

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

CEMHTI-CNRS / LDMC-CEA

THÈSE présentée par :
Estelle GASNIER

Soutenue le : **18 octobre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science et Ingénierie des matériaux

**Etude structurale et propriétés de verres
peralumineux de conditionnement des produits de
fission et actinides mineurs**

THÈSE dirigée par :

Dominique MASSIOT

Directeur de Recherche, Directeur de
l'INC, Paris

RAPPORTEURS :

Philippe BARBOUX

Professeur LCMCP (ENSCP), Paris

Thibault CHARPENTIER

Ingénieur CEA, CEA Saclay

JURY :

Philippe BARBOUX

Professeur LCMCP (ENSCP), Paris - Rapporteur

Thibault CHARPENTIER

Ingénieur CEA, CEA Saclay - Rapporteur

Georges CALAS

Professeur Université Paris VI – Examinateur

Anne-Lise FAIVRE

Professeur Université Montpellier 2 - Examinateur

Isabelle GIBOIRE

Ingénieur CEA, CEA Marcoule - Examinateur

Valérie MONTOUILLOUT

Chargée de Recherches, CEMHTI – Examinateur

Nadia PELLERIN

Maître de Conférences, CEMHTI - Examinateur

Dominique MASSIOT

Directeur de Recherche, Directeur de l'INC, Paris

Daniel CAURANT

Chargé de Recherches, LCMCP (ENSCP) - Invité

Nolwenn CHOUARD

Chargée d'Affaire AREVA - Invité

Remerciements

Ces trois dernières années ont été riches en rencontres, qu'elles soient professionnelles ou personnelles et je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, non seulement à l'aboutissement de ce travail, mais également à tous les moments formidables que cette thèse m'a apporté (et il y en a eu beaucoup !).

Ce travail a la particularité d'avoir été réalisé dans deux laboratoires différents, le Laboratoire d'études et de Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC) au CEA Marcoule, où j'ai passé la majeure partie de mon temps, et le laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI CNRS) situé à Orléans et au sein duquel j'ai effectué de nombreuses missions afin principalement d'acquérir toute l'expérience RMN nécessaire à ce travail.

Mes remerciements iront d'abord à leurs responsables :

- Monsieur Bruno LORRAIN, chef du Service d'Etude et du Comportement des Matériaux (SECM),*
- Monsieur Olivier PINET, chef du LDMC, qui m'a accueillie au sein du CEA, m'a assuré d'excellentes conditions de travail et a été amené à assurer mon encadrement, avec une grande disponibilité, pendant une période de 8 mois lors de ma première année de thèse,*
- Monsieur Dominique MASSIOT, alors directeur du CEMHTI, et directeur de ma thèse, qui m'a toujours témoigné sa confiance et m'a permis d'accéder à tous les spectromètres RMN de son laboratoire.*

Je remercie AREVA pour avoir cofinancé ce travail de thèse, Sandrine Naline puis Nolwenn Chouard pour avoir suivi l'avancement de mon travail tout au long de ces trois ans.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans l'encadrement d'Isabelle Giboire, à l'origine de ce projet, Valérie Montouillout et Nadia Pellerin qui m'ont beaucoup apporté tant sur le plan professionnel que personnel. Merci pour votre disponibilité, la gentillesse dont vous avez fait preuve, votre implication, à la fois scientifique et humaine, dans ce sujet qui nous a toutes les quatre passionnées, vos conseils, votre confiance en mon travail et mes qualités, et votre soutien jusqu'au dernier moment !

Je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt scientifique marqué qu'ils ont témoigné à l'égard de mon sujet de thèse : Monsieur Georges Calas qui a accepté de présider le jury, Messieurs Thibault Charpentier et Philippe Barboux qui ont accepté la tâche de rapporteur, Madame Anne-Lise Faivre, Monsieur Daniel Caurant et Madame Nolwenn Chouard. En particulier, je sais gré à Daniel de sa disponibilité et de ses conseils lors des expériences d'absorption optique réalisées dans son laboratoire à l'ENSCP, ainsi que des nombreux

échanges scientifiques lors des différents congrès et séminaires auxquels nous avons participé.

Je tiens également à remercier tous les membres du LDMC qui m'ont aidée dans mon travail pendant ces trois ans passés ensemble : Jean-Christophe Laugier, Sylvain Mure, Théodore Cozzika pour les élaborations des verres, Thierry Blisson pour la préparation des échantillons, Bruno Penelon pour les ATD et mesures de viscosité mais aussi pour nos nombreuses discussions, Myriam Chartier pour les nombreuses analyses DRX et pour avoir été ma première co-bureau, Nicolas Massoni pour les analyses Rietveld, Isabelle Hugon et Valérie Debono pour les analyses de lixiviation, Virginie Lemaitre pour les analyses MEB et Virginie Ansault pour la logistique MEB...sans oublier Fabienne Delabaudière, pour l'organisation de toutes mes missions (et Dieu sait qu'il y en a eu !) mais aussi tous ceux qui ont contribué à l'ambiance très chaleureuse de ce laboratoire : Bruno, notre Georges Clooney, Jean-Christophe pour ta petite plante verte qui a orné mon bureau pendant 2 ans et qui continuera d'orner mon salon encore longtemps, Thierry, Simon, Sylvain, Myriam pour vos pauses du midi toujours gourmandes (et on se souviendra longtemps du chevalier blanc !), Elise, Hélène, Damien, Muriel... sans oublier Camille, ma seconde co-bureau, qui nous a quitté au bout d'un an et demi pour d'autres aventures! Je garderai un souvenir mémorable de ma dernière année de thèse passée au poulailler !! Merci à mes poulettes Charlène, Valérie, Virginie L., Virginie A, Elodie pour cette super ambiance et pour tout leur soutien dans cette dernière épreuve qu'est la rédaction de thèse! Un merci tout particulier à Elodie, ma dernière co-bureau (mais quelle co-bureau !) avec qui nous avons partagé toute notre bonne humeur mais aussi nos moments de doute ! Je tiens à citer l'ours bipolaire et le panda au bout du rouleau qui furent à l'origine de beaucoup de fous rires ! Je remercie également Thomas, qui a soutenu à la même époque que moi, pour toutes nos discussions, ainsi qu'Antoine, Elodie N., Maxime, Hélène, Mélanie à qui je souhaite une très bonne continuation pour la suite de leur thèse. Je n'oublierai pas non plus toutes les personnes extérieures au labo, mais que je croisais régulièrement et qui sont devenus des personnes de confiance : je pense à Jean-Georges, Philippe et Alain, qui m'ont toujours témoigné beaucoup de sympathie. Merci à vous et j'espère que nos chemins se croiseront à nouveau.

Je tiens également à remercier l'ensemble du CEMHTI, mon second laboratoire, pour leur accueil chaleureux à chacune de mes visites et pour la gentillesse et la grande disponibilité de chacun, qui m'ont particulièrement touchée. Merci en particulier à Mathieu Allix pour son aide au niveau des analyses MET, ainsi que pour nous avoir mis sur la piste de la fameuse phase borosilicate de terre rare, à Sandra Ory pour les analyses DSC, à Pierre Florian, Franck Fayon, Vincent Sarou-Kanian, Aydar Rakhmatullin pour leur aide et leur précieux conseils au niveau de la RMN, sans oublier Catherine Bessada, Patrick Echegut, Guy Matzen, Michaël Deschamps, Sylvain Cadars, Elodie Salager, Emmanuel Veron, Jacques Poirier... Mes différentes missions n'auraient pas été les mêmes sans la présence des nombreux thésards et post-docs que j'ai eu l'occasion de rencontrer ! En particulier, un très grand merci à Myriam, Antonine, Louis, Benjamin, Rudy, Mathieu, Sébastien, Julien, Cédric,

Ophélie, pour la bonne humeur ambiante et nos moments passés au V&B qui resteront inoubliables ! J'ai rencontré ici de véritables amis avec lesquels j'espère que nous ne perdrons pas le contact ! Merci également à Guillaume, Romain, Judit, Kholoud, Olga, Rob, Gaëlle, Laura...qui ont contribué à faire de chaque séjour un moment très agréable. Merci à Aurore, Pierre-Alexandre et Faissal, stagiaires un temps, à qui je souhaite une très bonne continuation dans leurs études.

Je souhaite également remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer (en dehors du LDMC et du CEMHTI) et qui se sont toutes toujours montrées disponibles et d'une extrême gentillesse : Martiane Cabié pour le temps passé aux analyses STEM et EFTEM, Sylvie Poissonnet pour avoir réalisé les analyses microsonde en un temps record, Xavier Le Goff et Henri-Pierre Brau pour leur aide précieuse au MET, Nicolas Clavier pour les analyses Raman, sans oublier Jean-Louis Chouchan et Patrick Jollivet pour leur aide et leurs nombreux conseils concernant la lixiviation des verres.

Enfin, je tiens à remercier tous mes proches, qui m'ont soutenue pendant ces trois ans et qui m'ont toujours fait confiance dans l'aboutissement de ce travail, cela a énormément compté alors un très grand merci à tous !!

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE.....	7
-----------------------------------	----------

Chapitre 1.

LA GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES : VERS DE NOUVELLES MATRICES VITREUSES DE CONDITIONNEMENT.....	13
---	-----------

I. DU DECHET A LA MATRICE DE CONDITIONNEMENT –Application au cas d'une solution de déchets issue d'un combustible de type UOX1 conditionnée au sein du verre R7T7.....	15
I.1. Origine des déchets radioactifs.....	15
I.2. Les différents types de déchets issus de l'industrie du nucléaire.....	16
I.3. Composition du combustible utilisé et intérêt du retraitement – Cas du combustible de type « UOX1 »	18
I.4. Les différentes étapes du retraitement	21
I.5. Description des solutions de produits de fission	21
I.6. Le conditionnement des solutions de produits de fission au sein d'une matrice vitreuse – Cas du verre R7T7	23
I.7. Procédé de vitrification du verre R7T7 en creuset chaud	26
II. EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES COMBUSTIBLES, DU PROCEDE DE VITRIFICATION ET DE LA COMPOSITION DES MATRICES DE CONDITIONNEMENT	27
II.1. Evolution de la composition des combustibles et des solutions de produits de fission associées.....	27
II.2. Evolution du procédé de vitrification	28
III. FORMULATION DE VERRES A HAUT TAUX D'INCORPORATION.....	30
III.1. Les matrices vitreuses peralcalines à haut taux d'incorporation: le verre A et le verre peralcalin à 22,5 % massiques d'incorporation en PFA.....	30
III.2. Des verres peralcalins aux matrices peralumineuses	35
IV. CONCLUSION	39

Chapitre 2.

ETUDE DES VERRES PERALUMINEUX COMPLEXES 42

I. PRESENTATION DES SERIES DE VERRES COMPLEXES	44
I.1. Séries à teneurs en PFA croissantes : séries B20C-x et B14C-x	45
I.2. Ajout de Nd_2O_3 dans la fritte de verre : séries B20C-22,5-TRx et B14C-22,5-TRx	47
II. HOMOGENEITE DES VERRES COMPLEXES A LA COULEE.....	48
II.1. Etude des verres complexes sans platinoïdes	48
II.2. Etude des verres complexes avec platinoïdes.....	53
II.3. Optimisation du procédé d'élaboration.....	55
II.4. Optimisation de la composition des verres par ajout de néodyme dans la fritte de verre 58	
II.5. Conclusion sur l'homogénéité des verres complexes	61
III. COMPORTEMENT DES VERRES COMPLEXES AU TRAVERS D'UNE DESCENTE EN TEMPERATURE DE 1°C/MIN : ETUDE DE LA TENDANCE A LA DEVITRIFICATION	62
III.1. Tendance à la dévitrification des verres sans platinoïdes	62
III.2. Tendance à la dévitrification des verres avec platinoïdes	67
III.3. Tendance à la dévitrification des verres ne présentant plus de cristaux de ZrO_2 ...	69
III.4. Conclusion sur la tendance à la dévitrification des verres après un refroidissement à 1°C/min	73
IV. ETUDE DU COMPORTEMENT A LONG TERME SOUS EAU DES VERRES COMPLEXES PERALUMINEUX.....	74
IV.1. Mesures des vitesses initiales de dissolution V_0	75
IV.2. Mesures des vitesses de dissolution en conditions saturantes.....	78
V. COMPARAISON DES VERRES PERALUMINEUX AU VERRE R7T7 ET AU VERRE PERALCALIN HTI-22,5	80
VI. CONCLUSION	82

Chapitre 3.

ETUDE MICROSTRUCTURALE DES VERRES

PERALUMINEUX SIMPLIFIES 86

I. PRESENTATION DES SERIES DE VERRES	88
I.1. Série à rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ variable : série BxTR4	89
I.2. Série à teneurs croissantes en terre rare : séries B14TRx et B20TRx	90
II. ETUDE DE L'INFLUENCE DU RAPPORT $[B_2O_3]/[SiO_2]$ SUR LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX : ETUDE DE LA SERIE BxTR4	91
II.1. Etude des verres de la série BxTR4 coulés sur plaque (CP) au lanthane et au néodyme	91
II.2. Etude des verres de la série BxTR4 refroidis à 1°C/min	96
II.3. Conclusion de l'étude microstructurale des verres de la série BxTR4	97
III. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN TERRES RARES SUR LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX : ETUDE DES SERIES B14TRx ET B20TRx.....	97
III.1. Etude des verres des séries B4TRx et B20TRx coulés sur plaque	97
III.2. Etude des verres au néodyme des séries B14Ndx et B20Ndx après refroidissement à 1°C/min	104
III.3. Etude des verres au lanthane des séries B14Lax et B20Lax après refroidissement à 1°C/min	125
IV. CONCLUSION	129

Chapitre 4.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : EFFET DE

L'INCORPORATION DE L'ALUMINIUM ET DE LA TERRE

RARE SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX 134

I. RÔLE DES DIFFERENTS OXYDES.....	136
II. LES SYSTEMES SILICATES	137
II.1. Système SiO_2-M_2O (ou $M'O$)	137
II.2. Ajout d' Al_2O_3 dans les systèmes silicatés : le système $SiO_2-Al_2O_3-M_2O(M'O)$.	140
II.3. Ajout de TR_2O_3 dans les systèmes aluminosilicatés : systèmes $SiO_2-Al_2O_3-TR_2O_3$ et $SiO_2-Al_2O_3-M'O-TR_2O_3$	145

III. LES SYSTEMES BORATES	148
III.1. Structure de l'acide borique vitreux.....	148
III.2. Système B ₂ O ₃ -M ₂ O/M'O	148
III.3. Ajout d'Al ₂ O ₃ dans les systèmes boratés : le système B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -M ₂ O/M'O ...	150
III.4. Ajout de TR ₂ O ₃ dans les systèmes boratés : les systèmes B ₂ O ₃ -TR ₂ O ₃ et B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -TR ₂ O ₃	151
IV. LES SYSTEMES BOROSILICATES	154
IV.1. Système SiO ₂ -B ₂ O ₃ -M ₂ O/M'O	154
IV.2. Ajout d'Al ₂ O ₃ dans le système borosilicaté : le système SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -M ₂ O/M'O.....	156
IV.3. Ajout de TR ₂ O ₃ dans le système aluminoborosilicaté : les systèmes SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -M ₂ O/M'O	158
V. CONCLUSION	165

Chapitre 5.

ETUDE DU ROLE STRUCTURAL DES CATIONS Na⁺, Ca²⁺ et TR³⁺ AU SEIN DES VERRES PERALUMINEUX..... 171

I. PRESENTATION DES DIFFERENTES SERIES DE VERRES ETALONS	173
II. VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE DES VERRES ETALONS	174
III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES VERRES ETALONS	177
III.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ²⁷ Al MAS.....	177
III.2. Environnement local du bore : étude par RMN ¹¹ B MAS et REDOR { ²³ Na}- ¹¹ B et { ²⁷ Al}- ¹¹ B.....	184
III.3. Environnement local du silicium : étude par RMN ²⁹ Si MAS	188
III.4. Environnement local de la terre rare : étude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme	191
IV. CONCLUSION	194

Chapitre 6.

ETUDE STRUCTURALE DES VERRES PERALUMINEUX

SIMPLIFIES..... 198

I. EFFET DU PARAMAGNETISME DU NEODYME	201
II. INFLUENCE DU RAPPORT $[B_2O_3]/[SiO_2]$ SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX : ETUDE DE LA SERIE BxTR4.	202
II.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS et MQMAS..	203
II.2. Environnement local du bore : étude par RMN ^{11}B MAS	207
II.3. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS	214
II.4. Environnement de la terre rare : étude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme	215
II.5. Conclusion de l'étude structurale des verres de la série BxTR4.....	218
III. INFLUENCE DE LA TERRE RARE SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX : ETUDE DES SERIES B14Lax ET B20Lax.	219
III.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS	219
III.2. Environnement local du sodium : étude par RMN MAS ^{23}Na	223
III.3. Environnement local du bore : étude par RMN MAS ^{11}B	225
III.4. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS	230
III.5. Environnement de la terre rare – Etude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme	232
III.6. Conclusion de l'étude structurale des verres des séries B14Lax et B20Lax.....	234
IV. ETUDE DE LA MIXITE DU RESEAU PERALUMINEUX	235
IV.1. Etude de la mixité du réseau de l'échantillon B14La4	236
IV.2. Etude de la mixité du réseau vitreux de l'échantillon B14La10	248
V. CONCLUSION	258

CONCLUSION GENERALE..... 264

Annexe 1: Méthodes d'élaboration et techniques expérimentales ... 272

Annexe 2: Compléments d'information sur l'altération des verres par l'eau – Présentation des protocoles expérimentaux de lixiviation ... 301

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La consommation mondiale d'énergie a presque doublé depuis 30 ans et va sans doute continuer à augmenter dans les années à venir. Dans ce contexte économique, la stratégie énergétique de la France repose actuellement sur une production d'électricité d'environ 75 à 80 % d'origine nucléaire par l'intermédiaire de 58 réacteurs. Elle possède ainsi le deuxième plus grand parc de réacteurs nucléaires, derrière les Etats-Unis. Mais cette production d'électricité a un coût : la production de déchets radioactifs dont il faut organiser la gestion afin d'assurer la protection des personnes et de préserver l'environnement vis-à-vis du risque radiologique. En France, le combustible usé est retraité pour en extraire l'uranium et le plutonium, composés énergétiquement valorisables qui pourront être réutilisés dans de nouveaux combustibles mixtes uranium-plutonium. Les autres éléments (produits de fission et actinides mineurs dits PFA) sont considérés comme des déchets « ultimes », dont certains présentent une radiotoxicité élevée, et sont conditionnés au sein d'une matrice vitreuse, le verre R7T7, capable d'immobiliser durablement les éléments afin d'éviter leur dispersion dans la biosphère.

Dans l'hypothèse d'une augmentation des taux de combustion des combustibles en réacteur, des études de formulations de nouvelles matrices vitreuses présentant une teneur en PFA supérieure à 18,5 % massiques (valeur limite actuelle du verre R7T7) et un excellent comportement à long terme sont en cours. Une des principales contraintes, en lien avec le procédé industriel en creuset froid est de limiter la température d'élaboration de ces nouveaux verres à 1300°C. Par ailleurs, les nouvelles formulations recherchées dans cette étude doivent présenter une faible tendance à la cristallisation, bien qu'en parallèle, l'acceptation d'un pourcentage significatif de cristaux soit en cours d'évaluation.

Les études menées jusqu'ici ont conduit à la mise au point d'un verre à haut taux d'incorporation capable d'incorporer jusqu'à 22,5 % massiques en PFA (HTI-22,5), mais dont la principale limite à l'incorporation en PFA est la tendance à la cristallisation d'une phase riche en terre rare, l'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Ce verre HTI-22,5, ainsi que l'ensemble des matrices vitreuses étudiées dans le cadre du conditionnement des PFA appartiennent tous au domaine peralcalin, défini par un rapport peralcalin/peralumineux R_p supérieur à 0,5, en opposition au domaine peralumineux pour lequel R_p est inférieur à 0,5, selon l'expression:

$$R_p = \frac{[\text{Oxydes modificateurs}]}{[\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}]}$$

Ce rapport semble avoir une large influence sur la limite du taux d'incorporation en terres rares et plus largement en PFA dans des matrices aluminoborosilicatées. La faible tendance à la cristallisation d'apatite observée pour les verres peralumineux au travers de la littérature présente un intérêt notable pour le conditionnement des produits de fission dans de telles matrices, mettant en avant l'intérêt de l'étude d'une matrice peralumineuse à haut taux d'incorporation comme alternative aux matrices peralcalines jusqu'alors envisagées. L'objectif de cette étude est donc d'étudier la potentialité de matrices peralumineuses comme matrices de conditionnement à haut taux de charge en produits de fission et actinides mineurs. A terme, il s'agit de proposer une ou plusieurs compositions de référence de verres peralumineux d'intérêt, respectant les contraintes liées au procédé pour la définition de matrices à haut taux d'incorporation. D'autre part, sachant que seules très peu d'études se sont intéressées à décrire la structure de verres peralumineux, il sera particulièrement intéressant à travers ce travail de déterminer l'organisation du réseau peralumineux à différentes échelles (micrométrique, nanométrique, moléculaire) ainsi que le rôle conjoint de l'aluminium et de la terre rare dans ce type de verre.

Une première partie de l'étude sera menée sur des compositions de verres peralumineux complexes contenant l'ensemble du spectre simulé de produits de fission, dans laquelle il s'agira de déterminer l'homogénéité et la tendance à la dévitrification de ce type de verres en fonction de la teneur en PFA et en platinoïdes. Les mesures des propriétés physico-chimiques de ce type de matrices (température de transition vitreuse T_g et viscosité en particulier) ainsi que leur durabilité chimique (via l'étude de leur comportement à long terme en eau pure), seront étudiées et permettront de statuer sur l'adéquation de ces matrices avec l'application visée.

En parallèle de cette étude sur verres complexes, une étude paramétrique du domaine peralumineux sera réalisée sur un système simplifié à six oxydes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-TR}_2\text{O}_3$ ($\text{TR}=\text{Nd, La}$), afin d'apporter une compréhension plus fine du rôle des différents éléments et de statuer sur le rôle conjoint de l'aluminium et de la terre rare au sein du réseau. En particulier, l'augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ sera étudié en vue de diminuer la viscosité à la coulée de ces compositions, et l'influence de la teneur en terres rares sera examinée du point de vue de cette propriété et de l'homogénéité des verres en général. Une étude microstructurale sera réalisée sur des verres trempés dans le but d'approcher au mieux l'état de la fonte à la température d'élaboration, ainsi que sur des verres refroidis à 1°C/min afin d'exacerber la tendance à la dévitrification pouvant apparaître dans ces verres en fonction des variables choisies. Une étude structurale approfondie des verres simplifiés trempés sera également réalisée par RMN et par absorption optique du néodyme, en vue d'obtenir des éléments de compréhension de la structure du réseau aluminoborosilicaté ainsi que du rôle structural de la terre rare au sein des verres peralumineux. L'ensemble de cette étude sur

verres simplifiés permettra de mettre en relation les données structurales et microstructurales acquises afin de mieux appréhender la faible tendance à la cristallisation des verres peralumineux, et apportera en outre des éléments de comparaison avec les verres peralcalins.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres. Le premier chapitre présente le contexte de l'étude et le positionnement du sujet ainsi que l'intérêt des matrices peralumineuses pour cette étude. Le deuxième chapitre porte sur l'étude des propriétés physico-chimiques des verres peralumineux complexes afin d'évaluer leur intérêt par rapport à l'application visée. Le troisième chapitre s'intéresse à la microstructure de verres simplifiés à six oxydes du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-TR}_2\text{O}_3$ en fonction du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ et de la teneur en terre rare afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur le domaine d'homogénéité des verres peralumineux et sur leur tendance à la dévitrification. Cette étude est mise en œuvre à partir des techniques DRX, MEB, EDX, MET, STEM et EFTEM. Le quatrième chapitre correspond à une revue de la littérature concernant l'aspect structural de systèmes verriers simples contenant à la fois les oxydes d'aluminium et de terres rares afin de mieux appréhender le rôle structural de la terre rare en présence d'aluminium dans le réseau. Le cinquième chapitre présente l'influence de la nature des cations Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} sur la structure du réseau de verres « étalons » via les techniques de spectroscopies RMN (^{29}Si , ^{27}Al , ^{11}B) et d'absorption optique du néodyme. Le dernier chapitre présente l'influence d'une augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ et de la teneur en terre rare sur l'environnement des éléments constitutifs du réseau à travers les techniques de spectroscopies RMN (MAS, MQMAS, REDOR, corrélations hétéronucléaires) et d'absorption optique du néodyme.

Chapitre 1.

La gestion des déchets nucléaires : vers de nouvelles matrices vitreuses de conditionnement

I. DU DECHET A LA MATRICE DE CONDITIONNEMENT –Application au cas d'une solution de déchets issue d'un combustible de type UOX1 conditionnée au sein du verre R7T7.....	15
I.1. Origine des déchets radioactifs.....	15
I.2. Les différents types de déchets issus de l'industrie du nucléaire.....	16
I.3. Composition du combustible utilisé et intérêt du retraitement – Cas du combustible de type « UOX1 »	18
I.4. Les différentes étapes du retraitement	21
I.5. Description des solutions de produits de fission	21
I.6. Le conditionnement des solutions de produits de fission au sein d'une matrice vitreuse – Cas du verre R7T7	23
I.7. Procédé de vitrification du verre R7T7 en creuset chaud	26
II. EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES COMBUSTIBLES, DU PROCEDE DE VITRIFICATION ET DE LA COMPOSITION DES MATRICES DE CONDITIONNEMENT	27
II.1. Evolution de la composition des combustibles et des solutions de produits de fission associées.....	27
II.2. Evolution du procédé de vitrification	28
III. FORMULATION DE VERRES A HAUT TAUX D'INCORPORATION.....	30
III.1. Les matrices vitreuses peralcalines à haut taux d'incorporation: le verre A et le verre peralcalin à 22,5 % massiques d'incorporation en PFA	30
III.2. Des verres peralcalins aux matrices peralumineuses	35
IV. CONCLUSION	39

Chapitre 1.

La gestion des déchets nucléaires : vers de nouvelles matrices vitreuses de conditionnement

Actuellement, au sein des nations ayant recours au nucléaire, la gestion des déchets radioactifs s'articule selon deux stratégies : celle du cycle fermé (comme en France, au Royaume-Uni ou encore au Japon), qui consiste à retraiter le combustible avant un stockage à terme des déchets dits « ultimes » en couche géologique profonde, et celle du cycle ouvert (pratiqué aux USA ou en Suède) qui implique un stockage direct du combustible utilisé sans retraitement préalable. En France, à l'issue du retraitement des matières valorisables, les solutions de déchets de haute activité sont vitrifiées, et les évolutions de fonctionnement des combustibles en réacteur peuvent amener à l'étude de nouvelles formulations verrières.

Afin de mieux comprendre le contexte dans lequel s'inscrit notre étude, nous aborderons tout d'abord des notions générales sur la gestion actuelle des déchets nucléaires, notamment via le retraitement et la vitrification des déchets nucléaires de haute activité à vie longue au sein du verre R7T7 ainsi que les contraintes industrielles à respecter. Nous verrons que les compositions des combustibles nucléaires étant en perpétuelle évolution, il est nécessaire d'adapter la composition des matrices de conditionnement. Les matrices vitreuses à haut taux d'incorporation étudiées dans le cadre du conditionnement de ces nouvelles solutions de déchets seront alors présentées, en distinguant les matrices dites « peralcalines » des matrices dites « peralumineuses », ces dernières constituant le sujet de toute la suite de notre étude.

I. DU DECHET A LA MATRICE DE CONDITIONNEMENT – Application au cas d'une solution de déchets issue d'un combustible de type UOX1 conditionnée au sein du verre R7T7.

I.1. Origine des déchets radioactifs

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considéré comme déchet radioactif *"toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentrations supérieures aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle"* [1]. Dans ce cadre, 62 % du volume des déchets radioactifs produits ont pour origine la production d'électricité et proviennent de ce que l'on nomme le cycle du combustible. Les

38 % restants proviennent des laboratoires de recherche, ainsi que des centres hospitaliers de médecine qui utilisent des radionucléides, ou encore de la production et de l'entretien de l'armement nucléaire (ainsi que des réacteurs contenus dans des sous-marins à propulsion nucléaire) [2]. Par cycle du combustible, on entend les différentes étapes que sont l'extraction minière, l'enrichissement de l'uranium pour son utilisation dans les centrales, le retraitement et le conditionnement des déchets produits lors du retraitement. Il faut aussi prendre en compte les déchets que constitueront les centrales qui atteignent leur fin de vie et qui devront être démantelées.

I.2. Les différents types de déchets issus de l'industrie du nucléaire

Les déchets radioactifs sont essentiellement caractérisés par la nature des radionucléides qu'ils contiennent. Notamment, à chacun de ces radionucléides est associé une ou plusieurs périodes de décroissance radioactive (période de demi-vie au bout de laquelle la moitié de la radioactivité associée a disparu) et une activité.

En France, les déchets radioactifs sont classés en quatre catégories, suivant leur niveau de radioactivité et la période radioactive des radionucléides qu'ils contiennent (Tableau 1) [2,3]. Ils sont dits à vie longue lorsque leur période dépasse 31 ans, à vie courte dans le cas contraire. La gestion de ces déchets passe par des filières adaptées à leurs caractéristiques, basées sur l'identification, le tri, le traitement, le conditionnement, le transport et l'entreposage du déchet.

-Les déchets de très faible activité (TFA) proviennent essentiellement du démantèlement des installations nucléaires et présentent une période radioactive très courte (inférieure à 100 jours). Ces déchets sont stockés sur le site de production en attendant que leur radioactivité ait diminué.

-Les déchets de faible activité (FA) renferment principalement des radioéléments émetteurs de rayonnement β et γ de période inférieure ou égale à 31 ans et des émetteurs α à vie longue d'activité ne dépassant pas 3700 Bq/g après 300 ans. Malgré leur volume important, ceux-ci ne présentent donc qu'une nuisance faible, qui devient négligeable, de l'ordre de la radioactivité naturelle, au bout de 300 ans. Ils se composent essentiellement de déchets provenant des laboratoires de recherche et des utilisateurs médicaux ou industriels de radioéléments. Ils sont actuellement stockés en site de surface au Centre de la Manche et au Centre de Soulaire, dans l'Aube.

-Les déchets de moyenne activité (MA) contiennent d'importantes quantités d'émetteurs α , généralement des actinides, d'activité supérieure à 3700 Bq/g et de période supérieure à 31 ans. Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible (reste des structures ayant contenu du combustible nucléaire, boues provenant des opérations de traitement des effluents) ainsi que des centres de recherches du CEA, et représentent environ 5% du total du

volume des déchets radioactifs et 4% de la radioactivité. Ces déchets sont stabilisés au sein de matrices en bitume ou à base de ciment. Comme ils contiennent certains éléments à vie longue, ces déchets ne peuvent être stockés en surface et font actuellement l'objet d'un entreposage intermédiaire et provisoire à La Hague dans l'attente de la création d'un site de stockage adapté.

-Les déchets de haute activité à vie longue (HA-VL) contiennent des radioéléments émetteurs de rayonnement α , β et γ de période supérieure à 31 ans et sont constitués des produits de fission, d'activation et des actinides mineurs (cf paragraphe I.5) issus du traitement des combustibles usés ou du combustible usé lui-même si celui-ci n'est pas retraité. Ils représentent moins de 0,2 % des déchets radioactifs mais ce sont eux qui concentrent plus de 95 % de la radioactivité. Ces éléments sont particulièrement radiotoxiques¹, notamment les éléments présentant une radioactivité α (transuraniens), qui sont beaucoup plus radiotoxiques que les éléments radioactifs β (produits de fission). En France, ces déchets sont actuellement vitrifiés, conditionnés dans des colis standards en aciers inoxydables de déchets vitrifiés (CSDV), et entreposés dans des structures bétonnées sur les sites des usines de retraitement (site Areva de La Hague et de Marcoule). Du fait de la radioactivité des produits de fission contenus dans les colis de verre, les colis présentent une puissance thermique élevée, de l'ordre de 2kW au moment de son introduction en entreposage.

En France, la loi du 31 décembre 1991 (loi Bataille) [4] et plus récemment celle du 28 juin 2006 [5]², instituent un plan national de gestion des matières et déchets radioactifs, qui doit respecter les orientations suivantes : la réduction de la quantité et de la nocivité des déchets radioactifs - notamment par le traitement des combustibles usés et le traitement et le conditionnement des déchets radioactifs – et la prévision d'un stockage en couche géologique

¹ La radiotoxicité permet de définir un risque radiologique en se basant à la fois sur l'évaluation de l'activité des déchets et sur l'estimation des risques biologiques encourus en cas d'ingestion. Elle s'exprime en sievert (Sv) et est obtenue en multipliant la radioactivité d'un radionucléide (exprimée en becquerel Bq qui correspond au nombre de désintégrations spontanées par seconde) par un facteur de dose (Sv/Bq) qui prend en compte le métabolisme du radionucléide dans l'organisme une fois ingéré ou inhalé, ainsi que la nature et l'énergie des rayonnements émis et la radiosensibilité des tissus.

² La France s'est dotée d'un cadre juridique et institutionnel pour la gestion des déchets radioactifs. De 1991 à 2006, les recherches sur les méthodes possibles pour la gestion des déchets radioactifs HA-VL ont été conduites sous le régime de la loi du 31 décembre 1991 (loi Bataille) selon trois grands axes [4] :

- la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs
- l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes
- l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

La loi du 28 juin 2006 prévoit la poursuite des recherches concernant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue [5]. Elle définit également le stockage en couche géologique profonde comme une solution de gestion pérenne tout en posant le principe de sa réversibilité.

profonde pour les matières radioactives entreposées, c'est-à-dire, stockées en surface ou en faible profondeur.

Dans la suite de ce travail ne seront plus considérés que les déchets de haute activité à vie longue.

	Vie très courte (période < 100 jours)	Vie courte (période ≤ 31 ans)	Vie longue (période > 31 ans)
Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis élimination dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de très faible activité de l'Aube)	
Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage des déchets de faible activité de l'Aube)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
Moyenne activité (MA)			Stockage profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
Haute activité (HA)		Stockage profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

Tableau 1. Classification des déchets radioactifs en France [2].

I.3. Composition du combustible utilisé et intérêt du retraitement – Cas du combustible de type « UOX1 »

En l'état actuel, la France possède un très vaste parc nucléaire, constitué de 58 réacteurs en fonction, dont 54 sont des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP), au sein desquels l'eau ordinaire sert à la fois de fluide modérateur et de fluide caloporteur.

Le fonctionnement des REP nécessite la fabrication de combustible d'oxyde d'uranium UO_2 actuellement enrichi à 3,5 % en ^{235}U (contre 0,7 % d' ^{235}U dans le minerai d'uranium naturel) et caractérisé par un taux de combustion de 33 GWj/t, qui est couramment dénommé combustible "UOX1". Après passage en réacteur nucléaire, le combustible "UOX1" utilisé est majoritairement constitué d' ^{238}U , mais contient également, en plus des 0,9 % d' ^{235}U résiduel, des transuraniens (1% de Pu et 0,1% d'actinides mineurs (Np, Am, Cm)) et 4% de produits de fission [1,6].

La radioactivité des produits de fission et actinides mineurs est alors très importante (émetteurs α , β et γ), avec des périodes de vie longue (Tableau 2).

	Eléments	Période (année)
Produits de fission	^{90}Sr	28
	^{137}Cs	30
	^{79}Se	70000
	^{93}Zr	$1,5 \cdot 10^6$
	^{99}Tc	$2,14 \cdot 10^5$
	^{107}Pd	$6,5 \cdot 10^6$
	^{126}Sn	105
	^{129}I	$1,6 \cdot 10^7$
	^{135}Cs	2 106
	^{151}Sm	93
Actinides	^{235}U	$7,08 \cdot 10^8$
	^{236}U	$2,34 \cdot 10^7$
	^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$
	^{238}Pu	87,7
	^{239}Pu	24120
	^{240}Pu	6569
	^{241}Pu	14,4
	^{242}Pu	$3,7 \cdot 10^5$
	^{237}Np	$2,14 \cdot 10^6$
	^{241}Am	432
	^{243}Am	7380
	^{244}Cm	18,1
	^{245}Cm	8500

Tableau 2. Période de décroissance radioactive des actinides et produits de fission à vie moyenne et longue responsables de la radiotoxicité à moyen et long terme des déchets [3].

L'inventaire de la radiotoxicité d'un combustible utilisé sans retraitement est ramené au niveau de la radiotoxicité du minerai d'uranium naturel après environ 200 000 ans (repère (4), Figure 1). De plus, le principal contributeur à cet inventaire à long terme apparaît être le plutonium qui représente plus de 80% de la part résiduelle globale après 300 ans (courbe mauve, Figure 1).

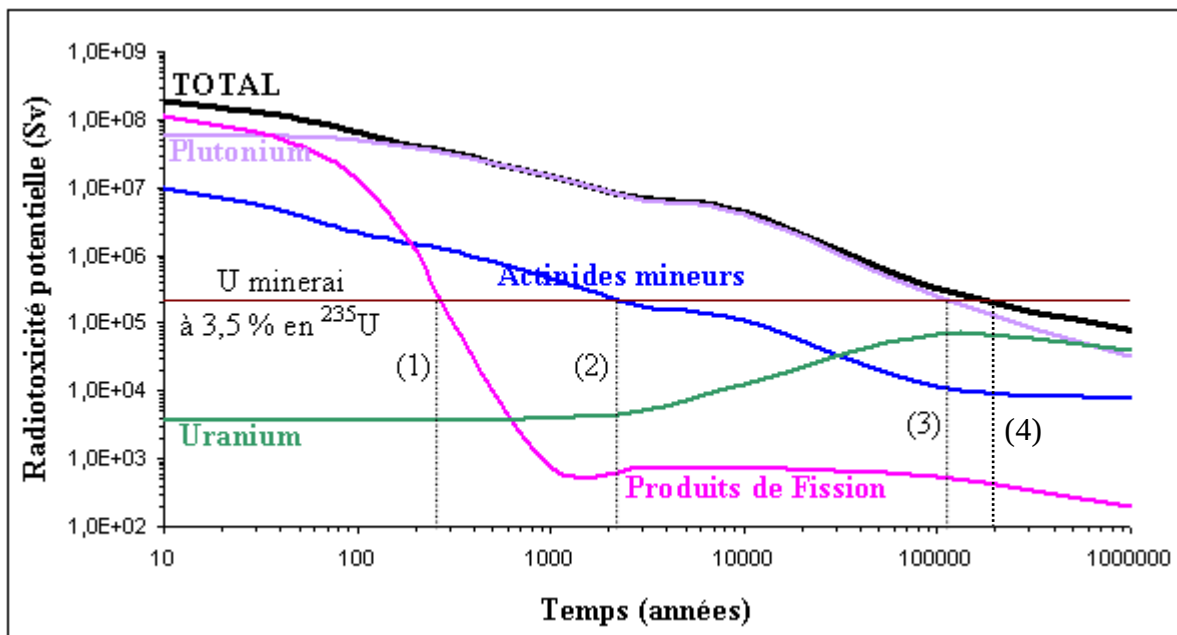


Figure 1. Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique pour un combustible utilisé "UOX1" (enrichi à 3,5 % d' ²³⁵U), exprimé en sievert/tonne de métal lourd initial (Sv/tmli). Les repères (1), (2), (3) et (4) précisent le temps nécessaire pour que la radiotoxicité potentielle respectivement des produits de fission, des actinides mineurs, du plutonium et de la totalité du colis devienne inférieure à celle du minerai d'uranium initial enrichi à 3,5 % en ²³⁵U.

Ainsi, le fait de retraiter le combustible utilisé, c'est-à-dire d'en extraire le plutonium et l'uranium comporte plusieurs avantages:

- D'une part, cela permet de diminuer la radiotoxicité à long terme des déchets HA-VL à conditionner (repère (2), Figure 1), qui est alors largement dominée par la contribution des actinides mineurs et de leurs descendants associés. Au-delà de 500 ans, la contribution des actinides mineurs d'un combustible UOX actuel représente plus de 93% de la radioactivité totale et il faut attendre 2000 ans pour que l'ensemble de ces déchets ultimes retrouve une radiotoxicité inférieure ou égale à celle du minerai d'uranium naturel.
- D'autre part, cela permet de récupérer les éléments dits valorisables que sont l'uranium et le plutonium pour fabriquer de nouveaux combustibles mixtes uranium-plutonium appelés MOX (Mixed Oxide Fuel). De cette façon, une fraction du plutonium produit initialement est consommée pour produire de l'énergie, assurant ainsi l'approvisionnement en combustible sur le long terme.

I.4. Les différentes étapes du retraitement

Dans le cas d'un colis de type "UOX1", après une période de trois ans d'entreposage dans une piscine de désactivation, la première étape du retraitement des combustibles usés consiste à séparer les déchets ultimes des matières valorisables (U et Pu). Ce retraitement repose pour l'essentiel sur le procédé hydrométallurgique PUREX (Purification Uranium Refining by Extraction) mis en œuvre à l'usine de La Hague (Areva). Le combustible usé est séparé des têtes et embouts de l'assemblage – ceux-ci étant compactés (déchets MA-VL) – et les crayons de combustibles sont ensuite cisailés avant d'être dissous dans de l'acide nitrique bouillant afin de les séparer des tronçons de gaines en zircaloy (appelés "coques" ou fines de cisailage). La solution est clarifiée et les éléments insolubles appelés fines de dissolution (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Sn, Sb, Zr) sont stockés séparément. L'uranium et le plutonium sont alors extraits sélectivement par l'ajout d'un solvant, le tributyl phosphate (TBP), via un procédé d'extraction liquide-liquide, permettant un taux de récupération proche de 99,9 %. Après extraction de l'uranium et du plutonium, les solutions de produits de fission obtenues sont alors entreposées un an en cuve de stockage, constamment agitées et refroidies avant d'être vitrifiées.

I.5. Description des solutions de produits de fission

A l'issue de ce retraitement, les déchets se trouvent dissous à raison d'une quarantaine de kilos dans environ 600 litres de solution d'acide nitrique HNO_3 1M. Une composition type des solutions de déchets ainsi obtenues est présentée dans le Tableau 3. Ces solutions nitriques, nommées par abus de langage "solutions de produits de fission", contiennent divers éléments chimiques qui peuvent être classés en plusieurs familles : celles des produits de fission, des actinides mineurs et des éléments chimiques additionnels.

- Les **produits de fission** sont issus du processus de fission nucléaire de l' ^{235}U et du ^{239}Pu , mais aussi de la désintégration des radionucléides produits par ce même processus. Ils représentent alors une très grande variété d'éléments chimiques, qui couvre près de 40% du tableau de la classification périodique des éléments. On distingue notamment les *alcalins* (Rb, Cs) et *alcalino-terreux* (Sr, Ba), les *éléments de transition* (Mo, Zr,...), les *chalcogènes* (Se, Te), les *métaux nobles* (couramment appelés platinoïdes: Ru, Rh, Pd) et les *terres rares*, qui représentent à elles seules environ 30% massiques de la totalité des oxydes présents dans les solutions de produits de fission. Il est également intéressant pour la suite de noter que la teneur pour les quatre terres rares La, Pr, Ce, et Nd constitue environ 90% de la masse totale de l'ensemble des terres rares.

- Les **actinides mineurs** sont constitués des éléments transuraniens Np, Am, Cm, qui ne sont présents qu'en très faibles quantités (moins de 0,1 % de la masse du combustible utilisé). A ces actinides s'ajoutent également les teneurs résiduelles en uranium et plutonium qui n'ont pas été extraits lors du procédé PUREX.
- Les **éléments additionnels**, quant à eux, proviennent des effluents basiques utilisés pour le rinçage des installations (Na), de la dégradation des solvants d'extraction (P) ou encore de la corrosion des cuves en acier inoxydables (Fe, Cr, Ni). S'ajoutent à ces éléments des produits dits d'activation qui proviennent de l'irradiation des matériaux qui forment la structure des réacteurs (Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

Il est important de noter que le taux de produits de fission et actinides mineurs est fonction du type de combustible utilisé, du taux de combustion, du temps passé en réacteur et de la durée de refroidissement avant les opérations de retraitement.

Teneurs des oxydes en g/t d'U			
Produits de fission		Actinides	
SeO ₂	77,04	UO ₂	192,9
Rb ₂ O	385,06	NpO ₂	473,3
SrO	988,24	PuO ₂	7,1
Y ₂ O ₃	587,15	AmO ₂	363,94
ZrO ₂	4870,98	CmO ₂	28,71
MoO ₃	5017,74		
TcO ₂	1091,11	Eléments additionnels	
RuO ₂	2846,43	Na ₂ O	13499,56
Rh	488,3	Fe ₂ O ₃	8580,6
Pd	1245,4	NiO	1221,7
Ag ₂ O	82,35	Cr ₂ O ₃	1490,73
CdO	89,03	P ₂ O ₅	835,96
In ₂ O ₃	1,8	ZrO ₂	1350,9
SnO ₂	64,99		
Sb ₂ O ₃	12,57		
TeO ₂	591,99		
Cs ₂ O	2804,76		
BaO	1750,69		
La ₂ O ₃	1417,92		
Ce ₂ O ₃	2747,58		
Pr ₂ O ₃	1300,2		
Nd ₂ O ₃	4672,37		
Pm ₂ O ₃	79,62		
Sm ₂ O ₃	923,3		
Eu ₂ O ₃	151,8		
Gd ₂ O ₃	87,74		
Tb ₂ O ₃	2,16		
Dy ₂ O ₃	1,04		

Tableau 3. Composition des solutions de déchets obtenues après retraitement du combustible usé "UOX1" ayant été entreposé pendant 3 ans dans une piscine de désactivation et après 1 an d'entreposage de ces solutions dans des cuves de stockage après le retraitement via le procédé PUREX.

I.6. Le conditionnement des solutions de produits de fission au sein d'une matrice vitreuse – Cas du verre R7T7

Les solutions de produits de fission constituent des déchets à caractère liquide de très haute activité, pouvant atteindre $3,75 \cdot 10^{13}$ Bq /L. Face au risque potentiel de fuite et au danger radioactif que cela représente, il est nécessaire de les conditionner dans une matrice solide et stable, capable d'immobiliser durablement les différents éléments à risque, et répondant aux exigences de sûreté posées par l'entreposage et le stockage afin d'éviter toute dispersion dans la biosphère. Dès la fin des années 1950, des programmes de recherche ont été entrepris en France, afin de définir une matrice capable de confiner efficacement les radioéléments, mais qui soit également en accord avec une production industrielle. Parmi les différentes matrices envisagées, le choix d'une matrice vitreuse s'est rapidement imposé dans les années 1960 pour le conditionnement des produits de fission et actinides mineurs non séparés, compte-tenu des nombreux avantages en termes scientifique et technologique [3,7,8,9].

I.6.a. Le verre comme matériau de conditionnement

Le principal avantage des verres repose sur leur **caractère amorphe**. Contrairement aux matériaux cristallins, très structurés, le verre est le seul matériau qui permette d'inclure dans sa structure désordonnée l'ensemble des éléments présents dans les solutions de produits de fission, via des liaisons chimiques avec les éléments qui le composent. Les radionucléides participant alors à la structure même du verre, il ne s'agit pas d'un simple enrobage mais d'un réel confinement de tous les éléments jusqu'à l'échelle de l'atome.

Si ce désordre structural est un avantage, il résulte néanmoins du fait que le verre est un solide hors équilibre, qui peut naturellement évoluer vers la formation de phases cristallines thermodynamiquement plus stables, si cette transformation est thermiquement favorisée. Or, la présence de cristaux au sein même du verre peut se révéler néfaste dans certains cas. En effet, la formation d'une phase cristalline engendre très souvent un changement de composition de la matrice environnante résiduelle, ce qui peut modifier les propriétés de cette matrice et notamment la rendre moins durable chimiquement [10]. D'autre part, à long terme, les phases cristallines qui incorporent des éléments radioactifs dans leur structure sont susceptibles de s'amorphiser sous l'effet de l'auto-irradiation, ce qui peut conduire à un gonflement de ces phases, provoquant des fractures au sein du verre et augmentant ainsi la surface de contact du matériau.

Actuellement, le choix s'est donc porté vers une formulation de verre stable thermiquement, en prenant garde à ce que la température à cœur du colis de verre soit toujours inférieure à la température de transition vitreuse T_g . Cette précaution permet d'éviter les phénomènes de

cristallisation qui peuvent avoir lieu pendant le temps de décroissance radioactive des radionucléides présents au sein du verre.

Remarque : certains éléments (Mo, P, Ru, Rh, Pd,...) ont une solubilité limitée dans les verres et rendent difficile l'obtention d'un verre homogène si leur teneur est trop élevée. Par exemple les oxydes MoO_3 et P_2O_5 peuvent conduire à une séparation de phase au-delà de 2 à 3% massiques dans des verres borosilicatés. Les platinoïdes, quant à eux, ont une solubilité extrêmement faible dans les verres (pour un verre borosilicaté à 1200°C, celle-ci est de 0,001 % massique pour Ru et de 0,014 % massique pour Pd) et se présentent sous la forme de particules cristallisées de RuO_2 , Rh ou d'alliages métalliques Pd-Te, qui peuvent constituer des sites de nucléation hétérogène. Toutes ces considérations sont à prendre en compte pour déterminer le taux de déchets maximal à incorporer dans une matrice vitreuse.

D'autre part, un des avantages indéniables d'une matrice vitreuse de conditionnement réside dans sa relative simplicité d'élaboration, au contraire d'une céramique, qui nécessite un procédé en plusieurs étapes.

I.6.b. Cahier des charges industriel requis pour la formulation d'une matrice vitreuse de conditionnement

Le cahier des charges établi pour l'élaboration et la formulation d'une matrice vitreuse capable de conditionner l'ensemble d'un spectre de produits de fission est le suivant :

- **Une température d'élaboration en accord avec le procédé de vitrification** (1100-1150°C dans le cas d'un creuset chaud, 1300°C dans le cadre de l'utilisation du creuset froid, voir paragraphes I.7 et II.2 respectivement).
- **Une viscosité à la température d'élaboration comprise entre 20 et 100 dPa.s (Poises)**, pour assurer une bonne coulée du verre.
- **Une température de transition vitreuse supérieure à 400°C**, qui représente la température à cœur de colis au bout de 24h, afin d'assurer la stabilité thermique de la matrice vitreuse.
- **Une teneur en PFA permettant d'obtenir une fonte homogène.**
- **Une bonne stabilité thermique** de la matrice vitreuse finale, c'est-à-dire pas de cristallisation dans le conteneur due à l'énergie thermique produite par les radionucléides (ce qui implique d'avoir une température de transition vitreuse T_g supérieure à la température à cœur de conteneur augmentée de 100°C) et très peu de cristallisation au cours du refroidissement du verre après la coulée (estimé à environ 1°C/min).
- **Un très bon comportement à long terme**, ce qui se traduit par **une bonne stabilité sous irradiation ainsi qu'une bonne durabilité chimique** du verre final.

I.6.c. Le verre R7T7

Dès la fin des années 1950, les recherches menées en France et au Canada sur la formulation d'un verre de conditionnement des déchets HA-VL ont conduit à la définition d'un verre aluminoborosilicaté de sodium de référence, communément appelé verre R7T7, du nom des deux ateliers de vitrification R7 et T7 de l'usine de retraitement Areva de La Hague, dans lesquels il est élaboré. Ce verre d'oxydes renferme une trentaine d'éléments et est constitué à la fois de la "fritte de verre", utilisée pour apporter les éléments constitutifs du verre final et de l'ensemble des déchets (Tableau 4).

Oxydes	% massique
SiO ₂	45,12
B ₂ O ₃	13,92
Al ₂ O ₃	4,92
Na ₂ O	10,06
CaO	4,01
Fe ₂ O ₃	2,98
NiO	0,42
Cr ₂ O ₃	0,52
P ₂ O ₅	0,29
ZrO ₂	1,01
Li ₂ O	1,96
ZnO	2,49
Platinoïdes (RuO ₂ +Rh+Pd)	1,59
Produits de fission (hors platinoïdes)	10,34
Actinides (oxydes)	0,37

Tableau 4. Composition massique du verre R7T7 pour le conditionnement des solutions de produits de fission issus du retraitement du combustible " UOX1".

Le taux de déchets qui peut être incorporé dans ce verre est compris entre 4,2 et 18,5 % massiques en produits de fission et actinides mineurs (PFA), avec une valeur nominale du taux d'incorporation définie à 12,5 % massiques. Le verre final présente alors des caractéristiques physico-chimiques particulières, en très bon accord avec le cahier des charges établi, et qui sont récapitulées dans le Tableau 5.

Température d'élaboration	1150°C
Viscosité à la coulée	87 dPa.s à 1100°C
T _g	502°C
Descente en température (1°C/min)	Homogène
Durabilité chimique	V ₀ = 2 g/m ² /jour V _r < 3.10 ⁻⁴ g/m ² /jour

Tableau 5. Caractéristiques physico-chimiques du verre R7T7.

I.7. Procédé de vitrification du verre R7T7 en creuset chaud

Depuis les années 1960, des recherches ont été menées par le CEA sur le site de Marcoule dans le but de produire des colis de verre à l'échelle industrielle. Celles-ci ont débouché à la fin des années 1970 sur le développement d'un procédé continu de vitrification en deux étapes, d'abord mis en place dans l'atelier de vitrification de Marcoule (AVM) afin de vitrifier les déchets issus du retraitement du combustible à uranium naturel. Ce procédé a ensuite été implanté en 1989 et 1992 respectivement dans les ateliers R7 et T7 de vitrification du site AREVA de La Hague (AVH) afin d'y vitrifier les déchets issus des combustibles usés enrichis en uranium 235. Ce procédé permet une productivité compatible avec les besoins des unités de traitement des combustibles.

Ce procédé semi-continu est basé sur la séparation des étapes d'évaporation-calcination d'une part, et de vitrification d'autre part (Figure 2). Les fines de cisailage sont mélangées à la solution de produits de fission à l'entrée du calcinateur. L'ensemble est ensuite introduit dans le calcinateur, constitué d'un tube métallique rotatif incliné, et chauffé progressivement à une température de l'ordre de 400°C. De cette façon, la solution passe d'un état liquide à un état solide par décomposition (dénitration) de la majeure partie des éléments en oxydes. Afin d'éviter toute agglomération dans le calcinateur et de limiter la volatilisation de certains radionucléides (le ruthénium notamment), des adjuvants de calcination sont ajoutés à la solution à vitrifier. Le calcinat obtenu est transféré par gravité dans le four électrique, qui est alimenté en parallèle par la fritte de verre. L'ensemble est alors chauffé à une température de 1150°C par chauffage direct des parois du four pour permettre la réactivité entre la fritte de verre et le calcinat. Grâce à une vanne thermique située au fond du four, le verre final est évacué, via deux coulées consécutives de 200 kg chacune, dans un conteneur cylindrique en acier inoxydable dit CSDV (Conteneur Standard de Déchets Vitrifiés). Le verre et son conteneur forment alors le colis de déchet proprement dit. Après un refroidissement d'au moins 24 heures, celui-ci est soudé, décontaminé et entreposé dans un puits ventilé en attendant d'être stocké définitivement.

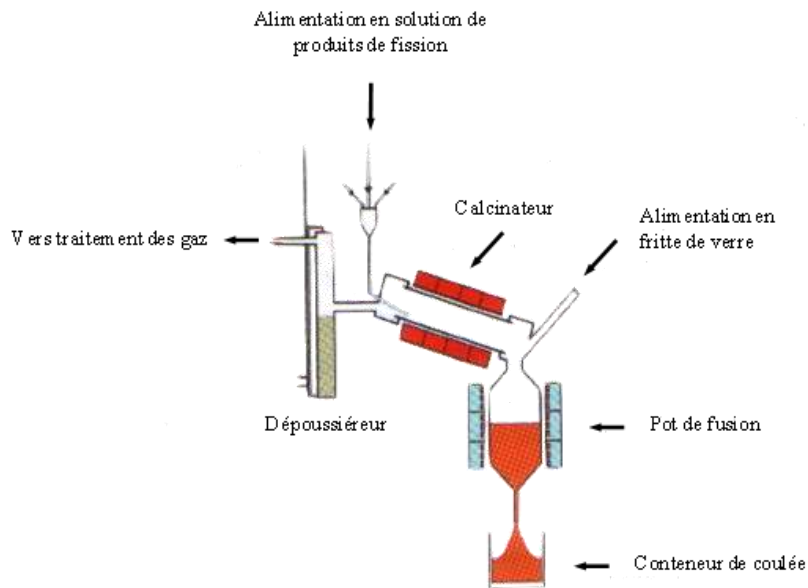


Figure 2. Schéma du procédé continu de vitrification en deux étapes : calcination et vitrification.

II. EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES COMBUSTIBLES, DU PROCEDE DE VITRIFICATION ET DE LA COMPOSITION DES MATRICES DE CONDITIONNEMENT

II.1. Evolution de la composition des combustibles et des solutions de produits de fission associées

Afin de diminuer les fréquences de chargement des combustibles en réacteur, les combustibles de type Uranium Oxide (UOX) utilisés en réacteurs REP ont évolué de façon continue en passant d'un taux de combustion de 33 GWj/t (nommé combustible "UOX1") à 45 GWj/t (combustible "UOX2" enrichi à 3,8 % d' ^{235}U), et potentiellement jusqu'à 60 GWj/t (combustible "UOX3" enrichi à 4,9 % en ^{235}U) [11]. De ce fait, les compositions des solutions de produits de fission et actinides mineurs obtenues après retraitement via le procédé Purex ont évolué (Figure 3). En particulier, les solutions de produits de fission de type UOX3 sont attendues plus concentrées en produits de fission (proportionnellement au taux de combustion) avec un enrichissement en actinides mineurs.

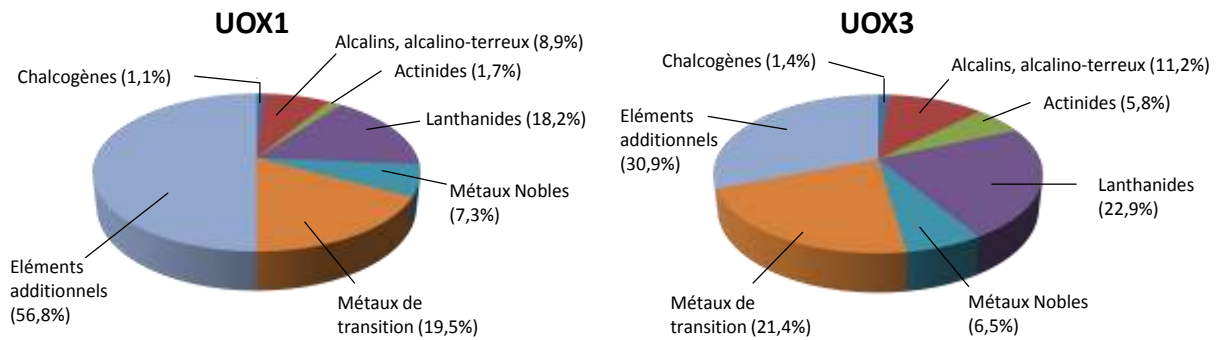


Figure 3. Composition massique relative des différentes familles d'éléments présentes au sein des solutions de produits de fission issues des combustibles « UOX1 » et « UOX3 ».

Plusieurs solutions sont envisagées pour le conditionnement de telles solutions de produits de fission :

- Une **dilution des solutions de produits de fission**, afin de ramener les teneurs en PFA à des valeurs proches de celles actuellement vitrifiées au sein du verre R7T7, hormis la part en actinides mineurs qui restera plus élevée.
- Une **augmentation du taux d'incorporation en PFA au sein du verre R7T7**. Cependant, le taux de PFA contenu dans le verre R7T7 actuel est déjà à la borne supérieure du domaine spécifié. Cette possibilité n'est donc pas envisageable dans le domaine R7T7 défini.
- Enfin, une **augmentation du taux d'incorporation en PFA au sein de nouvelles matrices vitreuses**, capables d'incorporer des taux supérieurs à 18,5 % massiques de PFA.

Egalement, des recherches avec deux scénarii de gestion des fines de dissolution sont actuellement en cours d'étude:

- **Gestion groupée des fines** : comme pour le procédé actuel, le flux de fines extrait de l'étape de clarification, auquel serait rajouté le flux de fines de cisailage (coques de Zircaloy, voir paragraphe I.4), serait réintroduit en entrée du procédé de vitrification.
- **Gestion séparée des fines** : le flux de fines clarifiées ne serait pas vitrifié avec le flux de produit de fission.

II.2. Evolution du procédé de vitrification

II.2.a. Procédé de vitrification en creuset froid

Le procédé de vitrification en creuset chaud présente certaines limitations, notamment la température d'élaboration limitée à 1150°C, qui restreint considérablement le type de compositions verrières pouvant être élaborées par ce procédé, mais aussi la capacité

d'élaboration limitée à 25 kg.h^{-1} et la durée de vie des fours à induction - qui forment à terme des déchets radioactifs technologiques de grand volume dont il faut assurer la gestion. Pour toutes ces raisons, une nouvelle technologie de fusion dite en « creuset froid » a été développée et mise en service à la Hague depuis avril 2010, permettant d'atteindre des températures d'élaboration de l'ordre de 1300°C , en accord avec les contraintes technologiques associées.

Dans ce procédé, comme pour le creuset chaud, le four fonctionne de manière semi-continue (alimentation en PFA et fritte de verre continue et coulée en conteneur séquentielle). La principale différence vient du fait que la fusion du verre se fait cette fois-ci par induction directe, via l'utilisation d'un champ électromagnétique alternatif [7], qui permet ainsi d'augmenter la capacité d'élaboration du verre. Une circulation d'eau refroidit en permanence les parois du four, ce qui vient figer une couche de verre au contact de la paroi (Figure 4). Cet "autocreuset" protège ainsi les parois du four de la corrosion, ce qui permet d'augmenter la durée de vie des fours utilisés mais également les températures d'élaboration des matériaux qui peuvent aller jusqu'à 1300°C par rapport au procédé précédent, la limitation en température étant principalement imposée par la tenue du sur-conteneur en inox dans lequel le verre est coulé. Cette nouvelle technologie autorise donc le développement de matériaux de conditionnement plus réfractaires, permettant ainsi d'augmenter avec la température, la solubilité de certains éléments au sein du réseau vitreux.

