (Na₂O-SiO₂), l'activité des ions oxygène libres ($a_{O^{2-}}$) est confondue avec l'activité en Na₂O [23-25]. L'un des points clés est de déterminer s'il est possible d'assimiler l'activité en (O^{2-}) à l'activité en Na₂O si l'on rajoute au système Na₂O-SiO₂ un autre cation modificateur (CaO). Il y a dans ce cas, compétition entre les deux

espèces basiques Na_2O et CaO . En chimie des milieux aqueux, dans un mélange d'acides de forces différentes, l'acide faible est négligé et le pH de la solution est imposé par l'acide fort. Par contre, dans le cas d'un mélange d'acides de mêmes forces, la règle n'est plus applicable et la valeur du pH est dépendante de la concentration des deux espèces. En milieu verre fondu, la même question peut être exprimée comme suit: sachant que Na_2O est plus basique que CaO ^[26], est ce que cela suffit pour négliger l'effet induit par CaO ? Dans l'affirmative, l'activité en O^{2-} pourra toujours être assimilée à l'activité en Na_2O . Dans le cas contraire, il sera difficile d'attribuer la contribution respective de chaque espèce à la basicité globale.

3.1. Première hypothèse : Na_2O est beaucoup plus basique que CaO

Dans cette première hypothèse, l'activité des O^{2-} dans le système NCS peut être assimilée à l'activité de Na_2O . La contribution de l'oxyde de calcium sur les propriétés acido-basiques peut être négligée. Dans la littérature, plusieurs études sont dédiées à la détermination de l'activité de Na_2O dans le système NCS ^[1, 27, 28]. Les valeurs retenues dans ce travail seront celles mesurées par Neudorf et Elliot ^[1] pour les verres binaires et celles mesurées par Abdelouhab ^[28, 29] pour les verres ternaires. Ces valeurs d'activités en Na_2O mesurées à $T=1250^\circ\text{C}$ sont reportées sur le Tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs des $\log[a(\text{Na}_2\text{O})]$ à $T=1250^\circ\text{C}$ pour les systèmes NCS et $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Système $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ^[1]		Système $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ (NCS) ^[28]	
Composition	$\text{Log}[a(\text{Na}_2\text{O})]$	Composition	$\text{Log}[a(\text{Na}_2\text{O})]$
$\text{Na}_2\text{O-1,5SiO}_2$	-7,66	$\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$	-8,75
$\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$	-8,24	$\text{Na}_2\text{O-CaO-4SiO}_2$	-9,66
$\text{Na}_2\text{O-2,5SiO}_2$	-8,77	$\text{Na}_2\text{O-CaO-7SiO}_2$	-10,42
$\text{Na}_2\text{O-3SiO}_2$	-9,35		
$\text{Na}_2\text{O-3,5SiO}_2$	-9,62		
$\text{Na}_2\text{O-4SiO}_2$	-9,43		

Dans ce cas, comme $a(O^{2-})$ est assimilée à $a(Na_2O)$, la basicité du système NCS considéré est donnée par la valeur de $\log[a(Na_2O)]$. En comparant les deux séries de valeurs de $\log[a(Na_2O)]$ pour les deux systèmes NCS et Na_2O-SiO_2 , on constate que l'activité en O^{2-} dans les liquides NC3S et NC4S est respectivement la même que celle existante dans les liquides $Na_2O-2,5SiO_2$ et $Na_2O-3,5SiO_2$ (Tableau 3). Ces verres seraient donc, deux à deux, équivalents en termes de basicité. Toutefois, il convient de noter que le verre NC7S n'a pas d'équivalent dans le binaire $Na_2O-xSiO_2$.

3.2. Deuxième hypothèse : Na_2O et CaO sont de basicité voisine

Dans ce cas, l'activité en O^{2-} ne peut pas être assimilée à l'activité de Na_2O , il faut alors la déterminer. Dans un premier temps, on propose de corréler l'activité en O^{2-} dans le système binaire ($aO^{2-}=aNa_2O$ dans le binaire) à la basicité optique pour établir une échelle de conversion. C'est-à-dire, que l'on propose de définir un nouvel outil qui permettrait de donner l'activité en O^{2-} en fonction de la basicité optique. Pour ce faire, les valeurs utilisées sont les activités en O^{2-} assimilées aux activités de aNa_2O que Neudorf et Elliott^[1] ont mesurées dans le système binaire Na_2O-SiO_2 . Les valeurs de basicité optique obtenues selon le modèle proposé par Duffy et Ingram^[7-9] sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Basicité pour différentes compositions de verre des systèmes Na_2O-SiO_2 et NCS

x ($Na_2O-xSiO_2$)	1,5	2	2,5	3
Basicité optique	0,748	0,703	0,663	0,648
x(NC-xS)	3	4	6,3	
Basicité optique	0,718	0,678	0,612	

L'évolution de $\log[(O^{2-})]$ à $T=1250^\circ C$ en fonction de la basicité optique est représentée sur la Figure 8.

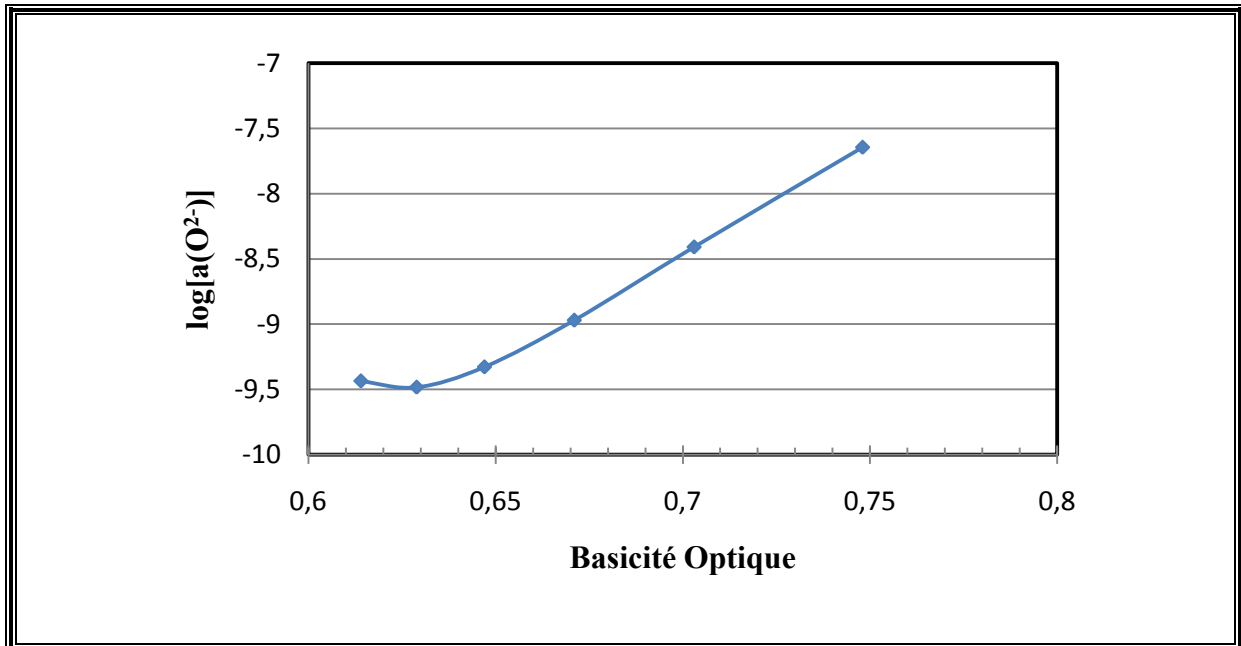


Figure 8 : Echelle donnant l'activité en O²⁻ à 1250°C en fonction de la basicité optique calculée sur la base des données de Duffy et Ingram [7] pour la basicité optique et des données mesurées par Neudorf et Elliott [1] pour les valeurs de log[a(O²⁻)]

Il ressort de cette représentation que l'activité en O²⁻ dans les verres Na₂O-CaO-(x=3, 4 et 7)SiO₂ est respectivement la même que dans les verres Na₂O-(x=1,7 ; 2,15 et 4)SiO₂. On peut alors dire que ces trois verres sont, deux à deux, de basicité équivalente.

Tableau 5 : Valeurs de basicité optique et d'activités en O²⁻ des verres du système NCS ainsi que les compositions de verres binaires équivalents

Verre NCS	Basicité Optique	Log[a(O ²⁻)]	Verre binaire équivalent
Na ₂ O-CaO-3SiO ₂	0,718	-7,971	Na ₂ O-1,71SiO ₂
Na ₂ O-CaO-4SiO ₂	0,678	-8,595	Na ₂ O-2,15SiO ₂
Na ₂ O-CaO-7SiO ₂	0,612	-10,243	Na ₂ O-3,97SiO ₂

Il est à noter que dans le cas d'un système contenant des bases de forces voisines, ce traitement de peut être intéressant car il permet de disposer d'une échelle reliant l'activité en O²⁻ à la basicité optique à une température donnée. Par conséquent, cette échelle devrait permettre de déterminer, par extrapolation et pour n'importe quelle composition de verre, l'activité en O²⁻ correspondante, à partir d'un calcul de la basicité optique.

3.3. Détermination de l'activité en O^{2-} dans le système NCS

Les conclusions apportées par les deux évaluations de la basicité ne sont évidemment pas concordantes. Afin de trancher entre les deux hypothèses, on propose d'utiliser les résultats concernant la solubilité de la chromine dans les deux systèmes vitreux Na_2O-SiO_2 et NCS. Les équations Eq.11 et Eq.12, développées dans la partie 2.1 (chapitre V), expriment les rapports redox en fonction de la fugacité en oxygène et de l'activité en O^{2-} . Dans ces équations, pour une température et une fugacité en oxygène données, seule l'activité en O^{2-} a un effet sur les paramètres redox, indépendamment de la nature de l'oxyde modificateur présent dans le liquide. **Cela signifie que pour une température et une fugacité en oxygène données, les rapports redox devront être les mêmes pour deux verres de même ($a_{O^{2-}}$).**

Les compositions des verres binaires équivalents aux verres ternaire selon chaque cas (parties 3.1 et 3.2), ainsi que les valeurs de $\log[a(O^{2-})]$ correspondantes sont regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : $\log[a(O^{2-})]$ ainsi que la composition des binaires équivalents aux ternaires NCS pour chaque cas étudié

Composition du ternaire		$Na_2O-CaO-3SiO_2$	$Na_2O-CaO-4SiO_2$	$Na_2O-CaO-7SiO_2$
Si $a_{O^{2-}}=a_{Na_2O}$	Log $[a(O^{2-})]$	-8.75	-9,66	-10,42
	binaire équivalent	$Na_2O-2.5SiO_2$	$Na_2O-3.37SiO_2$	-
Si $a_{O^{2-}} \neq a_{Na_2O}$	Log $[a(O^{2-})]$	-7.971	-8.595	-10.243
	binaire équivalent	$Na_2O-1.71SiO_2$	$Na_2O-2.15SiO_2$	$Na_2O-3,97SiO_2$

On propose de regrouper sur la même représentation, l'évolution de $\log(\text{Redox})$ en fonction de la fugacité en oxygène à $T=1250^\circ C$ pour plusieurs verres dans le système $Na_2O-x(x=1,5 ; 2 \text{ et } 2)SiO_2$ et le verre ternaire NC3S (Figure 9).

