

ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

CEMHTI / CNRS Orléans - LDMC / CEA Marcoule

THÈSE présentée par :

Olivier DELATTRE

Soutenue le : **25 Octobre 2013**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/Spécialité : Sciences des matériaux

Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid

THÈSE dirigée par :

Guy MATZEN

Directeur de recherche, CEMHTI, Orléans

Élise RÉGNIER

Ingénieure chercheuse (co-encadrante), CEA Marcoule

RAPPORTEURS :

Laurent CORMIER

Directeur de recherche, IMPMC, Paris

Jean ROCHERULLÉ

Professeur, Université de Rennes 1

JURY :

Annie PRADEL

Directrice de recherche, Inst. Charles Gerhardt, Montpellier

Laurent CORMIER

Directeur de recherche, IMPMC, Paris

Jean ROCHERULLÉ

Professeur, Université de Rennes 1

Nolwenn CHOUARD

Chef de projet, AREVA, Paris

François FAURE

Maître de conférences, Université Henri Poincaré, Nancy

Sophie PAPIN

Chercheuse Associée, Saint-Gobain, Aubervilliers

Élise RÉGNIER

Ingénieure chercheuse, CEA Marcoule

Guy MATZEN

Directeur de recherche, CEMHTI, Orléans

Remerciements

Ce rapport est l'aboutissement d'un travail de trois ans, ayant fait intervenir un grand nombre de protagonistes, qu'il convient de remercier.

Ainsi, les premiers remerciements vont à Messieurs Bruno Lorrain, Aurélien Ledieu et Olivier Pinet, pour m'avoir fait confiance et accueilli au sein du Service d'Etude et de Comportement des Matériaux de Conditionnement (SECM, CEA) et du Laboratoire d'Etudes et Développement de Matrices de Conditionnement (LDMC, faisant parti du Laboratoire Commun de Vitrification CEA-Areva). Ces remerciements doivent aussi aller à M. Dominique Massiot (puis Mme Catherine Bessada), directeurs du laboratoire Comportement Extrême et Matériaux : Haute Température et Irradiations (CEMHTI, CNRS) pour avoir bien voulu accueillir la thèse présentée.

Les seconds remerciements vont à Messieurs Jean Rocherulle et Laurent Cormier, examinateurs de ce travail, pour avoir bien voulu prendre le temps de lire ce rapport et de donner leur avis éclairé. Je remercie aussi l'ensemble du jury de thèse (Annie Pradel, Nolwenn Chouard, François Faure et Sophie Papin) pour le temps accordé à la lecture du mémoire et d'avoir accepté de se déplacer à Marcoule pour ma soutenance.

Ensuite, bien sur, sont remerciés M. Guy Matzen (CEMHTI) et Mme Elise Regnier (CEA) pour le suivi au et l'encadrement au jour le jour de ce travail de thèse. Leur grande disponibilité et implication dans cette étude (et ce à tous les niveaux), doit être soulignée. Bien que ne faisant pas partie officiellement de l'encadrement de cette thèse, je remercie Sophie Schuller pour son investissement dans ce travail, que ce soit pour ses conseils scientifiques ou pour son implication ayant permis de trouver du temps de faisceau pour réaliser l'étude de microtomographie à l'ESRF.

Je remercie ensuite l'ensemble du personnel du LDMC, du CEMHTI ou des équipes de l'installation du bâtiment 208 de Marcoule ayant participé de près ou de loin au bon déroulement des manip réalisées, à l'exploitation des données ou à l'apport d'informations techniques. En particulier : Jennifer Renard, Sylvain Mure, Thierry Blisson, Helene Nonnet, Bruno Penelon, Nicolas Massoni, Muriel Neyret, Myriam Chartier, Cozzika Theodore et Herve Vignoles. « Spéciale dédicace » à l'équipe microscopie du LDMC (Lionel Campayo, Charlène Vallat, Virginie Lemaitre, Virginie Ansault) vu que j'étais un client fidèle des équipements de microscopie. Merci à Emilien Sauvage du LDPV pour les discussions, l'apport de données techniques en ce qui concerne les modélisations thermo hydrauliques du procédé et de m'avoir associé à l'essai sur le prototype PEV, Sylvie Poissonnet du CEA pour les données microsondes et Martianne Cabié du CP2M de l'université d'Aix-Marseille. Coté CEMHTI, merci à Matthieu Allix pour sa contribution en matière de MET et Sandra Ory pour les données DSC. Un énorme merci à Marwa Sridi ayant travaillé dans le cadre de son stage sur la discrimination des cristaux au sein des verres par application de réseaux de neurones, pour avoir supporté aussi longtemps mes demandes, suivi mes directives et accompli les objectifs fixés.

Un paragraphe complet de remerciement doit être adressé à Saint Gobain Recherche, et en particulier à Emmanuelle Gouillart, William Woellfell, David Bouttes et Corinne Claireaux pour leur inestimable apport en matière de microtomographie X (sans qui il n'aurait pas été possible d'acquérir ces données) et de musique electro ou rock. Merci aussi à l'ESRF et au

personnel de la ligne ID19 (en particulier Elodie Boller, ayant effectué les réglages du montage) pour leur accueil et leur soutien technique. Je remercie aussi Xavier Legoff et Johann Ravaux pour leur aide lors de l'acquisition de données.

Pour finir, je remercie l'ensemble des doctorants, stagiaires (et stagiaires devenus doctorants) que j'ai pu côtoyer dans le cadre de cette thèse et le contributeur anonyme éventuellement oublié sur cette page (avec toutes mes excuses).

Table des matières

Table des matières	1
Introduction générale	8
Chapitre 1 :	10
Cristallisation dans les verres nucléaires (étude bibliographique)	10
Introduction	12
1. La vitrification des déchets nucléaires de haute activité	12
1.1 Production d'énergie nucléaire et traitement du combustible utilisé.....	12
1.2 Le procédé du creuset froid	13
1.3 Eléments présents dans une solution de déchets	15
1.4 Le matériau vitreux.....	15
1.5 Phases cristallines susceptibles de se former dans les verres nucléaires.....	19
2 La nucléation dans les verres	19
2.1 Théorie classique de la nucléation dans les verres	19
2.2 Limites de la théorie classique de la nucléation dans les verres et alternatives	27
2.3 Détermination expérimentale de la nucléation	34
2.4 Conclusions quant à la nucléation dans les verres.....	34
3 Mécanismes de la croissance cristalline	35
3.1 Croissance contrôlée à l'interface.....	35
3.2 Croissance contrôlée par la diffusion	37
4. Méthodes d'évaluation et de mesure de la fraction cristallisée	37
4.1 Théorie de Kolgoromov-Johnson-Mehl et Avrami (KJMA).....	38
4.2 Théorie de Kissinger, Ozawa, Matusita et Sakka (KOMS).....	41
4.3 Détermination de la fraction cristallisée par la méthode de Rietveld.....	42
4.4 Conclusion concernant les méthodes d'évaluation de la fraction cristallisée	42
5. Cristallisation sous gradient thermique	43
5.1 Rappel sur les conditions expérimentales de l'auto-creuset.....	45
5.2 Mécanismes de diffusion dans un gradient de température.....	48
5.3 Cristallisation d'un verre sous gradient thermique.....	51

Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	54
Chapitre 2.....	60
Méthodes et techniques expérimentales	60
Introduction	62
1. Démarche expérimentale	62
2. Description des systèmes vitreux étudiés.....	62
2.1 Choix des systèmes étudiés	62
2.2 Elaboration du verre C.....	64
3. Traitements thermiques.....	65
3.1 Traitements thermiques de cristallisation en régime isotherme	65
3.2 Traitements thermiques complémentaires en régime isotherme	67
3.3 Traitements thermiques avec gradient thermique.....	71
4. Caractérisation des échantillons.....	77
4.1 Caractérisation de la structure, de la composition du verre et des phases cristallines	77
4.2 Caractérisation microstructurale par la microscopie électronique à balayage	80
Conclusion.....	87
Chapitre 3 :	90
Analyse d'images	90
Introduction	92
1. Principe général de l'analyse d'images.....	92
2. Différenciation des phases cristallines	95
2.1 Quantification de phases cristallines à partir du seuillage de contraste	96
2.2 Quantification par différenciation de forme (réseaux de neurones).....	104
3. Etude de l'applicabilité des réseaux de neurones à la différenciation des cristaux.....	108
3.1 Protocole de test.....	109
3.2 Construction des bases d'apprentissage	109
3.3 Architecture du réseau	110
3.4 Test du réseau de neurones sur un seul milieu expérimental	110
3.5 Test du réseau de neurones sur plusieurs milieux expérimentaux.....	111

3.6	Impact des paramètres morphologiques sur la discrimination des cristaux	113
3.7	Conclusion	116
4.	Mode opératoire pour le traitement d'analyse d'images	117
4.1	Objectifs du traitement des images MEB par analyse d'images	117
4.2	Outils utilisés dans le but de réaliser l'analyse d'images	118
4.3	Traitement d'analyse d'images : les différentes étapes	118
	Conclusion.....	121
	Bibliographie.....	122
	Chapitre 4.....	124
	Cristallisation des verres nucléaires en conditions isothermes	124
	Introduction	126
1.	Etat initial des verres étudiés.....	126
1.1	Verre C	126
1.2	Etude du verre S	129
2.	Nature et morphologie des phases cristallines observées dans le verre C	131
2.1	Domaine de température et nature des phases étudiées.....	131
2.2	Evolution de la morphologie des cristaux en fonction de la température	132
2.3	Evolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps.....	140
3.	Nature et morphologie des phases cristallines observées dans le verre S.....	144
3.1	Domaines de températures et natures des phases cristallines étudiées.....	144
3.2	Evolution de la morphologie des cristaux en fonction de la température	147
3.3	Evolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps.....	154
4.	Nucléation des phases cristallines.....	155
4.1	Nucléation du verre C.....	155
4.2	Nucléation du verre S	157
4.3	Conclusions quant à la nucléation dans les verres étudiés	160
5.	Quantification de la cristallisation à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images MEB	160
5.1	Traitements spécifiques réalisés et choix des paramètres mesurés	160
5.2	Quantification de la cristallisation dans les verres C.....	168

5.3	Quantification de la cristallisation dans le verre S	175
5.4	Cinétiques de croissance des phases cristallines	179
5.5	Evolution de la cristallisation en fonction de la température	181
Conclusion.....		183
Chapitre 5.....		188
Cristallisation des verres nucléaires sous gradient thermique.....		188
Introduction		190
1.	Aspect macroscopique des verres traités sous gradient thermique.....	190
1.1	Verre C.....	190
1.2	Verre S.....	192
2.	Etude qualitative de la cristallisation sous gradient thermique	194
2.1	Expérimentations sous gradient thermique vertical	194
2.2	Expérimentations sous gradient thermique horizontal.....	205
3.	Etude quantitative de la cristallisation sous gradient thermique.....	206
3.1	Expérimentations sous gradient thermique vertical	207
3.2	Expérimentations sous gradient thermique horizontal.....	221
3.3	Détermination de la température au sein des échantillons	223
3.4	Comparaison avec les expérimentations réalisées en isotherme.....	226
4.	Analyses par microsonde de la matrice vitreuse résiduelle	231
4.1	Verre C.....	231
4.2	Verre S.....	234
5.	Cristallisation dans un auto-creuset de type industriel.....	239
5.1	Conditions de l'essai et zones de prélèvement.....	239
5.2	Etude qualitative de la cristallisation	240
5.3	Quantification de la cristallisation et comparaison avec les données isothermes	242
Conclusion.....		247
Chapitre 6 :		250
Etude de la cristallisation par microtomographie in et ex situ.....		250
Introduction		252
1.	Méthode expérimentale	253
1.1	Principe de la reconstruction de formes 3D à partir d'images 2D	253

1.2	Microtomographie X à l'ESRF (ligne ID19)	254
1.3	Expérimentations réalisées.....	255
2.	Résultats	257
2.1	Etude in situ de la cristallisation par microtomographie.....	257
2.2	Etude des verres S et C cristallisés par microtomographie ex situ	269
2.3	Quantification du volume occupé par les phases cristallisées	273
2.4	Discussion concernant la représentativité de l'étude de surfaces par rapport au volume de verre	278
2.5	Les données surfaciques de cette thèse sont-elles transposables au volume ?.....	279
	Conclusion.....	281
	Bibliographie.....	283
	Conclusion générale	284

Introduction générale

Dans le cadre de la production d'électricité d'origine nucléaire, des déchets dits de Haute Activité à Vie Longue (HAVL) sont produits suite au retraitement des assemblages de combustible (ce contexte industriel est développé plus en détail au sein du premier chapitre).

Ces déchets font l'objet d'une vitrification industrielle (à l'usine de La Hague en France) et sont stockés dans des puits ventilés dans l'attente du développement d'une solution de stockage des déchets définitive en couche géologique profonde.

En 2010, un nouveau procédé de vitrification a été mis en service à La Hague, le procédé dit du **creuset-froid**. Ce procédé consiste à chauffer le bain de verre en fusion par induction directe tout en refroidissant les parois du creuset par circulation d'eau. Il s'établit alors un gradient thermique entre le bain de verre et le creuset, conduisant à la formation d'une couche de verre solide à l'interface entre le bain de verre et le creuset (appelée **auto-creuset**). Cet auto-creuset protège le creuset de la corrosion par le bain de verre et permet d'élaborer des verres à des températures plus élevées (et autorise donc l'élaboration de nouvelles compositions verrières, telles que les vitrocéramiques).

Cependant, l'application d'un gradient thermique au verre élaboré implique que le verre sera soumis à des températures auxquelles il pourra potentiellement cristalliser. L'enjeu est donc d'évaluer les zones et le taux de cristallisation au niveau de l'autocreuset, puis de savoir si le gradient thermique a un impact ou non sur la cristallisation de verres d'intérêt nucléaire.

Afin de répondre à cette question, une première partie de ce travail sera dédiée à effectuer un état de l'art concernant les théories pouvant permettre de prédire ou de décrire la cristallisation au sein d'un verre. Cette partie a pour but de définir les phénomènes les plus pertinents à étudier afin de pouvoir mettre en évidence ou non un impact du gradient thermique sur la cristallisation. Le contexte de l'étude sera aussi présenté avec plus de détails au sein de cette partie.

Un deuxième chapitre présentera les méthodes expérimentales utilisées afin d'élaborer, de faire cristalliser et de caractériser les verres retenus. L'étape de cristallisation peut être réalisée soit en conditions de traitement « isothermes » soit sous conditions de gradient thermique.

Afin de quantifier la cristallisation au sein des verres élaborés et traités thermiquement, une méthode basée sur l'analyse d'images a été retenue. En effet, cette technique présente l'avantage de permettre à la fois une analyse spatiale de la cristallisation au sein d'un milieu, d'acquérir des informations sur la morphologie des cristaux, et de quantifier la cristallisation des différentes espèces, via des analyses d'images. Les techniques basées sur l'analyse d'images seront présentées dans le chapitre 3.

Les résultats issus de la caractérisation des verres traités en isotherme feront l'objet du chapitre suivant. En particulier, l'évolution de la cristallisation (tant de manière qualitative que quantitative) en fonction de la durée du traitement thermique et de la température sera analysée et discutée.

Ces résultats seront comparés à des caractérisations similaires réalisées sur des verres traités sous gradient thermique (chapitre 5). La comparaison des deux types d'expérimentations devrait permettre de conclure quant à l'impact du gradient thermique sur la cristallisation des verres considérés. Ces résultats sont aussi comparés avec des résultats issus de l'analyse d'auto-creusets obtenus à l'échelle industrielle afin de valider la démarche suivie au laboratoire.

Enfin, l'utilisation d'une méthode basée sur l'analyse d'images implique de travailler sur des sections polies d'échantillons de verre. Il est donc nécessaire de savoir si les données acquises lors d'une analyse surfacique d'un échantillon sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon. Des expérimentations d'étude de la cristallisation au sein d'un volume de verre par microtomographie ont donc été conduites à l'ESRF de Grenoble (sur la ligne ID19) afin de répondre à cette question. Les résultats de ces expérimentations originales seront présentés dans le dernier chapitre de cette étude.

Chapitre 1 :
Cristallisation dans les verres nucléaires (étude bibliographique)

Chapitre 1 :	10
Cristallisation dans les verres nucléaires (étude bibliographique)	10
Introduction	12
1. La vitrification des déchets nucléaires de haute activité	12
1.1 Production d'énergie nucléaire et traitement du combustible usé.....	12
1.2 Le procédé du creuset froid	13
1.3 Eléments présents dans une solution de déchets	15
1.4 Le matériau vitreux.....	15
1.5 Phases cristallines susceptibles de se former dans les verres nucléaires.....	19
2 La nucléation dans les verres	19
2.1 Théorie classique de la nucléation dans les verres	19
2.2 Limites de la théorie classique de la nucléation dans les verres et alternatives	27
2.3 Détermination expérimentale de la nucléation	34
2.4 Conclusions quant à la nucléation dans les verres.....	34
3 Mécanismes de la croissance cristalline	35
3.1 Croissance contrôlée à l'interface.....	35
3.2 Croissance contrôlée par la diffusion	37
4. Méthodes d'évaluation et de mesure de la fraction cristallisée	37
4.1 Théorie de Kolgoromov-Johnson-Mehl et Avrami (KJMA).....	38
4.2 Théorie de Kissinger, Ozawa, Matusita et Sakka (KOMS).....	41
4.3 Détermination de la fraction cristallisée par la méthode de Rietveld.....	42
4.4 Conclusion concernant les méthodes d'évaluation de la fraction cristallisée	42
5. Cristallisation sous gradient thermique	43
5.1 Rappel sur les conditions expérimentales de l'auto-creuset.....	45
5.2 Mécanismes de diffusion dans un gradient de température.....	48
5.3 Cristallisation d'un verre sous gradient thermique.....	51
Conclusion	53
Références bibliographiques	54

Introduction

L'enjeu de ce chapitre est de positionner les problématiques de cette thèse, tant d'un point de vue contextuel que théorique. Ainsi, dans un premier temps, un bref rappel du processus de vitrification des déchets nucléaires de haute activité à vie longue sera effectué. Ce rappel permettra de définir les compositions de verre à étudier et les paramètres expérimentaux des traitements thermiques de cristallisation des verres. L'objectif des traitements thermiques est de faire cristalliser les verres en vue de quantifier à la fois le taux de cristallisation et les cinétiques de cristallisation.

Un état de l'art de la théorie de la cristallisation dans les verres (en isotherme et sous gradient thermique) sera ensuite présenté. En particulier, le §5 présentera quels sont, d'après la littérature, les effets du gradient thermique susceptibles de jouer un rôle sur les propriétés de cristallisation. L'objectif sur le long terme étant de modéliser la cristallisation dans les verres dans les conditions du gradient thermique trouvé au sein d'un procédé creuset froid, ce point théorique devrait permettre de mettre en évidence les paramètres expérimentaux à acquérir et les théories prometteuses en vue de résoudre le problème.

1. La vitrification des déchets nucléaires de haute activité

1.1 Production d'énergie nucléaire et traitement du combustible utilisé

Dans le cadre de la production d'électricité civile par réaction de fission nucléaire, le combustible (de type oxyde d'uranium enrichi) est introduit dans des gaines de zircaloy (alliage à base de zirconium) et monté dans des assemblages (voir Figure 1). Ces assemblages sont introduits dans le cœur des réacteurs à eau pressurisée (REP) pendant une durée moyenne de 3 à 4 ans avant d'être extraits.

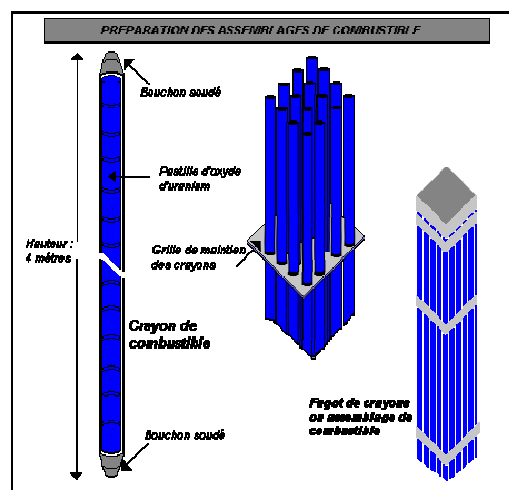


Figure 1 : Schéma d'un assemblage de crayons, inséré dans le cœur d'un réacteur REP [1].

Une fois sortis du réacteur, ces assemblages peuvent soit être considérés comme des déchets nucléaires et être stockés en tant que tels (méthode du stockage direct, mise en œuvre aux

Etats-Unis par exemple), soit être retraités en vue d'extraire les matières valorisables¹ (méthode du retraitement-recyclage, mise en œuvre en France ou en Angleterre par exemple). Cette deuxième option a pour avantage de réduire le volume de déchets d'un facteur 5, et de réduire la radiotoxicité d'un facteur 10, mais elle nécessite la mise en place de procédés industriels spécifiques.

Lors de la mise en œuvre du procédé de retraitement, les assemblages sont cisailés et sont traités à l'aide du procédé PUREX. Ce procédé consiste à dissoudre le maximum d'éléments des assemblages (à l'aide d'une solution d'acide nitrique) et à extraire le plutonium et l'uranium par une extraction liquide-liquide. Les matières non valorisables sont constituées des produits de fission (une trentaine) et des actinides mineurs (Am, Np, Cm...), et sont des déchets de haute activité. Après l'étape de retraitement, ces déchets se présentent sous forme d'une solution nitrée acide.

La solution nitrée contenant les produits de fission et les actinides mineurs est calcinée² puis mélangée avec de la fritte de verre dans un four de vitrification. Le verre coulé à la sortie de ce four contient en son sein les radionucléides et va donc assurer le confinement des déchets nucléaires.

Dans un premier temps, les colis de verre (400 kg) sont entreposés en surface dans des puits ventilés. A terme, ils devraient être stockés en couche géologique profonde.

1.2 Le procédé du creuset froid

Le procédé de vitrification mis en œuvre à l'usine de la Hague depuis 1989 est le procédé dit du « pot chaud » (pot métallique chauffé par induction). Afin de limiter la corrosion et donc d'augmenter la durée de vie du creuset, la température maximale d'élaboration du verre avec ce procédé est de l'ordre de 1080°C. Depuis 2010, un nouveau procédé de vitrification est mis en œuvre sur l'une des six chaînes de vitrification de La Hague : le procédé du creuset froid. Ce nouveau procédé permet de limiter la corrosion du creuset et donc d'augmenter sa durée de vie. De plus, il permet d'atteindre des températures d'élaboration plus élevées que dans le cadre du procédé pot chaud, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles formulations verrières.

Dans le cadre du procédé creuset froid, le verre est chauffé par induction directe, tandis que les parois sont refroidies par circulation d'eau. Un gradient thermique est donc appliqué au bain de verre et une couche de verre solidifiée (appelée « auto-creuset ») recouvre alors les parois du creuset, le protégeant ainsi de la corrosion par le bain de verre. Un schéma de principe du procédé est donné sur la Figure 2.

Les verres issus de la vitrification des déchets issus du retraitement du combustible usé ne sont pas cristallisés à l'issue de leur élaboration [2][3]. Cependant, il a été montré dans les mêmes références que ces verres pouvaient cristalliser (avec une fraction de phase cristallisée restant inférieure à 4% massique) s'ils étaient soumis à des traitements thermiques dans une certaine gamme de température. Or, le verre est maintenu à ces températures dans la zone de

¹ Le combustible usé contient encore 95% d'uranium et 1% de plutonium, qui peuvent être recyclés. Le reste (produits de fission et actinides mineurs) est considéré comme le déchet ultime.

² La calcination consiste à faire évaporer le solvant de la solution de PFA et actinides dans un four rotatif. En sortie du four de calcination, le déchet se présente sous forme de poudre grossière (granulométrie pouvant aller jusqu'à quelques millimètres), appelée « calcinat ».

gradient thermique du procédé creuset froid. On peut donc se poser la question de la cristallisation du verre dans la zone de gradient thermique. C'est précisément dans ce cadre que s'inscrit cette thèse.

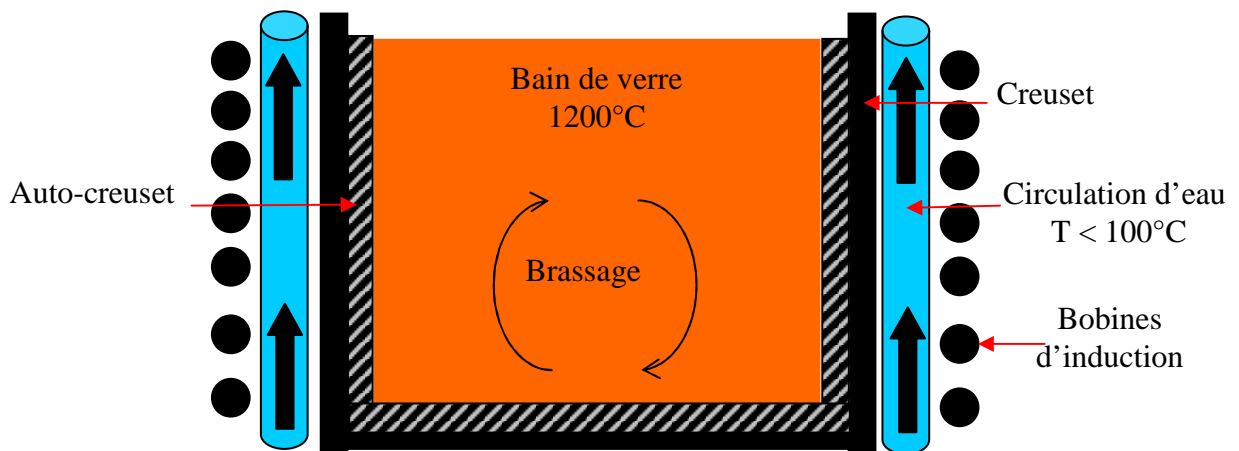


Figure 2 : Schéma de principe du procédé creuset-froid.

Le verre de confinement des déchets nucléaires (dit « verre complexe » car contenant environ 40 éléments) est issu du mélange d'une fritte de verre borosilicatée (le bore est un poison neutronique et est favorable à la fois à l'élaboration du verre et à sa stabilité thermique) et d'un calcinat contenant les produits de fission et les actinides mineurs. Les conditions particulières du procédé font qu'il est possible de retrouver, dans la zone de gradient thermique, à la fois de la fritte de verre inactive et du verre actif issu du bain de verre (lui-même issu du mélange fritte + calcinat).

Cette répartition complexe souligne l'intérêt de réaliser des études de cristallisation à la fois sur le verre complexe et sur la fritte de verre borosilicatée. Nous verrons dans le chapitre 2 que c'est la voie qui a été retenue. Le verre complexe sera dit « verre C » et la fritte, qui contient quand même une dizaine d'éléments, sera dite « verre S ». Les compositions sont données dans le chapitre 2.

1.3 Eléments présents dans une solution de déchets

Le Tableau 1 donne les éléments trouvés dans une solution issue du retraitement d'un assemblage de combustible usé de type oxyde d'uranium. Le nombre important d'éléments présents dans la solution de déchets explique la complexité de la composition des verres nucléaires.

Eléments présents dans les solutions de déchets nucléaires		
Produits de fission		Actinides
SeO ₂	Sb ₂ O ₃	UO ₂
Rb ₂ O	TeO ₂	NpO ₂
SrO	Cs₂O	PuO ₂
Y ₂ O ₃	BaO	AmO ₂
ZrO₂	La₂O₃	CmO ₂
MoO₃	Ce₂O₃	Autres éléments (adjuvants, produits de corrosion, dégradation du solvant)
TcO ₂	Pr₂O₃	Na ₂ O
RuO₂	Nd₂O₃	Fe ₂ O ₃
Rh	Pm ₂ O ₃	NiO
Pd	Sm ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Ag ₂ O	Eu ₂ O ₃	P ₂ O ₅
CdO	Gd ₂ O ₃	ZrO ₂
SnO ₂	Tb ₂ O ₃	

Tableau 1: Eléments présents dans une solution de déchets issus du retraitement du combustible usé (d'après [4]).

Afin de limiter les coûts ainsi que la dangerosité, la majorité des études portant sur les verres de confinement sont réalisées sur des verres simulés, c'est-à-dire inactifs (cette démarche sera suivie dans le cadre de cette thèse). De ce fait, on utilise des simulants non radioactifs. Quand cela est possible, on prendra les isotopes non radioactifs. Mais lorsque ces isotopes n'existent pas, on choisira des éléments présentant des propriétés chimiques les plus proches possible de l'élément à simuler. Par exemple, les actinides mineurs sont simulés par le Nd.

1.4 Le matériau vitreux

Le verre a été retenu comme matériau capable de confiner la multitude d'éléments chimiques et radioactifs contenus dans les solutions de déchets ultimes. En effet, de par sa structure amorphe (présentée ci-dessous), le verre est capable d'accepter, au sein de sa structure, de

nombreux éléments chimiques différents. Par ailleurs, le verre présente des propriétés très intéressantes vis-à-vis de son comportement à long terme, via :

- ses propriétés mécaniques (importantes pour le transport et le stockage),
- sa durabilité chimique (cf études menées sur la lixiviation des verres),
- sa tenue en température (importante vis-à-vis de la chaleur dégagée par les radionucléides),
- sa stabilité thermique (voir travaux de [3]),
- son comportement sous irradiation (le verre conserve sa structure).

Dans ce paragraphe, nous présentons les principales propriétés du matériau vitreux afin d'introduire, par la suite, les notions de cristallisation dans le verre, au cœur de cette étude.

a. Le verre : solide amorphe

Le verre est un liquide figé (ou un solide désordonné) présentant un ordre à courte distance, mais pas d'ordre à longue distance. Il s'agit donc d'un matériau présentant une certaine souplesse structurale. Ainsi, un grand nombre d'éléments de nature chimique différente peut être intégré au sein de la structure d'un verre. Des liaisons chimiques sont alors formées entre les différents éléments : la vitrification n'est pas un enrobage mais la formation d'un verre dont les éléments radioactifs sont des constituants. Cette propriété est fondamentale pour le confinement des déchets de haute activité à vie longue.

De manière générale, un matériau donné peut être, en fonction de la température et de la pression, sous forme solide (amorphe ou cristallisé), liquide ou gazeux. A pression constante, le passage de l'état solide à l'état gazeux s'effectue lorsque l'on apporte de l'énergie au système (en augmentant la température du milieu, par exemple). La Figure 3 illustre la correspondance entre les différents états de la matière [5].

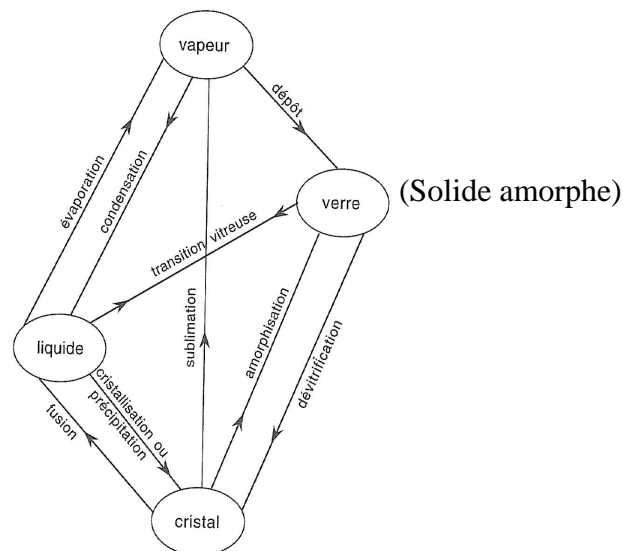


Figure 3 : Illustration de la correspondance entre les différents états de la matière, issue de [5].

Dans le cas de notre étude, il est nécessaire de prendre en compte l'état liquide, l'état « verre » (solide amorphe) et l'état cristallisé.

b. Les principales caractéristiques du verre

Un verre est caractérisé par une température de transition vitreuse (T_g) et une température de liquidus T_L (température à laquelle la dernière phase cristalline pouvant cristalliser dans le verre est totalement dissoute).

La T_g est définie à partir de la variation des propriétés du verre (volume, viscosité) en fonction de la température. La Figure 4 est une représentation courante de la variation du volume du verre en fonction de la température.

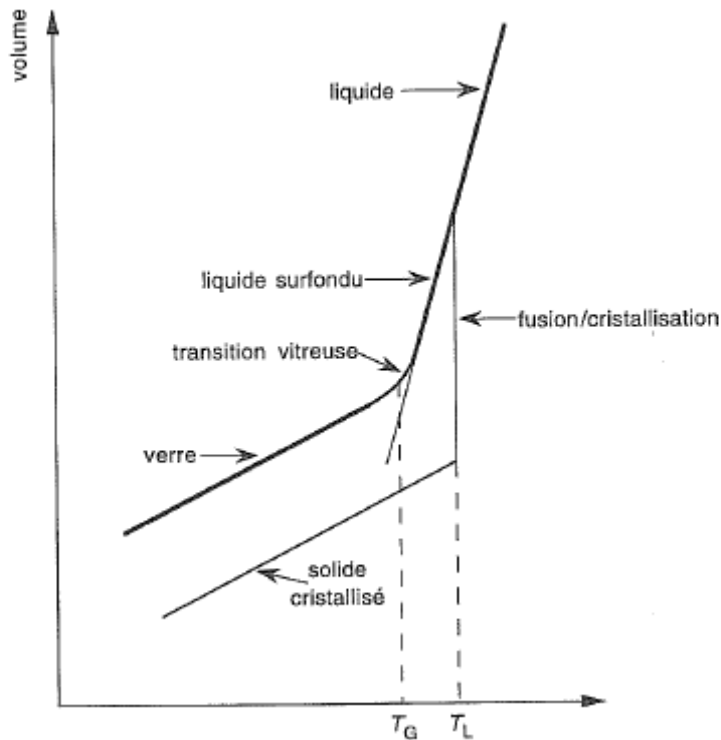


Figure 4 : Variation du volume d'un verre en fonction de la température, issue de [5].

Pour les températures inférieures à T_L , le verre est dans un état dit « métastable ». Cela signifie que le matériau est dans un état amorphe alors que son état d'équilibre est celui d'un solide cristallin. Théoriquement, ce matériau métastable va alors avoir tendance à tendre vers son état d'équilibre (solide cristallin) plus ou moins rapidement en fonction de la température. Au dessus de T_g , le verre est sous la forme d'un « liquide surfondu » et va avoir tendance à cristalliser de manière observable pour nos échelles de temps (par abus de langage, nous parlerons de dévitrification du verre même dans ce domaine). La cinétique de cristallisation d'un verre dépend :

- des scénarios thermiques subis par le verre,
- de sa composition,
- d'autres facteurs qui seront explicités dans la troisième partie de ce chapitre (tels que des agents nucléants).

En dessous de la température de transition vitreuse T_g , la structure vitreuse (solide amorphe), est toujours une phase métastable, mais on considère que la cinétique de cristallisation est suffisamment lente pour qu'on puisse considérer que le verre n'évolue plus [5].

La capacité qu'a un mélange d'oxydes à suivre un tel comportement est à rapprocher de sa viscosité [5]. En effet, pour un mélange d'oxydes typique, la viscosité juste au-dessus de T_L

est de l'ordre de 10^2 à 10^3 Pa.s. En dessous de T_L , la viscosité augmente rapidement pour atteindre environ 10^{12} Pa.s à une température définie comme étant la température de transition vitreuse T_g [6]. Or, étant donné que la transition entre un liquide et un solide cristallisé correspond à une mise en ordre du milieu, et que le verre est un solide amorphe « désordonné » (sans ordre à longue distance), il est possible d'expliquer l'obtention d'un tel solide par la viscosité importante, limitant le déplacement des espèces et ralentissant de ce fait fortement la mise en ordre du milieu.

L'évolution de la viscosité dynamique de deux verres nucléaires complexes (type verre C étudié dans cette thèse) en fonction de la température est illustrée sur la Figure 5.

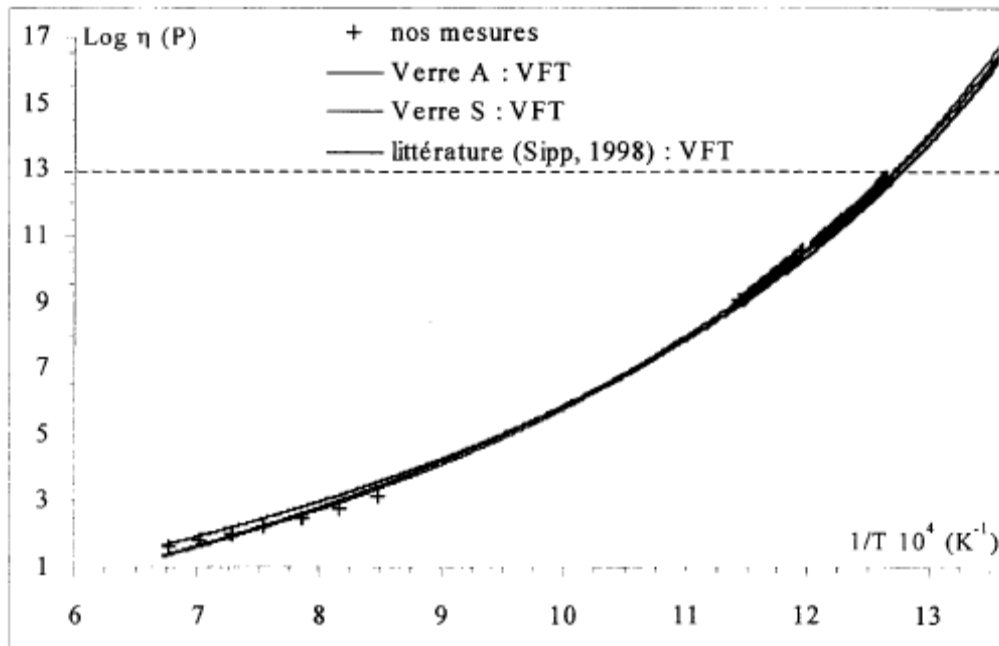


Figure 5 : Evolution de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour des verres nucléaires complexes avec (verre A) et sans (verre S) platinoïdes [3].

Si la cinétique de cristallisation de la phase métastable est plus ou moins lente, elle n'en est néanmoins pas nulle. Les ouvrages traitant du verre nous indiquent que cette vitesse est maximale entre T_g et T_L , c'est-à-dire pour des viscosités comprises entre 10^5 et 10^{12} Pa.s [5]. Cela signifie que plus le système sera maintenu longtemps à des températures comprises entre T_L et T_g , plus la cristallisation sera importante. Cela signifie aussi que la maîtrise du chemin thermique suivi par un verre (en particulier lors de son refroidissement) peut permettre de minimiser la cristallisation (cf vitesses critiques de refroidissement, optimisation du refroidissement des produits verriers, etc...).

Enfin, il faut noter qu'il existe deux types de cristallisation :

- une cristallisation à composition constante (restructuration du réseau vitreux), appelée aussi « cristallisation congruente » ;
- une cristallisation dont la composition est très différente de celle du verre (enrichissement de la phase cristalline et appauvrissement de la matrice en certains éléments), appelée aussi « cristallisation non-congruente ».

Dans le second cas, plusieurs phases cristallines peuvent cristalliser dans des domaines de températures différents. La cristallisation des verres complexes est toujours du second type. En effet, il n'existe pas de phase cristallisée possédant une maille qui puisse s'accommoder

d'un grand nombre d'éléments de tailles, de charges et de concentrations très différentes. De plus, les phases les plus stables sont souvent des phases relativement simples à 3 ou 4 éléments, et ce sont elles qui cristallisent.

1.5 Phases cristallines susceptibles de se former dans les verres nucléaires

La cristallisation dans les verres nucléaires fait et a fait l'objet de nombreuses études, que ce soit dans le cadre de l'étude de la stabilité thermique du verre élaboré [3], de la recherche de nouvelles compositions verrières susceptibles d'incorporer un taux de déchets supérieur à 18.5 % (limite du domaine R7T7) [4][7][8][9][10] ou de la caractérisation d'un verre élaboré sur une ligne de vitrification industrielle [10].

Ces études mettent en évidence la cristallisation de plusieurs phases cristallines, dont la nature et la morphologie dépendent de la composition du verre et de la température. Les principales phases cristallines trouvées sont la powellite (type CaMoO_4), les apatites (incorporant des terres rares, de type $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$), la cérianite (de type Ce/ZrO_2) et les zincochromites (de type ZnCr_2O_4). Au sein des verres de la référence [3] (dont la composition est la plus proche des verres de notre étude), le domaine de cristallisation est compris entre 630 et 1200°C. Il est intéressant de noter que dans les études [4] à [9], pour lesquelles les compositions de verres ont été simplifiées, le domaine de cristallisation semble être décalé vers les températures élevées. Cela peut être lié à une teneur en silice en général plus élevée dans les systèmes simplifiés, occasionnant une augmentation de la viscosité du verre à une température donnée.

L'étude de stabilité thermique du verre R7T7 [3] démontre que, même s'il est possible de faire partiellement cristalliser le verre sous traitement thermique, ce dernier ne cristallise que très peu (<1% pour les phases CeO_2 et ZnCr_2O_4 , données inconnues pour les autres phases) dans un scénario de refroidissement industriel (du fait de la lenteur des cinétiques mises en jeu).

2 La nucléation dans les verres

La cristallisation est décomposée en deux phases. Une phase de nucléation, correspondant à l'apparition d'un germe « nucléus » stable, et une phase de croissance pendant laquelle ces nucléi vont croître par adjonction d'atomes.

2.1 Théorie classique de la nucléation dans les verres

Le mécanisme couramment utilisé pour décrire la cristallisation dans les verres consiste à considérer que, dans un premier temps, le milieu amorphe va se structurer localement sur de très petites échelles (dont l'ordre de grandeur de taille n'est pas bien déterminé, mais on se situe à l'échelle atomique, de l'ordre de 10 à 15 Å) pour former des germes cristallins (appelés **nucléi**), qui vont ensuite croître par addition d'atomes. Il s'agit de la théorie de la **nucléation** et de la **croissance**

Dans cette sous-partie, nous nous attacherons à exposer les différentes théories concernant la nucléation. C'est dans ce cadre que la théorie classique de la nucléation (CNT pour Classical Nucleation Theory) sera présentée, suivie de la présentation de ses limites et de ses alternatives.

Il existe de nombreux ouvrages (par exemple [5][6][11]) et articles de synthèse [12][13], proposant des résumés exhaustifs sur le sujet. Cette section se veut surtout être une synthèse des informations pouvant être trouvées dans ces sources.

Deux types de nucléation peuvent être distingués :

- La **nucléation homogène**, c'est-à-dire celle qui intervient de manière équiprobable dans l'ensemble du système considéré comme étant homogène.
- La **nucléation hétérogène**, c'est-à-dire celle qui intervient au voisinage d'impuretés, de bulles, d'éventuelles interfaces entre le système et le milieu extérieur ou d'hétérogénéités chimiques.

c. La nucléation homogène (théorie de Gibbs)

Soit un milieu « liquide » amorphe A, contenant des amas de phases ordonnées (nucléi) B (dont la composition est la même que celle de la phase A) de rayon r . G_1 et G_c sont respectivement les enthalpies libres de la phase A et de la phase B. Représentons sur la Figure 6 un schéma de la situation.

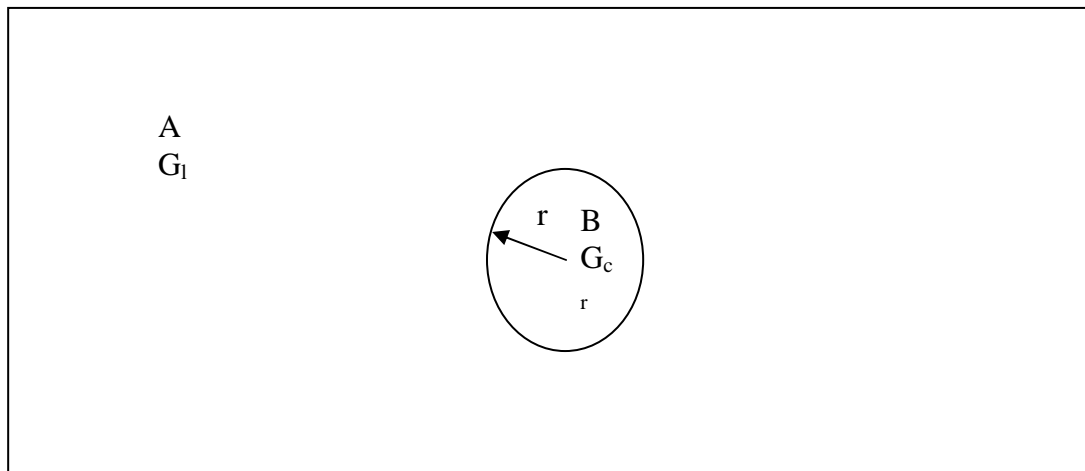


Figure 6 : Nucléus B au sein d'une phase amorphe A.

La phase A présente une structure désordonnée, alors que la structure B présente une structure ordonnée. Il est possible de considérer que la transition de l'état A vers l'état B fera intervenir une contribution d'ordre thermodynamique volumique notée ΔG_v . Cette contribution volumique correspond à la variation d'enthalpie libre induite par la transition liquide solide pour le volume de la phase B. Cette contribution est un facteur favorable à la nucléation.

Néanmoins, l'apparition de la phase B conduit à la création d'une interface entre la phase A et la phase B, ce qui est défavorable à la croissance de B du fait de l'apparition d'une tension de surface γ à l'interface entre les deux phases (nécessité de fournir une énergie pour former une interface entre deux milieux).

L'énergie libre W nécessaire à l'apparition d'un nucléus s'exprime grâce à l'équation (1).

$$W = C_1 r^2 \gamma + C_2 r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

où C_1 et C_2 sont des facteurs de formes. En général il est considéré que les amas sont sphériques (minimisation de la tension de surface) [12], d'où $C_1 = 4\pi$ et $C_2 = \frac{4}{3}\pi$.

Il y a donc compétition entre le terme surfacique de l'énergie libre (variant en r^2 , défavorable à la formation d'un germe) et le terme volumique (variant en r^3 , favorable à la formation d'un germe). Au-dessous d'un certain rayon r^* , le terme surfacique prédomine et les amas ne sont pas stables ; au-dessus les amas sont stables et il y a formation d'un nucleus (voir Figure 7).

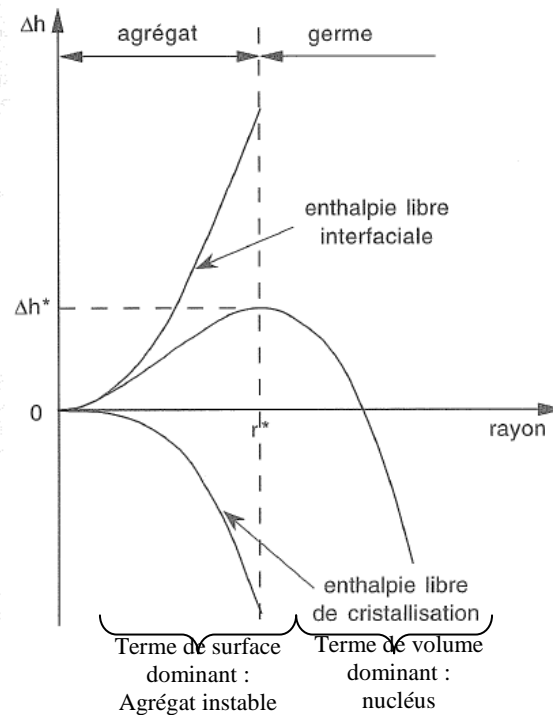


Figure 7 : Variation de l'enthalpie libre : compétition entre le terme lié à l'interface et le terme lié au volume pour la formation des nucléi (issu de [5]).

Le rayon r^* est nommé **rayon critique** et l'enthalpie de formation d'un germe critique (ou **barrière thermodynamique de la nucléation**, c'est-à-dire le seuil de différence d'énergie libre minimal qu'il est nécessaire de franchir afin d'obtenir un germe stable) est notée W^* . Dans le cas d'un germe sphérique, les expressions de r^* et de W^* sont données par les équations (2) et (3).

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad (3)$$

Ces deux relations ne sont valables que si l'on considère que le germe est de forme sphérique. La nucléation dans les verres est ici considérée comme étant régie uniquement par la thermodynamique (théorie de Gibbs), sans aucun terme lié à la cinétique. Par ailleurs, l'interface entre le germe cristallin et le milieu est considérée comme étant ponctuelle (c'est-à-dire d'épaisseur nulle). Nous verrons dans le paragraphe 2.2a.2.2 que ces points sont très discutés. En plus de cet aspect thermodynamique de la nucléation dans les verres, il est nécessaire de considérer un aspect cinétique. En effet, l'accroissement de ces amas se fait par adjonction d'unités structurales (appelées « adatoms ») à ces derniers. Etant donné qu'il s'agit d'un apport de matière de la phase amorphe vers la phase ordonnée, il est nécessaire que des mouvements d'espèces s'effectuent dans le milieu. La diffusion des espèces dans le milieu a donc un rôle à jouer dans le phénomène de nucléation.

Le coefficient de diffusion à courte distance des espèces dans le milieu est donné par l'équation (4) [12][14].

$$D = \left(\frac{kT}{h}\right) a_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) = \left(\frac{kT}{h}\right) a_0^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta}{kT}\right) \quad (4)$$

Où h est la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, a_0 la distance de saut moléculaire (souvent considérée comme étant égale aux dimensions des espèces mobiles), ΔG_d la barrière de potentiel énergétique que l'espèce élémentaire doit franchir afin de se déplacer (aussi appelée **barrière cinétique**). Dans la pratique, ΔG_d est assimilé à l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux ΔG_η . La validité de cette approximation sera discutée dans le paragraphe 1.1.1d.

Ces atomes ont une probabilité de s'attacher ou de se détacher des amas avec une certaine vitesse. Il s'agit de la théorie de **Volmer et Weber** (seule la probabilité d'ajout des atomes est prise en compte) [15], reprise par la suite par **Becker et Döring** (prise en compte de la réaction de détachement) [16] puis par **Turnbull et Fisher** (détermination de l'expression du terme pré exponentiel) [17].

Ce modèle a permis d'aboutir à une relation permettant d'exprimer le **taux de nucléation** $I(T)$, correspondant au nombre de nucléi apparaissant par unité de temps pour une température donnée en régime stationnaire³, c. Cette grandeur est donnée par les équations (5) et (6).

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{W^* + \Delta G_D}{kT}\right) \quad (5)$$

³ Pas d'évolution du taux de nucléation au cours du temps.

Et :

$$I_0 = 2N \frac{kT}{h} \left(\frac{a^2 \gamma}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \approx N \frac{kT}{h} \quad (6)$$

Où W^* est la barrière thermodynamique définie précédemment, ΔG_D la barrière cinétique de nucléation, N la quantité d'unités structurales (le plus petit élément pouvant s'attacher à l'amas) dans le milieu amorphe par unité de volume et a la taille moyenne des unités structurales.

L'équation de base déterminant le taux de nucléation étant posée (équation (5)), nous pouvons analyser sa structure afin de comprendre les enjeux de la modélisation de la nucléation. Cette équation fait intervenir un terme thermodynamique (W^*), cinétique (ΔG_D), et la tension de surface (γ). De plus, elle dépend de « l'unité structurale » pouvant s'ajouter à l'amas (concentration dans le milieu via N et taille des unités structurales via le facteur a_0).

Tout l'enjeu de la modélisation consiste donc à déterminer les valeurs de ces différentes grandeurs. La **théorie classique de la nucléation** pose certaines hypothèses (et approximations) afin de pouvoir déterminer ces grandeurs.

Une de ces hypothèses, dite « approximation capillaire », est principalement thermodynamique et consiste à considérer :

- que les propriétés des germes ne varient pas en fonction de leur taille et sont les mêmes que les propriétés des phases macroscopiques,
- que le germe est sphérique et a une interface ponctuelle (c'est-à-dire d'épaisseur nulle),
- que les propriétés des germes ne varient pas en fonction de la température.

La **barrière thermodynamique** W^* est donnée par l'équation (3). Il reste nécessaire de déterminer la différence d'enthalpie libre ΔG_v entre la phase ordonnée et la phase désordonnée, ainsi que la tension de surface γ . Enfin, il nous faut également estimer la **barrière cinétique de nucléation** ΔG_D .

Nous pouvons trouver dans l'article [12] l'expression de ΔG_v . Cette relation est rapportée ici dans l'équation (7).

$$\Delta G_v V_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} (T_m - T) - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT + T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (7)$$

Où V_m est le volume molaire de la phase cristalline, ΔH_m son enthalpie molaire de fusion, T_m sa température de fusion et ΔC_p la différence de capacités calorifiques entre la phase ordonnée et la phase désordonnée.

ΔG_v peut être approximé grâce aux relations de Turnbull (8) et Hoffman (9) [12][18].

$$\Delta G_v = \Delta H_v \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (8)$$

$$\Delta G_v = \Delta H_v \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \frac{T}{T_m} \quad (9)$$

Cependant, il est nécessaire de considérer que $\Delta C_p = 0$ pour pouvoir poser l'équation (8), ce qui revient à considérer que les propriétés thermodynamiques de la phase amorphe et de la phase cristallisée sont les mêmes. Cela pourrait être une approximation valide dans le cas d'une cristallisation congruente, mais cela semble faux dans le cas où il y a changement de composition (comme nous le verrons dans la partie concernant la croissance cristalline, le cas se présente dans nos verres et il nous intéresse donc particulièrement).

Pour l'équation (9), on considère que ΔC_p est constant, mais non nul. Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques des amas de phase cristalline sont considérées comme étant les mêmes que celles de la phase cristalline macroscopique (aucune évolution de ces propriétés lors de la croissance de ces amas).

En conclusion, l'approximation de Turnbull ne semble pas justifiée dans notre cas, puisque la cristallisation congruente semble très peu probable dans le cas de verres complexes (voir aussi expérience acquise dans les verres complexes de [8]) L'applicabilité de la relation (9) à nos verres reste, quant à elle, à vérifier.

Concernant la tension de surface γ , il s'agit d'un des premiers facteurs à être critiqués dans la théorie classique de la nucléation. Bien souvent ce paramètre ne devient qu'une variable d'ajustement pour tenter de corriger les écarts entre données théoriques et données expérimentales [12][13]. Il semble donc difficile de pouvoir prétendre déduire une valeur de tension de surface à partir de la CNT. Néanmoins, et ce afin d'être exhaustif, nous nous devons de mentionner qu'il existe une relation permettant d'évaluer γ . Il s'agit de l'équation semi-empirique de Scaspski-Turnbull (10) [19][20].

$$\gamma = \frac{\alpha \Delta H_m}{N_a^{1/3} V_m^{2/3}} \quad (10)$$

Où α est un paramètre d'ajustement déterminé expérimentalement [21], dépendant du fluide considéré, avec $0,4 < \alpha < 0,6$. $N_a^{1/3} V_m^{1/3}$ correspond au nombre de molécules à la surface d'une mole de l'espèce considérée [14].

Maintenant que nous avons vu comment estimer la **barrière thermodynamique** de la nucléation dans le cadre de la CNT, il reste à déterminer la **barrière cinétique** de la nucléation ΔG_D .

Comme nous l'avons vu dans l'équation (4), il est possible de relier le coefficient de diffusion D à la barrière cinétique de nucléation ΔG_D . Or, la relation de Stokes-Einstein permet de relier coefficient de diffusion et viscosité. Cette relation est donnée par l'équation (11).

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad (11)$$

Où a_0 est la distance de saut moléculaire et η la viscosité. La validité de cette équation sera discutée dans la partie 2.2a.2.2.

Il est possible de réécrire l'équation (5) en combinant les équations (4), (5), (6) et (11). Ceci permet d'obtenir l'équation (12), donnant une expression exprimant le taux de nucléation en régime stationnaire en fonction de la température [3].

$$I(T) = \frac{NkT}{3\pi a_0^3 \eta(T)} \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right) \quad (12)$$

Cependant, une certaine durée de palier à une température T donnée est nécessaire pour atteindre ce régime stationnaire. Cette durée de régime transitoire est appelée **temps d'induction de la nucléation** τ dans la littérature [12][22][23]. On trouve dans l'article [12] des expressions de τ et du taux de nucléation effectif $I_{eff}(t)$, valables dans le cas où on peut négliger le nombre de nucléi et de germes déjà formés dans le milieu au début du palier de température, rapportées ici sur les équations (13) et (14).

$$\tau = \frac{16h}{\pi} \frac{\gamma}{\Delta G_V^2 a_0^4} \exp\left(\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \quad (13)$$

$$I_{eff}(t) = I(T) \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{+\infty} (-1)^m \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (14)$$

Ainsi, à partir de la connaissance des propriétés :

- thermodynamiques des phases (température de fusion, capacités calorimétriques),
- structurales des phases (volume molaire, concentration en espèces dans le milieu, taille des unités structurales),
- physiques du milieu (viscosité, température au sein du milieu)

Il devrait être possible d'évaluer le taux de nucléation à une température donnée. Cependant nous verrons dans le paragraphe 2.2a.2.2 que, du fait de l'accumulation des approximations effectuées pour aboutir à ces relations, il n'est pas si aisé d'obtenir une prédiction fiable de la nucléation [11][12][13].

d. La nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est décrite ici. Il s'agit de la nucléation au contact d'impuretés (bulles, infondues métalliques, interfaces verre/air).

La nucléation est influencée par la présence d'impuretés car, comme nous l'avons vu, la tension de surface γ des germes intervient dans l'expression du taux de nucléation. Or, l'origine physique de la tension de surface est la prise en compte du fait qu'il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour créer des interfaces dans un milieu. De plus, étant liée à l'énergie interne de chaque phase, cette énergie dépend de la nature de l'interface formée.

Ainsi, soit $\gamma_{mg}=\gamma$ la tension de surface correspondant à une interface entre le germe et le milieu fondu, γ_{mI} la tension de surface correspondant à une interface entre le milieu fondu et une impureté et γ_{gI} celle correspondant à une interface entre l'impureté et le germe. Soit θ l'angle de mouillage.

Représentons la situation correspondant à la création des trois interfaces mentionnées précédemment sur la Figure 8.

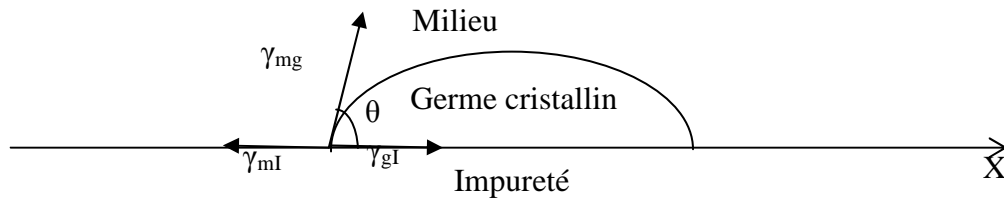


Figure 8 : Formation d'un germe au contact d'une impureté.

Il y a donc compétition entre les trois tensions de surface. A l'équilibre (lorsque la situation n'évolue plus), en projetant γ_{mg} sur l'axe X et en appliquant un bilan des forces, on obtient les équations (15) et (16).

$$m\vec{a}_x = 0 = \gamma_{mg} \cos(\theta) + \gamma_{gI} - \gamma_{mI}$$

$$\Rightarrow \gamma_{mI} = \gamma_{mg} \cos(\theta) + \gamma_{gI} \quad (15)$$

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{mI} - \gamma_{gI}}{\gamma_{mg}} \quad (16)$$

L'équation (16) est l'équation de Young-Dupré [3]. L'angle θ ne dépend que des valeurs de tensions de surface qui dépendent que de la nature chimique du milieu fondu, de l'impureté et du germe cristallin et de la température.

On trouve dans la littérature [24][25] une relation permettant de relier la **barrière thermodynamique de la nucléation hétérogène** W^*_{het} au produit de la barrière thermodynamique de la nucléation homogène W^* par une fonction ψ de l'angle de mouillage θ (déterminée théoriquement par des considérations géométriques). Cette relation est donnée par l'équation (17).

$$W^*_{het} = W^* * \psi(\theta) \quad (17)$$

$$\text{Avec } 0 < \psi(\theta) < 1$$

Etant donné que la fonction ψ est comprise entre 0 et 1 (à cause de la forme du germe modifiée par la présence de l'interface), la valeur de la barrière thermodynamique de la nucléation hétérogène est plus petite que celle de la barrière thermodynamique de la nucléation homogène. Donc la nucléation est **favorisée** par la présence d'hétérogénéités dans la matrice vitreuse.

Dans le cadre de notre étude, il sera donc nécessaire d'apporter une attention toute particulière aux verres contenant des platinoïdes, qui tendent à former des amas métalliques dans la matrice vitreuse, et qui favorisent la nucléation hétérogène [3].

2.2 Limites de la théorie classique de la nucléation dans les verres et alternatives

a. Introduction

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, une première méthode de prédiction de la nucléation dans les verres a été proposée à partir d'hypothèses (Cf. §2.1).

Cependant, d'après certains articles [12], la comparaison des données expérimentales avec les valeurs issues du modèle de la théorie classique de la nucléation mettent en évidence le fait que les résultats issus de la théorie et de l'expérience ne sont pas en accord. En effet, le taux de nucléation homogène est **sous-estimé** [12][26]. Les écarts entre la théorie et l'expérience sont de plusieurs dizaines d'ordres de grandeurs [12][59][26], comme le montre la Figure 9 [26].

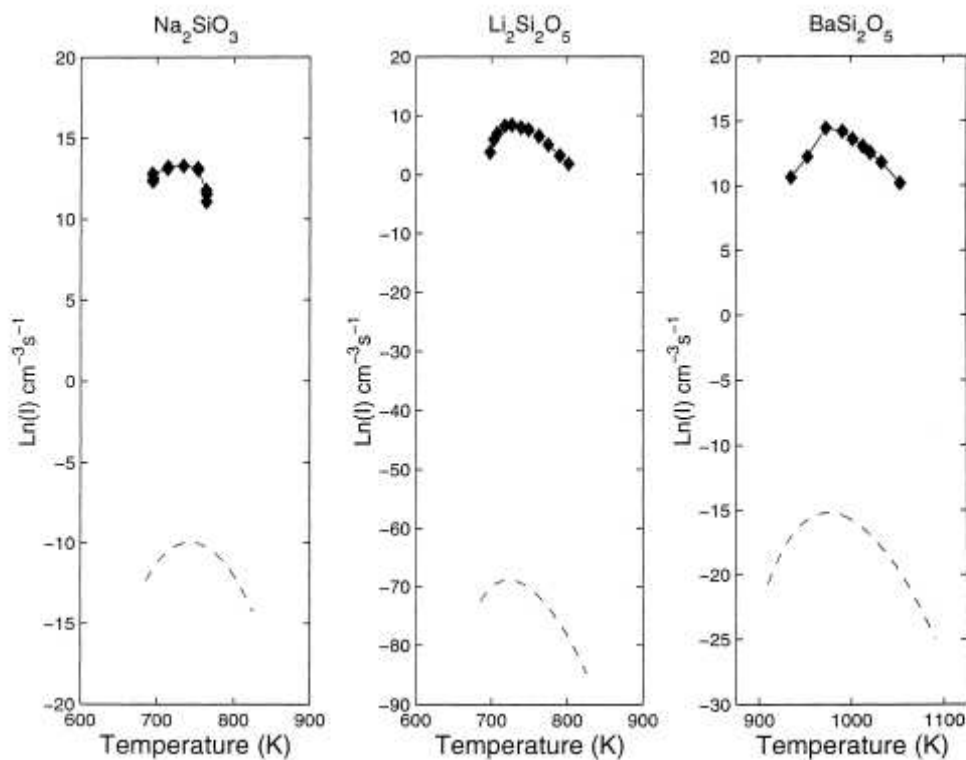


Figure 9 : Ecart entre les taux de nucléation déterminés par le calcul via la CNT (pointillés) et par l'expérience (losanges), issu de [26].

Deux écoles s'opposent dans la résolution de ce problème :

- L'une prône l'abandon de la théorie classique de la nucléation au profit d'une méthode basée sur de la modélisation (simulation numérique, telles que les méthodes basées sur la DFT [31]). En raison de la grande complexité des systèmes étudiés dans cette thèse (12 à 31 oxydes), nous ne nous étendons pas sur ces méthodes. En effet, afin d'obtenir des résultats pertinents, il serait dans ces conditions nécessaire de travailler avec un très grand nombre d'atomes.

- L'autre considère que la théorie classique de la nucléation, bien que fondamentalement contestée, reste exploitable dès lors que l'on se contente de décrire (plutôt que prédire) le taux de nucléation (pour des raisons pratiques d'optimisation de procédé industriel par exemple). De nouvelles solutions sont recherchées afin de déterminer les valeurs des grandeurs physiques de ces expressions. Dans la pratique, les équations de la CNT sont souvent ajustées aux données expérimentales.

L'origine des écarts entre la théorie et l'expérience est, encore aujourd'hui, discutée [12]. Les discussions portent sur les hypothèses et les approximations effectuées (Cf. 2.1) afin de déterminer par le calcul les taux de nucléation. L'objet de cette partie est de présenter les arguments permettant de remettre en question ces hypothèses.

b. Variation des propriétés d'un germe au cours de sa croissance

Une des hypothèses de la CNT consiste à considérer que les propriétés du germe ne changent ni en fonction de la température, ni en fonction de sa taille (théorie classique de Gibbs [27]). En effet, dans le cadre de la théorie de Gibbs, un système hétérogène est considéré comme étant un système constitué de deux phases homogènes séparées par une interface d'épaisseur nulle [28]. Le passage d'une phase à l'autre occasionnant une variation brutale des propriétés physiques des phases.

Or, certains auteurs, tels que J. W. Schmelzer [29] et L. Granasy [30][31] remettent en question cette hypothèse et cherchent à généraliser la méthode de description thermodynamique des phases de Gibbs afin de prendre en compte une variation progressive des propriétés de l'amas :

- lors de sa croissance (avant d'atteindre son rayon critique),
- en fonction de la position dans l'amas.

La Figure 10 illustre la différence de profil de densité des phases dans les cas de la théorie de Gibbs généralisée (courbe en forme de gaussienne) par rapport à la position des interfaces du germe.

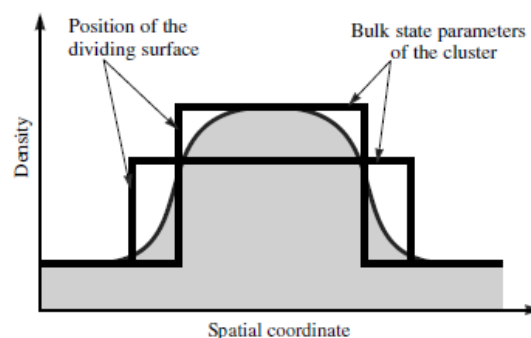


Figure 10 : Profil de variation de la densité au voisinage d'un nucléus dans le cas de la théorie classique de Gibbs et de la généralisation de cette théorie [28][29].

Cette variation des paramètres du germe cristallin peut être modélisée par une approche de Van der Walls ou par un modèle dit de « density fonctionnal theory » (DFT) [31].

Schmelzer prend notamment en compte l'impact de la variation de la composition d'un germe cristallin au cours de sa croissance et arrive à réécrire l'expression du terme pré-exponentiel du taux de nucléation en régime stationnaire (Cf. équation (5)). La nouvelle expression du taux de nucléation en régime stationnaire est donnée par les équations (18), (19) et (20) [32].

$$I(T) = \left[\prod_{j=1}^k (x_{j\beta})^{x_{j\alpha}} \right] \frac{D_{eff}}{2a_{\beta}^4} \sqrt{\frac{\gamma}{k_b T}} \exp\left(-\frac{W^*}{k_b T}\right) \quad (18)$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \sum_{i=1}^k \frac{v_{i\alpha}^2}{D_i^* x_{i\beta}} \quad (19)$$

$$v_{i\alpha} = \left(x_{i\alpha} + n \frac{dx_{i\alpha}}{dn} \right) \quad (20)$$

où k est la quantité d'espèces chimiques de la phase cristalline dont le germe est en train de croître, $x_{j\beta}$ la fraction molaire de l'espèce j dans la matrice amorphe, $x_{j\alpha}$ la fraction molaire de l'espèce j dans le germe cristallin, a_{β} la taille moyenne d'un atome dans la matrice amorphe, D_i^* le coefficient de diffusion de la $i^{\text{ème}}$ espèce constitutive du cristal (parmi le total des k espèces constituant le cristal) considérée, n le nombre total d'atomes au sein du germe, γ la tension de surface, W^* la barrière thermodynamique à la nucléation, k_b la constante de Boltzmann et T la température [32].

Cette représentation présente l'intérêt de pouvoir modéliser la nucléation de phases multi-composant. Néanmoins, pour calculer ce taux, il est nécessaire de pouvoir déterminer :

- les coefficients de diffusion (pour chaque espèce),
- la variation de fraction molaire au sein du germe en fonction de la variation de la taille du germe (pour chaque espèce),
- la fraction molaire au sein du germe et de la matrice amorphe (pour chaque espèce).

La détermination expérimentale de ces paramètres nécessite donc de pouvoir suivre l'évolution d'un germe cristallin au cours de sa croissance à une échelle atomique, ce qui est difficile à mettre en œuvre. Le développement des techniques de microscopie électronique en transmission permettra de résoudre ce problème.

La confrontation de ces trois relations aux données expérimentales n'a, à notre connaissance, pas encore été réalisée. Néanmoins, J. W. P. Schmelzer a indiqué dans la conclusion de la référence [32] (publiée en 2010) qu'il s'agissait de la prochaine étape de ses travaux.

c. Détermination de la tension de surface γ

Du fait de la difficulté de déterminer théoriquement et expérimentalement la valeur de la tension de surface γ , cette grandeur est en général considérée comme un paramètre d'ajustement dans la détermination de W^* (cf équation (3)). De plus, cette grandeur est considérée comme étant indépendante de la température et de la taille du germe [12].

Or, certains auteurs remettent en question ces approximations [33][34] et tentent de prendre en compte la variation de γ en fonction de la taille du germe en appliquant une correction de courbure. Ainsi l'expression de la tension de surface prenant en compte cette correction est donnée par l'équation (21) dite de Tolman [12][35] :

$$\gamma(r^*) = \frac{\gamma_\infty}{\left(1 + \frac{2\delta}{r^*}\right)} \quad (21)$$

Où γ_∞ est la tension de surface d'un germe dont l'interface serait considérée comme plane. δ est le paramètre de Tolman, correspondant à l'épaisseur de l'interface entre le germe et la phase amorphe et r^* est le rayon du germe critique (nucléi) donné par l'équation (22).

$$r^* = \frac{2\gamma_\infty}{\Delta G_v} - 2\delta \quad (22)$$

Le paramètre de Tolman est une inconnue et γ_∞ est toujours considérée comme un paramètre d'ajustement des équations théoriques aux données expérimentales de nucléation [36]. Il apparaît toutefois que la tension de surface peut décroître lorsque la température augmente pour des valeurs de δ bien choisies (la valeur de δ doit être fixée arbitrairement par l'utilisateur) [36], ce qui tendrait à montrer l'influence de la température sur la valeur de la tension de surface.

Il doit toutefois être noté que les valeurs de γ estimées à partir des données expérimentales de nucléation sont trop élevées par rapport à la valeur de la tension de surface mesurée à une interface entre le milieu fondu et une phase vapeur [12]. Cet état de fait montre l'incapacité des théories actuelles à prédire théoriquement la valeur de γ .

De plus, l'environnement des nucléi (matrice amorphe) et leur taille (inférieure au nanomètre) rend difficile la mesure de cette tension de surface.

d. Température de découplage et diffusion

La détermination de la barrière cinétique de la nucléation intervenant dans l'équation (5) est permise soit expérimentalement en considérant que cette barrière énergétique est assimilable à l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux, soit par le calcul à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein (11).

L'utilisation de ces deux méthodes revient à considérer que la mobilité des espèces dans le milieu est régie par les lois de l'écoulement visqueux. Or, comme nous l'avons vu dans le §1a, la viscosité dans les verres varie de plusieurs dizaines d'ordres de grandeurs lorsque la température évolue. Ainsi, s'il est plausible que cette hypothèse soit valable pour les hautes températures (faibles viscosités), il est difficile d'imaginer qu'elle soit valable pour les basses températures (fortes viscosités).

En effet, la littérature met en évidence une température de découplage $T_{dec} \sim 1,2 T_g$, sous laquelle il y a découplage entre l'écoulement visqueux et la diffusion [37][38][39]. En termes simples, si $T < T_{dec}$, on ne peut plus considérer que la diffusion soit directement liée à la viscosité, donc la relation de Stokes-Einstein cesse d'être valide [37][38][39]. Pour un verre dont la température de transition vitreuse est de 518°C (cas du verre C étudié dans cette thèse), la température de découplage serait d'environ 620°C.

Pour les températures inférieures à T_{dec} , il devient donc nécessaire de trouver des solutions afin de déterminer la valeur du coefficient de diffusion intervenant dans le calcul du taux de nucléation sans avoir recours à la relation de Stokes-Einstein.

Dans ce cas, un coefficient de diffusion effectif D_{eff} peut être calculé en se basant sur des données expérimentales de nucléation et de croissance cristalline ou en utilisant le temps d'induction de la nucléation τ tel que défini dans l'équation (13) [40] [41]. Afin de déterminer le coefficient de diffusion effectif D_{eff} , on doit utiliser comme point de départ les équations (23) et (24).

$$I = D_{eff} \frac{1}{d_{oI}^4} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right) \quad (23)$$

$$U = D_{effU} f \frac{1}{4d_{oU}} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{kT}\right) \right] \quad (24)$$

Où $W^* \propto \frac{1}{\Delta G_{vI}^2}$ tel que défini par l'équation (3), d_{oI} et d_{oU} sont les volumes des unités

structurales s'accrochant ou se détachant à l'interface du nucléus ou du cristal, γ la tension de surface, f un coefficient sans dimension dépendant du mécanisme de la croissance cristalline (ce terme sera explicité dans la partie dédiée à la croissance cristalline) et $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique par unité structurale du milieu fondu. $\Delta\mu$ peut être relié à la barrière thermodynamique régissant la croissance d'un cristal de taille macroscopique ΔG_{vU} (qu'il est possible de déterminer par DSC) par l'équation (25).

$$\Delta\mu = \Delta G_{vU} \frac{d_{oU}^3}{2} \approx \frac{\Delta G_{vU}}{2} \sqrt{\frac{V_M}{2N_A}} \quad (25)$$

Où V_M est le volume molaire du cristal et N_A le nombre d'avogadro.

L'objectif est donc d'évaluer les valeurs de d_{oI} et de γ afin de pouvoir calculer les coefficients de diffusions effectifs précédemment introduits. Ainsi, si on considère que $D_{effI}=D_{effU}$ alors on peut poser l'équation (26).

$$\ln \left[\frac{I}{U} \frac{T^{\frac{1}{2}}}{4} f \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right) \right\} \right] = \ln \left(\sqrt{\frac{\gamma}{k}} d_{oU} \right) - 4 \ln(d_{oI}) - \frac{16\pi}{3k} \gamma^3 \frac{1}{\Delta G_{vI}^2 T} \quad (26)$$

Le tracé de l'évolution du terme de gauche de l'équation précédente en fonction de $\frac{1}{\Delta G_{vI}^2 T}$,

puis l'intersection de la régression linéaire associée à ces données avec l'axe des abscisses permet d'évaluer γ , d_{oI} et finalement D_{effI} à partir de l'équation (23).

De manière similaire, il est possible de déterminer D_{effI} à l'aide du **temps d'induction pour la nucléation τ** , donné par l'équation (27).

$$\tau = \frac{80}{3} \frac{kT\gamma}{\Delta G_{vI}^2 d_{oI}^2 D_{effI}} \quad (27)$$

En exprimant D_{effI} en fonction de τ , et en injectant cette expression dans l'équation (23), la relation (28) est obtenue.

$$\ln \left(\frac{I\tau \Delta G_{vI}^2}{T^{\frac{1}{2}}} \right) = \ln \left(\frac{80}{3} k^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{3}{2}} d_{oI}^{-6} \right) - \frac{16\pi}{3k} \gamma^3 \frac{1}{\Delta G_{vI}^2 T} \quad (28)$$

Là encore, le tracé du terme de gauche de cette relation en fonction de $\frac{1}{\Delta G_{vI}^2 T}$, puis

l'intersection de la régression associée avec l'axe des abscisses permet de remonter à γ et d_{oI} . Il est donc ensuite possible de déterminer D_{effI} .

L'application de ces méthodes à des verres de type $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ [41] a permis de mettre en évidence un bon accord entre la théorie et l'expérience lors de l'utilisation d'une valeur de barrière thermodynamique de la nucléation ΔG_{vI} telle que $\Delta G_{vI} = \Delta G_{vU} - \Delta G$, où ΔG est une variable d'ajustement aux données expérimentales, considérée comme étant indépendante de la température dans le domaine de nucléation considéré. ΔG est choisie de telle manière à

obtenir une valeur de d_{0I} considérée comme étant physiquement réaliste (5,88 Å dans le cas du $\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$).

Ces relations permettent d'ajuster les équations de la théorie classique de la nucléation aux données expérimentales. Mais étant donné que l'on considère un coefficient de diffusion effectif, on s'éloigne de la réalité physique (correspondant aux phénomènes se déroulant dans les systèmes étudiés dans l'absolu) [42]. En particulier dans les systèmes complexes contenant beaucoup d'espèces chimiques différentes, il serait plus correct de prendre en compte les différents phénomènes de diffusion pouvant être trouvés dans les verres [43].

e. Existence de phases métastables

Une autre piste à explorer, afin d'expliquer les différences observées entre les prédictions issues de la théorie classique de la nucléation et les données expérimentales, concerne la formation de phases métastables (intervenant lors des tout premiers instants de la nucléation). Ces phases pourraient alors servir de sites de nucléation hétérogène pour une autre phase cristalline plus stable. Par la suite, les premiers amas de la phase métastable disparaîtraient (soit en se transformant en la phase cristalline ayant nucléé par la suite, soit en se dissolvant dans la matrice amorphe) [44].

La grande difficulté à observer en pratique ces phases métastables a conduit, dans un premier temps, à douter de leur existence [42]. Des observations ultérieures ont permis d'en confirmer l'existence. Cependant, l'impact de leur formation sur la cinétique de nucléation n'est pas clairement défini [45].

f. Effets de l'application de contraintes mécaniques sur la nucléation

On peut aussi se demander quelle serait l'influence de contraintes mécaniques sur la cinétique de nucléation dans les verres. Dans le cadre de cette étude, les contraintes pourraient résulter de la masse de verre introduite dans le four.

J.W.P Schmelzer et al [46] tentent d'apporter des éléments de réponse à cette question en ajoutant un terme $\Phi^{(\varepsilon)}$ lié à l'énergie induite par une déformation élastique associée à la formation d'un amas de taille arbitraire n à l'expression de la barrière thermodynamique W^* . La nouvelle expression de W^* est donnée par l'équation (29).

$$W^* = -n\Delta G_v + \alpha n^{\frac{2}{3}} + \phi^{(\varepsilon)}(n) \quad (29)$$

avec

$$\phi^{(\varepsilon)}(n) = \varepsilon_0 n \quad (30)$$

où ΔG_v est la différence de potentiel chimique entre la phase amorphe et le cristal en cours de formation, introduit dans l'équation (1). L'expression de ε_0 est donnée par l'équation (31).

$$\varepsilon_0 = \frac{E_c E_m \nu_c}{3[E_c(\nu_m + 1) - 2E_m(2\nu_c - 1)]} \left(\frac{\nu_m - \nu_c}{\nu_c} \right)^2 \quad (31)$$

Où E_c est le module de Young de la phase cristalline, E_m celui de la phase amorphe. ν_m et ν_c , respectivement, les volumes par particules des phases amorphes et cristallines. ν_m et ν_c sont les coefficients de Poissons des phases amorphes et cristallines.

Afin de prendre en compte la relaxation des contraintes dans le système, il est nécessaire de considérer une variation temporelle du paramètre ε . L'effet combiné de l'application des contraintes et de leur relaxation est prise en compte par l'introduction d'un paramètre θ ,

s'exprimant comme étant le rapport entre le temps d'induction de la nucléation τ (tel que défini dans l'équation (13)) et τ_{rel} le temps de relaxation des contraintes. Les expressions de θ et de ε sont données par les équations (32), (33).

$$\theta = \frac{\tau}{\tau_{rel}} \quad (32)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 f(\theta) \quad (33)$$

Où $f(\theta)$ est une fonction décroissante de θ , qui dépend du type de relaxation choisie. Il est donc possible de donner une nouvelle expression de la barrière thermodynamique qu'il est nécessaire de franchir afin de former un germe cristallin stable prenant en compte les contraintes W_c^* en fonction de ces paramètres et de l'expression de celle de la théorie classique W^* telle que définie dans l'équation (3). Cette nouvelle expression est donnée dans l'équation (34).

$$W_c^* = \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{\varepsilon_0}{\Delta G_v}\right) f(\theta)\right]} W^* \quad (34)$$

Avec $f(\theta) = 1$ pour un fluide newtonien et $f(\theta) = 0$ pour un solide.

L'utilisation de ces expressions dans le calcul du taux de nucléation conduit (pour le verre $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ étudié dans la référence [46]), à température égale, à l'obtention d'un taux de nucléation dont la valeur est de deux ordres de grandeur inférieure à celle obtenue lors de l'utilisation des relations classiques (ne prenant pas en compte les contraintes). Cela signifie que la prise en compte de ces contraintes pourrait conduire à une diminution du taux de nucléation (ce qui ne va pas dans le bon sens puisqu'on sous estime la nucléation avec la CNT).

La présence d'un gradient thermique dans l'auto-creuset implique la présence de phénomènes de contraction et de dilatation, et est donc susceptible de conduire à des contraintes mécaniques le long du gradient. De plus, la masse du bain de verre en fusion et l'agitation conduisent à une certaine pression isostatique sur l'auto-creuset. En ce sens, la cristallisation se développant dans l'auto-creuset pourrait être impactée par ces éventuelles contraintes. Néanmoins, le formalisme que nous venons de présenter a été développé pour l'étude de l'impact des contraintes liées aux différences de densité entre la matrice amorphe et la phase cristalline. L'applicabilité de ces relations à un cas où des contraintes externes seraient appliquées sur le verre reste donc à vérifier. La comparaison entre les résultats de cristallisation obtenus en condition isotherme, et les résultats obtenus dans les conditions d'un auto-creuset type industriel nous permettra de vérifier ce point.

On pourrait donc attendre un impact du gradient thermique sur la nucléation via cet effet.

2.3 Détermination expérimentale de la nucléation

Expérimentalement, il est possible d'évaluer la nucléation par DSC [47] ou par microscopie et analyse d'images [12]. Dans le second cas, l'expérimentateur dispose de deux méthodes :

- La méthode du double traitement thermique, consistant à effectuer un premier traitement thermique à une température correspondant à la nucléation, puis un second traitement thermique à une température correspondant à la croissance des nucléi. Le premier traitement permet de faire nucléer le verre, tandis que le second sert à faire croître les germes afin que l'expérimentateur puisse les visualiser et les comptabiliser.
- La méthode du traitement thermique simple, consistant à effectuer un seul traitement thermique de nucléation et de croissance à la température qui nous intéresse et permettant de compter directement le nombre de nucléi.

La première méthode est particulièrement adaptée lorsque l'écart entre la température de nucléation maximale et celle de croissance maximale est important. La seconde est adaptée aux verres pour lesquels les courbes de nucléation et de croissance se chevauchent. D'après les données de [8], les verres étudiés dans le cadre de cette thèse présentent certainement des courbes qui ont tendance à se chevaucher.

2.4 Conclusions quant à la nucléation dans les verres

Comme nous l'avons vu dans cette partie, la nucléation dans les verres reste un phénomène très difficile à modéliser. Au final, les relations obtenues sont semi-empiriques, principalement descriptives et nécessitent systématiquement d'être ajustées aux données expérimentales.

Par ailleurs, étant donnée la complexité des verres qui nous intéressent (12, voire 31 éléments, présentant des nucléations homogènes et hétérogènes), l'utilisation d'outils de modélisations structurales de type dynamique moléculaire ou monte carlo est à proscrire (ces méthodes peuvent être utilisées pour modéliser la tendance à nucléer des verres composés de quelques oxydes seulement).

Les données de X. Orlhac nous permettent de penser que la nucléation pourrait se produire au dessus de la température de transition vitreuse ($\sim 518^\circ\text{C}$) [3].

Ces deux limites justifient donc l'approche expérimentale de notre projet.

L'étude de la nucléation de nos verres en fonction de la température et du temps nous permettra d'obtenir, pour les systèmes étudiés, des lois empiriques d'évolution du taux de nucléation en fonction du temps et de la température.

3 Mécanismes de la croissance cristalline

La phase de croissance cristalline peut faire intervenir deux mécanismes différents [14] :

- La **croissance contrôlée à l'interface** (« **kinetic limited growth** » [32]). Ce type de croissance correspond à une réorganisation du réseau structural du milieu à courte distance. Ce mécanisme est prépondérant dans les systèmes simples ou dans ceux qui cristallisent sans changement de composition (cristallisation congruente).
- La **croissance contrôlée par la diffusion** (« **diffusion limited growth** » [32]). Ce type de croissance intervient lorsque la composition de la phase cristalline formée diffère fortement de celle de la matrice environnante. Il doit alors y avoir transport de matière pour que la croissance puisse se produire.

Les deux mécanismes peuvent, en théorie, coexister. C'est alors le plus lent des deux qui contrôle la cinétique de croissance cristalline.

Comme dans les travaux de [3], nous verrons dans le Chapitre 3 que les phénomènes de cristallisations présents dans les deux verres au cœur de cette étude sont tous de type « cristallisation non-congruente ».

3.1 Croissance contrôlée à l'interface

La croissance contrôlée à l'interface est induite par l'adjonction ou le départ d'atomes (c'est-à-dire le flux d'atomes) à la surface du cristal en formation. La vitesse d'adjonction de ces atomes à la surface du cristal est une fonction :

- de la fraction surfacique f de sites sur un cristal en formation où pourront potentiellement s'attacher les adatoms,
- de l'énergie qu'il est nécessaire d'apporter à une unité structurale du milieu fondu pour qu'elle se fixe au cristal (aussi appelée barrière cinétique de cristallisation ΔG_c),
- du diamètre de l'unité structurale d_0 ,
- du coefficient de diffusion D (soit un coefficient effectif, soit celui de l'espèce limitante vis-à-vis de la cristallisation) correspondant au réarrangement des espèces dans le milieu [48][49].

L'équation générale de la croissance cristalline dans les verres est donnée par la relation (35).

$$U = f \frac{D}{d_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \right] \quad (35)$$

Dans le cas des systèmes simples (quelques oxydes) et pour des températures supérieures à la température de découplage des verres ($\sim 1.2 T_g$), D peut être approximé grâce à la relation de Stokes-Einstein (équation (11)) ou par l'équation d'Eyring ci-dessous.

$$D = \frac{kT}{d_0 \eta} \quad (36)$$

Pour les systèmes multi-composants, ces approximations cessent d'être valables et un coefficient de diffusion effectif D_{eff} , (devant être déterminé empiriquement selon la méthode présentée dans le §2.2d) doit être introduit [39].

L'expression de la fraction surfacique f dépend du mécanisme de croissance du cristal, et donc de la nature de l'interface.

Pour une croissance par dislocation vis, c'est-à-dire une croissance permise par la création de sites issus de la propagation de dislocations vis à la surface du cristal, f est donné par l'équation (37).

$$f = \frac{d_0 \Delta G_c}{4\pi\gamma V_m} \quad (37)$$

Où γ est la tension de surface de l'interface formée par le cristal et le liquide et V_m le volume molaire du cristal.

Pour une croissance dite normale (dont la direction de croissance est perpendiculaire à la surface du cristal), correspondant à un cristal dont l'interface est rugueuse à l'échelle atomique, il est considéré que tous les sites présents à la surface peuvent potentiellement servir de sites de croissance et donc que $f=1$.

Enfin, lorsque la surface du cristal est considérée comme lisse à l'échelle atomique, la croissance s'effectue par la formation de nucléi à 2 dimensions à la surface du cristal. Dans ce cas, l'expression de la vitesse de croissance cristalline est donnée par la relation (38).

$$U = C \frac{D}{d_0^2} \exp\left(-\frac{Z}{T\Delta G_c}\right) \quad (38)$$

Où C et Z dépendent des tailles relatives des nucléi à deux dimensions apparaissant à la surface du cristal. Dans le cas où le nucléus est petit par rapport à la surface du cristal, C et Z sont donnés par les relations (39) et (40).

$$Z = \frac{\pi d_0 V_m \gamma^2}{k} \quad (39) \text{ et } C = d_0 N_s A_0 \quad (40)$$

Où A_0 est la surface du cristal en train de croître et N_s le nombre de particules par unité d'aire de l'interface. Dans le cas de la croissance d'un nucléus 2D de taille comparable à celui du cristal, Z et C sont donnés par les relations (41) et (42).

$$Z = \frac{\pi d_0 V_m \gamma^2}{3k} \quad (41) \text{ et } C = \frac{\sqrt[3]{\pi N_s d_0^5}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right)\right]^{\frac{2}{3}} \quad (42)$$

$$\text{Avec } \Gamma : z \mapsto \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

Lorsque la cristallisation est contrôlée par la réaction à l'interface et que seuls les réarrangements structuraux à l'interface liquide/cristal interviennent, la croissance cristalline est contrôlée par le temps caractéristique de rupture des liaisons du liquide [43]. Ce phénomène a été observé dans le cas de la croissance cristalline de cristoballite à partir d'un liquide de SiO_2 [50]. Dans ce cas, **la taille des cristaux est une fonction linéaire du temps de traitement thermique.**

Il convient cependant d'être vigilant. Une croissance linéaire des cristaux en fonction du temps n'implique pas forcément que la croissance cristalline est contrôlée à l'interface. Il pourrait aussi s'agir d'une croissance dendritique contrôlée par la diffusion [43]. En effet, une telle croissance, fortement anisotrope, déplace le front de cristallisation à partir d'une zone appauvrie en éléments constitutifs du cristal vers une zone riche en élément(s) du cristal. Ainsi, la diminution de la vitesse de croissance du cristal liée à un appauvrissement du liquide environnant en espèce constitutive du cristal, propre à une croissance contrôlée par la diffusion, ne s'observe pas.

3.2 Croissance contrôlée par la diffusion

Ce type de croissance cristalline correspond à des systèmes complexes multi-composants, dont la composition des cristaux est différente de celle du liquide environnant [43]. Dans ce cas, la croissance cristalline nécessite de la diffusion d'espèces chimiques à longue distance.

De tels mécanismes de cristallisation peuvent être mis en évidence par :

- une composition des cristaux formés fortement différente de celle du milieu environnant,
- une vitesse de croissance cristalline fonction de la racine carrée du temps de croissance,
- un gradient de composition chimique au voisinage des cristaux formés [43][50].

D'après la synthèse bibliographique d'A. Monteiro [6], concernant la diffusion dans les verres, il n'existe que très peu de données cinétiques concernant ces types de croissances cristallines. En effet la plupart des études cinétiques sont réalisées sur des systèmes simples.

4. Méthodes d'évaluation et de mesure de la fraction cristallisée

Dans ce paragraphe, nous exposons les méthodes permettant d'évaluer la fraction cristallisée dans un verre à partir de différentes données expérimentales.

La plupart de ces méthodes consistent à exploiter par le calcul les données de nucléation et de croissance (obtenues expérimentalement) afin d'obtenir une fraction de volume cristallisé pour une température et une durée de traitement thermique donnée. Une illustration de l'évolution typique du taux de nucléation et de la vitesse de croissance cristalline en fonction de la température est donnée sur la Figure 11.

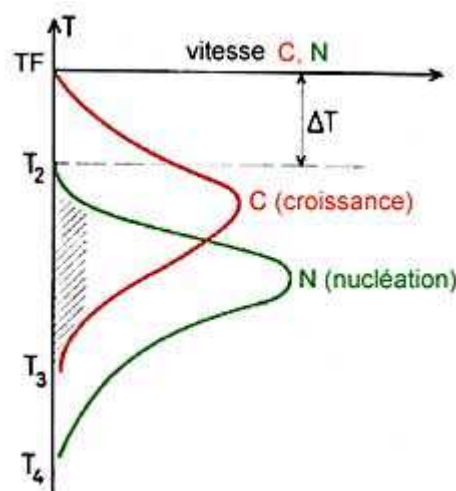


Figure 11 : Evolution typique de la vitesse de croissance et de la vitesse de nucléation en fonction de la température. T_f correspond à la température de fusion.

La convolution des courbes de nucléation et de croissance permet d'aboutir à la fraction cristallisée en fonction de l'histoire thermique du matériau. La représentation de ces fractions cristallisées sur un graphique dont l'ordonnée représente la température et l'abscisse le temps de traitement permet de tracer les courbes d'iso-cristallinité [3]. Un tel diagramme se nomme « diagramme Temps-Température-Taux de cristallisation » dit **courbe TTT**. Ce type de diagramme est couramment utilisé dans l'industrie verrière afin de déterminer la vitesse critique de trempe nécessaire à l'obtention d'un verre sans cristaux. Un exemple de courbe TTT, issue des travaux de X. Orlhac [3] et déterminée par DRX et affinement Rietveld, est donné sur la Figure 12.

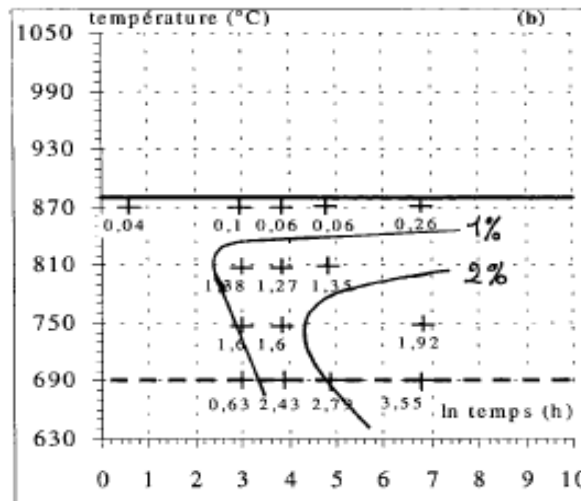


Figure 12 : Courbe TTT correspondant à la cristallisation de la powellite dans des verres nucléaires complexes de type « verre C » [3].

4.1 Théorie de Kolgoromov-Johnson-Mehl et Avrami (KJMA)

La théorie de KJMA vise à établir une relation entre les vitesses de nucléation (nombre de particules apparaissant par unité de volume et par unité de temps) et de croissance (distance parcourue par le front cristallin par unité de temps) dans les verres et à déterminer la fraction volumique transformée (FVT) de cristaux dans le verre [51] [52] [53].

Cette théorie suppose que la nucléation est uniforme et homogène dans le matériau, et que la croissance des éléments s'enchevêtrant est nulle au niveau des interfaces de contacts des éléments mais pas au niveau des interfaces libres [3].

Remarque importante : la théorie de KJMA suppose la nucléation homogène dans un volume donné. La théorie de KJMA est applicable aux nucléations hétérogènes lorsque l'on considère que l'échantillon est divisé en zones de nucléation « homogènes » (au sens de la CNT) et « hétérogènes » dans lesquels les coefficients des équations varient pour prendre en compte les différentes cinétiques de nucléation. La théorie de KJMA est purement mathématique et nécessite de connaître les cinétiques de nucléation (hétérogène et homogène) et de croissance.

L'expression de la fraction cristalline y à une température donnée proposée par cette théorie est donnée par les relations (43) et (44).

$$\frac{dV}{dV_{ext}} = 1 - y \quad (43)$$

$$y(t) = 1 - \exp(-V_{ext}) = 1 - \exp\left(-g \int_0^t I(\tau) \left(\int_0^{t-\tau} u(t') dt'\right)^m d\tau\right) \quad (44)$$

Où V est le volume de phase cristallisé, V_{ext} le volume étendu défini par Avrami comme étant le volume qu'occuperait l'ensemble des grains de phase cristallisée s'il n'y avait pas de recouvrement [3], g un facteur de forme ($g = \pi^*4/3$ dans le cas de sphères), $I(t)$ le taux de nucléation, $u(t)$ la vitesse de croissance cristalline, m un coefficient sans dimension et τ le moment de l'apparition des nucléi.

Le coefficient m dépend du mécanisme de croissance et de la forme du cristal. Le Tableau 2 ci-dessous donne un récapitulatif des valeurs.

Nombre de directions de croissance	Nucléation homogène Nucléation opérante				Nucléation homogène Nombre de nucléis constant				Nucléation hétérogène	
	Croissance contrôlée à l'interface		Croissance diffusionnelle		Croissance contrôlée à l'interface		Croissance diffusionnelle		Croissance contrôlée à l'interface	
coefficient	n	m	n	m	n	m	n	m	n	m
3D	1+3=4	3	1+3/2=5/2	3/2	0+3=3		0+3/2=3/2		3 ≤ m ≤ 4	
2D	1+2=3	2	1+1=2	1	0+2=2		0+1=1		2 ≤ m ≤ 3	
1D	1+1=2	1	1+1/2=3/2	1/2	0+1=1		0+1/2=1/2		1 ≤ m ≤ 2	

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des coefficients d'Avrami n et m . Issu de [3].

Une forme simplifiée de l'équation de KJMA, applicable pour une cristallisation en 3 dimensions si l'on considère la nucléation et la croissance comme étant indépendantes du temps (il s'agit donc d'une approximation valable pour les premiers instants de la croissance), est donnée par l'équation (45) [54].

$$y(t) = 1 - \exp(-K(T)t^n) \quad (45)$$

Ou encore

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right) = \ln K(T) + n \ln t \quad (46)$$

Où K est une constante dépendante du système étudié (intégrant la nucléation) et de la température. n est le coefficient d'Avrami. K suit (sur certains systèmes) une loi arhénienne en fonction de la température et de l'énergie d'activation de la transformation de cristallisation globale [3].

Du fait que l'équation de KJMA considère une nucléation homogène opérant dans un milieu infini, l'équation tend à être inexacte lorsque s'opère de la nucléation hétérogène [3][55]. L'équation de KJMA tend, en effet, à surestimer la fraction transformée. Une expression de la fraction transformée prenant en compte la nucléation hétérogène (y_s) et celle homogène (y_v) est donnée sur l'équation (47).

$$y = y_s + y_v(1 - y_s) \quad (47)$$

De plus, des études ultérieures [56][57] comparant l'équation de KJMA à des méthodes de simulation numérique et des simulations par Monte Carlo ont permis de mettre en évidence les limites de l'équation de KJMA dans le cas où seul un petit nombre de nucléi apparait au cours du temps et dans le cas où un matériau contient à la fois de petites particules et des grosses particules (différents mécanismes de nucléations hétérogènes). L'équation de KJMA est aussi inexacte dans le cas d'une forte anisotropie des cristaux [3][54], c'est-à-dire lorsque le rapport de la longueur du cristal sur sa largeur est supérieur ou égal à deux. Dans le cas où

ce rapport est supérieur à 5, il est nécessaire de prendre en compte cette anisotropie et l'équation de KJMA corrigée est donnée par l'équation (48).

$$y(t) = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I(\tau) \left(\int_0^{t-\tau} U_r^2(t') U_l(t') dt' \right) d\tau \right] \quad (48)$$

Où $U_r(t)$ est la vitesse de croissance radiale et $U_l(t)$ la croissance latérale.

L'utilisation de l'équation de KJMA et de ses équations dérivées implique d'avoir connaissance à la fois des données de nucléation et de croissance (taux de nucléation et vitesse de croissance) des phases cristallines en présence, ainsi que de la morphologie des particules et du mécanisme de cristallisation.

L'utilisation de cette équation est donc particulièrement adaptée à des observations en microscopie de la croissance cristalline.

Par ailleurs, il convient d'insister sur le fait que la méthode de KJMA ne s'applique qu'à des échantillons traités thermiquement en isotherme. Cependant, dans le cadre de travaux visant à modéliser la dévitrification de colis de déchets nucléaires de haute activité vitrifiés, X. Orlhac a proposé une méthode d'estimation du volume étendu V_{ext} à partir de la distribution de taille des particules et du scénario de nucléation et de croissance trouvé dans le verre [8]. L'expression du Volume étendu V_{ext} déterminé dans ces conditions est donnée par l'équation (49) [58].

$$V_{ext} = g \int_0^{r_{max}} r^3 D(r) dr \quad (49)$$

Où r est la taille de la particule et $D(r)$ est la distribution de taille de la particule.

Le nombre de particules N et les rayons r sont donnés pour chaque température en fonction des mécanismes de nucléation et de croissance :

- Taux de nucléation constant (cristallisation potentielle complète du verre) et croissance contrôlée à l'interface (équations (50) et (51)).

$$n(\tau) = a_1 \tau \quad (50) \quad \text{et} \quad r(\tau) = b_1 \tau \quad (51)$$

- Nucléation saturante, croissance contrôlée par la diffusion et appauvrissement de la matrice en éléments constitutifs du cristal (équations (52) et (53)).

$$n(\tau) = N(1 - \exp(-a_2 \tau)) \quad (52) \quad \text{et} \quad r(\tau) = b_2 \exp(c \tau) \quad (53)$$

Où a_1, a_2, b_1, b_2, c dépendent du système et de la température et N est la quantité maximale de nucléi susceptibles d'apparaître dans le milieu (déterminé expérimentalement).

Cette approche a été testée et validée sur un verre de type BaO-2SiO₂ [58].

L'avantage de cette méthode (qui est une extension de la méthode de KJMA) est qu'il devient possible de paramétrer l'histoire thermique du milieu considéré et de la décomposer en paliers isothermes, pour ensuite appliquer les équations (50) à (53) à chaque valeur (température, durée) de palier. Un exemple de décomposition en paliers isothermes, telle que proposée par X. Orlhac [3], est donné sur la Figure 13.

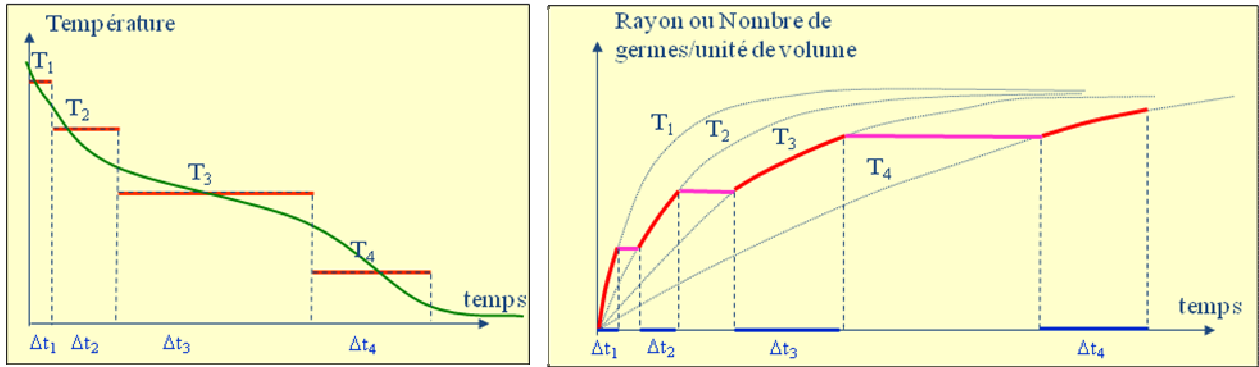


Figure 13 : Décomposition d'un scénario thermique en paliers isothermes et modélisation correspondante de la nucléation et de la croissance.

Il convient d'insister sur le fait que la méthode de KJMA ne s'applique qu'à des échantillons traités thermiquement en isotherme.

4.2 Théorie de Kissinger, Ozawa, Matusita et Sakka (KOMS)

La théorie de Kissinger, Ozawa, Matusita et Sakka est principalement adaptée aux études de cristallisation réalisées par Analyse Thermique Différentielle (ATD) ou par étude de Calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Différentiel Scanning Calorimetry) faisant intervenir des rampes de températures $\phi = \frac{\partial T}{\partial t}$. Les expressions nécessaires à cette théorie sont issues de la thèse d'O. Dargaud [59], qui ont été extraites des publications [60][61][62][63][64][65].

L'équation de base a été proposée par Kissinger et est donnée par l'équation (54).

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) + C \quad (54)$$

Où T_p est la température correspondant à la température de vitesse de cristallisation maximale (correspondant à la température de pic de cristallisation d'analyse ATD ou de DSC), E_a l'énergie d'activation de la cristallisation, R la constante des gaz parfaits et C une constante. Une version simplifiée de cette équation a par la suite été proposée par Ozawa. La nouvelle équation est la suivante :

$$\ln\phi = -\frac{E_a}{RT_p} + C \quad (55)$$

Matusita et Sakka introduisent ensuite les coefficients n et m dans l'équation (55) afin de prendre en compte la morphologie et les mécanismes de croissance de chaque phase, dont les valeurs peuvent être trouvées dans le Tableau 2. La nouvelle équation peut donc être trouvée dans la relation (56).

$$\ln\phi = -\frac{mE_a}{nRT_p} + C \quad (56)$$

Enfin, une expression permettant d'exprimer la fraction cristallisée en fonction de ces différentes grandeurs et du nombre de nucléis N est proposée dans l'équation (57).

$$-\ln(1-y) = C \frac{N}{\phi^n} \exp\left(-\frac{mE_a}{RT}\right) \quad (57)$$

L'avantage de cette méthode est, qu'en dehors des paramètres n et m qui dépendent du mécanisme de cristallisation du cristal et de sa morphologie (qui nécessite une étude par microscopie), elle permet la détermination de la fraction cristallisée sans avoir recours à des techniques de microscopie.

Il existe en effet des méthodes pour déterminer le taux de nucléation à partir d'expérimentations DSC [47]. L'article conclut toutefois que ces méthodes prennent autant de temps, si ce n'est plus, que les méthodes de détermination classique du taux de nucléation à partir d'expérimentations de microscopie optique ou électronique.

4.3 Détermination de la fraction cristallisée par la méthode de Rietveld

Une autre méthode permettant d'évaluer la fraction cristalline au sein d'un verre est l'application de la méthode de Rietveld. Cette technique est basée sur la diffraction des rayons X (DRX).

Afin de la mettre en pratique, il est nécessaire de mélanger à l'échantillon à analyser une quantité connue d'un standard interne (un cristal connu). Ce standard et la connaissance parfaite des phases cristallines présentes au sein de l'échantillon vont permettre de modéliser un diffractogramme.

La superposition de ce diffractogramme simulé à celui obtenu expérimentalement va permettre, à partir de la différence d'intensité des raies des deux diffractogrammes, de déterminer la proportion relative de chaque phase cristalline et in fine de déterminer la teneur massique des différents cristaux présents dans le verre étudié.

Cette méthode a été appliquée avec succès pour la détermination des courbes TTT de différentes phases cristallines (Powellite, Zincochromites, Cérianites) au sein d'un verre nucléaire complexe principalement amorphe par X. Orhac et ses collaborateurs (avec des teneurs en cristaux de l'ordre de 1 % massique) [3][66].

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de quantifier la teneur de chaque phase cristalline sans avoir besoin d'utiliser les données de croissance et de nucléation de chaque phase cristalline.

Les limites de la technique concernent la grande complexité de mise en œuvre de la méthode. Il est en effet nécessaire de connaître précisément la structure cristallographique de chaque phase cristalline (incluant les éventuelles substitutions et insertions d'éléments dans les phases cristallines). Des analyses préliminaires en microsonde électronique sont donc nécessaires pour déterminer précisément la composition chimique des phases en présence. De plus, il n'est pas possible d'obtenir des informations sur la morphologie des cristaux avec cette méthode. Enfin, cette méthode ne permet pas l'étude de la cristallisation en gradient thermique puisqu'elle n'offre aucune résolution spatiale.

4.4 Conclusion concernant les méthodes d'évaluation de la fraction cristallisée

Que ce soit la méthode de KJMA ou la méthode KOMS, ces méthodes nécessitent d'acquérir des premières données concernant la nucléation et la croissance. De plus, il est nécessaire de connaître la morphologie, le mécanisme de croissance et de faire la différence entre les zones de nucléations hétérogènes et homogènes. La méthode KOMS est particulièrement adaptée aux études de cristallisation par DSC. Dans le cas de nos verres (faible cristallisation

hétérogène), il n'a pas été possible de mettre en évidence la cristallisation par DSC. Cette méthode n'a donc pas été retenue.

La méthode de Rietveld permet de déterminer le taux de cristallisation dans les verres mais ne permet pas de déterminer séparément les cinétiques de nucléation et de croissance, ni d'avoir accès à la morphologie des cristaux ou de déterminer les zones de nucléations hétérogènes et homogènes des échantillons. Cette méthode n'a donc pas retenu notre attention pour l'étude des échantillons traités sous gradient thermique, pour lesquels nous souhaitons vérifier l'impact du gradient thermique sur la morphologie des cristaux, leur orientation ou encore leur cinétique de croissance.

Dans le cadre de son étude, X. Orhac [3] s'est appuyé sur une théorie de KJMA adaptée pour permettre la décomposition des scénarios thermiques en paliers isothermes. Les données expérimentales lui ayant permis d'utiliser cette méthode sont issues d'études réalisées par analyse d'images de microscopies optique. Par ailleurs, le taux de cristallisation volumique a pu être déterminé expérimentalement à l'aide de la diffraction des rayons X et de la méthode de Rietveld. Notons toutefois que la diffraction des rayons X sur poudre ne permet pas d'étudier la variation de la cristallisation en fonction de la position dans un échantillon. Cette méthode n'est donc pas optimale pour l'étude de l'évolution de la cristallisation au sein d'un gradient thermique.

L'utilisation des microscopies optique et/ou électronique permet, a priori, d'extraire toutes les informations dont nous avons besoin (fraction cristallisée, mécanismes de croissances des cristaux, taux de nucléation et cinétiques de croissance), au prix de n'obtenir que des données surfaciques dont la représentativité vis-à-vis du volume de l'échantillon n'est pas certaine.

Il a été décidé dans le cadre de cette thèse de travailler par analyse d'images à partir d'images MEB. En effet, cette solution permet :

- 1) d'acquérir des données sur la morphologie et la distribution des différents cristaux,
- 2) d'acquérir des données sur les cinétiques de nucléation et de croissance des différents cristaux,
- 3) d'étudier l'évolution de la cristallisation en fonction de la position dans le gradient thermique.

Les données de cristallisation acquises en isotherme (chapitre 3) et sous gradient thermique (chapitre 4) ont été ajustées à l'aide de la théorie de KJMA dans son expression la plus simple (aucune hypothèse sur le mécanisme de cristallisation ou mécanismes de croissance). Cependant, il n'a pas été possible de vérifier la pertinence des paramètres d'ajustement et donc du sens physique de l'ajustement. Ainsi, l'utilisation de la théorie de KJMA pour modéliser les données de cristallisation ne sera donc pas présentée dans le cadre de cette étude.

5. Cristallisation sous gradient thermique

Comme nous l'avons vu dans le §1, l'objectif à long terme du projet, est de modéliser le comportement de l'auto-creuset produit lors de la mise en œuvre du procédé creuset froid. Comme déjà mentionné, l'auto-creuset présente les deux particularités suivantes :

- 1) Un fort gradient thermique (de l'ordre de $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$),
- 2) Une convection forcée du côté des hautes températures, pouvant assurer un renouvellement de matière favorable soit à la croissance des cristaux, soit, inversement, à leur dissolution.

Dans cette partie, les conditions expérimentales d'intérêt seront rappelées (§5.1), et un point sur les études issues de la littérature mettant en évidence un éventuel effet du gradient thermique (§5.3) dans le cadre de la cristallisation (de la nucléation à la dissolution, en passant par la croissance) sera effectué. Aucune étude traitant de la formation d'auto-creusets lors d'élaborations verrières n'a été trouvée. Cependant, il sera montré que des études un peu plus éloignées de notre problématique tendent à montrer qu'il peut exister, dans certaines conditions, un effet du gradient thermique sur la cristallisation.

5.1 Rappel sur les conditions expérimentales de l'auto-creuset

Le problème à résoudre, dans cette étude, est localisé près de l'interface entre un bain de verre en fusion (environ 1200°C) et une paroi métallique refroidie par circulation d'eau (température de l'eau inférieure à 100°C en sortie du circuit de refroidissement).

Par ailleurs, le bain de verre est maintenu sous agitation (bullage et agitateur mécanique) et est chauffé par induction directe (cf Figure 14). Le CEA souhaite pouvoir prévoir l'évolution de l'auto-creuset (en termes de composition chimique et de microstructure) sur des périodes de quelques mois.

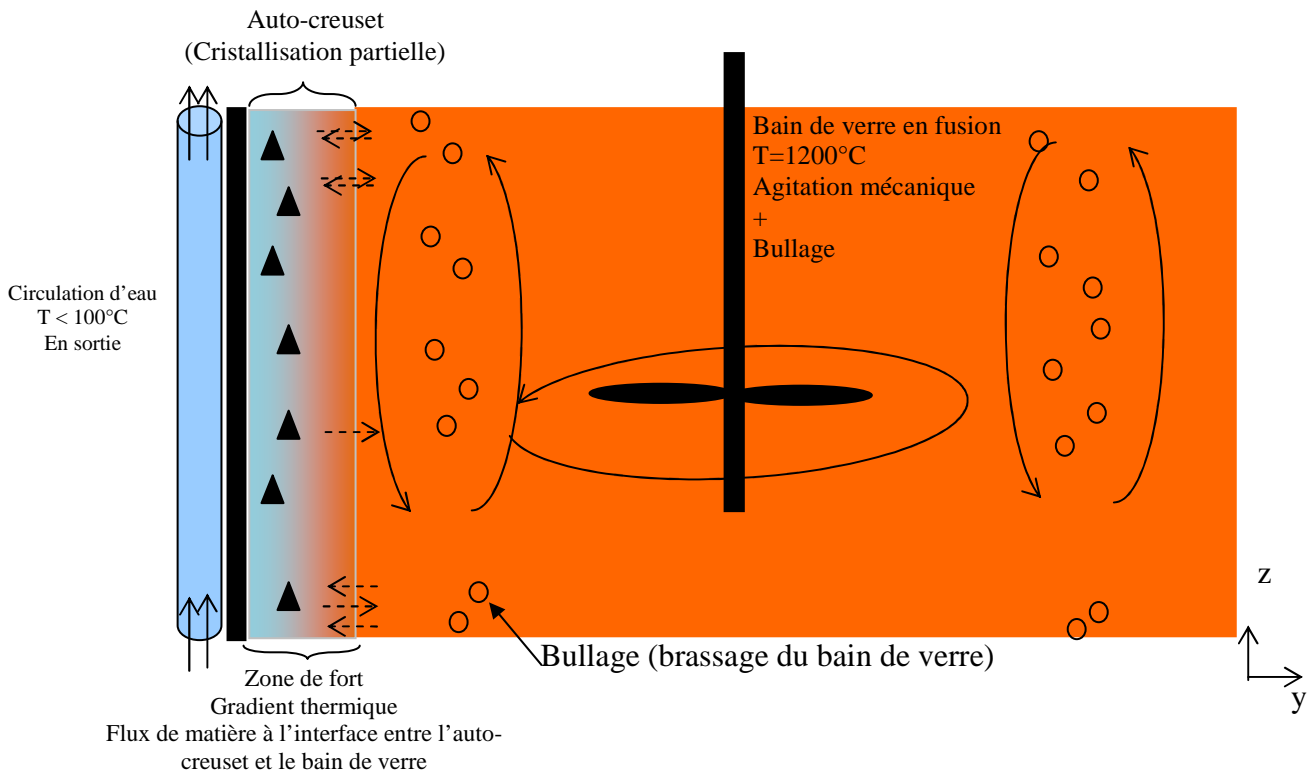


Figure 14 : Schéma de principe du creuset froid et de l'auto-creuset.

La situation est donc caractérisée par :

- un fort gradient thermique (de l'ordre de $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$) à l'interface entre les parois refroidies ($T_{\min} < T_g$) et le bain de verre ($T_{\max} \sim 1200^{\circ}\text{C}$),
- un brassage de matière proche de l'auto-creuset (ce point ne sera pas discuté dans le cadre de cette thèse),
- un gradient de composition. Proche de la paroi, on trouvera plutôt de la fritte de verre (verre à 12 oxydes). Plus on s'en éloigne, plus on se rapproche de la composition du verre nucléaire complexe. Entre les deux, on trouve un mélange des deux compositions.

