



HAL
open science

Diffusion chimique dans le verre

Ekaterina Burov, Emmanuelle Gouillart, Sophie Schuller

► **To cite this version:**

Ekaterina Burov, Emmanuelle Gouillart, Sophie Schuller. Diffusion chimique dans le verre. Reflets de la Physique, 2022, 74, pp.40-45. cea-04673047

HAL Id: cea-04673047

<https://cea.hal.science/cea-04673047>

Submitted on 19 Aug 2024

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.

Diffusion chimique dans le verre

Ekaterina Burov¹, Emmanuelle Guillard¹, Sophie Schuller²

1. *Surface du Verre et Interfaces, Unité mixte CNRS/Saint-Gobain UMR125, Aubervilliers, France*

2. *CEA, DES, ISEC, DE2D, Université de Montpellier, Bagnols sur Cèze, Montpellier, Marcoule, France*

Abstract

Depuis l'Antiquité, l'homme a appris à contrôler les propriétés des verres. Cette maîtrise passe par un savoir-faire ancestral mais aussi plus récemment par la compréhension fine des mécanismes qui s'opèrent lors de la fabrication des verres industriels. La diffusion chimique est notamment un des processus majeurs. Des méthodologies ont récemment été développées par les chercheurs pour comprendre et décrire la diffusion chimique. Dans cet article, nous donnons un éclairage sur les fondements de la diffusion, leurs différentes natures et leurs origines structurales. Pour les lecteurs les plus affûtés, un focus sur la méthodologie d'étude de la diffusion des verres est donné et les résultats d'une étude récente sur l'influence de la diffusion chimique sur la cristallisation sont discutés.

Introduction

Qu'il y a-t-il de commun entre la fabrication de la vitre de votre smartphone, et celle de la plaque vitro-céramique de votre cuisine ? Entre une éruption volcanique et la dissolution d'un grain de sable dans du verre liquide à haute température ? Tous ces processus sont en partie contrôlés par la **diffusion** d'espèces dans des matériaux vitreux à l'état liquide, communément appelés *verres fondus*.

La diffusion est un mécanisme de transport de matière très répandu, dans tous les états de la matière, gaz, liquide ou solide. Son origine étant les fluctuations thermiques de la position de particules (atomes, ions, molécules...), il s'agit d'un mécanisme de transport très efficace à petite échelle, qui nécessite juste une température finie pour exister. La diffusion est par exemple à l'origine du transport d'ions à travers les membranes cellulaires des organismes vivants. Elle est aussi responsable de la bonne odeur de gâteau au chocolat qui peut vous saisir à l'entrée d'une cuisine. Les lois fondamentales de la diffusion de matière sont bien connues depuis la fin du XIXe siècle avec les lois de Fick. Pourquoi donc l'étudier dans le cadre des verres ?



Fig. 1: A gauche, mur de réfractaires dans un four verrier en cours de réparation. Par rapport à leur état initial, les pièces réfractaires ont été très corrodées, c'est-à-dire qu'elles se sont en partie dissoutes dans le verre. A droite, visualisation à la loupe binoculaire d'un verre partiellement élaboré : il reste dans le liquide des bulles et des grains de sable "infondus", dont la dissolution par diffusion nécessite du temps et des hautes températures (champ de vue d'environ 2 mm).