Dans le but d'identifier le verre binaire de basicité équivalente à celle du ternaire de composition NC3S, les variations de $\log(\text{Redox})$ en fonction de la fugacité en oxygène à $T=1250^\circ C$ pour ce verre est confrontée à la variation de $\log(\text{redox})$ en fonction de la fugacité en oxygène à $T=1250^\circ C$ pour plusieurs verres dans le système $Na_2O-x(x=1,5 ; 2 \text{ et } 2)SiO_2$. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 9.

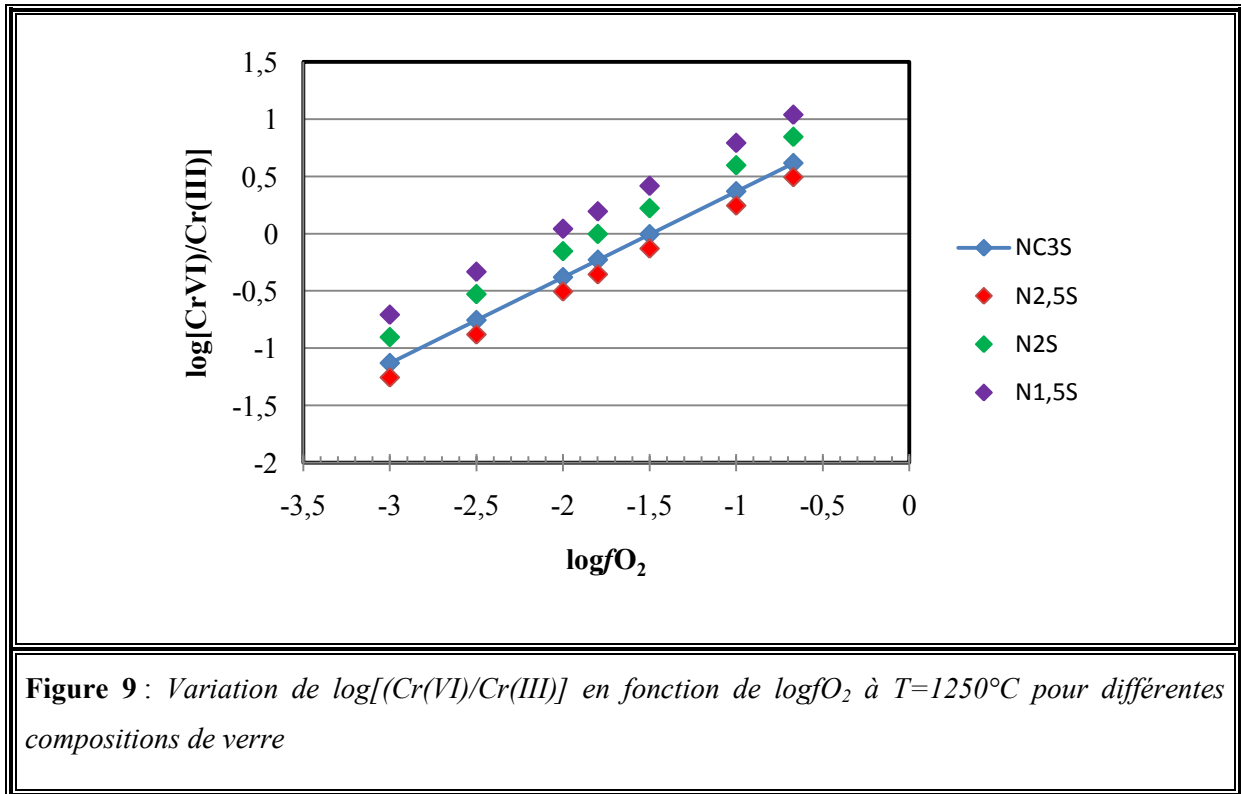


Figure 9 : Variation de $\log[(Cr(VI)/Cr(III))]$ en fonction de $\log fO_2$ à $T=1250^\circ C$ pour différentes compositions de verre

Il s'avère que les caractéristiques redox dans le verre ternaire NC3S sont plus proches de celles du verre binaire $Na_2O-2,5SiO_2$ (prédit par hypothèse 1) que de celles du verre binaire $Na_2O-1,5SiO_2$ (prédit par hypothèse 2). Ainsi, il semblerait que la première hypothèse assimilant la basicité globale du système à celle imposée par la base la plus forte, soit Na_2O , doit être retenue.

De la même façon, les variations du rapport redox dans le cas du verre NC4S, représentée à Figure 10, amènent à la même conclusion : NC4S a pour équivalent binaire un verre de composition comprise entre celles de N3S et N3,5S en accord avec les prédictions de la première hypothèse qui conduit à une valeur égale à 3,37.

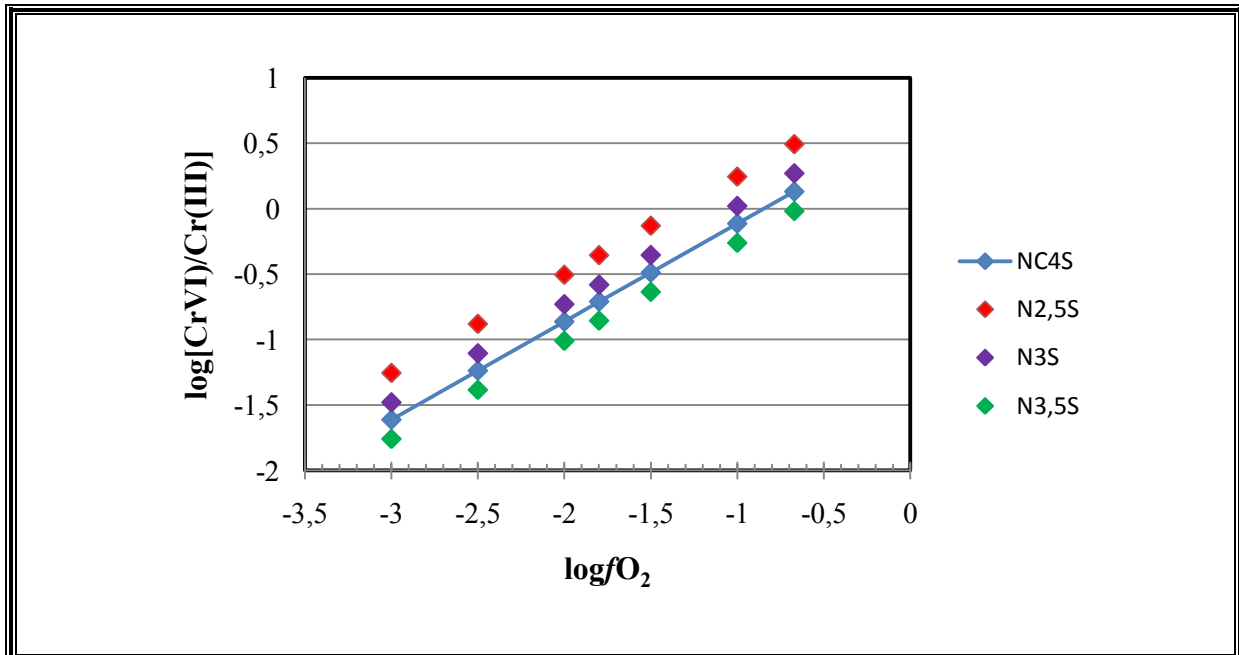


Figure 10 : Variation de $\log[(Cr(VI)/Cr(III))]$ en fonction de $\log fO_2$ à $T=1250^\circ C$ pour différentes compositions de verre

4. Propriétés Physicochimiques et Thermodynamiques

La détermination des activités de O^{2-} va permettre de poursuivre la caractérisation des propriétés physicochimiques du chrome dans le système NCS. L'identification des complexes de chrome formés dans le verre du système NCS mais aussi la détermination des grandeurs thermodynamiques de dissolution, d'oxydation et de réduction des espèces de chrome dans le verre NCS, suivant le modèle physicochimique proposé en chapitre V, sont présentés ci-après.

4.1. Détermination de la composition des complexes

La détermination de la composition des complexes de chrome formés dans le verre du système NCS à $1250^\circ C$ a été réalisée en reportant les logarithmes de $(Cr(III))$, $(Cr(II)/Cr(III))$ et $(Cr(VI)/Cr(III))$ en fonction de l'activité en O^{2-} ($aO^{2-}=aNa_2O$) dans le système (Figure 11).

Les résultats obtenus ne peuvent pas être exploités de manière à calculer les paramètres x , y et z , qui sont nécessaires à l'identification de la composition des complexes de chrome formés dans le système NCS. En effet, la différence entre les valeurs de $\log[Cr(III)]$ ainsi que $\log[Cr(II)/Cr(III)]$ d'un verre à l'autre est trop faible, pour un écart en aO^{2-} relativement important. Ceci rend impossible la détermination des paramètres $(3/2-x)$ et $(z-x+1/2)$.

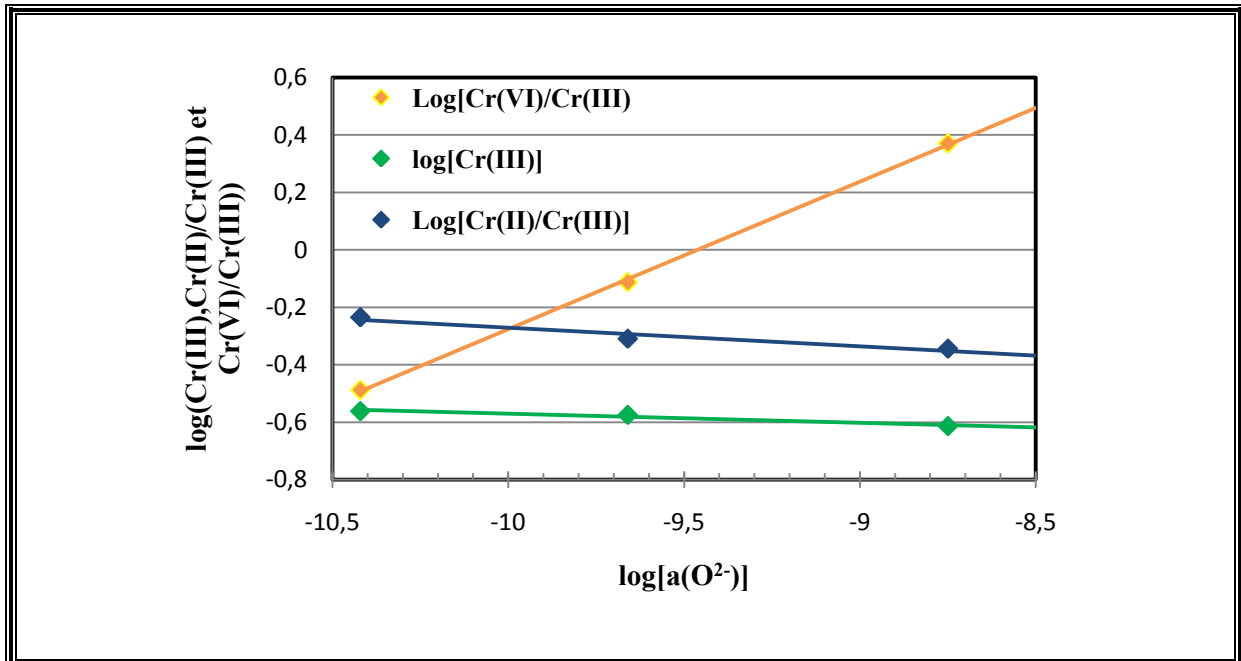


Figure 11 : Variation en fonction de la fugacité en oxygène à $T=1250^{\circ}C$ de :