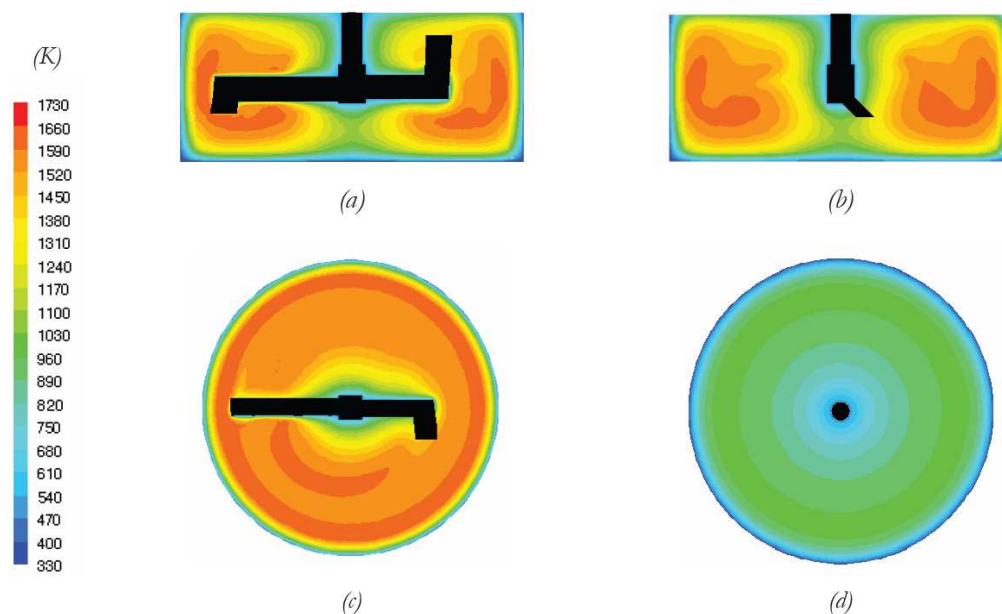
La bibliographie présentée précédemment nous apprend qu'en fonction de la température, l'importance des phénomènes décrivant le transport des espèces chimiques, et donc les mécanismes régissant la cristallisation dans les verres, varie :

- aux températures les plus élevées (c'est-à-dire pour $T > 1.2T_g$, soit $T > 620^\circ\text{C}$ environ pour les deux compositions verrières au centre de cette étude⁴), le coefficient de diffusion des espèces chimiques peut être relié (en première approximation) à la viscosité du verre par l'équation d'Eyring ou par la relation de Stokes-Einstein. Dans cette situation, l'étude des équations décrivant l'écoulement hydrodynamique est pertinente.
- Aux températures les plus basses ($T < 1.2T_g$), comme nous l'avons vu dans le §2.2d il n'est plus possible d'associer le coefficient de diffusion à l'écoulement visqueux. Ainsi, il devient nécessaire de déterminer les coefficients de diffusion des espèces chimiques d'une autre manière. L'étude des équations permettant de décrire le transport de la matière dans un milieu continu est donc souhaitable.

De plus, étant donné l'impact des mécanismes de diffusion sur ceux de la cristallisation (cf §5.2), il semble légitime de s'interroger sur l'éventuel impact d'un gradient thermique sur la cristallisation dans l'auto-creuset.

Enfin, l'agitation mécanique pourra avoir un impact sur la dissolution (via le transport des cristaux dans le bain de verre à 1200°C) ou sur la croissance des particules (via l'apport de matière non appauvrie en éléments constitutifs des cristaux).

La modélisation magnéto-thermo-hydraulique développée au sein du CEA/DTCD/SCDV [67] [68] [69] nous permet d'avoir des informations sur les champs de vitesse et de température dans le creuset froid. Un exemple de ce type de distribution peut être trouvé sur la Figure 15 (issue de [67]).



⁴ Compositions : Voir Chapitre 2

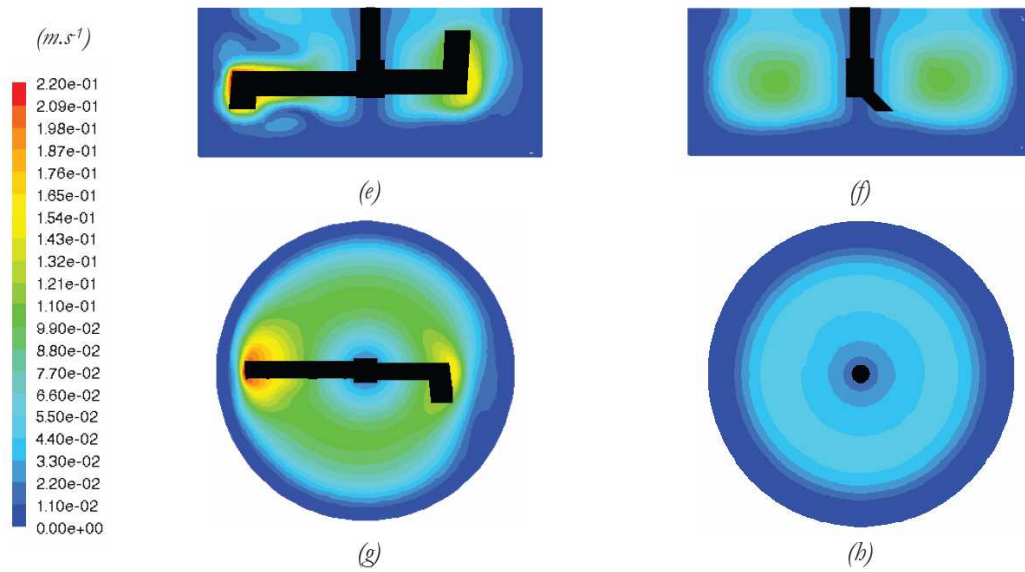


Figure 15 : Profils de distribution de la température (a, b, c et d) et de la vitesse (e, f, g et h) dans le creuset-froid (avec agitation mécanique, sans bullage) [67].

Cependant, dans ces modèles, les couches correspondant à l'auto-creuset (parois et agitateurs) restent des zones mal connues expérimentalement. Ainsi, elles sont prises en compte de manière approximative (prise en compte d'hypothèses) dans les modèles. Une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques de ces zones permettrait donc une modélisation plus juste de ces dernières.

5.2 Mécanismes de diffusion dans un gradient de température

La croissance cristalline est parfois contrôlée par la diffusion des espèces chimiques de la matrice vitreuse vers l'interface solide du cristal. Dans ce cadre, nous nous posons la question de l'impact que pourrait avoir un gradient thermique sur les mécanismes de diffusion, et donc sur la croissance des cristaux.

Pour commencer, nous redonnons dans ce paragraphe les équations de base de la diffusion chimique. Dans un deuxième temps, nous présentons les paramètres susceptibles d'avoir un impact sur ces équations, et nous donnons les équations modifiées associées. Par ailleurs, nous présentons quelques études expérimentales ayant mis en évidence un impact du gradient thermique sur des phénomènes de transport. Ces études, bien que réalisées dans des contextes (et donc des conditions) très différents du nôtre, montrent qu'il est légitime de se poser la question de l'impact que pourrait avoir un gradient thermique (d'amplitude élevée, puisque le gradient qui nous intéresse est de l'ordre de $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$) sur les phénomènes de cristallisation.

Equations de Fick

Les équations de base permettant de décrire la diffusion dans un milieu continu ont été établies par Fick en 1855 [70].

Soit J le flux de particules, D le coefficient de diffusion et i une espèce chimique donnée. **La première loi de Fick** est donnée par l'équation (64).

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i \quad (64)$$

Le coefficient de diffusion D s'exprime en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Cependant, cette équation suppose que l'évolution de la concentration en espèce mobile est constante au cours du temps ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$). Etant donné que ce n'est pas toujours le cas, une équation plus générale a par la suite été proposée par Fick. Il s'agit de **la seconde loi de Fick** (équation (65)).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \Delta C_i \quad (65)$$

Où Δ est l'opérateur delta, avec $\Delta C_i = \frac{\partial C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial C_i}{\partial z^2}$.

Dans le cas où la diffusion est unidirectionnelle (on peut supposer que c'est le cas dans l'auto-creuset étant données les symétries du système), l'équation (65) peut être réécrite (66).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \quad (66)$$

Dans notre cas, l'agitation mécanique du bain de verre induit un brassage de la matière à l'interface (mal-définie) entre l'auto-creuset et le bain de verre liquide. Ce brassage va induire un renouvellement de matière continu à cette interface et va donc conduire, potentiellement, à l'établissement d'une nouvelle condition aux limites : $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$.

Néanmoins, l'impact de ce renouvellement de matière risque d'être limité par la viscosité et donc par les domaines d'existence en température des différentes phases cristallines. En effet, plus les phases cristalliseront à basse température, plus la viscosité sera élevée et moins le

brassage sera susceptible de régénérer la concentration en espèces chimiques constitutifs de ces phases cristallines.

Modification des équations de Fick en présence d'une force externe

Ces équations peuvent être modifiées afin de prendre en compte l'influence de forces externes sur la diffusion. Dans le cas de notre problème il est envisageable que la diffusion puisse être influencée par le gradient de température⁵ [70].

L'expression du flux J unidirectionnel dans la direction y dans le cas où une force externe intervient sur la diffusion est donnée par l'équation (67).

$$J = -\frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \langle v \rangle_F \quad (67)$$

Où $\langle v \rangle_F$ est la vitesse d'entraînement atomique dans la direction y sous l'application de forces extérieures F [70].

Donnons l'expression des forces extérieures pouvant éventuellement s'appliquer dans le cadre de notre étude [70] :

- Gradient de température (cf. paragraphe 4.4.2) dans la direction y :

$$F = -\frac{\Delta H}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (68)$$

Où ΔH est l'enthalpie liée au phénomène de transport.

Il convient toutefois de noter que ces relations ont été établies dans le cas de la diffusion dans des alliages métalliques. Ainsi, leur applicabilité aux fontes verrières n'est pas certaine étant donné que la structure du verre est très différente de celle d'un métal. Nous pouvons cependant présenter ce que deviennent ces équations lors de l'application d'un gradient thermique.

Dans ce cas, existe un phénomène de thermodiffusion, c'est-à-dire une influence de la différence de température entre deux points d'un même matériau sur la diffusion. Cet effet est nommé « effet Soret » [71]. Dans le cas d'une thermodiffusion uniaxiale selon l'axe Y , la relation donnant le flux de particules J de l'espèce i en solution est donnée par la relation (70).

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} + C_i D_i' \frac{\partial T}{\partial y} \quad (70)$$

Où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i , C_i la concentration et D_i' le coefficient de thermodiffusion (coefficient de Dufour). Cette relation fait donc intervenir à la fois la diffusion de Fick et la thermodiffusion. L'importance relative de ces deux termes est déterminée par les valeurs des deux coefficients de diffusion [71].

La valeur du coefficient de Dufour peut être déterminée à l'aide du **coefficient de Soret S_T** , défini comme le rapport du coefficient de diffusion D sur le coefficient de Dufour D' [72]. Dans le cadre d'un système à deux constituants i et j , l'expression de ce coefficient pour l'espèce i est donnée par la relation (71) [72]. La validité de cette relation n'a, à notre connaissance, pas été appliquée à l'étude de systèmes complexes contenant un très grand nombre d'éléments.

$$S_T|_i = \frac{D'}{D} = -\frac{1}{C_i C_j} \frac{\nabla C_i}{\nabla T} \quad (71)$$

Où C_i est la concentration de l'espèce i , C_j la concentration de l'espèce j , ∇C_i le gradient de concentration de l'espèce i et ∇T le gradient de température.

⁵ Remarque : d'autres forces, telles que la force exercée par le bain de verre liquide sur l'auto-creuset solide (la masse de verre fondu applique une pression isostatique sur les parois, et donc sur l'auto-creuset) pourraient être envisagées.

Etudes expérimentales des phénomènes de transport en gradient thermique

Les phénomènes de transport et de cristallisation au sein d'un gradient thermique sont principalement étudiés par les géologues, que ce soit pour étudier les transitions de phases, les cristallisations ou les précipitations de phases des phyllosilicates sous gradient thermique [73], ou pour étudier l'altération (et notamment les transports de matière) des colis de verre en stockage géologique profond [72].

Les expériences réalisées dans ce contexte consistent à placer dans un autoclave pressurisé (afin d'éviter que l'eau n'entre en ébullition) une capsule contenant l'échantillon à analyser à une extrémité du tube et de l'eau distillée. Le tube est alors chauffé à l'extrémité du tube contenant la capsule. Il y a établissement d'un gradient thermique et diffusion de matière au sein du tube. A la suite d'une durée de traitement variable (dépendant de l'étude réalisée) diverses phases cristallines apparaissent alors le long du tube et sont caractérisées à l'aide de techniques telles que la microscopie électronique à balayage couplé à un détecteur EDS et la diffraction des rayons X. Une schématisation de ce type d'expériences est donnée sur la Figure 16.

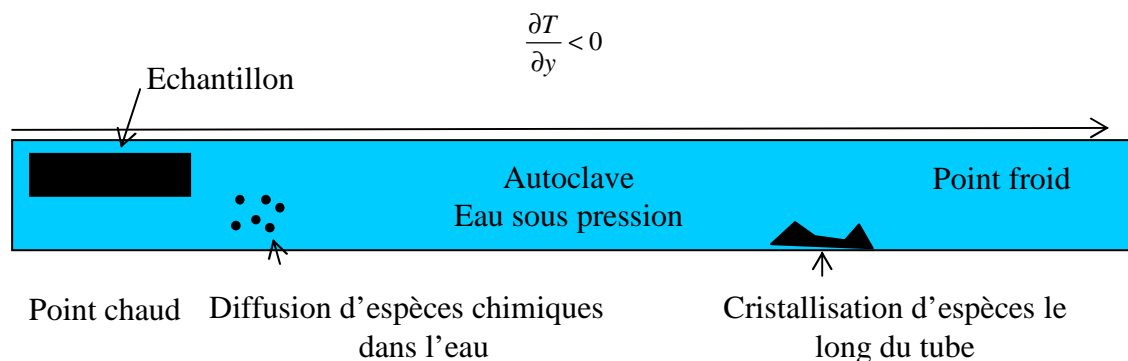


Figure 16 : Schématisation de principe des expériences de cristallisation et de diffusion en autoclave sous gradient thermique.

Ce type d'expériences a été appliqué à des études d'altération de verres nucléaires V7 (simulant le verre R7T7) par C. Poinssot [74]. Les expériences ont été réalisées pour des durées comprises entre 95 et 145 jours, pour deux gradients de températures (320°C - 280°C et 250°C - 220°C aux extrémités du tube) et pour deux configurations de départ au sein de la capsule (poudre de verre V7 seule et poudre de V7 comprise entre deux blocs de kaolinite).

Ces expérimentations ont permis de mettre en évidence un impact du gradient thermique sur les transports de matière via l'étude de la répartition particulière des phases cristallines au sein de l'autoclave. Dans ce cas, le zirconium et le calcium migreraient préférentiellement vers le côté chaud du tube tandis que l'aluminium, le fer et le zinc migreraient plutôt vers le côté froid.

Les phases observées dans le cadre de cette étude comprennent la vlasovite, la Ca-Pectolite, l'albite, la willemite, l'aegirinite, le quartz et l'argile Fe-Zn.

Des expérimentations similaires ont été réalisées afin d'étudier l'évolution d'échantillons de granite dans un gradient thermique de $6,6^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ (avec une température au point chaud de 300°C) et une pression de 600 bars [71]. La cristallisation de verres basaltiques à l'interface entre une chambre magmatique et une paroi refroidie (par une nappe phréatique proche) est aussi étudiée par les géologues [75].

Dans ces expériences, la chauffe d'une partie du cylindre et la présence d'eau implique la mise en mouvement du liquide, et donc de la matière, par un mouvement thermo-convectif [76]. Les transferts de matières sont donc à la fois liés à l'**advection** et à la **diffusion**.

Les transferts de matières liés à la convection sont régis, dans ces systèmes, par l'équation de Navier-Stokes, donnée sur la relation (72).

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \Delta V + \rho g \quad (72)$$

Où Δ est l'opérateur delta, V la vitesse du fluide, P la pression, ρ la densité du fluide, ν la viscosité cinématique et g l'accélération de la pesanteur [76]. La diffusion est régie par la loi de Fick (cf relations 64 et 65).

Un coefficient permet de juger de l'importance relative de la diffusion et de l'advection sur le transport de matière dans la solution [72], et donc de savoir quel est le phénomène régissant le transport des espèces dans la solution. Il s'agit du **nombre de Schmidt Sch** (sans dimension), donné par l'équation (73).

$$Sch = \frac{v}{D} \quad (73)$$

Où D est le coefficient de diffusion intervenant dans les relations de Fick. La viscosité cinématique ν peut être reliée à la viscosité dynamique η (mesurée par les rhéomètres) [71] par la relation (74).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (74)$$

Où ρ est la densité du liquide.

Cependant, il est nécessaire de remarquer que ces études ont été réalisées dans un milieu aqueux, sous pression, pour des gradients thermiques de faible amplitude ($6.6^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$, avec un écart de seulement 40°C entre le point chaud et le point froid) et dans des domaines de températures où la variation de viscosité en fonction de la température est peu importante voire négligeable. Les conditions de ces études sont donc très différentes de celles de notre projet.

Or, comme mentionné dans le §1.4, le verre est un matériau dont la viscosité varie de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur en fonction de la température. Par conséquent, au sein de l'auto-creuset, dans lequel la température passe de quelques centaines de degrés à 1200°C , la viscosité varie de plusieurs ordres de grandeurs (environ 10^{10} Pa.s sur 1 cm). Une éventuelle application de l'équation (74) à une problématique de modélisation devra donc faire intervenir la variation de η en fonction de la distance par rapport à la paroi.

5.3 Cristallisation d'un verre sous gradient thermique

Les résultats de l'étude [77] ont été obtenus en déposant un verre de type $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ sur une surface chaude à des températures comprises entre 810°C et 850°C (il s'agit de la différence de température entre le point chaud et le point froid de l'échantillon, le gradient thermique n'est pas donné) à l'intérieur d'une enceinte adiabatique (l'auto-creuset n'est pas situé dans une enceinte adiabatique). Ensuite, le verre ayant subi le traitement thermique est analysé par microscopie optique, microscopie électronique et par diffraction des rayons X.

Ces observations ont permis de montrer que la nucléation de cristaux de fresnoïte a lieu à la surface en contact avec le point chaud, et que le gradient thermique induit une croissance préférentielle dans la direction normale par rapport à la surface chaude. Cette affirmation est montrée par l'évolution du profil des diffractogrammes et de l'indice d'orientation de la cristallisation en fonction de l'amplitude du gradient thermique. Les diffractogrammes et l'évolution de l'indice d'orientation préférentielle de la phase cristalline en fonction du gradient thermique sont donnés sur la Figure 17.

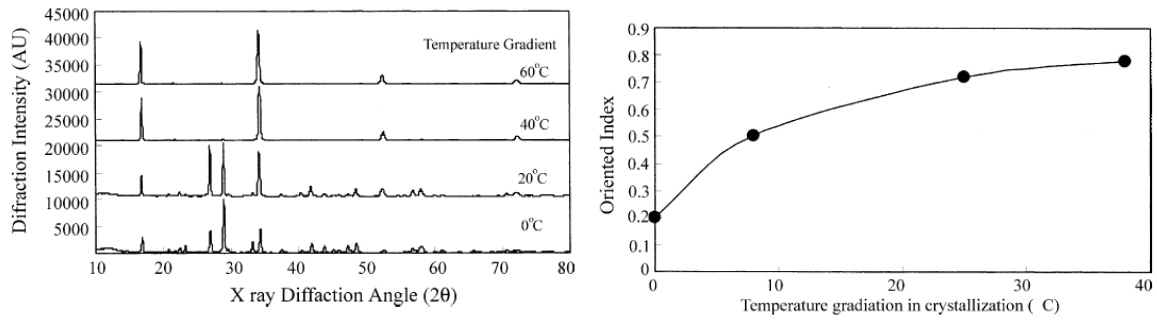


Figure 17 : Diffractogrammes de fresnoïte obtenus pour différents gradients thermiques et évolution de l'indice d'orientation préférentiel des cristaux en fonction de la différence de température entre le point chaud et le point froid du four [77].

Remarque : le terme 0°C correspond à une différence de 0°C entre le point chaud et le point froid de l'échantillon. L'indice d'orientation est une grandeur arbitraire servant à décrire l'évolution de l'orientation préférentielle de la phase cristalline en fonction de la différence de température entre le point chaud et le point froid de l'échantillon.

L'explication consiste à affirmer que la cristallisation de ces cristaux serait déterminée par une diffusion non limitée par l'apport de matière, et que cette cristallisation s'effectue selon une direction préférentielle [77].

Les résultats de cet article nous permettent donc de penser qu'il serait possible d'observer des cristallisations selon des directions préférentielles dans l'auto-creuset si le gradient thermique avait un impact sur la cristallisation.

Par ailleurs, la cristallisation de verres géologiques a été étudiée sous gradient thermique dans [78]. Cette étude a mis en évidence une cristallisation préférentielle de longues (quelques cm) olivines dendritiques dans une direction parallèle à celle du gradient thermique. L'effet Soret n'a par contre pas été mis en évidence. Cette étude démontre que dans certaines conditions (qui restent à définir), un gradient thermique peut avoir un impact sur la cristallisation. Une des explications avancée dans cette étude pour expliquer cette cristallisation est que les baguettes d'olivines pourraient servir de pont thermique entre les zones chaudes et froides de l'échantillon, permettant une meilleure évacuation de la chaleur dégagée par la cristallisation. La cristallisation serait donc favorisée par le gradient thermique (la zone froide servant de pompe à chaleur).

Conclusion

Nous avons pu voir dans ce chapitre bibliographique que la prédiction de la cristallisation dans les conditions de l'auto-creuset était une problématique complexe.

Dans une première partie, nous avons effectué un état de l'art des théories existantes, concernant la compréhension et la quantification de la nucléation et de la croissance des cristaux dans les verres. Cette étude a mis en évidence la grande difficulté à prédire la nucléation, notamment à cause :

- d'une mauvaise connaissance des propriétés des cristaux au tout début de leur existence (composition chimique, nature de leur surface, propriétés thermodynamiques) et de leur évolution lors des tout premiers instants de la nucléation,
- d'une mauvaise connaissance des mécanismes de diffusion, notamment pour des températures inférieures à environ 1,2 fois la température de transition vitreuse,
- du rôle de la nucléation hétérogène, probablement prépondérant dans le cas des verres nucléaires complexes.

Concernant la croissance, l'analyse de la littérature a montré qu'il existait deux grands mécanismes :

- 1) La croissance contrôlée à l'interface, surtout présente dans les verres simples (verres constitués de peu d'éléments), dont la cinétique est étudiée de manière exhaustive dans la littérature.
- 2) La croissance contrôlée par la diffusion, plutôt caractéristique des verres complexes, et qui fait pour l'instant l'objet d'un nombre limité d'études.

Du fait de la complexité des systèmes étudiés dans ce projet (12 à 31 éléments dans les verres), des conditions expérimentales complexes relatives à la mise en œuvre du creuset froid (agitation, bullage et variation de la thermique du milieu en fonction de la position dans le creuset) et de l'état des théories de la nucléation et de la croissance cristalline dans les verres (principalement établies sur des systèmes simples, et loin d'être universelles), il a été décidé de suivre une approche principalement expérimentale dans le cadre de cette thèse.

Pour prédire la fraction volumique cristallisée, il est nécessaire de connaître les courbes de nucléation et de croissance. De l'analyse bibliographique, il est ressorti que, pour notre étude, ces courbes devaient être obtenues expérimentalement.

En second lieu, nous avons essayé de déterminer, d'après la littérature, comment pourrait se traduire la présence d'un gradient thermique sur la cristallisation. Peu de littérature a été trouvée sur ce point, mais des études (principalement menées dans le domaine de la géologie) sur les phénomènes de transport et de cristallisation sous gradient thermique permettent d'envisager une influence du gradient thermique sur la diffusion chimique des espèces. Cet impact pourrait se révéler via des diffusions préférentielles d'espèces chimiques vers le point chaud ou le point froid du gradient. Une telle situation pourrait être mise en évidence par des profils de composition caractéristiques, par l'observation d'orientations préférentielles des cristaux dans le milieu, par des modifications des cinétiques de croissance par rapport aux conditions isothermes ou encore par la modification des mécanismes de cristallisation

Références bibliographiques

- [1] Institut de physique nucléaire de Lyon (IPNL), *site internet de l'ipnl* (en ligne), <http://www.ipnl.in2p3.fr/cfi/lagaine.htm> (page consultée le 23 avril 2013).
- [2] C. Fillet, J.L. Dussossoy, T. Advocat, J.G. Charbonnel, N. Jacquet-Francillon, J.M. Ligney and H. Masson, Characterization of a glass sample from the T7 vitrification facility, *Global 97 proceedings 2* (1997) 840-845.
- [3] X. Orlhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. Thèse de doctorat de l'université Montpellier II, (1999)
- [4] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, thèse de doctorat de l'université paris VI (2004).
- [5] James Barton, Claude Guillemet, *Le verre Science et technologie*, EDP sciences (2005)
- [6] H. Scholze, *Le verre Nature, structure et propriétés*, deuxième édition, Institut du verre, Paris (1980) 5
- [7] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, thèse de doctorat de l'université Paris VI (2011).
- [8] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, thèse de doctorat de l'université paris VI (2007).
- [9] T. Taurines, Etude de vitrocéramiques modèles riches en CaMoO_4 pour le confinement des déchets nucléaires, Thèse de doctorat de l'école polytechnique (2012).
- [10] P. B. Rose, D. I. Woodward, M. I. Ojovan, N. C. Hyatt, W. E. Lee, Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full scale vitrification line, *Journal of non crystalline solids* 357 (2011) 2989-3001.
- [11] B. Mutaftschiev, *The atomistic nature of crystal growth*, Springer series in Material science **43** (2001)
- [12] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, J. W. P. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, *Journal of non crystalline solids* **352** (2006) 2681- 2714
- [13] L. Granasy, P. F. James, Non classical theory of crystal nucleation: application to oxide glasses: review, *Journal of non-crystalline solids* **253** (1999) 210-230
- [14] X. Orlhac, Origines et mécanismes de la cristallisation dans les verres – synthèse bibliographique, NT/SCD/99.20
- [15] M. Volmer, A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z. Phys.Chem.* **119** (1926) 227

- [16] R. Becker, W. Döring, *Phy. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, *Annalen der Physik* **24** (1938) 128
- [17] D. Turnbull, J.C. Fisher, Rate of nucleation in condensed systems *Journal of Chemical Physics* **17** (1949) 71-73
- [18] K.F. Kelton, *Crystal Nucleation in Liquids and Glasses*, *Solid State Phys.* **45** (1991) 75
- [19] A. S. Scapski, A theory of surface tension of solids— I application to metals, *Acta Met* **4** (1956) 576
- [20] D. Turnbull, Under what conditions can a glass be formed? , *Contemp. Phys* **10** (1969) 473
- [21] K. Matusita, M. Tashiro, Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses, *Journal of non crystalline solids* **11** (1973), 471-484
- [22] F.C. Collins, Time Lag in Spontaneous Nucleation Due to Non Steady State Effects, *Z. Electrochem* **59** (1955) 404
- [23] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic theory with applications*, Butterworth-Heinemann (2000) 239
- [24] J.W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys. Part 1: equilibrium and general kinetic theory*, Pergamon press London (1969)
- [25] D. Turnbull, F. Seitz, *Phase change in solid state physics, Advance in research and applications*, eds, Academic press, N.Y. London (1956), 226-281
- [26] S. Sen, T. Mukerji, A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids, *Journal of non-crystalline Solids* **146** (1999) 229-239
- [27] J.W. Gibbs, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*. *Trans Connect Acad. Sci.* **3** (1875) 108, 343
- [28] V. M. Fokin, E.D. Zanotto, J. W. P. Schmelzer, Method to estimate crystal/liquid surface energy by dissolution of subcritical nuclei, *Journal of non-crystalline solids* **278** (2000) 24-34
- [29] J. W. P. Schmelzer, Crystal nucleation and growth in glass-forming melts: Experiment and theory, *Journal of non-crystalline solids* **354** (2008) 269-278
- [30] L. Granasy, F. gloi, Comparison of experiments and modern theories of crystal nucleation, *J. Chem. Phy.* **107** (1997) 3634
- [31] L. Granasy, T. Pusztai, Diffuse interface analysis of crystal nucleation in hard-sphere liquid, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 10121
- [32] J. W. P. Schmelzer, On the determination of the kinetic pre-factor in classical nucleation theory, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** (2010) 2901-2907

- [33] M.C. Weinberg, E. D. Zanotto, S. Manrich, Classical nucleation theory with a size dependant interfacial tension: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ crystal nucleation, *Physic and chemistry of glasses* vol. **33** No. 3 (1992) 99 – 102
- [34] P. F. James, Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses, *J. of non-crystalline solids* **73** (1985)
- [35] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, O.V. Potatov, New insights on the thermodynamic barrier for nucleation in glasses: The case of lithium disilicate, *Journal of non-crystalline Solids* **351** (2005) 1491-1499
- [36] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy, *Journal of Non crystalline Solids* **265** (2000) 105-112
- [37] P. Kumar, S.V. Buldyrev, S. R. Becker, P.H. Poole, F. W. Starr, H. E. Stanley, Breakdown of the Stokes-Einstein Relation in supercooled water, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **104** (2007): 9575-9579
- [38] M. D. Ediger, P. Harrowell, L. Yu, Crystal Growth kinetics exhibit a fragility dependant decoupling from viscosity, *The journal of chemical physics* **128**, 034709 (2008)
- [39] M.L. Ferreira Nascimento, E. D. Zanotto, Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition?, *The journal of chemical physics* **133**, 174701 (2010)
- [40] V. M. Fokin, J. W. P. Schmelzer, N. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto, Diffusion coefficients for crystal growth in deeply undercooled glass forming liquids, *The journal of chemical physics* **126** 234507 (2007) 1-6
- [41] Vladimir M. Fokin , Edgar D. Zanotto, Jörn W.P. Schmelzer, On the thermodynamic driving force for interpretation of nucleation experiments, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 2185-2191
- [42] [10-43] M. Roskosz, Nucléation et croissance cristalline dans les silicates liquides, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2004)
- [43] A. Monteiro, Réactivité à l'élaboration: Etude bibliographique de la diffusion et de la cristallisation dans un mélange vitrifiable, DTCD/SECM/NT/2010/24
- [44] A. Hishinuma, D.R. Uhlmann, Nucleation kinetics in some silicate glass-forming melts, *Journal of Non-Crystalline Solids* **95-96** (1987) 449-455
- [45] P.C. Soares Jr, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, H. Jain, TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses, *Journal of Non Crystalline Solids* **331** (2003) 217-227
- [46] J. W. P. Schmelzer, O. V. Potapov, V. M. Fokin, R. Muller, S. Reinsch, The effect of elastic stress and relaxation on crystal nucleation in lithium disilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* **333** (2004) 150-160

- [47] V M. Fokin, A A. Cabral b, R M.C.V. Reis c, M L.F. Nascimento, E D. Zanotto, Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356** (2010) 358–367
- [48] D. R. Uhlmann, Nucleation and crystallization in glasses, *Advance in ceramics* vol. **4**, American Ceramics Society (1982)
- [49] K. A. Jackson, D. R. Uhlmann, J. D. Hunt, On the nature of crystal growth from the melt, *Journal of Crystal Growth* **1** (1967) 1
- [50] C.H. Donaldson, Calculated diffusion coefficients and the growth rate of olivine in a basalt magma, *Lithos* **8(2)** (1975) 163-174
- [51] M. Avrami, Kinetics of phase change I general theory, *Journal of Chemical Physics* **7** (1939) 1103-1112
- [52] M. Avrami, Kinetics of phase change II Transformation Time relations of random distribution of nuclei, *Journal of chemical physics* **8** (1940) 212-224
- [53] M. Avrami, Kinetics of phase change III, Granulation phase change and microstructure, *Journal of chemical physics* **9** (1941)177-184
- [54] E. D. Zanotto, The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization, *Thermochimica Acta* **280/281** (1996) 73-82
- [55] M. C. Weinberg *, D. P. Birnie III, V. A. Shneidman, Crystallization kinetics and the JMAK equation, *Journal of Non-Crystalline Solids* **219** (1997) 89-99
- [56] M. T. Todinov, On some limitations of the JMAK equation, *Acta mater.* **48** (2000) 4217–4224
- [57] X. Song a,*, M. Rettenmayr, Modeling recrystallization in a material containing fine and coarse particles, *Computational Materials Science* **40** (2007) 234–245
- [58] X. Orhac, C. Fillet, R. Sempere, J. Phalippou, An assessment of isothermal crystallization kinetics in glass by mathematical modeling, *Journal of Non-crystalline Solids* **291** (2001) 1-13
- [59] O. Dargaud, Etude de la nucleation de Zr^{4+} dans les aluminosilicates de magnésium, thèse de doctorat de l’université Pierre et Marie-Curie, (2010)
- [60] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *Journal of research of the National Bureau of Standards* **57** (1956) 217-221
- [61] T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2** (1970) 301-324
- [62] T. Ozawa, A modified method for kinetic analysis of thermoanalytical data. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **9** (1976) 369-373
- [63] K. Matusita, S. Sakka, Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses, *Journal of Non Crystalline Solids* **11** (1973) 471-484

- [64] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study on the crystallization of the cristallisation of glass by differential scanning calorimetry, *Physics and Chemistry of glasses* **20** (1979) 81-84
- [65] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis – criterions of application of Kissinger plot. *Journal of non-crystalline solids* **38-39** (1980) 741-746
- [66] X. Orlhac, C. Fillet, P. Deniard, A. M. Dulac, R. Brec, Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method, *Journal of applied crystallography* **34** (2001) 114-118
- [67] L. Jacoutot, Modélisation numérique des phénomènes couplés dans des bains de verres brassé mécaniquement et élaborés en creuset froid inductif, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2006)
- [68] P. Triwong, Modélisation numérique 3D des phénomènes couplés dans les procédés d'élaboration par induction : couplage faible et couplage fort, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (2008)
- [69] E. Sauvage, A. Gagnoud, Y. Fautrelle, P. Brun, J. Lacombe, Thermoconvective instabilities of molten glass heat by direct induction in a cold crucible, *Modelling for Electromagnetic Processing* (2008) pp. 151–156
- [70] P. Guiraldenq, Diffusion dans les métaux, *Techniques de l'ingénieur* **M55** (1994) 1-40
- [71] A. Baldeyrou, O. Vidal, B. Fritz, Etude expérimentale des transformations de phase dans un gradient thermique : application au granite de Soultz-sous-forêts, France, *C.R. Geoscience* **335** (2003) 371-380
- [72] C. Poinssot, Intéractions Solide/solution et transferts de matière dans un gradient de température; application au confinement des déchets nucléaires de haute-activité. Thèse de l'université pierre et marie curie (1997)
- [73] A. Baldeyrou-Bailly, Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique, thèse de l'université Louis Pasteur de Grenoble (2003)
- [74] C. Poinssot, B. Goffé, M-C. Magonthier, P. Toulhoat, Hydrothermal alteration of a simulated nuclear waste glass : effects of a thermal gradient and of a chemical barrier, *Eur. J. Mineral* **8** (1996) 533-548
- [75] S. R. Tait, Samples from the crystallising boundary layer of a zoned magma chamber, *Contrib mineral petrol* **100** (1988) 470-483
- [76] M. Rossi, Déformation transfert de matière et de fluide dans la croûte continentale : application aux massifs cristallins externes des Alpes. Thèse de doctorat de l'université Joseph-Fourier – Grenoble I (2005)
- [77] Y. Ochi, T. Meguro, K. Kakegawa, Orientated crystallization of fresnoite glass-ceramics by using a thermal gradient, *Journal of the european ceramic society* **26** (2006) 627-630

- [78] F. Faure, N. Arndt, G. Libourel, Formation of spinifex textures in komatiites : an experimental study, *Journal of petrology* 47 (2006) 1592-1610

Chapitre 2

Méthodes et techniques expérimentales

Chapitre 2.....	60
Méthodes et techniques expérimentales	60
Introduction	62
1. Démarche expérimentale	62
2. Description des systèmes vitreux étudiés.....	62
2.1 Choix des systèmes étudiés	62
2.2 Elaboration du verre C.....	64
3. Traitements thermiques.....	65
3.1 Traitements thermiques de cristallisation en régime isotherme	65
3.2 Traitements thermiques complémentaires en régime isotherme	67
3.3 Traitements thermiques avec gradient thermique.....	71
4. Caractérisation des échantillons.....	77
4.1 Caractérisation de la structure, de la composition du verre et des phases cristallines	77
4.2 Caractérisation microstructurale par la microscopie électronique à balayage	80
Conclusion.....	87

Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter l'ensemble des démarches, protocoles et méthodes expérimentaux ayant permis d'étudier et de quantifier les cristallisations susceptibles d'apparaître dans les verres de confinement des déchets de haute activité à vie longue.

Ainsi, nous présenterons la manière dont les verres sont élaborés et les traitements thermiques réalisés (en isotherme ou en gradient thermique) afin de révéler la cristallisation. Ensuite, les méthodes permettant de caractériser (nature et morphologie) les phases cristallines présentes dans le verre seront évoquées.

Une fois ces étapes d'élaboration et de caractérisation réalisées, il reste à quantifier la teneur de ces cristallisations, et ce à la fois pour les expérimentations réalisées en isotherme ou sous gradient thermique. Afin de réaliser cette tâche, une méthode basée sur l'analyse d'images a été retenue et sera présentée dans le chapitre suivant.

1. Démarche expérimentale

L'objectif de ce travail est de déterminer quel est l'impact du gradient thermique sur les cinétiques des cristallisations pouvant apparaître dans les verres de confinement des déchets nucléaires de haute activité à vie longue.

Pour ce faire, du fait des limites actuelles des théories permettant de prédire la nature et la quantité des cristallisations pouvant apparaître dans les systèmes faisant intervenir un grand nombre d'éléments chimiques (voir le Chapitre 1), nous avons opté pour une approche expérimentale sur deux verres présentant un intérêt industriel. Ainsi, les verres étudiés sont, dans un premier temps, traités thermiquement en régime isotherme (voir le Chapitre 4). Ensuite, ces compositions sont traitées thermiquement sous gradient thermique grâce à deux montages expérimentaux différents, qui seront présentés dans cette section. La comparaison des caractéristiques (cinétiques de croissance, nucléation, morphologies) de cristallisations issues de ces deux types de traitements thermiques (isothermes et gradient thermique) devrait permettre de conclure quant à l'impact du gradient thermique sur les cinétiques de cristallisation (voir le Chapitre 5). De plus, ces résultats seront comparés à des résultats issus de l'analyse de verre traité sous gradient thermique dans des conditions à l'échelle du procédé industriel.

2. Description des systèmes vitreux étudiés

2.1 Choix des systèmes étudiés

Pour l'étude des phénomènes de cristallisation sous l'effet d'un gradient thermique, deux types de verres ont été considérés :

- Un verre borosilicaté complexe à 31 éléments incorporant des produits de fission simulés (verre C), pris sous forme de monolithe centimétriques.

- Une frite de verre S (jouant un rôle lors du démarrage du procédé à l'échelle industrielle), verre borosilicaté à 12 éléments. Il s'agit d'une version simplifiée du verre complexe, utilisé sous la forme de paillettes de verre centimétriques et d'épaisseur d'environ un millimètre. Cette fritte est élaborée industriellement par Ferro.

Ainsi, ces deux compositions ont été étudiées au cours de cette thèse. La composition (théorique) du verre de type C est donné dans le

Composé	Teneur théorique (% massique)
SiO ₂	44.4
B ₂ O ₃	13.3
Na ₂ O	9.2
Al ₂ O ₃	4.2
CaO	3.8
ZnO	2.3
P ₂ O ₅	0.2
ZrO ₂	2.8
MoO ₃	2.2
RuO ₂ + Pd	2.1
Nd ₂ O ₃	3.5
La ₂ O ₃	0.6
Ce ₂ O ₃	1.2
Sm ₂ O ₃	0.4
Pr ₂ O ₃	0.66
Eu ₂ O ₃	0.1
Gd ₂ O ₃	0.2
Autres oxydes	8.8
Total	100

Tableau 3.

Composé	Teneur théorique (% massique)
SiO ₂	44.4
B ₂ O ₃	13.3
Na ₂ O	9.2
Al ₂ O ₃	4.2
CaO	3.8
ZnO	2.3
P ₂ O ₅	0.2
ZrO ₂	2.8
MoO ₃	2.2
RuO ₂ + Pd	2.1
Nd ₂ O ₃	3.5
La ₂ O ₃	0.6
Ce ₂ O ₃	1.2
Sm ₂ O ₃	0.4
Pr ₂ O ₃	0.66
Eu ₂ O ₃	0.1
Gd ₂ O ₃	0.2
Autres oxydes	8.8

Total	100
-------	-----

Tableau 3 : Composition du verre C, simulant le verre de confinement des déchets nucléaires de haute activité à vie longue.

Il s'agit donc d'un verre aluminoborosilicaté complexe (31 éléments) incluant des agents nucléants (comme les platinoïdes RuO₂ et Pd, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, P₂O₅, Cr₂O₃ [1]). Nous pouvons donc nous attendre à une nucléation abondante et hétérogène dans le cadre des traitements thermiques réalisés, comme cela a déjà été montré dans [1][2]). Il s'agit d'une composition proche du verre R7T7 [2]. Lors des études sur les verres inactifs, les actinides mineurs sont simulés par du Néodyme (Nd) [3]. Les terres rares sont habituellement simulées par du La, mais étant donné qu'il a été montré que les différentes terres rares s'insèrent de manière plus ou moins préférentielle au sein des apatites en fonction de leur nature [4], il a été décidé de ne pas simuler l'ensemble des terres rares par du La et de les incorporer chacune à leur propre teneur (dans les limites de la gamme des terres rares disponibles au laboratoire).

Le verre C est issu de la réaction entre une fritte de verre et du calcinat (solution de PFA calcinée). Afin de simplifier cette étude, nous faisons l'hypothèse que le verre qui atteint la paroi froide du creuset froid est parfaitement homogène [5]. Il est donc souhaitable de travailler sur des **monolithes** de verre (minimisation des interfaces).

La température de transition vitreuse du verre C est de 518°C ± 2°C.

Le verre S est une fritte fournie par l'entreprise FERRO, il n'est donc pas nécessaire d'élaborer ce verre au laboratoire. La composition théorique massique de la fritte de démarrage de type S est donnée dans le Tableau 4.

Element	Teneur massique (% massique)
SiO ₂	46.63
Al ₂ O ₃	5.16
B ₂ O ₃	14.68
Na ₂ O	10.05
Li ₂ O	2.00
CaO	4.10
ZnO	2.52
ZrO ₂	2.52
Nd ₂ O ₃	7.31
NiO	0.50
CoO	0.70
Fe ₂ O ₃	3.99

Tableau 4 : Composition théorique massique de la fritte de démarrage de type verre S.

La fritte de type S est un verre aluminoborosilicaté nettement plus simple (12 constituants) et ne contient pas de platinoïdes. Ce verre présente donc, a priori, moins de sites de nucléations hétérogènes que le verre complexe de type C.

Le verre de type S est utilisé dans un contexte industriel sous la forme de paillettes de verre (dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre et la surface de 1 cm²). Comme montré au chapitre 1, la température des parois du creuset froid étant inférieure à la température de transition vitreuse du verre (511 ± 6°C [5]), il est possible de retrouver la fritte de verre sous

sa forme originelle le long des parois (forme de paillettes). De plus, le fait que le procédé soit mis en fonctionnement alors que la fritte est sous la forme de paillettes, implique la présence d'un grand nombre d'interfaces verre/verre dans le système étudié. Il est fortement probable que la présence de ces interfaces induise une nucléation hétérogène dans le verre. Il est donc nécessaire, si on souhaite se mettre dans les conditions expérimentales industrielles, de réaliser les traitements thermiques sur plusieurs **paillettes contigües** de verre de type S.

2.2 Elaboration du verre C

Afin d'élaborer ce verre, les poudres (oxydes, nitrates, carbonates ou métaux) sont mélangées dans des proportions adéquates dans un bocal en verre, qui est ensuite bouché et agité mécaniquement grâce à un turbulatur. La bonne homogénéité de la mixture est atteinte lorsque celle-ci apparaît de couleur homogène. La masse totale de composants pesés est de l'ordre de 950 g pour 800 g de verre au final (la perte de masse est en partie issue de la dénitruration et de la décarbonatation de certains composés).

Comme nous venons de le voir, le verre de type C est un verre complexe incorporant 31 éléments différents, dont des platinoïdes. Les platinoïdes (Pd, Ru) sont des éléments qui demeurent quasiment insolubles dans le verre (on les retrouve sous la forme d'agrégats métalliques ou d'oxyde de type RuO₂ et Pd-Te). Lors de l'élaboration, ces agrégats sont susceptibles de sédimenter au fond du creuset. L'élaboration des verres doit être donc réalisée sous agitation mécanique.

Pour ce faire, le verre est élaboré dans un **four à passage de courant** (ou four à effet joule). Dans le cadre de ce dispositif, le mélange est versé dans un creuset en platine. Les oreilles de ce creuset sont pincées par deux mors (ce sont les électrodes du four). La configuration permet de plonger un thermocouple à l'intérieur du bain de verre (nécessaire au contrôle de la température du bain de verre, et donc au pilotage de la puissance du générateur) et d'installer un agitateur mécanique.

Le verre est affiné pendant **3 h** (avec agitation mécanique) à **1250°C** (la durée de la montée en température est de l'ordre de l'heure). A l'issue de ces 4 heures, le thermocouple et l'agitateur sont extraits du bain de verre, le générateur est coupé, et le support du creuset est basculé afin de faire couler le verre sur une plaque d'acier (méthode de la coulée sur plaque).

Par la suite :

- Les échantillons destinés à être traités sous gradient thermique sont utilisés tels quels.
- Les échantillons destinés à être traités en isotherme sont mis en forme à l'aide de la méthode décrite ci-dessous.

Le verre figé est récupéré, grossièrement concassé, puis introduit dans un creuset en platine. Ce creuset en platine est chauffé à environ 1250°C pendant environ 10 minutes en four à moufles (la durée ne doit pas être trop importante pour limiter la volatilisation des éléments légers et éviter la sédimentation des platinoïdes). A l'issue de ces 10 minutes, le verre est coulé dans des moules en graphite. Ces moules en graphite sont ensuite placés dans un four à moufle préchauffé à 630°C et maintenus à cette température pendant 6 h. Ensuite, la chauffe est coupée et le verre refroidit en quelques heures jusqu'à la température ambiante. L'objectif de ce traitement de recuit est de relaxer les contraintes mécaniques issues du refroidissement

du verre, et ce afin de pouvoir usiner le verre obtenu. D'après [1], ce traitement était aussi susceptible de conduire à la nucléation du verre (cependant l'impact de ce traitement sur la nucléation semble avoir été nul, comme il le sera montré au chapitre 4). Un traitement de 6 h à 550°C ($T_g + 30^\circ\text{C}$) a aussi été testé sur un autre lot de verre afin de mettre en évidence un éventuel impact de ce type de traitement sur la nucléation.

Cette opération permet d'obtenir des barreaux de verre (dont les contraintes mécaniques ont été relaxées), qu'il est possible de tronçonner à la scie diamantée afin de déterminer les cinétiques de cristallisation de ces deux verres.

3. Traitements thermiques

3.1 Traitements thermiques de cristallisation en régime isotherme

Cette sous partie a pour objet de présenter les traitements thermiques réalisés sur les verres S et C afin de déterminer les cinétiques de cristallisation de ces deux verres.

Afin de réaliser les traitements thermiques en régime isotherme, les barreaux de verre C sont découpés en lamelles (d'environ 1 mm d'épaisseur, soit 0.4 g de verre). Les paillettes de verre S sont utilisées telles quelles.

Une pastille de verre de type C, ou quelques paillettes de verre S, est (sont) déposé(es) dans une coupelle de platine. Ensuite, cette coupelle est introduite dans un four tubulaire AET, préchauffé à la température souhaitée. Le montage est laissé en état pendant la durée de traitement thermique souhaitée (de 1 h à 488 h). L'écart entre la température des échantillons et la température de consigne est donné dans le Tableau 5. Cet étalonnage a été réalisé à l'aide d'un thermocouple de contrôle dont l'incertitude sur la mesure est de $\pm 4.6^\circ\text{C}$.

Température de consigne ($^\circ\text{C}$)	Ecart entre la température de consigne et la température mesurée sur le porte échantillon (ΔT)
500	-3.6
550	-1.7
600	-0.6
700	-1,0
800	-0.7
900	-0.8
1000	-2.2
1050	-2.8
1100	-3.6
1150	-4.2
1200	-4.7
1250	-4,0
1300	-4.9

Tableau 5 : Ecart entre la température de consigne et la température effective à l'endroit où les échantillons sont déposés sur le porte échantillon.

La grande majorité des traitements thermiques réalisés au sein du four tubulaire AET se situent entre 600°C et 1000°C. Dans ce domaine, l'écart entre la température mesurée et la température attendue ne dépasse pas 2.2°C.

A l'issue de la durée de traitement thermique souhaitée, les échantillons subissent une trempe à l'air (environ 1000°C.min⁻¹). Nous verrons dans le chapitre suivant que les cinétiques de cristallisation sont extrêmement lentes. On suppose donc que la cristallisation se déroulant lors de cette descente en température est négligeable par rapport à celle se déroulant lors du traitement thermique.

L'ensemble des traitements thermiques réalisés de cette manière est donné sur le Tableau 6 (verre C) et le Tableau 7 (verre S).

T (h)	600	620	640	660	680	700	725	750	775	840	855	870	900
1h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O
2h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O
3h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O
6h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	N	O
17h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O
24h	N	N	N	N	N	O	N	O	O	O	N	O	O
65h	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
120h	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O
488h	N	N	N	N	N	N	N	O	N	N	N	N	N

Tableau 6 : Traitements thermiques de cristallisation réalisés sur le verre de type C. N signifie que le traitement thermique n'a pas été réalisé, O signifie qu'il a été réalisé pour la durée indiquée dans la colonne de gauche du tableau.

Les traitements thermiques réalisés dans la gamme de température 700°C~900°C ont été réalisés sur le verre ayant subi un recuit de 6 h à 630°C. Ceux réalisés dans la gamme de température comprise entre 600°C~680°C ont été réalisés sur le verre ayant subi un recuit de 6 h à 550°C. Cette différence s'explique par le fait qu'aucun des deux traitements de relaxation des contraintes ne semble avoir eu d'impact sur la nucléation (comme il le sera montré au chapitre 4).

T (h)	600	620	640	660	680	700	725	750	775	800	840	855	870	900
1h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O
2h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O
3h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O
6h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O
17h	N	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O
24h	N	N	N	N	N	N	N	O	N	N	O	N	N	O
65h	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
120h	N	N	N	N	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
488h	N	N	N	N	N	N	N	O	N	N	N	N	N	N

Tableau 7 : Traitements thermiques de cristallisation réalisés sur le verre S. N signifie que le traitement thermique n'a pas été réalisé, O signifie qu'il a été réalisé pour la durée indiquée dans la colonne de gauche du tableau.

Les températures de traitement thermique ont été sélectionnées de manière à balayer le domaine de cristallisation probable des verres considérés [1]. De nombreux points ont été réalisés pour des temps courts (<6h), car on peut s'attendre à ce que les processus de cristallisation soient rapides dans les premiers instants de la cristallisation et plus lent par la

suite (du fait de l'appauvrissement du verre en éléments constitutifs des cristaux au cours de la cristallisation).

Etant donnée la durée totale nécessaire pour réaliser l'ensemble des traitements thermiques pour chaque température (~10 pour une température), les campagnes d'expérimentations peuvent être longues. D'où la nécessité de sélectionner des températures (et des durées) bien choisies.

3.2 Traitements thermiques complémentaires en régime isotherme

En sus des traitements thermiques réalisés précédemment, des traitements thermiques complémentaires sont réalisés afin de clarifier certains points et d'obtenir des informations supplémentaires concernant la cristallisation dans les compositions de verres étudiés. Ces informations complémentaires peuvent concerner le comportement des verres vis-à-vis de la nucléation, leur tendance à la cristallisation lors d'un scénario de refroidissement lent (représentatif du refroidissement subi par un colis de déchets vitrifiés) ou de déterminer les températures de dissolution des phases cristallines.

a. Traitements thermiques de dissolution des phases cristallines

Afin d'estimer de manière expérimentale la température de dissolution des phases cristallines susceptibles d'apparaître dans les compositions de verre étudiées, des traitements thermiques spécifiques ont été réalisés sur les verres S et C.

Afin de réaliser cette tâche, un verre de type C (n'ayant pas subi d'étape de recuit) est traité thermiquement à 750°C pendant 65 h en four de gradient thermique tubulaire AET. Le verre est introduit dans une nacelle de platine pouvant contenir une dizaine de grammes de verre.

Concernant les verres de type S, une nacelle de platine est remplie avec des paillettes de verre de ce type (une dizaine de grammes) et traité thermiquement à 800°C pendant 48 h en four de traitement thermique tubulaire AET.

Le choix des températures de traitement thermique a été réalisé en fonction des cinétiques de cristallisation des phases cristallines étudiées, cet aspect sera développé plus en détail dans le Chapitre 4.

La présence ou non d'interfaces étant moins importante que pour l'étude de la quantification de la cristallisation des verres, le verre traité thermiquement (S ou C) est grossièrement concassé (grains dont le rayon est de l'ordre du cm). Les grains les plus gros sont déposés dans une coupelle de platine et introduits dans le four tubulaire AET, préalablement préchauffé à la température que l'on souhaite tester (typiquement entre 850 et 1200°C). La durée typique de ces traitements de dissolution est de l'ordre de l'heure. Ainsi, la durée des traitements thermiques réalisés est donnée en minutes. Une fois la durée de traitement thermique écoulee, les verres traités subissent une trempe à l'air. L'ensemble des traitements thermiques réalisés est donné dans le Tableau 8.

Température (°C)	Durée de traitement thermique (min)	Verre C	Verre S
850	5	O	N
850	10	O	N
850	15	O	N

880	5760	O	O
890	1440	O	O
900	5	O	O
900	10	O	O
900	15	O	O
900	30	O	O
900	60	O	O
900	120	O	O
900	1440	O	O
925	2500	O	O
950	5	O	O
950	10	O	O
950	15	O	O
950	1440	O	O
1000	5	O	O
1000	10	O	O
1000	15	O	O
1050	5	O	O
1050	10	O	O
1050	15	O	O
1100	2	O	O
1100	5	O	O
1100	10	O	O
1100	15	O	O
1150	5	N	O
1150	10	N	O
1150	15	N	O
1200	1	O	N

Tableau 8 : Traitements thermiques de dissolution des phases cristallines trouvées dans les échantillons de verre C et S traités thermiquement.

b. Traitements thermiques de détermination du comportement des verres vis-à-vis de la nucléation

Afin de préciser le comportement des verres étudiés vis-à-vis de la nucléation, des traitements thermiques complémentaires ont été réalisés dans le cadre de cette thèse. En effet, il est souhaitable de savoir si les traitements de recuits réalisés ont eu un réel impact sur la nucléation du verre C. L'impact de l'existence d'interfaces entre les paillettes de la fritte de verre de type S doit aussi être déterminé.

Dans le cas de la fritte de démarrage de type S, une centaine de grammes de fritte de verre (sous la forme de paillettes) est introduite dans deux creusets en zircone. Un de ces creuset est placé dans un four à moufles réglé pour effectuer une montée de 10°C/min (à partir de la température ambiante) jusqu'à atteindre une température de palier de 1400°C. Ce palier est maintenu pendant 15 minutes (afin de minimiser les risques de volatilisation d'éléments). A l'issue de ce traitement thermique, le creuset est sorti du four (à chaud) et placé dans un conteneur (aucune coulée sur plaque n'est réalisée). A l'issue du refroidissement, le creuset apparait comme étant fissuré. Ainsi, ce creuset (contenant un bloc de verre S) est introduit dans un creuset en alumine.

A ce stade, nous avons donc un creuset en alumine contenant un creuset fissuré de zircon, contenant un bloc de verre de type S, et un autre creuset de zircon contenant une centaine de gramme de verre de type S sous la forme de paillettes. Ces deux creusets sont introduits dans un four à mouffles, programmé pour réaliser une montée à 100°C/h à partir de la température ambiante jusqu'à un palier de 800°C. Ce palier est alors maintenu pendant 48h. A son terme, les deux creusets sont sortis du four (à chaud) et placés dans un conteneur en acier. Le deuxième traitement thermique (palier de 800°C) est un traitement de nucléation/croissance cristalline. De plus, la montée à 100°C/h est pensée pour maximiser la nucléation des éventuelles phases cristallines. La comparaison du comportement de la cristallisation de ces deux verres devrait nous renseigner sur l'impact des interfaces sur la cristallisation des verres de type S.

Un schéma illustrant ce mode opératoire est donné sur la Figure 18.

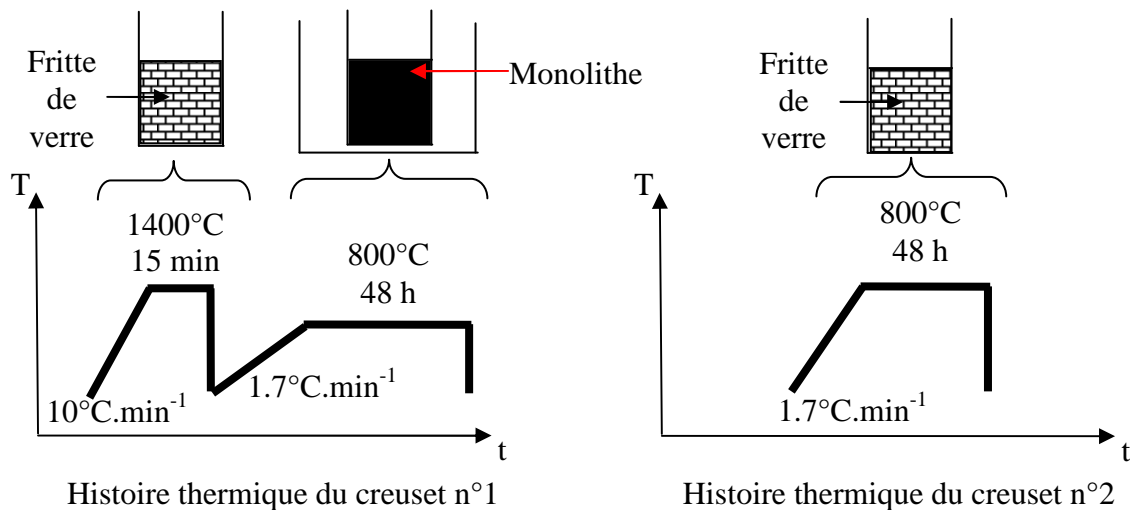


Figure 18 : Schéma de l'histoire thermique des expérimentations visant à déterminer l'impact des interfaces entre les grains de fritte de verre sur la nucléation du verre S. Gauche : le traitement de nucléation/croissance est réalisé sur un monolithe de verre (peu d'interfaces). Droite : le traitement de nucléation/croissance est réalisé sur de la fritte de verre (de nombreuses interfaces).

Les traitements visant à déterminer l'impact du recuit sur la nucléation des verres C sont plus simples. En effet, l'impact du traitement de recuit sur la nucléation des verres C peut aussi être réalisé grâce à la caractérisation du verre de départ (c'est-à-dire le verre élaboré n'ayant pas encore subi la procédure de recuit) par MET et DRX (voir le chapitre 4). Toutefois, un traitement thermique de contrôle a quand même été réalisé. Ainsi, un verre de type C a été traité pendant 24 h à 700°C en four de traitement thermique AET.

- c. Traitements thermiques de quantification de la cristallisation dans le cas d'un scénario de refroidissement à cœur de conteneur (refroidissement lent) :

A l'issue de l'élaboration des verres, et ce que ce soit dans le cadre du procédé pot-chaud ou du creuset froid, le verre est coulé dans des conteneurs. Le verre subit alors un refroidissement lent. La température du verre localisé au cœur de conteneur (soit les conditions de

refroidissement les plus pénalisantes en termes de cristallisation) passe d'environ 1200°C à 520°C en environ 14 h [1]. Voir Figure 19 (issue de [1] d'après [7]).

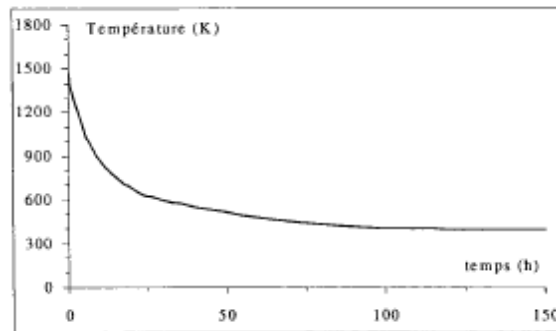


Figure 19 : Scénario de refroidissement d'un colis de déchets vitrifié à cœur de conteneur.

Ainsi, une pastille de verre C (recuit de 550°C pendant 6h) et quelques grains de fritte de démarrage de type S sont introduits dans deux coupelles de platine. Ces deux coupelles de platine sont introduites dans le four de traitement thermique AET préchauffé à une température proche de 800°C. Le four est ensuite programmé pour se placer à une température de palier de 1225°C (atteinte en quelques minutes). Le verre est maintenu à cette température pendant ~15 minutes. Puis, le programme impose une descente lente en température aux deux échantillons. Ainsi, la température au sein du four passe de 1225°C à 520°C en 14 h (rampe de descente en température de 50°C.h⁻¹). Pour finir, les échantillons subissent une trempe à l'air. Les résultats de cette expérimentation montrent que le verre n'est pas cristallisé à l'issue de ce type de traitement (aucun cristal observé au sein du verre). Ainsi, nous ne reparlerons pas de cette expérimentation dans la suite de cette étude.

Ce traitement thermique est illustré sur la Figure 20 .

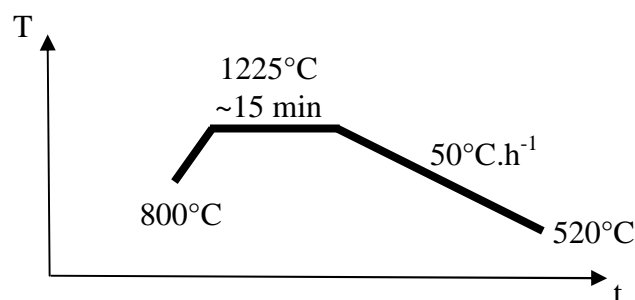


Figure 20 : schéma du traitement thermique appliqué à des échantillons de verre de type C et S représentatif d'un scénario de refroidissement « à cœur de conteneur »

3.3 Traitements thermiques avec gradient thermique

Afin d'étudier la cristallisation des verres dans les conditions expérimentales particulières du procédé creuset froid (gradient thermique), deux montages expérimentaux ont été mis en œuvre :

- Le premier permet d'étudier la cristallisation dans un gradient thermique vertical (environ 1000°C sur 5 cm) en régime supposé stable (pas de convection),

- Le second permet d'étudier la cristallisation dans un gradient thermique horizontal concentré (environ 1000°C sur 1 cm) et probablement avec de la convection (proche des conditions du creuset froid industriel).

L'objet de cette sous partie est donc de présenter ces deux montages expérimentaux.

a. Traitements thermiques sur le four à gradient thermique vertical

Le premier montage expérimental permettant d'étudier la cristallisation sous gradient thermique est un four à gradient thermique vertical. Ce four est un appareil dont le but premier est de permettre la mesure de la conductivité thermique [10] d'un verre dans une gamme de température comprise entre 850°C et 1200°C [8][9]. Un schéma de ce montage expérimental est donné sur la Figure 21[8].

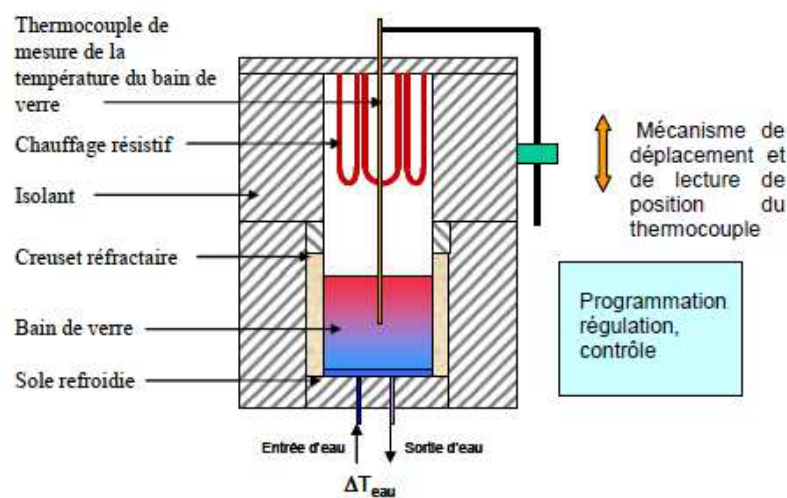


Figure 21 : Schéma de principe du four à gradient thermique vertical. Issue de [8].

Dans le cadre de ce montage expérimental, le verre à traité est placé dans un cylindre creux de Promold (céramique industrielle à base de Zircone produite par la société Savoie Réfractaires). Ce creuset est ensuite mis en place dans le four. Le verre vient directement en contact d'une sole en cuivre, refroidie par circulation d'eau. Les résistances chauffantes sont situées au-dessus du creuset. L'ensemble de ces éléments est situé dans un caisson constitué de réfractaires. Ainsi, il est supposé que les seules pertes thermiques du montage expérimental proviennent de la sole, et donc qu'un flux thermique unidirectionnel s'établit verticalement entre les résistances et la sole.

Un thermocouple amovible est inséré dans le four par un orifice situé dans la partie supérieure du four. La distance entre le thermocouple et la sole refroidie est réglée à l'aide d'une crémaillère située sur un des côtés du four. Ce thermocouple amovible permet de mesurer la température en différentes positions du creuset lors d'un traitement thermique. Ces mesures devraient permettre, en théorie, de calculer la valeur du gradient thermique lors d'une expérimentation. Néanmoins, nous verrons dans le Chapitre 5 que la variation de la viscosité du verre en fonction de la température rend l'opération délicate.

Le scénario thermique typique (voir Figure 22) d'une telle expérimentation consiste à effectuer une rampe en température de 1.7 °C.min⁻¹ (afin de ne pas risquer d'endommager les

réfractaires) pour atteindre 1300°C (la température effective au niveau du bain de verre est alors de l'ordre de 1100°C). Cette température est alors atteinte en environ 13h. Ensuite, cette température est maintenue pendant la durée de traitement thermique souhaitée. Enfin, à l'issue de ce palier, une descente en température de 3.5 °C.min⁻¹ est appliquée (la circulation en eau dans la sole est maintenue). Ainsi, la durée nécessaire pour atteindre la température ambiante est d'environ 6h.

A l'issue de l'expérimentation, le creuset est extrait et le bloc de verre est alors solidaire de ce dernier. L'histoire thermique est résumée sur la Figure 22.

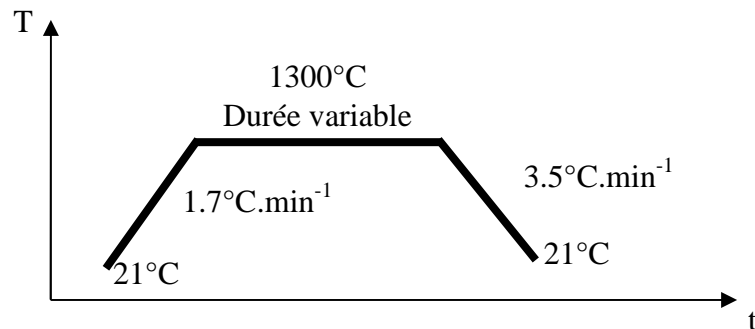


Figure 22 : Scénario thermique réalisé sur le montage de four à gradient thermique vertical.

Afin de faire varier le gradient thermique imposé au verre, il est possible de :

- Faire varier la masse de verre. En effet, la diminution de la masse de verre induit une augmentation de l'intensité du gradient thermique (du fait de la diminution de l'épaisseur de verre entre la zone froide et les résistances). Dans le cadre de cette étude, des expérimentations ont été réalisées avec 337 g, 800 g et 1500 g de verre.
- Faire varier la distance entre la sole et les résistances. Plus la sole est basse, plus l'intensité du gradient thermique est faible. Dans cette étude, deux positions ont été utilisées (Haute ou Basse).

Comme pour les traitements thermiques isothermes, les traitements thermiques réalisés dans ce four ont été conduits :

- Sur la fritte commerciale brute dans le cas du verre S,
- Sur des monolithes dans le cas du verre C (plusieurs monolithes de quelques cm³)

Le fait que le montage expérimental nous oblige à effectuer une montée en température de 1.7°C.min⁻¹ et une descente en température de 3.5°C.min⁻¹ implique la présence d'une certaine inertie thermique, et réduit donc fortement les possibilités de réaliser des traitements thermiques dont la durée est inférieure à 10h. Cependant, en termes de croissance cristalline, nous pouvons supposer que l'impact de la montée et de la descente en température devient négligeable lorsque la durée de traitement thermique est très longue. Afin de pouvoir négliger les durées de montée ou de descente en température, les expérimentations réalisées sur ce montage sont systématiquement supérieures à 10heures.

Les paramètres des expérimentations réalisées sur le montage de four à gradient thermique vertical sont donnés dans le Tableau 9.

N° de l'expérimentation	Type de verre	Masse de verre (g)	Position de la sole	Etat initial du verre	Durée de palier
1	C	800g	Haute	Morceaux	65h
2	C	337g	Haute	Morceaux	65h
3	C	1500g	Basse	Morceaux	65h
4	S	800g	Haute	Fritte	100h
5	S	800g	Haute	Fritte	65h

Tableau 9 : Expérimentations réalisées à l'aide du four à gradient thermique vertical.

Du fait de la quantité de moyens nécessaires à la mise en œuvre de ces expérimentations, il a été nécessaire de bien choisir les expérimentations à réaliser sur ce montage.

Le choix des différents paramètres s'explique de la manière suivante :

- 800 g de verre correspond à un creuset totalement rempli de verre. 340 g correspond à environ un demi-creuset.
- La durée de 65 h a été privilégiée car elle permet la comparaison des résultats avec les expérimentations réalisées en isotherme pour la même durée. De plus, les essais technologiques en creuset froid sur le prototype industriel d'une semaine équivalent à environ 65 h de traitement thermique effectif. Ainsi, cette durée permet la comparaison des résultats issus des expérimentations sous gradient thermique avec certains essais technologiques.
- Une expérimentation de 100 h sur la fritte S a été réalisée afin d'étudier la cristallisation de la fritte de verre S pour une longue durée.
- Enfin, seule une expérimentation a été réalisée pour une faible masse de verre. Ceci s'explique par le fait que lors de cette expérimentation le verre s'est collé à la sole. Il a donc été décidé de ne pas réitérer une expérience similaire.

Nous verrons dans le Chapitre 5 que les amplitudes des gradients thermiques obtenus à l'aide de ce montage peuvent être plus faibles que ceux obtenus à l'échelle industrielle. Ainsi, il a été nécessaire de mettre en place un autre montage expérimental afin de tenter de réaliser un traitement thermique sous un gradient plus concentré.

b. Traitements thermiques sur le four à gradient thermique horizontal

Afin d'effectuer des expérimentations sous des gradients thermiques plus proche de ceux rencontrés dans le procédé industriel ($\sim 1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$), nous avons mis en place un second dispositif innovant mettant en jeu un gradient thermique horizontal dont l'amplitude est plus importante que pour le précédent montage.

Ce dispositif repose sur un four à passage de courant. Un barreau creux (en acier) refroidi par circulation d'eau ($\sim 100 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, le débit est contrôlé) est introduit dans le bain de verre. Ce barreau de verre refroidit localement le verre à son contact. Ainsi, un gradient thermique horizontal est appliqué au verre selon une direction perpendiculaire à celle de la paroi du barreau. Une photographie et un schéma du montage expérimental sont représentés sur la Figure 23.

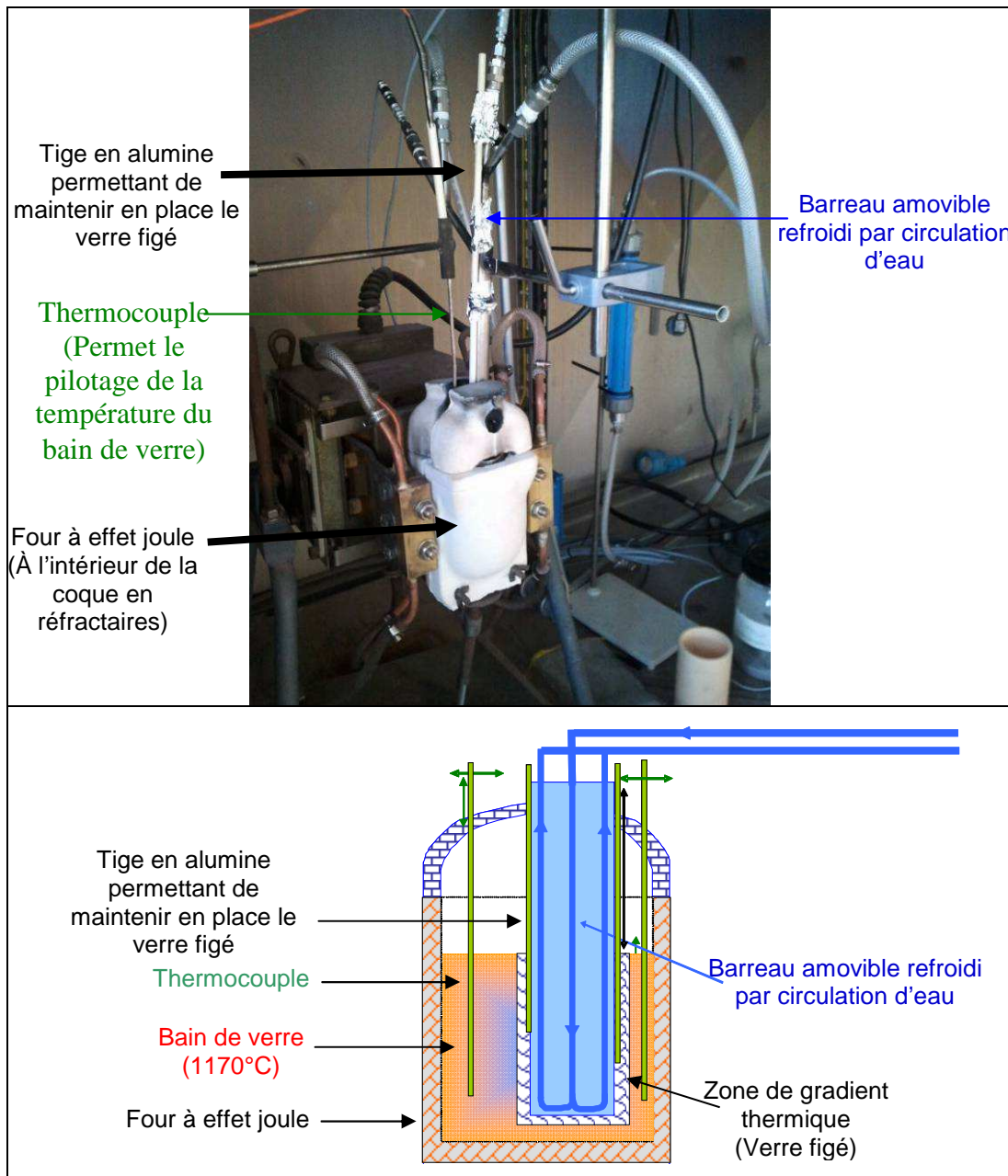


Figure 23 : Photographie (haut) et schéma (bas) du montage expérimental permettant de réaliser des expérimentations sous gradient thermique horizontal.

Le barreau est introduit dans le creuset à froid. Une tige en alumine est maintenue au contact du barreau à l'aide de bagues Serflex™. Cette tige permet de maintenir en place la gangue de verre figée autour du barreau lors de son extraction en fin d'expérience. Ensuite, le creuset est rempli à ras bords de fritte de verre de type S.

Par la suite, la vanne contrôlant l'arrivée d'eau du barreau amovible est ouverte et le thermocouple de mesure de la température du bain de verre est introduit dans le creuset. Puis, la chauffe est lancée. La température de consigne est de 1170°C, et cette dernière est atteinte après environ 40 minutes (et reste stable pendant toute la durée de l'expérience). Deux photographies de la surface du creuset sont données sur la Figure 24.



Figure 24 : Four à gradient thermique horizontal. Gauche : avant que la fritte de verre de type S ne soit fondue. Droite : 15 minutes plus tard.

Entre le moment où la chauffe est lancée et celui où la température de palier de 1170°C est atteinte, la fritte fond progressivement à une certaine distance du barreau métallique. Cependant, au contact du barreau, la fritte demeure infondue et conserve donc sa forme de paillette. Il n'est pas possible de mesurer l'évolution de la température le long du barreau, mais le fait qu'on retrouve de la fritte infondue le long de la paroi démontre que la température est inférieure à la température de transition vitreuse ($511 \pm 6^{\circ}\text{C}$), et donc qu'il y a bien établissement d'une zone de gradient thermique horizontal.

La fonte de la fritte de verre induit une diminution du volume de la matière présente au sein du creuset. Ainsi, il est nécessaire de procéder à 2 incorporations supplémentaires entre le moment où la chauffe est lancée et celui où la température de palier est atteinte, et ce afin de totalement remplir le creuset. Ces incorporations sont réalisées 10 et 30 minutes après le lancement de l'expérimentation.

L'expérimentation est laissée en l'état pendant la durée du palier sans qu'il soit nécessaire d'intervenir (l'expérimentation doit être surveillée pour pouvoir agir en cas de perte du débit d'eau ou de fuite). Deux expérimentations préliminaires de 2 et 6 h ont été réalisées pour mettre en place le montage. Les résultats qui seront présentés dans le chapitre 5 de cette thèse proviennent d'une expérimentation de **30h**.

L'arrêt de l'expérimentation est le point délicat de ce montage expérimental. En effet, tout l'enjeu consiste à récupérer la couche de verre figé en périphérie du barreau. Le principal défi étant que ce dernier doit être retiré du creuset avant que le verre ne soit totalement figé. Afin d'accomplir cette tâche, la chauffe du four est coupée. Ensuite, et il est nécessaire d'aller très vite, le barreau amovible est sorti du four en lui faisant subir une translation verticale. En parallèle, le verre resté dans le creuset est coulé sur plaque dans un autre bac en acier. Cette opération est assez complexe et dangereuse, elle doit donc être réalisée par au moins 4 personnes en tenue de vulcanologue.

L'apparence de la zone de verre figée (récupérée le long du barreau amovible), provenant de l'expérimentation réalisée sur de la fritte de verre de type S pour une durée de 30h, est montrée sur la Figure 25.



Figure 25 : Verre figé le long du barreau amovible (à l'issue de l'expérimentation de 30 h sur de la fritte de type S).

Afin de collecter la zone de verre figée (à partir du barreau ayant été extrait du creuset), il suffit de la tapoter avec un marteau pour fracturer le verre. Les morceaux peuvent alors être collectés. Ils sont suffisamment gros pour permettre une reconstruction sommaire de la forme de la gangue. Ce qui permet de savoir d'où provient quel morceau et donc d'effectuer des analyses sur du verre situé le plus loin possible de la tige en alumine (pour éviter les pollutions liées à cette dernière).

Du fait de la complexité de la mise en place de ce type d'expérimentation, une seule expérimentation d'une durée de 30 h a été réalisée. De plus, seul le verre de type S a été traité de cette manière. En effet, il n'est pas possible d'utiliser l'agitateur mécanique dans cette expérimentation (du fait d'un problème d'encombrement). De ce fait, les platinoïdes risqueraient de sédimenter en fond de creuset et de réagir avec le platine du creuset, ce que l'on souhaite éviter.

Ainsi, seuls les résultats issus d'une expérimentation de 30 h sur de la fritte de verre de type S seront présentés dans le chapitre 5 de cette thèse.

4. Caractérisation des échantillons

Dans cette partie, nous donnons l'ensemble des protocoles nécessaires à la préparation des échantillons en vue de leur analyse (uniquement dans le cas où les caractérisations sont réalisées au laboratoire). Une brève explication concernant le type d'information apportée par chaque technique d'analyse est donnée.

4.1 Caractérisation de la structure, de la composition du verre et des phases cristallines

L'objectif de ce type d'analyse est d'apporter des informations sur l'état initial du verre, l'impact de la cristallisation sur le verre résiduel (à l'issue d'un traitement thermique de cristallisation) et la nature (maille cristalline, stœchiométrie) des phases cristallisées. Il ne s'agit pas du but premier de cette thèse (le lecteur s'intéressant particulièrement à ce sujet pourra trouver plus d'informations dans [2][4][11][12][13])

a. Diffraction des rayons X

Il y a plusieurs raisons pour effectuer des caractérisations d'échantillons par diffraction des rayons X (DRX) [14] :

- Déterminer ou non la présence de cristallisation au sein d'un verre ayant été élaboré, bien qu'il soit nécessaire de valider l'observation à l'aide d'une autre technique expérimentale lorsqu'aucune cristallisation n'est observée dans un échantillon par DRX (car le signal mesuré est sensible au temps de comptage).
- Déterminer la structure d'une phase cristalline. La réalisation de cet objectif nécessite de connaître, au préalable, les éléments présents dans la phase cristalline (information pouvant être obtenue par analyse EDX, cf. sous partie b).

L'échantillon de verre à analyser par DRX doit être broyé (un simple broyage manuel dans un mortier en Agathe est suffisant)

Les analyses DRX réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées sur un Panalytical X'Pert MPD Pro en géométrie dite de Bragg-Brentano [14], équipé d'un détecteur X'celerator. Une anticathode de cuivre a été utilisée (longueur d'onde $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). La durée de chaque acquisition était de 1 h 30 au total pour une gamme d'acquisition comprise entre 10 et 90 °.

Le traitement des diffractogrammes a été réalisé à l'aide du logiciel Eva (et de sa base de données de phases cristallines).

b. Caractérisation chimique via la microanalyse X par sonde électronique

Le bombardement électronique d'un matériau peut conduire à l'ionisation d'un atome [15] [16] (départ d'un électron d'une couche électronique). De ce fait, un électron situé sur une des couches électroniques situées à une énergie plus élevée que celle de l'électron qui a été éjecté va se désexciter. L'énergie dissipée par la désexcitation de cet électron va émettre un photon X de longueur d'onde et d'énergie propre. En pratique, plusieurs atomes sont ionisés en même temps (ou presque), de ce fait le rayonnement X émis par le matériau sous faisceau d'électrons est polychromatique. L'enjeu consiste donc à séparer les contributions des différents photons X, qui sont caractéristiques des atomes présents dans le matériau.

Cette tâche peut être accomplie de deux manières :

- L'analyse de la dispersion en énergie des rayons X, qui consiste à discriminer les photons X en fonction de leur énergie (on parle alors d'analyse EDX ou EDS pour *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*). Dans ce cas, le détecteur est un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon X.
- L'analyse de la dispersion en longueur d'onde des rayons X, qui consiste à discriminer les photons X en fonction de leur longueur d'onde (on parle alors de WDS ou WDX pour *Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry*). Dans ce cas, les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal.

La première méthode (EDX) est souvent couplée aux microscopes électroniques à balayage. La deuxième méthode (WDX) est également connue sous le nom de « microsonde de Castaing ».

Dans le cadre de cette étude :

- l'analyse EDX a été utilisée afin de déterminer les éléments qui constituent les phases cristallines présentes dans les verres étudiés (analyse qualitative). Ces analyses ont été

réalisées à l'aide d'un détecteur Oxford sur un MEB Zeiss Supra 55. Des analyses EDX ont aussi été réalisées à l'aide d'un TEM conventionnel et d'un STEM.

- L'analyse WDX a été utilisée afin de déterminer la composition chimique à la fois des cristaux et de la matrice vitreuse, en particulier dans le voisinage des cristaux (analyse quantitative). Ces analyses ont été réalisées par S. Poissonnet du laboratoire DMN/SRMP (CEA de Saclay), à l'aide d'une microsonde Cameca SX 50. L'acquisition de données quantitatives nécessite un étalonnage de l'appareil à l'aide de références. Les témoins utilisés à cet effet sont présentés dans le Tableau 10. Le DMN/SRMP ne disposant pas de témoins relatifs aux terres Eu, Sm et Gd, il n'a malheureusement pas été possible de déterminer la teneur de ces éléments dans la matrice vitreuse ainsi que dans les cristaux.

Elément chimique	Témoin utilisé
B	BN
Na, Al, Si	Albite
Ca	Rhodonite
Fe, Co, Ni, Zr	Métaux purs
Zn	ZnS
Nd	NdF ₃

Tableau 10 : Liste des témoins utilisés afin d'étalonner la microsonde.

Ces deux types d'analyses sont réalisés sur des sections polies (cf partie 4.2 pour la préparation).

c. Analyses à l'échelle nanoscopique via la Microscopie électronique en transmission (TEM) :

Les objectifs des analyses en microscopie électronique en transmission [17] sont :

- 1) d'étudier la structure du verre élaboré (avant et après le recuit) à l'échelle nanoscopique, notamment pour constater la présence (ou non) d'une séparation de phases,
- 2) d'étudier les interfaces verre/cristaux, afin de mettre en évidence d'éventuels gradients de concentration à proximité de cette interface,
- 3) d'indexer les faces cristallines apparentes des cristaux à l'aide de la diffraction des électrons.

Pour le premier point, un TEM conventionnel de type Phillips CM 20 (équipé d'un détecteur EDX de la marque Oxford) a été utilisé par Mathieu Allix du (CEMHTI d'Orléans). Les échantillons de verre ont été broyés manuellement dans une solution d'éthanol. Une goutte de cette solution a été déposée sur une grille de carbone « métallisée » au carbone.

Le second point nécessite la réalisation de profils EDX. La réalisation d'un profil EDX consiste à réaliser une série de pointés EDX sur une certaine distance au sein d'un matériau afin d'étudier l'évolution de la concentration en éléments le long de ce dernier.

Or, les MET conventionnels ne permettent pas de balayer l'échantillon avec le faisceau d'électrons. Ainsi, le second point a été réalisé par Martianne Cabié au laboratoire CP2M (université Aix-Marseille) sur un MET de type Tecnai G2, pouvant fonctionner en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Le signal mesuré en EDX dépendant

de l'épaisseur de l'échantillon étudié, il a été nécessaire de travailler sur une lame mince d'épaisseur contrôlée (~100 nm). Ces lames minces ont été réalisées par Martianne Cabié à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) de type Phillips FIB 200 TEM. L'indexation des faces cristallines (3^{ème} objectif des analyses MET) a été réalisée avec le même MET.

d. Observations en Microscopie optique

Des caractérisations en microscopie optique [18] peuvent être réalisées sur des échantillons cristallisés ou non. Ces caractérisations ont principalement pour objectifs :

- 1) de vérifier le bon polissage d'un échantillon destiné à être analysé au MEB,
- 2) de rapidement constater la présence ou non de cristaux dans un échantillon donné
- 3) d'observer des cristaux dans le volume de l'échantillon.

Les observations en microscopie optique peuvent être réalisées en lumière réfléchie (seule la surface de l'échantillon est observée) ou en lumière transmise (toute l'épaisseur de l'échantillon est alors observée). Dans les deux cas, il est recommandé de travailler sur des surfaces planes polies (voir préparation des sections polies §4.2a). Les observations en lumière transmise nécessitent l'utilisation de lames minces, en particulier dans le cas de verres absorbant fortement la lumière visible. C'est précisément le cas de nos verres, qui contiennent de nombreux éléments présentant des bandes d'absorption dans le domaine du visible (Fe, Ni, Co,...).

Les microscopes utilisés sont de type Olympus BX51M (lumière réfléchie) et Olympus BX60 (lumière réfléchie et lumière transmise). Ces deux appareils sont équipés de cameras CCD, permettant la sauvegarde d'images.

4.2 Caractérisation microstructurale par la microscopie électronique à balayage

L'imagerie par MEB constitue le cœur de cette étude, puisqu'il s'agit de la technique retenue pour étudier la cristallisation dans nos échantillons. Cette technique présente en effet plusieurs avantages particulièrement intéressants pour la problématique de cette thèse :

- 4) Possibilité de mettre en évidence des distributions de cristaux hétérogènes
- 5) Possibilité de mettre en évidence une éventuelle organisation particulière des cristaux (direction préférentielle des cristaux, agglomération de cristaux de différentes natures)
- 6) La limite de détection est de l'ordre du micromètre.

Le Microscope Electronique à Balayage est basé sur le principe de l'interaction rayonnement-matière. C'est une technique de microscopie électronique qui permet d'acquérir des images de la surface d'un échantillon à haute résolution (jusqu'à 1 nm dans certaines conditions). En fonction du rayonnement analysé, le contraste obtenu sur l'image est caractéristique soit d'un contraste chimique, soit d'un contraste topologique.

Le principe de la microscopie électronique à balayage [15] consiste à focaliser un faisceau d'électrons (appelés « électrons primaires »), émis par un canon à électrons, en un fin pinceau (3 à 10 nm de résolution latérale pour un MEB à filament classique, 1 nm pour les MEB à

effets de champ). Ce pinceau va ensuite être déplacé (à l'aide de bobines de balayage) sur l'échantillon de manière contrôlée, de manière à « balayer » l'échantillon avec le faisceau.

La rencontre du faisceau d'électrons avec la matière va induire une interaction électrons/matière et émettre différents signaux. L'acquisition et l'interprétation de ces signaux point par point (du fait du balayage) va permettre la construction d'une image de l'échantillon.

Les électrons primaires peuvent être émis soit en chauffant un filament (2800 K) par passage de courant (typiquement un filament de tungstène), soit en arrachant directement les électrons d'une pointe de LaB₆ (dite « froide ») grâce à l'application d'un champ électrique. En fait, une troisième méthode existe, il s'agit des pointes à **effet Schottky** [15], qui consiste à appliquer un champ électrique à une pointe de tungstène recouverte d'oxyde de zirconium chauffée à 1800 K. Les canons à effet de champ présentent en général comme intérêt de permettre l'accès à des résolutions élevées (jusqu'à 1 nm), d'avoir une longue durée de vie (plus de 2000 heures, contre quelques dizaines pour un filament de tungstène) et de permettre de travailler à des tensions d'accélération basses (quelques centaines de volt).

Le détail de la nature des interactions entre les électrons et la matière, ou le détail des détecteurs employés, ne sera pas présenté ici. Néanmoins, les principaux signaux émis et détectés dans la plupart des MEB sont les suivants :

- Les **électrons secondaires**, électrons de faible énergie (<50 eV, par convention [15]). Il s'agit d'électrons issus d'interactions quasiment inélastiques entre les électrons primaires et les électrons du matériau étudié (principalement les électrons de valence). Ce signal donne une information sur la topographie de l'échantillon. Etant donné que la grande partie des électrons secondaires est issue de l'interaction entre les électrons primaires et la surface de l'échantillon, la résolution maximale qu'il est possible d'atteindre est proche de la taille du faisceau incident (jusqu'à 3 à 10 nm pour un MEB conventionnel, 1 nm pour un MEB à effet de champ. Il convient de noter qu'il s'agit d'une résolution maximale et que, dans la pratique la résolution est souvent moins bonne).
- Les **électrons rétrodiffusés**, électrons dont l'énergie est proche de celle des électrons du faisceau incident (électrons primaires), c'est-à-dire de l'ordre de qq keV [15]. Ils sont issus d'interactions quasi élastiques (quasiment pas de perte d'énergie) entre les électrons primaires et les noyaux des atomes du matériau étudié. Le nombre d'électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique des atomes du matériau étudié (plus les numéros atomiques sont élevés, plus le nombre est élevé). De ce fait, le signal donne une information sur la composition chimique du matériau étudié. Le signal étant aussi sensible à la topographie de l'échantillon, il est nécessaire de travailler sur un échantillon plan si l'on souhaite obtenir un contraste chimique fiable [15]. Aussi, les électrons rétrodiffusés sont issus d'une « poire d'interaction » (volume du matériau dans lequel les électrons primaires pénètrent). Cette poire d'interaction dépend du matériau considéré et des paramètres du MEB (tension d'accélération, courant traversant le filament). Néanmoins, il est usuel de considérer que la poire d'interaction est de 2 à 3 μm^3 et que la résolution des images issus des électrons rétrodiffusés est d'au maximum 1 μm . La résolution des images construites à l'aide des électrons rétrodiffusés est donc moins bonne que celle obtenue à l'aide des électrons secondaires.

- Les **photons X**, issus de la désexcitation des électrons des atomes ionisés par le faisceau d'électrons primaires (voir paragraphe 4.1.b). La discrimination des énergies de ces photons X (à l'aide d'un détecteur EDX) permet de déterminer la nature des éléments chimiques du matériau étudié. La technique est néanmoins limitée par le fait que seuls les éléments chimiques dont le numéro atomique est plus lourd que le bore peuvent être détectés par EDX. De plus, seules les bandes (des électrons) dont l'énergie est inférieure à celle de l'énergie des électrons primaires peuvent être détectés. La résolution étant dépendante de l'énergie du faisceau (sur un MEB conventionnel), l'augmentation de l'énergie incidente va induire une diminution de la résolution de l'image.

Dans le cadre de cette étude, nous souhaitons quantifier la cristallisation présente au sein d'un échantillon de verre. Or, différentes phases cristallines peuvent apparaître simultanément dans le verre. Il est donc nécessaire de pouvoir distinguer les différentes phases cristallines. De ce fait, la construction d'images à partir de la mesure des **électrons rétrodiffusés** est privilégiée. Il serait également intéressant de travailler à partir des cartographies obtenues par EDX. Cependant, des tests comparatifs ont montré que, comparées aux images BSE, les images EDX présentaient une résolution dégradée (du fait de la nécessité d'augmenter la tension d'accélération) et un bruit important.

a. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons de verre en vue de leur observation au MEB consiste principalement à :

- aplanir et polir la surface de l'échantillon,
- métalliser la surface polie.

Cas des échantillons issus des traitements thermiques en isotherme

Dans le cas des échantillons de verre n'ayant pas subi de traitements thermiques sous gradient thermique, il n'est pas nécessaire de se préoccuper de l'orientation des échantillons. Dans ce cas, les verres sont brisés de manière à ce qu'un morceau de verre puisse être introduit dans un moule de section polie (de 25 ou 30 mm de diamètre). Ce moule est ensuite rempli de résine époxy à prise rapide (12 heures environ).

Cas des échantillons issus des traitements thermiques sous gradient de température

Dans le cas des échantillons ayant subi un traitement thermique sous gradient thermique, l'orientation des échantillons doit être prise en compte. En effet, on souhaite observer l'échantillon selon un plan de coupe parallèle à la direction du gradient thermique. De plus, le verre issu des expérimentations réalisées sur le four à gradient thermique vertical (partie 3.3.a) présente la particularité d'être solidaire de son creuset cylindrique en céramique. Il est donc nécessaire de découper ce creuset dans le sens de la longueur, puis d'en extraire des « couches » successives de verre (dont les dimensions sont suffisamment petites pour être introduites dans les moules des sections polies), et ce tout en conservant une information concernant la direction du gradient thermique et de l'ordre chronologique des couches de verre. Cette opération est illustrée sur la Figure 26.

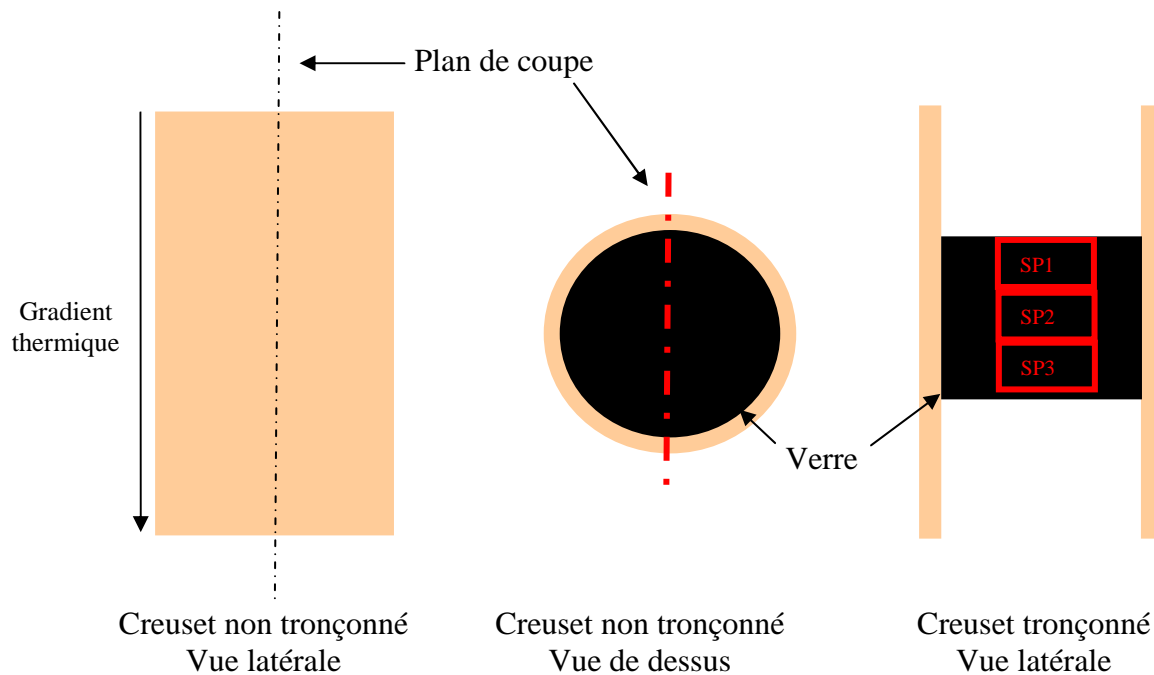


Figure 26 : Schéma illustrant la stratégie de découpe et de mise en résine des échantillons issus des expérimentations réalisées à l'aide du four à gradient thermique vertical. SP signifie « Section polie ».

Un soin tout particulier doit être apporté de manière à ne pas perdre l'orientation de l'échantillon, une fois sorti du creuset et fixé dans la résine.

Le nombre de sections polies nécessaires au conditionnement d'une expérimentation réalisée sur le four à gradient thermique vertical varie de 1 à 5. La multiplication des ruptures entre deux échantillons de verre d'une expérimentation peut être source d'erreur. Néanmoins, dans la plupart des cas, l'intégralité de la bande cristallisée est contenue dans une ou deux sections polies (le maximum est de 3). Dans le cas de l'analyse d'un reliquat issu d'une expérimentation sous gradient thermique horizontal (voir paragraphe 3.3.b), l'intégralité du verre figé (dans la direction du gradient thermique) peut être contenue dans une même section polie.

Une fois la résine solidifiée, les blocs de résine contenant les échantillons sont polis à l'aide de draps de SiC de 75 μm et de 35 μm . Puis le polissage est finalisé à l'aide de deux draps avec solutions colloïdales de carbone diamant de diamètre 3 μm puis 1 μm . Les sections polies sont nettoyées au bain à ultrasons pendant quelques minutes (afin de débarrasser les échantillons d'éventuels résidus de solution colloïdale) et séchées à l'éthanol. L'échantillon peut alors être contrôlé au microscope optique afin de s'assurer de la bonne qualité du polissage.

Nos échantillons de verre étant non-conducteurs, leur observation au MEB nécessite une étape préliminaire de « métallisation ». Cette fine couche métallique à la surface de l'échantillon permettra aux électrons apportés sur l'échantillon de s'évacuer vers une masse, évitant ainsi des phénomènes d'accumulation d'électrons (aussi appelé « phénomène de charge ») qui empêcheraient toute analyse.

Cette étape consiste à venir pulvériser un film de carbone conducteur en surface de l'échantillon. Il est aussi possible de métalliser au platine ou à l'or, mais cela n'est recommandé que dans le cas où seule de l'imagerie est réalisée. En effet, les raies EDX du platine ou de l'or risquent de recouvrir les raies de certains éléments trouvés présents dans nos échantillons (notamment le phosphore). Le carbone n'étant pas présent dans nos échantillons, il n'y a pas de risque de confusion liée à l'utilisation de cet élément.

b. Appareil utilisé et paramètres d'acquisition

Dans le cadre de cette étude, le MEB utilisé est un Zeiss supra 55 couplé à un détecteur EDX de la marque Oxford. Le canon à électron de ce MEB est basé sur une pointe à effet Schottky. L'objectif étant de quantifier la cristallisation dans une matrice vitreuse grâce à l'analyse d'images, une stratégie d'acquisition particulière a été définie.

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le paragraphe 4.2.a, plusieurs phases cristallines sont susceptibles d'apparaître simultanément au sein des verres étudiés. De ce fait, il est nécessaire de pouvoir différencier les différentes phases cristallines. Etant donné que **les électrons rétrodiffusés** permettent de construire des images présentant un contraste chimique, ce signal a été sélectionné.

Les paramètres d'acquisition sont donnés dans le Tableau 11.

Type de signal	Distance de travail (mm) ⁶	Tension d'accélération (KeV)	Grandissement utilisé	Dimensions du champ meb (µm*µm)	Résolution de l'image (pixel * pixel)
Electrons rétrodiffusés	6.8	15	2000	148 * 111	600 * 450

Tableau 11 : Paramètres d'acquisition du MEB de type Zeiss supra 55.

L'utilisation des électrons rétrodiffusés pour construire l'image induit une résolution maximale de 1 µm. Le grandissement de 2000 a été choisi car il s'agit d'un bon compromis entre la surface analysée pour une acquisition et la taille des objets à analyser (cristaux). La résolution de 600 * 450 pixels compromis entre bonne résolution, durée d'acquisition et taille des images, un grand nombre d'images étant nécessaire pour chaque échantillon.

L'asservissement de la platine du MEB et de la chaîne d'acquisition par le logiciel de contrôle de l'analyseur Oxford a été activé sur cet appareil. Cela signifie qu'il est possible d'acquérir automatiquement un nombre d'images selon un schéma défini par l'utilisateur, puis de construire (par assemblage) une image globale à partir de ces dernières. On parle de raboutage des images individuelles et de mosaïques d'images. Il s'agit d'un outil puissant car cela permet d'analyser de larges surfaces avec un niveau de détail correspondant à un fort grandissement.

Pour les échantillons de verre élaborés ou ayant subi un traitement thermique en régime isotherme, l'orientation de l'échantillon n'est a priori pas importante. De ce fait, l'acquisition automatique des images est réalisée selon un motif rectangulaire, constituée de 200 images,

⁶ La distance de travail correspond à la distance entre l'échantillon et le détecteur d'électrons rétrodiffusés.

couvrant autant que possible l'ensemble de l'échantillon. Cette acquisition particulière est schématisée sur la Figure 27.

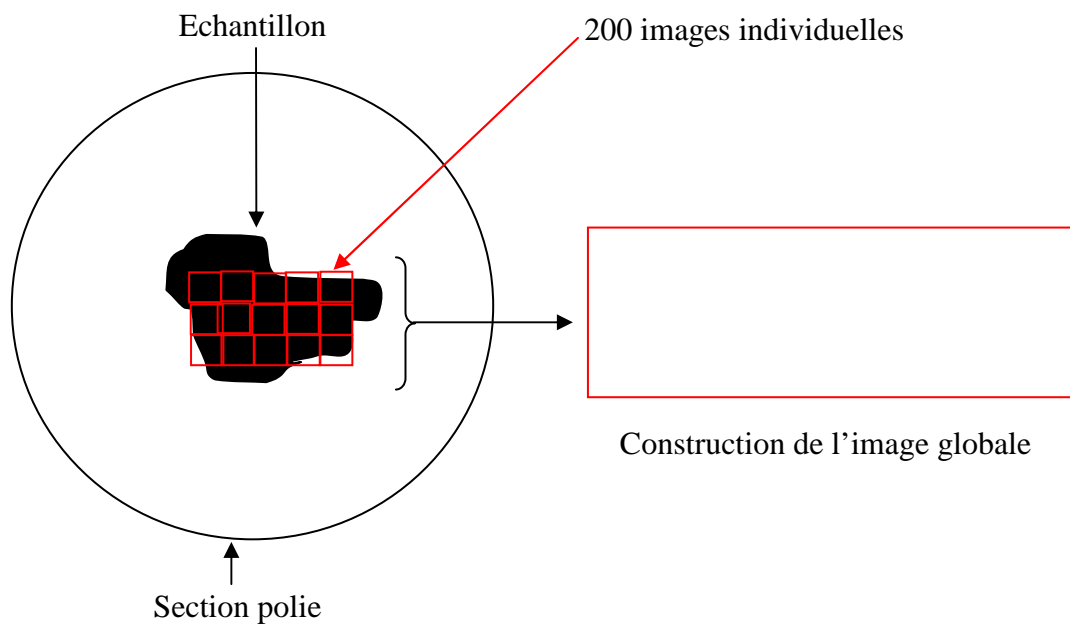


Figure 27 : Schématisation de l'acquisition d'image automatique pour un échantillon de verre élaboré ou traité thermiquement en régime isotherme.

En revanche, l'orientation de l'échantillon est particulièrement importante pour les échantillons traités sous gradient thermique (horizontal ou vertical). L'orientation des échantillons traités sous gradient thermique est clairement repérée lors de la réalisation des sections polies. Lors des acquisitions d'images MEB, il est donc important de commencer par repérer cette orientation, de manière à pouvoir, ensuite, acquérir les images selon un schéma rectangulaire, dont la longueur est parallèle à la direction du gradient thermique. Le nombre d'images par échantillon peut varier de 200 à 1000 images. Le plus important est de connaître la largeur du rectangle en termes de nombre d'images (5 ou 10 images). En effet, chaque rangée d'images (selon la largeur du rectangle) correspond à une certaine distance par rapport au bas de l'échantillon, et donc à une certaine température du gradient thermique. L'étude successive de chaque rangée d'images devrait donc donner une information sur l'évolution de la cristallisation en fonction de la température dans les échantillons traités sous gradient thermique. Afin de couvrir l'ensemble du gradient thermique, il peut être nécessaire de réaliser plusieurs mosaïques (se suivant dans l'échantillon) par échantillon afin de couvrir toute la bande cristallisée. Aussi, des mosaïques doivent être réalisées entre le point le plus froid des échantillons et le début de la bande cristallisée. Et ce afin de connaître la distance entre le point le plus froid et la bande cristallisée. Une schématisation de cette stratégie d'acquisition est donnée sur la Figure 28.

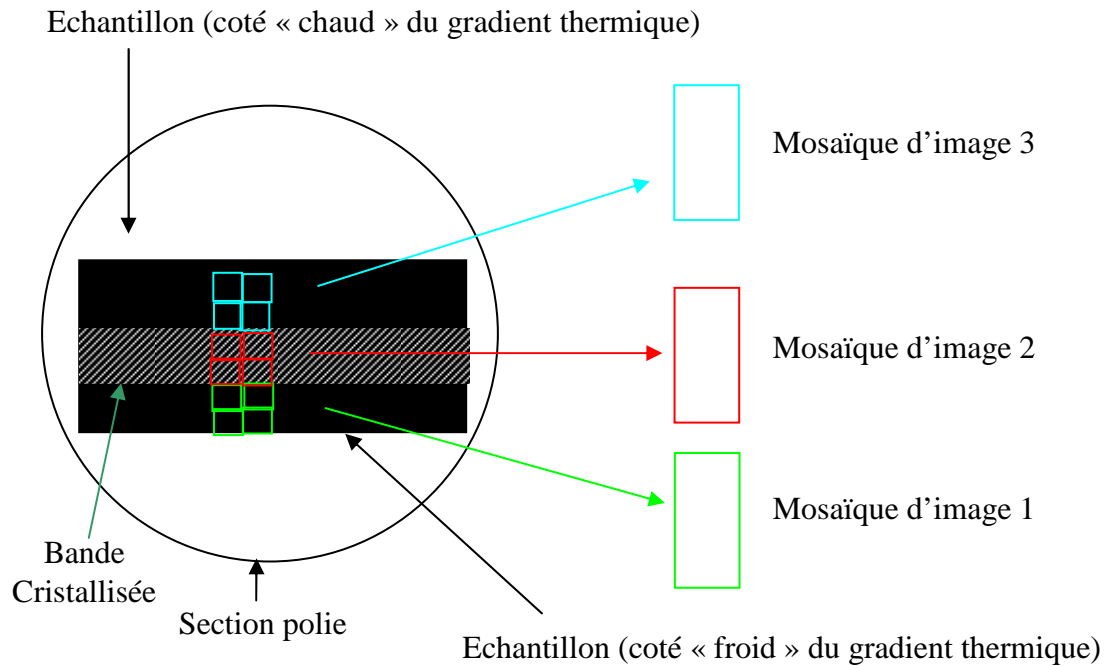


Figure 28 : Schématisation de la stratégie d'acquisition d'image automatique pour un échantillon de verre traité sous gradient thermique.

Rq : La Figure 28 schématise un échantillon dans lequel la bande cristallisée ne couvre qu'un seul échantillon (fort gradient thermique). Dans le cas où le gradient thermique est faible, la bande cristallisée peut s'étendre sur un ou plusieurs autres échantillons. Il est alors nécessaire d'appliquer le même protocole sur les différents échantillons jusqu'à atteindre la fin de la bande cristallisée.

Sur chacune des mosaïques d'images, seule la première image est enregistrée avec une échelle des longueurs. Cette particularité a pour objectif de faciliter l'opération d'analyse d'images. En théorie il ne serait même pas nécessaire d'enregistrer la première photographie avec une échelle, étant donné que toutes les photographies sont réalisées à un grandissement de 2000 et couvrent un champ de $148 \times 111 \mu\text{m}$. Néanmoins, il s'agit d'une sécurité et d'une mesure visant à faciliter l'observation des images a posteriori. Le fait de réaliser un grand nombre d'images par échantillon permet d'être représentatif de l'ensemble de l'échantillon.

Conclusion

Les compositions des verres étudiés dans le cadre de cette thèse ont été choisies de manière à être les plus représentatives possibles de la situation industrielle. Il s'agit de verres relativement complexes (12 et 31 éléments) nécessitant le suivi d'un protocole d'élaboration spécifique.

La cristallisation en isotherme a été étudiée pour des températures comprises entre 600 et 900°C et pour des durées comprises entre 1 h et 488h. Ces durées et températures devraient permettre l'acquisition de données suffisamment représentative de la cristallisation au sein des verres de type C et S. De même, l'état initial du verre (morceaux de verre S ou monolithes de verre C) a été choisi afin d'être au maximum représentatif des conditions de vitrification industrielles. Des traitements thermiques complémentaires ont été réalisés afin de préciser le comportement des verres vis-à-vis de la cristallisation.

Dans le cas des expérimentations sous gradient thermique, les traitements thermiques sont réalisés à l'aide de deux montages expérimentaux. Ces montages permettent de faire varier le gradient thermique imposé au verre : plus ou moins dilaté, et plus ou moins exposé à la convection naturelle. Les résultats issus de l'analyse des échantillons obtenus à l'aide de ces montages seront comparés avec des résultats issus de l'analyse d'échantillons de verre issus d'un essai à l'échelle industrielle afin de pouvoir sélectionner les conditions expérimentales les plus proches du procédé industriel.

Les verres font l'objet de techniques de caractérisation variées, et les échantillons traités thermiquement sont analysés à l'aide d'un MEB dont l'acquisition d'images a été automatisée pour les besoins de l'étude. Ces images sont ensuite traitées par analyse d'images, et les résultats permettent de quantifier et de suivre l'évolution de la cristallisation en fonction du temps et de la température.

Bibliographie :

- [1] X. Orhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme, thèse de doctorat de l'université de Montpellier 2 (1999).
- [2] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, thèse de doctorat de l'université Paris VI (2011).
- [3] S. Schuller, Standardisation des données de vitrification – verres type UOX2 (TC 44000 MWj/tmli) REX des ateliers de vitrification R7/T7 – Calcul des verres REX2-RTRc et REX2-UOX2b, DTCD/SCDV/2006/10.
- [4] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, thèse de doctorat de l'université Paris VI (2007).
- [5] A. Monteiro, Etude des mécanismes de réactivité chimique des précurseurs lors de l'élaboration d'un verre de confinement de déchet de haute activité. De l'expérimentation à la modélisation. Thèse de doctorat de l'université Toulouse III (2012)
- [6] V. Labe, S. Lemonnier, A. Ledoux, H. Nonnet, Q. Fabry, N. Godon, Vitrification en creuset froid des produits de fission UOX de l'usine de La Hague : Rapport de synthèse de qualification du matériau et du procédé, NT DTCD/2011/01-A.
- [7] E. Maillot, « Scénarios de refroidissement d'un conteneur de verre nominal ». Note technique 1207 70 0106, SGN.
- [8] H. Nonnet, A. Bonnetier, JL Dussossoy, S. Mure, Transfert thermique dans les bains de verre : principes théoriques et démarches expérimentales, NT DTCD/SCDV/2006/19.
- [9] H. Nonnet, S. Mure, Thermal conductivity of borosilicate glass, high temperature measurement conductivity, Poster présenté au congrès PACRIM 9 (2011) en Australie.
- [10] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, P. G. Klemens, Thermal conductivity: Nonmetallic solids, Thermophysical properties of matter, the TPRC data series volume 2, IFI/Plenum, New York - Washington (1970).
- [11] C. Mendoza, Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellite dopées en terres rares – Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires. Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard – Lyon I (2010).
- [12] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2004).
- [13] M. Magnin, Etude des processus de démixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (2009).
- [14] C. Lahanier, P. Parnière, G. Maeder, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction des rayons X, Techniques de l'ingénieur (1983).
- [15] H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage – Principe et équipement. Technique de l'ingénieur (2006).
- [16] J. Despujols, Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. Techniques de l'ingénieur (2000)

- [17] J. Thibault-Desseaux, P. Guyot, F. Louchet, J-L. Verger-Gaugry, Microscopie électronique en transmission conventionnelle et balayage en transmission. Techniques de l'ingénieur (2008)
- [18] G. Roblin, Microscopie Optique, Techniques de l'ingénieur (1999).

Chapitre 3 :
Analyse d'images

Chapitre 3 :	90
Analyse d'images	90
Introduction	92
1. Principe général de l'analyse d'images.....	92
2. Différenciation des phases cristallines	95
2.1 Quantification de phases cristallines à partir du seuillage de contraste	96
2.2 Quantification par différenciation de forme (réseaux de neurones).....	104
3. Etude de l'applicabilité des réseaux de neurones à la différenciation des cristaux.....	108
3.1 Protocole de test.....	109
3.2 Construction des bases d'apprentissage	109
3.3 Architecture du réseau	110
3.4 Test du réseau de neurones sur un seul milieu expérimental	110
3.5 Test du réseau de neurones sur plusieurs milieux expérimentaux.....	111
3.6 Impact des paramètres morphologiques sur la discrimination des cristaux	113
3.7 Conclusion	116
4. Mode opératoire pour le traitement d'analyse d'images.....	117
4.1 Objectifs du traitement des images MEB par analyse d'images	117
4.2 Outils utilisés dans le but de réaliser l'analyse d'images	118
4.3 Traitement d'analyse d'images : les différentes étapes	118
Conclusion	121
Bibliographie	122

Introduction

Dans le cadre de ce chapitre, une présentation sommaire de la science de l'analyse d'images est effectuée et la manière dont elle est appliquée à la quantification de la cristallisation au sein des verres est présentée. Etant donné que l'objectif de la thèse est surtout d'étudier la cristallisation dans les verres (traités thermiquement sous gradient thermique) et que les outils existants (tant en terme d'outils informatiques développés qu'en terme de bases théoriques mathématiques associées) permettaient de répondre aux problématiques de cette étude sans ajout supplémentaire, les algorithmes et les développements mathématiques associés liés à cette technique ne sont pas présentés dans le détail. Le lecteur intéressé par ces développements pourra satisfaire sa curiosité dans les références [1][2][3][4].