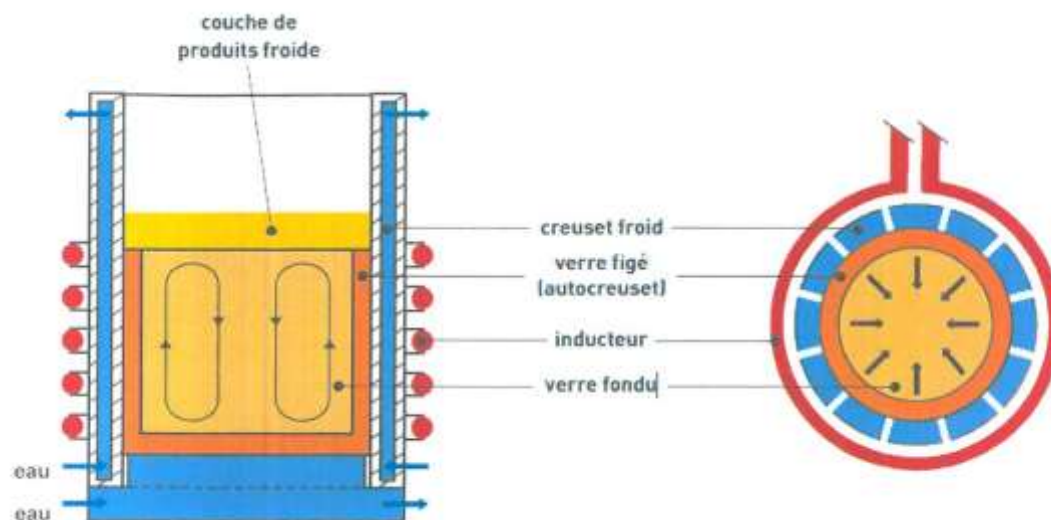


Figure 4. Schéma d'un four de vitrification par induction directe en creuset froid [12].

III. FORMULATION DE VERRES A HAUT TAUX D'INCORPORATION

L'ensemble du travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans l'étude du développement de nouvelles formulations de matrices vitreuses, capables d'incorporer un taux de PFA supérieur à 18,5 % massiques et élaborables en creuset froid, par un procédé en deux étapes (température d'élaboration inférieure à 1300°C). Concernant la gestion des fines de dissolution, les deux options (gestion séparée ou groupée des fines) seront prises en compte au cours de l'étude.

Ce paragraphe introduit d'une part une synthèse des recherches réalisées au CEA - notamment en termes de tendance à la cristallisation - qui ont permis d'aboutir à la formulation d'une matrice aluminoborosilicatée à haut taux d'incorporation dite peralcaline, et présente d'autre part l'intérêt de l'étude de verres dits peralumineux à haut taux d'incorporation, comme alternative aux matrices peralcalines. La distinction entre une matrice peralcaline et peralumineuse peut être réalisée à l'aide du rapport peralcalin/peralumineux R_p défini selon :

$$R_p = \frac{[\text{Oxydes modificateurs}]}{[\text{Oxydes modificateurs}] + [\text{Alumine}]}$$

Pour $R_p > 0,5$, le verre est dit peralcalin, c'est-à-dire qu'il présente dans sa composition un excès d'oxydes modificateurs par rapport à l'alumine. A l'inverse, pour $R_p < 0,5$, le verre présente un défaut d'oxydes modificateurs par rapport à l'alumine, et il est dit *peralumineux*.

Notons que tous les verres formulés jusqu'ici en France pour le conditionnement des PFA sont de nature peralcaline compte-tenu de cette définition.

III.1. Les matrices vitreuses peralcalines à haut taux d'incorporation: le verre A et le verre peralcalin à 22,5 % massiques d'incorporation en PFA

III.1.a. Formulation d'une composition verrière : le verre A

Le choix initial s'est porté sur la formulation d'une matrice vitreuse riche en terres rares, c'est-à-dire incorporant déjà une forte proportion de lanthanides au sein de la fritte de verre. En effet, au travers des études menées sur les systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ (verres "LnSiAlO") [13,14,15,16,17,18] et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO-ZrO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$ (verres "LaBS") [19,20,21,22], la présence de fortes quantités de terres rares a montré un effet bénéfique sur les propriétés physico-chimiques de telles matrices, notamment sur leur durabilité chimique et sur leur température de transition vitreuse (de l'ordre de 900°C). Sur la base de ces données, et en renforçant le caractère fondant de ces verres par l'ajout de sodium, calcium et bore, une

composition verrière a été proposée par le CEA, contenant 17,2 % massiques de PFA, avec un taux global de 16% massiques de terres rares (6% massiques simulant les produits de fission et actinides mineurs provenant de la solution de déchets, et 10 % massiques provenant de la fritte de verre) [23].

Un travail d'optimisation de la composition au regard de sa tendance à la cristallisation a été mené, à la fois sur des verres complexes et sur des verres simplifiés du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$ [23, 24]. Pour certaines compositions étudiées, une forte tendance à la cristallisation d'apatite de composition proche de $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ a pu être mise en évidence. La formulation d'un verre stable thermiquement étant recherchée, l'influence des teneurs en terres rares, sodium, calcium, bore et alumine sur la tendance à la cristallisation de la matrice a été étudiée pour limiter la présence de phases cristallines après refroidissement en température (1°C/min) et sera détaillée dans la suite [23,24,25,28].

La composition de verre retenue est celle du verre A (Tableau 6), dont les caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 7. Notons toutefois qu'au sein du verre A, un certain nombre d'éléments ont tout d'abord été éliminés (tels les platinoïdes Ru, Rh, Pd) et l'étude du verre contenant l'ensemble du spectre de produits de fission simulé a fait l'objet de l'étude présentée ci-après (cf paragraphe III.1.b.).

oxydes	<u>Verre A</u> (% molaire)	<u>Verre A</u> (% massique)	<u>Verre AS</u> (% molaire)	<u>Verre AS</u> (% massique)
SiO_2	59,70	47,70	61,79	50,70
B_2O_3	8,64	8,00	8,94	8,50
Al_2O_3	2,95	4,00	3,05	4,25
Na_2O	8,49	7,00	14,41	12,19
CaO	5,36	4,00	6,32	4,84
ZrO_2	1,83	3,00	1,89	3,19
Li_2O	5,03	2,00	-	-
Fe_2O_3	1,03	2,19	-	-
NiO	0,31	0,31	-	-
Cr_2O_3	0,19	0,38	-	-
P_2O_5	0,21	0,39	-	-
SrO	0,30	0,42	-	-
MoO_3	1,20	2,30	-	-
MnO_2	0,28	0,32	-	-
Cs_2O	0,40	1,49	-	-
BaO	0,44	0,91	-	-
TeO_2	0,15	0,33	-	-
Y_2O_3	0,09	0,26	-	-
La_2O_3	0,70	3,02	0,81	3,60
Ce_2O_3	0,73	3,20	0,76	3,40
Pr_2O_3	0,34	1,50	0,35	1,59
Nd_2O_3	1,63	7,28	1,68	7,74

Tableau 6. Compositions molaires et massiques du verre A "complexe" à 22 oxydes et du verre AS "simplifié" à 10 oxydes [23].

Température d'élaboration	1300°C
Viscosité à la coulée	41 dPa.s à 1300°C
T_g	552°C
Descente en température (1°C/min)	ε $\text{Ca}_2(\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
Durabilité chimique	$V_0 = 0,51 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ $V_r = 1,9.10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{jour}$

Tableau 7. Caractéristiques physico-chimiques du verre A [23,24]. ε : très faible cristallisation non détectée en DRX mais visible au MEB.

Remarque : la phase apatite de composition proche d'une apatite calcique $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est l'unique phase cristalline identifiée dans ce type de verre après descente en température à 1°C/min. La Figure 5 montre la présence de cristaux d'apatite en surface du verre A après refroidissement de l'échantillon à 1°C/min. Aucune phase de type CaMoO_4 n'a été détectée au cours d'un tel refroidissement. Sa présence n'a été mise en évidence qu'après un traitement thermique long de 5 h à 580°C et 100 h à 870°C.

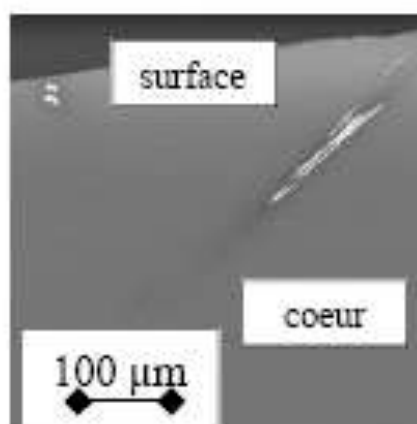


Figure 5. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés du verre A ayant subi une descente en température à 1°C/min, et présentant quelques rares cristaux d'apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en surface de l'échantillon (en blanc sur la figure) [23].

III.1.b. Du verre A au verre peralcalin à 22,5 % massiques d'incorporation en PFA

Sur la base de la composition du verre A, des études d'incorporation de l'ensemble du spectre de produits de fission simulé (avec platinoïdes en particulier) ont été menées et ont conduit à une formulation de verre moins chargée en terres rares (10 % massiques au lieu de

16 % massiques), l'ensemble venant exclusivement de la solution de déchets (sans ajout volontaire de terres rares dans la fritte de verre) avec un taux d'incorporation en PFA global de 22,5 % massiques. Cette matrice, nommée HTI-22,5 dans la suite, contient alors un taux de terres rares de l'ordre de 9 % massiques provenant uniquement de la solution de produits de fission à vitrifier. La tendance à la cristallisation d'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est cependant l'une des principales limitations à l'incorporation en terres rares, d'après les études réalisées sur le verre A et le verre HTI-22,5 (voir détail ci-après).

III.1.c. Bilan des études CEA réalisées sur la cristallisation d'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ au sein des verres peralcalins à haut taux d'incorporation.

Plusieurs études concernant la tendance à la cristallisation du verre A et du verre HTI-22,5 % ont été réalisées, en faisant varier la composition : teneur en terre rare, teneur en bore, variation du rapport alcalin/alcalino-terreux ainsi que la nature de la terre rare. Afin de mettre en évidence la cristallisation au sein de ces verres, deux types de traitements thermiques ont été mis en œuvre : une descente en température contrôlée à 6°C/min ou 1°C/min selon les cas, et un traitement de nucléation-croissance qui fait intervenir une étape de nucléation de 2 h à ($T_g+20^\circ\text{C}$) suivie d'une étape de croissance de 30 h à la température de cristallisation (déterminée par ATD).

▪ Influence de la teneur en terre rare TR_2O_3

La quantité maximale de terres rares pouvant être incorporée dans ce type de matrice a été déterminée via l'étude de la tendance à la cristallisation de verres complexes et simplifiés issus de la composition du verre A. Au sein des verres simplifiés, en remplaçant l'ensemble des terres rares par le néodyme, la teneur en terres rares a été progressivement augmentée de 0 à 30 % massiques en Nd_2O_3 (soit de 0 à 7,49 % molaires en Nd_2O_3) et les différents traitements thermiques appliqués ont permis de mettre en évidence l'homogénéité de ce type de verres de 0 à 16 % massiques (0 à 3,56 % molaires) en Nd_2O_3 après une descente en température à 6°C/min [23]. Au-delà de cette teneur, les verres présentent une forte tendance à la cristallisation d'apatite $\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à la fois par descente en température et par traitement de nucléation croissance. Cette cristallisation est le plus souvent hétérogène apparaissant tout d'abord en surface pour ensuite gagner le cœur du verre.

▪ Influence de la nature de la terre rare

L'influence de la nature de la terre rare sur la tendance à la cristallisation du verre A a également été étudiée par A.Quintas [25,26], qui a montré à travers une étude simplifiée que le maximum de cristallisation était obtenu pour le verre contenant la terre rare néodyme. Il est proposé que la formation de la phase apatite est favorisée lorsque les rayons ioniques de l'ion

alcalino-terreux et de l'ion terre rare (qui partagent les mêmes sites cristallographiques) sont proches, ce qui est le cas des ions Ca^{2+} ($r(\text{Ca}^{2+} \text{ (VIII)})=1,12 \text{ \AA}$ [27]) et Nd^{3+} ($r(\text{Nd}^{3+} \text{ (VIII)})=1,11 \text{ \AA}$ [27]).

- Influence du rapport $[\text{CaO}]/([\text{CaO}]+[\text{Na}_2\text{O}])$

A.Quintas a poursuivi cette étude de la tendance à la cristallisation d'apatite en s'intéressant à l'influence du rapport $[\text{CaO}]/[\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}]$, et à celle de la nature des ions alcalins et alcalino-terreux sur la tendance à la cristallisation de la composition simplifiée du verre A [25,28]. Ce travail a permis de montrer qu'une augmentation du taux de calcium dans le verre entraîne une plus forte tendance à la cristallisation d'apatite après refroidissement lent du bain fondu à $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

- Influence de la teneur en molybdène MoO_3

Etant donné la forte tendance de l'oxyde de molybdène à la séparation de phase et à la cristallisation de powellite CaMoO_4 lors de la coulée ou du refroidissement en température de la fonte, N.Chouard a étudié la présence simultanée de terres rares et d'oxyde de molybdène sur la tendance à la cristallisation de verres simplifiés issus de la composition complexe du verre peralcalin à 22,5 % massique d'incorporation en PFA [29].

Il a ainsi été montré que des teneurs croissantes en terres rares ($8 < [\text{TR}_2\text{O}_3] \leq 12 \text{ \% massiques}$) inhibaient la séparation de phase et la cristallisation de molybdates, grâce à une augmentation de la solubilité du molybdène [30]. Cependant, à trop forte teneur en terres rares, la cristallisation d'apatite se produit, engendrant un appauvrissement du verre résiduel en terre rare, ce qui conduit alors à une diminution locale de la solubilité du molybdène et à une réapparition en conséquence de la cristallisation de CaMoO_4 . D'autre part, l'étude de l'ajout de teneurs croissantes en MoO_3 au sein du verre a montré qu'au-delà d'une teneur de 3 % massiques en MoO_3 , les terres rares n'étaient plus suffisantes pour solubiliser le molybdène. Les sphérules de phases séparées ainsi que les cristaux de CaMoO_4 qui se forment au-delà de cette limite de solubilité peuvent alors servir de sites de nucléation hétérogènes pour la cristallisation d'apatite.

- Influence de la teneur en bore B_2O_3

Il a été montré que la variation du rapport $[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ n'avait pas d'effet notable sur la cristallisation d'apatite au sein des verres [23]. En revanche, après un traitement thermique de nucléation-croissance de 2 h à $(T_g+20^\circ\text{C})$ suivi de 30h à 870°C , la cristallisation de phases riches en (Nd, Si, Ca, O) - dont la phase apatite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ - est détectée dans tous les verres. Le rapport (Si/B) du verre parent influe alors fortement sur la nature des phases cristallines formées, et notamment, plus le rapport (Si/B) est élevé, plus le rapport (Ca / Nd) incorporé au sein de la phase cristalline formée est grand.

III.2. Des verres peralcalins aux matrices peralumineuses

Dans ce paragraphe, nous présentons un bref aperçu des résultats de la littérature obtenus pour des systèmes peralumineux, en ne considérant pour l'instant que la tendance à la dévitrification de ces verres. Les études structurales réalisées afin de comprendre l'incorporation des terres rares au sein de tels systèmes seront détaillées au chapitre 4.

III.2.a. Etude de la limite de solubilité des terres rares en fonction du caractère peralcalin/peralumineux du verre

Au sein des verres simplifiés issus de la composition du verre A et contenant une teneur fixe de 16 % massiques en néodyme, l'étude de la variation du rapport peralcalin/peralumineux, défini dans ce système selon :

$$Rp = \frac{[Na_2O] + [CaO]}{[Na_2O] + [CaO] + [Al_2O_3]}$$

a montré la forte influence de ce rapport sur la tendance à la cristallisation d'apatite, que ce soit à l'issue d'un refroidissement en température ou bien d'un traitement thermique de nucléation-croissance [23]. En effet, la diminution du rapport Rp dans ces verres induit une augmentation de la tendance à la cristallisation d'apatite $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ des verres peralcalins ($Rp > 0,5$) (Figure 6). En fixant le rapport Rp à 0,5, une forte séparation de phase verre-verre après traitement thermique est observée, conformément aux données de la littérature [31]. En revanche, le fait de se placer dans le domaine peralumineux, en diminuant Rp à 0,35, conduit à l'obtention d'un verre qui reste homogène et transparent, sans séparation de phase apparente, même après traitement thermique, indiquant une ré-augmentation de la limite d'incorporation des terres rares dans le domaine peralumineux.

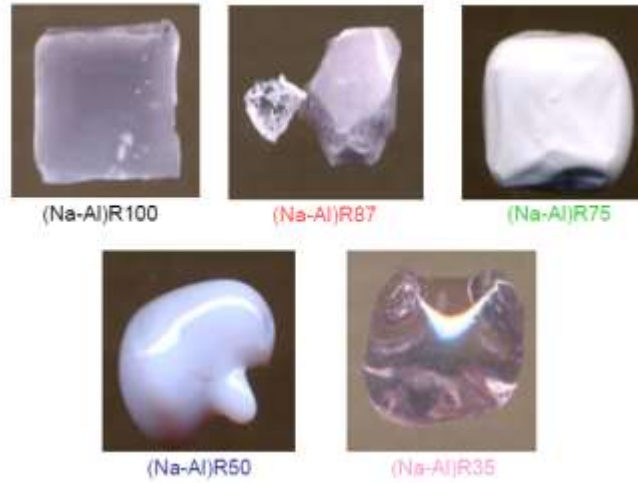


Figure 6. Photos des verres de la série (Na-Al)Rx où $x=Rp*100$, après un traitement de nucléation-croissance de 2h à $(T_g+20^\circ\text{C})$ et 30h à 870°C . Le verre simplifié de référence issu du verre A correspond au verre (Na-Al)R87, de composition (en % massiques) $50,68\text{SiO}_2-8,50\text{B}_2\text{O}_3-4,25\text{Al}_2\text{O}_3-12,19\text{Na}_2\text{O}-4,84\text{CaO}-3,19\text{ZrO}_2-16,35\text{Nd}_2\text{O}_3$ [23].

La forte influence du caractère peralcalin ou peralumineux sur la tendance à la cristallisation des verres aluminoborosilicatés a également été remarquée lors des études réalisées sur la limite de solubilité des terres rares dans des systèmes alumino-borosilicatés dans le but de confiner spécifiquement les actinides (et plus particulièrement l'excédent de plutonium militaire) [20,32,33,34,35,36,37]. Dans ce cadre, le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TR}_2\text{O}_3$ (TR=La, Gd, Nd), a été largement étudié par Li et ses collaborateurs afin de déterminer la limite de solubilité des terres rares en fonction de la composition des verres. La solubilité est alors définie comme étant la concentration maximale en terre rare incorporée avant la cristallisation ou la séparation de phase au sein de compositions verrières élaborées à 1450°C . L'élaboration est réalisée à partir d'un ajout de terre rare au sein d'une fritte de verre pré-élaborée en une seule fusion d'une heure à une température comprise entre 1200°C et 1600°C puis le verre est trempé rapidement sous eau. Différents types de compositions ont ainsi été distingués en faisant varier le rapport peralcalin/peralumineux R_p , défini selon :

$$R_p = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}$$

La forte influence de ce caractère sur la solubilité de la terre rare au sein du réseau vitreux a ainsi été clairement mise en évidence. En effet, augmenter la teneur en Al_2O_3 au détriment de celle en Na_2O pour les verres peralcalins induit une diminution de la solubilité des terres rares dans la fonte. Au contraire, pour les verres peralumineux ($R_p < 0,5$), une diminution du rapport R_p permet d'accroître la limite de solubilité des terres rares au sein du verre, celle-ci étant même plus élevée pour les verres peralumineux comparés aux verres peralcalins, à mesure que R_p diminue (Figure 7). Toutefois, pour les verres peralumineux présentant un

rapport $R_p < 0,40$, il apparaît nécessaire d'incorporer une teneur minimale en terre rare pour obtenir un verre homogène et éviter la cristallisation de mullite, composé aluminosilicaté de formule générale $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$. Pour toutes ces compositions, au-delà de la limite de solubilité de la terre rare, la cristallisation d'une phase apatite de type $NaTR_9(SiO_4)_6O_2$ intervient, hormis pour des valeurs proches de $R_p = 0,5$, pour lesquels de la séparation de phase verre-verre est d'abord observée avant la cristallisation d'apatite pour de plus fortes teneurs en terres rares. Un modèle structural a été proposé par les auteurs afin d'expliquer ces observations microstructurales, qui sera présenté au chapitre 4.

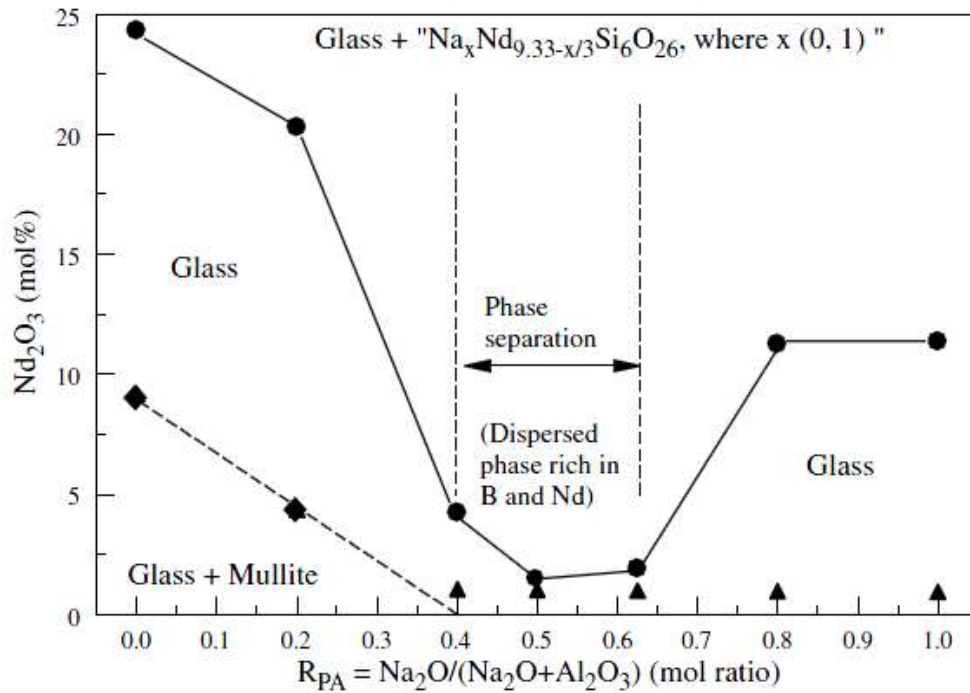


Figure 7. Etude de la solubilité du néodyme dans un verre de composition $60SiO_2-15B_2O_3-xNa_2O-(25-x)Al_2O_3-yNd_2O_3$ ($0 \leq x \leq 25$, $y = \text{limite de solubilité}$) en fonction du rapport R_p peralcalin ou peralumineux du verre [22].

III.2.b. Etude de l'augmentation de la teneur en PFA au sein de verres LaBS peralumineux

Les verres borosilicatés dits LaBS font partie du système $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-MO-ZrO_2-TR_2O_3$ ($MO=SrO, BaO$) et présentent la particularité d'être très riches en terres rares (jusqu'à 70 % massiques). Ces matrices ont été beaucoup étudiées aux Etats-Unis dans le cadre du confinement spécifique du plutonium militaire [19,20,21,22]. Sur la base des compositions de frites de verre américaines, des matrices LaBS ont été étudiées en France dans le cadre de l'étude de la potentialité de telles matrices pour le conditionnement des solutions de produits de fission issues du retraitement des combustibles UOX usés [38]. Ces matrices sont formées d'une fritte de verre à laquelle est ajoutée le plutonium et la solution de produits de fission

sous forme de calcinat. La fritte de verre est principalement constituée des trois oxydes SiO_2 , B_2O_3 et Al_2O_3 , et présente des teneurs en alumine, oxydes alcalins et alcalino-terreux qui se rapprochent de compositions peralumineuses (Tableau 8). Une variation des teneurs en terres rares, platinoïdes (RuO_2 , Rh, Pd) et en PFA³ a été réalisée afin de mieux évaluer la capacité d'incorporation sans dévitrification de ces matrices vis-à-vis de ces différents éléments.

Oxydes	Domaine de composition (% massiques)
SiO_2	25-30
B_2O_3	12-22
Al_2O_3	15-28
Na_2O	1-12
SrO/MgO	2-3
ZrO_2	1-5
TR_2O_3	16-30

Tableau 8. Domaine de composition de la fritte de verre LaBS étudiée dans le cadre de l'incorporation à la fois du plutonium et de la solution de produits de fission UOX [38].

Il apparaît tout d'abord que la teneur en terres rares joue un rôle important dans l'obtention du verre LaBS final contenant à la fois la solution de produit de fission et le plutonium. Une teneur minimale de 15 % massiques est ainsi nécessaire pour obtenir un verre homogène élaborable à 1450°C. Ces verres ainsi élaborés présentent une température de transition élevée de l'ordre de 665°C. A la coulée, un léger manque de réactivité de la fonte apparaît et consiste en la présence d'hétérogénéités enrichies en oxydes de silicium et/ou zirconium.

Ces matrices ont également montré qu'elles pouvaient incorporer jusqu'à trois fois la teneur nominale en produits de fission⁴ avec toujours la présence de quelques infondus au fond du creuset. En revanche, le fait d'augmenter également les teneurs en produits de dégradation et de corrosion (Fe, Ni, Cr, P) a une forte influence sur la matrice avec l'apparition d'un dépôt cristallisé au fond du creuset, enrichi en cristaux à base de zirconium et cérium ainsi qu'en oxydes d'aluminium, fer, nickel, chrome, molybdène et terres rares.

Ces matrices se sont également révélées capables d'incorporer des quantités importantes de molybdène, jusqu'à 12% massiques sans séparation de phase (contrairement aux 2-3 % massiques qu'il est possible d'incorporer dans des verres borosilicatés type R7T7).

³ Le flux de PFA considéré dans ce cas ne contient que les éléments TeO_2 , Cs_2O , Y_2O_3 , MoO_3 , MnO_2 , Ag_2O , CdO , SnO_2 , BaO , les oxydes de terres rares et d'actinides étant considérés comme un flux à part, au même titre que celui des platinoïdes. La teneur nominale est fixée à 4,30 % massiques [38].

⁴ Voir note de bas de page 3

Ces verres présentent en outre une excellente durabilité chimique et ont montré des taux de relâchement en bore du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le verre R7T7 après 27 jours de lixiviation à 90°C (système fermé).

Elles présentent enfin une très bonne résistance à l'auto-irradiation induite par la décroissance radioactive des actinides mineurs au cours du temps. Des tests d'auto-irradiation, réalisés par dopage au curium des matrices afin d'atteindre des doses de l'ordre de $4.10^{18} \alpha.g^{-1}$ [39,40], ont montré l'effet limité de ces doses sur les propriétés macroscopiques de la matrice, ainsi que sur la durabilité chimique aux premiers instants de l'altération (tests en système ouvert à 100°C pendant 28 jours).

IV. CONCLUSION

Ce premier chapitre a traité de la gestion française actuelle des déchets nucléaires et notamment de celle des produits de fission et actinides mineurs (PFA) qui constituent les déchets de Haute Activité à Vie Longue (HA-VL). Les matrices vitreuses, de par leur caractère amorphe, s'avèrent être des matériaux particulièrement adaptés pour le conditionnement de ce type de déchets. Le verre R7T7 a ainsi été mis au point en France, et peut accepter une teneur maximale de 18,5 % massiques en PFA.

Avec l'évolution des combustibles, de nouveaux verres, contenant des teneurs accrues en PFA sont en cours d'évaluation. Ces verres doivent être capables d'incorporer un taux de PFA supérieur à 18,5 % massiques, être élaborables en creuset froid (température d'élaboration inférieure ou égale à 1300°C), tout en conservant d'excellentes propriétés de comportement à long terme. A ce jour, le verre de référence est peralcalin et le taux d'incorporation en PFA est de 22,5 % massiques. Néanmoins, il est apparu que la principale limite à l'incorporation en PFA au sein de cette matrice était la tendance à la cristallisation d'apatite $Ca_2TR_8(SiO_4)_6O_2$ et l'intérêt des verres peralumineux pour le conditionnement des PFA prend tout son sens, étant donné la faible tendance à la cristallisation d'apatite qui a été mise en évidence dans ces verres. La suite de notre étude va avoir pour objectif de déterminer la potentialité des verres peralumineux comme matrice vitreuse de conditionnement à haut taux d'incorporation en PFA.

Références bibliographiques

- [1] J.Teillac, *Les déchets nucléaires*, collection *Que sais-je*, PUF, (1998)
- [2] P.Rigny, B.Bonin, J-M Gras, *Les déchets nucléaires et leur gestion*, dossier de l'Actualité Chimique, n°**346** (2010)
- [3] R.Guillaumont, *Déchets radioactifs – Gestion*, Dossier Techniques de l'Ingénieur (2001)
- [4] *La recherche pour la gestion des déchets nucléaires, les résultats d'aujourd'hui, les solutions de demain...*, Clefs CEA n°**46** (2002)
- [5] *La gestion des déchets radioactifs – IRSN*, Collection thématique (2010)
- [6] R.Guillaumont, C.R. *Chimie* 7 (2004)
- [7] I.W.Donald, *Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts. Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes*, Wiley. Chichester (UK) 2010.
- [8] Monographie DEN, *Le conditionnement des déchets nucléaires*, Ed. Le Moniteur, (2008)
- [9] R.C.Ewing, W.J.Weber, F.W.Clinard Jr, *Progress in Nuclear Energy*, **29** N°2 (1995) 63
- [10] P.B.Rose, D.I.Woodward, M.I.Ojovan, N.C.Hyatt, W.E.Lee, *J.Non-Cryst.Solids*, **357** (2011), 2989
- [11] J-M.Gras, R.D.Quang, H.Masson, T.Lieven, C.Ferry, C.Poinssot, M.Debes, J-M.Delbecq, *J.Nucl.Mater.*, **362** (2007) 383
- [12] R.Boën, *Les matériaux pour le nucléaire*, Clés CEA n°**59** (2010)
- [13] J.E.Shelby, dans *Rare Element in Glasses*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed.J.E.Shelby **94-95** (1993) 6
- [14] E.M.Erbe, D.E.Day, *J.Am.Ceram.Soc.* **73** [9] (1990) 39
- [15] L.Blois, N.Barré, S.Guillopé, M.J.Guittet, M.Gautier-Soyer, J-P.Duraud, P.Trocellier, P.Verdier, Y.Laurent, *J.Nucl.Mat.* **277** (2000) 57
- [16] G.Leturcq, G.Berger, T.Advocat, E.Vernaz, *Chem.Geol.* **160** (1999) 39
- [17] S.Gavarini, F.Carrot, G.Matzen, P.Trocellier, *J.Non-Cryst.Solids* **332** (2003) 128
- [18] S.Gavarini, F.Carrot, G.Matzen, P.Trocellier, *J.Non-Cryst.Solids* **332** (2003) 141
- [19] N.E.Bibler, W.G.Ramsey, T.F.Meaker, J.M.Pareizs, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **412** (1996) 65
- [20] W.G.Ramsey, N.E.Bibler, T.F.Meaker, Waste Management 95, Record 23828-23907, WM Symposia, INC, Tucson, AZ (1995)
- [21] T.F.Meaker, D.K.Peeler, J.C.Marra, J.M.Pareizs, W.G.Ramsey, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **465** (1997) 1281
- [22] H.Li, J.D.Vienna, M.J.Schweiger, J.V.Crum, *Ceram.Trans.***87**, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries III (1998) 189
- [23] I.Bardez, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2004
- [24] I.Bardez, D.Caurant, J-L.Dussossoy, P.Loiseau, C.Gervais, F.Ribot, D.R.Neuville, N.Baffier, C.Fillet, *Nuclear Science and Engineering*, **153** (2006) 272

-
- [25] A.Quintas, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (ParisVI), 2007
- [26] A.Quintas, D.Caurant, O.Majerus, *Phys.Chem.Glasses : Eur.J.Glass.Sci.Technol.B*, **49** [4] (2008)
- [27] R.D.Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751
- [28] A.Quintas, D.Caurant, O.Majerus, T.Charpentier, J-L.Dussossoy, *Mat.Res.Bulletin*, **44** (2009) 1895
- [29] N.Chouard, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2011
- [30] N.Chouard, D.Caurant, O.Majerus, J-L.Dussossoy, A.Ledieu, S.Peuget, R.Baddour Hadjean, J-P.Pereira-Ramos, *J.Non-Cryst.Solids*, (2011)
- [31] M.Qian, L.Li, H.Li, D.M.Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **333** (2004) 1
- [32] D.Zhao, L.L.Davis, L.Li, C.S.Palenik, L.M.Wang, D.M.Strachan, R.C.Ewing, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc*, **608** (2000) 683
- [33] M.S Gardner, J.D.Vienna, G.F.Piepel, H.Li, *Ceram.Trans.*, **87** (1998) 199
- [34] L.Li, H.Li, M.Qian, D.M.Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **283** (2001) 237
- [35] L.Li, D.M.Strachan, H.Li, L.L.Davis, M.Qian, *J.Non-Cryst.Solids*, **272** (2000) 46
- [36] L.Li, H.Li, M.Qian, D.M.Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **281** (2001) 189
- [37] L.Li, D.M.Strachan, H.Li, L.L.Davis, M.Qian, *Ceram.Trans.*, **107** (2000) 131
- [38] F.Anthounet, J.L.Dussossoy, *Matrices de confinement LaBS*, Note Technique CEA SCD/2000.20 (2000)
- [39] D.M Wellman, J.P.Icenhower, W.J.Weber, *J.Nucl.Mater.*, **340** (2005) 149
- [40] X.Deschanel, S.Peuget, J.N.Cachia, T.Charpentier, *Progress in Nuclear Energy*, **49** (2007) 623

Chapitre 2

Etude des verres peralumineux complexes

I.	PRESENTATION DES SERIES DE VERRES COMPLEXES	44
I.1.	Séries à teneurs en PFA croissantes : séries B20C-x et B14C-x.....	45
I.2.	Ajout de Nd_2O_3 dans la fritte de verre : séries B20C-22,5-TRx et B14C-22,5-TRx... ..	47
II.	HOMOGENEITE DES VERRES COMPLEXES A LA COULEE	48
II.1.	Etude des verres complexes sans platinoïdes	48
II.2.	Etude des verres complexes avec platinoïdes	53
II.3.	Optimisation du procédé d'élaboration	55
II.4.	Optimisation de la composition des verres par ajout de néodyme dans la fritte de verre.....	58
II.5.	Conclusion sur l'homogénéité des verres complexes.....	61
III.	COMPORTEMENT DES VERRES COMPLEXES AU TRAVERS D'UNE DESCENTE EN TEMPERATURE DE 1°C/MIN : ETUDE DE LA TENDANCE A LA DEVITRIFICATION	62
III.1.	Tendance à la dévitrification des verres sans platinoïdes.....	62
III.2.	Tendance à la dévitrification des verres avec platinoïdes	67
III.3.	Tendance à la dévitrification des verres ne présentant plus de cristaux de ZrO_2	69
III.4.	Conclusion sur la tendance à la dévitrification des verres après un refroidissement à 1°C/min.....	73
IV.	ETUDE DU COMPORTEMENT A LONG TERME SOUS EAU DES VERRES COMPLEXES PERALUMINEUX.....	74
IV.1.	Mesures des vitesses initiales de dissolution V_0	75
IV.2.	Mesures des vitesses de dissolution en conditions saturantes	78
V.	COMPARAISON DES VERRES PERALUMINEUX AU VERRE R7T7 ET AU VERRE PERALCALIN HTI-22,5	80
VI.	CONCLUSION.....	82

Chapitre 2

Etude des verres peralumineux complexes

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'apporter des éléments permettant de mieux évaluer la potentialité des verres peralumineux complexes comme matrices de conditionnement des PFA, en accord avec le cahier des charges présenté au chapitre 1. Nous nous intéressons donc à déterminer :

- **l'homogénéité des fontes complexes peralumineuses** à 1300°C contenant des teneurs croissantes en PFA, au travers d'une trempe par coulée sur plaque (voir Annexe 1, paragraphe I.), en faisant l'hypothèse que le matériau obtenu est représentatif de l'état liquide.
- **la tendance à la dévitrification des verres peralumineux complexes** après un refroidissement contrôlé à 1°C/min, permettant de simuler le refroidissement de la fonte à cœur de conteneur après la coulée.
- **Les propriétés physico-chimiques des verres complexes peralumineux** contenant 22,5 % massiques de PFA : température de transition vitreuse T_g et viscosité en particulier.
- **La durabilité chimique des verres peralumineux complexes** via l'étude du comportement à long terme sous eau en conditions dynamiques ou statiques.

Ces données nous permettront d'avoir une vision d'ensemble représentative des matrices peralumineuses et de statuer sur l'adéquation ou non de leurs propriétés avec le cahier des charges défini précédemment. Ces données pourront également être comparées avec celles du verre R7T7 et du verre peralcalin à haut taux d'incorporation contenant 22,5 % massiques en PFA (HTI-22,5) présentés dans le chapitre 1, ce qui permettra de situer les performances des verres peralumineux par rapport à ces verres.

La microstructure des verres a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (verres trempés et refroidis lentement).

I. PRESENTATION DES SERIES DE VERRES COMPLEXES

Rappelons tout d'abord que dans cette étude, le flux de PFA simulé considéré est de type UOX3, avec dans la majeure partie des essais la prise en compte d'une gestion séparée des fines (cf chapitre 1, paragraphe II.1). Toutefois, nous avons réalisé un essai pour lequel les

finies ont été rajoutées au flux de déchets considéré, afin de déterminer leur influence sur les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux complexes.

Les verres complexes contenant l'ensemble des éléments provenant de la solution de produits de fission comportent une trentaine d'oxydes. Afin de travailler sur des compositions de verres plus simples, tout en conservant la représentativité de ces compositions, certaines simplifications ont été réalisées à partir de la liste de déchets initiale. Les composés présents en faible quantité ont été substitués par des éléments qui possèdent des propriétés physico-chimiques analogues. Les éléments Ag_2O , CdO , In_2O_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 ont donc été substitués par BaO , SeO_2 par TeO_2 , Rb_2O par Cs_2O et TcO_2 par MnO_2 . Les éléments GeO_2 et As_2O_3 ont quant à eux été éliminés de la composition, car ils n'interviennent qu'en quantité insignifiante ($\sim 0,001$ % massique). D'autre part, l'ensemble des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb et Dy) et actinides (U, Pu, Np, Am et Cm) a été simulé par les quatre terres rares majeures constitutives du déchet (La, Ce, Pr et Nd). Cette substitution est totalement justifiée par le fait que leur quantité représente plus de 90 % de l'ensemble des terres rares présentes dans la solution de déchets. Par ailleurs, afin de faciliter la mise en œuvre des élaborations effectuées en four à moufle classique (sans agitation), les platinoïdes (Ru, Rh, Pd) n'ont pas été pris en compte dans la solution de produits de fission, pour éliminer les risques de sédimentation. Des essais moins nombreux contenant des platinoïdes (RuO_2 et Pd) ont toutefois été réalisés en four Saint-Gobain sous agitation, permettant de ce fait d'étudier l'influence de la présence de ces éléments sur les propriétés physico-chimiques du verre.

I.1. Séries à teneurs en PFA croissantes : séries B20C-x et B14C-x

Au vu du caractère fortement réfractaire de ces verres, deux séries de verres, à différents rapports $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ ont été élaborées et ont servi de base à cette étude, dans le but d'évaluer l'influence de ce rapport sur la viscosité apparente des verres à la coulée, la réactivité de la fonte et sur la tendance à la dévitrification. Celles-ci sont caractérisées par une teneur en bore variable de 14 ou 20 % molaires de B_2O_3 (soit 11 ou 16 % massiques) pour un rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ de 0,26 ou 0,40 respectivement. D'autre part, dans ces deux séries le rapport R_p est défini selon :

$$R_p = \frac{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}]}{[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}$$

Celui-ci a été fixé à 0,38. D'après les travaux de Li et al. sur la solubilité de la terre rare en fonction du rapport peralcalin/peralumineux, cette valeur est en effet intermédiaire entre un domaine où la limite de solubilité de la terre est très faible ($0,4 \leq R_p \leq 0,5$) et un domaine où de la cristallisation de mullite intervient à faibles teneurs en terres rares ($0 \leq R_p \leq 0,35$) (cf chapitre 1 figure 7). Une étude de la variation du rapport R_p non présentée dans ce

manuscrit a confirmé le fait qu'un rapport R_p de 0,38 était la valeur optimale permettant de garantir l'homogénéité de verres peralumineux simplifiés sur une large gamme de composition.

Au sein de ces deux séries, le taux de PFA a été augmenté de 18,5 à 32 % massiques. De cette manière, les propriétés physico-chimiques des verres peralumineux complexes contenant 18,5 et 22,5 % massiques en PFA seront directement comparables respectivement au verre R7T7 et au verre peralcalin HTI-22,5. La proportion en PFA a cependant été augmentée au-delà de ces teneurs (jusqu'à 32 % massiques) afin de déterminer les limites d'incorporation en PFA des verres peralumineux complexes selon les critères définis.

La nomenclature des verres de ces séries est la suivante : B20C-x et B14C-x, où x représente la teneur en PFA (en % massiques) et B20 et B14 correspondent à un rapport $[B_2O_3/SiO_2]$ de 0,40 et 0,26 respectivement. Il est à noter que les verres complexes de ce chapitre sont issus des verres simplifiés des séries B14TRx et B20TRx contenant entre 2,3 et 4 % molaires de TR_2O_3 (cf chapitre 3).

Lorsque les verres ont été élaborés avec platinoïdes et/ou fines, la nomenclature des verres est la suivante : B20C-22,5(P) et B20C-22,5(P+F) (avec P=Platinoïdes et F=Fines).

Le Tableau 9 récapitule les caractéristiques des différents verres étudiés : le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$, la teneur en PFA, en TR_2O_3 (en % massiques) et la présence de platinoïdes et/ou fines pour chacun.

Remarque : dans la suite, les verres trempés par coulée sur plaque⁵ sont notés CP, et les verres refroidis lentement à 1°C/min sont notés RLT.

⁵ La coulée sur plaque consiste à figer l'état liquide du verre en coulant la fonte à la température d'élaboration sur une plaque métallique en inox (cf Annexe 1, paragraphe I.). La vitesse de refroidissement dans ces conditions est estimée à environ 1000°C/min, mais dépend également de la quantité de verre coulée et de la viscosité de la fonte. Dans notre cas, on considère une masse de 150 g pour les échantillons élaborés en four à moufle et 600 g pour les échantillons élaborés en four Saint-Gobain.

	B20C- 18,5	B20C- 22,5	B20C- 22,5(P)	B20C- 22,5(P+F)	B20C- 25	B20C- 32	B14C- 22,5	B14C- 32
[B ₂ O ₃]/[SiO ₂]	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,26	0,26
Teneur en PFA (% massique)	18,5	22,5	22,5	22,5	25	32	22,5	32
Teneur en TR ₂ O ₃ (% massiques)	8,72	10,60	9,42	8,79	12,00	15,41	10,60	15,49
Présence de Platinoïdes et/ou Fines	non	non	Platinoïdes (RuO ₂ + Pd) uniquement	Platinoïdes (RuO ₂ +Pd) + Fines	non	non	non	non

Tableau 9. Tableau récapitulatif des caractéristiques des verres des séries B20C-x et B14C-x à teneurs en PFA variables de 18,5 à 32 % massiques. Les verres B20C-22,5(P) et B20C-22,5(P+F) contenant les platinoïdes et/ou fines sont également indiqués.

L'ensemble des verres sans platinoïdes a été élaboré en four à moufle sans agitation à 1350°C en deux fusions successives, selon le protocole d'élaboration détaillé en Annexe 1 (cf paragraphe I). Nous avons fixé la température d'élaboration à 50°C au-dessus de la température maximale prévue par le cahier des charges dans le but de pallier l'absence d'agitation dû à ce mode d'élaboration.

Les verres avec platinoïdes ont quant à eux été élaborés à 1300°C pendant 3h en four Saint-Gobain, pour lequel une agitation du bain fondu est réalisable afin d'éviter les problèmes de sédimentation des platinoïdes.

I.2. Ajout de Nd₂O₃ dans la fritte de verre : séries B20C-22,5-TRx et B14C-22,5-TRx

Comme nous le verrons dans la suite de l'étude, afin de diminuer la viscosité de la fonte et obtenir un verre homogène à la coulée et stable après refroidissement à 1°C/min, l'une des voies d'amélioration possible étudiée consiste à augmenter la teneur en terres rares au sein de la composition verrière par ajout d'oxyde de néodyme. La teneur en PFA a été fixée à 22,5 % massiques (soit 10,6 % massiques TR₂O₃) afin de pouvoir directement comparer les propriétés de ces verres à celles des verres peralcalins à haut taux d'incorporation. La teneur en terres rares globale a été augmentée de 10,6 à 16,4 % massiques. Cet ajout peut alors être vu comme la simulation d'un ajout de néodyme compris entre 0 et

environ 6 % massiques dans la fritte de verre utilisée lors du procédé de vitrification. Cet enrichissement en oxyde de néodyme a été étudié pour les deux rapports $[B_2O_3]/[SiO_2]=0,26$ (série B14C) et $[B_2O_3]/[SiO_2]=0,40$ (série B20C).

	B20C-22,5- TR10,6 = B20C-22,5	B20C-22,5- TR12,3	B20C-22,5- TR16,4	B14C-22,5- TR10,6 = B14C-22,5	B14C-22,5- TR16,4
$[B_2O_3]/[SiO_2]$	0,40	0,40	0,40	0,26	0,26
Teneur en PFA (% massiques)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Ajout de Nd_2O_3 (% massiques)	0,00	1,68	5,82	0,00	5,93
Teneur en TR_2O_3 totale (% massiques)	10,60	12,28	16,42	10,60	16,53

Tableau 10. Tableau récapitulatif des caractéristiques des verres des séries B20C-xNd-22,5 et B14C-xNd-22,5. Notons que les verres B20C-22,5-TR10,6 et B14C-22,5-TR10,6 correspondent respectivement aux verres B20C-22,5 et B14C-22,5 de la série précédente. La teneur en oxyde de néodyme ajoutée à la composition verrière est indiquée en gras.

Remarque : ces verres ont été élaborés selon le même protocole expérimental que les verres sans platinoïdes de la série précédente.

II. HOMOGENEITE DES VERRES COMPLEXES A LA COULEE

II.1. Etude des verres complexes sans platinoïdes

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à déterminer le domaine d'homogénéité des verres complexes ne contenant pas de platinoïdes en fonction de la teneur en PFA simulés incorporée. Celle-ci a été fixée successivement à 18,5 – 22,5 - 25 - 32 % massiques en PFA, ce qui correspond à une teneur en terres rares provenant de la solution de produits de fission respectivement de 8,7 - 10,6 – 12,0 et 15,4 % massiques. Rappelons que dans cette partie, tous les verres ont été élaborés sans agitation.

➤ Série B20C

Après coulée sur plaque, les verres de la série B20C ($B_2O_3/SiO_2=0,40$) apparaissent tous homogènes et translucides, de couleur ambrée, qui semble de plus en plus foncée avec la teneur en PFA simulés incorporée au sein du verre (Figure 8 (A)). D'autre part, la viscosité à la coulée semble qualitativement diminuer à mesure que la teneur en PFA simulés augmente au sein du verre, en accord avec les observations effectuées pour les verres simplifiés lorsque la teneur en terre rare augmente au sein de la fonte. Les diffractogrammes de rayons X des verres confirment l'état amorphe des verres et aucun pic de diffraction n'est observé (Figure 8 (B)).

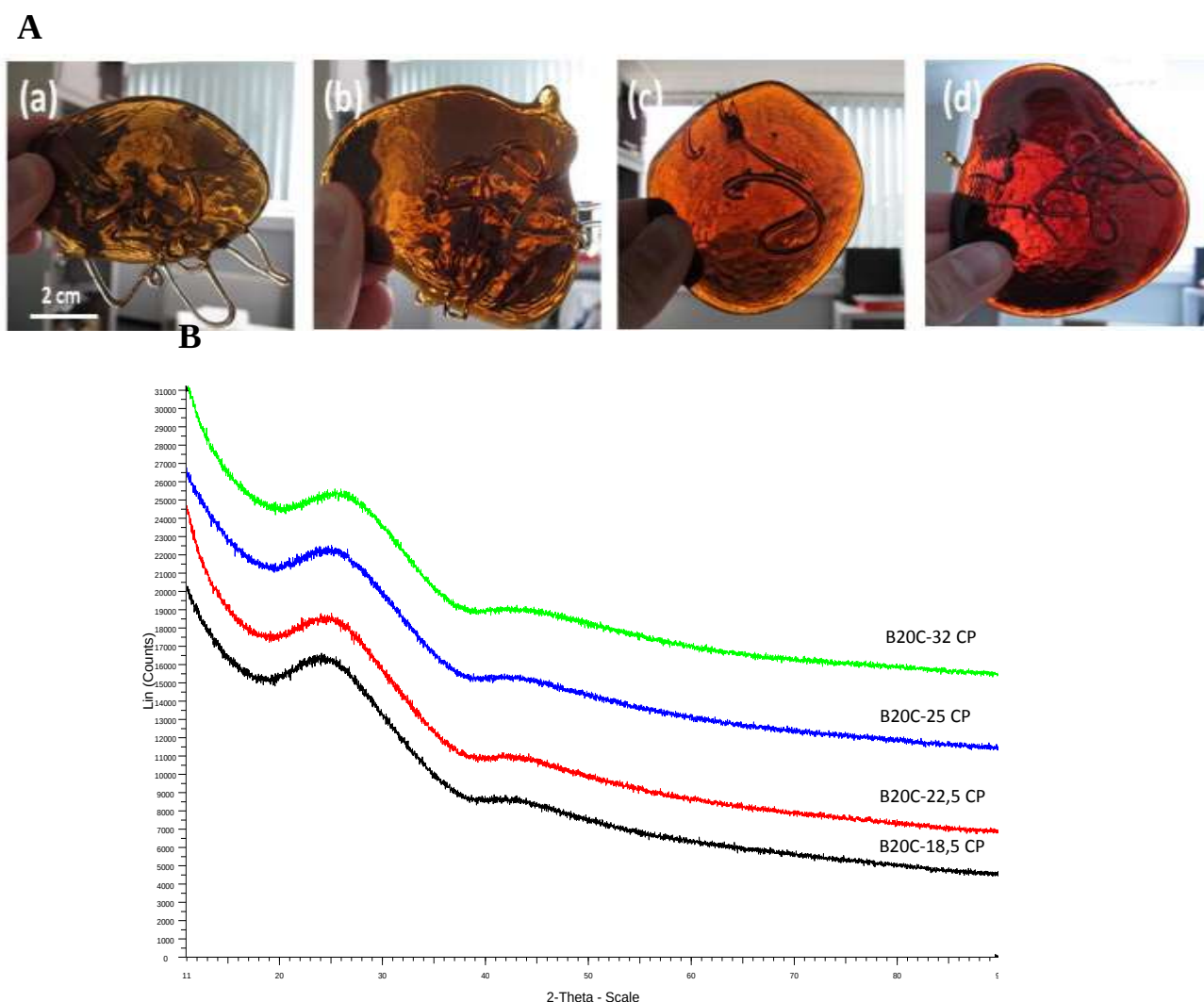


Figure 8. (A) Observations macroscopiques des verres (a) B20C-18,5 CP (b) B20C-22,5 CP (c) B20C-25 CP et (d) B20C-32 CP et (B) Diffractogrammes de rayons X des verres correspondants.

En revanche, les clichés MEB révèlent la présence de quelques petits cristaux ronds et blancs, de taille moyenne de 5 nm répartis en amas d'environ 10-20 nm et enrichis en (Zr,O) d'après les analyses EDS (Figure 9).

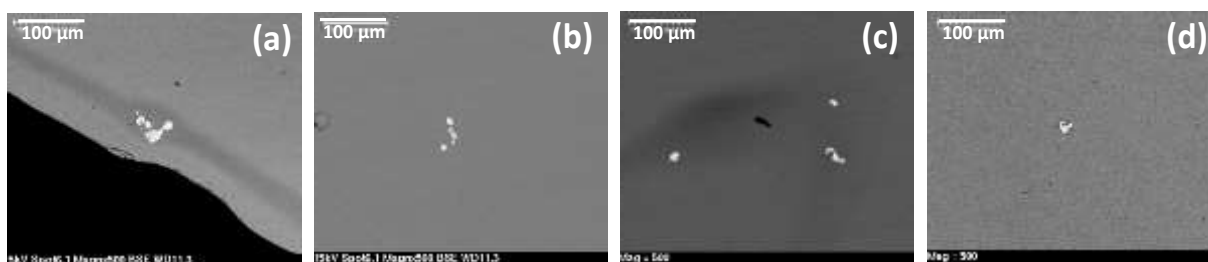


Figure 9. Cliches MEB en électrons rétrodiffusés des verres coulés sur plaque (a) B20C-18,5 CP (b) B20C-22,5 CP (c) B20C-25 CP et (d) B20C-32 CP.

Ces cristaux sont localisés au sein de zones sombres de la matrice, qui apparaissent enrichies en (Si, O) par rapport à la matrice résiduelle plus claire. Le nombre d'amas par unité de surface a été estimé en dénombrant le nombre de cristaux visibles sur les clichés dans chaque échantillon analysé (

Tableau 11). Notons que cette évaluation est très qualitative et qu'une analyse d'image plus rigoureuse serait nécessaire. Néanmoins, en première approximation, elle nous a permis de mieux mettre en évidence les évolutions en fonction de la teneur en PFA.

	B20C-18,5 CP	B20C-22,5 CP	B20C-25 CP	B20C-32 CP
Nombre d'amas par unité de surface (amas/mm ²)	0,12	0,10	0,09	0,08

Tableau 11. Evolution du nombre d'amas de cristaux par unité de surface (en amas/mm²) en fonction de la teneur en PFA au sein des verres de la série B20C coulés sur plaque.

Le nombre d'amas ainsi estimé est du même ordre de grandeur pour tous les verres, avec une tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en PFA simulés.

➤ Série B14C

A la coulée, les verres apparaissent visuellement plus visqueux que ceux de la série B20C dans les mêmes conditions, ce qui est en accord avec la quantité plus faible en bore. L'aspect des verres B14C-22,5 CP et B14C-32 CP est présenté Figure 10.

Comme pour les verres de la série B20C, les diffractogrammes révèlent un état amorphe des verres (Figure 10). Seul un pic de très faible intensité est noté qui peut potentiellement correspondre à la phase SiO₂ quartz. Un léger manque de réactivité de la fonte ou une pollution des échantillons lors du broyage en pots en agate pourrait être suspectée.

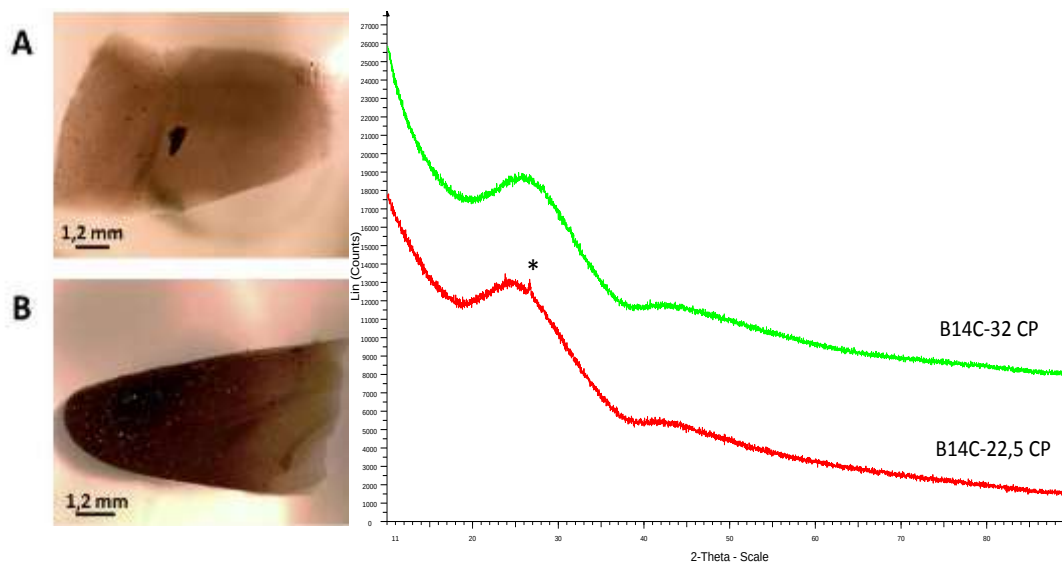


Figure 10. Observations microscopiques des verres (A) B14C-22,5 CP (B) B14C-32 CP et diffractogrammes de rayons X des verres coulés sur plaque de la série B14C. * : phase SiO_2 quartz (JCPDS : 46-1045).

De même que pour les verres de la série B20C, des cristaux blancs et ronds enrichis en (Zr,O) sont observés au sein des verres coulés sur plaque, présents en amas dont la taille peut aller de 40 à 100 μm (Figure 11). Ces amas semblent légèrement plus gros que ceux observés pour la série B20C et on remarque également qu'à 32 % massiques en PFA, de nombreux cristaux sont présents disséminés dans tout l'échantillon. La proportion de cristaux reste néanmoins suffisamment faible pour qu'aucun pic de diffraction d'une phase riche en (Zr,O) ne soit détecté sur les diffractogrammes correspondants (Figure 10).

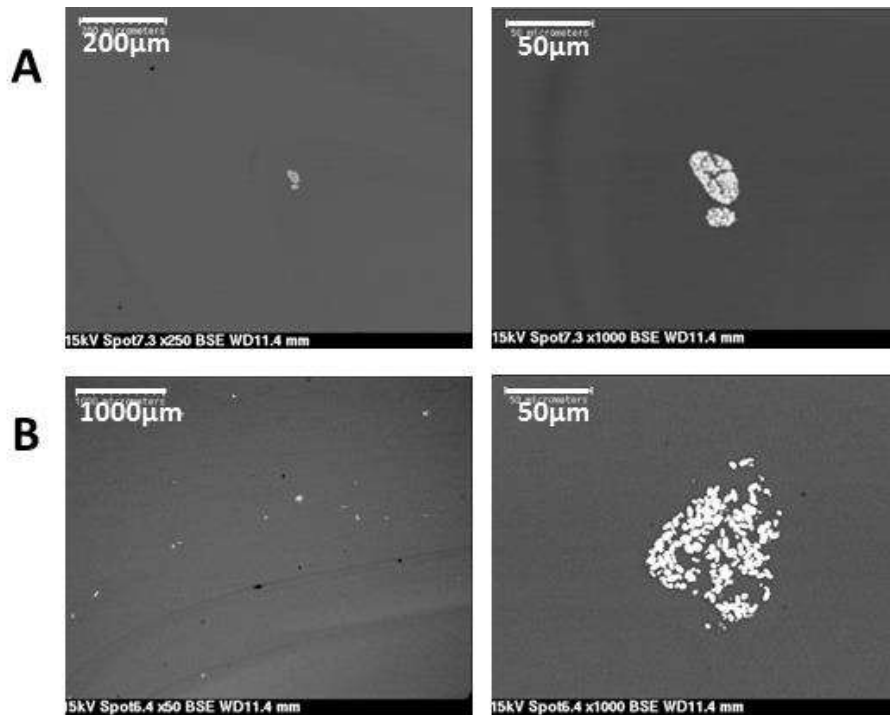


Figure 11. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres coulés sur plaque (A) B14C-22,5 CP et (B) B14C-32 CP.

Afin d'expliquer la présence de tels amas, de même que la présence d'un pic de faible intensité de la phase quartz sur les diffractogrammes et de différents contrastes de la matrice sur les clichés MEB, l'une des hypothèses consiste à envisager un léger manque de réactivité de la fonte, comme cela sera revu dans la suite (voir paragraphe II.3).

Les résultats DRX et MEB correspondants aux séries de verres B14C et B20C coulés sur plaque à teneur en PFA croissante sont récapitulés dans le tableau suivant (Tableau 12).

$[B_2O_3]/[SiO_2]$	B20C-18,5 CP	B20C-22,5 CP	B20C-25 CP	B20C-32 CP
0,40	ε (ZrO ₂) cristaux ronds	ε (ZrO ₂) cristaux ronds	ε (ZrO ₂) cristaux ronds	ε (ZrO ₂) cristaux ronds
		B14C-22,5 CP		B14C-32 CP
0,26	non élaboré	ε (ZrO ₂) cristaux ronds	non élaboré	ε^+ (ZrO ₂) cristaux ronds

Tableau 12. Homogénéité des verres coulés sur plaque des séries B20C et B14C en fonction de la teneur en PFA. L'intensité de la cristallisation au sein de la fonte a été évaluée qualitativement. ε : cristaux visibles sur les clichés MEB mais non détectés en DRX, ε^+ : cristaux invisibles en DRX mais dont le nombre d'amas est visiblement plus important sur les clichés MEB que pour ε .

II.2. Etude des verres complexes avec platinoïdes

Jusqu'ici, nous nous sommes intéressés à des verres dans lesquels les platinoïdes (Ru, Rh, Pd) ne sont pas pris en compte pour des raisons de simplification de mise en œuvre des élaborations. Dans cette partie, il s'agit de déterminer l'influence des fines et platinoïdes sur l'homogénéité des verres complexes peralumineux⁶.

Après élaboration, les deux verres B20C-22,5(P) et B20C-22,5(P+F) coulés sur plaque apparaissent noirs et translucides avec la présence de nombreuses particules disséminées dans l'ensemble de la matrice de façon homogène (Figure 12). Hormis la présence de pics de diffraction correspondants à la phase RuO₂, aucune phase cristalline n'est détectée sur les diffractogrammes de ces deux verres (Figure 12).