- (♦) $\log[Cr(III)] = -0,032 \log[a(Na_2O)] - 0,888$ ($R^2 = 0,950$)
- (♦) $\log [Cr(II)/Cr(III)] = -0,065 \log[a(Na_2O)] - 0,920$ ($R^2 = 0,9545$)
- (♦) $\log[Cr(VI)/Cr(III)] = 0,514 \log[a(Na_2O)] + 4,8600$ ($R^2 = 0,999$)

Les résultats concernant $\log[Cr(VI)/Cr(III)]$ peuvent être exploités. En effet, le coefficient directeur de la droite obtenue est 0,514 (coefficient de régression linéaire de 0,99). Ceci permet de calculer la valeur de la différence entre les paramètres (x-y) qui est de 2. Dans l'un de leurs travaux dédiés à l'étude du comportement du chrome dans les liquides borosilicatés à $T=1000^{\circ}C$, Tilquin et al. [4] obtiennent une différence entre les paramètres (x - y) égale à 3. Ces auteurs [4] supposent que la forme la plus stable pour le complexe de Cr(VI) est le chromate, CrO_4^{2-} , ce qui implique que la composition du complexe de Cr(III) soit CrO^+ . En supposant que dans le cas présent, le complexe stable de Cr(VI) soit également CrO_4^{2-} , alors la composition du complexe de Cr(III) serait CrO_2^- .

A ce stade, il n'est possible que de formuler des hypothèses concernant la nature des complexes de chrome dans les liquides du système $Na_2O-CaO-SiO_2$. L'ensemble des données expérimentales concernant ce système doit être complété par des mesures de solubilité complémentaires couvrant une plus large gamme de compositions de verres.

4.2. Détermination des grandeurs thermodynamiques du verre NC3S

Le modèle thermochimique développé dans la partie 4 du chapitre V s'appuie sur la connaissance de la nature des complexes de Cr(II), Cr(III) et Cr(VI), à travers la détermination des valeurs des paramètres x, y et z. Ces derniers n'ayant pas pu être obtenus pour ce système, seul un calcul approché de grandeurs thermodynamiques (entropies et enthalpies standard de dissolution d'oxydation et de réduction), peut être réalisée en s'affranchissant des termes liés à la composition de verre. Pour cela, des équations simplifiées, ne prenant pas en compte la nature des complexes de chrome, doivent être considérées :



Les constantes d'équilibres des réactions représentées par ces équations s'écrivent respectivement de la manière suivante.

$$K_{T_{diss}} = aCr^{3+} \cdot (aO^{2-})^{3/2} \quad \text{Eq. 6}$$

$$K_{T_{red}} = \frac{aCr^{2+}}{aCr^{3+} \cdot (aO^{2-})^{1/2}} \cdot (fO_2)^{1/4} \quad \text{Eq. 7}$$

$$K_{T_{red}} = \frac{aCr^{6+}}{aCr^{3+} \cdot (fO_2)^{3/4}} \cdot (aO^{2-})^{3/2} \quad \text{Eq. 8}$$

Généralement, l'activité en O^{2-} est beaucoup plus élevée que celle des espèces polyvalentes, elle n'est donc pas affectée par la réaction redox [6, 18, 31, 32]. Il est par conséquent plus avantageux de définir des constantes d'équilibre K'_T de manière à s'affranchir de l'activité de O^{2-} , comme suit :

$$K'_{T_{diss}} = aCr^{3+} \quad \text{Eq. 9}$$

$$K'_{Tred} = \frac{aCr^{2+}}{aCr^{3+}} \cdot (fO_2)^{1/4} \quad \text{Eq. 10}$$

$$K'_{Tred} = \frac{aCr^{6+}}{aCr^{3+} \cdot (fO_2)^{3/4}} \quad \text{Eq. 11}$$

Avec

$$K'_{Tdis} = \frac{K_{Tdis}}{(aO^{2-})^{3/2}} \quad \text{Eq. 12}$$

$$K'_{Tred} = K_{Tred} \cdot (aO^{2-})^{1/2} \quad \text{Eq. 13}$$

$$K'_{Tred} = \frac{K_{Tred}}{(aO^{2-})^{3/2}} \quad \text{Eq. 14}$$

Des écritures logarithmiques pour les trois constantes d'équilibre peuvent être proposées.

$$\log[aCr(III)] = \log K'_{Tdis} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\log \frac{Cr(II)}{Cr(III)} = -\frac{1}{4} \log fO_2 + \log K'_{Tred} \quad \text{Eq. 16}$$

$$\log \frac{Cr(VI)}{Cr(III)} = \frac{3}{4} \log fO_2 + \log K'_{Tox} \quad \text{Eq. 17}$$

Les valeurs des ordonnées à l'origine des droites, obtenues grâce à la lecture sur les Figure 7a et Figure 7b (partie 2.3.3), correspondent respectivement aux valeurs de K'_{Tred} et K'_{Tox} (Eq. 16 et Eq. 17). Les valeurs de $\log K'_{Tdis}$ sont quant à elles, exactement égales aux valeurs de $\log[Cr(III)]$. Ces trois jeux de valeurs sont portés sur la Figure 12 en fonction de l'inverse de la température. Les résultats obtenus montrent que les différents $\log K'_T$ sont corrélés linéairement avec la température. Il vient alors l'expression suivante :

$$\log K = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad \text{Eq. 18}$$

Les pentes et les ordonnées à l'origine de chacune des droites obtenues concernent respectivement la part enthalpique et la part entropique de chaque réaction, conformément à l'équation suivante :

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \quad \text{Eq. 19}$$

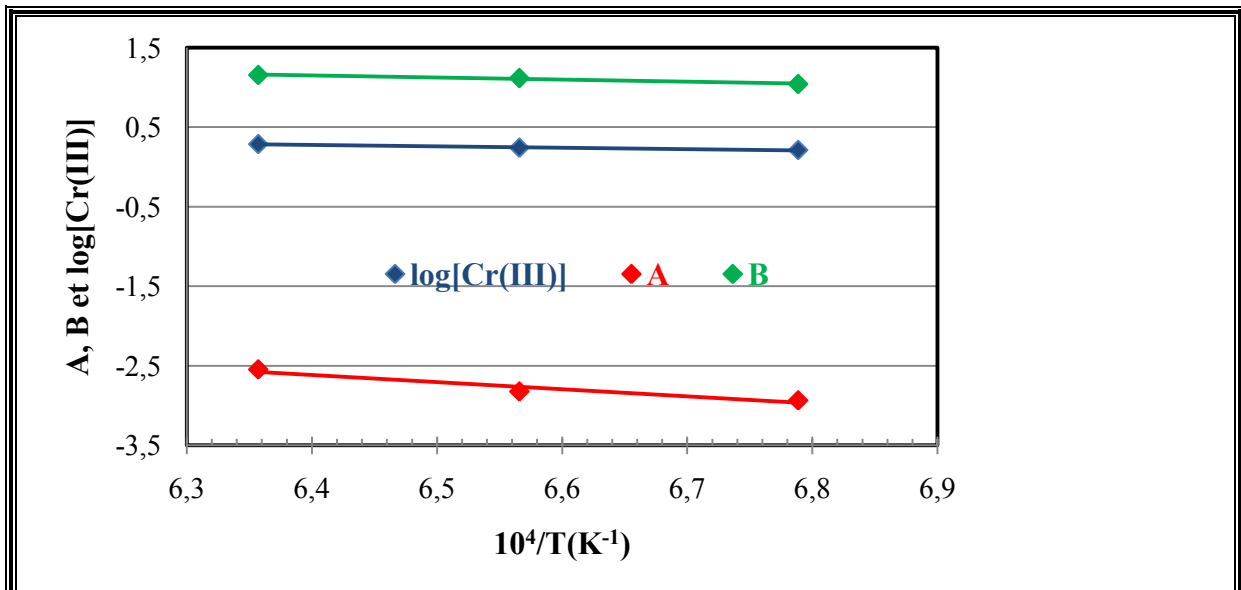


Figure 12 : Représentation des paramètres A, B et $\log[\text{Cr(III)}]$ en fonction de l'inverse de la température pour le verre NC3S :

$$(\blacklozenge) \log K'_{T_{diss}} = 1,381 - \frac{1724}{T} \quad (R^2=0,980)$$

$$(\blacklozenge) \log K'_{T_{red}} = 3,138 - \frac{8989}{T} \quad (R^2=0,934)$$

$$(\blacklozenge) \log K'_{T_{ox}} = 2,828 - \frac{2619}{T} \quad (R^2=0,973)$$

Par identification entre les Eq. 18 et Eq. 19, on peut alors écrire la formule générale permettant d'obtenir les valeurs des entropies et enthalpies standard des réactions étudiées telles que :

$$\Delta S^\circ = 2,3R\alpha \quad \text{Eq. 20}$$

$$\Delta H^\circ_{diss} = -2,3R\beta \quad \text{Eq. 21}$$

L'ensemble de valeurs concernant les enthalpies et les entropies standard de dissolution, d'oxydation et de réduction de la chromine dans le verre du système NC3S est donné dans le Tableau 7

Tableau 7 : *Grandeurs thermodynamique liées aux réactions de l'oxyde de chrome dans le verre NC3S*

Dissolution		Oxydation		Réduction	
ΔH°	ΔS°	ΔH°	ΔS°	ΔH°	ΔS°
32,9 ± 11	26,4 ± 9	50,1 ± 15	54,1 ± 16	171,9 ± 37	60,8 ± 16

5. Conclusion

Plusieurs points importants de la chimie du chrome dans les liquides silicatés ont été établis au cours de ce chapitre. Parmi ceux-ci, il convient de rappeler :