Un rappel concernant la représentation matricielle de l'image sera, dans un premier temps, effectué. Ensuite, les méthodes permettant d'effectuer une distinction entre des cristaux de différents types sur une même image seront présentées. Dans le cadre de cette thèse, deux méthodes ont été envisagées :

- la méthode par seuillage des contrastes (seuillage défini par l'utilisateur),
- la discrimination par application des réseaux de neurones.

Pour des raisons présentées dans la partie relative aux réseaux de neurones de ce chapitre (§3), la première méthode a été sélectionnée afin de quantifier la cristallisation dans le cadre de cette étude. Néanmoins, une étude de l'applicabilité de la méthode des réseaux de neurones à la différenciation des phases cristallines a été menée (étude menée dans le cadre du stage ingénieur de Marwa Sridi) et est donc présentée.

1. Principe général de l'analyse d'images

Une image numérique est une représentation en deux dimensions de la répartition spatiale d'un signal dont l'acquisition a été réalisée à l'aide d'un détecteur. Les balbutiements de cette science sont issus des premières photographies réalisées à l'aide de l'exposition d'une plaque d'iodure d'argent à la lumière et dont l'image est révélée à l'aide de vapeurs de mercure. Ce premier procédé nous vient des travaux de Niépce et de Daguerre au début du 19^{ème} siècle.

De nos jours, le signal électronique est issu d'un détecteur, sensible à un facteur physique, dont la cartographie permettra d'obtenir une image. Le signal est traité par une carte d'acquisition permettant éventuellement d'effectuer un prétraitement du signal.

Dans le cadre de cette étude, le signal est issu d'un microscope électronique à balayage ou d'un microscope optique. Dans le premier cas, l'image est construite à partir d'électrons dits **secondaires** (contraste topologique) ou **rétrodiffusés** (contraste chimique) [5]. L'image peut aussi être obtenue par analyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry), qui consiste à analyser les rayons X issus de la désexcitation des électrons des atomes dont un électron des couches inférieures aura été éjecté par collision avec un électron incident. Dans le cas de la microscopie optique, l'image est construite à l'aide d'une caméra CCD.

Une image numérique est un maillage rectangulaire segmenté à l'aide d'un certain nombre de carrés (appelés pixels). Le nombre de pixels d'une image définit la résolution. La résolution

est notée sous la forme $L \times l$ où L est le nombre de pixels sur la longueur de l'image et l le nombre de pixels sur la largeur de l'image. La situation est représentée sur la Figure 29.

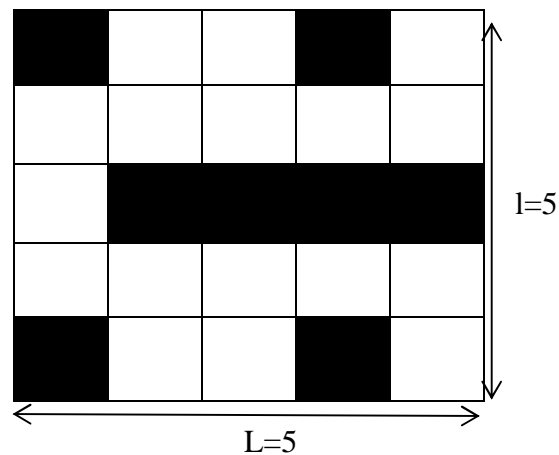


Figure 29 : Schématisation d'une image numérique.

Dans le cas de la Figure 29, nous avons une image 5×5 dont chaque pixel peut avoir une valeur égale à 0 (case noire) ou 1 (case blanche). Il est donc possible de décrire cette image par une matrice 5×5 dont la valeur des coefficients sera 0 (pixel noir) ou 1 (pixel blanc). La valeur de chaque pixel sera déterminée à l'aide de l'acquisition du signal détecté. La science de l'analyse d'images est entièrement basée sur cette représentation spatiale (matricielle) du signal [6].

De nos jours, les images numériques sont soit en couleur, soit en « niveaux de gris ».

Une image en « niveaux de gris » signifie que la valeur de chaque pixel sera codée sur un octet (c'est-à-dire 256 valeurs possibles) afin d'avoir un gradient de teinte compris entre le 0 (noir complet) et 255 (blanc).

Une image en couleur, dite « RGB », est caractérisée par des pixels dont la valeur est codée sur trois octets. Dans cette configuration, étant donné que toutes les couleurs peuvent être obtenues par une combinaison des trois couleurs (rouge, vert et bleu), la valeur du pixel est une combinaison des valeurs des trois couleurs. L'image est donc issue de la superposition de trois matrices contenant chacune les valeurs des pixels pour les couleurs rouge, vert et bleu. Cela signifie aussi qu'une image couleur codée sur trois octets sera trois fois plus volumineuse en termes de mémoire qu'une image en niveau de gris codée sur un octet.

Incidentement, l'image est donc construite à partir de la répartition spatiale des valeurs des pixels. La Figure 30 représente une image d'une zone cristallisée d'un verre C (contenant des platinoïdes), obtenue en microscopie électronique à balayage par analyse des électrons rétrodiffusés.

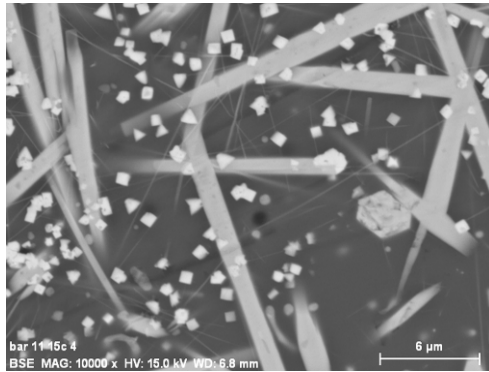


Figure 30 : Image en niveaux de gris issue de l'observation MEB en électrons rétrodiffusés d'un verre C traité à 795°C pendant 65h.

Cette image est constituée de 270000 pixels (600 pixels sur la largeur pour 450 pixels sur la hauteur). Afin de connaître les valeurs des différents pixels, on peut procéder de deux manières :

- Soit on représente l'histogramme des niveaux de gris, graphique dont l'abscisse correspond à la valeur du pixel et l'ordonnée le nombre de pixels sur l'image ayant cette valeur. Cet histogramme ne donne aucune indication sur la répartition spatiale des pixels mais permet de mettre en évidence différentes populations (cf Figure 31).
- Soit on représente un graphique en trois dimensions dont une surface correspond à la répartition spatiale du pixel sur l'image et où l'axe Z correspond à la valeur du pixel en termes de niveau de gris (cf Figure 32).

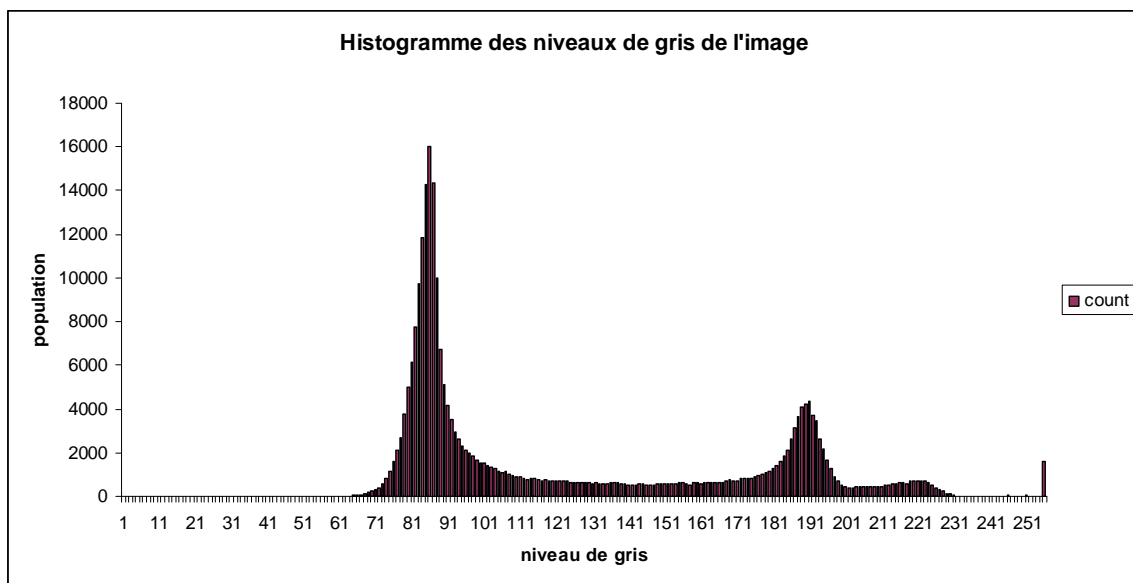


Figure 31 : Histogramme des niveaux de gris de l'image de la figure2.

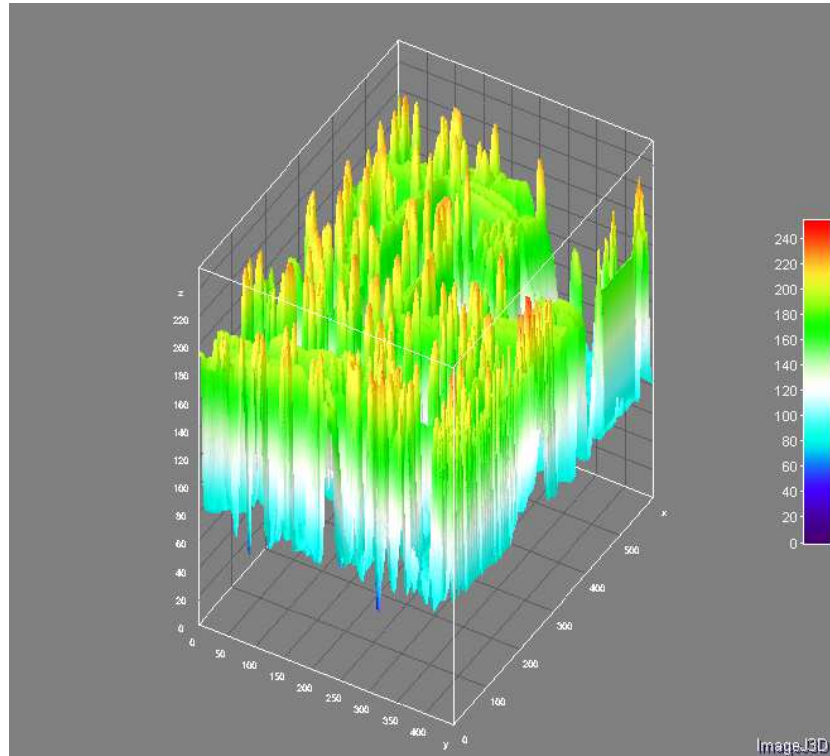


Figure 32 : Représentation 3D de l'intensité des valeurs des pixels de l'image de la Figure 30.

Ces considérations permettent d'introduire la notion de **contraste**. Le contraste C est défini comme étant la différence des intensités entre un objet dont la moyenne de la valeur des pixels est égale à I et un fond continu dont la moyenne des valeurs des intensités serait égale à I_0 [7]. L'expression du contraste est donnée par la relation (1).

$$C = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (1)$$

Avec I la valeur moyenne des pixels constitutifs d'un objet sur une image et I_0 la valeur moyenne des pixels situés à proximité de l'objet.

Dans le cas des images MEB en électrons rétrodiffusés, le contraste est lié aux variations de numéro atomique moyen dans le matériau étudié. Il s'agit donc d'un contraste chimique.

La science de l'analyse d'images consiste à effectuer des opérations sur les valeurs d'intensité de ces pixels afin d'extraire le plus d'informations de ces images.

Cependant, plusieurs phases cristallines peuvent apparaître simultanément au sein d'un verre. Il peut paraître facile à un expert de différencier les différentes phases cristallines à l'œil. Néanmoins, ce qui est facile pour l'homme ne l'est pas forcément pour la machine. Il est donc nécessaire de trouver des méthodes permettant de faire comprendre à la machine qu'il y a différentes phases cristallines distinctes au sein du verre et de faire la différence entre ces dernières.

2. Différenciation des phases cristallines

Dans le cadre de l'étude, nous souhaitons, à partir d'images, différencier les phases cristallines dans l'échantillon et en quantifier leur teneur. Ces phases cristallines sont

caractérisées par leur contraste chimique (images MEB en électrons rétrodiffusés ou cartographies X) et par leur morphologie.

Nous disposons de deux méthodes afin d'atteindre cet objectif :

- la discrimination des phases cristallines à partir des différences de contraste,
- la discrimination des phases cristallines à partir de l'ensemble des paramètres morphologiques (forme, texture).

La première méthode est applicable directement à l'aide de la plupart des logiciels d'analyse d'images du commerce, et fonctionne bien si le contraste (entre les phases) est suffisant. La seconde fait intervenir de l'algorithmie ou de l'analyse statistique et fonctionne bien dans le cas général.

Dans le cadre de cette thèse, les traitements d'analyse d'images sont mis en application à l'aide du logiciel libre ImageJ [8][9].

2.1 Quantification de phases cristallines à partir du seuillage de contraste

La quantification des phases cristallines à partir du seuillage de contraste est une méthode basée sur l'histogramme des niveaux de gris. Elle consiste d'abord à identifier et séparer les différentes phases cristallines, puis à déterminer la fraction cristalline de chacune.

L'histogramme de la Figure 31 (issue de l'image de la Figure 30) met en évidence trois populations de niveaux de gris. La population de gauche correspond au fond continu de l'image, le pic du milieu correspond aux apatites (aiguilles) de la Figure 30 et le pic de droite aux cristaux de cérianites (cubiques). Le seuillage de contraste consiste à ne prendre en compte que les niveaux de gris correspondant aux populations dont on souhaite quantifier la présence. A partir de ce seuillage il est possible de déterminer le nombre de particules correspondant à ce niveau de gris, leurs paramètres de formes et la fraction surfacique de particules correspondant à cette phase.

La mise en pratique de cette méthode impose que l'on ait un contraste suffisant entre les phases (c'est-à-dire un recouvrement minimum entre les populations de niveaux de gris mises en évidence à l'aide de l'histogramme des niveaux de gris). Cette méthode peut être utilisée soit avec des images BSE, soit avec des cartographies X.

- a. Analyse d'images réalisée sur des images MEB obtenues en électrons rétrodiffusés (BSE)

Considérons une image obtenue en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de verre C contenant des platinoïdes traité pendant 24 heures à 795°C. Une image typique d'un tel échantillon (sans barre d'échelle, afin de ne pas fausser les quantifications réalisées à l'aide de l'analyse d'images), ainsi que son histogramme des niveaux de gris, sont représentés sur la Figure 33.

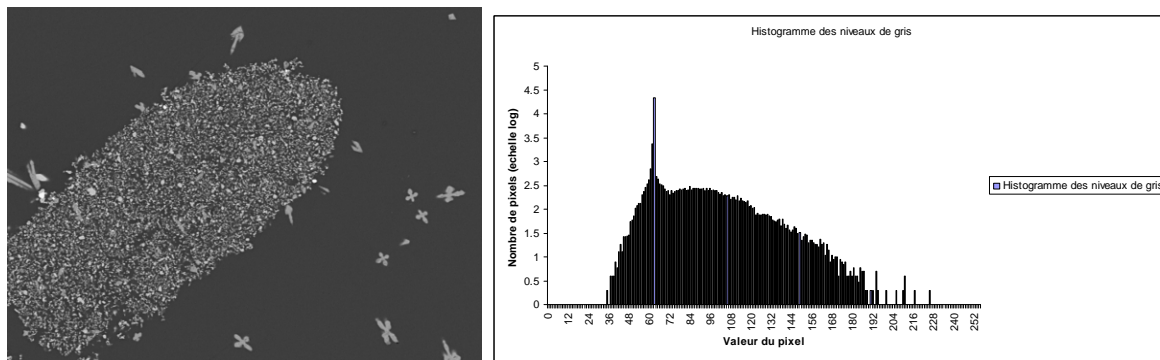


Figure 33 : Photographie étudiée et son histogramme des niveaux de gris. La largeur de l'image est de 148 μm et la barre d'échelle n'est pas représentée afin de ne pas fausser les résultats de l'analyse d'image.

La photographie met en évidence deux populations. Les croix de maltes de l'image font partie d'une phase cristalline nommée powellite (CaMoO_4) et que l'on souhaite quantifier, tandis que la phase au centre est constituée majoritairement de platinoïdes. Les platinoïdes sont des éléments insolubles de la matrice vitreuse qu'il est nécessaire de différencier des phases cristallines, mais dont la quantification n'est pas souhaitable.

Pourtant, si l'on observe l'historgramme de droite, nous n'observons qu'une seule phase. En réalité il s'agit du pic du fond continu de l'image (correspondant à la matrice vitreuse). Le nombre de pixels constituant ce fond sur cette image est tellement important que le pic le représentant occulte les pics des phases secondaires (cristaux et platinoïdes). Ainsi, il est nécessaire d'effectuer une modification d'historgramme [10] afin de mettre en évidence les différentes phases. Cette opération consiste à « étaler » l'historgramme (et donc à jouer sur le contraste) afin de répartir les populations d'intérêt sur la gamme d'intensité comprise entre 0 et 255. L'historgramme modifié de la photographie de la Figure 33 ainsi que la représentation 3D des niveaux de gris sont donnés sur la Figure 34. Dans ce cas, l'ensemble des populations de pixels des niveaux de gris de la matrice amorphe ont pris pour valeur 0, classe ayant été exclue de la représentation de l'historgramme pour plus de clarté.

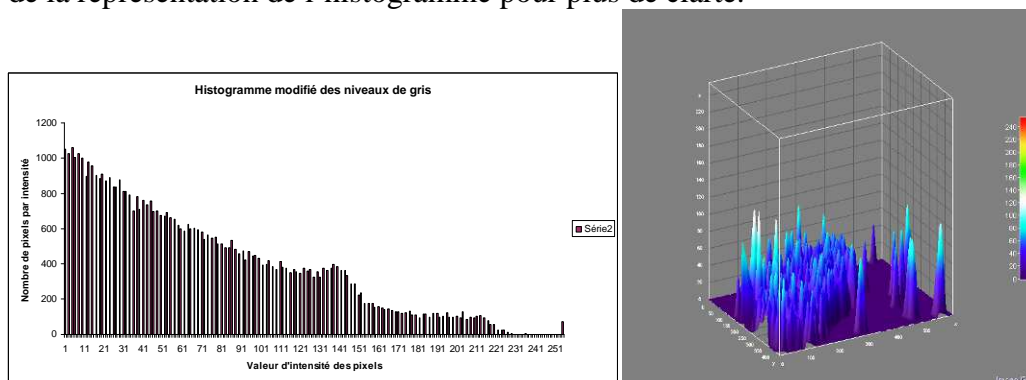


Figure 34 : Histogramme des niveaux de gris de la Figure 33 modifié et représentation 3D des niveaux de gris.

Le nouvel histogramme des niveaux de gris permet effectivement d'observer les deux populations de la photographie, bien qu'il y ait un certain recouvrement entre les deux populations. Le seuillage (sélections de la phase cristalline à l'aide du logiciel ImageJ) et la binarisation de l'image (mise à 255 de tous les pixels faisant partie de la phase cristalline et à 0 de tous les pixels n'en faisant pas partie) peuvent alors être effectués (cf. Figure 35).

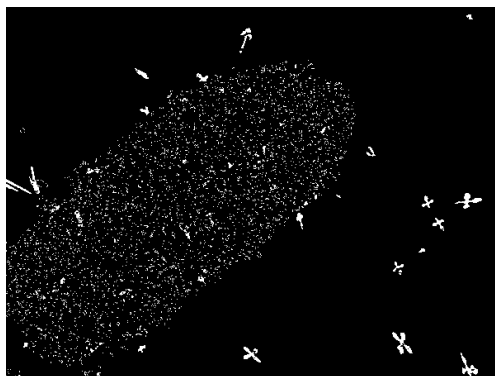


Figure 35 : Image de la Figure 30 binarisée en vue de l'analyse des particules.

Malgré ces traitements, les deux populations n'ont pas totalement été différenciées. Les platinoïdes n'ont pas totalement été supprimés par le seuillage. Ceci est le fait de recouvrements entre les populations des niveaux de gris de la powellite et celle des platinoïdes. La binarisation des images permet d'effectuer des opérations de base (**érosion** ou **dilatation**) sur les particules trouvées sur l'image. Dans le cas où les cristaux de powellite sont plus gros que les platinoïdes, il est possible de résoudre cette situation en effectuant une opération **d'ouverture**.

L'**opération d'ouverture** consiste à effectuer une **érosion** (on enlève un certain nombre de pixels blancs à un objet de l'image) suivie d'une **dilatation** (on rajoute des pixels blancs à un objet) [10]. Représentons une schématisation des opérations d'érosions et de dilatations sur la Figure 36.

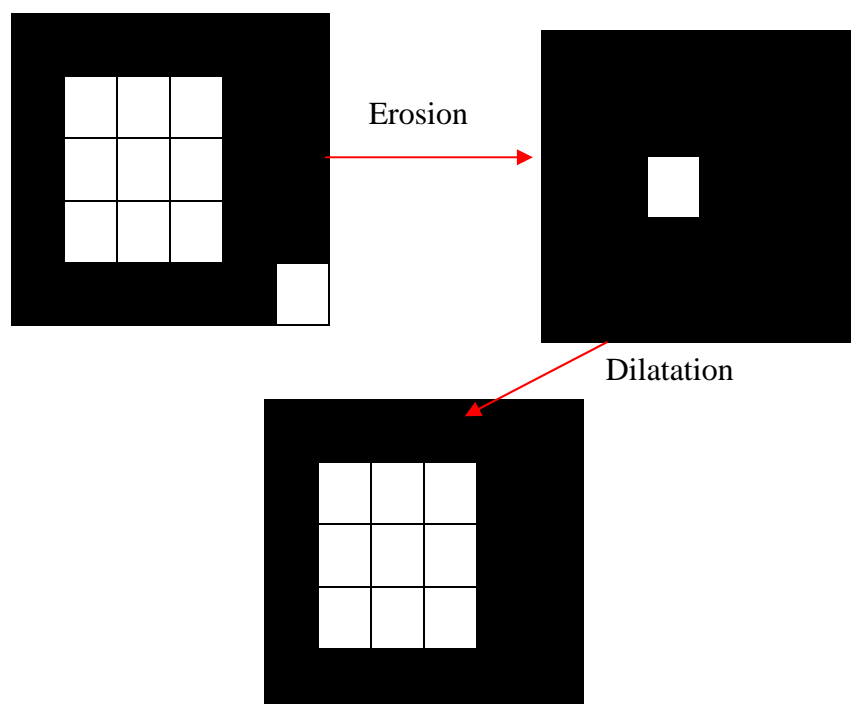


Figure 36 : Schématisation des opérations d'érosion et de dilatation.

L'opération d'érosion aura pour conséquence de supprimer les petites particules de l'image correspondant aux platinoïdes, l'opération de dilatation reconstruira les particules de powellite. Le bon fonctionnement de l'opération repose sur le fait que l'opération d'érosion

supprime complètement les pixels correspondant aux platinoïdes. L'opération de dilatation ne s'appliquant qu'aux objets étant encore présents sur l'image.

Cela explique aussi pourquoi ce type de traitement ne peut pas être appliqué lorsque les cristaux sont plus petits ou de même taille que les particules de platinoïdes (cas des courtes durées de traitements thermiques). L'image obtenue suite à l'opération d'ouverture réalisée sur l'image de la Figure 35 est donnée sur la Figure 37.

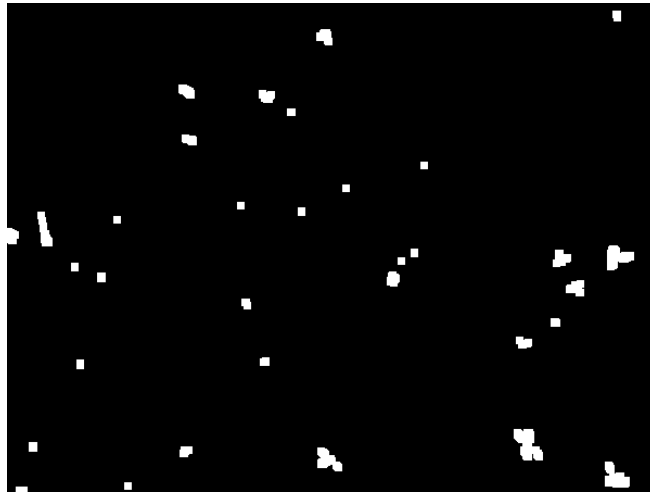


Figure 37 : Image binarisée ayant subi l'opération d'ouverture.

Dans la pratique, il est aussi possible de s'affranchir des platinoïdes résiduels en appliquant un filtre médian 3*3 (chaque pixel de l'image est remplacé par la valeur médiane des 8 pixels qui lui sont contigus) [11][12].

Après calibration de l'échelle de l'image (en effectuant une correspondance entre nombre de pixels et distance effective) et comptage du nombre de pixels blancs de l'image, il est possible de déterminer l'aire occupée par la phase cristalline à quantifier. Le taux de fraction surfacique cristalline f (compris entre 0 et 1) d'une image est défini comme étant le rapport de la surface occupée par la phase cristalline (f_c) sur l'aire totale de l'image (A) (relation (2)).

$$f = \frac{f_c}{A} \quad (2)$$

Ces particules peuvent aussi être dénombrées et l'analyse de leurs contours de manière informatique [13] permet d'en déterminer les paramètres morphologiques (aire, périmètre, porosité, circularité, diamètre de Féret, paramètres du plus petit rectangle pouvant emboîter la particule, paramètres de la plus petite ellipse pouvant contenir la particule). Les paramètres de la plus petite ellipse pouvant contenir la particule considérée (grand axe et petit axe) sont particulièrement intéressants car ils permettent de décrire des particules fortement anisotropes telles que des aiguilles.

La détermination des contours de chaque particule, puis leur tracé sur une image de la même dimension que l'image initiale et l'ajout de ces deux photographies permet de vérifier la fiabilité du traitement réalisé. Un exemple de ce type de reconstruction est donné sur la Figure 38. Il convient de préciser que la mise en surbrillance des particules de l'image de droite est obtenue d'une manière automatique.

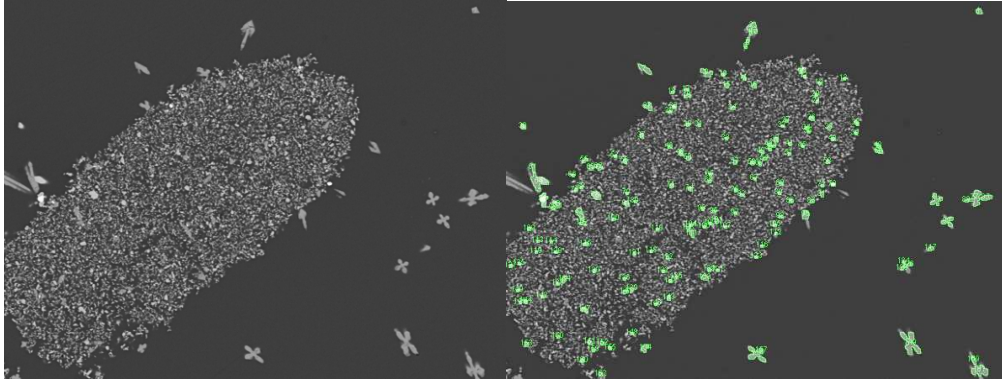


Figure 38 : Exemple d'une photographie MEB (électrons rétrodiffusés) à traiter (à gauche) et de la même photographie traitée (à droite). Les particules considérées sont surlignées automatiquement en vert (la largeur d'une image est de 148 μm).

Ces photographies permettent néanmoins de mettre en évidence les limites de cette méthode. Il est difficile de dire (même par des observations attentives à l'œil) si les particules considérées par le logiciel comme étant de la powellite au centre de l'amas de platinoïdes en sont réellement. Il est donc nécessaire de se demander si le choix, pour construire l'image, de l'utilisation du signal issu des électrons rétrodiffusés est bien judicieux. Il est aussi nécessaire de bien comprendre que l'analyse d'images ne peut pas donner plus d'informations que celles qui sont contenues initialement dans l'image.

Afin de pallier à ces défauts, l'analyse de photographies issues de cartographies X a été réalisée.

b. Quantification de phases cristallines à partir de cartographies X

L'acquisition de cartographies X est réalisée de la même manière que les images en électrons rétrodiffusés, c'est-à-dire de manière automatique. Cela conduit à l'obtention d'une mosaïque de cartographies X pouvant être analysée à l'aide du logiciel imageJ.

L'objectif de cette sous-partie du rapport est de présenter le traitement à effectuer sur une telle cartographie X afin d'en tirer une information qui nous intéresse. La Figure 39 présente une cartographie X typique obtenue sur de la fritte de verre S traitée pendant 100 heures dans un four à gradient thermique vertical (environ $100^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$, entre 600 et 1200°C).

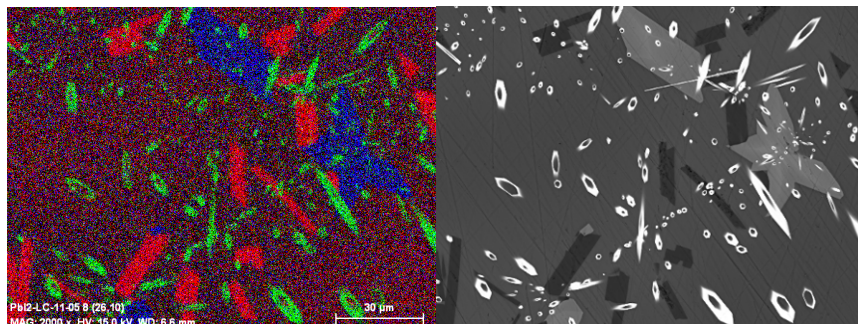


Figure 39 : Cartographie X (gauche) et son image en électrons rétrodiffusés obtenue sur une fritte de verre S ayant subi un traitement thermique en gradient thermique (entre 600°C et 1100°C pendant 100h). Le vert correspond à la répartition du néodyme, le rouge à celle de l'aluminium et le bleu à celle du fer.

Ici, nous n'avons que trois phases cristallines. De plus, chaque élément (Nd, Al, Fe) est caractéristique d'une phase cristalline ; la différenciation des phases est donc plus facile que dans le cas des images obtenues à partir des électrons rétrodiffusés. La couleur verte correspond aux apatites ($\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_8$), phase riche en néodyme, la couleur rouge à des aluminosilicates et la couleur bleu à des silicates de calcium contenant du silicium, du calcium, du néodyme, du fer, du nickel et du cobalt, dont la structure n'a pas encore été déterminée.

Les couleurs de la cartographie sont le rouge, le vert et le bleu. L'image est donc composée de trois matrices contenant les valeurs des pixels en termes de bleu, de rouge et de vert. Chacune de ces matrices contient donc l'information concernant une phase cristalline. Ainsi, la séparation des canaux de couleur de l'image permettra de séparer les phases. Représentons sur la Figure 40 les images binaires issues de la séparation des canaux de couleurs de l'image de la Figure 39.

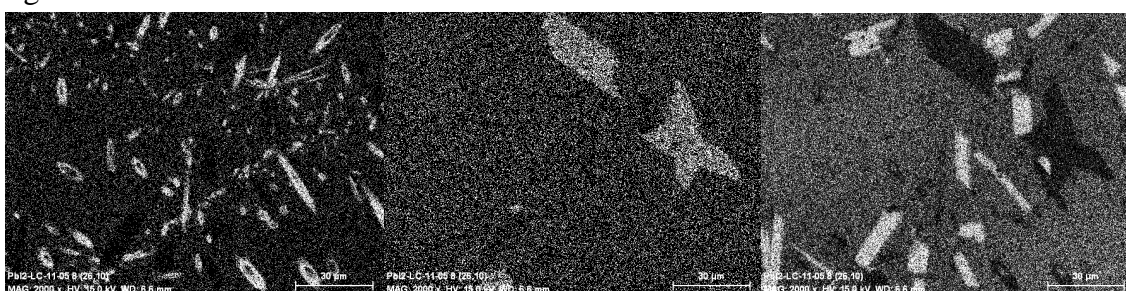


Figure 40 : Images binaires issues de la séparation des canaux de couleur de l'image de la Figure 39. Apatites (gauche), silicates de calcium (milieu), aluminosilicates (droite).

Les images binarisées résultantes de la séparation des canaux de couleur de la cartographie X sont extrêmement bruitées, ce qui est susceptible de nuire au bon dénombrement des cristaux et à la détermination de la fraction cristalline de chaque phase. Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement de l'image afin de supprimer ce bruit. Afin d'effectuer ce traitement, on utilise la fonction de suppression de bruit « despeckle » d'ImageJ. Cette fonction remplace la valeur de chaque pixel par la valeur médiane des 9 pixels entourant le pixel considéré (application d'un filtre médian 3*3).

Cette fonction permet donc d'éliminer les pixels isolés dont la valeur serait issue du bruit de fond de la cartographie X. Le résultat de cette opération pour les trois photographies est donné sur la Figure 41.

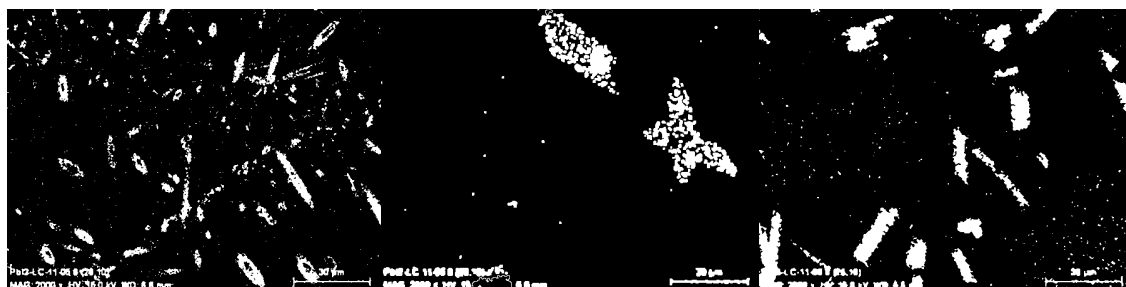


Figure 41 : Illustration des traitements de suppression de bruit appliqué aux photographies de la Figure 40.

Il est possible de remarquer qu'il reste encore du bruit résiduel sur l'image et que les particules de l'image du milieu demeurent fractionnées. Le premier point peut être résolu en

paramétrant le logiciel d'analyse d'images afin qu'il ne prenne pas en compte les particules ayant une surface inférieure à une valeur limite (ici $1 \mu\text{m}^2$). Le second point est plus délicat dans la mesure où le fractionnement des gros cristaux en petits cristaux va influencer sur le nombre de particules dénombrées (impact sur la détermination de la nucléation) et sur les paramètres morphologiques de ces dernières. La seule solution pour résoudre facilement ce point serait de modifier l'élément dont les photons X sont analysés pour acquérir le signal initial ayant permis d'effectuer la cartographie X du cristal considéré (et ce afin d'optimiser le nombre de « coups » sur le détecteur EDS permettant de construire la cartographie X). Il s'agit sans aucun doute d'une des limites de cette méthodologie.

L'application de l'analyse automatique des contours des particules peut donc être effectuée, de la même manière que pour une analyse d'image MEB en électrons rétrodiffusés, pour chaque phase et les contours de ces dernières peuvent alors être superposés à l'image MEB accompagnant la cartographie X pour contrôler la quantification des phases. Une telle superposition est montrée sur la Figure 42.

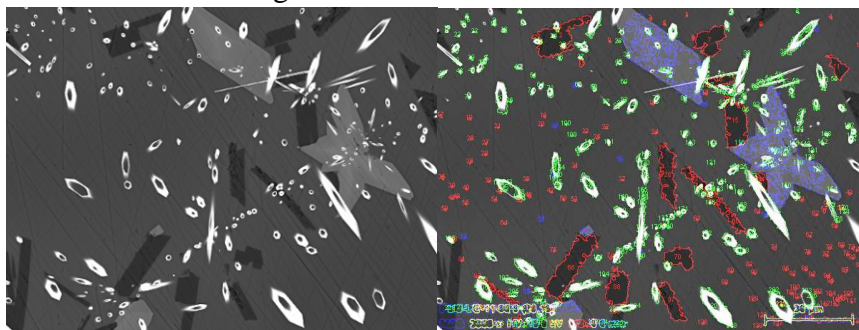


Figure 42 : Image MEB typique (à gauche) d'un échantillon de fritte de verre S sur lequel a été effectué un traitement thermique et image faisant apparaître la superposition des phases issues de la cartographie X (à droite).

La comparaison des deux images montre que la valeur minimale seuil pour qu'une particule de l'image soit considérée comme faisant partie de la phase cristalline rouge ($1 \mu\text{m}^2$) était, dans ce cas, trop faible. Ce qui explique l'obtention des petites particules fantômes rouges sur l'image de droite de la Figure 42.

Or, nous avons vu que nous avons besoin d'extraire (de la photographie) la taille des cristaux (information sur la croissance cristalline), le nombre de cristaux (information sur la nucléation) et le taux de fraction surfacique cristallisée, ou fraction cristalline (information sur la proportion relative des phases cristallisées et amorphes dans le matériau).

Pour la première de ces trois grandeurs, l'important est de connaître la taille des plus gros cristaux. Pour la dernière, l'important est d'extraire la surface occupée par la phase cristalline. Donc globalement pour ces deux grandeurs on pourrait supposer que l'erreur induite par la prise en compte de très petites particules n'impactera pas de manière significative le résultat si leur nombre est très petit devant celui des particules étudiées.

Cependant, la présence de particules parasites liées à l'analyse d'images tendra à fortement fausser l'information concernant le nombre de cristaux dans l'échantillon (information concernant la nucléation).

c. Avantages et inconvénients de l'utilisation d'images BSE ou de cartographies X

L'acquisition d'images est plus rapide en électron rétrodiffusés (BSE) est plus rapide que l'acquisition de cartographies X. Cependant, en BSE, la différenciation des phases cristallines peut s'avérer difficile dans le cas où le contraste entre les phases cristallines n'est pas suffisant.

L'acquisition de cartographies X est plus longue que l'acquisition en électrons rétrodiffusés, mais l'identification des phases cristallines est facilitée. Cependant, cette méthode conduit à l'obtention d'images très bruitées nécessitant l'application de traitements correctifs pouvant conduire à de la perte d'informations.

Le Tableau 12 donne l'équivalence entre le nombre de champs réalisés, la surface effective analysée et le temps nécessaire pour réaliser l'acquisition dans le cas d'images en cartographie X et en électrons rétrodiffusés.

Nombre de champs pris	10	20	30	50	100	150	200
Surface analysée (mm ²)	0,16	0,32	0,48	0,8	1,6	2,4	3,2
Temps total d'acquisition électrons rétrodiffusés (h)	0,1	0,2	0,3	0,5	1	1,5	2
Temps total d'acquisition cartographie X (h)	0,4	0,8	1,2	2	4	6	8

Tableau 12 : Equivalence entre le nombre de champs MEB réalisés, la surface analysée et le temps nécessaire à l'acquisition.

Plus le nombre de champs sera important, plus la surface analysée sera importante et donc meilleure sera la statistique des résultats (minimisation de l'erreur commise). Par contre, la durée d'acquisition pour chaque échantillon augmente lorsque le nombre de champs augmente. Ceci est particulièrement gênant dans le cas des cartographies X où l'acquisition de 200 champs nécessite l'utilisation continue du MEB pendant 8 heures. Le nombre de champs optimal à réaliser sera déterminé en fonction de l'échantillon au cours de la réalisation des analyses. Il est nécessaire de trouver un compromis entre le nombre de champs à acquérir, la durée d'acquisition et l'erreur commise lors de la mise en pratique de la méthodologie.

d. Analyse d'images appliquée à la détermination de la nucléation et de la croissance

Maintenant que nous avons mis en évidence la possibilité de discerner plusieurs phases cristallines à partir d'un seuillage des contrastes, il convient d'expliquer comment mettre en pratique cette méthodologie pour déterminer :

- la croissance (taille des cristaux),

- la nucléation (nombre des particules),
- le taux de cristallisation (fraction surfacique de cristaux)

Les observations MEB sont réalisées en électrons rétrodiffusés ou en cartographies X à un grandissement de 2000 (choix arbitraire car il s'agit d'un bon compromis entre la taille des cristaux à l'écran et la surface d'échantillon étudiée par image), à une tension d'accélération de 15 kV et à une distance de travail de 6,8 mm sur un MEB de la marque Zeiss de type supra 55.

La platine et l'acquisition d'images ont été automatisées, ce qui permet de balayer rigoureusement l'échantillon selon un rectangle dont la dimension est choisie par l'utilisateur. Ce rectangle est composé d'un certain nombre de champs qui peuvent être assemblés afin de former une « mosaïque de champs », permettant ainsi l'observation d'une grande surface à un fort grandissement et le traitement global de l'image.

A un grandissement de 2000, chaque champ MEB présente une largeur de 148 μm pour une hauteur de 111 μm . Les images sont acquises avec une résolution de 600 pixels de largeur pour 450 pixels de hauteur. Le côté d'un pixel est donc équivalent à environ 0,25 μm (il est alors possible d'observer des cristaux dont la taille est supérieure ou égale à 1 μm).

Cette analyse des particules permet d'obtenir, de manière globale pour l'ensemble des champs analysés et pour chaque phase cristalline :

- le nombre de particules,
- l'aire totale occupée par les particules,
- la fraction surfacique de cristaux (cf. équation (2)),
- la valeur moyenne des paramètres morphologiques (dont la taille moyenne, l'aire moyenne, le périmètre moyen, les paramètres de l'ellipse moyenne emboitant les particules).

Ainsi, on obtient les paramètres (taille et nombre des particules) permettant de décrire la nucléation et la croissance dans l'échantillon de verre considéré.

2.2 Quantification par différenciation de forme (réseaux de neurones)

Une méthode alternative afin de quantifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon consiste à effectuer le traitement d'identification des phases cristallines non pas avant d'effectuer l'analyse automatique des particules, mais après.

Il s'agit alors d'effectuer un seuillage direct de l'ensemble des inclusions présentes sur l'image et d'effectuer ensuite l'analyse des particules. On obtient alors un fichier excel contenant, pour chaque particule, l'ensemble de ses paramètres morphologiques. Ces paramètres comprennent :

- l'aire de l'objet,
- le niveau de gris moyen de l'objet,
- l'écart type de la distribution des niveaux de gris de la particule,
- la position sur l'image du centre de gravité de la particule,
- le périmètre de l'objet,

- le rayon correspondant au cercle dont l'aire serait égale à celle de l'objet,
- la largeur et la hauteur du plus petit rectangle pouvant contenir la particule,
- le grand axe et petit axe de la plus petite ellipse pouvant contenir la particule,
- la circularité de la particule (définie comme étant le produit du rapport de l'aire du cercle correspondant au rayon de l'objet sur son périmètre au carré multiplié par 4π . Sa valeur est de 1 dans le cas d'une particule sphérique et de 0 dans le cas d'une particule allongée).
- le diamètre de Féret (distance entre deux tangentes parallèles au périmètre de l'échantillon),
- la densité intégrée (produit entre l'aire d'un objet et la valeur moyenne des pixels le constituant),
- la valeur médiane des pixels de la particule,
- le rapport d'aspect (rapport du grand axe sur le petit axe de la plus petite ellipse pouvant emboîter la particule),
- les troisièmes et quatrièmes ordres des moments (donnent des informations sur la symétrie de la distribution des niveaux de gris d'un objet) de la particule,
- l'inverse du rapport d'aspect de l'objet,
- la solidité de la particule (c'est une information sur la convexité de l'objet).

L'enjeu consiste alors à trier ces données afin de séparer les phases, a posteriori. Deux grands axes ont été identifiés afin d'effectuer cette tâche et sont présentés dans les deux paragraphes suivants.

a. Séparation des phases à partir des paramètres morphologiques

La première méthode consiste à trouver une ou plusieurs conditions d'appartenance à une classe de particules à partir des paramètres morphologiques des particules et à coder un programme permettant de tester l'appartenance des particules à la dite classe.

Ces paramètres peuvent par exemple être la taille si on a deux phases cristallines présentant des disparités de taille importante ou la circularité si une phase est sphérique et l'autre sous forme de bâtonnets.

Ce type de méthode a été appliqué à la différenciation de grains de blés avec une précision de l'ordre de 80 % dans le cadre des travaux de C. Igathinathane [14]. Afin de déterminer des conditions d'appartenance d'une particule à chaque classe (ellipse, cercle, triangle et parallépipède), l'auteur a dessiné des exemples de particules de taille constante, mais dont l'orientation (distorsion des angles) varie afin de prendre en compte la position aléatoire des particules lors de l'acquisition de l'image.

Ce type de méthode ne fait intervenir aucun nouveau concept scientifique, il ne s'agit que d'algorithmie.

Dans le cadre de notre étude, les cristaux peuvent changer de morphologie en fonction de la température, la taille relative des particules n'est pas constante et les cristaux peuvent croître de manière anisotrope. Ainsi, nous n'avons pas trouvé de critères morphologiques pertinents pour différencier les phases cristallines présentes.

b. Séparation des phases par application des réseaux de neurones

L'utilisation des réseaux de neurones pour différencier des formes est une méthode dont le déploiement commence à être effectué dans l'industrie. Les exemples les plus courants concernent le contrôle qualité de procédés industriels, et ce notamment afin de vérifier les formes de pièces produites [15][16]. Cette méthode pourra être appliquée pour toute composition de verre et toute phase cristalline, mais il sera nécessaire, au préalable, de construire un jeu de données représentatif des situations rencontrées.

Cette technique consiste à présenter un jeu de données sous la forme d'une matrice à une structure (composée d'un certain nombre d'automates) qui lui associera en sortie une matrice remplie, pour chaque particule, de valeurs proches de 0 et une valeur proche de 1 dans la colonne correspondant à la classe de chaque particule.

Représentons de manière schématique un réseau de neurones de type perceptron (non récurrent et à apprentissage supervisé) sur la Figure 43.

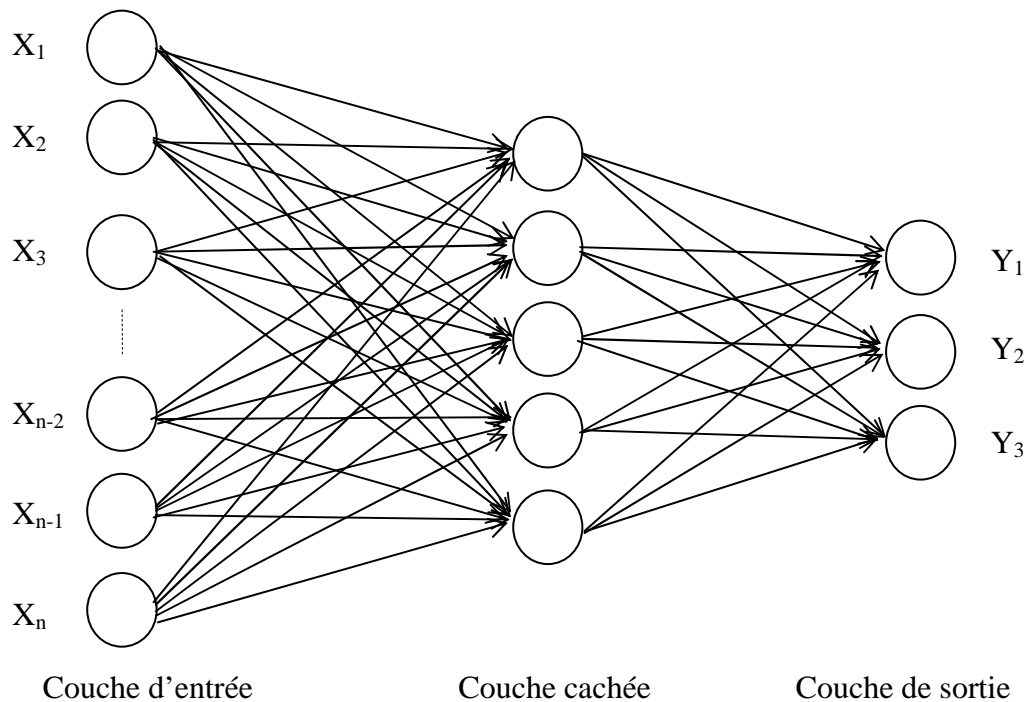


Figure 43 : Schématisation d'un réseau de neurones selon le modèle du « perceptron multicouche ».

La couche d'entrée du réseau de neurones comprend un nombre de nœuds égal au nombre n_i de paramètres d'entrée $[X_1, \dots, X_n]$ (dans notre cas, les divers paramètres de formes) et la couche de sortie un nombre de nœuds égal au nombre de classes de particules $[Y_1, \dots, Y_n]$. La couche cachée contient un nombre de nœuds n_j à déterminer (qui ne doit être ni trop petit, ni trop grand) et chaque nœud est caractérisé par un poids W et une fonction de transfert f déterminant la valeur de la sortie du nœud.

La sortie des nœuds de la couche d'entrée est égale à la valeur de chaque paramètre d'entrée. La sortie z_j d'un neurone j (compris entre 1 et n_j) de la couche cachée est donnée par la relation (4) (cas d'une fonction d'activation sigmoïde) [16].

$$z_j = \frac{1}{1 - \exp(-\sum_{i=1}^n X_i W_{ij})} = f\left(\sum_{i=1}^n X_i W_{ij}\right) = f(y_j) \quad (4)$$

Chaque nœud de la couche de sortie corrige ces valeurs à l'aide de poids de connexion v selon l'expression donnée par la relation (5) et donne une valeur de sortie du réseau r [16].

$$r = \sum_{i=1}^{n_j} z_j v_j + v_0 \quad (5)$$

Tout l'enjeu consiste donc à déterminer les valeurs des poids W et v pour qu'à chaque jeu de valeurs $[X_1, \dots, X_n]$ (un par particule) la valeur de sortie du réseau soit proche de 1 pour le paramètre Y correspondant à sa classe de particules et 0 pour les paramètres Y correspondant aux autres classes de particules.

Afin d'accomplir cette tâche, il est nécessaire « d'entraîner » le réseau. Entraîner le réseau consiste à soumettre au réseau un jeu de données dont l'identification a déjà été réalisée (par exemple par un expérimentateur), puis à comparer la sortie du réseau avec le résultat attendu et à ajuster les différents poids par la méthode dite de la rétropropagation du gradient afin de minimiser l'erreur entre les résultats donnés par le réseau et le résultat attendu par l'expérimentateur.

Ainsi, soit N_p le nombre d'exemples de la base de données servant à entraîner le réseau, t_p la sortie attendue du réseau de l'exemple p et r_p la sortie donnée par le réseau. On définit l'erreur quadratique moyenne E à l'aide de la relation (6) [16][17].

$$E = \frac{1}{2N_p} \sum_{p=1}^{N_p} (r_p - t_p)^2 \quad (6)$$

La détermination des paramètres du réseau peut être effectuée en trouvant les paramètres minimisant l'erreur et en dérivant cette erreur quadratique moyenne en fonction des paramètres à déterminer selon les équations (7) à (9) [16].

$$\frac{\partial E}{\partial W_{ij}} = \frac{1}{N_p} \sum_{p=1}^{N_p} (r_p - t_p) [f(y_j)(1 - f(y_j)) X_i v_j]_p \quad (7)$$

$$\frac{\partial E}{\partial v_j} = \frac{1}{N_p} \sum_{p=1}^{N_p} (r_p - t_p) [f(y_j)]_p \quad (8)$$

$$\frac{\partial E}{\partial v_0} = \frac{1}{N_p} \sum_{p=1}^{N_p} (r_p - t_p) \quad (9)$$

La détermination des paramètres du réseau par rétropropagation se fait en pratique informatiquement à l'aide de méthodes implémentées dans les logiciels de déploiement et de développement de réseaux de neurones. Nous pouvons citer la méthode du gradient conjugué [16] ou encore la technique de Levenberg-Marquardt [17].

Les développements mathématiques permettant de déterminer mathématiquement les valeurs des poids d'une couche du réseau peuvent être trouvés dans la référence [17]. Etant donné que la mise en pratique de ces équations n'a que peu d'intérêt si l'on utilise une solution informatique dans laquelle les algorithmes sont implémentés (par exemple Matlab ou JMP), elles ne seront pas présentées dans ce rapport.

Le nombre de cas tests à utiliser pour entraîner le réseau doit être d'autant plus important que le nombre de nœuds des couches sera important. Le nombre d'itérations à effectuer doit être significatif mais ne doit pas être trop long. Sinon il y a un risque que le réseau apprenne « par cœur » le jeu de données utilisé pour entraîner le réseau et que ce dernier ne soit pas généralisable à d'autres jeux de données [17][18].

Afin d'éviter ce travers, la méthode dite de « l'early stopping » peut être utilisée [16], cette méthode consiste à décomposer le jeu de données en trois parties. Une des parties servira à entraîner le réseau, la deuxième à le valider et la troisième à le tester. La référence [16] nous apprend que l'entraînement du réseau est arrêté lorsque l'erreur de validation atteint un minimum et commence de nouveau à augmenter (début de l'apprentissage par cœur du jeu de test).

La mise en œuvre d'un tel réseau de neurones est facile sur des logiciels gratuits (tels que Neuroph) ou payants (solutions commerciales, comme JMP ou Matlab). Il convient toutefois de noter que souvent, la littérature compare les résultats obtenus à partir de réseaux de neurones entraînés sur deux logiciels différents. Le travail le plus long consiste à établir un jeu de données suffisamment grand pour qu'il permette un entraînement optimal du réseau. Le projet a été réalisé dans le cadre d'un stage de fin d'étude niveau ingénieur (6 mois, réalisé par Marwa Sridi, de l'école nationale d'ingénieur de Sousse) afin de construire ce jeu de données et d'adapter l'utilisation des réseaux de neurones pour la différenciation de phases cristallines.

Dans la référence [19], l'utilisation d'un réseau de neurones pour différencier des particules (ici déterminer les espèces de grains de blés) à partir de 45 paramètres morphologiques de ces dernières est réalisée avec une précision d'environ 88 %.

L'utilisation de réseaux de neurones pour discriminer nos particules à partir de 32 paramètres morphologiques a donc été étudiée dans le cadre de ce projet. L'efficacité de la méthode repose sur le nombre de cas tests à fournir au réseau pour l'étape d'entraînement du réseau. Or, pour 200 champs MEB sur un échantillon de verre cristallisé avec des platinoïdes dont la fraction surfacique de cristallisation est par exemple de 2 %, on obtient environ 30 000 particules. La multiplication des traitements thermiques à des durées et des températures données augmente d'autant le nombre de cas tests potentiels afin de calibrer le réseau.

3. Etude de l'applicabilité des réseaux de neurones à la différenciation des cristaux

Une étude de l'applicabilité des réseaux de neurones à la différenciation des phases cristallines est menée au sein de cette sous-partie. L'objectif est de déterminer si cette méthode pourrait être éventuellement utilisée dans le cadre de cette étude.

L'étude a été réalisée sur les verres de type C car il n'y a aucun problème de différenciation dans les verres de type S (seule une phase cristalline est observée dans la plupart des cas, mais lorsque les trois sont présentes le contraste est suffisamment marqué pour les différencier les unes des autres sans problèmes).

3.1 Protocole de test

Les tests portent sur les images MEB acquises sur des échantillons traités thermiquement en isotherme (voir chapitre 2). Chaque échantillon est caractérisé par un couple {température ; durée de traitement thermique} sur lequel environ 200 images sont acquises. Chaque échantillon est considéré comme étant un environnement expérimental différent et sera appelé comme tel dans la suite de cette partie.

Le principe du test consiste à :

- choisir arbitrairement des environnements expérimentaux différents (afin de tester la méthode),
- déterminer l'architecture du réseau de neurones à utiliser,
- construire des bases d'apprentissage et de test afin d'entraîner et de tester le réseau.

Dans un premier temps, le test ne portera que sur un seul milieu expérimental (situation correspondant aux besoins d'un utilisateur effectuant une seule expérimentation de cristallisation et souhaitant quantifier la cristallisation dans ce dernier).

Dans un second temps, le test portera sur un mélange de plusieurs milieux expérimentaux différents (situation correspondant à la construction d'un réseau de neurones devant à terme être capable de différencier les cristaux quelles que soient les conditions expérimentales de traitement des échantillons, sur la composition de verre étudiée).

Ensuite, les résultats de ces tests seront interprétés et discutés.

L'ensemble des tests est réalisé à l'aide du logiciel JMP, qui présente l'intérêt de permettre une évaluation rapide de la méthode, bien qu'il ne soit pas très flexible (en termes de choix du type de réseau et d'algorithmes d'apprentissage) pour un utilisateur souhaitant étudier de manière poussée la méthode.

3.2 Construction des bases d'apprentissage

Afin de construire les bases d'apprentissage, les paramètres morphologiques des cristaux sont extraits à l'aide du logiciel ImageJ avec la méthode décrite au §2.2. Lors de la construction des bases d'apprentissage et de test, l'utilisateur doit renseigner manuellement le type de cristal au sein des fichiers issus de l'utilisation de la fonction d'extraction des paramètres morphologiques des cristaux. Il s'agit donc d'un travail pouvant être long et fastidieux.

Les paramètres morphologiques extraits pour entraîner le réseau peuvent être trouvés au §2.2.

Chaque base d'apprentissage est « découpée » de manière aléatoire en trois parties distinctes :

- 60 % de la base est utilisée pour l'apprentissage du réseau (attribution des poids aux neurones).

- 20 % est utilisée pour valider les changements apportés aux paramètres des neurones du réseau.
- 20 % est utilisée pour tester le réseau (à l'issue de l'apprentissage) mais n'a pas d'impact sur l'apprentissage de ce dernier.

Il n'existe pas de règles strictes donnant un nombre minimum de particules par base afin de garantir un apprentissage performant et l'obtention d'un réseau généralisable. Mais la division en 3 parties de la base implique que le nombre d'occurrence de chaque type de cristal doit être à peu près égal (afin d'éviter que des parties de la base ne soient constituées que d'un seul type de cristal).

Le réseau est a priori déjà testé lors de l'apprentissage, mais ses performances sont quand même testées avec un jeu de données extérieur à la base ayant servi à l'apprentissage afin de se convaincre de la pertinence du modèle.

3.3 Architecture du réseau

Le réseau retenu est de type perceptron (Figure 43 présentée au paragraphe 2.2b). L'étude menée par M. Sridi dans le cadre de son stage [20] a montré que, dans le cas des verres étudiés, le nombre de neurones de la couche cachée impactait peu les performances du réseau (toutes choses égales par ailleurs) au delà de 3. Ainsi, le nombre de neurones sur la couche cachée est de 3.

Cette étude [20] ayant aussi mis en évidence que l'utilisation d'une fonction d'activation de type « tangente hyperbolique » permettait d'optimiser les performances du réseau (dans le cas de nos verres), cette fonction est utilisée.

Les trois sorties possibles du réseau sont les trois phases secondaires susceptibles d'être observées dans les verres de type C. Ces phases peuvent appartenir à la classe des powellites, apatites ou platinoïdes.

3.4 Test du réseau de neurones sur un seul milieu expérimental

A partir des images MEB issues de l'analyse de l'échantillon de verre C traité pendant 120 heures à 775°C, une base d'apprentissage contenant les paramètres morphologiques de 174 spécimens de phases secondaires (65 apatites, 46 powellites et 63 platinoïdes) est construite.

Cette base est utilisée afin d'entraîner un réseau, dont les spécifications sont mentionnées au §3.3 à l'aide du paramétrage de base du logiciel JMP.

A l'issue de l'entraînement, le réseau est utilisé pour discriminer les particules d'une base de test constituée de 145 phases secondaires (13 apatites, 19 powellites, 113 platinoïdes). Les résultats de cette discrimination sont donnés dans le Tableau 13.

Phase attendue (d'après l'opérateur)	Apatite	Powellite	Platinoïdes
Phase trouvée par le réseau			
Apatite	13	1	1
Powellite	0	17	12
Platinoïdes	0	1	100
Erreur (%)	0	10.5	11.5

Tableau 13 : Ecart entre le résultat donné par le réseau de neurones et l'observation d'un opérateur.

L'erreur globale de classification est de 9 %.

Ces résultats montrent que la méthode des réseaux de neurones peut potentiellement être utilisée afin de discriminer des cristaux au sein d'un verre de type C dans un milieu expérimental donné avec une erreur de l'ordre de 10 % (dans ce cas). On remarque toutefois, que si les apatites sont bien discriminées, cette erreur est principalement liée à la confusion entre les platinoïdes et la powellite (comme lors de la mise en œuvre de la discrimination par seuillage des contrastes).

Remarque : Nous ne démontrons pas ici que la méthode puisse être appliquée à tous les milieux expérimentaux (la démonstration n'est pas généralisable). Seule une étude systématique des performances d'un réseau, adaptée à une condition expérimentale donnée, permettrait de confirmer la possibilité d'utiliser ou non la méthode. Il serait extrêmement long et fastidieux de réaliser cette étude sur l'ensemble des milieux expérimentaux de cette étude, ce travail n'a donc pas été réalisé dans le cadre de cette thèse.

3.5 Test du réseau de neurones sur plusieurs milieux expérimentaux

Une seconde base d'apprentissage a été construite à partir de données issues de plusieurs milieux expérimentaux différents. Par ailleurs, pour cette étude, une base de test a été construite à partir de milieux expérimentaux n'ayant pas servi à la construction de la base d'apprentissage. L'objectif de cette démarche est de déterminer le caractère généralisable du réseau, c'est-à-dire de voir si un réseau entraîné à partir de données extraites de milieux expérimentaux particuliers peut permettre de discriminer les cristaux présents au sein d'autres milieux expérimentaux (dont aucune donnée n'a été utilisée pour entraîner le réseau). La provenance des cristaux des bases d'apprentissage et de test est donnée dans le Tableau 14 (le fait que les platinoïdes soient à 0 sur la quatrième ligne du tableau dans la base d'apprentissage indique qu'aucun platinoïde issu de l'analyse de ces échantillons n'a été utilisé pour entraîner le réseau- voir §2.1).

Milieu expérimental	Base d'apprentissage			Base de test		
	775°C – 65 h	725°C – 65 h	725°C-120 h	700°C- 120 h	750°C – 120 h	840°C-120 h
Powellite	641	1161	10326	59	31	0
Apatite	560	823	1315	4	4	12
Platinoïdes	0	0	5173	/	/	/

Tableau 14 : Origine des particules des bases d'apprentissage et de test du réseau.

Remarque : La quantification des platinoïdes ne faisant pas partie de l'objectif de ce travail, cette phase cristalline a été omise. Seuls des platinoïdes du milieu {725°C; 120h} ont été considérés pour entraîner le réseau car leur morphologie ou leur taille ne change pas en fonction du milieu expérimental considéré.

Etant donné que les informations concernant les cristaux proviennent de plusieurs milieux différents, il est préférable de normaliser les données (relation (10)) afin de réduire la durée d'entraînement du réseau. Pour un paramètre morphologique X d'un cristal donné, on pose :

$$X_{norm} = \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (10)$$

Où X_{norm} est la valeur de X normalisée et X_{min} (X_{max}) la valeur minimale (maximale) du paramètre morphologique considéré pour l'ensemble des cristaux.

Le résultat des discriminations réalisées à l'aide du réseau ainsi entraîné sont donnés dans le Tableau 15.

	Discrimination correcte	Discrimination incorrecte	Ratio de discrimination correcte (%)
Apatite	11	9	55
Powellite	75	15	83.3
Total	86	26	76

Tableau 15 : Résultat du test de discrimination de la base de test avec le réseau entraîné.

L'erreur globale de classification est de 24 % (erreur plutôt importante). Cette erreur est donc nettement plus importante que dans le cas du réseau entraîné à l'aide d'un seul milieu expérimental (testé à l'aide de données provenant du milieu expérimental dont les données ont servi à entraîner le réseau).

A présent, une réflexion va être menée afin de mettre en évidence les raisons de cette diminution de performances.

3.6 Impact des paramètres morphologiques sur la discrimination des cristaux

L'incertitude issue de l'utilisation d'un réseau de neurones entraîné à l'aide de plusieurs milieux expérimentaux pour différencier des cristaux de milieux différents pourrait être liée à la dépendance en temps ou température de la morphologie des cristaux étudiés.

Afin de vérifier cette hypothèse, une classification d'un jeu de paramètres morphologiques de 1608 particules a été réalisée à l'aide de la méthode des arbres de décisions [20][21] (mise en œuvre sur le logiciel JMP). Cette méthode consiste à différencier différentes populations au sein d'un jeu de données (dont on dispose d'un certain nombre de variables pour décrire chaque individu) par étapes successives. A chaque étape, l'algorithme va essayer d'effectuer une séparation linéaire dans la répartition statistique d'une des variables (taille des cristaux, aire, périmètre, etc.) en sélectionnant le paramètre permettant la séparation la plus aisée. Cette méthode devrait permettre de déterminer quels sont les paramètres morphologiques des cristaux portant l'information devant permettre de les différencier. L'apport de chaque paramètre morphologique vis-à-vis de la différenciation des cristaux est donné sur la Figure 44 (issue de [20]).

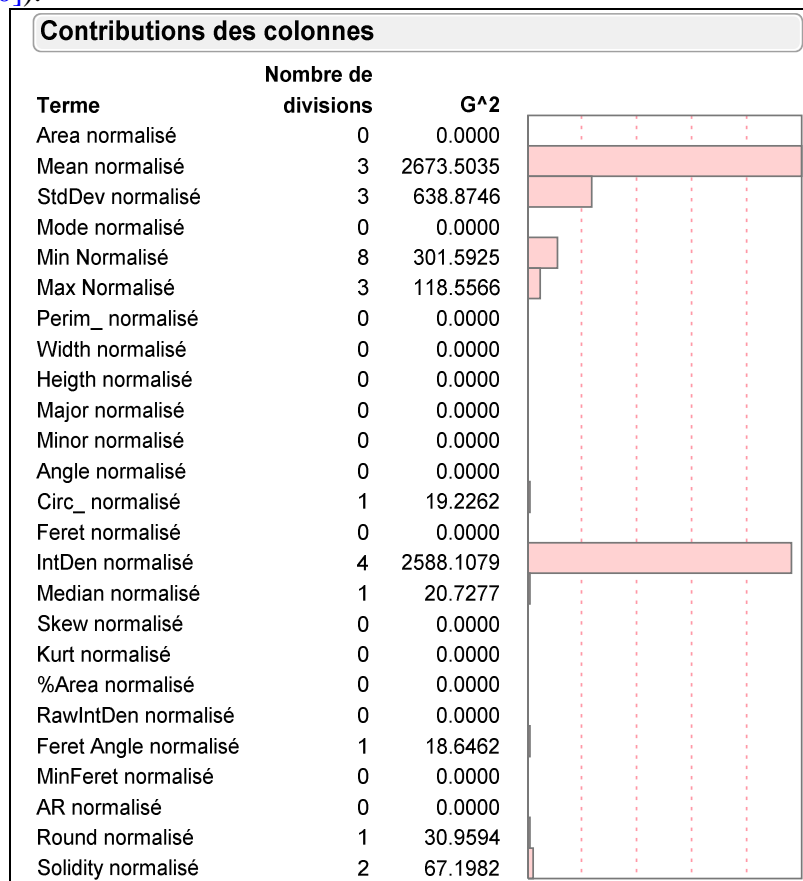


Figure 44 : Contribution des différents paramètres morphologiques vis-à-vis de la différenciation des cristaux (obtenus par la méthode des arbres de décisions). Issue de [20].

Le paramètre « mean » correspond à la moyenne des niveaux de gris des pixels d'un cristal donné, « Stdev » l'écart type de cette même grandeur, « min » et « max » le minimum et le maximum de cette valeur et « Intdent » est le produit de l'aire du cristal par la moyenne de la valeur des niveaux de gris de ce cristal. L'influence des autres paramètres est faible, voire quasiment nulle.

On remarque donc que l'information de l'image permettant de différencier les cristaux est principalement contenue dans la valeur des niveaux de gris des cristaux. Cette information est celle utilisée dans le cadre de la méthode par seuillage des contrastes (§2.1). A l'inverse, les paramètres relatifs à la forme des cristaux ne permettent pas de différencier ces derniers.

Ainsi, la raison pour laquelle le réseau entraîné sur un nombre donné de milieux expérimentaux n'est pas généralisable de manière satisfaisante à la différenciation de cristaux en sein d'autres milieux expérimentaux n'est pas directement liée à la variation de la forme des cristaux en fonction de la durée et de la température. De ce fait, l'explication est à chercher du côté des niveaux de gris des cristaux.

La valeur moyenne des niveaux de gris a été mesurée, dans un grand nombre de milieux expérimentaux, pour :

- La matrice vitreuse,
- Les cristaux de powellite.

Des histogrammes donnant ces valeurs moyennes en fonction du milieu expérimental considéré sont présentés sur la Figure 45 et la Figure 46 (issues de [20]).

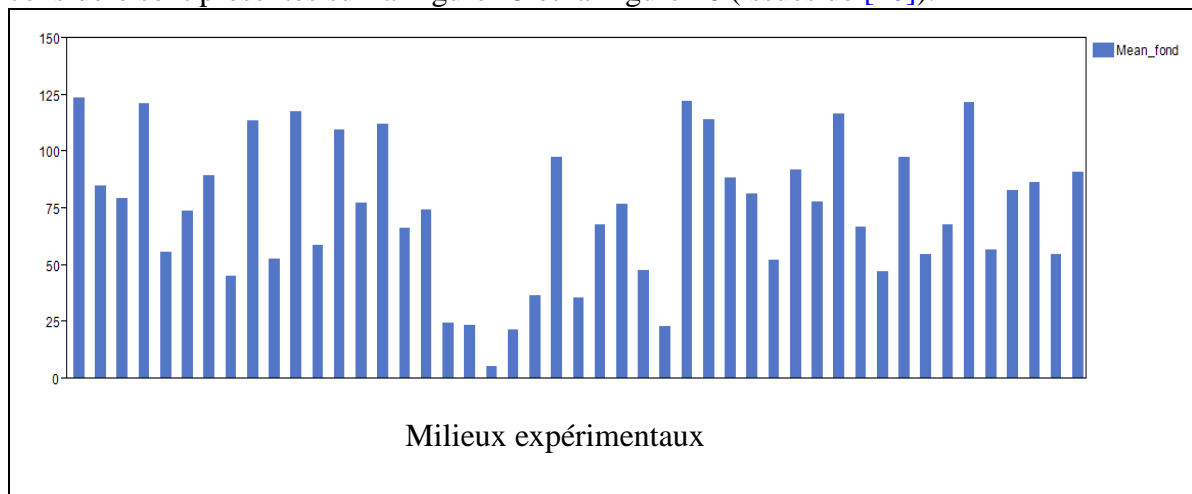


Figure 45 : Variation du niveau de gris moyen (unité arbitraire) du fond continu de l'image (matrice vitreuse) dans différents milieux expérimentaux différents. Issue de [20].

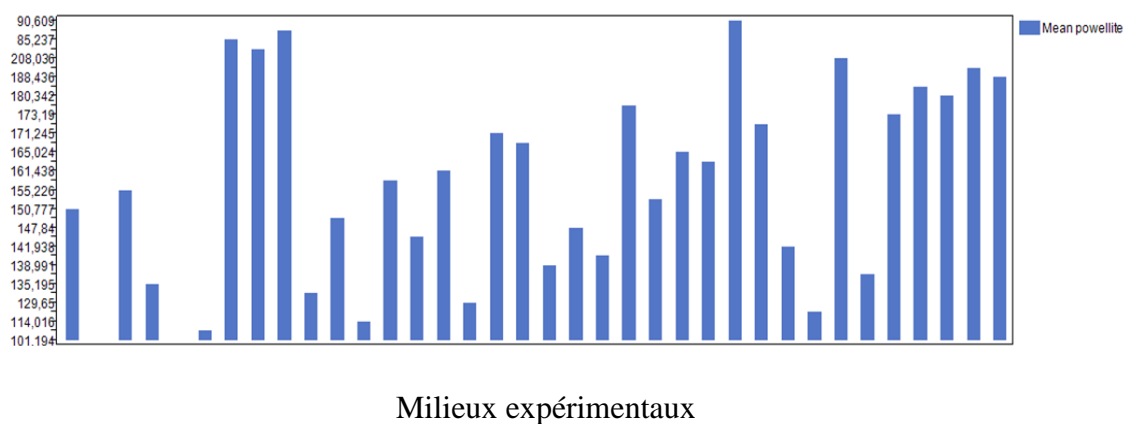


Figure 46 : Variation du niveau de gris moyen (unités arbitraires) des cristaux de powellite dans 47 milieux expérimentaux différents. Issue de [20]

Ces deux figures mettent en évidence une forte variation des niveaux de gris du fond continu et des phases cristallines en fonction du milieu expérimental. Cette variation est liée au fait que le niveau de gris d'un objet sur une image BSE n'est pas issue d'une mesure d'une grandeur physique donnée, mais de la reconstruction d'une image à partir d'un contraste entre le signal mesuré suite au passage du faisceau d'électrons sur plusieurs zones dont la composition chimique et/ou la structure varient. De ce fait, l'information sur le contraste entre les phases n'est valable que sur un échantillon donné, dans des conditions d'acquisition constantes (tension d'accélération, intensité du faisceau, valeur du vide, épaisseur et nature de la couche de métallisation sur l'échantillon, ...).

Pour illustrer cette situation, la valeur moyenne des niveaux de gris des phases cristallines d'un milieu expérimental quelconque est représentée sous la forme d'un nuage de points sur la Figure 47 (issue de [20]). L'observation de cette figure permet de remarquer qu'il suffit de tracer un trait horizontal à 0.3 (niveau de gris normalisé avec la formule (10)) pour différencier les apatites des platinoïdes et des powellites. Deux traits entre les valeurs de 0.1 et 0.2 permettent d'isoler les powellites, bien que des platinoïdes soient aussi considérés dans ce cas (confusion entre les deux phases). Cette situation est conforme aux résultats de discrimination obtenus sur le Tableau 13. On remarque aussi que la situation est identique à celle obtenue dans le cadre de la mise en œuvre de la méthode de discrimination des particules par seuillage des contrastes (§2.1a).

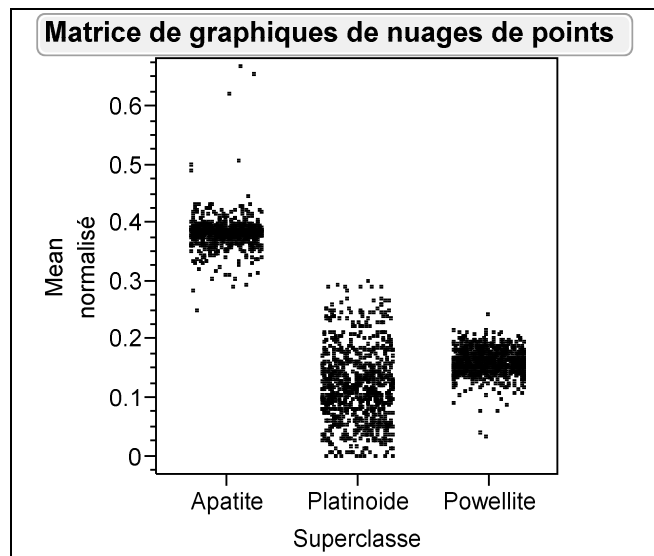


Figure 47 : Répartition des niveaux de gris moyens normalisés au sein d'un milieu expérimental quelconque. Issue de [20].

Une représentation similaire est donnée dans le cas de la prise en compte simultanée de trois milieux expérimentaux quelconques sur la Figure 48 (issue de [20]).

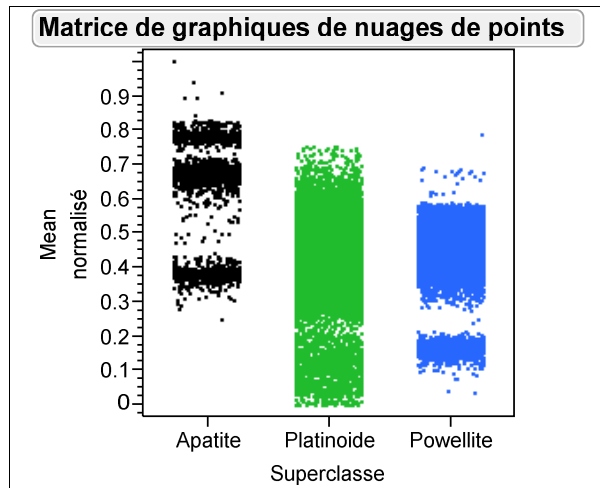


Figure 48 : Répartition des niveaux de gris moyens normalisés au sein de trois milieux expérimentaux quelconques. Issue de [20].

Dans ce cas, la situation est beaucoup moins évidente que dans le cas où seul un milieu expérimental est considéré. Il n'est plus vraiment possible de trouver un critère simple (en termes de niveau de gris moyen) afin de différencier les particules. La raison pour laquelle le réseau entraîné à partir de plusieurs milieux expérimentaux n'est pas généralisable à d'autres milieux est donc liée au fait que les niveaux de gris des phases et du fond continu varient en fonction des conditions d'acquisition des images. Ces conditions sont propres à chaque échantillon (et donc à chaque milieu expérimental).

La construction d'un réseau de neurones sur plusieurs milieux expérimentaux simultanément nécessiterait de faire en sorte que les niveaux de gris des phases cristallines et du fond continu des images soient toujours dans la même gamme, et ce lors de l'acquisition des images. Cela impliquerait de calibrer les histogrammes du signal enregistré à l'aide de matériaux connus (des témoins) introduits en même temps que l'échantillon à analyser.

3.7 Conclusion

Les études préliminaires d'évaluation de l'application d'un réseau de neurones à apprentissage supervisé à la différenciation des cristaux au sein du verre de type C ont montré que :

- Un réseau de neurones de type perceptron peut être entraîné (à partir d'un milieu expérimental) et être utilisé pour différencier les cristaux au sein d'un seul milieu expérimental avec une erreur de 9 % (dans le cas testé). Ce résultat n'est pas généralisable dans l'absolu et la possibilité d'appliquer la méthode à chaque milieu expérimental doit être testée.
- Le réseau de neurones de type perceptron entraîné à partir de données issues de plusieurs milieux expérimentaux appliqué à la différenciation de cristaux provenant d'autres milieux met en évidence une diminution des performances de la méthode (24 % d'erreur dans le cas testé).

L'analyse de l'apport des paramètres à la discrimination des cristaux met en évidence le fait que seuls les paramètres liés au niveau de gris des cristaux interviennent dans la discrimination. L'étude de l'évolution des niveaux de gris moyen des cristaux en fonction du milieu expérimental considéré met en évidence une forte variation de ce paramètre lié aux différentes conditions d'acquisitions entre chaque échantillon et explique la raison du caractère peu généralisable des réseaux portant sur l'étude de plusieurs milieux expérimentaux.

Ainsi, l'application de la méthode des réseaux de neurones à cette étude nécessiterait de construire une base d'apprentissage (par extraction des paramètres morphologiques de particules qu'un utilisateur doit différencier à l'œil) par milieu expérimental et d'entraîner un réseau par milieu expérimental. Réseaux qui ne seraient applicables qu'au milieu considéré. Cela serait une méthodologie assez lourde ne permettant pas de gagner du temps vis-à-vis de la méthode par seuillage des contrastes.

De plus, on remarque que, malgré tout, il subsiste une certaine confusion entre les platinoïdes et la powellite.

L'autre option consisterait à trouver un moyen de faire en sorte que les valeurs des niveaux de gris des phases cristallines et du fond continu des images soient toujours les mêmes lors de l'acquisition des images (en incorporant des standards dans l'enrobage de l'échantillon, par exemple).

Dans le cas présent, l'apport de la méthode des réseaux de neurones est limité et la valeur ajoutée par rapport à un seuillage linéaire des contrastes est faible (voire carrément nul). De plus, l'analyse du poids des paramètres par la méthode des arbres de décision a montré que le niveau de gris des phases était le principal paramètre permettant de discriminer les phases. De ce fait, la méthode de différenciation par seuillage des contrastes sera mise en œuvre pour acquérir les données de cette thèse. Cette méthode est plus adaptée à notre étude que celle des réseaux de neurones.

4. Mode opératoire pour le traitement d'analyse d'images

L'objet de cette partie est de présenter la méthodologie suivie et les outils utilisés dans le but d'effectuer l'analyse des images MEB issues des échantillons de verre, cristallisés ou non.

4.1 Objectifs du traitement des images MEB par analyse d'images

L'objectif du traitement des images MEB via une méthode basée sur l'analyse d'images est de réaliser une quantification des différentes phases cristallines présentes dans un échantillon de verre donné. Techniquement, il s'agit de :

- traiter le plus grand nombre possible d'images simultanément,
- automatiser, autant que possible, le traitement d'analyse d'images,
- réaliser une différenciation des phases cristallines pouvant apparaître simultanément sur les échantillons cristallisés,
- quantifier la proportion de cristaux sur chaque image afin de déterminer le taux de cristallisation de chacune des phases cristallines (plus de détails seront donnés quant à

cette quantification dans la partie relative aux informations extraites à l'aide du traitement d'analyse d'images).

4.2 Outils utilisés dans le but de réaliser l'analyse d'images

Dans le but de réaliser le traitement d'analyse d'images, le logiciel libre ImageJ [22] est utilisé. Les résultats issus de ce logiciel sont traités à l'aide d'un tableur.

Le logiciel ImageJ se présente sous la forme d'une plate-forme d'analyse d'images en java, implémentant les fonctions usuelles de l'analyse d'images. Une communauté d'utilisateurs active se charge de développer des extensions de programmes (les « plugins ») afin d'implémenter de nouveaux algorithmes ou d'optimiser le programme.

La problématique de ce travail est relativement classique et n'a pas nécessité de développer ou d'implémenter de nouveaux algorithmes. L'essentiel de ce travail consiste donc à trouver les bons réglages et les algorithmes adéquats afin de résoudre le problème posé.

4.3 Traitement d'analyse d'images : les différentes étapes

La nature du traitement d'analyse d'images à réaliser diffère dans :

- le nombre d'images à traiter (200 par échantillon pour les échantillons traités en isotherme, 5 ou 10 pour chaque ligne des mosaïques d'images pour les échantillons traités en gradient thermique),
- la nature du verre analysé,
- le nombre de phases cristallines observées dans un échantillon donné (de 0 à 4), et de ce fait les différents pré-traitements d'images (opération d'ouverture, de fermeture, filtre médian 3*3) à appliquer afin de minimiser la confusion entre les phases cristallines.

Il est donc difficile d'envisager une automatisation complète du processus d'analyse d'images.

La première étape du traitement consiste à ouvrir l'ensemble des images à traiter sous la forme d'une « stack » d'images. Il s'agit d'un objet contenant l'ensemble des images à traiter, et pour lequel on pourra appliquer un même traitement de manière simultanée⁷.

Les phases cristallines observées sur nos échantillons n'ayant pas la même composition que la matrice, ni les mêmes compositions entre elles (cf Chapitre 4), elles ne ressortent pas avec le même contraste sur les images MEB (contraste chimique retranscrit par les électrons rétro-diffusés).

Cette situation signifie qu'il devrait être possible de définir un critère de séparation basé sur le contraste entre les différentes phases en présence. Chaque pixel de l'image peut prendre une

⁷ Remarque : les stacks peuvent être utilisées pour traiter des films (un film est constitué d'une série d'images qui défilent à une vitesse déterminée sur un écran) ou des volumes (obtenus par stéréologie ou tomographie, chaque image correspondant à une tranche de l'échantillon).

teinte dont la valeur est définie à partir du signal ayant servi à construire l'image. La différence de contraste liée aux différences de compositions des phases présentes dans un échantillon est traduite sur l'image par une variation de la valeur des pixels correspondant à chacune des phases. Par convention, plus le numéro atomique moyen d'une phase de l'échantillon sera élevé, plus la couleur de la phase affichée à l'écran tendra vers le blanc.

Dans la pratique, nous travaillons sur des images en noir et blanc codées sur 8 bit. Cela signifie que chaque pixel aura une valeur comprise entre 0 (noir) et 255 (blanc)⁸. Il est alors possible de construire un histogramme des niveaux de gris d'une image (donnant le nombre de pixels d'une image pour chaque valeur entre 0 et 255). Le critère de séparation consiste donc à sélectionner une gamme de niveaux de gris que l'on considère comme appartenant à une phase cristalline donnée et à omettre les pixels dont la valeur est en dehors de cette gamme. Cette opération se nomme « seuillage » ou « thresholding ».

Afin de réaliser cette opération à l'aide du logiciel, il est tout d'abord nécessaire d'ajuster manuellement le contraste et la brillance de l'image afin d'optimiser les contrastes affichés à l'écran (jusqu'à ce que l'opérateur puisse facilement distinguer à l'œil les différences de contraste entre les phases). Ensuite, l'outil de seuillage des contrastes du logiciel ImageJ est utilisé. L'opération consiste à modifier la réglette de l'outil de manière à colorer en rouge la phase cristalline souhaitée (l'opération doit être répétée pour chacune des phases cristallines). Enfin, l'image est « binarisée ». Il convient de prendre en compte le fait que cette méthode ne permet pas d'identifier les phases cristallines. L'utilisateur doit utiliser son savoir afin d'identifier la phase cristalline sélectionnée. Ce savoir est issu de la réalisation d'analyses EDX et/ou de DRX, ainsi que de l'étude de la littérature existante sur le sujet.

La binarisation de l'image signifie que le logiciel va attribuer la valeur « 1 » aux pixels de la phase cristalline considérée et « 0 » aux pixels n'étant pas dans la gamme sélectionnée. Les phases cristallines apparaîtront donc en blanc sur fond noir ou en noir sur fond blanc (en fonction des préférences de l'utilisateur).

L'étape suivante du traitement dépend de la phase cristalline considérée. Cette étape consiste à effectuer une ou plusieurs opérations morphologiques sur l'image afin de limiter la confusion entre les différentes phases cristallines et de ne vraiment considérer qu'une seule phase à la fois. En effet, la valeur des pixels d'une phase cristalline est dispersée de manière gaussienne autour d'une valeur moyenne (qui varie en fonction de l'échantillon et des réglages du MEB). Or, deux dispersions peuvent partiellement se recouvrir (cas des platinoïdes et de la powellite). De ce fait, à défaut d'opérations morphologiques, la teneur d'une phase cristallisée donnée risque d'être surestimée. Ces opérations morphologiques, comme présenté dans le §2.1a, peuvent être de type « ouverture », « fermeture » ou « filtre médian 3*3 » [23]. Dans tous les cas, il est intéressant d'appliquer un filtre médian 3*3 afin d'éliminer les éventuels pixels solitaires au sein des phases cristallines ou du fond continu de l'image. Le détail des opérations morphologiques réalisées dépend de la nature du verre traité, de la durée de traitement thermique, de la forme et de la nature des cristaux. Les opérations morphologiques choisies seront donc précisées dans les chapitres relatifs aux résultats (Chapitre 4 et chapitre 5). Il est à noter que cette étape du traitement d'images, agissant directement sur l'information contenue dans l'image, induit probablement une perte d'informations et est de nature à augmenter l'incertitude de la mesure.

⁸ Remarque : l'échelle peut être inversée pour que la valeur de 0 corresponde au blanc et 255 au noir.

Une fois le binaire construit et les éventuelles opérations morphologiques réalisées, une opération supplémentaire est nécessaire. En effet, les images MEB ouvertes dans le logiciel ImageJ disposent d'une certaine résolution (640*450 pixel²). Cela signifie que l'image s'étend sur 600 pixels de long pour 450 pixels de large. Cependant, l'information concernant la surface réelle de l'échantillon est perdue à ce point. Il est donc nécessaire de faire le lien entre la surface réelle de l'échantillon correspondant à cette surface de 600*450 pixel². Dans le cadre de notre étude, 600 pixels correspondent à 148 µm pour les images individuelles.

A l'issue de cette étape, l'ensemble des opérations de nature à modifier les informations de l'image ont été réalisées. Il ne reste plus qu'à appliquer la fonction « analyse particules » du logiciel ImageJ afin d'extraire les paramètres morphologiques des cristaux de la phase cristalline considérée. Cette fonction « analyse particules » consiste à :

- Compter le nombre de pixels à « 1 » (ou 0), ce qui permet de déterminer la surface occupée par la phase cristalline et sa fraction cristallisée (le rapport entre l'aire occupée par les cristaux de la phase et l'aire totale de l'image),
- Effectuer la détection des contours des agrégats de pixels. Le nombre de ces agrégats est compté, ce qui permet d'obtenir une information sur le nombre de particules par unité de surface.
- Calculer un ensemble (33) de paramètres morphologiques à partir de la détection des contours des cristaux.

La fonction « Analyze particules » est mise en œuvre de telle façon à exclure de manière automatique les groupements de pixels entrant en contact avec les bordures de l'échantillon. Ces particules sont ignorées car la prise en compte de particules partielles risquerait de fausser les données relatives aux paramètres morphologiques des cristaux (notamment leur taille). De plus, les particules dont la surface est inférieure à 1 µm² sont ignorées du fait de la résolution du MEB.

Une fois la fonction « Analyze particules » activée, il ne reste plus qu'à enregistrer les résultats sur le disque dur de l'ordinateur. Le format d'enregistrement autorise l'ouverture directe des résultats dans un tableur commercial.

L'évolution de paramètres morphologiques bien choisis peut ensuite être tracée en fonction du temps, de la température, ou de la distance par rapport au point froid dans les échantillons traités sous gradient thermique. Le détail des paramètres morphologiques sélectionnés et des tracés réalisés sera donné dans le Chapitre 4 et le Chapitre 5.

Dans la pratique, les fonctions sont appliquées automatiquement à une série d'images, mais l'utilisateur doit intervenir afin de fixer le seuil pour la construction de l'image binaire et décider des opérations morphologiques pertinentes qu'il est nécessaire d'appliquer aux images d'une expérimentation donnée.

Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, la méthodologie d'analyse d'images est présentée. En particulier, la structure d'une image numérique est explicitée et la signification de l'histogramme des niveaux de gris est expliquée.

En vue de la séparation des différentes phases cristallines présentes sur les images MEB des échantillons de verre cristallisés, différentes méthodes de segmentation des images sont considérées :

- Une méthode de segmentation directe par réalisation de cartographies X,
- Une méthode par seuillage des contrastes sur des images MEB (signal BSE),
- Une méthode par application de réseaux de neurones à partir de paramètres morphologiques de cristaux extraits d'images MEB (signal BSE).

Le développement de ces méthodes a montré que les images issues des cartographies X étaient fortement bruitées et risquaient de conduire à une quantification erronée des phases cristallines présentes au sein des verres (les cristaux sont sectionnés et il y a perte d'information, voir Figure 41).

La méthodologie par seuillage des contrastes nécessite la réalisation d'opérations morphologiques ou l'application d'un filtre médian 3*3 afin de réduire la confusion entre les platinoïdes et la powellite. Aussi, un opérateur doit manuellement réaliser le seuillage.

L'évaluation de l'application de réseaux de neurones pour la différenciation des phases cristallines a montré que cette méthode était applicable échantillon par échantillon mais ne permettait a priori pas d'automatiser la différenciation des cristaux (un opérateur doit manuellement discriminer les cristaux pour entraîner le réseau, et ce pour chaque échantillon). Par conséquent, cette évaluation a permis de conclure que, dans notre cas, les réseaux de neurones ne permettaient pas d'optimiser le traitement des images MEB.

De ce fait, la méthodologie retenue pour quantifier la cristallisation au sein des verres est la méthode basée sur le seuillage des contrastes des images MEB (signal BSE). L'application d'opérations morphologiques ou de filtre median 3*3 induit probablement une légère (non quantifiée) perte d'information dans le cas de la powellite.

Bibliographie

- [1] S. Beucher, Segmentation d'images et morphologie mathématique, thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de Paris (1999)
- [2] R. Zéboudj, Filtrage, seuillage automatique, contraste et contours : du pré-traitement à l'analyse d'images, thèse de doctorat de l'université de Saint- Etienne (1988)
- [3] Ph. Bolon, J. M. Chassery, J. P. Cocquerez, D. Demigny, C. graffigne, A. Montanvert , S. Phillip, R. Zeboudj, J. Zerubia, Analyse d'images : filtrage et segmentation, collection enseignement de la physique, édition Masson (1995)
- [4] I. Bloch, Y. Gousseau, H. Maitre, D. Matignon, B. Pesquet-Popescu, F. Schmitt, M. Sigelle, F. Tupin, Le traitement des images, polycopié du cours ANIM département TSI, Telecom paris (2005)
- [5] H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage principe et équipement, Techniques de l'ingénieur P865 (2006) 1-16
- [6] R. Goutte, Techniques de base du traitement numérique de l'image, Techniques de l'ingénieur E3720 (1993) 1-13
- [7] M. Perraudeau, Lumière et couleur, Techniques de l'ingénieur C3340 (2004) 1-19
- [8] Tony J. Collins, ImageJ for microscopy, *Biotechniques* **43** (2007) 25-30
- [9] M. D. Abramoff, P. J. Magalhaes, S. J. Ram, Image processing with ImageJ, *Biophotonics International* (2004)
- [10] C. Souchier, Analyse d'images, Techniques de l'ingénieur P855 (1998) 1-15
- [11] R. M. Haralick, S. R. Sternberg, X. Zhuang, Image analysis using mathematical morphology, *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, Vol pami-9, No. 4 (1987) 532-550.
- [12] L. Vincent, Morphological grayscale reconstruction in image analysis applications and efficient algorithms, *IEEE transactions on image processing*, Vol.2, No. 2 (1993) 176-201.
- [13] J. Canny, A computational approach to edge detection, *IEEE, Transactions on pattern analysis and machine intelligence*, Vol. PAMI-8, N°6 (1986) 679-698
- [14] C. Igathinatane, L.O. Pordesimo, E.P. Colombus, W.D. Batchelor, S.R. Methuku, Shape identification and particle size distribution from basic shape parameters using ImageJ, *Computers and Electronics in agriculture* **63** (2008) 168-182
- [15] S. Koyakana, K. Kobayashi, Incorporation of neural network analysis into a technique for automatically sorting lightweight metal scrap generated by ELV shredder facilities, *Resources Conservation and recycling* **55** (2011) 515-523
- [16] Z. Sadovsky, C. Guedes Soares, Artificial neural network model for the strength of thin rectangular plates with weld induced initial imperfections, *Reliability engineering and system safety* **96** (2011) 713-717
- [17] Y. Lechevallier, methodes de classement et réseau de neurones, CNAM, polycopiés du cours de Master IS (2006-2007)1-21 consulté en ligne sur : http://ww1.cnam.fr/maths/IMG/pdf/cnam_neuro.pdf
- [18] S. Tertois, réduction des effets de non-linéarités dans une modulation multiporteuse à l'aide de réseaux de neurones, Thèse de doctorat de l'université de rennes 1 (2003) 1-160
- [19] B. P. Dubey, S. G. Bhagwat, S.P. Shouche, J. K. sainis, Potential of artificial neural networks in varietal identification using morphometry of wheat grains, *Biosystems engineering* **95** (2006) 61-67

- [20] M. Sridi, Etude de l'applicabilité des réseaux de neurones pour la différenciation de cristaux susceptibles d'apparaître dans les verres nucléaires, rapport de stage - DTCD/SECM/LDMC (2012)
- [21] J. R. Quinlan, Induction of decision trees, Machine Learning 1 (1986) 81-106
- [22] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Vol 9 N°7 (2012) 671
- [23] B. R. Frieden, A new restoring algorithm for the preferential enhancement of edge gradients, JOSA 66 (1976) 280-283

Chapitre 4

Cristallisation des verres nucléaires en conditions isothermes

Chapitre 4.....	124
Cristallisation des verres nucléaires en conditions isothermes	124
Introduction	126
1. Etat initial des verres étudiés.....	126
1.1 Verre C	126
1.2 Etude du verre S	129
2. Nature et morphologie des phases cristallines observées dans le verre C	131
2.1 Domaine de température et nature des phases étudiées.....	131
2.2 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction de la température	132
2.3 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps.....	140
3. Nature et morphologie des phases cristallines observées dans le verre S.....	144
3.1 Domaines de températures et natures des phases cristallines étudiées.....	144
3.2 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction de la température	147
3.3 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps.....	154
4. Nucléation des phases cristallines.....	155
4.1 Nucléation du verre C.....	155
4.2 Nucléation du verre S	157
4.3 Conclusions quant à la nucléation dans les verres étudiés	160
5. Quantification de la cristallisation à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images	
MEB	160
5.1 Traitements spécifiques réalisés et choix des paramètres mesurés	160
5.2 Quantification de la cristallisation dans les verres C.....	168
5.3 Quantification de la cristallisation dans le verre S	175
5.4 Cinétiques de croissance des phases cristallines	179
5.5 Evolution de la cristallisation en fonction de la température	181
Conclusion.....	183

Introduction

Nous avons vu au Chapitre 2 quels ont été les traitements thermiques réalisés dans le cadre de ce travail afin d'étudier la tendance à la cristallisation des verres de type C et S. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats issus de l'analyse des échantillons traités en régime isotherme.

Le but de ces analyses est d'acquérir des données de base sur la cristallisation des verres étudiés, en vue d'effectuer une comparaison avec la cristallisation sous gradient thermique.

Ainsi, nous commencerons par présenter les résultats issus de l'analyse des verres de départ (élaborés ou commerciaux), et ce afin de connaître l'état initial de nos verres (en termes de cristallisation). Ensuite, la nature et la morphologie des phases cristallines trouvées dans les verres ayant subi des traitements thermiques seront décrites. Une réflexion portant sur les mécanismes de formation des cristaux étudiés sera conduite. Puis, la quantification de la cristallisation des phases cristallines grâce à une méthode basée sur l'analyse d'images sera présentée.

Cette démarche nous permettra de discuter du comportement des verres étudiés vis-à-vis de la cristallisation, notamment afin d'identifier d'éventuels impacts de la composition des verres sur la cristallisation des phases communes aux deux verres. De plus, l'ensemble de ces données devraient permettre de réaliser une modélisation des systèmes étudiés.

Enfin, des résultats issus de l'analyse in-situ de verres simplifiés à l'aide de la microtomographie seront présentés. Cette technique permet d'imager les échantillons de verres en trois dimensions et de s'affranchir des effets de surface propres à l'analyse d'images MEB.

1. Etat initial des verres étudiés

L'objet de cette partie est de présenter les résultats issus de l'analyse des verres initiaux, c'est-à-dire les verres qui ont été utilisés pour les traitements thermiques qui ont conduit à la détermination des cinétiques de croissance.

Cette étude des verres initiaux porte sur les deux verres au cœur de notre travail : le verre C et le verre S.

1.1 Verre C

Définition du verre C initial

Le verre C « initial » est le verre élaboré selon le protocole décrit au chapitre 2, puis recuit pendant 6 h à 630°C. Il se présente sous forme de disques dont le diamètre est de l'ordre du cm.

Remarque : Aucune différence n'est mise en évidence entre le verre C élaboré et le verre recuit pendant 6 h à 630°C par les caractérisations présentées ci-dessous.

a) Observations visuelles

Le premier contrôle réalisé est de type visuel.

Visuellement, le verre apparaît translucide, de couleur marron (marron clair pour des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de μm , noir pour des épaisseurs supérieures à quelques centaines de μm), homogène mais parsemé d'inclusions réparties de manière plutôt régulière, de taille inférieure à 1 mm. Ces inclusions sont les amas de platinoïdes (RuO_2 , Pd, Pd-Te). La couleur brune est liée à la présence d'éléments colorants (tels que le Fe et le Ni).

b) Structure microscopique

Des analyses MEB ont été réalisées sur le verre C initial. La mosaïque d'images correspondant à ce verre est donnée sur la Figure 49. Elle montre une matrice vitreuse homogène (c'est-à-dire sans contraste chimique), parsemée d'amas de platinoïdes distribués de manière plutôt régulière. La nature de ces amas est déterminée par sonde EDS : les billes blanches (illustrées sur la Figure 50) sont constituées de Pd et de Te, et les amas granuleux présentent un enrichissement en Ru. L'analyse de ce verre par DRX révèle l'existence de Pd et de RuO_2 . Les alliages Pd-Te ne sont pas détectés par DRX.

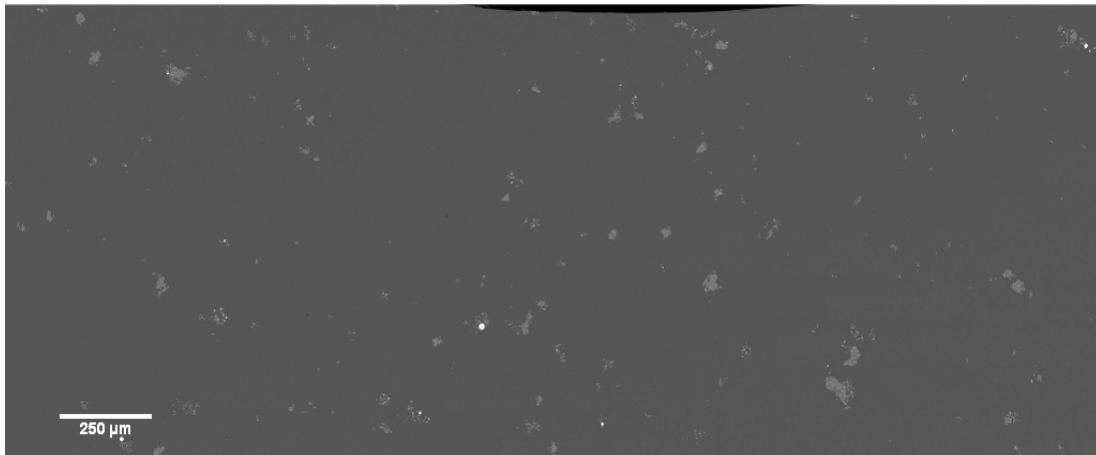


Figure 49 : Mosaïque d'images MEB acquise sur un échantillon de verre C initial.

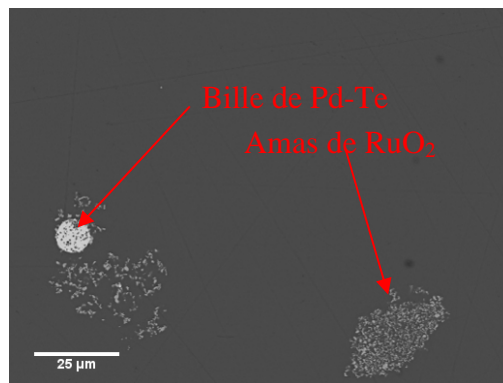


Figure 50 : Image MEB (grandissement x 2000) du verre C initial.

L'observation de tels amas de platinoïdes est courante dans les verres nucléaires complexes [1][2][3]. En effet, ces éléments présentant dans ces verres une limite de solubilité très basse

(de l'ordre de quelques centaines de ppm) ils ne s'insèrent pratiquement pas dans le réseau vitreux. De tels amas génèrent des interfaces au sein de la matrice vitreuse, et sont donc susceptibles de conduire à une nucléation hétérogène.

En dehors de ces amas de platinoïdes, aucun cristal n'a été observé ni au MEB ni en DRX.

c) Structure à l'échelle nanométrique (Analyses MET)

Afin d'étudier le verre C initial à une échelle nanométrique, des analyses MET ont été réalisées sur des éclats de verre broyé (Figure 51).

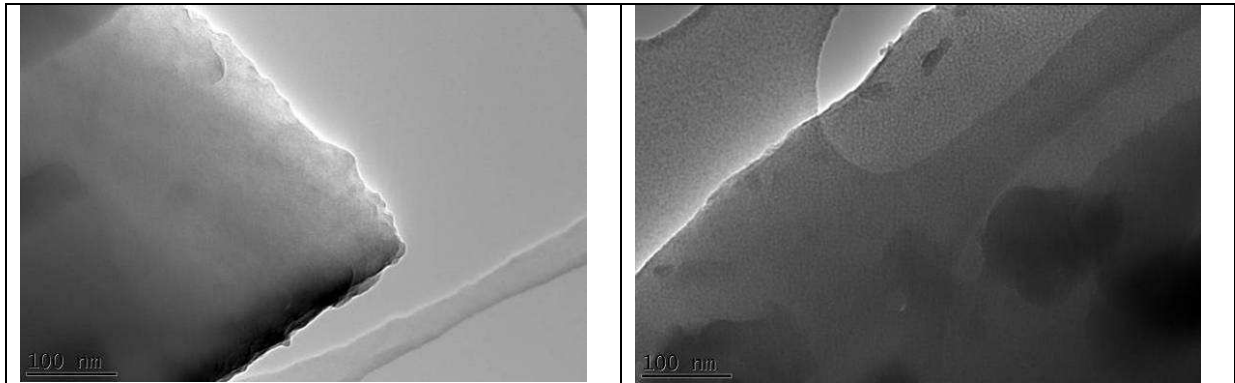


Figure 51 : Images MET de la matrice vitreuse d'un verre élaboré (gauche) et d'un verre ayant subi un traitement de recuit de 6 h à 630°C (droite).

A l'échelle nanométrique, la matrice verrière présente une texture granuleuse, qui semble classique pour les verres complexes habituellement considérés comme homogènes [4][5].[6].

Par ailleurs, les amas de platinoïdes déjà observés au MEB et en DRX, ont également pu être mis en évidence au MET (Figure 52).

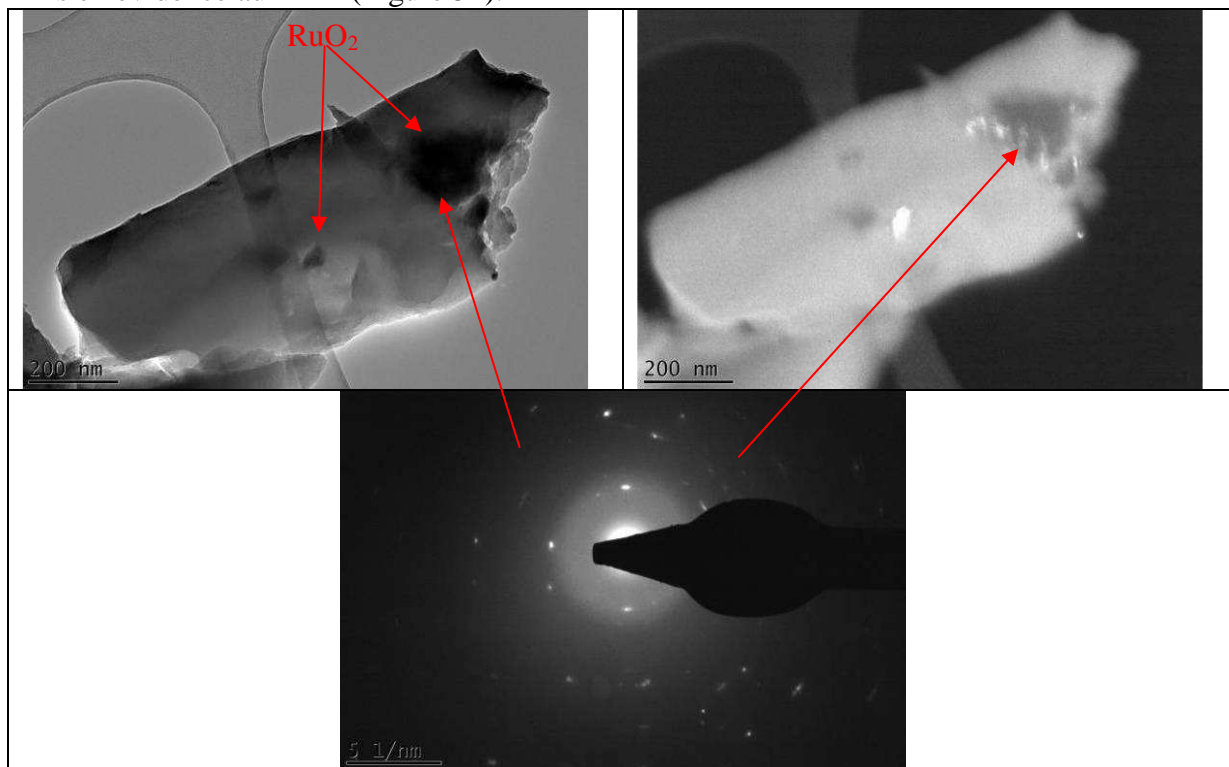


Figure 52 : Illustration par MET des amas de platinoïdes trouvés dans le verre C initial. En champ clair (gauche), champ sombre (droite). En bas : diagramme de diffraction des électrons mettant en évidence le caractère cristallisé des amas de RuO_2 .

Aucune nano-cristallisation (autre que les amas de platinoïdes) n'est observée au MET.

f) Conclusions quant à l'analyse des verres initiaux

Les différentes analyses (visuelles, MEB, DRX, MET) effectuées sur le verre C initial ont permis de mettre en évidence une matrice vitreuse homogène, parsemée de manière plutôt régulière d'amas de platinoïdes (RuO_2 , Pd-Te). Comme déjà montré antérieurement [1], la présence de ces platinoïdes est susceptible de conduire à une nucléation hétérogène.

En dehors de ces amas, aucune phase cristalline n'a pu être mise en évidence.

Ces analyses préliminaires sont essentielles afin de mieux comprendre les résultats que nous présenterons dans les chapitres 4 et 5.

1.2 Etude du verre S

De la même manière que sur le verre C, des analyses sont menées sur le verre S initial. A la différence du verre C, ce verre n'est pas élaboré au laboratoire. Il est fourni par la société Ferro.

Définition du verre S initial

Le verre S « initial » est constitué d'une fritte de verre, telle que fabriquée par Ferro. Aucun traitement thermique supplémentaire ne lui a été appliqué, ni aucune mise en forme supplémentaire.

a) Observations visuelles

La fritte fournie par FERRO se présente sous la forme de paillettes de verre noir opaque, d'une surface de l'ordre du cm² pour une épaisseur de l'ordre du millimètre (Figure 53). Comme pour le verre C, le verre est noir du fait de la présence de colorants (tels que le fer, le nickel et le cobalt). Contrairement au verre C, aucune inclusion n'est observée à l'œil dans ce verre, ce qui est logique puisque ce verre ne contient pas de platinoïdes.



Figure 53 : Morphologie macroscopique des grains de fritte du verre S.

b) Structure à l'échelle microscopique

Les observations au MEB ainsi que les analyses par DRX révèlent un verre homogène.

c) Observations MET

Ici aussi, des analyses MET sont réalisées sur des éclats du verre S initial afin de mettre en évidence une éventuelle séparation de phase ou d'éventuelles nano cristallisations. Le verre présente la structure granuleuse typique des verres complexes amorphes (voir Figure 54).

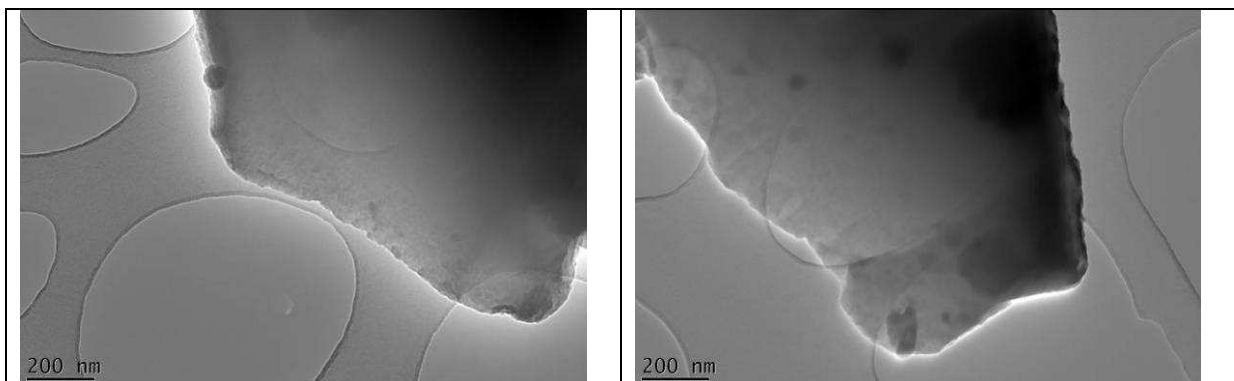


Figure 54 : Image MET du verre S initial.

Ces analyses ne révèlent aucune séparation de phase à l'échelle nanométrique, ni d'éventuels nano-cristaux. Les zones sombres de la Figure 54 sont liées à des différences d'épaisseur locales du matériau.

d) Conclusion quant à l'analyse du verre S initial

Les observations à l'échelle visuelle, micro et nanoscopiques, ainsi que les analyses DRX mettent en évidence le fait que le verre S initial ne présente pas d'hétérogénéités.

2. Nature et morphologie des phases cristallines observées dans le verre C

2.1 Domaine de température et nature des phases étudiées

Le verre C est exposé à des traitements thermiques de différentes durées (de 1 h à 120 h), entre 600°C et 900°C. Les observations et analyses des échantillons issus de ces traitements thermiques permettent de mettre en évidence les phases cristallines apparaissant dans le verre. Trois phases cristallines ont ainsi été identifiées : la powellite, les apatites et les cérianites. Le Tableau 16 ci-dessous donne les températures auxquelles ces 3 cristaux ont été observés.

Il est à noter qu'aucune sphérule révélatrice d'une éventuelle séparation de phase liquide-liquide (et donc de démixtion) n'a été observée dans le cadre de cette étude⁹.

T (°C)	600	620	640	660	680	700	725	750	775	800	840	855	870	900
Powellite	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Apatite	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non
Cerianite	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau 16 : Récapitulatif des températures pour lesquelles une phase cristalline donnée est observée.

Les platinoïdes, insolubles dans la matrice vitreuse, sont observés pour toutes les températures sous forme Pd, Pd-Te ou RuO₂.

Rq : Les domaines de températures sont obtenus à partir de traitements thermiques compris entre 50 h et 120 h. Ces cristallisations peuvent potentiellement apparaître dans des domaines de températures plus étendus (en particulier à basse température) pour des durées plus longues. Ceci est lié à la lenteur des cinétiques de cristallisation en limite de domaine de cristallisation.

Les expériences de dissolution des phases cristallines¹⁰ mettent en évidence le fait que la température de dissolution des powellites et des apatites est comprise entre 890 et 925°C.

⁹ Il convient de rappeler qu'environ 1.1 % molaire de MoO₃ a été incorporé dans notre verre. Les études de la littérature [2][8] montrent que la séparation de phase semble se produire, pour des verres de composition équivalente, à partir d'environ 1.5 % molaire en MoO₃ dans le verre.

¹⁰ Voir chapitre 2

La structure des phases cristallines a été déterminée à l'aide d'analyses EDS et DRX, excepté pour la cérianite, dont le taux de cristallisation était trop faible pour pouvoir être détecté en DRX. De ce fait, cette phase cristalline a été identifiée à l'aide des analyses EDS, de sa morphologie et de l'étude de la bibliographie [1].

Deux phases cristallines apparaissent clairement par DRX. La première est la powellite de type CaMoO_4 . La seconde est l'apatite de type $\text{Ca}_3\text{Nd}_7(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_5\text{O}_2$. Toutefois, les pics de diffraction sont légèrement décalés vers les petits angles par rapport aux phases cristallines de référence données par la base de données du logiciel EVA. Cela est révélateur d'une variation des paramètres de maille des phases cristallines, probablement due à une substitution d'un (ou plusieurs) éléments constitutifs de ces cristaux. En effet, les analyses EDS semi-quantitatives (sur un MET) mettent en évidence :

- la présence de Nd et Sr (environ 1%at chacun) dans les cristaux de powellite. Une telle substitution avait déjà été observée dans la littérature [1, 8, 9, 10, 11].
- la présence de Y, La, Ce et Pr (de 0.5 à 3.5 %at chacun) dans les cristaux d'apatite. La substitution de Nd par d'autres terres rares ou par Y avait déjà été mise en évidence dans la littérature [4, 12, 14, 15].

Il est à noter que les apatites n'avaient pas été observées dans [1], dont la composition de verre étudiée est relativement proche de celle du verre C (entre autres, les teneurs en terre rares de l'étude précédente sont plus faibles). Cependant, l'auteur de cette étude mentionne l'observation d'une phase intitulée « silicophosphate », cristallisant sous forme d'aiguilles, mais dont la structure n'a pas pu être identifiée (taux de cristallisation trop faible pour pouvoir être détecté en DRX [1]). D'après nos résultats, il est donc probable que cette phase ait été en fait une apatite en début de cristallisation.