⁶ Comme vu précédemment au chapitre 1, les solutions de produits de fission contiennent également des platinoïdes (Ru, Rh, Pd) dans leur composition qui ont la particularité d'être très peu solubles dans les verres. Le ruthénium cristallise surtout sous la forme de cristaux de RuO₂ en forme d'aiguilles dans les verres élaborés à l'échelle industrielle. A l'échelle laboratoire, cependant, les verres sont préparés par fonte d'un mélange d'oxydes et dans ce cas, les cristaux d'oxyde de ruthénium forment des aggrégats de forme polyédrique. Le palladium et le rhodium, quant à eux précipitent sous forme d'alliages métalliques Pd-Te et Pd-Rh-Te, qui se présentent sous la forme de sphérules dans le bain de verre. L'influence de ces cristaux non solubles dans le bain fondu sur la tendance à la cristallisation des verres nucléaires a été étudiée au sein de fontes borosilicatées peralcalines et il a été montré que ceux-ci pouvaient jouer un rôle d'agents nucléants des phases CaMoO₄ au sein du verre R7T7 ou apatite au sein des verres HTI.

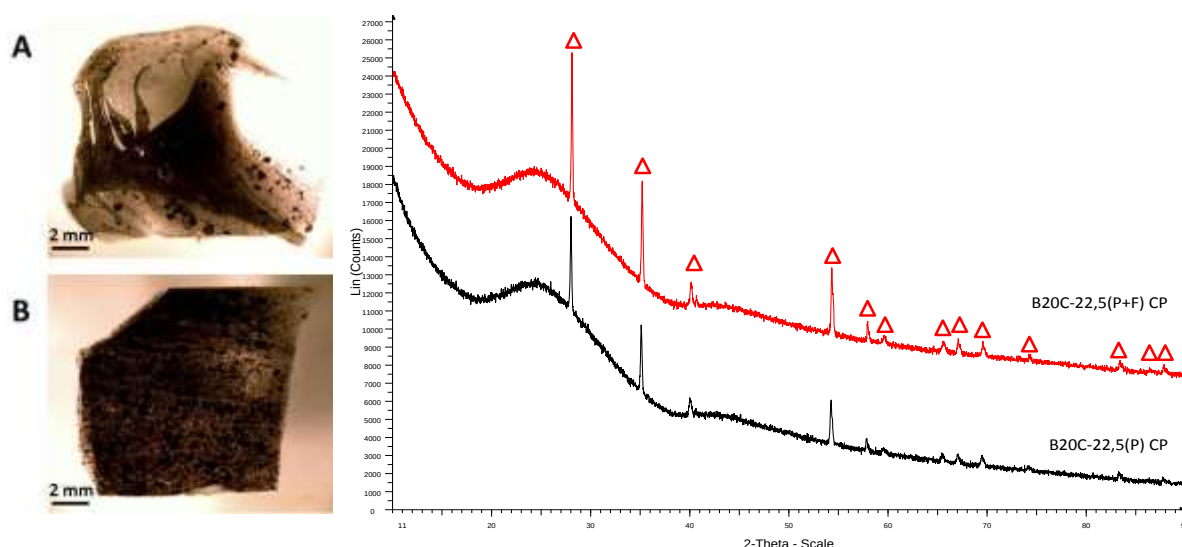


Figure 12. Observations au microscope optique des verres (A) B20C-22,5(P) CP (avec platinoïdes) et (B) B20C-22,5(P+F) CP (avec fines et platinoïdes) et diffractogrammes de rayons X des verres correspondants. (Δ) : RuO_2 (JCPDS 40-1290).

D'après les clichés MEB, les platinoïdes apparaissent sous la forme d'amas de particules de RuO_2 et de billes enrichies en Pd, Te (Figure 13). On note également pour le verre B20C-22,5(P) CP la présence d'une faible proportion de cristaux de ZrO_2 qui n'apparaissent pas en DRX. Ces résultats sont similaires à ceux observés pour le verre sans platinoïde B20C-22,5 CP (voir paragraphe II.1).

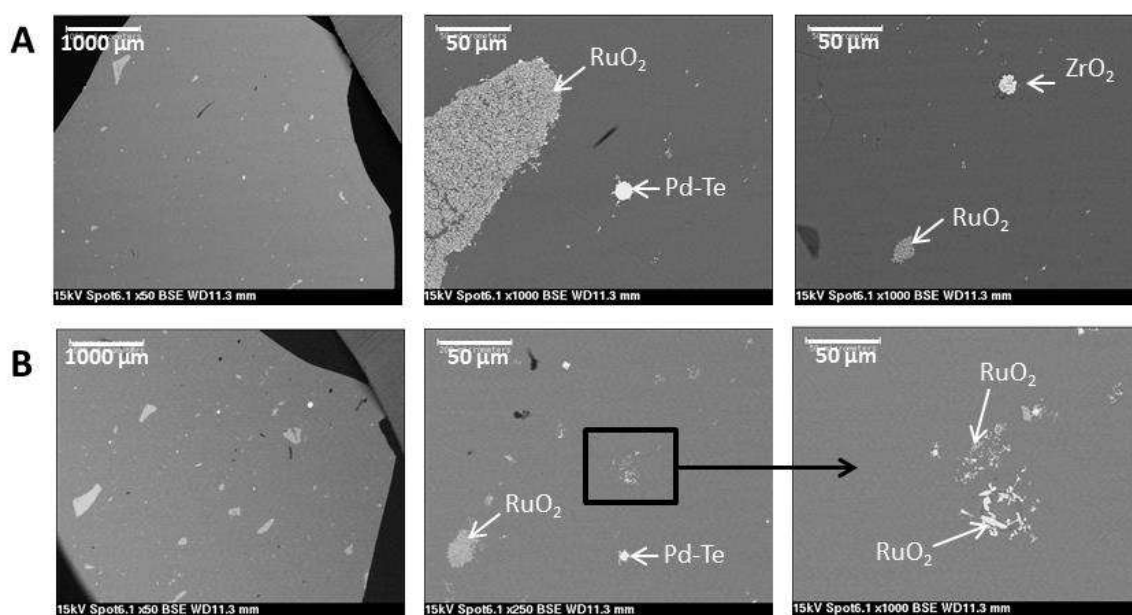


Figure 13. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres (A) B20C-22,5(P) et (B) B20C-22,5(P+F) après coulée sur plaque.

Les résultats DRX et MEB pour les verres coulés sur plaque sans platinoïdes, avec platinoïdes et avec fines et platinoïdes sont récapitulés dans le Tableau 13.

	B20C-22,5 CP	B20C-22,5 (P) CP	B20C-22,5 (P+F) CP
Nature des phases cristallines	ε ZrO ₂	RuO ₂ Pd-Te ε ZrO ₂	RuO ₂ Pd-Te

Tableau 13. Influence des fines et/ou platinoïdes sur l'homogénéité des verres de composition de base B20C-22,5. La nature des phases cristallines rencontrées (en dehors des platinoïdes) est indiquée et l'intensité de la cristallisation au sein de la fonte a été évaluée qualitativement. ε : cristaux visibles sur les clichés MEB mais invisible en DRX.

II.3. Optimisation du procédé d'élaboration

La présence récurrente d'une très faible proportion de cristaux de ZrO₂, que ce soit pour les verres avec ou sans platinoïdes - ainsi que la présence pour certains échantillons de zones vitreuses inhomogènes observées au MEB et d'un pic de faible intensité potentiellement attribué à la phase SiO₂ quartz sur les diffractogrammes - laissent envisager la possibilité d'un léger manque de réactivité de la fonte lors de l'élaboration. Afin de déterminer s'il est possible d'améliorer l'homogénéité de nos verres, plusieurs tests ont été réalisés, consistant à augmenter d'une part la température d'élaboration des verres et d'autre part la durée du palier d'affinage.

II.3.a. Influence de l'augmentation de la température d'élaboration sur l'homogénéité des verres

Afin de déterminer l'influence d'une augmentation de la température d'élaboration sur l'homogénéité finale des verres, 10 g du verre B20C-22,5 CP ont subi une refusion à 1400°C pendant 2 h. La fonte apparaît homogène après ce traitement, mettant en évidence le fait que les cristaux de ZrO₂ peuvent être éliminés par une augmentation de la température d'élaboration (Figure 14).

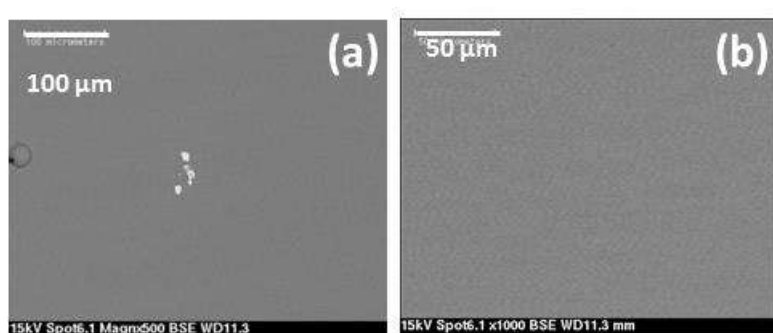


Figure 14. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre B20C-22,5 (a) verre élaboré à 1350°C coulé sur plaque (b) verre ayant subi une deuxième fusion de 2 h à 1400°C puis coulé sur plaque.

II.3.b. Influence de l'augmentation de la durée d'élaboration sur l'homogénéité des verres

Cependant, si une augmentation de la température d'élaboration est possible afin d'améliorer l'homogénéité des verres après la coulée, celle-ci n'est pas souhaitable à l'échelle du procédé. L'influence d'une augmentation de la durée du palier d'élaboration sur l'homogénéité des verres après la coulée a donc également été étudiée, sur des verres avec ou sans platinoïdes.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons réalisé une refusion de 10 g du verre sans platinoïdes B20-22,5 CP pendant 4h en four à moufle à la température d'élaboration de 1350°C. Dans un second temps, nous avons réalisé une refusion en four à moufle de 10 g du verre avec platinoïdes B20C-22,5(P) CP (élaboré initialement en four Saint Gobain à 1300°C) pendant 2h à 1300°C. Les clichés MEB des verres coulés sur plaque sont présentés respectivement Figure 15 et Figure 16.

➤ Verre sans platinoïdes B20C-22,5

Dans le cas du verre sans platinoïdes, le verre apparaît homogène après le traitement appliqué. Ainsi, augmenter la durée d'affinage du verre permet de s'affranchir de tous les cristaux et aucune zone enrichie en (Si, O) n'a été notée. Les cristaux de ZrO_2 observés au sein des verres des séries B20C et B14C après coulée sur plaque peuvent donc être attribués à une homogénéité non optimisée en phase liquide.

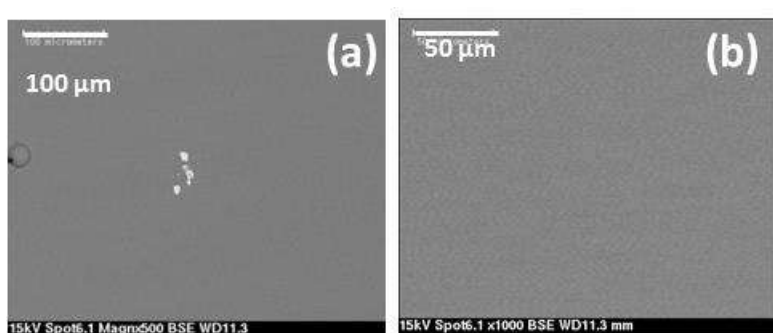


Figure 15. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre sans platinoïdes B20C-22,5 coulé sur plaque (a) après 5h d'affinage à 1350°C (élaboration classique en four à moufle) et (b) après 5h + 4h=9h d'affinage à 1350°C.

➤ Verre avec platinoïdes B20C-22,5(P)

Pour le verre avec platinoïdes, quelques rares amas de cristaux de ZrO_2 , de taille 20 μm environ sont toujours présents au sein du verre, ainsi que des cristaux « isolés », de taille 2 μm maximum, et localisés à proximité des platinoïdes (Figure 16). Il semble qu'après un palier de refusation de 2h à 1300°C, c'est-à-dire après une durée totale d'affinage de 5h à cette température, la taille et le nombre des amas au sein de la fonte aient tout de même été réduits. Pour obtenir une réactivité complète du mélange et éliminer tous les cristaux de ZrO_2 , une optimisation plus fine de la durée d'affinage serait encore nécessaire.

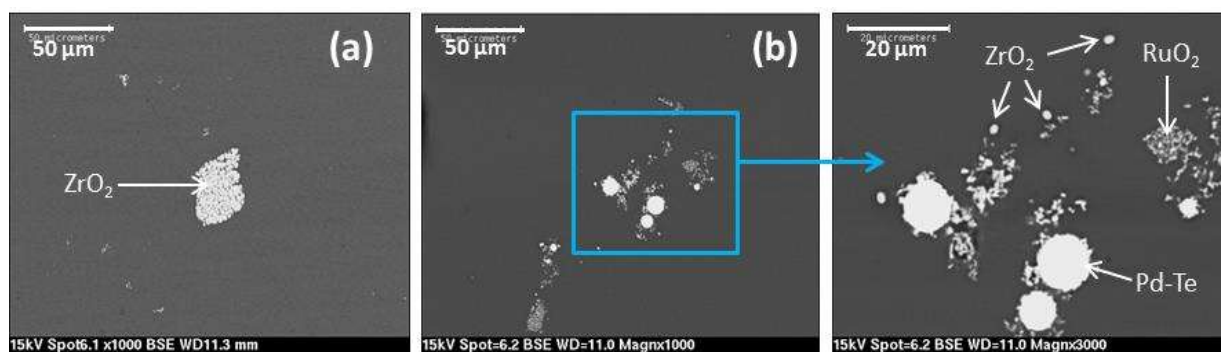


Figure 16. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre avec platinoïdes B20C-22,5(P) coulé sur plaque (a) après 3h d'affinage à 1300°C (élaboration en four saint gobain) et (b) après 3h + 2h = 5h d'affinage à 1300°C.

II.4. Optimisation de la composition des verres par ajout de néodyme dans la fritte de verre

Au vu des résultats précédents, la présence de cristaux de ZrO_2 au sein de la fonte après coulée sur plaque serait due à un manque de réactivité de la fonte, en accord avec le caractère très réfractaire de ces verres. Si augmenter la durée d'élaboration peut être vu comme l'une des voies d'amélioration possibles, une optimisation de la composition peut également être envisagée. Nous avons déjà vu qu'augmenter le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ permettait de diminuer la viscosité des verres et donc d'obtenir une cinétique plus rapide d'élaboration. Afin d'améliorer encore la réactivité de nos verres, sans pour autant augmenter la teneur en bore (au risque d'affaiblir la durabilité chimique du verre), une augmentation de la teneur en terres rares au sein des verres a été étudiée, des résultats antérieurs ayant déjà montré que celle-ci pouvait entraîner une diminution de la viscosité des verres [1].

➤ Série B20C

Les verres coulés sur plaque et élaborés en four à moufle à 1350°C B20C-22,5-TR10,6 (correspondant au verre de base B20C-22,5), B20C-22,5-TR12,3 et B20C-22,5-TR16,4 apparaissent tous homogènes et translucides (Figure 17 (A)). De plus, visuellement, on confirme qu'augmenter la teneur en terres rares au sein de la composition du verre semble diminuer la viscosité à la coulée. Les diffractogrammes de rayons X correspondants ne montrent aucun pic de diffraction confirmant l'absence de phase cristalline en teneur notable au sein de ces verres (Figure 17 (B)), de même que les clichés MEB réalisés (Figure 18).

Ainsi, augmenter la teneur en terres rares au sein du verre réduit la viscosité de la fonte et la présence de cristaux de type ZrO_2 , par comparaison au verre initial B20C-22,5-TR10,6 CP.

A



B

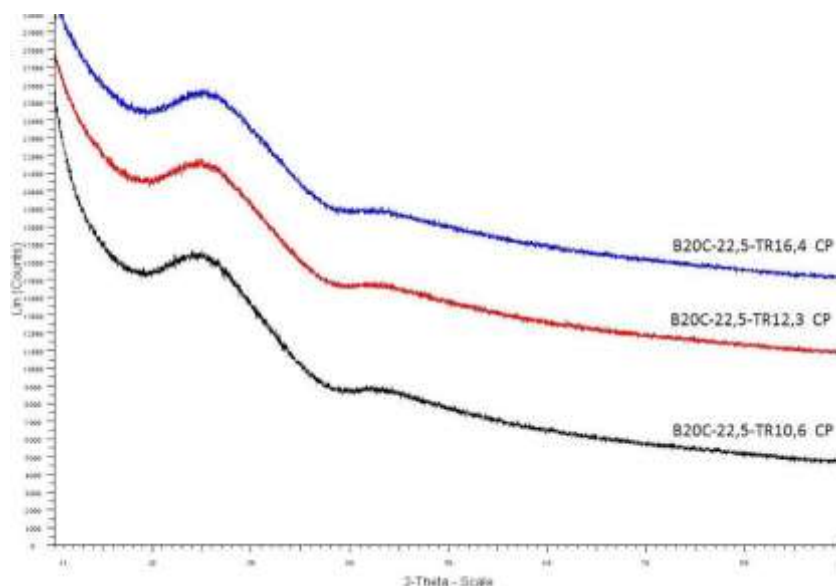


Figure 17. (A) Photos des verres coulés sur plaque (a) B20C-22,5-TR10,6 CP (=B20C-22,5 CP) (b) B20C-22,5-TR12,3 CP et (c) B20C-22,5-TR16,4 CP à teneurs en PFA fixe (22,5 % massiques) et à teneurs en terres rares croissantes (10,6-12,3-16,4 % massiques).

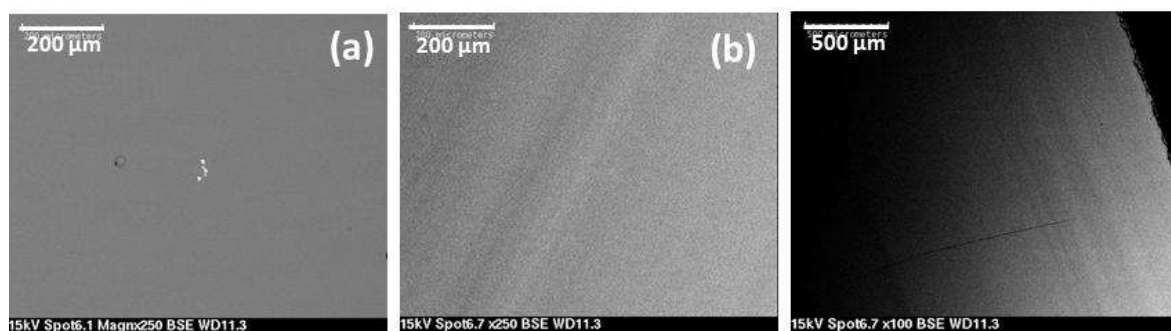


Figure 18. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres coulés sur plaque B20C-22,5-TR10,6 CP, B20C-22,5-TR12,3 CP et B20C-22,5-TR16,4 CP.

➤ Série B14C

En diminuant le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$, on retrouve la même tendance pour les verres B14C-22,5-TR10,6 CP (correspondant au verre de base B14-22,5 CP) et B14C-22,5-TR16,4 CP : l'augmentation de la teneur en terres rares à teneur en PFA fixe permet de s'affranchir de toute présence de cristaux de ZrO_2 au sein de la fonte au vu des observations au microscope optique, des diffractogrammes des rayons X et des clichés MEB réalisés sur ces deux verres (Figure 19, Figure 20). Comme pour la série B20C, le diffractogramme correspondant au verre B14C -22,5-TR16,4 ne présente qu'un signal amorphe, tandis que le verre B14C-22,5-TR10,6 présente un pic de faible intensité qui peut potentiellement correspondre à la phase SiO_2 quartz. (Figure 19).

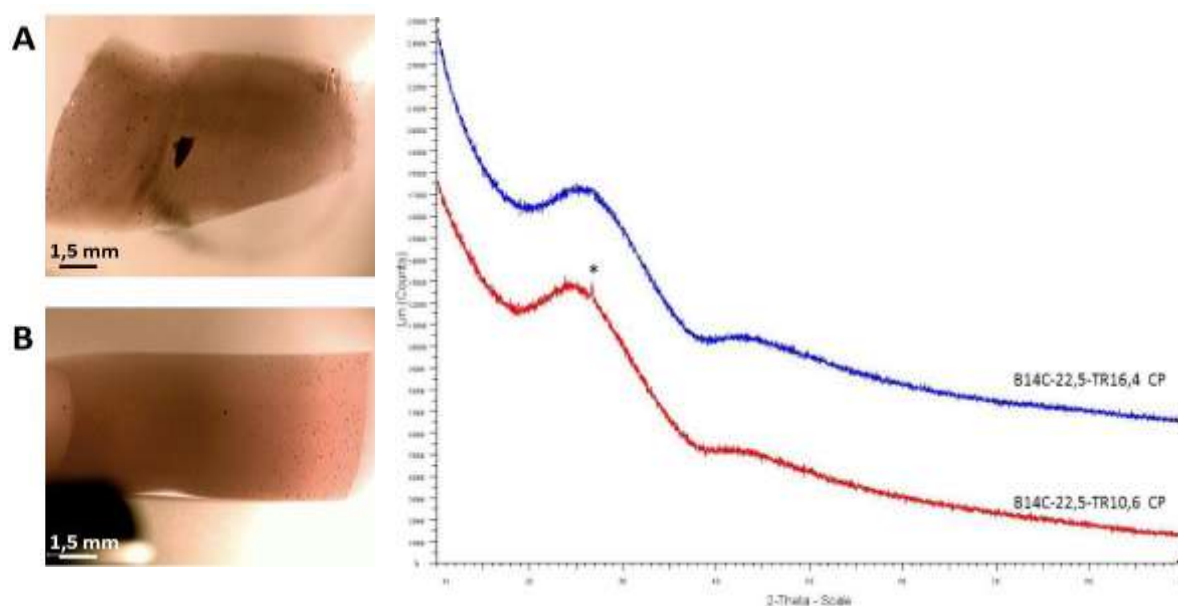


Figure 19. Observations au microscope optique (à gauche) des verres coulés sur plaque (A) B14C-22,5-TR10,6 CP et (B) B14C-22,5-TR16,4 CP et diffractogrammes des rayons X des verres correspondants (à droite). * : SiO_2 quartz (JCPDS : 46-1045).

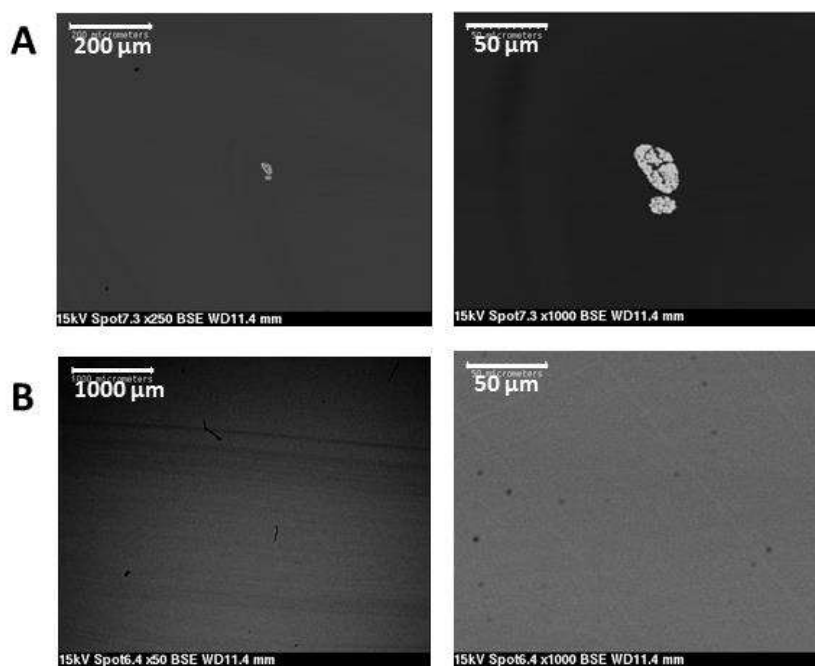


Figure 20. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres coulés sur plaque (A) B14C-22,5-TR10,6 CP et (B) B14C-22,5-TR16,4 CP.

Les résultats DRX et MEB obtenus pour les deux séries de verres B14C et B20C coulés sur plaque à teneur en terres rares croissantes sont récapitulés dans le Tableau 14 .

$[B_2O_3]/[SiO_2]$	B20C-22,5-TR10,6 CP	B20C-22,5-TR12,3 CP	B20C-22,5-TR16,4 CP
0,40	ε (ZrO_2) cristaux ronds	-	-
	B14C-TR10,6-22,5 CP		B14C-22,5-TR16,4 CP
0,26	ε (ZrO_2) cristaux ronds	non élaboré	-

Tableau 14. Homogénéité des verres coulés sur plaque des séries B20C et B14C en fonction de la teneur en terres rares et à teneur fixe en PFA (22,5 % massiques). L'intensité de la cristallisation au sein de la fonte a été évaluée qualitativement. - : homogène, pas de cristallisation détectée au MEB ni en DRX, ε : cristaux visibles sur les clichés MEB mais invisible en DRX.

II.5. Conclusion sur l'homogénéité des verres complexes

A partir des résultats microstructuraux obtenus, l'homogénéité des verres peralumineux complexes a été démontrée à la fois par DRX et au MEB sur une large gamme de composition, pour des teneurs en PFA allant de 18,5 à 32 % massiques. Seuls quelques cristaux de ZrO_2 sont observés, qui peuvent être éliminés en augmentant la température d'élaboration et/ou la durée du palier d'élaboration des verres. Un léger manque de réactivité de la fonte, en accord avec le caractère très réfractaire et visqueux de ces verres semble donc être à l'origine de la présence de ces cristaux de ZrO_2 . Une optimisation de la composition de la « fritte » de verre permet également de diminuer le nombre et la taille de ces cristaux au sein de la fonte. Notamment, l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$, ou encore l'augmentation de la teneur en terres rares, en diminuant la viscosité de la fonte, permettent visiblement d'obtenir une meilleure réactivité du mélange fondu.

D'autre part, on remarque que la présence de platinoïdes ou encore l'augmentation de la teneur en fines dans le verre n'a pas d'influence significative sur l'homogénéité des verres après trempe par coulée sur plaque.

III. COMPORTEMENT DES VERRES COMPLEXES AU TRAVERS D'UNE DESCENTE EN TEMPERATURE DE 1°C/MIN : ETUDE DE LA TENDANCE A LA DEVITRIFICATION

III.1. Tendance à la dévitrification des verres sans platinoïdes

Pour simuler le refroidissement des colis de verre après la coulée, les échantillons précédents ont été refroidis lentement à une vitesse contrôlée de 1°C/min. Il est à noter que ce traitement thermique a été réalisé sur les verres coulés sur plaque n'ayant pas subi de refusion supplémentaire par rapport au programme d'élaboration en four à moufle et présentant donc quelques cristaux de ZrO₂.

Remarque : ce traitement fait intervenir une étape de croissance sans étape de nucléation préliminaire. La cristallisation est donc souvent préférentiellement hétérogène et les cristaux se forment plus aisément à partir de sites de germination tels que la surface du creuset ou les bulles présentes au sein de la fonte.

➤ Série B20C

L'aspect des verres de la série B20C ayant subi une descente lente en température à 1°C/min ainsi que les diffractogrammes correspondants sont présentés Figure 21.

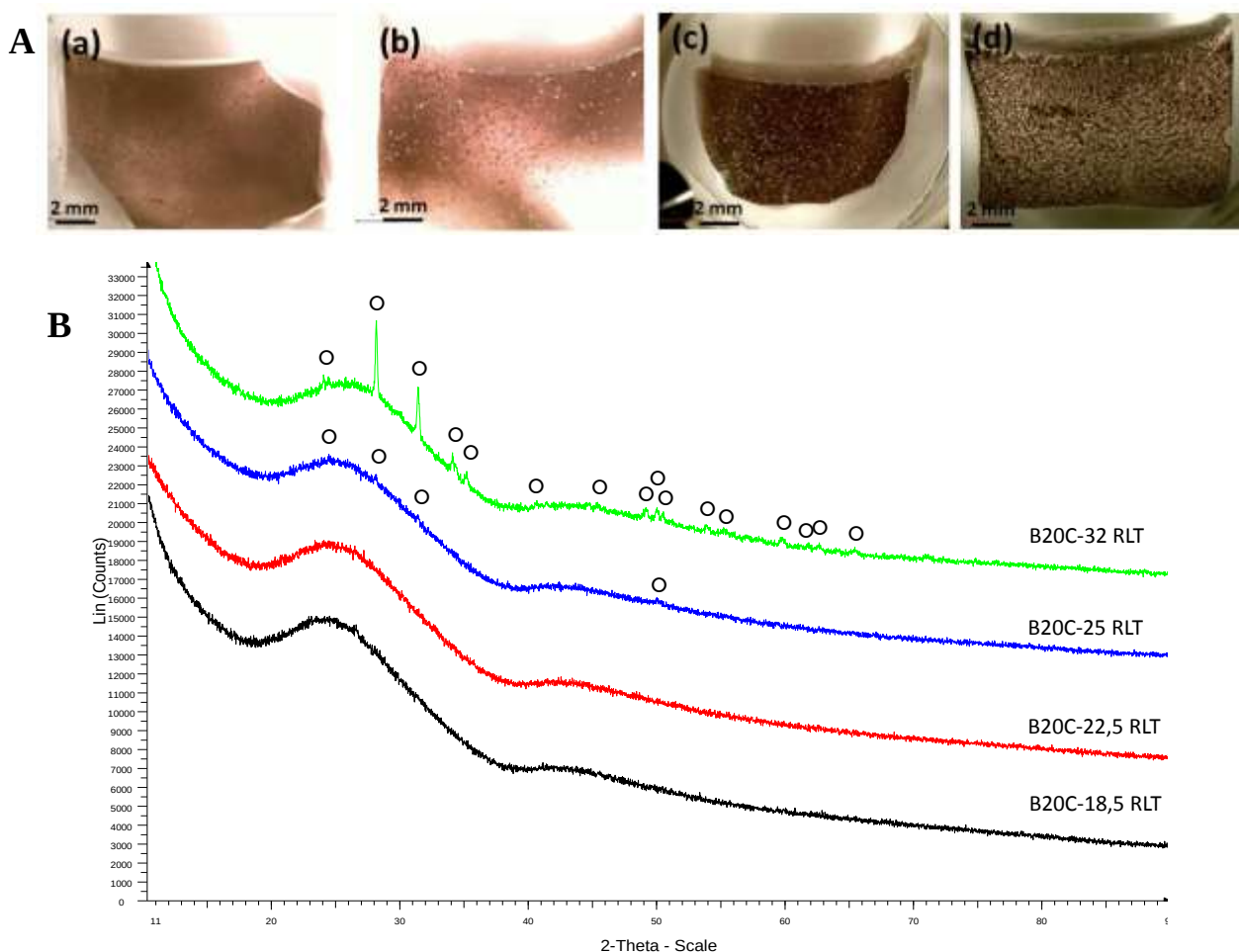


Figure 21. (A) Observations macroscopiques des verres refroidis en température (RLT) de la série B20C à teneur en PFA variable (a) B20C-18,5 RLT (b) B20C-22,5 RLT (c) B20C-25 RLT et (d) B20C-32 RLT. (B) Diffractogrammes des verres correspondants. ○ : ZrO₂ Baddeleyite (JCPDS : 37-1484).

L'aspect des échantillons montre clairement que le taux de cristallisation au sein des verres de la série B20C augmente avec la teneur en PFA simulés incorporée lorsque les échantillons sont refroidis à 1°C/min. Dans les échantillons présentant une teneur en PFA inférieure à 25 % massiques, la proportion de cristaux est trop faible pour que celle-ci soit détectée par DRX et les diffractogrammes obtenus ne présentent qu'un signal amorphe (Figure 21). En revanche, des pics de diffraction sont mis en évidence à partir de 25 % et pour 33 % massiques en PFA, qui correspondent à la phase ZrO₂ baddeleyite (JCPDS: 37-1484), seule phase cristalline apparaissant au sein de ces verres.

D'après les clichés MEB présentés Figure 22, à 18 % massiques en PFA, quelques cristaux apparaissent d'abord ronds et blancs sous forme d'amas pouvant atteindre une taille de 100 µm au sein de la matrice. En augmentant la teneur en PFA à 22 et 25 % massiques, la tendance du verre à cristalliser augmente et les cristaux prennent une forme dendritique, d'abord localisés auprès des bulles et à l'interface verre/creuset, témoignant de la cristallisation hétérogène qui se produit au sein des verres, pour aboutir à une cristallisation

homogène dans la masse de l'échantillon à 33 % massiques PFA. D'après les analyses EDS réalisées, tous les cristaux blancs observés au sein des verres B20C sont enrichis en (Zr, O). La matrice sombre à proximité des cristaux a été analysée et apparaît enrichie en (Si, Al, O) et légèrement appauvrie en Zr, conséquence de l'enrichissement des cristaux en (Zr, O).

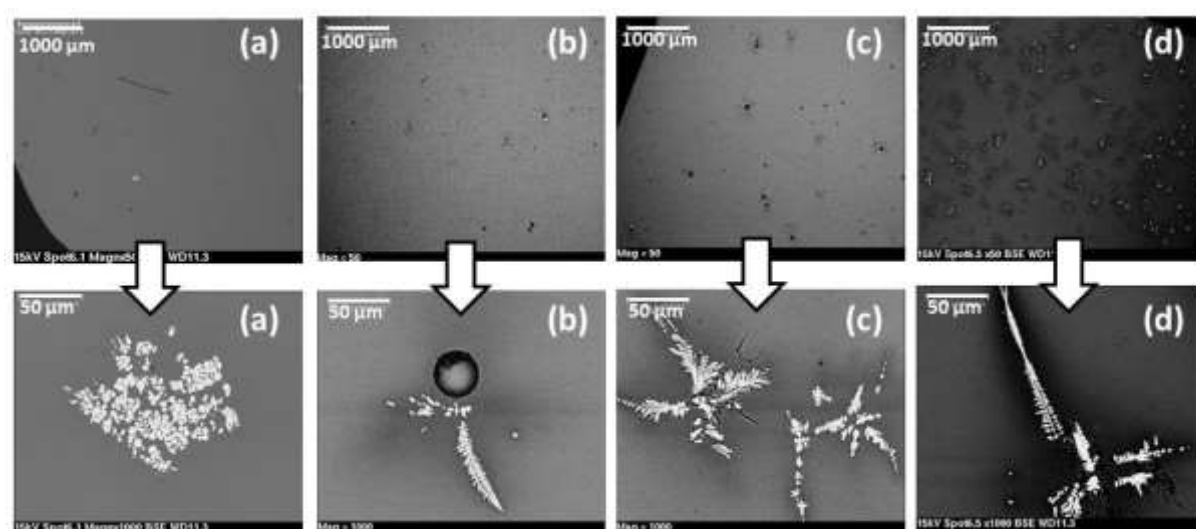


Figure 22. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres de la série B20C à teneur en PFA variable et refroidis à 1°C/min (a) B20C-18,5 RLT (b) B20C-22,5 RLT (c) B20C-25 RLT et (d) B20C-32 RLT.

Comme pour les verres coulés sur plaque, le nombre d'amas par unité de surface a été estimée en comptant le nombre de cristaux observée au MEB sur la surface de chaque échantillon analysé (Tableau 15). Cependant, cette estimation n'ayant été réalisée que sur un échantillon par verre, celle-ci n'est donnée qu'à titre indicatif pour mettre en évidence la tendance croissante à la cristallisation des échantillons avec la teneur en PFA simulés incorporée.

	B20C-18,5 RLT	B20C-22,5 RLT	B20C-25 RLT	B20C-32 RLT
Nombre d'amas par unité de surface (amas/mm ²)	0,83	0,77	1,49	31,30

Tableau 15. Evolution du nombre d'amas de cristaux par unité de surface (en amas/mm²) en fonction de la teneur en PFA au sein des verres de la série B20C refroidis en température.

➤ Série B14C

A plus faible rapport [B₂O₃]/[SiO₂], une augmentation du taux de cristallisation est également remarquée avec l'augmentation de la teneur en PFA pour les verres B14C-22,5 RLT et

B14C-32 RLT après descente en température contrôlée à 1°C/min (Figure 23). Des pics de diffraction correspondant à la phase ZrO_2 baddeleyite sont visibles dès 22,5 % massiques de PFA indiquant une plus forte tendance à la cristallisation du verre lorsque le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ diminue (Figure 23), en accord avec la présence plus importante de cristaux de ZrO_2 observée dans ces verres après coulée sur plaque (voir paragraphe II.1).

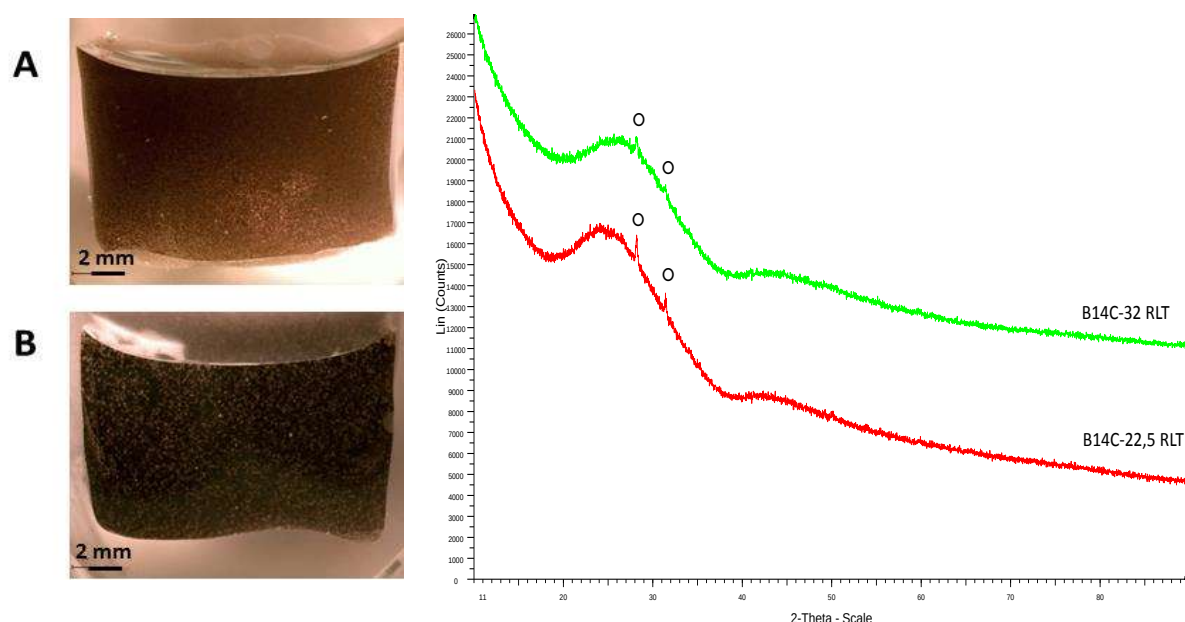


Figure 23. Observations au microscope optique (à gauche) des verres de la série B14C refroidis en température (A) B14C-22,5 RLT et (B) B14C-32 RLT et diffractogrammes de rayons X correspondants. ○ : ZrO_2 baddeleyite (JCPDS : 37-1484).

Comme pour la série B20C, la cristallisation est clairement hétérogène d'après les clichés MEB (Figure 24), avec la présence de cristaux dendritiques enrichis en (Zr, O) tout d'abord à l'interface verre/creuset et à l'interface verre/bulles, puis présents massivement dans tout le cœur de l'échantillon à 33 % massiques en PFA simulés incorporés.

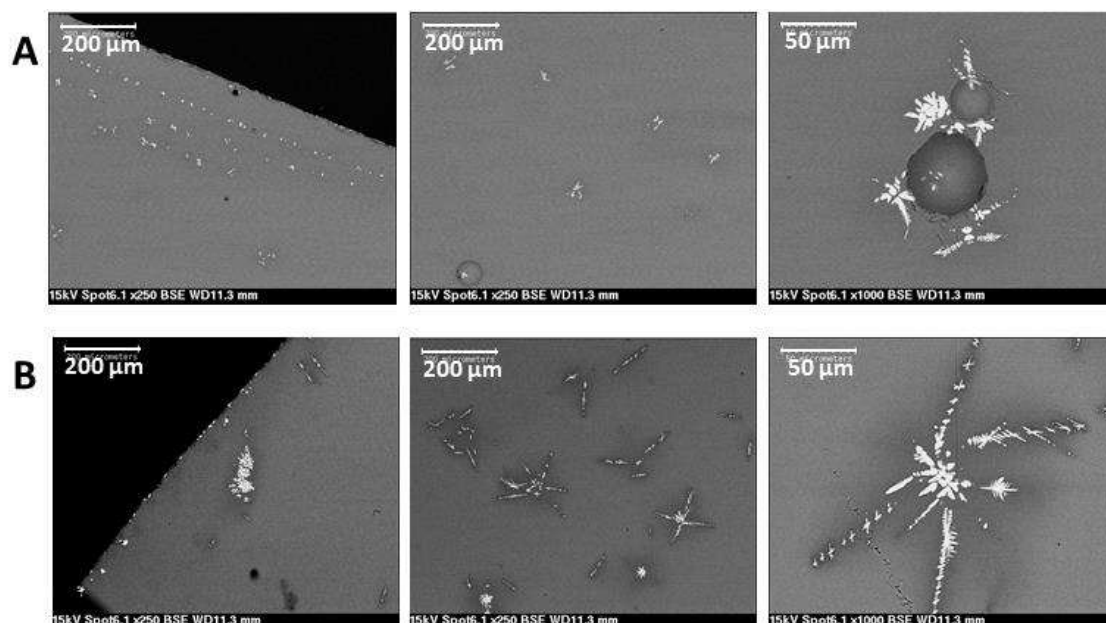


Figure 24. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres de la série B14C à teneur en PFA variable après avoir été refroidis en température (A) B14C-22,5 RLT et (B) B14C-32 RLT.

Les résultats DRX et MEB des verres des séries B20C et B14C refroidis en température à 1°C/min sont récapitulés dans le Tableau 16.

$[B_2O_3]/[SiO_2]$	B20C-18,5 RLT	B20C-22,5 RLT	B20C-25 RLT	B20C-32 RLT
0,40	ε (ZrO_2) cristaux ronds	$\varepsilon +$ (ZrO_2) cristaux dendritiques (surface, bulles)	$++$ ZrO_2 Baddelyite cristaux dendritiques (surface, bulles)	$+++$ ZrO_2 Baddelyite cristaux dendritiques (surface + cœur échantillon)
	B14C-22,5 RLT			B14C-32 RLT
0,26		$++$ ZrO_2 Baddeleyite cristaux dendritiques (surface, bulles)		$++$ ZrO_2 Baddeleyite cristaux dendritiques (surface + cœur échantillon)

Tableau 16. Evolution de la tendance à la dévitrification des verres des séries B20C et B14C lors d'un refroidissement à 1°C/min en fonction de la teneur en PFA. L'intensité de la cristallisation au sein de la fonte a été évaluée qualitativement. ε : cristaux visibles sur les clichés MEB mais non détectés en DRX, $\varepsilon +$: faible cristallisation non détectée en DRX mais densité de cristaux visible au MEB plus importante que pour ε , $++$: cristallisation modérée visible en DRX et au MEB, $+++$: forte cristallisation présente au sein de tout l'échantillon.

Il est important de remarquer que seule la phase baddeleyite cristallise dans notre système et qu'aucune phase apatitique n'a été détectée, contrairement aux observations faites pour le verre A après descente en température [2], ou pour des verres peralumineux du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TR}_2\text{O}_3$ [3,4]. Le réseau peralumineux étudié semble donc très stable vis-à-vis de la cristallisation de phases riches en terres rares.

D'autre part, on remarque qu'aucune phase molybdate n'est présente au sein du réseau, malgré l'augmentation avec la teneur en PFA de la proportion en MoO_3 de 2,17 à 3,84 % massiques. Il est à noter que ces teneurs sont plus élevées que celles présentes au sein du verre R7T7 (2,14 % massiques MoO_3) et du verre A (2,94 % massiques MoO_3), mettant en évidence la forte stabilité du réseau peralumineux vis-à-vis de la cristallisation de phases molybdates.

Il serait également intéressant de réaliser un traitement isotherme long (environ 100 h) afin d'exacerber dans ces conditions la tendance à la cristallisation au sein des verres peralumineux complexes.

III.2. Tendance à la dévitrification des verres avec platinoïdes

Ici aussi, le refroidissement lent a été réalisé sur les verres coulés sur plaque n'ayant pas subi de traitement supplémentaire par rapport au programme d'élaboration en four à moufle et contiennent donc quelques cristaux de ZrO_2 .

Après refroidissement en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, les verres B20C-22,5(P) et B20C-22,5(P+F) apparaissent cristallisés, ce qui est confirmé par la présence de pics de diffraction sur les diffractogrammes de rayons X attribués d'une part à la phase RuO_2 et d'autre part à la phase ZrO_2 Baddeleyite (Figure 25).

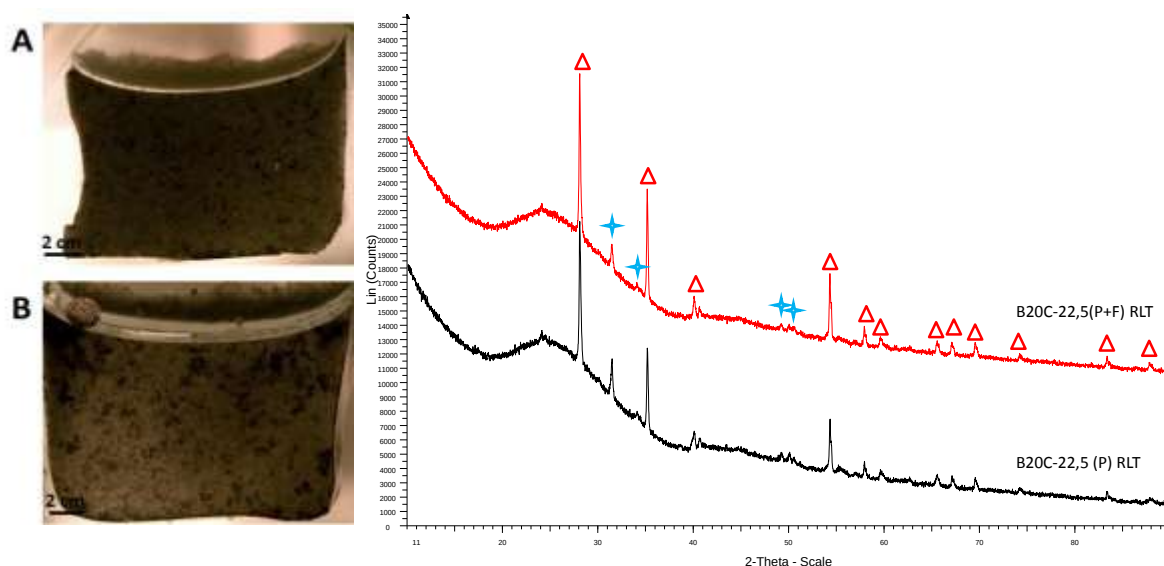


Figure 25. Observations au microscope optique (à gauche) des verres refroidis en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (A) B20-22,5(P) RLT et (B) B20C-22,5(P+F) RLT, et diffractogrammes des rayons X correspondants. Δ : RuO_2 (JCPDS 40-1290) et $\star$: ZrO_2 Baddeleyite (JCPDS 37-1484).

Les clichés MEB montrent clairement l'augmentation de la tendance à la cristallisation des verres avec le traitement thermique (Figure 26). Les verres présentent toujours des amas de RuO_2 , détectés en DRX, ainsi que des billes d'alliages intermétalliques Pd-Te, auprès desquels sont localisés des cristaux dendritiques de ZrO_2 . Ces cristaux se retrouvent également dispersés dans toute la matrice.

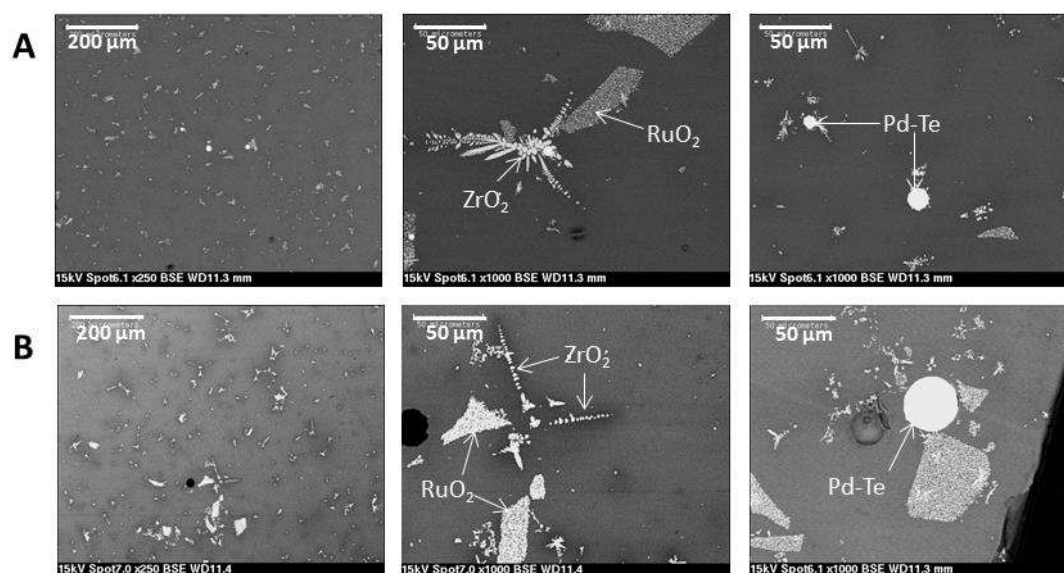


Figure 26. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres contenant des platinoïdes après refroidissement en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (RLT) (A) B20C-22,5(P) RLT et (B) B20C-22,5(P+F) RLT.

Par comparaison au verre sans platinoïdes B20C-22,5 RLT, élaboré en four à moufle, les cristaux présents dans toute la matrice apparaissent plus nombreux en présence de platinoïdes dans le verre B20C-22,5(P) RLT. De même, ceux-ci apparaissent plus nombreux dans le verre B20C-22,5(P+F) RLT qui contient une teneur plus importante en platinoïdes (2,93 % massiques) par rapport au verre B20C-22,5(P) RLT (2,05 % massiques). Au vu de la localisation des cristaux de ZrO_2 auprès des amas de RuO_2 et des billes d'intermétalliques, les platinoïdes semblent jouer un rôle d'agents nucléants vis-à-vis de la cristallisation de zircon. L'addition de platinoïdes semble donc exacerber la cristallisation de ZrO_2 baddeleyite au sein de ces verres.

III.3. Tendance à la dévitrification des verres ne présentant plus de cristaux de ZrO_2

III.3.a. Après amélioration de l'élaboration de la fonte

Il a été montré dans la partie précédente qu'une augmentation de la température d'élaboration ou de la durée du palier d'élaboration permettait de s'affranchir des cristaux de ZrO_2 présents au sein de la fonte du verre B20C-22,5 CP. Il s'agit ici de déterminer l'influence d'un refroidissement en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ sur la tendance à la dévitrification du verre refondu et homogène.

A l'issue de ce refroidissement en température, il apparaît que le nombre de cristaux de ZrO_2 a considérablement diminué par rapport au verre B20C-22,5 RLT (Figure 27). Une amélioration de la réactivité de la fonte permet donc de diminuer nettement la tendance à la cristallisation des verres après refroidissement en température.

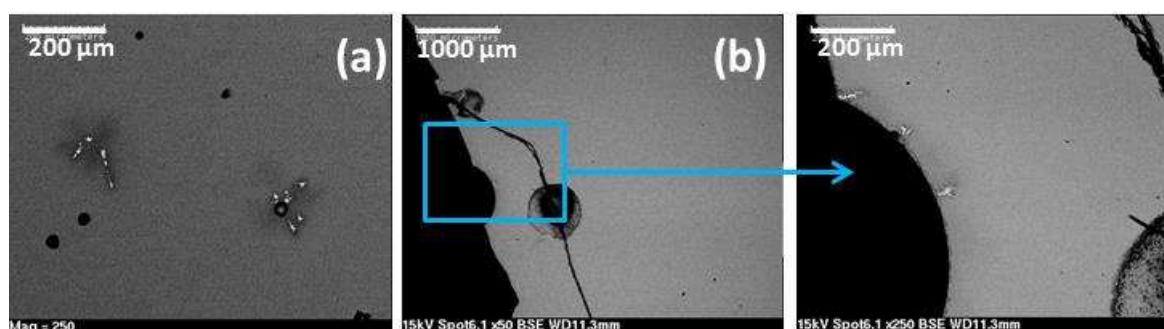


Figure 27. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés du verre B20C-22,5 RLT ayant subi un refroidissement en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (a) après 5h d'affinage à 1350°C (élaboration classique en four à moufle) et (b) après 5h + 4h = 9h d'affinage à 1350°C .

III.3.b. Après optimisation de la composition par ajout de néodyme dans la fritte de verre

Une augmentation de la teneur en terres rares par ajout de néodyme dans la fritte de verre permet également d'éliminer les quelques cristaux de ZrO_2 présents dans la fonte après la coulée. Ce paragraphe a pour but d'étudier le comportement en dévitrification de ces verres après refroidissement en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ en fonction de la teneur en néodyme ajoutée dans la composition verrière. Comme dans la partie précédente, nous faisons la distinction entre les deux séries B20C ou B14C (de rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]=0,40$ ou $0,26$ respectivement).

➤ Série B20C

Après descente en température contrôlée à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, quelques cristaux sont observés pour les verres B20C-22,5-TR10,6 RLT et B20C-22,5-TR12,3 RLT. Les diffractogrammes confirment la très faible tendance à la cristallisation des verres correspondants (Figure 28).

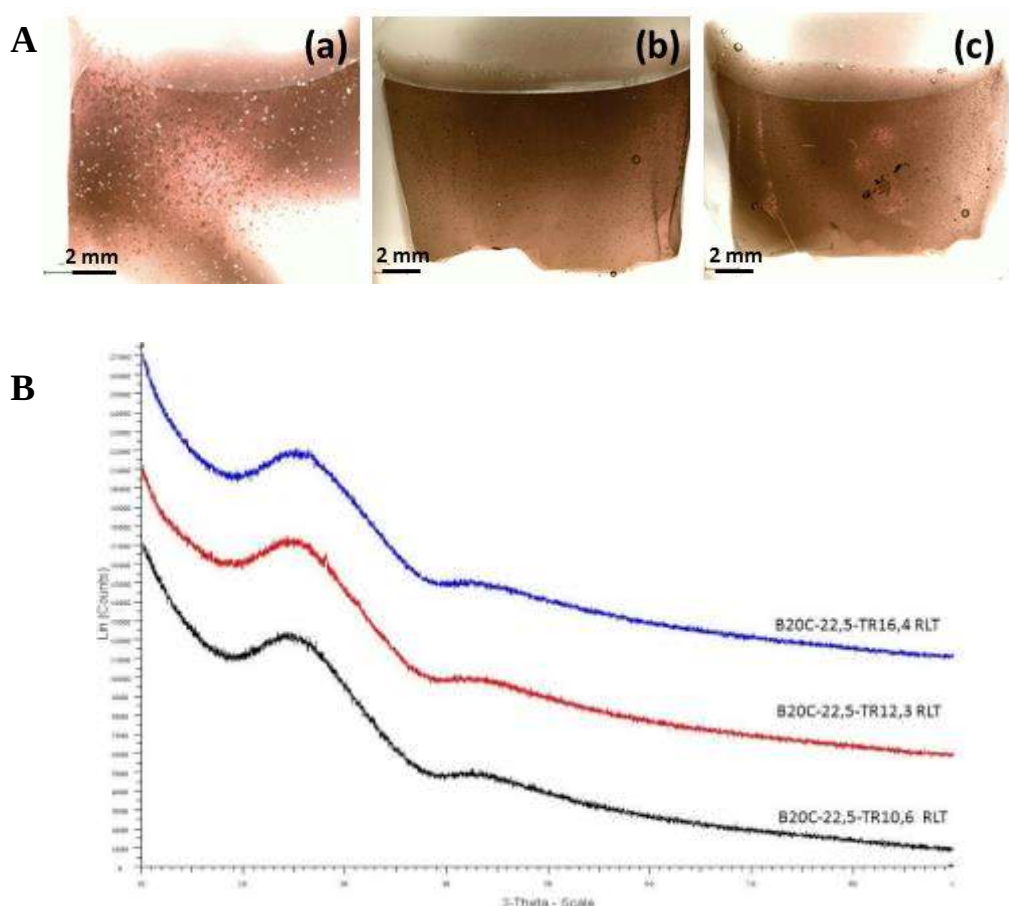


Figure 28. (A) Observations au microscope optique des verres refroidis en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de la série B20C à teneur en terres rares croissantes (a) B20C-22,5-TR10,6 RLT (b) B20C-22,5-TR12,3 RLT et (c) B20C-22,5-TR16,4 RLT. (B) Diffractogrammes de rayons X correspondants aux différents verres.

Les clichés MEB montrent la présence de quelques cristaux de ZrO_2 , qui apparaissent en surface des verres ou à l'interface verre/bulle, mettant en évidence la cristallisation hétérogène au sein des verres (Figure 29). En revanche le verre B20C-22,5-TR16,4 RLT apparaît totalement homogène, sans qu'aucun phénomène de cristallisation ne soit observé.

L'augmentation de la teneur en terres rares au sein du réseau permet donc une diminution de la tendance à la dévitrification après refroidissement en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

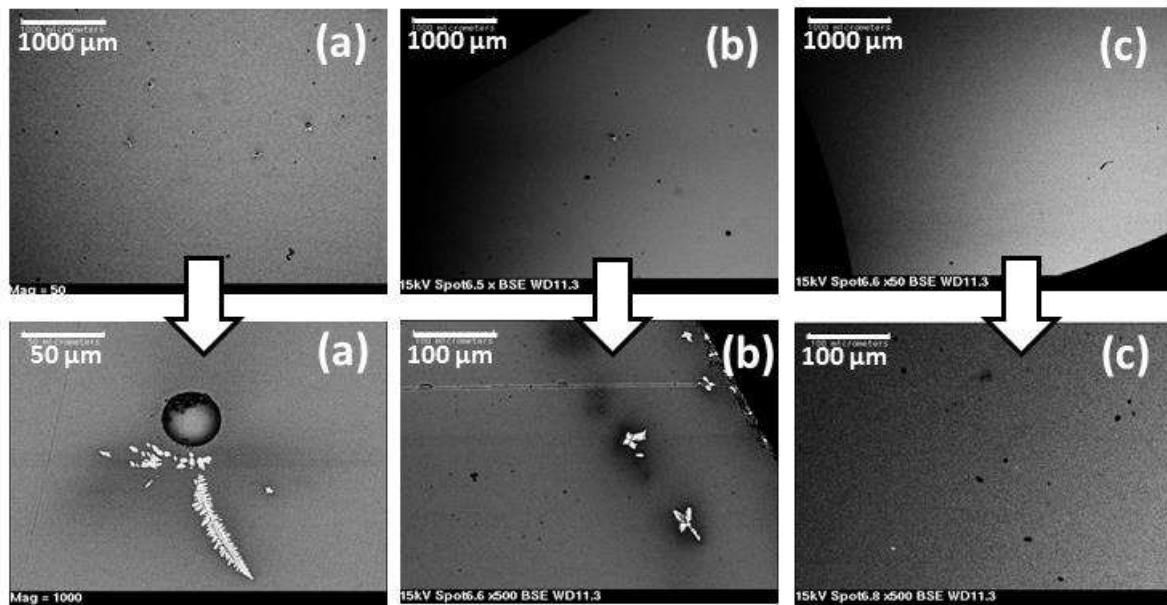


Figure 29. Clichés MEB obtenus en électrons rétrodiffusés des verres (a) B20C-22,5-TR10,6 RLT (b) B20C-22,5-TR12,3 RLT (c) B20C-22,5-TR16,4 RLT. Les petites taches noires observées correspondent à des dépôts de carbone provenant de l'étape de métallisation.

➤ Série B14C

En diminuant le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$, l'aspect des verres B14C-22,5-TR10,6 RLT et B14C-22,5-TR16,4 RLT ayant subi une descente en température à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ montre également une diminution de la tendance à la cristallisation avec l'augmentation de la teneur en terres rares à teneur fixe en PFA (Figure 30). Les pics de diffraction correspondant à la phase ZrO_2 baddeleyite observés pour le verre B14C-22,5-TR10,6 RLT ne sont plus observés sur le diffractogramme du verre B14C-22,5-TR16,4 RLT (Figure 30).

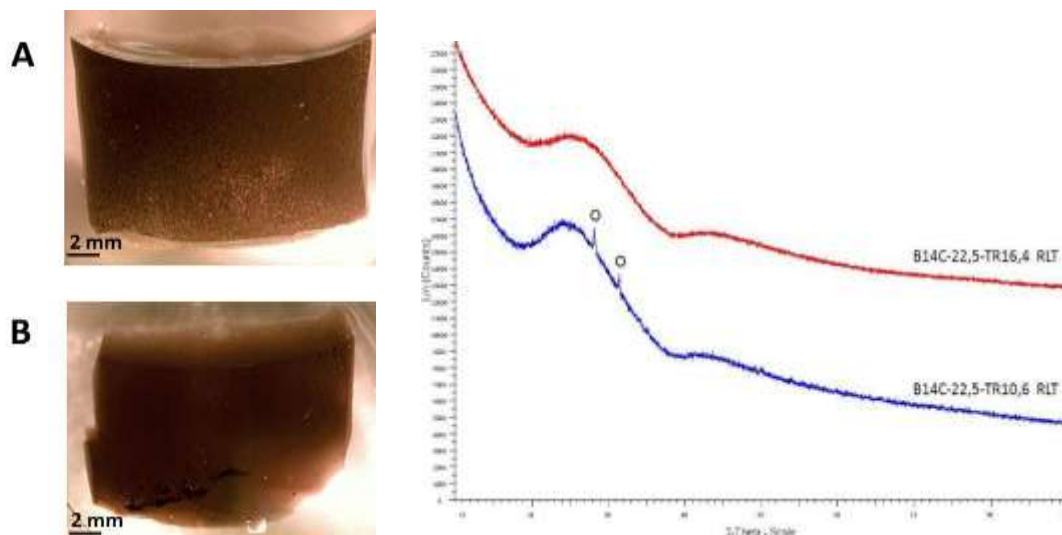


Figure 30. Observations au microscope optique (à gauche) des verres refroidis en température de la série B14C à teneurs croissantes en terres rares (A) B14C-22,5-TR10,6 RLT et (B) B14C-22,5-TR16,4 RLT. A droite sont présentés les diffractogrammes des verres correspondants. ○ : ZrO_2 baddeleyite (JCPDS : 37-1484).