- l'unicité de la composition des complexes associés aux différents degrés d'oxydation, dans la gamme de températures et de compositions de verre (système Na₂O-SiO₂) explorées.
- Les compositions de ces complexes sont respectivement Cr₂O₇²⁻, Cr₃O₄⁺ et Cr₂O²⁺ pour les degrés Cr(VI), Cr(III) et Cr(II).
- La chimie du chrome dans les liquides Na₂O-CaO-SiO₂ est comparable à celle décrite dans les liquides Na₂O-SiO₂ (cf. chapitre V).
- Les grandeurs thermodynamiques ($\Delta H^\circ_{\text{diss}}$, $\Delta S^\circ_{\text{diss}}$), ($\Delta H^\circ_{\text{red}}$, $\Delta S^\circ_{\text{red}}$) et ($\Delta H^\circ_{\text{ox}}$, $\Delta S^\circ_{\text{ox}}$) relatives aux comportement du chrome dans le système Na₂O-SiO₂ ont pu être déterminées. Il a pu être démontré que les valeurs liées à la dissolution de la chromine ($\Delta H^\circ_{\text{diss}}$, $\Delta S^\circ_{\text{diss}}$) sont indépendantes de la composition du liquide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Neudorf, D. A.; Elliott, J. F., «*Thermodynamic Properties of Na₂O-SiO₂-CaO Melts at 1000°C to 1100°C*». *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* **1980**, 11, (4), 607-614.
2. Yamaguchi, S.; Goto, K. S., «*Measurement of activity of Na₂O in sodium oxide-silicon dioxide-phosphorus pentoxide ternary melt using sodium beta-alumina as a solid electrolyte*». *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **1984**, 48, 43-9.
3. Zaitsev, A. I.; Shelkova, N. E.; Mogutnov, B. M., «*Thermodynamics of Na₂O-SiO₂ melts*». *Inorganic Materials* **2000**, 36, (6), 529-543.
4. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P., «*Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 211, (1-2), 95-104.
5. Kim, C.-W.; Choi, K.; Park, J.-K.; Shin, S.-W.; Song, M.-J., «*Enthalpies of Chromium Oxide Solution in Soda Lime Borosilicate Glass Systems*». *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, (12), 2987-2990.
6. Claes, P.; Decelle, E., «*Redox chemistry in glass melts out of equilibrium with their gaseous atmosphere*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 288, (1-3), 37-45.
7. Duffy, J. A.; Ingram, M. D., «*Interpretation of Glass Chemistry in terms of the Optical Concept*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1976**, 21, (3), 373-410.
8. Duffy, J. A.; Ingram, M. D., «*Behaviour of Basicity Indicator Ions in relation to the Ideal Optical Basicity of Glasses*». *Physics and Chemistry of Glasses* **1975**, 16, (6), 119-123.
9. Duffy, J. A.; Ingram, M. D., «*Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses*». *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, (24), 6448-6454.
10. Hrma, P., «*Arrhenius model for high-temperature glass-viscosity with a constant pre-exponential factor*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, (18), 1962-1968.
11. Benne, D.; Rußsel, C., «*Diffusivity of tin in some soda-silica and soda-lime-silica melts*». *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* **2008**, 49, (3), 160-165.
12. Behrens, H.; Haack, M., «*Cation diffusion in soda-lime-silicate glass melts*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, 353, (52-54), 4743-4752.
13. Pretorius, E. B.; Muan, A., «*Activity-Composition Relations of Chromium Oxide in Silicate Melts at 1500°C under Strongly Reducing Conditions*». *Journal of the American Ceramic Society* **1992**, 75, (6), 1364-1377.
14. Thiemsorn, W.; Keowkamnerd, K.; Suwannathada, P.; Hessenkemper, H.; Phanichaphant, S., «*Redox ratio and optical absorption of polyvalent ions in industrial glasses*». *Bulletin of Materials Science* **2007**, 30, (5), 487-495.
15. Berry, A. J.; O'Neill, H. S. C.; Scott, D. R.; Foran, G. J.; Shelley, J. M. G., «*The effect of composition on Cr²⁺/Cr³⁺ in silicate melts*». *American Mineralogist* **2006**, 91, (11-12), 1901-1908.

16. Abdelouhab, S.; Rapin, C.; Podor, R.; Berthod, P.; Vilasi, M., «*Electrochemical Study of Chromium Corrosion in Na₂O-xSiO₂ Melts*». *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, 154, (9), C500-C507.
17. Hrma, P.; Vienna, J. D.; Wilson, B. K.; Plaisted, T. J.; Heald, S. M., «*Chromium phase behavior in a multi-component borosilicate glass melt*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, (21-22), 2114-2122.
18. Kido, L.; Muller, M.; Russel, C., «*High temperature spectroscopy of manganese and chromium doped glasses with the basic composition 16Na₂O [middle dot] 10CaO [middle dot] 74SiO₂*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, 351, (6-7), 523-529.
19. Lux, H., «*Säuren und Basen im Schmelzflub: Die Bestimmung der Sauerstoffionenkonzentration*». *Z. Elektrochem.* **1939**, 45, (4), 303-309.
20. Dietzel, A., «*Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten*». *Z. Electrochem* **1942**, 48, 9-23.
21. Paul, A., «*Chemistry of Glasses*». 2nd ed.; Chapman & Hall: London, **1990**; p 360.
22. Zarzycki, J., «*Les Verres et L'Etat Vitreux*». Masson ed.; Dunod Paris, **1982**.
23. Stegmaier, W.; Dietzel, A., «*The significance of basicity of glass melts and the investigation of its measurements. I.*». *Glastechnische Berichte* **1940**, 18, 297-308.
24. Toop, G. W.; Samis, C. S., «*Some new ionic concepts of silicate slags*». *Canadian Metallurgical Quarterly* **1962**, 1, 129-152.
25. Perander, M.; Karlsson, K. H., «*Acidity and ionic structure of molten alkali silicates*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 80, (1-3), 387-392.
26. Sun, K., «*A scale of acidity and basicity in glass* ». *Glass Industry* **1948**, 98, 73-74.
27. Rego, D.; Sigworth, G.; Philbrook, W., «*Thermodynamic activity of Na₂O in Na₂O-CaO-SiO₂, Na₂O-MgO-SiO₂, and Na₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts at 1400°C*». *Metallurgical and Materials Transactions B* **1988**, 19, (3), 655-661.
28. Abdelouhab, S.; Podor, R.; Rapin, C.; Toplis, M. J.; Berthod, P.; Vilasi, M., «*Determination of Na₂O activities in silicate melts by EMF measurements*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**.
29. Abdelouhab, S. «*Détermination de grandeurs physico-chimiques dans les verres fondus - relation avec le comportement à la corrosion du chrome et d'alliages chromine-formeurs*». PhD Thesis, Henri Poincaré university, Nancy, **2005**.
30. Russel, C.; von der Gonna, G., «*The electrochemical series of elements in the Na₂O-2SiO₂ glass melt*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 260, (1-2), 147-154.
31. Tilquin, J. Y.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P., «*Comparison between high temperature UV-visible spectroscopy and electrochemistry for the in situ study of redox equilibria in glass-forming melts*». *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 224, (3), 216-224.
32. Claes, P.; Bacanamwo, Z.; Glibert, J., «*Influence of the partial pressure of oxygen on the redox chemistry of multivalent elements in molten sodium tetraborate*». *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, 22, (3), 293-300.

Annexe 1 : Activités de Na₂O dans le système Na₂O-SiO₂

Les activités de Na₂O dans le système Na₂O-SiO₂ ont été extrapolées à partir des données expérimentales réalisées par Zaitsev et al. ^[1], Yamaguchi et al. ^[2] et Neudorf et al. ^[3]. Les données sont reportées respectivement sur les Figures 1, 2 et 3.

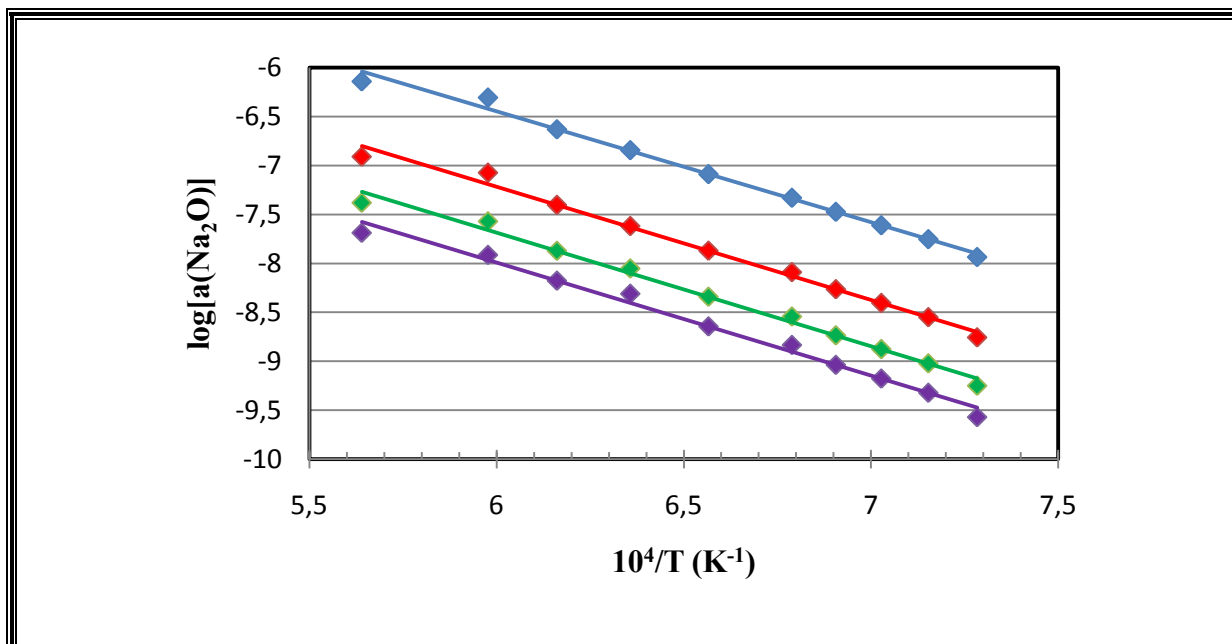


Figure 1 : $\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ en fonction de la température. Valeurs extrapolées à partir des données de Zaitsev et al.^[1]

- $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -1,132 \left(\frac{1}{T}\right) + 0,345 \text{ (} R^2=0,993 \text{)}$
- $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -1,156 \left(\frac{1}{T}\right) + 0,281 \text{ (} R^2=0,992 \text{)}$
- $\text{Na}_2\text{O}-2,5\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -1,160 \left(\frac{1}{T}\right) + 0,723 \text{ (} R^2=0,991 \text{)}$
- $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -1,155 \left(\frac{1}{T}\right) + 1,062 \text{ (} R^2=0,989 \text{)}$