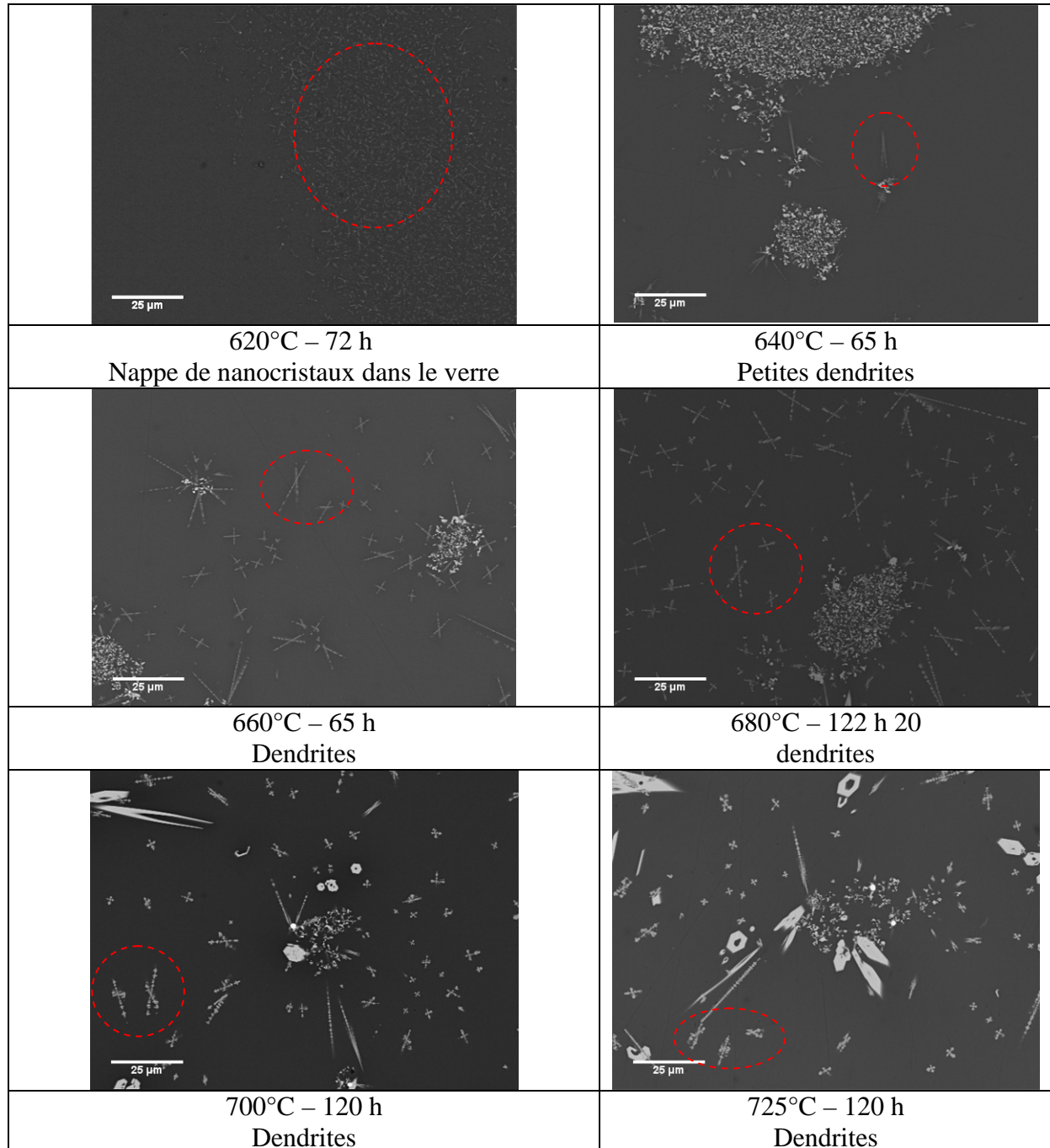
Que ce soit pour la powellite ou pour l'apatite, il est important de constater que la composition des cristaux est très différente de celle du verre initial. Nous sommes donc dans un cas où la cristallisation est très fortement incongruente (aussi appelé phénomène de « fractionation » dans le domaine de la géologie [16][17]). Un des corollaires de ce constat est que la cristallisation de ces phases va probablement conduire à un appauvrissement des espèces constitutives du cristal au sein du verre résiduel. Cet appauvrissement implique l'atteinte d'un équilibre chimique au bout d'un certain temps, comme il l'a été démontré dans [1]. La modification de la composition de la matrice vitreuse liée à la cristallisation pourrait potentiellement modifier ses propriétés physiques ainsi que conduire à la cristallisation de nouvelles phases cristallines. Cependant, nous verrons que la cristallisation des verres étudiés reste très faible (donc l'impact sur les propriétés physiques du verre devrait être limité).

2.2 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction de la température

L'objet de cette sous-partie est de décrire l'évolution de l'habitus (la morphologie) des cristaux de powellite et d'apatite étudiés en fonction de la température, pour la durée de traitement thermique la plus longue réalisée à chaque température.

a) Cas de la powellite

La formule de référence de la powellite est CaMoO_4 . Il s'agit d'une phase cristalline dont la maille est tétragonale. Cette phase cristalline est observée entre 620°C et 900°C . Une illustration de la morphologie des cristaux de type powellite pour chaque température étudiée est donnée sur la Figure 55. Il est à noter que, pour les différentes températures étudiées, aucune évolution notable de la morphologie des cristaux n'a été observée en fonction du temps.



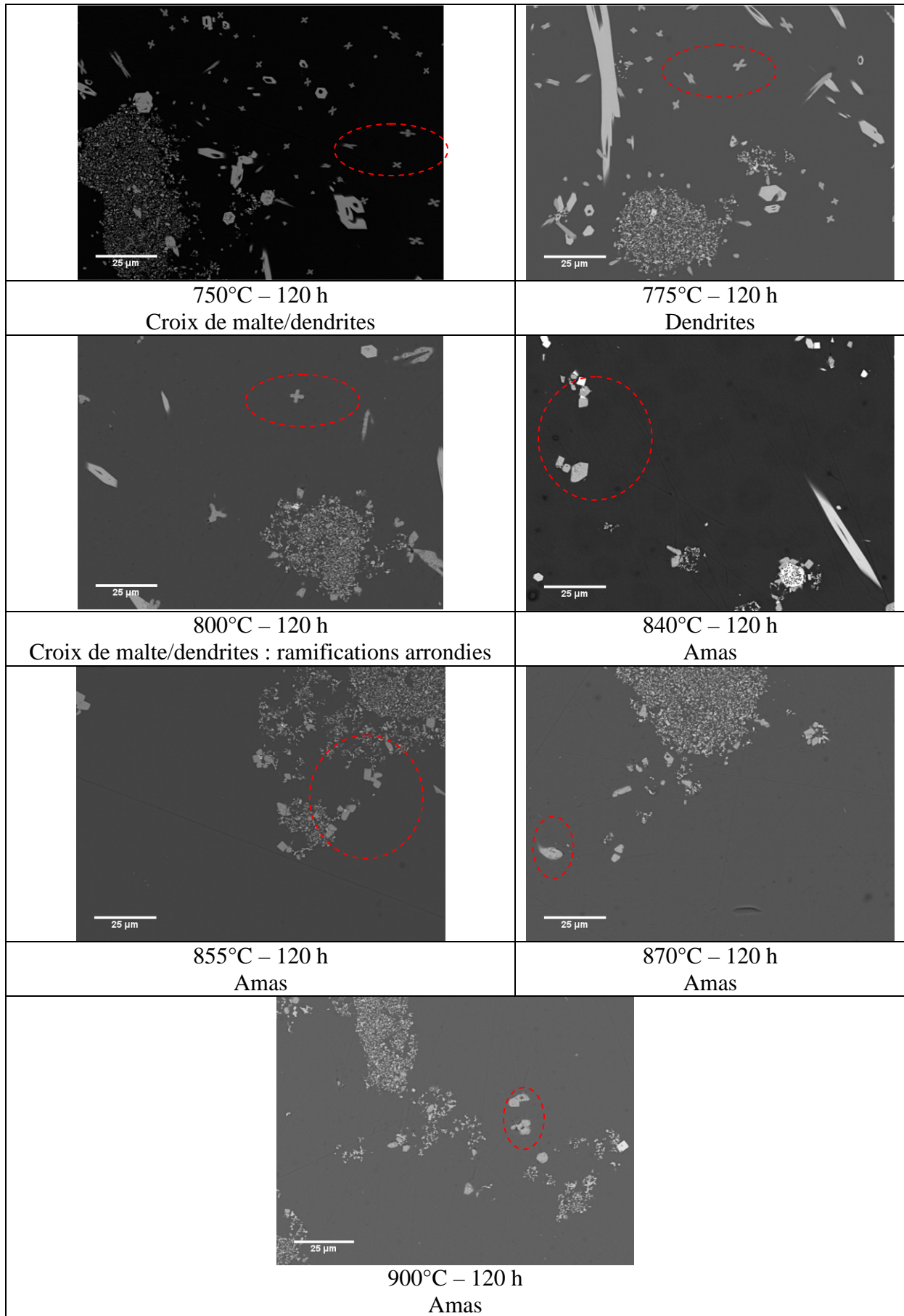


Figure 55 : Evolution de la morphologie de la powellite en fonction de la température.

Dans la gamme de température comprise entre 620°C et 800°C, la powellite cristallise sous la forme de dendrites (apparaissant sous la forme de croix sur les images). Les observations au microscope optique nous permettent de voir clairement une ramification principale, qui semble partir des amas de platinoïdes, sur laquelle viennent se greffer des petites ramifications secondaires (voir Figure 56). Pour les températures supérieures à 800°C, les powellites forment des amas extrêmement difficiles à voir au microscope optique mais observables au MEB (Figure 60).

Ce changement de mécanisme de cristallisation avait déjà été observé [1] [11] et [18]. Cette morphologie pourrait s'expliquer par le fait que la dissolution des cristaux a lieu préférentiellement autour des sites anguleux des cristaux (sites de plus haute énergie). Etant donné que la température est proche de la température de liquidus de la powellite (880°C selon [1], entre 900 et 925°C dans cette étude), ces formes arrondies pourraient être une indication de la proximité de la température de liquidus et du début de la dissolution.

La croissance dendritique

La croissance dendritique observée à basse température est une indication de la sensibilité de la croissance cristalline de la powellite à un ou des paramètres physiques susceptibles de varier dans le bain de verre, à proximité du cristal (pression, température, concentration chimique en éléments, viscosité, tension de surface, etc). La cristallisation étant très sensible à ces paramètres, la mise en œuvre de cette dernière dans une direction donnée induit une variation d'un certain nombre de ces paramètres physiques dans cette direction, de nature à créer des domaines, en bordure de cristal, moins préférentiel que d'autres vis-à-vis de la croissance cristalline à un instant t (le processus étant dynamique). Cette situation aurait donc tendance à imposer des changements de direction à la cristallisation et à conduire à la formation de formes complexes. La théorie de la formation de dendrites expliquant plus en détails ce type de phénomène peut être trouvée dans [19], [20] ou [21].

La notion de sensibilité aux conditions initiales ne sera pas développée plus en détail dans ce travail.

Les références [19], [20] ou [21] traitent de la cristallisation congruente (c'est-à-dire sans changement de composition). Dans le cas d'une telle cristallisation, l'origine de la création de domaines de cristallisation plus ou moins préférentiels en bordure de cristal à un instant t est expliquée par le fait que la cristallisation génère une émission locale de chaleur latente devant être dissipée avant que la cristallisation ne puisse reprendre localement. Ce phénomène pourrait aussi être présent dans nos verres.

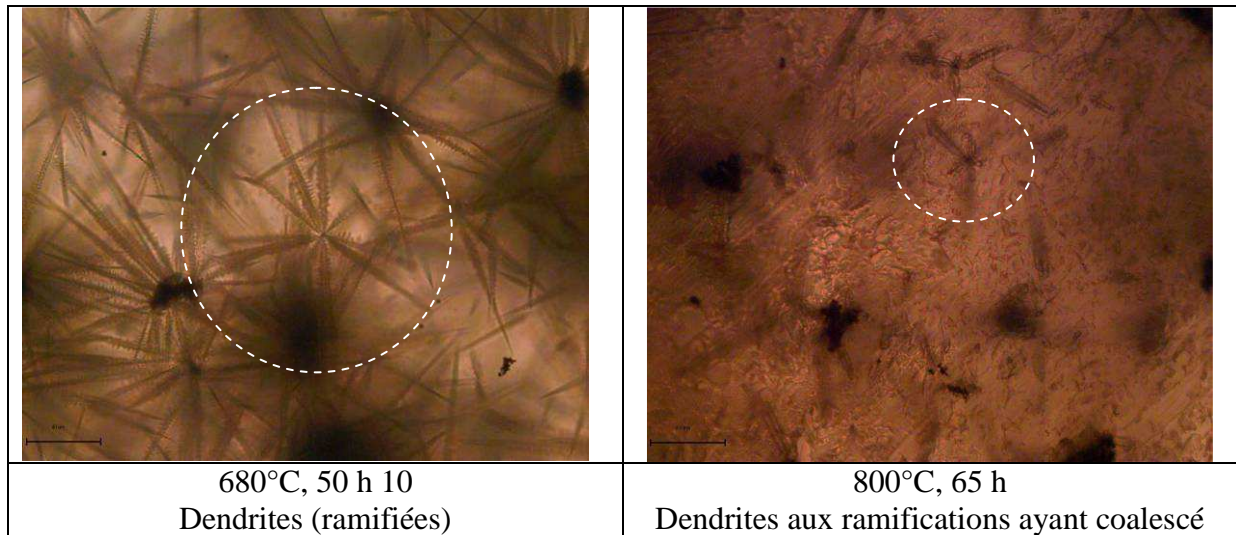


Figure 56 : Dendrites de powellite observées au microscope optique en lumière transmise.

La morphologie des powellite à 800°C (longues baguettes à section cruciforme) pourrait être la conséquence d'un phénomène de coalescence des ramifications du cristal [22][23]. On observe donc une évolution de la morphologie des dendrites avec la température. Cette observation a une implication importante. En effet, il semblerait que nous n'ayons pas affaire à une forme de powellite haute température (amas) et à une forme basse température (dendrites), mais à un continuum de morphologies variant en fonction de la température. Cette évolution continue de la morphologie des cristaux en fonction de la température avait déjà été observée pour les olivines par C. H. Donaldson [24].

Il est possible de trouver un intérêt pratique à l'évolution de la morphologie de la powellite en fonction de la température. En effet, si l'habitus de ces cristaux dépend de la température, alors on pourrait envisager d'utiliser ces cristaux comme un traceur permettant de déterminer la température au sein d'un échantillon. Cette approche est utilisée dans le domaine de la géologie [25].

b) Cas des apatites

Les apatites ont la particularité de présenter un grand nombre d'habitats différents, en particulier lorsque la composition chimique (et donc la structure) du verre considéré varie, ou lorsque le traitement thermique (refroidissement lent, traitement de nucléation/croissance, etc) varie. On trouve ainsi des morphologies allant de la structure dendritique fractale proche du flocon de neige au polyèdre, en passant par l'aiguille hexagonale creuse [4].

La Figure 57 ci-dessous présente l'évolution de la morphologie des apatites dans le verre C, en fonction de la température de traitement thermique.

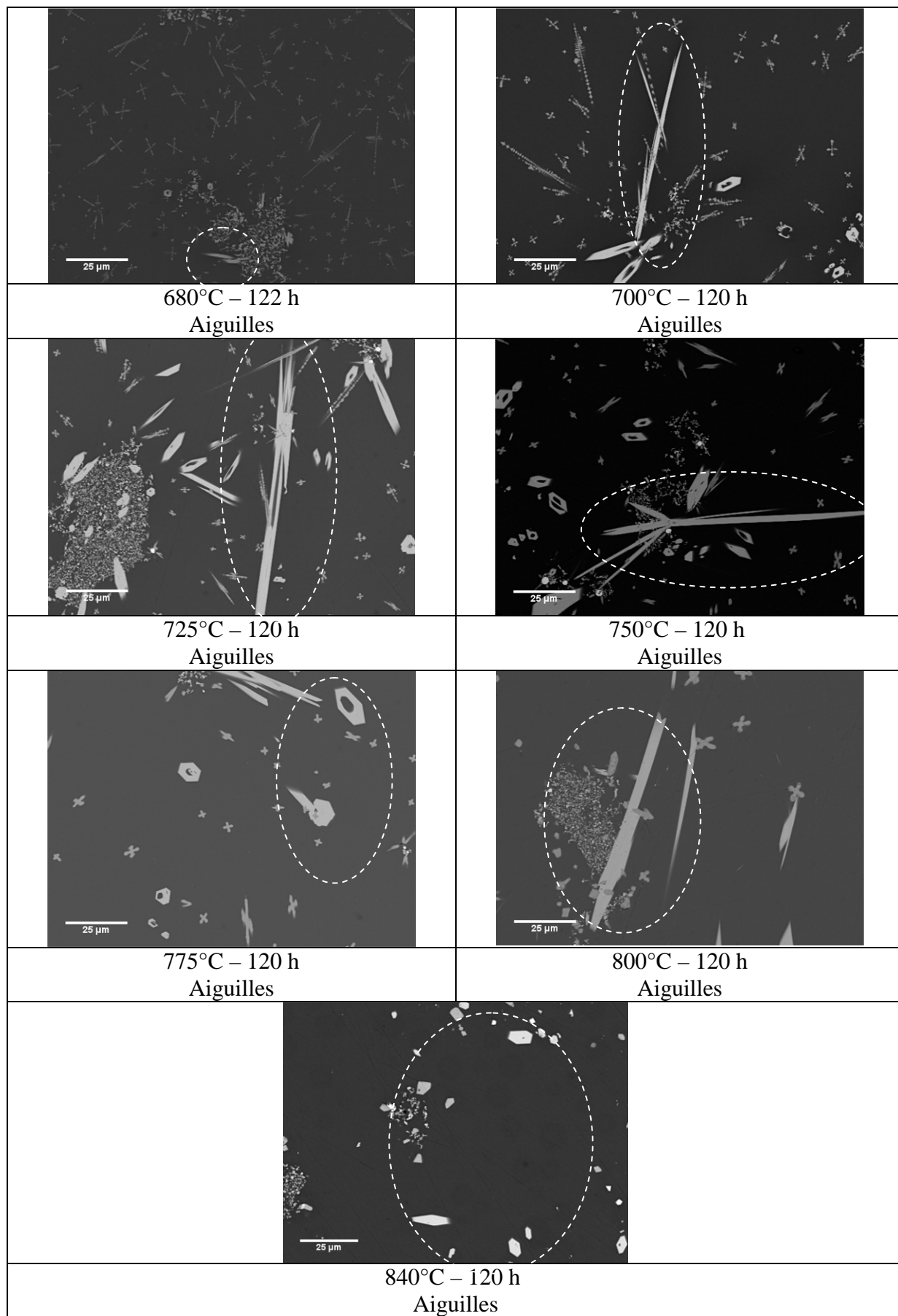


Figure 57 : Evolution de la morphologie des apatites en fonction de la température.

Sur les images MEB, les apatites apparaissent soit sous la forme d'hexagones plus ou moins allongés, soit sous forme d'aiguilles. Ces deux morphologies correspondent en fait à une morphologie 3D en prisme hexagonal. Ces observations MEB ne permettent cependant pas de connaître la morphologie des extrémités de ces prismes.

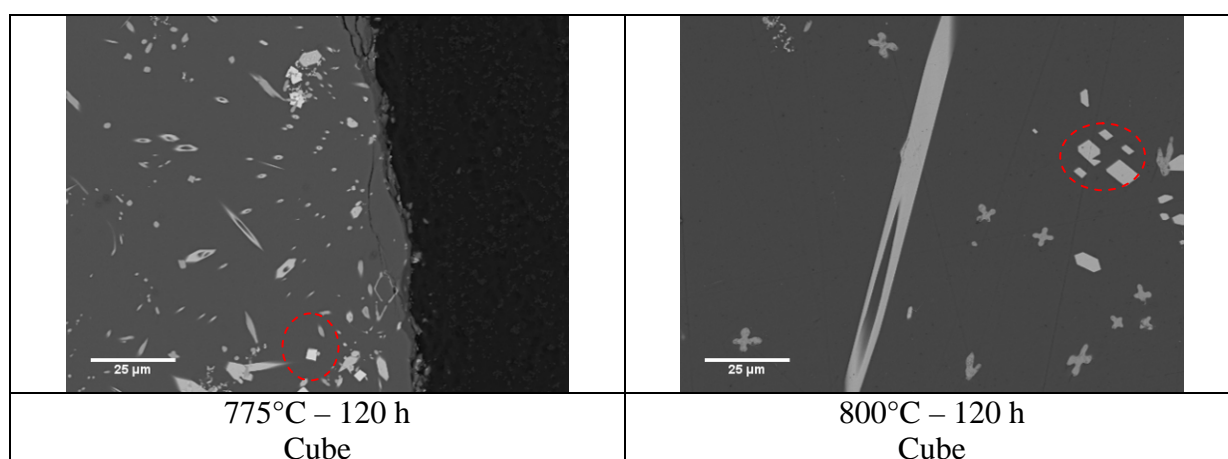
L'évolution de la morphologie des cristaux avec la température semble être moins marquée pour les apatites que pour les powellites. Toutefois, pour les températures de traitement thermique inférieures à 800°C, les aiguilles hexagonales d'apatites sont systématiquement creuses, alors que, pour les températures supérieures à 800°C, les aiguilles hexagonales sont majoritairement pleines (même si quelques apatites creuses peuvent subsister, en particulier pour des températures proches de 800°C).

Une étude exhaustive de la cristallisation des apatites en fonction d'un rapport entre la teneur de sodium et la teneur de calcium d'un verre ou de la nature de la terre rare du verre montre qu'il est possible de faire cristalliser des apatites dont la morphologie peut aller de la structure dendritique fractale proche du flocon de neige au polyèdre en passant par l'aiguille hexagonale creuse [4]

Dans le verre C, la morphologie des apatites semble dépendre de la température. On pourrait cependant se demander si la cristallisation de la powellite (dont la cristallisation est de nature à appauvrir la matrice vitreuse en calcium) ne pourrait pas modifier le rapport calcium sur sodium du verre et impacter par la même occasion la morphologie finale des cristaux d'apatites.

c) Cas des cérianites

La troisième phase cristalline observée est la cérianite, de structure cubique. La morphologie de ces cristaux est illustrée sur la Figure 58.



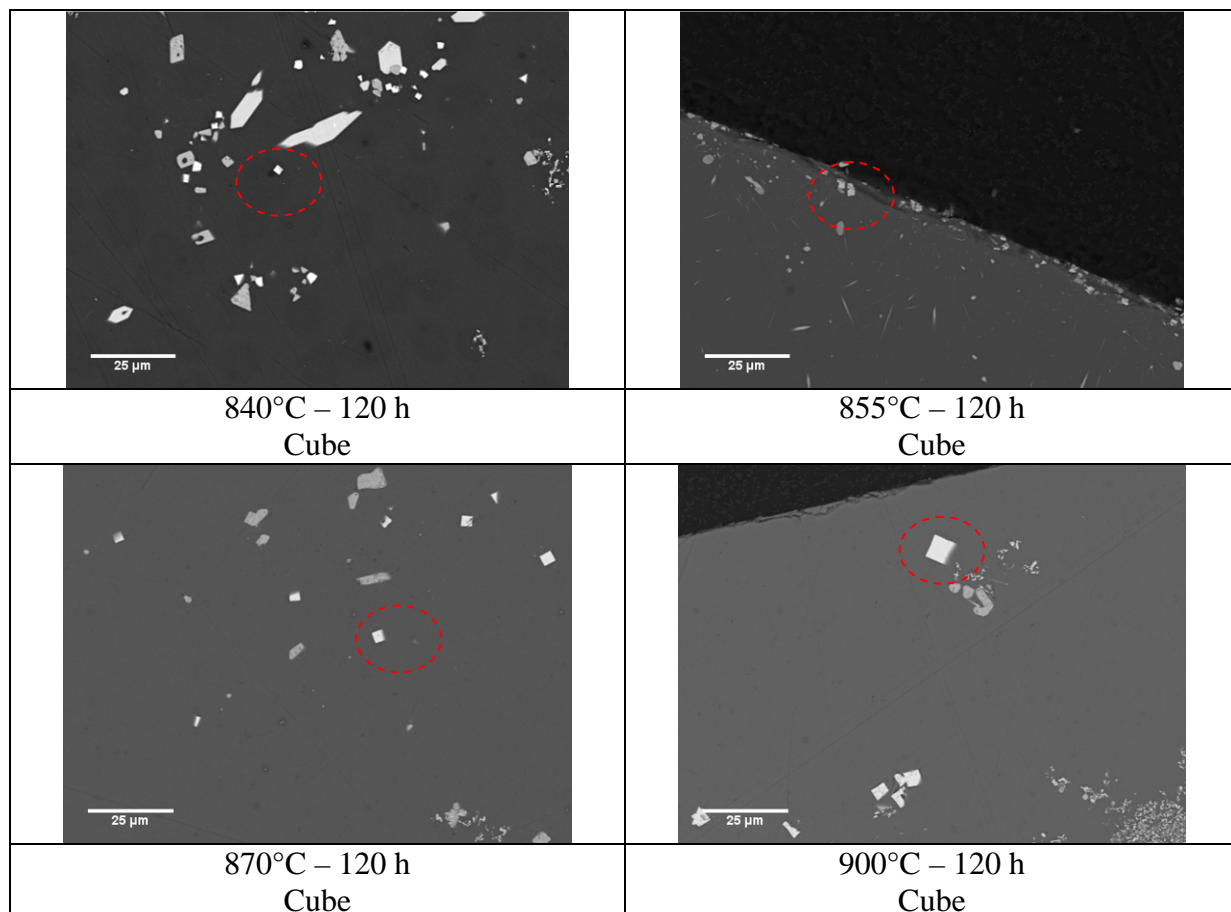


Figure 58 : Morphologie des cristaux de cérianite dans le verre C.

Sur les images MEB (mode BSE), les cristaux de cérianites se présentent généralement sous la forme de carrés (/losanges) blancs de petite dimension (maximum 10 µm de côté), ce qui est en accord avec les observations de [1]. Leur structure 3D est cubique, avec des faces présentant une légère concavité [1]. En fonction de l'orientation du plan d'observation et de l'orientation du cristal, il est possible d'observer des parallélépipèdes ou des triangles.

La température ne semble pas avoir d'impact sur la morphologie de ces cristaux. Notons que le taux de cristallisation de cette phase est très faible et qu'il est parfois difficile d'observer des spécimens de cette phase cristalline. Dans cette étude, nous n'avons pas étudié cette phase davantage pour plusieurs raisons :

- la cristallisation de la cérianite est clairement localisée aux interfaces air-verre (quasi inexistantes dans le contexte du verre C piégé dans la zone de l'auto-creuset),
- son taux de cristallisation est extrêmement faible comparé aux taux de cristallisation de la powellite et des apatites,
- les cinétiques de cristallisation de cette phase ont déjà été étudiées en régime isotherme dans des compositions de verre proches de ceux de cette étude (voir [1]).

2.3 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps

L'évolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps de traitement thermique a également été étudiée.

a) Cas de la powellite

Globalement, aucun changement important de morphologie de la powellite n'est observé en fonction du temps. Pour la powellite se trouvant sous forme dendritique, l'évolution temporelle se résume principalement à une croissance selon l'axe principal de la dendrite et ses ramifications (Figure 56 et Figure 59).

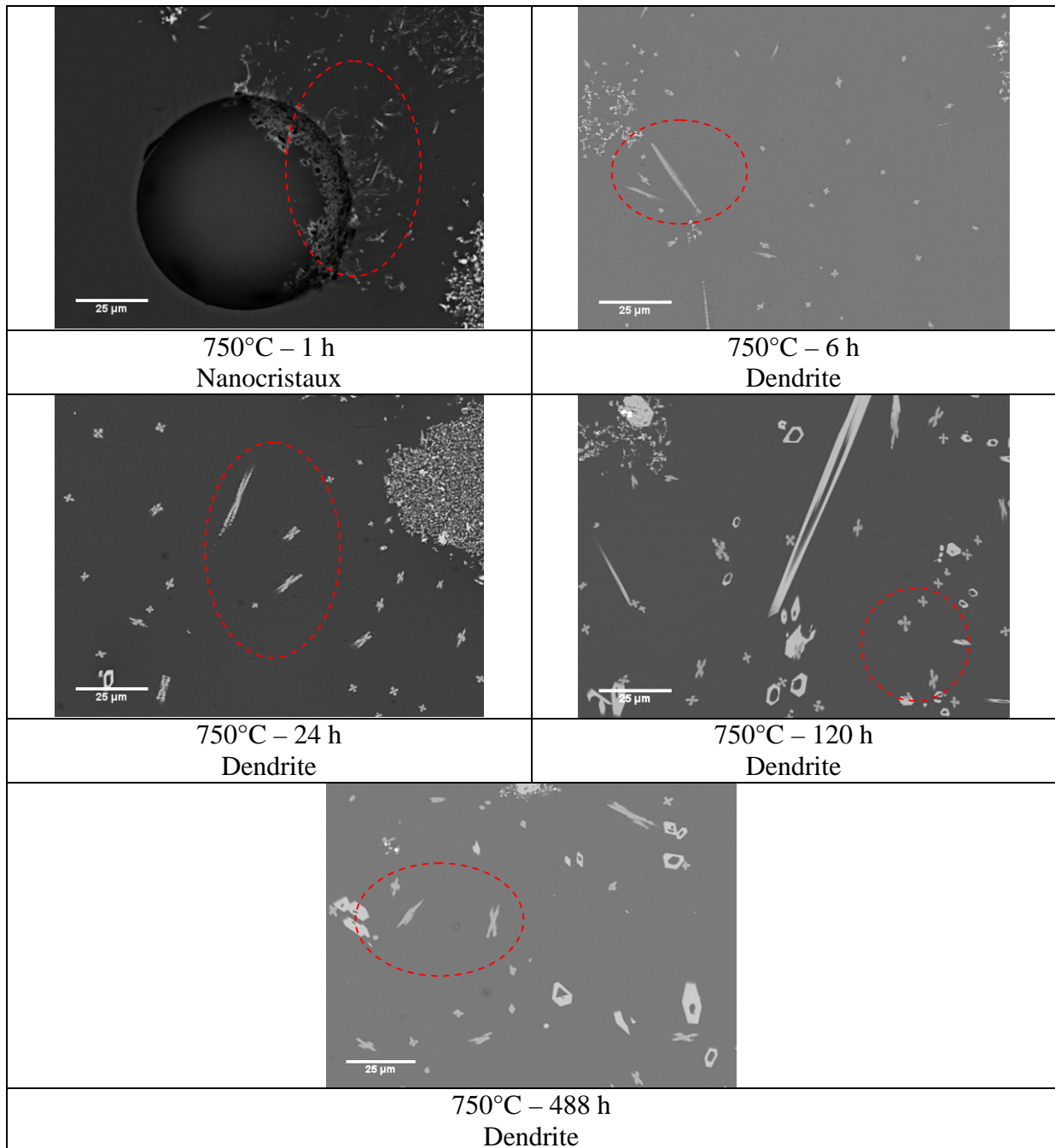
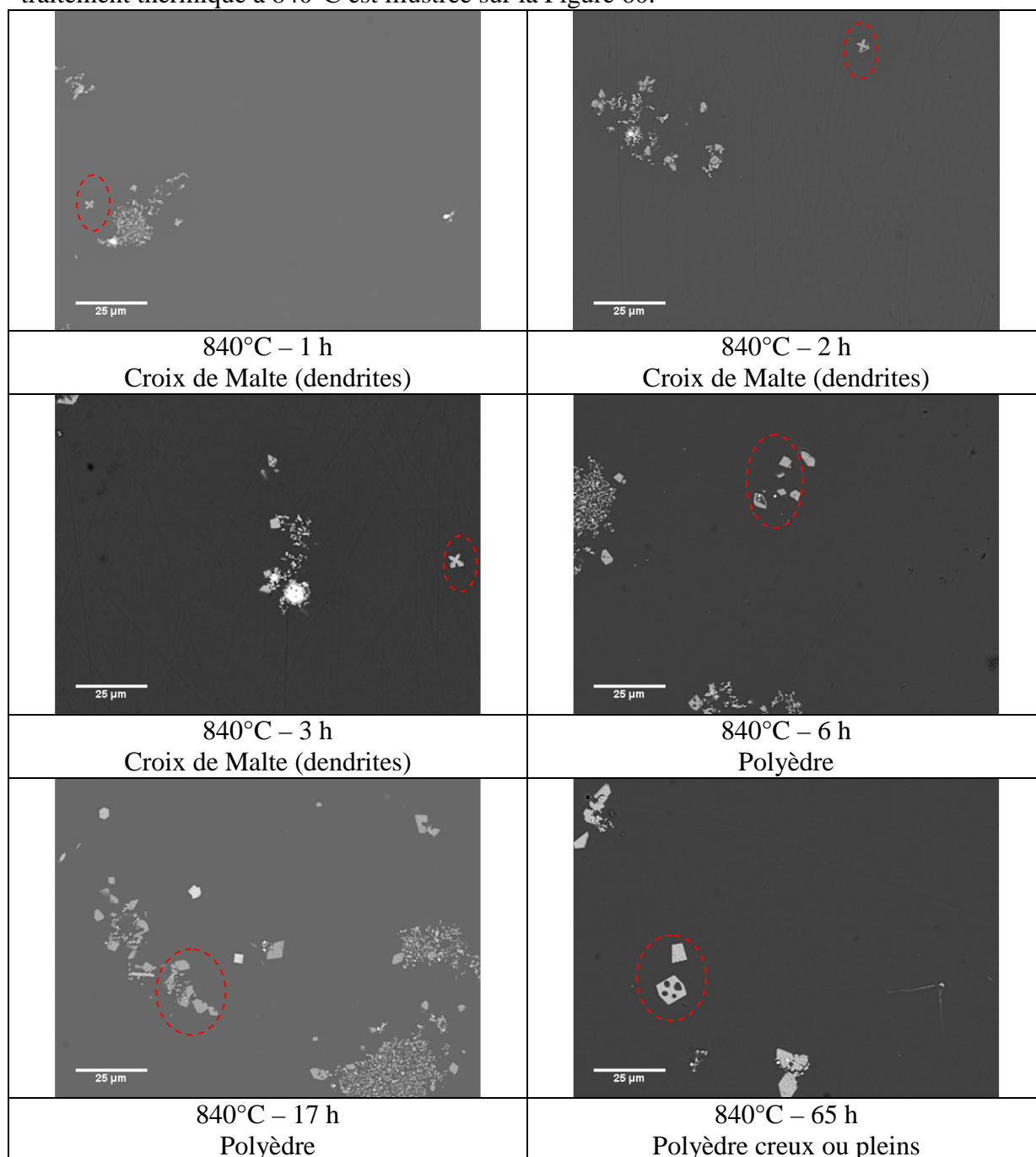


Figure 59 : Evolution de la morphologie de la powellite en fonction du temps de traitement thermique à 750°C.

Pour le temps de traitement thermique le plus court (1h), on observe la présence de nanocristaux dont il est difficile de définir la forme précise au MEB (taille inférieure au μm). Au bout de quelques heures, la structure dendritique à section cruciforme des powellites devient clairement identifiable, et ne semble pas évoluer avec le temps. Seule la taille des cristaux augmente au cours du temps (section des croix) et présente une croissance fortement anisotrope (Cf. Figure 56 et Figure 59).

D'une manière similaire, l'évolution de la morphologie des powellites avec la durée de traitement thermique à 840°C est illustrée sur la Figure 60.



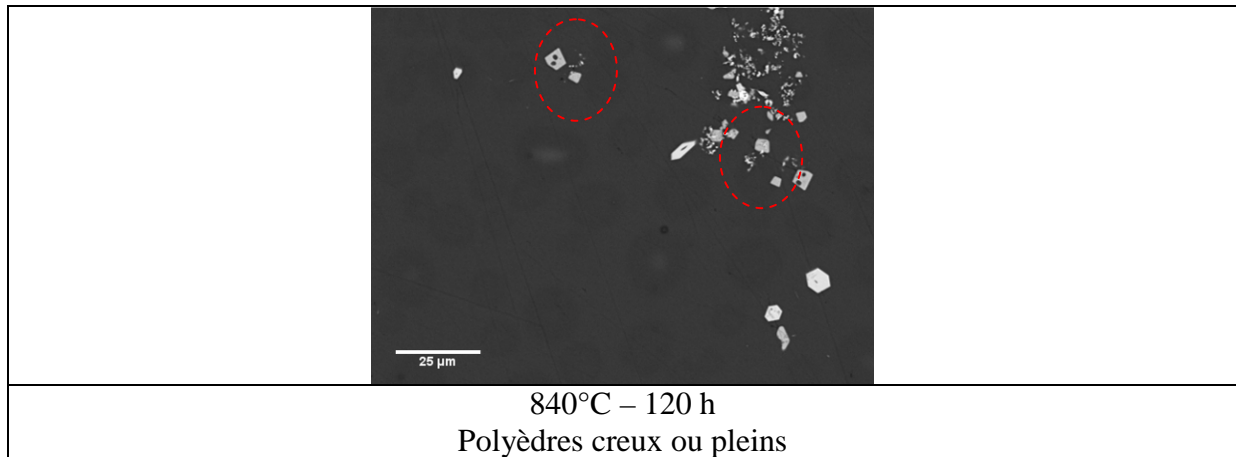


Figure 60 : Evolution de la morphologie des cristaux de powellite pour différentes durées de traitement thermique à 840°C.

La présence de croix est observée pour les durées de traitement thermiques inférieures à 6h. Pour les durées supérieures ou égales à 6h, les cristaux de powellite sont présents sous la forme de polyèdres creux, voir d'amas. X. Orlhac explique la présence des polyèdres creux comme étant la conséquence de l'évolution des cristaux de powellite, initialement sous la forme de bipyramide à base carrée, vers la morphologie en croix de Malte [1]. Ici, les cristaux sont observés sous forme de croix pour les durées de traitement les plus courtes et sous une forme proche des dipyramides à base carrée pour les durées les plus longues, ce qui est l'inverse des observations faites par [1]

Il est possible que les cristaux de powellite commencent à croître sous une forme dendritique (donnant une section en croix), dont les ramifications coalesceraient progressivement pour au final donner une morphologie proche de la morphologie d'équilibre des cristaux (bipyramide à base carrée, la maille du cristal étant tétragonale). Une étude de la cristallisation in-situ serait nécessaire afin de valider cette hypothèse. La raison pour laquelle notre observation est contraire à celle de X. Orlhac n'est pas connue, mais elle pourrait s'expliquer par la différence de composition entre les verres.

Notons que la situation observée à 840°C n'est pas totalement représentative de ce qui est observé à plus haute température (dans la gamme 850-900°C). Dans cette gamme de température, on a tendance à observer des amas de forme difficilement qualifiable ou des polyèdres remplis. Ceci est la conséquence de la proximité de la température de liquidus des phases (vers 900°C) et d'un début de dissolution des sites anguleux (de haute énergie, et donc moins favorables thermodynamiquement parlant [1]).

b) Cas des apatites

L'évolution temporelle de la morphologie des cristaux d'apatites dans le verre C est étudiée de la même manière que pour la powellite (Figure 61).

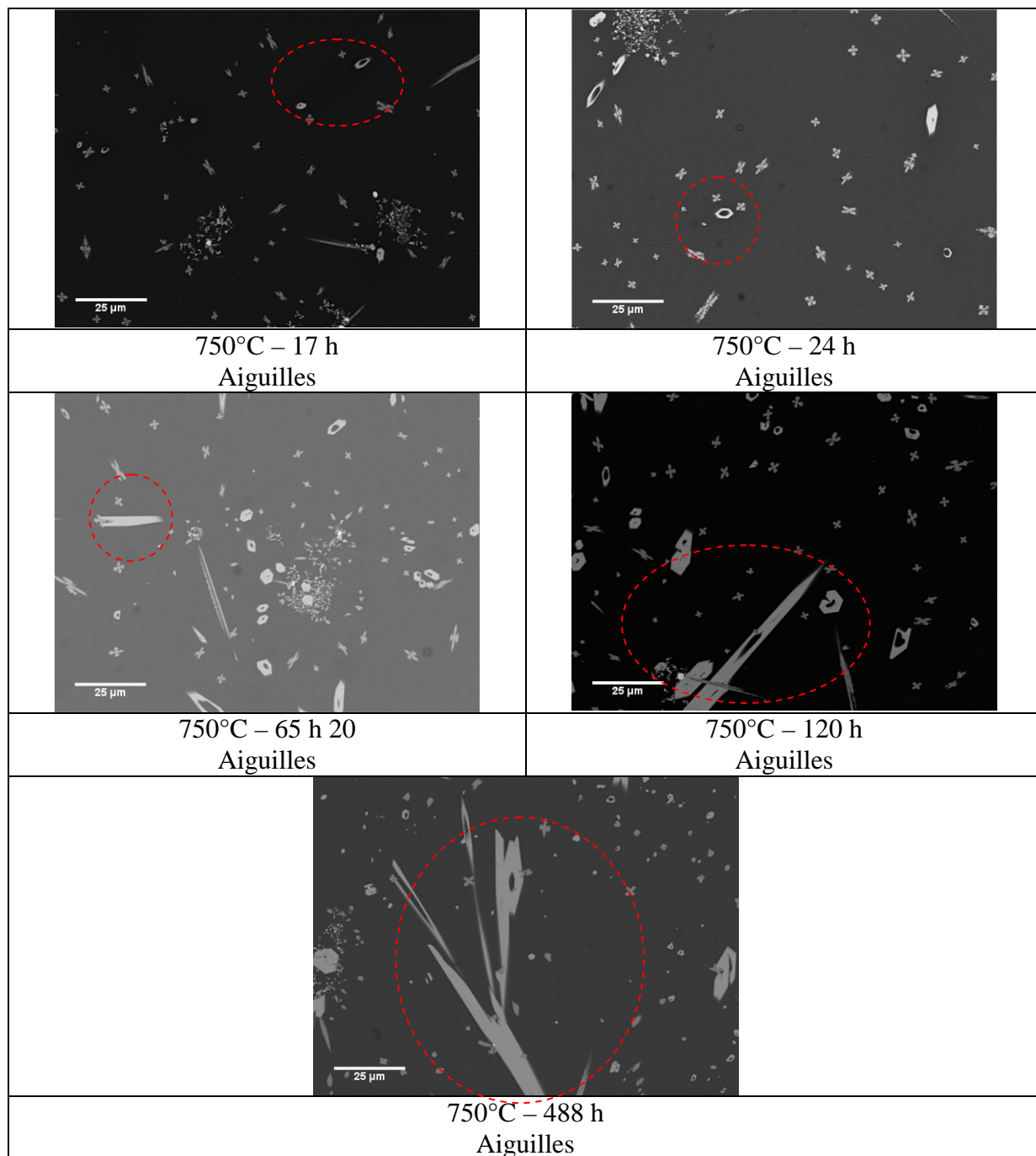


Figure 61 : Evolution de la morphologie des apatites en fonction de la durée de traitement thermique à une température de 750°C.

Les apatites présentent une morphologie en forme d'aiguille prismatique à section hexagonale plus ou moins creuse pour toutes les durées de traitement thermique à 750°C. A cette température, de même que pour l'ensemble des températures étudiées, la morphologie des apatites ne semble pas être une fonction de la durée de traitement thermique. Là encore, la principale modification au cours du temps est induite par la croissance des cristaux.

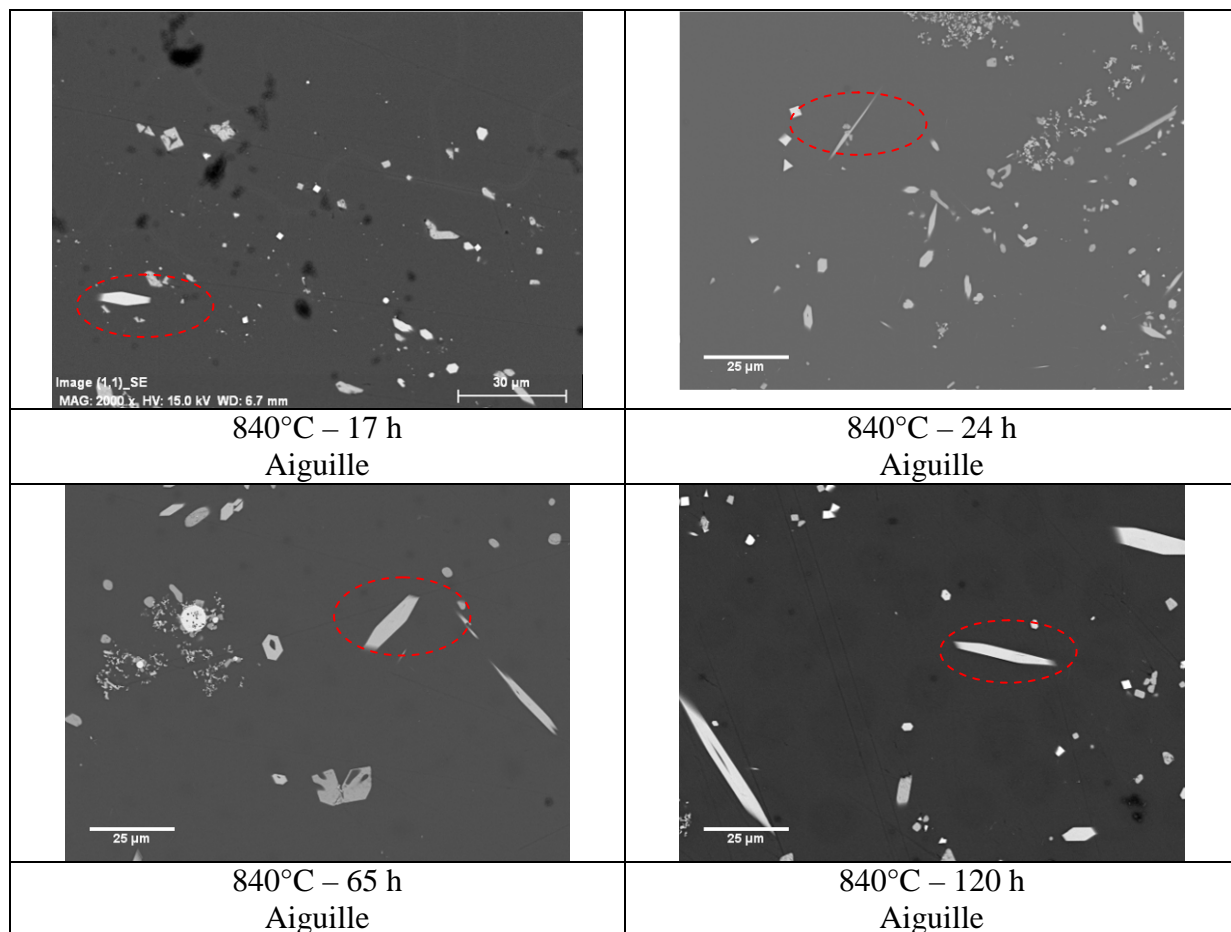


Figure 62 : Evolution de la morphologie des cristaux d'apatites en fonction de la durée de traitement thermique à 840°C.

A 840°C (Figure 62), les apatites sont sous la forme d'aiguilles prismatiques à sections hexagonales plus ou moins creuse. Aucune évolution de la morphologie des apatites, en dehors de l'augmentation de leur taille liée à la croissance cristalline, n'est observée au cours du temps.

c) Cas des cérianites

Les cristaux de cérianites sont observés sous la forme de cubes (ou morphologies 2D associées à cette forme 3D) quelle que soit la durée de traitement thermique.

3. Nature et morphologie des phases cristallines observées dans le verre S

3.1 Domaines de températures et natures des phases cristallines étudiées

La cristallisation du verre S a été étudiée via de nombreux traitements thermiques réalisés en isotherme entre 600°C et 900°C. Dans un premier temps, l'objectif est de déterminer la nature des phases cristallines susceptibles d'apparaître dans ce verre, et les domaines de température

associés à chacune de ces phases (voir Tableau 17) Les trois phases cristallines observées dans le verre S sont : les apatites, les aluminosilicates et les silicates de calcium.

T (°C)	600	620	660	680	700	725	750	775	800	840	855	870	900
Apatite	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Aluminosilicates	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non	Non
Silicates de calcium	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non	Non

Tableau 17 : récapitulatif des températures pour lesquelles une phase cristalline donnée est observée.

Les expérimentations visant à étudier la dissolution des apatites dans le verre S mettent en évidence le fait que la température de fusion de cette phase est comprise entre 900 et 925°C. Du fait de la très faible teneur en aluminosilicates et en silicate de calcium, il n'a pas été possible de déterminer la température de fusion de ces phases.

La structure de la maille cristalline des apatites dans le verre S a été déterminée par DRX. La structure des apatites est de type $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (base de données du logiciel d'exploitation des diffractogrammes).

La structure des aluminosilicates et des silicates de calcium n'a pas pu être déterminée par DRX, du fait de la très faible teneur de ces phases cristallisées. La composition chimique des deux types de cristaux est donnée dans le Tableau 19 et le Tableau 20.

La stœchiométrie des apatites est étudiée par EDS au MET (analyse semi-quantitative) et par microsonde (voir Tableau 18).

Element	MET - EDS		Microsonde		Apatite : teneur théorique
	%Massique	% atomique	%Massique	% atomique	% atomique
-----	-----	-----			
O(K)	24.3	62.6	25.5	59.5	61.9
Si(K)	9.4	13.8	11.5	15.3	14.3
Ca(K)	6.3	6.5	6.7	6.3	4.8
Zr(L)	0.3	0.1	0.4	0.2	0
Nd(L)	59.7	17.0	53.2	13.8	19

Tableau 18 : Analyses EDS et microsondes d'un cristal d'apatite dans le verre S

Une quantification de la teneur atomique des éléments constitutifs des silicates de calcium (voir Tableau 19) et des aluminosilicates (voir Tableau 20) par microsonde a été réalisée.

Elément chimique	% atomique
O	59
Si	20
Ca	6.6
Fe	4.9
Na	4.2
Ni	2.4
Co	1.1
Zn	0.4
Nd	0.4
Zr	0.4
Al	0.4

Tableau 19 : Composition des silicates de calcium.

Ce silicate de calcium est en fait un silicate complexe, riche en calcium mais également en fer et en sodium.

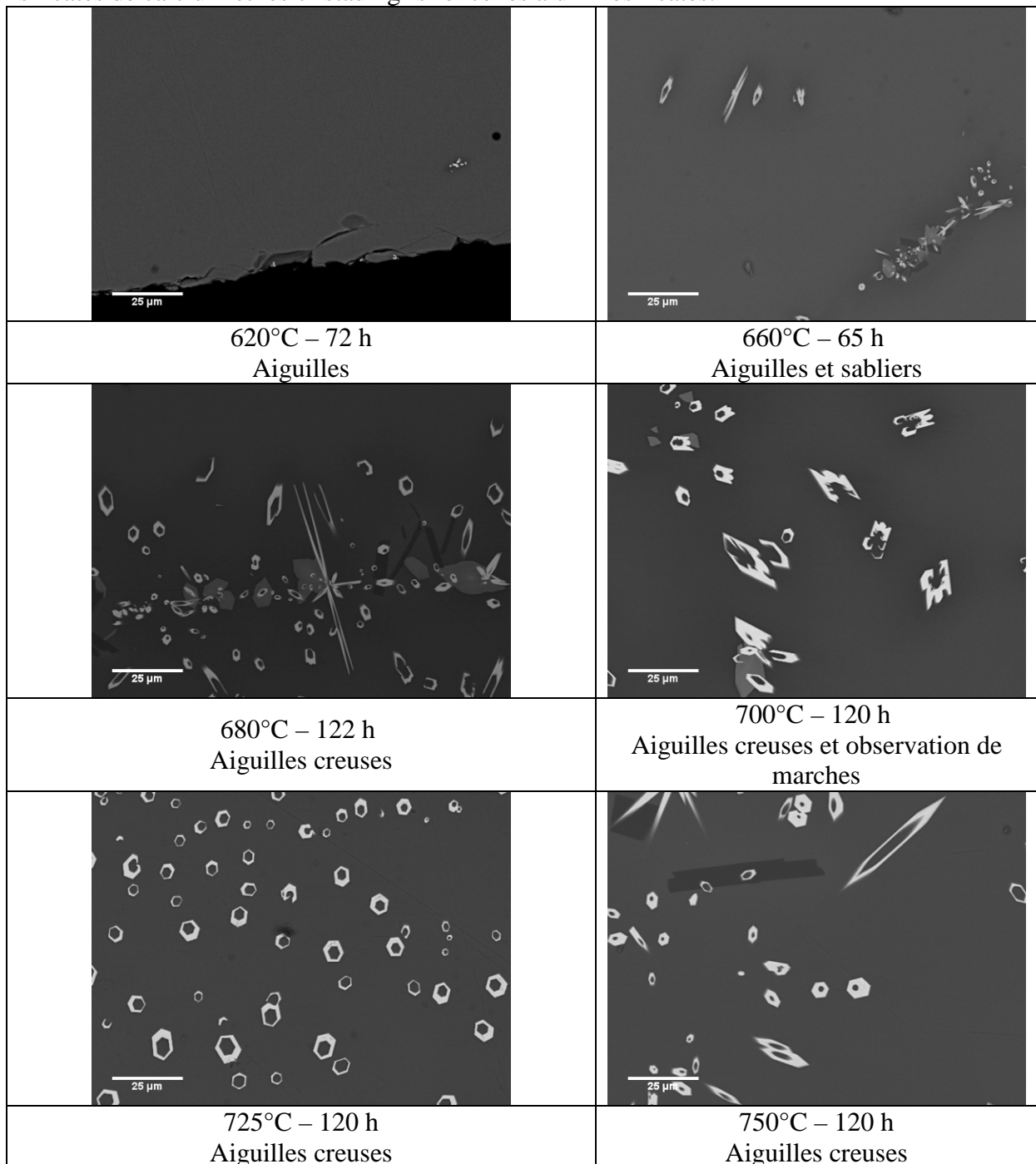
Elément chimique	% atomique
O	64.1
Si	25.5
Al	6.5
Na	2.5
Fe	1.0
Ca	0.1
Zn	0.1
Nd	traces
Co	traces
Ni	traces

Tableau 20 : Composition des aluminosilicates.

3.2 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction de la température

d) Cas des apatites

L'évolution de la morphologie des apatites en fonction de la température est donnée sur la Figure 63. Sur ces images MEB, les apatites ressortent en blanc, les cristaux gris clair étant les silicates de calcium et les cristaux gris foncé les aluminosilicates.



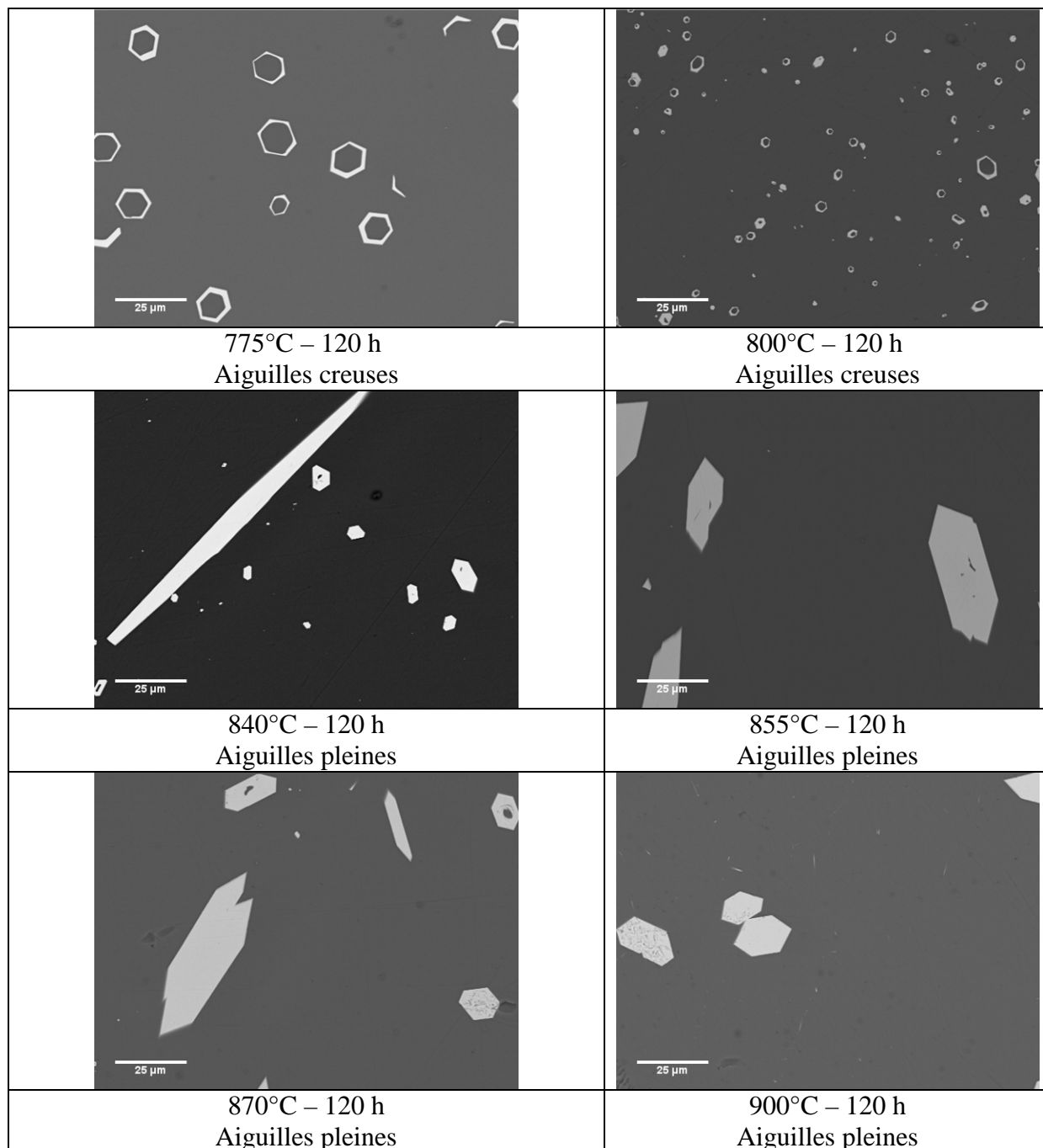


Figure 63 : Evolution de la morphologie des apatites dans le verre S en fonction de la température de traitement thermique

Ici aussi, on observe une évolution continue des morphologies des cristaux avec la température. A basse température, des aiguilles creuses hexagonales, voire des épingles (sortes de « fourches »), sont observées. Pour le traitement thermique de 120h à 700°C, une morphologie particulière présentant de multiples marches est observée. A partir de 800°C, les aiguilles hexagonales creuses commencent à se remplir.

Les images des traitements thermiques réalisés à 870°C et 900°C ont été choisies car, sur ces images, des cristaux ont l'air d'être rentrés en contact et d'avoir coalescé, donnant des morphologies moins régulières. Il est probable que cette coalescence ne puisse avoir lieu que lorsque la viscosité est suffisamment faible pour permettre le déplacement des cristaux. Le

fait que les cristaux rentrent en contact et coalescent pour les températures les plus élevées risque de compliquer l'analyse d'images (augmentation de la taille mesurée des cristaux et diminution de la densité surfacique).

Il est difficile de se faire une idée de la morphologie 3D des cristaux d'apatites à partir de simples coupes 2D. Afin de déterminer le mécanisme de formation de ces cristaux, des observations ont été faites en microscopie optique à transmission. Quelques photographies issues de ces analyses sont présentées sur la Figure 64.

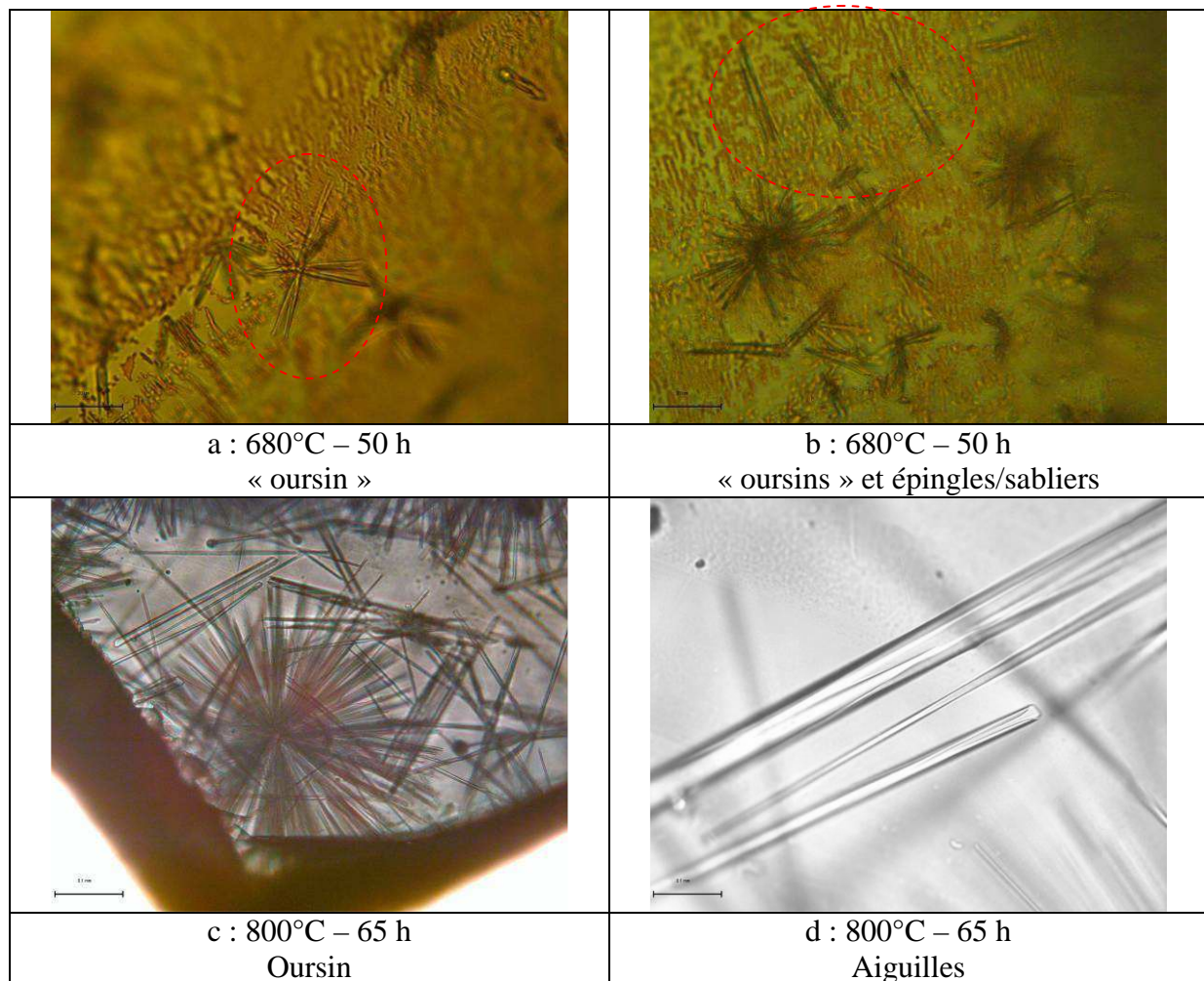


Figure 64 : Images en lumière naturelle transmise d'échantillons de verre S traités thermiquement à 680°C (en haut) et 800°C (en bas).

Deux types de morphologies distinctes sont observés pour chacune de ces deux températures. La première est issue d'une nucléation autour d'un point central (telle qu'une impureté). A la suite de cette nucléation, l'apatite va croître de manière fortement anisotrope à partir de ce point. Une fourche, similaire à celle observée sur la photographie de la Figure 63 (traitement à 680°C) et à celles de la Figure 64 (a et c), va alors apparaître. La raison pour laquelle le germe se sépare et conduit à la formation d'une fourche peut être expliqué par la modification anisotrope de la composition de la matrice de verre résiduelle en périphérie du cristal lors de la cristallisation, rendant des directions de cristallisation moins préférentielles que d'autres [20]. Ce type de cristal sous forme d'aiguille creuse a aussi pu être synthétisé lors de l'injection d'un soluté via un filtre de verre dans un solvant. Cette configuration expérimentale induit un « effet de cheminé » produisant des cristaux creux [26].

Une deuxième morphologie, à basse température, est observée sur la Figure 64 b. On observe une morphologie en forme d'épingle (schématisée sur la Figure 65).

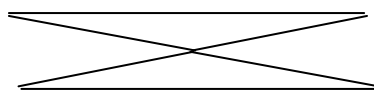


Figure 65 : Schématisation de la morphologie en forme d'épingle de certains cristaux d'apatites dans le verre S à 680°C.

Des cristaux similaires avaient déjà été observés dans [27]. Dans cet article, ces cristaux sont définis comme étant des « cristaux sous forme de sabliers ». Cette forme particulière étant expliquée par une croissance par marche sur les faces intérieures du cristal. Ces marches ne sont pas visibles au MEB ou par microscopie optique à 680°C, mais sont visibles pour l'image MEB réalisée sur un échantillon traité pendant 120h à 700°C (cf. Figure 63).

A 800°C (Cf. Figure 64 c et d), on observe encore la croissance fortement anisotrope à partir d'un point central des cristaux d'apatites, aboutissant à une sorte d'oursin. Néanmoins, les cristaux d'apatites solitaires semblent plus être sous la forme de bâtonnets hexagonaux dont l'extrémité est évidée, mais le centre rempli. Cette cristallisation des apatites en bâtonnet a déjà été observée pour des fluoroapatites [28]. Dans ce travail, on observe effectivement que le bout des bâtonnets peut être creux. L'illustration de telles sections est donnée sur la Figure 66.

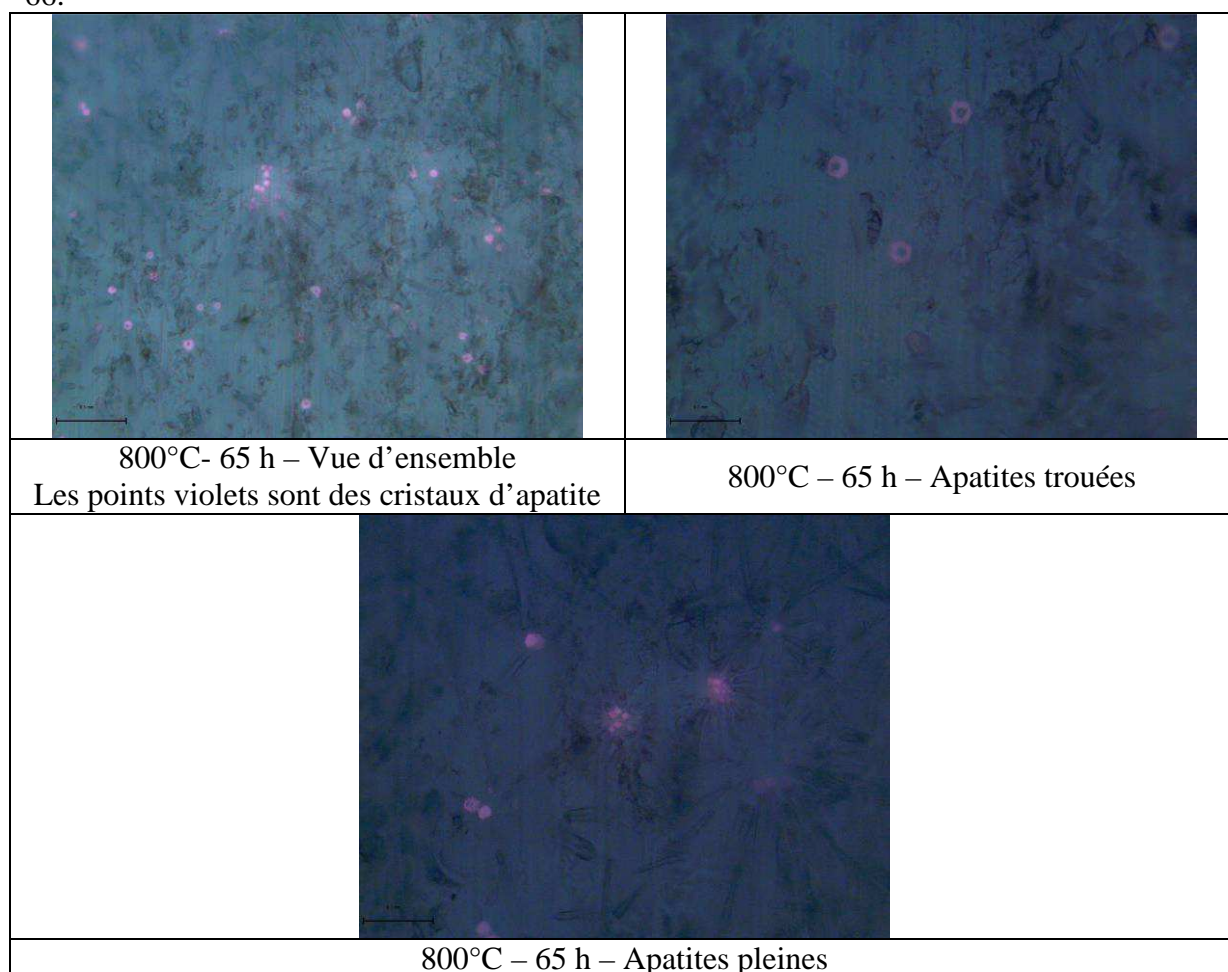


Figure 66 : Morphologies de sections d'apatites à 800°C

A 800°C, la morphologie 3D des apatites est supposée être des bâtonnets hexagonaux pleins, évidés aux extrémités. L'observation d'hexagones pleins ou creux sur les sections 2D semble valider cette morphologie. Le fait que les sections puissent être à la fois vides et pleines à 800°C semble indiquer que les bâtonnets hexagonaux sont remplis au milieu des bâtonnets, mais évidés en leurs extrémités.

On remarque sur la Figure 66 une coloration violette de la section des apatites (les images sont acquises grâce à un microscope optique sous lumière transmise). Cette coloration est liée à la présence de Néodyme dans ces cristaux.

Des observations MET¹¹ ont été conduites sur une lame mince (d'environ 100 nm d'épaisseur pour quelques µm de côté) d'un échantillon de verre S traité pendant 65h à 775°C afin d'effectuer une indexation des faces cristallines d'un cristal d'apatite. Des illustrations de cette lame mince et du cristal considéré sont données sur la Figure 67.

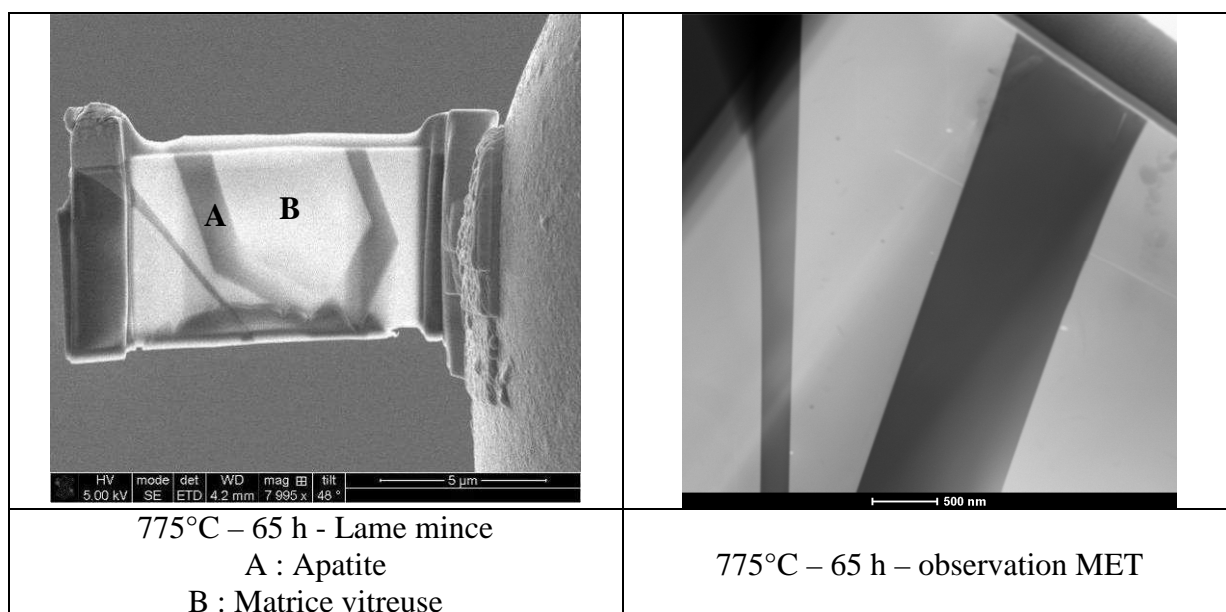


Figure 67 : Lame mince réalisée par FIB et étudiée au MET.

Il est donc possible d'apprécier la forte anisotropie de croissance des cristaux d'apatites à 775°C. La largeur des faces peut être d'environ 200nm pour plusieurs dizaines de microns de long. Des analyses EDS réalisées dans la matrice vitreuse, à l'intérieur et à l'extérieur du cristal (points A et B de la Figure 67) n'ont pas permis de mettre en évidence de différences de composition. Cela tend à confirmer l'idée que les cristaux sont troués à une de leurs extrémités.

L'indexation des faces cristallines de ce cristal a été réalisée à l'aide de la diffraction des électrons du HRTEM. Les résultats de cette indexation sont donnés sur la Figure 68.

¹¹ Observations réalisées par Martiane Cabié, du laboratoire CP2M de l'université d'Aix-Marseille.

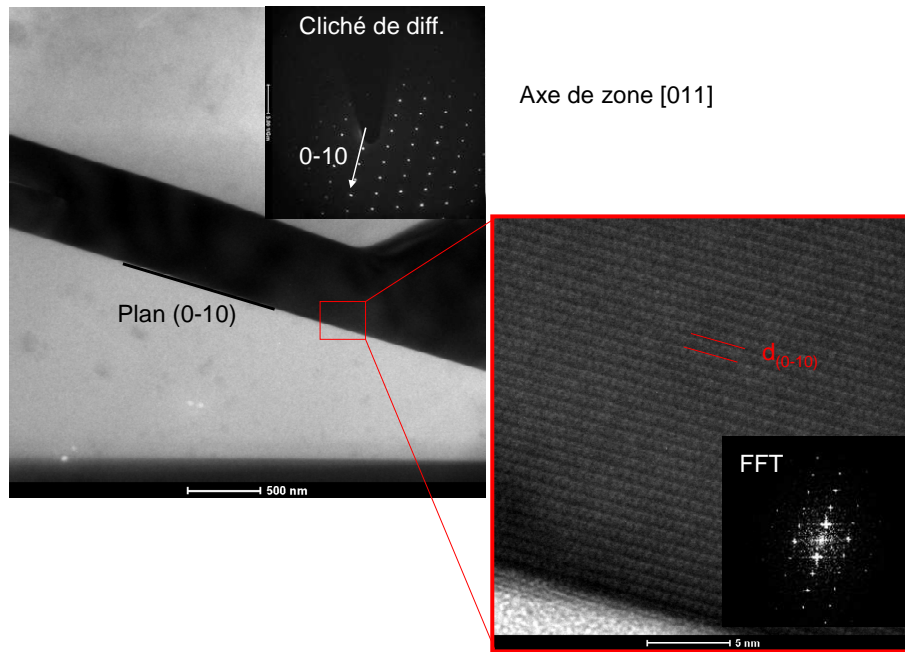
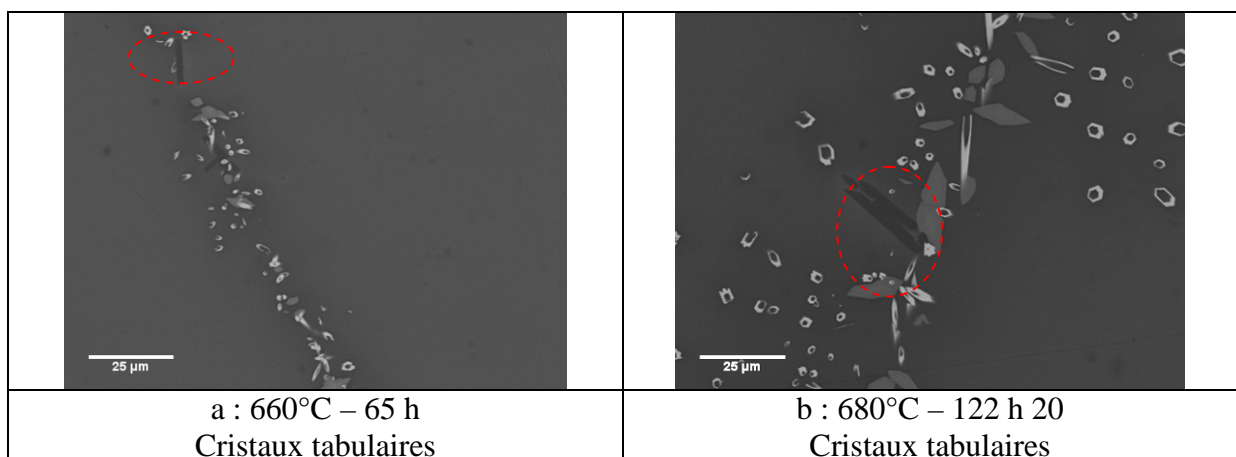


Figure 68 : Indexation des faces apparentes du cristal d'apatite de la lame mince.

Il apparaît donc que les faces latérales des cristaux d'apatites sont de type (0-10) (la maille des apatites est hexagonale). Il n'a pas été observé d'orientation différente sur le même cristal. Cet hexagone tronqué est donc constitué d'un seul et unique domaine du point de vue cristallographique. Il est donc possible d'affirmer que nous sommes en présence d'un monocristal (ou cristal élémentaire).

e) Cas des aluminosilicates

Une illustration de la morphologie des cristaux de type aluminosilicates est donnée sur la Figure 69.



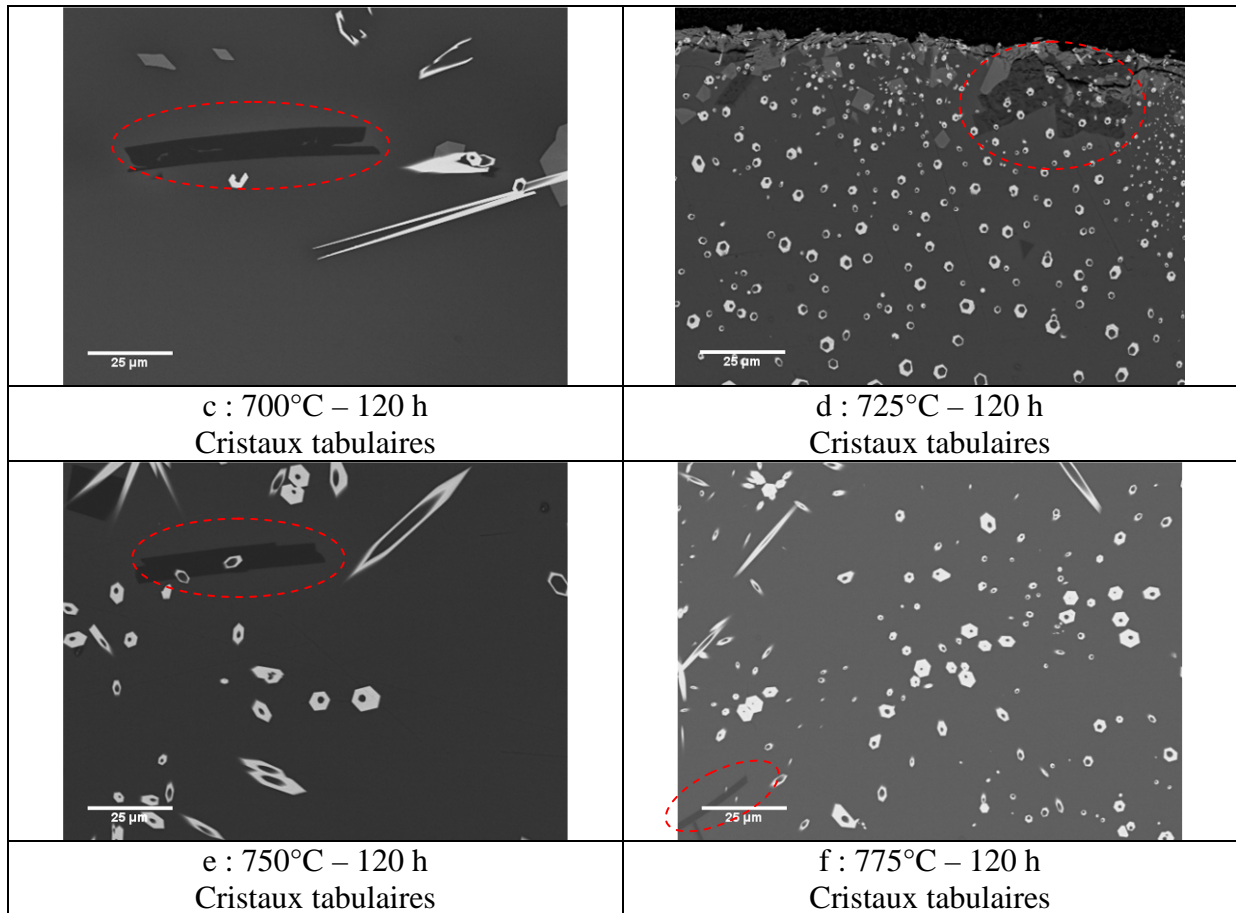


Figure 69 : Morphologie des cristaux d'aluminosilicates pour différentes températures.

Les aluminosilicates sont donc trouvés sous la forme de polyèdres plus sombres que la matrice résiduelle. Cela est lié au fait que cette phase cristalline est constituée d'éléments légers (Na, Al, Si et O).

La morphologie des aluminosilicates ne semble pas dépendre de la température.

Dans certains cas (Figure 69d, e), on observe que les aluminosilicates ont cristallisé autour de cristaux d'apatites ou de silicates de calcium (Figure 69b). De plus, ces cristaux n'apparaissent que dans les zones où les cristaux d'apatites ont fortement cristallisé. Il est donc légitime de se demander si la cristallisation des aluminosilicates ne serait pas induite par la cristallisation des apatites.

f) Cas des silicates de calcium

L'évolution des morphologies des silicates de calcium est donnée sur la Figure 70.

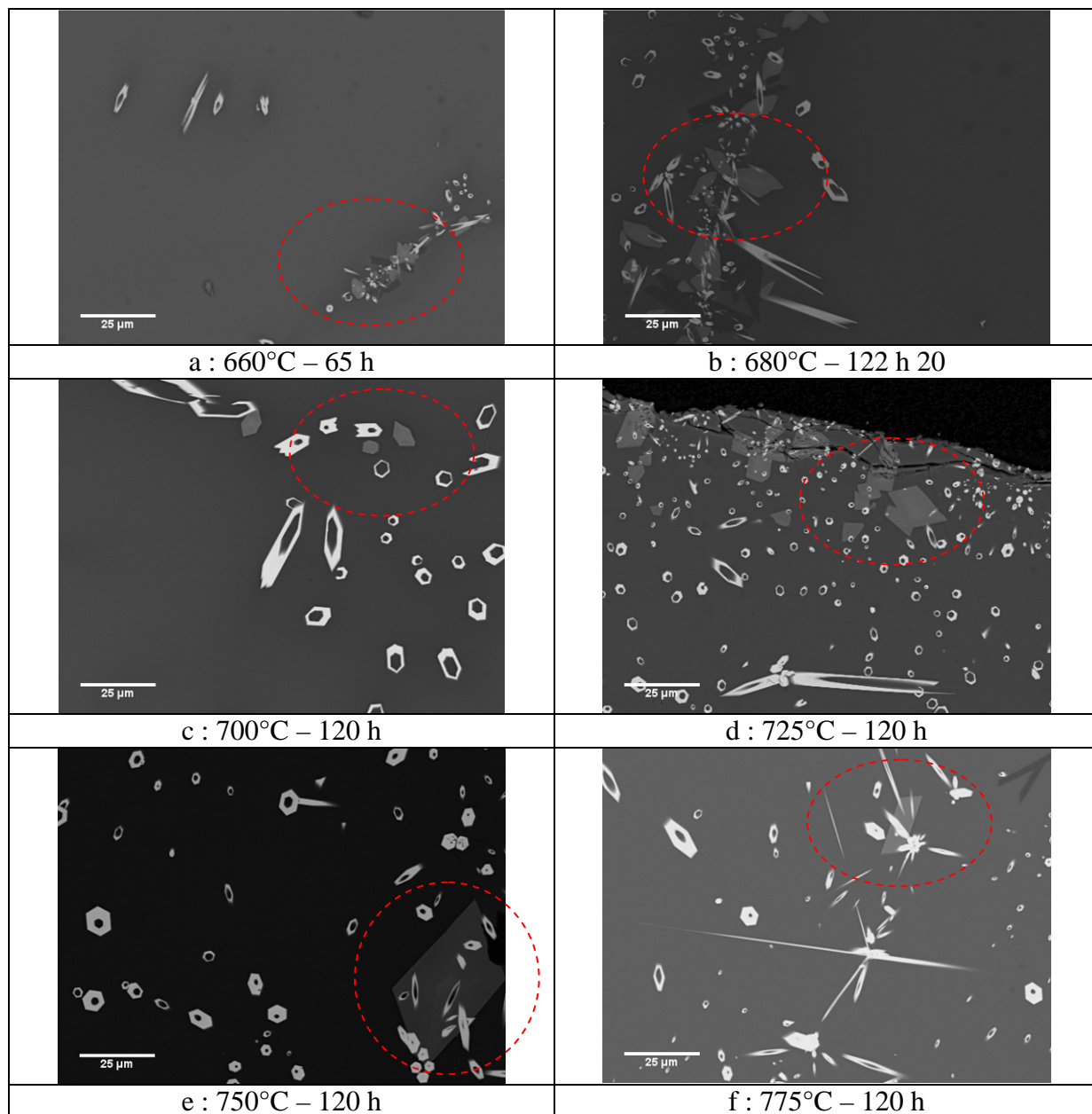


Figure 70 : Morphologie des silicates de calcium en fonction de la température.

Les silicates de calcium apparaissent sous la forme de polyèdres gris, légèrement plus clairs que la matrice de verre résiduelle. Cela s'explique par l'incorporation d'éléments tels que le nickel, le cobalt ou le fer au sein de la structure du cristal. Ces cristaux apparaissent dans les zones où les cristaux d'apatites cristallisent fortement. Comme dans le cas des aluminosilicates, la cristallisation des silicates de calcium est peut être favorisée par la modification de la composition chimique du verre résiduel lors de la cristallisation des apatites.

3.3 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps

Au sein des verres de type S, et pour les durées étudiées (jusqu'à 120h), la morphologie des cristaux n'évolue pas au cours du temps. Que ce soit pour les apatites, les aluminosilicates ou

les silicates de calcium, les cristaux croissent avec la durée de traitement thermique, mais conservent leur morphologie initiale au cours du temps.

4. Nucléation des phases cristallines

La nucléation associée à la cristallisation des verres S et C a été étudiée. Il s'agit d'une précieuse information pouvant être exploitée dans le cadre de la modélisation de la cristallisation des verres.

4.1 Nucléation du verre C

Le nombre et la répartition des cristaux dans le verre C sont des fonctions à la fois du temps et de la température. Pour les durées les plus courtes (de l'ordre de l'heure) et/ou les températures les plus faibles (inférieures à 750°C), il est possible d'observer que les cristaux sont localisés à proximité des interfaces entre les amas de platinoïdes et le verre, ainsi qu'aux interfaces entre le verre et le milieu extérieur (air ou creuset). L'illustration de ces situations est présentée sur la Figure 71.

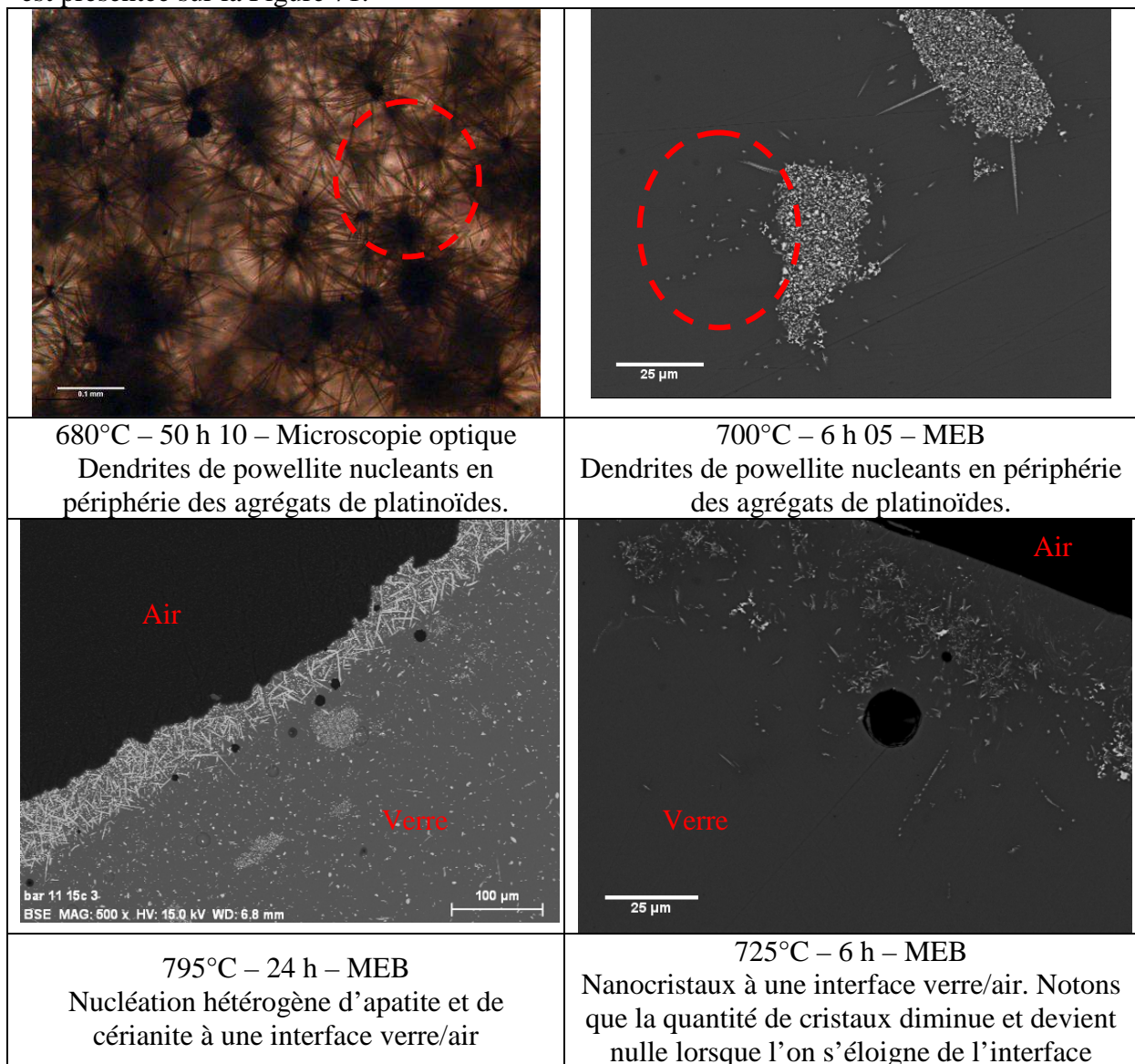


Figure 71 : Nucléation hétérogène au sein du verre C.

La nucléation des phases cristallines dans les verres C est donc de type hétérogène [32]. Ce type de nucléation avait déjà été observé dans des compositions de verres similaires [1]. Une nucléation de type hétérogène d'apatite et de powellite a été récemment décrite dans des verres de composition différente dans [2].

Cependant, pour des durées de traitement thermique plus longues, ou des températures plus élevées (de l'ordre de la dizaine à quelques dizaines d'heures) les cristaux sont observés dans l'ensemble du matériau (Figure 72). La nucléation *semble* alors homogène.

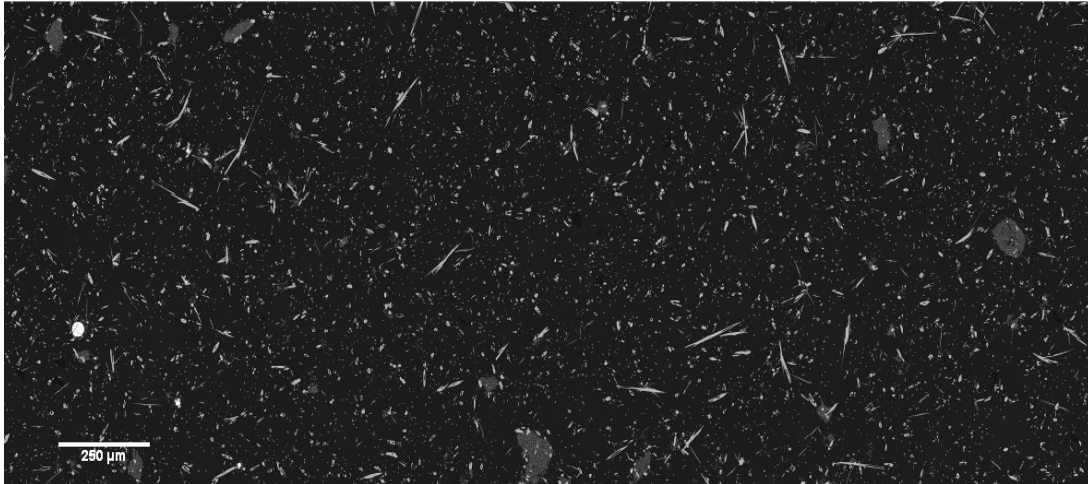
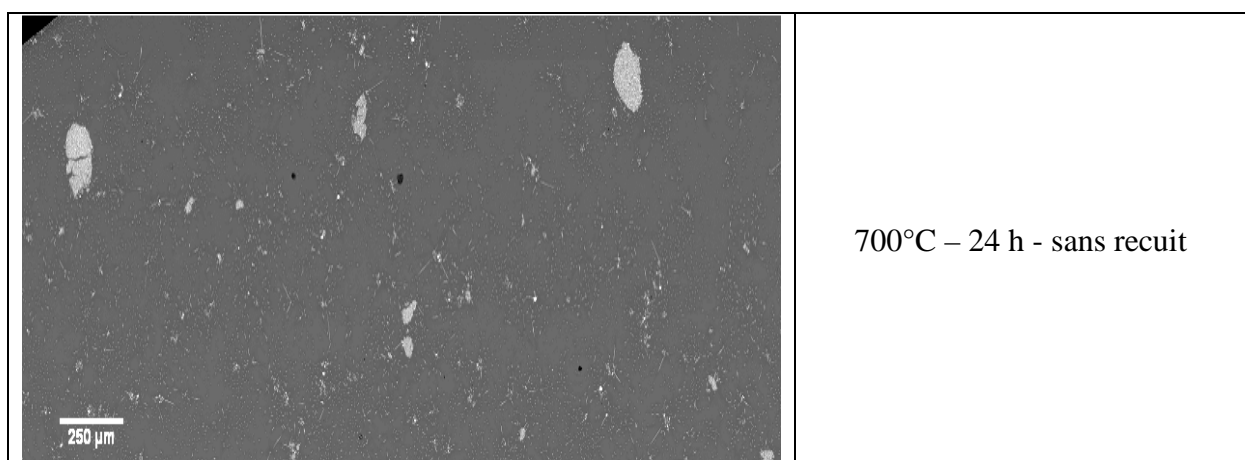


Figure 72 : Illustration de la répartition des cristaux au sein du verre pour les traitements de longues durées.

Cependant, la nucléation hétérogène observée aux temps les plus courts tend à montrer que cette nucléation apparemment homogène résulte très certainement de la propagation de la cristallisation à partir des amas de platinoïdes répartis de manière homogène dans le verre (tel que décrit dans [2]).

Une expérimentation de 24h à 700°C sur un verre élaboré mais non recuit pendant 6h à 630°C a été réalisée afin de déterminer l'impact de ce dernier traitement thermique sur la nucléation des verres de type C. Le verre issu de cette expérimentation est comparé avec le verre ayant subi le recuit à 630°C traité thermiquement à 700°C pendant 24 h 40. La Figure 73 permet de comparer les deux mosaïques d'images, et donc la nucléation des deux échantillons.



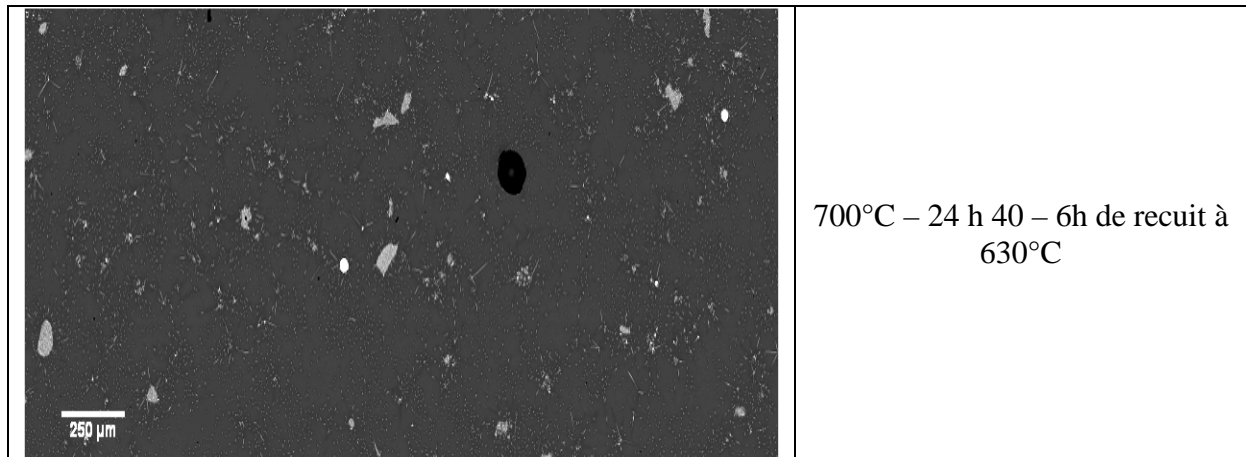


Figure 73 : Comparaison de deux échantillons de verre C.

Une cristallisation de powellite est répartie de manière homogène sur la surface (analysée au MEB) des deux échantillons. Visuellement, il est difficile d'observer une quelconque différence dans la tendance à la nucléation des deux verres. Le traitement de recuit de 6h à 630°C ne semble donc pas avoir eu d'impact sur la tendance à la nucléation des cristaux de powellite.

4.2 Nucléation du verre S

Au sein du verre S, deux types de comportements sont observés vis-à-vis de la nucléation. Le premier concerne les températures inférieures ou égales à 840°C. Le second concerne les températures supérieures à 840°C.

Dans le domaine basses températures, il est possible d'observer une nucléation clairement hétérogène (préférentielle aux interfaces entre le verre et le milieu extérieur, et les interfaces entre les morceaux de verres, ou bien encore autour d'éventuelles impuretés) (Figure 74).

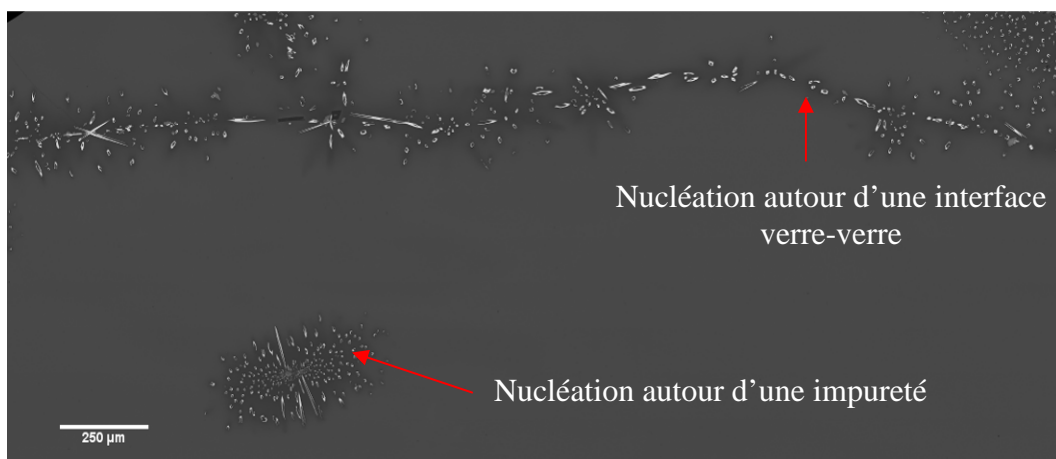


Figure 74 : Illustration de la nucléation hétérogène des verres de type S dans le domaine basse température.

La largeur des bandes de cristallisation autour des interfaces verre-verre semble être une fonction à la fois du temps et de la température. Ainsi, la largeur de ces bandes a été mesurée,

quand cela était possible¹². La moyenne de 10 mesures par durée et par température est calculée, et l'évolution de cette grandeur est tracée en fonction du temps et de la température (Figure 75).

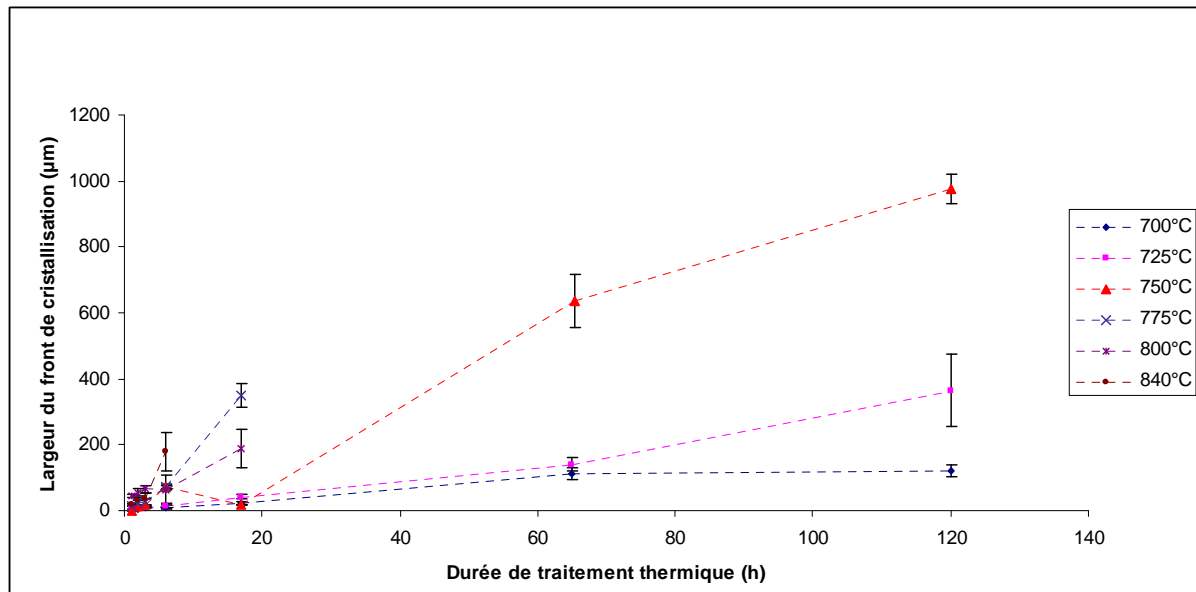


Figure 75 : Evolution de la largeur du front de cristallisation autour des interfaces verre-verre en fonction de la durée de traitement thermique et pour différentes températures.

La largeur du front de cristallisation évolue donc de manière linéaire (meilleur fit des données) en fonction de la durée de traitement thermique. Malgré l'absence de front clairement défini pour les températures supérieures à 840°C, ou pour les traitements thermiques à $775^{\circ}\text{C} \leq T \leq 840^{\circ}\text{C}$ supérieurs à 17h, la présence initiale des interfaces verre-verre semble cependant déterminante pour le comportement en cristallisation du verre.

La preuve en est l'expérimentation suivante : un traitement de 48h à 800°C a été réalisé sur un verre S 1) sous forme de fritte (i.e. avec de nombreuses interfaces verre-verre) et 2) sous forme de monolithe. Dans le premier cas, on observe une cristallisation dans l'ensemble du verre (voir Figure 76, haut), alors que, dans le second cas, le verre est exempt de tout cristal (Voir Figure 76, bas).

¹² Les mesures ont été possibles entre 700°C et 840°C, et seulement pour les traitements de durée inférieure ou égale à 17 h pour les températures comprises entre 775 et 840°C. En effet, en dehors de ces conditions, la nucléation semble homogène, et on ne voit donc plus de bandes de cristallisation localisées à proximité des interfaces. Pour les hautes températures ($T > 840^{\circ}\text{C}$), on peut imaginer une nucléation se produisant préférentiellement aux interfaces, dans les tout premiers temps, puis une dispersion des cristaux liée à la convection (faible viscosité du verre à ces températures).

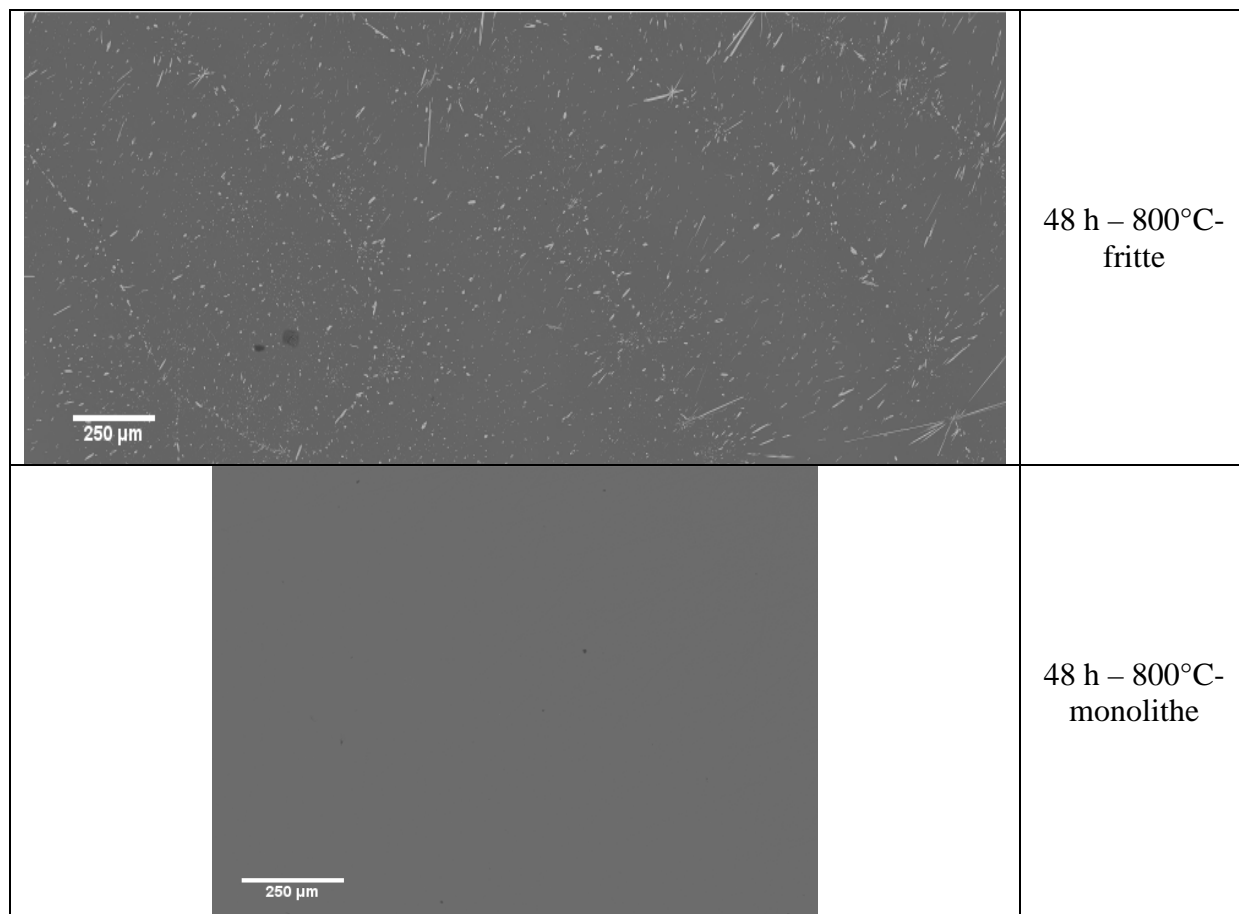


Figure 76 : Impact des interfaces initialement présentes sur la nucléation des apatites dans le verre S

Il est possible d'observer un nombre conséquent de cristaux sur l'expérimentation réalisée sur la fritte de verre. La nucléation semble s'être produite dans l'intégralité du matériau, bien qu'il soit possible de deviner la présence de trainées (ou « guirlandes ») liées à la présence des interfaces en début d'expérimentation. A l'inverse, aucun cristal n'est observé dans l'échantillon de verre monolithique. Cette expérimentation démontre le caractère hétérogène de la nucléation des apatites dans le verre de type S, et ce à toutes les températures. Le fait que des cristaux soient trouvés dans tout le matériau à haute température pourrait donc être lié au fait qu'à ces températures, la viscosité est plus faible qu'aux basses températures. Il serait donc envisageable que les cristaux puissent se mouvoir (par gravité ou convection) au sein du matériau. Le fait que la présence d'interfaces puisse être devinée est probablement un phénomène de syneusis (l'agglomération et le mouvement de cristaux par nappe due à la modification de la viscosité du milieu liée à la modification de la composition de la matrice amorphe liée à la cristallisation) [40].

L'étude de la cristallisation du verre S nécessite donc de bien savoir dans quelles conditions on souhaite connaître les propriétés de cristallisation de ce verre. Dans le cadre de cette étude, c'est bien la cristallisation susceptible d'apparaître sur les grains de fritte qui nous intéresse.

4.3 Conclusions quant à la nucléation dans les verres étudiés

L'ensemble des observations concernant la nucléation au sein des verres C et S permet de tirer des conclusions vis-à-vis de la nucléation dans ces compositions. Une nucléation de type hétérogène est observée dans les deux cas de figures et pour toutes les températures.

Dans le verre C, cette nucléation hétérogène se traduit par l'apparition de cristaux aux interfaces entre le verre et le milieu extérieur, ainsi qu'aux interfaces entre le verre et les amas de platinoïdes. Le fait que les platinoïdes soient répartis de manière homogène au sein du verre conduit à une distribution de cristaux homogène dans le verre (à l'échelle des observations), et donc à une impression de nucléation homogène. Dans ce cas, les observations au MEB ont montré que, quelle que soit la surface observée et analysée, la cristallisation semble équivalente. Les analyses surfaciques effectuées au MEB semblent donc plutôt représentatives de l'ensemble de l'échantillon.

Dans le verre S, la nucléation intervient aux différentes interfaces présentes dans le système (interfaces entre les grains de fritte et le milieu extérieur, interfaces entre les différents grains de verre). Ainsi, pour les durées de traitement les plus courtes et les températures les plus basses, la cristallisation des apatites n'est observée qu'aux interfaces verre-verre ou verre-milieu extérieur. Dans ce cas, la quantité de cristaux observés lors de l'analyse d'une surface au MEB sera donc dépendante de la zone choisie pour l'analyse (proche / loin des interfaces). La représentativité de la surface est donc dépendante du choix effectué par l'expérimentateur. L'analyse d'une grande surface (de l'ordre de 3mm²) permet cependant de minimiser l'impact de cette subjectivité. Pour les températures les plus élevées ou les durées de traitement thermiques suffisamment longues, les cristaux sont répartis de manière homogène, si bien que ce problème de représentativité de l'échantillon tend à disparaître.

5. Quantification de la cristallisation à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images MEB

L'observation visuelle de photographies permet de se faire une première idée, qualitative, concernant la cristallisation des verres étudiés. Une analyse quantitative est nécessaire afin de finement étudier les phénomènes mis en jeu. Dans le cadre de ce travail, cette analyse quantitative est réalisée à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images, et conduit à la détermination de courbes permettant de décrire la croissance cristalline.

Pour ce faire, 242 échantillons de verre ont été traités thermiquement dans différentes conditions de temps et de température, observés au MEB puis analysés.

5.1 Traitements spécifiques réalisés et choix des paramètres mesurés

La méthodologie globale d'analyse d'images a été présentée dans le Chapitre 3. L'objet de cette sous partie est de présenter les traitements particuliers réalisés sur les échantillons de verre traités thermiquement. Ces traitements dépendent à la fois de la nature et de la morphologie des phases cristallines observées sur chaque échantillon.

a) cas du verre C

Dans le verre C, jusqu'à 5 phases peuvent apparaître simultanément sur les images MEB. Ces phases sont :

- les cristaux de powellite (structure proche de CaMoO_4),
- les cristaux d'apatite (structure proche de $\text{Ca}_3\text{Nd}_7(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_5\text{O}_2$),
- les cristaux de cérianite (structure proche de CeO_2),
- les amas de platinoïdes,
- la matrice vitreuse amorphe.

Les cristaux de powellite présentent un niveau de gris moyen proche de celui des amas de platinoïdes. Un simple seuillage des contrastes ne suffit donc pas pour distinguer les deux phases, et il est nécessaire d'effectuer des opérations morphologiques à l'issue du seuillage des contrastes. Une image présentant à la fois des cristaux de powellite, des apatites et des amas de platinoïdes, ainsi que son image binarisée (illustrant la confusion entre les phases) est donnée sur la Figure 77.

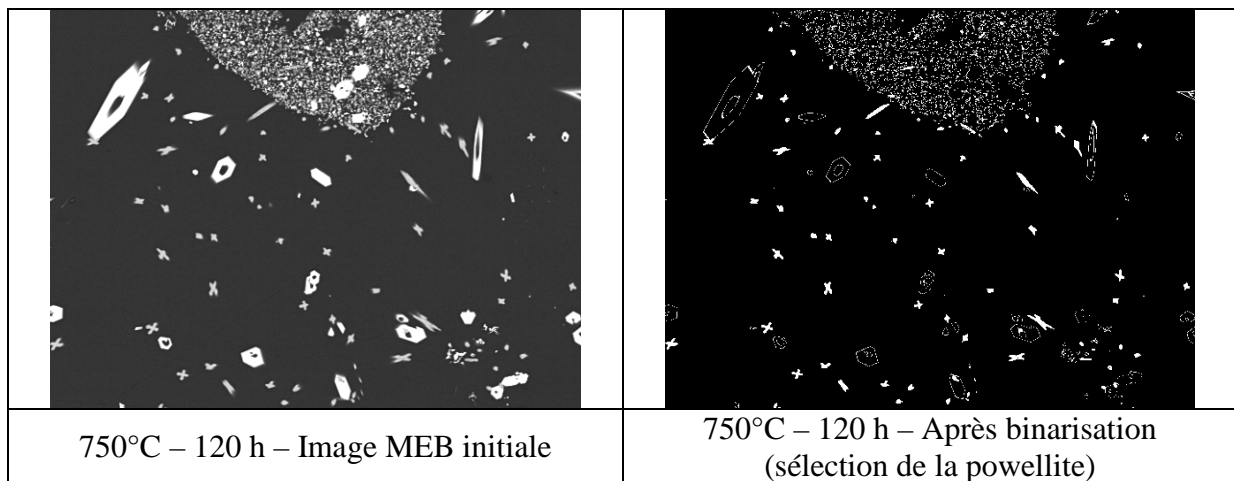


Figure 77 : Image originale et sa binarisation (segmentation rectangulaire) visant à sélectionner la phase powellite.

On observe donc à la fois la présence des powellite, d'une partie des amas de platinoïdes et des interfaces entre les apatites et la matrice amorphe. La présence de ces dernières interfaces est liée à un gradient de niveau de gris entre la matrice amorphe et le cristal. La Figure 77 souligne l'intérêt de réaliser un post-traitement sur le binaire.