Les clichés MEB révèlent cependant la présence de quelques rares cristaux de ZrO_2 au sein du verre B14C-22,5TR16,4 RLT, qui n'étaient pas détectés en DRX (Figure 31).

Par rapport au verre B20C-22,5-TR16,4 RLT, on remarque qu'à plus forte teneur en terres rares (16,4 % massiques), la tendance à la cristallisation des verres augmente avec la diminution du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$.

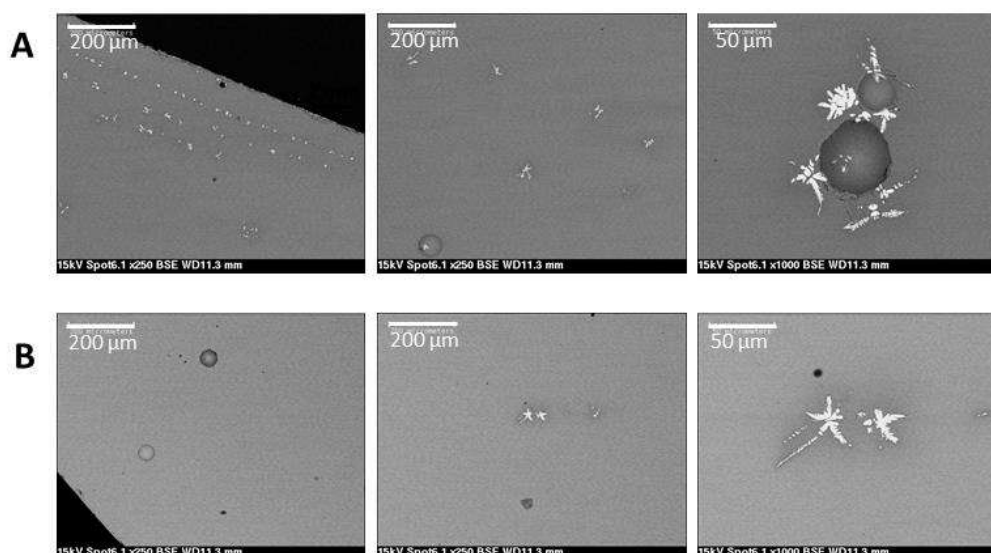


Figure 31. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres refroidis en température de la série B14C à teneurs croissantes en terres rares (A) B14C-22,5-TR10,6 RLT et (B) B14C-22,5-TR16,4 RLT.

Les résultats DRX et MEB obtenus pour les verres refroidis en température des séries B20C et B14C et présentant une teneur en terres rares croissante (à 22,5 % massiques en PFA) sont présentés dans le Tableau 17 .

$[B_2O_3]/[SiO_2]$	B20C-22,5-TR10,6 RLT	B20C-22,5-TR12,3 RLT	B20C-22,5-TR16,4 RLT
0,40	$\varepsilon +$ (ZrO_2) cristaux dendritiques (surface, bulles)	ε ZrO_2 cristaux dendritiques (surface)	-
	B14C-22,5-TR10,6		B14C-22,5-TR16,4
0,26	$++$ ZrO_2 Baddeleyite cristaux dendritiques (surface, bulles)	non élaboré	ε ZrO_2 cristaux dendritiques

Tableau 17. Evolution de la tendance à la dévitrification des verres après refroidissement en température ($1^\circ C/min$) des verres des séries B20C et B14C en fonction de la teneur en terres rares et à teneur fixe en PFA (22, 5 % massiques). L'intensité de la cristallisation au sein de la fonte été évalué qualitativement. - : homogène, pas de cristallisation détecté au MEB ni en DRX, ε : cristaux visibles sur les clichés MEB mais non détectés en DRX, $\varepsilon+$: faible cristallisation non détectée en DRX mais densité de cristaux visible au MEB plus importante que pour ε , $++$: cristallisation modérée visible en DRX et au MEB.

III.4. Conclusion sur la tendance à la dévitrification des verres après un refroidissement à $1^\circ C/min$

Après refroidissement à $1^\circ C/min$ pour l'élaboration classique à $1350^\circ C$, on remarque une tendance à la dévitrification des verres de plus en plus marquée avec l'augmentation de la teneur en PFA de 18,5 à 32 % massiques. Celle-ci se traduit par la présence de la phase cristalline ZrO_2 baddeleyite. En optimisant le procédé d'élaboration et la composition des verres, la tendance à la cristallisation de cette phase peut être amoindrie voire même éliminée. En effet, la tendance à la dévitrification diminue lorsque le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ augmente. De plus, à teneur en PFA constante, nous avons montré que l'augmentation de la teneur en oxyde de néodyme dans les verres permet de diminuer très fortement cette tendance à la dévitrification jusqu'à l'élimination de tous les cristaux pour le verre contenant 16,4 % massiques TR_2O_3 . Augmenter la teneur en terre rare semble donc permettre de stabiliser le zirconium dans le réseau vitreux. D'autre part, il est très intéressant de remarquer qu'aucune phase molybdate ou apatitique n'a été observée au sein de ces verres. L'ensemble de ces

résultats met en évidence la forte stabilité du réseau peralumineux vis-à-vis de la cristallisation de phases riches en terres rares ou riches en molybdène. Par ailleurs, l'addition de platinoïdes au sein du verre contenant 22,5 % massiques PFA a montré que les amas de cristaux de RuO_2 et de billes d'alliage Pd-Te présents dans le verre pouvaient jouer un rôle d'agents nucléants et exacerber la tendance à la cristallisation de ZrO_2 baddeleyite.

L'origine de la cristallisation d'une phase ZrO_2 au sein des verres complexes ainsi que l'absence d'autres phases cristallines restent à être mieux comprises et une étude faisant le lien entre la composition, la structure et les propriétés physico-chimiques des verres pourrait être envisagée. Toutefois, d'après la littérature [5], si comme dans les verres peralumineux, le zirconium se retrouve en déficit de compensateurs de charge, il pourrait avoir tendance à se dissocier du réseau vitreux et cristalliser sous la forme ZrO_2 baddeleyite (au sein de laquelle le zirconium adopte une coordinence 7 [6]).

IV. ETUDE DU COMPORTEMENT A LONG TERME SOUS EAU DES VERRES COMPLEXES PERALUMINEUX

Dans le cadre de ce travail concernant l'étude de la potentialité des verres peralumineux pour le conditionnement des produits de fission et actinides mineurs, l'un des critères très important concerne la durabilité chimique de ces verres. Les mécanismes d'altération du verre ainsi que les différents régimes cinétiques d'altération et les conditions expérimentales des tests réalisés sont détaillés en Annexe 2.

Aucune donnée de lixiviation concernant ce type de composition n'existant à ce jour, l'objectif est ici d'acquérir des données permettant d'avoir une meilleure idée du comportement en lixiviation sous eau de ces verres. Des tests en eau pure et en mode dynamique (avec un fort renouvellement de solution) ont été réalisés sur des verres peralumineux complexes de compositions choisies, afin d'accéder à la vitesse initiale d'altération V_0 , qui correspond à la vitesse d'hydrolyse du réseau vitreux aux premiers temps de l'altération. Des mesures ont également été réalisées en conditions statiques, celles-ci étant plus représentatives des conditions réelles d'altération dans un site de stockage car la solution altérante sera saturée en certains éléments issus du verre. Pour atteindre plus rapidement les conditions de saturation, le travail en laboratoire s'effectue sur des échantillons de poudres de verre qui possèdent une surface spécifique élevée et en appliquant conjointement une température élevée de 90°C afin de comparer les vitesses des verres peralumineux à celle du verre R7T7.

IV.1. Mesures des vitesses initiales de dissolution V_0

Dans ce paragraphe, nous avons déterminé la vitesse initiale de dissolution des verres peralumineux complexes à 100°C, mais également l'influence de la composition des verres sur la vitesse de dissolution du réseau vitreux, et notamment l'influence d'une augmentation de la teneur en PFA, du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ et de la teneur en terres rares à teneur en PFA constante. Pour cela, les verres B20C-18,5, B20C-22,5, B20C-25, B20C-32, B14C-32, B20C-22,5-TR12,3, B20C-22,5-TR16,4 et B14C-22,5-TR16,4 ont été altérés en mode dynamique en eau pure à 100°C (voir détail en Annexe 2). Les verres B20C-22,5(P) et B20C-22,5(P+F) contenant respectivement les platinoïdes et les fines et platinoïdes de la solution de produits de fission simulée ont été altérés dans ces mêmes conditions afin d'évaluer l'influence des fines et platinoïdes sur la vitesse d'altération des verres.

En mode dynamique, la solution est en permanence renouvelée, la vitesse est alors indépendante des effets de saturation de la solution, à condition que le débit de lixiviant soit suffisant pour conduire à des concentrations élémentaires en solution très faibles afin de ne pas avoir de rétroaction de la solution altérante sur la vitesse de dissolution du verre. La vitesse de dissolution est une caractéristique intrinsèque du verre et seule la composition du verre (ainsi que sa structure) a une influence sur la cinétique d'altération (à température, pH et composition donnés pour une même solution altérante). Les éléments Si, B, Na, Ca, Al et Zr relargués en solution ont été dosés par ICP-AES ce qui a permis de déterminer les pertes de masse normalisées de chacun des éléments en fonction de la durée de l'expérience (Figure 32). On note que les comportements sont linéaires et que les pentes des droites sont identiques pour tous les éléments considérés. La dissolution du réseau vitreux est donc congruente, confirmant un régime de vitesse initiale de ce mode d'altération et la pente de chacune des droites correspond à la vitesse de dissolution de l'élément considéré.

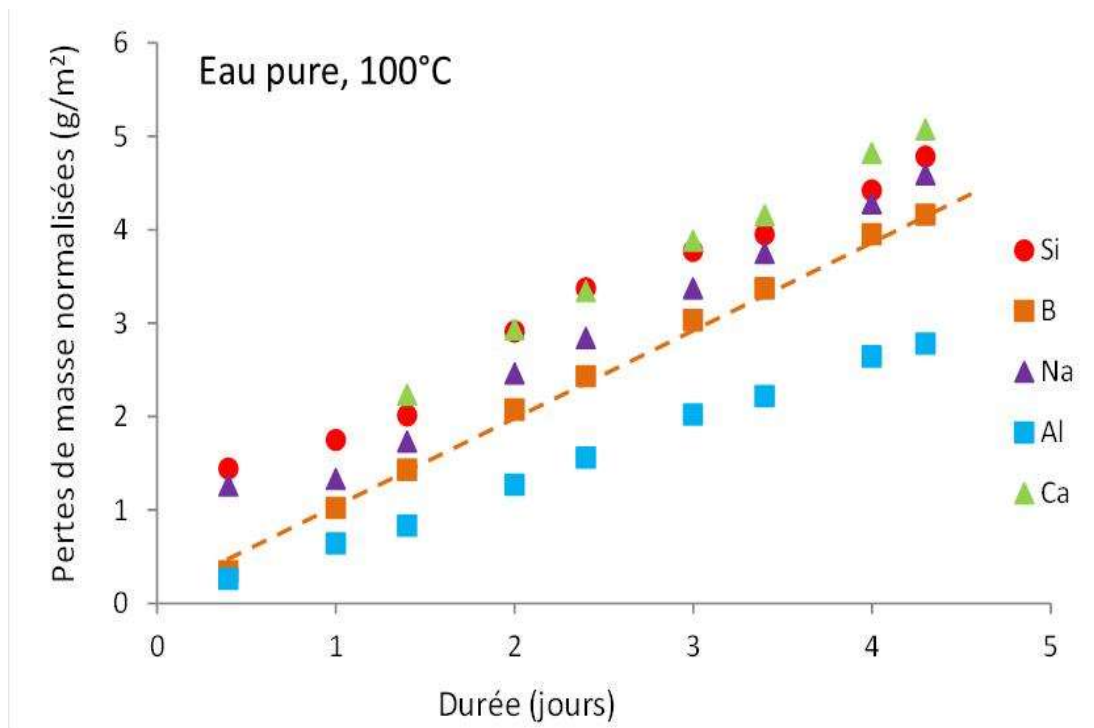


Figure 32. Evolution des pertes de masses normalisées des éléments Si, B, Na, Al, et Ca en fonction de la durée d'altération du verre B20C-22,5 en mode dynamique en eau pure à 100°C. La droite représentée en pointillés orange correspond à la régression linéaire des pertes de masse de l'élément bore en fonction de la durée de l'expérience.

Les pertes de masse normalisées en bore (élément traceur de l'altération), en eau pure à 100°C ont également été tracées pour chacun des verres (Figure 33) et les vitesses initiales de dissolution correspondantes sont présentées dans le Tableau 18.

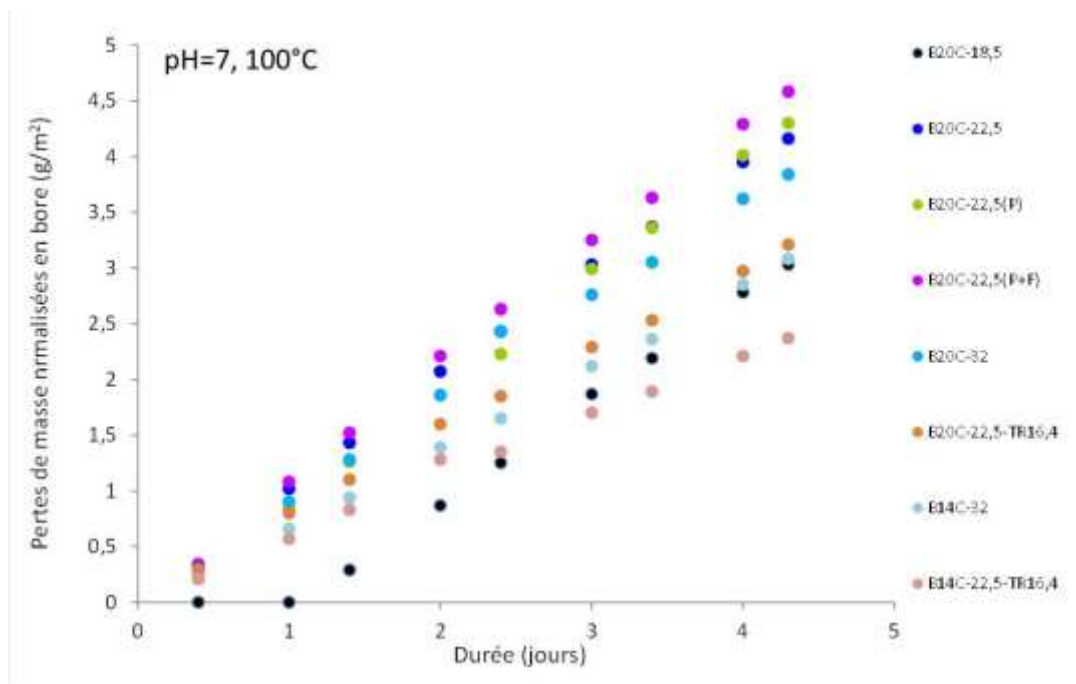


Figure 33. Evolution des pertes de masse normalisées en bore (g/m²) pour les différentes compositions de verres étudiées lors de la mesure des vitesses initiales de dissolution.

Echantillon	V ₀ (g/m ² /j) (B) (±10 %)	[B ₂ O ₃]/[SiO ₂]
B20C-18,5	0,85	0,40
B20C-22,5	0,97	
B20C-22,5(P)	1,04	
B20C-22,5(P+F)	1,07	
B20C-32	0,9	
B20C-22,5-TR16,4	0,73	
B14C-22,5	0,73	0,26
B14C-22,5-TR16,4	0,54	

Tableau 18. Vitesses initiales de dissolution de l'élément bore calculée pour chacun des verres étudiés. L'incertitude sur la mesure est estimée à ± 10 %, compte tenu des incertitudes expérimentales sur les analyses.

On remarque en premier lieu que les vitesses initiales V₀ déterminées sont du même ordre de grandeur quelle que soit la composition des verres étudiés, comprises entre 0,5 et 1 g/m²/jour. Plus remarquable, la teneur en bore ne semble pas avoir d'influence significative sur la vitesse initiale de dissolution du verre, celle-ci n'évoluant que très faiblement par rapport à la très forte augmentation de la teneur en bore de 10 à 16 % massiques environ entre les verres de la série B14C et B20C.

D'autre part, on ne note aucune influence notable de la présence de platinoïdes et/ou de fines au sein de la composition du verre sur la valeur de V_0 (Tableau 18 et Figure 33).

Il est à noter que l'ensemble de ces valeurs sont intermédiaires entre celles relevées pour le verre peralcalin à haut taux d'incorporation ($V_0 = 0,51 \text{ g/m}^2/\text{jour}$) [2] ou pour le verre R7T7 ($V_0 = 2 \text{ g/m}^2/\text{jour}$) [7] mais restent du même ordre de grandeur.

IV.2. Mesures des vitesses de dissolution en conditions saturantes

Nous avons également cherché à déterminer l'ordre de grandeur de la vitesse résiduelle d'altération. Cette fois-ci nous avons fixé la teneur en PFA à 22,5 % massiques - les verres présentant l'avantage d'être homogènes à la coulée à cette teneur malgré la présence de quelques cristaux de ZrO_2 - et nous nous intéressons à déterminer l'influence d'une augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ et de la teneur en terres rares sur la vitesse résiduelle d'altération du réseau vitreux. Les verres B20C-22,5, B14C-22,5, B20C-22,5-TR16,4 et B14C-22,5-TR16,4 ont donc été altérés sous forme de poudre de verre en eau pure et en mode statique, à 90°C et pH libre.

Le rapport entre la surface spécifique du verre et le volume de solution altérante (S/V) doit être suffisamment grand pour pouvoir permettre d'observer le régime de vitesse résiduelle en un temps suffisamment court. Dans notre cas, ce rapport a été fixé à 200 cm^{-1} , en prenant en compte ces considérations, mais également pour faciliter le dimensionnement de l'expérience et en prévoyant que la durée de ce test s'étale sur plusieurs années.

Le passage en solution au fur et à mesure de l'altération des éléments Si, B, Na, Ca, Al, Mo, Nd et Zr a été suivi par ICP-AES. Les pertes de masse normalisées en bore ont été tracées en fonction du temps (Figure 34). Cependant, au stade de la fin de ma thèse, le régime de vitesse résiduelle n'est pas encore atteint, la vitesse de dissolution du verre calculée par rapport au bore n'ayant pas encore atteint un palier stable.

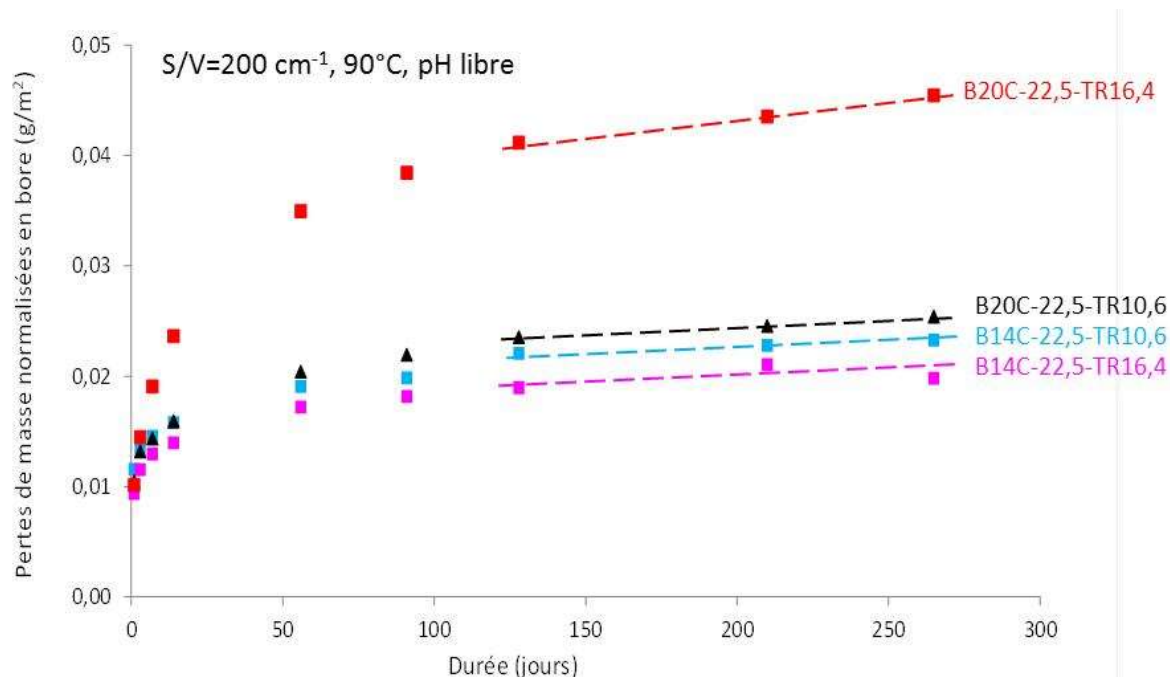


Figure 34. Evolution des pertes de masse normalisées du bore pour les verres des séries B14C et B20C à teneur en PFA fixe (22,5% massiques) et teneur en terres rares variables (10,6 ou 16,4 % massiques).

Les vitesses de dissolution du bore pour chacun des verres, estimées entre environ 6.10^{-6} et 3.10^{-5} g/m²/jour selon la composition du verre, sont récapitulées dans le Tableau 19.

V(B) (g/m ² /jour) (128 -265 jours)		pH (265 j) à 90°C	[B ₂ O ₃]/[SiO ₂]
B14C-22,5-TR10,6	8,7E-06	8,7	0,26
B14C-22,5-TR16,4	6,2E-06	8,6	
B20C-22,5-TR10,6	1,4E-05	8,4	0,40
B20C-22,5-TR16,4	3,1E-05	8,3	

Tableau 19. Vitesses de dissolution estimées sur les pertes de masse normalisées du bore (calculées entre 128 et 265 jours) et pH mesuré à 90°C pour la dernière échéance pour les verres des séries B14C et B20C à teneur en terres rares variables (10,6 ou 16,4 % molaires) et à teneur en PFA fixe (22,5% massiques).

Les vitesses de dissolution mesurées à ce stade de l'altération restent très faibles et les valeurs de pH relevées sont très proches.

Une légère augmentation de la vitesse de dissolution du réseau vitreux d'un ordre de grandeur environ est à noter avec l'augmentation de la teneur en bore dans les verres de la série B20C

par rapport aux verres de la série B14C. En revanche, l'augmentation de la teneur en terres rares au sein du réseau ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse d'altération.

La vitesse de dissolution du réseau vitreux à ce stade de l'altération représente une vitesse inférieure de un à deux ordres de grandeur par rapport aux vitesses résiduelles du verre R7T7 pris dans les mêmes conditions opératoires ($V(B)$ (108 jours) = 3.10^{-4} g/m²/jour) [8]. Les verres peralumineux étudiés présentent donc pour l'instant un très bon comportement en lixiviation sous eau.

Dans le cadre de ce travail ne sont présentés que les résultats des tests en conditions saturantes au bout de 265 jours d'altération. Cependant, ces tests sont prévus pour une durée plus longue afin de déterminer la vitesse résiduelle de ces verres qui n'a pas encore été atteinte, ainsi que d'éventuels phénomènes de reprises d'altération.

V. COMPARAISON DES VERRES PERALUMINEUX AU VERRE R7T7 ET AU VERRE PERALCALIN HTI-22,5

Les caractéristiques des verres peralumineux étudiés contenant 22,5 % massiques PFA à teneur en terres rares variables de 10,6 à 16,4 % molaires ont été comparées à celles du verre peralcalin à haut taux d'incorporation et à celles du verre R7T7. Les données sont récapitulées dans le Tableau 20 .

	Verres peralumineux à 22,5 % massiques d'incorporation		Verre peralcalin HTI-22,5	Verre R7T7
Teneur en PFA (% massiques)	22,5		22,5	17,5
Teneur en $\text{TR}_2\text{O}_3 + \text{AcO}_2$ (% massiques)	10,6	16,4	9,2	6,9
Température d'élaboration	1300°C	1300°C	1200°C	1150°C
Viscosité à la coulée	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,40$ 1300°C : 138 dPa.s 1350°C : 79,8 dPa.s	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,40$ 1300°C : 100 dPa.s 1350°C : 58,5 dPa.s	1200°C : 54 dPa.s	1100°C : 87 dPa.s
Température de transition vitreuse T_g	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,40$: 615°C $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,26$: 648°C	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,40$: 610°C $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,26$: 667°C	552°C	515°C
Descente en température (1°C/min)	ZrO_2 Baddeleyite	Homogène	$\text{Ca}_2\text{TR}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Homogène [9]
Durabilité chimique	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,40$ $V_0=1 \text{ g/m}^2/\text{j}$ $V(265 \text{ jours}) =$ $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,40$ $V_0=0,7 \text{ g/m}^2/\text{j}$ $V(265 \text{ jours}) =$ $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{j}$	$V_0=0,51 \text{ g/m}^2/\text{j}$ [2] $V_r=1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{j}$ [2]	$V_0=2 \text{ g/m}^2/\text{j}$ [7] $V(108 \text{ jours}) =$ $3 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{j}$ [8]

Tableau 20. Caractéristiques physico-chimiques des verres peralumineux à 22,5 % massiques PFA, du verre peralcalin à haut taux d'incorporation (22,5 % massiques PFA), et du verre R7T7. Ac : Actinides

Les verres peralumineux présentent certaines caractéristiques très prometteuses en vue de l'application visée, c'est-à-dire du conditionnement des produits de fission et actinides mineurs. En effet, une nette augmentation de la température de transition vitreuse est remarquée pour les verres peralumineux par rapport au verre peralcalin à haut taux d'incorporation (HTI) contenant 22,5 % massiques en PFA et au verre R7T7, augmentation qui est accentuée par l'augmentation de la teneur en terres rares dans le réseau ou la diminution du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$.

Les verres complexes peralumineux présentent également une très faible tendance à la cristallisation des verres après refroidissement en température. Aucune phase apatite ou molybdate n'a été détectée et seule la phase zircone baddeleyite est observée, qui peut être évitée en améliorant la réactivité de la fonte par ajout de néodyme au sein du verre (à teneur fixe en PFA).

D'autre part, les verres peralumineux présentent une durabilité chimique très convaincante. La vitesse initiale d'altération est de l'ordre de celle observée pour le verre peralcalin HTI contenant 22,5 % massiques en PFA et pour le verre R7T7. De plus, les vitesses à saturation déterminées au bout de 265 jours d'altération sont très inférieures aux vitesses résiduelles déterminées pour les verres HTI à 22,5 % massiques en PFA et R7T7, d'un à deux ordres de grandeur.

En revanche, la viscosité des verres peralumineux est en limite voire en dehors du domaine spécifié par le cahier des charges à la température d'élaboration de 1300°C. Une poursuite de l'optimisation de la composition des verres peralumineux étudiés dans ce travail est donc nécessaire afin d'être en accord avec le cahier des charges sur ce point.

VI. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer l'adéquation des propriétés des verres peralumineux complexes avec le cahier des charges défini au chapitre 1. L'homogénéité de la fonte, la tendance à la dévitrification après descente en température (1°C/min), la température de transition vitreuse, la viscosité et la durabilité chimique des verres ont donc été déterminées en fonction de la teneur en PFA, du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$, de la teneur en terres rares et de la présence des fines et platinoïdes au sein des verres.

A travers cette étude, il apparaît que les compositions de verres peralumineux étudiées présentent des propriétés en accord avec le cahier des charges établi pour le conditionnement des produits de fission et actinides mineurs, sous réserve de certaines optimisations complémentaires de formulation afin de diminuer le caractère réfractaire des verres.

Ce travail a mis en évidence la très bonne capacité d'incorporation de l'ensemble du spectre de produits de fission au sein de ces verres. De plus, pour une teneur en PFA de 22,5 % massiques, ces verres présentent des températures de transitions vitreuses élevées, vers 615°C pour un rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ de 0,40 et vers 650°C pour un rapport plus faible, ce qui représente une nette augmentation par rapport au verre R7T7 et au verre peralcalin HTI contenant 22,5 % massiques de PFA.

Les verres complexes peralumineux sont globalement homogènes à la coulée sur plaque sur toute la gamme de composition étudiée, bien que présentant quelques cristaux de ZrO_2 , témoignant du caractère très visqueux de ces verres. Néanmoins ces cristaux peuvent être éliminés, d'une part, par optimisation du procédé d'élaboration et d'autre part, par optimisation de la composition en vue d'améliorer la réactivité de la fonte à la température d'élaboration, notamment en augmentant la teneur en terres rares par ajout de néodyme au sein des verres.

Les verres peralumineux complexes présentent une très faible tendance à la dévitrification pour des teneurs en PFA inférieures ou égales à 22,5 % massiques après descente en

température à 1°C/min, qui peut être encore améliorée par un ajout de néodyme au sein des verres. Au-delà, la tendance à la cristallisation des verres augmente et l'unique phase cristalline détectée est la phase zircon ZrO_2 de structure baddeleyite. Aucune phase apatite ou molybdate n'a été observée mettant en évidence la forte stabilité du réseau peralumineux vis-à-vis de la cristallisation de phases riches en terres rares ou en molybdène. D'autre part, aucune influence notable des platinoïdes n'a été notée sur la tendance à la cristallisation des verres, même s'il semble que ceux-ci jouent un rôle d'agent nucléant au sein des verres et exacerbent la cristallisation de zircon, étant donné la localisation des cristaux de ZrO_2 à proximité des amas de ruthénium ou des sphérules de Pd-Te.

La durabilité chimique de ces verres a été évaluée et révèle pour l'instant un très bon comportement des verres peralumineux lors de l'altération sous eau. Les vitesses initiales d'altération mesurées en condition dynamiques à 100°C sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les mêmes conditions pour les verres R7T7 et pour le verre peralcalin HTI-22,5. En mode statique, les vitesses de dissolution sont même inférieures d'environ deux ordres de grandeur par rapport à ces verres. Cependant, les tests d'altération en mode statique ne sont pas terminés et il s'agira pour conclure de déterminer si des reprises d'altération peuvent avoir lieu au bout d'une durée d'altération plus longue.

Enfin, en vue de poursuivre l'optimisation de la composition des verres peralumineux complexes étudiés, le choix d'un verre de la série B20C (B20C-22,5, B20C-22,5-TR16,4) serait plus pertinent par rapport à la série B14C, compte-tenu de l'ensemble des résultats et du fait que la durabilité chimique ne semble pas affectée par une augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$.

Références bibliographiques

- [1] J.E.Shelby, Rare Elements in Glasses, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J.E.Shelby, **94-95** (1994) 43
- [2] I.Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI , 2003
- [3] L.Li, H.Li, M.Qian, D.M.Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **281** (2001) 189
- [4] L.Li, D.M.Strchan, H.Li, L.L.Davis, M.Qian, *J.Non-Cryst.Solids*, **272** (2000) 46
- [5] D.A.McKeown, I.S.Muller, A.C.Buechele, I.L.Pegg, C.A.Kendziora, *J.Non-Cryst.Solids*, **262** (2000) 126
- [6] P.Li, I-W.Chen, *Phys.Rev.B*, **48** [14] (1993)
- [7] N.Godon et al., Rapport Technique DTCD/SECM/RT2012/01, 2012
- [8] T.Chave, Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II, 2007
- [9] O.Delattre, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 2013

Chapitre 3

Etude microstructurale des verres peralumineux simplifiés

I. PRESENTATION DES SERIES DE VERRES	88
I.1. Série à rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ variable : série BxTR4	89
I.2. Série à teneurs croissantes en terre rare : séries B14TRx et B20TRx	90
II. ETUDE DE L'INFLUENCE DU RAPPORT $[B_2O_3]/[SiO_2]$ SUR LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX : ETUDE DE LA SERIE BxTR4	91
II.1. Etude des verres de la série BxTR4 coulés sur plaque (CP) au lanthane et au néodyme	91
II.1.a. Homogénéité des verres coulés sur plaque	91
II.1.b. Etude par DSC de la stabilité thermique des verres de la série BxNd4	95
II.2. Etude des verres de la série BxTR4 refroidis à 1°C/min	96
II.3. Conclusion de l'étude microstructurale des verres de la série BxTR4	97
III. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN TERRES RARES SUR LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX : ETUDE DES SERIES B14TRx ET B20TRx.....	97
III.1. Etude des verres des séries B4TRx et B20TRx coulés sur plaque	97
III.1.a. Homogénéité des verres coulés sur plaque	97
III.1.b. Etude des verres au lanthane	100
III.1.c. Etude par DSC de la stabilité thermique des verres de la série B14Ndx ..	101
III.1.d. Conclusion sur l'influence de la teneur en terres rares vis-à-vis l'homogénéité des verres.....	102
III.2. Etude des verres au néodyme des séries B14Ndx et B20Ndx après refroidissement à 1°C/min	104
III.2.a. Observations macroscopiques.....	104
III.2.b. Caractérisations microstructurales (DRX, MEB, MET)	105
III.2.c. Apport à la compréhension du comportement en dévitrification du verre B14Nd10 116	
III.3. Etude des verres au lanthane des séries B14Lax et B20Lax après refroidissement à 1°C/min	125
III.3.a. Observations macroscopiques et caractérisations microstructurales	125
III.3.b. Discussion sur le comportement en cristallisation des verres au lanthane	129
IV. CONCLUSION	129

Chapitre 3

Etude microstructurale des verres peralumineux simplifiés

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence la forte stabilité du réseau peralumineux complexe vis-à-vis de la tendance à la dévitrification lors de l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ ainsi que celle de la teneur en terres rares (au travers de l'augmentation de la teneur en PFA ou par ajout supplémentaire de néodyme dans la fritte de verre). Cependant ces verres restent très complexes et il est donc très difficile d'étudier plus finement l'influence de ces différents paramètres sur leur microstructure. Nous avons donc établi des compositions simplifiées de verres peralumineux dans le système à six oxydes SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - CaO - TR_2O_3 . Les échantillons ont d'une part été trempés, dans le but d'approcher au mieux l'état de la fonte à la température d'élaboration et d'autre part, refroidis à $1^\circ C/min$ afin d'évaluer leur tendance à la cristallisation.

La microstructure des verres a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microscopie à Transmission Electronique (MET) (verres trempés et refroidis lentement). En présence de phénomènes de cristallisation et/ou de séparation de phase, la composition des cristaux a été déterminée par microsonde électronique, tandis que la composition des phases séparées a été identifiée qualitativement par Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) et par Energy Filtered Transmission Electronic Microscopy (EFTEM). Les détails concernant les techniques microstructurales utilisées dans ce chapitre sont présentés en Annexe 1 (cf paragraphe II.).

Cette étude de l'homogénéité et de la tendance à la dévitrification des verres simplifiés apportera également des éléments clefs de compréhension de la structure du réseau à l'échelle microscopique, qui seront mis en relation avec l'étude structurale réalisée au chapitre 6.

I. PRESENTATION DES SERIES DE VERRES

Plusieurs séries de verres ont été élaborées et caractérisées dans le système SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - CaO - TR_2O_3 en faisant varier le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ et la teneur en terres rares. La terre rare choisie initialement est le néodyme d'une part car c'est la terre rare la plus abondante au sein du spectre de produits de fission, et d'autre part, car son environnement peut être sondé par absorption optique (cf Annexe 1, paragraphe III.2). Cependant, comme cela sera détaillé au chapitre 6, l'ion Nd^{3+} est paramagnétique, ce qui constitue une gêne pour

la caractérisation par RMN. Les séries présentées dans la suite ont donc été réalisées au néodyme d'une part et au lanthane d'autre part en substituant l'ensemble du néodyme par le lanthane. Dans le cadre de ce chapitre, il sera intéressant de comparer l'effet du néodyme et du lanthane sur la microstructure des verres trempés et refroidis en température. Les verres ont tous été élaborés en four à moufle à 1350°C en deux fusions successives et la trempe des verres a été réalisée à partir de la température d'élaboration par coulée sur une plaque en inox. La méthode d'élaboration est détaillée en Annexe 1 (cf paragraphe I.).

I.1. Série à rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ variable : série BxTR4

Pour étudier le rôle du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ sur la structure et la microstructure des verres, trois verres simplifiés du système SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Na_2O - CaO - TR_2O_3 ont été réalisés, pour un rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ croissant de 0,13 à 0,40 qui correspond à des teneurs en B_2O_3 de 8 à 20 % molaires dans le réseau. La teneur en $[B_2O_3]$ est rappelée dans la nomenclature des verres, ainsi que la teneur en terre rare, fixée à 4 % molaires. De plus, le rapport $R_p = ([Na_2O]+[CaO])/([Na_2O]+[CaO]+[Al_2O_3])$ est fixé à 0,38. Ainsi, le verre B8Nd4 correspond à 8 % molaires de B_2O_3 et 4 % molaires de Nd_2O_3 . Les Tableau 21 et Tableau 22 regroupent respectivement les compositions molaires et massiques des trois échantillons.

Remarque : Notons que les verres B14TR4 et B20TR4 ont servis de base à la composition des verres complexes (cf chapitre 2).

%molaire	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	TR_2O_3	B_2O_3/SiO_2
B8TR4	61,22	8,16	16,33	6,12	4,08	4,08	0,13
B14TR4	55,10	14,29	16,33	6,12	4,08	4,08	0,26
B20TR4	49,39	20,00	16,33	6,12	4,08	4,08	0,40

Tableau 21. Compositions molaires des verres de la série BxTR4 (TR=Nd ou La).

% massique	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	Nd_2O_3
B8Nd4	46,60	7,20	21,09	4,81	2,90	17,40
B14Nd4	41,64	12,51	20,93	4,77	2,88	17,28
B20Nd4	37,07	17,39	20,80	4,74	2,86	17,15

Tableau 22. Compositions massiques des verres de la série BxNd4.

I.2. Série à teneurs croissantes en terre rare : séries B14TRx et B20TRx

Afin de mieux comprendre l'influence de la terre rare sur la microstructure et la structure du verre, une série de verres simplifiés à teneur en terres rares variable a été réalisée jusqu'à 10 % molaires de TR_2O_3 , valeurs bien supérieures à celle des verres complexes (présentant un maximum de 4 % molaires de TR_2O_3). Le but est d'évaluer les teneurs à partir desquelles le verre n'est plus homogène.

Deux séries de verres B14TRx et B20TRx issues des compositions B14TR4 et B20TR4 de la série précédente ont été élaborées en augmentant la teneur en terre rare de 0 à 10 % molaires. Notons que la teneur de 2,3 % molaires d'oxyde de terres rares correspond à la teneur en terres rares des verres complexes B14C-22,5 PFA et B20C-22,5 PFA étudiés au chapitre 2. Les Tableau 24 et Tableau 25 regroupent respectivement les compositions molaires et massiques de l'ensemble des échantillons.

Remarque : dans la suite, les verres coulés sur plaque sont notés CP, et les verres refroidis lentement en température ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) sont notés RLT.

% molaires	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	TR_2O_3	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
B14TR0	57,44	14,90	17,02	6,38	4,25	0,00	0,26
B14TR2,3	56,14	14,56	16,64	6,24	4,16	2,27	0,26
B14TR4	55,10	14,29	16,33	6,12	4,08	4,08	0,26
B14TR6	54,00	14,00	16,00	6,00	4,00	6,00	0,26
B14TR8	52,85	13,71	15,66	5,87	3,91	8,00	0,26
B14TR10	51,70	13,41	15,32	5,74	3,83	10,00	0,26
B20TR0	51,49	20,85	17,02	6,38	4,25	0,00	0,40
B20TR2,3	50,31	20,37	16,64	6,23	4,16	2,29	0,40
B20TR4	49,39	20,00	16,33	6,12	4,08	4,08	0,40
B20TR6	48,40	19,60	16,00	6,00	4,00	6,00	0,40
B20TR8	47,38	19,18	15,66	5,87	3,91	8,00	0,40
B20TR10	46,34	18,77	15,32	5,74	3,83	10,00	0,40

Tableau 23. Compositions molaires des séries de verres B14TRx et B20TRx (TR=Nd ou La).

% massique	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Nd ₂ O ₃
B14Nd0	50,32	15,12	25,31	5,77	3,48	0,00
B14Nd2,3	45,17	13,57	22,72	5,18	3,12	10,24
B14Nd4	41,64	12,51	20,93	4,77	2,88	17,28
B14Nd6	38,32	11,51	19,27	4,39	2,65	23,85
B14Nd8	35,27	10,60	17,74	4,04	2,44	29,91
B14Nd10	32,57	9,79	16,38	3,73	2,25	35,29
B20Nd0	44,74	20,99	25,10	5,72	3,45	0,00
B20Nd2,3	40,17	18,85	22,54	5,13	3,10	10,22
B20Nd4	37,07	17,39	20,80	4,74	2,86	17,15
B20Nd6	34,14	16,02	19,15	4,37	2,63	23,70
B20Nd8	31,44	14,75	17,64	4,02	2,42	29,74
B20Nd10	29,04	13,63	16,29	3,71	2,24	35,10

Tableau 24. Compositions massiques des séries B14Ndx et B20Ndx contenant des teneurs en Nd₂O₃ variables.

II. ETUDE DE L'INFLUENCE DU RAPPORT [B₂O₃]/[SiO₂] SUR LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX : ETUDE DE LA SERIE BxTR4

Les résultats obtenus pour les composés au néodyme et au lanthane sont présentés en parallèle.

II.1. Etude des verres de la série BxTR4 coulés sur plaque (CP) au lanthane et au néodyme

II.1.a. Homogénéité des verres coulés sur plaque

A la coulée, la viscosité des verres au lanthane et au néodyme présentant le plus faible taux en bore apparaît visuellement assez élevée, et elle diminue significativement à mesure qu'augmente le rapport [B₂O₃]/[SiO₂]. Après coulée sur plaque, les verres aussi bien au lanthane qu'au néodyme apparaissent macroscopiquement tous homogènes et translucides (Figure 35).



Figure 35. Observations macroscopiques des verres des séries (A) $BxNd_4$ et (B) $BxLa_4$: (a) $B8Nd_4$ (b) $B14Nd_4$ (c) $B20Nd_4$ (d) $B8La_4$ (e) $B14La_4$ et (f) $B20La_4$.

Les diffractogrammes de rayons X montrent que les verres au lanthane et au néodyme sont tous amorphes, hormis la présence d'un pic de très faible intensité sur quasiment tous les diffractogrammes (Figure 36).

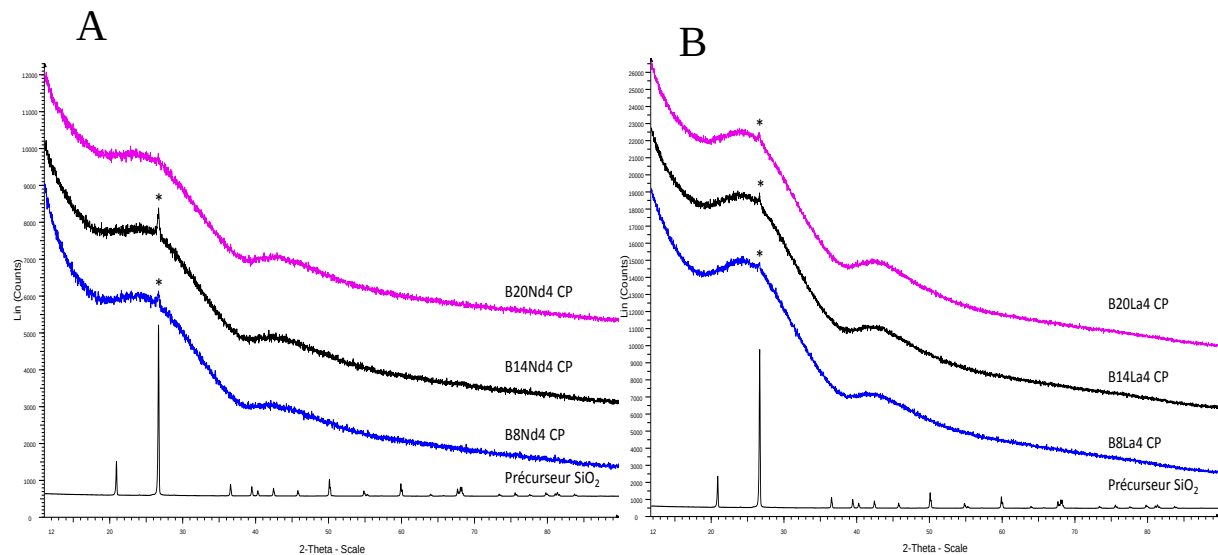


Figure 36. Diffractogrammes de rayons X des verres coulés sur plaque (CP) de la série (A) $BxNd_4$ et (B) $BxLa_4$ à rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ variable. Le diffractogramme de la silice utilisée comme oxyde précurseur est également représenté et correspond à la phase quartz SiO_2 (JCPDS 46-1045). Une étoile indique la position du pic principal de cette phase.

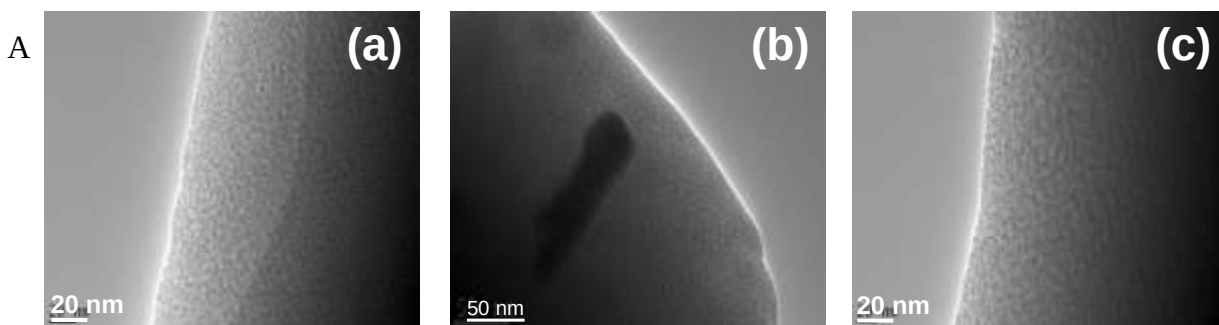
Ce pic de faible intensité, semblable à celui observé lors de l'étude des verres complexes pourrait être attribué à une phase quartz de la silice (cf chapitre 2). Un léger manque de réactivité de la fonte ou une pollution des échantillons lors du broyage en mortiers en agate est suspectée.

Les analyses MEB confirment que tous les verres de la série BxTR4 sont globalement homogènes. Plus finement, on observe sur les clichés MEB du verre B8Nd4 CP, la présence de zones plus sombres enrichies en silicium au sein de la matrice, qui pourrait renforcer l'hypothèse d'une réactivité de la fonte encore incomplète. En augmentant le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$, ce phénomène disparaît.



Figure 37. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres coulés sur plaque de la série BxNd4 : (a) B8Nd4 CP (b) B14Nd4 CP et (c) B20Nd4 CP.

Toutefois, à plus faible échelle, les analyses MET montrent la présence de quelques cristaux longs d'environ une centaine de nanomètres au sein du verre B14Nd4 CP ($[B_2O_3]/[SiO_2]=0,26$) (Figure 38 (A)-(b)). La taille de ces cristaux permet d'analyser qualitativement leur composition par EDXS et les résultats montrent que ceux-ci sont constitués de silicium, d'aluminium, ϵ calcium et ϵ néodyme (Figure 38 (B)), où ϵ représente une teneur inférieure à 1 % atomique. En revanche, les verres B8Nd4 CP et B20Nd4 CP apparaissent homogènes à l'échelle nanométrique.



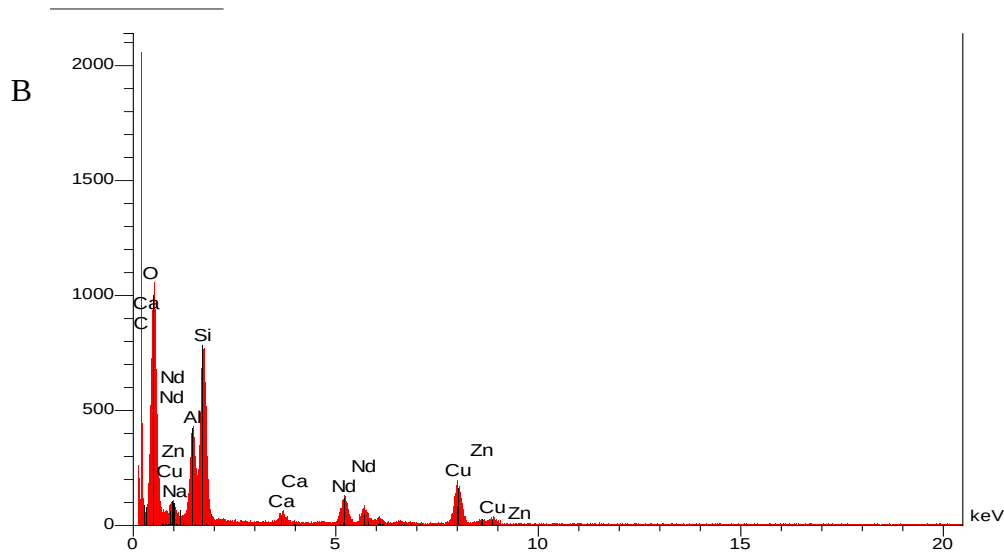


Figure 38. (A) Images MET (champ clair) des verres (a) B8Nd4 CP (b) B14Nd4 CP et (c) B20Nd4 CP après quelques minutes passées sous le faisceau. (B) Spectre EDXS d'un cristal observé au sein du verre B14Nd4 CP.

Les clichés MET réalisés pour les verres au néodyme montrent également un aspect "granuleux" sous le faisceau (Figure 38 A). Cet aspect a déjà été observé sur les clichés MET de verres peralcalins homogènes du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ coulé sur plaque et présentant une teneur en Nd_2O_3 proche de nos verres (verre élaboré au cours du post-doctorat de A.Kidari [1]). Grâce à une observation sur plusieurs minutes de cet échantillon (Figure 39), cet aspect avait été attribué à la migration du sodium sous le faisceau. Pour renforcer cette hypothèse, un verre ne contenant pas d'alcalin (verre B20La14-0NaCa, cf chapitre 5, paragraphe II.) a été analysé par MET et aucun changement de microstructure n'a été mis en évidence sous le faisceau. En dehors de cet aspect granuleux, intrinsèque à la composition de nos verres, tous les verres de la série BxNd_4 sont homogènes à l'échelle nanométrique.

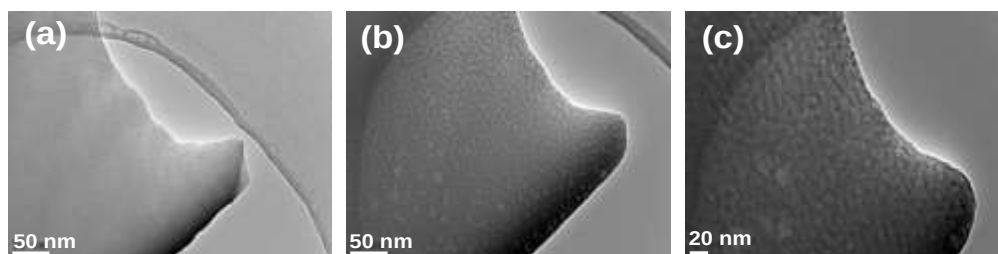


Figure 39. Images MET correspondant au verre peralcalin du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Nd}_2\text{O}_3$ étudié par A.Kidari [1]. (a) après quelques secondes passées sous le faisceau (b)-(c) après quelques minutes passées sous le faisceau.

II.1.b. Etude par DSC de la stabilité thermique des verres de la série BxNd4

Les thermogrammes DSC et les valeurs des températures de transition vitreuse (T_g) pour les verres au néodyme sont présentés respectivement Figure 40 et Tableau 25.

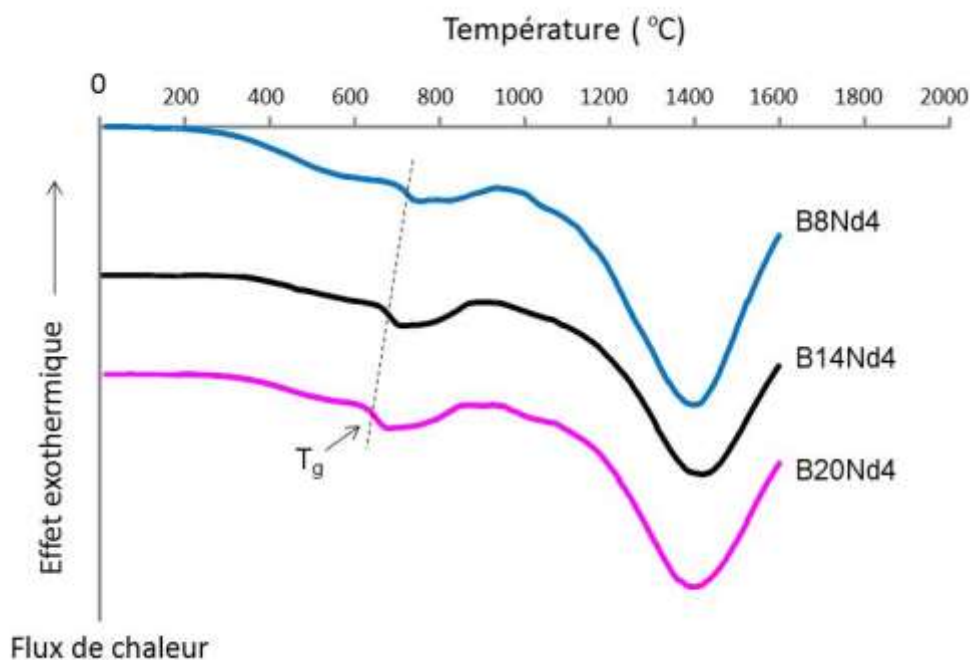


Figure 40. Thermogrammes DSC des verres de la série BxNd4 (vitesse de chauffe 10°C/min sous air).

B_2O_3/SiO_2	Verre	T_g (°C) ($\pm 1^\circ C$)
0,13	B8Nd4	720
0,26	B14Nd4	683
0,40	B20Nd4	652

Tableau 25. Evolution des températures de transition vitreuse T_g en fonction du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ des verres de la série BxNd4 issus des thermogrammes DSC.

Les verres de la série BxNd4 présentent une température de transition vitreuse élevée (supérieure à 650°C), par comparaison à la température de transition vitreuse du verre R7T7 ($T_g=515^\circ C$) ou des verres peralcalins ($R_p = 0,87$) du système $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-Al_2O_3-CaO-ZrO_2-Nd_2O_3$ ($Nd_2O_3= 0-7,49$ % molaires), de T_g comprise entre 590 et 630°C [2].

La substitution de la silice par de l'oxyde de bore provoque une diminution de la température de transition vitreuse d'environ 80°C, pour une augmentation de 8 à 20 % molaires de B_2O_3 (Figure 40 et Tableau 25). Ce type d'évolution a déjà été remarqué lors de la substitution de

SiO_2 par B_2O_3 dans des verres sodo-borosilicatés [3,4]. Dans ce système, la diminution de la température de transition vitreuse observée a été attribuée à une diminution de la rigidité du réseau, les liaisons Si-O-B interplanaires avec les entités BO_3 étant plus faibles que les liaisons Si-O-Si [3]. La diminution de T_g observée pour nos verres laisse présager la présence de liaisons Si-O-B au sein de notre réseau : ce point sera discuté dans le chapitre 6.

Notons enfin l'absence de pic de cristallisation pour l'ensemble des trois verres de la série, qui semble prédire à ces verres une bonne stabilité thermique (voir paragraphe suivant).

II.2. Etude des verres de la série BxTR4 refroidis à 1°C/min

La tendance à la dévitrification des verres de la série BxNd4 et BxLa4 a été étudiée sur les composés B8Nd4, B14Nd4 et B20Nd4 refroidis à 1°C/min à la sortie du four.

L'analyse par DRX montre que tous les verres sont amorphes et les clichés MEB et MET réalisés pour les verres au néodyme montrent que tous les verres sont homogènes (Figure 41). Du fait de ce refroidissement lent, l'échantillon passe plus de temps à l'état liquide et on n'observe plus le moindre pic de cristallisation sur les diffractogrammes des verres, ni la présence de contrastes de la matrice au MEB ou de cristaux au MET, observés précédemment pour le verre B8Nd4 et B14Nd4.

Finalement, malgré l'augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$, aucune tendance à la dévitrification n'est à noter, même à cette vitesse de refroidissement, ce qui met en évidence la stabilité de ce type de réseau sur une importante gamme de composition.

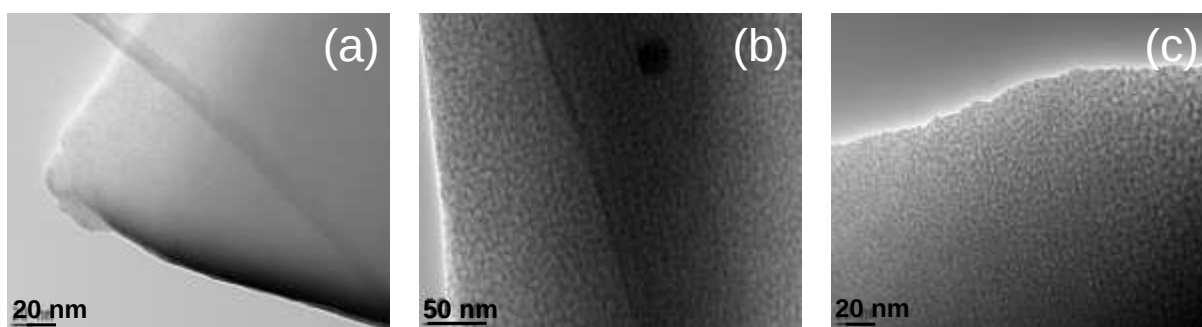


Figure 41. Images MET (champ clair) des verres de la série BxNd4 refroidis lentement à 1°C/min (a) B8Nd4 RLT (b) B14Nd4 RLT (c) B20Nd4 RLT.

II.3. Conclusion de l'étude microstructurale des verres de la série BxTR4

Hormis un léger manque de réactivité suspecté dans les verres les plus réfractaires, (c'est-à-dire présentant le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ le plus faible) ainsi que la faible cristallisation d'une phase riche en silicium et aluminium principalement, les verres sont globalement homogènes à la fois après coulée sur plaque mais aussi après refroidissement à 1°C/min. Ces résultats, comme les analyses DSC, confirment la bonne stabilité thermique de nos verres, qui sont caractérisés par une température de transition vitreuse T_g entre 650°C et 720°C.

III. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN TERRES RARES SUR LA MICROSTRUCTURE DES VERRES PERALUMINEUX : ETUDE DES SERIES B14TR_x ET B20TR_x.

III.1. Etude des verres des séries B4TR_x et B20TR_x coulés sur plaque

III.1.a. Homogénéité des verres coulés sur plaque

III.1.a.1 . Etude des verres au néodyme

Après coulée sur plaque, les verres contenant des teneurs croissantes de 0 à 10 % molaires en oxyde de néodyme apparaissent tous macroscopiquement homogènes et translucides quel que soit le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ (Figure 42). Le verre B14Nd_{2,3} CP apparaît très bullé, en lien avec une viscosité élevée à la coulée.

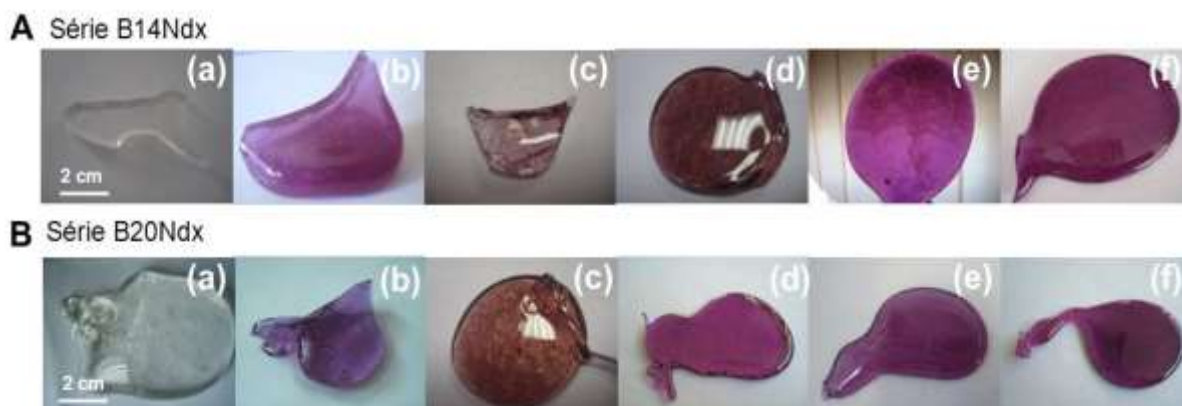


Figure 42. Observations macroscopiques des verres coulés sur plaque des séries (A) B14Ndx et (B) B20Ndx contenant des teneurs en Nd_2O_3 de (a) 0 (b) 2,3 (c) 4 (d) 6 (e) 8 et (f) 10 % molaires. Les verres B14TR0 et B20TR0 ont été trempés à l'aide d'un marteau pilon pour accélérer le refroidissement et figer au mieux un état non cristallisé.

Les verres coulés sur plaque apparaissent amorphes en DRX quelle que soit la teneur en Nd_2O_3 considérée.

Les verres apparaissent tous homogènes à l'échelle micrométrique, d'après les clichés MEB. Cependant, à plus faible échelle, les clichés MET révèlent la présence de nanocristaux pour les verres B14Nd2,3 CP et B14Nd4 CP, en quantité non détectable par DRX et non visibles au MEB (Figure 43). L'analyse par EDS, montre que ceux-ci sont constitués de silicium, aluminium, ϵ calcium et ϵ néodyme. Entre 4 et 8 % molaires Nd_2O_3 , tous les verres sont homogènes à l'échelle de la cinquantaine de nanomètres (Figure 44). Ces résultats mettent en évidence la forte stabilité du réseau peralumineux vis-à-vis de teneurs élevées en terres rares. A 10 % molaires, la microstructure des verres au néodyme B14Nd10 CP et B20Nd10 CP révèle la présence d'une séparation de phase à l'échelle nanométrique entre une phase de contraste sombre et une phase de contraste claire, répartie de façon homogène dans toute la matrice, avec des tailles d'hétérogénéités ne dépassant pas 20 nm (Figure 43). La taille de ces domaines est trop petite pour pouvoir analyser leur composition chimique.