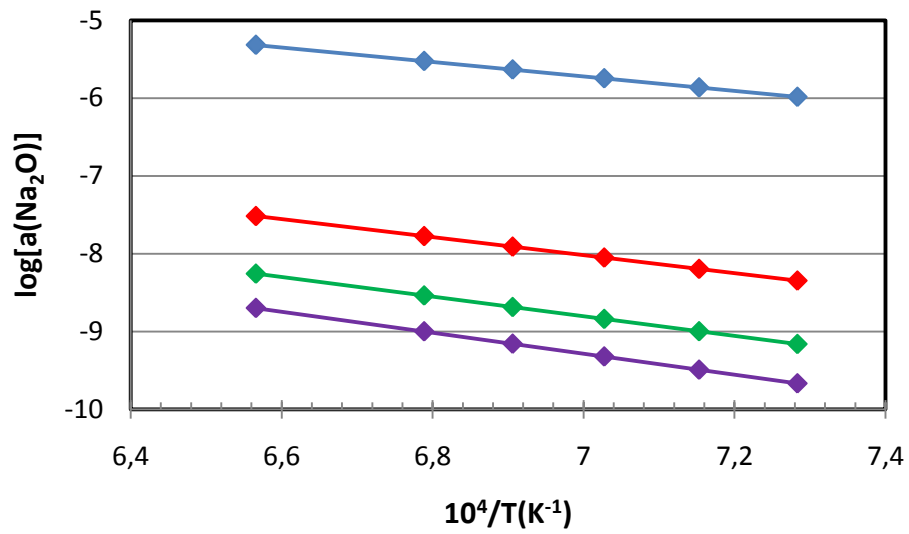


Figure 2 : $\log a_{Na_2O}$ en fonction de la température. Valeurs extrapolées à partir des données de Yamaguchi et al.^[2]

- $Na_2O-1,5SiO_2 : \log[a(Na_2O)] = -0,929 \left(\frac{1}{T}\right) + 0,785 (R^2=0,999)$
- $Na_2O-2SiO_2 : \log[a(Na_2O)] = -1,156 \left(\frac{1}{T}\right) + 0,072 (R^2=0,999)$
- $Na_2O-2,5SiO_2 : \log[a(Na_2O)] = -1,263 \left(\frac{1}{T}\right) + 0,036 (R^2=0,999)$
- $Na_2O-3SiO_2 : \log[a(Na_2O)] = -1,350 \left(\frac{1}{T}\right) + 0,167 (R^2=0,999)$

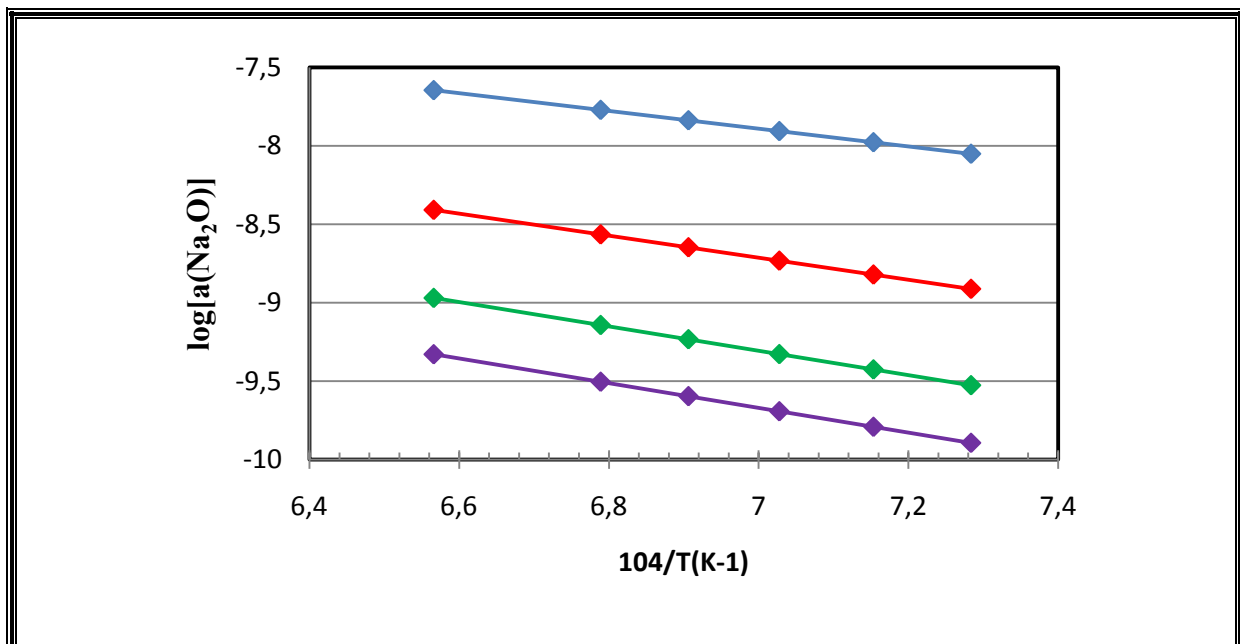


Figure 3 : $\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ en fonction de la température. Valeurs extrapolées à partir des données de Neudorf et Elliot.^[3]

- $\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -0,565 \left(\frac{1}{T}\right) - 3,934$ ($R^2=0,999$)
- $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -0,702 \left(\frac{1}{T}\right) - 3,803$ ($R^2=0,999$)
- $\text{Na}_2\text{O}-2,5\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -0,776 \left(\frac{1}{T}\right) - 3,876$ ($R^2=0,999$)
- $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2 : \log[a(\text{Na}_2\text{O})] = -0,788 \left(\frac{1}{T}\right) - 4,155$ ($R^2=0,999$)

Référence

1. Zaitsev, A. I.; Shelkova, N. E.; Mogutnov, B. M., «*Thermodynamics of Na₂O-SiO₂ melts*». *Inorganic Materials* **2000**, 36, (6), 529-543.
2. Yamaguchi, S.; Goto, K. S., «*Measurement of activity of Na₂O in sodium oxide-silicon dioxide-phosphorus pentoxide ternary melt using sodium beta-alumina as a solid electrolyte*». *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **1984**, 48, 43-9.
3. Neudorf, D. A.; Elliott, J. F., «*Thermodynamic Properties of Na₂O-SiO₂-CaO Melts at 1000°C to 1100°C*». *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy* **1980**, 11, (4), 607-614.



Letter to the Editor

Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates

R. Mathieu^{a,*}, H. Khedim^b, G. Libourel^{a,c}, R. Podor^b, L. Tissandier^a, E. Deloule^a, F. Faure^a,
C. Rapin^b, M. Vilasi^b

^aCentre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS-UPR 2300, Nancy Université, BP 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France

^bLaboratoire de Chimie du Solide Minéral, CNRS-UMR 755, UHP Nancy 1, Nancy Université, BP 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France

^cEcole Nationale Supérieure de Géologie, INPL, Nancy Université, BP40, 54501 Vandoeuvr e les Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2007

Received in revised form 23 May 2008

Available online xxxxx

Keywords:

Oxide glasses

Alkali silicates

Aluminosilicates

Thermal properties

Thermodynamics

ABSTRACT

A new thermochemical reactor is designed to control alkali-metal oxide activity simultaneously in several molten silicates at temperature up to 1400 °C. The method consists in imposing an alkali metal vapor pressure in a closed system by Na_(g) evaporation from Na₂O–xSiO₂ melt and equilibrating this vapor with the molten silicate samples. By comparison of experiments carried out in regular furnaces, the drastic reduction of the working volume ensures a better control of sodium metal vapor pressure for durations of the order of a hundred of hours. This device has been applied to measuring the sodium solubility and sodium-metal oxide activity at 1350 °C in the anorthite–diopside eutectic melt composition of the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Molten silicates and their glassy derivatives owe their long-standing workable importance to the possibility of varying their physical properties through changes in chemical composition. The prediction of their physicochemical properties from their composition, such as heat capacity, melting temperatures, viscosity, crystallization, etc. is thus of key importance in both Material and Earth Sciences. To tackle this challenging question, knowledge of activity–composition relations in molten silicates is one of the prerequisite to the development of thermodynamic models for these materials. Although great efforts have been put forward all over the world to determine the thermodynamic properties of molten silicates ([1] and reference therein), activity–composition models are not yet at hand to describe complex molten silicates belonging to natural or anthropogenic systems. By comparison of others major silicate melt components (Ca, Al, Si, Mg, Fe), thermodynamic properties of alkali metals (mainly Na and K) in molten silicates are poorly documented, despite their ubiquitous presence in multicomponent molten silicate and magmas and their prominent role on melt structure [1]. This is due to the lack of data describing their activity/composition relationships, because of the difficulty of performing experiments since alkalis become highly volatile at high temperature and/or at reducing redox conditions [5].

Alkalis are, indeed, often used in industry, as ‘fluxes’ in molten silicates or slags [2]. On Earth, alkali metals occurs in common rock-forming minerals [3], leading by partial melting to aluminosilicate magmas of which some are significantly enriched in sodium and potassium (up to Na₂O + K₂O ≈ 15 wt%). Such high alkali concentrations can be also documented in extra-terrestrial materials, as for instance in some mm-sized partially-molten silicate droplets (i.e., chondrules) found in primitive meteorites formed during the birth of our solar system, 4568 Myr ago [4]. Even at minor concentration levels, it is well known that alkalis affect significantly the physicochemical properties of silicate melts, including solubility, diffusion, viscosity, etc. This is mainly due to the fact that alkalis are acting either as network modifying cations and/or as charge compensating cations, according to the melt composition.

Next to thermodynamic modelling of metal oxide–silica binary melts [1,6–8], several experimental attempts have been made to measure or control alkali-metal oxide activities in molten silicates at low pressure, such as EMF measurements in galvanic cells [9–12] or vaporization processes such as Knudsen effusion cells mass spectrometry [13–15]. While very accurate, these techniques are however difficult to undertake due to the long-time acquisition experiments. Other methods consist in equilibrating at high temperature molten silicates with alkali metal vapor pressure established by a reference system composed of simple alkali–silica binary melts or salts. For instance, Lewis et al. [16] used NaCl as a carrier to produce Na vapours, George et al. [17] fixed constant K vapor pressure by using a mixture of K₂CO₃ and graphite, Van

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 59 42 10; fax: +33 3 83 51 17 98.
E-mail address: rmathieu@crpg.cnrs-nancy.fr (R. Mathieu).

Limpt et al. [18] used the evaporation of NaOH of the molten sodium-disilicate glasses, while O'Neill [19], Borisov et al. [20] and Rego et al. [21,22] operate with $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ melt for fixing a Na metal vapor pressure. In the later designs, alkali evaporates from the source (or the reference reservoir) according to



bathing the samples in alkali vapor, which dissolves in the molten silicate samples in agreement with



At equilibrium conditions, the alkali-metal oxide activity in molten samples is fixed by the source according to

$$a\text{NaO}_{1/2}^{(\text{sample})} = a\text{NaO}_{1/2}^{(\text{source})}. \quad (3)$$

This method for controlling alkali-metal oxide activity in molten samples is very simple, and can be used to reduce alkali losses by volatilization from experimental charges in high-temperature experiments [20]. In practice however, significant changes in the composition of the reservoir (non-stoichiometric evaporation), thermal gradient between sample and reservoir, or changes in evaporation kinetic of the reservoir, or preferential condensation of Na atoms on the cold wall of the device may preclude the attainment of equilibrium in the furnace. This therefore indicates that the Na metal oxide activity in the samples is not the same than in the source [19]. In addition, all these methods, with the exception of the crucible supported loop technique [20], lead to extensive contamination of the furnace with alkalis, increasing the risk of memory effect from an experiment to the other.