Le premier traitement à appliquer est un filtre médian 3*3 [33]. Ce traitement consiste à remplacer la valeur de chaque pixel par la valeur médiane des 9 pixels l'entourant. Ce traitement permet de supprimer les pixels solitaires. Le résultat issu du traitement du binaire de la Figure 77 est donné sur la Figure 78.



Figure 78 : Image binaire à l'issue de l'application du filtre median

Ce traitement a permis de supprimer les interfaces entre les apatites et la matrice vitreuse, ainsi qu'une grande partie de l'amas de platinoïdes. Il reste encore quelques traces des platinoïdes. Dans ce cas, il est simplement nécessaire d'appliquer de nouveau un filtre médian. Il est aussi possible de réaliser le traitement de détection des contours des particules en ignorant celles dont l'aire est inférieure à $0.4 \mu\text{m}^2$. L'application d'un deuxième filtre médian présente l'inconvénient d'altérer légèrement les bordures des cristaux étudiés, il s'agit donc d'une opération à utiliser avec parcimonie.

Les contours des particules détectées suite à l'application de l'algorithme de quantification des phases du logiciel ImageJ sont tracés. Ce tracé est superposé à l'image initiale et permet de jauger de la qualité du traitement appliqué. Le résultat de cette superposition (utilisant le binaire de la Figure 78 et l'image initiale de la Figure 77) est donnée sur la Figure 79.

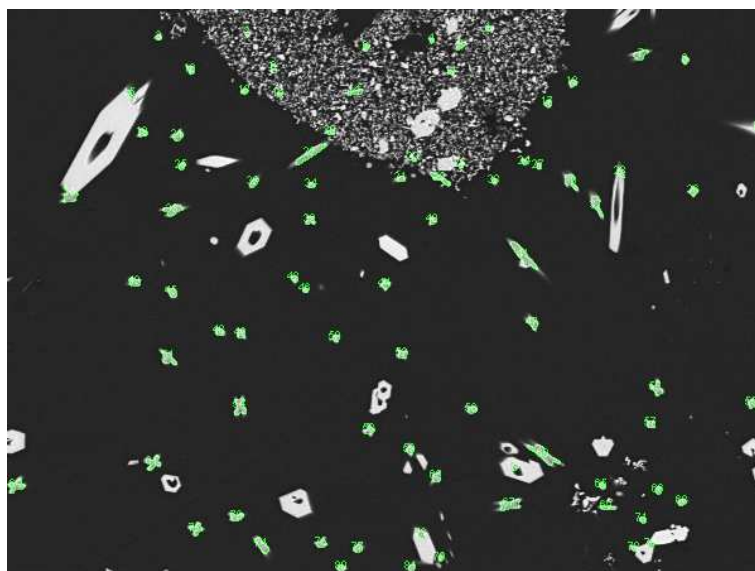




Figure 79 : Image MEB traitée de manière à quantifier la cristallisation de powellite.

En lieu et place du filtre médian, il devrait aussi être possible d'appliquer un traitement d'ouverture [34]. Ce traitement consiste à venir éroder chaque groupement de pixels sur une

certaine distance, puis à reconstruire chaque « germe » en réinjectant la distance érodée de manière isotrope autour de la particule (les plus petits amas de pixels ayant été supprimés par l'érosion et n'étant donc pas reconstruits). Ce traitement présente l'inconvénient d'altérer en profondeur la morphologie des particules anisotropes, mais l'avantage de préserver l'aire totale de la phase cristalline considérée et doit être réservé aux cas où les cristaux sont très gros par rapport à l'image et aux amas de platinoïdes. Dans la plupart des cas, le filtre médian 3*3 reste le traitement le plus adapté.

Ces traitements ne sont valables que dans le cas où les cristaux de powellite sont plus gros que les particules constituant les amas de platinoïdes (de l'ordre de 1 à 4 µm). Dans le cas où les cristaux de powellite sont plus petits, de tels traitements risqueraient de faire disparaître les cristaux à quantifier. Ainsi, il est nécessaire de trouver une parade dans ces cas très rares (correspondant aux faibles températures ou aux courtes durées).

Afin de résoudre le problème, un seuillage cumulé des platinoïdes et des powellite est réalisé. Ensuite, une opération de fermeture de l'image est réalisée. Cette opération consiste à élargir les particules de l'image, puis à éroder ces dernières sur leur périmètre. L'opération d'élargissement, la dilatation, va agglomérer les agrégats de platinoïdes. Les cristaux de powellite sont isolés et ne risquent donc pas de s'agglomérer. L'opération d'érosion va attaquer les agrégats à partir du périmètre de l'amas. Ainsi, à l'issue de cette opération, les platinoïdes seront toujours regroupés en amas, tandis que les cristaux de powellite auront retrouvé leur taille initiale. La taille des amas de platinoïdes étant très grande devant celle des cristaux de powellite, il ne reste plus qu'à lancer le traitement de détection des contours des particules de l'image du logiciel ImageJ en ignorant les particules dont l'aire est supérieure à quelques µm². L'illustration du cheminement du traitement d'une image est donnée sur la Figure 80.

	<p>725°C – 2 h – Image MEB initiale</p>
	<p>Image binarisée</p>

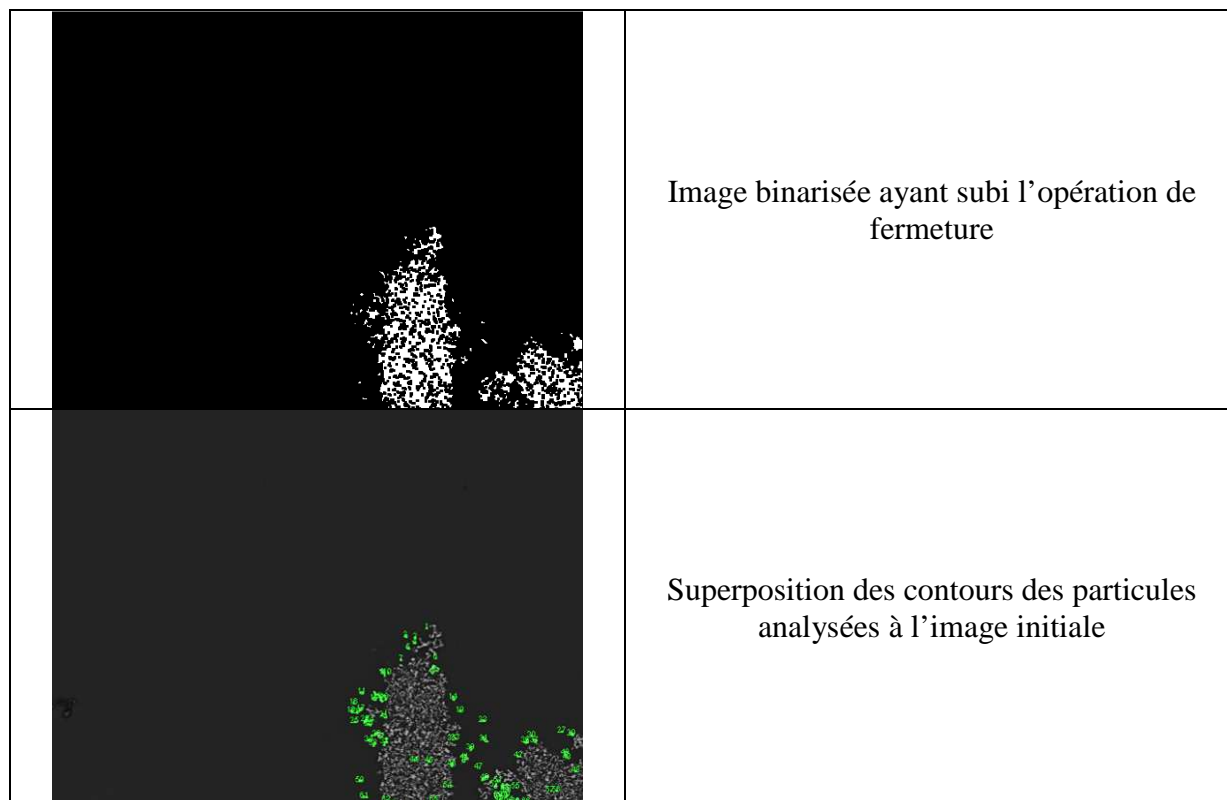


Figure 80 : Traitement d'analyse d'images appliqué lorsque les cristaux de powellite sont plus petits que les platinoïdes.

Il est possible de constater que les cristaux de powellite ont été pris en compte de manière satisfaisante par ce traitement grâce à la superposition du contour des particules avec l'image initiale. Néanmoins, on remarque aussi que des particules de platinoïdes ont été prises en compte lors du traitement. La taille de ces particules est du même ordre de grandeur que celle des cristaux de powellite, la mesure de la taille des cristaux ne devrait donc pas être trop faussée. Il existe cependant un risque de surestimer l'aire occupée par la phase cristalline ou le nombre de cristaux pour ces températures et ces durées. L'objectif de l'étude réside plus dans la quantification de la cristallisation pour des durées longues (>10h). De ce fait, l'étude des cristaux lorsque leur taille est de l'ordre du μm ne constitue pas le cœur du présent travail. Dans le cas où une étude se focaliserait spécifiquement sur l'analyse des cristaux dans les premiers instants des traitements thermiques ou aux faibles températures, il serait probablement préférable de travailler à plus fort grossissement (au MEB, voir au MET) et de se focaliser sur un petit nombre de cristaux dans l'échantillon (par opposition avec notre méthodologie, qui se focalise plus sur la microstructure de l'échantillon).

Le cas des apatites est nettement plus simple que celui de la powellite. En effet, cette phase cristalline est enrichie en terres rares et apparaît donc de manière très claire à l'image par rapport aux autres objets éventuellement observés. De ce fait, bien qu'il soit toujours souhaitable d'appliquer un filtre médian à l'image (afin de supprimer les pixels isolés), le traitement ne dépend pas de la température ou de la taille des cristaux. L'image MEB de la Figure 77 est traitée. L'image binarisée et le résultat du traitement est montrée sur la Figure 81.

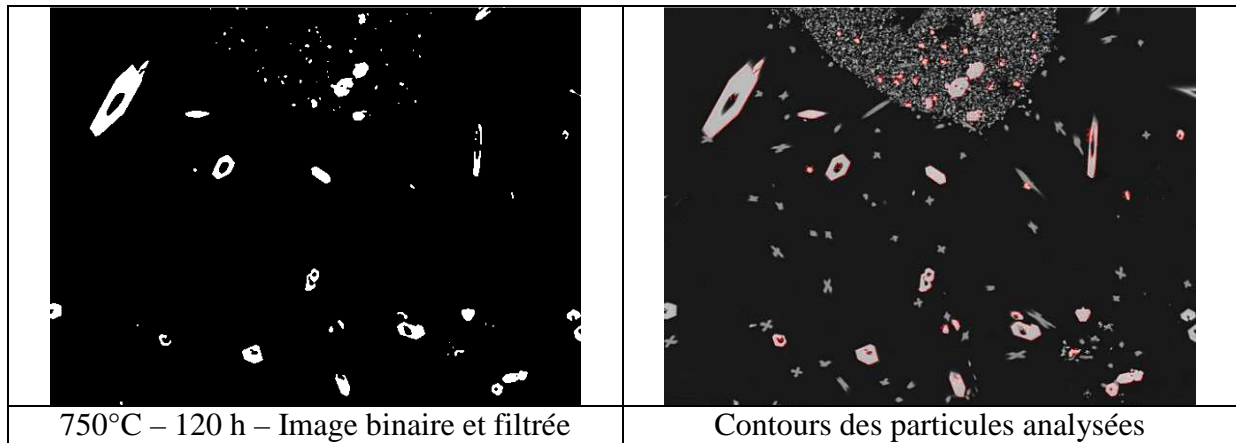


Figure 81 : Traitement d'analyse d'images appliqué aux apatites.

Le cas des cérianites est analogue à celui des apatites. La cristallisation des cérianites n'est pas étudiée dans le cadre de ce travail du fait de sa faible teneur apparente de cristallisation.

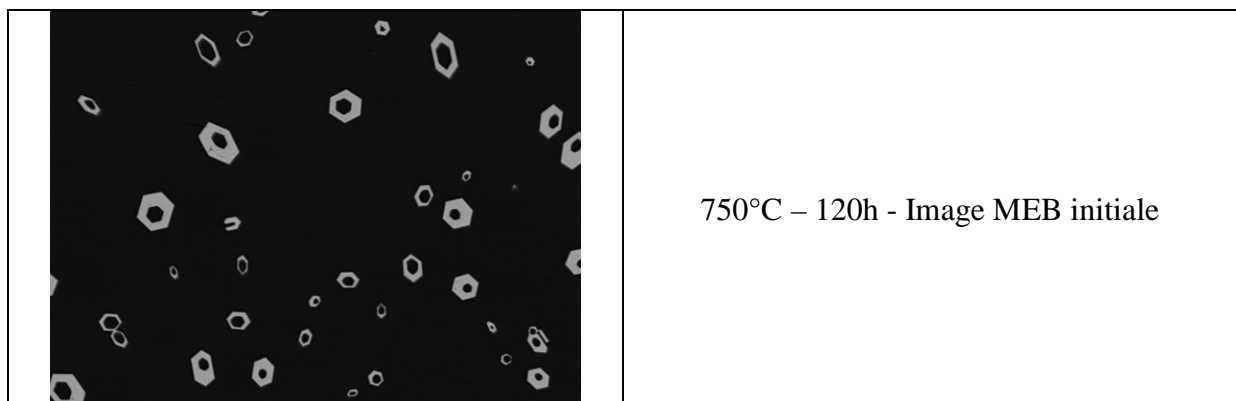
b) cas du verre S

Dans le cadre de la méthodologie d'analyse d'images, le verre S est plus simple à étudier que le verre C. En effet, ce verre étant exempt de platinoïdes, le risque de confusion entre les phases cristallines est amoindri.

Dans le cas du verre S, un maximum de 4 phases peut être observé simultanément au sein du verre :

- les cristaux d'apatite,
- les cristaux d'aluminosilicate,
- les cristaux de silicates de calcium,
- la matrice vitreuse.

La composition des trois phases cristallines étant très différente, ces phases présentent des contrastes très différents sur les images MEB (signal BSE), et aucune confusion n'est observée lors du seuillage rectangulaire des niveaux de gris. Il suffit juste de sélectionner une gamme de niveau de gris spécifique à chaque phase. Puis, un filtre médian 3*3 est appliqué dans chaque cas afin de supprimer les éventuels pixels solitaires. De ce fait, le traitement d'analyse d'images est identique pour chaque phase. Une illustration du traitement appliqué à la quantification des apatites dans la S est donnée sur la Figure 82.



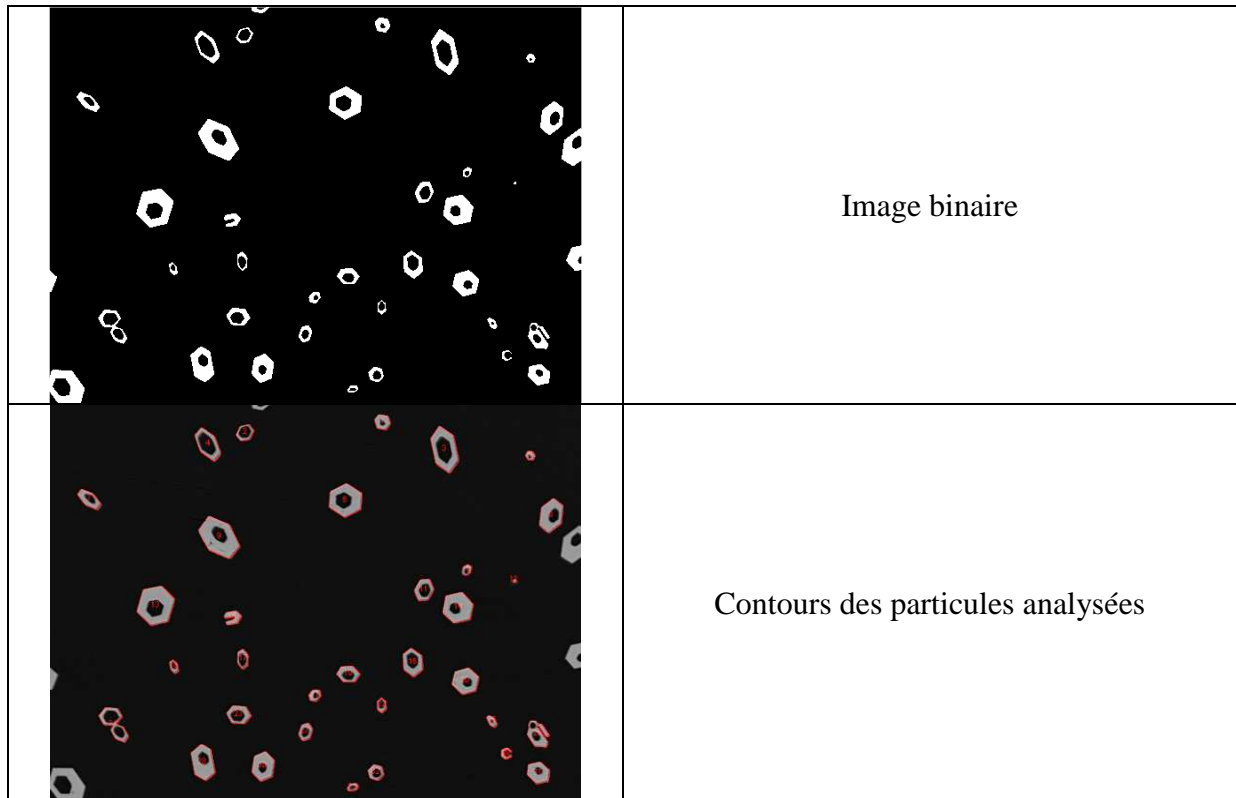


Figure 82 : Illustration du traitement d'analyse d'images dans les verres S

c) Paramètres morphologiques considérés

L'analyse des particules des images binarisées permet d'acquérir 33 paramètres morphologiques propres à chaque particule. Il s'agit de paramètres décrivant la taille, la forme ou la texture d'une particule donnée. Dans le cadre de ce chapitre, seule une petite partie de ces paramètres est exploitée. Les paramètres sélectionnés sont les suivants :

- l'aire A_i d'un cristal i .
- le grand axe L_i et le petit axe l_i de la plus petite ellipse pouvant contenir la particule i (voir [35] pour plus de détails).
- l'angle formé θ_i entre la direction du grand axe de cette ellipse et l'axe des abscisses d'une image donnée.
- le nombre N de cristaux d'une phase donnée.
- l'aire totale A_t de l'échantillon étudié.

La somme des aires des cristaux d'une phase donnée divisée par l'aire analysée de l'échantillon considéré donne la fraction surfacique f_s occupée par la phase cristalline. Le calcul de cette fraction surfacique est donné, pour une phase cristalline, par l'équation (3-1).

$$f_s = \frac{\sum_i A_i}{A_T} * 100 \quad (3-1)$$

Cette grandeur renseigne sur l'avancement global de la réaction de cristallisation au sein de l'échantillon. Il est à noter que cette information est surfacique mais est tout-à-fait pertinente pour des études comparatives entre différentes conditions (composition, température,

durée,...), tout du moins pour les cas où la surface analysée est représentative de l'ensemble de l'échantillon (cas d'une cristallisation homogène). Dans ce cas, il est ainsi possible de déterminer les domaines thermiques de cristallisation, les cinétiques de croissance pour différentes température, la température de cristallisation maximale, etc... C'était précisément l'objectif de cette étude.

L'extrapolation des données de la 2D vers la 3D¹³ présente l'intérêt majeur d'une quantification volumique, mais engendre également de nombreuses incertitudes supplémentaires. Dans le cadre de notre étude (visant à déterminer l'impact d'un gradient thermique sur la cristallisation), cette extrapolation ne présentait qu'un intérêt limité.

Le petit axe l_i et le grand axe L_i de la meilleure ellipse pouvant contenir la particule i donne une valeur estimée de la longueur et de la largeur de la particule considérée. Ces ellipses sont déterminées à l'aide des moments du second ordre de la région de l'image correspondant à la particule [38]. Des études montrent que cette méthode donne une bonne estimation des longueurs (et largeurs) des particules considérées lorsque ces dernières ont une forme elliptique (ou circulaire) [39], comme c'est le cas ici pour la powellite ou les apatites. Dans le cas où les particules seraient cubiques ou rectangulaires, il est préférable d'utiliser la longueur et la largeur du meilleur rectangle pouvant emboîter la particule. La distribution des angles θ formé entre l'axe des abscisses de l'image et la direction du grand axe de cette ellipse renseigne sur l'orientation moyenne des cristaux au sein d'un échantillon. L'étude de ces angles à l'échelle de l'échantillon pourrait permettre de mettre en évidence une cristallisation préférentielle dans une direction de l'espace donnée. L'illustration des grandeurs mesurées avec cette méthode est donnée sur la Figure 83.

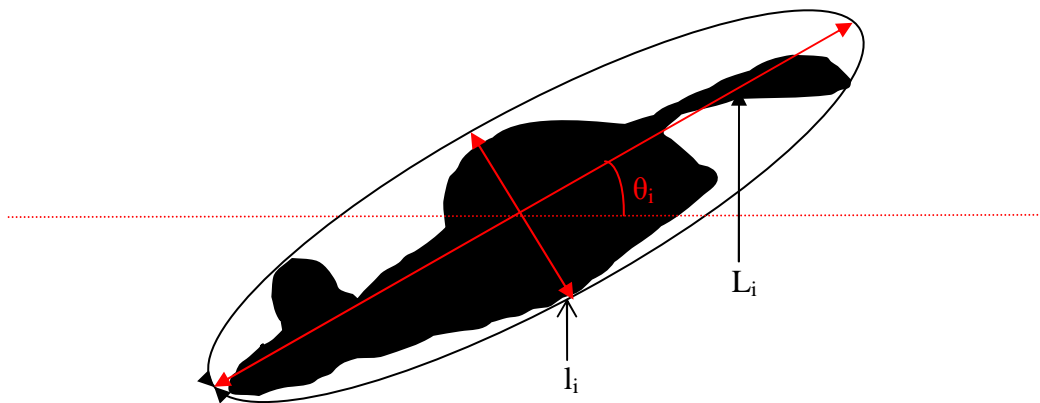


Figure 83 : Paramètres de longueur, de largeur et d'angle des particules par la méthode de la meilleure ellipse.

¹³ Les différentes possibilités pour une extrapolation du 2D au 3D :

- dans le cas d'une distribution homogène et anisotrope de la cristallisation dans le verre, les données 3D peuvent être considérées comme étant du même ordre de grandeur que les données 2D [1]. Le recours à la stéréologie [36] peut permettre, pour les formes simples, d'affiner les données.
- Une quantification 3D peut être obtenue expérimentalement via des mesures de microtomographie [37] et chapitre 6.

Afin de quantifier l'évolution de la taille des cristaux au sein des échantillons, seuls les dix plus gros cristaux apparaissant sur la mosaïque d'images sont pris en compte. Ce choix est d'une part lié au fait que tous les cristaux ne sont pas forcément apparus au même moment au sein de l'échantillon. D'autre part, étant donné qu'il est statistiquement moins probable de couper un cristal dans le sens de la longueur que dans le sens de la largeur, la prise en compte de l'ensemble des cristaux risquerait de fausser la mesure de la longueur des cristaux. Cette méthodologie avait déjà été appliquée dans [1]. Les longueurs et largeurs des dix plus gros cristaux sont comparées avec les longueurs et largeurs moyenne de l'ensemble des cristaux d'une phase cristalline donnée.

Le nombre N de particules d'une phase cristalline donnée sur l'aire analysée A_t d'un échantillon permet d'acquérir une information sur la nucléation de cette phase. Le rapport de ces deux valeurs permet de calculer la densité surfacique D_s de cristaux d'une phase donnée par unité de surface. Le calcul de cette valeur est donné sur l'équation (3-2).

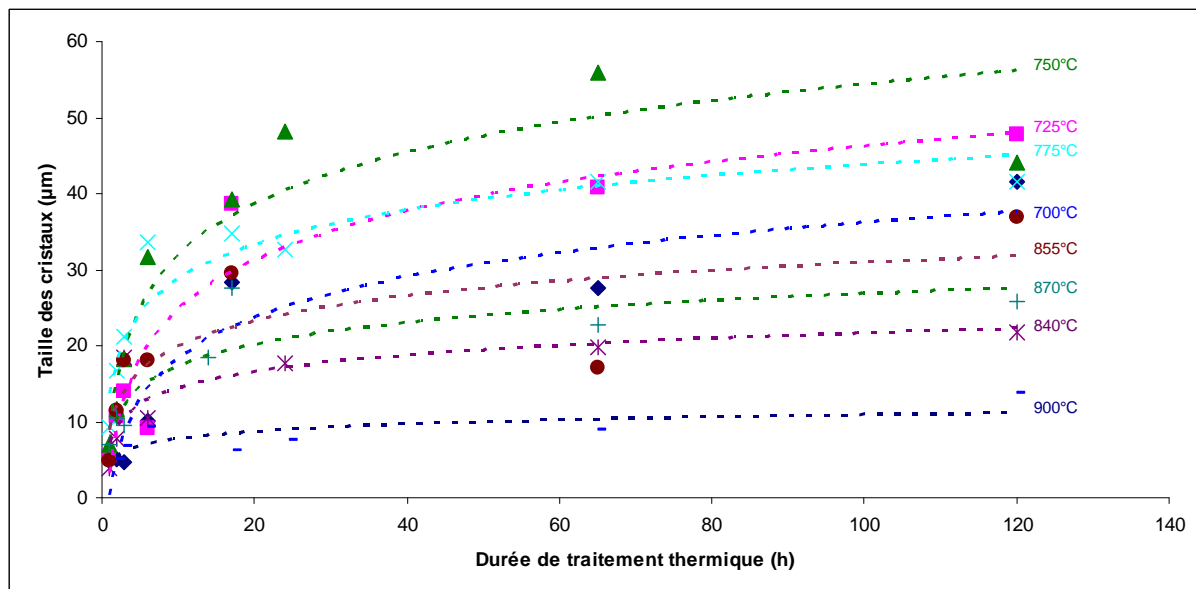
$$D_s = \frac{N}{A_t} \quad (3-2)$$

5.2 Quantification de la cristallisation dans les verres C

La cristallisation de la powellite et des apatites est quantifiée dans le verre C.

a) cas de la powellite

L'évolution de la largeur et de la longueur des 10 plus gros cristaux de powellite en fonction de la durée de traitement thermique, pour chaque température, est donnée sur la Figure 84.



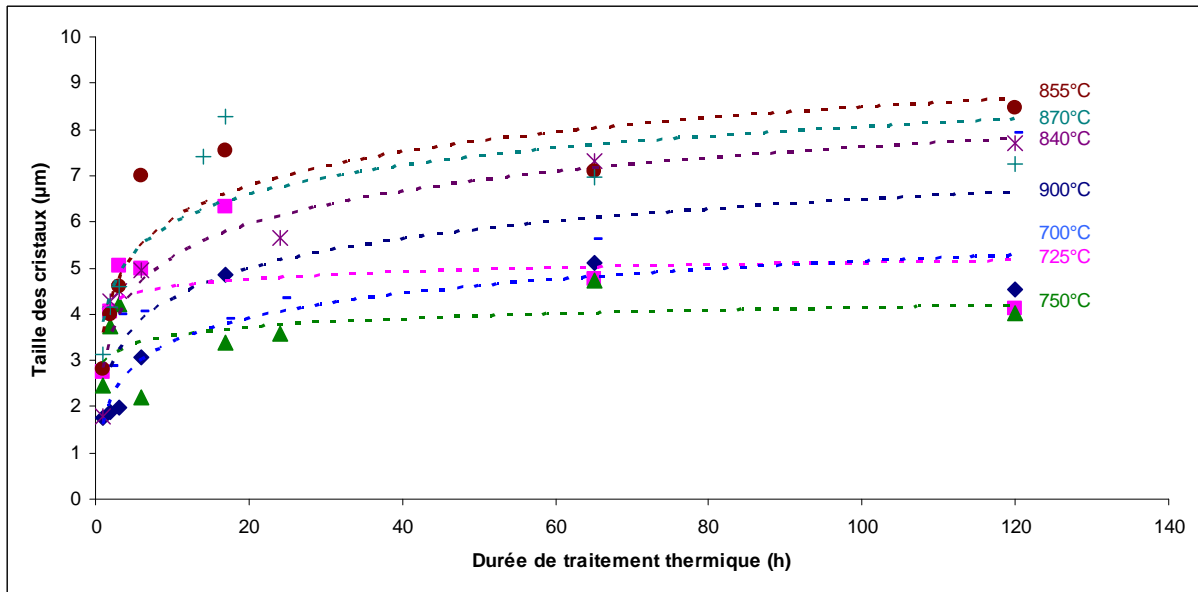
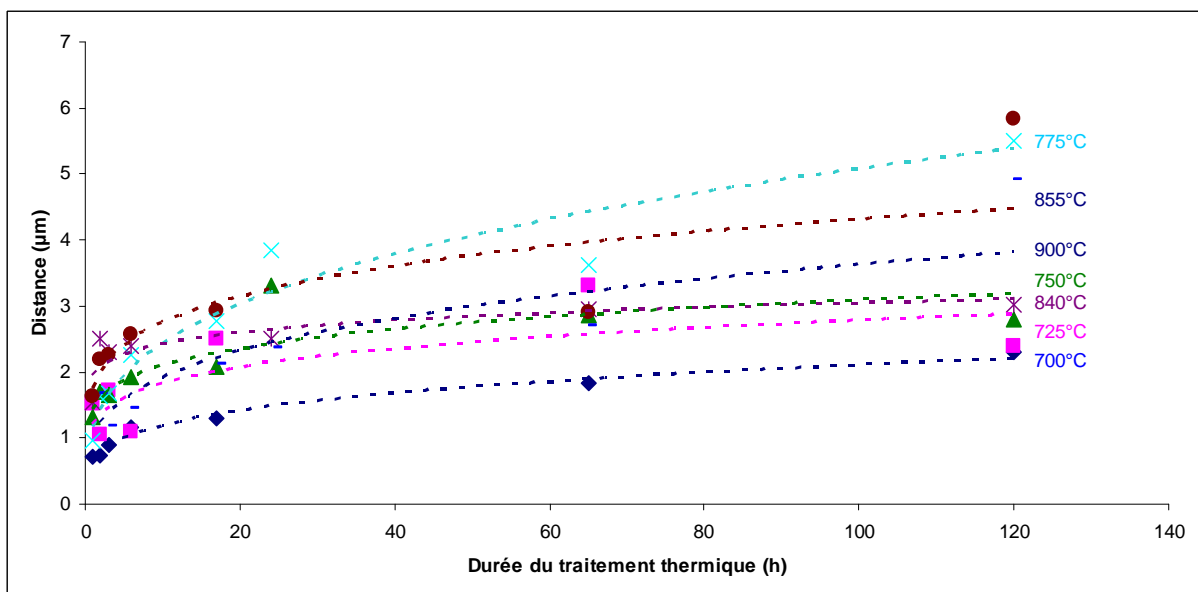


Figure 84 : Evolution de la longueur (haut) et de la largeur (bas) des dix cristaux de powellite les plus gros en fonction de la durée de traitement thermique. Les pointillés sont des guides pour l'œil.

Cette figure met en évidence un premier régime de croissance rapide (durées inférieures à 17 h pour la longueur et inférieures à 6 h pour la largeur) suivi d'un régime d'équilibre, caractérisé par un palier. La valeur de ce palier est comprise entre 10 μm et 50 μm pour la longueur des cristaux et entre 4 μm et 9 μm pour la largeur des cristaux. On observe donc une anisotropie des cristaux, particulièrement forte pour les températures les plus basses, et qui se réduit lorsque la température augmente. Ce résultat est conforme aux observations visuelles de ce chapitre et aux résultats de [1].

A titre de comparaison, l'évolution de la longueur et de la largeur moyenne des cristaux de powellite en fonction de la durée de traitement thermique est donnée sur la Figure 85.



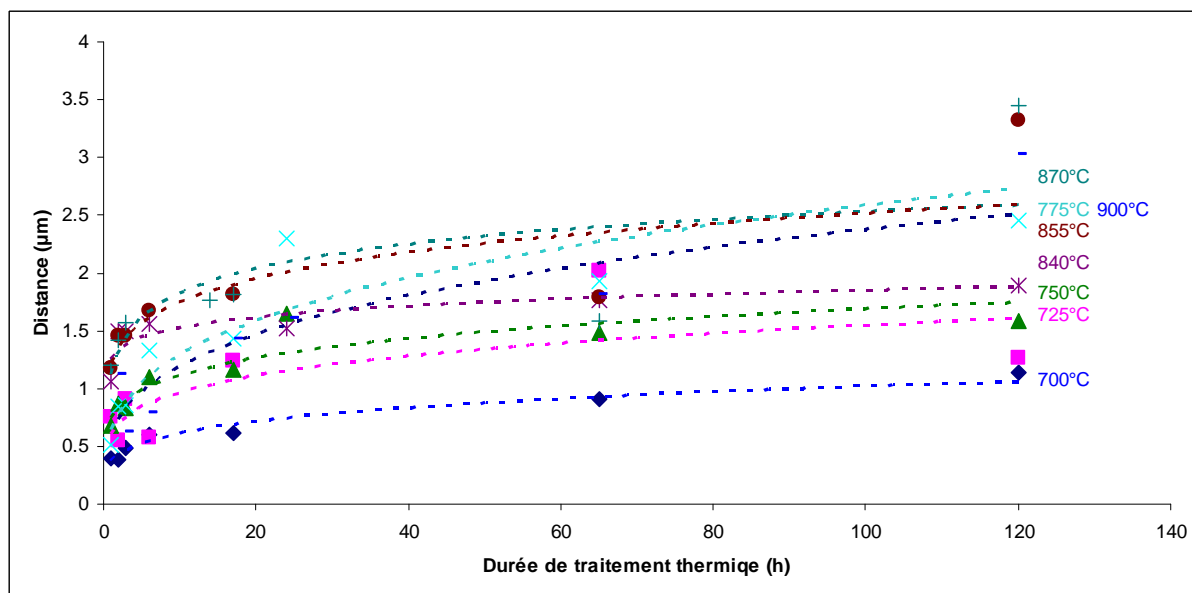


Figure 85 : Evolution de la longueur (haut) et de la largeur (bas) moyenne des cristaux de powellite en fonction de la durée de traitement thermique. Les pointillés sont des guides pour l'œil.

Sans surprise, on remarque que la longueur moyenne des cristaux est proche de la largeur moyenne des cristaux de powellite (et les valeurs de ces deux grandeurs sont très faibles). Cela est lié au fait que l'angle de coupe d'un cristal anisotrope donnant véritablement la longueur de ce dernier est restreint, la probabilité de couper une aiguille dans le sens de la longueur est donc plus faible que de la couper selon un plan permettant de mesurer sa largeur. Il est donc préférable de ne pas prendre en compte l'information relative à la taille moyenne des cristaux (obtenue suite à l'analyse d'une surface) si l'objectif est de déterminer la vitesse de croissance des phases cristallines.

L'évolution de la densité surfacique de cristaux de powellite en fonction de la durée de traitement thermique est donnée sur la Figure 86.

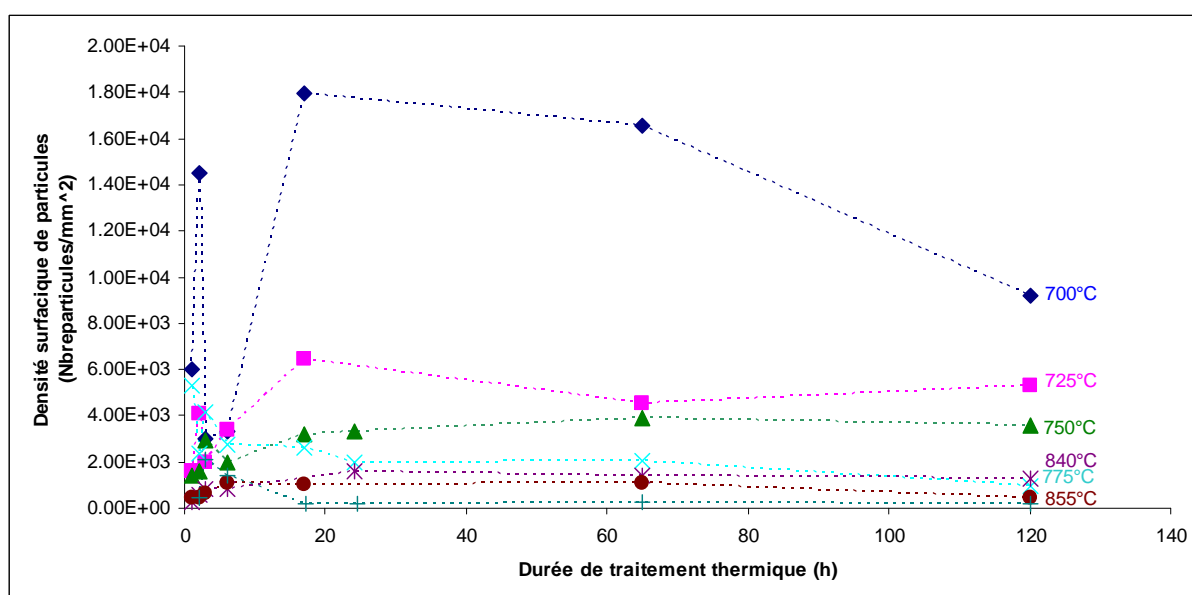


Figure 86 : Evolution du nombre de cristaux par unité de surface en fonction de la durée de traitement thermique. Les pointillés sont des guides pour l'œil.

La nucléation est quasi immédiate ou « spontanée » pour les cristaux de powellite dans le verre de C. Cette nucléation atteint un palier assez rapidement, en moins de 10h. La nucléation est donc rapidement inopérante. De plus, la valeur du palier diminue quand la température augmente, passant de 18000 particules par mm² à 700°C à moins de 1000 particules par mm² à 900°C. Cette observation est cohérente vis-à-vis de la théorie classique de la nucléation dans les verres [32]. Dans le cadre de cette théorie, seuls les germes cristallins dont le rayon est supérieur à une certaine taille critique peuvent croître, et cette taille critique augmente avec la température (et donc le nombre de germes pouvant croître diminue avec la température). On rappelle que cette théorie décrit bien, de manière qualitative, la nucléation dans les verres, mais pas de manière quantitative (la nucléation observée lors des expérimentations est systématiquement supérieure à la valeur calculée à l'aide de cette théorie [32]).

L'évolution de la fraction surfacique occupée par la cristallisation de la powellite est donnée sur la Figure 87.

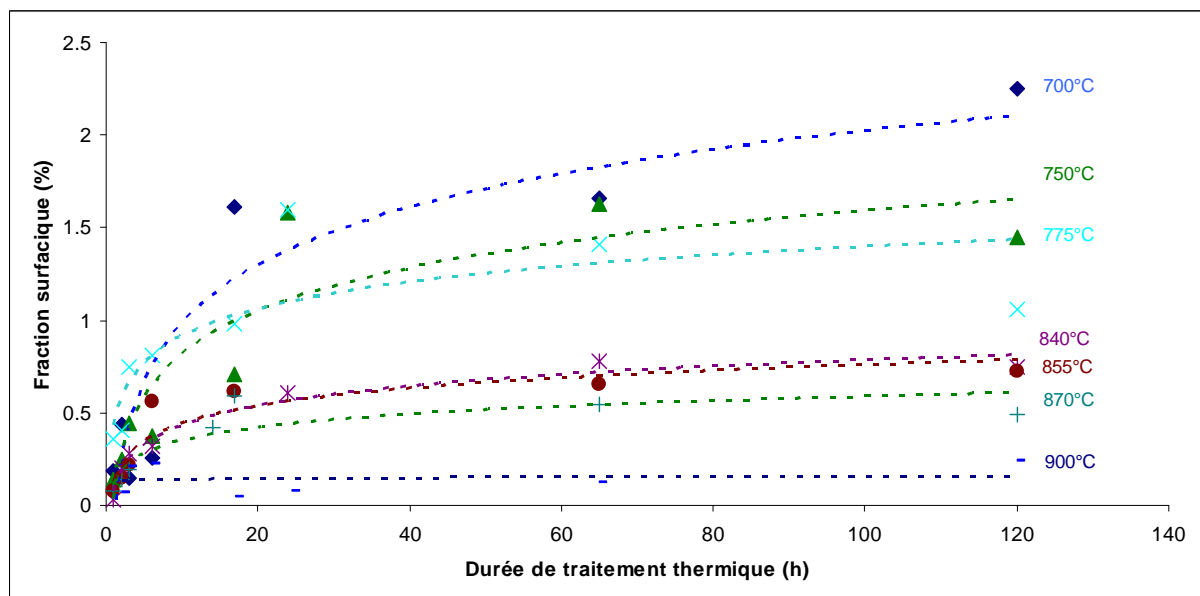


Figure 87 : Evolution de la fraction cristallisée de powellite en fonction de la durée de traitement thermique. Les pointillés sont des guides pour l'œil.

A l'instar de la croissance cristalline et de la nucléation, ici aussi, il est observé un premier régime de cristallisation rapide, pour les durées inférieures à 17 h, suivi d'un régime d'équilibre, caractérisé par un palier.

Au final, pour les conditions expérimentales testées, la fraction cristallisée de powellite est toujours inférieure à 3 % surfacique. La saturation de la cristallisation de la powellite dans le verre C, ainsi que la faible teneur de cette phase sont probablement liées à la faible concentration en ses éléments constitutifs dans le verre de départ. Il y a donc atteinte d'un équilibre lié à l'appauvrissement de la matrice en éléments constitutifs des cristaux.

Afin de mettre en évidence une éventuelle orientation préférentielle des cristaux de powellite, la distribution des angles formés entre l'axe des abscisses d'une image et la direction du grand axe de la meilleure ellipse emboitant la particule est déterminée. Un exemple caractéristique d'une telle distribution est donné sur la Figure 88 (cas du traitement de 120h à 700°C).

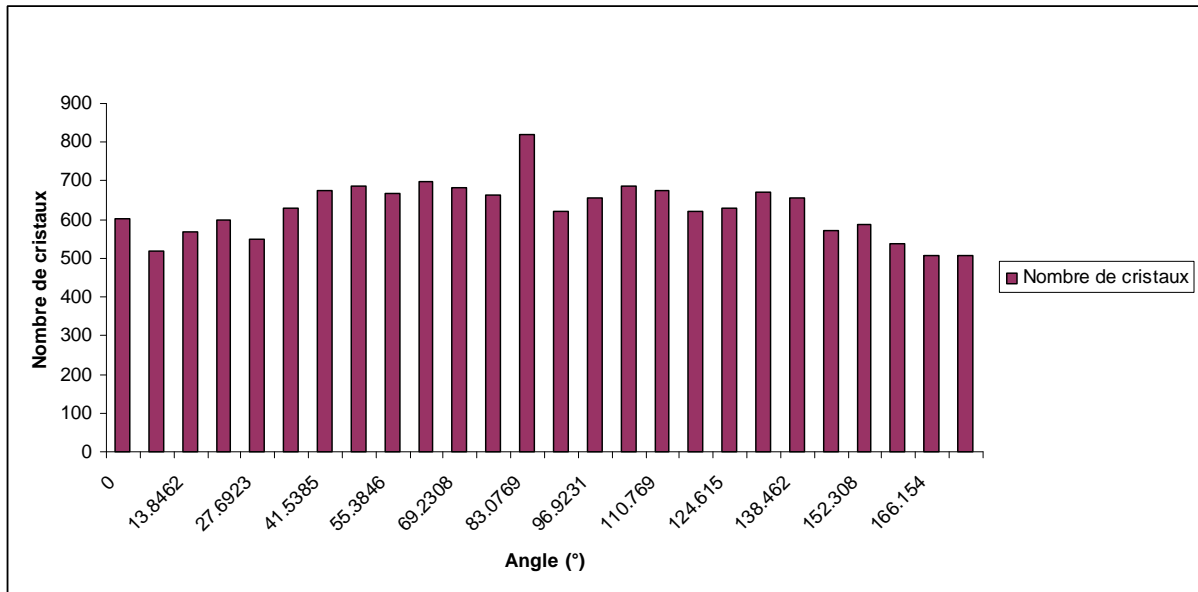


Figure 88 : Répartition des angles des meilleures ellipses emboitant les cristaux de powellite pour le traitement thermique de 120 h à 700°C.

Cette répartition qu'on retrouve pour les autres températures, montre que les cristaux sont orientés de manière isotrope dans l'échantillon. Il n'y a donc pas de cristallisation des powellites dans une direction préférentielle dans les verres C. Cependant, on a vu sur la Figure 56 que les dendrites de powellite croissaient selon une direction normale à la circonférence d'un amas de platinoïdes. Il y a donc une croissance préférentielle dans une direction donnée à l'échelle d'un cristal, mais pas à l'échelle de l'échantillon dans son ensemble (les cristaux pouvant croître tout autour des amas de platinoïdes, répartis de manière homogène dans le verre).

b) cas des apatites

De la même manière que pour les powellites, la longueur et la largeur des dix plus gros cristaux d'apatites sont tracées en fonction de la durée de traitement thermique pour chaque température (cf Figure 89).

Remarque : Aucune courbe de tendance n'a été représentée pour les apatites du fait de la difficulté à trouver un modèle mathématique simple (satisfaisant) permettant de décrire la cristallisation.

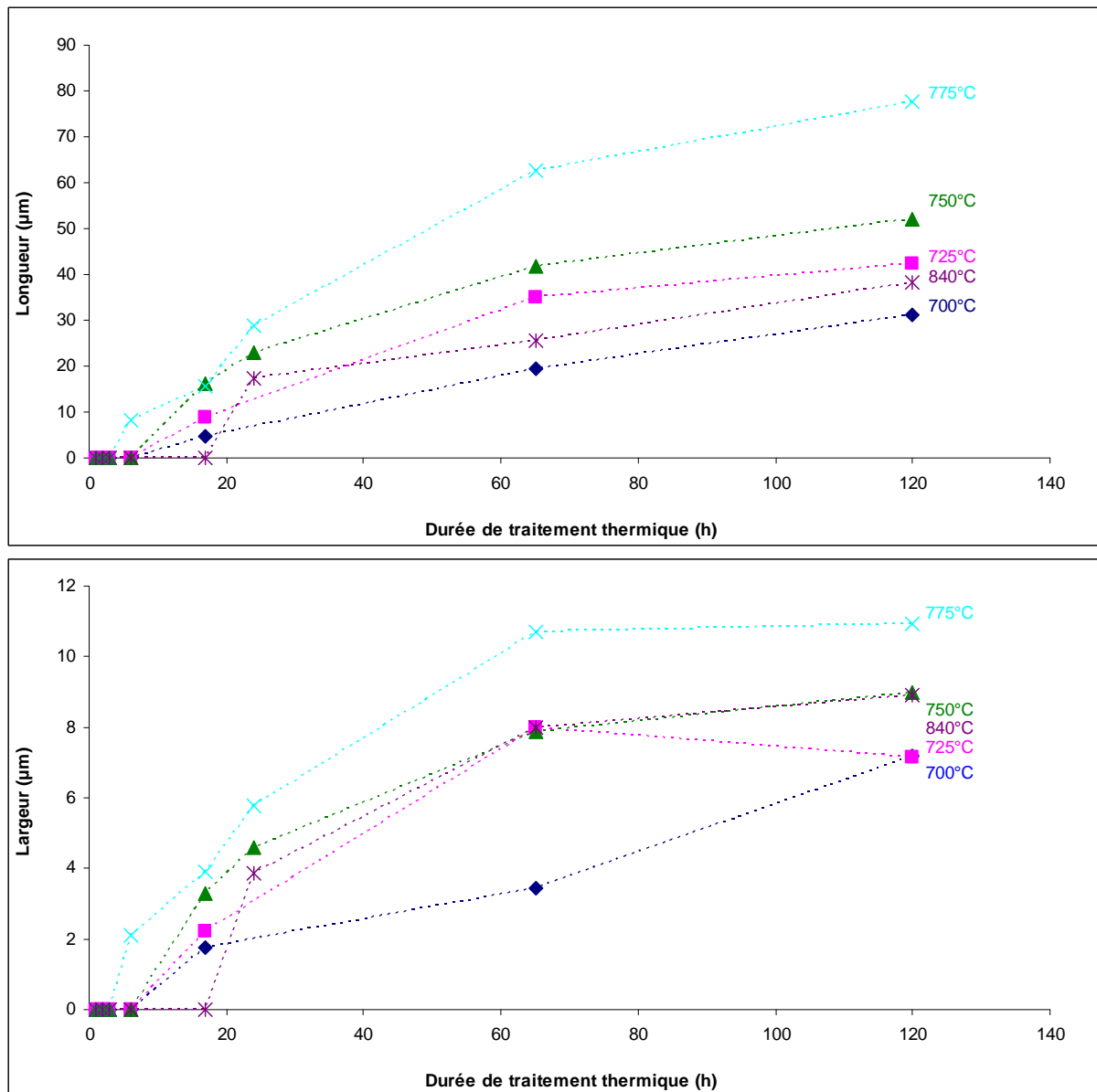


Figure 89 : Evolution de la longueur (en haut) et de la largeur (en bas) des 10 plus gros cristaux d'apatites en fonction de la durée pour différentes températures.

La première chose qu'il est possible de constater sur ces graphiques est la présence d'un temps d'induction (compris entre 2 et 17h) pour la nucléation des cristaux d'apatites. Ce temps d'induction varie en fonction de la température, mais aucune tendance claire n'a pu être dégagée (ce qui pourrait être révélateur d'une nucléation hétérogène). La comparaison des longueurs et des largeurs des cristaux d'apatites permet bien de remarquer l'anisotropie des cristaux de cette phase cristalline. La vitesse de croissance des cristaux d'apatites diminue lorsque la durée de traitement thermique augmente, mais la saturation ne semble pas être atteinte pour 120 h de traitement.

L'évolution de la fraction surfacique cristallisée en fonction de la durée de traitement thermique est donnée sur la Figure 90.

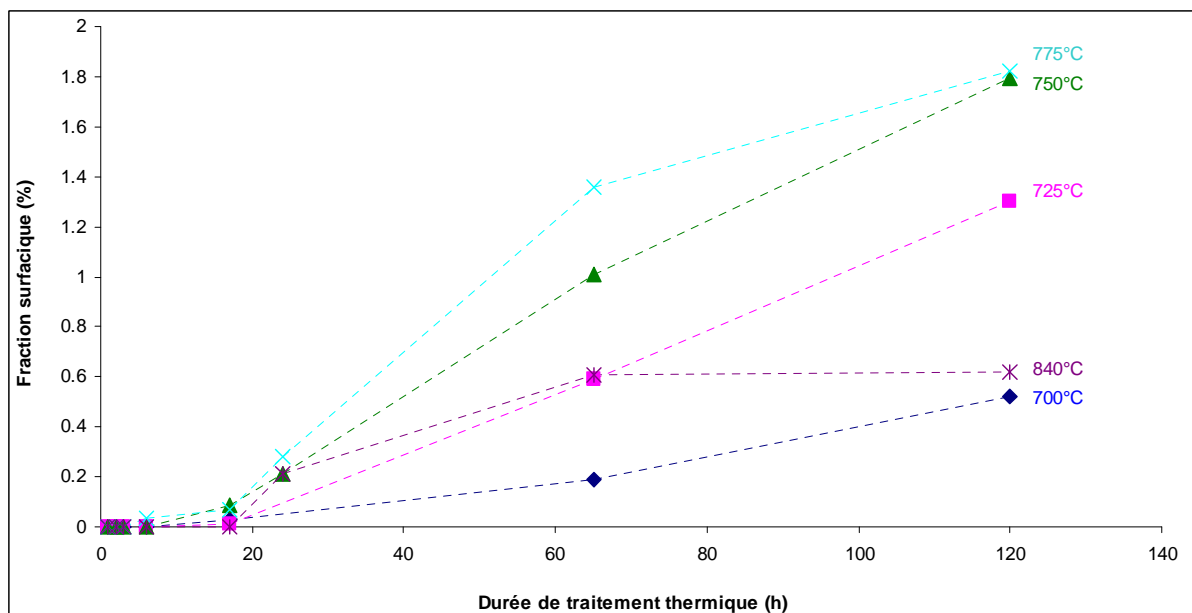


Figure 90 : Evolution de la fraction surfacique d'apatites en fonction de la durée de traitement thermique dans les verres C

Là aussi, le temps d'induction est bien observé. A l'issue de ce dernier, la fraction surfacique d'apatite évolue de manière continue et plutôt linéaire pour les températures inférieures à 840°C. La saturation de la réaction de cristallisation des apatites n'est donc pas évidente. A 840°C, un équilibre semble atteint après 65 h (bien que cela ne soit pas clair du fait du nombre de points limité). Pour l'ensemble des conditions testées, la fraction surfacique cristallisée d'apatites est inférieure à 2 %, ce qui est faible.

Enfin, l'évolution de la densité surfacique des apatites est tracée en fonction de la durée de traitement thermique. Ce graphique est montré sur la Figure 91.

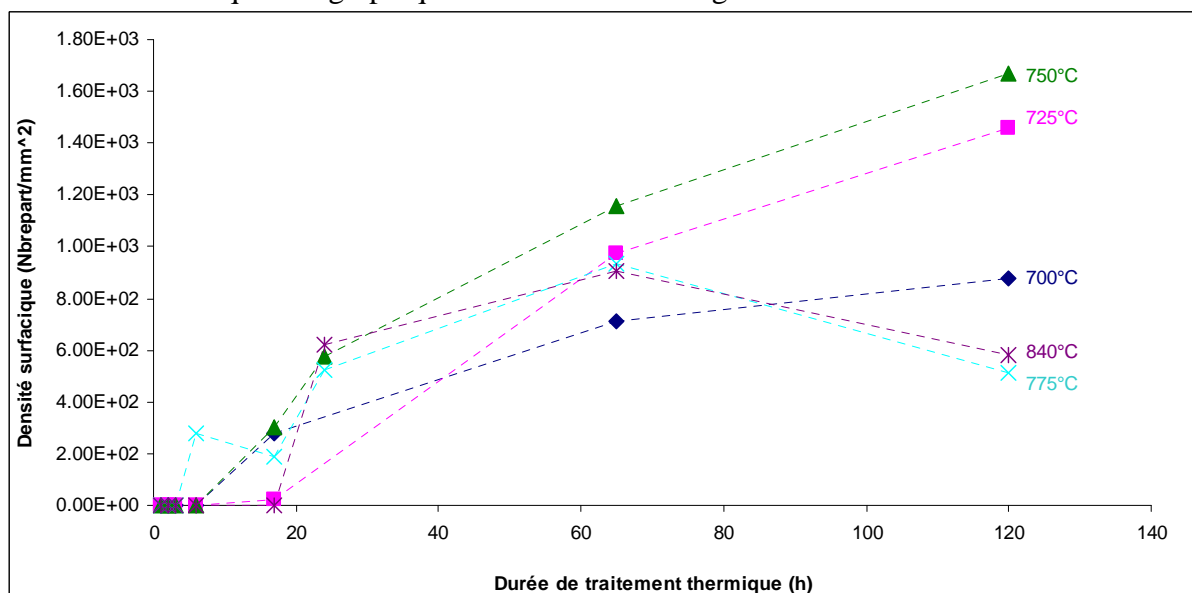


Figure 91 : Evolution de la densité surfacique des apatites dans les C en fonction de la durée de traitement thermique pour différentes températures.

Ici aussi, l'évolution de la fraction surfacique en fonction de la durée de traitement thermique présente une évolution continue à l'issue du temps d'induction. Pour les températures supérieures ou égales à 775°C, un équilibre semble être atteint après environ 20 h de traitement thermique.

Enfin, un exemple de répartition de la distribution des angles formés par la meilleure ellipse emboitant les cristaux d'apatites et l'axe des abscisses de l'image est donné sur la Figure 92.

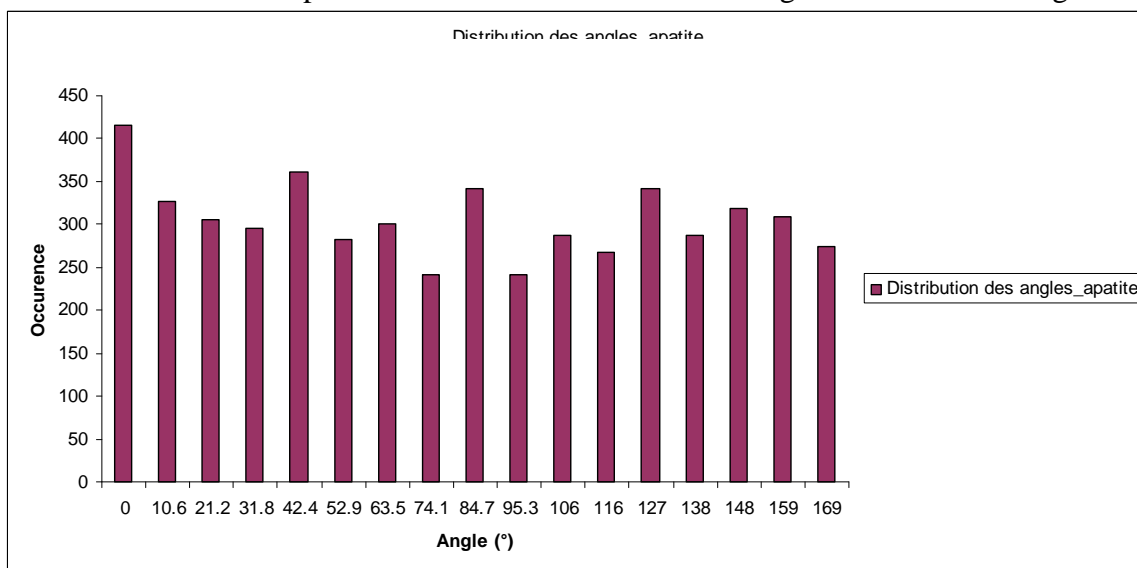
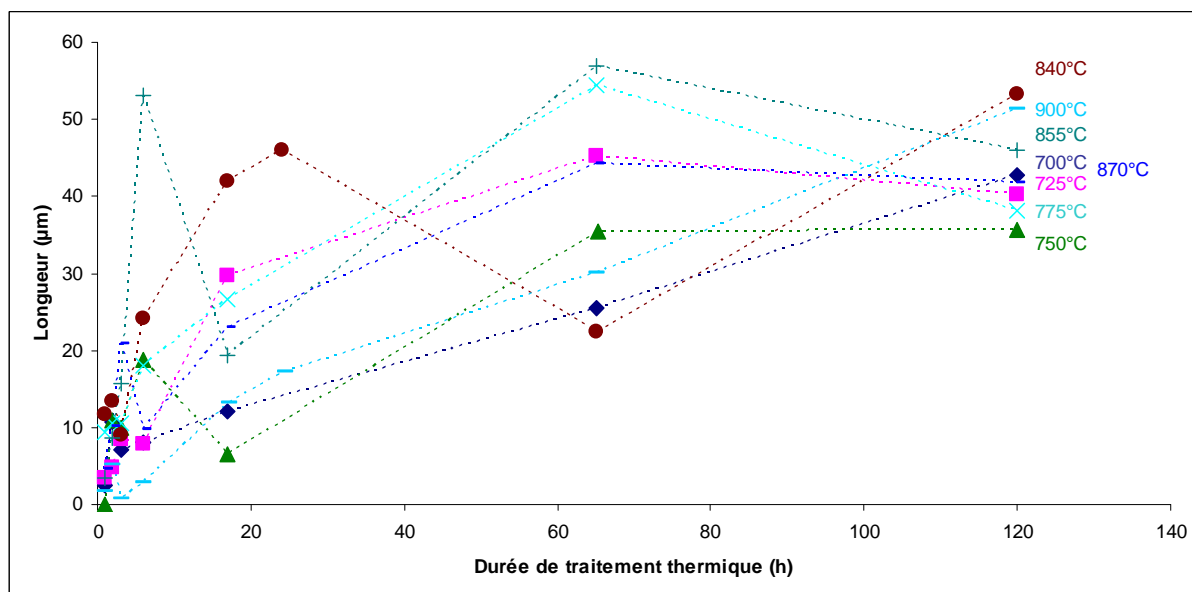


Figure 92 : Distribution des angles des apatites pour l'échantillon de verre C traité pendant 120 h à 750°C

Cette figure ne met donc pas en évidence d'orientation préférentielle des cristaux d'apatites dans le verre C.

5.3 Quantification de la cristallisation dans le verre S

L'évolution de la longueur et de la largeur des dix plus gros cristaux d'apatites est tracée en fonction de la durée de traitement thermique pour chaque température (cf Figure 93).



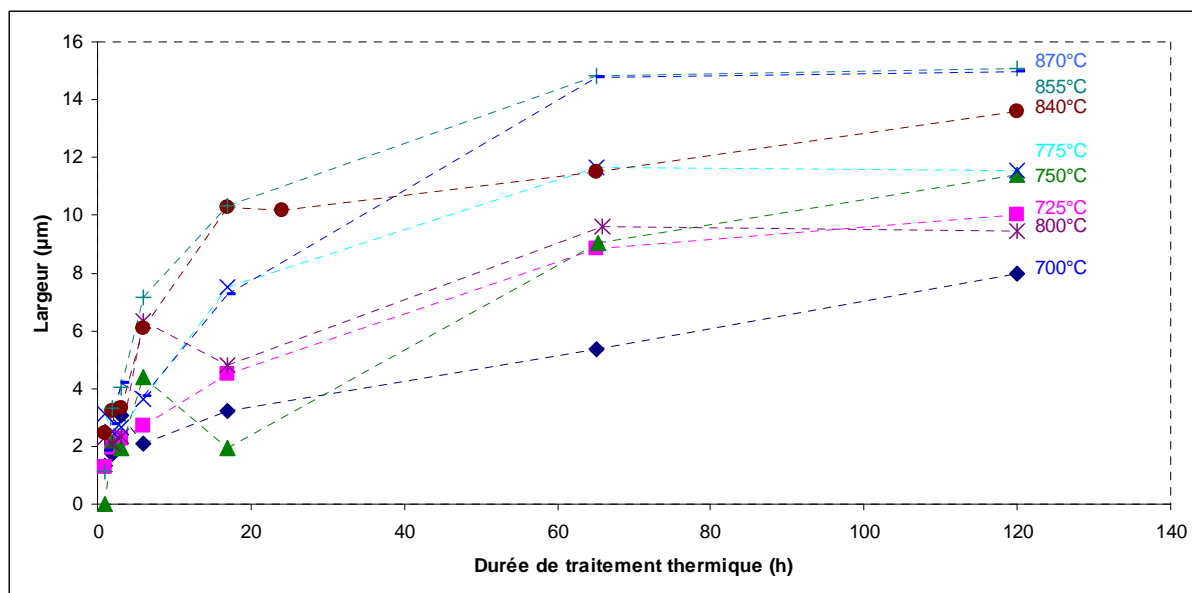


Figure 93 : Evolution de la longueur (haut) et de la largeur (bas) des cristaux d'apatites dans le verre S en fonction de la durée de traitement thermique pour différentes températures.

On observe que l'évolution des longueurs des apatites est fortement bruitée et qu'il est donc difficile de dégager l'impact de la température sur ce paramètre à partir de ce graphique. Ceci peut être expliqué par la faible probabilité de couper les apatites selon le sens de leur longueur entière, mêlée au caractère hétérogène de la nucléation dans le verre S (cf nucléation aux interfaces verre-verre) et à une croissance anisotrope (perpendiculaire aux interfaces). De ce fait, les mesures de longueur des cristaux sont directement impactées par l'angle formé entre le plan de coupe de la section polie et les plans formés par les interfaces verre-verre. En revanche, l'information concernant la largeur des aiguilles est accessible quelque soit le plan de coupe, ce qui conduit à un graphique moins bruité (cf figure 65b) sur lequel on observe que, pour une durée donnée, la largeur des dix plus gros cristaux d'apatites augmente avec la température. L'atteinte d'une saturation n'est pas évidente sur ces courbes, bien qu'on observe une diminution de la vitesse de croissance au cours du temps.

L'évolution de la fraction surfacique d'apatites en fonction de la durée est donnée sur la Figure 94.

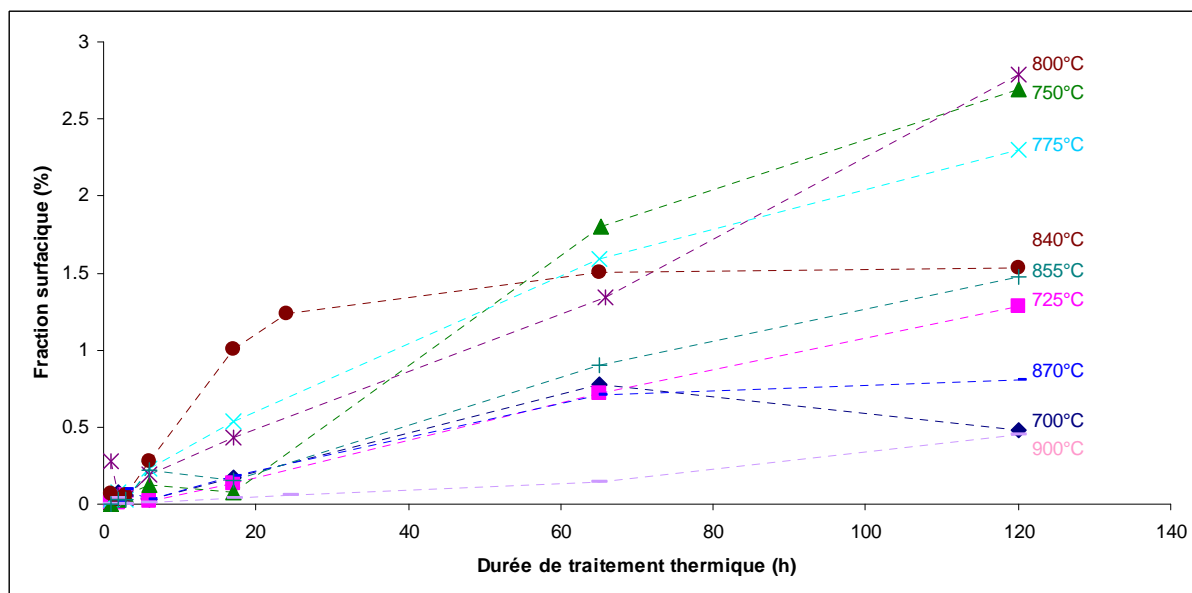


Figure 94 : Fraction surfacique des apatites en fonction de la durée de traitement thermique pour différentes températures, dans le verre S.

Pour les températures inférieures à 800°C, l'évolution de la fraction surfacique d'apatites en fonction de la durée de traitement thermique semble augmenter de manière plutôt linéaire, sans présenter de saturation. Pour ces températures, en effet, la croissance cristalline se développe suivant un front, et l'on peut donc aisément imaginer que cette croissance va continuer jusqu'à ce que deux fronts issus de deux interfaces différentes se rejoignent (ce qui n'est pas encore le cas après 120 h de traitement). Pour les cas où la cristallisation reste localisée près de ces interfaces, l'incertitude sur les valeurs de fraction cristallisée est certainement plus importante que dans le cas d'une cristallisation homogène dans tout le volume. Cependant, cette incertitude a été minimisée en travaillant systématiquement sur une surface analysée suffisamment grande (et en travaillant avec un nombre d'images, et donc une surface analysée, constante), le reste de l'image analysée étant du bulk non cristallisé.

Enfin, l'évolution de la densité surfacique de cristaux d'apatites en fonction de la durée de traitement thermique est donnée sur la Figure 95.

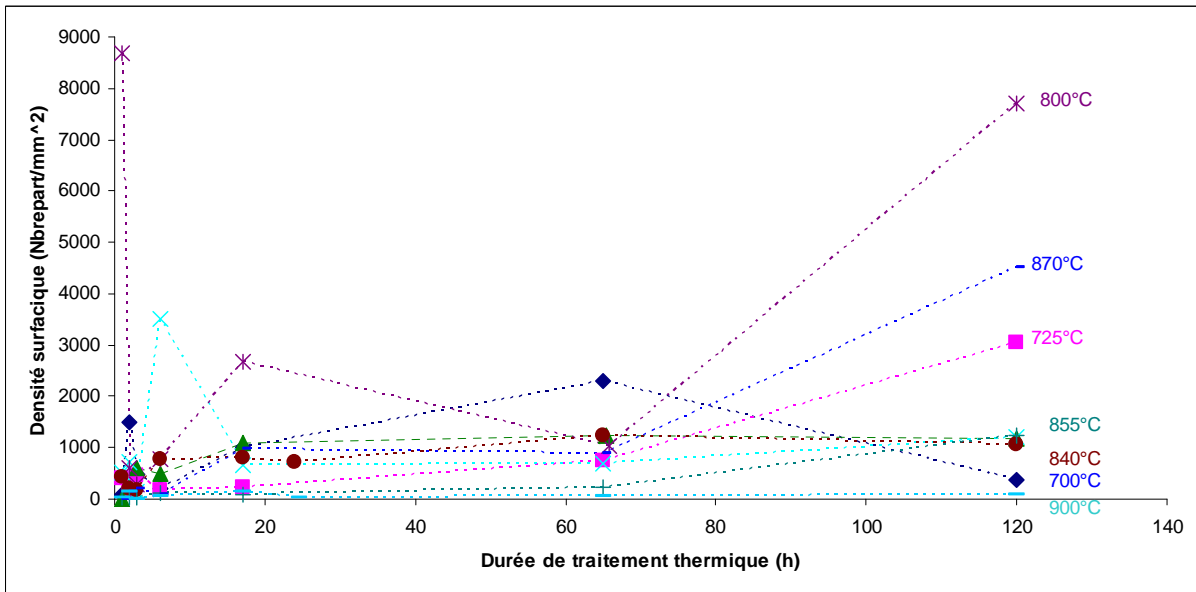


Figure 95 : Evolution de la densité surfacique des apatites en fonction de la durée de traitement thermique pour différentes températures.

La figure 67 met en évidence que la densité surfacique d'apatites varie peu avec le temps, et semble légèrement diminuer quand la température augmente (en accord avec la CNT). Ceci tend à montrer que l'évolution quasi-linéaire de la fraction surfacique est liée à la croissance des cristaux, et non à une augmentation du nombre de cristaux.

La distribution des angles des cristaux d'apatites a été étudiée. En général, aucune orientation préférentielle n'a été observée, et on obtient des distributions angulaires similaires à celle de la figure 64. Quelques cas ont cependant montré une orientation préférentielle autour de 90°C (cf. Figure 96).

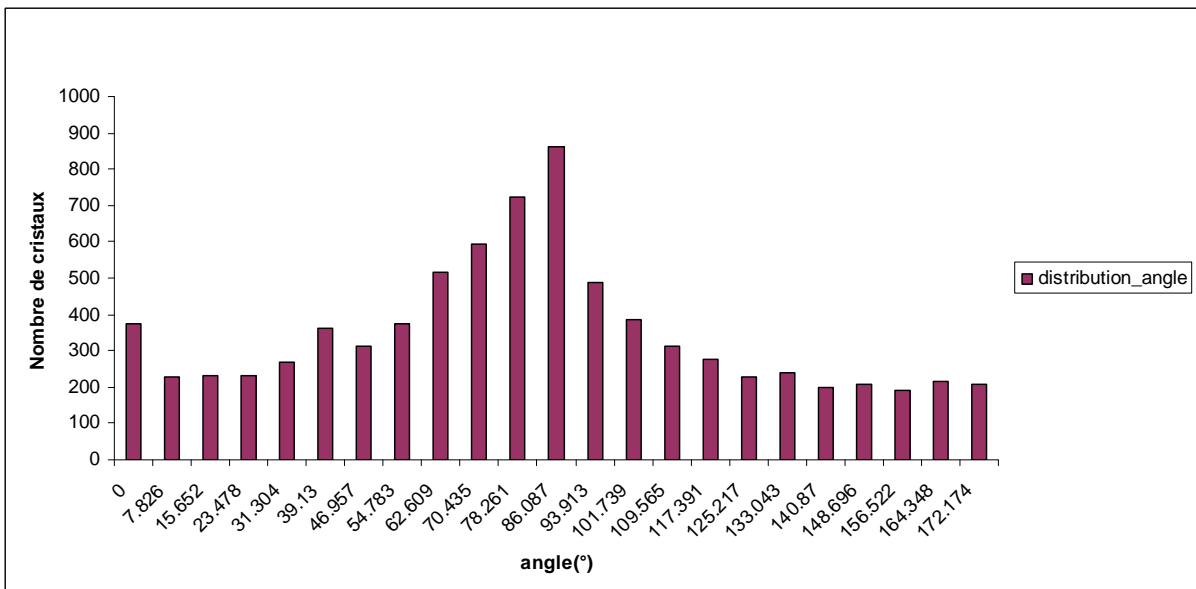


Figure 96 : Distribution des angles des apatites pour un échantillon traité pendant 120 h à 725°C.

Aux températures les plus élevées, les cristaux ont pu se mouvoir au sein du matériau, ce qui explique la non observation de la répartition anisotrope des cristaux d'apatites.

5.4 Cinétiques de croissance des phases cristallines

La méthode suivie pour déterminer la vitesse de croissance d'une phase cristalline à une température donnée consiste à définir la pente à l'origine de la courbe donnant la variation de la taille des dix plus gros cristaux en fonction du temps, à cette même température. Lorsque la phase présente un temps d'induction, l'origine correspond au temps d'induction.

Cette méthode de détermination de la vitesse de croissance des phases cristallines avait déjà été appliquée dans [1]. La prise en compte des dix plus gros cristaux permet de garantir la mesure de la vitesse des cristaux les plus gros (apparus dans les premiers instants du traitement thermique et coupés dans le sens de la longueur entière).

Ces cinétiques correspondent donc aux vitesses *initiales* de croissance des cristaux, c'est-à-dire les vitesses maximales (les vitesses diminuent au cours du temps du fait de l'appauvrissement de la matrice en éléments constitutifs des cristaux).

Les vitesses de croissances initiales des cristaux de powellite sont données sur la Figure 97.

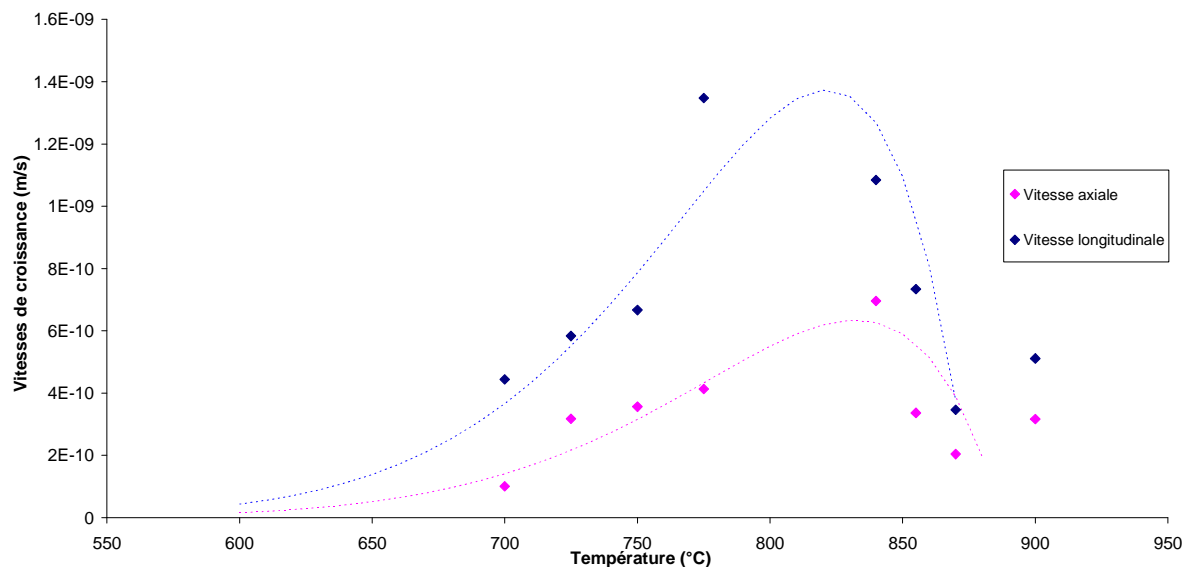


Figure 97 : Vitesses de croissance des powellites déterminées à partir de la longueur (bleue) et de la largeur (rose) des dix plus gros cristaux (les pointillés sont un guide pour l'œil).

Les valeurs de vitesse trouvées sont en excellent accord avec les données de X. Orlhac [1]. Ces données avaient été acquises à partir de mesures directes réalisées sur des images acquises grâce à un microscope optique sur un verre de composition proche. Ce bon accord indique d'une part que l'augmentation de la teneur massique de molybdène (1.78 % massique dans [1] contre 2.22 % massique dans la nôtre) ne semble pas induire d'augmentation significative de la vitesse de croissance des powellites, et d'autre part que la méthode d'analyse d'images développée semble donner des résultats cohérents. A haute température, le recoupement des deux types de vitesses (longitudinales et latérales) est révélateur de la croissance isotrope de cette phase cristalline.

Les vitesses de croissance des apatites dans le verre C sont données sur la Figure 98.

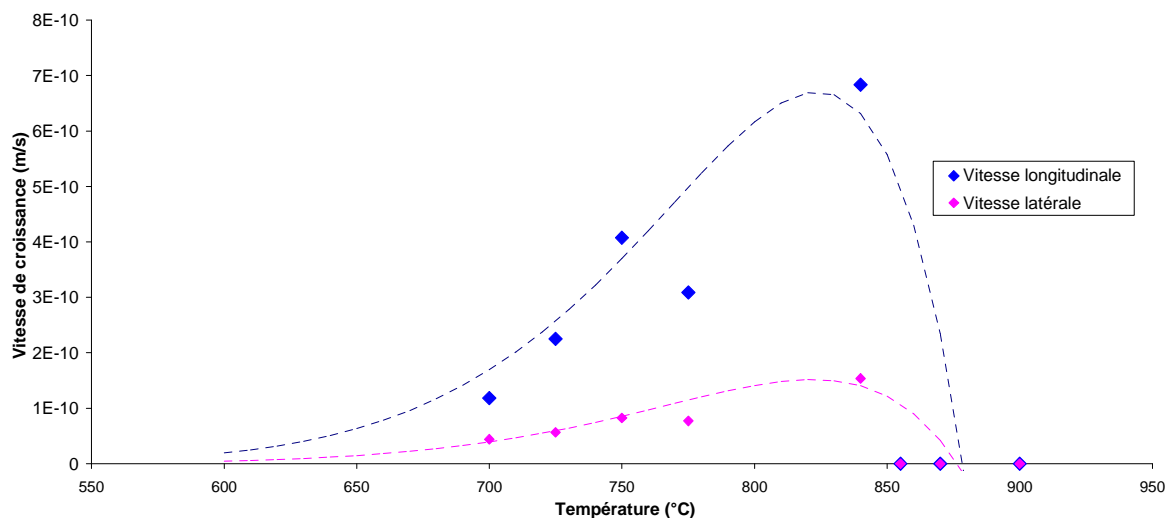


Figure 98 : Vitesses de croissance des apatites dans les verres C déterminées à partir de la longueur (bleue) et de la largeur (rose) des dix plus gros cristaux. Les pointillés sont un guide pour l'œil.

La teneur en terres rares, notamment en Néodyme, était plus faible dans les travaux de X. Orlhac [1] (1.66 % massiques contre 3.51 % massique dans notre étude). Ceci explique pourquoi cette phase n'avait pas été observée dans la référence [1] et constitue une originalité de ce travail. Ces vitesses de croissances semblent être maximales pour les températures comprises entre 800 et 850°C. La différence entre les vitesses de croissance longitudinale et latérale souligne le caractère anisotrope de la croissance de ces cristaux pour toutes les températures de son domaine de cristallisation.

Enfin, les vitesses correspondant à la cristallisation des apatites dans le verre S sont données sur la Figure 99.

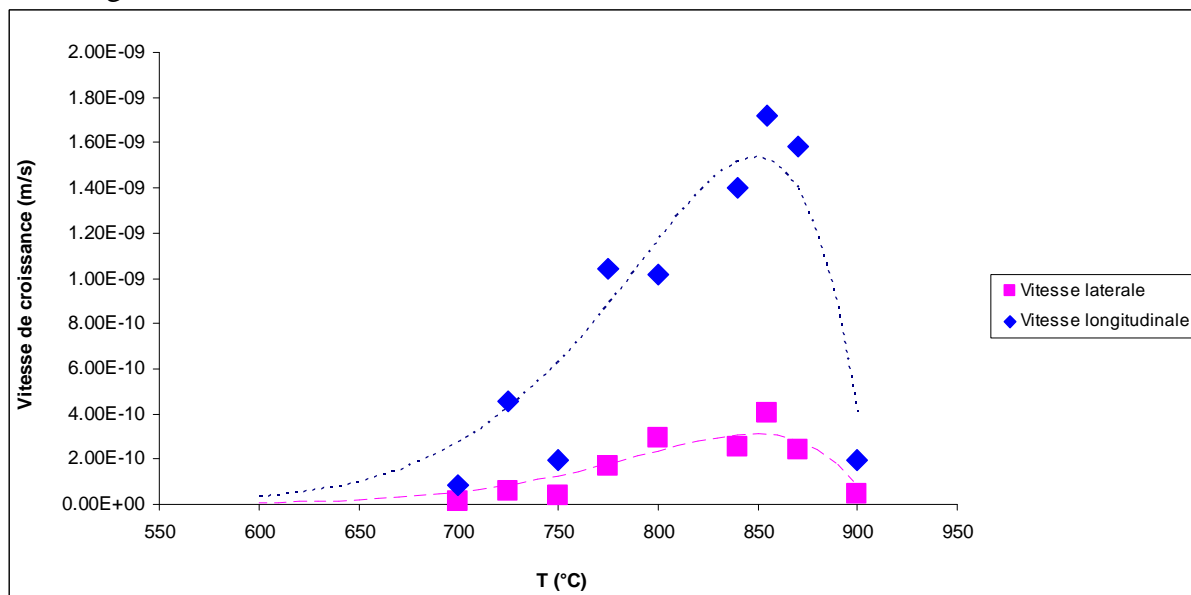


Figure 99 : Vitesses de croissance des apatites dans le verre S déterminées à partir de la longueur (bleue) et de la largeur (rose) des dix plus gros cristaux (les pointillés sont un guide pour l'œil).

La croissance des apatites dans le verre S est deux fois plus rapide que dans le verre C. Cette vitesse de croissance plus rapide dans le verre S pourrait être expliquée par une teneur massique en Néodyme plus importante dans cette composition (7.31 % massique contre 3.51% massique dans le verre C). De plus, le domaine de température de croissance des cristaux d'apatites est plus large (jusqu'à 900°C) dans le verre S que dans le verre C (jusqu'à 840°C). Enfin, comparée à la vitesse maximale de cristallisation dans le verre C, la vitesse maximale de cristallisation dans le verre S semble légèrement décalée vers les hautes températures (entre 850°C et 900°C, au lieu de 800°C dans le verre C). Cela pourrait être lié à des phénomènes de compétition entre cristallisation de la powellite et cristallisation des apatites. Cette problématique n'étant pas au cœur de cette étude, ce mécanisme n'a pas été approfondi.

Etant donné l'incertitude, supposée importante, sur l'évolution de la longueur des dix plus gros cristaux d'apatites en fonction de la durée dans les verres S (Cf. Figure 93), il convient d'émettre quelques réserves sur le caractère quantitatif des vitesses déterminées à partir de cette courbe (et ce particulièrement pour les températures inférieures à 800°C). Les vitesses relatives à la largeur des cristaux peuvent cependant être considérées comme fiables.

5.5 Evolution de la cristallisation en fonction de la température

Une représentation alternative à la variation de la fraction surfacique des phases cristallisées en fonction de la durée de traitement thermique est donnée dans cette sous partie. Ainsi, l'évolution de la fraction surfacique de la powellite en fonction de la température de traitement thermique est donnée sur la Figure 100, celle des apatites dans les verres de type C sur la Figure 101.

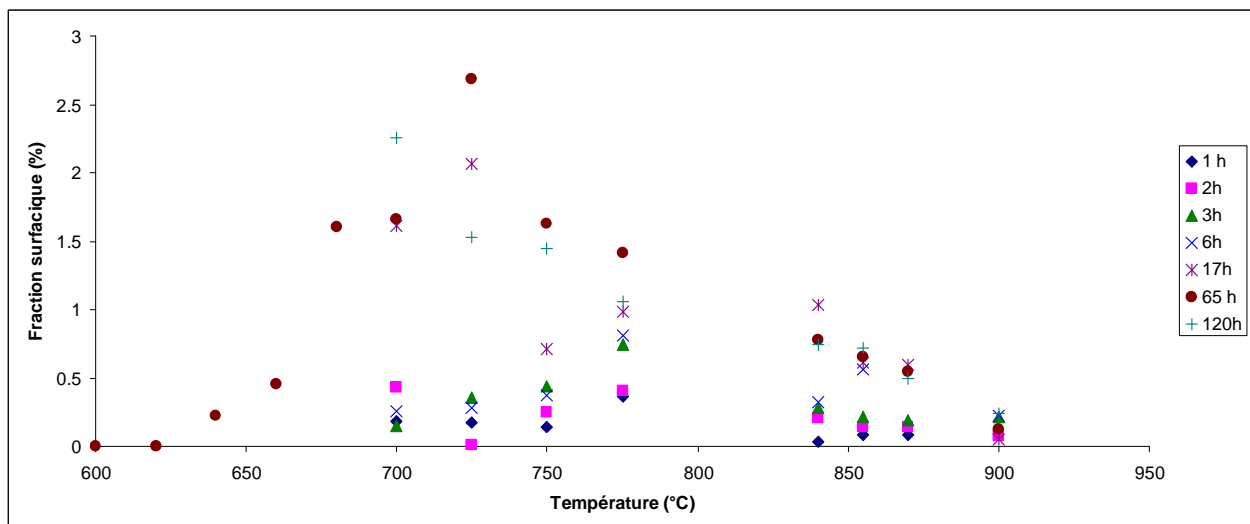


Figure 100 : Evolution de la fraction surfacique de powellite en fonction de la température pour différentes durées de traitement thermique dans le verre de type C.

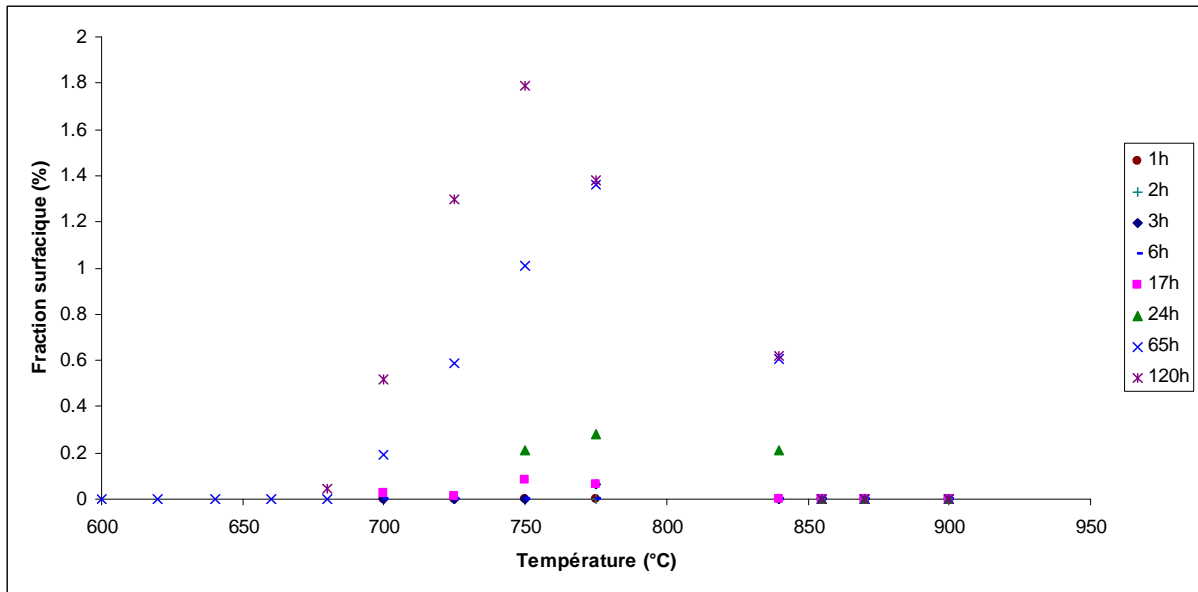


Figure 101 : Evolution de la fraction surfacique des apatites dans le verre de type C en fonction de la température pour différentes durées de traitement thermique.

Ces deux figures mettent en évidence l'atteinte du palier de saturation pour des durées dépendant de la température (plus la température est élevée, plus l'équilibre est atteint rapidement). La valeur de ce palier semble être une fonction de la température.

L'évolution des fractions surfaciques des apatites dans le verre de type S est donnée sur la Figure 102.

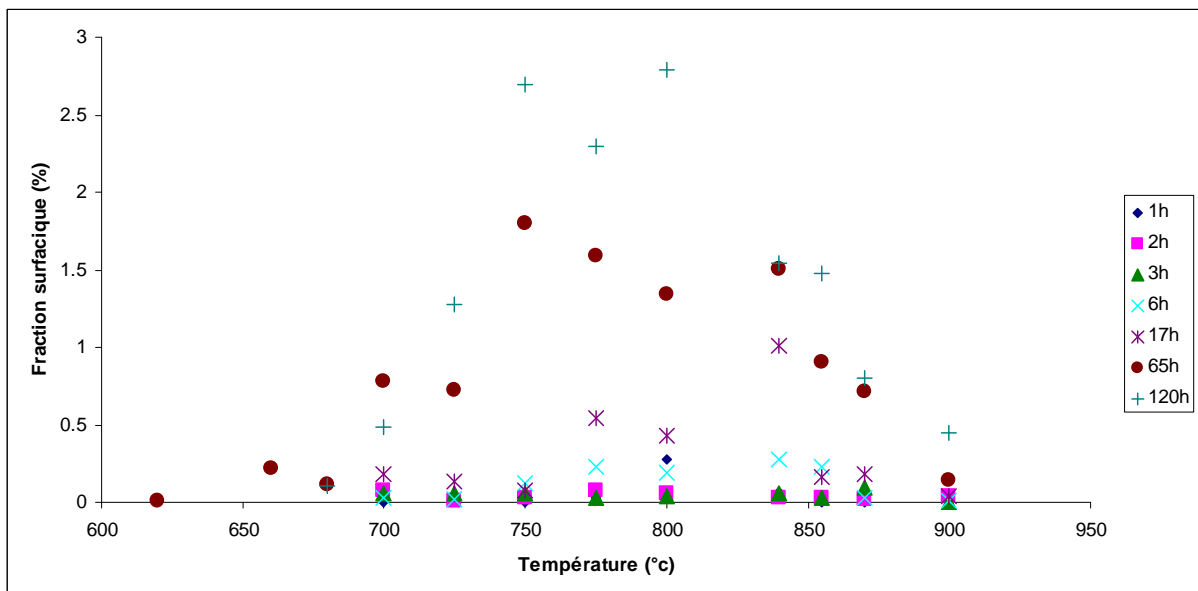


Figure 102 : Evolution de la fraction surfacique des apatites dans le verre de type S en fonction de la température pour différentes durées de traitement thermique.

Ce graphique met en évidence un domaine de cristallisation des apatites un peu plus large dans les verres de type S (de 660 à 900°C) que dans les verres de type C (de 680 à 855°C). La fraction surfacique maximale trouvée est aussi nettement plus importante dans les verres S (2.8 %) que dans les verres de type C (1.8 %). Ces résultats sont à mettre en relation avec les

différentes teneurs en Nd des deux verres (3.51 % massique dans le verre C contre 7.31 dans le verre S).

Conclusion

L'étude de la cristallisation dans les verres S et C a nécessité, dans un premier temps, la caractérisation des verres initiaux. Ces états initiaux, déterminés par les conditions industrielles d'utilisation, sont différents pour les deux verres :

- le verre S initial est choisi sous sa forme de fritte commerciale,
- le verre C initial est choisi sous une forme « bulk ».
-

Ces caractérisations ont montré que, excepté la présence d'amas de platinoïdes dans le verre C (classique pour un verre de cette composition), ni le verre C ni le verre S ne présentaient d'hétérogénéité de type cristallisation ou séparation de phase.

Par la suite, des traitements thermiques appliqués à ces verres conduisent à l'observation de phases cristallines déjà observées dans des verres d'intérêt nucléaires :

- des apatites, des aluminosilicates et des silicates de calcium dans le verre S,
- de la powellite, des apatites et des cérianites dans le verre C.

L'originalité de cette étude repose sur la réalisation de multiples traitements thermiques (242) effectués entre 600 et 900°C, et sur l'analyse d'images MEB des échantillons correspondants qui a permis :

- de déterminer l'évolution de la morphologie des cristaux avec la température,
- d'établir la phénoménologie de nucléation pour chacun des cristaux dans chacune des 2 compositions de verre étudiées,
- de tracer les courbes de croissance dans chacun des cas,
- de quantifier l'évolution de la fraction cristalline avec le temps et la température.

Seuls les cristaux majoritaires (powellite et apatites) ont été étudiés de manière approfondie. Il a ainsi été observé que :

- les cristaux de powellite croissent sous la forme de dendrites pour les températures les plus faibles ($T < 840^{\circ}\text{C}$) et d'amas pour les températures les plus élevées,
- les cristaux d'apatites croissent sous la forme d'aiguilles hexagonales pour toutes les températures et pour les 2 compositions étudiées ; ces aiguilles présentent des sections creuses pour les basses températures et pleines aux hautes températures.

Que ce soit dans le verre S ou le verre C, pour les apatites ou pour la powellite, les analyses mettent en évidence une nucléation fortement hétérogène. Les cristaux apparaissent dans un premier temps aux interfaces entre le verre et le milieu extérieur. La présence de platinoïdes dans le verre C conduit à une nucléation supplémentaire autour de ces amas (phénomène déjà observé dans la littérature). Cette cristallisation se propage ensuite dans le cœur du matériau à une vitesse qui dépend de la température. La répartition homogène des platinoïdes dans le verre C conduit à l'obtention d'une distribution homogène des cristaux au sein de ce verre.

La quantification des cristallisations des apatites et de la powellite au sein des deux verres étudiés a été effectuée à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images. Cette quantification permet de mettre en évidence la saturation rapide (environ 20h) de la réaction de cristallisation de la powellite dans les verres C. Ceci est lié à l'atteinte d'un équilibre suite

à l'appauvrissement de la matrice en éléments constitutifs des cristaux. Un temps d'induction à la nucléation des apatites est observé dans les verres C. La saturation de la réaction de cristallisation des apatites dans les verres C n'est en général pas atteinte après 120 h de traitement thermique. Aucune direction de cristallisation préférentielle (à l'échelle globale du matériau) n'est observée dans les verres C. La cristallisation des apatites dans le verre S ne présente pas de temps d'induction et est environ deux fois plus rapide que dans les verres de type C.

L'observation des photographies MEB permet de se faire une première idée concernant la cristallisation dans les compositions étudiées, tandis que le traitement de ces dernières grâce à l'analyse d'images permet d'acquérir des données quantitatives concernant la cristallisation. Ces données, tant celles qualitatives (morphologie des cristaux) que quantitatives (fraction cristallisée, taille et nombre des cristaux) serviront de référence afin de déterminer l'impact d'un gradient thermique sur la cristallisation de ces verres.

Bibliographie

- [1] X. Orlhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme, thèse de doctorat de l'université de Montpellier 2 (1999).
- [2] N. Chouard, Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène, thèse de doctorat de l'université Paris VI (2011).
- [3] P. B. Rose, D. I. Woodward, M. I. Ojovan, N. C. Hyatt a, W. E. Lee, Crystallisation of a simulated borosilicate high-level waste glass produced on a full-scale vitrification line, *Journal of Non Crystalline Solids* **357** (2011) 2989-3001.
- [4] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat de l'université Paris VI (2007).
- [5] M. Magnin, Etude des processus de demixtion et de cristallisation au sein de liquides fondus borosilicatés riches en oxyde de molybdène. Thèse de doctorat de l'université Paris VI (2009).
- [6] H. J. Kleebe, C. Turquat, Phase separation in a SiCo glass studied by transmission electron microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy, *J. AM. Soc.* **84** (2001) 1073-1080.
- [7] M. Roskosz, Nucléation et croissance cristalline dans les silicates liquides, Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine (2004).
- [8] T. Taurines, Etude des vitrocéramiques modèles riches en CaMoO_4 pour le confinement des déchets nucléaires, Thèse de doctorat de l'école polytechnique (2012).
- [9] M. Ghaderi, M. Palin, I. H. Campbell, P. J. Sylvester, Rare earth elements systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, western Australia, *Economic geology* **94** (1999) 423-437.
- [10] K. Brinkman, K. Fox, J. Marra, J. Reppert, J. Crum, M. Tang, Single phase melt processed powellite $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{MoO}_4$ for the immobilization of Mo-rich nuclear waste, *Journal of alloys and compounds* **551** (2013) 136-142.
- [11] C. Mendoza, Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées en terres rares – Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires. Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard – Lyon I (2010).
- [12] L. Campayo, Incorporation du césium dans les phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés. Thèse de doctorat de l'université de Limoges (2003).
- [13] I. bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (2004).
- [14] M. sato, M. A. Sambito, A. Aslani, N. M. Kalkhoran, E. B. Slamovich, T. J. Webster, Increased osteoblast functions on undoped and Yttrium-doped nanocrystalline hydroxyapatite coating on titanium, *Biomaterials* **27** (2006) 2358-2369.
- [15] A. J. Nathanael, D. Mangalaraj, S. I. Hong, Y. Masuda, Synthesis and in-depth analysis of highly ordered yttrium doped hydroxyapatite nanorods prepared by hydrothermal method and its mechanical analysis, *Materials characterization* **62** (2011) 1109-1115.

- [16] G. M. Biggar, M.J. O'Hara, A. Peckett, D. J. Humphries, Lunar lavas and the achondrites: Petrogenesis of protohypersthene basalts in the maria lava lakes, Proceedings of the second lunar science conference 1, the MIT press (1971) 617-643.
- [17] I. S. Puchtel, M. Humayun, Platinum group element fractionation in a komatiitic basalt lava lake, *Geochimica and cosmochimica acta* 65 (2001) 2979-2993.
- [18] D. Li, E. G. F. Janssen, H. D. Waal, Morphologies of CaMoO₄ crystals in simulated nuclear waste disposal glass, *Journal Of materials science letters* 11 (1992) 928-929.
- [19] J. S. Langer, Dendrites, viscous finger, and the theory of pattern formation, *Science* (1989) 1150- 1156.
- [20] J. Nittmann, H. E. Stanley, Tip splitting without interfacial tension and dendritic growth patterns arising from molecular anisotropy, *Nature* 321 (1986).
- [21] M. E. Perel'man, G. M. Rubinstein, V. A. Tatartchenko, Mechanisms of dendrites occurrence during crystallization: Features of the ice crystals formation. *Physics Letters A* 372 (2008) 4100-4103.
- [22] A. Mortensen, J. A. Cornie, M. C. Flemings, Columnar solidification in a metal matrix composite, *Mettalurgical Transactions A* 19 (1988) 709-721.
- [23] K. P. Young, D. H. Kirkwood, The dendrite arm spacings of aluminum copper alloys solidified under steady state conditions, *metallurgical transactions A* 6 (1975) 197- 205.
- [24] C. H. Donaldson, An experimental investigation of olivine morphology, *Contrib. Mineral. Petrol.* 57 (1976) 187-213.
- [25] D. L. Hamilton, Nepheline used as crystallization temperature indicators, *The journal of geology* 69 (1961) 321-329.
- [26] F. Mallet, S. Petit, S. Lafont, P. Billot, D. Lemarchand, G. Coquerel, Crystal growth mechanism in a solution of hollow whiskers of molecular compounds, *Crystal growth and design* 4 (2004) 965-969
- [27] F. Faure, G. Trolliard, C. Nicollet, J-M, Montel, a developmental model of olivine morphology as a function of the degree of undercooling, *Contrib Mineral Petrol* 145 (2003) 251-263.
- [28] C. Moisescu, C. Jana, C. Russel, Crystallization of rod-shaped fluoroapatite from glass melts in the system SiO₂-Al₂O₃-CaO-P₂O₅-Na₂O-K₂O-F⁻, *Journal of non crystalline solids* 248 (1999)169-175.
- [29] R. Moncorgé, B. Chambon, J. Y. Rivoire, N. Garnier, E. Descroix, P. Laporte, H. Guillet, S. Roy, J. Mareschal, D. Pelenc, J. Doury, P. Farge, Nd doped crystals for medical laser application, *Optical materials* 8 (1997) 109-119
- [30] K. B. Steinbruegge, T. Henningsen, R. H. Hopkins, R. Mazelsky, N.T. Melamed, E. P. Riedel, G. W. Roland, Laser properties of Nd³⁺ and Ho³⁺ doped crystals with the apatite structures, *Applied optics* 11 (1972) 999-1012.
- [31] J. R. Rujano, R. A. Crane, M. M. Rahman, W. Moreno, Numerical analysis of stabilization techniques for oscillatory convective flow in Czochralski crystal growthn *Journal of crystal growth* 245 (2002) 149-162.
- [32] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, N. S. Yuritsyn, J. W. P. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective, *Journal of Non Crystalline Solids* 352 (2006) 2681 - 2714.
- [33] B. R. Frieden, A new restoring algorithm for the preferential enhancement of edge gradients, *JOSA* 66 (1976) 280-283.
- [34] R. M. Haralick, S. R. Sternberg, X, Zhuang, Image analysis using mathematical morphology, *Transactions on pattern analysis and machine intelligence* 9 (1987) 532-550.

- [35] K. F. Mulchrone, K. R. Choudhury, Fitting an ellipse to an arbitrary shape: Implications for strain analysis, *Journal of structural geology* **26** (2004) 143-153.
- [36] D.T. Dehoff, F.N. Rhines, Determination of number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections: The general cylinder and ellipsoid, *Transactions on the metallurgical society of AIME* **221** (1961) 975-982.
- [37] D. S. Ebel, M. L. Rivers, Meteorite 3-D synchrotron microtomography: Methods and applications, *Meteoritics & planetary Science* **42** (2007) 1627- 1647.
- [38] M. R. Teague, Image analysis via the general theory of moments, *Journal of Optical Society of America* **70** (1980) 920-930.
- [39] C. Igathinathane, L.O. Pordesimo, E.P. Columbus; W. D. Batchelor, S. R. Methuku, Shape identification and particle size distribution from basic shape parameters using ImageJ, *Computers and electronics in agriculture* **63** (2008) 168-182.
- [40] K R. Schwindinger and A. T. Anderson, Jr, Synneusis of Kilauea Iki olivines, *Contrib Mineral Petrol* **103** (1989) 187-198

Chapitre 5

Cristallisation des verres nucléaires sous gradient thermique.

Chapitre 5.....	188
Cristallisation des verres nucléaires sous gradient thermique.....	188
Introduction	190
1. Aspect macroscopique des verres traités sous gradient thermique.....	190
1.1 Verre C.....	190
1.2 Verre S	192
2. Etude qualitative de la cristallisation sous gradient thermique	194
2.1 Expérimentations sous gradient thermique vertical	194
2.2 Expérimentations sous gradient thermique horizontal.....	205
3. Etude quantitative de la cristallisation sous gradient thermique.....	206
3.1 Expérimentations sous gradient thermique vertical	207
3.2 Expérimentations sous gradient thermique horizontal.....	221
3.3 Détermination de la température au sein des échantillons	223
3.4 Comparaison avec les expérimentations réalisées en isotherme.....	226
4. Analyses par microsonde de la matrice vitreuse résiduelle	231
4.1 Verre C.....	231
4.2 Verre S.....	234
5. Cristallisation dans un auto-creuset de type industriel.....	239
5.1 Conditions de l'essai et zones de prélèvement.....	239
5.2 Etude qualitative de la cristallisation	240
5.3 Quantification de la cristallisation et comparaison avec les données isothermes	242
Conclusion.....	247

Introduction

La tendance à la cristallisation des verres S et C a été étudiée de manière qualitative et quantitative dans le chapitre 4. L'objectif de cette partie était d'acquérir des données à la fois qualitative (morphologie des cristaux, comportement en nucléation) et quantitative (taille des cristaux, vitesse de croissance, fraction cristalline...) concernant la cristallisation dans les deux compositions verrières. Dans ce nouveau chapitre, nous nous proposons d'étudier la cristallisation de ces mêmes verres dans des conditions de fort gradient thermique, similaires à celles d'un auto-creuset industriel (en inactif).

Pour ce faire, des expérimentations ont été réalisées sous gradient thermique grâce à deux montages expérimentaux, dans lesquels il est possible de faire varier l'amplitude du gradient (voir description des montages dans le chapitre 2).

Les échantillons de verre ainsi obtenus sont étudiés de manière qualitative et quantitative (à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images). L'évolution de l'apparence générale de la cristallisation (morphologie et répartition des cristaux) et l'évolution des paramètres morphologiques des phases cristallines en fonction de la température est décrite et quantifiée.

Les données ainsi obtenues peuvent être comparées avec celles acquises sur les verres traités thermiquement en isotherme. Cette comparaison permet de conclure sur l'impact ou non d'un gradient thermique sur la cristallisation de nos deux verres.

En outre, des analyses microsondes ont été réalisées sur ces échantillons afin de mettre en évidence un éventuel effet de thermodiffusion (ou effet Soret) [1] et de vérifier l'appauvrissement de la matrice en éléments constitutifs des cristaux au voisinage de ces derniers.

L'ensemble des résultats issus d'expérimentations réalisées à partir d'échantillons élaborés au laboratoire sont comparés avec des résultats provenant d'échantillons d'auto-creuset prélevés sur un prototype (inactif) de creuset-froid industriel. Cette comparaison a pour objet de confronter la démarche suivie dans le cadre de cette thèse à la réalité du procédé à l'échelle 1.

1. Aspect macroscopique des verres traités sous gradient thermique

1.1 Verre C

a. Traitements dans le four à gradient thermique vertical

L'aspect de l'échantillon de verre obtenu à l'issue du traitement thermique réalisé dans le four à gradient thermique vertical¹⁴ peut être apprécié visuellement (Figure 103)

¹⁴ Cf principe du four dans le chapitre 2.



Figure 103 : Section du verre C traité pendant 65 h dans le four à gradient thermique vertical (800 g de verre).

Ainsi, visuellement, on peut mettre en évidence l'évolution de la cristallisation au sein de l'échantillon (du bas vers le haut) :

- une zone dans laquelle le verre a conservé la forme des morceaux de verre initialement introduits dans le creuset. Ceci indique que la température est proche de la température de transition vitreuse ($\sim 518^{\circ}\text{C}$ dans les verres C) en ce point.
- une zone laiteuse blanchâtre avec des teintes jaunes et vertes. Il s'agit vraisemblablement de la bande cristallisée du verre. Les zones où le verre est le plus blanc pourraient correspondre aux domaines de températures où la nucléation et la cristallisation est la plus dense au sein du matériau.
- Juste au dessus de la zone très dense de cristallisation, on peut remarquer la présence de bandes un peu plus blanches que le verre environnant. Il s'agit probablement de bandes de nucléation hétérogène, mémoire des points de contacts entre les morceaux de verre lorsque l'expérimentation a été mise en chauffe. Ceci souligne bien le caractère hétérogène de la nucléation dans les verres C. De plus, le fait qu'il soit encore possible de discerner ces interfaces indique que le mouvement des cristaux est limité dans cette zone, et donc que la viscosité est assez élevée.
- Au dessus de cette bande, le verre présente un aspect mat, dans laquelle des reflets métalliques sont observés lorsque l'on joue sur l'inclinaison de l'échantillon par rapport à la lumière incidente. Il est difficile d'apporter une explication sur la base de simples observations visuelles, mais les observations MEB ont révélé qu'il s'agissait d'une zone riche en platinoïdes.
- Au dessus de la zone riche en platinoïdes, une couche de verre brillant est trouvée. Les analyses MEB montrent que le verre est parfaitement homogène (pas de platinoïdes) dans cette zone. Il est donc possible d'affirmer que les platinoïdes ont sédimenté. Le phénomène de sédimentation des platinoïdes dans le cadre de la vitrification des déchets nucléaires est un phénomène connu [2], et justifie le fait d'élaborer les verres sous agitation.

Un schéma récapitulatif de l'enchainement des couches au sein de l'échantillon est proposé sur la Figure 104.

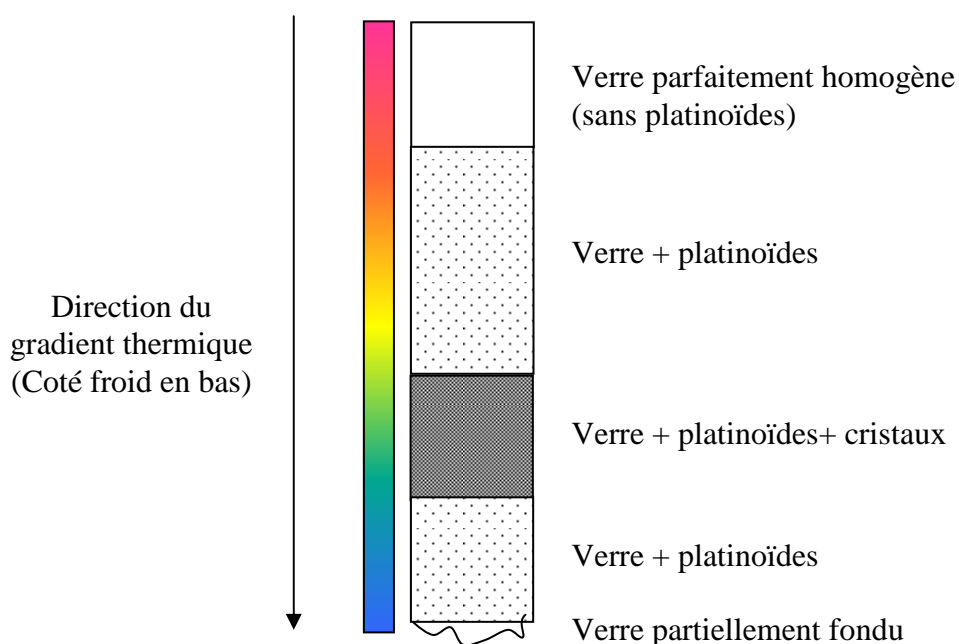


Figure 104 : Représentation schématique de l'enchainement des strates au sein d'un verre C traité en four à gradient thermique vertical.

La partie inférieure de la bande cristallisée est légèrement courbée, indiquant ainsi une légère déviance des isothermes à proximité des parois du creuset qui joue le rôle de pont thermique. De ce fait, les prélèvements d'échantillons pour les analyses microscopiques sont effectués au milieu du creuset, là où la direction du gradient thermique est parallèle à la direction des bords du creuset et au plan de coupe observé.

1.2 Verre S

a. Traitements dans le four à gradient thermique vertical

L'aspect du verre S traité pendant 100 h dans le four à gradient thermique vertical est donné sur la Figure 105.

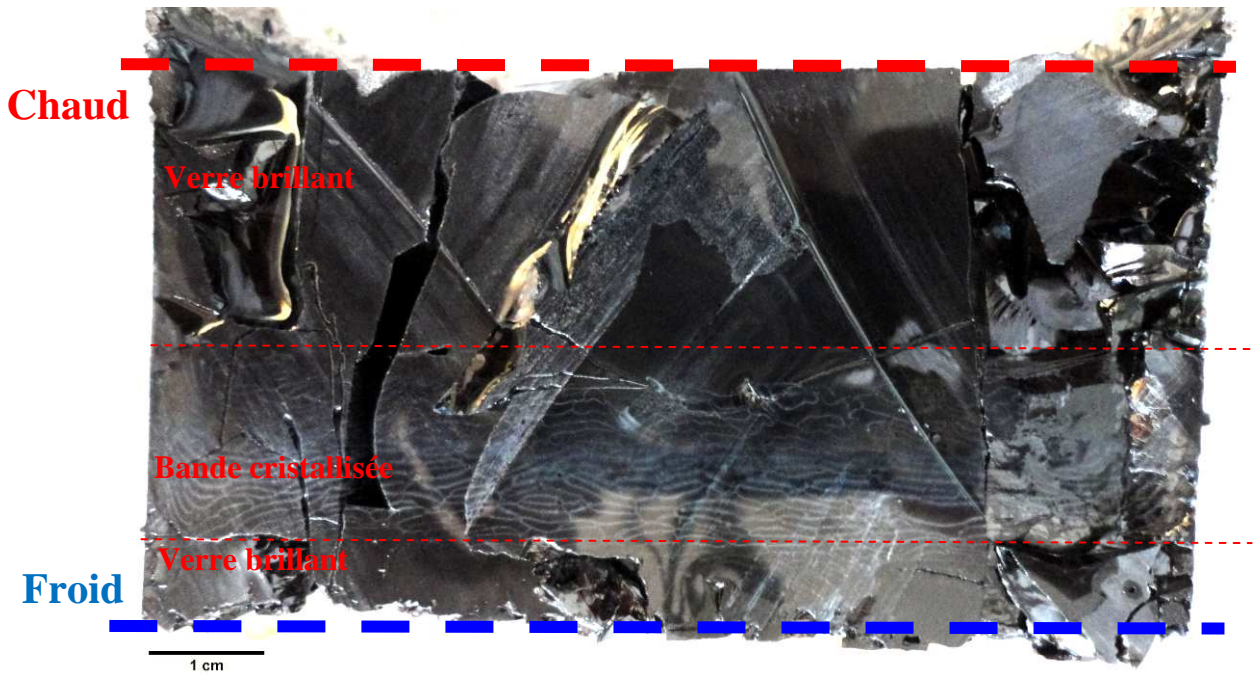


Figure 105 : Section du verre S traité pendant 100 h dans le four à gradient thermique vertical (800 g de verre).

Visuellement, on distingue ici plusieurs zones du bas vers le haut (voir aussi la Figure 106) :

- une zone dans laquelle on retrouve la forme initiale des morceaux de frites introduit initialement dans le creuset (aussi mise en évidence par la présence de grains de fritte restant dans le creuset et n'étant pas solidaires du bloc de verre). Ceci indique que la température au contact de la sole refroidie est proche de la température de transition vitreuse du verre (~518°C).
- Une zone de verre brillant (indicatrice d'une zone de verre homogène)
- Une zone dans laquelle des trainées blanches formant une sorte de réseau. Les formes dessinées par ces « guirlandes » blanches rappellent la forme initiale des grains de fritte. Il s'agit vraisemblablement de bandes de cristallisation ayant cristallisé de manière préférentielle aux interfaces entre les grains de fritte. Dans la partie inférieure de cette bande, ces guirlandes sont bien définies. Dans la partie supérieure, elles sont un peu plus floues et le verre semble un peu laiteux.
- Une zone dans laquelle le verre est brillant et donc probablement homogène (la température est probablement plus élevée que la température de dissolution des cristaux).

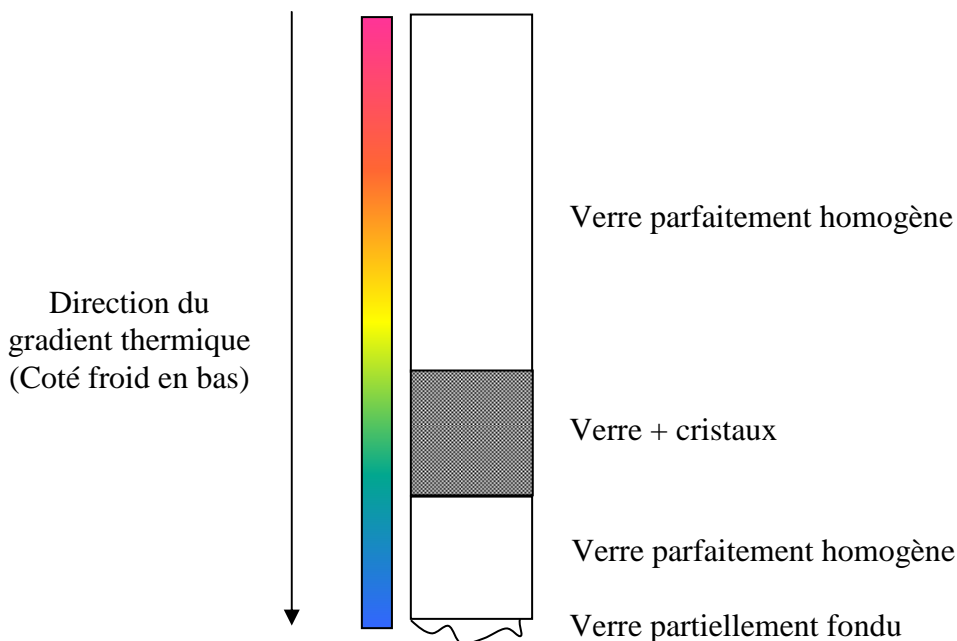


Figure 106 : représentation schématique de l'enchainement des strates au sein du verre S traité dans le four à gradient thermique vertical.