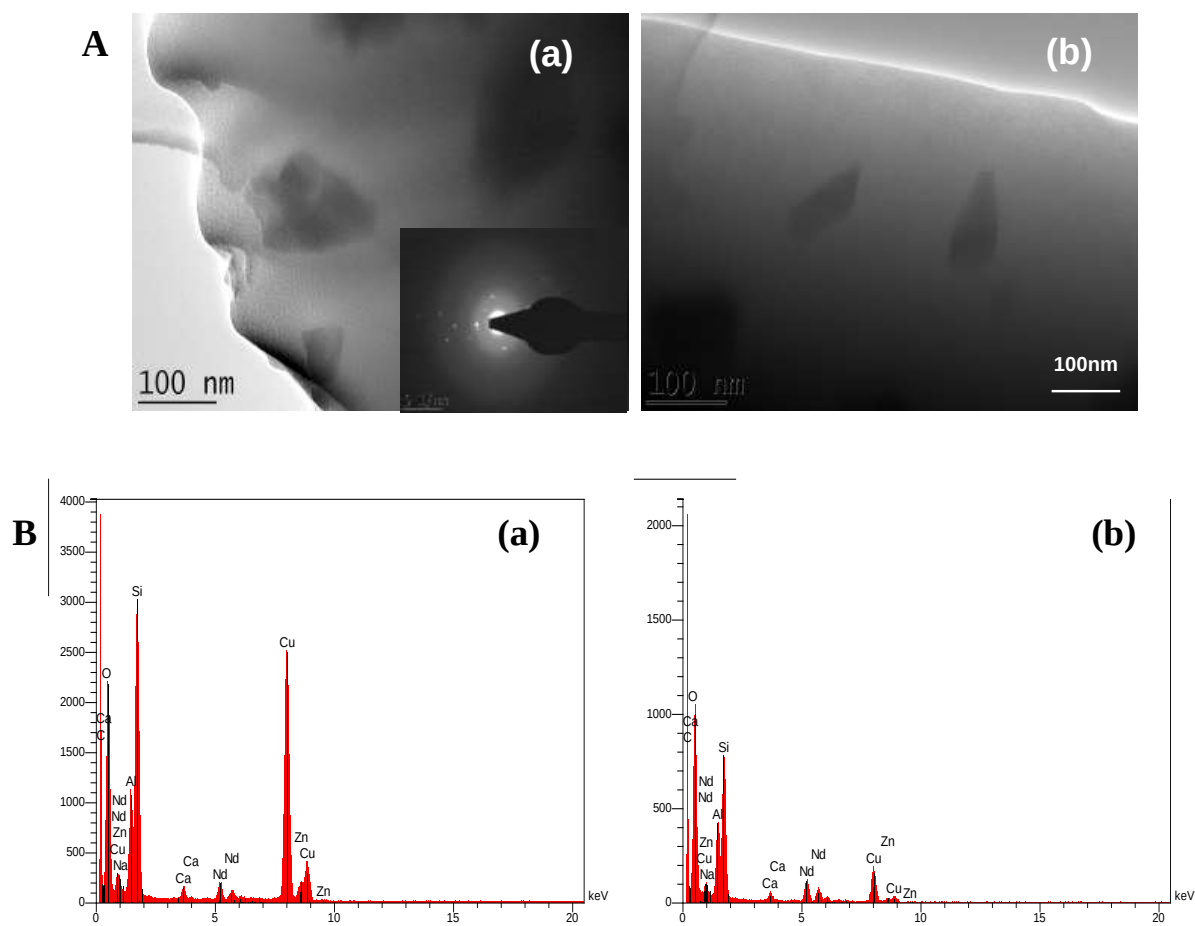
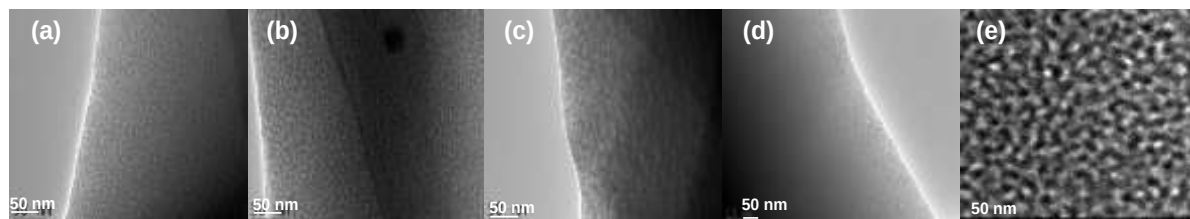


Figure 43. (A) Clichés MET en champ clair des verres B14Nd_{2,3} CP et B14Nd₄ CP. (B) Spectres EDXS des cristaux observés pour les verres (a) B14Nd_{2,3} CP et (b) B14Nd₄ CP.

A Série B14Nd_x



B Série B20Nd_x

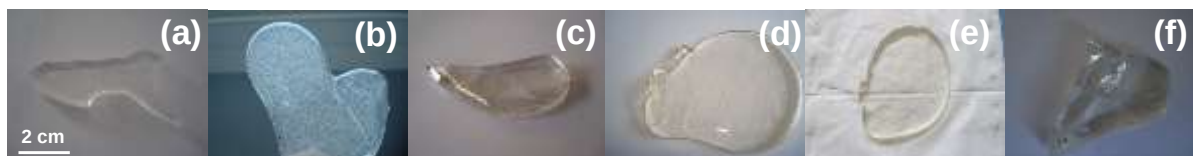


Figure 44. Clichés MET des verres coulés sur plaque de la série (A) B14Nd_x et (B) B20Nd_x, pour des teneurs en néodyme de (a) 2,3 (b) 4 (c) 6 (d) 8 (e) 10 % molaires.

III.1.b. Etude des verres au lanthane

Les verres au lanthane des séries B14Lax et B20Lax apparaissent également tous homogènes et translucides après coulée sur plaque (Figure 45) et amorphes en DRX.

A Série B14Lax



B Série B20Lax

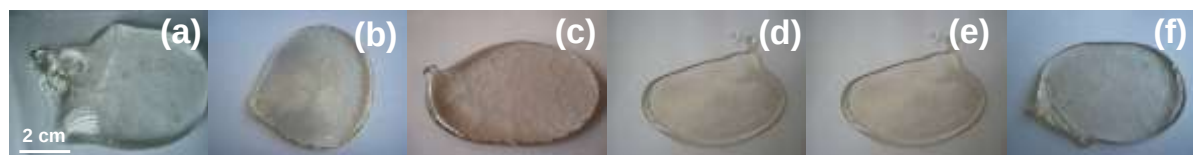


Figure 45. Observations macroscopiques des verres au lanthane coulés sur plaque des séries (A) B14Lax et (B) B20Lax pour des teneurs en lanthane de (a) 0 (b) 2,3 (c) 4 (d) 6 (e) 8 et (f) 10 % molaires.

Etant donné que pour les verres au néodyme, les verres non homogènes étaient ceux contenant 2,3 et 10 % molaires Nd_2O_3 , seuls les verres contenant 2,3 et 10 % molaires La_2O_3 ont été caractérisés par MET (Figure 46). Ceux-ci apparaissent homogènes à l'échelle du MET. La microstructure du verre B14La2,3 CP ne montre aucun cristaux, contrairement aux observations de son équivalent au néodyme (B14Nd2,3 CP). De même, à 10 % molaires La_2O_3 , les verres B14La10 CP et B20La10 CP apparaissent plus homogènes à l'échelle nanométrique, et aucun phénomène de séparation de phase n'est détecté contrairement aux verres équivalents au néodyme.

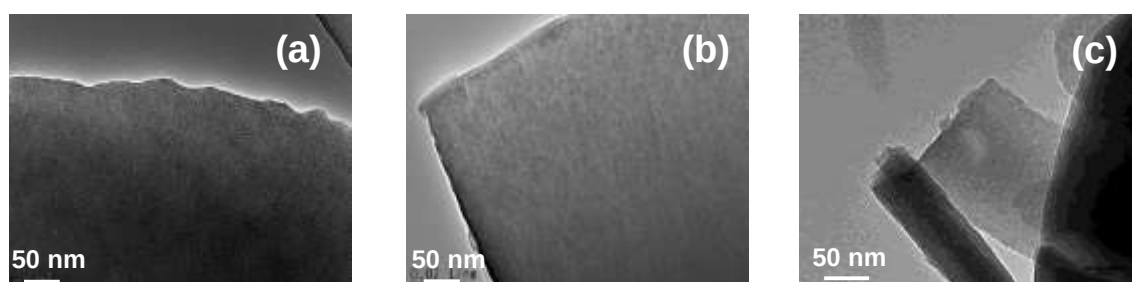


Figure 46. Images MET des verres coulés sur plaque (a) B14La2,3 CP, (b) B14La10 CP et (c) B20La10 CP.

III.1.c. Etude par DSC de la stabilité thermique des verres de la série B14Nd_x

Les thermogrammes DSC des verres de la série B14Nd_x sont présentés Figure 47.

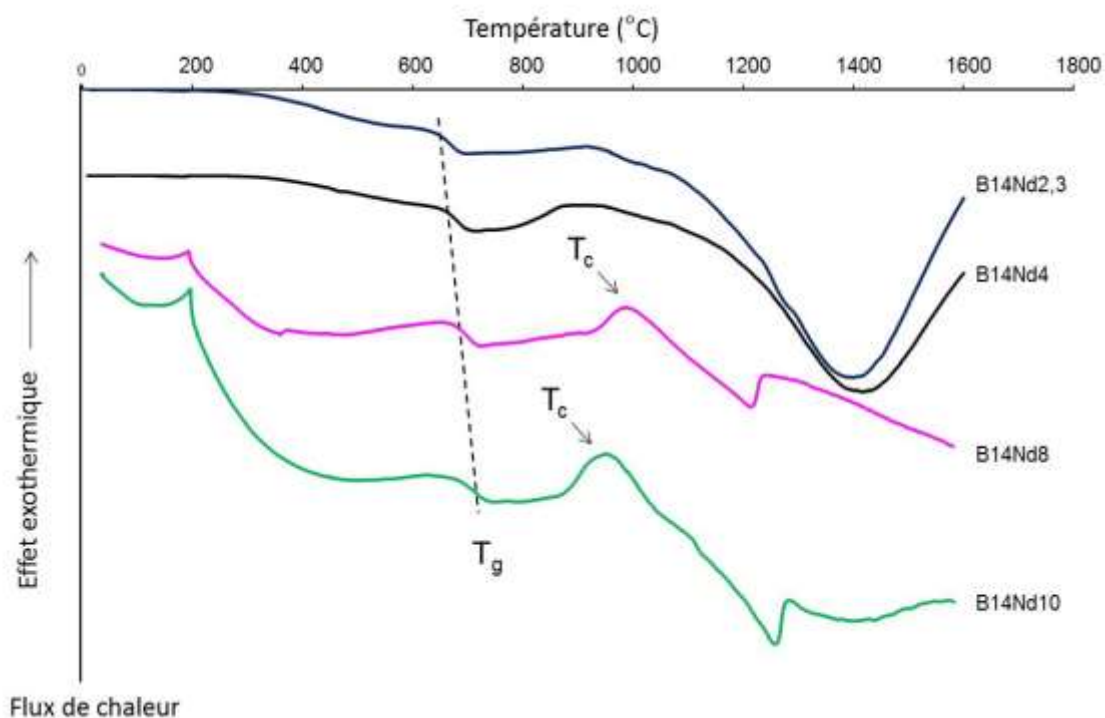


Figure 47. Evolution des thermogrammes DSC des verres de la série B14Nd_x avec $x=2,3, 4, 8$ et 10 % molaires (vitesse de chauffe 10°C/min sous air).

Les valeurs des températures de transition vitreuses T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f , mesurées à partir des courbes DSC pour les verres au néodyme de la série B14Nd_x et pour les verres B20Nd_{2,3} et B20Nd₄ sont données dans le Tableau 26.

Nd ₂ O ₃ (% mol)	Verre	T_g (°C) (±1°C)	T_c (°C) (±1°C)	T_f (°C) (±1°C)
2,3	B14Nd _{2,3}	665	-	-
4	B14Nd ₄	683	-	-
6	B14Nd ₆	697	-	1180
8	B14Nd ₈	700	928	1180
10	B14Nd ₁₀	716	875	1129
2	B20Nd _{2,3}	640	-	1100
4	B20Nd ₄	652	-	1130

Tableau 26. Valeurs de T_g , T_c et T_f des verres des séries B14Nd_x et B20Nd_x.

L'augmentation de la teneur en terres rares au sein du réseau provoque une augmentation continue de la température de transition vitreuse pour les deux séries de verres. Cette

augmentation peut être reliée à celle de la force de champ moyenne des ions présents dans le réseau, comme cela a déjà pu être remarqué dans des verres borates ou silicates alcalins avec l'introduction de teneurs croissantes en terres rares [5]. D'autre part, comme attendu d'après les résultats obtenus pour les verres de la série à rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ variable, les températures de transition vitreuse des verres B20Nd2,3 et B20Nd4 sont plus faibles que celles des verres B14Nd2,3 et B14Nd4.

Par ailleurs, aucun pic exothermique n'est visible sur les thermogrammes DSC pour les verres présentant des teneurs allant jusqu'à 6 % molaires Nd_2O_3 . On s'attend donc à ce que ces verres présentent une très faible tendance à la cristallisation. En revanche, à partir de 8 % molaires Nd_2O_3 , un pic de cristallisation apparaît pour les verres B14Nd8 et B14Nd10, qui se décale vers les plus faibles températures lorsque la proportion en terres rares augmente au sein du réseau vitreux. Le paramètre de Hrůby, défini selon $H_r = (T_c - T_g)/(T_f - T_c)^2$ [6], rend compte de la stabilité du verre à partir des mesures de températures de transition vitreuses, de cristallisation et de fusion : plus H_r est élevé, plus la stabilité du verre est grande. La diminution de l'écart de température entre T_c et T_g à mesure que la teneur en terres rares augmente se traduit alors par une diminution du paramètre de Hrůby et donc de la stabilité thermique des verres contenant de fortes teneurs en terres rares. On s'attend donc à ce que les verres B14Nd8 et B14Nd10 présentent une plus forte tendance à cristalliser que les autres verres de la série. Cette tendance sera revue plus en détail dans la suite (voir paragraphe III.2)

III.1.d. Conclusion sur l'influence de la teneur en terres rares vis-à-vis l'homogénéité des verres

Tous nos verres peralumineux coulés sur plaque apparaissent homogènes à différentes échelles jusqu'à une teneur de 8 % molaires en Nd_2O_3 et au moins 10 % molaires en La_2O_3 , indiquant la stabilité de ces matrices sur une large gamme de teneurs en terres rares. Il est intéressant de remarquer la similitude de la microstructure entre les verres des deux séries B14TRx et B20TRx (TR=Nd, La), en dépit de l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$.

Il est également à noter que les domaines d'homogénéité déterminés dans cette étude apparaissent plus larges que ceux proposés par Li et al. (0-4,5 % molaires Nd_2O_3) lors de l'augmentation de la teneur en terres rares au sein de verres peralumineux présentant des rapports R_p et $[B_2O_3]/[SiO_2]$ proches des nôtres [7] (Figure 48).

A partir de 10 % molaires Nd_2O_3 , la séparation de phase observée au MET pour les verres B14Nd10 CP et B20Nd10 CP ressemble fortement à celle observée par Li et al au sein de verres mixtes et peralumineux [7,8,9,10,11], pour laquelle les auteurs proposaient la présence d'un sous-réseau silicaté et d'un sous-réseau boraté, dans lequel la terre rare pouvait former une organisation de type métaborate. On peut donc se demander si l'hypothèse de la présence de tels sous-réseaux est également envisageable dans notre système à fortes teneurs en terres

rare, et nous tenterons d'apporter des éléments de réponse au travers de l'étude structurale réalisée au chapitre 6.

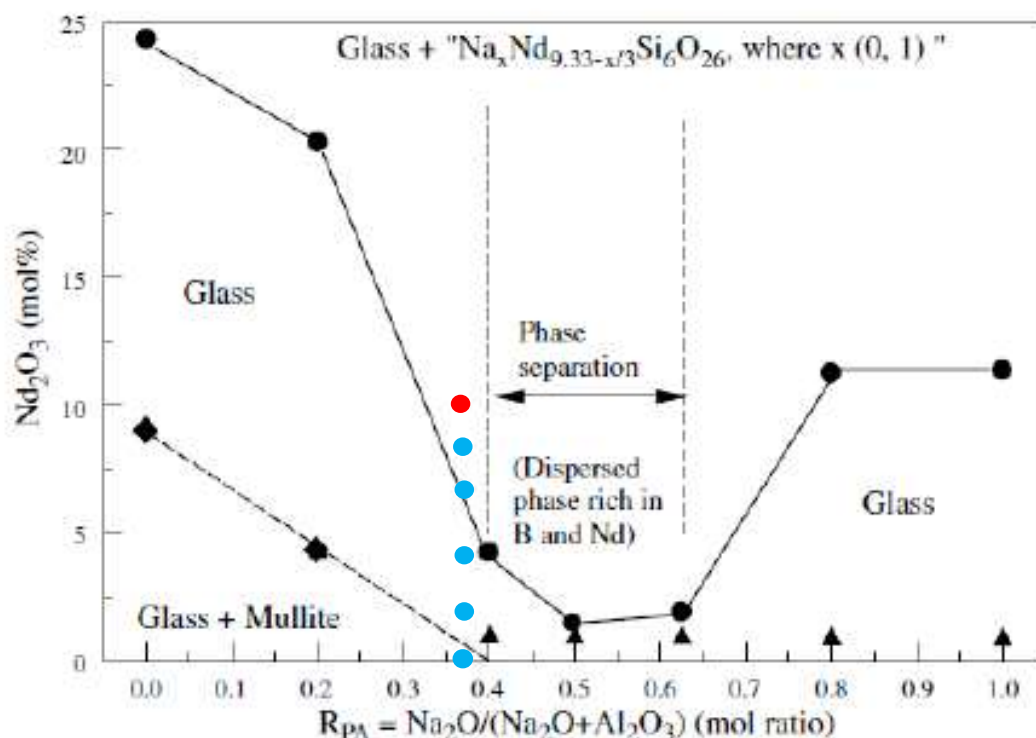


Figure 48. Représentation des verres homogènes (points bleus, contenant 0, 2,3, 4, 6 et 8 % molaires Nd_2O_3) ou démixés (point rouge, contenant 10 % molaires Nd_2O_3) reportés sur le schéma de Li et al. indiquant la limite de solubilité de l'oxyde de néodyme en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre (verre de base $60\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Na}_2\text{O}$ (% molaires)) [11]. Rappelons que l'homogénéité des verres B14TR0 et B20TR0 est due à la méthode de trempe utilisée, au marteau pilon qui permet d'accélérer la vitesse de trempe et de figer au mieux un état non cristallisé.

D'autre part, la nature de la terre rare semble avoir une influence sur la microstructure des échantillons, le verre B14La10 coulé sur plaque semblant plus homogène à l'échelle nanométrique que le verre correspondant au néodyme (B14TR10 CP).

Enfin, aucune cristallisation d'apatite n'est notée au-delà de la limite d'incorporation de la terre rare. Etant donné le caractère très réfractaire des verres peralumineux, la forte viscosité des verres à la température d'élaboration ainsi que les difficultés de réactivité déjà mises en évidence au cours des élaborations, ces écarts peuvent provenir d'une différence de réactivité de la fonte en fonction de la méthode d'élaboration utilisée. En effet, dans l'étude de Li et al [7], la poudre d'oxyde TR_2O_3 est incorporée au sein d'une fritte de verre pré-élaborée, tandis que dans notre cas l'ensemble des oxydes est pesé et mélangé, et le verre est ensuite élaboré en deux étapes (voir Annexe 1, paragraphe I.). Le broyage intervenant après la première

élaboration permet d'améliorer la réactivité et l'homogénéité du bain fondu lors de la deuxième étape d'affinage du verre.

III.2. Etude des verres au néodyme des séries B14Ndx et B20Ndx après refroidissement à 1°C/min

Les résultats précédents ont permis de montrer la forte stabilité de nos matrices peralumineuses sur une large gamme de composition. Toutefois, à partir de 8 % molaires Nd_2O_3 , les thermogrammes DSC mettent en évidence un pic de cristallisation. Nous nous sommes donc intéressés à la stabilité de ces verres après descente en température contrôlée à 1°C/min à partir de l'état fondu (1350°C) lorsque la teneur en néodyme augmente de 0 à 10 % molaires.

III.2.a. Observations macroscopiques

Les échantillons des séries B14Ndx et B20Ndx obtenus après refroidissement contrôlé à 1°C/min à partir de l'état fondu sont présentés Figure 49.



Figure 49. Observations macroscopiques des verres au néodyme refroidis à 1°C/min depuis l'état fondu à 1350°C des séries (A) B14Ndx et (B) B20Ndx pour des teneurs en néodyme de (a) 0 (b) 2,3 (c) 4 (d) 6 (e) 8 et (f) 10 % molaires.

Les échantillons B14TR0 RLT et B20TR0 RLT, ne contenant pas de terres rares, apparaissent entièrement opaques, laissant penser à une forte cristallisation.

Avec l'ajout d'oxyde de néodyme, la tendance à la cristallisation diminue, l'échantillon B14Nd2,3 RLT apparaît macroscopiquement translucide mais présente quelques petits cristaux localisés, tandis que le verre B20Nd2,3 RLT, visiblement moins visqueux à la coulée, apparaît homogène et translucide à l'œil, ainsi que tous les échantillons contenant entre 4 et 6 % molaires Nd_2O_3 .

A plus forte teneur en néodyme, à partir de 8 % molaires Nd_2O_3 , des cristaux sont visibles à l'interface échantillon/creuset pour les verres B14Nd8 RLT et B20Nd8 RLT, indiquant que la

cristallisation se fait de manière hétérogène à partir de la surface du creuset, pour aboutir à une cristallisation homogène dans la masse de l'échantillon à 10 % molaires Nd_2O_3 . On note également la présence de zones opalescentes en surface d'échantillon pour les verres B20Nd8 RLT et B14Nd10 RLT ou réparties dans toute la matrice pour le verre B20Nd10 RLT, laissant penser à une séparation de phase au sein de ces échantillons.

III.2.b. Caractérisations microstructurales (DRX, MEB, MET)

Les échantillons ont tous été analysés par DRX, MEB, MET et pour certains par microsonde électronique, STEM et EFTEM.

Les diffractogrammes des séries B14Nd x RLT et B20Nd x RLT sont présentés Figure 50.

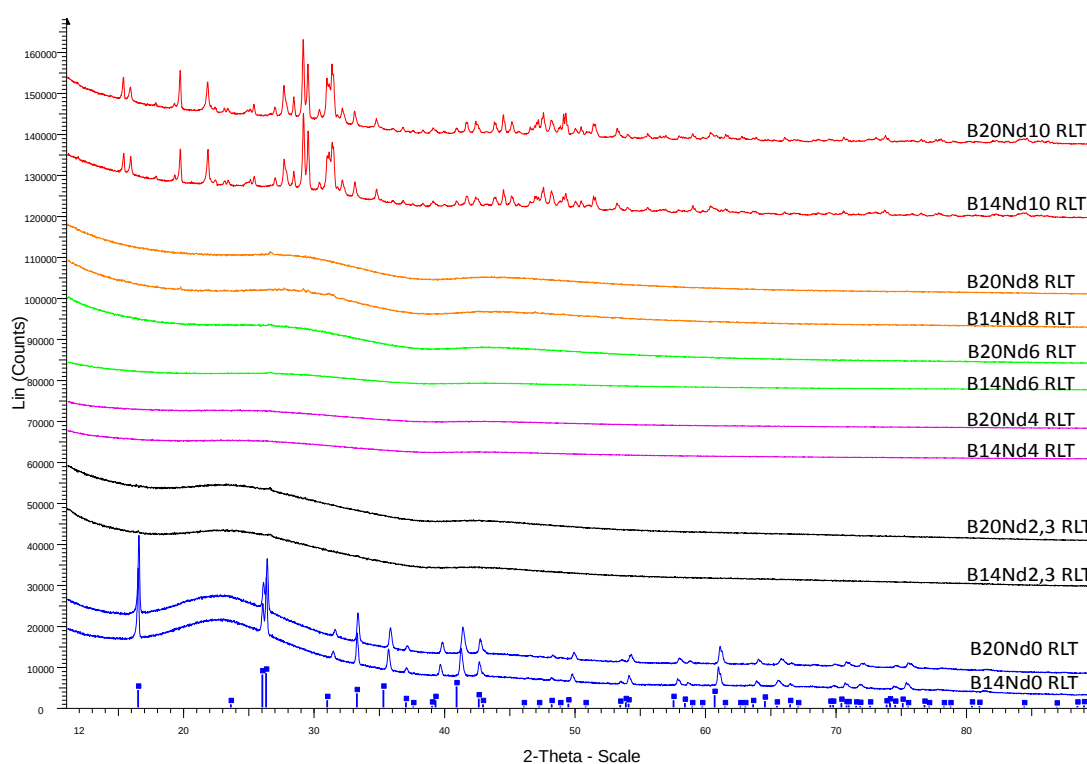


Figure 50. Diffractogrammes de rayons X des séries B14Nd x RLT et B20Nd x RLT, $0 < x < 10$ % molaires Nd_2O_3 . Les pics identifiés en bleu correspondent à la structure de la mullite stœchiométrique $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (JCPDS 15-0776). Les diffractogrammes présentés en rouge (10 % molaires Nd_2O_3) sont discutés dans le corps du texte.

Les diffractogrammes mettent en évidence des phénomènes de cristallisation en l'absence de terre rare au sein du réseau (échantillons B14Nd0 RLT et B20Nd0 RLT) et à 10 % molaires Nd_2O_3 (échantillons B14Nd10 RLT et B20Nd10 RLT) (Figure 50).

En l'absence de néodyme, une phase de type mullite, proche de la structure stœchiométrique $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (JCPDS 15-0776) est détectée, tandis qu'à 10 % molaires, des pics de diffraction sont observés, qui ne correspondent à aucune phase cristalline référencée mais se

rapproche de la phase borosilicate d'euporium $\text{Eu}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (JCPDS 86-1296). On peut donc suspecter la présence d'une phase de type $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ dans notre cas, non répertoriée jusqu'à présent dans les bases de données EVA.

Entre 2,3 et 8 % molaires, aucune phase cristalline n'est observée, même à l'issue d'un refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Figure 51 regroupe les clichés MEB pour chaque échantillon.

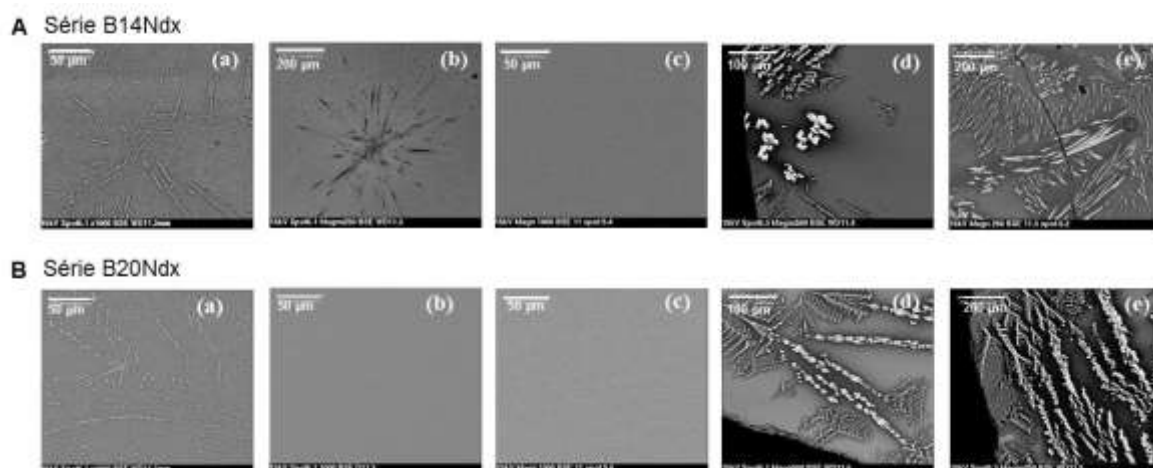


Figure 51. Images MEB des échantillons refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ des séries (A) B14Ndx et (B) B20Ndx pour des teneurs en Nd_2O_3 de (a) 0 (b) 2,3 (c) 4 (d) 8 et (e) 10 % molaires.

En l'absence de terres rares, les observations MEB confirment la forte cristallisation des échantillons B14Nd0 RLT et B20Nd0 RLT par la présence de nombreux cristaux répartis dans toute la matrice. Les analyses par EDS de ces cristaux indiquent qu'ils sont composés d'Al, Si, O en très forte proportion, en accord avec la phase mullite identifiée d'après les résultats DRX.

A 2,3 % molaires Nd_2O_3 , les observations MEB mettent également en évidence la présence en faible proportion (non détectée en DRX) de petits cristaux regroupés (10-20 nm) et de longues aiguilles (100-150 nm) situées en périphérie de ces petits groupes. L'analyse de ces cristaux par microsonde électronique donne une teneur en Al_2O_3 très proche de celle correspondant à la mullite stœchiométrique $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (autour de 30 % atomiques), avec en plus une teneur d'environ 6 % atomique de bore et une faible proportion de néodyme (Tableau 27). Cette dernière peut refléter une faible incorporation de cet élément au sein de la phase cristalline ou bien provenir de la matrice si celle-ci a été sondée avec le cristal. La présence de bore n'est pas trop étonnante, de par le fait que la mullite a été identifiée dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme une solution solide de formule générale $\text{Al}^{\text{VI}}_2 [\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}]^{\text{IV}}\text{O}_{10-x}$ ($0,2 < x < 0,9$) [12], mais dans laquelle des ions bore peuvent être incorporés dans cette phase cristalline. Lors de l'étude du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fischer et al. ont en effet proposé

que les cations bore intègrent la structure cristalline de la mullite en occupant des sites tétraédriques ou interstitiels [13].

Echantillon	Composition (% atomique)					
	Al	Si	B	Na	Nd	O
B14Nd2,3 RLT	27,18 (±0,13)	5,69 (±0,12)	5,83 (±0,64)	0,14	0,06 (±0,02)	61,06
<i>Mullite</i> <i>3Al₂O₃.2SiO₂</i>	28,57	9,52	0	0	0	61,90

Tableau 27. Composition atomique des cristaux de l'échantillon B14Nd2,3 RLT déterminée par microsonde électronique sur une moyenne de 18 points (les incertitudes sur chaque élément sont indiquées entre parenthèses) et comparaison à la phase mullite stœchiométrique 3Al₂O₃.2SiO₂.

On note par ailleurs que la cristallisation de la mullite dépend du rapport [B₂O₃]/[SiO₂]. En effet, contrairement à l'échantillon B14Nd2,3 RLT, le verre B20Nd2,3 RLT apparaît homogène au vu des observations MEB. Ainsi, augmenter le rapport [B₂O₃]/[SiO₂] à faible teneur en terre rare semble empêcher la cristallisation de mullite.

De 4 à 6 % molaires Nd₂O₃, les échantillons refroidis lentement sont homogènes pour les deux séries d'après les observations MEB (Figure 51), en accord avec les résultats DRX (Figure 50).

A partir de 8 % molaires Nd₂O₃, les observations MEB ont été réalisées sur les parties cristallisées des échantillons B14Nd8 RLT et B20Nd8 RLT (à l'interface échantillon/creuset) et les échantillons B14Nd10 RLT et B20Nd10 RLT (en cœur d'échantillon) pour analyser les zones les plus cristallisées. Celles-ci montrent des cristaux blancs de formes et de tailles variées (aiguilles, 200 nm, formes géométriques et dendrites, entre 20 et 50 nm) enrichis en Nd, Si, O d'après les analyses MEB/EDS.

L'analyse par microsonde électronique montre que les cristaux, présents dans les échantillons B14Nd8 RLT, B14Nd10 RLT et B20Nd10 RLT ont tous à peu près la même composition, confirmant qu'un seul type de phase cristallise dans l'échantillon (Tableau 28). L'analyse quantitative nous indique qu'ils sont composés de Nd, Si, B, O en majorité mais également d'une faible proportion de Ca (inférieure à 1% molaire) et que le rapport Nd/Si mesuré pour chaque échantillon est très proche de celui correspondant à une composition de cristaux de type Nd₃Si₂BO₁₀ (Nd/Si=1,5). En accord avec les résultats DRX, on peut donc faire l'hypothèse que la phase qui cristallise à forte teneur en Nd₂O₃ dans nos verres est une phase de type Nd₃Si₂BO₁₀.

Echantillon	Composition des cristaux (% molaires atomiques)								
	Nd	Si	B	Ca	Na	Al	O	B ₂ O ₃ /SiO ₂	Nd/Si
B14Nd8 RLT	16,37 (±0,02)	11,51 (±0,12)	5,97 (±0,64)	0,34 (±0,09)	0,09	0,06 (±0,13)	65,67	0,26	1,42
B14Nd10 RLT	15,57 (±0,02)	11,39 (±0,12)	5,29 (±0,64)	0,31 (±0,09)	0,08	0,08 (±0,13)	67,28	0,23	1,37
B20Nd10 RLT	16,59 (±0,02)	11,28 (±0,12)	6,57 (±0,64)	0,31 (±0,09)	0,06	0,06 (±0,13)	65,13	0,29	1,47
	<i>Matrice théorique (% molaires atomiques)</i>								
<i>B14Nd8</i>	<i>4,31</i>	<i>14,25</i>	<i>7,39</i>	<i>1,06</i>	<i>3,17</i>	<i>8,45</i>	<i>61,37</i>	<i>0,26</i>	<i>0,30</i>
<i>B14Nd10</i>	<i>5,35</i>	<i>13,84</i>	<i>7,18</i>	<i>1,02</i>	<i>3,07</i>	<i>8,20</i>	<i>61,33</i>	<i>0,26</i>	<i>0,39</i>
<i>B20Nd10</i>	<i>5,20</i>	<i>12,06</i>	<i>9,76</i>	<i>1,00</i>	<i>2,99</i>	<i>7,97</i>	<i>61,02</i>	<i>0,40</i>	<i>0,43</i>

Tableau 28. Compositions (en % atomiques) des cristaux observés pour les échantillons B14Nd8 RLT, B14Nd10 RLT et B20Nd10 RLT déterminées par microsonde électronique. La composition théorique (en % atomiques) est donnée à titre de comparaison pour chacun des échantillons.

Echantillon	Composition de la matrice (% molaires d'oxydes)							
		Nd ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃ /SiO ₂
B14Nd8 RLT	Matrice résiduelle	8,77	51,39	16,00	3,67	5,40	14,76	0,31
	Matrice théorique	8,00	52,85	13,71	3,91	5,87	15,66	0,26
B14Nd10 RLT	Matrice résiduelle	9,12	52,93	13,37	3,72	5,33	15,53	0,25
	Matrice théorique	10,00	51,70	13,41	3,83	5,74	15,32	0,26
B20Nd10 RLT	Matrice résiduelle	9,74	44,46	21,58	3,65	5,89	14,68	0,49
	Matrice théorique	10,00	46,34	18,77	3,83	5,74	15,32	0,40

Tableau 29. Compositions (en % molaires d'oxydes) de la matrice résiduelle des verres B14Nd8 RLT, B14Nd10 RLT et B20Nd10RLT déterminées par microsonde électronique.

D'autre part, on observe que le rapport [B₂O₃]/[SiO₂] mesuré dans les cristaux des échantillons B14Nd8 RLT et B14Nd10 RLT diffère légèrement d'un échantillon à l'autre, mais reste toujours proche de celui du verre parent (Tableau 28 et Tableau 29). Un profil de mesure réalisé par microsonde électronique dans l'échantillon B14Nd10 RLT a permis de suivre l'évolution de la concentration des différents éléments à la fois dans la matrice et dans un cristal (Figure 52 (a)). Les résultats montrent que le cristal est largement enrichi en Nd et

appauvri en Al, Ca, tandis que la teneur en Si reste globalement proche de celle de la matrice résiduelle (Figure 52 (b)). En parallèle, la matrice localisée à proximité des cristaux apparaît légèrement appauvrie en Nd.

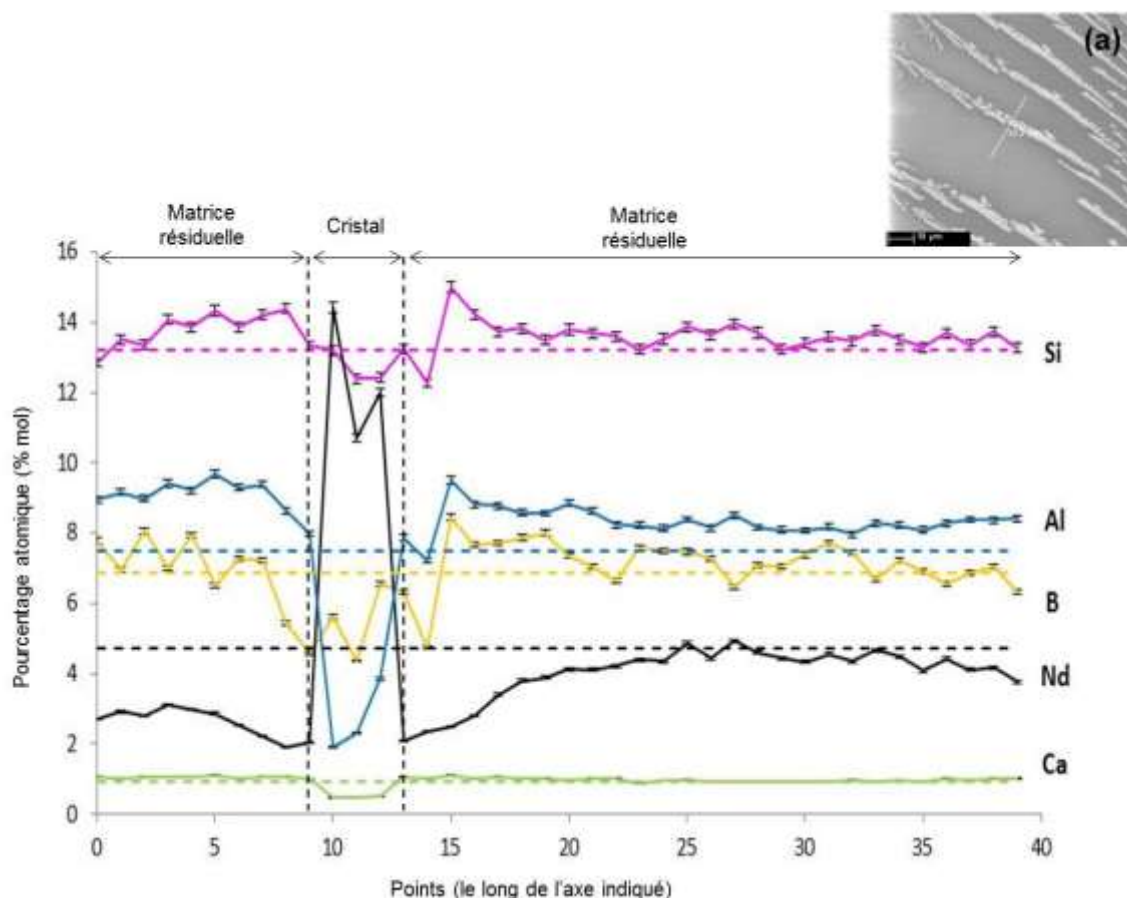
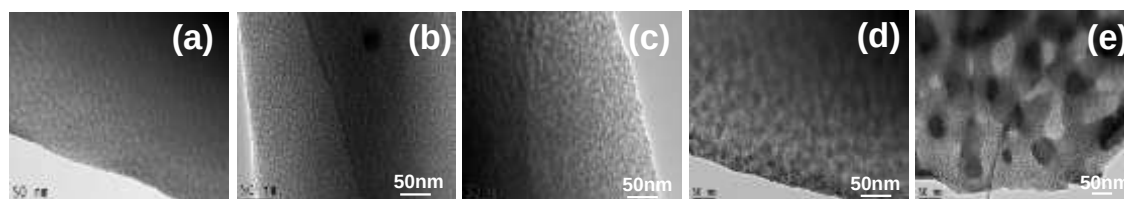


Figure 52. Profil de mesure réalisé par EMPA à la traversée d'un cristal au sein de l'échantillon B14Nd10 RLT. (a) Image MEB montrant la zone sondée (trait blanc) par le faisceau d'électron où les cristaux apparaissent en blanc et la matrice résiduelle en gris. (b) Pourcentages atomiques des éléments Si, Al, B, Nd et Ca en fonction de la localisation du pointé sur la zone sondée. En pointillé sont indiquées les teneurs moyennes de chacun des éléments dans la matrice résiduelle.

Les échantillons des séries B14Nd_x RLT et B20Nd_x RLT ($2,3 \leq x \leq 10$ % molaires Nd₂O₃) ont également été analysés au MET afin de vérifier leur homogénéité à l'échelle nanométrique et de déterminer l'origine de l'opalescence de la matrice des échantillons B20Nd8 RLT, B14Nd10 RLT et B20Nd10 RLT. Les images correspondantes sont présentées Figure 53.

A Série B14Ndx



B Série B20Ndx

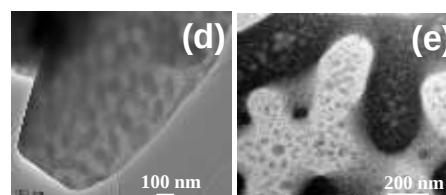


Figure 53. Images MET des verres des séries (A) B14Ndx RLT et (B) B20Ndx RLT pour des teneurs en Nd_2O_3 de (a) 2,3 (b) 4 (c) 6 (d) 8 et (e) 10 % molaires.

De 2,3 à 6 % molaires, la microstructure des échantillons est comparable à celle observée pour les verres correspondants coulés sur plaque, pour lesquels aucun phénomène de séparation de phase n'était observé à cette échelle. Les clichés MET confirment les domaines d'homogénéité déterminés d'après les observations MEB.

A 8 % molaires, en plus du phénomène de cristallisation observé à l'échelle microscopique, les images MET révèlent de la séparation de phase présente au sein des deux échantillons B14Nd8 RLT et B20Nd8 RLT entre une phase sombre et une phase plus claire (Figure 53). La taille des domaines augmente avec le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$: située aux alentours de 20 nm pour l'échantillon B14Nd8 RLT, elle apparaît de l'ordre de 80 nm pour l'échantillon B20Nd8 RLT.

A 10 % molaires, la zone opalescente située en surface de l'échantillon B14Nd10 RLT présente le même type de séparation de phase que celle observée pour l'échantillon B14Nd10 CP. La taille des domaines est plus importante après descente lente en température, de l'ordre de 30-50 nm contre 20 nm pour l'échantillon B14Nd10 CP mais reste trop faible pour permettre une analyse par microsonde.

La séparation de phase détectée dans l'échantillon B20Nd10 RLT présente quant à elle un aspect plus prononcé, constitué de domaines d'environ 330 nm au sein desquels apparaissent de plus petits domaines contrastés d'environ 20-50 nm. Ces résultats confirment l'augmentation de la tendance à la séparation de phase avec le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$, déjà observée à 8 % molaires de Nd_2O_3 . Un profil de mesure réalisé par STEM montre que les domaines plus sombres sont enrichis en néodyme. Le bore n'étant pas détecté par cette technique, une cartographie EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) de l'échantillon, a été réalisée. Cette technique permet d'établir une cartographie filtrée bore, que l'on compare à une image non filtrée pour déterminer la localisation du bore entre les différentes phases (voir Annexe 1, paragraphe II.5.b). Les résultats présentés Figure 54 mettent en évidence une concentration plus élevée du bore au sein des domaines sombres

comparés aux domaines clairs. Ainsi, les domaines sombres apparaissent enrichis en Nd, B, tandis que les domaines plus clairs sont enrichis en Si. Toutefois, notons qu'il ne s'agit que d'un enrichissement relatif, les deux phases de contraste différent étant chacune constituée de l'ensemble des éléments présents dans la composition du verre.

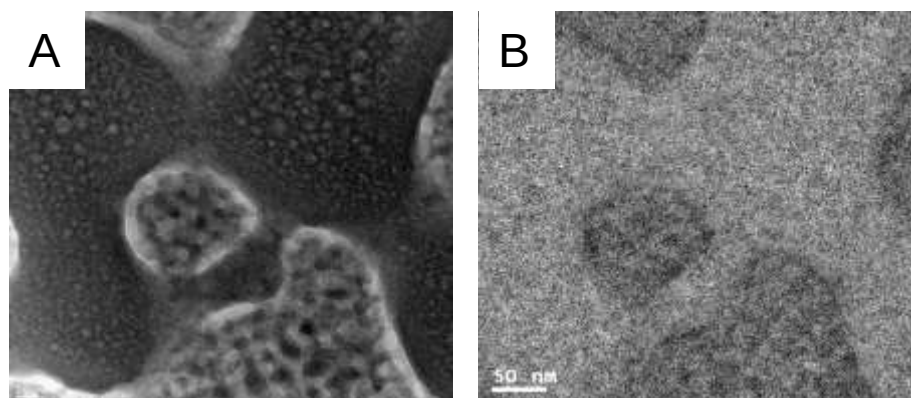


Figure 54. Cartographies EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) du verre B20Nd10 RLT (A) image non filtrée et (B) filtrée au seuil K du bore (188 eV).

III.2.b.1 Traitement thermique de 30h à la température de cristallisation

Dans le but de forcer la cristallisation, l'échantillon B14Nd10 a été traité pendant 30h à 875°C, température qui correspond à la température de cristallisation déterminée par DSC. De la même manière, nous avons chauffé le verre B14Nd8 30h à 930°C, qui correspond à sa température de cristallisation. Dans la suite, les échantillons B14Nd8 et B14Nd10 ayant subi ce traitement thermique sont notés B14Nd8 TT et B14Nd10 TT respectivement.

A l'issue du traitement thermique, les deux échantillons apparaissent massivement cristallisés. Les diffractogrammes de rayons X correspondants sont présentés Figure 55.

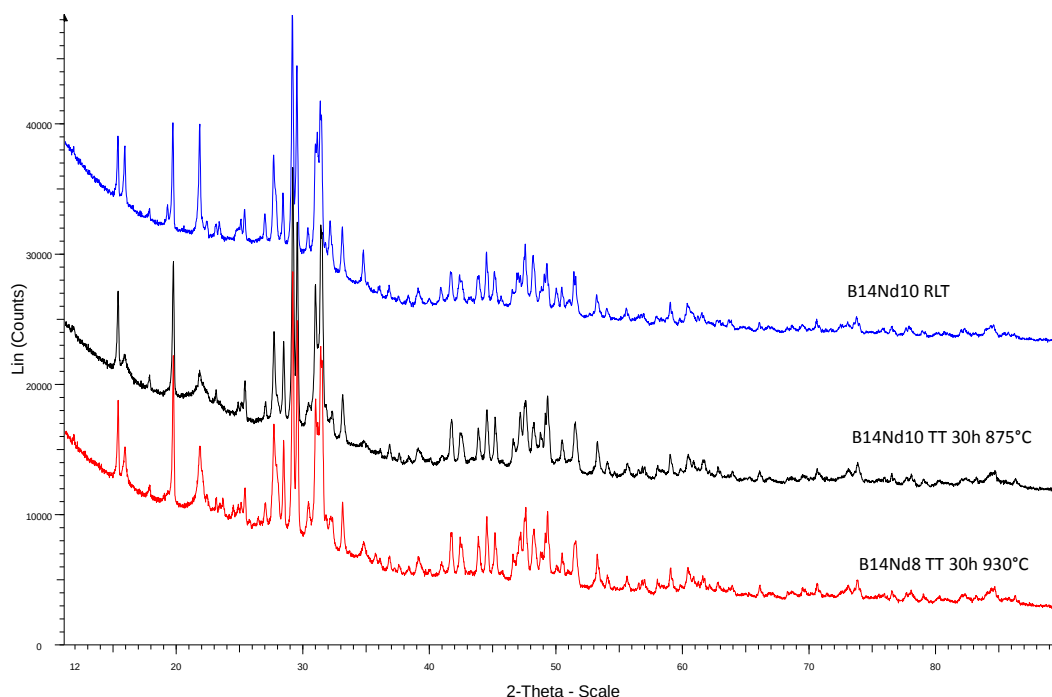


Figure 55. Diffractogrammes de rayons X des échantillons traités thermiquement B14Nd8 TT (30h-930°C) et B14Nd10 TT (30h-875°C).

Après traitement thermique, on retrouve la présence de la phase de type $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ au sein des deux échantillons B14Nd8 TT et B14Nd10 TT. Ainsi, les pics de cristallisation relevés sur les thermogrammes DSC des verres B14Nd8 et B14Nd10 correspondent à la cristallisation de la phase de type « $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ ». Notons que bien que la température de cristallisation ne soit pas la même en fonction de la composition du verre, la structure cristalline est similaire dans les deux échantillons. On peut remarquer qu'ils présentent tous deux dans leur composition théorique un rapport $\text{Si/B} = 1,93$ comparable à celui de la phase qui cristallise ($\text{Si/B} = 2$). L'écart de température de cristallisation observé entre les deux échantillons peut s'expliquer par la non stœchiométrie de la phase de type « $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ ».

Les clichés MEB sont également présentés Figure 56.

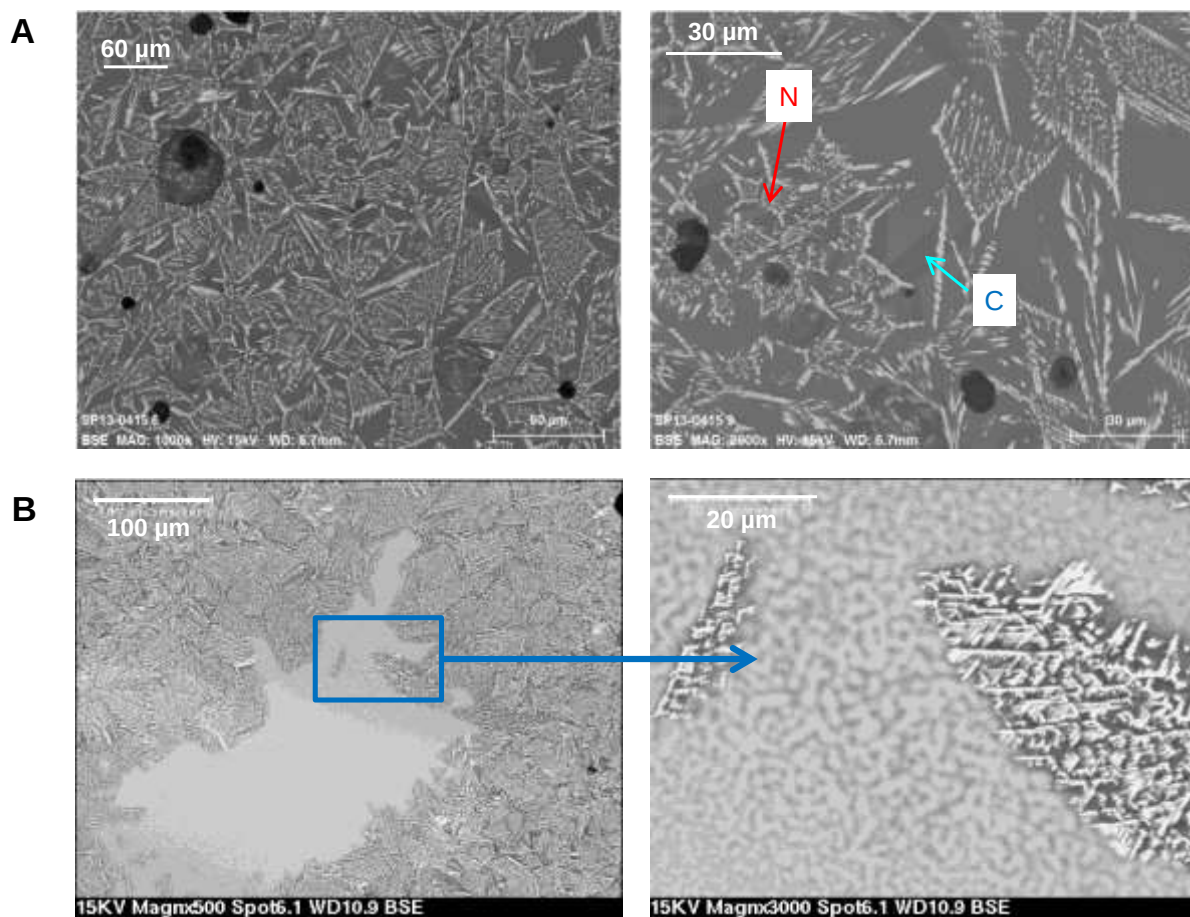


Figure 56. Clichés MEB obtenus en électrons rétrodiffusés des échantillons (A) B14Nd8 TT et (B) B14Nd10 TT. N : phase de type $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ prédominante, C : phase inconnue.

On observe une forte cristallisation dans les deux échantillons avec des cristaux clairs et de forme dendritique. Ces cristaux apparaissent plus fins que pour les verres B14Nd8 RLT et B14Nd10 RLT, rendant leur analyse par EDXS imprécise. Qualitativement, ces analyses montrent néanmoins que pour les deux échantillons, tous les cristaux blancs disséminés dans la matrice sont enrichis en Nd, Si, O attribués à la phase cristalline détectée en DRX (le bore n'étant pas détecté par MEB/EDS).

Pour le verre B14Nd8 TT, on remarque également la présence dans tout l'échantillon d'une seconde phase cristalline, apparaissant plus sombre que la matrice résiduelle en mode électrons rétrodiffusés (nommée C sur la Figure 56), localisée à proximité des cristaux blancs et enrichie en Al, Si, O d'après les analyses EDX réalisées (Tableau 30). Notons que ce résultat est surprenant, car c'est la première fois qu'une phase cristalline autre que celle de type « $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ » est détectée dans un verre à forte teneur en Nd_2O_3 . Aucun pic de diffraction correspondant à la phase C n'a cependant été observé sur le diffractogramme de rayons X, rendant son identification difficile.

B14Nd8 TT (30h - 930°C)	Si	Al	Na	Ca	Nd	O	Al/Si
Phase C	17,0	12,6	3,3	3,2	1,1	59,4	0,7

Tableau 30. Composition des cristaux de la phase C (en % molaire élémentaire) déterminée par EDX (moyenne sur 5 pointés).

Pour obtenir des éléments de compréhension supplémentaire sur la cristallisation de cette phase, la matrice résiduelle a également été analysée. Les résultats montrent que sa composition est très différente de la composition théorique du verre parent, largement appauvrie en Nd_2O_3 et enrichie en SiO_2 , Al_2O_3 (Tableau 31).

A ces teneurs en Nd_2O_3 (~ 4% mol.), Al_2O_3 (~ 19 % mol.) et SiO_2 (~ 54 % mol.), la cristallisation de mullite a déjà été remarquée au sein de verres présentant un rapport R_p plus faible ($R_p=0,30$) non présentés dans ce manuscrit. Toutefois, les stœchiométries respectives du silicium et de l'aluminium ne correspondant pas à celles habituellement rencontrées dans nos phases mullite.

B14Nd8TT (30h-930 °C)	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	Nd_2O_3
Matrice résiduelle	54,3	12,5	6,3	19,1	3,3	4,5
Matrice théorique	52,9	13,7	5,9	15,7	3,9	8,0

Tableau 31. Composition (en % molaire d'oxydes) de la matrice résiduelle de l'échantillon B14Nd8 TT déterminée par EDX (moyenne sur 3 pointés). La composition de la matrice théorique B14Nd8 est indiquée pour comparaison.

Concernant l'échantillon B14Nd10 TT, il est intéressant de souligner le fait que la microstructure du verre résiduel est totalement différente du verre B14Nd8 TT, avec la présence de larges zones encore vitreuses, à proximité des cristaux, au sein desquelles une forte séparation de phase de type spinodale a lieu. La matrice résiduelle globale a également été analysée par EDX (les pointés réalisés permettent de sonder à la fois la phase sombre et la phase claire, les tailles de domaine étant plus petites que la taille de sonde EDX) et montre une composition très proche de celle de la matrice théorique contrairement à l'échantillon B14Nd8 TT (Tableau 32).

B14Nd10 TT (30h-875 °C)	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Nd ₂ O ₃
Matrice résiduelle	52,7	13,7	4,3	16,2	2,3	10,7
Matrice théorique	51,7	13,4	5,7	15,3	3,8	10,0

Tableau 32. Composition de la matrice résiduelle globale de l'échantillon B14Nd10 TT (en % molaire d'oxydes) déterminée par EDX (moyenne sur 3 pointés). La composition théorique du verre B14Nd10 est indiquée pour comparaison.

III.2.b.2 Discussion de l'influence de la teneur en Nd₂O₃ sur la tendance à la dévitrification des verres des séries B14Ndx et B20Ndx

Le Tableau 33 regroupe les résultats obtenus par DRX, MEB et MET concernant la tendance à la cristallisation et la séparation de phase pour chaque échantillon des séries B14Ndx RLT et B20Ndx RLT.

x	0	2.3	4	6	8	10
B14Ndx RLT	M (+++)	M (ε)	-	-	N (+) P (20 nm)	N (+++) P (80nm)
B20Ndx RLT	M (+++)	-	-	-	N (+) P(80 nm)	N (+++) P (330 nm+ 20-50 nm)

Tableau 33. Evolution de la tendance à la cristallisation et à la séparation de phase après descente en température (1°C/min) des verres des séries B14Ndx et B20Ndx. Les structures cristallines identifiées sont désignées par M (mullite) et N (borosilicate de néodyme de type «Nd₃Si₂BO₁₀ »), et la séparation de phase par P, pour laquelle les tailles de domaines sont indiquées entre parenthèses. L'intensité de la cristallisation a été évaluée qualitativement. - : homogène, ε : faible cristallisation invisible en DRX mais visible au MEB, + : faible cristallisation visible en DRX, +++ : forte cristallisation présente dans tout l'échantillon.

D'après l'ensemble des résultats, les verres apparaissent homogènes pour des teneurs en néodyme comprises entre 4 et 6 % molaires pour un rapport [B₂O₃]/[SiO₂]=0,26 et entre 2,3 et 6 % molaires Nd₂O₃ pour un rapport B₂O₃/SiO₂=0,40. Ces résultats mettent en évidence le large domaine d'homogénéité des verres peralumineux, vis-à-vis de l'incorporation de teneurs croissantes en terres rares. On remarque que ces domaines d'homogénéité apparaissent plus étendus, que ceux obtenus pour des verres peralcalins du système SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O-CaO-ZrO₂-Nd₂O₃ ayant subi une descente en température similaire, et pour lesquels la cristallisation d'apatite était détectée à partir de 3,56 % molaires Nd₂O₃ introduit [2,14].

En dehors de ces domaines d'homogénéité, on observe la cristallisation d'une phase aluminoborosilicatée de type mullite en absence de terres rares. Nous avons vu qu'une faible

teneur en terres rares (2,3 % molaires) permettait, sinon d'empêcher, au moins de diminuer la cristallisation de cette phase, comme cela avait déjà été remarqué par Li et al lors de leur étude de solubilité des terres rares au sein de verres peralumineux trempés [7]. Dans nos verres, la teneur en aluminium et en terres rares semble donc jouer un rôle déterminant dans l'incorporation de terres rares au sein du réseau. Egalement, le fait d'augmenter le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ pour de faibles teneurs en terres rares permet de s'affranchir de la cristallisation de mullite.

A fortes teneurs en terres rares (≥ 8 % molaires Nd_2O_3), des phénomènes de séparation de phase et de cristallisation sont observés. La phase cristalline détectée est du type $Nd_3Si_2BO_{10}$. Il est d'ailleurs très intéressant de remarquer que contrairement à ce qui est habituellement observé pour les verres peralcalins après refroidissement en température [2], ou pour des verres peralumineux d'un système proche après coulée sur plaque [7], aucune formation d'apatite n'est détectée dans notre système après descente contrôlée en température à $1^\circ C/min$. Par ailleurs, la séparation de phase observée présente des domaines enrichis en Si et d'autres enrichis en Nd, B, ce qui n'est pas sans rappeler les observations de Li et al. concernant des verres peralumineux d'un système proche [7]. Cette séparation de phase apparaît également plus marquée pour le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ le plus élevé.

Le fait que les verres B14Nd10 RLT et B20Nd10 RLT soient démixés d'une part et cristallisés d'autre part soulève des interrogations sur les mécanismes ayant lieu dans ces verres : phénomènes liés, successifs comme observé dans des verres aluminoborosilicatés peralcalins riches en molybdène [15,16] ou bien phénomènes en compétition ?

Les analyses réalisées en microsonde électronique montrent que la composition des cristaux est différente de celles des phases démixées. Il semble donc que cristallisation et démixtion soient deux phénomènes indépendants qui se produisent simultanément au sein du réseau vitreux à partir de 8 % molaires Nd_2O_3 et dont les proportions respectives dépendent de la vitesse du refroidissement en température.

Pour tenter d'apporter des éléments de compréhension sur ces deux mécanismes de cristallisation et séparation de phase intervenant à fortes teneurs en terres rares, des essais ont été réalisés sur le verre B14Nd10.

III.2.c. Apport à la compréhension du comportement en dévitrification du verre B14Nd10

Sachant que le verre B14Nd10 CP s'est révélé démixé après simple trempe, une première étude a eu pour objectif de déterminer l'état de la fonte, à savoir si la fonte est homogène et que la séparation de phase intervient lorsque la température est inférieure à la température d'élaboration, ou bien si la séparation de phase est déjà présente au sein du bain fondu.

Une seconde étude a ensuite consisté à tester différentes vitesses de refroidissement pour évaluer l'influence de ce paramètre sur la microstructure des verres refroidis en température et estimer les cinétiques de séparation de phase et de cristallisation au sein de ces verres.

Enfin, une troisième étude a consisté, au cours d'un refroidissement à 1°C/min, à tremper le mélange à différentes températures par sortie à chaud d'une faible quantité de verre. Le but est d'estimer les températures de début de séparation de phase et de début de cristallisation au cours du refroidissement du verre à 1°C/min.