To go around these problems, we have designed a new experimental device that is suitable for measuring the alkali metal activity in molten silicates with complex compositions in short-term experiments. This method consists in a thermochemical cell (closed system) allowing the equilibration of the alkali-metal oxide activity between a 'reference melt' (i.e., the source) and a 'working melt' (i.e., the samples) at controlled $a\text{NaO}_{1/2}$, oxygen fugacity, total pressure, and temperature. In the following we present the design and the potential of this thermochemical reactor.

2. Experimental

Our experimental strategy was lead by developing a very simple method for controlling alkali-metal oxide activity in molten silicates, easy to implement and able to control several parameters independently, i.e., melt sample composition, $a\text{NaO}_{1/2}$, $f\text{O}_2$, T . In agreement with Eqs. (1)–(3), this method consists in imposing an alkali metal vapor pressure in a closed system by controlled evaporation of $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ melt reservoir and equilibrating this vapor with the molten silicate samples of interest. By comparison of experiments carried out in regular furnaces, the drastic reduction of the working volume allows to minimize very efficiently the gradients (temperature, oxygen fugacity, etc.), ensuring a better control of alkali-metal oxide activity and a higher reactivity of the thermochemical cell.

The cell (Fig. 1) is constituted by a sealed silica tube of around $25\text{--}30\text{ cm}^3$ ($\varnothing_{\text{ext}} = 22\text{ mm}$, $h \approx 120\text{ mm}$) containing several components that fix the thermochemical parameters of the system. The Na vapor partial pressure is imposed by around 2 g of $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ source melt (with $1 < x < 4$) of known $a\text{NaO}_{1/2}$ located in a platinum crucible ($\varnothing = 16\text{ mm}$, $h = 20\text{ mm}$), shut by a platinum lid. This crucible is large enough to avoid any wetting of the $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ source melt on the platinum wall (no creep). The glass samples to be studied are suspended in the reactor from the lid using the Pt wire loop technique (Fig. 1). Depending on the experimental

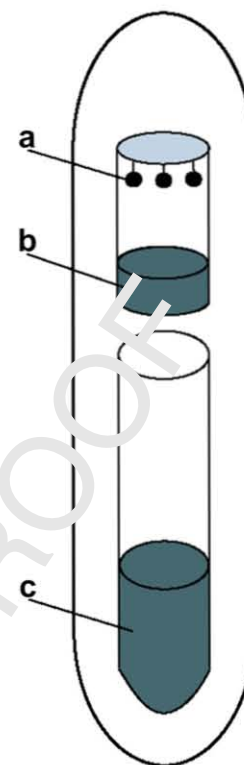


Fig. 1. Scheme of the thermochemical cell for controlling alkali-metal oxide activity in silicate melts. We used a closed system device constituted by an evacuated sealed silica tube, containing the $\text{Na}_{(\text{g})}$ reactor [(a) + (b)] and a solid buffer to control the oxygen fugacity in the cell. (a) Samples suspended at the platinum lid of the reactor by the wire loop techniques. (b) Semi-closed Pt crucible containing 2 g of $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ reference melt (source) and constituting the reactor, (c) silica crucible containing around 5 g of Ni/NiO oxygen buffer. An alumina spacer avoids contacts between the metallic/oxide buffer with the platinum reactor. See text for detailed explanation.

purpose, several glass bead samples can be suspended simultaneously above the reference melt. The Pt crucible hosting the source and the sample constitute the reactor of the cell. The oxygen fugacity in the device is controlled by a solid $\text{M}/\text{M}_x\text{O}_y$ buffer (M = Metallic element; Ni/NiO, Co/CoO or Fe/FeO in this study) incorporated below the reference reservoir either at the bottom of the silica tube or in an alumina crucible to prevent reactions with the silica tube and to avoid alloying between the solid buffer with the platinum crucible (Fig. 1). This silica tube is then evacuated and directly sealed under vacuum and sealed. Direct measurements show that the residual pressures inside the thermochemical cell never exceed $P_{\text{total}} < 10^{-6}$ bar at room temperature.

When prepared, the silica tube is introduced in a muffle furnace at the dwell temperature on an alumina support for maintaining vertical the cell. Preliminary temperature measurements in the device near the reactor reveals that despite the existence of a thermal gradient on the cell ($\approx 3\text{ }^\circ\text{C cm}^{-1}$), gradients inside the reactor (20 mm high) are relatively small due to the ability of the alumina of the support and the platinum of the crucible to homogenize the temperature, and that temperature uncertainty do not exceed $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Assuming that the reference melt in the reactor is large enough by comparison to the molten samples, this device will ensure that, at thermodynamic equilibrium, the $a\text{NaO}_{1/2}$ in the sample will be the same than in the reference melt according to Eq. (3). After the run, the silica tube is removed from the furnace and directly dived into cold water for quenching. The cooling rate is estimated to be $50\text{ }^\circ\text{C/s}$ for the first 10 s of the quenching. Each part of the reactor is weighed before and after experiment in order to look

for potential leaks. Special attention, by careful observation and analyses, is paid onto the $\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$ melt reservoir and the melt drop holder. Finally, the presence of both metal and oxide phases in the solid buffer after each run is checked by optical microscopy observation and X-ray diffraction.

$\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$ reference glasses and sodium-free silicate glasses were obtained by mixing up reagent grade oxides (SiO_2 , and Al_2O_3) and carbonates (MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3) in the adequate proportions and finely ground in an agate mortar. After decarbonation, the mixtures were fused in argon atmosphere at 1400°C for 8 h and quenched. The resulting glasses were finely ground and aliquots of these powders were used as the starting material for experimental runs. Because of potential hydration, the $\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$ reference glasses are stored in an oven.

The glass compositions were determined using a CAMECA SX100 electron microprobe at the Université Henri Poincaré, Nancy-Université (France). The main difficulty, when analyzing glasses with high alkali metal contents (and especially Na), is to determine the sodium content with accuracy and with limited sodium volatilization during measurement. From our experience, the optimized conditions for the analysis of homogeneous glasses are an acceleration voltage of 25 kV, a beam intensity of 8 nA, an electron beam size of 10 μm . The counting times on peaks and backgrounds are (6 s, 3 s) and (10 s, 5 s) for Na and Ca, Mg, Al, Si, respectively. Sodium is always analyzed first in order to limit its volatilization during the analysis. Each glass composition is determined by a mean of 5–10 individual analyses.

3. Tests and results

The quality and reliability of the reactor have been tested at 1350°C using $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) glass composition and a $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ melt for the Na source. The selected CMAS composition (Table 1) is the 1 atm anorthite–diopside eutectic composition (EDiAn), frequently used in the literature as a proxy of basaltic magmas. To ascertain the attainment of equilibrium conditions, experiments were performed as a function of time, composition and oxygen fugacity. At the end of each run, the reference glass composition and the oxygen fugacity solid buffer were systematically checked (see above).

A first set of experiments were performed at 1350°C to evaluate the time necessary to reach gas–silicate melt equilibrium in the reactor. Because of the potential influence of oxygen fugacity, these tests were performed using a Ni/NiO solid buffer for duration varying from 1 to 100 h. Around 5 g of Ni/NiO solid buffer is used per experiment with a molar ratio of 5 Ni for 1NiO. For this specific set of experiments, 1–2 samples of 20 mg each ($\varnothing = 1\text{--}2\text{ mm}$) were

suspended simultaneously above the $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ source melt. Results show that Na_2O contents of the EDiAn melt increase rapidly with the exposure time and reached a steady state at a value of $\text{Na}_2\text{O} \approx 12.66 \pm 0.22$ (1σ) wt% (Fig. 2). Even at short run duration (i.e., few hours), Na_2O contents of the glass are within uncertainty homogeneous with no profile from rim to core, consistent with the fast diffusivity of Na in molten silicates [5], or to a lesser extent, with the existence of possible convection in the loop [21]. After each experiments, Si/Mg and Ca/Al ratio remain the same in all the studied glass samples indicating that (i) Na entering the melt from the gas phase simply dilutes the Na-free primordial composition (Table 1), (ii) SiO entering from the gas phase, if any, is negligible see also [20], and (iii) no direct contamination from the $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ melt source have occurred. Because the melt source is quenched in the same time of the samples, this protocol allows also to control the source composition. It is important to notice that the sodium contents of the $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ melt source remains constant within uncertainty in all runs, whatever the exposure time, suggesting that the source buffers efficiently the reactor. Several other duplicate experiments (Fig. 2) were also performed and show almost exactly the same trend with an identical Na_2O saturation level indicating that in our design, $\text{Na}_{(g)}$ equilibration for EDiAn melt seems to be completed after around 48 h, with a mean value of $\text{Na}_2\text{O} = 12.53 \pm 0.22$ (1σ) wt% ($n = 4$).

In order to check the efficiency of our device in controlling the sodium partial pressure, a set of reversal experiments was carried out using the EDiAn composition doped with 25 Na_2O wt% (EDiAn25; Table 1) in the same experimental conditions. Sodium contents of the corresponding quenched glasses reveals a net decrease with the exposure time and, after 40–50 h, a levelling off at $\text{Na}_2\text{O} = 12.49 \pm 0.49$ (1σ) wt% ($n = 5$; Fig. 2), a value almost indistinguishable within uncertainty of sodium contents obtained in the formal experiments.