Ici aussi, afin de s'assurer de la bonne direction du gradient thermique, les prélèvements d'échantillons en vue des analyses MEB sont réalisés au centre du creuset.

b. Traitements dans le four à gradient thermique horizontal

L'échantillon issu des expérimentations sur le montage de traitement thermique horizontal¹⁵ présente une configuration similaire à l'échantillon traité avec le four à gradient thermique vertical, l'axe normal aux strates étant horizontal et non plus vertical. La différence principale est que l'échantillon est beaucoup moins épais (de l'ordre du centimètre) et que la bande cristallisée est très fine (de l'ordre de 2 mm) et difficilement discernable à l'œil (d'où l'absence d'image pour ce cas).

2. Etude qualitative de la cristallisation sous gradient thermique

2.1 Expérimentations sous gradient thermique vertical

¹⁵ Principe du four : barreau en acier refroidi par une circulation d'eau, et plongé dans le bain de verre (cf chapitre 2).

a. Verre C

La microstructure des échantillons traités sous gradient thermique vertical est étudiée. La Figure 5 illustre les observations faites au microscope optique sur le verre C traité en gradient thermique pendant 65 h (337 g de verre).

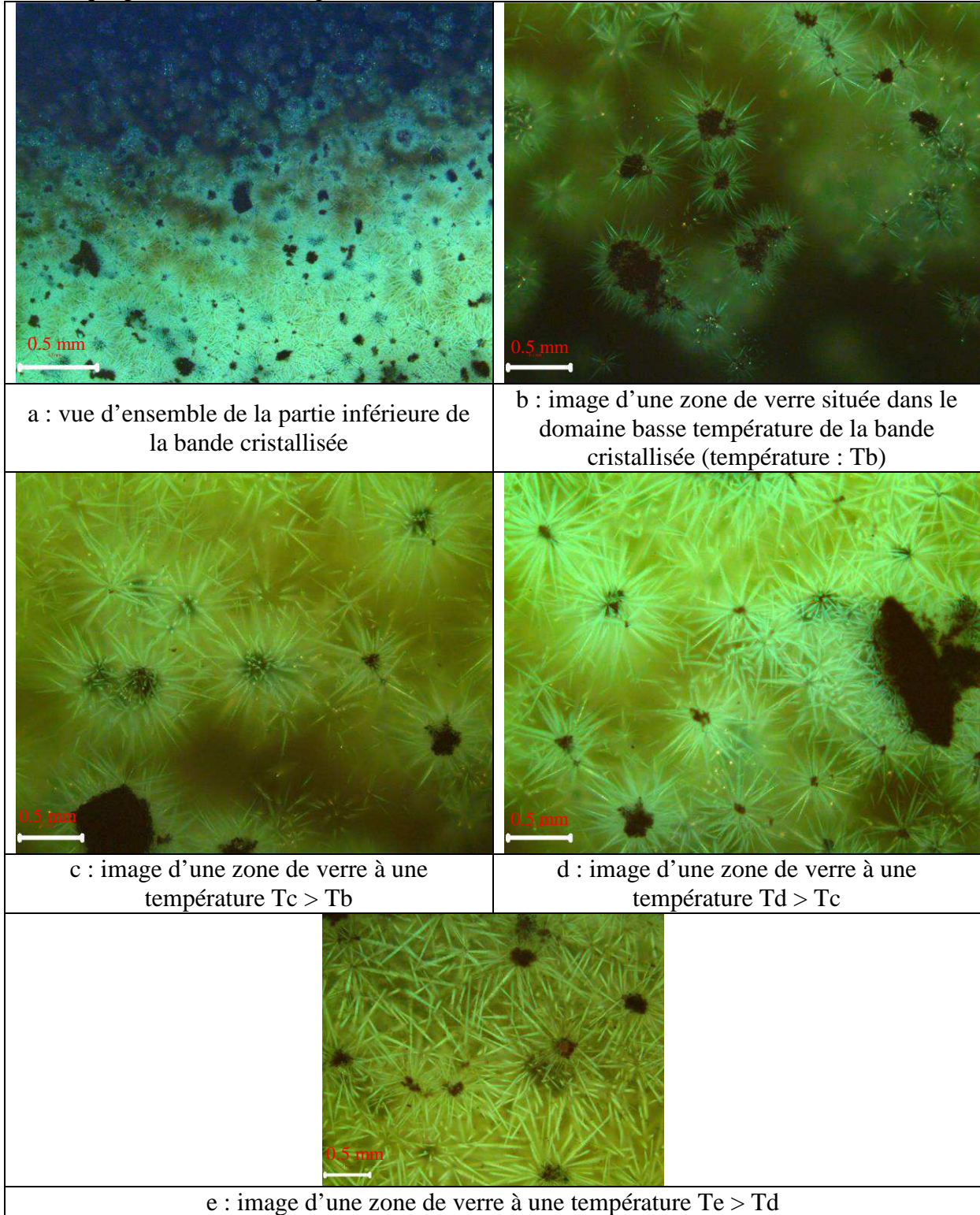


Figure 107 : Images en microscopie optique (lumière réfléchie, mode dark field) du verre C (337 g) traité pendant 65 h en four à gradient thermique vertical.

La première chose qu'il est possible de remarquer sur cette figure est le caractère hétérogène, déjà observé lors des expérimentations en isotherme, de la nucléation dans le verre C. Les cristaux nucléent autour des amas de platinoïdes (en noir sur les photographies) et croissent de manière normale à la circonférence de ces derniers. Etant donné que la section des dendrites de la Figure 107 (non visible clairement sur cette figure, voir le chapitre 4 pour des illustrations) présente une forme de croix, les cristaux observés appartiennent vraisemblablement à la famille des powellites.

La seconde chose qu'il est possible d'observer est l'évolution de la cristallisation en fonction de la distance par rapport au point froid (donc en fonction de la température). En effet, une évolution de la taille des dendrites de powellite (sur l'enchaînement des photographies b,c,d,e de la Figure 107) est clairement observée en fonction de la position dans l'échantillon. La taille des aiguilles semble augmenter à mesure que l'on se rapproche du point chaud, jusqu'au point e, où les cristaux sont trouvés dans l'ensemble du verre. L'apparence des photographies donne alors l'impression d'une nucléation homogène. Il convient d'insister sur le fait que la nucléation reste hétérogène, mais que le développement des cristaux dans l'ensemble du verre donne l'impression d'une nucléation homogène.

L'étude spécifique d'un amas de platinoïdes individuel et des cristaux qui sont apparus à sa périphérie est intéressante. En effet, à première vue, on remarque que ces cristaux sont tous de la même taille, quelle que soit la direction de l'aiguille par rapport à la direction du gradient thermique. Les aiguilles qui croissent dans la même direction que le gradient thermique ne sont donc pas plus grandes ou plus courtes que celles qui croissent dans la direction opposée au gradient ou encore dans une direction perpendiculaire à la direction du gradient. Il s'agit d'une observation importante. En effet, on aurait pu supposer que, sous l'effet du gradient thermique, la croissance cristalline puisse être favorisée dans l'une des directions du gradient thermique [3]. Comme illustré sur la Figure 107 (a, b et c), cela ne semble pas être le cas ici. Le gradient thermique n'a donc aucun impact visible sur la croissance des cristaux de powellite. Le paramètre déterminant est l'effet nucléant des amas de platinoïdes.

En remarque, on peut noter que les observations au microscope optique ne permettent pas de mettre en évidence les cristaux d'apatites (pourtant présents dans ces verres, voir les observations au MEB ci-dessous).

Des caractérisations microstructurales plus fines des échantillons de verre traités sous gradient thermique vertical sont réalisées au MEB. Une mosaïque d'images MEB rectangulaire est acquise en prenant bien soin d'orienter la longueur de cette mosaïque parallèlement à celle du gradient thermique. Des exemples de telles mosaïques, pour l'échantillon de 337 g de verre C traité avec le four à gradient thermique vertical sont donnés sur la Figure 108.

Domaine des hautes températures

Zone D →

Apatite
+
Powellite
+
Platinoïdes

247 μm

Domaine des températures intermédiaires

Zone C →

247 μm



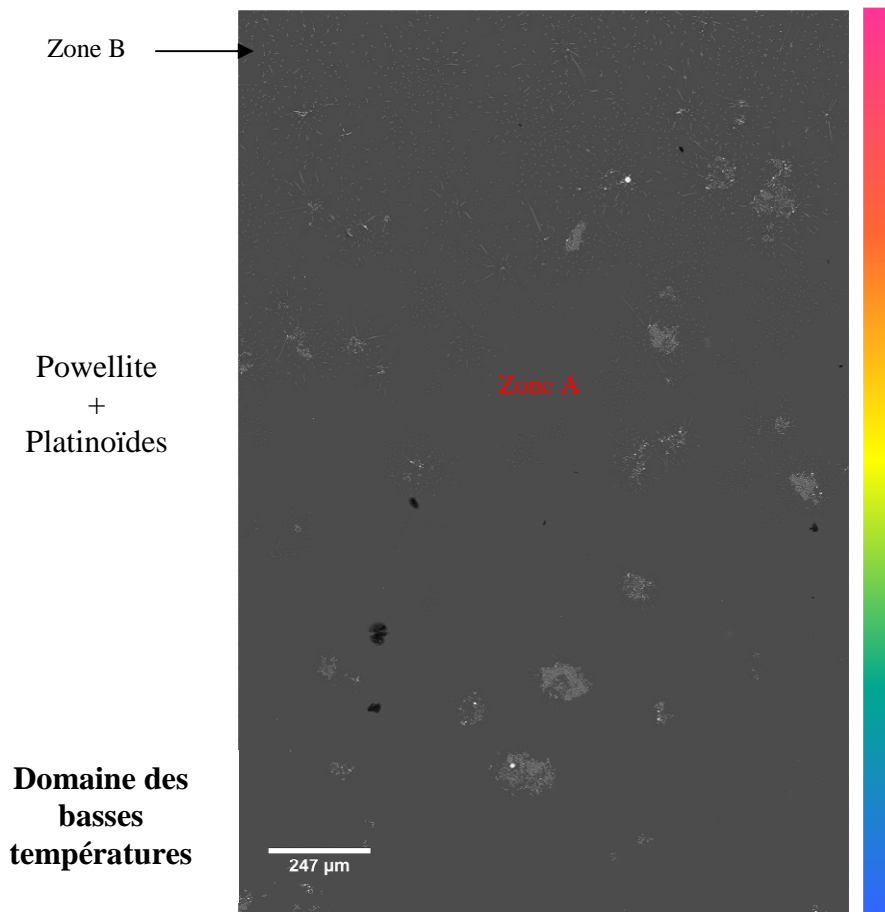


Figure 108 : mosaïque d'images MEB de l'échantillon de 337 g de verre traité pendant 65 h en four à gradient thermique vertical.

L'observation de cette mosaïque permet d'étudier l'évolution de l'apparence générale de la cristallisation du verre C le long du gradient thermique :

- A basse température (bas de la Figure 108, entre les Zones A et B), la powellite n'est observée qu'autour des amas de platinoïdes, sous forme de croix ou de dendrites (cette première morphologie étant probablement la section des dendrites).
- Vers le domaine haute température (Zones B et C) ces cristaux de powellite sont retrouvés dans l'ensemble du matériau. Il est possible de remarquer dans ce domaine des bandes de nucléations hétérogènes liées à la présence d'interfaces entre les morceaux de verre lors de la mise en route de l'essai. Ces bandes avaient déjà été mises en évidence sur la Figure 103. Lorsque la température augmente, les bords de ces cristaux semblent s'arrondir, de manière analogue à la situation décrite dans la partie concernant la cristallisation en isotherme.
- Finalement, dans le domaine de température le plus élevé (entre les Zones C et D), les cristaux de powellite sont trouvés sous la forme d'amas.

L'évolution de ces morphologies est illustrée sur la Figure 109.

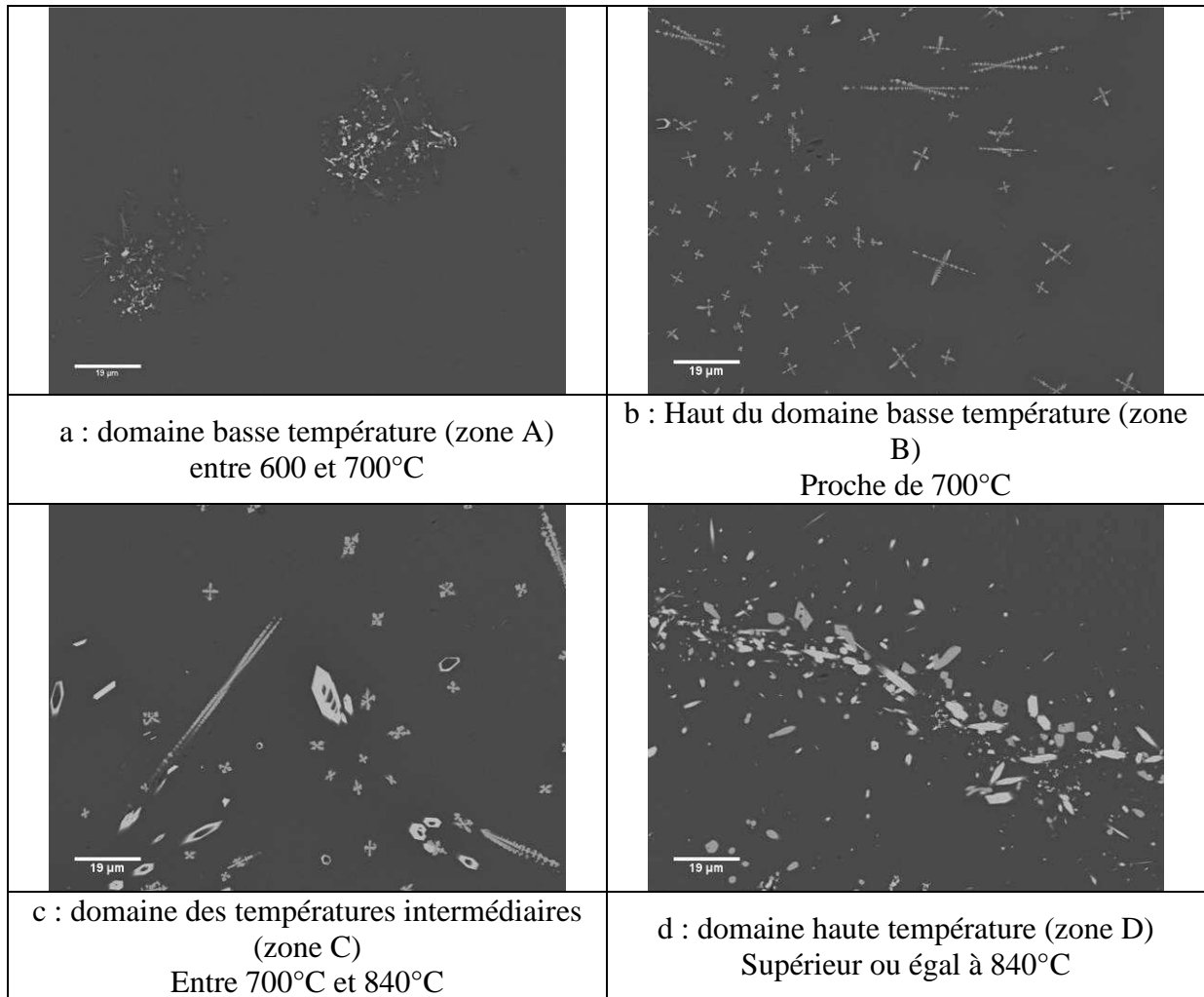
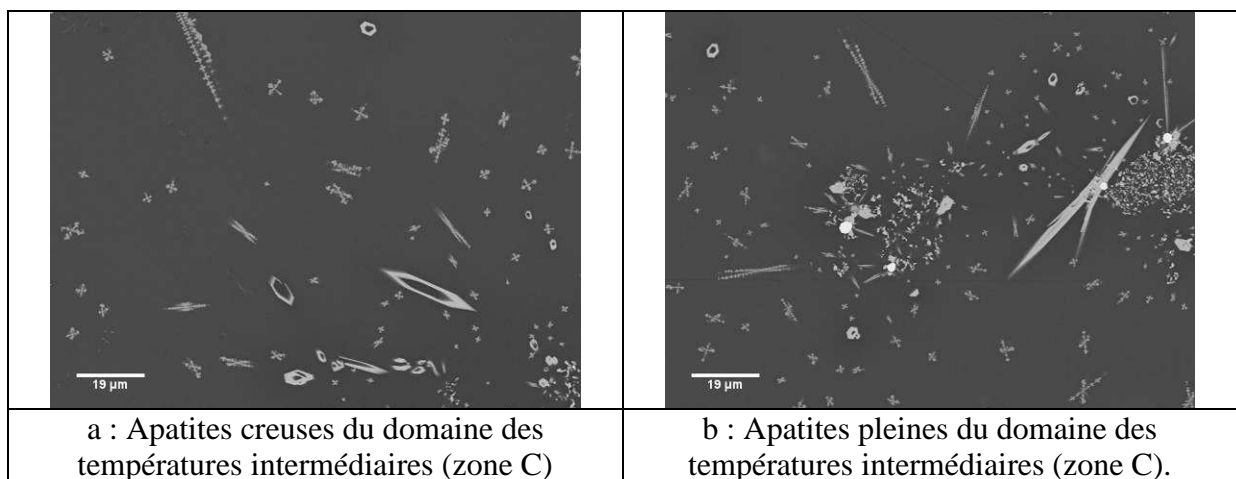


Figure 109 : Evolution de la morphologie des cristaux de powellite en fonction de la position dans le verre C traité pendant 65 h en four à gradient thermique vertical.

Les apatites sont trouvées à partir du domaine des moyennes températures et des températures élevées (zones C et D de la Figure 108). Ces cristaux ont une forme d'hexagone évidés et d'aiguilles plus ou moins pleines. L'évolution de ces morphologies en fonction de la position dans le creuset n'est pas forcément claire, même s'il semble que les cristaux soient plus remplis à haute température (Figure 110).



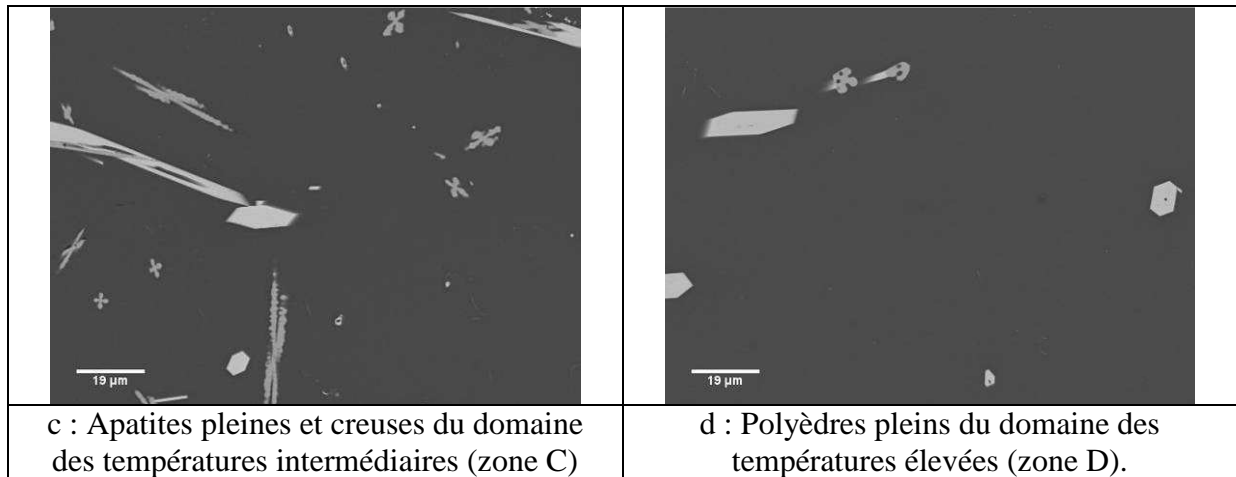


Figure 110 : Morphologie des apatites au sein du verre C traité pendant 65 h dans le four à gradient thermique vertical.

Dans l'ensemble, les morphologies des apatites trouvées dans le verre C traité sous gradient thermique vertical correspondent à celles trouvées dans le verre C traité en isotherme. De même, l'aspect général de la cristallisation et son évolution en fonction de la température semblent être similaires à ceux trouvés dans les échantillons traités thermiquement en régime isotherme. Ainsi, à ce stade, aucun indice d'un éventuel impact du gradient thermique n'est observé de manière visuelle sur les images MEB acquises dans le cadre de ce travail.

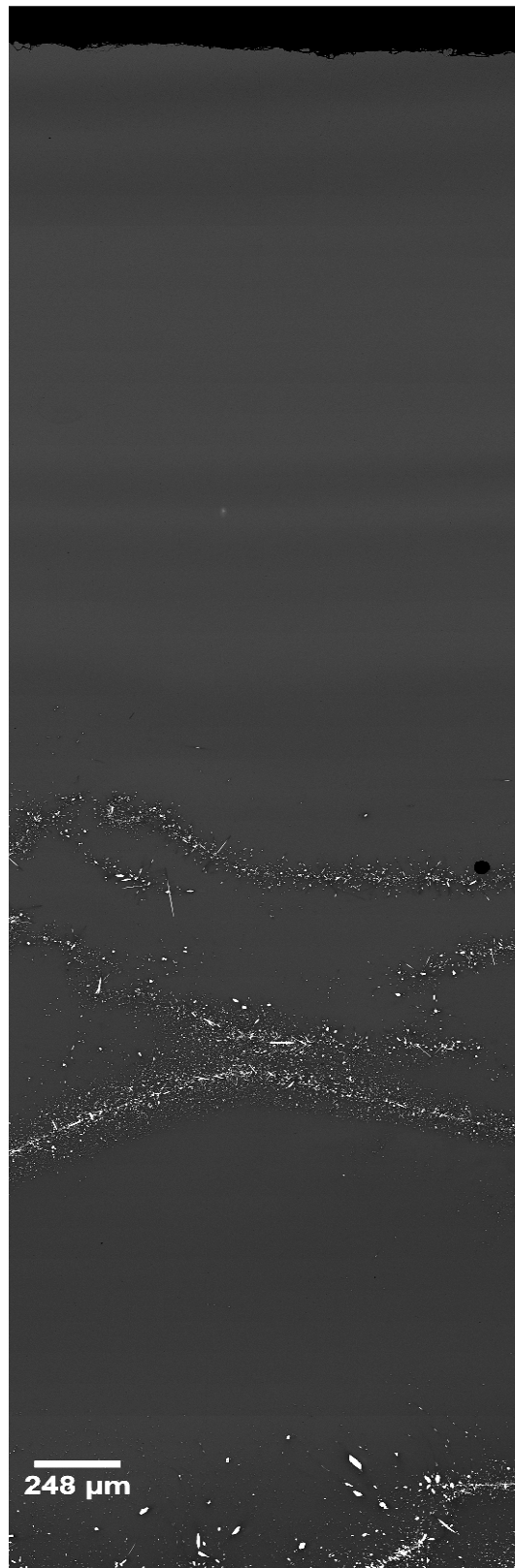
Les images présentées plus haut ont été acquises sur le verre C dont 337 g a été traité en four à gradient thermique vertical pendant 65h. Les constats réalisés à partir de cet échantillon sont valables pour les autres traitements thermiques réalisés sur ce verre avec le même montage expérimental.

b. Verre S

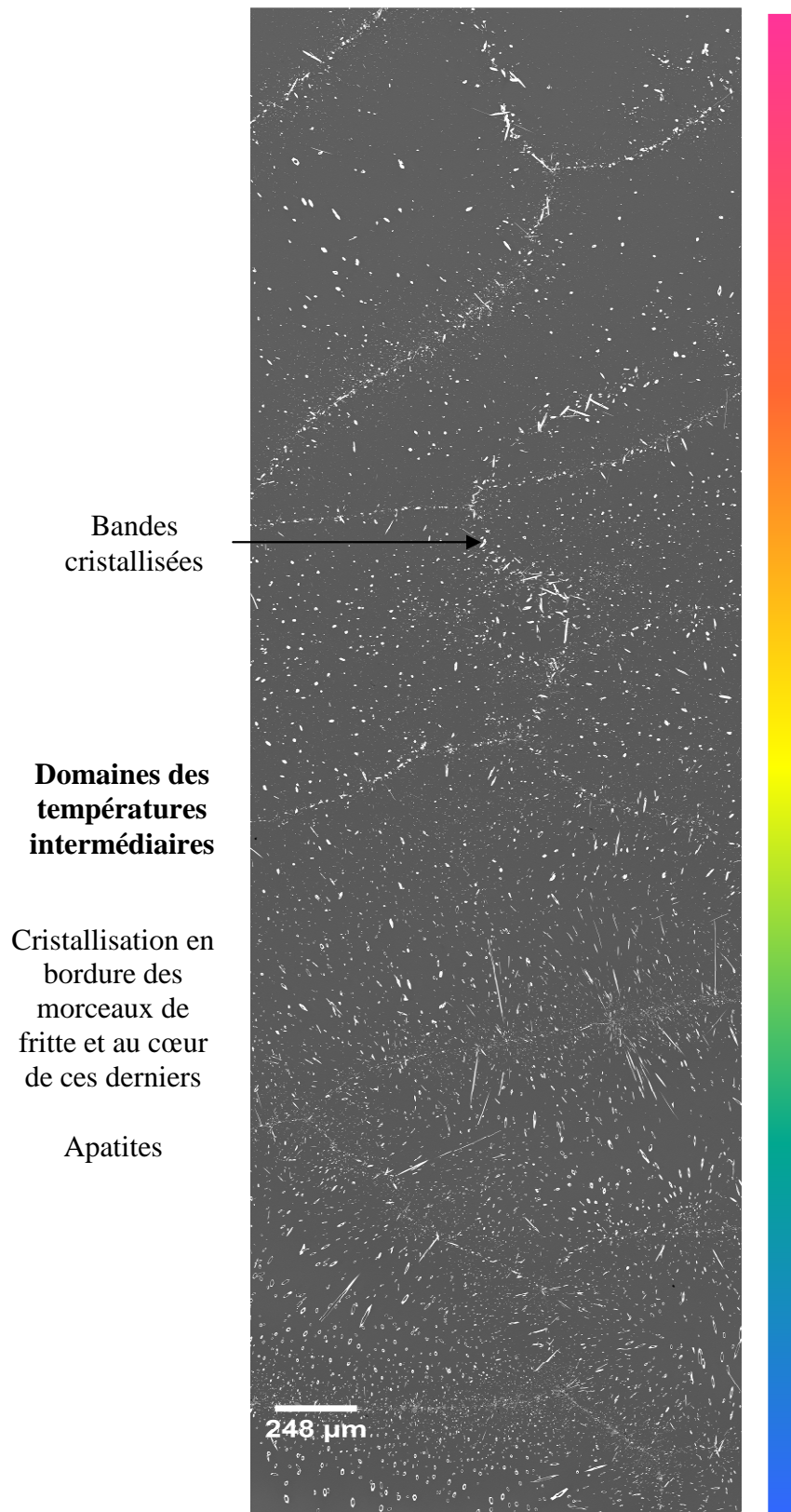
Un travail analogue est réalisé sur le verre S traité en four à gradient thermique vertical. Les apatites ressortent beaucoup moins bien que les powellites en lumière réfléchi, et aucune lame mince n'a été réalisée sur cet échantillon. De ce fait, seules les mosaïques d'images MEB sont présentées. L'illustration de la bande cristallisée d'un verre S (800 g) traité pendant 100 h en four à gradient thermique vertical est donnée sur la Figure 111.

Cette figure permet de mettre en évidence le fait que dans les domaines basses températures, les apatites nucléent de manière préférentielle en bordure des morceaux de fritte de verre. L'épaisseur de ces zones cristallisées évolue avec la distance par rapport au point froid : elle augmente lorsque la température augmente. Il s'agit d'un comportement ayant déjà été observé en isotherme. A partir d'une certaine distance par rapport au point froid (donc à partir d'un certain seuil de température), les apatites sont trouvées dans l'ensemble du matériau. Le fait que des interfaces puissent encore être devinées laisse à penser que la nucléation est encore hétérogène, et que l'observation des apatites dans l'ensemble du verre est liée à une propagation rapide d'un front de cristallisation ou à un mouvement de cristaux liés à une faible viscosité. Cette situation est également similaire aux observations réalisées sur le verre S traité en isotherme.

**Domaines des
températures
élevées**



Point le plus
chaud



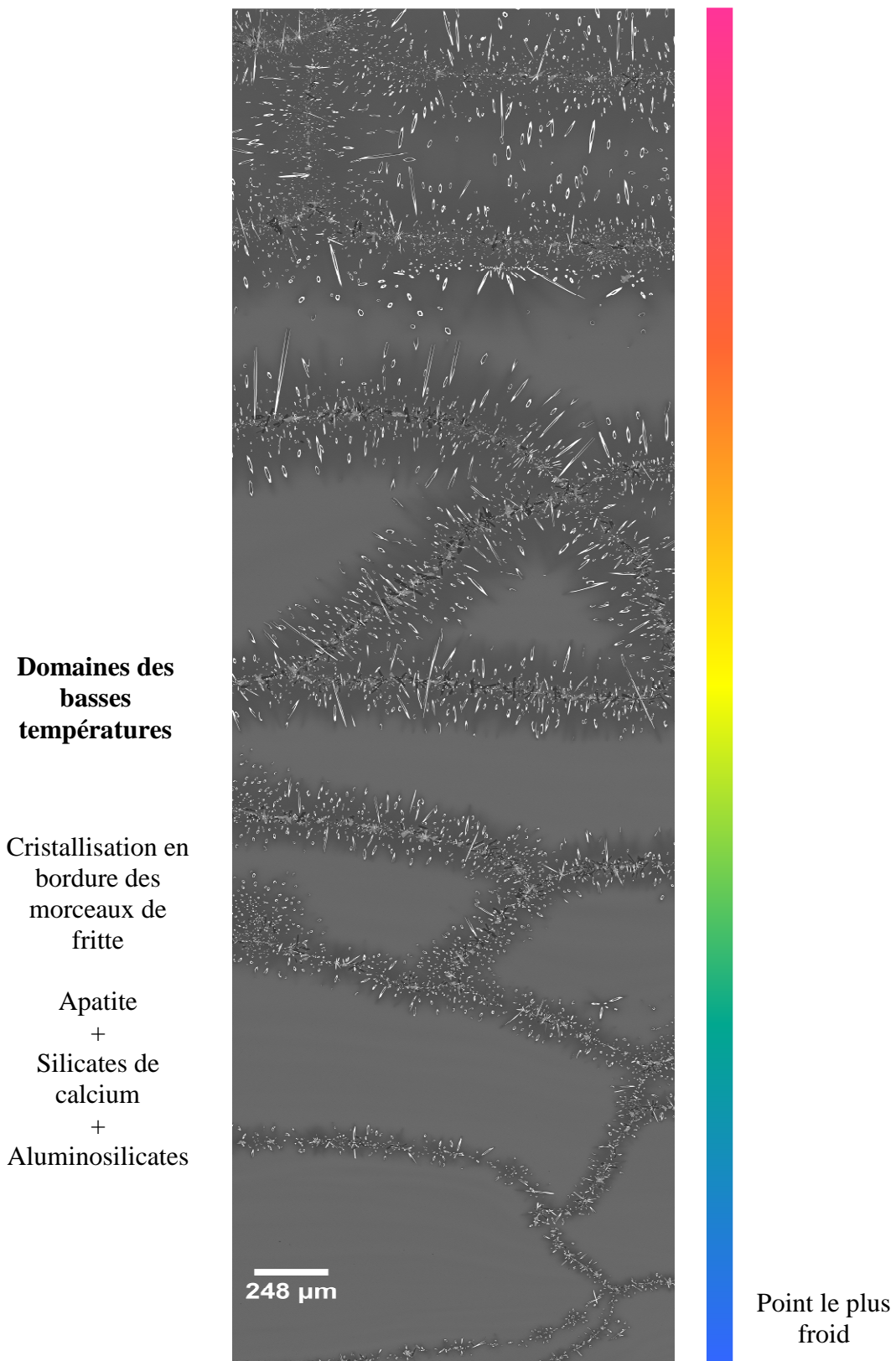


Figure 111 : Mosaïque d'images du verre S traité pendant 100 h en four à gradient thermique vertical.

Enfin, vers les températures les plus élevées, les cristaux disparaissent. La disparition des cristaux est liée à l'atteinte de la température de dissolution de ces derniers. On note cependant l'existence d'une bande résiduelle de cristaux au-dessus de la température de

fusion. L'observation de cette « guirlande » pourrait être révélatrice de mouvements de convection dans le domaine des hautes températures. Il est possible que ces cristaux soient apparus en-dessous de la température de fusion, et qu'ils aient été entraînés vers le haut du verre par la convection (convection liée aux différences de densité dues au gradient de température, d'après une communication privée avec E. Sauvage). Le fait de ne retrouver que des bandes de cristallisation hétérogène pourrait s'expliquer par le fait que la composition chimique (et donc la viscosité) de la matrice amorphe est fortement altérée à proximité des bandes de cristallisation (voir profils microsonde au §4.2). Les cristaux ont alors tendance à se déplacer ensemble (phénomène de synneusis [4]). La variation de la composition chimique de la matrice amorphe dans cette zone pourrait déplacer la température de fusion des apatites vers les hautes températures. Nous n'avons pas de preuves formelles pour appuyer cette hypothèse mais il semble difficile d'expliquer d'une manière différente l'écart entre les derniers cristaux observés aux hautes températures et cette reprise de la cristallisation sous forme de bandes hétérogènes (voir domaine des températures élevées de la Figure 111).

Dans le domaine des basses températures, les apatites sont trouvées sous la forme d'aiguilles hexagonales ou d'hexagones creux. Dans le domaine des températures intermédiaires, ces cristaux sont trouvés sous la forme d'aiguilles pleines et d'hexagones pleins. Proche de la température de dissolution de ces phases, ils ont une forme polyédrique. L'évolution de la morphologie des cristaux d'apatites en fonction de la position dans le creuset est illustrée sur la Figure 112.

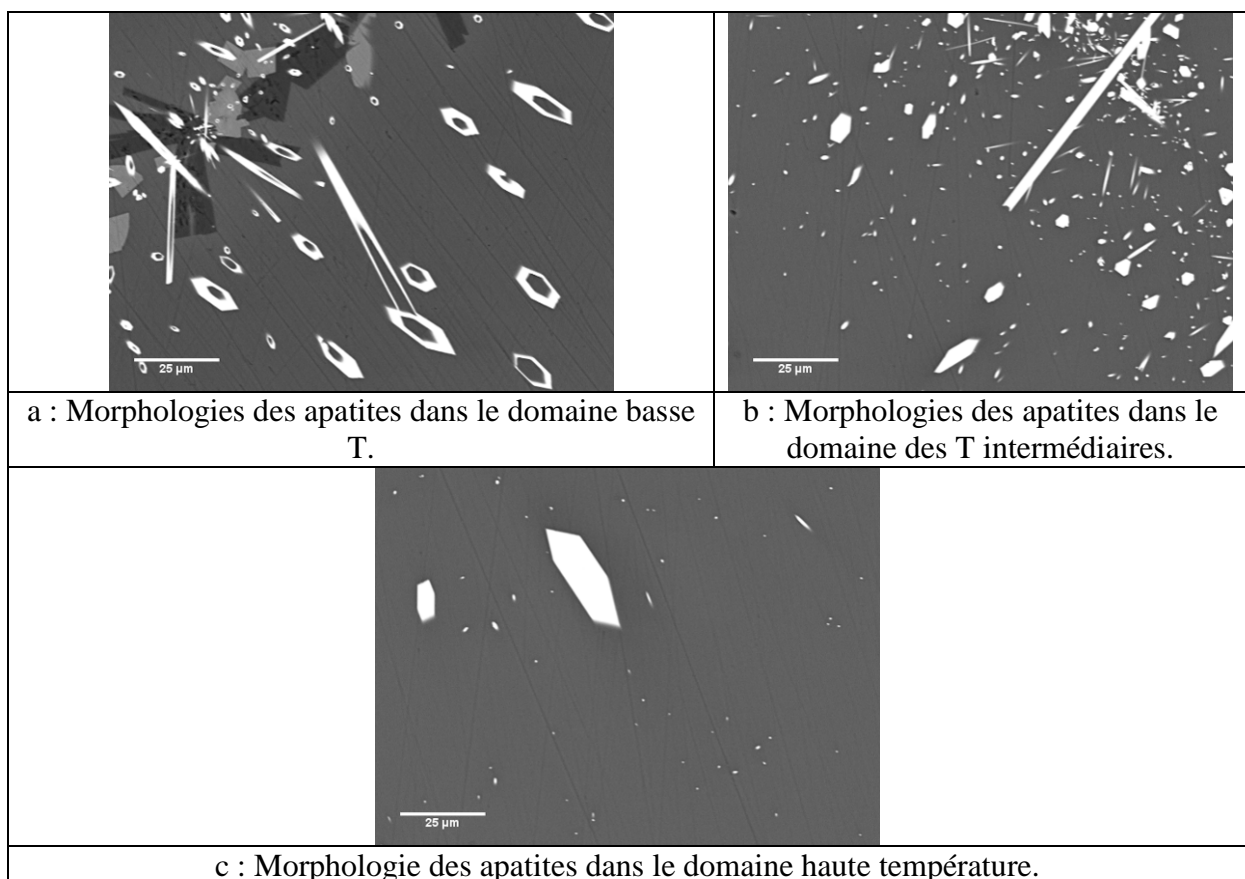


Figure 112 : Les différentes morphologies des cristaux d'apatites observées dans le verre S traité pendant 100 h en four à gradient thermique vertical.

Les morphologies des apatites observées en gradient thermique ne diffèrent donc pas de celles observées sur les échantillons traités dans des conditions isothermes. Ainsi, à ce stade, aucun impact du gradient thermique sur la cristallisation des apatites n'est mis en évidence.

2.2 Expérimentations sous gradient thermique horizontal

L'évolution de la cristallisation dans le verre S traité pendant 30 h sous gradient thermique horizontal est donnée sur la Figure 113.

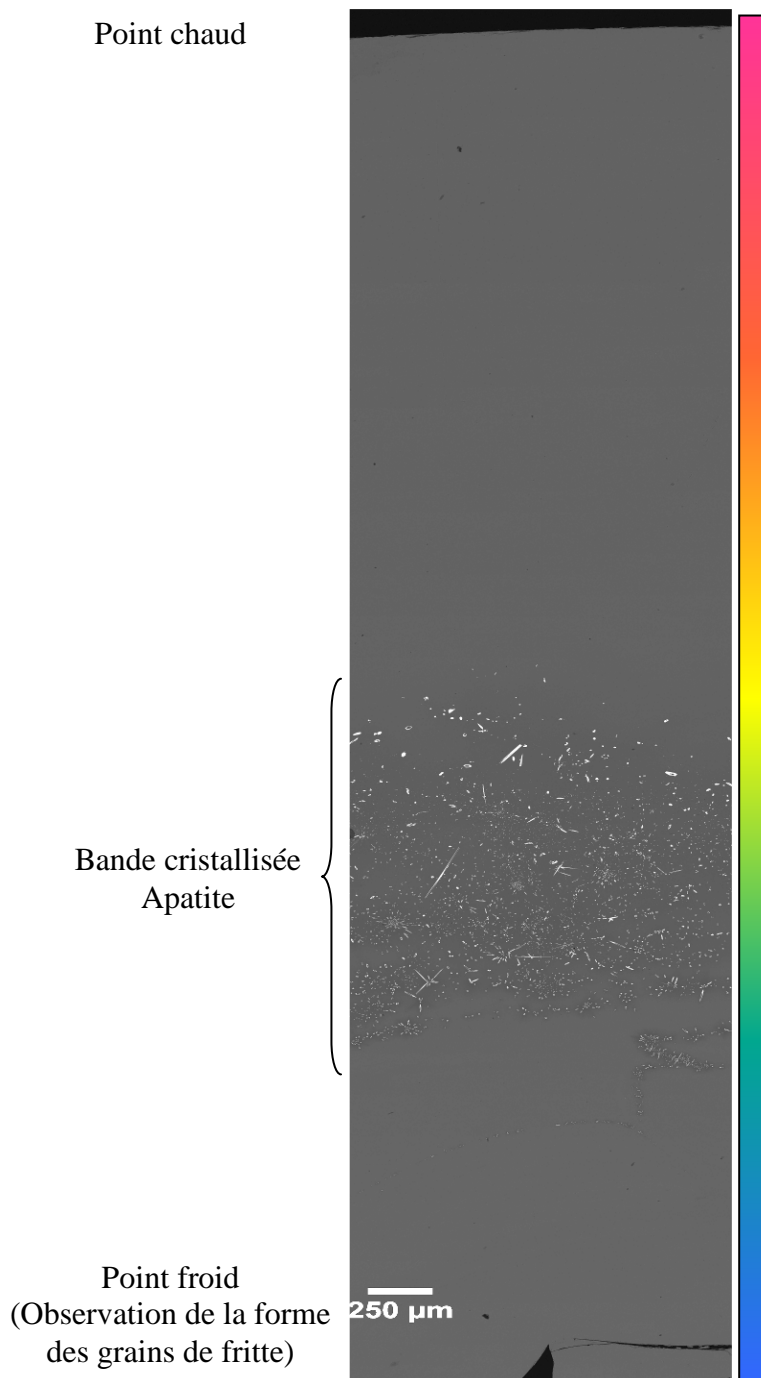


Figure 113 : Mosaïque d'image MEB du verre S traité sous gradient thermique horizontal pendant 30h.

Une bande cristallisée d'environ 2 mm de hauteur est trouvée dans cet échantillon. Ici aussi, à basse température, les apatites cristallisent à la bordure des grains de fritte de verre, sous la forme d'aiguilles creuses. A plus haute température, les cristaux sont trouvés aux interfaces entre les grains et dans le cœur du matériau. Quand la température augmente, les aiguilles se remplissent, puis, à l'approche de la température de liquidus, les hexagones pleins tendent à se transformer en polyèdres (Figure 114).

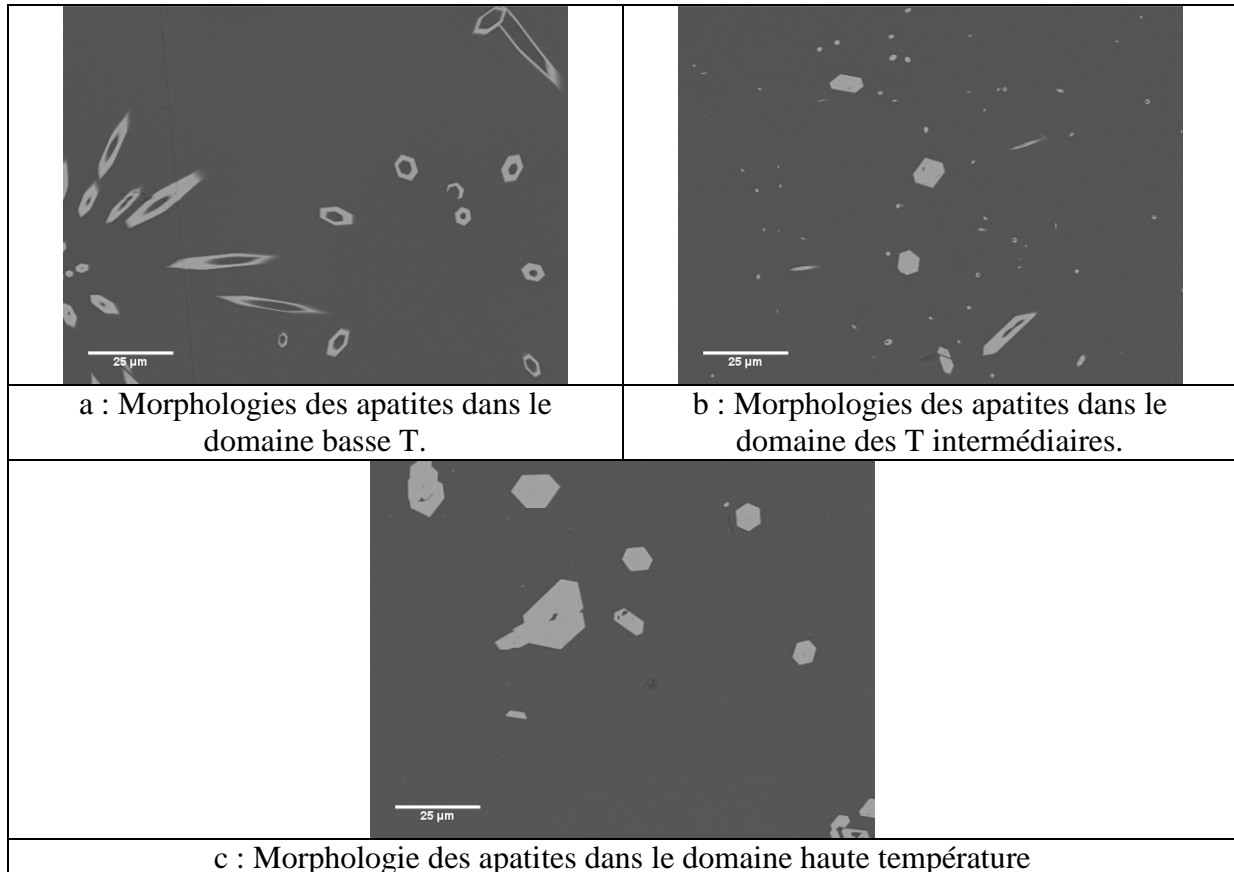


Figure 114 : Evolution des morphologies des apatites dans le verre S traité pendant 30 h sous gradient thermique horizontal.

L'évolution de la répartition des cristaux au sein du matériau ainsi que de leurs morphologies est similaire à celle des échantillons traités en isotherme ou obtenus suite aux essais réalisés sur le four de traitement thermique vertical. Le fait de soumettre l'échantillon à un gradient thermique concentré ne semble donc pas modifier les mécanismes de cristallisation des apatites dans le verre S. Ces observations tendent donc à montrer que le gradient thermique concentré ne semble pas avoir d'impact sur la cristallisation des apatites dans le verre S.

3. Etude quantitative de la cristallisation sous gradient thermique

L'analyse quantitative des échantillons de verre traités sous gradient thermique s'inspire des stratégies mises en œuvre lors des études stratigraphiques des carottages réalisées dans un contexte géologique [5]. Cette méthode consiste à analyser des échantillons dont la structure évolue en fonction de la position dans ces derniers (et donc en fonction de la température).

Ainsi, un traitement d'analyse d'images est réalisé sur chaque ligne d'images des mosaïques acquises sur les verres traités sous gradient thermique. Ensuite, l'évolution de paramètres morphologiques pertinents (taille moyenne des cristaux, densité surfacique et fraction surfacique) est tracée en fonction de la distance par rapport au point froid.

Seules les tailles moyennes sont représentées (contrairement à la quantification réalisée en isotherme, où la taille des dix plus gros cristaux a été considérée) car la statistique est moins bonne lors de l'analyse des échantillons sous gradient thermique (5 à 10 images par domaine de température, contre environ 200 pour les échantillons traités en isotherme). Il n'y aurait aucun sens à prétendre pouvoir observer les cristaux les plus gros (aiguilles coupées par le plan dans le sens de la longueur) sur 5 ou 10 images quand il est parfois difficile d'en voir sur 200 images. Seules 5 à 10 images ont été acquises par distance pour des raisons techniques (durée d'acquisition pour un échantillon et espace disque requis pour enregistrer les photographies, voir chapitre 3).

3.1 Expérimentations sous gradient thermique vertical

a. Verres C

Trois expérimentations de 65 heures ont été réalisées sur le verre C dans le four à gradient thermique vertical. Ces 3 expérimentations ont été réalisées avec des quantités de verre différentes (337 g ou 800 g), ainsi que deux distances différentes entre la sole refroidie et les résistances du four. On appellera ainsi :

- La configuration « faible gradient thermique » correspondant à 1500 g de verre, et une distance entre sole et résistance maximum. Cette configuration conduit à un gradient thermique ∇T_1 .
- La configuration « gradient thermique intermédiaire » correspondant à 800 g de verre, et une distance entre sole et résistance réduite. Cette configuration conduit à un gradient thermique ∇T_2 tel que $\nabla T_2 > \nabla T_1$.
- La configuration « fort gradient thermique » correspondant à 337 g de verre, et une distance entre sole et résistance réduite. Cette configuration conduit à un gradient thermique ∇T_3 tel que $\nabla T_3 > \nabla T_2 > \nabla T_1$.

Remarque : Le gradient thermique est défini par le rapport de la variation de température entre deux points de l'échantillon sur la distance qui sépare ces deux points.

L'évolution des tailles moyennes des cristaux de powellite et d'apatites dans les trois expérimentations sont données sur la Figure 115 et la Figure 116.

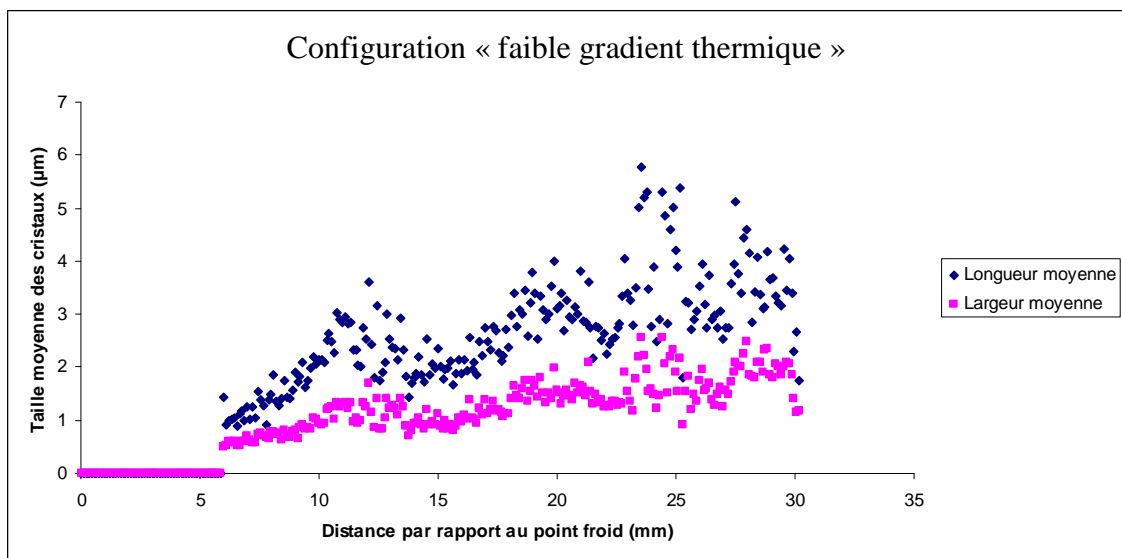
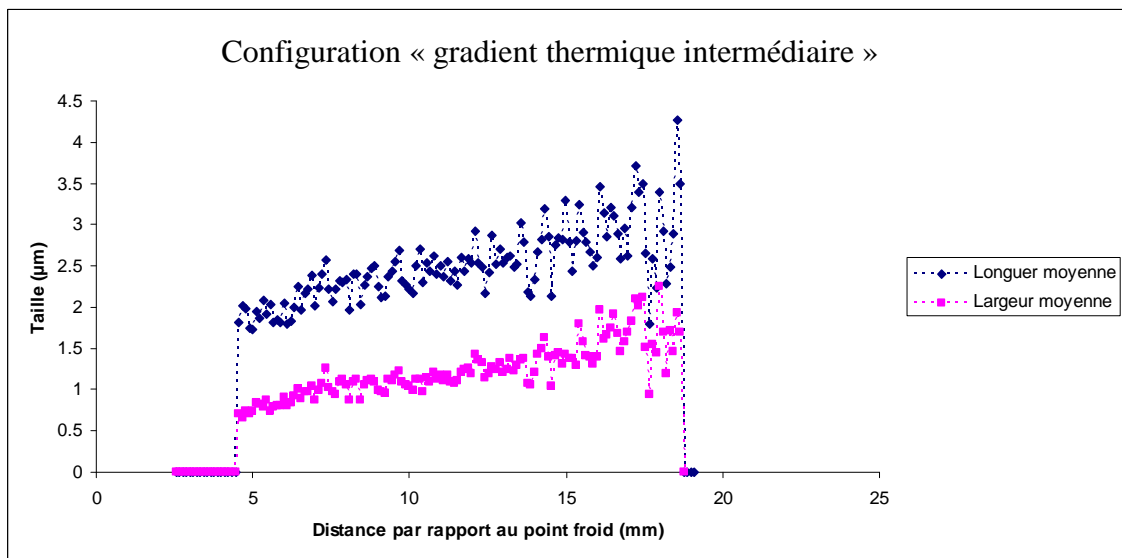
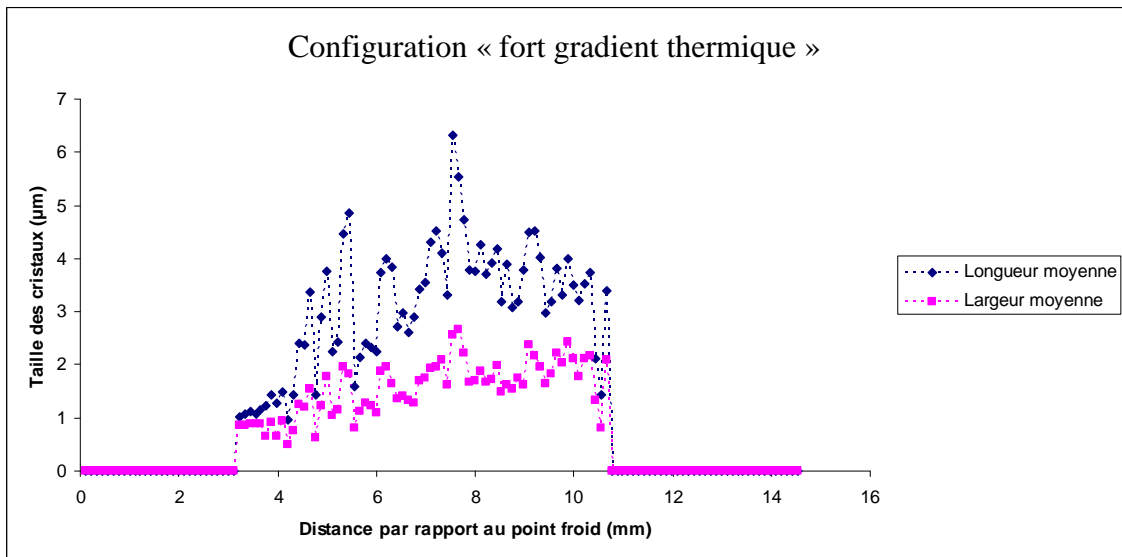


Figure 115 : Evolution de la longueur et de la largeur des cristaux de powellite dans le verre C traité pendant 65 h sous gradient thermique vertical.

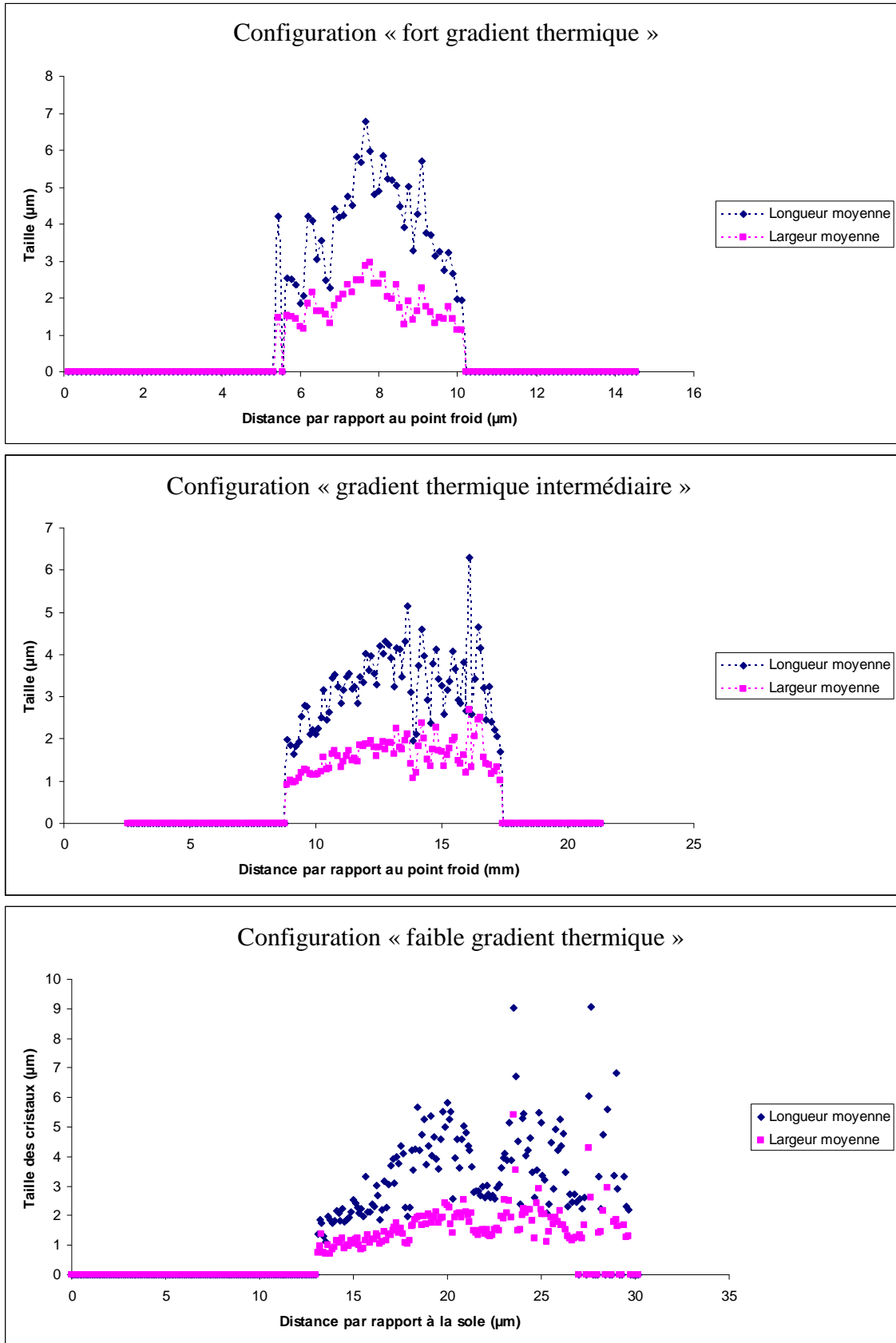


Figure 116 : Evolution de la longueur et de la largeur des apatites dans le verre C traité pendant 65 h sous gradient thermique vertical.

En ce qui concerne la cristallisation de la powellite, l'obtention de courbes bruitées est liée au caractère intrinsèquement hétérogène de la nucléation des powellites et de la statistique réduite réalisée pour chaque ligne d'images (à une distance donnée du point froid). On observe une augmentation de la taille des cristaux (longueur et largeur) lorsque la distance par rapport au point froid augmente. L'anisotropie des cristaux est bien observée pour l'expérimentation « gradient thermique intermédiaire », mais ne transparait pas clairement sur les deux autres expérimentations. La morphologie des cristaux est pourtant similaire dans les trois expérimentations. Cette différence ne peut pas être simplement expliquée par la présence du gradient thermique étant donné que cette anisotropie n'est pas observée dans les expérimentations où le gradient est très dilaté (« faible gradient thermique ») ou concentré (« fort gradient thermique »). Il s'agit donc d'un artefact expérimental. Les tailles moyennes des cristaux dans les trois expérimentations et l'évolution générale de la cristallisation sont toutefois du même ordre de grandeur dans les trois cas.

Dans l'expérimentation réalisée dans la configuration « faible gradient thermique », des « bosses » sont observées dans la tendance de l'évolution des longueurs et des largeurs moyennes des cristaux. Ces fluctuations sont liées à la présence d'interfaces verre/verre (favorisent la nucléation hétérogène) sur les mosaïques d'images de cet échantillon. Ces interfaces peuvent être évitées sur les expérimentations réalisées pour les configurations « fort gradient thermique » ou « gradient thermique intermédiaire », ce qui n'est pas le cas lorsque la sole est en position basse (importante épaisseur de verre). Plus l'amplitude du gradient thermique est élevée, plus la bande de cristallisation est fine, et donc plus le nombre d'interfaces (nucléation hétérogène) traversées par la mosaïque d'image est faible (et donc meilleurs sont les résultats).

Pour les apatites, l'anisotropie est bien observée pour chacune des expérimentations. La taille moyenne des cristaux semble augmenter puis diminuer lorsque la distance par rapport au point froid augmente (et donc que la température de l'échantillon augmente). Il n'est pas possible d'observer de maximum pour la powellite. Cela est lié au fait que les tailles moyennes des cristaux sont prises en compte. Les valeurs mesurées sont donc fonction du nombre de cristaux. Dans les cas des apatites, les courbes de nucléation et de croissance sont superposées. Dans le cas des powellites, elles sont décalées. De manière analogue aux cristaux de powellite, des « bosses » sont observées pour l'expérimentation réalisée dans la configuration « faible gradient thermique ». Ces bosses sont liés à la prise en compte d'interfaces entre les grains de verre lors de l'acquisition des images MEB.

L'épaisseur de la bande cristallisée permet d'acquérir une information sur le gradient thermique auquel l'échantillon est soumis. En effet, il est possible d'observer que l'épaisseur de la bande cristallisée est de l'ordre de 10mm pour l'expérimentation réalisée dans la configuration « fort gradient thermique » de verre avec une sole haute. De l'ordre de 20 mm pour l'expérimentation réalisée dans la configuration « gradient thermique intermédiaire ». Enfin elle est de plus de 25 mm de large pour l'expérimentation réalisée dans la configuration « faible gradient thermique ». Un gradient thermique concentré va réduire l'épaisseur de verre située dans le domaine de températures propices à la cristallisation des phases cristallines (typiquement entre 600°C et 900°C). Tandis qu'un gradient thermique dilaté va tendre à élargir l'épaisseur de verre soumis à un domaine thermique propice à la cristallisation de ces derniers. En ce sens, la variation de l'épaisseur des bandes cristallisées des expérimentations réalisées est cohérente vis-à-vis des paramètres expérimentaux appliqués. En effet,

l'expérimentation réalisée dans la configuration « fort gradient thermique » de verre était censée soumettre le verre au gradient le plus concentré. Tandis que l'expérimentation réalisée dans la configuration « faible gradient thermique » devait conduire à l'obtention du gradient le plus dilaté. L'expérimentation réalisée dans la configuration « gradient thermique intermédiaire » étant pensée pour être située entre les deux (en termes de concentration du gradient thermique).

Cet état de fait se traduit dans les épaisseurs de bandes cristallisées effectivement mesurées. La bande cristallisée de l'expérimentation réalisée sur 337 g de verre avec la sole haute est bien la bande la plus fine. Tandis que la bande cristallisée de l'expérimentation réalisée sur sole basse est la plus large. Celle de l'expérimentation sur 800 g de verre étant située entre les deux autres. Ces résultats sont conformes aux attentes et permet d'affirmer qu'il est possible de maîtriser l'épaisseur de ces bandes cristallisées en jouant sur la valeur du gradient thermique.

On pourrait donc envisager, dans les essais industriels (en inactif), d'estimer l'amplitude des gradients thermiques en différentes positions du creuset en réalisant une comparaison entre l'épaisseur de la bande de cristallisation observée et une courbe étalon construite au laboratoire.

L'évolution de la fraction surfacique de la powellite en fonction de la position dans le gradient thermique est donnée sur la Figure 117.

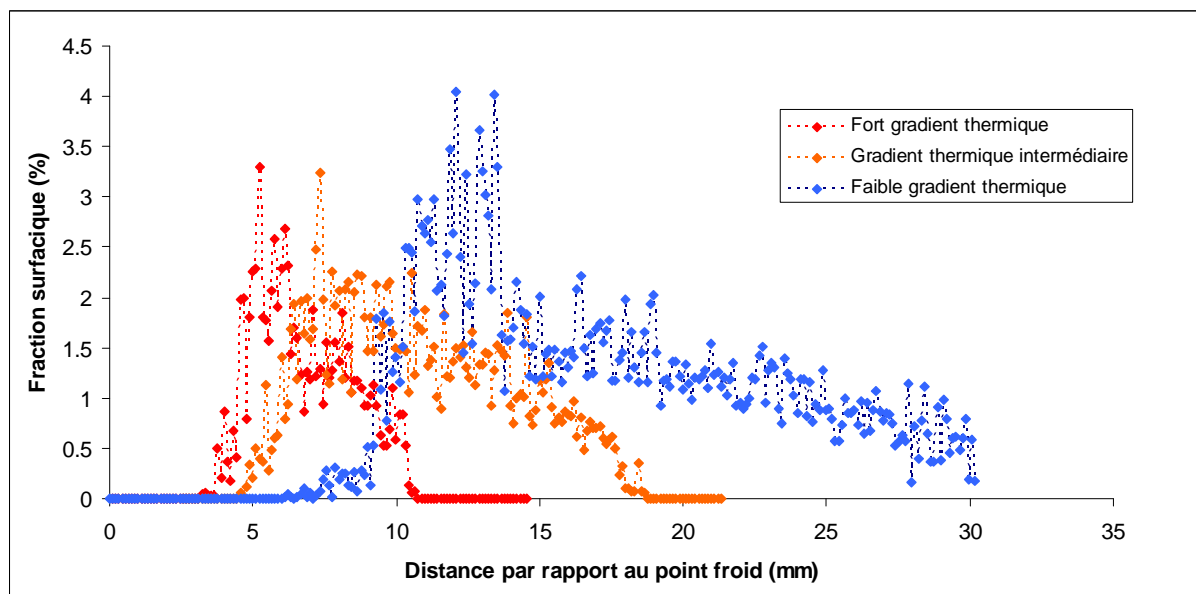


Figure 117 : Fraction surfacique de la powellite en fonction de la distance par rapport au point froid dans les trois configurations expérimentales (verre C, 65h).

Lorsque la distance par rapport au point froid augmente, la fraction cristallisée de powellite présente une première augmentation rapide, puis une diminution progressive en pente douce. Cette tendance est observée dans les trois cas. Ce type d'évolution a déjà été observé dans un verre nucléaire [6]. Dans cette référence, ce type de profil a été décrit à l'aide d'équations basées sur la théorie de KJMA [7]. Cette description mathématique de l'évolution des fractions cristallisées n'a pas été réalisée dans le cadre de cette étude du fait de la nécessité d'acquérir des données thermodynamiques (par exemple par DSC) concernant la

cristallisation des phases en présence (énergie d'activation de la cristallisation) afin de vérifier qu'il soit bien possible d'appliquer ces équations.

L'évolution générale de la fraction cristallisée en fonction de la distance par rapport à la sole est similaire dans les trois expérimentations (en dehors du fait que la bande soit d'autant plus étroite que le gradient est concentré). L'ordre de grandeur de la fraction cristallisée est identique pour les trois expérimentations. Ainsi, nous n'observons pas, à ce stade, de différence notable entre les 3 gradients thermiques.

De la même manière, l'évolution de la fraction surfacique des apatites est donnée sur la Figure 118. De même que pour la powellite, les ordres de grandeurs de la fraction cristallisée ne varient pas d'un gradient à l'autre. Cependant, le profil de courbe observé dans ce cas (plutôt symétrique) est différent de celui observé pour la powellite. Cette différence pourrait être expliquée par les mécanismes de nucléation des apatites et leur évolution en température.

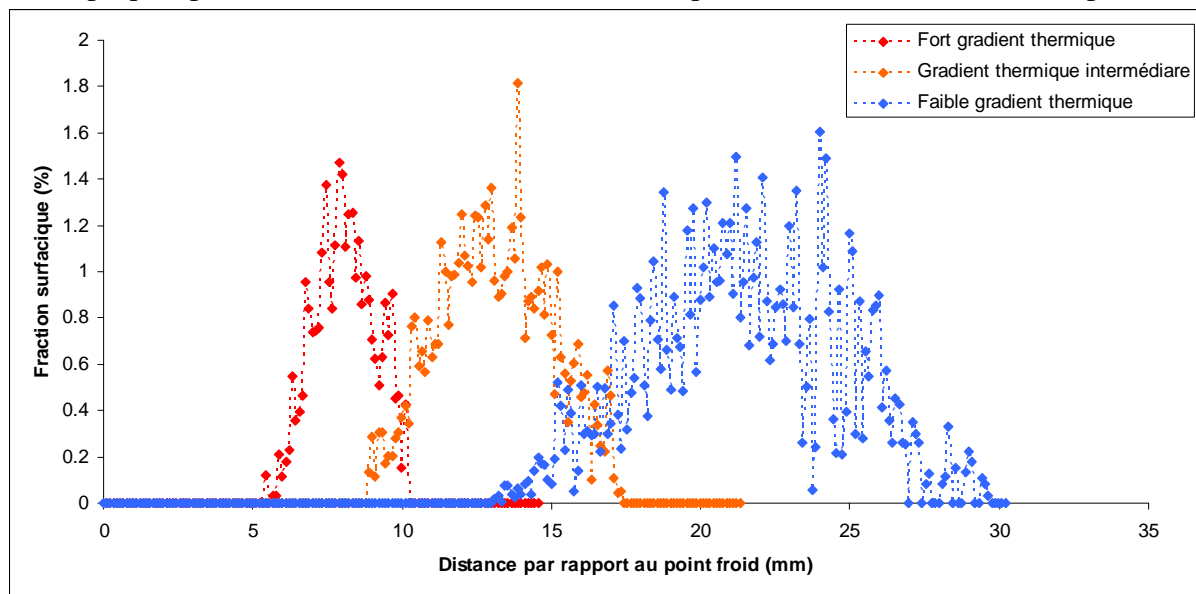


Figure 118 : Evolution de la fraction surfacique des apatites en fonction de la distance par rapport au point froid dans les trois conditions expérimentales différentes.

Les courbes décrivant l'évolution de la densité surfacique de la powellite en fonction de la distance par rapport au point froid du creuset sont données sur la Figure 119. Pour des raisons de clarté, chaque courbe est donnée sur un graphique indépendant. L'évolution générale de la densité surfacique de cristaux de powellites en fonction de la distance par rapport au point froid est similaire dans les trois cas. Une première augmentation brutale de la densité surfacique est observée dans le domaine des basses températures puis la densité surfacique diminue en pente douce lorsque la température augmente. Ce type d'évolution est conforme aux prédictions de la théorie classique de la nucléation (lorsque la température augmente, la taille critique des germes pouvant croître augmente, ce qui conduit à une diminution de la nucléation [8]). Dans les trois cas, les ordres de grandeurs des densités surfaciques sont similaires. Ces observations tendent donc à montrer que le gradient thermique n'a pas vraiment d'impact sur la nucléation des verres étudiés (sinon, on aurait pu imaginer que l'amplitude de la nucléation aurait pu varier en fonction de l'amplitude du gradient).

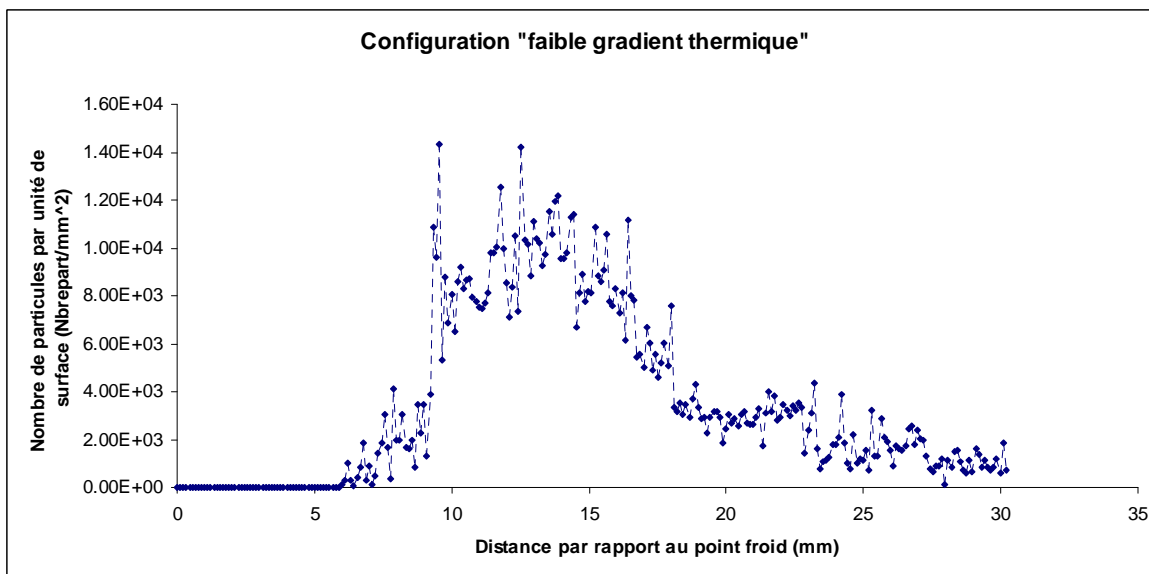
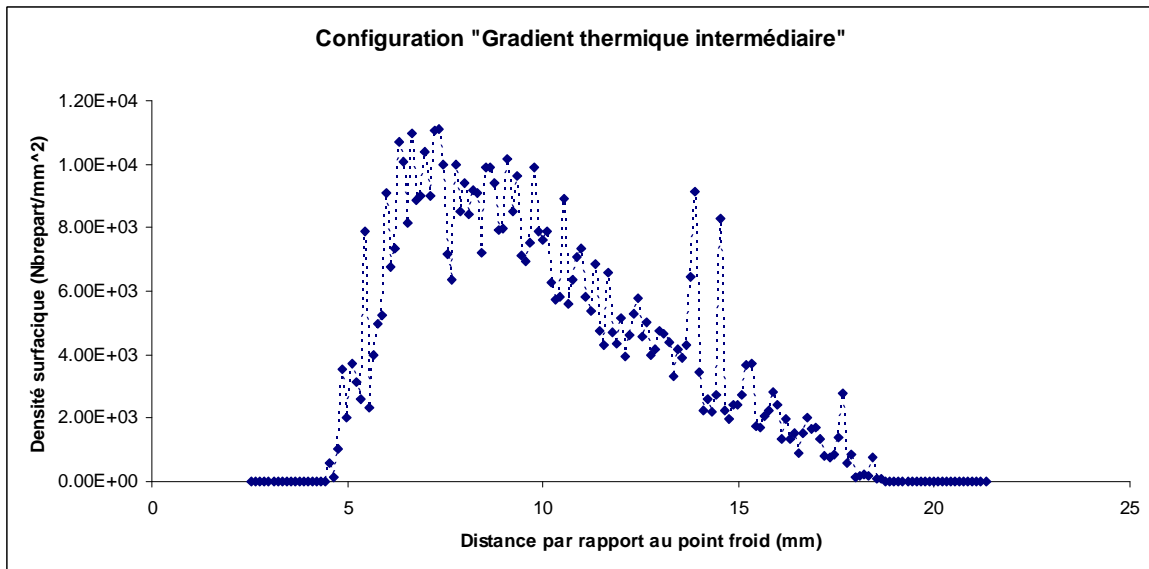
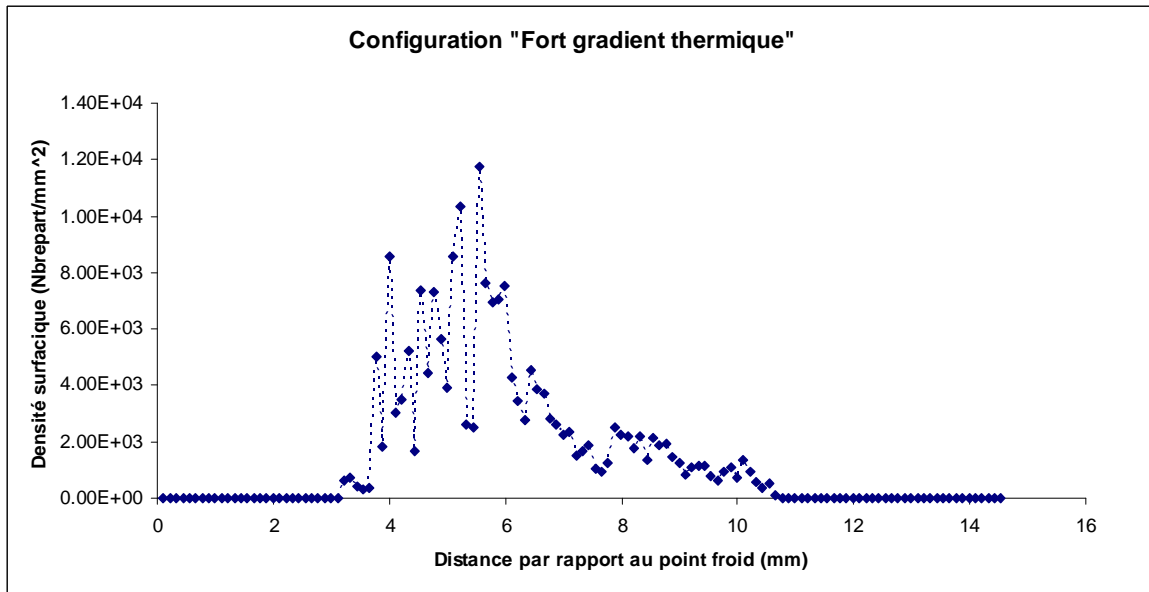
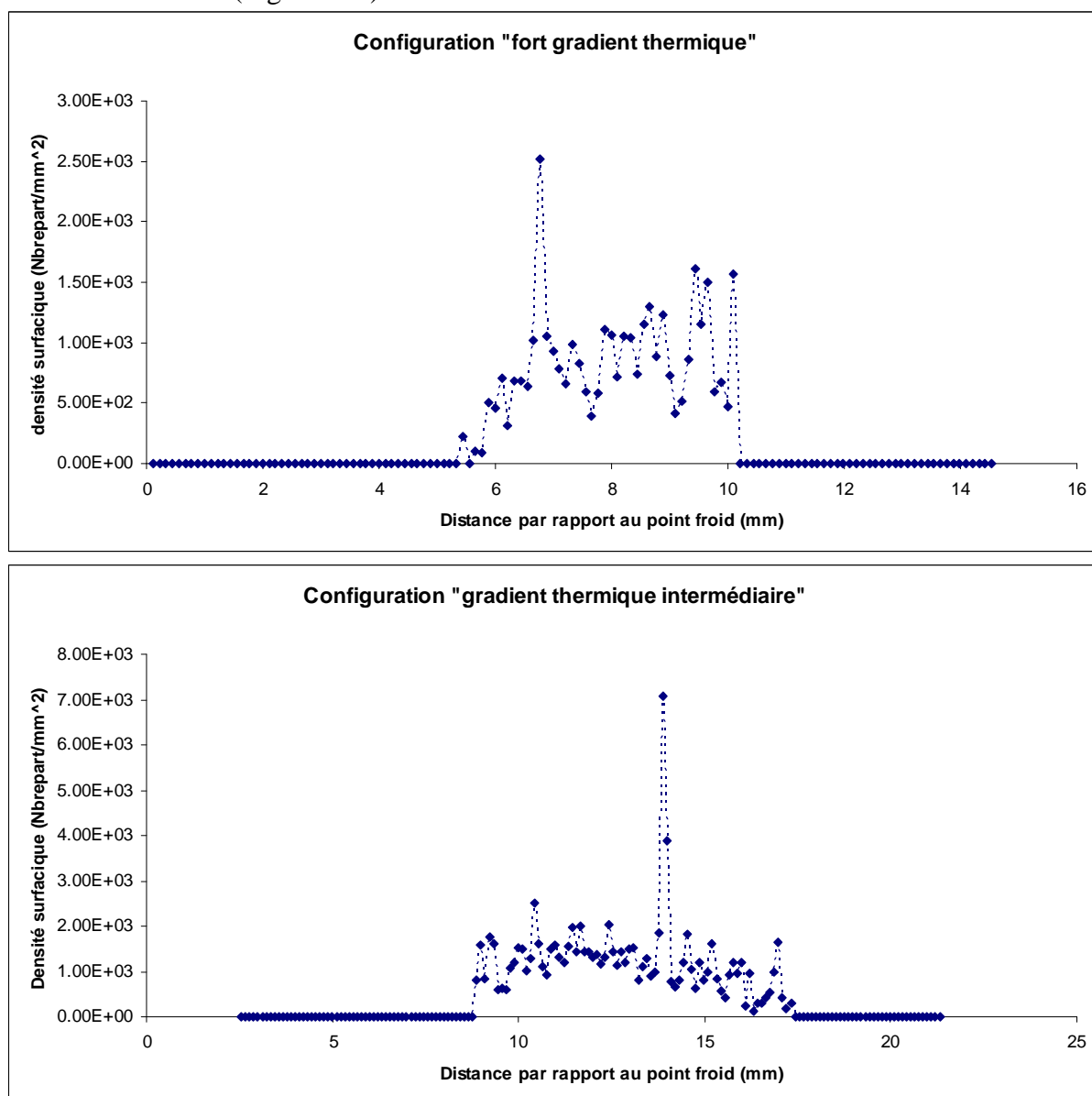


Figure 119 : Evolution de la densité surfacique de powellite dans les verres C traités pendant 65 h en four à gradient thermique vertical.

L'allure un peu particulière de la courbe décrivant l'évolution de la densité surfacique de powellite dans le verre C traité dans la configuration « faible gradient thermique » est probablement liée à la présence d'interfaces verre/verre le long du gradient thermique.

D'une manière analogue, l'évolution de la densité surfacique des apatites en fonction de la distance par rapport au point froid est donnée sur la Figure 120. Les ordres de grandeurs de la densité surfacique d'apatites sont similaires dans les trois cas. La variation de la densité surfacique de cristallisation des apatites en fonction de la distance par rapport au point froid n'est pas aussi clairement identifiable. Il semblerait que la nucléation des apatites présente une forme de gaussienne, similaire à l'évolution de la taille des cristaux (Figure 116) ou de la fraction cristallisée (Figure 118).



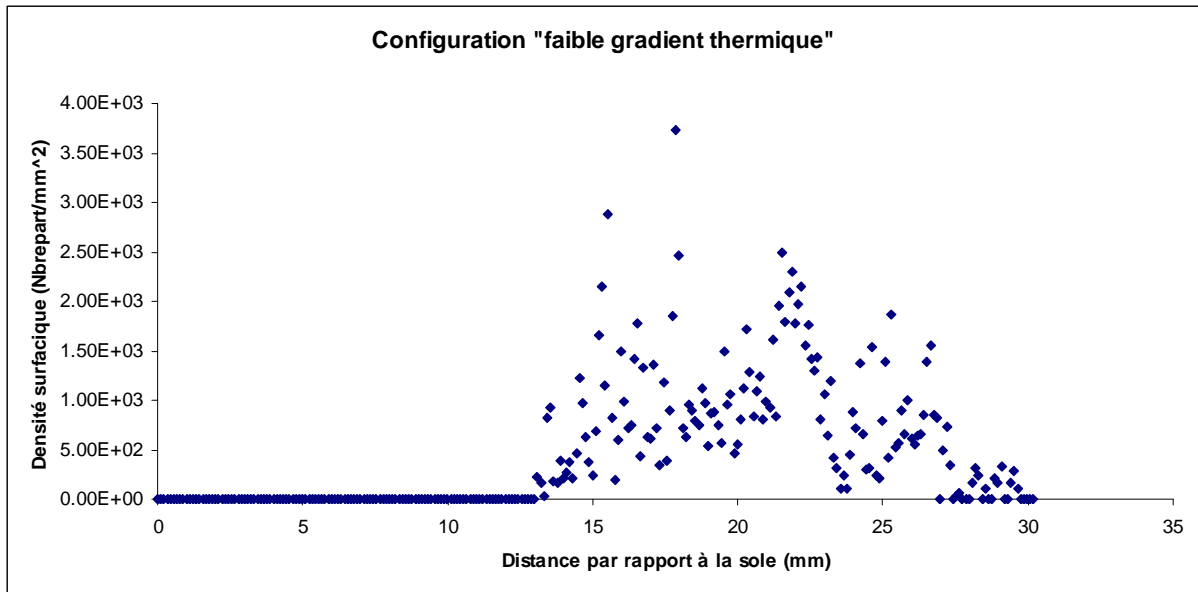
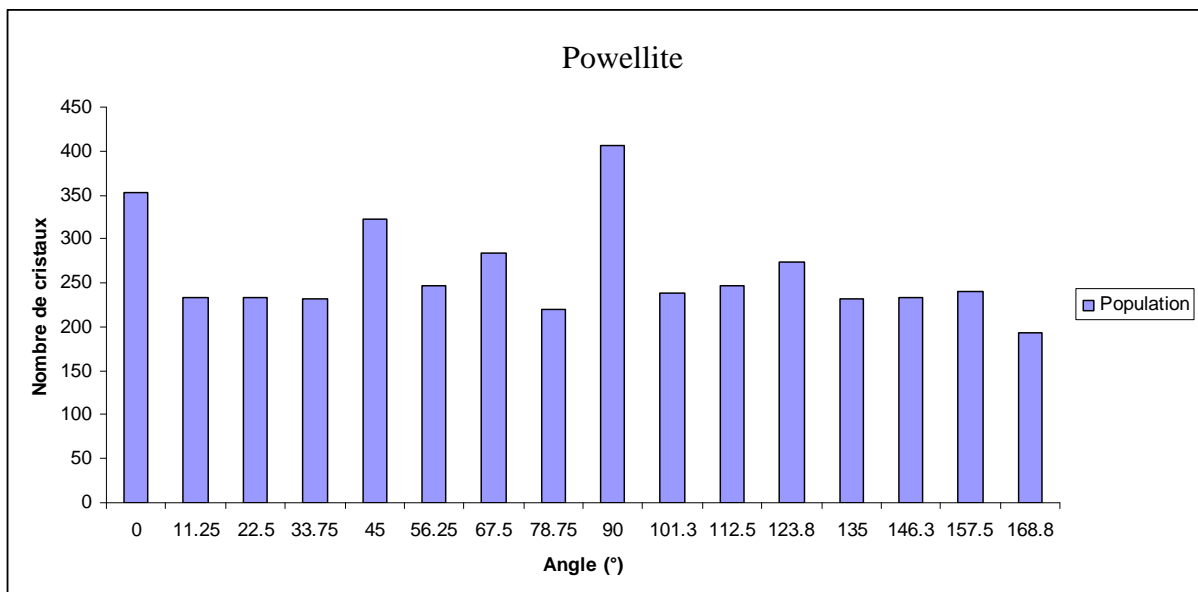


Figure 120 : Evolution de la densité surfacique des apatites dans les verres C traités pendant 65 h en four à gradient thermique vertical.

Ainsi nous n'observons pas, à ce stade, de différences notables entre les trois gradients thermiques.

Orientation des cristaux

L'orientation des cristaux dans le verre C traité sous gradient thermique a été étudiée pour chacune de ces trois expérimentations. La Figure 121, qui représente l'angle formé entre l'axe principal de la plus petite ellipse pouvant emboîter les particules et l'axe des abscisses des images, est un exemple représentatif de cette distribution



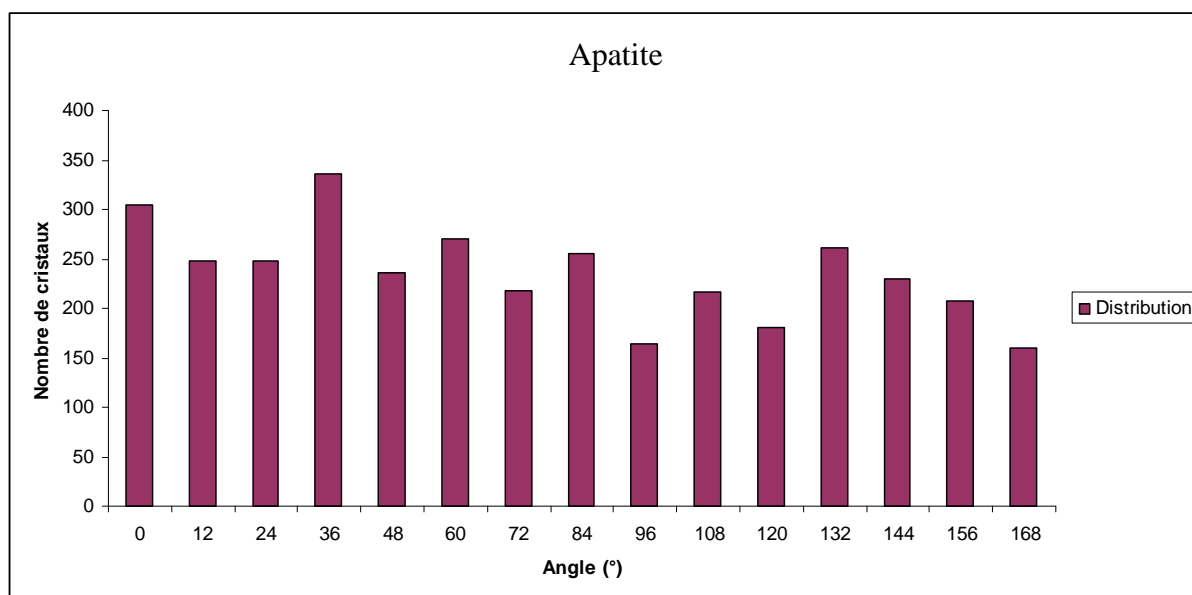


Figure 121 : Distribution des angles de la powellite et des apatites dans le verre C traité pendant 65 h dans le four à gradient thermique vertical (configuration « fort gradient thermique »).

Comme suggéré par les observations visuelles des images de microscopie optique et MEB, aucune orientation préférentielle des apatites ou de la powellite n'est mise en évidence.

b. Verre S

La cristallisation du verre S a également été étudiée dans des conditions de gradient thermique. Les expérimentations réalisées pour ce verre sont les suivantes :

- Expérimentation n°1 : traitement thermique de 65 h en gradient thermique horizontal, dans la configuration « gradient thermique intermédiaire » mise en œuvre pour le verre C.
- Expérimentation n°2 : même configuration, mais pour 100 h de traitement thermique.

L'évolution de la longueur et de la largeur moyenne des cristaux d'apatites dans ces deux expérimentations est tracée sur la Figure 122.

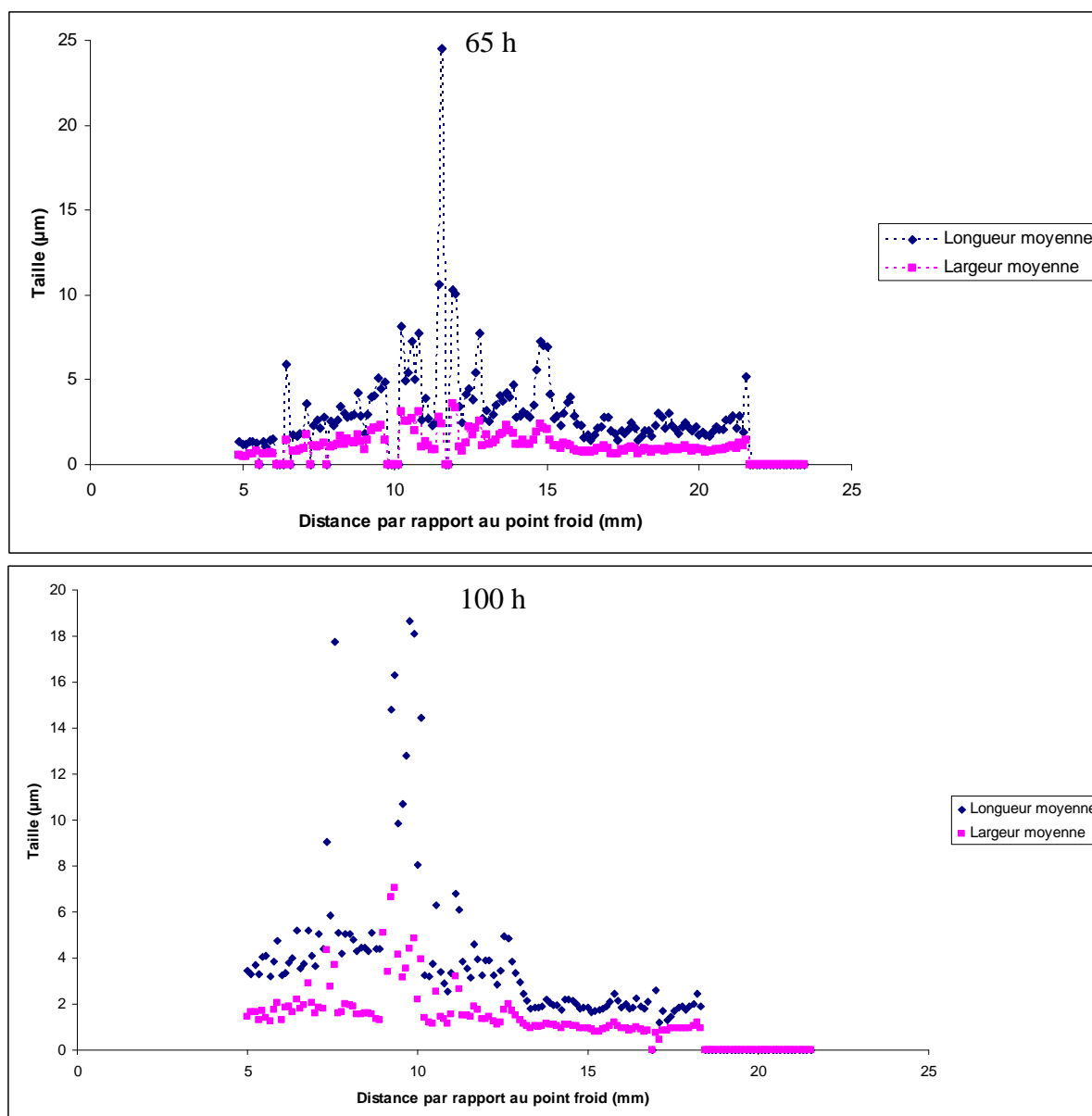


Figure 122 : Dimensions des cristaux d'apatites en fonction de la distance par rapport au point froid pour deux durées de traitements thermiques différentes (65 h et 100 h).

La taille moyenne des apatites est globalement comprise entre 0 et 10 μm sur les deux échantillons. A une distance d'environ 10 mm du point froid, une interface entre deux grains de verre a été coupée par la mosaïque et la taille élevée des cristaux résulte du passage sur la dite interface. Le fait d'observer une telle disparité de taille est lié au caractère hétérogène de la nucléation des apatites dans les verres de type S. La largeur de la bande cristallisée semble être du même ordre de grandeur dans les deux expérimentations, ce qui est assez logique puisque le gradient thermique est censé être le même dans les deux expérimentations.

L'évolution des fractions surfaciques d'apatites de ces deux expérimentations est donnée sur la Figure 123.

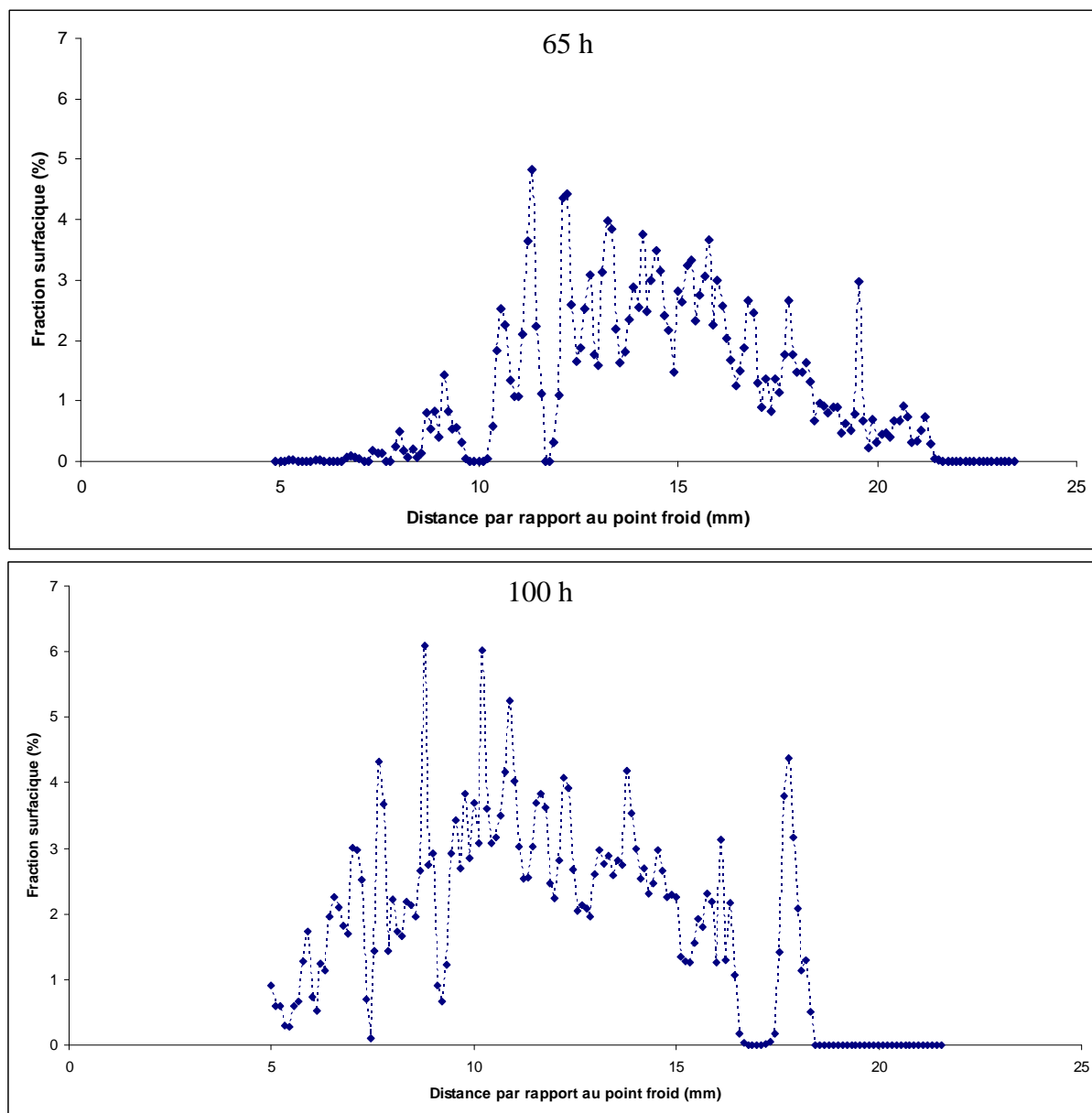


Figure 123 : Fraction surfacique des apatites dans le verre S traité en four à gradient thermique vertical.

La fraction surfacique d'apatite est du même ordre de grandeur dans les deux expérimentations. Pour le domaine des basses températures, la courbe est un peu plus bruitée du fait de la nucléation hétérogène. En effet, les séries d'images horizontales de la mosaïque correspondant aux basses températures de la Figure 111 traversent successivement des zones sans cristaux (fraction faible voire nulle) et cristallisée (fraction élevée). Tandis que la tendance d'évolution de la fraction d'apatites est plus facilement discernable dans les domaines où la température est élevée, vu que l'ensemble des grains sont cristallisés. L'allure bruitée de la courbe aux basses températures n'est donc pas simplement un artefact expérimental et est véritablement représentative de la cristallisation au sein de l'échantillon (où la cristallisation dépend de la prise en compte d'interfaces ou non sur les lignes d'images MEB).

Enfin, l'évolution des densités surfaciques des apatites dans les deux expérimentations est donnée sur la Figure 124.

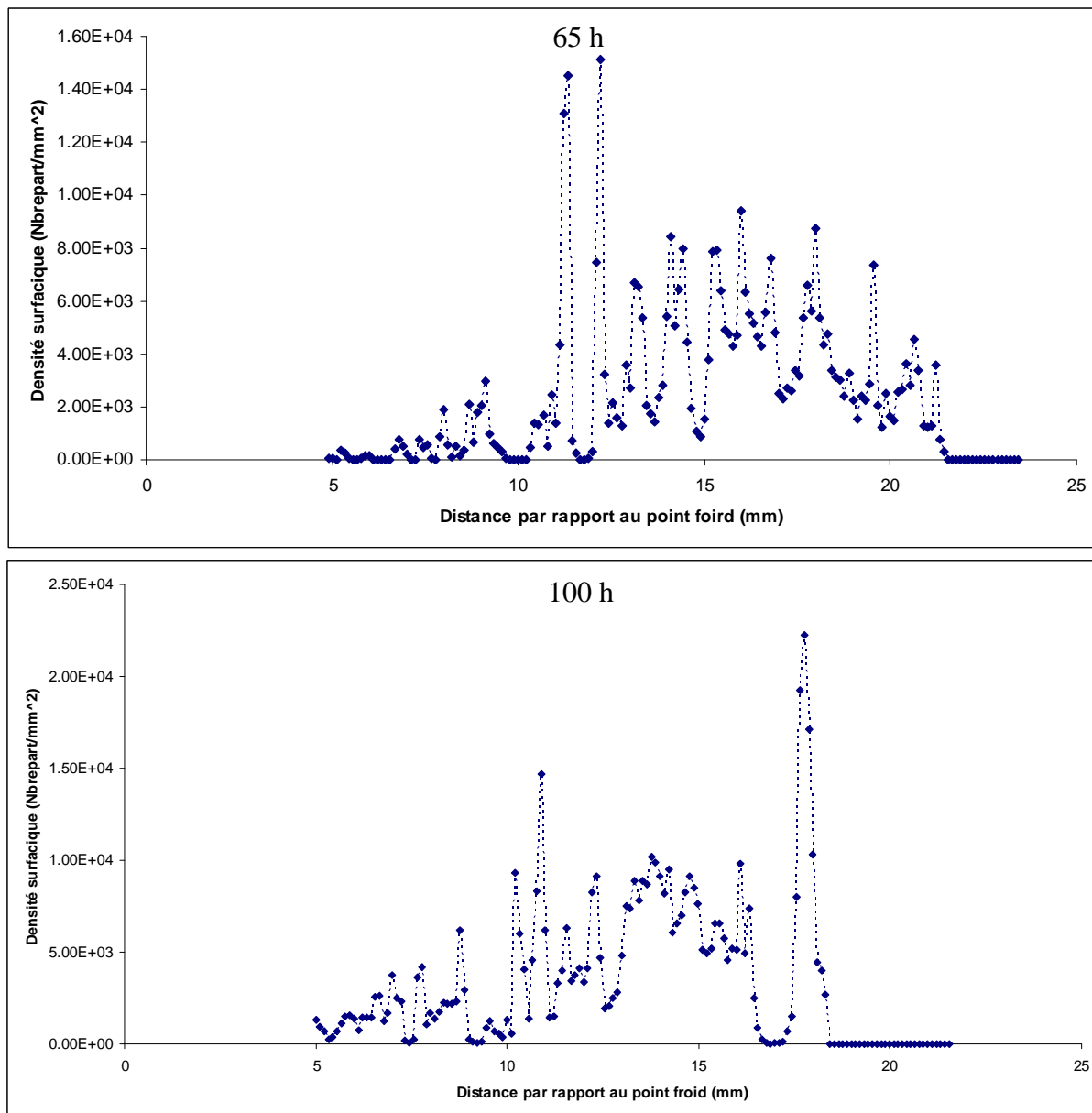


Figure 124 : Densité surfacique des apatites dans le verre S traité en gradient thermique vertical pour 65 h (haut) et 100 h de traitement thermique (bas).

Dans ce cas, les ordres de grandeur de la densité surfacique des apatites sont équivalents dans les deux expérimentations. Dans le cas de la densité surfacique, le profil reste bruité pour toutes les températures mais il permet de mettre en évidence la position des interfaces traversées par la mosaïque (qu'il est possible d'observer sur les images de la Figure 111).

La Figure 125 représente la distribution des angles des apatites de la Figure 111, pour la partie correspondant au domaine des basses températures (premier tiers de la mosaïque).

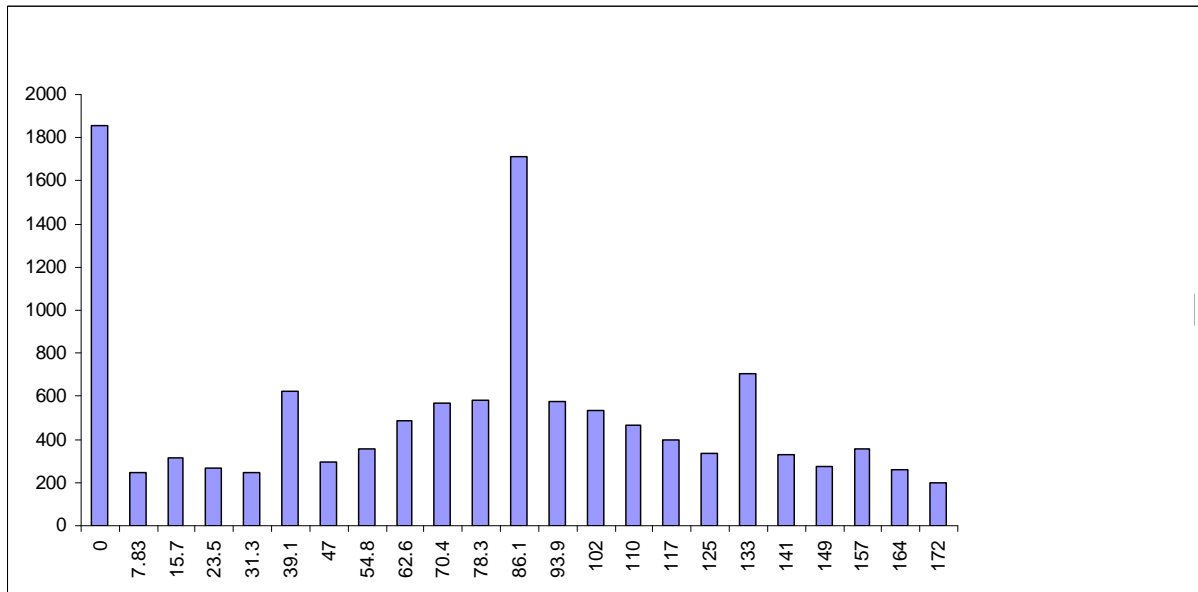


Figure 125 : Distribution des angles des apatites dans le verre S traité pendant 100 h en gradient thermique vertical.

Remarque : la population de cristaux à 0° pourrait être surestimée à cause d'un artefact de comptage de l'algorithme de détermination des angles. Le diagramme n'est donc pas entièrement quantitatif mais donne les tendances d'orientation au sein du verre.

Ce graphique met clairement en évidence une croissance cristalline préférentielle selon la verticale (90°, parallèle à la direction du gradient thermique) et l'horizontale (0°, perpendiculaire à la direction du gradient thermique) de l'image. Lors des expérimentations en isotherme, il a été mis en évidence le fait que les apatites croissaient dans des directions perpendiculaires à celles des interfaces des morceaux de fritte. Or, dans les expérimentations réalisées sur le four à gradient thermique vertical, les grains de fritte sont compactés et se retrouvent donc entassés quasiment parallèles les uns par rapport aux autres du fait de leur forme (plaquettes). La situation est schématisée sur la Figure 126.

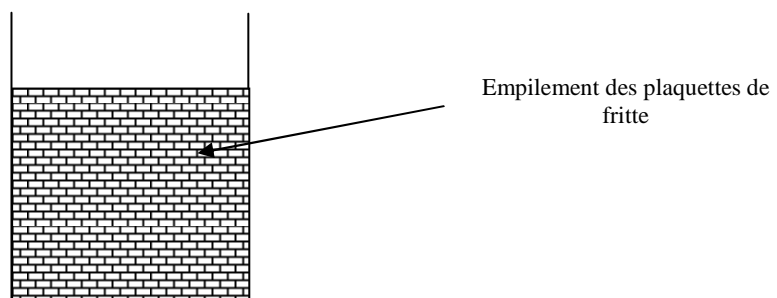


Figure 126 : Schématisation de l'empilement compact des grains de fritte de verre dans un creuset (avant la mise en chauffe).

Cette représentation permet de se rendre compte de la géométrie du problème et d'affirmer que la majorité des interfaces observées selon un plan de coupe similaire à celui de la Figure 126 seront soit verticales, soit horizontales. La croissance préférentielle des apatites dans une direction particulière (quasiment perpendiculaire aux interfaces) couplée à la géométrie de l'empilement compact des plaquettes de fritte permet d'expliquer les orientations préférentielles observées sur la Figure 125.

Si une direction de cristallisation préférentielle est effectivement mise en évidence par l'analyse des angles d'orientation des apatites, il s'agit vraisemblablement d'un effet lié à la géométrie initiale du problème et non d'un impact du gradient thermique sur la cristallisation des apatites.

3.2 Expérimentations sous gradient thermique horizontal

Pour commencer, l'évolution des dimensions (longueurs et largeurs moyennes) des cristaux d'apatites pour l'expérimentation de 30 h réalisée en gradient thermique vertical est donnée sur la Figure 127.

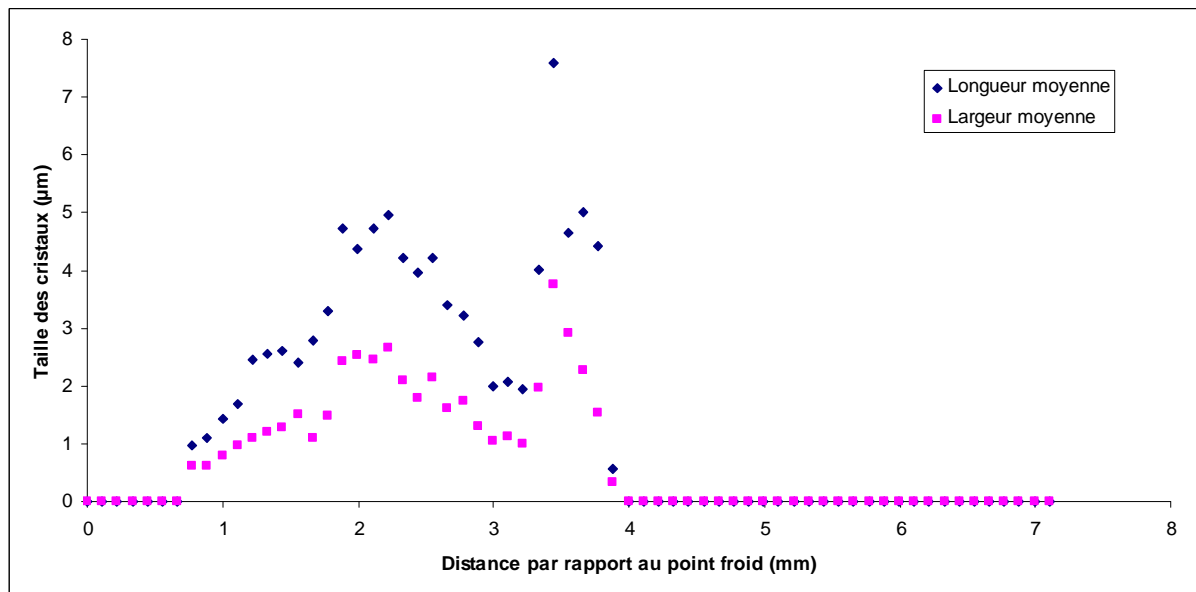


Figure 127 : Evolution de la longueur et de la largeur des cristaux d'apatites traité thermiquement en four à gradient thermique horizontal pendant 30h.

La taille des cristaux d'apatites est comprise entre 1 et 10 μm . L'évolution de cette taille présente une forme de gaussienne, comme en isotherme. Un second extrema est observé dans le domaine des hautes températures. Cet extrema est probablement lié au fait que les cristaux sont gros et peu nombreux dans cette zone (la valeur représentée étant une valeur moyenne). Les cristaux peuvent se mouvoir dans le liquide surfondu dans ce domaine des hautes températures, et peuvent rentrer en contact. Cet état de fait pourrait expliquer ce second pic (si les cristaux se touchent, il y a diminution du nombre de cristaux et augmentation de leur taille). Le gradient thermique étant horizontal, on peut s'attendre à observer plus de convection que dans la configuration verticale.

La largeur de la bande cristallisée est de l'ordre de 3 mm (contre environ 12 mm pour les expérimentations sur four à gradient thermique vertical) ce qui nous permet de valider le fait que la valeur du gradient thermique soit plus élevée sur ce montage.

L'évolution de la fraction surfacique des apatites dans l'échantillon de verre S traité pendant 30 h sur le montage de traitement thermique horizontal est donnée sur la Figure 128.

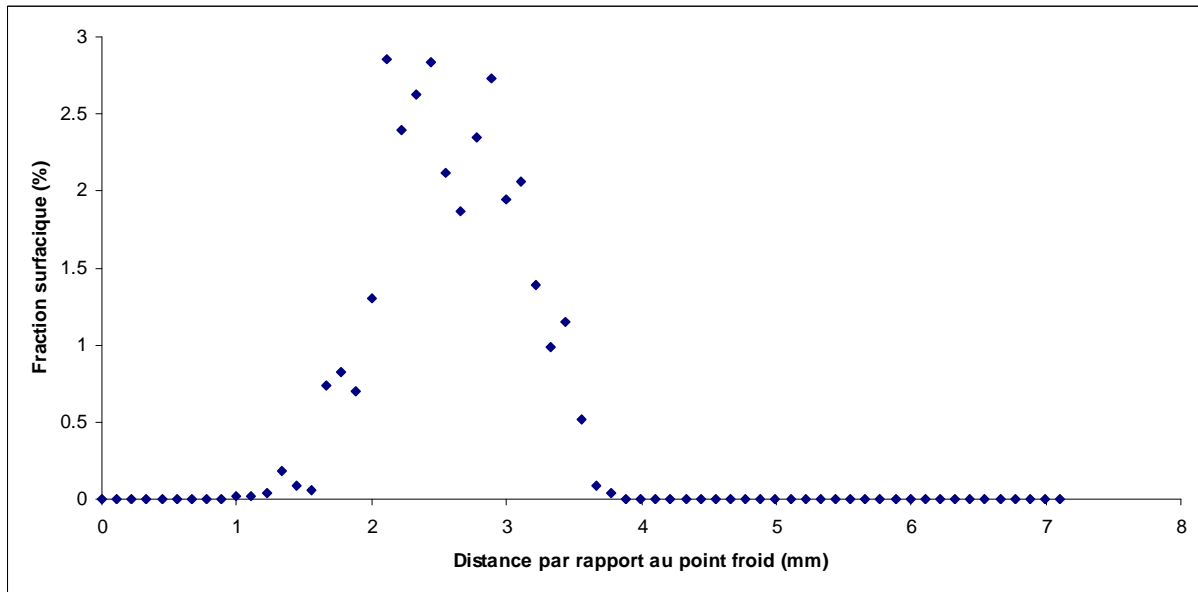


Figure 128 : Fraction surfacique des apatites dans le verre S traité pendant 30 h sous gradient thermique horizontal.

Cette courbe permet, de nouveau, d'observer la forme de gaussienne de l'évolution de la fraction surfacique des apatites en fonction de la température. Le fait que le gradient thermique soit plus concentré implique que le nombre d'interfaces traversées par la mosaïque d'images est moins important et diminue donc le bruit de la mesure.

L'évolution de la densité surfacique de cristaux d'apatites est donnée sur la Figure 129.