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

Origine de la diffusion et structure du verre

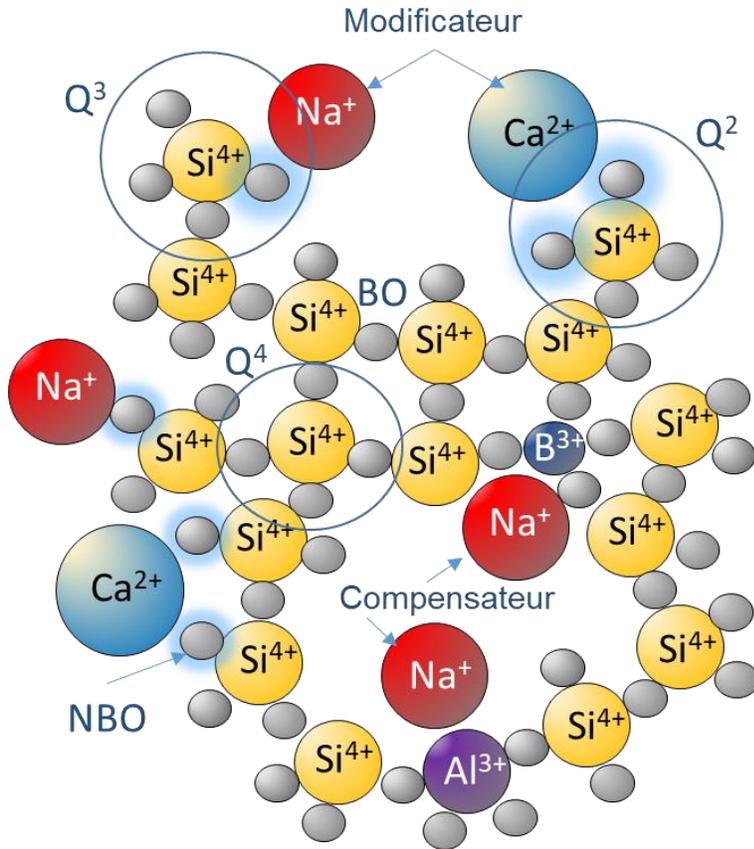


Figure 2 Schématisation de la structure d'un verre silicaté contenant les ions de silicium, d'aluminium et bore comme des formateurs du réseau. Ces ions forment le réseau du verre par le partage d'un oxygène (nommé pontant: BO pour "bridging oxygen" en anglais) à partir des tétraèdres SiO_4 , AlO_4 ou BO_4 . Le sodium et le calcium peuvent être modificateur du réseau en se connectant à un oxygène dit non-pontant (NBO pour "non-bridging oxygen" en anglais) ou compensateur de charge d' Al^{3+} et B^{3+} . Les tétraèdres SiO_4 possédant 4, 3, 2 oxygènes pontants sont nommés Q^4 , Q^3 et Q^2 respectivement. Plus la quantité de Q^3 et Q^2 est importante plus la structure est "dépolymérisée"

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

$$j = -D \nabla C$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C$$

Dans la première équation, j est le flux de la concentration en particules, qui est proportionnel à

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

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

Comme les verres d'oxydes naturels et industriels comportent de nombreuses espèces chimiques, il faut tout d'abord définir à quel phénomène de transport on s'intéresse. Deux grandes catégories de diffusion sont généralement considérées pour décrire les phénomènes de transport de masse dans les silicates fondus : l'auto-diffusion et la diffusion chimique.

L'**auto-diffusion** est une mesure du déplacement aléatoire d'une espèce dans un milieu en l'absence d'un gradient de concentration. D'un point de vue expérimental, la caractérisation de cette grandeur requiert de pouvoir suivre le déplacement d'une espèce dans un milieu de composition élémentaire homogène. Or, il est difficile de suivre un atome sans le différencier des autres. Cette difficulté est partiellement levée par l'emploi d'isotopes, en mettant en place un gradient d'isotopes : tout composé contenant des éléments présentant des isotopes peut être caractérisé par son rapport isotopique.

Il est également possible de mesurer la concentration locale d'une espèce présente au niveau de trace (ppm à quelques %) dans une matrice, on parle dans ce cas de diffusion de trace. L'auto-diffusion et la diffusion de trace ne sont pas nécessairement des concepts exclusifs si le milieu étudié contient naturellement des isotopes stables du traceur. Ces méthodes ont été largement utilisées pour mesurer des coefficients de diffusion d'espèces dans différents systèmes silicatés [Zhang2010b]. Dans ces cas, la loi classique de Fick est appliquée et on parle de coefficient d'autodiffusion.

Toutefois, les problématiques liées à la diffusion dans les procédés géologiques et industriels impliquent généralement plusieurs gradients de concentration significatifs (>1 wt%) entre des phases liquides ou cristallines. Dans ce cas où le transfert de masse se produit en réponse à des gradients de concentration, on parle de **diffusion chimique**. Les changements de composition locaux se produisent alors par inter-diffusion entre les espèces afin de respecter la conservation de la masse. Dans les systèmes complexes constitués de plus de deux oxydes, plusieurs gradients sont susceptibles d'interagir entre eux. La mobilité d'une espèce en présence de ces multiples gradients peut donc être très différente de la mesure obtenue par auto-diffusion ou diffusion de trace.