Finally, a last series of Na solubility experiments in the EDiAn melt were performed at 1350°C with the same $\text{Na}_{(g)}$ source but at different oxygen fugacities (Co/CoO and Fe/FeO), by changing the solid buffer in the evacuated thermochemical cell (Fig. 3). From Ni/NiO to Fe/FeO, the total range of oxygen fugacity covered by this study is around 10 log unit of oxygen fugacity at 1350°C . Irrespective of these redox variations, one can see that Na_2O contents of the EDiAn melt increase very rapidly with the exposure time, reaching the same steady state value, i.e., $\text{Na}_2\text{O} \approx 12.54 \pm 0.21$ (1σ) wt% ($n = 8$) than at the Ni/NiO conditions (Fig. 3), within uncertainty. The fact that the attainment of equilibrium is faster in Co/CoO and Fe/FeO redox conditions than at Ni/NiO, is consistent with an increase in the rate of Na evaporation with decreasing f_{O_2} [5,17,22,23]. Similar results of sodium solubility were also

Table 1

(i) Starting glass compositions (italic) in wt% used in this study and (ii) experimental conditions of selected normal and reversal experiments and resulting glass compositions in wt%

Run	Time (h)	T (°C)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Ca/Al	Mg/Si
EDiAn	0	1400	0.09 (0.01)	10.84 (0.24)	16.25 (0.28)	53.12 (0.95)	21.10 (0.66)	1.32	0.33
EDiAn-A17	5	1350	9.00 (0.18)	9.82(0.05)	14.06 (0.12)	46.81 (0.56)	20.32 (0.10)	1.31	0.31
EDiAn-A12	15	1350	10.61 (0.22)	9.61 (0.22)	13.78 (0.02)	46.08 (0.27)	19.91 (0.14)	1.31	0.31
ADiAn-A18	24	1350	11.48 (0.46)	9.48 (0.18)	13.90 (0.25)	45.11 (0.75)	20.03 (0.15)	1.31	0.31
EDiAn-A15	48	1350	12.59 (0.27)	9.53 (0.07)	13.55 (0.15)	44.91 (0.48)	19.42 (0.11)	1.30	0.32
EDiAn-A20	72	1350	12.75 (0.16)	9.62 (0.20)	14.04 (0.13)	44.20 (0.49)	19.39 (0.15)	1.28	0.32
EDiAn-A22	97	1350	12.64 (0.22)	9.81 (0.15)	13.67 (0.08)	44.40 (0.63)	19.46 (0.04)	1.29	0.33
EDiAn25	0	1300	24.23 (0.19)	8.45 (0.21)	11.76 (0.09)	38.66 (0.55)	16.89 (0.20)	1.30	0.33
EDiAn25-A26	1	1350	17.12 (0.36)	9.43 (0.36)	13.31 (0.27)	41.40 (1.24)	18.72 (0.56)	1.28	0.34
EDiAn25-A35	20	1350	13.32 (0.17)	9.53 (0.17)	13.90 (0.09)	43.78 (0.67)	19.46 (0.19)	1.28	0.32
EDiAn25-A32	73	1350	12.86 (0.38)	9.59 (0.11)	13.98 (0.06)	44.16 (0.36)	19.40 (0.08)	1.26	0.32
EDiAn25-A33	100	1350	12.92 (0.20)	9.67 (0.09)	14.03 (0.12)	43.93 (0.54)	19.41 (0.17)	1.28	0.33

Q3 EDiAn stands for the diopside–anorthite eutectic in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. EDiAn25, same composition enriched by around 25 wt% Na_2O . Glass compositions are means of around 10 electron microprobe analyses. Values in parentheses correspond to one standard deviation. See text for explanation.

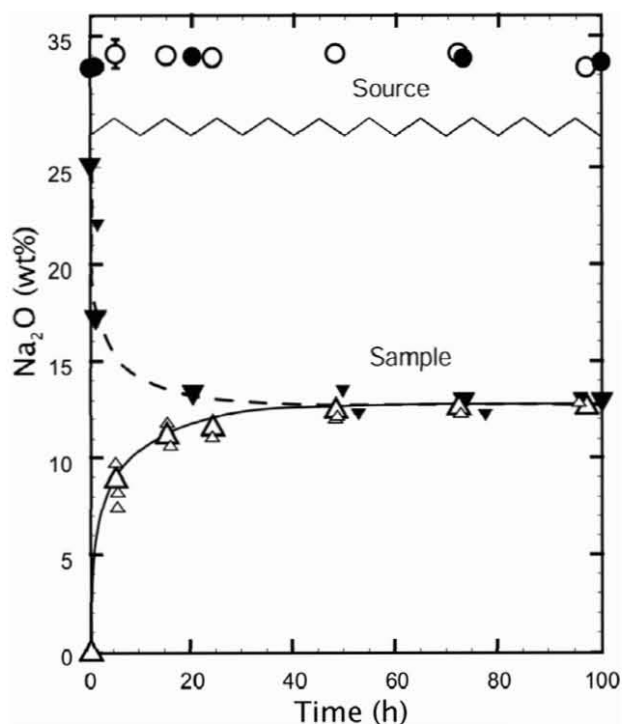


Fig. 2. Mean Na₂O (wt%) contents vs time (h) (i) for EDiAn glass samples (large empty triangles; Table 1) exposed to a Na₂O–2SiO₂ reference melt at 1350 °C and NNO buffer, (ii) for reversal experiments with EDiAn25 glass samples (large filled triangles; Table 1) exposed to a Na₂O–2SiO₂ reference melt at 1350 °C and NNO buffer. Small empty and filled triangles correspond to results of other duplicate experiments not shown in Table 1. Empty and filled circles stand for mean Na₂O (wt%) contents the Na₂O–2SiO₂ source for regular and reversal runs, respectively. Error bars indicate one standard deviation of 5–10 analyses. For some experiments, error bars are less than the size of the symbols. It is worth noticing that the Na₂O–2SiO₂ reference melt shows within errors bars a constant composition for all run durations. Exposed to the same conditions, the Na-bearing EDiAn25 glasses show a rapid decrease of the Na₂O contents with the exposure time and a leveling off at a value similar (Na₂O ≈ 12.50 wt%) to those measured with Na-free EDiAn starting composition. See text for detailed comments.

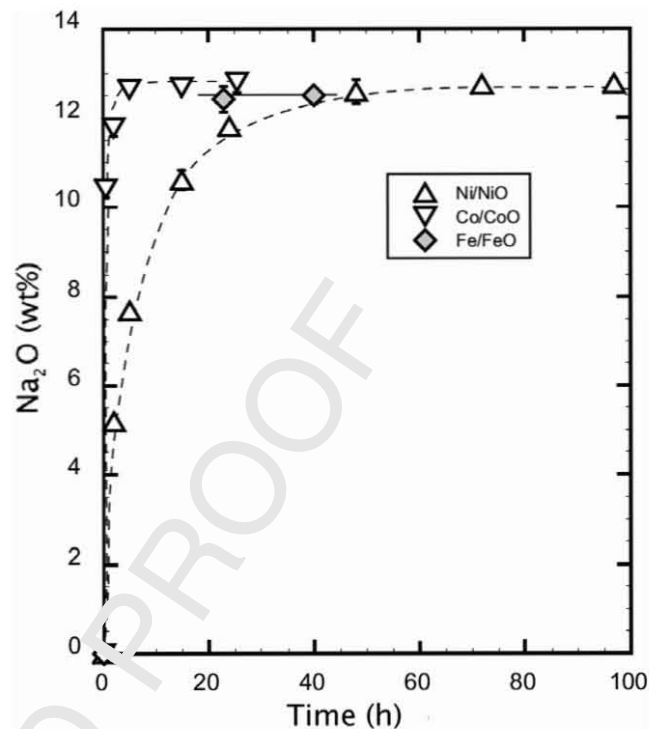


Fig. 3. Mean Na₂O (wt%) contents vs time (h) for EDiAn glass samples exposed to the Na₂O–2SiO₂ reference melt at 1350 °C and different oxygen fugacity conditions. Ni/NiO solid buffer (triangles), Co/CoO solid buffer (upside down triangles) and Fe/FeO solid buffer (dashed diamonds). For some experiments, error bars are less than the size of the symbols. See text for explanations.

$$[\text{Na}] \text{ (mol g}^{-1}\text{)} = 2 \cdot \text{Na}_2\text{O (wt\%)} / 100 \cdot M_{\text{Na}_2\text{O}} \text{ (g mol}^{-1}\text{)}. \quad (5) \quad 297$$

The evaluation of PNa_(g) in the device is derived from Knudsen cell mass spectrometric partial pressure data of sodium on a Na₂O–2SiO₂ melt source considering the congruent dissociative vaporization of reaction (1). While several data concerning the sodium partial pressure of a Na₂O–xSiO₂ liquid over large temperature range are available in the literature [13,22–24], we used here as an example the data of Piacente and Matousek [24] that suggest the following equation for the dependence of sodium partial pressure of a Na₂O–2SiO₂ liquid over the temperature range of 1278–1553 K:

$$\log \text{PNa}_{(g)} = 4.960(\pm 0.099) - 14940(\pm 140)/T \text{ (atm)}. \quad (6) \quad 308$$

The calculated sodium solubility in the EDiAn melt is S_{Na} = 72.6 [44; 121] (mol g^{−1} atm^{−1}) assuming that the Na₂O–2SiO₂ liquid imposed a partial pressure of PNa_(g) = 5.68 [3.47; 9.29] × 10^{−5} (atm) at 1350 °C. The significant standard deviation is mainly due to the uncertainties of PNa_(g) of the Na₂O–2SiO₂ source liquid and the effect of ±5 °C temperature on this partial pressure. More work clearly need to be done in order to improve the quantification of the vapor pressures above Na₂O–2SiO₂ liquid at high temperature [13,14], and hence, our accuracy on the sodium solubility in molten silicates.

Owing to the attainment of equilibrium conditions in the reactor, the activities of sodium in the samples are the same than the one in the reservoir according to the following equations:

$$a_{\text{NaO}}^{(\text{sample})}_{1/2} = a_{\text{NaO}}^{(\text{source})}_{1/2}, \quad 323$$

$$a_{\text{NaO}}^{(\text{sample})}_{1/2} = X_{\text{NaO}}^{(\text{sample})}_{1/2} \cdot \gamma_{\text{NaO}}^{(\text{sample})}_{1/2}, \quad 325$$

$$\gamma_{\text{NaO}}^{(\text{sample})}_{1/2} = a_{\text{NaO}}^{(\text{source})}_{1/2} / X_{\text{NaO}}^{(\text{sample})}_{1/2}. \quad 327$$

obtained in redox conditions closed to the Na/Na₂O buffer (few log units below Ni/NiO), by the removal of solid buffers from the evacuated thermochemical cell. In spite of this influence on the kinetics of the Na entering into the molten silicate samples, no effect of oxygen fugacity is however observed on the equilibration value which, within uncertainty, is the same in all the imposed redox conditions. Accordingly, because *f*O₂ cancels out between the evaporation of Na_(g), from the source, i.e., reaction (1), and the condensation of Na_(g) in the sample, i.e., reaction (2), it is suggested that the observed steady state correspond to the equilibrium between the Na₂O–2SiO₂ melt source and the EDiAn melt sample.

By taking into account all experiments, including reversal ones, in which equilibrium is ascertained (*n* = 17), we thus proposed a sodium concentration of Na₂O = 12.59 ± 0.24 (1σ) wt% for the EDiAn melt equilibrated at 1350 °C with a Na₂O–2SiO₂ melt source.

4. Solubility and activity in molten silicates

The equilibrium value being determined, it is thus possible to calculate both the sodium solubility and activity in the EDiAn melt. Because the dominant Na species in the gas phase is monoatomic, i.e., see reaction (1), the solubility of sodium is calculated according to the following equation:

$$S_{\text{Na}} \text{ (mol g}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)} = [\text{Na}] \text{ (mol g}^{-1}\text{)} / \text{PNa}_{(g)} \text{ (atm)} \quad (4)$$

with

328 Because $\text{Na}_2\text{O}_{\text{melt}} = 2 \text{NaO}_{1/2\text{melt}}$, the $\gamma\text{NaO}_{1/2}$ activity coefficient can
329 be easily determined from

331
$$a\text{Na}_2\text{O} = (a\text{NaO}_{1/2})^2 = (X\text{NaO}_{1/2} \cdot \gamma\text{NaO}_{1/2})^2.$$

332 From the sodium-metal oxide activity data obtained by EMF mea-
333 surements in galvanic cells on the binary $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ melt system
334 [10], a value of $-\log(a\text{Na}_2\text{O}) = 7.04 \pm 0.20$ is determined for the
335 $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ reference melt at $T = 1350^\circ\text{C}$. With the above equa-
336 tions and the sodium molar fraction at equilibrium, we compute
337 at 1350°C a value of

339
$$\gamma\text{Na}_2\text{O}^{(\text{EDiAn})} = 1.03308 \times 10^{-6} \pm 1.824 \times 10^{-8},$$

341
$$\gamma\text{NaO}_{1/2}^{(\text{EDiAn})} = 1.01652 \times 10^{-3} \pm 8.974 \times 10^{-6}$$

342 for the absolute activity coefficient of the EDiAn melt. Consistent
343 with an extremely large negative deviation from Raoult's law
344 [9,10,13,14], these data are in addition consistent with those ob-
345 Q1 tained by Rego et al. [24] in a $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ system.