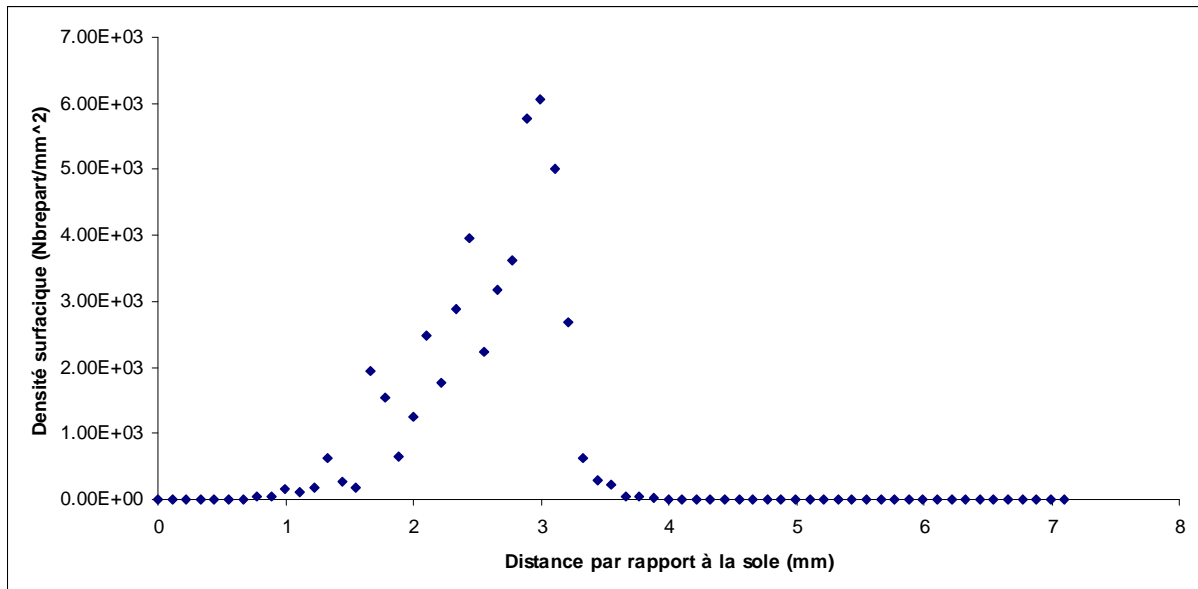


Figure 129 : Densité surfacique des apatites dans le verre traité pendant 30 h sous gradient thermique horizontal.

Cette courbe permet d'apprécier la tendance d'évolution de la nucléation des apatites dans la fritte de type S. On observe que le nombre de cristaux par unité de surface augmente de manière continue avec la température, pour diminuer brusquement par la suite. D'après la théorie classique de la nucléation [8], et pour des raisons déjà évoquées dans ce chapitre, le

nombre de cristaux par unité de surface devrait présenter une courbe en forme de cloche. Ce phénomène s'explique probablement par le fait que la nucléation des apatites est hétérogène. Dans ces conditions, la valeur mesurée n'est pas uniquement une fonction de la température, mais aussi de la répartition d'éventuelles impuretés dans le matériau ou des interfaces entre les morceaux de verre.

Enfin, la répartition des angles des apatites est donnée sur la Figure 130.

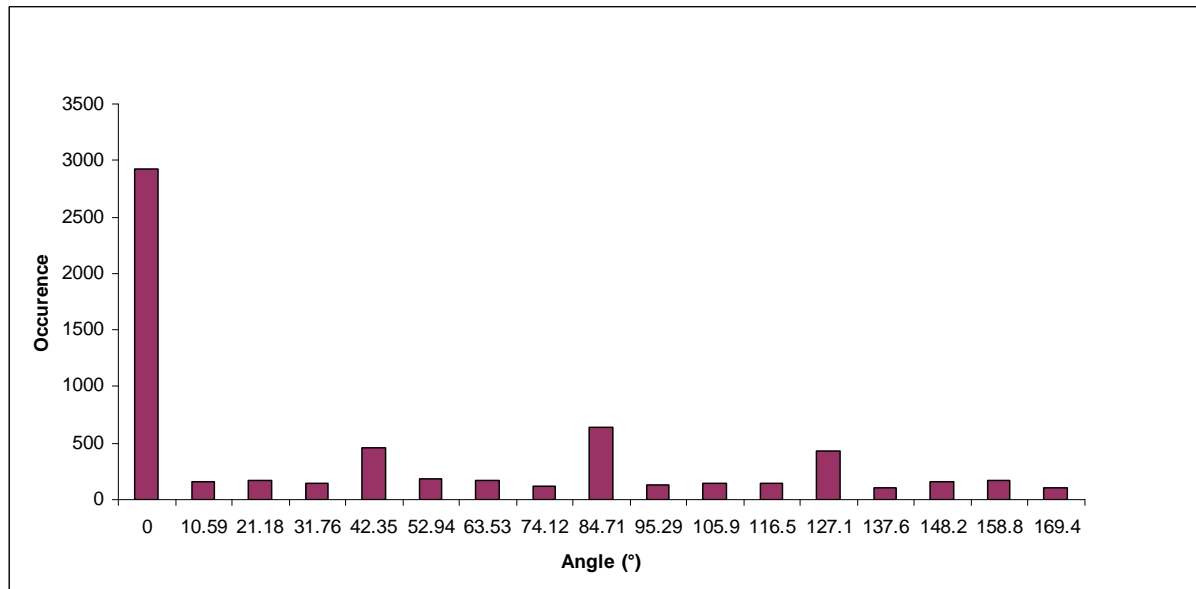


Figure 130 : Distribution des angles des apatites dans l'échantillon de verre de type S traité pendant 30 h avec le four à gradient thermique horizontal

Des orientations préférentielles de la cristallisation des apatites sont observées selon les angles 0° , $\sim 45^\circ$, $\sim 90^\circ$ et $\sim 130^\circ$. Le nombre élevé de cristaux dont l'inclinaison est de 0° par rapport à l'horizontale de l'image s'explique à la fois par l'orientation des interfaces au sein du matériau de départ et le fait que certains cristaux (isotropes) sont comptabilisés à tort dans cette catégorie (artefact lié à l'algorithme de comptage). Le fait que des orientations préférentielles soient observées à la fois dans une direction parallèle (90°) et perpendiculaire (0°) à la direction du gradient thermique nous conduit à conclure que ces orientations sont plus liées aux interfaces entre les grains de verre qu'à un impact du gradient thermique que la cristallisation.

La raison des orientations préférentielles observées vers 45° et 130° pourrait s'expliquer par la prise en compte des points de contact entre 3 plaquettes de fritte ou un artefact lié à l'algorithme de comptage.

3.3 Détermination de la température au sein des échantillons

L'évolution des paramètres morphologiques des expérimentations visant à étudier la cristallisation des verres sous gradient thermique a été tracée en fonction de la distance par rapport au point froid de l'échantillon. Cette représentation permet d'apprécier l'évolution de la cristallisation au sein d'un échantillon et de comparer cette dernière pour différentes conditions expérimentales (durées, composition de verre, amplitude du gradient thermique).

Cette représentation ne permet cependant pas de comparer rigoureusement les résultats obtenus sous gradient thermique avec ceux obtenus en isotherme. Afin d'effectuer une telle comparaison, l'évolution de la cristallisation doit être tracée en fonction de la température au sein de l'échantillon.

Dans les expérimentations sous gradient thermique vertical, la température a pu être en partie mesurée le long du gradient thermique grâce à un thermocouple amovible. Elle n'a par contre pas pu être mesurée dans le cas du gradient thermique horizontal. Un exemple d'un tel profil de température, réalisé sur l'expérimentation de 65 h sur du verre C avec la configuration « fort gradient thermique » grâce au four à gradient thermique vertical est donné sur la Figure 131.

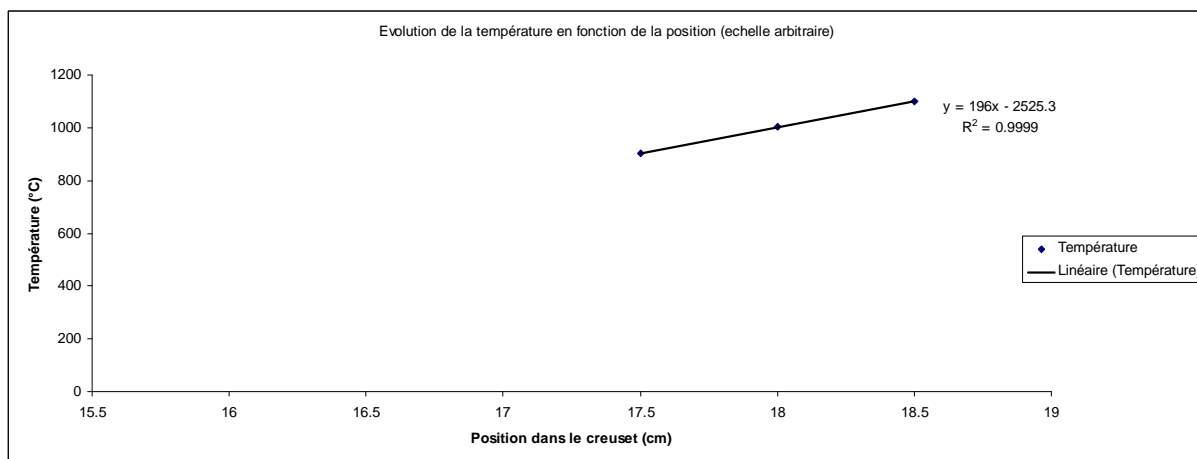


Figure 131 : Evolution de la température en fonction de la position du thermocouple.

Remarque : la position de la sole (point froid du four) est située à la position 16 cm lorsqu'elle est en position haute (contre 10.2 cm lorsqu'elle est en position basse).

Cependant, l'acquisition de la température n'a pu être réalisée que pour les températures supérieures à 850~900°C. En dessous 850°C, la viscosité du verre devient trop importante et le thermocouple a tendance à se retrouver « englué » dans le verre pâteux. Cet état de fait empêche l'acquisition de la température dans les domaines correspondant à la cristallisation des compositions étudiées (environ 600-900°C).

La tendance révélée à l'aide de la Figure 131 semble être linéaire. Il serait donc tentant d'extrapoler ces valeurs dans le domaine de viscosité élevée. Cependant, il a été montré que la conductivité thermique du verre variait en fonction de la viscosité du milieu (et donc de la température) [9]. Des données ont d'ailleurs été acquises pour le verre de type R7T7 (proche de nos compositions) et ont été compilées dans [10] pour les domaines hautes et basses températures. Cette figure est reproduite ici sur la Figure 132. Cette figure met clairement en évidence la variation de la conductivité des verres de type R7T7 en fonction de la température. Il est possible de noter un domaine compris entre 575 (302°C) et 1300 K (1027°C) dans lequel aucune mesure n'a pour l'instant été réalisée. La variation de la conductivité thermique au sein des verres S et C n'est donc pas connue dans le domaine de cristallisation de ces compositions.

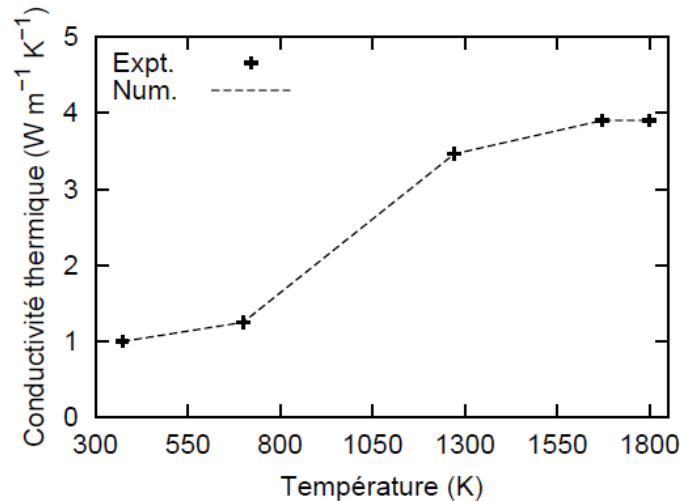


Figure 132 : Evolution de la conductivité thermique d'un verre de type R7T7 en fonction de la température (extraite de [10]).

Le flux thermique de l'expérimentation étant supposé constant (régime stationnaire), une variation de la conductivité thermique en fonction de la température va induire à son tour une variation du gradient thermique au sein de l'échantillon. Dans ce cas, il n'est pas question d'extrapoler la tendance observée sur la Figure 131 dans les domaines de température inférieure à 900°C. De plus, le fait que la conductivité thermique du verre ne soit pas connue entre 300 et 1000°C empêche le calcul de la variation du gradient thermique en fonction de la température.

Cependant, la comparaison qualitative des échantillons de verre traités sous gradient thermique et ceux traités en régime isotherme montre que le comportement des verres vis-à-vis de la cristallisation semble identique dans les deux cas (mêmes natures de cristaux observés, mêmes morphologies, mêmes ordres de grandeurs en terme de fraction cristallisée). Contrairement à ce qui a été observé lors des études sur la cristallisation des verres magmatiques¹⁶, nous n'avons pas observé, ni dans le verre S ni dans le verre C, ni d'orientation préférentielle des cristaux dans le gradient thermique, ni de modifications des morphologies des cristaux. Ces observations tendent donc à montrer que le gradient thermique ne semble pas avoir d'impact sur la cristallisation des deux verres étudiés dans le cadre de ce travail.

De plus, dans les systèmes géologiques, les cristaux sont parfois utilisés comme indicateurs de température [12] : l'observation de tel ou tel cristal dans un verre indique que le verre a subi un traitement thermique à une température comprise dans son domaine de cristallisation. Dans notre cas, la comparaison qualitative entre cristallisation en isotherme et cristallisation en gradient thermique n'a montré aucun impact significatif du gradient thermique sur la cristallisation des deux verres étudiés. De ce fait, il nous a semblé légitime de faire l'hypothèse selon laquelle les domaines de cristallisation des deux verres n'étaient pas impactés par le gradient. Ainsi, il est devenu possible, à défaut de pouvoir mesurer

¹⁶ La cristallisation de ces verres sous gradient thermique a conduit à la croissance de cristaux d'Olivine sous forme de baguettes orientées parallèlement au gradient thermique [11].

directement la température au sein du gradient thermique¹⁷, de déterminer la température en chaque point du verre traité sous gradient thermique, et ce en se basant sur l'évolution de la morphologie des cristaux.

De ce fait, des températures clés concernant la cristallisation des apatites et des powellite dans les verres S et C, déterminées en isotherme, sont utilisées afin de déterminer la température à certaines positions bien définies dans les échantillons traités sous gradient thermique (cf Tableau 21). Entre deux températures caractéristiques, nous faisons l'approximation d'un gradient thermique constant. Cette méthodologie permet de construire une échelle de température au sein des échantillons traités sous gradient thermique.

Température	Origine	Verre C	Verre S
T ₁	Température minimum du domaine de cristallisation des powellites	630°C	sans objet
T ₂	Température minimum du domaine de cristallisation des apatites	680°C	~660°C
T ₃	Température de cristallisation maximale des apatites	775°C	Non utilisée
T ₄	Température maximum du domaine de cristallisation	900°C	900°C

Tableau 21 : températures-clés utilisées pour déterminer la température dans les verres traités sous gradient thermique.

Rq : Les températures limites de cristallisation correspondent aux températures minimales (resp maximales) pour lesquelles il est possible de mesurer une fraction surfacique à l'aide de la méthode basée sur l'analyse d'images.

La température maximale de cristallisation de la powellite n'est pas prise en compte du fait de la difficulté à la déterminer précisément.

3.4 Comparaison avec les expérimentations réalisées en isotherme

a. Verre C

Les températures du Tableau 21 sont utilisées afin de tracer l'évolution des paramètres morphologiques des cristaux en fonction de la température dans les expérimentations traitées sous gradient thermique. Un tel tracé permet de comparer les résultats obtenus en isotherme avec ceux provenant des expérimentations sous gradient thermique. Afin de ne pas surcharger le rapport, seules les fractions surfaciques (combinaison de la taille des cristaux et de leur nombre) sont représentées.

Ainsi, l'évolution de la fraction surfacique de powellite pour les trois expérimentations réalisées sous gradient thermique vertical sont données sur la Figure 133.

¹⁷ Il n'est pas possible de mesurer la température à l'aide du thermocouple amovible dans l'intégralité de la zone du gradient du fait de l'augmentation rapide de la viscosité avec la température et les perturbations causées par le thermocouple (établissement d'un pont thermique).

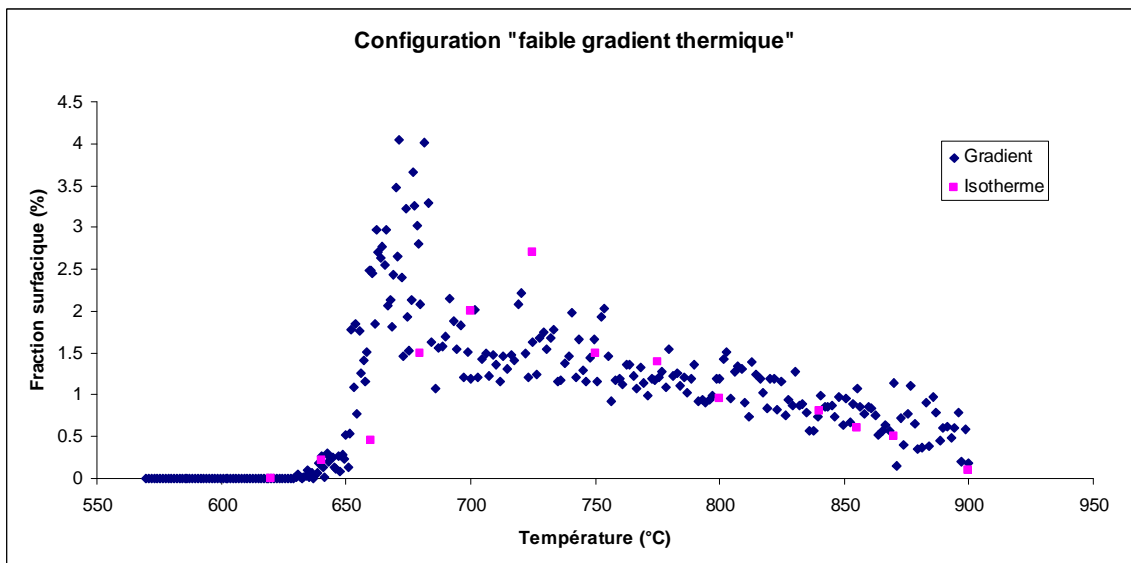
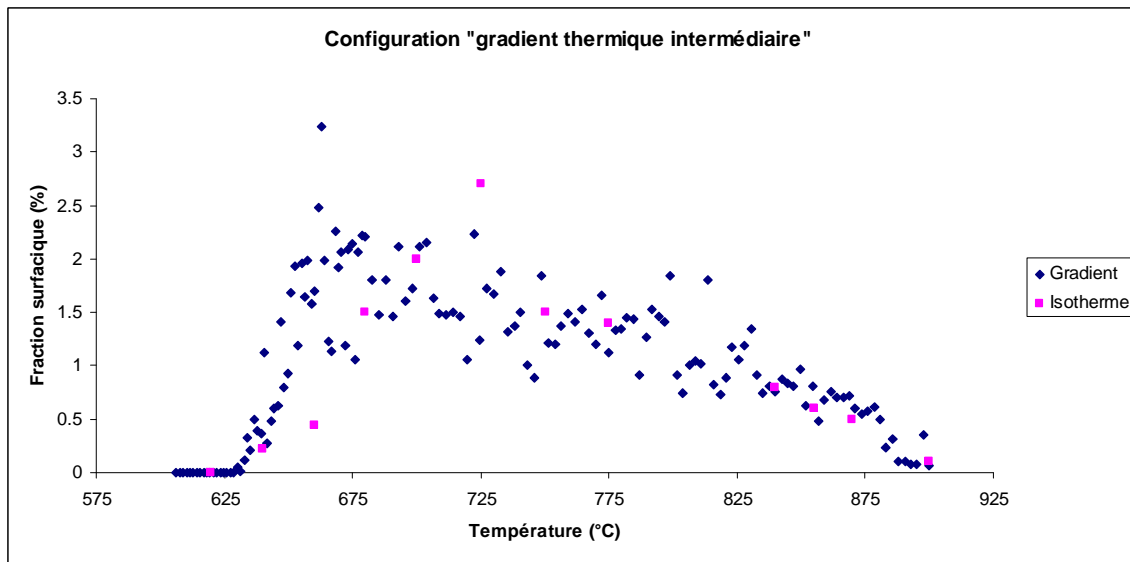
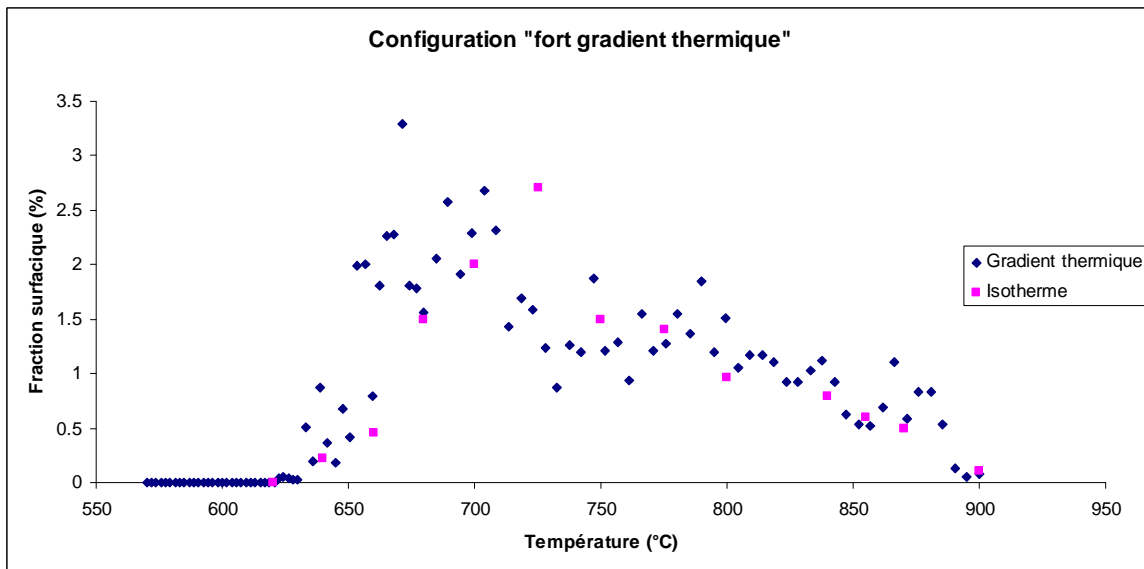
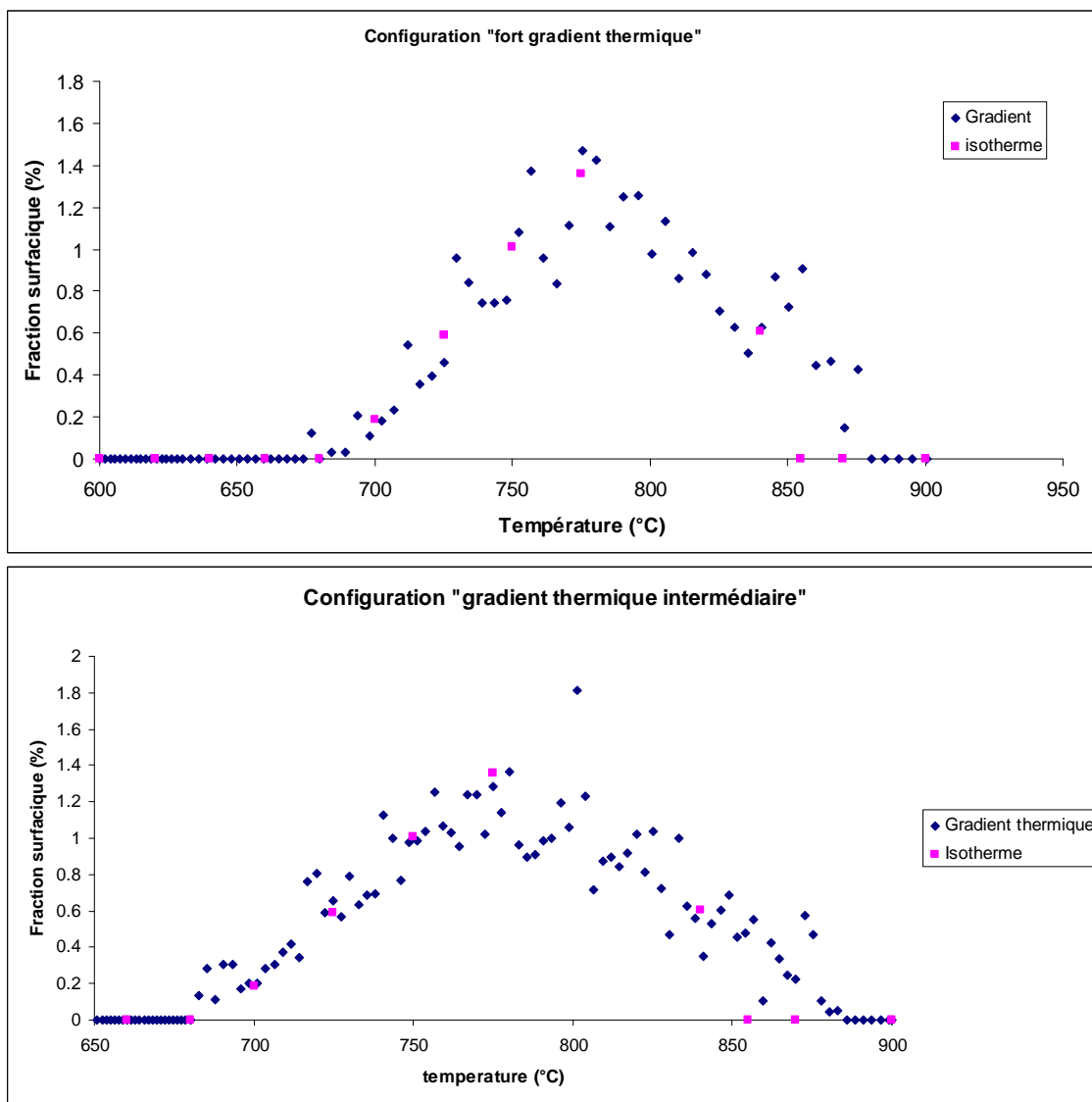


Figure 133 : Comparaison des fractions surfaciques de powellite obtenues à la suite des trois expérimentations sous gradient thermique vertical avec les données isothermes (65 h de traitement thermique).

Ces courbes mettent en évidence le fait que l'ordre de grandeur de la cristallisation de powellite est identique pour les traitements en conditions isothermes et ceux réalisés en conditions de gradient thermique. La tendance d'évolution générale de la cristallisation est la même dans les deux cas. Seul un écart entre les températures de cristallisation maximum est observé (aucune tendance n'est remarquée en fonction de l'amplitude du gradient thermique). Le fait que la correspondance (en termes de domaine de température) entre les données obtenues sous gradient thermique et en isotherme soit aussi bonne dans le domaine des températures élevées est étonnant. En effet, la viscosité étant faible à ces températures, il est possible que les cristaux puissent se mouvoir dans le liquide surfondu et sédimenter (du fait de la géométrie du problème). Cette situation fausserait la correspondance entre les données isothermes et celles issues des expérimentations réalisées sous gradient thermique pour le domaine des températures élevées. Nous verrons cependant au §4.1 que les analyses microsondes de la matrice vitreuse résiduelle tendent à montrer que les mouvements ont été très faibles voir inexistantes dans les échantillons de verre de type C.

De manière analogue, la comparaison entre les fractions surfaciques d'apatites dans les échantillons de verre traités sous gradient thermique vertical est donnée sur la Figure 134.



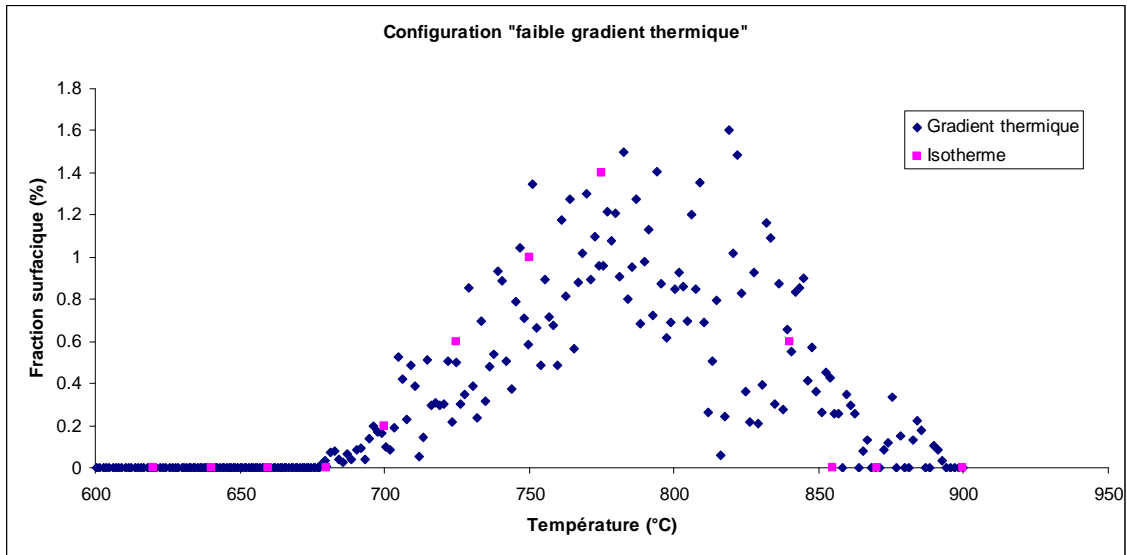
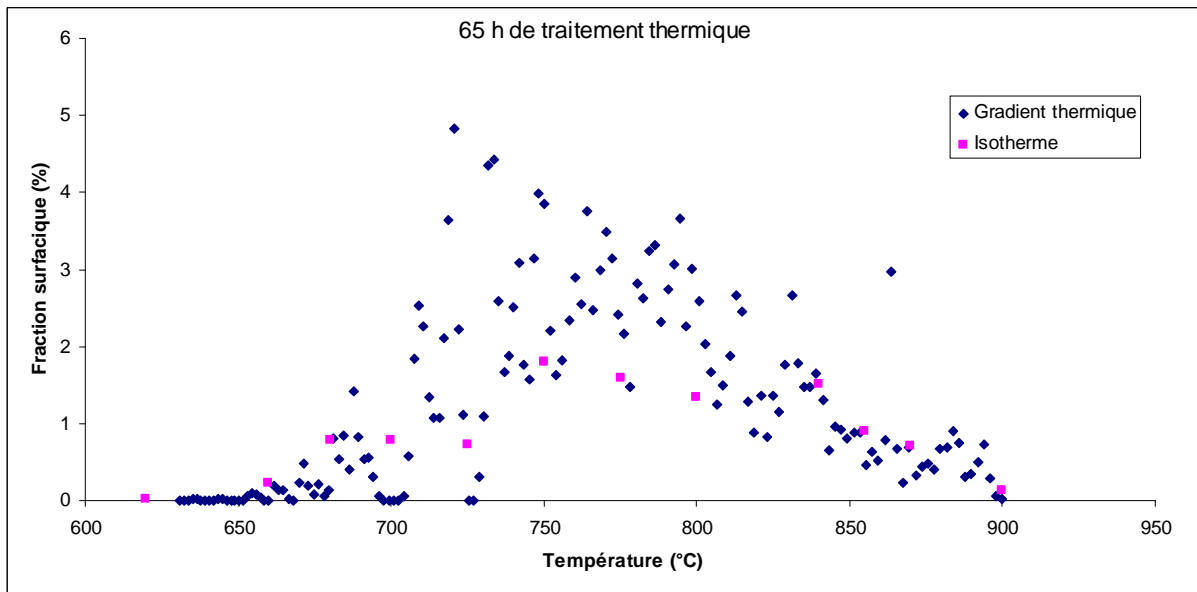


Figure 134 : Evolution de la fraction surfacique d'apatites en fonction de la température en isotherme et sous gradient thermique.

Ces trois graphiques mettent en évidence le fait que dans les trois cas, l'accord entre les fractions surfaciques des apatites obtenues en gradient thermique est en excellent accord avec celles obtenues en isotherme. Le fait que ce constat soit réalisé pour plusieurs conditions expérimentales différentes permet d'avoir plutôt confiance dans la reproductibilité de ces essais.

b. Verre S

L'évolution de la fraction surfacique en fonction de la température est tracée pour les expérimentations traitées sous gradient thermique vertical. Ces courbes sont données sur la Figure 135.



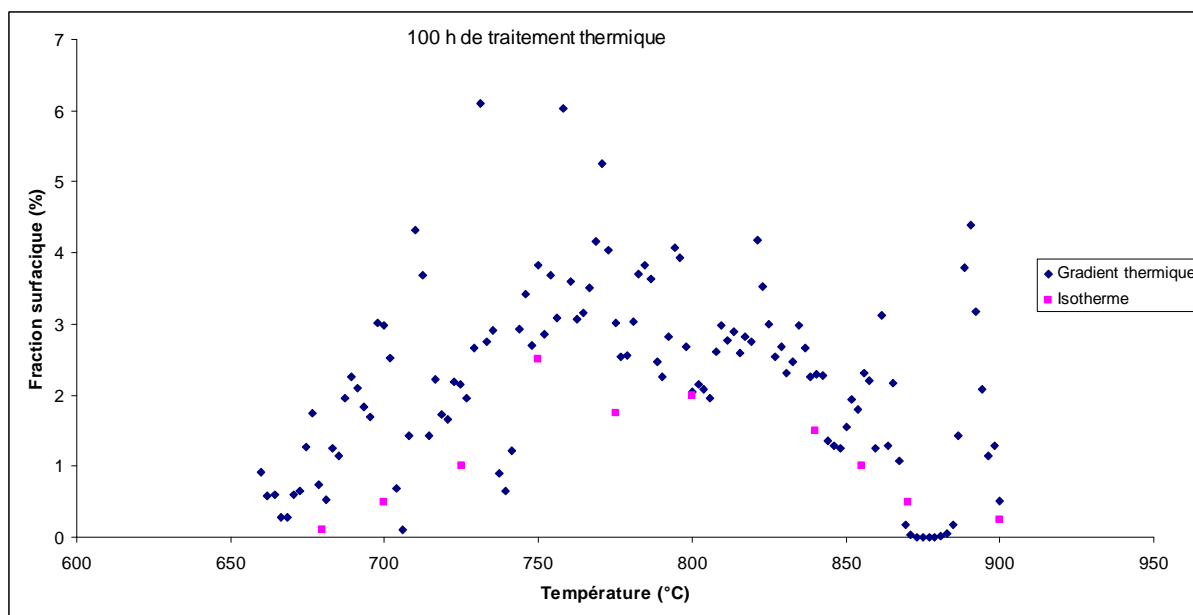


Figure 135 : Comparaison des fractions surfaciques d'apatites issues des expérimentations sous gradient thermique vertical avec celles obtenues suite à un traitement isotherme.

Ces graphiques permettent de remarquer que l'accord entre les fractions d'apatites obtenues en isotherme et sous gradient thermique ne semble pas être aussi bon que dans le cas des verres C. Etant donné qu'aucune différence entre la cristallisation des apatites en isotherme ou en gradient thermique n'a été observée « qualitativement » (cf §3.1b) et qu'il a été constaté que les valeurs de fraction mesurées en isotherme étaient une fonction de la quantité d'interfaces observées sur une mosaïque MEB (nucléation hétérogène), il est probable que ces différences s'expliquent par le caractère hétérogène de la nucléation des apatites dans la fritte de verre de type S. Ainsi, les profils d'évolution de la fraction surfacique dans les verres S ne sont pas simplement des figures décrivant l'évolution de la fraction surfacique des apatites en fonction de la température, mais sont aussi des cartographies des interfaces présentes entre les grains de verre et de la géométrie du montage initial.

Le verre S (sous la forme de fritte) n'est donc probablement pas la meilleure composition de verre pour comparer les données surfaciques issues de l'analyse d'images. On rappelle cependant que le verre S est introduit dans le procédé industriel et est soumise à un gradient thermique sous cette forme (la situation est donc représentative du procédé industriel).

La comparaison entre les fractions surfaciques obtenues en isotherme et dans l'expérimentation réalisée sous gradient thermique horizontal est donnée sur la Figure 136. Les conclusions sont identiques à celles tirées lors de l'analyse des résultats issus des expérimentations réalisées sous gradient thermique vertical.

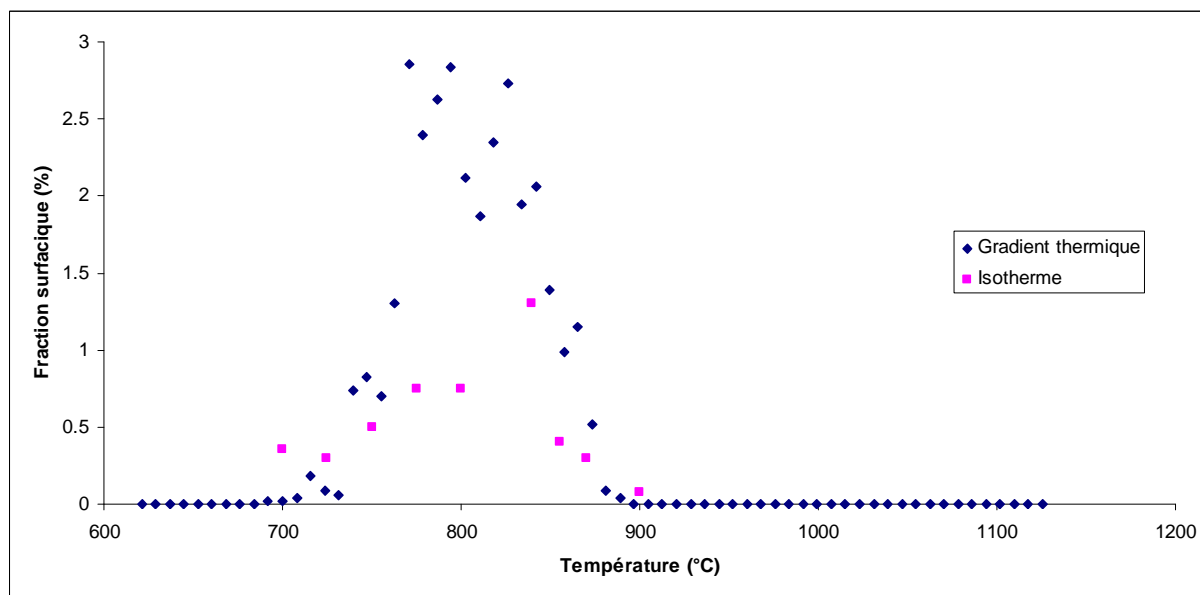


Figure 136 : Evolution de la fraction surfacique d'apatite dans un échantillon de verre S traité pendant 30 h en four à gradient thermique horizontal.

4. Analyses par microsonde de la matrice vitreuse résiduelle

Le fait de soumettre une solution à un gradient thermique peut induire la migration d'éléments chimiques dans des directions préférentielles, certains éléments étant «comme attirés» par le côté froid de l'échantillon, et d'autres par le côté «chaud». Il s'agit de l'effet de thermodiffusion, également appelé « effet Soret » [13][14] (voir chapitre 1 pour plus de détails). Cet effet a été observé dans le domaine de la chimie des solutions et vérifié dans le cadre des travaux de Poinot [15] (toujours dans le cadre de la chimie des solutions). Ce phénomène peut être mis en évidence par une variation de la teneur en un élément donné en fonction de la position dans un échantillon soumis à un gradient thermique (échantillon initialement homogène chimiquement). Dans le domaine de la géologie, ce phénomène est souvent quantifié à l'aide des analyses microsondes [11][16]. Cette méthodologie va être mise en œuvre dans le cadre de cette étude.

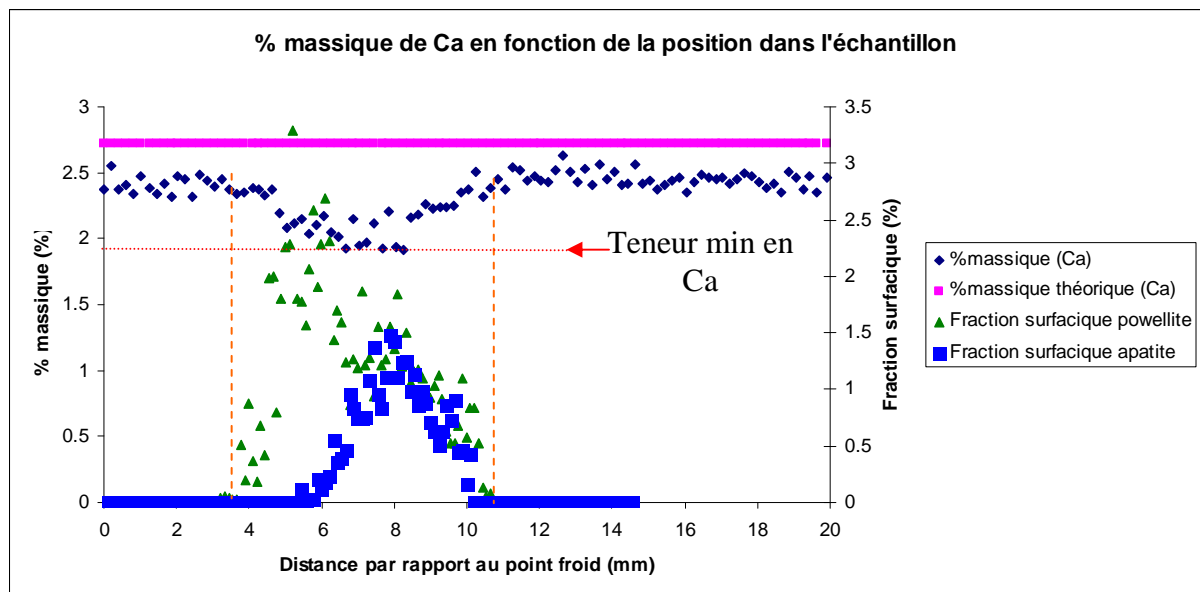
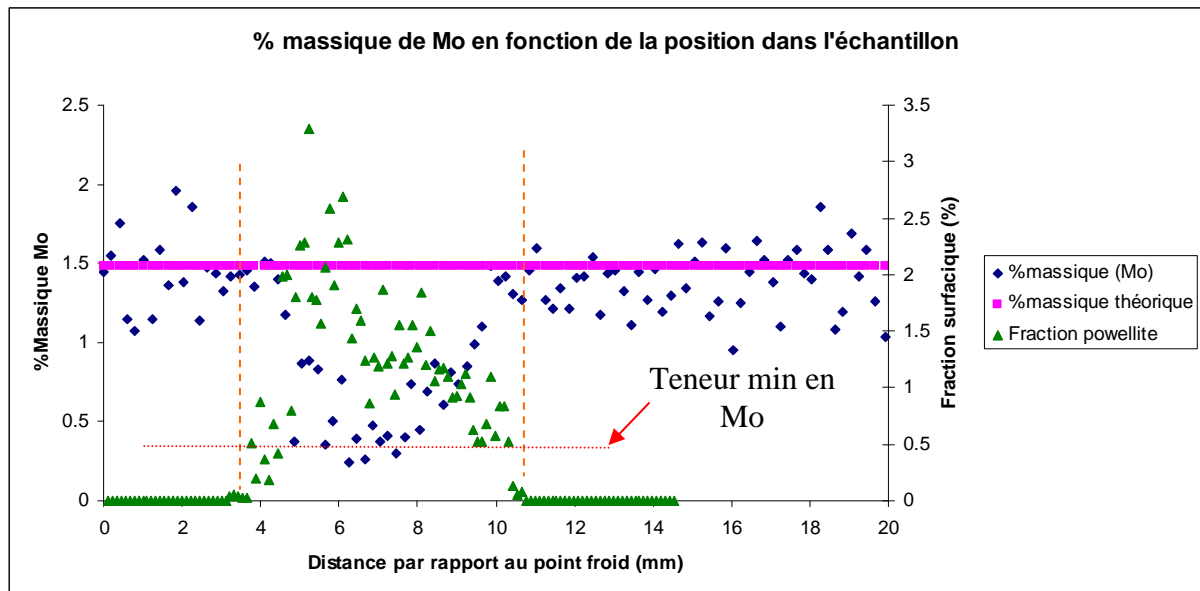
L'objet de cette sous-partie est de déterminer si un tel effet est observé dans nos échantillons de verre soumis à un gradient thermique.

4.1 Verre C

L'étude de l'éventuel effet Soret a été réalisée sur le verre C traité avec le plus fort gradient thermique (configuration « fort gradient thermique »), et qui présente donc la plus fine bande de cristallisation.

L'évolution de la teneur massique de Mo, Ca et Nd est tracée en fonction de la distance par rapport au point froid dans cet échantillon de verre (Figure 137). Ces éléments ont été choisis car ils sont nécessaires à la cristallisation des powellites (de structure type CaMoO_4) et des apatites (de structure type $\text{Ca}_3\text{Nd}_7(\text{PO}_4)(\text{SiO}_4)_5\text{O}_2$). L'évolution de la fraction surfacique de powellite ou d'apatite en fonction de la distance par rapport au point froid est aussi

représentée sur ces graphiques. Les teneurs massiques théoriques en éléments (telles que définies dans la composition nominale du verre) sont représentées par les points violets. L'évolution des données est tracée ici en fonction de la distance par rapport au point froid (et non en fonction de la température). Afin d'avoir quelques points de repères, on pourra cependant garder en tête que le domaine d'existence de la powellite est compris entre 600°C et 900°C, tandis que celui des apatites est compris entre 680 et 855°C.



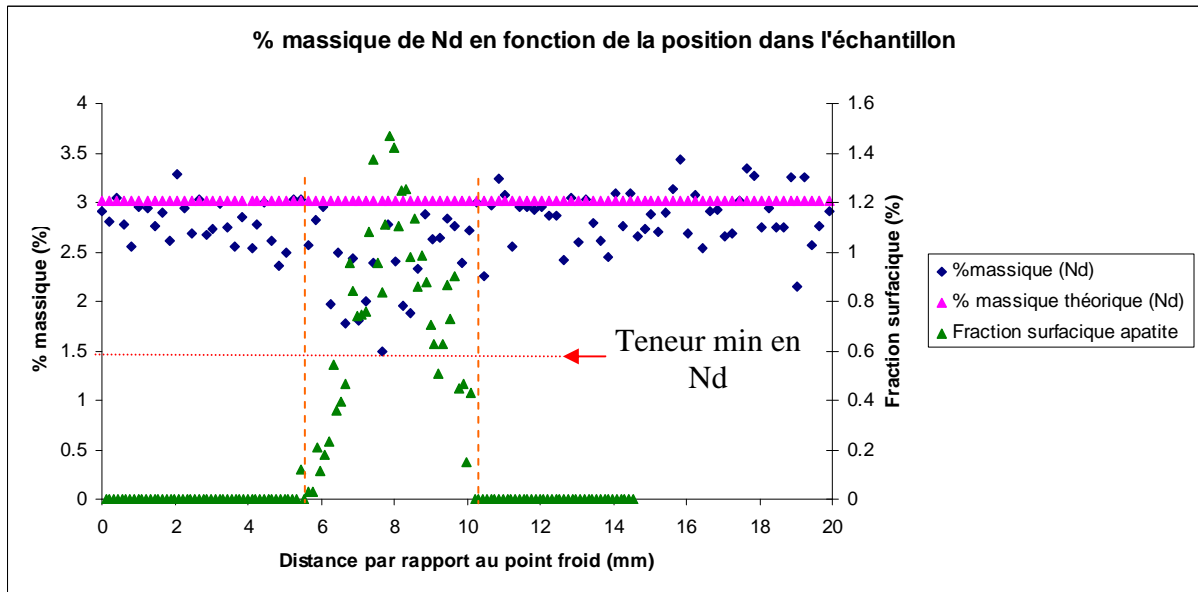


Figure 137 : Evolution de la teneur massique de Mo, Ca et Nd dans la matrice vitreuse, le long du gradient thermique de la configuration « fort gradient thermique » (traitement de 65h).

Les profils d'évolution des teneurs en Mo et Ca mettent clairement en évidence l'appauvrissement de la matrice résiduelle en ces deux éléments dans la zone cristallisée. La largeur de ce domaine d'appauvrissement correspond parfaitement à la largeur de la bande cristallisée, avec un minimum de concentration près du centre du domaine qui correspond au maximum de la fraction surfacique cristallisée. Aucune migration d'éléments constitutifs des cristaux d'une zone non cristallisée vers une zone cristallisée n'est détectée par ces analyses. Le fait que ces domaines d'appauvrissement soient observés semble indiquer que les mouvements de convection du milieu étaient faibles voire nuls (sinon, la composition du verre environnant les cristaux serait la même que celle de l'ensemble de la matrice amorphe).

La matrice de verre résiduelle semble être peu appauvrie en Nd, ce qui semble être cohérent avec le fait que la saturation des apatites ne soit pas atteinte après 65 h de traitement thermique dans les verres C du fait de cinétiques de cristallisation lentes et d'une cristallisation qui est donc faible.

Concernant la powellite, les courbes de croissance (cf chapitre 4) ont montré que le régime de saturation était déjà atteint après 65h. Or, la matrice résiduelle n'est pas complètement appauvrie ni en Ca ni en Mo dans la bande cristallisée. Cela indique que la réaction de cristallisation des powellites dans les verres de type C n'est pas totale (il y a atteinte d'un équilibre chimique), ce qui avait déjà été observé par Orhac [17]. Du fait de l'amplitude relative de l'appauvrissement en Mo et Ca il est probable que l'élément limitant soit le Mo.

La teneur massique de calcium est d'environ 0.2 % environ plus faible que la valeur théorique attendue au sein du verre non cristallisé (il s'agit très certainement d'un problème lié à l'élaboration du verre), mais ce constat ne change absolument rien à nos conclusions (vu que cet appauvrissement est généralisé dans l'ensemble du milieu). La teneur massique des autres éléments est de l'ordre de la valeur théorique attendue au sein du verre.

Dans tous les cas, l'évolution de la teneur massique en éléments au sein du verre ne semble pas être corrélée avec le gradient thermique imposé au verre. En ce sens, aucun effet Soret n'est mis en évidence par les analyses microsondes.

La référence [13] concernant l'effet Soret évoque la lenteur du phénomène (équilibre non atteint après 23 jours dans un milieu aqueux, donc beaucoup moins visqueux que nos milieux). Or, les cinétiques de cristallisation (saturation plus ou moins atteinte après une vingtaine d'heures) sont vraisemblablement beaucoup plus rapides que les effets liés à la thermodiffusion induite par l'éventuel effet Soret. De ce fait, même s'il était présent, l'amplitude du phénomène pourrait être tellement faible qu'il ne serait pas observé dans la pratique pour les durées considérées dans le cadre de nos expérimentations. La prise en compte de ce phénomène fait cependant sens dans les systèmes géologiques où les durées considérées sont souvent très longues (quelques mois à plusieurs centaines d'années).

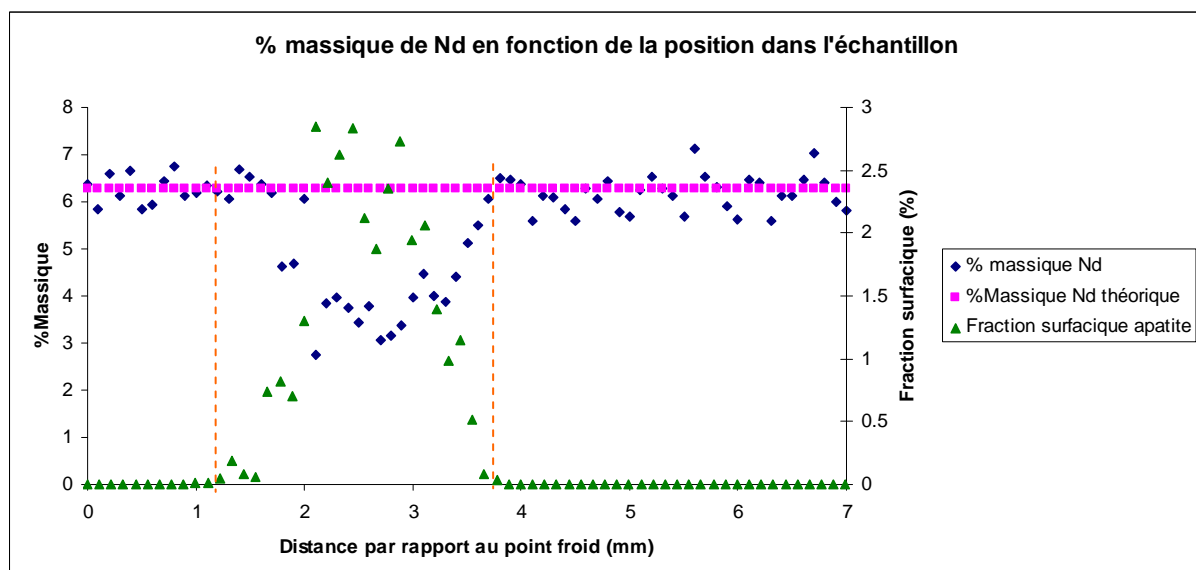
4.2 Verre S

Dans le verre S, deux types de profils sont réalisés :

- Des profils de composition dans la matrice résiduelle de l'échantillon de verre S traité pendant 30 h au sein du gradient thermique horizontal (expérimentation dont l'amplitude du gradient thermique est la plus importante) afin de mettre en évidence (ou non) la présence d'un effet de thermodiffusion.
- Un profil de composition à l'interface entre deux grains de fritte dans l'expérimentation de la Figure 111 (zone basse température). L'objectif de ce profil est de mettre en évidence l'appauvrissement local de la matrice en éléments constitutifs des apatites lié à la cristallisation de ces derniers.

Evolution de la composition de la matrice vitreuse le long du gradient thermique

L'évolution de la teneur massique en Nd et en Ca en fonction de la distance par rapport au point froid, dans le cas du gradient thermique horizontal, est donnée sur la Figure 138.



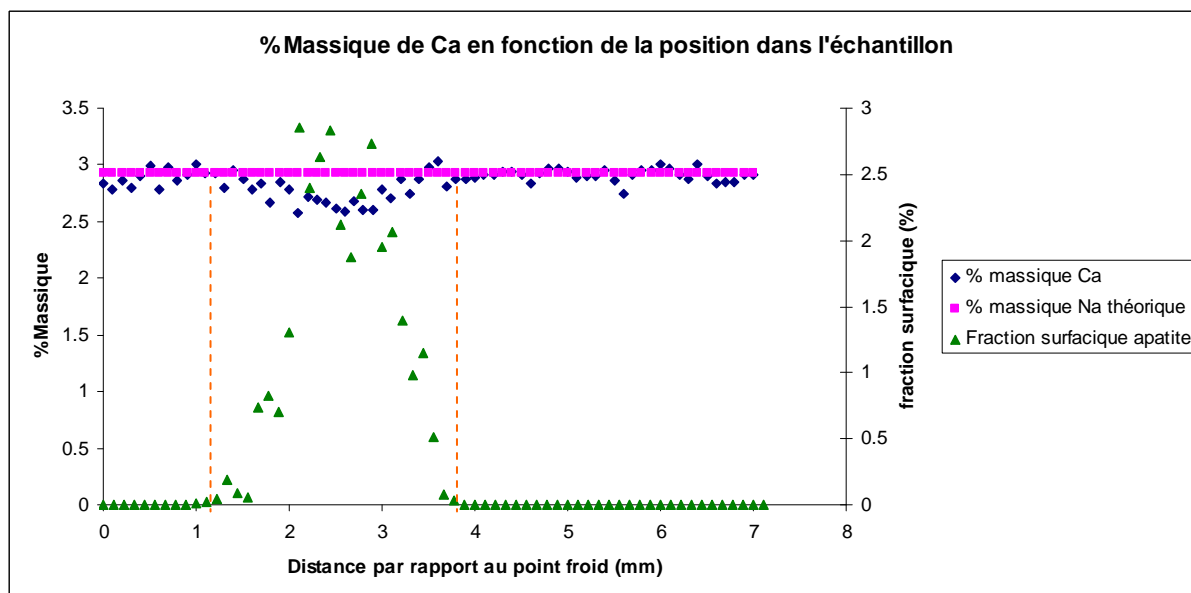


Figure 138 : Evolution de la teneur massique en Nd et Ca en fonction de la distance par rapport au point froid.

Dans le cadre de cette expérimentation, l'appauvrissement de la matrice résiduelle en Nd dans la zone cristallisée est clairement mis en évidence. L'appauvrissement en Ca est aussi observable mais semble être nettement plus limité. La structure de l'apatite est proche de la structure $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dans les verres de type S. De ce fait, rapporté à un appauvrissement de 3 % massique en Nd, l'appauvrissement massique attendu pour le calcium devrait être de 0.2 % massique. Il s'agit bien de l'ordre de grandeur de l'appauvrissement observé en cet élément sur la Figure 138. Les résultats sont donc cohérents. La largeur du domaine appauvri est du même ordre que celui de la bande cristallisée. L'éventuel appauvrissement des domaines non cristallisés en éléments constitutifs des apatites n'est pas observé. Les teneurs mesurées dans les domaines non cristallisés sont celles attendues.

Aucune tendance d'évolution en fonction de la température ne semble être observée pour l'ensemble des éléments du verre. L'effet Soret n'est donc pas mis en évidence.

Evolution de la matrice vitreuse à proximité des interfaces cristallisées

Sur l'échantillon de verre S traité pendant 100 h sur le four de traitement thermique vertical, la teneur massique en éléments de la matrice amorphe a été déterminée selon une ligne de profil (illustrée sur la Figure 139). Cette ligne de profil est réalisée selon une direction perpendiculaire à une interface entre deux grains de fritte de verre (des apatites, silicates de calcium et silicates d'aluminium ont cristallisé à cette interface). Les points ont été réalisés tous les deux micromètres en partant de l'interface pour s'en éloigner.

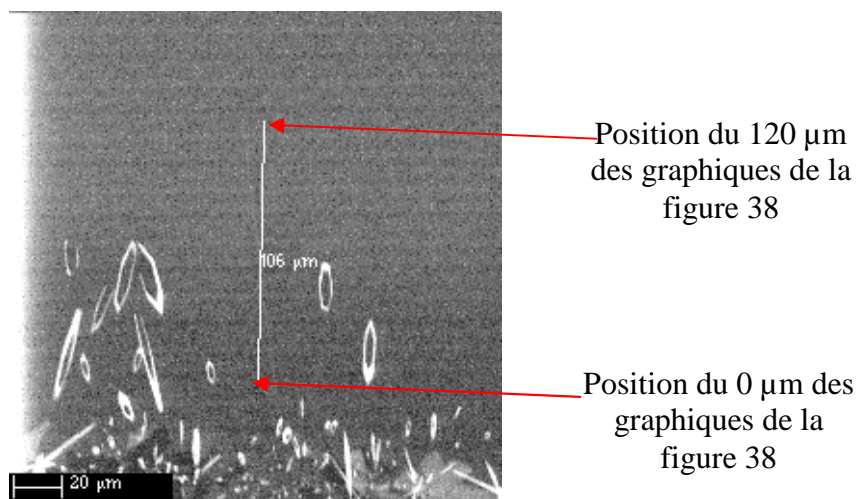
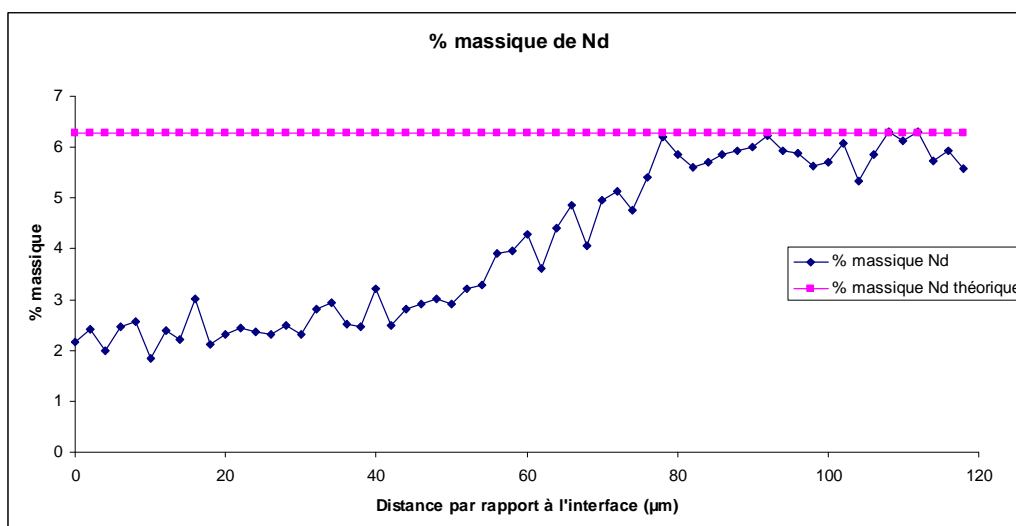


Figure 139 : Illustration de la ligne de profil d'analyse microsonde réalisée à partir d'une interface entre deux grains de verre sur l'échantillon de verre S traité pendant 100 h en four à gradient thermique vertical.

L'évolution des teneurs en Si, Al, Nd et Ca le long de ce profil est représentée sur la Figure 140.



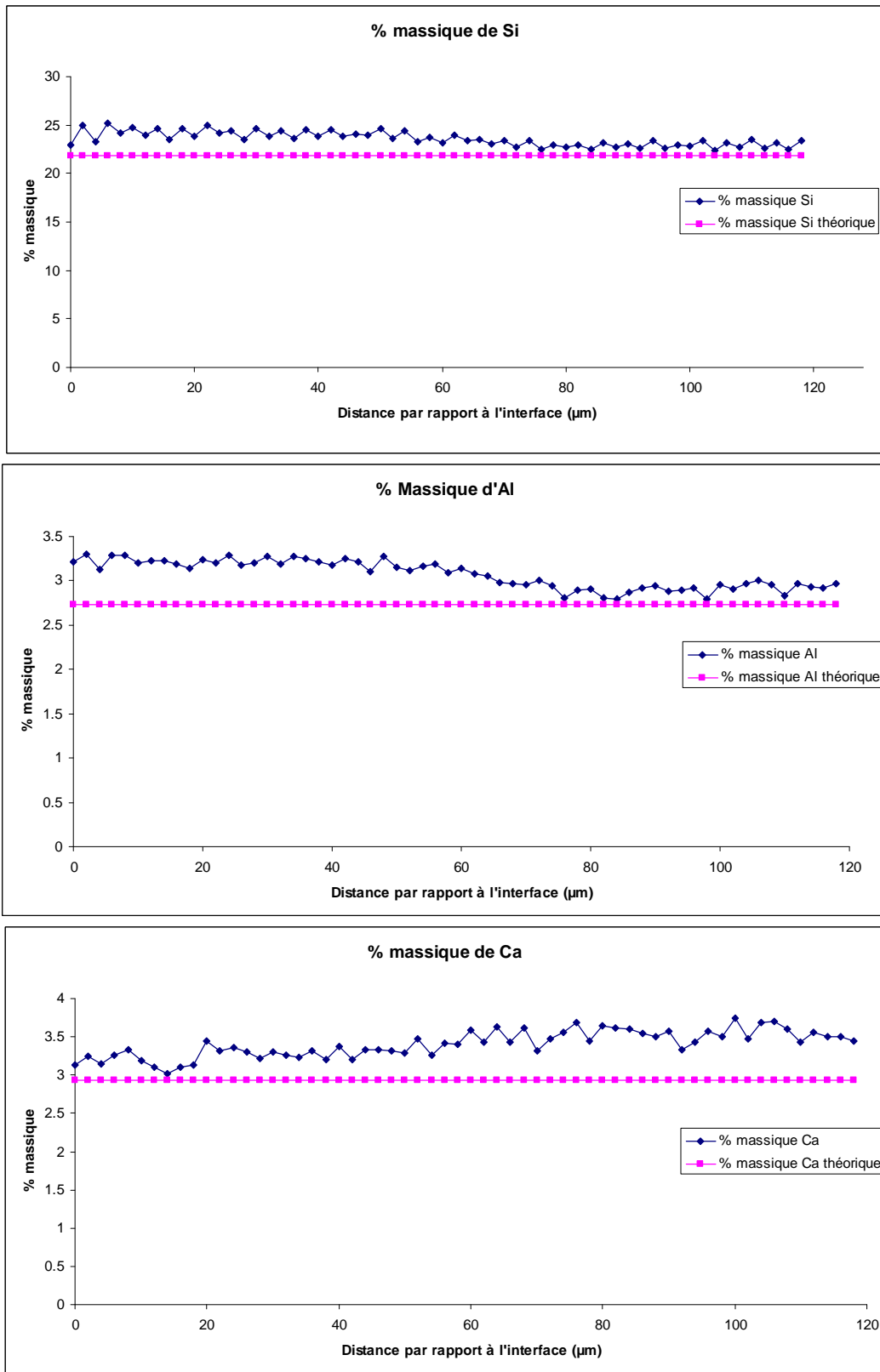


Figure 140 : Evolution des teneurs massiques en Nd, Ca, Al, Si dans la matrice de verre résiduelle le long du profil décrit sur la Figure 139.

Ces graphiques mettent clairement en évidence l'appauvrissement en Nd et Ca de la matrice vitreuse résiduelle, du fait de la cristallisation des apatites à proximité des interfaces. Cette variation de concentration s'étale sur une centaine de µm.

Les teneurs en Si, Ca et Al sont systématiquement plus élevées que les valeurs de la composition spécifiée (on rappelle que ce verre est une fritte commerciale élaborée par un partenaire extérieur mais est utilisée dans la mise en œuvre du procédé industriel). La teneur en Si et Al augmente en périphérie des cristaux tandis que la teneur en Ca diminue à proximité de ces derniers. Cette variation est liée à la cristallisation des apatites qui a un impact sur la composition chimique des verres.

La teneur en Nd n'est pas nulle dans les zones fortement cristallisées, proche des interfaces. Cela indique que, à l'image de la powellite, la réaction de cristallisation des apatites n'est pas totale dans les verres considérée (un équilibre chimique est atteint avant que l'ensemble du Nd ou du Ca ne soit consommé). Le fort appauvrissement de la matrice résiduelle en Nd par rapport à l'appauvrissement en Ca semble indiquer que l'élément limitant est le Nd.

L'évolution de la teneur en Nd en fonction de l'éloignement par rapport à l'interface verre/verre, couplée au fait qu'il a été observé que les apatites croissaient perpendiculairement aux interfaces dans le domaine basse température, permet d'affirmer que les apatites croissent de manière à se diriger vers les zones où la concentration en Nd est élevée. A basse température, la pointe des cristaux d'apatites est proche des zones riches en Nd. Il est donc difficile de savoir si la croissance des apatites est plutôt limitée par la diffusion des espèces chimiques dans le milieu ou par la vitesse d'attachement des unités élémentaires constitutives du cristal à la surface de ce dernier (voir chapitre 6 pour plus d'illustration expérimentale de ce type de croissance).

5. Cristallisation dans un auto-creuset de type industriel

Jusqu'à présent, l'ensemble des expérimentations ont été réalisées sur des verres élaborés et traités thermiquement à l'échelle du laboratoire. L'étude ayant pour but de décrire la formation et l'évolution de la microstructure des auto-creusets de type industriel. Il était donc important de valider la démarche mise en œuvre par des analyses réalisées sur des échantillons d'auto-creusets issus d'un creuset froid industriel.

Etant donné qu'il n'était pas envisageable de prélever directement des échantillons à partir du creuset froid industriel de La Hague (pour des raisons évidentes de radioprotection), les analyses ont été réalisées sur des échantillons issus du Prototype Evolutif de Vitrification (PEV) présent sur le site de Marcoule. Il s'agit d'un prototype, à l'échelle 1 et en inactif, du procédé de creuset froid présent à La Hague.

5.1 Conditions de l'essai et zones de prélèvement

A l'issue d'un essai spécifique de 65 h sur le PEV, la chauffe a été arrêtée. Le creuset contenait alors 200 kg de verre (cette masse incluant les parties correspondant à l'auto-creuset). Cette masse de verre a été extraite puis mise en résine (en un seul bloc). Des tranches de quelques cm d'épaisseur ont été découpées à l'aide d'une scie circulaire. L'essai, l'extraction du bloc de verre et son traitement ultérieur ont été pilotés par E. Sauvage et M. Neyret, ingénieurs au centre du CEA de Marcoule.

Des échantillons d'auto-creuset ont été prélevés sur une des tranches centrales de ce bloc de verre (voir Figure 141), en vue de leur analyse à l'aide de la méthodologie basée sur le traitement d'images développée dans le cadre de ce travail. Les résultats issus des échantillons industriels sont ensuite comparés aux données obtenues en isotherme à l'échelle du laboratoire.

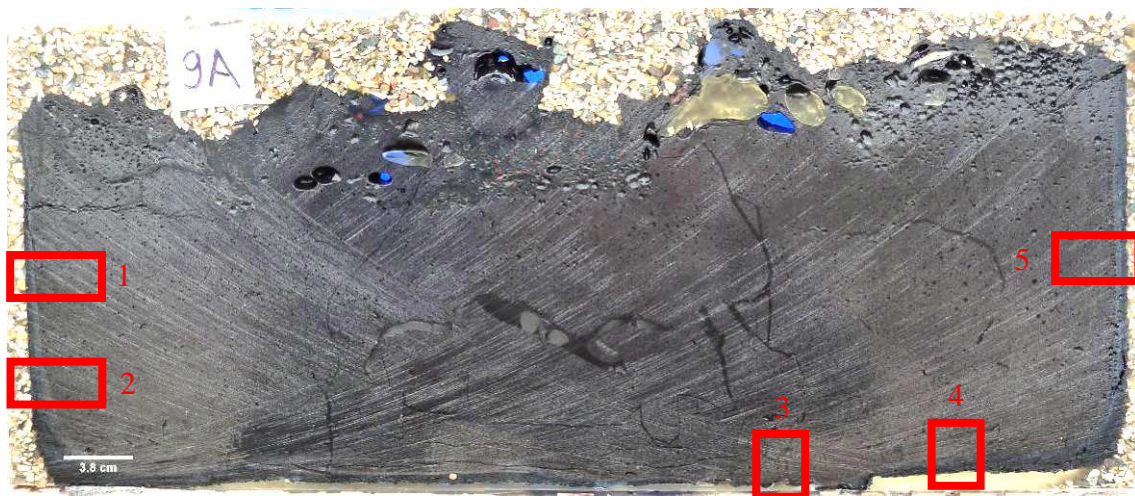


Figure 141 : Tranche de verre issu de l'essai sur PEV de 65 h (les rectangles rouges correspondent aux échantillons d'auto-creuset prélevés).

Visuellement, il a été possible d’observer, sur chaque tranche de verre, en partant de l’extérieur vers l’intérieur du bloc :

- Une fine couche de verre bleuté (quelques millimètres à quelques centimètres) longeant les parois et la sole du creuset, correspondant à une composition de Verre S.
- Une bande laiteuse (correspondant à la bande cristallisée), suivant la première couche bleutée.
- Un verre sombre de type obsidienne, correspondant à une composition de verre C, et constituant le volume du bloc, au-delà des couches bleutées et laiteuses.

La fritte de type S a été utilisée dans la procédure de démarrage du creuset froid industriel et n’est pas radioactive à l’origine. Le verre C simule un verre élaboré via le procédé de calcination (d’une solution de produits de fissions) – vitrification. Il simule donc un verre radioactif complet.

Les zones d’auto-creuset numérotées de 1 à 5 de la Figure 141 ont été prélevées en vue d’être analysées à l’aide de la méthode basée sur le traitement d’images.

5.2 Etude qualitative de la cristallisation

De manière générale, en partant du point froid des échantillons pour se diriger vers le point chaud, une première zone de verre sans platinoïdes et homogène est traversée. Puis, des cristaux d’apatites commencent à apparaître (sans amas de platinoïdes). Ensuite, une zone de verre dans laquelle des amas de platinoïdes, des apatites et éventuellement des powellites est atteinte. Enfin, le verre ne présente plus de cristallisation et seuls les amas de platinoïdes sont trouvés. Cette situation est schématisée sur la Figure 142.

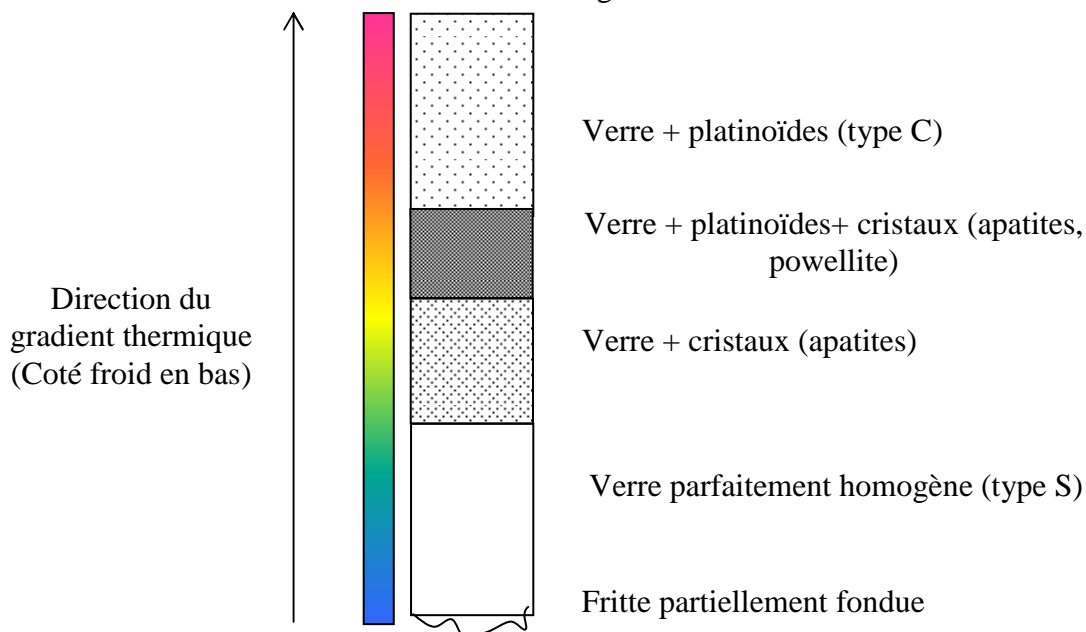


Figure 142 : Enchainement des strates dans les auto-creusets prélevés sur pilote industriel après refroidissement.

L'observation des mosaïques d'images MEB mettent en évidence le fait que les morphologies des cristaux (powellite et apatite) et leurs tailles sont similaires à celles obtenues à l'issue des expérimentations à l'échelle du laboratoire (isothermes ou gradient thermique). Une illustration de ces morphologies est donnée sur la Figure 143.

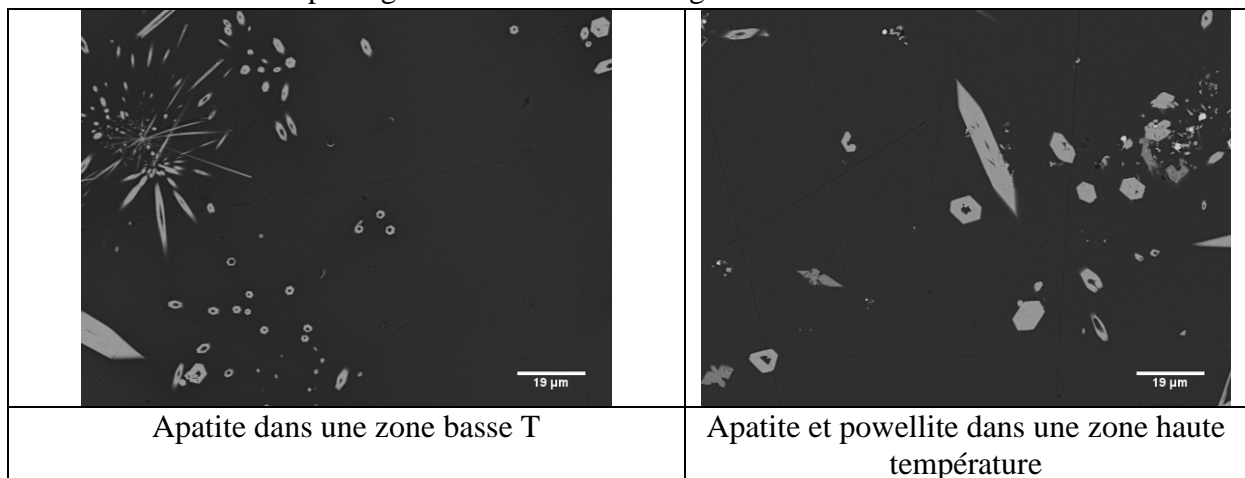


Figure 143 : Morphologies des apatites et des powellites dans les échantillons issus de l'essai sur PEV.

Remarque : Les powellites ne sont trouvées que sous leur forme haute température. Cette situation est liée au fait que ces cristaux ne cristallisent que dans la composition de type C, et que cette composition ne se retrouve que dans le domaine des températures élevées.

Etant donné que les platinoïdes sont caractéristiques du verre C, la présence ou non des platinoïdes permet de savoir rapidement si la composition du verre est plutôt celle d'un verre C ou celle d'un verre de type S. Les platinoïdes sont donc un traceur permettant de savoir quelle est l'épaisseur de verre nucléaire se retrouvant piégée dans l'auto-creuset. La bande blanche (révélatrice de la présence de cristaux) permet de localiser la zone de l'auto-creuset comprise entre 600 et 900°C environ.

Dans la plupart des cas, la cristallisation est principalement trouvée dans des zones ne contenant pas de platinoïdes, c'est-à-dire dans le verre S (qui, rappelons-le, ne contient pas de radionucléides, dans notre essai inactif comme dans une vitrification industrielle réelle). Le risque de concentrer des radioéléments dans l'auto-creuset à cause de la cristallisation est donc faible.

L'épaisseur de la bande cristallisée varie en fonction de la zone de prélèvement. L'histoire thermique de chaque zone est donc différente. Sur la base de ce constat, il semble difficile d'envisager une modélisation globale des phénomènes de cristallisation dans le système industriel sans avoir au préalable une bonne connaissance de la thermique locale du procédé.

Les variations d'épaisseur des bandes cristallisées (et donc les variations de l'amplitude du gradient thermique) sont données sur le Tableau 22.

	Expérimentation	Épaisseur de la bande cristallisée (mm)	Amplitude relative du gradient
Expérimentations Laboratoire	Type C_ »fort gradient thermique »	7	++
	Type C_ »gradient thermique intermédiaire	13	+
	Type C_faible gradient thermique	24	-
	Type S_65h_ gradient thermique intermédiaire	14	+
	Type S_100h_ gradient thermique intermédiaire	13	+
	Type S_horizontal_30h	3	+++
Essai PEV	Zone 1	4	+++
	Zone 2	12	+
	Zone 3	2	+++
	Zone 4	6	++
	Zone 5	5	++

Tableau 22 : Épaisseur des bandes cristallisées et amplitude relative des gradients thermiques associés.

Ce tableau permet de constater que les amplitudes des gradients thermiques obtenus à l'échelle du laboratoire sont comparables à celles obtenues au sein du creuset industriel dans les cas des expérimentations réalisées sur le four à gradient thermique vertical (gradients thermiques « forts » et « intermédiaires »), et sur le montage permettant de traiter les verres sous gradient thermique horizontal. Le gradient thermique obtenu lorsque la sole est basse (« faible » gradient thermique) sur le four à gradient thermique vertical est cependant trop faible pour être représentatif de la situation trouvée au sein du creuset froid industriel.

5.3 Quantification de la cristallisation et comparaison avec les données isothermes

L'évolution de la fraction surfacique de powellite et des apatites dans les échantillons issus de l'essai PEV est tracée en fonction de la température (la température est déterminée à l'aide de la méthode décrite au paragraphe 3.3 de ce chapitre, en se basant sur le profil d'évolution des apatites, seule phase commune entre les deux compositions de verre). Pour chaque point (correspondant à une ligne d'image située à une distance donnée du point froid de l'échantillon), l'observation (1) ou non (0) de platinoïdes est indiquée sur l'axe secondaire du graphique. Il s'agit d'une indication permettant de savoir si la composition du verre sur chaque isotherme est de type « verre S » (pas de platinoïdes) ou « verre C », voire mélange « verre S + verre C » (présence de platinoïdes). Les données de la zone 1, 2 et 4 sont présentées dans le cadre de cette thèse. Les zones 1 et 2 correspondent à des prélèvements réalisés sur les parois du four, tandis que la zone 4 correspond à la sole du four. Des résultats similaires ont été obtenus sur les échantillons issus des zones 3 et 5.

Pour commencer, la fraction surfacique de ces trois zones est présentée sur la Figure 144.

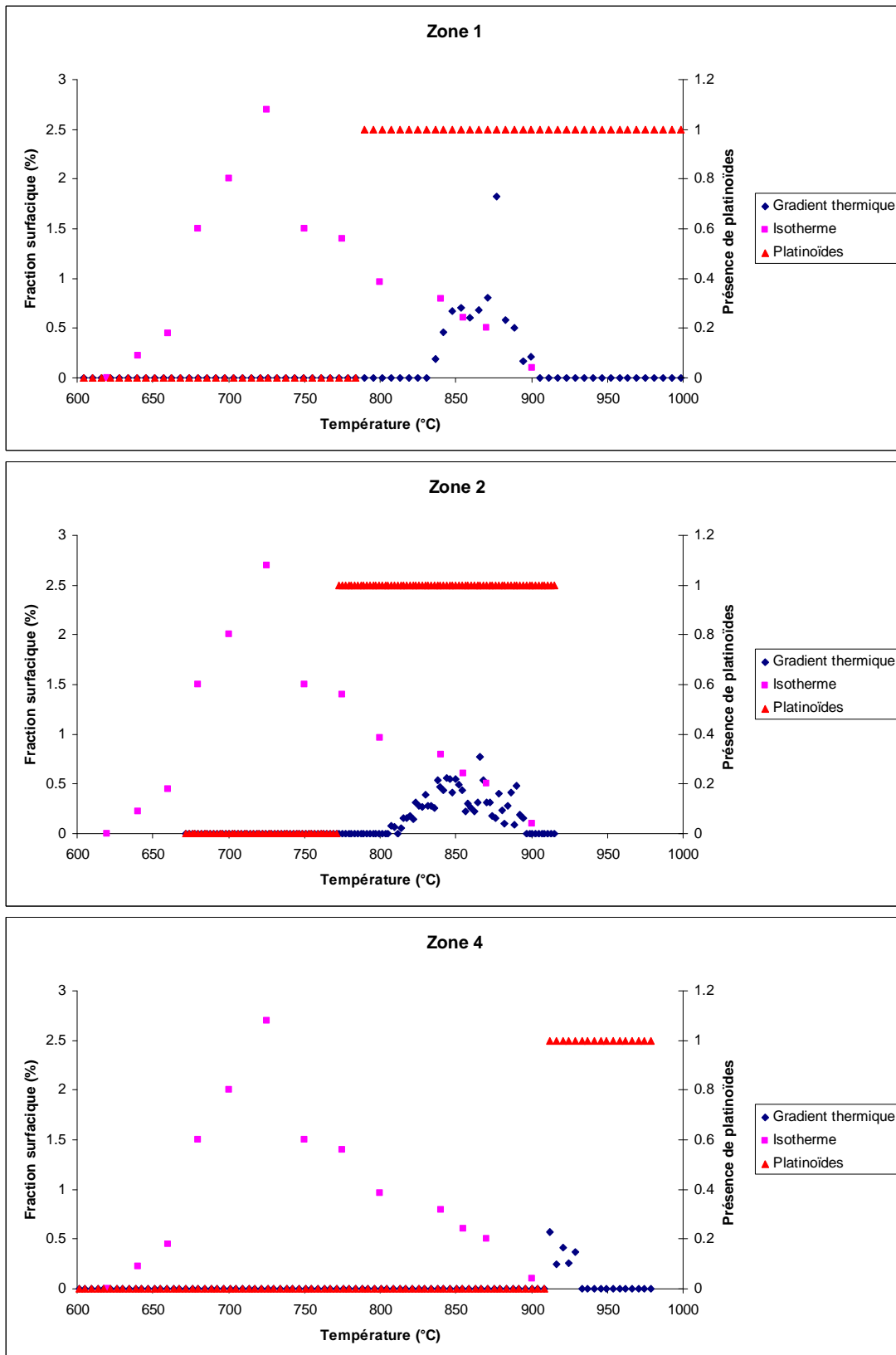


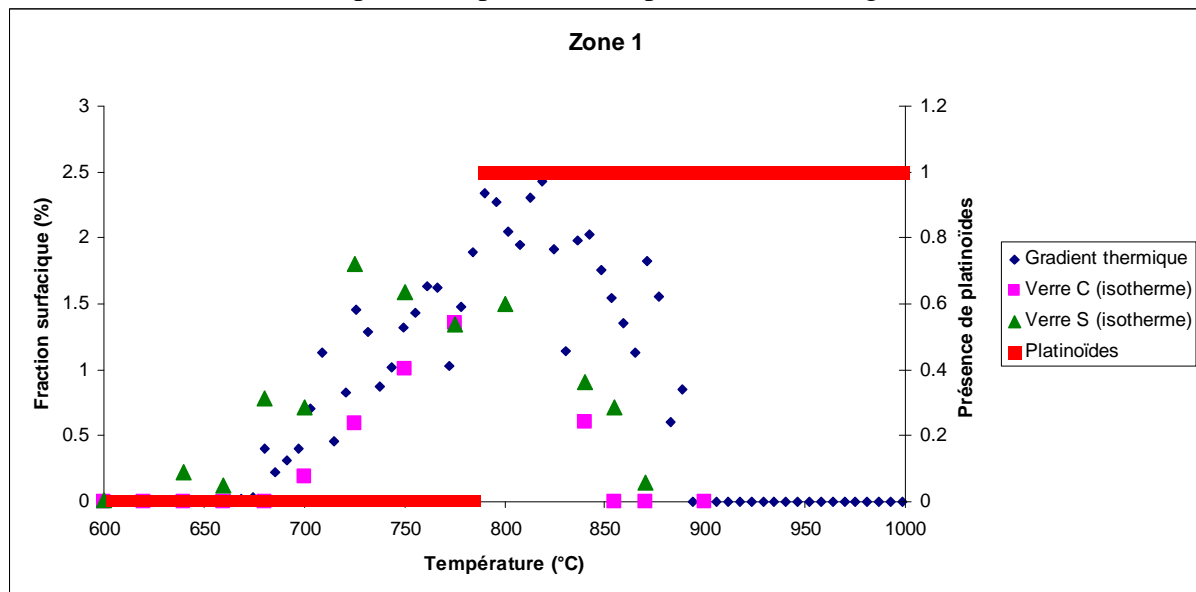
Figure 144 : Evolution de la fraction surfacique de powellite en fonction de la température dans trois zones de l'essai PEV. Zones 1 et 2 : virole (paroi), zone 4 : sole (fond du four).

Les powellites ne cristallisent pas dans les zones où il n'y a pas de platinoïdes (ce qui est logique puisque le verre S ne contient pas de molybdène, nécessaire à la formation de powellite).

Dans la zone contenant des platinoïdes, on remarque que la powellite ne cristallise que dans une petite partie du domaine thermique dans lequel on l'attendait d'après les résultats obtenus en isotherme. Cette situation est attribuée à l'établissement d'une zone de mélange à l'interface entre les deux compositions de verre S et C (communication privée avec H. Nonnet basée sur des analyses quantitatives par EDS). La composition du verre étant différente de celle des verres C dans cette zone (vraisemblablement appauvrie en Mo et enrichie en Nd, pour une composition en Ca quasiment inchangée), les cinétiques de cristallisation de la powellite pourraient être altérées (cristallisation des apatites favorisées au détriment des cristaux de powellite). Pour les zones 1 et 2, dans les domaines de cristallisation de la powellite, l'ordre de grandeur de la fraction de cette phase semble correspondre à celle obtenue en isotherme. Pour la zone 4, l'intégralité du domaine de cristallisation de la powellite semble être située dans la portion de verre de type S, la cristallisation des powellites est donc limitée.

La fraction surfacique de powellite des échantillons issus des essais PEV semble bien correspondre aux valeurs obtenues à l'échelle du laboratoire en isotherme, excepté dans la zone de mélange de verres C/S (une modification de la composition conduit à une modification des mécanismes de cristallisation).

Le même travail est réalisé pour les apatites et est présenté sur la Figure 145.



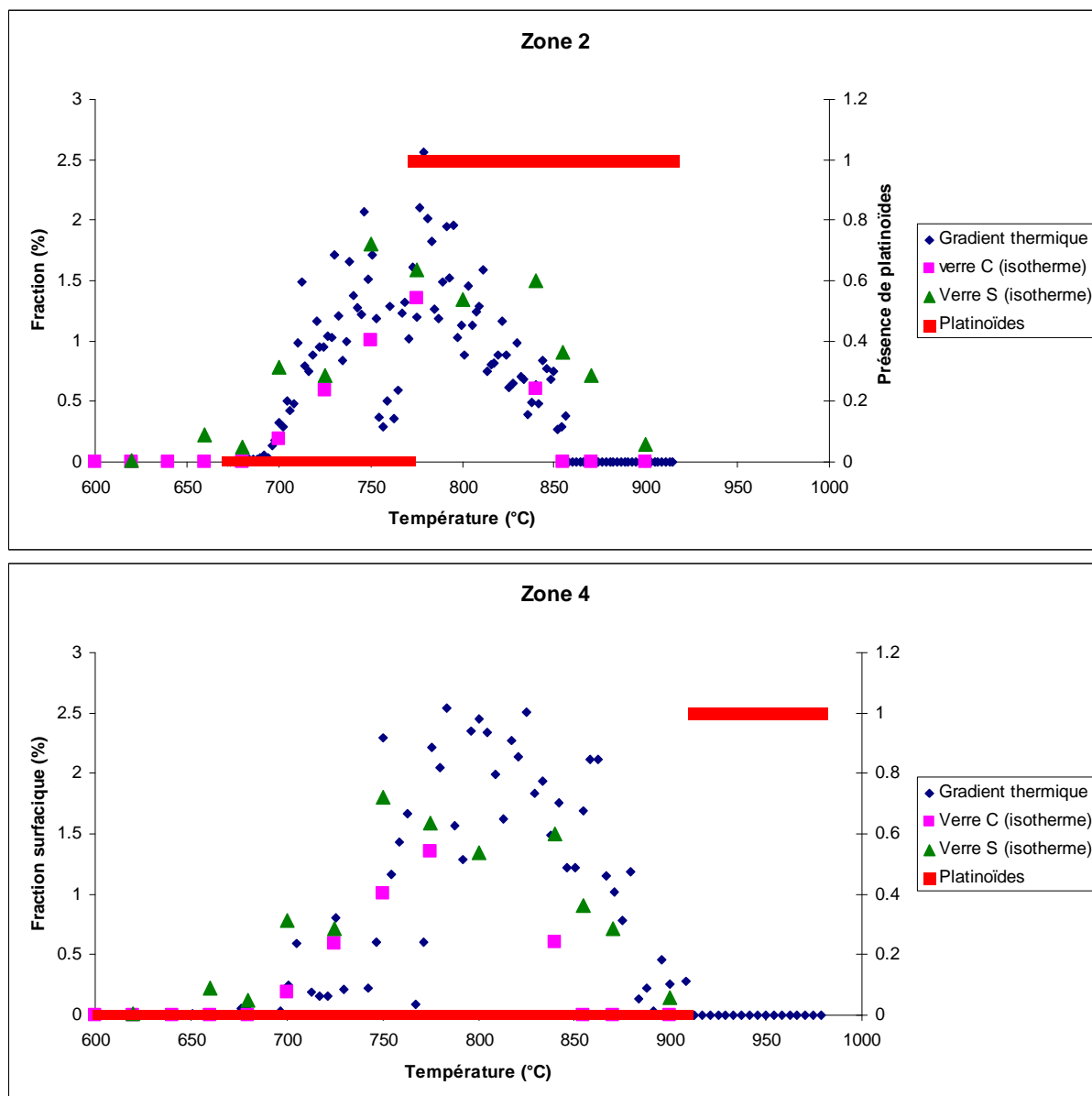


Figure 145 : Evolution de la fraction surfacique des apatites en fonction de la température dans trois zones de l'essai PEV. Zones 1 et 2 : virole (paroi), zone 4 : sole (fond du four).

Ces graphiques mettent en évidence le bon accord entre les données isothermes (provenant des verres C ou du verre S) concernant la fraction cristallisée d'apatites et celles obtenues lors de l'analyse des échantillons issus de l'essai PEV pour les domaines de température correspondant aux verres S ou C. La teneur cristallisée obtenue dans la zone 1 semble être légèrement plus importante que celles obtenues en isotherme dans la zone de mélange C/S. Cela pourrait être lié au fait que la composition du verre dans cette zone n'est ni tout à fait celle du verre C, ni tout à fait celle du verre S, ce qui modifierait les cinétiques de cristallisation des apatites. Vu que cette zone est probablement enrichie en Nd et appauvrie en Mo (apport de Nd par la fritte et dilution du Mo dans cette dernière) il n'y a rien d'étonnant à ce que la cristallisation des apatites soit un peu plus élevée que celle attendue.

Dans la zone 4 (correspondant à la sole du four), l'essentiel de l'auto-creuset est constitué de verre de type S. Les grandeurs mesurées sont donc à la fois une fonction de la thermique du four dans un endroit donné (amplitude du gradient thermique) et de la composition de verre

dans ce gradient (impact de l'agitation et des phénomènes liés à la gravité). Une modélisation de la cristallisation du four doit donc impérativement être couplée avec une modélisation thermohydraulique du creuset.

Globalement, les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire sont bien représentatifs de ceux obtenus à l'échelle du procédé industriel, excepté dans la zone de mélange S/C. Il serait probablement nécessaire d'étudier les cinétiques de cristallisation de mélanges de verre de type S/C afin d'affiner les résultats. Le fait que l'amplitude du gradient thermique varie en fonction de la zone de prélèvement des auto-creusets industriels justifie le fait d'effectuer des expérimentations à l'échelle du laboratoire pour différentes amplitudes de gradient thermique.

Conclusion

Des verres de types C et S ont été traités sous différentes amplitudes et géométries de gradients thermiques. Les échantillons ainsi obtenus présentent des bandes cristallisées dont l'épaisseur varie en fonction de l'amplitude du gradient thermique. Plus l'amplitude du gradient thermique est élevée, plus la bande est fine.

La nature des cristaux obtenus (powellite, apatite) est identique à celle des cristaux issus des expérimentations réalisées en isotherme. Leur morphologie est identique et, contrairement à ce que l'étude bibliographique pouvait laisser envisager, aucune cristallisation dans une direction préférentielle induite par le gradient thermique n'est observée. De même, contrairement à ce qui a parfois été observé dans la littérature, aucune diffusion chimique induite par le gradient thermique n'a été mise en évidence. Enfin, la taille des cristaux est du même ordre de grandeur en conditions isothermes ou en conditions de gradient thermique. L'analyse qualitative des images MEB permet donc de conclure que, qualitativement, aucun impact du gradient thermique n'est observé sur la cristallisation des deux verres au cœur de cette étude (verre S et verre C).

La cristallisation des échantillons exposés à un gradient thermique est quantifiée à l'aide de la méthode basée sur l'analyse d'images MEB, puis ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en isotherme. Un excellent accord entre résultats issus des expérimentations sous gradient thermique et en isotherme est trouvé pour les verres C. Dans les verres S, la fraction surfacique d'apatites semble être systématiquement un peu plus élevée sous gradient thermique par rapport aux données isothermes. Cette situation est probablement liée au caractère hétérogène de la nucléation des apatites dans cette composition de verre, conduisant à l'obtention de résultats bruités en isotherme comme en gradient thermique. Aucun impact du gradient thermique sur la cristallisation des verres C ou S n'a donc été mis en évidence. La température au sein des échantillons traités sous gradient thermique a été déterminée à l'aide d'une hypothèse (pas d'impact du gradient thermique sur le domaine thermique de cristallisation) dont la validité reste à vérifier.

Les analyses des mosaïques MEB mettent en évidence un agencement en strates de la microstructure des auto-creusets issus de l'essai à l'échelle 1. Les zones les plus froides des échantillons correspondent à une composition de verre proche de celle du verre S (mises en évidence par l'absence de platinoïdes sur les images), tandis que les zones chaudes correspondent à la composition des verres C (indiquées par la présence de platinoïdes sur les images). La proportion relative des deux types de verre varie en fonction de la position dans le four, situation attribuable à la complexité de l'agitation du bain de verre (mécanique et bullage) au sein du four. De plus, la variation de l'épaisseur de la bande cristallisée permet de constater une variation de l'amplitude du gradient thermique en fonction de la position au sein du four.

La quantification de la cristallisation à l'aide de la méthode basée sur l'analyse d'images montre que les données acquises en isotherme au laboratoire décrivent bien l'évolution de la cristallisation dans les domaines correspondant soit au verre S, soit au verre C, mais que de légers écarts apparaissent dans une zone correspondant au mélange entre les deux compositions, et dans laquelle les cinétiques de cristallisation sont modifiées.

Ces résultats permettent donc de démontrer la pertinence de la méthodologie consistant à travailler à l'échelle du laboratoire en isotherme ou en gradient thermique semble donc pertinente.

L'hypothèse concernant le domaine de cristallisation des phases sous gradient thermique (pas d'impact du gradient sur le domaine de cristallisation) reste à être vérifiée de manière expérimentale¹⁸. Malgré tout, les montages de traitement du verre sous gradient thermique (vertical ou horizontal), couplé à la méthode basée sur l'analyse d'images, apparaissent comme de puissants outils qui permettent de quantifier la cristallisation dans un verre donné, dans l'ensemble de son domaine de cristallisation et en une seule expérimentation (gain de temps conséquent comparé au temps nécessaire pour les nombreux traitements isothermes à réaliser si l'on souhaite caractériser la cristallisation sur l'ensemble des températures). Dans ce cas, un gradient thermique dont l'amplitude est importante permet de limiter les effets d'interfaces entre les morceaux de verre (une fine bande de cristallisation traverse moins d'interface qu'une large bande). Il est donc préférable de travailler avec un fort gradient thermique.

¹⁸ Une méthode envisagée consiste, dans le four à gradient thermique horizontal, à ajouter des thermocouples permettant de mesurer la température en-dessous 850°C, dans le domaine où le verre est très visqueux. Pour plus de précision, des mesures basées sur le rayonnement infrarouge pourraient également être envisagées.

Bibliographie

- [1] R. M. Latipov, The origin of marginal compositional reversals in Basic-Ultrabasic Sills and layered intrusions by Soret Fractionation, *Journal of Petrology* 44 (2003) 1579-1618
- [2] T. Advocat, J-L, Dussossoy, V. Petitjean, Vitrification des déchets radioactifs, *Techniques de l'ingénieur bn3664* (2008) 1-24
- [3] Y. Ochi, T. Meguro, K. Kakegawa, Orientated crystallization of fresnoite glass-ceramics by using a thermal gradient, *Journal of the European ceramic Society* 26 (2006) 627-630
- [4] K. R. Schwindinger, A. T. Anderson Jr., Synneusis of Kilauea Iki Olivines, *Contributions to mineralogy and petrology* 103 (1989) 187-198
- [5] R. P. Lyons, C. A. Scholz, M. R. buoniconti, M. R. Martin, Late quaternary stratigraphic analysis of the lake Malawi rift, east Africa: An integration of drill-core and seismic-reflection data, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 303 (2011) 20-37
- [6] P. Hrma, Crystallization during processing of nuclear waste glass, *Journal of Non crystalline solids* 356 (2010) 3019-3025
- [7] M. Avrami, Kinetics of phase change I General theory, *Journal of chemical Physics* 7 (1939) 11.3-1112
- [8] V. M Fokin, E. D Zanotto, N. S Yuritsyn, J. W. Schmelzer, Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006), 2681-2714
- [9] Touloukian, Y. S, .Thermophysical Properties of Matter: The TPRC Data Series; a Comprehensive Compilation of Data Volume 2: Thermal conductivity, Nonmetallics Solids,. Ed. Y. S. Touloukian. New York: IFI/Plenum, 1970. [ISBN 0306670208](#)
- [10] E. Sauvage, Modélisation numérique thermo-hydrodynamique et inductive d'une fonte verrière élaborée en creusetfroid inductif, thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble (2009)
- [11] F. Faure, N. Arndt, G. Libourel, Formation of spinifex texture in komatiites: an experimental study, *Journal of Petrology* 47 (2008) 1591-1610
- [12] D. L. Hamilton, Nephelines as temperature indicators, *The journal of geology* 69 (1961) 321-329
- [13] C. Soret, Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes, *Annales de chimie et de physique* 22 (1881) 293-297
- [14] J. Chipman, The soret effect, *Journal of the American chemical society* 48 (1926) 2577-2589
- [15] C. Poinssot, Interactions Solide/solution et transferts de matière dans un gradient de température; application au confinement des déchets nucléaires de haute-activité. Thèse de l'université pierre et marie curie (1997)
- [16] R. M. Latypov, The origin of marginal compositional reversals in basic-ultrabasic sills and layered intrusions by soret fractionation, *Journal of petrology* 44 (2003) 1579-1618
- [17] X. Orhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. Thèse de doctorat de l'université Montpellier II (1999)

Chapitre 6 :

Etude de la cristallisation par microtomographie in et ex situ

Chapitre 6 :	250
Etude de la cristallisation par microtomographie in et ex situ	250
Introduction	252
1. Méthode expérimentale	253
1.1 Principe de la reconstruction de formes 3D à partir d'images 2D	253
1.2 Microtomographie X à l'ESRF (ligne ID19)	254
1.3 Expérimentations réalisées.....	255
2. Résultats	257
2.1 Etude in situ de la cristallisation par microtomographie.....	257
2.2 Etude des verres S et C cristallisés par microtomographie ex situ	269
2.3 Quantification du volume occupé par les phases cristallisées	273
2.4 Discussion concernant la représentativité de l'étude de surfaces par rapport au volume de verre	278
2.5 Les données surfaciques de cette thèse sont-elles transposables au volume ?.....	279
Conclusion	281
Bibliographie	283
Conclusion générale	284

Introduction

Les données quantitatives acquises dans le cadre des deux chapitres précédents sont issues de l'analyse de surfaces planes, ne donnant qu'une information bidimensionnelle sur la cristallisation dans les verres. Une telle approche pouvait être tout à fait représentative d'une information tridimensionnelle dans le cas où la répartition des cristaux est isotrope au sein du matériau (présence de tous les types de section de cristaux sur chaque surface étudiée). Par exemple, dans le cas des verres de type C. Mais cette approche est une approximation des données 3D dans le cas où la croissance cristalline est anisotrope (tant en termes de répartition que d'anisotropie de croissance), comme dans le cas du verre S.

Afin de proposer des éléments de réponse sur la comparaison de données 2D et 3D, il a été décidé d'utiliser la microtomographie. Cette technique permet d'acquérir des images dans le volume d'un échantillon massif et de représenter un contraste de phase (contraste représentatif de la cristallisation dans le cas des verres C et S).

Ainsi, dans un premier temps, le principe de la reconstruction d'images en 3D à partir d'images en 2D sera expliqué. Ensuite, le principe de la microtomographie X (dont la technique a été mise en œuvre au synchrotron ESRF de Grenoble, sur la ligne ID19, en collaboration avec St-Gobain Recherche) sera présenté. Puis, les résultats expérimentaux seront exposés, dans deux types de configurations expérimentales :

- Pour commencer, des expérimentations in situ sur un verre C et sur des verres simplifiés ont été réalisées,
- Ensuite, des expérimentations ex situ sur des verres de types S et C, ayant subi un pré-traitement de cristallisation (89 h à 700°C).

Ces données seront ensuite exploitées et comparées avec les données d'analyse d'images acquises à partir de surfaces. L'objectif de cette démarche est d'estimer la fiabilité des mesures réalisées à partir de la prise en compte de surfaces de verre au sein des chapitres 4 et 5 de cette étude.

Note au lecteur : Les barres d'échelles représentées sur les volumes ne sont que des ordres de grandeurs du fait des problèmes de projections et de perspective.

1. Méthode expérimentale

Le but de cette partie est de présenter le principe de la méthode de reconstruction d'images 3D à partir d'images 2D, d'expliquer le principe de fonctionnement de la microtomographie et d'en présenter le montage expérimental.

1.1 Principe de la reconstruction de formes 3D à partir d'images 2D

Le principe de la reconstruction de formes 3D à partir d'images 2D consiste à découper un échantillon en tranches d'épaisseur contrôlée, puis à prendre des images (en deux dimensions) successives. Ensuite, ces images peuvent être exploitées de manière informatique pour reconstruire le volume de la forme étudiée [1].

Les méthodes pour prendre ces images 2D peuvent varier. Lorsque l'objet à reconstruire est suffisamment gros et facilement usinable, il suffit de le découper mécaniquement tranche par tranche, et de prendre des images 2D de la surface entre chaque découpe. Lorsque les objets sont translucides (principalement dans le cas de l'analyse d'échantillons biologiques), ces images peuvent être acquises à l'aide de la stéréologie confocale [2] (prise d'images en microscopie optique en faisant varier la focalisation pour obtenir l'information de profondeur).

Dans le cadre de cette thèse, des essais préliminaires ont été réalisés par M. Cabié du CP2M de l'université d'Aix-Marseille, selon la première méthode décrite ci-dessus. La surface d'un échantillon de verre cristallisé a ainsi été érodée à l'aide d'un faisceau ionique (méthode Focused Ion Beam, ou FIB) selon une méthode développée dans [3] et schématisée sur la Figure 146. Lors de cette érosion, des images MEB sont acquises en continu lors du passage du faisceau ionique sur un cristal de type apatite.

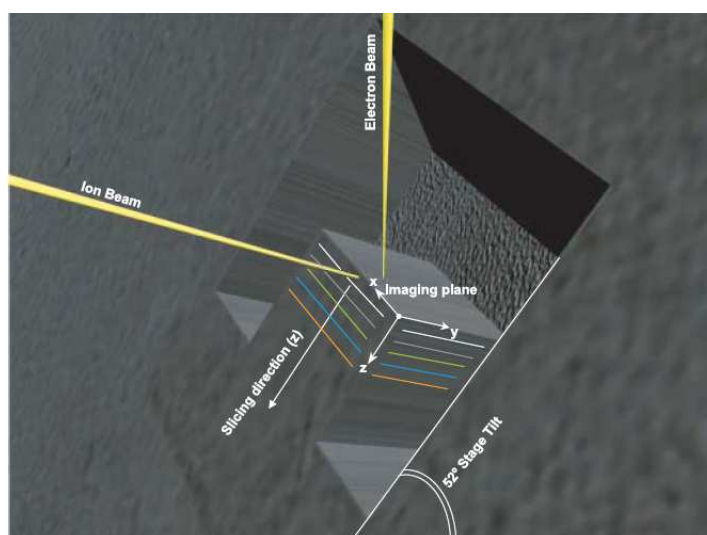


Figure 146 : Représentation schématique de la méthode de tomographie par découpe FIB. Issue de [3].

L'application de cette méthode sur un échantillon de verre de type S traité pendant 65 h à 775°C a permis de mettre en évidence la forme tubulaire des cristaux d'apatites, comme

illustré sur la Figure 147. Cette méthode est particulièrement locale (échelle d'un cristal), destructive et couteuse.

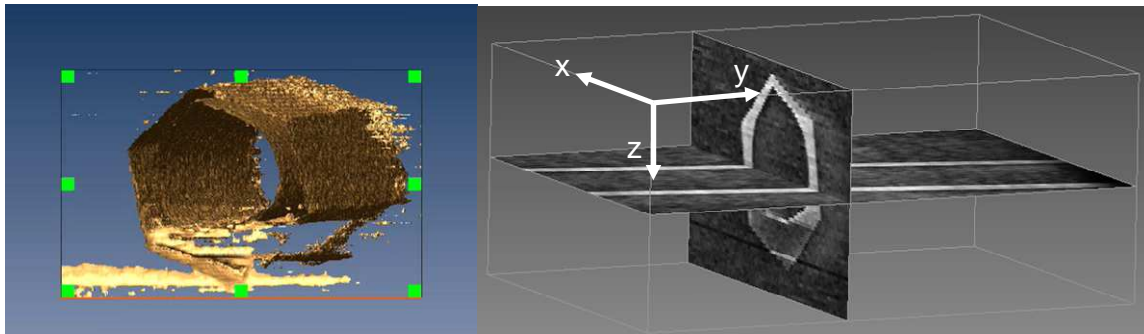


Figure 147 : Forme tubulaire des cristaux d'apatites dans le verre S traité pendant 65 h à 775°C, obtenue par reconstruction 3D à partir d'images 2D.

1.2 Microtomographie X à l'ESRF (ligne ID19)

Le principe de la microtomographie X [3] s'appuie sur celui de la reconstruction des images 3D à partir d'images 2D. La différence principale avec les méthodes présentées précédemment réside dans le fait que l'échantillon n'est pas physiquement découpé. Il s'agit d'une méthode non destructive.

Les images en deux dimensions de l'échantillon sont obtenues par radiographies successives d'un échantillon, subissant un mouvement de rotation, soumis à un rayonnement X intense. L'observation de la microstructure du matériau est obtenue grâce à la représentation sur une image 2D de la cartographie du coefficient d'atténuation (dépendant de la composition chimique du milieu) de ce dernier [4]. Le volume de l'échantillon est reconstruit de manière informatique à partir des radiographies 2D, à l'aide d'algorithmes développés par l'ESRF.

L'obtention d'une résolution de l'ordre du micromètre nécessite de travailler avec des énergies de faisceau faibles (de 5 à 40 kV) [4] et avec une source de rayonnement X intense (rayonnement synchrotron). L'utilisation d'une telle source de rayon X permet de travailler en contraste de phase [4][5][6], ce contraste est issu de l'analyse des figures de diffraction obtenues lorsque le faisceau de rayons X incident rencontre une interface entre deux milieux distincts au sein d'un matériau.

Un four permet d'effectuer la microtomographie tout en chauffant l'échantillon, ce qui permet d'étudier l'évolution de la microstructure de l'échantillon en fonction de la température. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'observation des phénomènes de cristallisation et a déjà été mise en œuvre, notamment pour étudier la réactivité des précurseurs d'un verre au cours de son élaboration [7].

Le schéma de la Figure 148 (issu de [4]), permet d'illustrer le fonctionnement d'un dispositif de microtomographie tel qu'il est installé à l'ESRF sur la ligne ID19 (le four n'est pas représenté sur ce schéma pour des raisons de clarté).

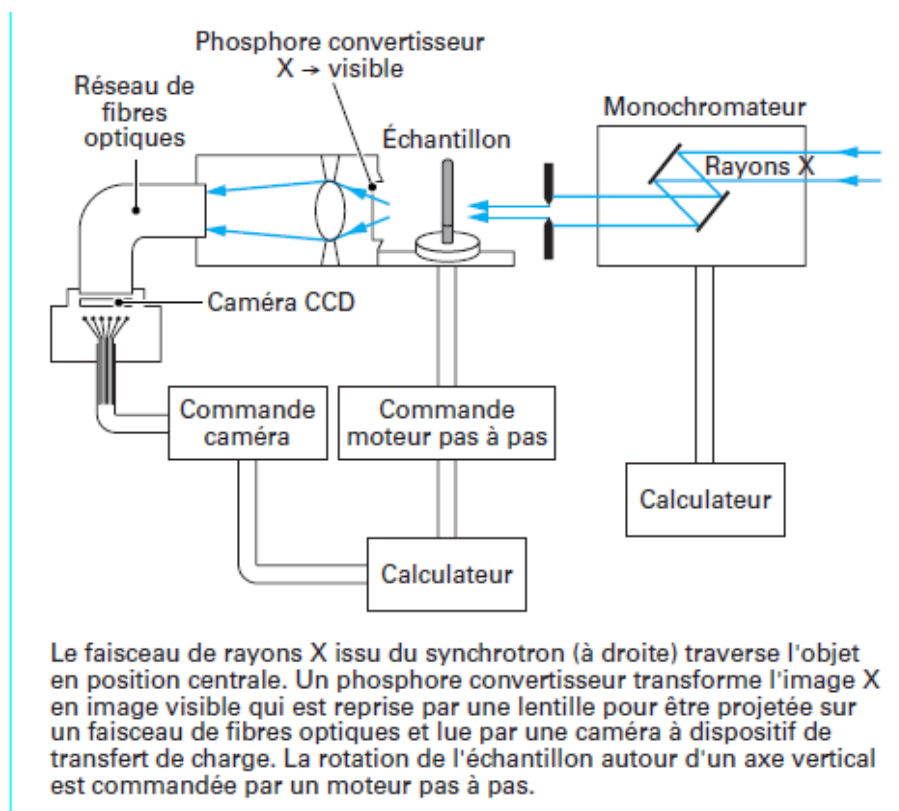


Figure 148 : Principe de fonctionnement d'un montage de microtomographie installé sur un synchrotron [4].

1.3 Expérimentations réalisées

Les observations microtomographiques ont été réalisées in et ex situ sur différents types de verre :

- Deux compositions de verres borosilicatés simplifiées dites « 8La-8Ca » et « 8Nd-8Ca », dans laquelle des apatites cristallisent (voir les compositions dans le Tableau 23 et le Tableau 24). Ces compositions ont été proposées par S. Schuller et sélectionnées du fait des cinétiques de cristallisation très rapides des apatites (équilibre atteint en environ 30 minutes) permettant de suivre la cristallisation des verres de manière in situ.
- Un verre C (voir composition dans le chapitre 2), dans laquelle on s'intéresse aux agrégats de platinoïdes (la lenteur des cinétiques de cristallisation n'a pas permis de mettre en évidence le phénomène de cristallisation lors des expérimentations in situ).
- Deux verres de type C et S (voir compositions dans le chapitre 2) ayant été préalablement traités thermiquement au laboratoire à 700°C pendant 89h. Ces verres sont analysés de manière ex-situ par microtomographie.

Oxyde	%molaire	%massique
SiO ₂	51.52	37.32
B ₂ O ₃	16.56	13.90
Na ₂ O	16.56	12.37
CaO	7.36	4.98
La ₂ O ₃	8.00	31.43

Tableau 23 : Composition du verre « 8La-8Ca »

Oxyde	%molaire	%massique
SiO ₂	51.52	36.94
B ₂ O ₃	16.56	13.76
Na ₂ O	16.56	12.25
CaO	7.36	4.93
Nd ₂ O ₃	8.00	32.12

Tableau 24 : Composition du verre « 8Nd-8Ca »

Le verre 8La-8Ca et le verre C ont été soumis, dans des creusets en alumine de diamètre extérieur de 1.7 mm, à des vitesses de chauffe et des températures variables dans une gamme de température comprise entre 600 et 1300°C dans le but de les faire cristalliser. Ces températures et rampes ont été choisies à partir de données acquises en isotherme (voir chapitre 4).

Devant les importants phénomènes de capillarité au sein de ces creusets et pour limiter les phénomènes de perte de volume lié à un état initial pulvérulent, le protocole est différent pour le verre 8Nd-8Ca. Dans ce cas, un morceau de verre dont le diamètre est d'environ 1.7 mm est déposé sur une tige en alumine. Dans cette configuration, seule la surface inférieure du verre rentre en contact avec l'alumine. Le verre est ensuite traité à 1000°C grâce au four du tomographe et la cristallisation de ce dernier est suivie (pendant environ 1h) par la réalisation de scans toutes les minutes.

L'énergie du faisceau de rayons X était de 35 (Verres C, S et 8La-8Ca) ou 38 kV (Verre 8Nd-8Ca). La différence s'explique par des variations (non spécifiées) de paramètres au niveau du ring du synchrotron mais n'a aucun impact sur la qualité des résultats obtenus.

Dans le cas du verre 8La-8Ca, un traitement thermique de 15 minutes à 1300°C suivi d'une heure à 900°C (la saturation de la cristallisation est atteinte pour une durée de l'ordre de 1 heure) a été réalisé dans le four tubulaire isotherme et observé au MEB (les méthodologies de ces analyses sont présentées au chapitre 2).

Des radiographies sont réalisées à quelques minutes d'intervalle pour suivre l'évolution du matériau.