Pour mieux comprendre cet aspect, penchons-nous maintenant sur la structure du verre, c'est-à-dire l'arrangement des différentes espèces et le type de liaisons qui les lient, représenté en Figure 2. On notera que cette structure est caractéristique du verre à l'état solide mais aussi liquide. Les verres de silicate (comme le verre à vitres ou le verre de bouteille) sont constitués de tétraèdres

de silice, un atome de silicium étant lié de manière covalente à 4 oxygènes. Les différents tétraèdres sont reliés entre eux par un sommet avec un oxygène commun, et forment ainsi un réseau "polymérisé". On appelle donc le silicium un *formateur de réseau* dans le verre, une dénomination partagée avec d'autres espèces plus minoritaires comme l'aluminium (utilisé pour le renforcement mécanique du verre) ou le bore (utilisé dans la laine de verre ou le verre pharmaceutique), qui forment également des tétraèdres. Ce réseau de tétraèdres est à l'origine de la viscosité élevée du verre à l'état liquide : pour faire couler le verre il faut briser et reformer des liaisons Si-O, ce qui nécessite une quantité d'énergie importante. Il existe également d'autres espèces dans le verre à vitres, comme le sodium et le calcium présents sous forme ionique. Ces ions appelés *modificateurs de réseau* permettent l'existence d'oxygènes appartenant à un seul tétraèdre, également appelé oxygènes *non pontant*. Les cations modificateurs de réseau sont moins contraints pour se déplacer que les formateurs de réseau, car les liaisons impliquant un modificateur sont moins fortes. Par exemple, dans un silicate fondu à 1200°C contenant 4 espèces: CaO, Na₂O, Al₂O₃ et SiO₂ (NCAS) où la viscosité est proche de celle de la crème fraîche (environ 100 Pa.s) la distance de diffusion du sodium en présence d'un gradient de sa concentration est d'au moins un ordre de grandeur plus élevée que celle des formateurs du réseau verrier (Si et Al) [Claireaux2016] .

La vitesse de diffusion dépend non seulement du rôle (formateur ou modificateur) de l'espèce dans la structure du verre, mais bien sûr de l'espèce elle-même. Ainsi le sodium et le césium, deux espèces alcalines, jouent le rôle de modificateur de réseau mais, ayant un rayon ionique plus petit le sodium est plus mobile. Dans un basalte (roche magmatique) à 1000°C le coefficient d'autodiffusion du sodium est 100 plus important que celui du césium [Jambon 1983].

Pourtant, même pour le sodium, faire son chemin dans un système bien polymérisé reste un parcours du combattant conditionné par les énergies et les fréquences de ses interactions avec les autres espèces présentes. Comme l'illustre la figure 3, la vitesse du déplacement du sodium dans les silicates fondus de différentes compositions à 1200°C peut-être avoir autant de variations qu'entre la vitesse d'un randonneur et un avion. Toutes les mesures de la figure 3 viennent d'expériences réalisées à la même température : on sait par ailleurs que la diffusion est un processus essentiellement arrhénien, avec une énergie d'activation qui dépend de la nature des liaisons chimiques à défaire, et donc des espèces considérées [Zhang2010b, Claireaux2019].