III.2.c.1 Etude de l'homogénéité du bain fondu

Pour mieux appréhender l'état du bain fondu, un test de coulée de verre au marteau pilon a été réalisé, de manière à augmenter la vitesse de trempe par rapport à une simple coulée sur plaque. L'échantillon B14Nd10 CP/MP ainsi obtenu apparaît macroscopiquement homogène et translucide comme son équivalent coulé sur plaque. La Figure 57 montre les clichés MET de ce verre, comparés à celui de l'échantillon B14Nd10 CP.

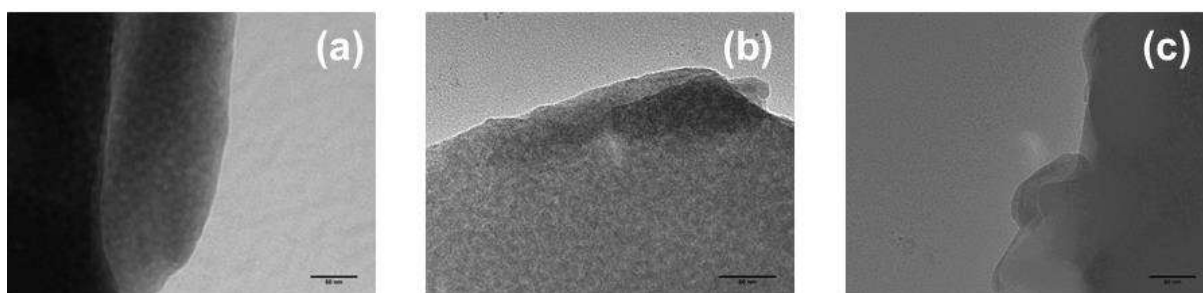


Figure 57. Clichés MET correspondant aux verres (a) B14Nd10 CP et (b)-(c) B14Nd10 CP/MP.

Il apparaît que le verre B14Nd10 CP/MP est globalement homogène (Figure 57 (c)) avec quelques zones qui présentent une séparation de phase similaire à celle observée pour le verre B14Nd10 CP trempé plus lentement (Figure 57 (a) et (b)). Pour ces zones, la vitesse de trempe au marteau pilon a probablement été plus faible, du fait de l'inhomogénéité de la trempe au marteau pilon pour de grande quantité de matière (cf Annexe 1, paragraphe I.) Sur ces considérations, il peut être proposé que la fonte soit homogène, avec une température de séparation de phase inférieure à la température d'élaboration et une cinétique de démixtion très rapide. Pour s'affranchir de toute séparation de phase, il serait nécessaire d'avoir un système de trempe plus rapide qu'une trempe par coulée sur plaque.

III.2.c.2 Etude de la cinétique de cristallisation et de séparation de phase

Trois vitesses de refroidissement à partir de l'état fondu à 1350°C ont été comparées pour des masses d'échantillon B14Nd10 de 10 g : 10°C/min, 1°C/min et 0,5°C/min (verres B14Nd10 RLT-10, B14Nd10 RLT-1 et B14Nd10 RLT-0,5). Les tests ont été réalisés en four à moufle dans des creusets en platine-or de contenance 10 g (cf Annexe 1 paragraphe I.)

Macroscopiquement, il apparaît que l'échantillon B14Nd10 RLT-10 ayant été refroidi le plus rapidement (10°C/min) est complètement opalescent, hormis à l'interface échantillon/creuset où quelques cristaux sont observés (Figure 58 (a)). En revanche, les verres B14Nd10 RLT-1 et B14Nd10 RLT-0,5 apparaissent complètement cristallisés (Figure 58 (b) et (c)). Par rapport au verre B14Nd10 RLT refroidi à 1°C/min sur 50g, l'utilisation ici d'un creuset de section carrée et de plus petite contenance pour le test de descente en température à 1°C/min augmente la surface de contact du verre avec les parois du creuset. La cristallisation étant hétérogène, ceci explique que pour une même vitesse de descente en température, l'échantillon final B14Nd10 RLT-1 soit massivement cristallisé.



Figure 58. Observations macroscopiques des échantillons (a) B14Nd10 RLT-10, (b) B14Nd10 RLT-1 et (c) B14Nd10 RLT-0,5 ayant subi une descente en température de 10°C/min, 6°C/min, 1°C/min, et 0,5 °C/min respectivement.

Les diffractogrammes des rayons X des différents échantillons sont présentés Figure 59.

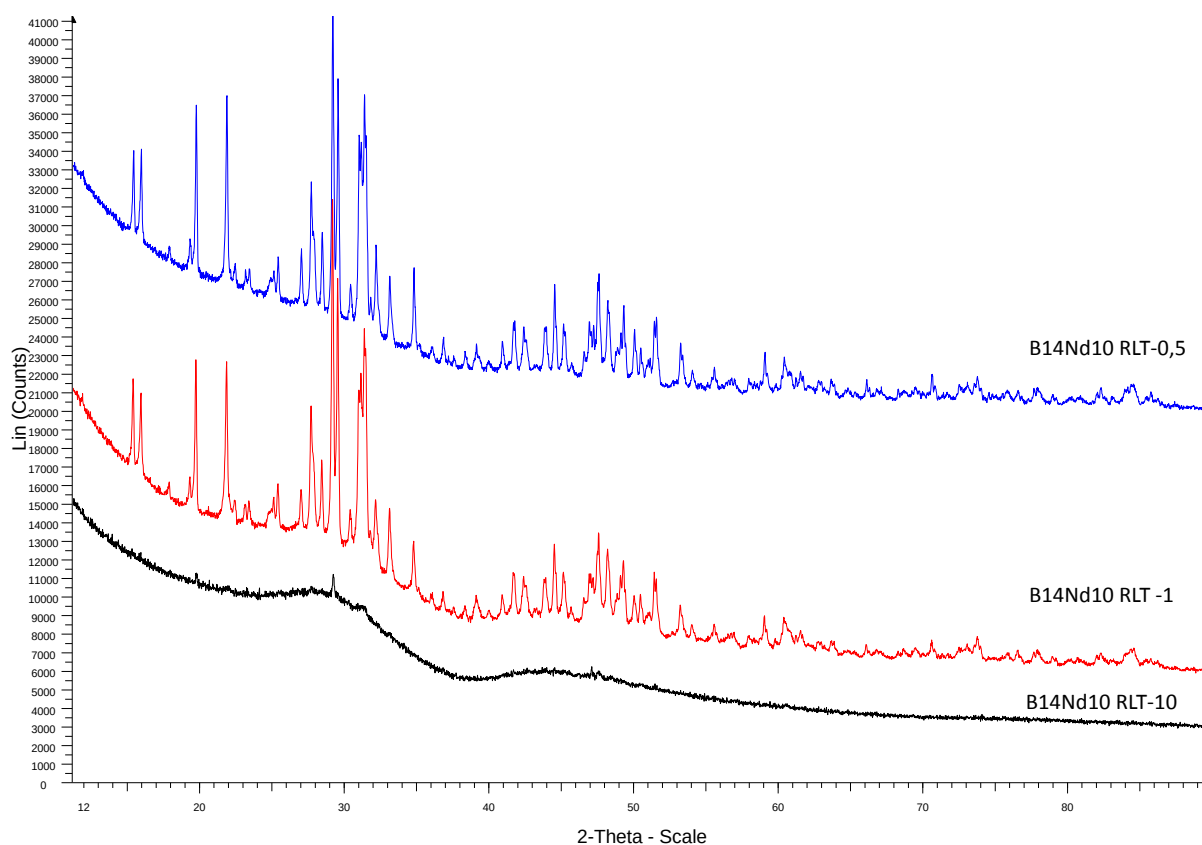


Figure 59. Diffractogrammes de rayons X des échantillons B14Nd10 RLT-10, B14Nd10 RLT-1 et B14Nd10 RLT-0,5, respectivement refroidis à 10, 1 et 0,5 °C/min.

L'échantillon B14Nd10 RLT-10 apparaît très peu cristallisé, avec la seule présence d'un pic de cristallisation de faible intensité à 29,2°(2 θ). Ce pic correspond au pic principal de la phase cristalline de type Nd₃Si₂BO₁₀ observée lors de l'étude précédente pour l'échantillon B14Nd10 RLT. On retrouve également cette phase cristalline sur les diffractogrammes des échantillons B14Nd10 RLT-1 et B14Nd10 RLT-0,5, avec beaucoup plus d'intensité.

Ces cristaux de formes dendritiques principalement, ressemblent fortement aux cristaux observés au MEB pour l'échantillon B14Nd10 RLT (Figure 60). Ainsi, quelle que soit la vitesse de refroidissement de l'échantillon, la même phase cristallise au sein des échantillons.

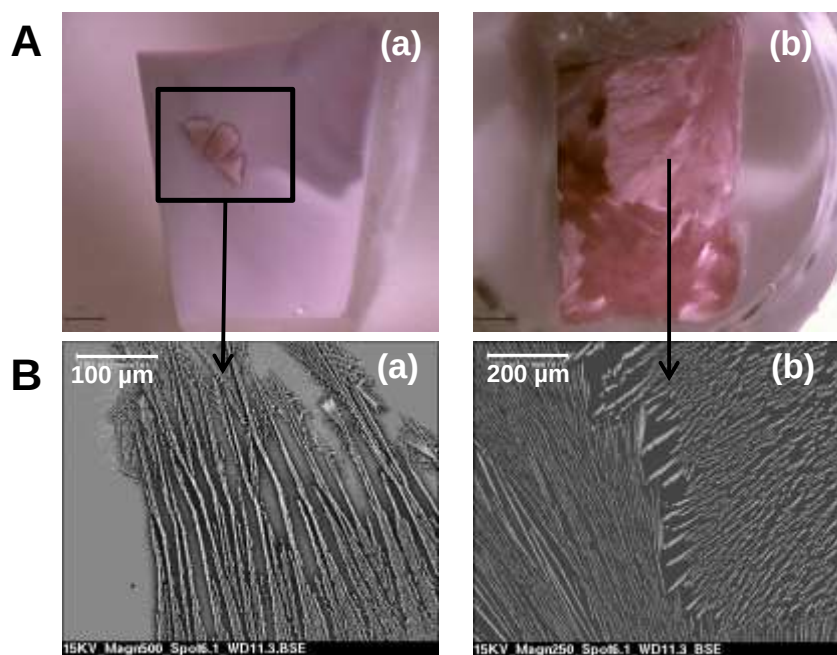


Figure 60. (A) Observations au microscope optique et (B) Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des échantillons (a) B14Nd10 RLT-10 et (b) B14Nd10 RLT-0,5.

Par ailleurs, l'échantillon B14Nd10 RLT-10, présentant surtout une forte séparation de phase, a également été analysé par STEM afin de déterminer l'origine de l'opalescence observée dans l'ensemble de l'échantillon. Les images révèlent la présence d'une séparation de phase entre une phase sombre et une phase claire similaire à celle observée pour l'échantillon B14Nd10 RLT lors de l'étude précédente (1°C/min). Cette séparation de phase apparaît plus prononcée après un refroidissement de 10°C/min avec une taille de domaine d'environ 80 nm en moyenne (contre 50 nm pour l'échantillon B14Nd10 RLT) mais également plus prononcée qu'après une trempe coulée sur plaque. Il semblerait y avoir un domaine de vitesse de refroidissement favorable à la démixtion.

Un profil de composition a pu être réalisé par STEM à la traversée des deux types de domaines grâce à leur taille importante (Figure 61).

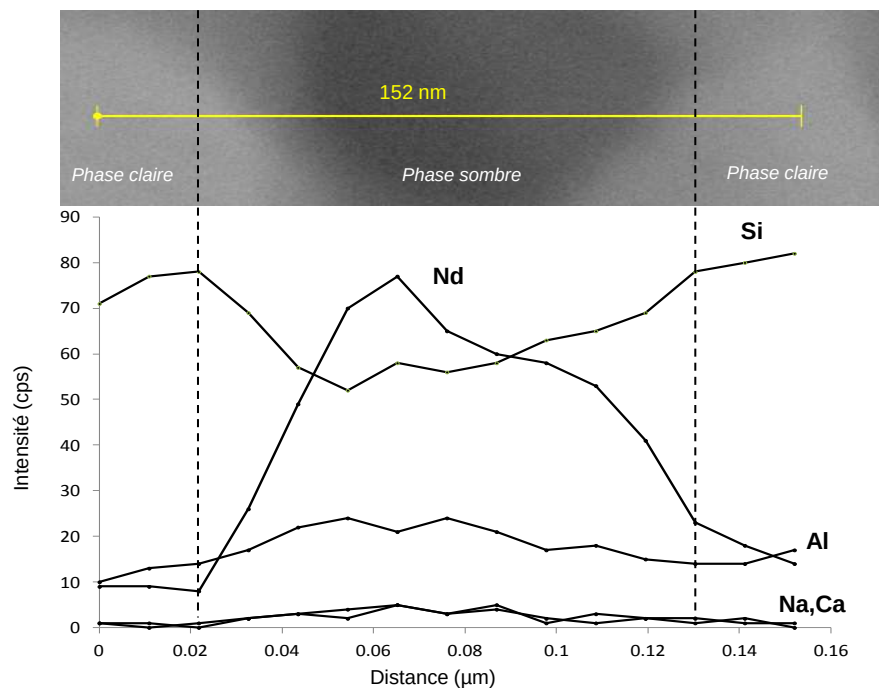


Figure 61. Profils de mesure réalisés par STEM permettant de suivre l'évolution des concentrations en Nd, Si, Al, Na, Ca au travers des domaines clairs et sombres le long de la ligne jaune.

Les teneurs en Nd et Si sont les plus affectées. Les rapports Nd/Si ont pu être estimés pour chaque type de domaine et comparés au rapport Nd/Si initial (composition théorique B14Nd10) (Tableau 34).

	Phase	Nd/Si
B14Nd10 RLT-10	phase claire (80 nm)	0,07
	phase sombre (80 nm)	0,51
Composition théorique B14Nd10		0,39

Tableau 34. Rapports Nd/Si (en % molaires) analysés par STEM pour les domaines clairs et sombres de l'échantillon B14Nd10 RLT-10.

Ces résultats montrent que les domaines sombres sont enrichis en Nd et/ou appauvris en Si par rapport à la phase claire. Notons qu'aucune analyse MET n'a été réalisée pour les échantillons B14Nd10 RLT-1 et B14Nd10 RLT-0,5, qui apparaissent à l'œil nu très cristallisés, mais pour lesquels il n'est pas exclu qu'une séparation de phase ait également lieu au sein de la matrice résiduelle entre les cristaux.

Ainsi, la cinétique de la séparation de phase observée à la fois pour les échantillons B14Nd10 CP et RLT est beaucoup plus rapide que la cinétique de cristallisation de l'unique phase de

type « $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ », et pour cette dernière, il aura fallu appliquer à l'échantillon des vitesses de refroidissement inférieures ou égale à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour la mettre en évidence.

III.2.c.3 Etude des températures de séparation de phase et de cristallisation au cours d'un refroidissement en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$

Pour approfondir notre compréhension sur les températures de début de séparation de phase et de début de cristallisation au cours d'un refroidissement à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ de l'échantillon B14Nd10, nous avons fait subir à six échantillons de 8 g une descente en température contrôlée à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ à partir de l'état fondu à 1350°C suivie d'une trempe à $T = 1300, 1250, 1200, 1150, 1100, 1000, 950, 875$ et 800°C . Les échantillons, placés dans des petits creusets en Pt/Au ont été sortis à chaud. Il est important de noter qu'au vu de la forte viscosité des verres à ces températures, il n'a pas pu être envisageable de couler les échantillons. Pour accélérer toutefois la vitesse de trempe des creusets et figer au mieux l'état du réseau vitreux à la température considérée, le fond des creusets a été plongé dans un bain de glace.

Macroscopiquement, les échantillons apparaissent homogènes et translucides jusqu'à une température de 1200°C . En dessous, à 1150°C , des cristaux apparaissent en bord de creuset, tandis qu'à partir de 1000°C , les échantillons apparaissent totalement cristallisés.

Les échantillons ont été analysés par DRX afin de déterminer la température à partir de laquelle la cristallisation est détectable dans le verre B14Nd10 (Figure 62).

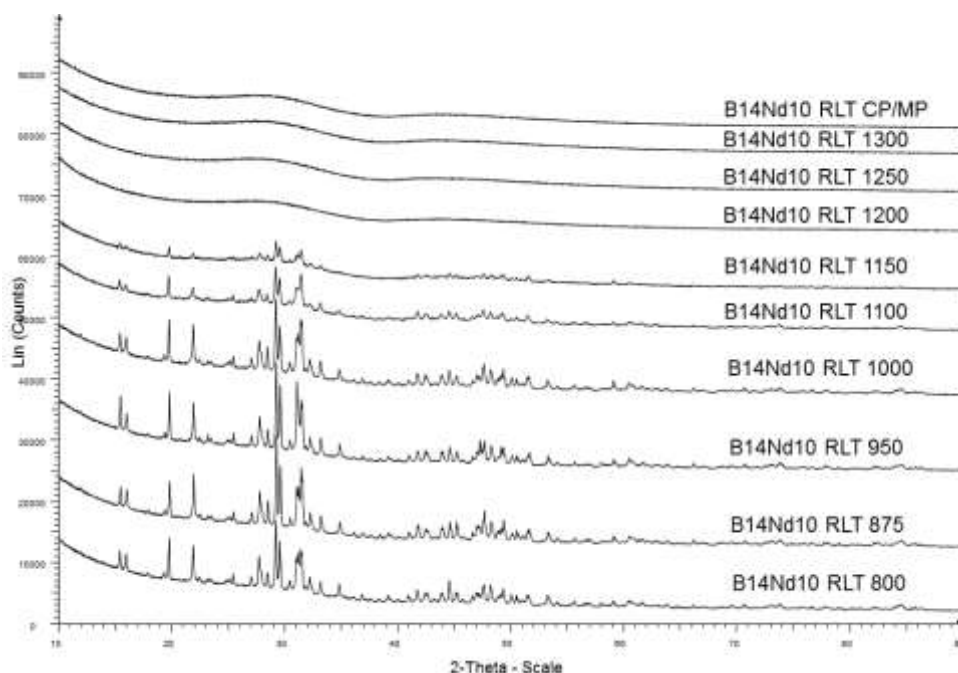


Figure 62. Diffractogrammes de rayons X des échantillons B14Nd10 refroidis à $1^\circ\text{C}/\text{min}$ et trempés à $T = 1300, 1250, 1200, 1150, 1100, 1000, 950, 875$ et 800°C . Le diffractogramme du verre B14Nd10 CP/MP coulé au marteau pilon est également indiqué.

Les échantillons apparaissent amorphes jusqu'à 1200°C inclus après une descente en température à 1°C/min, en accord avec les observations macroscopiques. En revanche, à partir de 1150°C, la cristallisation de la phase de type $\text{Nd}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ apparaît. L'intensité du pic principal augmente avec la diminution de la température de sortie à chaud et atteint un maximum à $T=950^\circ\text{C}$ et $T=875^\circ\text{C}$ avant de diminuer. Cette gamme de température est en accord avec la température de cristallisation $T_c=875^\circ\text{C}$ déterminée par DSC pour ce verre.

D'autre part, les échantillons apparaissant homogènes ($T_{\text{trempe}} = [1300-1200^\circ\text{C}]$), ainsi que l'échantillon B14Nd10 RLT 1150 (partie homogène) ont été analysés au MET, dans la recherche d'une éventuelle séparation de phase au sein de la partie vitreuse. Les résultats sont comparés aux clichés des verres B14Nd10 CP (Figure 63).

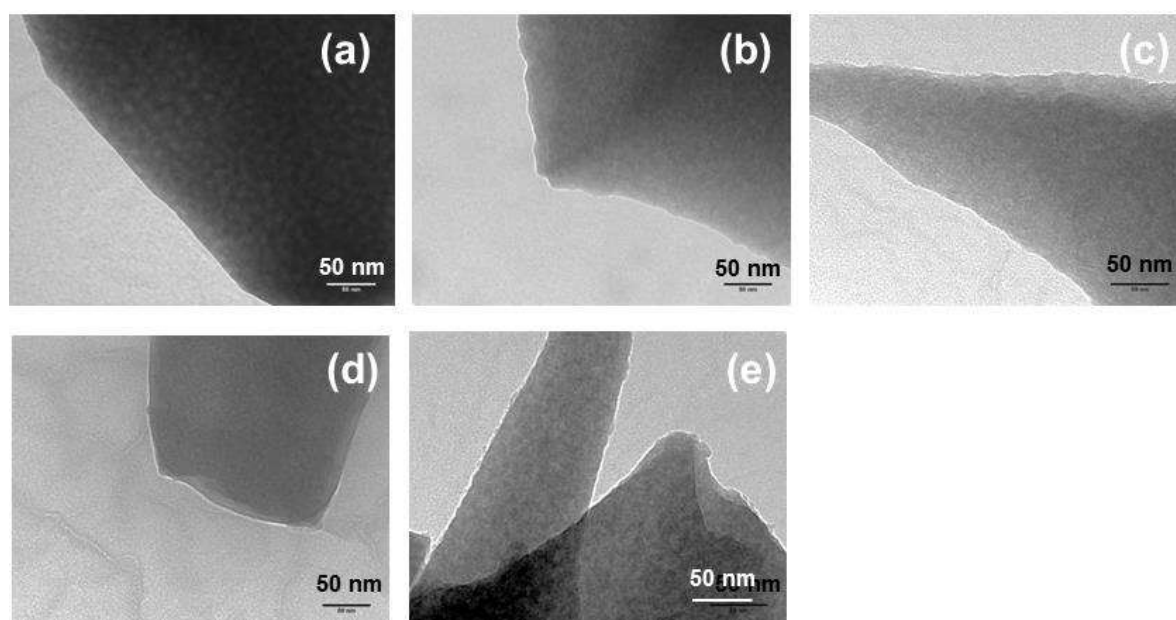


Figure 63. Images MET correspondant aux échantillons (a) B14Nd10 CP (b) B14Nd10 RLT 1300 (c) B14Nd10 RLT 1250 (d) B14Nd10 RLT 1200 (e) B14Nd10 RLT 1150

A l'échelle de 50 nm, des zones séparées sont présentes pour tous les échantillons, d'aspect similaire à la séparation de phase observée pour le verre B14Nd10 CP avec des tailles de domaine du même ordre de grandeur, mais qui varient selon la zone observée (entre 5 et 20 nm) (Figure 63 (d)-(e)). Pour les échantillons cristallisés ayant été trempés à des températures inférieures à 1150 °C, la matrice résiduelle entre les cristaux n'a pas été sondée, et un phénomène de séparation de phase n'est pas à exclure.

A cette vitesse de refroidissement (1°C/min), un phénomène de séparation de phase apparaît pour l'état figé dès 1300°C. Sachant que la fonte semble homogène à 1350°C, la question de son homogénéité se pose pour des températures inférieures. Au vu de la faible vitesse de

refroidissement ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), il est fort probable que la séparation de phase se produise très rapidement en dessous de 1350°C . D'autre part, ces résultats montrent que la température de cristallisation intervient dans un intervalle compris entre 1150 et 1200°C au cours d'un refroidissement lent à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les domaines de température pour lesquels les phénomènes de séparation de phase et de cristallisation ont été observés au cours d'un refroidissement en température à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (sur la base des observations DRX et MET) sont récapitulés Figure 64.

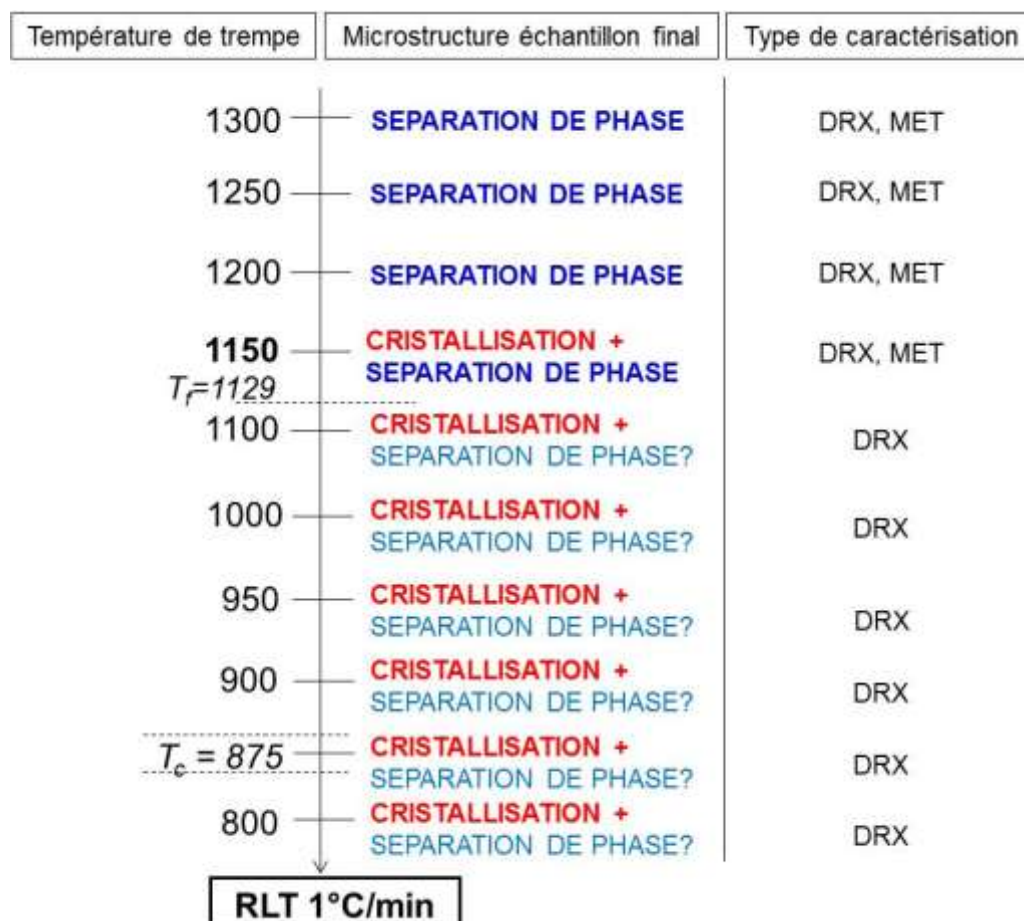


Figure 64. Schéma récapitulatif des domaines de température pour lesquels des phénomènes de séparation de phase et/ou cristallisation ont été observés (DRX, MET) au cours d'un refroidissement en température de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. T_f : température de fusion et T_c : température de cristallisation déterminées par DSC.

III.2.c.4 Conclusion de l'étude de la tendance à la cristallisation et à la séparation de phase du verre B14Nd10

Cette étude a permis de montrer qu'au sein du verre B14Nd10, la séparation de phase présente une cinétique d'apparition très rapide et qu'elle est déjà observée pour des vitesses

estimées à environ 1000°C/min (coulée sur plaque). Les résultats montrent que la fonte semble homogène et que la séparation de phase intervient très rapidement au refroidissement, déjà présente à 1300°C au sein d'un verre subissant un refroidissement lent à 1°C/min. La cinétique de cristallisation est en revanche beaucoup plus lente et la présence de cristaux est détectée lors de traitements de descente en température réalisés à des vitesses inférieures ou égales à 10°C/min. Dans tous les cas, l'unique phase qui cristallise est la phase de type $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$, dont la température de début de cristallisation a été estimée entre 1150 et 1200°C au cours d'un refroidissement en température à 1°C/min.

III.3. Etude des verres au lanthane des séries B14Lax et B20Lax après refroidissement à 1°C/min

III.3.a. Observations macroscopiques et caractérisations microstructurales

Afin de comparer la tendance à la cristallisation et à la séparation de phase des verres au néodyme et au lanthane, les verres de la série B14Lax et B20Lax contenant 2,3, 4 et 10 % molaires La_2O_3 ont également été soumis à une descente en température à 1°C/min (Figure 65).

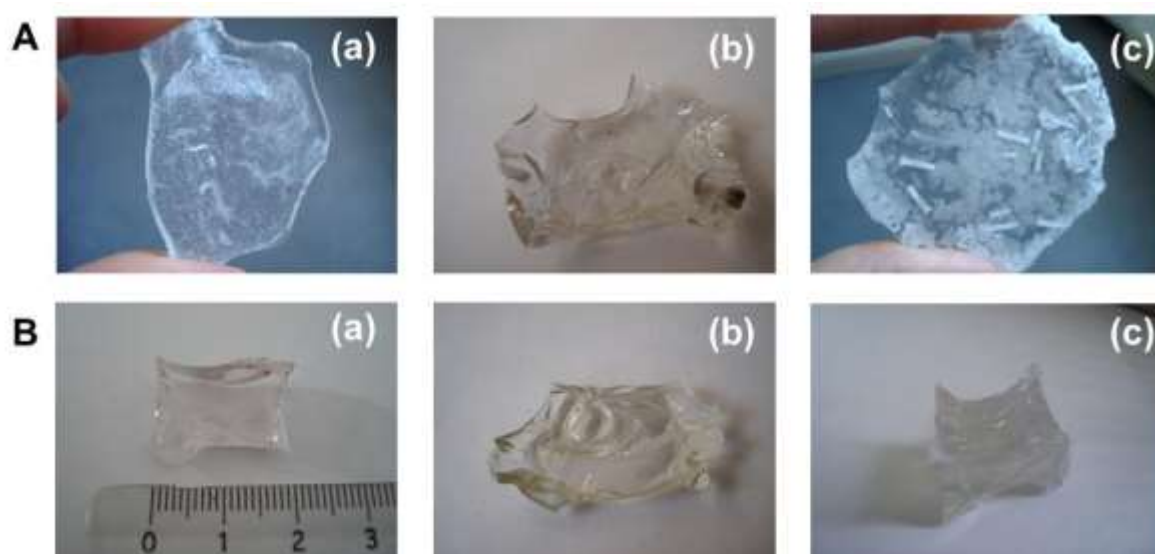


Figure 65. Observations macroscopiques des verres refroidis à 1°C/min des séries (A) B14Lax et (B) B20Lax pour des teneurs en La_2O_3 de (a) 2,3 (b) 4 (c) 10% molaires.

La comparaison des échantillons des séries B14Ndx/B20Ndx RLT (Figure 49) et B14Lax/B20Lax RLT (Figure 65) montre les mêmes évolutions entre les verres au néodyme et au lanthane jusqu'à 4 % molaires. En revanche, à 10 % molaires La_2O_3 , la tendance à la cristallisation et à l'opalescence au sein des échantillons B14La10 RLT et B20La10 RLT est

nettement diminuée. En effet, le verre B14La10 RLT présente quelques cristaux à l'interface verre/creuset, en moindre proportion par rapport à son équivalent au néodyme et on ne remarque aucune zone opalescente pour cet échantillon. Le verre B20La10 RLT apparaît translucide et seule une légère iridescence est observée, ainsi que quelques très rares cristaux localisés à l'interface verre/creuset.

Les diffractogrammes des rayons X correspondants montrent la cristallisation d'une phase de structure très proche de celle observée pour le verre B14Nd10 RLT, indiquée également sur la Figure 66, et qui peut être attribuée à une phase de type $TR_3Si_2BO_{10}$ avec $TR=La$. La comparaison des diffractogrammes de rayons X confirment la tendance moins prononcée à la cristallisation. Cette phase n'apparaît plus pour le verre B20La10 RLT, confirmant la très faible tendance à la cristallisation des verres au lanthane contenant 10 % molaires (Figure 67) par comparaison aux verres au néodyme (Figure 50).

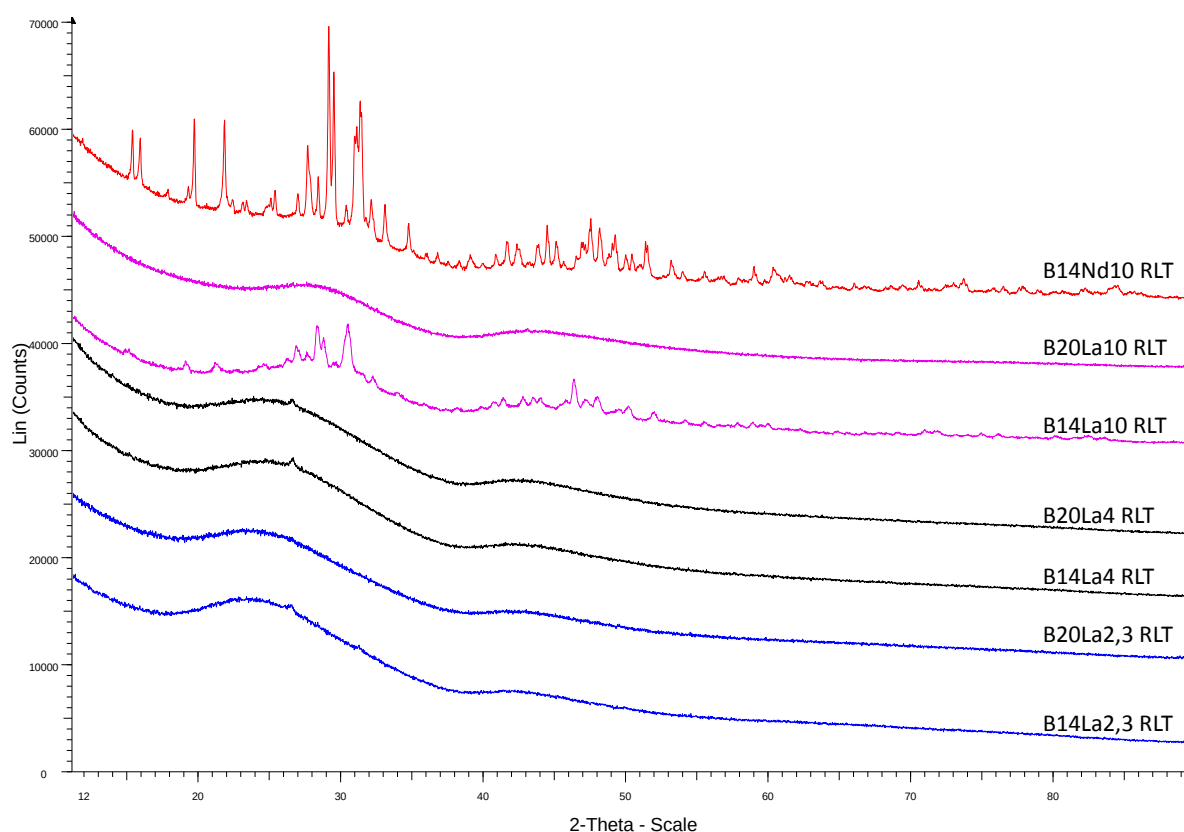


Figure 66. Diffractogrammes de rayons X des verres des séries B14Lax et B20Lax pour $x=2,3, 4, 10$ % molaires La_2O_3 . Pour rappel, le diffractogramme du verre B14Nd10 RLT est également indiqué.

Les clichés MEB correspondants aux verres B14La2,3 RLT, B14La10 RLT sont présentés Figure 67.

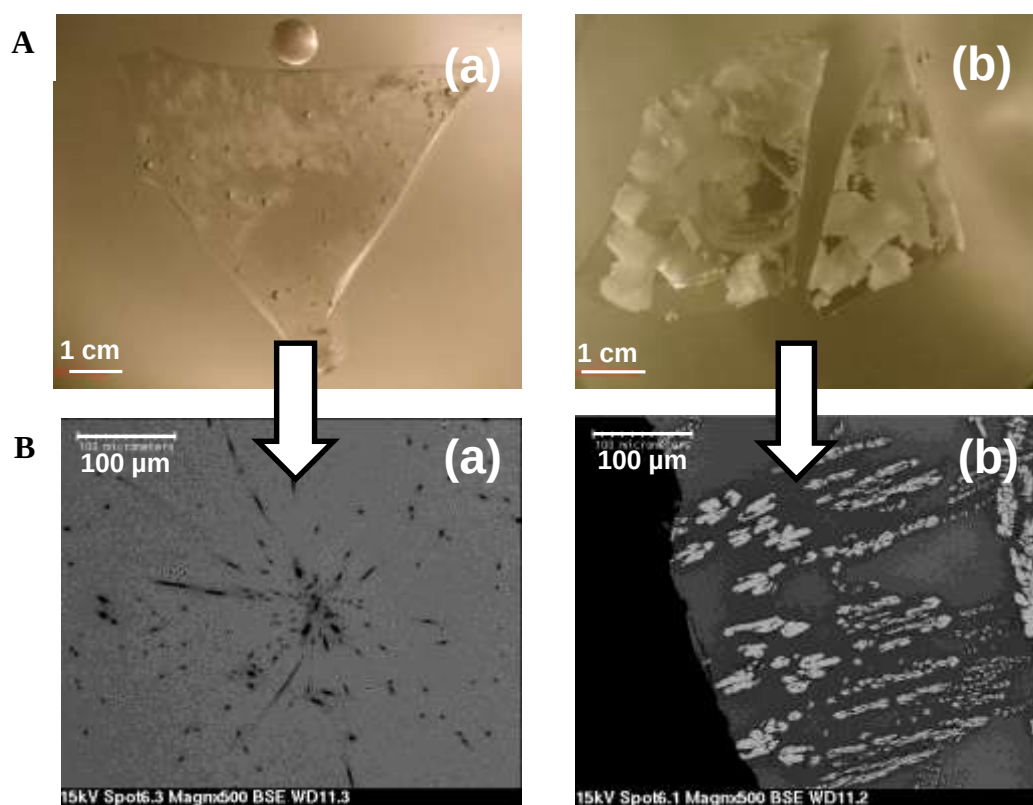


Figure 67. (A) Observations au microscope optique et (B) Clichés MEB réalisés en électrons rétrodiffusés pour les verres (a) B14La2,3 RLT et (b) B14La10 RLT.

Comme pour le verre au néodyme contenant 2,3 % molaires Nd_2O_3 , on retrouve la présence de cristaux enrichis en Al, Si, O au sein du verre B14La2,3 RLT, correspondant très certainement à une phase de type mullite, bien que celle-ci n'ait pas été détectée en DRX.

A 10 % molaires La_2O_3 , des cristaux blancs enrichis en La, Si, B, O (phase de type « $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ ») sont observés principalement à l'interface échantillon/creuset, mettant en évidence la cristallisation hétérogène au sein de cet échantillon. Leur composition apparaît relativement proche de celle observée pour le verre équivalent au néodyme (Tableau 35).

	La	Si	B	Ca	Na	Al	O	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	La/Si
B14La10 RLT	16,85	11,12	6,83	0,31	0,01	0,17	64,71	0,31	1,52
	Nd	Si	B	Ca	Na	Al	O	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Nd/Si
B14Nd10 RLT	15,57	11,39	5,29	0,31	0,08	0,08	67,28	0,23	1,37

Tableau 35. Composition des cristaux présents dans le verre B14La10 RLT déterminée par microsonde électronique (en % molaire élémentaire). Par comparaison, la composition des cristaux détectés pour le verre B14Nd10 RLT est indiquée.

Afin de déterminer la présence d’une éventuelle séparation de phase au sein des échantillons contenant 2,3 et 10 % molaires La_2O_3 , les échantillons B14La2,3 RLT, B14La10 RLT et B20La10 RLT ont été analysés au MET. Les résultats sont présentés Figure 68.

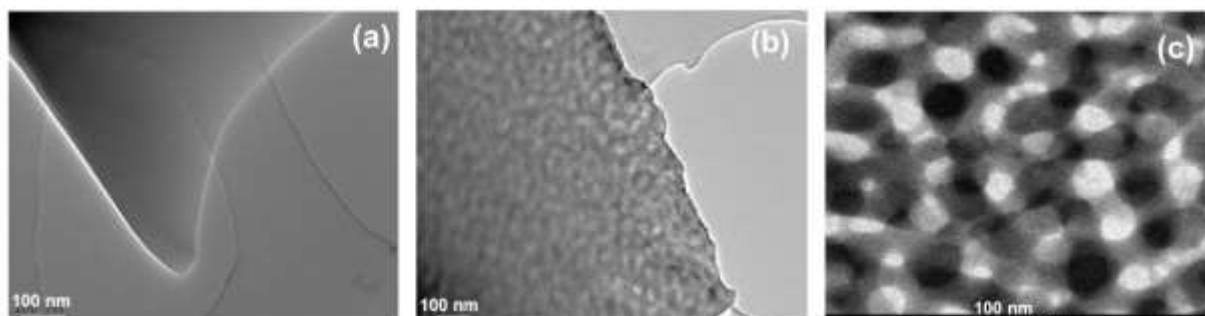


Figure 68. Images MET des échantillons B14La2,3 RLT, B14La10 RLT et B20La10 RLT.

A 2,3 % molaires La_2O_3 , le verre ne présente aucun phénomène de séparation de phase. En revanche, à 10 % molaires, de la séparation de phase est observée pour les deux échantillons, avec des tailles de domaines d’environ 20 nm pour le verre B14La10 RLT et 40 nm pour le verre B20La10 RLT, plus faibles que pour leurs équivalents au néodyme.

Les résultats obtenus par DRX, MEB et MET pour les séries au lanthane sont récapitulés et comparés aux résultats obtenus pour les séries au néodyme dans le Tableau 36.

x	0	2.3	4	6	8	10
B14Ndx RLT	M (+++)	M (ϵ)	-	-	N (+) P (20 nm)	N (+++) P (80nm)
B20Ndx RLT	M (+++)	-	-	-	N (+) P(80 nm)	N (+++) P (330 nm+ 20-50 nm)
B14Lax RLT	M (+++)	M (ϵ)	-	non élaboré	non élaboré	N (++) P (20nm)
B20Lax RLT	M (+++)	-	-	non élaboré	non élaboré	N (ϵ) P (40 nm)

Tableau 36. Tableau récapitulatif des résultats DRX, MEB et MET pour les verres des séries B14TRx et B20TRx (TR=Nd ou La) refroidis à 1°C/min mettant en évidence l’évolution de la tendance à la cristallisation et à la séparation de phase. M : mullite, N : phase de type « $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ », P : séparation de phase. L’intensité de la cristallisation au sein de la fonte a été évaluée qualitativement. - : homogène, ϵ : faible cristallisation invisible en DRX mais visible au MEB, ++ : cristallisation moyenne visible en DRX, +++ : forte cristallisation.

III.3.b. Discussion sur le comportement en cristallisation des verres au lanthane

Jusqu'à une teneur en terres rares de 4 % molaires, les verres au lanthane ayant subi un refroidissement contrôlé en température (1°C/min) présentent une tendance à la cristallisation similaire aux verres au néodyme : à 2,3 % molaires TR_2O_3 , la phase de type mullite cristallise au sein du verre B14La2,3 RLT mais disparaît dès lors que l'on augmente le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ ou la teneur en terre rare. A 10 % molaires La_2O_3 , les verres au lanthane présentent également des phénomènes de cristallisation et de séparation de phase, très similaires à ceux observés pour le verre au néodyme. Cependant, la substitution du néodyme par le lanthane montre une diminution de la tendance à la cristallisation et des tailles de domaines séparés après refroidissement à 1°C/min. La phase cristalline observée présente néanmoins probablement la même structure et une composition relativement proche des cristaux observés pour le verre B14Nd10 RLT, indiquant que la nature de la terre rare ne semble pas avoir d'influence significative sur la nature des cristaux formés, de type $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ (TR=Nd ou La), mais seulement sur sa proportion. D'autre part, si les verres coulés sur plaque contenant 10 % molaires d'oxyde de lanthane semblaient homogènes à l'échelle du MET, un refroidissement en température de 1°C/min induit un phénomène de séparation de phase au sein du verre, entre des domaines sombres et des domaines clairs, mais de façon moins prononcée que pour le verre au néodyme. Des études plus ciblées sur la comparaison des rôles respectifs du néodyme et du lanthane seraient à poursuivre, pour mieux comprendre ces différences importantes entre ces deux terres rares, en termes de microstructure. Toutefois, il est intéressant de souligner qu'une telle différence de comportement concernant la tendance à la cristallisation entre des verres au néodyme et des verres au lanthane a déjà été observée au sein de verres aluminoborosilicatés peralcalins, pour lesquels la tendance à la cristallisation d'apatite est bien plus marquée lorsque TR=Nd que TR=La [1,17].

IV. CONCLUSION

Lors de l'étude des séries à rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ et à teneur en TR_2O_3 (TR=Nd ou La) variables, l'homogénéité des verres peralumineux a été étudiée à différentes échelles, macroscopique, microscopique et nanométrique après coulée sur plaque et refroidissement à 1°C/min et le Tableau 37 récapitule les différents résultats obtenus.

	x	0	2.3	4	6	8	10
Coulés sur plaque (CP)	B14Ndx	-	-	-	-	-	P (20nm)
	B20Ndx	-	-	-	-	-	P (20 nm)
	B14Lax	-	-	-	-	-	-
	B20Lax	-	-	-	-	-	-
Refroidis en Température (RLT) 1°C/min	B14Ndx	M (+++)	M (ε)	-	-	N (+) P (20 nm)	N (+++) P (80nm)
	B20Ndx	M (+++)	-	-	-	N (+) P(80 nm)	N (+++) P (330 nm+ 20-50 nm)
	B14Lax	M (+++)	M (ε)	-	non élaboré	non élaboré	N (++) P (20nm)
	B20Lax	M (+++)	-	-	non élaboré	non élaboré	N (ε) P (40 nm)

Tableau 37. Tableau récapitulatif des résultats obtenus par DRX, MEB, MET concernant l'homogénéité et la tendance à la cristallisation des verres des séries B14TRx et B20TRx ($0 \leq x \leq 10$ % molaires) avec TR=Nd ou La. M : mullite, N : phase de type « $TR_3Si_2BO_{10}$ », P : séparation de phase. L'intensité de la cristallisation au sein de la fonte a été évaluée qualitativement. - : homogène, ε : faible cristallisation invisible en DRX mais visible au MEB, ++ : cristallisation moyenne visible en DRX, +++ : forte cristallisation.

Les verres coulés sur plaque sont homogènes jusqu'à une teneur de 8 % molaires Nd_2O_3 et au moins 10 % molaires La_2O_3 , tandis que l'étude de la tendance à la dévitrification des verres après refroidissement à 1°C/min a mis en évidence un domaine d'homogénéité pour des teneurs en terres rares comprises entre 2,3 et 8 % molaires TR_2O_3 ($2,3 < [TR_2O_3] < 8$ % molaires). Ces résultats mettent en évidence la stabilité des matrices riches en aluminium pour de fortes teneurs en terres rares. En dehors de ces domaines d'homogénéité, et après refroidissement en température, la cristallisation d'une phase aluminosilicatée de type mullite intervient aux faibles teneurs en terres rares, tandis qu'à fortes teneurs, la cristallisation hétérogène d'une phase de type $TR_3Si_2BO_{10}$ (TR=Nd ou La) combinée à la séparation de phase entre des domaines riches en (TR, B) et des domaines enrichis en silicium et appauvris en terre rare interviennent au sein du verre. D'après l'étude menée sur la tendance à la cristallisation et la séparation de phase du verre contenant 10 % molaires Nd_2O_3 , la cinétique d'apparition de la séparation de phase au sein du verre est beaucoup plus élevée que celle de l'apparition de la cristallisation hétérogène. Ces deux mécanismes peuvent donc être observés simultanément dans le verre final, dont les proportions relatives dépendent de la vitesse de refroidissement et du rapport surface du creuset/volume de verre.

D'autre part, aucune influence du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ n'a été notée sur la microstructure des verres coulés sur plaque pour toute la gamme de teneurs en terres rares étudiée. En

revanche, après refroidissement en température à 1°C/min, on note avec l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ une diminution de la tendance à la cristallisation de mullite aux faibles teneurs en terres rares, et une augmentation de la tendance à la séparation de phase des verres contenant de fortes teneurs en terres rares (≥ 8 % molaires).

Au travers de cette étude, on remarque que la substitution du néodyme par le lanthane entraîne une tendance moins prononcée à la séparation de phase et à la cristallisation des verres contenant de fortes teneurs en terres rares (10 % molaires). Ainsi, bien qu'appartenant à la même famille chimique et présentant de façon générale des propriétés physico-chimiques comparables, le néodyme et le lanthane ne peuvent pas être considérés comme parfaitement équivalents vis-à-vis du comportement en dévitrification des verres lorsqu'elles sont présentes en fortes teneurs.

Nous avons vu dans le chapitre 2 qu'un ajout de néodyme dans la composition des verres peralumineux complexes permettait de diminuer la viscosité des verres et améliorer leur réactivité. D'après les résultats obtenus dans ce chapitre, une voie possible d'optimisation consisterait à remplacer le néodyme par du lanthane lors de cet ajout.

Références bibliographiques

- [1] A.Kidari, I.Bardez-Giboire, M.Magnin, J-L.Dussossoy, Note Technique CEA, DEN/MAR/DTCT/SECM/NT/2012-30, 2012
- [2] I.Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 2003
- [3] J.S.Haggerty, A.R.Cooper Jr, J.H.Heasley, *Phys.Chem.Glasses* **9**, (1968) 47
- [4] M.Lenoir, A.Grandjean, Y.Linard, B.Cochain, D.R.Neuville, *Chem.Geol.*, **256** (2008) 316
- [5] J.E.Shelby, *Rare Elements in Glasses, Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications, Ed. J.E.Shelby, **94-95** (1994) 43
- [6] A.Hrüby, *Czech J.Phys.*, **B22** (1972) 1187
- [7] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **281** (2001), 189-197
- [8] M.Qian, H.Li, L.Li, D.M.Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **328** (2003) 90
- [9] H.Li, L.Li, J.D.Vienna, M.Qian, Z.Wang, J.G.Darab, D.K.Peeler, *J.Non-Cryst.Solids*, **278** (2000) 35
- [10] M.Qian, L.Li, H.Li, D.M.Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **333** (2004) 1
- [11] H.Li, J.D.Vienna, M.J.Schweiger, J.V.Crum, *Ceram.Trans.87, Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries III* (1998) 189
- [12] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, *J.Eur.Ceram.Soc.* **28** (2008) 329-344109
- [13] R.X Fischer, H.Schneider, in : H.Schneider, S.Komarneni (Eds), *Mullite*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2005) 90
- [14] A.Quintas, O.Majerus, D.Caurant, *J.Am.Ceram.Soc.*, **90** [3] (2007) 712
- [15] O.V. Mazurin, G.P. Roskova, E.A. Porai-Koshits, in O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits (Eds), *Phase separation in glass*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1984.
- [16] C.Cousi, F.Bart, J.Phalippou, *Glass Technol.*, **45** (2004) 65
- [17] A.Quintas, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 2007

Chapitre 4

Etude bibliographique : effet de l'incorporation de l'aluminium et de la terre rare sur la structure du réseau vitreux

I. RÔLE DES DIFFERENTS OXYDES.....	136
II. LES SYSTEMES SILICATES	137
II.1. Système $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ (ou $\text{M}'\text{O}$)	137
II.2. Ajout d' Al_2O_3 dans les systèmes silicatés : le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}(\text{M}'\text{O})$..	140
II.3. Ajout de TR_2O_3 dans les systèmes aluminosilicatés : systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O-TR}_2\text{O}_3$	145
III. LES SYSTEMES BORATES	148
III.1. Structure de l'acide borique vitreux.....	148
III.2. Système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O}$	148
III.3. Ajout d' Al_2O_3 dans les systèmes boratés : le système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O}$...	150
III.4. Ajout de TR_2O_3 dans les systèmes boratés : les systèmes $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$	151
IV. LES SYSTEMES BOROSILICATES	154
IV.1. Système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O}$	154
IV.2. Ajout d' Al_2O_3 dans le système borosilicaté : le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O}$	156
IV.3. Ajout de TR_2O_3 dans le système aluminoborosilicaté : les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O}$	158
V. CONCLUSION	165

Chapitre 4

Etude bibliographique : effet de l'incorporation de l'aluminium et de la terre rare sur la structure du réseau vitreux

Nous avons vu que les verres peralumineux complexes présentent une très faible tendance à la cristallisation, notamment de phases riches en terres rares, par comparaison aux verres peralcalins contenant plus d'ions modificateurs et moins d'aluminium. Afin de mieux comprendre le rôle structural de l'aluminium ainsi que le mode d'insertion de la terre rare au sein de ce type de verres, ce chapitre présente un examen de la littérature, concernant des systèmes simplifiés au sein desquels l'influence d'un ajout d'oxydes d'aluminium et de terres rares, en distinguant, à chaque fois que cela a été possible, le cas des verres peralcalins et celui des verres peralumineux.

Parmi ces systèmes, nous distinguons l'insertion de l'aluminium et de la terre rare d'abord dans des matrices silicatés, puis boratés et enfin borosilicatés, afin de se rapprocher au plus près du sujet de notre étude. Pour chaque système sera d'abord présenté l'effet de l'insertion d'aluminium sur la structure du verre, puis celui de l'insertion de la terre rare au sein du réseau vitreux, en se basant en particulier sur les résultats de spectroscopie RMN et d'absorption optique du néodyme qui constitueront nos principales techniques structurales.

I. RÔLE DES DIFFERENTS OXYDES

Dans l'ensemble de ce travail, nous ne considérons que les verres d'oxydes parmi tous les types de verres existants. Dans un verre d'oxydes, les différents éléments sont présents sous forme cationique et peuvent être classés en trois catégories : les éléments formateurs de réseau, les éléments modificateurs de réseau et les éléments intermédiaires.

- Les formateurs de réseau sont des éléments capables de former à eux-seuls un réseau vitreux, comme par exemple le silicium (sous sa forme SiO_2) ou encore le bore (sous

sa forme B_2O_3). Ils donnent des polyèdres de faible coordinence (3 ou 4), comme SiO_4 , BO_3 et BO_4 et sont reliés par leurs sommets pour former le réseau vitreux.

- Les modificateurs de réseau sont des éléments qui ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Ce sont essentiellement les alcalins, alcalino-terreux et dans une moindre mesure certains éléments de transition et les terres rares. Ils peuvent avoir deux rôles distincts, celui de modificateur de réseau au sens strict et/ou celui de compensateur de charge. Les modificateurs de réseau au sens strict cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux, provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les oxygènes pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau, en oxygènes non-pontants, liés à un seul formateur de réseau. Ceci se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution du point de fusion et de la viscosité. Les compensateurs de charge, quant à eux, compensent une charge négative sur un polyèdre formateur de réseau, par exemple BO_4^- , lui permettant d'être stable dans cette configuration.
- Les éléments intermédiaires peuvent avoir un comportement de formateur de réseau ou de modificateur selon la composition du verre. C'est typiquement le cas de l'aluminium, comme on le verra par la suite (cf II.2.a)

II. LES SYSTEMES SILICATES

II.1. Système SiO_2 - M_2O (ou $M'O$)

II.1.a. Rôle des ions modificateurs

La silice SiO_2 est un oxyde formateur de réseau et peut donc par définition former un réseau vitreux à elle-seule. Ce réseau est alors constitué de tétraèdres SiO_4 , reliés entre eux par leurs sommets et qui forment des anneaux contenant en moyenne six unités tétraédriques. Les atomes d'oxygène sont tous pontants (désignés aussi par la notation BO pour *Bridging Oxygen*) et le réseau est totalement polymérisé [1], c'est-à-dire uniquement constitué d'entités $SiO_4 Q^4$ où Q^4 signifie qu'un tétraèdre est relié par une liaison à caractère covalent à quatre autres tétraèdres de silicium par le biais d'oxygènes pontants [2]. L'ajout d'ions alcalins (Na^+ , K^+ , Li^+ , ...) ou alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) dans le réseau de silice pure se traduit par la formation de liaisons ioniques entre ces ions, dits « modificateurs » (localisés dans les sites interstitiels du réseau) et les atomes d'oxygène du réseau. Les liaisons Si-O-Si vont donc être coupées et remplacées par des liaisons Si-O $^-$: des oxygènes qui étaient pontants deviennent alors non pontants (appelés aussi NBO pour *Non Bridging Oxygen*). Le réseau est alors constitué d'entités structurales partiellement connectées et décrites sous forme par la notation

Q^n où n représente le nombre d'oxygènes pontants. A mesure que le taux d'ions modificateurs augmente, le nombre de NBO formés par unités SiO_4 Q^n croît et le réseau se dépolymérise petit à petit, ce qui se traduit en termes de propriétés par un abaissement de la viscosité. La RMN du silicium ^{29}Si est couramment utilisée pour quantifier ces différentes unités Q^n , car le déplacement chimique du silicium est particulièrement sensible aux nombres de NBO par tétraèdres SiO_4 [3] : plus il y a de NBO, et plus le déplacement chimique évolue vers les valeurs moins négatives (Figure 69).

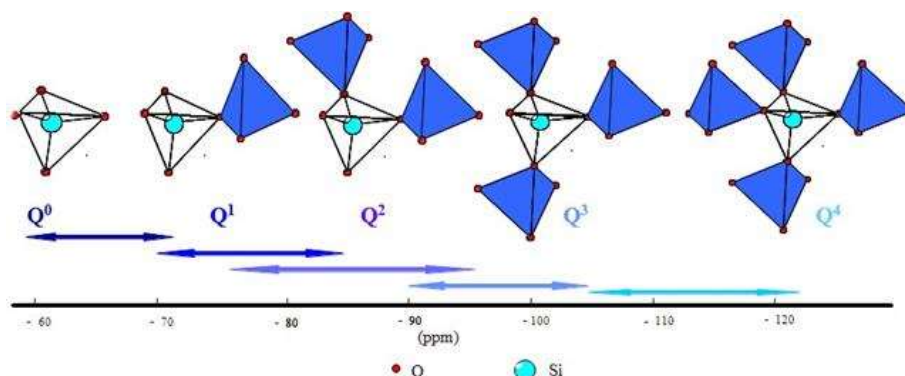
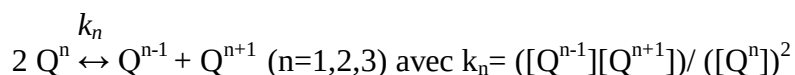


Figure 69. Représentation des différentes configurations structurales Q^n ainsi que leur gamme de déplacements chimiques associée (en ppm).

La distribution des unités Q^n au sein du système SiO_2 - M_2O peut être décrite suivant le modèle suivant, qui rend compte des réactions de dissociations en phase liquide [4,5] :



Le type d'ions modificateurs a une influence sur la distribution des Q^n . En effet, l'équilibre précédent se trouve déplacé vers la droite avec l'augmentation de la force de champ Z/a^2 des modificateurs (avec Z la valence de l'ion considéré et a son rayon ionique), créant une large distribution d'unités Q^n . De la même manière, la différence de force de champ entre les ions alcalins et alcalino-terreux a également une forte influence sur la répartition des atomes d'oxygène non pontants dans la sphère de coordination de ces ions. Il a en effet été montré par dynamique moléculaire que les ions alcalino-terreux, tels le calcium Ca^{2+} , avaient une coordinence plus élevée (CN=7 à 8 [6]) que les ions à force de champ plus faible tel le sodium Na^+ (CN=5 ou 6 [7,8]). Ce comportement a été expliqué par le fait que les cations à force de champ élevée ont besoin de plus de charges négatives dans leur environnement pour compenser leur charge positive plus élevée.

Le Tableau 38 présente à titre indicatif les forces de champ d'ions alcalins (K^+ , Na^+), alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et terres rares (La^{3+} , Nd^{3+}).

Cation	rayon ionique r (Å)	Coordinnence (CN)	Force de champ F (Å ⁻²)
K ⁺	1,51	8	0,13
Na ⁺	1,00	5	0,19
Ca ²⁺	1,12	8	0,33
Mg ²⁺	0,72	6	0,45
La ³⁺	1,16	8	0,47
Nd ³⁺	1,11	8	0,49

Tableau 38. Forces de champ F (en Å⁻²) de quelques cations alcalins (K⁺, Na⁺), alcalino-terreux (Ca²⁺, Mg²⁺), et terres rares (La³⁺, Nd³⁺), selon les valeurs de rayons ioniques déterminées par Dietzel [9].

II.1.b. Répartition des ions modificateurs au sein du réseau

La répartition des ions modificateurs dans le réseau a été beaucoup étudiée et plusieurs modèles ont été avancés. Un premier modèle, développé en 1932 par Zachariasen et Warren [10,11], et appelé modèle du réseau continu aléatoire (*Continuous-Random-Network theory*), prévoit que les ions alcalins et alcalino-terreux se situent à proximité des atomes d'oxygène non pontants, et que cette configuration se trouve répartie de façon aléatoire dans tout le réseau (Figure 70a). Cependant, suite aux nouvelles techniques de caractérisation accessibles, ce modèle a été revu et il a été montré par simulation de dynamique moléculaire [12,13], par diffraction des rayons X et des neutrons [14,15,16] ou encore par EXAFS [17,18] que les modificateurs étaient plutôt répartis de façon inhomogène dans le réseau pour former des zones riches en modificateurs et des zones riches en formateurs. Ce dernier modèle, proposé en 1990 par Greaves [18], est appelé 'modèle du réseau aléatoire modifié'. Le réseau est alors vu comme combinant des régions polymérisées constituées de formateurs et des régions regroupant les ions modificateurs et formant des canaux de percolation à travers le réseau de formateurs (Figure 70b). Ce modèle valide la formation et l'existence de chemins préférentiels favorisant la diffusion et la corrosion au sein du verre, et pouvant conduire par exemple à une dégradation rapide du verre lors de son altération sous eau.

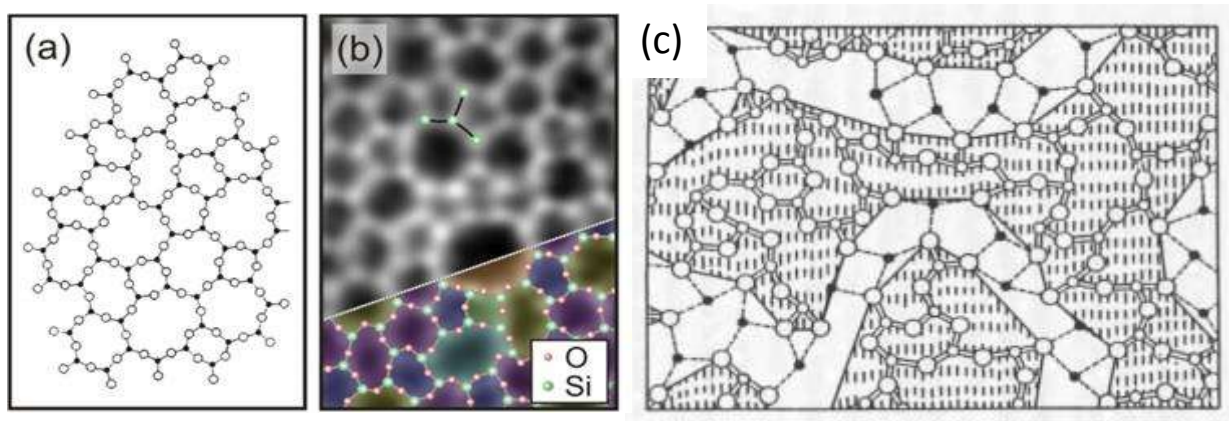


Figure 70. (a) Représentation de la structure du réseau vitreux selon Zachariasen et Warren [10,11], (b) Image résolue à l'échelle de l'atome d'un film de silice montrant le désordre topologique et géométrique du réseau de tétraèdres SiO_4 [19] et (c) Représentation du réseau vitreux selon Greaves [18]. Sur la figure (c) les points noirs correspondent aux ions modificateurs de réseau.