346 5. Conclusion

347 The proposed thermochemical cell method allows to impose a
348 sodium-metal oxide activity in molten silicates and to determine
349 sodium solubility up to 1400°C if silica tubes are used as confining
350 media. This method allows controlling sodium-metal oxide activity
351 simultaneously in several different molten silicates and is very
352 easy to implement to other alkali elements.

353 In addition, the closed system approach prevents the systematic
354 drifts of the composition of the melt source by incongruent evap-
355 oration as it is observed in other designs using $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ melt
356 as a $\text{Na}_{(\text{g})}$ carrier [19–23]. We notice for instance that, due to such
357 changes in composition from the nominal stoichiometry of the
358 melt source, O'Neill [19] determined only relative values for
359 $\gamma\text{NaO}_{1/2}$ activity coefficients in their silicate melts and, Van Limpt
360 et al. [18] and Borisov et al. [20] were obliged to deal with very
361 short duration experiments, e.g. merely few hours. By comparison
362 with others techniques, our design is therefore more reliable in
363 controlling the sodium-metal oxide activity or in avoiding Na loss
364 in molten silicates at high temperature over relative long period of
365 time interval (≈ 100 h).

366 Nevertheless, this technique has some limits that concern (i) the
367 better determination of the gas speciation and their partial pres-
368 sures inside the reactor, (ii) the use of a silica tube as confining

369 media, limiting the maximum temperature at 1400°C , and (iii)
370 the possible reactivity of the silica tube at very long run duration
371 (>100 h). Despite these few limitations, this method is particularly
372 suitable to avoid Na loss in molten silicates at high temperature, to
373 determine activity-composition relations and to establish a consis-
374 tent thermodynamic data base in complex molten silicates.

Acknowledgments

376 We would like particularly to thank J. Ravaux and S. Mathieu for
377 technical assistance with electron microprobe at the Service
378 d'Analyses of the Université Henri Poincaré, Nancy. We would also
379 like to acknowledge a anonymous reviewer for its critical and thor-
380 ough reviews which helped improve the clarity of the manuscript.
381 This work was financially supported by the ANR grant: ActiMelt
382 project no BLAN06-3_134633.

References

- 383
- [1] B. Mysen, P. Richet, Properties and Structure Development in Geochemistry, Elsevier, 2005. p. 560. 384
 - [2] E.F. Osborn, A. Muan, Amer. Ceram. Soc. (1960). 385
 - [3] J. le Bas, R.W. Le Maitre, A. Streckeisen, B. Zanettin, IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, J. Pet. 27 (1986) 745. 386
 - [4] G. Libourel, A.N. Krot, L. Tissandier, Earth Planet. Sci. Lett. 251 (2006) 232. 387
 - [5] A. Tsuchiyama, H. Nagahara, I. Hushiro, Geochim. Cosmochim. Acta 45 (1981) 1357. 388
 - [6] A.D. Pelton, P. Wu, J. Non-Cryst. Solids 253 (1999) 178. 389
 - [7] A. Romero-Serrano, C. Gomez-Yanez, M. Hallen-Lopez, J. Araujo-Osorio, J. Am. Ceram. Soc 88 (2005) 141. 390
 - [8] E.N. Plotnikov, V.L. Stolyarova, Glass Phys. Chem. 31 (2005) 763. 391
 - [9] D.A. Neudorf, J.F. Elliott, Metall. Trans. B 11B (1980) 607. 392
 - [10] S. Yamagushi, A. Imai, K.S. Goto, J. Jpn. Inst. Met. 45 (1983) 736. 393
 - [11] S.S. Kim, T.H. Sanders, J. Am. Ceram. Soc 74 (2004) 1833. 394
 - [12] S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3001. 395
 - [13] A.I. Zaitsev, N.E. Shelkova, N.P. Lyakishev, B.M. Mogutnov, Phys. Chem. 1 (1999) 1899. 396
 - [14] A.I. Zaitsev, N.E. Shelkova, B.M. Mogutnov, Inorg. Mater. 36 (2000) 529. 397
 - [15] V.L. Stolyarova, Glass Phys. Chem. 27 (2001) 3. 398
 - [16] R.D. Lewis, G. Lofgren, H. Franzen, K.E. Windom, Meteor. Planet. Sci. 28 (1993) 622. 399
 - [17] P. Georges, G. Libourel, E. Deloule, Meteor. Planet. Sci. 35 (2000) 1183. 400
 - [18] H. Van Limpt, R. Beerkens, O. Verheijen, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 3446. 401
 - [19] H.S.C. O'Neill, Am. Mineral. 90 (2005) 497. 402
 - [20] A. Borisov, Y. Lahaye, H. Palme, Am. Mineral. 91 (2006) 762. 403
 - [21] A. Borisov, Mineral. Petrol. 71 (2001) 87. 404
 - [22] D.N. Rego, G.K. Sigworth, W.O. Philbrook, Metall. Trans. B 16b (1985) 313. 405
 - [23] D.N. Rego, G.K. Sigworth, W.O. Philbrook, Metall. Trans. B 19b (1988) 655. 406
 - [24] V. Piacente, J. Matousek, Silikaty 4 (1973) 269. 407
- 408
409
410
411
412
413
414
415

Annexe 3 : Teneur totale en chrome dissous selon la température, la composition de verre et la fugacité en oxygène

A. Système Na₂O-SiO₂

T=1250°C					
Tampon Redox	logfO₂	Na₂O-1,5SiO₂	Na₂O-2SiO₂	Na₂O-2,5SiO₂	Na₂O-3SiO₂
		At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr
Fe/FeO	-11,28	0,437 (0,042)	0,571(0,055)	0,769 (0,070)	1,035 (0,042)
Co/CoO	-8,70	0,308 (0,037)	0,395 (0,021)	0,500 (0,024)	0,619 (0,024)
Ni/NiO	-6,51	0,275 (0,038)	0,359 (0,022)	0,442 (0,005)	0,532 (0,013)
Fe₃O₄/ Fe₂O₃	-1,80	0,685 (0,012)	0,685 (0,04)	0,605 (0,031)	0,628 (0,047)
Air	-0,67	3,187 (0,206)	2,755 (0,15)	1,727 (0,218)	1,424 (0,082)

T=1200°C					
Tampon Redox	logfO₂	Na₂O-2SiO₂	Na₂O-2,5SiO₂	Na₂O-3SiO₂	Na₂O-3,5SiO₂
		At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr
Fe/FeO	-11,89	0,581 (0,012)	0,633(0,067)	0,873 (0,047)	1,05 (0,029)
Co/CoO	-9,25	0,349 (0,08)	0,431 (0,017)	0,536 (0,021)	0,510 (0,014)
Ni/NiO	-7,05	0,320 (0,015)	0,389 (0,010)	0,469 (0,010)	0,474 (0,015)
Fe₃O₄/ Fe₂O₃	-1,84	0,547 (0,003)	0,518 (0,031)	0,552 (0,024)	0,532 (0,008)
Air	-0,67	2,128 (0,113)	1,492 (0,097)	1,259 (0,058)	0,942 (0,033)

T=1175°C					
Tampon Redox	logfO₂	Na₂O-1,5SiO₂	Na₂O-2SiO₂	Na₂O-2,5SiO₂	Na₂O-3SiO₂
		At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr
Fe/FeO	-12,21	0,295 (0,027)	0,494(0,033)	0,612 (0,027)	0,822 (0,029)
Co/CoO	-9,54	0,225 (0,011)	0,328 (0,009)	0,413 (0,019)	0,498 (0,020)
Ni/NiO	-7,34	0,214 (0,009)	0,290 (0,009)	0,371 (0,028)	0,435 (0,021)
Fe₃O₄/ Fe₂O₃	-1,87	0,485 (0,015)	0,481 (0,025)	0,482 (0,024)	0,507 (0,026)
Air	-0,67	2,436 (0,206)	1,834 (0,049)	1,415 (0,034)	1,172 (0,040)

T=1125°C					
Tampon Redox	logfO ₂	Na ₂ O-1,5SiO ₂	Na ₂ O-2SiO ₂	Na ₂ O-2,5SiO ₂	Na ₂ O-3SiO ₂
		At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr
Fe/FeO	-12,90	0,223 (0,015)	0,438 (0,011)	0,562 (0,025)	0,768 (0,026)
Co/CoO	-10,14	0,196 (0,029)	0,284 (0,011)	0,388 (0,020)	0,466 (0,026)
Ni/NiO	-7,94	0,191 (0,004)	0,254 (0,004)	0,326 (0,011)	0,379 (0,012)
Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃	-1,93	0,395 (0,028)	0,368 (0,007)	0,418 (0,001)	0,436 (0,018)
Air	-0,67	1,980 (0,221)	1,297 (0,084)	1,215 (0,058)	0,990 (0,063)

B. Système Na₂O-CaO-SiO₂

T=1250°C				
Tampon Redox	logfO ₂	Na ₂ O-CaO-3SiO ₂	Na ₂ O-CaO-4SiO ₂	Na ₂ O-CaO-7SiO ₂
		At.% Cr	At.% Cr	At.% Cr
Fe/FeO	-11,28	0,476 (0,033)	0,538 (0,021)	0,599 (0,063)
Co/CoO	-8,70	0,286 (0,016)	0,331 (0,020)	0,356 (0,012)
Ni/NiO	-6,51	0,261 (0,018)	0,283 (0,022)	0,274 (0,010)
Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃	-1,80	0,387 (0,022)	0,318 (0,023)	0,292 (0,003)
Air	-0,67	1,248 (0,079)	0,627 (0,033)	0,467 (0,012)

Na ₂ O-CaO-3SiO ₂				
Tampon Redox	1200°C		1300°C	
	logfO ₂	At.% Cr	logfO ₂	At.% Cr
Fe/FeO	-11,89	0,376 (0,046)	-10,70	0,688 (0,067)
Co/CoO	-9,25	0,252 (0,020)	-8,19	0,378 (0,022)
Ni/NiO	-7,05	0,226 (0,006)	-6,00	0,315 (0,034)
Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃	-1,84	0,314 (0,020)	-1,74	0,494 (0,016)
Air	-0,67	0,958 (0,015)	-0,67	1,586 (0,020)