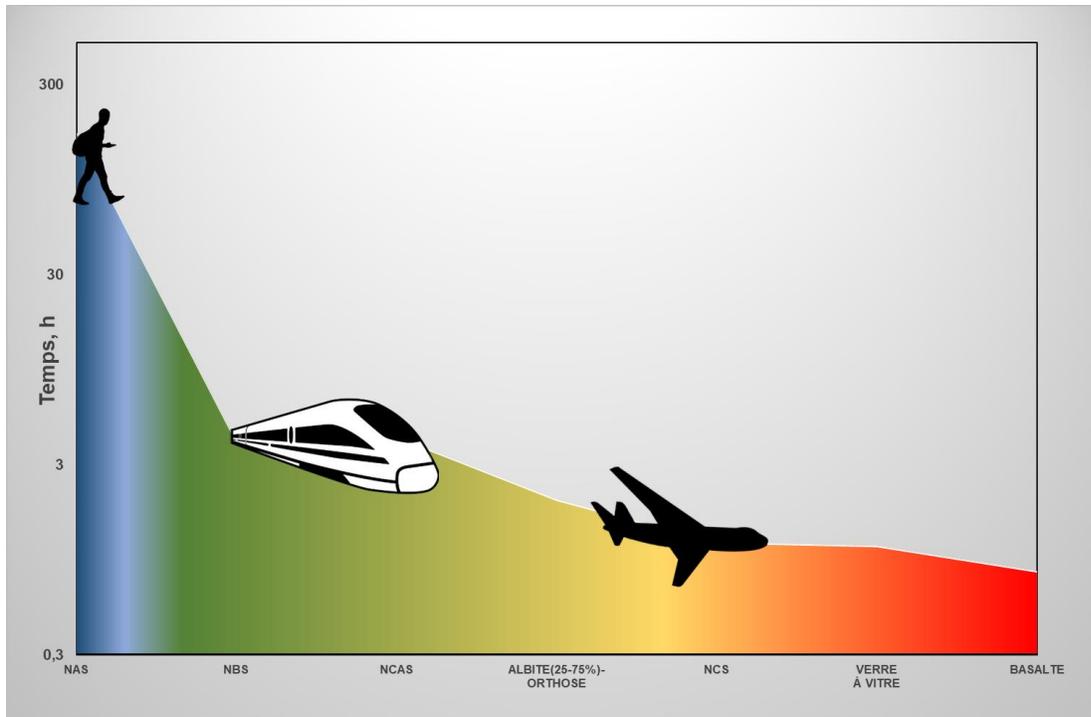


Figure 3. Temps de diffusion du sodium pour parcourir une distance de diffusion moyenne de 100 microns (l'ordre de grandeur de la taille d'un grain de sable dans un four verrier) dans différents systèmes vitreux à 1200°C, et comparé au temps nécessaire pour parcourir 1000 km par différents moyens de transports modernes. NAS: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [Gouillart2018], NBS: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [Pablo2019], NCAS: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [Claireaux2016], NCS: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [Trial&Spera1994], Basalte [Guo& Zhang2018], Albite (25%-75%)-Orthose: [Freda&Baker1998]

On voit donc que pour le verre, on ne peut pas considérer uniquement l'image de particules indépendantes et identiques.

Pour tenir compte des couplages entre espèces, on considère la diffusion *multi-composantes*. Pour cela, on suppose que le flux d'une espèce (par exemple le calcium) dépend bien sûr de son propre gradient, mais aussi du gradient d'autres espèces (sodium, silicium, bore, aluminium...). Cette dépendance multiple peut se comprendre intuitivement en considérant que les échanges de positions sont plus faciles entre certaines espèces que d'autres : par exemple, un calcium changera plus facilement de place avec un sodium, comme représenté en Figure 4, qu'avec un silicium (qui a un site très différent et beaucoup de liaisons fortes). On aboutit ainsi à une formulation *matricielle* de la loi de Fick, le coefficient de diffusion étant remplacé par une matrice de coefficients reliant les flux aux gradients des différentes espèces:

$$J_i(x) = - \sum_k D_{ik} \nabla C_k(x) \quad \frac{\partial [C]}{\partial t} = [D] \Delta [C]$$

Dans le système NCAS le loi de Fick prend la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} C_{Na} \\ C_{Ca} \\ C_{Al} \\ C_{Si} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{Na,Na} & D_{Na,Ca} & D_{Na,Al} & D_{Na,Si} \\ D_{Ca,Na} & D_{Ca,Ca} & D_{Ca,Al} & D_{Ca,Si} \\ D_{Al,Na} & D_{Al,Ca} & D_{Al,Al} & D_{Al,Si} \\ D_{Si,Na} & D_{Si,Ca} & D_{Si,Al} & D_{Si,Si} \end{bmatrix} \Delta \begin{bmatrix} C_{Na} \\ C_{Ca} \\ C_{Al} \\ C_{Si} \end{bmatrix}$$

Cette formulation permet de modéliser l'ensemble des échanges diffusifs possibles, mais nécessite de nombreuses expériences pour déterminer tous les coefficients de diffusion de la matrice. Ainsi, la diffusion dans le verre NCAS est dominé par forte couplage entre calcium et sodium ($D_{Ca,Na}$ est plus important des coefficients hors diagonale de la matrice de diffusion) et leur échange à 1200°C est 52 fois plus important que l'échange entre Ca et les formateurs du réseau verrière [Claireaux2016].