II.2. Ajout d' Al_2O_3 dans les systèmes silicatés : le système SiO_2 - Al_2O_3 - M_2O ($\text{M}'\text{O}$)

II.2.a. Rôle structural de l'aluminium

L'aluminium est un élément intermédiaire, c'est-à-dire que selon la composition du verre, cet ion peut jouer soit le rôle de formateur, soit le rôle de modificateur. Toutefois, quand il est seul, l'aluminium ne vitrifie pas, il ne répond donc pas de façon stricte à la définition d'un formateur de réseau.

Lorsque l'aluminium est en coordinence 4, les tétraèdres d'aluminium $[\text{AlO}_4]^-$ s'associent aux tétraèdres de silicium par formation de liaisons Si-O-Al énergétiquement plus favorables que les liaisons Si-O-Si ou Al-O-Al [20] (interdites selon le principe d'évitement de Lowenstein [21]) et l'aluminium joue plutôt un rôle de formateur de réseau dans ce cas. Les ions modificateurs (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) jouent alors un rôle de compensateurs de charge. La création de ces liaisons Si-O-Al, plus faibles que celles Si-O-Si, et l'ajout d'aluminium qui a une force de champ inférieure à celle des atomes de silicium préalablement présents, induisent des changements dans l'environnement proche du silicium, qui sont principalement mis en évidence d'une part en Raman, via un shift des bandes de vibration du tétraèdre Si-O vers les basses fréquences et en RMN ^{29}Si d'autre part, via le shift de la bande de résonance vers des valeurs moins négatives au fur et à mesure que la seconde sphère de coordination de l'atome de silicium est occupée par des atomes d'aluminium [22,23] (Figure 71). Dans ce cas, décrire un aluminosilicate d'alcalins ou alcalino-terreux via des entités de type Q^n devient restrictif. Une nouvelle notation a donc été établie pour les décrire sur la base

d'entités $Q^n_{(mAl)}$ avec n le nombre d'oxygènes pontants et m le nombre d'atomes d'aluminium connectés aux atomes de silicium (m variant de 0 à n). Les valeurs des déplacements chimiques du silicium en RMN ^{29}Si et de la position en Raman des bandes de hautes fréquences relatives aux différentes unités $Q^n_{(mAl)}$ sont répertoriées dans le Tableau 40.

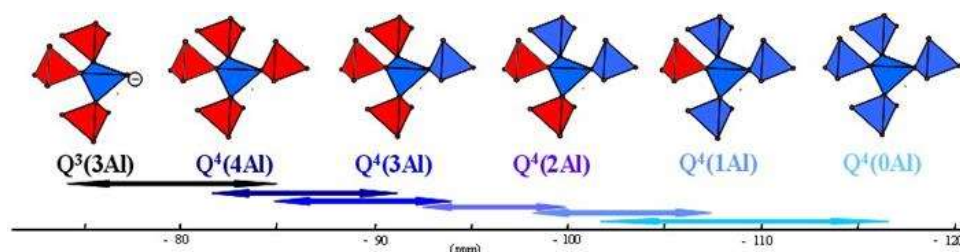


Figure 71. Représentation des unités $Q^n_{(mAl)}$ et $Q^3_{(mAl)}$: les tétraèdres de silicium sont en bleu par rapport aux tétraèdres d'aluminium en rouge.

$SiO_4 Q^n_{m(Al)}$	Raman (cm^{-1})	RMN (ppm)	$SiO_4 Q^n_{m(Al)}$	Raman (cm^{-1})	RMN (ppm)
$Q^4_{(0Al)}$	1150-1200	-102 à -116	$Q^2_{(0Al)}$	950	-70 à -90
$Q^4_{(1Al)}$	1100	-97 à -107	$Q^2_{(1Al)}$		-65 à -85
$Q^4_{(2Al)}$	950	-92 à -100	$Q^2_{(2Al)}$		-60 à -80
$Q^4_{(3Al)}$		-85 à -94	$Q^1_{(0Al)}$	900	-65 à -85
$Q^4_{(4Al)}$		-82 à -92	$Q^1_{(1Al)}$		-60 à -80
$Q^3_{(0Al)}$	1100	-90 à -100	Q^0	850	-60 à -80
$Q^3_{(1Al)}$		-85 à -95			
$Q^3_{(2Al)}$		-80 à -90			
$Q^3_{(3Al)}$		-75 à -85			

Tableau 39. Valeurs des déplacements chimiques du silicium correspondant aux unités $Q^n_{m(Al)}$ en RMN ^{29}Si d'après Engelhardt [24], et de la position en Raman des différentes bandes de vibration de la liaison Si-O associées à ces entités.

De même par analogie avec la nomenclature des silicates, les groupements tétraédriques d'aluminium AlO_4 peuvent s'écrire en tant qu'entités $q^n_{(mSi)}$. Si un ou plusieurs NBO sont situés dans la première sphère de coordination de l'aluminium, on parlera alors de $q^3_{(mSi)}$, $q^2_{(mSi)}$, etc. Cependant, la résolution des spectres RMN ^{27}Al MAS n'est pas suffisante pour discriminer ces différentes unités et on se contentera d'une description des entités q^n . Par contre en présence d'un ion compensateur de charge, sa mobilité et sa force de champ influencent notablement la géométrie des sites de l'aluminium : il a été montré que plus la

force de champ de l'ion compensateur est élevée, plus la distorsion des sites de l'aluminium est grande et donc plus la constante quadripolaire de couplage C_Q de l'aluminium est élevée [25].

Lorsque l'aluminium se retrouve en coordinence 6 sous forme d'entités notées $[AlO_6]^{3-}$ ou $[^6Al]$, il est admis qu'il se retrouve alors entouré de trois atomes d'oxygènes pontants et de trois atomes d'oxygènes non-pontants (Figure 72) [26]. Dans cette configuration, l'aluminium ne possède pas de liaisons fortes avec ses voisins, ce qui dépolymérise le réseau et l'aluminium en coordinence 6 joue alors un rôle de modificateur de réseau. Cependant, le rôle structural de cette forme d'aluminium n'est pas très clair et la question de savoir si oui ou non l'aluminium impose son environnement par son champ cationique pour se mettre dans cette configuration ou bien s'il vient seulement s'insérer dans des zones dépolymérisées reste entière.

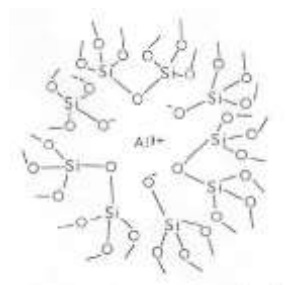


Figure 72. Structure de l'aluminium en coordinence 6 entouré de trois atomes d'oxygènes pontants et de trois atomes d'oxygènes non-pontants selon le modèle de Day et Rindone [26].

Enfin, l'aluminium peut également adopter la coordinence 5. Son existence a d'abord été montrée en 1969 dans des verres du système $SiO_2-Al_2O_3$ ayant subi une hyper trempe par la présence d'un signal vers 35 ppm en RMN ^{27}Al (9,4 T) [27,28]. Depuis, la présence d'aluminium en coordinence 5 a été largement mise en évidence grâce à la RMN ^{27}Al à haut champ dans des systèmes non hyper trempés, tels que dans des verres du système $CaO-Al_2O_3$ [29], $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ [30,31], $Si-Al-O-N$ [32] ou plus récemment dans des verres du système $SiO_2-Al_2O_3-M_2O$ (ou $M'O$)- TR_2O_3 et $B_2O_3-Al_2O_3-M_2O/M'O$ comme cela sera vu dans la suite. Cependant, si l'existence d'aluminium en coordinence 5 est avérée, son rôle structural au sein du réseau vitreux est toujours soumis à controverse.

La Figure 73 présente des spectres ^{27}Al MAS enregistrés à différents champs et montre que la largeur des raies attribuées aux différentes unités aluminium peut être très importante, compte tenu de l'interaction quadripolaire existante. Cette dernière étant inversement proportionnelle au champ RMN appliqué, il est alors nécessaire d'accroître le champ principal afin d'obtenir un gain en résolution suffisant pour rendre possible la détection et la quantification des espèces aluminium à coordinence élevée.

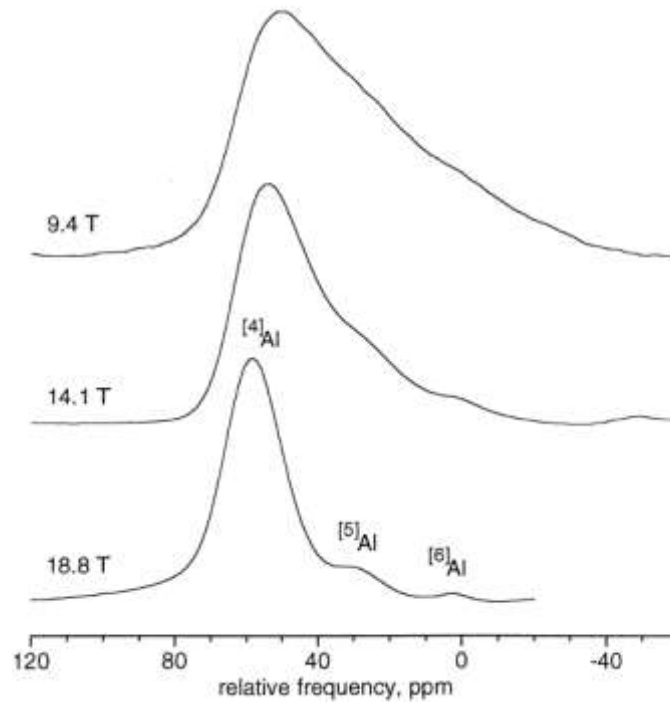


Figure 73. Spectres ^{27}Al MAS enregistrés à différents champs montrant le gain de résolution obtenu à haut champ pour un verre du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ présentant des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 au sein du réseau vitreux [33].

II.2.b. Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ (ou $\text{M}'\text{O}$)

Dans ce système, l'ajout d'aluminium permet de synthétiser les verres dans une gamme de composition plus large que pour les verres binaires au sodium ou même au magnésium [34]. De manière générale, dans ces verres, la structure du réseau vitreux dépend en grande partie du rapport peralcalin/peralumineux R_p défini selon :

$$R_p = \frac{[\text{M}_2\text{O}] + [\text{M}'\text{O}]}{[\text{M}_2\text{O}] + [\text{M}'\text{O}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]}$$

où M représente les alcalins et M', les alcalino-terreux.

Lorsque $R_p > 0,5$, le verre est dit peralcalin, c'est-à-dire qu'il existe un excès d'ions modificateurs par rapport aux ions aluminium. Dans ce cas, l'aluminium Al^{3+} est attendu uniquement sous forme tétraédrique $[\text{AlO}_4]^-$ puisqu'il y a suffisamment d'ions modificateurs pour compenser la charge négative de ces entités dans le réseau vitreux et le rôle de l'aluminium est alors assimilé à celui de formateur de réseau. Les ions alcalins et alcalino-terreux en excès forment des NBO en coupant des liaisons Si-O. Le décalage des déplacements chimiques vers les valeurs les moins négatives en RMN MAS ^{29}Si témoigne d'une dépolymérisation du réseau à mesure que le taux en CaO ou Na_2O augmente à teneur en Al_2O_3 fixe. Cependant, il est important de remarquer que lorsque le rapport Si/Al varie, le

décalage du signal RMN ^{29}Si peut également être en partie attribué à la présence de seconds voisins Al dans l'environnement du silicium comme vu dans le paragraphe I.2.a.

Pour de forts taux en silice, les atomes d'aluminium se trouvent préférentiellement sous forme q^4 , en substitution du silicium [34]. Toutefois une contribution de l'aluminium en coordinence 5 a été observée en RMN ^{27}Al MAS et MQMAS. Elle atteint un maximum entre 30 et 50 %mol de SiO_2 et sa valeur maximale a été déterminée aux environs de 7 % en se rapprochant du rapport $R_p=0,5$ [31]. La force de champ de l'ion modificateur en présence (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a également une incidence sur la proportion d'entités AlO_5 et une étude récente a montré qu'une augmentation de la force de champ de l'ion compensateur favorisait la présence d' AlO_5 [35].

Lorsque $R_p = 0,5$, on parle de verres tectosilicates ou verres mixtes : en termes de charges présentes, tous les ions modificateurs sont attendus en compensation de charge des tétraèdres $[\text{AlO}_4]$. Cependant l'étude de viscosité menée par M.J.Toplis dans des verres du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ a montré que des atomes d'oxygènes non pontants étaient visiblement encore présents dans le réseau pour un rapport $\text{Na/Al}=1$ [36].

Lorsque $R_p < 0,5$, le verre est dit peralumineux, et il existe un défaut d'ions modificateurs par rapport à l'alumine, ce qui implique un réarrangement du réseau pour faire face à cet excès d'ions aluminium. Le rôle structural de l'aluminium reste assez discuté. Plusieurs modèles structuraux ont été proposés pour décrire l'arrangement du réseau vitreux, dont deux principaux proposés dans les années 1960 par Day et Rindone d'une part [26], et par Lacy d'autre part [37]. Les premiers se sont basés sur des mesures d'indice de réfraction et de densité ainsi que sur des données de spectroscopie infrarouge pour avancer l'hypothèse que les ions aluminium excédentaires par rapport aux ions sodium adoptent une coordinence 6, tandis que le reste de l'aluminium est présent en coordinence 4 [26]. Le second modèle proposé par Lacy en 1963, exclut la présence d' AlO_6 car cette forme ne serait pas favorisée au sein du réseau pour des raisons d'encombrement stérique [37]. Il propose que l'incorporation d'aluminium dans les systèmes silicatés mène à la formation de triclusters d'oxygène, formés d'un atome d'oxygène trivalent relié à trois tétraèdres, ceux-ci pouvant être soit 2 tétraèdres d'aluminium et 1 tétraèdre de silicium, soit l'inverse (Figure 74) [37]. Peu de preuves expérimentales existent toutefois, et seule une étude menée récemment en RMN ^{17}O sur un aluminat cristallin, la grossite (CaAl_4O_7), et sur un verre du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ a permis de les observer [38].

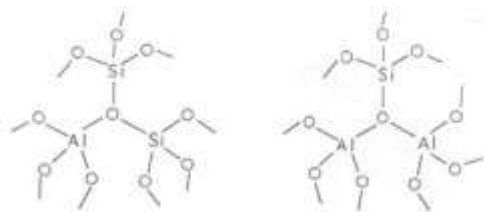


Figure 74. Représentation des triclusters 1AlO_4 , 2SiO_4 et 1SiO_4 , 2AlO_4 selon le modèle de Lacy [37].

Parallèlement, des études menées sur des verres tectosilicates et peralumineux dans le système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ ont mis en évidence grâce à la RMN ^{27}Al MAS et MQMAS, la présence d'ions aluminium en coordinence 5 voire 6 dans le réseau, dont les proportions dépendent de la teneur en aluminium et donc du rapport R_p [31,34]. Il apparaît ainsi nettement que la contribution des unités AlO_5 est beaucoup plus marquée dans les verres peralumineux (28%, $R_p=0,3$) par comparaison aux verres tectosilicates (7%, $R_p=0,5$) [31,34]. Ainsi, l'aluminium excédentaire ne fait qu'augmenter la proportion en AlO_5 . Une faible quantité d'entités AlO_6 est également détectée en ^{27}Al RMN pour $R_p=0,25$ (2,6 %) et $R_p=0,2$ (6,3 %) [31].

II.3.Ajout de TR_2O_3 dans les systèmes aluminosilicatés : systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}'\text{O-TR}_2\text{O}_3$

II.3.a. Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$

La synthèse de verre de silicate de terre rare homogène est très difficile et le diagramme binaire $\text{SiO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$ possède une large zone d'immiscibilité, s'étendant de moins de 1 % à plus de 20 % mol de Nd_2O_3 [39]. En effet, les ions TR^{3+} possèdent une force de champ Z/a^2 élevée ce qui marque leur forte tendance à se séparer du réseau silicaté, sous forme de clusters de terre rare TR-O-TR comme observé pour le néodyme en EXAFS [40]. Cependant, dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$, il existe deux zones de formation de verres homogènes : les verres de silice contenant de très faibles teneurs en Al_2O_3 et en TR_2O_3 (de l'ordre du ppm), et les verres riches en terres rares et en alumine, notés LnSiAlO . Dans la suite nous ne nous intéresserons qu'aux systèmes riches en terres rares dans le cadre de notre étude.

Des verres homogènes peuvent être obtenus pour des teneurs en terres rares de 8 à 25 % molaires, d'alumine de 10 à 35 % et de silice de 40 à 75 %, autour de la zone centrale de formation de verres homogènes 60 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 20 TR_2O_3 (en % molaires) qui est la composition la plus étudiée dans la littérature [41]. Le verre 60 SiO_2 - 20 Al_2O_3 - 20 TR_2O_3 est élaborable pour toutes les terres rares [42]. La zone de vitrification de ce système ternaire diminue légèrement lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue, c'est-à-dire lorsque la

force de champ de la terre rare augmente [39]. En effet, les cations de force de champ élevée montrent une tendance plus forte à se séparer du réseau vitreux [43]. Si les propriétés physico-chimique de ce type de verres ont été largement étudiées [44,45,46], en revanche leur structure reste encore mal décrite.

Au cours des différentes études menées sur les verres LnSiAlO [46,47,48,49,50,51,52] il apparaît, notamment en RMN ^{27}Al , que l'aluminium se présente sous plusieurs coordinences, majoritairement sous forme tétraédrique $[\text{AlO}_4]^-$ en tant que formateur de réseau et en plus faibles proportions sous forme AlO_5 et AlO_6 [47,48,49,50,52]. De plus, lorsque le rapport $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{TR}_2\text{O}_3]$ ou $[\text{SiO}_2]/[\text{TR}_2\text{O}_3]$ diminue, la concentration en AlO_5 et AlO_6 augmente, ce qui conduit à une réorganisation du réseau [47,50]. Dans ce cas, il est proposé que l'augmentation de la teneur en AlO_5 et AlO_6 puisse être due à l'excès de charges positives apportées par les ions lanthanides étant donné que toutes les unités $[\text{AlO}_4]^-$ sont déjà compensées par les ions terres rares, et ce, de manière préférentielle à la création d'atomes d'oxygènes non pontants sur les tétraèdres silicatés [52].

D'autre part, d'après P.Florian [48], lorsque la teneur en terre rare est en défaut par rapport à celle en alumine, pour $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{TR}_2\text{O}_3] > 3$, la teneur en AlO_5 présente dans le réseau serait la plus élevée. Au contraire, lorsque la terre rare est en quantité suffisante pour assurer la compensation de charge de tous les $[\text{AlO}_4]^-$, c'est-à-dire lorsque le rapport $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{TR}_2\text{O}_3]$ devient inférieur à 3, la proportion d' AlO_5 diminuerait au profit de la teneur en AlO_4 .

D'autre part, il a été montré en RMN ^{29}Si qu'à mesure que le taux en silice diminue et que celui en terre rare augmente, la distribution des environnements $\text{SiO}_4 \text{ Q}^n$ réduit et les espèces silicatées majoritairement présentes au sein du verre sont des tétraèdres $\text{SiO}_4 \text{ Q}^3$ et Q^2 , marquant la dépolymérisation du réseau [47,52]. Cet effet est également très visible en spectroscopie Raman où le déplacement de la bande Raman liée à SiO_4 ($910\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$) vers les basses fréquences (de 955 à 921 cm^{-1}) ainsi que son allure de plus en plus symétrique à mesure que le taux en terres rares augmente (de 10 à 25 %mol) indique d'une part que le nombre moyen de NBO par tétraèdre de silice augmente avec la concentration en terre rare et d'autre part que la distribution en $\text{SiO}_4\text{-Q}^n$ est de plus en plus homogène [51]. Ainsi, en plus de son rôle de compensateur de charge, la terre rare semble également être capable de jouer un rôle de modificateur de réseau.

II.3.b. Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O-TR}_2\text{O}_3$

Par rapport au système précédent, il apparaît que le rôle structural de la terre rare dans les systèmes aluminosilicatés en présence d'ions modificateurs dépend fortement du caractère peralcalin ou peralumineux des verres.

Dans le système peralcalin riche en terre rare $[0,70\text{SiO}_2\text{-}0,03\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,15\text{Na}_2\text{O-}0,12\text{MgO}]_{100-x} - [\text{Eu}_2\text{O}_3]_x$ [53], il a été mis en évidence un déplacement des bandes Raman vers les basses

fréquences lorsque la teneur en Eu_2O_3 augmente, attribué d'une part à une augmentation des entités $\text{Q}^3(\text{Eu})$ à 1030 cm^{-1} au détriment des espèces $\text{Q}^2(\text{Na/Mg})$ et $\text{Q}^3(\text{Na/Mg})$ et d'autre part à un accroissement des entités Q^1 (900 cm^{-1}) et Q^0 (850 cm^{-1}). Ainsi, dans les verres peralcalins, la terre rare s'insérerait préférentiellement dans les zones dépolymérisées créées par les ions modificateurs de réseau alcalins et alcalino-terreux et celle-ci jouerait donc plutôt un rôle de modificateur de réseau

Dans les verres peralumineux sans terres rares, tous les tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ ne sont pas compensés et le nombre de NBO dans le réseau peut être très restreint. Cependant, l'ajout de terre rare modifie cet équilibre et il a été montré que la terre rare ajoutée joue alors à la fois un rôle de compensateur de charge des entités AlO_4 et un rôle de modificateur de réseau. Les résultats obtenus par RMN ^{27}Al MAS et MQMAS lors du passage d'un caractère peralcalin à peralumineux dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ [54], ou lors de l'augmentation de la teneur en La_2O_3 avec la substitution $\text{CaO/La}_2\text{O}_3$ dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{/Y}_2\text{O}_3$ [55], montrent un très net changement du type d'ion compensateur de charge des entités AlO_4 des ions $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ vers les ions La^{3+} (caractérisé par une forte augmentation de la constante de couplage quadripolaire $C_Q(\text{AlO}_4)$). Une large augmentation de la teneur en AlO_5 et secondairement d' AlO_6 au détriment des AlO_4 est également remarquée. Ainsi, l'aluminium en coordinence tétraédrique est préférentiellement compensé par les ions alcalins et alcalino-terreux, les ions terres rares assurant alors la compensation de charge de l'excès d'aluminium dans le réseau. Dans ce système, on retrouve l'influence de la force de champ de l'ion compensateur sur la proportion des espèces aluminium à coordinence élevée dans le domaine peralumineux. En effet, la quantité d'aluminium en coordinence 5 augmente fortement lorsque l'on remplace le sodium par du calcium [54,55] ou bien lorsque l'yttrium est introduit à la place du lanthane [55]. Cette modification de la coordinence de l'aluminium qui passe de 4 à 5 n'affecte cependant pas le réseau silicium à teneur fixe en terre rare. Or, si l'on considère que seul l'aluminium en coordinence tétraédrique est compensé et intervient dans le réseau silicaté, des modifications importantes devraient se produire au sein de ce réseau. Comme ce n'est pas le cas, il a été déduit que l'aluminium penta coordonné participait au réseau silicaté via des liaisons $\text{Si-O-}^{[5]}\text{Al}$. Des expériences HMQC et de filtrage Multi-Quanta ont en effet montré une proximité entre le silicium et l'aluminium penta-coordonné [55].

Par contre, comme pour le système précédent $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$, il est apparu que l'augmentation de la teneur en La_2O_3 menait à la création d'atomes d'oxygène non pontants comme l'ont montré les résultats de RMN ^{29}Si obtenus lors de la substitution $\text{CaO/La}_2\text{O}_3$ mettant ainsi en évidence le rôle de modificateur de réseau de la terre rare [55].

III. LES SYSTEMES BORATES

III.1. Structure de l'acide borique vitreux

Le bore est un oxyde formateur de réseau. Au sein de l'acide borique vitreux seul (B_2O_3), les atomes de bore sont présents uniquement en coordinence 3, sous forme de triangles BO_3 reliés par les sommets à d'autres triangles BO_3 majoritairement rassemblés en anneaux boroxols $[B_3O_{9/2}]^{3-}$ (pour 60 à 80 % des atomes de bore) (Figure 75). Tous les atomes d'oxygène sont pontants, le réseau est totalement polymérisé. Le spectre Raman de l'acide borique vitreux est principalement composé d'une bande à 808 cm^{-1} , associée à l'élongation symétrique des anneaux boroxols. Bien qu'il soit proposé que le bore se situe légèrement au-dessus du plan formé par les trois atomes d'oxygène, il forme cependant un réseau bi-dimensionnel plutôt que tridimensionnel comme la silice, ce qui rend le réseau boraté beaucoup plus fragile : la température de transition vitreuse de l'acide borique vitreux est de 260°C tandis qu'elle est de 1100°C pour la silice.

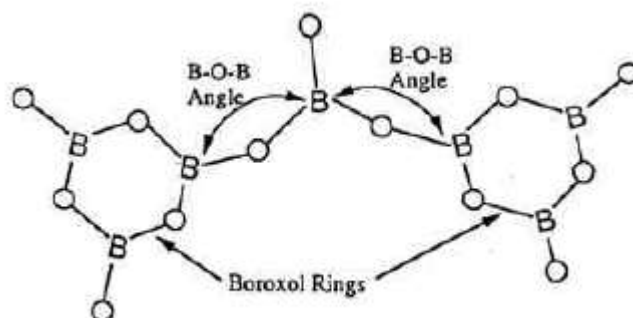


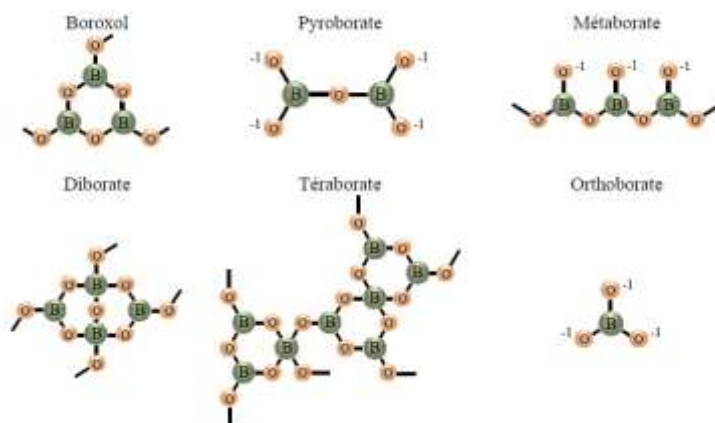
Figure 75. Structure des anneaux boroxols

III.2. Système B_2O_3 - M_2O / $M'O$

Avec l'ajout d'alcalins, le comportement du système B_2O_3 - M_2O est plus complexe et l'ensemble des propriétés (coefficient de dilatation thermique, T_g , ...) du réseau B_2O_3 - M_2O présente une évolution non-linéaire avec l'existence d'un extremum quand on augmente la proportion en alcalins. L'ajout d'ions modificateurs induit en effet d'abord un changement de spéciation des entités BO_3 en unités $[BO_4]^-$ (dont la fraction présente est dénommée N_4), qui est clairement mis en évidence par RMN ^{11}B avec l'apparition d'un signal propre à ces unités qui croît au détriment des unités BO_3 . Les entités BO_4^- , chargées négativement, nécessitent une compensation de charge, assurée par les ions alcalins, qui jouent donc un rôle de compensateurs de charge. L'évolution non linéaire des propriétés du verre (coefficient de dilatation thermique, T_g ,...) serait alors liée à la formation de nombreux groupes structuraux,

présentés sur la Figure 76 [56]. Selon le modèle de Krogh-Moe [57] et d'après des études de spectroscopie Raman [58], il a été proposé qu'avec un ajout progressif d'alcalins, les unités boroxols de B_2O_3 vitreux (bande Raman à 808 cm^{-1}) soient tout d'abord converties (cf Figure 76) en unités tétraborate, elles-mêmes converties par la suite en unités diborate. A partir d'environ 25 % molaires de M_2O , la formation de NBO dans le réseau boraté débiterait avec l'apparition d'unités structurales BO_3 contenant un ou plusieurs NBO, telles les unités métaborate (1 NBO), pyroborate (2 NBO) ou orthoborate (3 NBO) [59], la création d'atomes d'oxygène non pontants sur les entités BO_3 s'accompagnant alors d'une diminution de la teneur en BO_4 au sein du verre [60]. Cependant, une compétition existe entre l'augmentation de N_4 jusqu'à 40 % molaires en M_2O et la formation de NBO au sein du réseau qui débute pour 25 % molaires de M_2O comme le reflète l'augmentation de T_g jusqu'à environ 30 % molaires de M_2O puis sa diminution à plus forte concentration en alcalins.

(a)



(b)

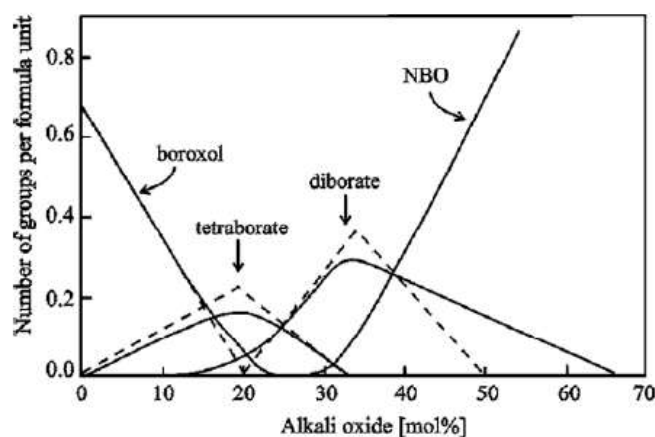


Figure 76. (a) Les différentes entités boratées présentes dans le réseau B_2O_3 - M_2O [56], (b) Evolution de leurs concentrations en fonction de la teneur en M_2O [60].

III.3. Ajout d' Al_2O_3 dans les systèmes boratés : le système B_2O_3 - Al_2O_3 - $\text{M}_2\text{O}/\text{M}'\text{O}$

L'ajout d'aluminium dans le système précédent provoque une diminution de la teneur en unités $[\text{BO}_4]^-$ par la formation préférentielle d'unités AlO_4 , phénomène largement visible en RMN ^{11}B dans toutes les études réalisées. Ce système est donc constitué en majorité d'unités BO_3 et d'entités $[\text{AlO}_4]^-$, l'aluminium jouant alors le rôle de formateur dans ce type de réseau et les ions modificateurs présents dans le réseau venant compenser les charges négatives apportées par les entités AlO_4 préférentiellement à la formation d'entités BO_4 . Concernant l'organisation du réseau, les liaisons intertétraèdres $\text{Al}(4)\text{-O-B}(4)$ ne sont pas favorisées [61,62], ces liaisons étant en effet moins stables que les liaisons $\text{Al}(4)\text{-O-B}(3)$ en raison de la répulsion électronique induites par les charges négatives des entités $[\text{AlO}_4]^-$ et $[\text{BO}_4]^-$ et de l'encombrement stérique qui existe. La formation préférentielle de tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ par rapport aux entités $[\text{BO}_4]^-$ devient cependant moins prononcée à mesure que la force de champ de l'ion modificateur introduit augmente [63]. Ainsi, lorsque l'ion alcalin Na^+ est remplacé par l'ion alcalino-terreux Ca^{2+} puis Mg^{2+} , les calculs réalisés à partir des résultats RMN indiquent que l'organisation à moyenne distance est régie par l'existence de liaisons préférentielles $\text{Al}(4)\text{-O-B}(3)$ et $\text{B}(4)\text{-O-B}(3)$ en présence d'alcalins tandis qu'en présence d'ion alcalino-terreux à force de champ plus élevée, celle-ci est régie par un modèle plus statistique des différentes configurations présentes dans le réseau [63]. Dans des verres aluminoboratés contenant du magnésium, des liaisons de type $\text{Al}(4)\text{-O-B}(4)$ ont ainsi été identifiées, les cations à force de champ élevée pouvant plus facilement stabiliser de telles liaisons par comparaison aux alcalins, monovalents. Ces liaisons sont observées préférentiellement aux liaisons de type $\text{B}(4)\text{-O-B}(4)$ et $\text{Al}(4)\text{-O-Al}(4)$. D'autre part, lorsque la teneur en ions modificateurs alcalins augmente, contrairement au système précédent, la formation de NBO sur les entités BO_3 (unités métaborates, puis pyroborates et orthoborates) est préférée à la conversion des entités BO_3 en BO_4 , et se fait préférentiellement à la formation de NBO sur les entités AlO_4 [61,62,64].

Comme pour les aluminosilicates, la spéciation de l'aluminium dépend de la composition et du type d'ion modificateur. Ainsi, la présence d'aluminium en coordinence plus élevée AlO_5 et AlO_6 a été observée avec une teneur qui augmente lorsque le rapport R_p devient inférieur à 0,5 et que le verre devient de plus en plus peralumineux [62,63,64], ou encore lorsque l'ion modificateur présente une force de champ de plus en plus élevée [63]. En outre, il a été montré par des expériences de RMN de corrélation $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ (REDOR, HETCOR) que de fortes connectivités existaient entre les entités borates (BO_3 , BO_4) et aluminates (AlO_4 , AlO_5 , AlO_6) et plus particulièrement entre les entités $[\text{BO}_4]^-$ et les entités aluminates à coordinence élevée lorsque ces dernières sont présentes dans le réseau [63]. Il est alors proposé, d'après les calculs de valence d'un atome d'oxygène engagé dans une liaison de type $\text{Al}(4)\text{-O-B}(4)$

effectués à partir du modèle de la valence de liaison proposé par Brown et al. [65], que les espèces AlO_5 et AlO_6 puissent participer à l'environnement local d'un tel oxygène afin d'assurer l'électroneutralité de la liaison⁷ [62]. Ce comportement serait similaire à celui d'un ion modificateur tel Ca^{2+} ou Mg^{2+} dans le domaine peralcalin, mettant ainsi en évidence le rôle plutôt de modificateur de réseau des entités $^{[5]}\text{Al}$ et $^{[6]}\text{Al}$ dans les verres aluminoborates.

III.4. Ajout de TR_2O_3 dans les systèmes boratés : les systèmes $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$

III.4.a. Système $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$

L'insertion de terres rares dans l'acide borique vitreux provoque d'importants phénomènes de séparation de phases dans le verre. Une zone d'immiscibilité s'étend de 0,5 à 20 % molaires de TR_2O_3 lorsque $\text{TR}=\text{La}$ [66], et augmente avec la diminution du rayon ionique de la terre rare. Cependant, une zone restreinte de composition permet d'élaborer des verres homogènes dans ce système binaire, située entre 25 et 28 % molaires en TR_2O_3 avec ($\text{TR}=\text{La}$, Nd , Sm) [66,67], correspondant à une composition de verre appelée métaborate de terre rare $3\text{B}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$.

Pour les verres contenant moins de 0,5-1 % molaire de lanthane La_2O_3 , la spectroscopie Raman a notamment pu mettre en évidence que le réseau boraté des verres et celui de l'acide borique vitreux semblent assez proches et constituées en grande partie d'unités boroxols, caractérisées par une bande prépondérante à 808 cm^{-1} [66]. Cette bande disparaît des spectres de verres contenant 25 % molaires de lanthane, c'est-à-dire pour la composition $75\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{La}_2\text{O}_3$, ce qui indique un changement dans la structure du réseau. Les fréquences des bandes obtenues correspondant à celles du spectre du cristal LaB_3O_6 [66], de même composition que le verre, il semble qu'il existe une grande similitude entre la structure du verre à courte distance et celle du cristal métaborate de lanthane LaB_3O_6 . Il est alors proposé

⁷ Le modèle de la valence de liaison repose sur le fait que la valence V d'un atome est la somme des valeurs individuelles v_i autour de l'atome. La valence v_i d'un atome s'exprime, à partir des longueurs de liaison

$$\frac{\exp[R_0 - R_{\text{MO}}]}{b}$$

déterminées par EXAFS selon la formule $v_i = \frac{\exp[R_0 - R_{\text{MO}}]}{b}$ (en unité de valence u.v). R_0 est une valeur tabulée correspondant à la longueur idéale de la liaison lorsque l'élément M a exactement une valence de 1 et b est une constante définie à $0,37\text{ \AA}$. Il est alors possible de calculer la valence de l'oxygène V_{O} , celle-ci étant la somme des valences individuelles de ses voisins. Elle est égale à 2 en théorie car l'oxygène est chargé 2-. En considérant que la valence des entités AlO_4 et BO_4 est de 0,75, la valence de l'oxygène engagé dans la liaison Al(4)-O-B(4) est de 1,5. Ce type d'oxygène nécessite donc d'être lié à un troisième cation, de telle sorte que sa valence atteigne 2 ($\pm 0,2$). Celle-ci peut être atteinte si l'oxygène accepte dans sa seconde sphère de coordination un cation Ca^{2+} ou bien dans le cas de verre peralumineux, une entité AlO_5 voire AlO_6 , de valence 0,6 et 0,5 respectivement [62].

que le lanthane joue le même rôle structural au sein du verre et au sein de la phase cristalline. La structure du cristal métaborate de lanthane est décrite comme composée de chaînes infinies d'unités B_3O_6 constituées chacune d'une unité BO_4 et de deux unités BO_3^- où chaque unité BO_4 est connectée par ses sommets à une unité BO_3^- (Figure 77). Pour chaque BO_3^- , les deux atomes d'oxygène pontant sont liés à un BO_4 et le troisième, non pontant, pointe vers les chaînes voisines pour former un réseau tridimensionnel. La terre rare est localisée entre les chaînes en coordinence 10 et joue à la fois le rôle de compensateur de charge des entités BO_4 et de modificateur de réseau vis-à-vis des unités BO_3^- contenant un NBO. Dans le verre de composition métaborate, le même type de structure est proposé, avec les distorsions supplémentaires propres aux matériaux non-cristallins [66].

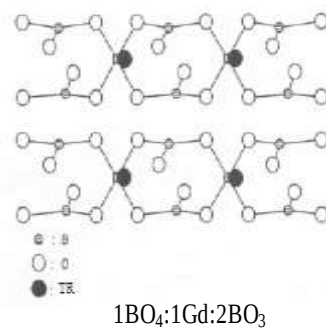


Figure 77. Structure d'un cristal de métaborate de terre rare TRB_3O_6 constitué de chaînes infinies d'unités B_3O_6 [68].

Cette structure métaborate de terre rare serait identique pour toutes les terres rares envisagées (La, Pr, Nd et Sm) [67,69], l'augmentation de la force de champ Z/a^2 de la terre rare conduisant uniquement à un déplacement des bandes Raman vers les hautes fréquences. La stabilité relative de cette structure est déterminée par la distance séparant deux atomes d'oxygènes de chaînes adjacentes, qui diminue avec la taille des ions terres rares. La diminution de cette distance (O-O) a pour conséquence l'augmentation de la force de répulsion entre ces atomes d'oxygènes, ce qui défavorise la formation de la structure métaborate de terre rare. C'est pourquoi il est impossible d'obtenir des verres métaborate de terres rares stables lorsque le rayon de la terre rare est trop petit (comme c'est le cas pour les terres rares plus petites que le samarium Sm^{3+}).

Plus récemment, une nouvelle étude du verre $75B_2O_3-25La_2O_3$, réalisée par spectroscopie Raman [70] a montré que la structure du verre est composée d'une majorité de chaînes métaborates mais aussi d'une multitude d'autres groupes structuraux tels des unités diborate, orthoborates, pyroborates...

III.4.b. Système $B_2O_3-Al_2O_3-TR_2O_3$

Par rapport au système $B_2O_3-TR_2O_3$ dont le domaine vitreux est principalement centré sur la composition métaborate de terre rare, l'ajout d'une quantité minimum de 5 % mol en alumine permet de réduire la tendance à la séparation de phase et d'obtenir des verres homogènes dans un plus large domaine de composition [39,70,71,72].

Du point de vue structural, un premier modèle basé sur l'étude, par spectroscopie infrarouge et XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), de la substitution du bore par l'aluminium à travers des verres de composition $(75-x)B_2O_3-xAl_2O_3-25TR_2O_3$ (avec $TR=La$), a montré que le bore et l'aluminium jouaient un rôle de formateur de réseau, tandis que la terre rare agissait comme un modificateur de réseau, capable de jouer à la fois un rôle de compensateur de charge des entités AlO_4 et BO_4 et de former des NBO auprès des entités BO_3 [73]. En effet, comme pour le système $B_2O_3-Al_2O_3-M_2O/M'O$, l'ajout d'aluminium se traduit par la formation d' AlO_4 dans le réseau, qui peuvent venir en substitution des unités BO_4 des chaînes infinies (B_3O_6), provoquant une diminution du pourcentage d'entités BO_4 . D'après une autre étude de ce même système [70], ainsi que de la composition de verres $xAl_2O_3-(1-x)LaB_2O_3$ qui conserve le rapport atomique B/La identique. les résultats de RMN MAS ^{27}Al et ^{11}B s'accordent pour dire que de 33 à 50% de l'aluminium total est en substitution des unités BO_4 et que le reste se trouve en coordinence 5 et 6. Ainsi, il apparaît qu'en plus de la substitution des unités BO_4 par AlO_4 , un réseau aluminoborate plus complexe se développerait, constitué d'unités BO_3 , BO_4 , AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 .

Les études très récentes de H.Deters des compositions $(B_2O_3)_{0,6}\{(Al_2O_3)_{0,4-x}(Y_2O_3)_x\}$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$) [74] et $(B_2O_3)_{0,8-x}(Al_2O_3)_x(Y_2O_3)_{0,2}$ ($0,15 \leq x \leq 0,40$) [75] confirment la présence d'unités AlO_5 et AlO_6 en plus de celle d' AlO_4 , clairement visibles en RMN ^{27}Al . La forte teneur en entités aluminates de coordinence élevée (environ 2/3 de l'aluminium total) met alors en évidence le rôle de modificateur d'une partie de l'aluminium, au même titre que celui de la terre rare. Dans ce système, d'après les résultats obtenus en RMN ^{89}Y , ^{27}Al et ^{11}B , le réseau est principalement constitué d'entités BO_3^- et BO_3^{2-} , présentant respectivement un et deux NBO dans leur environnement local, ce qui permet à la terre rare de s'insérer dans le réseau et de voir sa compensation de charge assurée. De plus, comme pour le système aluminoboraté sans terre rare, les résultats obtenus via des expériences de RMN REDOR $\{^{11}B\}-^{27}Al$ montrent que les entités AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 contiennent à la fois des entités BO_3 et BO_4 dans leur environnement [74,75].

IV. LES SYSTEMES BOROSILICATES

IV.1. Système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M}'\text{O}$

Le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ est le plus largement étudié. Il présente un large domaine d'immiscibilité sub-liquidus (

Figure 78) [76]. Ainsi, les verres contenant moins de 20 % molaires de Na_2O présentent une séparation de phases bien distincte entre un domaine vitreux riche en silicium et un autre riche en sodium et bore. En revanche, les verres dont le taux en sodium est supérieur à 20 % sont homogènes.

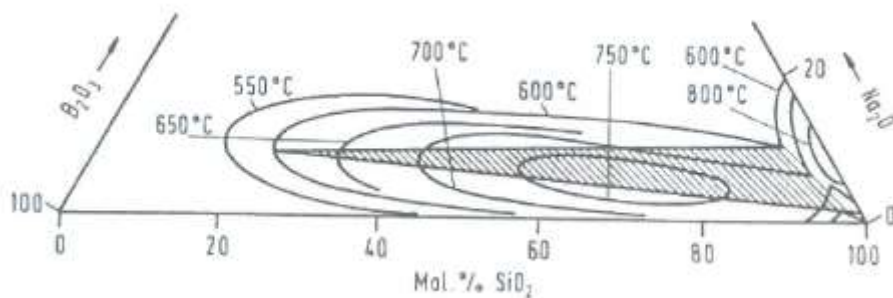


Figure 78. Zone d'immiscibilité sub-liquidus dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (en hachuré)[76].

La structure de ces verres a été étudiée par RMN ^{11}B sur des verres borosilicatés à teneur variable en Na_2O . A partir de ces résultats, un modèle (connu sous le nom de modèle de Bray) a été proposé afin d'expliquer la variation de la fraction de BO_4 présente dans le verre en fonction de la composition [77,78,79]. Il apparaît que cette variation dépend des rapports molaires $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ et $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$. Pour des valeurs de $K \leq 8$, il est proposé le modèle structural suivant :

- **Lorsque $R < 0,5$** , le réseau vitreux est constitué d'une phase riche en silice et d'une autre riche en bore et en sodium. Les ions Na^+ convertissent en partie les unités BO_3 en BO_4 dans le réseau boraté et la fraction N_4 augmente. Le verre ressemble alors à un réseau boraté alcalin dilué dans de la silice pure, de sorte qu'il existe deux réseaux relativement disjoints et pouvant conduire à une démixtion.
- **Lorsque $R = 0,5$** , le réseau boraté alcalin est principalement constitué d'unités diborate constitués de deux unités BO_3 pour deux unités BO_4 (Figure 76 (a)).
- **Pour $0,5 < R < (0,5 + K/16)$** , l'ajout d'ions alcalins provoque la destruction progressive des unités diborate en transformant les unités BO_3 en BO_4 . Chaque unité BO_4 peut alors s'intégrer au réseau silicaté en se liant à 4 entités SiO_4 et former le groupe reedmergnerite $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$ (Figure 79 (b)). Le réseau boraté commence alors à s'intégrer au réseau silicaté

et ce processus s'achève lorsque tous les SiO_4 ont pris part aux unités reedmergnerite. Dans cette zone de composition, N_4 augmente et la valeur $N_{4\text{max}}$ dépend du taux de silice à incorporer dans les groupes reedmergnerite et donc de K (Figure 79 (a)).

- A $R_{\text{max}} = 0,5 + K/16$, le verre n'est constitué que d'unités reedmergnerite et d'unités diborate. Pour le verre de composition $K=8$ et $R=1$, le verre n'est constitué que d'unités reedmergnerite.
- Pour $(0,5+K/16) < R < (0,5+K/4)$, l'ajout d'ions modificateurs ne modifie plus la concentration de bore en coordinence 4 (N_4 est constant). Les ions modificateurs en excès forment alors des atomes d'oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4 des unités reedmergnerite. Lorsque la limite supérieure $R=0,5+K/4$ est atteinte, le verre est constitué de groupements diborate et reedmergnerite contenant des oxygène non pontants sur les tétraèdres SiO_4 .
- Lorsque $(0,5+K/4) < R < (2+K)$, l'ajout d'alcalins va venir détruire en partie les groupes reedmergnerite pour former des entités $\text{SiO}_4 \text{ Q}^2$ et des unités pyroborates (Figure 76), tandis qu'une autre partie vient quant à elle détruire les unités diborate pour former des unités pyroborates supplémentaires. La fraction N_4 diminue donc fortement puisqu'il y a destruction des BO_4 contenus dans les groupes reedmergnerite jusqu'à 0 pour $R=2+K$ (Figure 79 (a)). A cette composition, le verre est très dépolymérisé puisque constitué d'unités BO_3 contenant des NBO et d'unités $\text{SiO}_2 \text{ Q}^2$

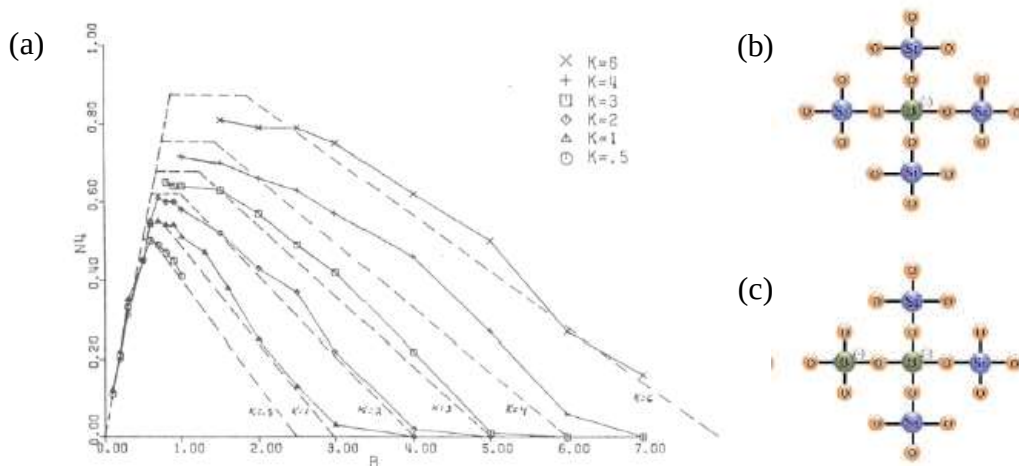


Figure 79. (a) Variation de N_4 mesurée par RMN en fonction du rapport $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ et $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$. Les traits hachurés correspondent au modèle décrit ci-dessus [79]. (b) Représentation structurale d'une unité reedmergnerite (1 BO_4 pour 4 SiO_4) et (c) Représentation structurale d'une unité danburite (1 BO_4 pour 3 SiO_4 et 1 BO_4).

Plus récemment, la spectroscopie Raman et la RMN ^{29}Si , ^{23}Na , ^{17}O [80], ont permis d'affiner la structure du verre et d'apporter de légères corrections au modèle de Bray. Notamment, les expériences en RMN ^{11}B et ^{17}O MQMAS [81] ont fourni de nouvelles informations sur

l'environnement du bore en particulier sur les liaisons B(3)-O-Si, B(4)-O-Si, B(3)-O-B(3) et B(4)-O-B(4). De toutes ces études, il ressort que :

- **Avant $R = 0,5$** , les réseaux silicatés et boratés se mélangeraient déjà partiellement pour former des groupes reedmergnerite et des unités danburite (Figure 79 (b) et (c)). En RMN ^{11}B MQMAS, deux composantes du signal des BO_4 sont décrites, l'une associée aux unités reedmergnerite ($\text{BO}_4(0\text{B},4\text{Si})$) et l'autre aux groupes danburite ($\text{BO}_4(1\text{B},3\text{Si})$). Deux types de contributions des entités BO_3 sont également identifiées : des unités BO_3 *ring* rassemblées en anneaux boroxols et des unités BO_3 *non ring* non localisées dans ces anneaux et qui peuvent être partiellement liées à des entités SiO_4 . Lorsque R augmente, la proportion d'unités BO_3 *ring* reste constante alors que celle des BO_3 *non ring* diminue, ce qui semble indiquer que les ions Na^+ convertissent préférentiellement les BO_3 non impliqués dans les anneaux boroxols tandis que les unités BO_3 en anneaux restent stables avec l'addition d'alcalins, préférant rester en agrégats.
- **Avant R_{max}** , des NBO seraient déjà formés auprès des tétraèdres SiO_4 , qui ne seraient pas liés à des atomes de bore. La formation d'atomes d'oxygène non pontants peut donc débiter avant que la teneur maximale en BO_4 ne soit atteinte.
- **Lorsque $0,5 + K/16 < R < 0,5 + K/4$** , les résultats de RMN ^{29}Si montrent que la proportion d'unités SiO_4 Q^3 liées à un ou deux atomes de bore est négligeable. Les NBO se formeraient donc sur les unités SiO_4 non liées à des atomes de bore, contrairement à ce qui est proposé par le modèle de Bray. Ceci est rendu possible par les unités danburite qui concentrent un nombre plus grand d'atomes de bore que les unités reedmergnerite.

IV.2. Ajout d' Al_2O_3 dans le système borosilicaté : le système SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - $\text{M}_2\text{O}/\text{M}'\text{O}$

Dans les réseaux aluminoborosilicatés par rapport aux réseaux borosilicatés, il apparaît que la tendance à la séparation de phase diminue, ce qui a été expliqué par la formation de liaisons B-O-Al-O-Si, qui augmenteraient ainsi la mixité des réseaux silicatés et boratés [82]. Par comparaison au modèle précédent, la structure du verre SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - M_2O est donc plus complexe et dépend surtout de la quantité d'aluminium introduite dans le verre par rapport à celle en ions modificateurs, c'est-à dire du caractère peralcalin ($R_p > 0,5$) ou peralumineux ($R_p < 0,5$) du verre.

Dans les verres peralcalins, l'aluminium est présent majoritairement en coordinence tétraédrique, comme le confirme la RMN ^{27}Al , indiquant plutôt un rôle de formateur de réseau de l'aluminium [83]. De manière similaire aux systèmes aluminoboratés, l'augmentation du taux en alumine provoque une diminution de la fraction en BO_4 (en même temps qu'augmente la proportion en unités BO_3) qui dépend du ratio $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ indiquant que les ions

alcalins se situent en priorité au voisinage de l'aluminium pour former des unités AlO_4 plutôt que dans l'environnement du bore [83].

Afin d'adapter le modèle précédent de Dell et Bray à ce système quaternaire, un nouveau rapport $R' = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$ a été proposé avec toujours le rapport $K = [\text{SiO}_2] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ [84,85]. La Figure 80 montre la variation de la fraction N_4 en fonction de ce nouveau rapport R' . Il apparaît que l'allure générale des deux courbes est la même : N_4 augmente jusqu'à une valeur maximale $N_{4\text{max}}$, puis diminue avec une pente moins élevée (Figure 80). Cependant, dans la région où $N_4 < N_{4\text{max}}$, les valeurs de N_4 pour le système quaternaire (courbe A) sont clairement inférieures à celle du système ternaire, ce qui indique que tous les ions Na^+ excédentaires ne sont pas seulement engagés dans la conversion des unités BO_3 mais sont également associés à des unités SiO_4 lorsque $R' < R'_{\text{max}}$ [83]. La présence d'aluminium augmente donc la compétition entre le bore et le silicium vis-à-vis des modificateurs de réseau et il apparaît que les ions alcalins sont plus susceptibles de se trouver dans l'environnement du bore que dans celui du silicium.

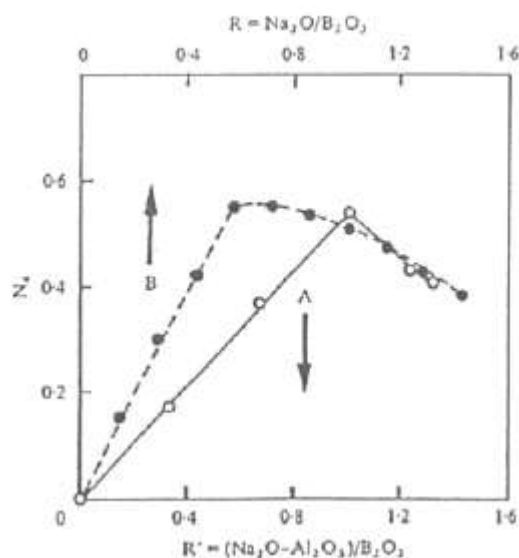


Figure 80. Variation de N_4 en fonction du rapport $R' = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$ (courbe A) ou du rapport $R = [\text{Na}_2\text{O}] / [\text{B}_2\text{O}_3]$ (courbe B) des verres de compositions 30SiO_2 - $30\text{B}_2\text{O}_3$ - $[0-25]\text{Al}_2\text{O}_3$ - $[40-15]\text{Na}_2\text{O}$ [83].

D'autre part, la diminution visible en RMN ^{11}B de la teneur maximale en BO_4 lorsque le rapport Al/B augmente montre que l'ajout d'alumine favorise la formation de NBO sur les entités bore au détriment des entités BO_4 , phénomène qui s'explique par la faible stabilité du point de vue énergétique des liaisons intertétraédriques $\text{Al}(4)\text{-O-B}(4)$ [62]. A partir de ces observations et en considérant que l'insertion des entités AlO_4 est similaire à celle des BO_4 , un autre modèle considère le bore et l'aluminium comme des cations de même type et suggère de remplacer la teneur $[\text{B}_2\text{O}_3]$ dans le modèle de Bray par la teneur $([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$ [86]. Ainsi,

les définitions initiales de R et K deviennent $R'' = [\text{Na}_2\text{O}]/([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$ et $K'' = [\text{SiO}_2]/([\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$.

Dans ce système quaternaire, lorsque les ions alcalins sont remplacés par des ions alcalino-terreux au sein du réseau, l'augmentation de la force de champ de l'ion modificateur engendre la formation de NBO sur les entités BO_3 au détriment de la formation d'entités BO_4 . De plus, lorsque ces ions sont simultanément présents dans le réseau, il a été montré que les ions calcium étaient préférentiellement localisés autour des atomes d'aluminium plutôt que des atomes de bore par rapport à un verre ne contenant que du sodium [87]. Il a également été remarqué que, comme pour les systèmes aluminosilicates et borosilicates, l'augmentation de la teneur en ions à force de champ élevée induit une stabilisation des liaisons de type $\text{Al}(4)\text{-O-B}(4)$, mais également l'apparition d'entités AlO_5 au sein du réseau.

Dans les verres peralumineux, c'est-à-dire pour $R_p < 0,5$, la quantité N_4 est quasi-nulle, du fait qu'il n'y ait plus d'ions alcalins disponibles pour convertir les unités BO_3 en BO_4 . Egalement, très peu d'ions alcalins sont disponibles pour former des NBO, ce qui se traduit par un réseau vitreux plus polymérisé et un décalage du déplacement chimique du silicium vers des valeurs plus négatives en RMN ^{29}Si [22,23]. Cependant, étant donné la forte proportion de liaisons Si-O-Al au sein du réseau, le barycentre du signal de résonance couvre une assez large gamme autour de -90 ppm (par rapport à -110 ppm pour de la silice pure). Quelle que soit la composition des verres, l'allure quasiment constante des signaux de RMN ^{27}Al confirme le fait que les ions Al^{3+} sont présents majoritairement en coordinence tétraédrique en combinaison du silicium [83].

IV.3. Ajout de TR_2O_3 dans le système aluminoborosilicaté : les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O/M'O}$

Jusqu'ici, la structure de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares n'a que très peu été étudiée et elle a principalement été décrite d'une part au travers des études réalisées par Li et al [88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98] et d'autre part par les travaux de I.Bardez [99,100] et A.Quintas [101,102,103,104,105] dans le cadre des recherches menées par le CEA pour la formulation de nouvelles matrices vitreuses de conditionnement. Ce paragraphe présente donc les études concernant la limite de solubilité des terres rares TR^{3+} réalisée par Li et al. au sein du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TR}_2\text{O}_3$ [88-97] ainsi que les études plus récentes sur la structure des verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$ [99-105] issus de la composition simplifiée du verre A et dont les résultats ont mené à la définition d'une composition de verres à haut taux d'incorporation.

IV.3.a. Etude de la solubilité des terres rares dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TR}_2\text{O}_3$

La solubilité des terres rares dans ce type de système a largement été étudiée par Li et ses collaborateurs sur des verres élaborés à 1450°C en une seule fusion par ajout de la terre rare à une fritte préalablement élaborée. Les verres ont ensuite été refroidis par trempe sous eau sans subir de traitement thermique particulier. Les auteurs ont notamment cherché à augmenter la limite de solubilité de la terre rare incorporée dans des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-TR}_2\text{O}_3$ en faisant varier les concentrations en sodium, silicium, aluminium et bore. La solubilité de la terre rare est définie comme la concentration la plus élevée en terre rare pouvant être incorporée au verre avant d'obtenir un verre hétérogène, c'est-à-dire présentant un phénomène de séparation de phase et/ou de cristallisation au sein du réseau vitreux. Après caractérisation des verres par DRX, MEB, MET, microscopie optique, spectroscopie EELFS (Extended Electron Energy Loss Fine Structure), EDS (Energy Dispersive spectroscopie) [88,89,90,91,97], spectroscopie Raman [92], et absorption optique [96], il apparaît clairement que la solubilité de la terre rare (Gd, La ou Nd) dépend très fortement de la composition du verre et notamment de sa nature peralcaline ou peralumineuse (

Figure 81). A partir de ces résultats, un modèle structural du verre contenant la terre rare a été proposé prenant en compte la dépendance de la solubilité de la terre rare en fonction du caractère peralcalin ou peralumineux du verre, le rapport R_p étant ici défini selon $R_p = [\text{Na}_2\text{O}] / ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$

Pour les verres peralcalins [88-96], au-dessus de la limite de solubilité de la terre rare, il se produit soit une séparation de phases, soit la cristallisation de la phase apatite $\text{Na}_x\text{Gd}_{9,33-x/3}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Les auteurs proposent que le comportement structural du verre dépende du rapport $R' = ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) / [\text{B}_2\text{O}_3]$.

- **Pour $R' < 0,5$** , les verres sans terre rare sont démixés. Il existe alors deux réseaux relativement disjoints comme pour les verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$: un réseau boraté contenant les ions alcalins et un réseau silicaté où l'aluminium est présent en coordinence tétraédrique. En rajoutant une terre rare au réseau, la taille des hétérogénéités augmente d'autant plus que la teneur en terre rare est importante et une séparation de phase macroscopique apparaît au MET entre des billes sombres dispersées enrichies en bore et en terre rare et un fond continu clair enrichi en silicium [89]. Il est alors proposé que la terre rare soit incorporée dans les zones boratées alcalines au sein desquelles une compétition s'installe entre les alcalins et les terres rares, au profit de ces derniers qui possèdent une plus grande force de champ. La terre rare adopterait alors avec le bore une structure similaire à celle d'un métaborate de terre rare $1\text{BO}_4 : 1\text{TR} : 2\text{BO}_3$, qui conduit à une séparation de phase liquide-liquide lorsque la structure en double chaîne devient trop volumineuse. Les ions Na^+ exclus des zones boratées viennent quant à eux former des NBO auprès des tétraèdres SiO_4 .