2. Résultats

2.1 Etude in situ de la cristallisation par microtomographie

A l'issue de l'acquisition des radiographies et de la reconstruction informatique du volume, les données peuvent être ouvertes sous la forme d'un fichier contenant un grand nombre d'images (une « stack ») par le logiciel *imageJ*. Chaque image de la « stack » correspond à une position verticale au sein de l'échantillon (un peu comme si un saucisson était découpé en tranches).

a. Cas du verre 8La-8Ca

Un exemple d'une telle image est donné pour le verre de type 8La-8Ca sur la Figure 149. Il est possible d'observer, sur cette image remarquablement similaire à une image MEB conventionnelle, le bain de verre et des cristaux d'apatites.

Certains de ces cristaux semblent être troués, comme les cristaux d'apatites observés dans les verres de type C et S dans les chapitres 4 et 5 de cette étude. La résolution n'est pas connue avec précision mais est de l'ordre de 1 μm . Cette résolution est donc suffisante pour pouvoir observer les cavités dans certains cristaux d'apatite.

Il est possible d'appliquer des opérations classiques d'analyse d'images sur l'ensemble des images de chaque « stack ». Ainsi, un filtre médian peut être appliqué pour s'affranchir du bruit et « lisser » les images. De plus, il est possible d'effectuer un seuillage des niveaux de gris afin de ne prendre en compte que les cristaux d'apatites. A titre d'exemple, une des images (binaire) de la « stack » binarisée est donnée sur la Figure 150.

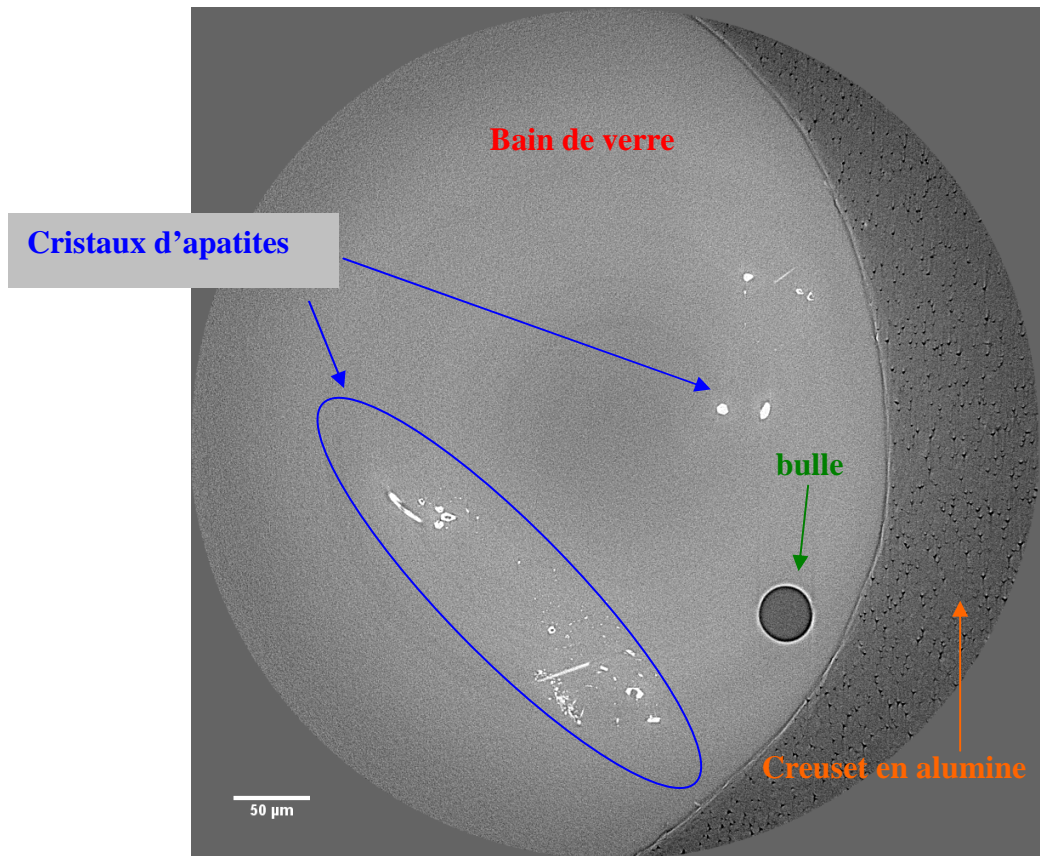


Figure 149 : Image d'une section de l'échantillon de verre 8La-8Ca observé in situ par microtomographie

Surface de la zone d'intérêt représentée en 3D sur la figure suivante

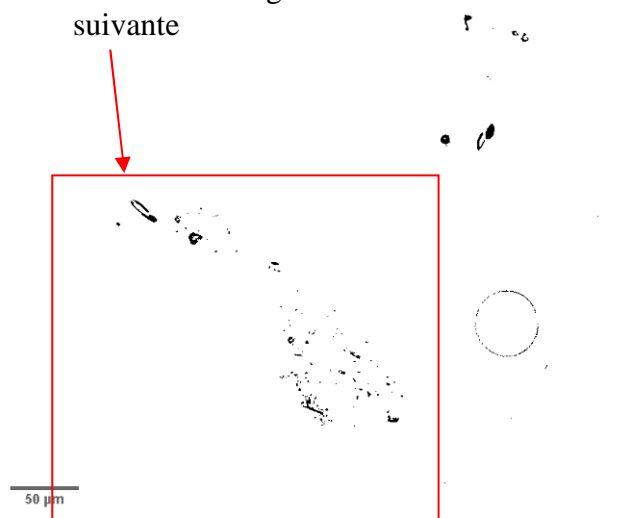


Figure 150 : Image binarisée (sélection des cristaux) d'une section de l'échantillon de verre 8La-8Ca observé in situ par microtomographie.

Dans le cadre de cette sous partie, chaque image de la « stack » est alors découpée afin de ne prendre en compte que la zone d'intérêt encadrée en rouge sur la Figure 150. Les objets 3D de cette « stack » peuvent être observés à l'aide du plugin « ImageJ 3D viewer ». Une prise de vue d'une de ces représentations 3D est donnée sur la Figure 151. Le volume étudié est de $1108*1108*119 \mu\text{m}^3$.

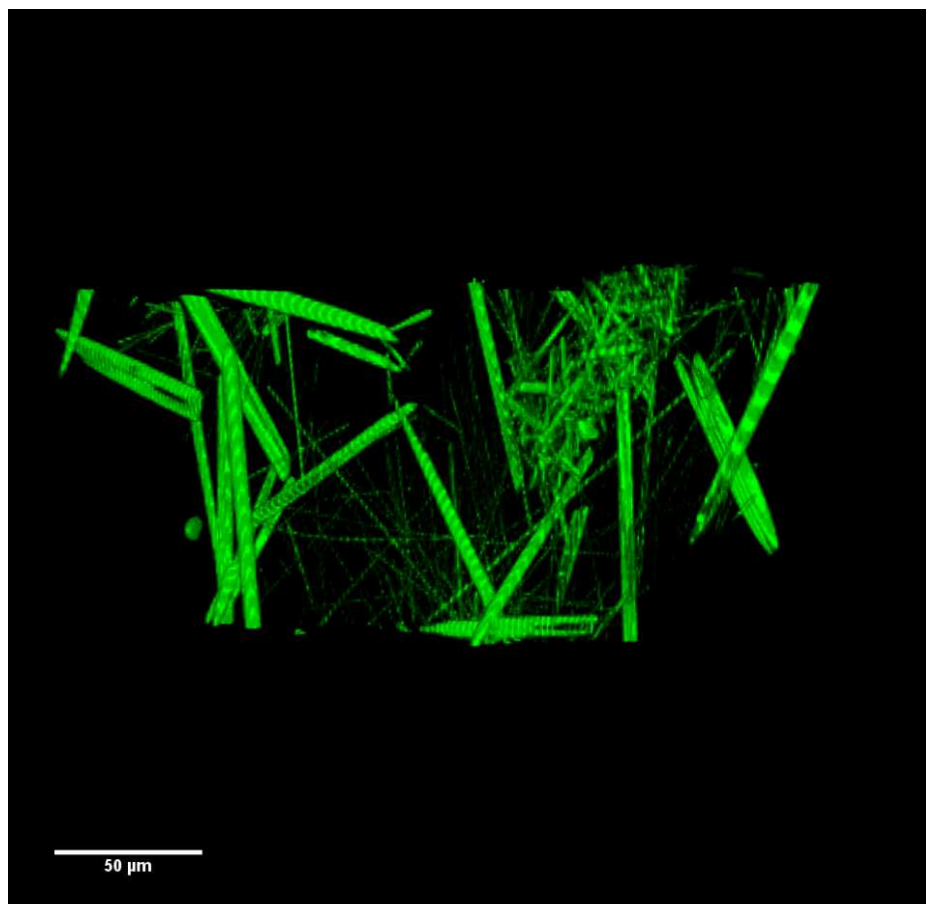


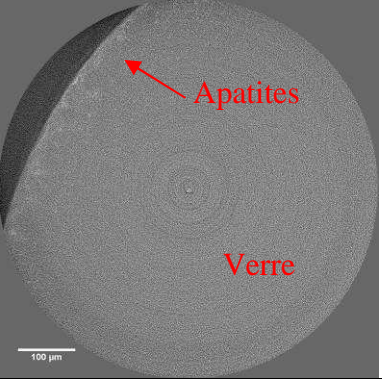
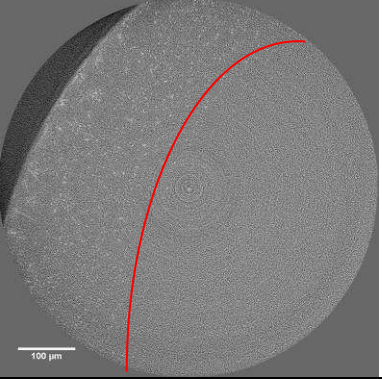
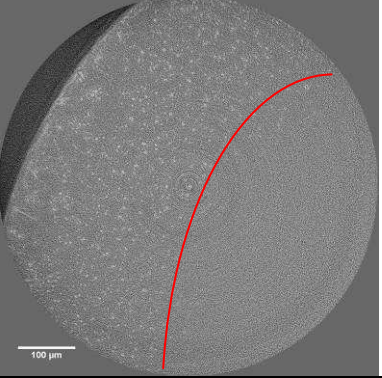
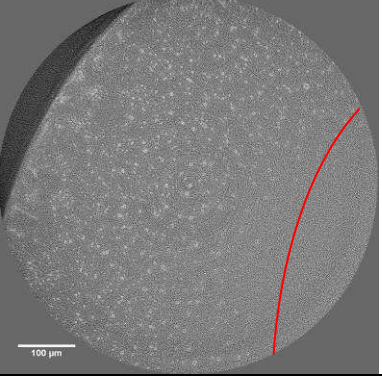
Figure 151 : Représentation 3D de la zone d'intérêt de la Figure 150. Les tiges vertes sont des cristaux d'apatites.

On observe donc que ce qui semblait être des cristaux de forme polyédrique de quelques micromètres n'étaient en fait que la section visible (dans le plan d'observation) d'aiguilles d'apatites, dont la longueur était en fait de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. Ces aiguilles semblent être de diamètre variable. Ce résultat confirme l'anisotropie de cristallisation des apatites observées en isotherme au chapitre 4.

Une sorte de réseau formé de fines aiguilles d'apatites, partant dans toutes les directions de l'espace, semble être observé au centre de l'image. En outre, un agrégat d'aiguilles d'apatites assez courtes mais de diamètre intermédiaire est trouvé en haut à droite de l'image.

b. Cas du verre 8Nd-8Ca

Un échantillon massif de verre 8Nd -8Ca est soumis à un traitement thermique de 1000°C pendant une heure. Des scans tomographiques sont lancés toutes les 43 secondes une fois que le verre est immobile (environ 10 secondes après la mise en place du four sur l'échantillon). La Figure 152 montre l'évolution de la cristallisation des apatites sur la tranche 250 (sur 600) du volume de verre au cours des 6 premiers scans.

	<p>Scan 1 T = 10 secondes Apatites en bordure d'échantillon</p>
	<p>Scan 2 T = 53 secondes Propagation du front de cristallisation</p>
	<p>Scan 3 T = 96 secondes Propagation du front de cristallisation</p>
	<p>Scan 4 T = 139 secondes Propagation du front de cristallisation</p>

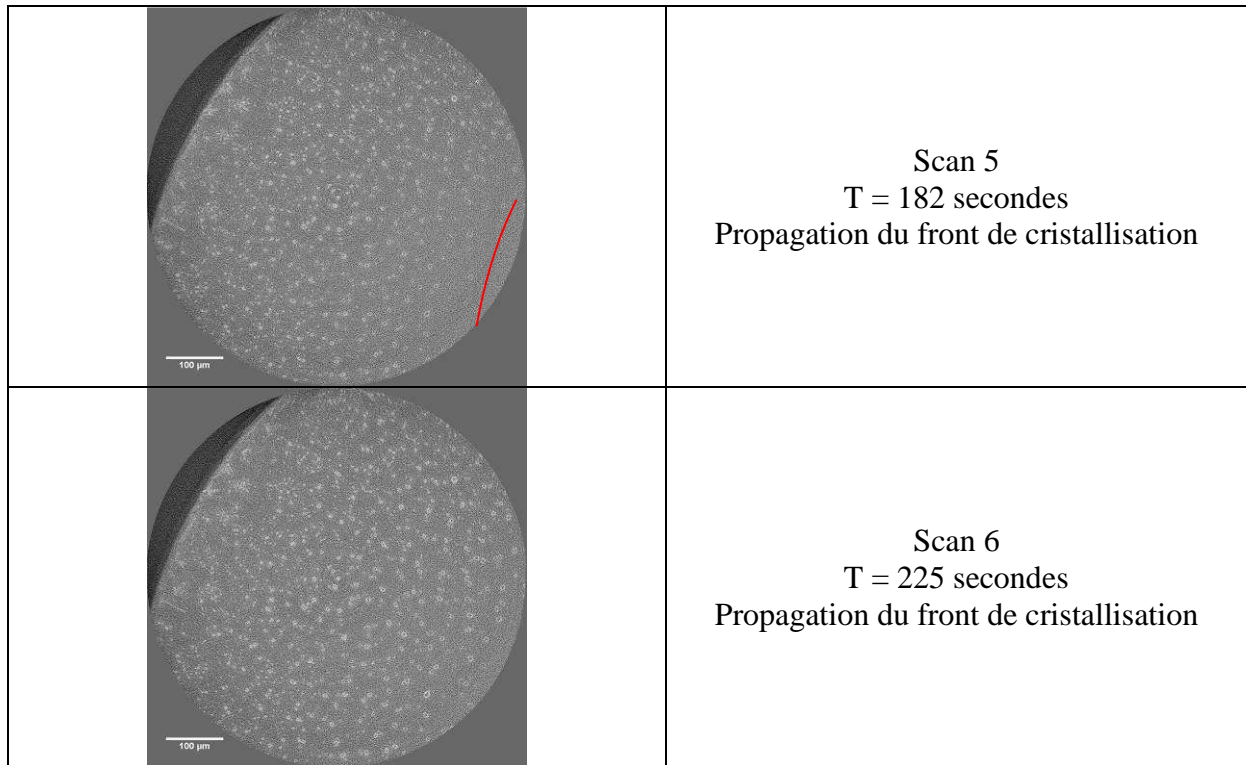
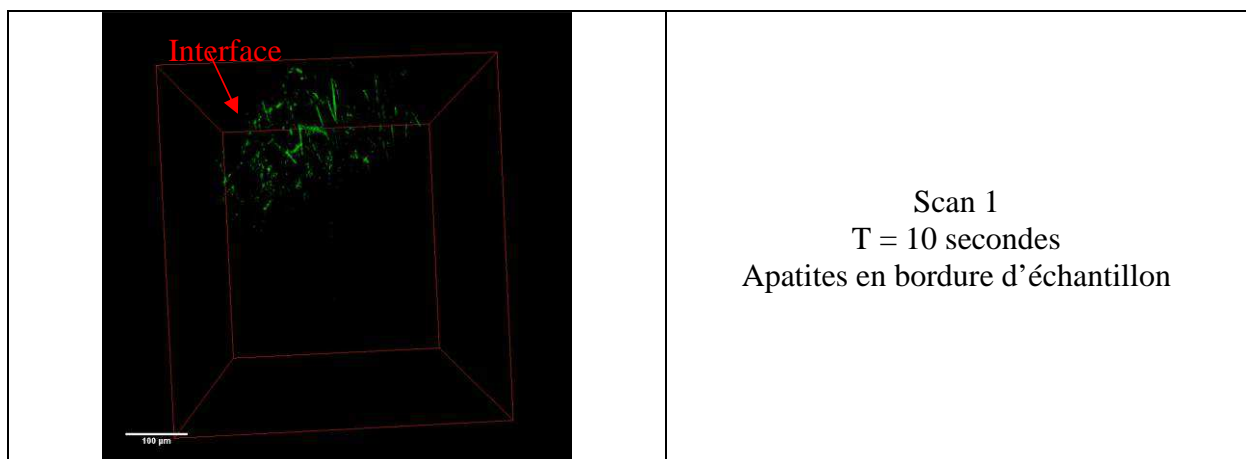
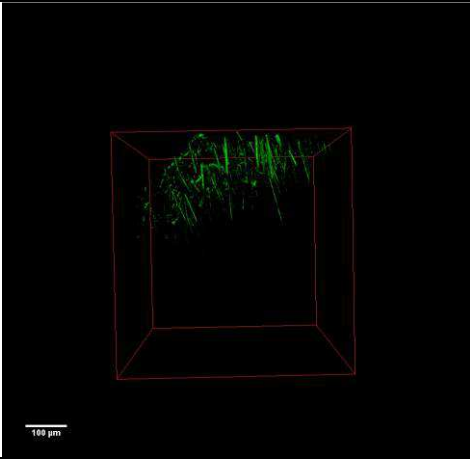
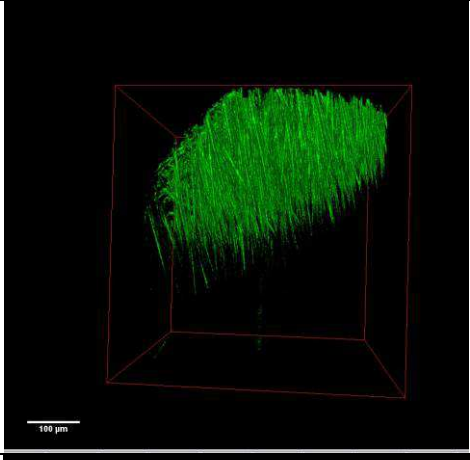
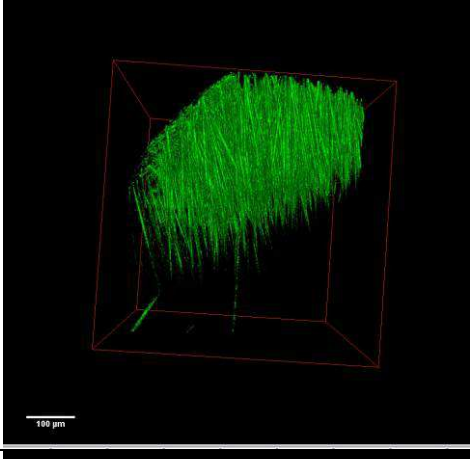
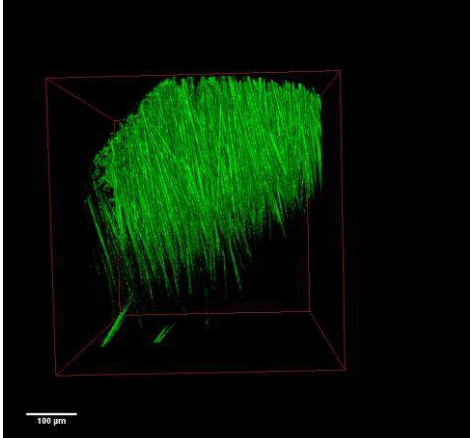


Figure 152 : Evolution de la cristallisation au sein de l'échantillon de verre 8Nd-8Ca étudié *in situ* par microtomographie lors d'un traitement thermique à 1000°C (tranche 250).

On peut observer un démarrage de la cristallisation des apatites en bordure de l'échantillon puis la propagation d'un front de cristallisation (similaire à celui observé dans les échantillons de verre de type S) au cours du temps.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation de cet échantillon, l'évolution de la cristallisation dans le volume de verre est donnée sur la Figure 153.



	<p>Scan 2 T = 53 secondes Apatites en bordure d'échantillon</p>
	<p>Scan 3 T = 96 secondes Croissance des aiguilles d'apatites</p>
	<p>Scan 4 T = 139 secondes Croissance des aiguilles d'apatites</p>
	<p>Scan 5 T = 182 secondes Croissance des aiguilles d'apatites</p>

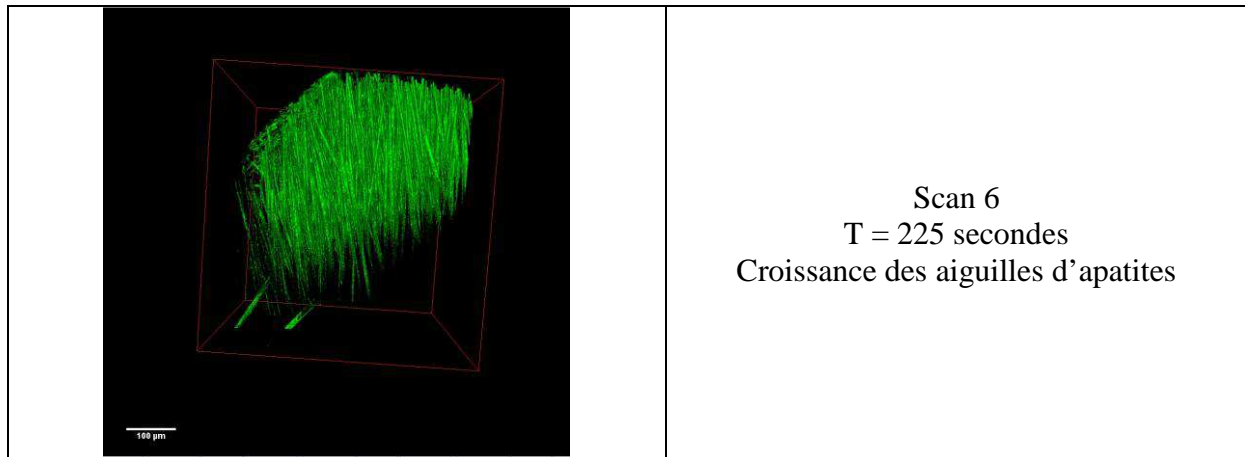


Figure 153 : Observation in situ de la croissance des aiguilles d'apatites à partir de l'interface de l'échantillon par microtomographie.

On observe très clairement l'apparition des aiguilles d'apatites à l'interface supérieure entre l'échantillon de verre et l'air, puis leur croissance dans une direction normale à cette dernière. Les aiguilles croissent de manière parallèle les unes par rapport aux autres. L'observation de la propagation d'un front de cristallisation sur les tranches du volume de la Figure 152 est liée au fait que l'échantillon est bombé (en forme de goutte). De ce fait, la distance entre l'interface et la position verticale de la tranche 250 varie en fonction de la position sur cette dernière. Vu que les aiguilles d'apatites croissent vraisemblablement toutes à des vitesses similaires, elles ne sont pas toutes sectionnées par la tranche 250 au même moment. La situation pourrait être totalement analogue à celle de la cristallisation du verre de type S et expliquer la présence des fronts de cristallisation dans ce verre.

Ces images permettent de mesurer la longueur des aiguilles et d'en tracer l'évolution au cours du temps (Figure 154). L'évolution de ces aiguilles est linéaire au cours du temps (ce qui est conforme à la tendance d'évolution des fronts de cristallisation du verre de type S montrée au chapitre 4) et la vitesse de croissance des aiguilles est de l'ordre de 700 nm.s^{-1} ($\sim 2.5 \text{ mm.h}^{-1}$). La cristallisation des apatites dans ce verre est donc environ 1000 fois plus rapide que celle observée dans les verres de type C ou S (qui est de l'ordre du $\mu\text{m.h}^{-1}$).

Le fait que la croissance des cristaux d'apatites soit linéaire est lié au fait que la croissance de ces cristaux est fortement anisotrope. De ce fait, l'extrémité des aiguilles (du côté où la croissance s'effectue) est située dans une zone non appauvrie en éléments constitutifs des cristaux. Donc la croissance n'est pas ralentie par l'appauvrissement de la matrice en éléments constitutifs des cristaux.

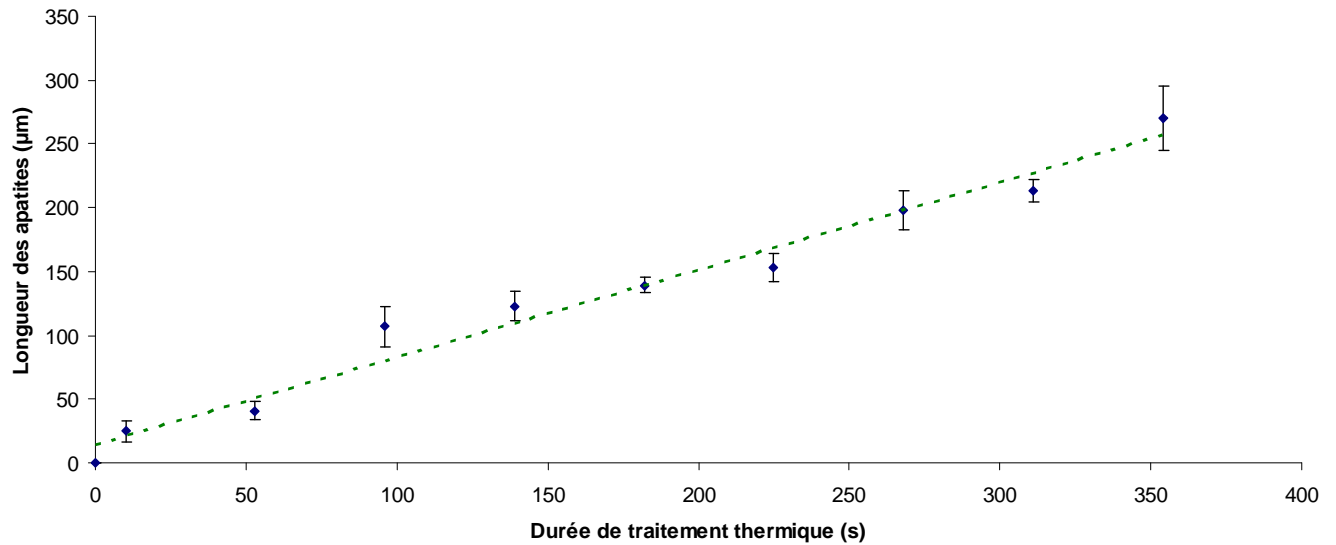


Figure 154 : Longueur des cristaux d'apatites en fonction de la durée de traitement thermique (chaque point est une moyenne de 5 à 10 mesures dont l'écart type est représenté par la barre d'erreur).

Après environ une heure (il n'était plus possible d'observer d'évolution sur les scans successifs), le four est relevé et un dernier scan est lancé sur l'échantillon de verre. Une illustration de la section des aiguilles observées grâce à ce scan de l'état final du verre est donnée sur la Figure 155.

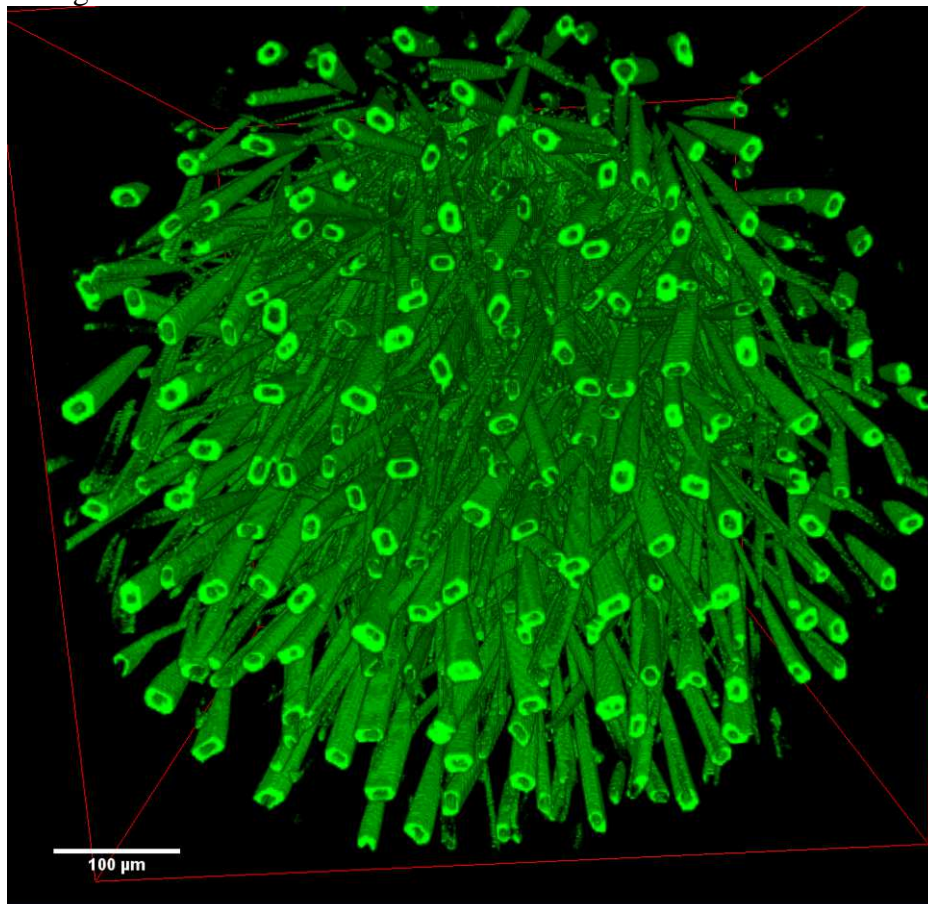


Figure 155 : Représentation du volume de l'état final de l'échantillon de verre 8Nd-8Ca analysé in situ par microtomographie.

On remarque donc que les aiguilles d'apatites sont creuses et ont une section hexagonale. Ce type de cristallisation est identique à celui observé dans le verre S. Ce résultat aurait tend donc à confirmer que les hexagones creux observés dans les verres S ou C sont des sections d'aiguilles beaucoup plus longues. L'analyse d'images en deux dimensions n'est donc probablement pas la méthode la plus adaptée pour quantifier la cristallisation des apatites au sein du verre S (au moins en ce qui concerne la quantification de la taille des cristaux).

En revanche, l'observation de la cristallisation en trois dimensions de manière in situ par micro-tomographie démontre à la fois la possibilité de la mise en œuvre de cette méthode, et sa pertinence.

Ces observations in situ permettent de proposer un mécanisme de croissance pour ce type de cristaux. Les cristaux apparaissent en bordure d'échantillon puis croissent sous la forme d'aiguilles coniques (creuses) dans une direction normale à celle de la bordure. En observant les sections successives d'un scan à une durée donnée, il est possible d'observer que le diamètre du creux au centre de l'aiguille évolue en fonction de la distance à l'interface : Plus on s'en éloigne, plus le creux est large. Cela confirme le mécanisme postulé au chapitre 4 de cette thèse pour expliquer la croissance de ces aiguilles d'apatites. A savoir que le cristal apparaît à un endroit donné au sein du matériau, sur la bordure (présence d'une impureté) et va se mettre à croître dans des directions préférentielles en « fourchant » (pour une raison qui n'est pas connue). Cette situation est schématisée sur la Figure 156. L'épaisseur des parois latérales des aiguilles semble augmenter légèrement avec le temps sur une tranche donnée, bien qu'aucune quantification n'ait été réalisée.

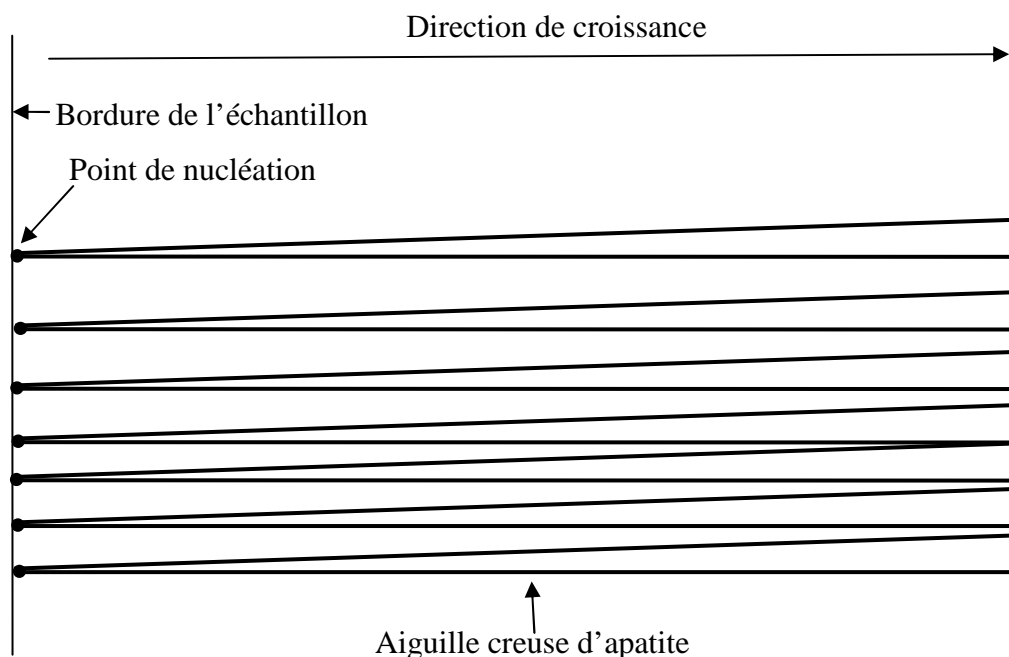


Figure 156 : Mécanisme de cristallisation des apatites.

Il a été montré au chapitre 5 de cette thèse, par microsonde, que la cristallisation des apatites induisait un appauvrissement de la matrice résiduelle en éléments constitutifs des cristaux. De ce fait, il est possible d'expliquer la croissance parallèle de ces aiguilles.

En effet, au sein de cet échantillon, il est observé une nucléation dense des cristaux d'apatites en bordure d'échantillon dans les premiers instants de la cristallisation. L'apparition de ces cristaux sur cette bordure va induire un appauvrissement quasiment bi-dimensionnel (dans un plan parallèle à celui de la bordure) de la matrice résiduelle en éléments constitutifs des cristaux. Dans ces conditions, étant donné que la croissance des cristaux nécessite un apport en éléments qui les constituent, les cristaux n'ont pas d'autre choix que de se diriger vers le bulk du matériau pour pouvoir croître.

Néanmoins, il est plus difficile de proposer une explication quant à la croissance en « cône » (à section hexagonale) des cristaux d'apatites. Parmi les explications, on pourrait supposer qu'il s'agisse d'une conséquence de la forme initiale des nucléi, ou d'un phénomène lié à une altération de la matrice résiduelle lié à la cristallisation dans les premiers instants de la cristallisation. Il pourrait être intéressant de réaliser des analyses à l'aide d'un STEM dans la matrice résiduelle au centre de l'aiguille proche de la pointe de cette dernière afin de voir s'il est possible d'observer quelque chose permettant d'expliquer ce phénomène.

Dans le cadre de cette thèse, on rappelle que des analyses EDS ont été réalisées par STEM dans la matrice vitreuse résiduelle d'un verre S à l'intérieur et à l'extérieur d'une aiguille creuse ayant cristallisé à 775°C (voir chapitre 4) sans qu'il n'ait été possible de mettre en évidence de différences significatives de compositions (que l'on soit à l'intérieur ou à l'extérieur de l'aiguille). Les analyses mettent cependant bien en évidence l'appauvrissement de la matrice résiduelle en éléments constitutifs des apatites (notamment en Nd).

La cristallisation de cristaux présentant ce type de morphologie avait déjà été observée dans la littérature. Ainsi, dans [9], des aiguilles creuses ont été obtenues par transformation solide-solide en plongeant des cristaux de diméthyl sulfoxyde dans de l'eau, ou en injectant une solution de diméthyl sulfoxyde saturée en Dexaméthasone acetate dans de l'eau par un filtre de verre. Dans la référence [10], ce type de morphologie est expliqué par une croissance rapide des faces hexagonales du cristal par rapport aux autres faces (croissance fortement anisotrope). Cette croissance rapide sur les bords des faces hexagonales s'expliquerait par une cristallisation contrôlée par la diffusion, et un gradient de concentration forçant la cristallisation à changer de direction. Il semble cependant difficile de trouver un mécanisme universel expliquant la croissance de ce type de cristaux dans la littérature [11].

c. Cas du verre de type C

Aucune cristallisation n'a pu être observée dans le cas du verre de type C après plusieurs heures de traitement thermique dans le four couplé au microtomographe à une température comprise entre 600 et 1200°C. Ce résultat est en désaccord avec les résultats obtenus dans les chapitres 4 et 5, et sont attribués au protocole expérimental non optimisé au moment de l'étude de ce verre (expériences réalisées dans des creusets en alumine, et qui ont été susceptibles d'avoir modifié la cristallisation du verre C via soit une modification de la composition du verre (diffusion de l'alumine dans le verre), soit des problèmes de capillarité. De ce fait, seuls les agrégats de platinoïdes ont pu être observés dans le cadre de cette étude. L'observation de ces amas permet d'acquérir des informations sur la répartition spatiale de ces derniers au sein du verre et surtout d'effectuer une comparaison entre les données quantifiées à l'aide de l'analyse d'images 2D avec celles issues de l'analyse des volumes 3D obtenus par tomographie.

Le travail réalisé est similaire à celui effectué sur le verre 8La-8Ca. La seule différence réside dans le fait que cette fois-ci les éléments qui vont être pris en compte lors de la binarisation des images de la stack par seuillage des niveaux de gris seront les agrégats de platinoïdes. Un exemple d'une des images de la stack n'ayant pas subi de traitement d'analyse d'image est donné sur la Figure 157, tandis qu'un exemple d'image binarisée pour ne prendre en compte que les platinoïdes est donnée sur la Figure 158. Le volume analysé est de $554.4 \times 554.4 \times 277.2 \mu\text{m}^3$.

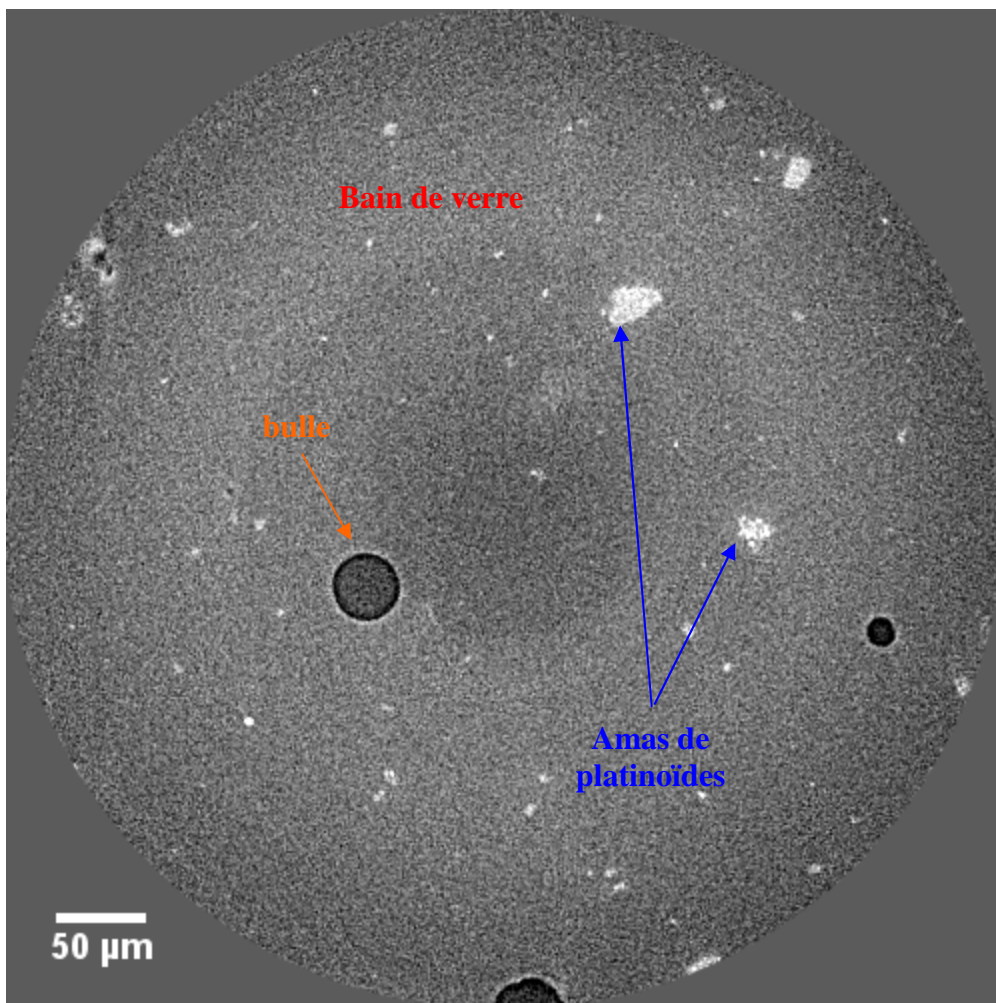


Figure 157 : Coupe de l'échantillon de verre de type C observé par microtomographie lors d'un traitement thermique à une T de 800°C .



Figure 158 : Exemple d'image binarisée pour ne prendre en compte que les amas de platinoïdes (ne correspond pas à la Figure 1588).

Il est alors possible de représenter en 3D la répartition des amas de platinoïdes au sein du milieu vitreux. Une photographie de cette représentation est donnée sur la Figure 159.

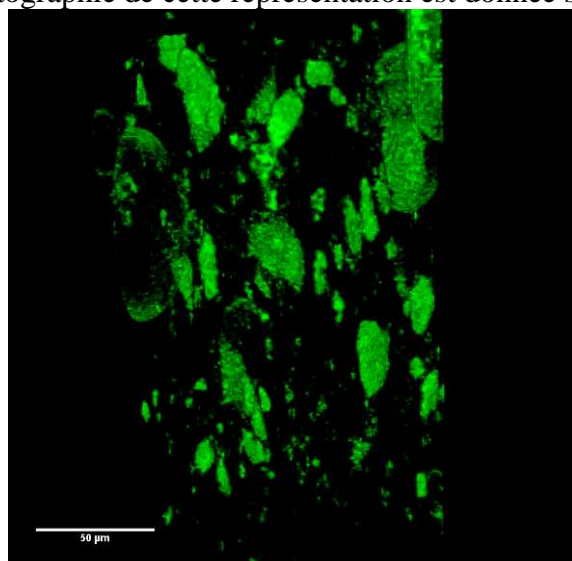


Figure 159 : Représentation 3D des agrégats de platinoïdes (ne correspond pas aux figures 8 et 9).

On peut remarquer sur la Figure 159 que les amas de platinoïdes semblent être répartis de manière homogène au sein du verre et que leur diamètre semble varier. On rappelle que la Figure 157 et la Figure 158 sont des sections de l'échantillon dans un plan d'observation perpendiculaire à celui de la Figure 159. Bien que la cristallisation n'ait pas été observée dans le cadre de cette expérimentation, ces résultats peuvent être exploités pour comparer les fractions volumiques de platinoïdes avec les fractions surfaciques obtenues par analyse d'image dans le cadre de cette thèse.

2.2 Etude des verres S et C cristallisés par microtomographie ex situ

Devant l'impossibilité d'étudier la cristallisation in situ des verres S et C du fait d'une vitesse de cristallisation trop faible vis-à-vis de la longueur des crêneaux de microtomographie, ces derniers sont étudiés par microtomographie ex situ après avoir subi un traitement thermique au laboratoire.

Ainsi, des verres de types S et C ayant été traités thermiquement pendant 89 h à 700°C sont étudiés par microtomographie à température ambiante.

a. Cas du verre S

Une représentation dans le volume de l'échantillon de verre S étudié par microtomographie est donnée sur la Figure 160. Cette figure est extrêmement intéressante. En effet, au chapitre 4, nous avons montré grâce à une image prise en microscopie optique que dans certains cas les apatites pouvaient nucléer autour d'un point donné du matériau (peut-être autour d'une impureté) et croître de manière normale à la circonférence de ce point (en « oursin »). Or, c'est précisément la situation illustrée ici (dans le volume, sans qu'il soit possible d'en douter).

En effet, on observe des aiguilles d'apatites présentant une croissance « en oursins » proche d'une interface entre le verre et l'air.

A partir de cette image, il est possible d'estimer la longueur des aiguilles d'apatites et de comparer la valeur trouvée avec celle issue de l'analyse des images MEB (voir chapitre 4). La valeur trouvée grâce à cette étude microtomographique est de 100 μm ($\pm 30 \mu\text{m}$). La valeur trouvée grâce aux courbes et à la démarche suivie au chapitre 4 est comprise entre 30 et 40 μm .

Les longueurs des cristaux obtenues en 2D semblent être sous-estimées par rapport à celles trouvées dans le cadre d'une analyse du volume. En effet, les données 2D correspondent à des sections d'échantillons et donc à des sections de cristaux allongés en aiguilles. La probabilité de couper une aiguille par un plan parallèle à son axe est très faible et on observe donc essentiellement des sections d'aiguilles dont la plus grande dimension est forcément inférieure à la longueur de l'aiguille. L'écart entre les mesures 2D et 3D sera encore plus important dans le cas d'une croissance anisotrope avec une forte orientation parallèle des cristaux. Au contraire, dans le cas de cristaux en oursins, avec une croissance plus isotrope, on pourra trouver des sections de cristaux relativement allongées. De plus, comme on sélectionne les cristaux les plus grands pour évaluer la vitesse de croissance, les valeurs 2D des longueurs de cristaux se rapprochent des valeurs réelles 3D.

Ceci étant, les valeurs 2D étant les seules accessibles facilement et couramment avec les équipements de laboratoire classiques (MEB et microscope optique), il fallait bien développer une approche 2D pour la quantification de la cristallisation. Cette approche est donc d'autant plus juste que la croissance des cristaux est isotrope avec une orientation aléatoire et une forme se rapprochant de la forme idéale cubique.

Mais même dans le cas défavorable d'une croissance anisotrope et donc d'un écart significatif entre valeur absolue/réelle (3D) de la longueur moyenne des cristaux et valeur relative 2D, des comparaisons de données 2D obtenues suivant le même mode opératoire pour différentes conditions de cristallisation restent tout à fait pertinentes. Elles permettent de tirer des courbes d'évolution quantitatives de la cristallisation en fonction de différents paramètres (température, temps, composition chimique, etc.).

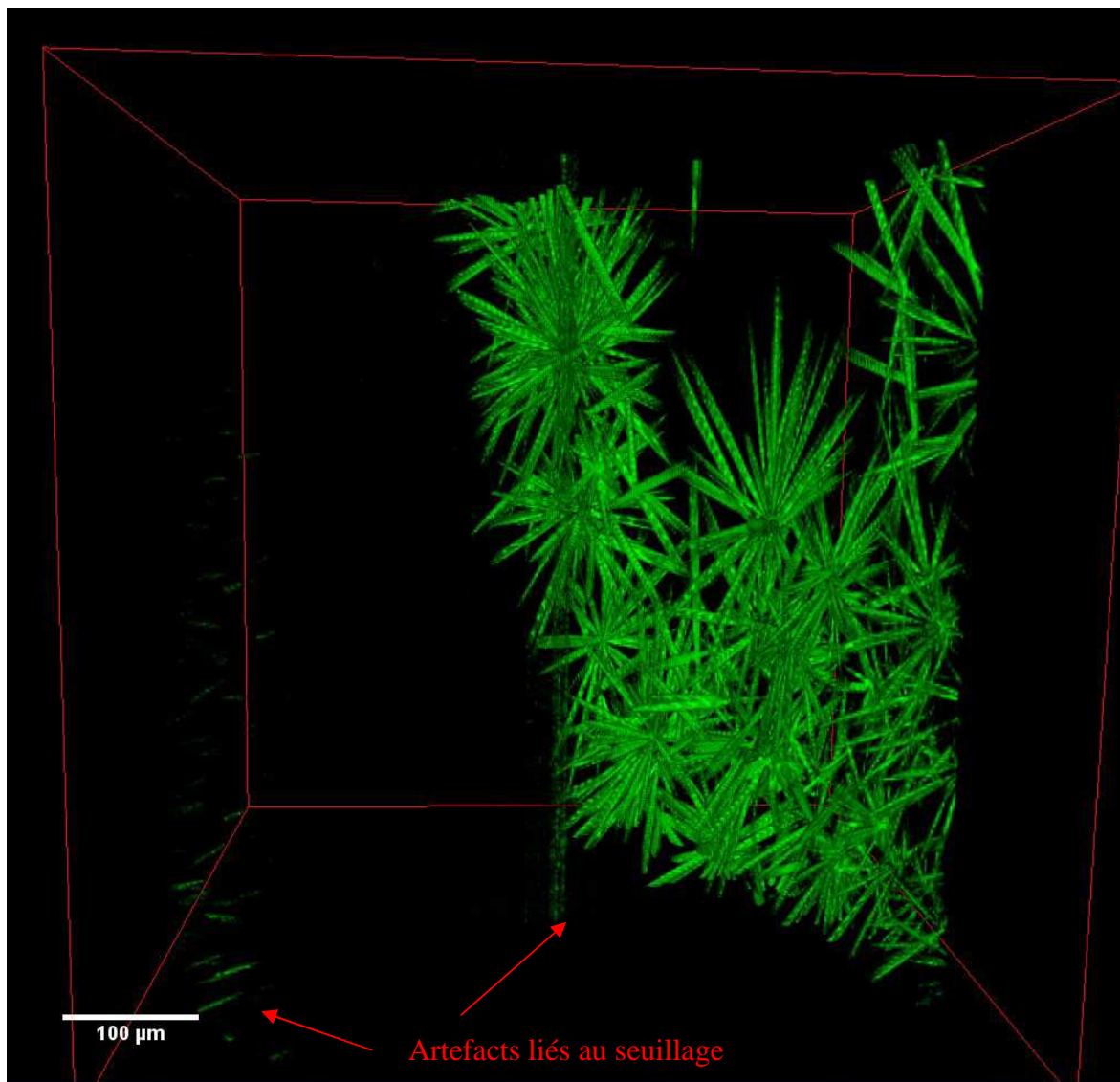


Figure 160 : représentation dans le volume des apatites ayant cristallisées au sein du verre S ayant été traité pendant 89 h à 700°C.

b. Cas du verre C

Une représentation du volume de l'échantillon de verre C cristallisé est donnée sur la Figure 161. Notons que le contraste n'était pas suffisamment marqué entre les différentes phases cristallines pour pouvoir différencier les différents types d'inclusions (powellites, apatites et platinoïdes). De ce fait, les 3 phases sont représentées sur la même image.

Cette figure permet d'observer que le volume est occupé par :

- un très grand nombre (non quantifié) de fines dendrites : ce sont vraisemblablement des cristaux de powellite,
- quelques aiguilles un peu plus grosses et lisses : ce sont des apatites,
- des agrégats (en forme de « patatoïdes ») : ce sont les platinoïdes.

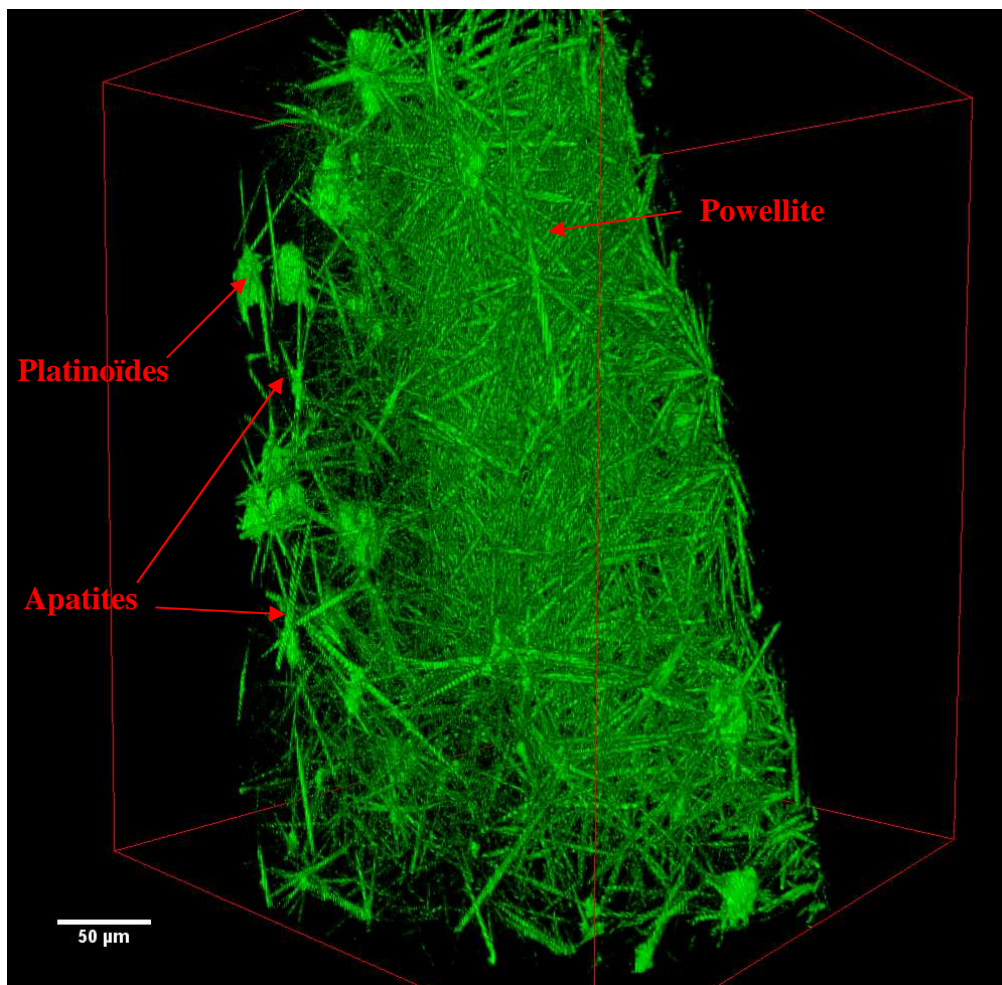


Figure 161 : Représentation du volume de l'échantillon de verre de type C traité pendant 89 h à 700°C.

Il est difficile d'analyser cette image étant donné le nombre important de cristaux présents. C'est pourquoi une zone d'intérêt de taille plus réduite ($145.20 \times 129.80 \times 409.75 \mu\text{m}^3$), pour un volume initial de $660 \times 660 \times 409.75 \mu\text{m}^3$, est étudiée et illustrée sur la Figure 162.

Cette figure permet d'avoir une vision un peu plus claire de la configuration de la cristallisation au sein de l'échantillon. On y observe un réseau dense de dendrites de powellite nucléant en bordure d'agrégats de platinoïdes (non illustré ici) avec quelques aiguilles

d'apatites. Etant donné la finesse des cristaux et la forte densité de cristallisation, il semble difficile de pouvoir déterminer la taille des cristaux à partir de ces images.

Il s'agit d'une des limites de la technique. La tomographie permet d'observer la répartition globale de la cristallisation au sein des verres de type C, mais la finesse des cristaux rend la différenciation des cristaux difficile et complique l'acquisition de données quantitatives concernant la cristallisation dans ce verre. L'analyse d'un verre complexe nécessite donc une optimisation de la méthode afin d'être opérationnelle (les solutions afin de réaliser cette optimisation n'ont pas été investiguées par manque de temps).

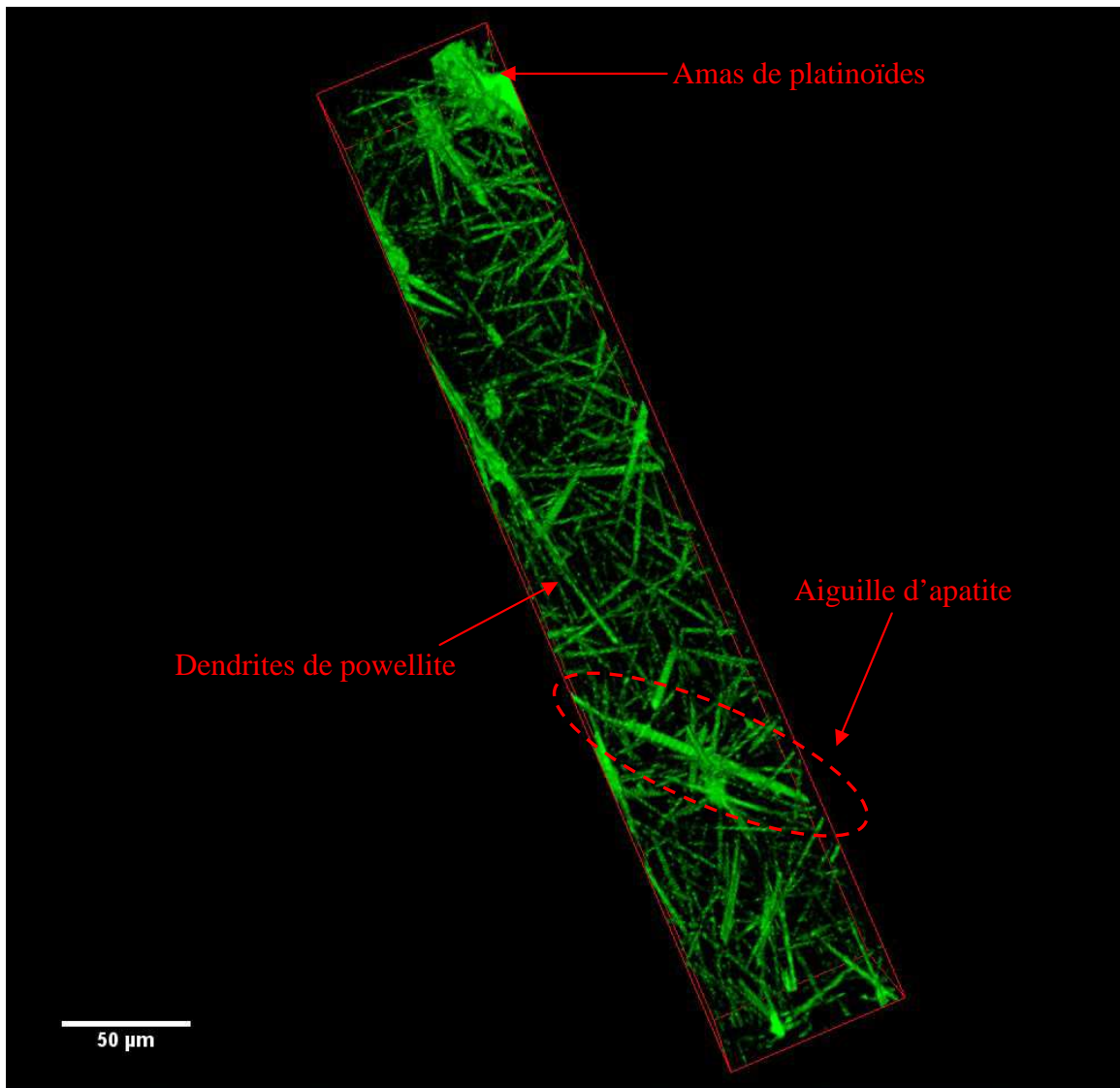


Figure 162 : Illustration de la zone d'intérêt du verre C observée par microtomographie

2.3 Quantification du volume occupé par les phases cristallisées

La fraction volumique d'une phase cristalline, dans le cadre de l'analyse d'un volume, s'exprime comme étant le rapport entre la somme des voxels (un pixel en trois dimensions) occupés par la phase sur la somme des voxels du volume.

Dans la pratique, il suffit de déterminer la fraction surfacique (de la phase cristalline) sur chacune des tranches de la stack (correspondant à un volume) et d'en calculer la moyenne afin d'obtenir la fraction volumique. Ce calcul est permis par le fait que les voxels sont considérés comme étant cubiques.

Cette fraction volumique peut être comparée à la valeur de la fraction surfacique de chacune des tranches du volume. En effet, chaque tranche est assimilable à un plan de coupe potentiel qu'un expérimentateur serait susceptible d'étudier au MEB suite à la découpe et au polissage de son échantillon. Le fait de disposer d'un grand nombre de tranches (216 pour le verre 8La-8Ca et 410 pour le verre C) est équivalent au fait de réaliser 216 ou 410 plans de coupe sur un échantillon et d'analyser successivement chacun de ces plans de coupe au MEB (il n'est pas possible de contrôler l'orientation des plans de coupes vis-à-vis de l'échantillon a posteriori, après avoir réalisé l'expérimentation). La tomographie est donc un puissant outil afin d'estimer l'incertitude liée à la sélection du plan d'étude lors de la réalisation d'une analyse d'images en deux dimensions.

Les cristaux de chaque phase sont comptés dans le volume à l'aide du plugin ObjectCounter3D du logiciel ImageJ et comparés avec le nombre de cristaux déterminé par l'analyse de la surface de chaque tranche.

Les tailles des cristaux ne sont pas comparées car l'échelle n'est pas connue avec précision.

a. Cas du verre 8La-8Ca

Dans le cas du verre 8La-8Ca, la moyenne des fractions surfaciques de chaque tranche est de 0.13 % avec un écart type de 0.05 %. La répartition statistique des fractions d'apatite est donnée sur la Figure 163.

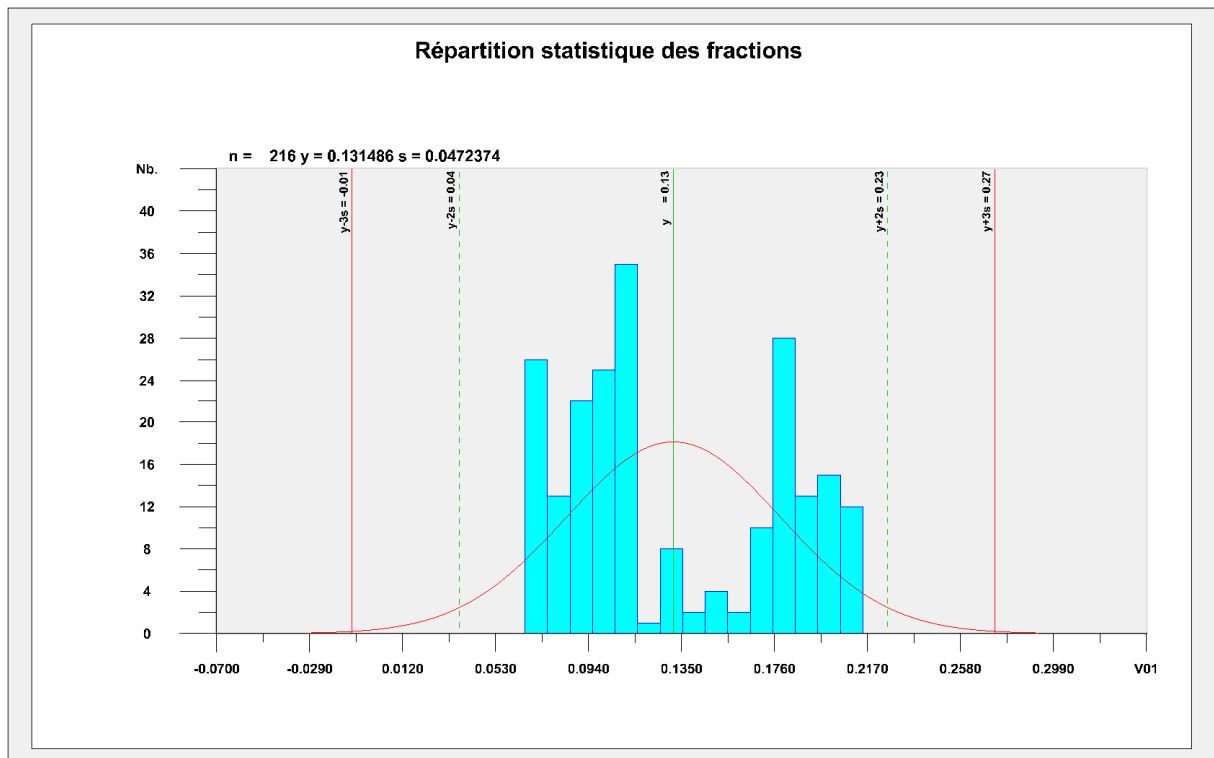


Figure 163 : Répartition statistique des fractions d'apatite pour chacune des 216 tranches du volume

La valeur de la fraction surfacique mesurée sur chacune des tranches peut donc varier du simple au triple en fonction de la position verticale sur l'échantillon, situation caractéristique d'une répartition hétérogène des cristaux au sein du milieu.

En ce qui concerne le nombre de cristaux, l'analyse du volume à l'aide du plugin Object Counter 3D d'imageJ trouve un total de 113 cristaux. La répartition statistique du nombre de cristaux déterminé sur chaque surface du volume est donnée sur la Figure 164.

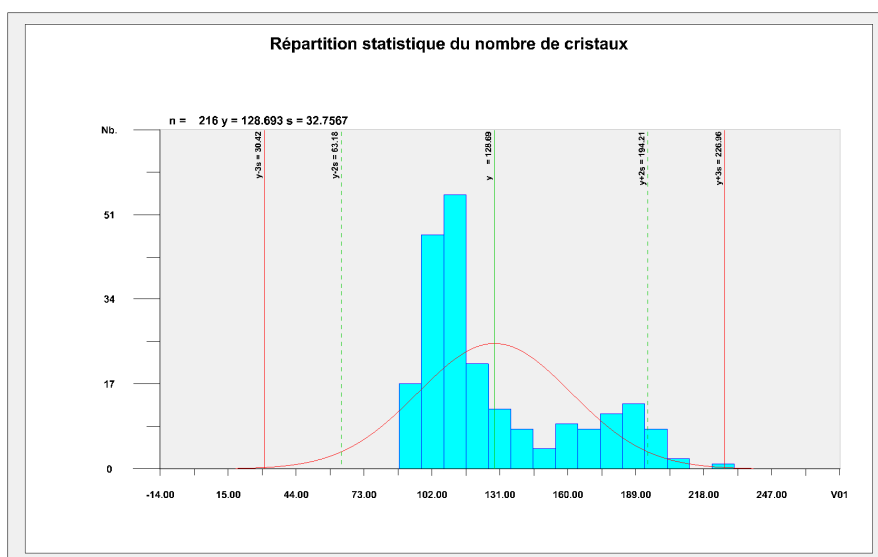


Figure 164 : Répartition statistique du nombre de cristaux d'apatites pour chacune des 216 tranches du volume

La moyenne des cristaux d'apatites dénombrés sur chaque tranche du volume est donc de 129, avec un écart type de 33 cristaux. Il est possible de remarquer sur la Figure 164 que le nombre de cristaux peut toutefois varier du simple au double en fonction de la tranche choisie (et donc de la position verticale dans l'échantillon).

Le nombre de cristaux déterminé sur une surface ne peut pas être supérieur au nombre de cristaux dans le volume. L'obtention d'un nombre moyen de cristaux par tranche (129) supérieur au nombre moyen de cristaux dans le volume (113) est probablement lié à la prise en compte de pixels solitaires par l'algorithme de comptage 2D (non pris en compte par celui effectuant le comptage en 3D).

Le fait que la moyenne du nombre de cristaux par tranche soit proche du nombre de cristaux déterminé sur le volume montre qu'une grande partie des cristaux du volume ont été sectionnés par un grand nombre de tranches. Cela est à mettre en relation avec la forte anisotropie de croissance des cristaux et le fait qu'ils semblent être perpendiculaires par rapport au plan de coupe (voir Figure 151).

b. Cas du verre C non cristallisé

Dans le cas du verre C, la fraction surfacique moyenne est de 0.9 % avec un écart type de 0.6 %. La répartition statistique des fractions surfaciques des amas de platinoïdes est donnée sur la Figure 165.

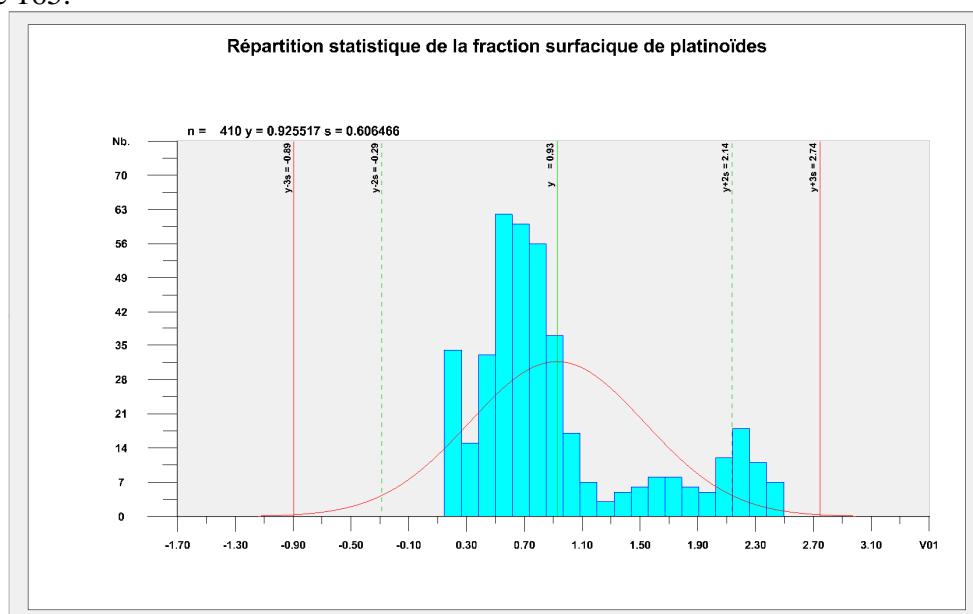


Figure 165 : Répartition statistique de la fraction de platinoïdes sur chaque tranche du volume.

Il est possible de remarquer un grand nombre d'occurrences des fractions surfaciques autour de 0.7 %. Les valeurs élevées sont probablement dues à la prise en compte d'interfaces entre les bulles et la matrice amorphe lors du seuillage de contraste de sélection des amas de platinoïdes. La mesure de la fraction volumique des amas de platinoïdes à l'aide de la microtomographie n'est donc pas exempte d'incertitude dans ce cas. A titre d'information, la valeur de fraction surfacique de platinoïdes déterminée à l'aide de l'analyse MEB d'un échantillon de verre C non traité thermiquement est de 0.5 %.

Le nombre d'amas de platinoïdes, déterminé à l'aide du plugin Object Counter 3D du logiciel ImageJ est de 1226 au sein du volume total. La répartition statistique du nombre d'amas de platinoïdes par tranche du volume est donnée sur la Figure 166.

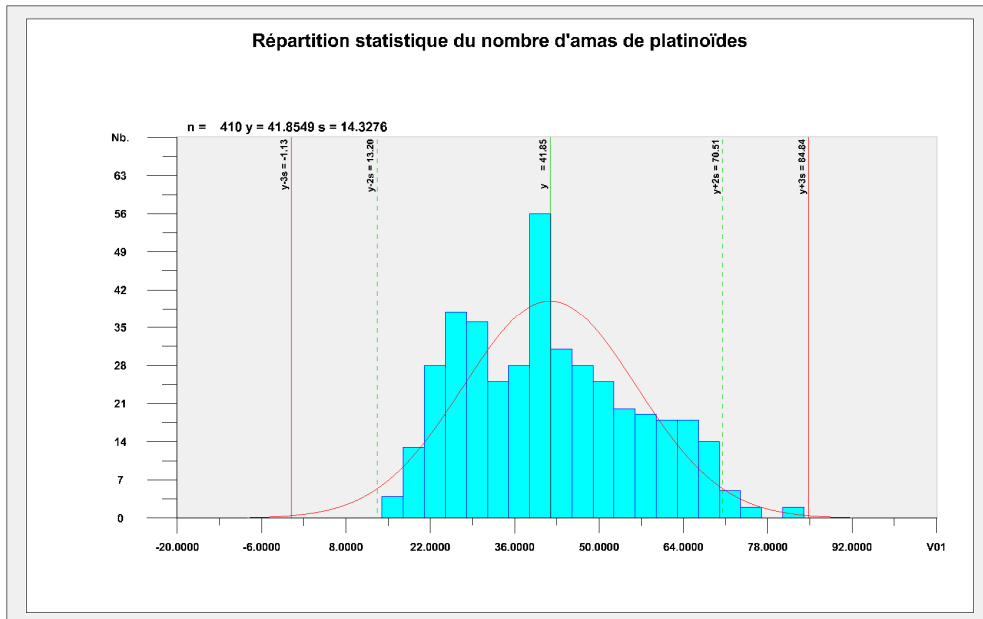


Figure 166 : Répartition statistique autour de la moyenne du nombre d'amas par tranche du volume.

Le nombre moyen d'amas de platinoïdes par tranche est donc de 42 avec un écart type de 14. Cette moyenne est très différente du nombre d'amas de platinoïdes trouvé par l'étude du volume (1226). Cette différence s'explique par le fait que la taille des amas de platinoïdes est petite par rapport à la taille globale du volume. De ce fait, chaque amas n'est présent que sur un nombre restreint de tranches, et inversement, chaque tranche n'intercepte qu'un nombre restreint d'amas. Dans ce cas, le nombre moyen d'amas par tranche n'a pas de sens physique (mais peut permettre de mettre en évidence des variations locales, à l'échelle d'une surface, des taux de nucléation).

c. Cas du verre S

La fraction surfacique est mesurée sur chacune des 600 tranches de l'échantillon. L'évolution de la fraction surfacique en fonction du numéro de la tranche est donnée sur la Figure 167 (les tranches sont ordonnées).

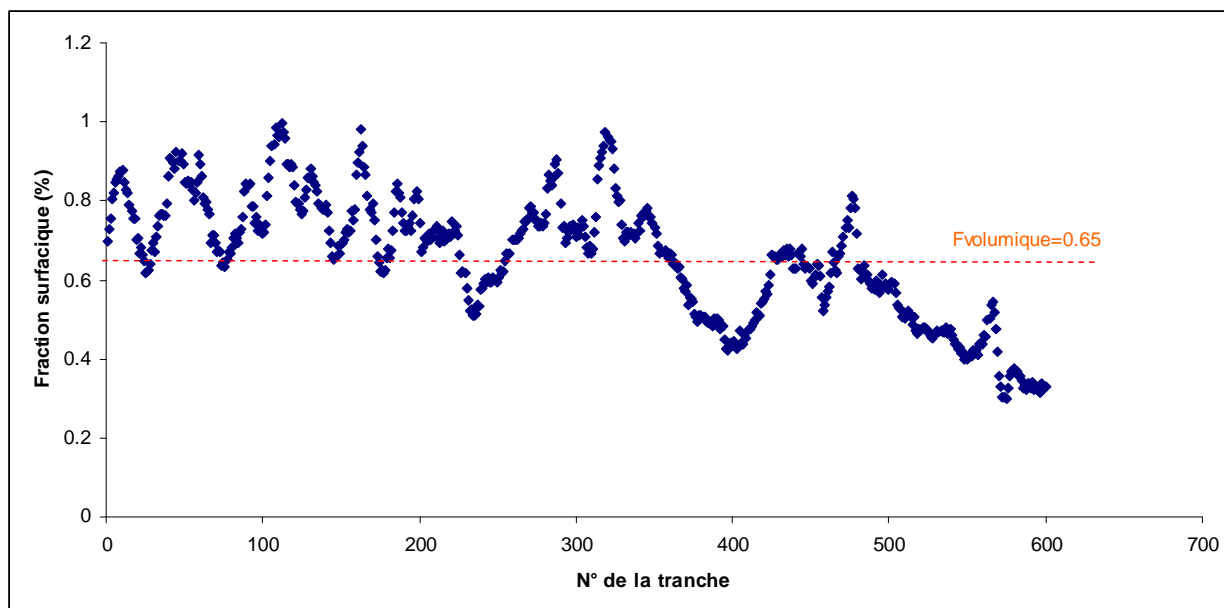


Figure 167 : Evolution de la fraction surfacique en fonction de la position de la tranche pour l'échantillon de verre S traité pendant 89 h à 700°C.

L'étude de la distribution des fractions permet de calculer une fraction surfacique moyenne (qui est aussi la fraction volumique) de 0.65 % (± 0.15 %). En isotherme, si on se fie à la courbe d'évolution de la fraction surfacique en fonction de la durée pour une température de 700°C, la fraction surfacique mesurée devrait être d'environ 0.5 %. Les données issues des analyses surfaciques au MEB sont donc en bon accord avec les données volumiques.

Le profil de la Figure 167 met en évidence une variation de la fraction surfacique au sein de l'échantillon n'étant pas simplement causée par une incertitude sur les mesures. En effet, des oscillations sont observées. L'inspection des tranches correspondant aux maximums locaux de ce profil d'évolution permet de mettre en évidence que ces points semblent correspondre à la section d'un des centres des « oursins » par le plan de coupe.

d. Cas du verre C cristallisé

La fraction mesurée dans le cadre de cette sous-partie est la somme de celle des apatites, de la powellite et des platinoïdes car il n'a pas été possible de les différencier sur les scans acquis.

L'analyse de cette fraction est réalisée dans un volume de $220 \times 228 \times 410 \mu\text{m}^3$ afin de ne pas prendre en compte d'interfaces verre-air dans la mesure. L'évolution de la fraction surfacique en fonction du numéro de la tranche est donnée sur la Figure 168. La moyenne des fractions surfaciques des tranches de l'échantillon est aussi la fraction volumique des phases cristallisées. Cette fraction volumique est de 2.8 % (± 0.8 %). Les données de cristallisation du chapitre 4 nous permettent d'affirmer que la fraction surfacique cumulée de powellite et d'apatites devrait être d'environ 2.2 % pour un traitement thermique de 89 h à 700°C. La fraction surfacique de platinoïdes est de 0.5 %. Une fraction surfacique de 2.7 % est donc trouvée grâce à la méthodologie d'analyse d'images appliquée à des images MEB d'une section polie de l'échantillon. Les résultats trouvés par microtomographie sont donc en bon accord avec ceux obtenus grâce à la méthodologie suivie aux chapitres 4 et 5 de cette thèse pour les verres de type C.

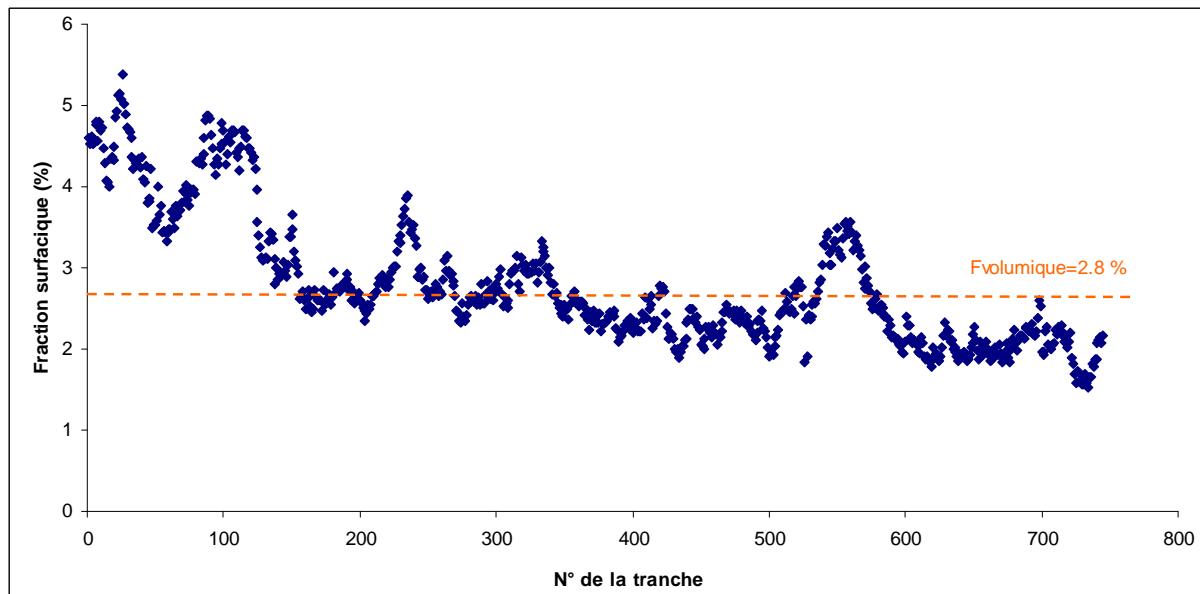


Figure 168 : Evolution de la fraction surfacique des phases secondaires du verre C (apatites, powellite et platinoïdes) traité pendant 89 h à 700°C.

Remarque : Les valeurs plus élevées des tranches de 0 à ~150 peuvent être liées à la proximité d'une interface dans la partie supérieure de l'échantillon.

Un profil d'évolution de la fraction surfacique des phases secondaires est aussi observé dans ce cas. Ce dernier fait apparaître des extremums locaux. Etant donné que les phases secondaires ne sont pas différenciées dans ce cas, il est difficile de proposer une explication quant à leur sens physique.

Cependant, l'explication la plus probable aux maximums locaux serait la section (ou non) d'amas de platinoïdes par le plan de coupe sur lequel la fraction cristallisée est mesurée.

2.4 Discussion concernant la représentativité de l'étude de surfaces par rapport au volume de verre

Dans chacun des cas précédents, il est possible de remarquer que l'analyse de la fraction surfacique d'une surface donne une fraction surfacique dont la valeur est de l'ordre de grandeur de la fraction volumique. On observe toutefois sur la Figure 163 et la Figure 165 qu'il n'y a en fait pas de véritable répartition gaussienne de la valeur mesurée autour de la moyenne. Cela signifie que la variation n'est pas due à une mesure oscillant autour d'une valeur d'équilibre (à cause de l'incertitude liée à la mesure) mais au fait que l'échantillon n'est pas parfaitement homogène (prise en compte de bulles augmentant la valeur de la fraction volumique mesurée, etc) dans le volume. La variation de la fraction surfacique au sein de l'échantillon est donc une véritable information sur l'homogénéité ou non de la cristallisation, comme montré sur la Figure 167 et la Figure 168.

Quant à la mesure du nombre de cristaux à partir d'une surface, les résultats de ce chapitre démontrent que la représentativité des données surfaciques dépend de la taille des cristaux par rapport au volume étudié (ce qui est un résultat cohérent vis-à-vis des considérations de la stéréologie appliquée à la transposition de données surfaciques au volume [12]). Dans le cas

des apatites au sein du verre 8La-8Ca, leur grande taille et direction de croissance (perpendiculaire au plan de coupe) induit le fait qu'une grande partie de l'ensemble des cristaux était coupée par l'ensemble des tranches. De ce fait, le nombre de cristaux trouvé lors de l'analyse du volume (113) était proche de la moyenne du nombre de cristaux trouvé lors de l'analyse d'une surface (129). Dans le cas des platinoïdes au sein du verre de type C, leur petite taille par rapport à celle du volume étudié fait que chaque agrégat de platinoïde n'est sectionné que par un nombre restreint de tranches. Cette situation conduit à fortement sous-estimer le nombre d'agrégats lors de l'analyse d'une simple surface. La normalisation des données (concernant le nombre de cristaux ou d'agrégats) par rapport à la surface d'une tranche ou au volume montre que dans le cas où la taille des cristaux est grande par rapport à la taille du volume étudié, la prise en compte de la densité surfacique revient à surestimer de plusieurs ordres de grandeurs le nombre de cristaux par rapport à l'unité de surface ou de volume considérée (la transposition surface/volume n'est donc pas immédiatement applicable). Dans le cas où les cristaux sont très petits par rapport au volume étudié (platinoïdes dans le verre C), la normalisation du nombre de cristaux par rapport à l'unité de surface ou de volume surestime toujours le nombre de cristaux par unité de surface et/ou volume mais seulement d'un ordre de grandeur dans le cas des platinoïdes. **De ce fait, à grandissement constant et surface étudiée constante, plus les cristaux sont petits, plus l'analyse d'une surface est représentative du volume (sous réserve que le matériau soit cristallisé de manière homogène).**

Ces considérations constituent la base des méthodes de stéréologie, qui tentent de calculer la densité volumique d'inclusion au sein d'un milieu à partir de la densité surfacique de ces inclusions et d'hypothèses sur leur forme et leur taille [12]. Ces méthodes sont mises en œuvre dans les travaux de Orhac [13]. Ces calculs ne permettent pas de s'affranchir d'une étude en trois dimensions des cristaux puisqu'ils font intervenir des paramètres relatifs à la taille des cristaux et à leur morphologie. De ce fait, dans l'absolu, effectuer une comparaison directe des densités de cristaux surfaciques et volumiques n'a pas de sens.

2.5 Les données surfaciques de cette thèse sont-elles transposables au volume ?

Ces considérations permettent de répondre à une des questions soulevée par la méthodologie d'analyse d'images suivie dans le cadre de cette thèse : à savoir est-ce que l'analyse d'image permet d'acquérir des informations transposables au volume à partir de l'étude de simples surfaces ?

Au vu de ce chapitre, la réponse à cette question n'est donc pas universelle, et dépendra de la configuration de la cristallisation et de la grandeur mesurée.

Cette étude de microtomographie a permis de montrer que :

- 1) La fraction surfacique obtenue par analyse de surface est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de la prise en compte du volume global dans le cas des verres S et C cristallisés à 700°C. Mais elle peut être faussée dans le cas où l'échantillon n'est pas cristallisé de manière totalement homogène (cas du verre 8La-8Ca analysé in-situ). L'approche correcte permettant de transposer une donnée de fraction surfacique au volume serait donc de réaliser l'analyse sur plusieurs sections d'un échantillon et d'en faire la moyenne pour s'assurer que l'échantillon soit bien homogène.

- 2) La détermination du nombre de cristaux par unité de volume nécessite par contre impérativement la réalisation d'acquisitions volumiques concernant la cristallisation. En effet, la représentativité de la surface vis-à-vis du volume en termes du nombre des cristaux est une fonction de la taille des cristaux. Malgré cela les informations sur la nucléation acquises en 2D permettent au moins d'avoir des tendances d'évolution de la nucléation dans l'absolu, par comparaison d'échantillons analysés dans les mêmes conditions.
- 3) En comparant visuellement la Figure 149 et la Figure 151, il est aisé de se rendre compte que lorsque les cristaux sont fortement anisotropes, la seule prise en compte de surfaces conduit à sous estimer la longueur des cristaux. La largeur des cristaux semble être cependant fiable.

En comparant visuellement la Figure 149 et la Figure 151 et en prenant en comptes les résultats issus de l'étude du verre S ex situ par microtomographie, on constate que l'analyse d'une surface ne peut pas conduire à une mesure précise de la longueur de cristaux anisotropes dans la plupart des cas. Ces longueurs sont sous-estimées dans le cas d'une analyse purement surfacique. Les largeurs des cristaux semblent cependant être fiables. Cet état de fait souligne l'intérêt de réaliser l'acquisition de données volumiques concernant la cristallisation dans les verres. Notons cependant que la différenciation des phases cristallines au sein du verre C n'est pas quelque chose de trivial dans le cadre de la mise en œuvre des analyses par microtomographie X. Ce point devra faire l'objet d'une étude plus approfondie si la méthode devait être développée dans le futur.

Malgré cela, on note que, dans les échantillons de verres C et S (au cœur de cette étude), la variation de la fraction surfacique trouvée lors de cette étude microtomographique reste faible, et se situe autour d'une valeur moyenne cohérente avec les valeurs trouvées via l'analyse d'images 2D. Ce résultat permet donc de valider la pertinence de la démarche en 2D suivie dans les chapitres 4 et 5. Par ailleurs, dans ces deux chapitres, l'analyse de grandes surfaces 2D (environ 3 mm²) a permis de minimiser les erreurs liées à d'éventuelles fluctuations locales de cristallisation.

Il convient de rappeler que les données présentées au chapitre 4 et au chapitre 5 de la thèse ne prétendent pas être représentatives du volume de l'échantillon (raison pour laquelle des expérimentations sont réalisées en microtomographie). L'objectif de ces expérimentations était d'étudier l'évolution en temps et en température de la cristallisation de deux verres pour identifier l'impact d'un gradient de température, mais pas de proposer une méthode permettant de quantifier précisément la cristallisation au sein d'un milieu dans l'absolu.

Conclusion

L'acquisition de données en trois dimensions a été réalisée à l'aide du microtomographe de la ligne ID19 de l'ESRF (Grenoble). Ces acquisitions ont permis :

- d'étudier la formation et l'évolution d'aiguilles d'apatites au sein d'un milieu vitreux de manière in situ (sur des compositions de verres simplifiés),
- d'acquérir des données quantitatives concernant la cristallisation dans les verres de type S et C.

Ces données ont été exploitées afin d'extraire la fraction volumique des phases secondaires/cristallisées des deux verres et le nombre de spécimens de chaque phase au sein du milieu vitreux. Ces données sont comparées à l'aide de considérations statistiques aux mêmes grandeurs mesurées à partir des surfaces des tranches des volumes de verre considérés.

Les résultats montrent que la fraction surfacique mesurée à partir d'une tranche est en général du même ordre de grandeur que la fraction volumique dans le cas où le verre est cristallisé de manière homogène. Dans le cas où la cristallisation est hétérogène, des variations peuvent être observées et il devient alors nécessaire de moyenniser les acquisitions à partir de plusieurs sections du même échantillon afin de maximiser les chances d'acquérir des données volumiques fiables.

Dans le cas du nombre de cristaux, la représentativité de l'étude d'une surface dépend de la taille des cristaux vis-à-vis des volumes étudiés. Plus les cristaux sont gros, moins l'analyse d'une surface est représentative de l'ensemble du volume. De plus, cette représentativité n'est présente que dans le cas où la nucléation est parfaitement homogène au sein du verre. Effectuer une transposition des données surfaciques concernant la nucléation au volume (par le calcul) nécessite donc de connaître la taille des cristaux et la répartition générale de la cristallisation au sein du verre.

L'étude de surfaces ne permet pas d'acquérir de données fiables concernant la longueur de cristaux anisotropes au sein d'un verre (il y a sous-estimation de cette grandeur en raison de leur orientation par rapport au plan de coupe). Les données concernant les largeurs, en revanche, semblent être fiables.

L'ensemble de ces points souligne l'intérêt de réaliser l'acquisition 3D de données concernant la cristallisation au sein des verres et montre les limites des démarches visant à étudier la cristallisation à partir d'images MEB en deux dimensions. Dans notre cas, la démarche de la thèse est légitimée par la nécessité d'étudier la cristallisation au sein d'un verre ayant été traité sous gradient thermique et nécessitant donc d'observer les évolutions spatiales des paramètres morphologiques d'une phase cristalline le long du gradient thermique. Les valeurs 2D étant les seules accessibles facilement avec les équipements de laboratoire classiques (MEB et microscope optique), nous avons développé une approche 2D pour la quantification de la cristallisation. Elle nous a permis d'étudier de manière quantitative l'influence des principaux paramètres : température, temps et composition chimique. L'objectif de la thèse a pu être atteint grâce à l'étude 2D. En outre, ces quelques expériences de micro-tomographie in et ex-situ ont permis de consolider certains éléments (distribution des cristaux, morphologies, croissance) pressentis lors des analyses 2D. Une telle approche est, à notre connaissance, innovante

Bien sûr, il pourrait être extrêmement intéressant d'étudier des échantillons traités sous gradient thermique par microtomographie pour compléter cette étude 2D.

Bibliographie

- [1] S. Ourselin, A. Roche, G. Subsol, X. Pennec, N. Ayache, Reconstructing a 3D structure from serial histological sections, *Image and Vision computing* 19 (2000) 25-31.
- [2] L. Kubinova, J. Janacek, P. Karen, B. Radochova, F. Difato, I. Krekule, Confocal stereology and analysis: Methods for estimating geometrical characteristics of cells and tissues from three dimensional confocal images, *Physiological research* 53 (2004) S47-S55.
- [3] D. S. Ebel, M. L. Rivers, Meteorite 3D synchrotron microtomography: Methods and applications, *Meteoritics and planetary science* 42 (2007) 1627-1646.
- [4] C. Thiery, J. L. Gerstenmayer, Tomographie à rayons X, *techniques de l'ingénieur P950* (2002) 1-24.
- [5] J. Y. Buffiere, E. Maire, J. Adrien, J. P. Masse, E. Boller, In situ experiments with X ray tomography : an attractive tool for experimental mechanics, *Experimental mechanics* 50 (2010) 289-305
- [6] W. Ludwig, J. Y. Buffière, S. Savelli, P. Cloetens, Study of the interaction of a short fatigue crack with grain boundaries in a cast Al alloy using X-Ray microtomography, *Acta Materialia* 51 (2003) 585-598.
- [7] E. Gouillart, M. J. Toplis, J. Grynberg, M.-H. Chopinet, E. Sondergard, L. Salvo, M. Suéry, M. Di Michiel, and G. Varoquaux, In-situ synchrotron microtomography reveals multiple reaction pathways during soda-lime glass synthesis, *Journal of the American Ceramic Society* **95**. (2012) 1504-1507
- [8] J. A. Vance, On Synneusis, contribution of mineralogy and petrology 24 (1969) 7-29.
- [9] F. Mallet, S. Petit, S. Lafont, P. Billot, D. Lemarchand, G. Corquerel, Crystal growth mechanism in a solution of hollow whiskers of molecular compounds, *crystal growth & design* 4 (2004) 965-969.
- [10] M. D. Eddleston and W. Jones, Formation of Tubular Crystals of Pharmaceutical Compounds, *Crystal Growth & Design* 10 (2010) 365-370.
- [11] D. Arivuoli, F. D. Gnanam, P. Ramasamy, Growth of bismuth sulpho-iodide single crystals from vapour, *Journal of Materials Science* 21 (1986) 2835-2842.
- [12] D. T. Dehoff, F. N. Rhines, Determination of the number of particles per unit volume from measurements made on random plane sections: The general cylinder and the ellipsoid, *Transactions of the metallurgical society of AIME* 221 (1961) 975-982.
- [13] X. Orhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. Thèse de doctorat de l'université Montpellier II (1999).

Conclusion générale

Dans le cadre de ces travaux, la cristallisation de deux verres nucléaires a été étudiée en conditions isothermes et sous gradient thermique à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images MEB.

Les études en isotherme ont permis de mettre en évidence les phases pouvant cristalliser au sein des verres C (apatites, powellites et cérianites) et S (apatites, aluminosilicates, silicates de calcium) et de quantifier la cristallisation des phases majeures (apatites et powellites) à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images MEB. La morphologie des cristaux et l'évolution de la cristallisation en fonction de la température ont aussi été suivies.

Dans une seconde partie, la cristallisation des deux compositions de verre est étudiée après des traitements thermiques sous gradient thermique. La morphologie des cristaux ainsi observés (de type powellite ou apatite) au sein de ces verres et l'évolution de la cristallisation en fonction de la distance par rapport aux points chauds ou froids de l'échantillon sont suivies. Aucune différence significative n'est observée par rapport aux échantillons étudiés en isotherme. Des mosaïques d'images sont acquises parallèlement à la direction du gradient thermique. La réalisation de traitements d'analyse d'images sur ces mosaïques permet de suivre de manière quantitative l'évolution de la cristallisation (taille des cristaux, fraction surfacique, densité surfacique) en fonction de la température au sein de ces échantillons. Ces données peuvent alors être comparées à celles obtenues en isotherme. Cette comparaison permet d'affirmer que la cristallisation est du même ordre de grandeur dans les deux conditions expérimentales différentes. Aucun impact du gradient thermique sur la cristallisation n'est donc mis en évidence. Le fait qu'aucun impact du gradient thermique ne soit observé sur la cristallisation pourrait s'expliquer par le caractère très lent des phénomènes de thermodiffusion par rapport aux cinétiques de cristallisation ou par la faible taille des cristaux ne permettant pas d'établir de ponts thermiques au sein du matériau. Ces données, acquises à l'échelle du laboratoire, sont comparées avec des résultats issus d'un essai de vitrification en creuset froid à l'échelle 1 (en inactif). Les résultats des deux types d'analyses sont en bon accord, ce qui souligne la **pertinence de la méthode mise en œuvre au laboratoire et sa représentativité vis-à-vis du procédé industriel.**

De plus, les analyses des échantillons issus d'essais à l'échelle 1 ont mis en évidence le fait que la majorité de la cristallisation était localisée dans la fritte de démarrage (non chargée en radio-éléments). Les cristaux observés présentent des températures de liquidus relativement basses (environ 900°C), ce qui souligne la facilité de les redissoudre dans le cadre de la mise en œuvre du procédé industriel (température de 1100°C~1200°C).

Les mesures ont été acquises à partir d'images MEB. Les résultats obtenus sont donc issus de l'analyse de surfaces. Il est nécessaire de savoir si les données acquises de manière surfacique sont bien représentatives du volume étudié. Ainsi, des expérimentations innovantes de microtomographie X in et ex situ ont été réalisées sur la ligne ID19 de l'ESRF de Grenoble en collaboration avec St-Gobain Recherche. Cette campagne de mesures a permis de mettre en évidence la possibilité de suivre in situ la cristallisation d'apatites au sein d'un verre simplifié avec une résolution de l'ordre du micromètre. De plus, la réalisation d'acquisitions microtomographiques ex situ sur des verres de types C et S a permis de mettre en évidence le fait que :

- Les longueurs des cristaux dendritiques sont probablement sous-estimées par l'analyse des surfaces, les largeurs sont par contre fiables,
- La fraction volumique est du même ordre de grandeur que la fraction surfacique acquise suite à l'analyse d'images 2D,
- Il n'est pas possible de déterminer le nombre de cristaux par unité de volume directement à partir du comptage des cristaux sur une surface.

Les conclusions de la comparaison entre les données isothermes et gradient thermique étant principalement basées sur les comparaisons des fractions, les conclusions de cette étude ne sont pas remises en cause par ces constats.

Ces travaux ont permis de dégager certaines perspectives :

- Les analyses sur les auto-creusets issus de l'essai à l'échelle 1 (en inactif) ont mis en évidence le fait que leur épaisseur et leur composition (verre S, verre C et mélange verre S / verre C) dépendaient de la position au sein du creuset industriel. Il semble donc nécessaire de pouvoir prédire quelles seront les conditions expérimentales (histoire thermique, variation de la composition) en tout point de l'auto-creuset. Une modélisation de la cristallisation au sein du creuset froid industriel devra donc faire intervenir les modèles thermo hydrauliques du procédé. De plus, la cristallisation n'a, dans cette thèse, été étudiée que dans les verres S et C. Le fait que des zones de mélange puissent être présentes dans le procédé implique que la cristallisation devra être étudiée dans des mélanges de verres S et C.
- La cristallisation des aluminosilicates et des silicates de calcium n'a pas été quantifiée du fait de leur faible teneur. Cependant, ces phases sont parfois (les paramètres conduisant à leur apparition ne sont pas connus) trouvées dans des auto-creusets issus d'essais à l'échelle 1 (en inactif). Il serait donc intéressant de comprendre les mécanismes conduisant à la formation de ces cristaux (ils n'ont été observés que dans les zones fortement cristallisées en apatite) et d'en quantifier la cristallisation.
- Les analyses par microsonde ont montré qu'il était possible de mettre en évidence l'appauvrissement de la matrice résiduelle en éléments constitutifs des cristaux lié à la cristallisation de ces derniers. Ainsi, il pourrait être extrêmement intéressant de réaliser une étude systématique de l'appauvrissement de la matrice pour des échantillons traités en isotherme dans les mêmes conditions que celles de cette étude, et de relier les concentrations en éléments de la matrice appauvrie aux fractions surfaciques (taux de cristallisation) obtenues par analyse d'image. Cette démarche permettrait d'utiliser les méthodes classiques de modélisation des cinétiques de réactions (basées sur les concentrations en élément) pour décrire les réactions de cristallisation et de pouvoir obtenir des courbes étalon permettant d'estimer la concentration en éléments au sein de la matrice vitreuse résiduelle en se basant sur une simple analyse de la fraction cristallisée (et vice versa).
- Il a été montré au sein du chapitre 5 (les analyses microsondes ont été réalisées dans le cadre de ce chapitre) que la cristallisation induisait une variation de la composition chimique du verre. Il serait donc intéressant d'étudier l'impact de cette cristallisation sur les propriétés physiques macroscopiques du verre (telles que la conductivité thermique ou la viscosité). Il convient d'insister sur le caractère localisé et limité aux

zones cristallisées (au sein de l'auto-creuset, dont l'épaisseur est de l'ordre du centimètre) de l'appauvrissement de la matrice résiduelle (démontrée au chapitre 5).

- Enfin, la méthodologie développée au cours de cette thèse pourra être utilisée pour n'importe quelle composition de verre pour lequel on souhaiterait étudier la microstructure de l'auto-creuset. Dans le cas de verres présentant des cristallisations sans saturation rapide et à plus hautes températures, des expérimentations plus longues (quelques semaines) et réalisées avec agitation (pour assurer un renouvellement de matière, comme à l'échelle industrielle) pourraient s'avérer nécessaires.

Annexes

Données numériques concernant la cristallisation dans les verres en isotherme

Remarque : Lmax et lmax correspondent, respectivement, à la longueur et à la largeur des dix plus gros cristaux d'une phase cristalline donnée.

FNIC114 – Apatite

700°C

durée (h)	aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	3.02	138.78	0.00	97.91	2.49	1.32
2.00	1.21	877.23	0.07	1499.40	10.75	1.74
3.00	3.16	1888.73	0.06	477.10	7.04	3.09
6.01	2.30	634.61	0.03	198.60	7.97	2.07
17.00	0.72	1266.29	0.18	1013.14	12.09	3.21
65.00	2.23	17417.50	0.78	2310.04	25.51	5.38
120.00	3.27	15751.52	0.48	385.73	42.69	7.97

725°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nrepart/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	3.05	220.89	0.01	398.32	3.51	1.26
2.00	2.87	253.29	0.01	155.49	4.70	1.96
3.00	1.83	975.58	0.05	465.13	8.52	2.23
6.00	2.94	657.06	0.02	181.26	7.94	2.70
17.00	3.24	4285.70	0.13	237.17	29.74	4.49
65.00	3.27	23601.55	0.72	760.44	45.32	8.87
120.00	5.03	64413.57	1.28	3045.81	40.31	10.04

750°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.00	3.27	999.55	0.03	217.18	10.93	2.13
3.00	2.24	1228.33	0.05	600.92	9.97	1.95
6.00	3.27	4132.00	0.13	491.87	18.82	4.39
17.00	1.46	1085.39	0.07	1099.71	6.58	1.93
65.33	3.13	56256.04	1.80	1247.30	35.50	9.07
120.00	3.27	88172.18	2.70	1167.88	35.60	11.42

775°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	2.07	677.12	0.03	523.42	9.34	3.12
2.00	3.18	2326.50	0.07	721.14	10.57	2.50
3.00	3.26	998.82	0.03	136.09	10.46	2.66
6.00	2.00	4566.74	0.23	3518.30	18.07	3.63
17.00	3.19	17205.35	0.54	661.31	26.57	7.49
65.00	3.26	51922.15	1.59	684.86	54.37	11.67
120.00	3.27	75131.51	2.30	1216.43	38.13	11.56

800°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	2.56	7035.13	0.27	8675.50	22.84	2.30
2.00	2.76	1568.72	0.06	597.46	10.25	2.11
3.00	3.00	1113.21	0.04	288.33	15.10	2.34
6.00	3.27	6178.98	0.19	789.19	24.86	6.36
17.00	3.27	14040.25	0.43	2675.91	10.01	4.82
65.80	3.27	43919.77	1.34	1031.47	40.31	9.60
120.00	3.27	91135.40	2.79	7703.52	20.48	9.48

840°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	1.10	717.54	0.06	436.52	11.73	2.44
2.00	3.26	931.70	0.03	200.50	13.49	3.22
3.00	1.06	624.68	0.06	185.33	8.96	3.34
6.00	3.27	8944.61	0.27	770.34	24.06	6.06
17.00	1.80	18075.24	1.01	818.23	41.97	10.29
24.00	1.49	18505.11	1.24	718.36	46.10	10.17
65.00	3.13	47037.30	1.50	1242.65	22.51	11.52
120.00	3.27	50286.79	1.54	1076.73	53.37	13.57

855°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	1.31	47.70	0.00	19.89	3.42	1.12
2.00	1.07	259.99	0.02	20.65	8.58	3.34
3.00	3.22	965.17	0.03	36.30	15.81	4.04
6.00	3.25	7290.75	0.22	102.64	53.05	7.17
17.00	3.27	5169.10	0.16	99.11	19.41	10.34
65.00	3.27	29573.56	0.90	227.89	57.01	14.84
120.00	3.22	47522.29	1.48	1236.34	46.08	15.06

870°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	1.63	67.96	0.00	11.07	4.56	1.86
2.00	4.37	807.64	0.02	150.47	10.25	2.74
3.00	1.54	1456.31	0.09	189.89	20.98	4.20
6.00	1.61	393.91	0.02	75.79	9.72	3.75
17.00	3.14	5768.53	0.18	968.48	23.08	7.24
65.00	2.63	18741.99	0.71	878.68	44.20	14.75
120.00	3.21	25762.36	0.80	4517.31	41.88	15.00

900°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	3.11	20.02	0.00	18.99	1.66	0.83
2.00	1.02	370.36	0.04	145.22	5.14	2.40
3.00	1.34	3.77	0.00	14.19	0.79	0.45
6.00	0.71	67.35	0.01	65.75	2.82	1.71
17.16	1.48	607.59	0.04	131.30	13.13	3.39
24.50	2.86	1603.56	0.06	36.07	17.31	7.18
65.00	3.27	4675.83	0.14	61.79	30.02	10.00
120.00	3.11	14007.97	0.45	89.80	51.44	18.99

UOX2 – Apatite**700°C**

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	2.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.00	0.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.01	3.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17.00	1.79	508.90	0.03	276.66	4.68	1.75
65.00	2.68	5084.83	0.19	713.83	19.35	3.45
120.00	3.27	16974.62	0.52	875.45	31.23	7.17

725°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	1.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.00	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.00	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.00	3.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17.00	3.07	335.86	0.01	20.19	8.93	2.23
65.00	3.27	19303.44	0.59	973.03	35.01	8.00
120.00	2.86	37186.30	1.30	1458.58	42.29	7.13

750°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	6.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.00	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17.00	3.27	2742.62	0.08	299.63	16.13	3.27
24.00	3.27	6944.60	0.21	577.91	22.91	4.59
65.00	3.27	33040.60	1.01	1155.95	41.63	7.87
120.00	3.27	58593.07	1.79	1670.45	52.12	9.00

840°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
1.00	1.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.00	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.00	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.00	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17.00	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	1.51	3180.34	0.21	621.98	17.22	3.87
65.00	1.46	8868.93	0.61	905.74	25.64	7.97
120.00	3.23	19955.15	0.62	582.24	38.13	8.89

UOX2 – Powellite**700°C**

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	2.60	4775.26	0.18	5977.48	5.05	1.75
2.00	0.62	2666.40	0.43	14497.31	5.11	1.87
3.00	3.27	4776.70	0.15	3010.00	4.58	1.97
6.01	3.01	7754.20	0.26	3294.78	10.02	3.06
17.00	1.79	28873.85	1.61	17947.15	28.39	4.87
65.00	2.68	44554.76	1.66	16557.54	27.50	5.12
120.00	3.27	73613.50	2.25	9220.38	41.51	4.53

725°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	1.87	3179.13	0.17	1614.20	5.51	2.75
2.00	3.27	9558.32	0.01	4063.15	10.61	4.07
3.00	3.27	11709.33	0.36	1972.43	14.01	5.04
6.00	3.18	9033.03	0.28	3388.14	9.06	4.98
17.00	3.07	63387.68	2.06	6475.13	38.71	6.32
65.00	3.27	87914.52	2.69	4517.35	40.76	4.76
120.00	2.86	43674.35	1.53	5294.44	47.86	4.13

750°C

durée (h)	Aire analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (µm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbrep/µm ²)	Lmax (µm)	lmax (µm)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	6.11	8448.02	0.14	1417.48	6.98	2.47
2.00	3.27	8218.19	0.25	1572.62	11.61	3.75
3.00	3.26	14422.22	0.44	2930.34	18.33	4.20
6.00	3.27	12133.22	0.37	2000.17	31.58	2.22
17.00	3.27	23110.28	0.71	3170.17	39.30	3.40
24.00	3.27	51746.93	1.58	3307.78	48.11	3.58
65.00	3.27	53321.80	1.63	3892.73	55.87	4.73
120.00	3.27	47399.45	1.45	3577.05	44.05	4.02

775°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (μm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbpart/mm ²)	Lmax (μm)	lmax (μm)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	1.63	5850.73	0.36	5328.42	9.26	4.21
2.00	3.27	13226.02	0.40	2396.01	16.75	5.70
3.00	2.92	21739.33	0.74	4161.67	21.21	5.94
6.00	3.13	25347.04	0.81	2776.13	33.52	3.42
17.00	3.26	32006.18	0.98	2598.20	34.77	3.99
24.00	3.25	51762.06	1.59	1961.16	32.55	5.15
65.00	3.27	46128.73	1.41	2052.86	41.57	5.03
120.00	2.80	29544.00	1.06	989.76	41.51	4.33

840°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (μm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbpart/mm ²)	Lmax (μm)	lmax (μm)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	1.63	559.10	0.03	250.25	3.94	1.79
2.00	3.27	6728.48	0.21	584.56	7.84	4.30
3.00	3.27	9170.53	0.28	825.16	18.41	4.51
6.00	3.27	10515.31	0.32	849.70	10.48	4.96
24.00	1.51	9127.03	0.61	1565.57	17.72	5.64
65.00	1.46	11359.17	0.78	1420.08	19.73	7.31
120.00	3.23	24031.61	0.74	1248.05	21.75	7.70

855°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (μm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbpart/mm ²)	Lmax (μm)	lmax (μm)
1.00	3.27	2635.84	0.08	474.13	4.94	2.80
2.00	3.02	4349.95	0.14	469.69	11.43	4.01
3.00	3.27	7043.90	0.22	665.31	18.02	4.60
6.00	3.16	17727.75	0.56	1077.17	18.15	7.01
17.00	3.27	20001.20	0.61	993.05	29.61	7.55
65.00	2.93	19257.75	0.66	1116.51	17.04	7.09
120.00	3.02	21811.46	0.72	419.08	36.99	8.46

870°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (μm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbpart/mm ²)	Lmax (μm)	lmax (μm)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.00	2.73	2173.12	0.08	356.60	7.01	3.13
2.00	6.39	9112.37	0.14	486.54	10.46	4.16
3.00	3.27	6326.79	0.19	528.30	9.50	4.60
14.00	2.61	10906.61	0.42	729.96	18.49	7.43
17.00	3.16	18765.40	0.59	873.43	27.49	8.26
65.00	3.27	17863.98	0.55	1120.19	22.65	6.95
120.00	3.27	16073.76	0.49	265.63	25.84	7.24

900°C

durée (h)	Aire totale analysée (mm ²)	Aire de phase cristallisée (μm ²)	Fraction surfacique (%)	Densité surfacique (Nbpart/mm ²)	Lmax (μm)	lmax (μm)
2.00	2.17	1577.45	0.07	432.36	4.99	2.87
3.00	1.47	3148.13	0.21	2100.61	6.83	4.01
6.00	3.25	7319.18	0.23	1397.01	9.41	4.05
17.16	3.27	1601.55	0.05	167.63	6.25	3.90
24.50	3.23	2572.50	0.08	218.60	7.59	4.35
65.00	3.27	4146.43	0.13	249.30	8.92	5.63
120.00	1.95	4739.23	0.24	174.84	13.83	7.94

Vitesses de croissances***FNIC114 - Apatite***

Température (°C)	Vitesse de croissance longitudinale (m/s)	Vitesse de croissance transversale (m/s)
700	8.33333E-11	1.38889E-11
725	4.5537E-10	5.61502E-11
750	1.94444E-10	3.88889E-11
775	1.04542E-09	1.70445E-10
800	1.01465E-09	2.9529E-10
840	1.39792E-09	2.51934E-10
855	1.72074E-09	4.04761E-10
870	1.58195E-09	2.43631E-10
900	1.9713E-10	4.39281E-11

UOX2 – Apatite

Température	Vitesse de croissance longitudinale (m/s)	Vitesse de croissance transversale (m/s)
700	1.18164E-10	4.41096E-11
725	2.25423E-10	5.63934E-11
750	4.07356E-10	8.25422E-11
775	3.0873E-10	7.69827E-11
840	6.83328E-10	1.53671E-10
855	0	0
870	0	0
900	0	0

UOX2 – Powellite

Température	Vitesse de croissance longitudinale (m/s)	Vitesse de croissance max transversale (m/s)
700	4.44444E-10	1.00773E-10
725	5.83333E-10	3.17999E-10
750	6.66667E-10	3.56058E-10
775	1.34771E-09	4.13064E-10
840	1.08409E-09	6.96233E-10
855	7.34077E-10	3.365E-10
870	3.46047E-10	2.03993E-10
900	5.11428E-10	3.16422E-10

Olivier DELATTRE
**Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence
d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits
en creuset froid**

Résumé :

Dans le cadre de la vitrification des déchets nucléaires de haute activité à vie longue, un nouveau procédé a été mis en service à l'usine de La Hague en 2010 : le procédé creuset froid. Dans ce procédé, des gradients thermiques apparaissent au sein du bain de verre. Celui-ci forme une couche solide au contact de la paroi froide, appelée « auto-creuset ». Dans cette zone, le verre est soumis à des températures où il peut potentiellement cristalliser. L'objectif de ce travail était de déterminer la microstructure de cet auto-creuset en précisant les zones de cristallisation. Parallèlement, il s'agissait d'évaluer l'impact du gradient thermique sur la cristallisation des verres considérés. La cristallisation de deux verres d'intérêt nucléaire a donc été étudiée à l'aide d'une méthode basée sur l'analyse d'images MEB en conditions de traitements isotherme et sous gradient thermique. Les analyses en isotherme mettent en évidence la cristallisation de cristaux d'apatite (660°C-900°C) et de powellite (630°C-900°C) et permettent de quantifier cette cristallisation (vitesses de croissance et de nucléation, fraction cristallisée) qui reste très limitée (< 3%). La comparaison des résultats issus de ces deux types d'expérimentations montre que le gradient thermique n'a pas d'impact mesurable sur les cristallisations observées. Afin de compléter les analyses surfaciques de la cristallisation, des mesures par microtomographie in et ex situ ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne ID19. Cette étude a permis de suivre la cristallisation d'apatites dans un verre simplifié et de confirmer la fiabilité de la méthode de quantification de la cristallisation basée sur l'analyse d'images 2D.

Mots clés : verre nucléaire, cristallisation, gradient thermique, analyse d'images, creuset froid, microtomographie

**Crystallization of nuclear glass under a thermal gradient applied
to the self-crucible produced in the skull melting process**

Abstract:

In the context of the vitrification of high level nuclear waste, a new industrial process has been launched in 2010 at the La Hague factory: The skull melting process. This setup applies thermal gradients to the melt, which leads to the formation of a solid layer of glass: the "self-crucible". The question would be to know whether these thermal gradients have an impact or not on the crystallization behaviour of the considered glasses in the self crucible. In order to answer that question, the crystallization of two glass compositions of nuclear interest has been investigated with an image analysis based method in isothermal and thermal gradient heat treatments conditions. The isothermals experiments allow for the quantification (growth speed, nucleation, crystallized fraction) of the crystallization of apatites (660°C-900°C) and powellites (630°C-900°C). The comparison of the results obtained through these two types of experimentations allows us to conclude that there is no impact of the thermal gradient on the crystallization of the studied glass compositions. In order to complete the image analysis study (based on surfaces), in and ex situ microtomography experiments have been performed at ESRF (Grenoble) on the ID10 beamline. This study allowed us to follow the crystallization of apatites in a simplified glass and to confirm the reliability of the image analysis method based on the analysis of surfaces.

Keywords: Nuclear waste glass, Crystallization, Thermal gradient, Image analysis, skull melting process, microtomography



CEMHTI - UPR3079 CNRS
Site Haute Température
1D avenue de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2
France