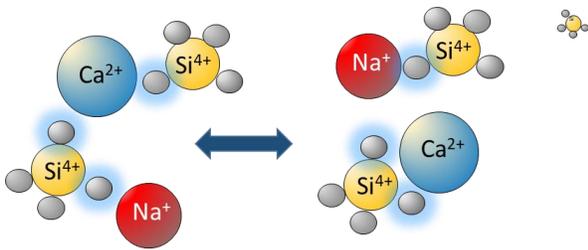


Figure 4 – Échange entre le sodium et le calcium dans un canal de modificateurs de réseaux concentrant des oxygènes non-pontants.[Claireaux2016]

Focus : Comment étudier la diffusion chimique multicomposante

L'étude de la diffusion chimique multicomposante requiert la mise en place au préalable d'une méthodologie judicieusement choisie. Le schéma figure 5 donne une illustration de l'ensemble des étapes à réaliser pour obtenir des données de diffusion fiables et minimiser les incertitudes de mesures. L'une des parties délicates est de s'affranchir de la convection. Cela est rendu possible en considérant des échantillons suffisamment petits (diamètre 0.5 à 1 cm) et ayant de faibles écarts de composition (>5% mass) pour limiter les variations thermiques et volumiques. Il est ainsi vérifié que la distance de diffusion peut être normalisée en fonction du temps ($xt^{1/2}$) pour chaque température étudiée. La meilleure configuration est ensuite recherchée pour définir les compositions des couples de diffusion. Celle-ci s'obtient en général en considérant plusieurs couples centrés sur une composition moyenne et orthogonaux entre eux dans un espace de composition à N constituants (fig. 4-a). Basée sur cette méthodologie, les verres sont ensuite élaborés, découpés, polis, puis les couples sont assemblés et recuits à différentes températures (fig. 4-b,c). Pour déterminer l'évolution des concentrations des éléments le long des profils de diffusion, les échantillons sont préparés et analysés par microsonde* ou NanoSims** en fonction de la résolution souhaitée (fig.4-c). A ce stade des informations qualitatives telles que les longueurs de diffusion et les processus de diffusion « UpHill » peuvent être obtenues. La diffusion

UpHill (littéralement « remontant le gradient ») correspond à l'apparition de gradients plus importants que la configuration initiale, comme dans la figure 5 (d).

Les données quantitatives, correspondant aux solutions de la deuxième loi de Fick généralisée, sont obtenues en réalisant l'ajustement des profils de diffusion expérimentaux. Bien que la méthode d'ajustement graphique [Varshneya1972] ait connu un certain succès par le passé, la méthode numérique est maintenant la plus répandue. Cette dernière est basée sur la minimisation des moindres carrés (fig.4-d). Le principe repose sur la minimisation de l'écart entre les profils de concentration expérimentaux et théoriques en ajustant simultanément tous les profils de diffusion afin de déterminer les vecteurs propres et les valeurs propres de la matrice de diffusion [Gouillart2017]. Les vecteurs propres (V) de la matrice de diffusion donnent des informations sur les réactions d'échanges diffusifs entre les atomes et leurs chemins de diffusion permettant d'atteindre l'homogénéité du verre. Les valeurs propres (λ) peuvent quant à elles être considérées comme les coefficients de diffusion des échanges diffusifs. Elles s'expriment en m^2/s et donnent une indication sur la vitesse des échanges diffusifs.

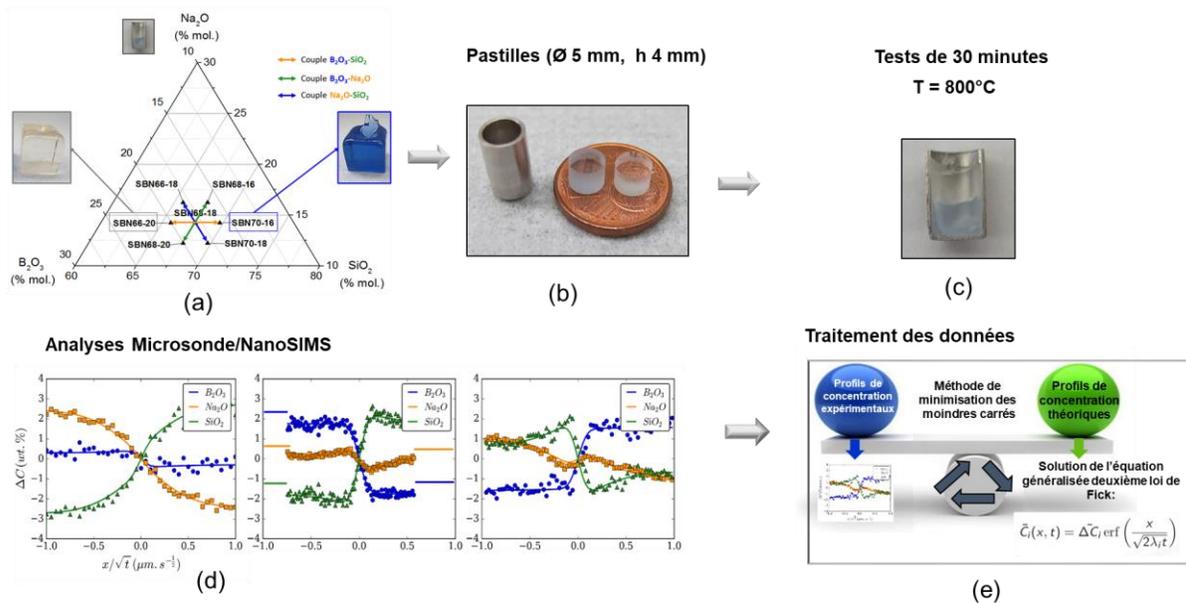


Figure 5 : Illustration de la méthodologie d'étude de la diffusion chimique multicomposante (a) représentation du choix du système d'étude dans le système ternaire SiO₂-Na₂O-B₂O₃ , (b) Photo des blocs de verre usinés et creuset en platine-or (c) Photo d'une coupe d'un échantillon de verre obtenu après mise en contact des blocs de verre usinés et traitement thermique de diffusion à 800°C pendant 30 minutes (d) Exemple de profils de diffusion obtenus par analyses microsonde et nanoSims (e) Illustration de la méthode d'ajustement des profils de diffusion

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

** Le **NanoSIMS** [Li2020] est une sonde ionique à haute résolution spatiale qui utilise un faisceau d'ions pour analyser des échantillons solides avec une résolution de l'ordre de 50 nm.

Application des données de diffusion à la modélisation de la cristallisation

Les coefficients de diffusion sont des données cruciales pour modéliser les cinétiques des réactions chimiques qui se produisent à haute température (1100°C-1400°C) dans les fours verriers (dissolution des matières premières, cristallisation, séparation de phase, corrosion des réfractaires) ou à basse température lors de l'altération en milieu aqueux. Suivant les systèmes étudiés, les données de diffusion peuvent être décrites par des coefficients de diffusion apparents, des coefficients simples d'autodiffusion ou des coefficients d'échange multicomposant permettant de prendre en compte les couplages entre les constituants du système. Il est alors toujours judicieux de déterminer la phénoménologie des processus à modéliser et définir les grandeurs pertinentes permettant de prendre en compte la diffusion.

Nous nous sommes en particulier questionnés sur l'implication des échanges diffusifs sur la cristallisation de la cristobalite (un des polymorphes de la silice cristalline) dans les verres borosilicates de sodium [Pablo2017]. Intuitivement nous pensions que la direction de croissance de la cristobalite formée à l'interface entre deux verres de compositions différentes pouvait être pilotée par les effets de composition et de viscosité des compositions initiales : nous nous attendions à ce que les cristaux croissent plus vite dans le verre SBN68-18 plus dépolymérisé contenant plus d'oxyde de sodium (16 % molaire) que dans le verre SBN70-18 plus polymérisé (12% molaire). Mais pourquoi donc les expériences montrent-elles l'inverse (cf. figure 5-a) ?. On voit sur la figure que l'interface est constituée de cristaux dendritiques au sein d'un verre interstitiel. Nous avons finement analysé cette interface par NanoSims [Li2020] et mis en évidence des gradients de concentration en silice et en oxyde de sodium dans le verre résiduel, caractérisés par un *uphill* de sodium à proximité des cristaux. Nous avons ainsi pu identifier que le verre résiduel était plus dépolymérisé que le verre SBN70-18 initial et que sa température de liquidus et sa viscosité plus faible étaient apte à promouvoir la cristallisation. Nous avons ainsi montré que ce mécanisme était induit par une réaction d'échange diffusif entre le sodium et le silicium suivant la réaction ($0,10 B_2O_3 + 0,90 SiO_2 \leftrightarrow 1 Na_2O$) et que la cinétique de croissance dendritique de la cristobalite pouvait être modélisée par la loi de Christensen, Cooper et Rawal [Christen 1973] de croissance dendritique, en prenant en compte les valeurs propres de l'échange SiO_2-Na_2O comme valeur de coefficient de diffusion.

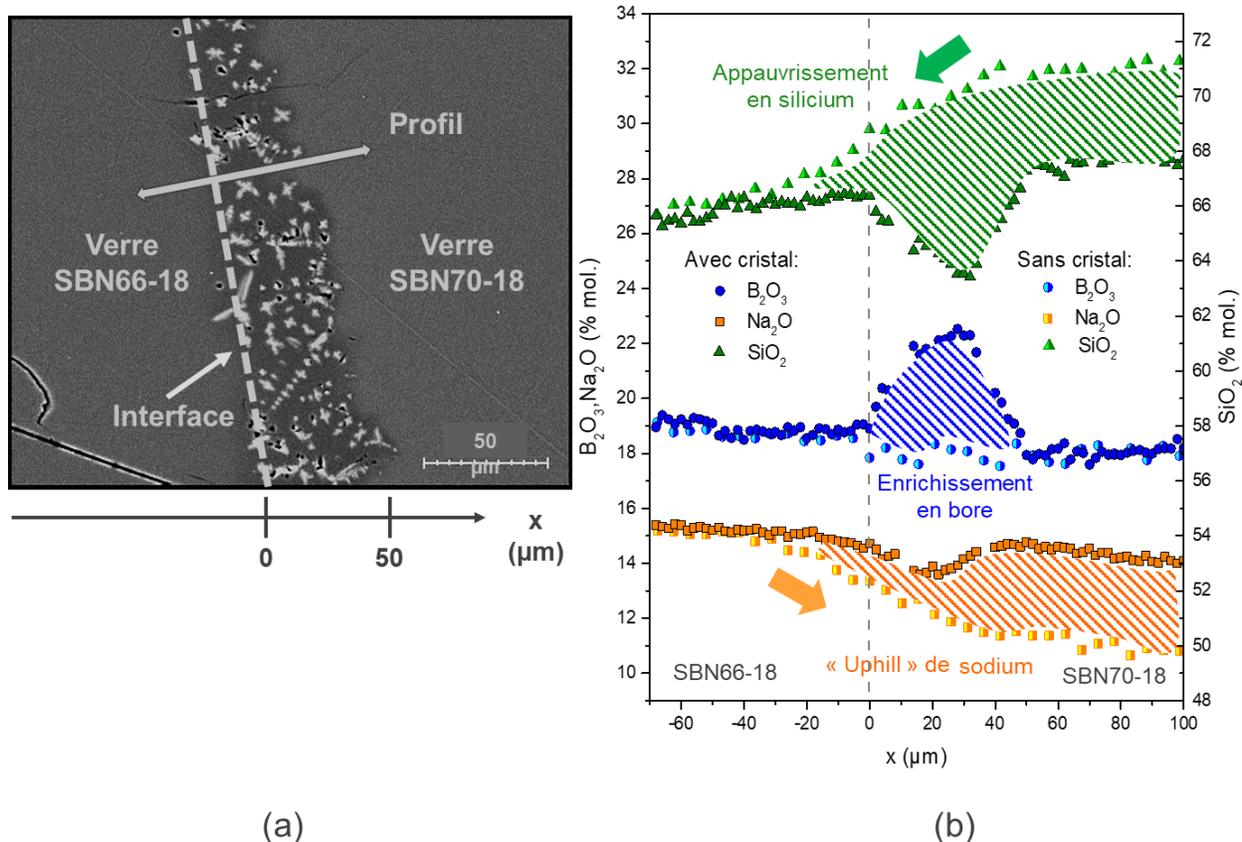


Figure 6 : (a) Localisation de la zone où ont été mesurés les profils de concentration pour le couple SiO₂-Na₂O. Le verre SBN70-18 est le verre le plus riche en silicium et le verre SBN66-18 est le plus riche en sodium. (b) Superposition des profils de concentration obtenus dans des zones avec et sans cristaux pour l'échange diffusif SiO₂-Na₂O après un recuit de 3 heures à 800 °C. D'après [Pablo 2019]

Conclusion

La diffusion des espèces chimiques dans les verres à l'état liquide a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 1970. Des centaines de publications ont été produites, les lois ont été décrites, des modèles développés et les méthodologies affinées avec l'essor de nouvelles méthodes de caractérisation et d'outils numériques. Un important socle de connaissances et de données permettant de décrire la physico-chimie des mécanismes de diffusion mis en jeu est maintenant disponible pour aller plus loin. Pour optimiser les procédés de vitrification, les industriels verriers orientent leurs recherches vers des systèmes vitreux réels de plus en plus complexes. Ils veulent révéler les mécanismes de séparation de phase, de cristallisation, de dissolution des matières premières, ou encore de corrosion des fours de fusion et les modéliser, Comment font-ils pour considérer une telle complexité, et quels sont les verrous ? Un vaste champ d'investigation reste notamment à déployer pour développer des bases de données, et

les chaîner voir les coupler aux modèles physiques des fours prenant en compte la thermique et l'hydrodynamique. Dans le domaine des géosciences, les géologues sont quant à eux à l'œuvre pour avancer sur des modélisations encore plus fines permettant de considérer l'influence des espèces gazeuses et les rétroactions sur les compositions des magmas et leurs propriétés macroscopiques (viscosité, densité, composition). La recherche de corrélations de plus en plus complexes nécessite de manipuler des volumes de données de plus en plus grands. Dans un avenir proche, l'arrivée des nouvelles technologies de BigData et de Machine learning est une nouvelle étape dans la compréhension et la maîtrise de la diffusion dans les verres multicomposants et hétérogènes.

Remerciements

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

Références

[Claireaux2016] CLAIREAUX, Corinne, CHOPINET, Marie-Hélène, BUROV, Ekaterina, *et al.* Atomic mobility in calcium and sodium aluminosilicate melts at 1200 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 192, p. 235-247.

[Claireaux2019] Claireaux, C., Chopinet, M. H., Burov, E., Montigaud, H., Roskosz, M., Toplis, M. J., & Gouillart, E. (2019). Influence of temperature on multicomponent diffusion in calcium and sodium aluminosilicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 505, 170-180.

[Christen1973] Christen.Nh, A.R. Cooper, B.S. Rawal, (1973) Kinetics of dendritic precipitation of cristobalite from a potassium silicate melt, *Journal of the American Ceramic Society*, 56 557-561.

[Freda&Baker1998] Freda C., Baker Dr. (1998) Na-K interdiffusion in alkali feldspar melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 2997–3007

[Gouillart2017] <https://pypi.org/project/multidiff/0.1.1/>

[Gouillart2018] Some mass transport phenomena in glass elaboration, HDR

[Guo&Zhang2018] Guo Ch., Zhang Y. (2018) Multicomponent diffusion in basaltic melts at 1350 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 228 190–204

[Jambon 1983] Jambon A.(1983) Diffusion dans les silicates fondus : un bilan des connaissances actuelles, *Bulletin de Minéralogie*, 106, pp. 229-246

[Li2020] LI, Kexue, LIU, Junliang, GROVENOR, Chris RM, *et al.* NanoSIMS imaging and analysis

in materials science. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2020, vol. 13, p. 273-292.

[Pablo2019] Pablo H., Schuller S., Toplis M.J., Mostefaoui S., Mesbah A., Roskosz M., (2019) Impact of chemical diffusion on crystal growth in sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 503–504 313-322.

[Trial&Spera1994] Trial, A. F., & Spera, F. J. (1994). Measuring the multicomponent diffusion matrix: experimental design and data analysis for silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(18), 3769-3783.

[Varshneya1972] Varshneya A.K., Cooper A.R.(1972). Diffusion in the System K_2O - SrO - SiO_2 Interdiffusion coefficients. *Journal of the American Ceramic Society*, 55 312-317.

[Zhang2010] Zhang, Y., & Cherniak, D. J. (2010). Diffusion in minerals and melts: introduction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 1-4.

[Zhang2010b] ZHANG, Youxue, NI, Huaiwei, et CHEN, Yang. Diffusion Data in Silicate Melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2010, vol. 72, p. 311-408.