- **Lorsque $R' > 0,5$** , les verres sans terres rares sont homogènes. En introduisant une terre rare dans le réseau, le système devient hétérogène avec comme précédemment des domaines sombres enrichis en terre rare et bore et un fond continu clair enrichi en silicium. Il est proposé que la structure de type métaborate soit formée avec l'ensemble des atomes de bore disponibles, et l'excédent de terre rare par rapport au bore ($[TR_2O_3] - 1/3[B_2O_3] > 0$) s'insère dans les zones silicatées. Lorsque la concentration en terre rare est très élevée (à partir de 30 % massiques en Gd_2O_3), l'apparition d'une bande Raman vers 310 cm^{-1} signale la présence de clusters Gd-O-Gd au sein de la phase silicatée et pour 47 % massiques, la présence supplémentaire d'une bande à 906 cm^{-1} est attribuée à la cristallisation de la phase apatite $NaGd_9(SiO_4)_6O_2$ [95].

Pour les verres peralumineux [89,90,97], il existe un défaut d'ions modificateurs par rapport à l'aluminium, il n'y a donc pas assez d'ions modificateurs pour assurer à la fois la compensation de charge des tétraèdres d'aluminium et le mélange des réseaux boratés et silicatés. Le verre est démixé et des cristaux de mullite (Al_4SiO_8)_{1,2} se forment. Pour ces verres peralumineux, l'ajout de terres rares provoquerait également la formation d'une organisation de type métaborate de terre rare dans le réseau, survenant simultanément avec la disparition des cristaux de mullite. Pour expliquer la disparition de la mullite lorsque la teneur en terre rare augmente, il est proposé que tous les ions Al^{3+} en coordinence 4 de ces verres ne soient pas compensés par les ions Na^+ mais qu'une partie des entités BO_4 de la structure métaborate soit substituée par des entités AlO_4 . La substitution d'aluminium dans la structure métaborate stabiliserait les doubles chaînes entre elles car le rayon de l'aluminium Al^{3+} ($r_{Al} = 0,53\text{ Å}$) est plus grand que celui du bore B^{3+} ($r_B = 0,25\text{ Å}$). Leur tendance à se séparer du mélange serait donc nettement plus faible (Figure 81). On remarque également que la limite de solubilité de la terre rare est nettement plus élevée dans les verres peralumineux car la terre rare jouerait le rôle de compensateur de charge des unités $[AlO_4]$. Pour des teneurs de l'ordre de 30 % massiques en terre rare, une phase apatite se forme au sein de la structure.

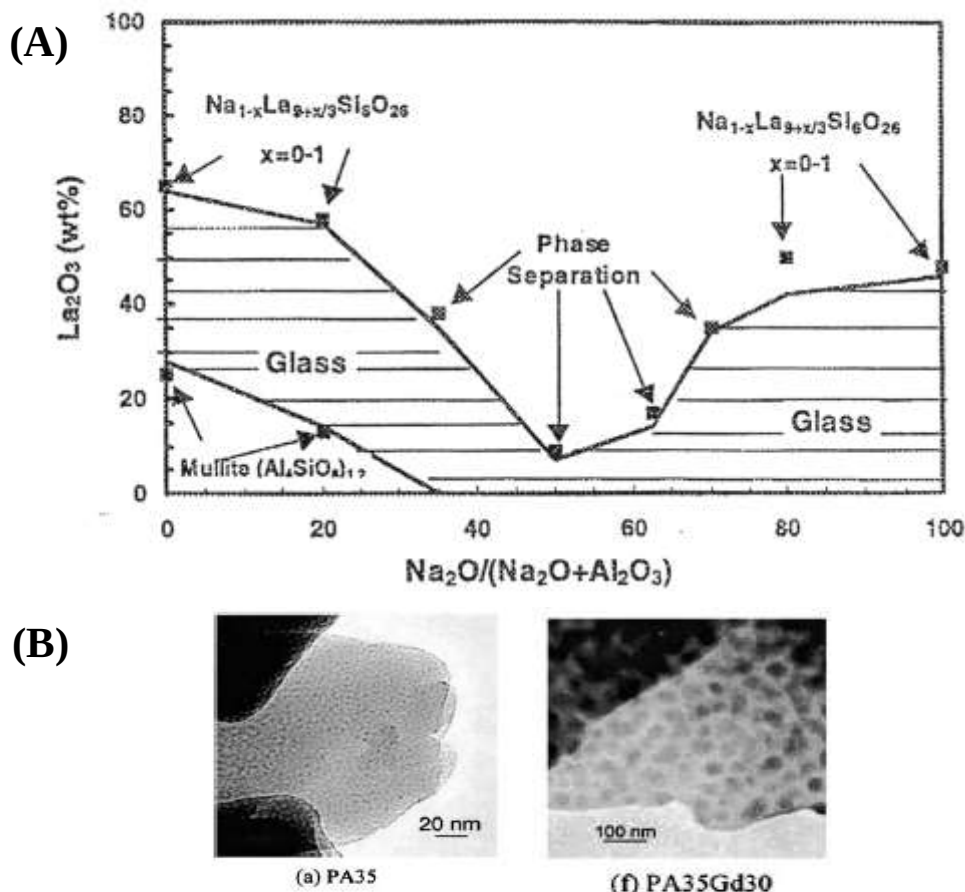


Figure 81. (A) Etude de la solubilité du lanthane dans un verre de composition $60\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(25-x)\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 25$, $y = \text{limite de solubilité}$) en fonction de $R_p = [\text{NaO}_{0,5}] / ([\text{NaO}_{0,5}] + [\text{AlO}_{0,5}])$ ($0 < R_p < 1$) [97]. La zone de cristallisation de mullite est visible de $R_p = 0$ à $0,35$ lorsque la quantité de lanthane n'est pas suffisante. (B) Images MET des verres peralumineux à $R_p = 0,35$ et $([\text{AlO}_{1,5}] - [\text{Na}_2\text{O}] - 0,2[\text{BO}_{1,5}]) / 1,2[\text{BO}_{1,5}] = 0,25$ (a) homogène et (f) démixé [89].

IV.3.b. Etude de la structure des verres et du mode d'insertion de la terre rare dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$

Dans le cadre de l'optimisation de la composition du verre A (cf chapitre 1, paragraphe III.1.c) [99], la structure de ce verre a été largement étudiée à travers le système simplifié $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-ZrO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$ ($\text{TR} = \text{Nd, La}$). Notamment, l'évolution de l'environnement de la terre rare ainsi que son rôle au sein du réseau ont été particulièrement sondés à travers l'étude de l'influence de l'augmentation de la teneur en terre rare, de la nature de la terre rare et de l'ion modificateur, du rapport Si/B et du caractère peralcalin/peralumineux sur la structure du réseau vitreux [99-105].

IV.3.b.1 Etude de l'insertion de la terre rare dans le système peralcalin

L'ensemble de ces travaux a permis de mettre en évidence le fait que la terre rare parvient à satisfaire aisément son environnement dans des zones silicatées relativement dépolymérisées riches en ions modificateurs alcalins ou alcalino-terreux, en s'entourant d'une proportion significative d'oxygène non pontants [99,100]. Dans ce cas, le rôle de la terre rare est donc assimilable à celui de modificateur de réseau. Il a été montré que le modèle structural proposé par Li et al. pour un système verrier proche de celui du verre A mais sans ions alcalino-terreux ne semble pas s'appliquer à ce système : les spectres obtenus en EXAFS et en absorption optique sont très différents de ceux obtenus pour un verre métaborate de terre rare et plus proches de ceux obtenus pour un verre borate alcalin étalon de composition $64\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{Na}_2\text{O-}1\text{Nd}_2\text{O}_3$ (en % molaire) pour lequel le néodyme contient un nombre important de NBO dans son environnement. Une augmentation de la teneur en terre rare dans le verre engendre une dépolymérisation du réseau vitreux (cohérente avec le rôle modificateur de la terre rare) et une augmentation du rapport d'unités BO_3/BO_4 , interprétée comme étant due à une compétition entre les ions Nd^{3+} et les entités BO_4 (pour assurer leur compensation de charge) vis à vis des ions modificateurs Na^+ et Ca^{2+} . Par absorption optique du néodyme, il apparaît que la position des transitions $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$, centrée à 23226 cm^{-1} , n'évolue pas avec l'augmentation de la teneur en terre rare et reste proche de celle obtenue pour des verres silicates alcalins (vers 23220 cm^{-1}), indiquant que le degré de covalence de la liaison (Nd-O) reste proche d'un environnement dépolymérisé silicaté alcalin (Figure 82) [99]. L'existence d'épaulements sur la bande de transition hypersensible $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ centrée à 17300 cm^{-1} confirme la présence de NBO dans l'environnement local de la terre rare (cf Annexe 1, paragraphe III.2) Il est à noter que l'augmentation de la force de champ dans le réseau semble provoquer une diminution de ces épaulements, qui deviennent de moins en moins visibles à mesure que la teneur en Nd_2O_3 augmente (Figure 82) [99], mais également lors de la substitution des ions Na^+ par Ca^{2+} [101].

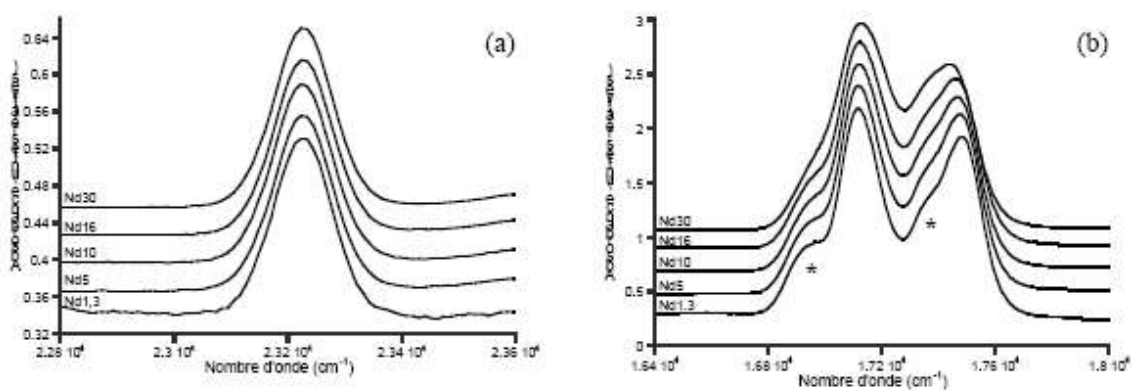


Figure 82. Spectres d'absorption optique du néodyme présentant la bande correspondant à (a) la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ et (b) la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ pour les verres contenant 1,3, 5, 10, 16 et 30 % massique de néodyme [100].

Pour de fortes teneurs en bore dans le réseau, l'augmentation progressive de la position de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ semble indiquer que l'environnement de la terre rare passe progressivement de celui d'un verre silicaté à celui d'un verre boraté [102]. Dans ce cas, on peut supposer que des ions TR^{3+} viendraient en compensation de charge des unités BO_4 , tandis que la majorité serait localisée dans un environnement silicate alcalin. La terre rare joue donc également le rôle de compensateur de charge et non plus seulement de modificateur de réseau.

IV.3.b.2 Evolution d'un caractère peralcalin à un caractère peralumineux de la structure du verre

En diminuant la teneur en ions modificateurs au profit des ions aluminium, les ions Na^+ sont préférentiellement localisés dans l'environnement des AlO_4 , ce qui les rend de moins en moins disponibles pour former des NBO ou encore pour transformer les entités BO_3 en BO_4 . Une diminution du caractère peralcalin provoque alors une forte augmentation du rapport BO_3/BO_4 , qui se rapproche de 100 % lorsque le verre est peralumineux ($R_p=0,35$) au vu des spectres RMN ^{11}B [99,100]. En RMN ^{27}Al , en revanche, les ions Al^{3+} restent en coordinence tétraédrique uniquement, confirmant le fait que les ions Na^+ et Ca^{2+} viennent préférentiellement compenser la charge des unités AlO_4 au détriment des unités BO_4 . Cependant, la résolution des spectres RMN ^{27}Al dépendant largement de la fréquence utilisée, l'utilisation d'un champ RMN à plus haute fréquence (supérieur à 600 MHz) serait nécessaire pour conclure quant à l'absence d'entités AlO_5 voire AlO_6 au sein de ce type de réseau. En parallèle, une diminution du nombre de NBO présents dans le réseau est également visible en RMN ^{29}Si avec la diminution du rapport R_p [99,100]. En absorption optique, la disparition des épaulements sur le spectre de la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ vient confirmer le fait que le nombre de NBO diminue dans l'environnement local du néodyme (Figure 83b).

Egalement, par EXAFS, la distance Nd-O augmente jusqu'à 2,50 Å (par rapport à 2,46Å pour les verres peralcalins) ce qui, associée à une diminution de la covalence de la liaison Nd-O en absorption optique (décalage de la position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ vers les plus grands nombres d'onde de 23220 à 23280 cm^{-1} (Figure 83a) renforce l'hypothèse d'une diminution du nombre de NBO dans le réseau et notamment au voisinage du néodyme lorsque Rp diminue (quand on compare le rôle de modificateur et de compensateur de charge, les liaisons TR-NBO sont en effet plus courtes que les liaisons TR-BO).

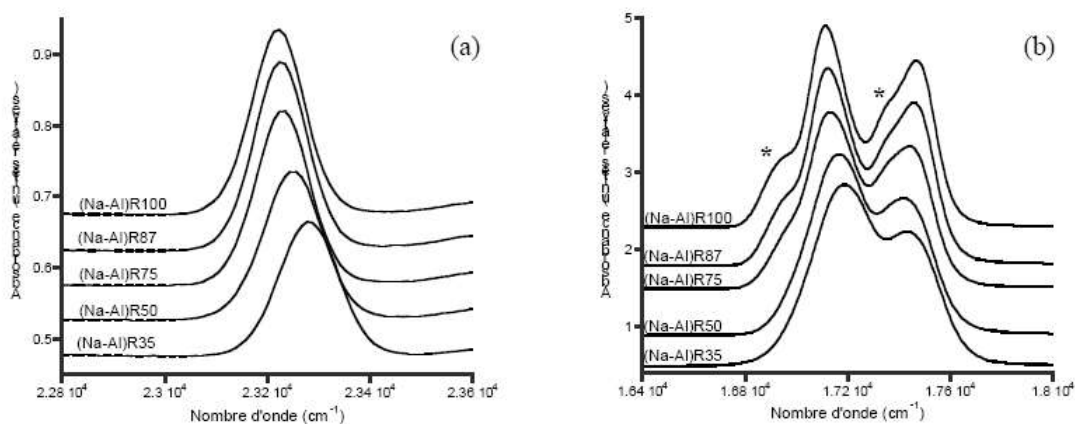


Figure 83. Spectres d'absorption optique présentant les bandes correspondant aux transitions (a) $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ et (b) $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ pour les verres présentant un rapport peralcalin/peralumineux variable [99,100].

D'autre part, l'excès d'aluminium qui n'est pas compensé par les ions alcalins et alcalino-terreux pourrait soit changer de coordinence (ce qui ne semble pas le cas ici), soit requérir un autre type de compensateur de charge, comme les ions Nd^{3+} . En effet, il apparaît en EXAFS que le néodyme possède vraisemblablement des ions aluminium dans sa seconde sphère de coordination (étant donné la quantité présente) et à plus courte distance que pour les verres peralcalins (3,30Å au lieu de 3,98Å). On peut donc supposer que les tétraèdres AlO_4 possèdent des ions Nd^{3+} dans leur environnement, d'autant qu'un verre simple $75\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nd}_2\text{O}_3$, pris comme référence et qui contient des ions Nd^{3+} à proximité des entités $[\text{AlO}_4]$, présente la même contribution EXAFS pour la seconde sphère de coordination de Nd^{3+} (la distance (second voisins-Nd) étant estimée à 3,31Å). Egalement, la largeur à mi-hauteur très prononcée de la bande de transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (jusqu'à 135 cm^{-1} pour les verres peralumineux à comparer à 120 cm^{-1} pour les verres peralcalins) témoigne de la large distribution des sites du néodyme (Figure 83). Il est donc proposé qu'une faible proportion des ions Nd^{3+} viennent compenser les entités $[\text{AlO}_4]$, permettant ainsi à une faible quantité d'ions Na^+ et Ca^{2+} de former des NBO auprès des tétraèdres SiO_4 , ce qui expliquerait la présence d'unités SiO_4Q^3 , visible en RMN ^{29}Si , alors que l'on s'attend plutôt à un nombre de

NBO nul dans les verres peralumineux. La terre rare joue donc un rôle de compensateur de charge et non plus seulement celui de modificateur de réseau.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de faire un bilan des connaissances concernant le rôle structural de l'aluminium et de la terre rare à partir de la littérature à travers plusieurs systèmes silicatés, boratés et borosilicatés. Il apparaît que le rôle structural joué par ces différents éléments au sein du réseau vitreux dépend fortement du caractère peralcalin ou peralumineux, défini par le rapport $R_p = (\text{Oxydes modificateurs})/(\text{Oxydes Modificateurs} + \text{Alumine})$.

Concernant le rôle structural de l'aluminium, il apparaît que l'aluminium adopte différentes coordinences en fonction de la composition du verre. De manière générale, l'aluminium est majoritairement en coordinence tétraédrique dans tous les verres des systèmes étudiés. Il est alors considéré comme formateur de réseau. En formant des entités AlO_4 , l'aluminium peut se substituer au silicium dans les verres silicatés et borosilicatés ainsi qu'au bore présent dans les verres boratés. D'autres formes de l'aluminium existent toutefois, de coordinences plus élevées (5 ou 6) mais en moindre proportion, et qui ont été mises en évidence par RMN à haut champ. Il est proposé que les entités AlO_5 et AlO_6 soient entourées de deux et trois NBO respectivement. Celles-ci sont présentes surtout dans les verres peralumineux (silicatés et boratés) afin d'accommoder les contraintes internes au réseau dues au déficit en ions compensateurs de charge. Mais elles sont également présentes lorsque la force de champ de l'ion modificateur augmente, comme par exemple dans les verres LnSiAlO qui présentent un taux élevé en terres rares, ou encore en très faible proportion dans les verres peralcalins du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}(\text{M}'\text{O})$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}(\text{M}'\text{O})$. Si l'aluminium en coordinence 6 est aujourd'hui margement considéré comme modificateur de réseau, le rôle de l'aluminium en coordinence 5 n'est pas encore bien défini. Par ailleurs, que ce soit dans les systèmes silicatés, boratés ou borosilicatés, on peut remarquer que l'ajout d'aluminium permet une meilleure incorporation des terres rares dans le réseau. En coordinence tétraédrique, l'aluminium nécessite effectivement une compensation de charge, qui peut être assurée par les ions TR^{3+} , ce qui tend à augmenter la stabilisation des terres rares dans le réseau.

Concernant le rôle structural de la terre rare, de manière générale, il apparaît que la terre rare peut non seulement jouer un rôle de modificateur de réseau, en s'insérant préférentiellement dans les zones dépolymérisées du réseau (qu'elles soient silicatées ou boratées), mais aussi un rôle de compensateur de charge en fonction de la composition du verre. L'ambiguïté réside dans la présence ou non de deux réseaux au sein du verre, l'un boraté formant avec les terres rares une organisation similaire à celle d'un métaborate de terre

rare et l'autre silicaté présentant des ions TR^{3+} agissant comme des modificateurs de réseau et/ou des compensateurs de charge selon la composition du verre. Il sera donc important dans la suite de l'étude de déterminer la mixité ou non du réseau borosilicaté au sein des verres peralumineux. Cependant, cette notion est très subjective et implique de définir une échelle à partir de laquelle le réseau vitreux est considéré démixé.

Références bibliographiques

- [1] A.K.Varshneya, dans *Fundamentals of Inorganic glasses*, Academic Press (1994)
- [2] C.J.Schramm, B.H.W.S.De Jong, V.E.Parziale, *J.Am.Chem.Soc.*, **106** (1984) 4396
- [3] R.Dupree, D. Holland, *Glass and Glass Ceramics* ed. M.H. Lewis, New York : Chapman and Hall, **1** (1989)
- [4] D.Virgo, B.O Mysen, I. Kushiro, *Science*, **208** (1980) 286
- [5] B.O.Mysen, D. Virgo, F.A Seifert, *Reviews of Geophysics*, **32** (1982) 353-383
- [6] K.Shimoda, Y.Tobu, Y.Shimoikeda, T.Nemoto, K.Saito, *J.Magn.Reson.* 186 (2007) 114
- [7] G.N.Greaves, A.Fontaine, P.Lagarde, D.Raoux, J.S.Gurman, *Nature*, **293** (1981) 611
- [8] Y.Waseda, H.Suito, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, **17** (1977) 82
- [9] A.Dietzel, *Z.Elektrochem.* **48** (1942), 9
- [10] W.H.Zachariasen, *J.Am.Ceram.Soc* **54** (1932) 3841
- [11] B.E.Warren, *J.Am.Ceram.Soc* **24** (1941) 256
- [12] C.Huang, A.N Cormack, *J.Chem.Phys.* **93** (1990) 8180
- [13] C.Huang, A.N Cormack, *J.Chem.Phys.* **95** (1991) 3634
- [14] A.C.Wright, G. Etherington, J.A Erwin-Desa, R.N Sinclair, *J.Phys (Paris)* **43** C-9 (1982) 31
- [15] M.E Milberg, C.R Peters, *Phys.Chem.Glasses* **10** (1969) 46
- [16] I.Yasui, H. Hasegawa, M. Imaoka, *Phys.Chem.Glasses* **24** (1983) 65
- [17] G.E.Brown Jr, G. AWaychunas, C.W Ponader, W.E Jackson, D.A McKeown, *J.Phys (Paris)* **47** C-8 (1986) 661
- [18] G.N.Greaves, dans *Glass Science and Technology*, **4A**, ed. D.R. Uhlmann and J. Kreidl (Academic Press, London, 1990) 1.
- [19] D.Massiot, R.J.Messinger, S.Cadars, M.Deschamps, V.Montouillout, N.Pellerin, E.Veron, M.Allix, P.Florian, F.Fayon, *Acc. Chem. Res.* (2012) *en cours de publication*
- [20] B.W.H.S.DeJong, G.E Brown Jr, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44** (1980) 194
- [21] W.Lowenstein, *American Mineralogist*, **39** (1954) 92-96
- [22] G.Engelhardt, D. Michael, *High Resolution solid-state NMR of silicate and zeolites*, Wiley, New York (1987)
- [23] G.Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F.G Wihsmann, M. Magi, A. Samoson, E. Lippmaa, *Phys.Chem.Glasses* **26** (1985) 157-165
- [24] G.Engelhardt, M.Nofz, K.Forkel, F.G.Wilshmann, M.Magi, A.Samoson, E.Lipmaa, *Phys.Chem.Glasses*, **26** (1985) 157
- [25] P.J.Dirken, G.H Nachtegaal, A.P.M Kentgens, *Solid State Nucl. Mag. Reson.* **5** (1995) 189
- [26] E.Day, G.E Rindone, *J.Am.Ceram.Soc* **45** (1962) 10 489-496
- [27] J.F. McDowell, G.H. Beall, *J.Am.Ceram.Soc* **52** (1969) 17-25

-
- [28] S.H.Risbud, J.A Pask, *J.Am.Ceram.Soc* **60** (1977) 418-424
- [29] B.Touzo, D.Trumeau, D.Massiot, I.Farnan, J.P.Coutures, *J. Chim. Phys. Biol.* **92** (1995) 1871
- [30] D.R.Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **68** (2004) 5071-5079
- [31] D.R.Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chemical Geology* **229** (2006) 173-185
- [32] R.K.Sato, J. Bolvin, P.F McMillan, *J.Am.Ceram.Soc* **73** (1990) 2494-2497
- [33] J.F.Stebbins, S.Kroeker, S.K.Lee, T.J.Kiczenski, *J.Non-Cryst.Solids* **275** (2000) 1
- [34] D.R.Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, D. Massiot, *J.Non-Cryst.Solids* **353** (2007) 180-184
- [35] D.R.Neuville, L.Cormier, V.Montouillout, P.Florian, F.Millot, J.C.Rifflet, D.Massiot, *American Mineralogist*, **93** (2008) 1721
- [36] M.J.Toplis, D.B.Dingwell, T.Lensci, *Geochim.Cosmochim.Acta*, **61** [13] (1997) 2605
- [37] E.D.Lacy, *Phys.Chem.Glasses* **4** (1963) 234
- [38] D.Luga, C. Morais, Z. Gan, D.R Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *J.Am.Chem.Soc* **127** (2005) 11540-11541
- [39] J.E.Shelby, dans *Rare Earth Elements in Glasses*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Ed. J.E Shelby **94-95** (1993) 1.
- [40] S.Sen, *J.Non-Cryst.Solids*, **261** (2000) 226-236
- [41] E.M.Erbe, D.E Day, *J.Am.Ceram.Soc*, **73** (1990) 2708
- [42] J.E.Shelby, J.T Kohli, *J.Am.Ceram.Soc*, **73** (1) (1990) 39
- [43] O.V.Mazurin, G.P Roskava, E.A Pirai-Koshits dans *Phase separation in Glass*, Ed.Elsevier, Science Publishers B.V. (1984) 108
- [44] J.T.Kohli, J.E Shelby, *Phys.Chem.Glasses*, **32** (2) (1991) 67-71
- [45] J.T.Kohli, J.E Shelby, *Phys.Chem.Glasses*, **32** (3) (1991) 109-114
- [46] S.Tanabe, N. Soga, K. Hirao, T. Hanada, *J.Am.Ceram.Soc*, **73** (6) (1990) 1733-1736
- [47] J.T.Kohli, J.E Shelby, J.S Frye, *Phys.Chem.Glasses*, **33** (3) (1992) 73-78
- [48] P.Florian, N. Sadiki, D. Massiot, J.P Coutures, *J.Phys.Chem*, **B 111** (2007) 9747-9757
- [49] N.J.Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P.Pernice, *J.Non-Cryst.Solids*, **258** (1999) 11-19
- [50] T.Schaller, J.F Stebbins, *J.Phys.Chem*, **B 102** (1998) 10690-10697
- [51] J.T.Kohli, R.A Condrate, Snr. et J.E Shelby, *Phys.Chem.Glasses*, **34** (3) (1993) 81-87
- [52] S.Gavarini, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2002
- [53] Z.N.Utegulov, M.A.Eastman, S.Prabakar, K.T.Mueller, A.Y.Hamad, J.P.Wicksted, G.S Dixon, *J.Non-Cryst.Solids* **315** (2003) 43
- [54] O.Lasalle-Herraud, Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, 2007
- [55] J.Hiet, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2009

-
- [56] P.J.Bray, dans *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts*, Ed.A.C.Wright, S.A. Feller, A.C. Hannon, Society of Glass Technology (1997) 1
- [57] J.Krogh-Moe, *J.Non-Cryst.Solids*, **1** (1969) 269
- [58] W.L.Konijnendijk, *Philips Res.Rep.Suppl.* **1** (1975) 243
- [59] J.Zhong, P.J.Bray, *J.Non-Cryst.Solids*, **111** (1989) 67
- [60] J.E.Shelby, dans *Introduction to Glass Science and Technology*, Ed.RSC Paperbacks, Royal Society of Chemistry (1997) 91
- [61] M.Bertmer, L.Züchner, J.C.C.Chan, H.Eckert, *J.Phys.Chem. B*, **104** (2000) 6541
- [62] L-S.Du, J.F.Stebbins, *Solid State NMR*, **27** (2005) 37
- [63] J.C.C.Chan, M.Bertmer, H.Eckert, *J.Am.Ceram.Soc.* **121** (1999) 5238
- [64] L.Züchner, J.C.C.Chan, W.Müller-Warmuth, H.Eckert, *J.Phys.Chem.B*, **102** (1998) 4495
- [65] I.D.Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry : the Bond Valence Model*, Oxford Press University (2002)
- [66] I.N.Chakraborty, J.E Shelby, R.A Condrate Sr, *J.Am.Ceram.Soc.* **67** [12] (1984) 782
- [67] I.N.Chakraborty, D.E.Day, J.C.Lapp, J.E.Shelby, *J.Am.Ceram.Soc.* **68** [7] (1985) 368
- [68] V.I Pakhomov, G.I Sil'nitskaya, A.V Medvedev, B.F Dzhurinskii, *Neorg.Mater.*, **8** [7] (1972) 1107
- [69] K. Terashima, S. Tamura, S-H Kim, T. Yoko, *J.Am.Ceram.Soc.* **80** [11] (1997) 2903
- [70] R.K Brow, D.R Tallant, G.L Turner, *J.Am.Ceram.Soc.* **80** [5] (1997) 1239-1244
- [71] M.S Spess, J.E Shelby, *Phys.Chem.Glasses*, **33** (3) (1992) 87
- [72] H.L Rutz, D.E Day, C.F Spencer Jr, *J.Am.Ceram.Soc.* **73**[6] (1985) 1788
- [73] I.N Chakraborty, E.D.Day, *J.Am.Ceram.Soc.* **68** [12] (1985) 641-645
- [74] H.Deters, A.S.S.De Camargo, C.N.Santos, C.R.Ferrari, A.C.Hernandes, A.Ibanez, M.T.Rinke, H.Eckert, *J.Phys.Chem C*, **113** (2009) 16213
- [75] H.Deters, J.F.De Lima, C.J.Magon, A.S.S.De Camargo, H.Eckert, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **13** (2011) 16071
- [76] W. Haller, D.H Blackburn, F.E Wagstaff, R.J Charles, *J.Am.Ceram.Soc.* **53** (1970) 34
- [77] Y.H Yun, P.J Bray, *J.Non-Cryst.Solids*, **27** (1978), 363
- [78] S.Z Xiao, *J.Non-Cryst.Solids*, **45** (1981), 29
- [79] W.J Dell, P.J Bray, S.Z Xiao, *J.Non-Cryst.Solids*, **58** (1983) 1
- [80] B.C Bunker, D.R Tallant, R.J Kirkpatrick, G.L Turner, *Phys.Chem.Glasses*, **31** (1) (1990) 30
- [81] L-S Du, J.F Stebbins, *J.Non-Cryst.Solids*, **315** (2003), 239
- [82] W-F.Du, K.Kuraoka, T.Akai, T.Yazawa, *J.Mater.Sci.* **35** (2000) 4865
- [83] G. El-Damrawi, W.Müller-Warmuth, H.Doweidar, I.A Gohar, *Phys.Chem.Glasses*, **34** (2) (1993) 52-57

-
- [84] H.Yamashita, K.Inoue, T.Nakajin, H.Inoue, T.Maekawa, *J.Non-Cryst.Solids*, **331** (2003) 128
- [85] H.Yamashita, H.Yoshino, K.Nagata, H.Inoue, T.Nakajin, T.Maekawa, *J.Non-Cryst.Solids*, **270** (2000) 48
- [86] L-S.Du, J-F.Stebbins, *J.Non-Cryst.Solids*, **351** (2005) 3508
- [87] J.M.Delays, L.Cormier, D.Ghaleb, G.Calas, *J.Non-Cryst.Solids*, **293** (2001), 290
- [88] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **283** (2001), 237-245
- [89] M. Qian, L. Li, H. Li, D.M Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **333** (2001), 1-15
- [90] L. Li, D.M Strachan, H. Li, L.L. Davis, M. Qian, *J.Non-Cryst.Solids*, **272** (2000), 46-56
- [91] M. Qian, L. Li, H. Li, D.M Strachan, *Microscopy and microanalysis*, 2000, Philadelphia, PA, 2000.
- [92] M.Qian, H.Li, L.Li, D.M.Strachan, *J.Non.Cryst.Solids*, **328** (2003) 90
- [93] H.Li, L.Li, D.M.Strachan, Ninth Int. Conf. on Structure of Non-Crystalline Materials, Corning, New York, USA, *Phys.Chem.Glasses*, **46** [4] (2005) 412
- [94] H.Li, L.Li, J.D.Vienna, M.Qian, Z.Wang, J.G.Darab, D.K.Peeler, *J.Non-Cryst.Solids*, **278** (2000) 35
- [95] H.Li, Y.Su, L.Li, D.M Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **292** (2001) 167-176
- [96] H. Li, J.D Vienna, M. Qian, Z. Wang, J.G Darab, D.K Peeler, *J.Non-Cryst.Solids*, **278** (2000) 35
- [97] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **281** (2001), 189-197
- [98] L.Li, D.M.Strachan, H.Li, L.L.Davis, M.Qian, *Ceram.Trans.*, **107** (2000)
- [99] I. Bardez, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (2004)
- [100] I. Bardez, D. Caurant, P. Loiseau, N. Baffier, *Phys. Chem.Glasses*, **46** (4) (2005) 320-329
- [101] A.Quintas, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (2007)
- [102] O. Majerus, D. Caurant, A. Quintas, J-L Dussossoy, I. Bardez, P. Loiseau, *J.Non-Cryst.Solids* (2011)
- [103] A. Quintas, D. Caurant, O. Majerus, *Phys. Chem.Glasses*, **49** (4) (2008)
- [104] A. Quintas, D. Caurant, O. Majerus, T. Charpentier, J.L Dussossoy, *Mat.Res.Bulletin*, **44** (2009) 1895-1898
- [105] A. Quintas, O. Majerus, M. Lenoir, D. Caurant, K. Klementiev, A.Webb, *J.Non-Cryst.Solids*, **354** (2008) 98-104

Chapitre 5 :

Etude du rôle structural des cations Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} au sein des verres peralumineux

I.	PRESENTATION DES DIFFERENTES SERIES DE VERRES ETALONS	173
II.	VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE DES VERRES ETALONS	174
III.	ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES VERRES ETALONS	177
III.1.	Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS	177
III.2.	Environnement local du bore : étude par RMN ^{11}B MAS et REDOR $\{^{23}\text{Na}\}\text{-}^{11}\text{B}$ et $\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^{11}\text{B}$	184
III.3.	Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS	188
III.4.	Environnement local de la terre rare : étude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme	191
IV.	CONCLUSION	194

Chapitre 5 :

Etude du rôle structural des cations Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} au sein des verres peralumineux

L'étude structurale de verres à six oxydes étant très complexe, nous avons d'abord cherché à déterminer le rôle des cations Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} au sein de quelques verres choisis, que nous qualifierons de verres étalons en combinant techniques de spectroscopies RMN (sur verres au lanthane) et d'absorption optique du néodyme (sur verres au néodyme).

I. PRESENTATION DES DIFFERENTES SERIES DE VERRES ETALONS

Nous avons choisi d'étudier deux verres « étalons » des systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$, afin d'obtenir des références sur l'environnement de la terre rare dans un environnement aluminosilicaté ou aluminoboraté, ainsi que quatre verres issus du verre B20TR4 comportant différents types de cations (Na^+ , Ca^{2+} et/ou La^{3+}). Le verre B20TR4 sera plus largement discuté dans le chapitre 6 car il apparait comme un verre « réaliste » par rapport à l'application visée en termes de teneur en terres rares, homogénéité et viscosité du mélange. Les compositions des verres étalons, élaborés selon le protocole expérimental décrit en Annexe 1 (cf paragraphe I.), sont récapitulées dans le Tableau 41.

% molaire	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	TR_2O_3
B20TR0	51,49	20,85	17,02	6,38	4,25	-
B20La4Na	49,39	20,00	16,33	10,20	-	4,08
B20La4Ca	49,39	20,00	16,33	-	10,20	4,08
B20La14-(0NaCa)	49,39	20,00	16,33	-	-	14,28
BAITR	-	63,75	15,00	-	-	21,25
SiAITR	75,00	-	15,00	-	-	10,00
3B1Nd	-	75,00	-	-	-	25,00

Tableau 40. Compositions molaires des verres étalons. Le verre 3B1Nd est issu de la thèse de I.Bardez [1]. Les verres dérivés de la composition B20TR4 ont été élaborés avec $\text{TR}=\text{La}$, tandis que les verres BAITR et SiAITR ont quant à eux été élaborés avec $\text{TR}=\text{Nd}$ ou La .

- Le verre B20TR0 correspond au verre de la série B20TRx étudié dans le chapitre 3.
- Le verre B20La4Na a été obtenu en substituant une mole de CaO par une mole de Na₂O, permettant de conserver un nombre de charge constant entre ce verre et le verre de base B20La4. Le verre B20La4Ca est son équivalent en calcium, ainsi pour ces deux verres seule l'influence de la nature de l'ion compensateur entre en ligne de compte. A noter que compte tenu du caractère plus réfractaire de ce verre, le second palier d'affinage de 2h a été réalisé à 1450°C au lieu de 1350°C lors du procédé d'élaboration décrit en Annexe 1 (cf paragraphe I.)
- Le verre B20La14-(0NaCa) a quant à lui été obtenu en substituant l'ensemble des ions calcium et sodium par le lanthane. Ce verre appartient donc à un système de type SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-La₂O₃, permettant d'appréhender le rôle de la terre rare seule dans un réseau aluminoborosilicaté.

De plus, afin d'obtenir des informations sur le rôle structural de la terre rare dans un environnement simple silicaté ou boraté riche en aluminium, les verres 75SiO₂-15Al₂O₃-10TR₂O₃ (SiAlTR) et 63,75B₂O₃-15Al₂O₃-21,25TR₂O₃ (BAITR) homogènes selon la littérature et présentant des teneurs en aluminium proches du verre B20La4, ont également été synthétisés selon les protocoles décrits [2,3]. Les verres ont été élaborés au lanthane afin de réaliser l'étude structurale par RMN. Les verres BAITR et SiAlTR ont également été élaborés au néodyme afin d'obtenir des informations sur l'environnement de la terre rare via l'utilisation de la spectroscopie d'absorption optique du néodyme.

II. VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE DES VERRES ETALONS

Après coulée sur plaque, tous les verres apparaissent macroscopiquement homogènes et translucides (Figure 84).

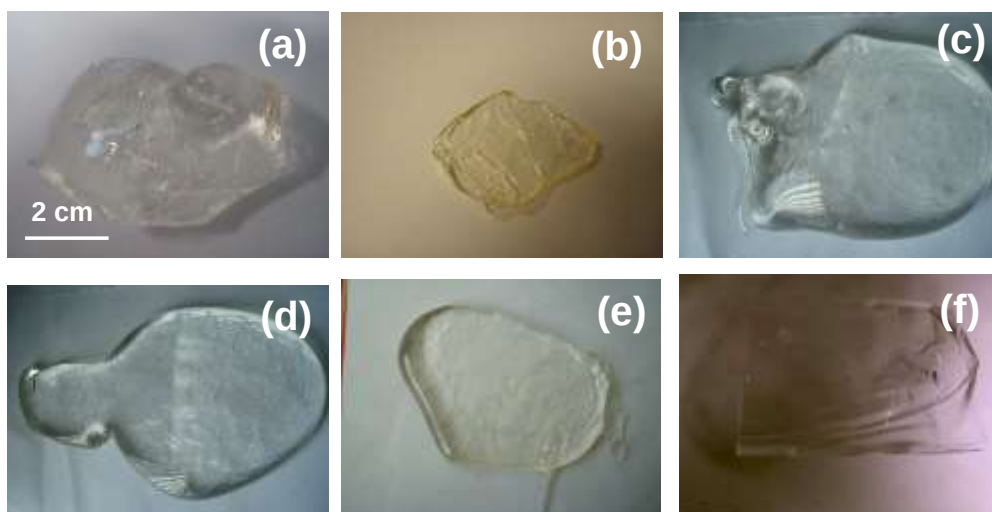


Figure 84. Photos des verres étalons coulés sur plaque (a) SiAlLa (b) BAlLa (c) B20TR0 (d) B20La4Na (e) B20La4Ca (f) B20La14-(0NaCa).

Les verres au lanthane ou au néodyme apparaissent tous amorphes en DRX après coulée sur plaque (Figure 85).

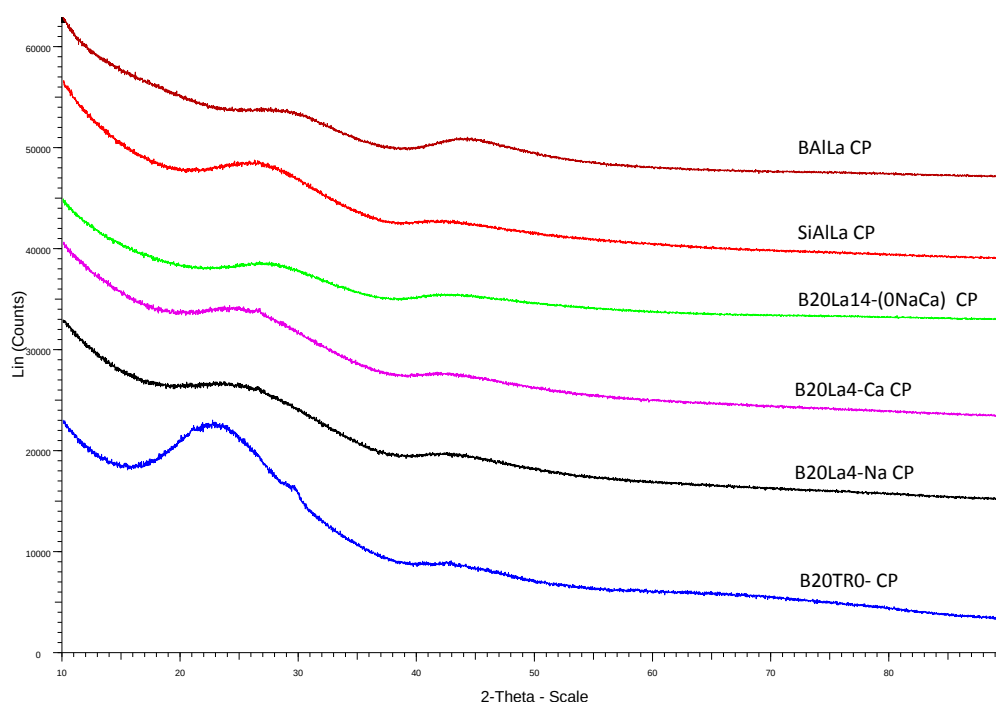


Figure 85. Diffractogrammes de rayons X des verres étalons coulés sur plaque B20TR0 CP, B20La4Na CP, B20La4Ca CP, B20La14-(0NaCa) CP, SiAlLa CP et BAlLa CP.

A l'échelle du MEB, certains verres présentent une matrice inhomogène avec la présence de zones sombres enrichies en silicium et de zones claires enrichies en terre rare, témoignant

d'une mauvaise réactivité de la fonte à la température d'élaboration (Figure 86). C'est le cas pour le verre étalon B20La4Ca CP (Figure 86(e)) mais aussi pour les verres BAiLa CP (Figure 86(b)) et B20La14-(0NaCa) CP (Figure 86(f)). L'homogénéisation difficile de la fonte traduit l'augmentation du caractère réfractaire au sein des verres. Celui-ci est en effet exacerbé par la forte teneur en aluminium et lanthane, l'augmentation de la teneur en calcium et l'absence de sodium dans le verre B20La4Ca, en accord avec la littérature (la température de liquidus du verre étant beaucoup plus élevée pour le système $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ que pour le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [4]).

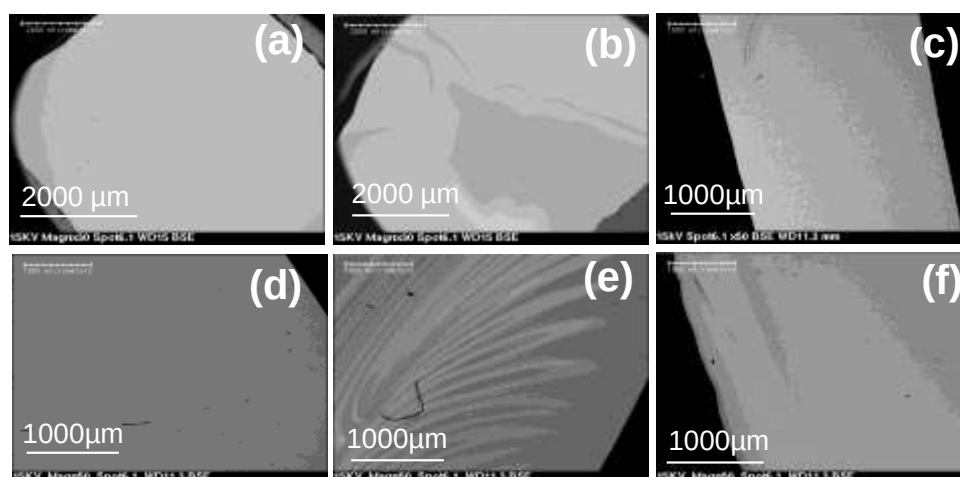


Figure 86. Clichés MEB en électrons rétrodiffusés des verres étalons (a) SiAlLa (b) BAiLa (c) B20TR0 (d) B20La4Na (e) B20La4Ca (f) B20La14-(0NaCa).

A l'échelle du MET, seuls les verres B20TR0 CP et B20La14-(0NaCa) CP ont été analysés. Ils présentent tous deux une structure homogène à cette échelle, c'est-à-dire sans aucun phénomène de séparation de phase ni de cristallisation (Figure 87).

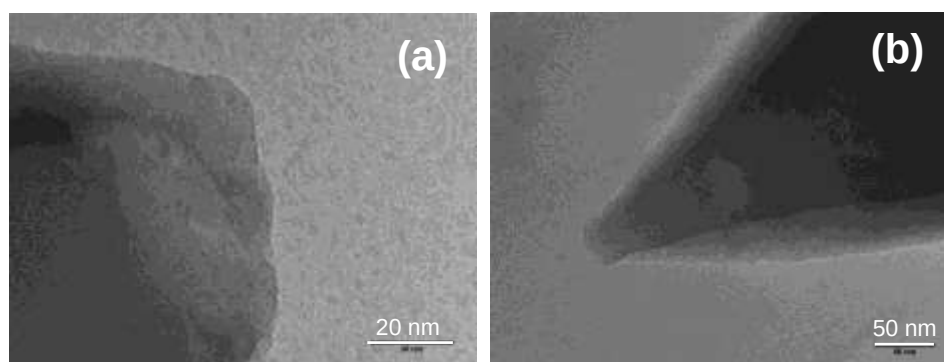


Figure 87. Images MET en champ clair des verres (a) B20TR0 CP et (b) B20La14-(0NaCa) CP.

Remarque : le verre B20La14-(0NaCa) a également subi une descente en température à 1°C/min afin d'évaluer sa tendance à la cristallisation. Les analyses DRX, MEB et MET ont montré que ce verre est totalement homogène, aucun phénomène de cristallisation ou de séparation de phase n'a été détecté. Ce résultat est très intéressant puisqu'aucune phase de type « $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$ » n'a été mise en évidence au sein du verre B20La14-(0NaCa), contrairement au verre le plus riche en terre rare B20La10 RLT (chapitre 3). Egalement, l'absence de séparation de phase est très surprenante puisqu'il a été montré au chapitre 3 que c'est l'augmentation de la teneur en terre rare qui est à l'origine de ce changement de structure. L'influence de la présence des ions Na^+ et Ca^{2+} , bien que n'appartenant pas à la phase cristalline, ni n'ayant été identifiés comme éléments majeurs d'une des deux phases séparées, semble jouer un rôle primordial qu'il serait intéressant d'approfondir.

Rappelons par ailleurs que les verres peralcalins du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ présentent un taux de solubilité en terres rares de 3,56 % molaires après descente en température à 6°C/min [5]. Les verres peralumineux étudiés ici peuvent donc contenir une teneur élevée en terres rares sans perdre leur caractère amorphe (jusqu'à 14 % molaires).

Finalement, malgré les quelques problèmes de réactivité observés pour les verres les plus réfractaires (BALa, B20La4Ca et B20La14-(0NaCa)) nos verres étalons sont homogènes. Dans la suite, les analyses RMN ont été réalisées sur les échantillons préalablement broyés, ce qui assure un échantillonnage moyen des environnements existants.

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES VERRES ETALONS

III.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS

L'environnement local de l'aluminium a été sondé par RMN ^{27}Al . L'aluminium est un noyau quadripolaire (spin $I=5/2$) qui subit une interaction quadripolaire, résultant du couplage entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique des charges autour de l'aluminium. Cette interaction est caractérisée par une constante de couplage quadripolaire C_Q .

Un exemple type de spectre RMN ^{27}Al MAS est présenté Figure 88. Ce spectre présente trois types d'environnements (à environ 60, 35 et 0 ppm), qui sont attribuées aux raies des transitions centrales $\langle -1/2 ; 1/2 \rangle$ des espèces aluminium respectivement en coordinence 4, 5 et 6. Le spectre est également pourvu d'un peigne de bandes de rotation s'étalant sur plus de 3 MHz, dû aux transitions satellites $\langle -3/2 ; -1/2 \rangle$ et $\langle 1/2 ; 3/2 \rangle$ de ces mêmes sites.

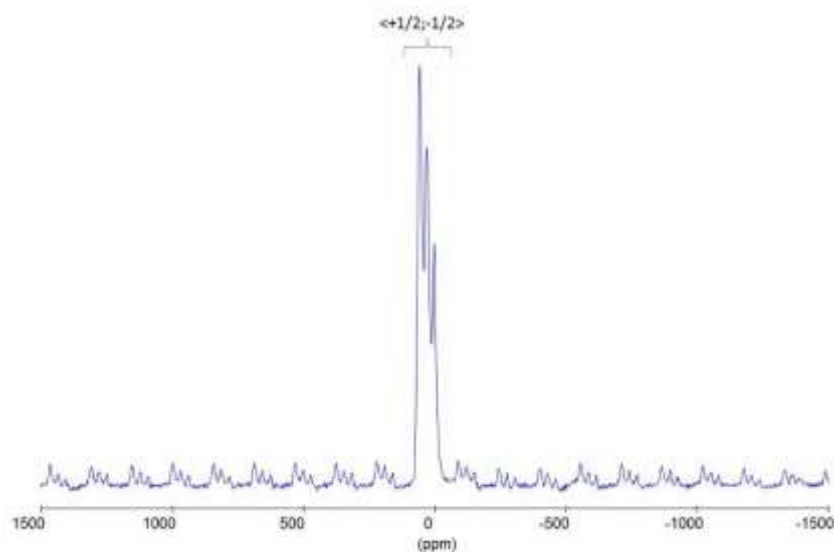


Figure 88. Spectre RMN ^{27}Al MAS du verre BAlLa présentant la transition centrale $\langle +1/2 ; -1/2 \rangle$ et le peigne de bandes de rotation.

Dans la suite, nous ne nous sommes intéressés qu'à la transition centrale des spectres RMN ^{27}Al MAS. Ceux-ci sont présentés Figure 89 pour chacun des différents verres étudiés.

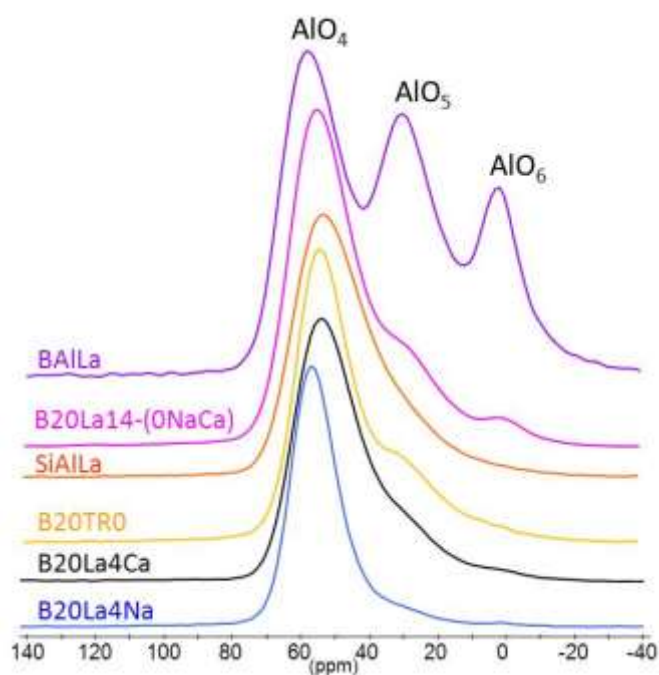


Figure 89. Spectres RMN ^{27}Al MAS des verres B20La4Na, B20La4Ca, B20La0, SiAlLa, BAlLa coulés sur plaque ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=30$ kHz).

Chaque spectre présente une contribution principale vers 60 ppm attribuée à la présence majoritaire d' AlO_4 dans le réseau. Deux épaulements correspondant aux espèces AlO_5 et AlO_6 sont également présents, très prononcés pour le verre BAlLa, et beaucoup plus faibles pour les autres verres. Les différentes contributions étant superposées sur les spectres MAS, les spectres MQMAS ont été acquis pour chacun des verres afin de séparer les différentes contributions et de les simuler pour déterminer l'interaction quadripolaire et la distribution de déplacement chimique pour chaque contribution. La figure 6 montre les spectres obtenus (en couleurs) ainsi que la simulation en noir.

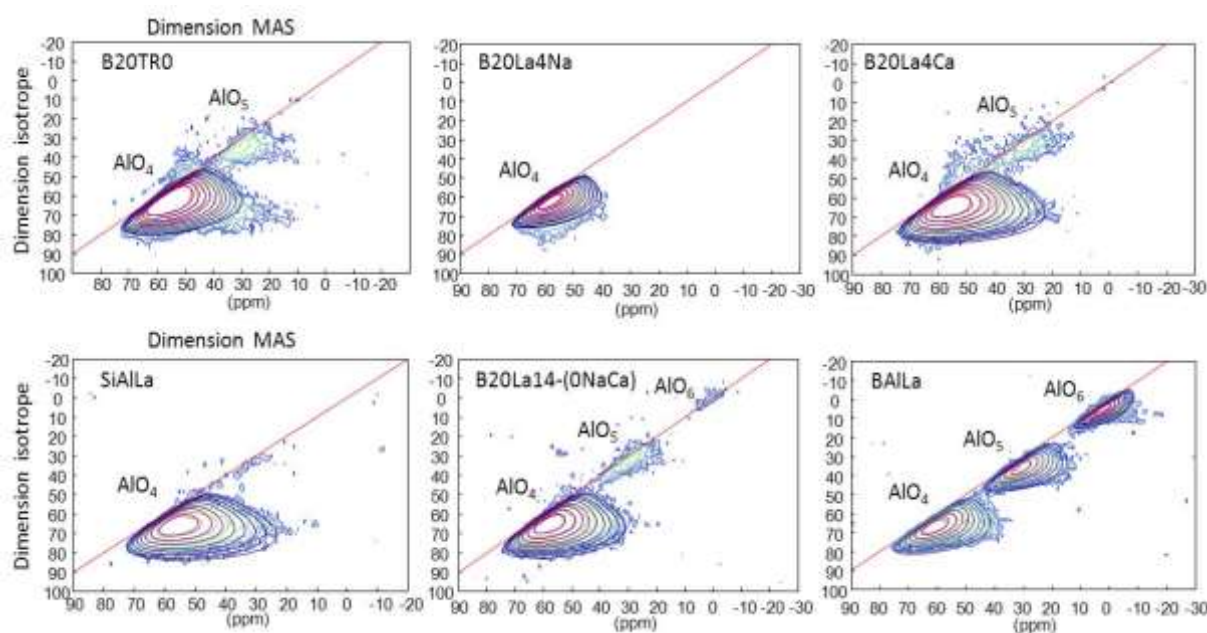


Figure 90. Spectres ^{27}Al MQMAS des verres B20TR0, B20La4Na, B20La4Ca, SiAlLa, B20La14-(0NaCa) et BAlLa ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=30$ kHz).

Pour chaque verre, le spectre MQMAS, représenté en deux dimensions, permet de corrélérer le spectre isotrope dans lequel on s'est affranchi de l'élargissement quadripolaire (dimension isotrope) avec le spectre MAS, pour lequel l'interaction quadripolaire du second ordre n'a pas été supprimée par la rotation à l'angle magique (dimension MAS). Sur ces spectres, on distingue clairement la contribution principale due aux entités AlO_4 , présentant une distribution de déplacement chimique le long de la diagonale (ligne rouge), et d'interaction quadripolaire. Les spectres MQMAS montrent également la contribution de l'aluminium AlO_5 pour les verres B20TR0, B20La4Ca, B20La14-(0NaCa), mais seules les contributions des espèces AlO_5 et AlO_6 du verre BAlLa sont suffisamment bien résolues pour être simulées. Les différentes contributions ont été simulées en utilisant le modèle « Czsimple » du logiciel dmfit [6], qui introduit une distribution de gradient de champ électrique [7,8] et de déplacement chimique. Les expériences MQMAS ne permettent pas une irradiation homogène des sites à distribution de gradient de champ électrique et ne sont donc pas quantitatives. Certaines

contributions peuvent ainsi être sous-estimées, en particulier celle ayant les constantes de couplages les plus fortes. Les paramètres RMN de déplacement chimique, constante de couplage quadripolaire et distribution de déplacement chimique (δ_{iso} , C_Q et ΔCS respectivement) ont ensuite servi de valeurs initiales pour la simulation du signal AlO_4 sur les spectres MAS correspondants. De cette manière, on peut proposer une description quantitative des différentes contributions des espèces aluminates. La proportion de sites AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 est corrigée de la contribution liée aux bandes de rotation $n=0$ des transitions externes. Dans le cas où seule la contribution des entités AlO_4 est visible sur les spectres MQMAS, les espèces AlO_5 et AlO_6 ont été simulées à partir des valeurs déterminées pour les espèces AlO_4 , en fixant les valeurs de C_Q et ΔCS . Les proportions des différentes contributions et les paramètres RMN correspondants sont répertoriés dans le Tableau 41.

Verre	Compensateur de charge	AlO_4				AlO_5			AlO_6		
		%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	ΔCS (AlO_4) (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)
BAlLa	La	52	65	8	15,0	34	36,0	8,2	14	4,5	4,6
SiAlLa	La	92	61,4	8,6	15,0	6,0	35,4	7,9	1	6	6,4
B20La14(0NaCa)	La	82	62,1	7,8	14,1	14	34,5	7,3	1 3	16,0 6,0	6,4 6,4
B20La4Ca	Ca, La	90	61,3	8,0	14,5	9	35,0	7,7	1	6,0	6,4
B20La4Na	Na, La	93	61,2	5,9	12,4	6	35,9	6,2	1	16,0	6,1
B20TR0	Na, Ca	79	60,6	7,1	14,0	17	35,7	7,2	3 1	16,0 6	7,0 7,0

Tableau 41. Paramètres RMN des différentes contributions issus de la simulation des spectres ^{27}Al MAS correspondants aux verres BAlLa CP, SiAlLa CP, B20La14-(0NaCa) CP, B20La4Ca CP, B20La4Na CP et B20La0 CP. Les erreurs sur δ_{iso} et ΔCS sont estimées à $\pm 0,5$ ppm, sur C_Q à $\pm 0,5$ MHz et à $\pm 1\%$ sur les proportions relatives des différentes espèces.

Les paramètres RMN relevés ($\delta(AlO_4)$, $C_Q(AlO_4)$) ainsi que les proportions des différentes espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 varient selon la nature des compensateurs de charge présents et le type de réseau considéré. Notons que pour certains verres, la simulation des spectres MAS a nécessité la présence de deux sites AlO_6 au sein du réseau qui se distinguent uniquement par leur déplacement chimique.

La nature des compensateurs de charge présents dans le réseau a une forte influence sur l'environnement de l'aluminium, qui est perceptible grâce à la détermination de la constante de couplage quadripolaire C_Q . En effet, celle-ci dépend de la distorsion des sites aluminium

[9], et plus particulièrement de l'angle Al-O-Al (égal à $109,5^\circ$ pour un tétraèdre parfait) [10]. Cette distorsion des tétraèdres est sensible à la force de champ des cations compensateurs de l'aluminium. Ainsi, la valeur de la constante de couplage quadripolaire permet de nous renseigner sur le type de compensateurs de charges de l'aluminium. La Figure 91 compare les valeurs de C_Q obtenues pour nos verres « étalons » aux valeurs de la littérature obtenues pour des systèmes de verres aluminosilicatés comportant différents types de compensateurs de charges en fonction du rapport Si/Al.

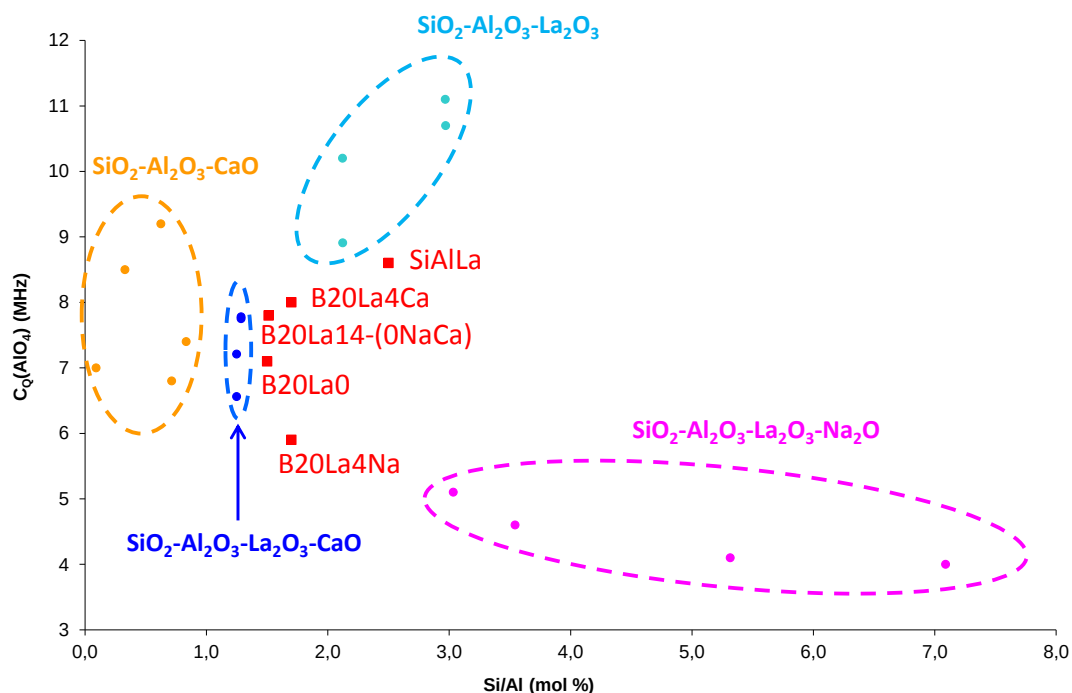


Figure 91. Valeurs de la constante de couplage quadripolaire de l'aluminium $C_Q(AlO_4)$ en fonction du rapport Si/Al pour les verres étalons de notre étude (carrés rouges) ainsi que pour des verres de la littérature appartenant aux systèmes $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ (points orange)[11], $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3$ (points bleu clair) [12], $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-Na_2O$ (points rose) ($R_p > 0,5$) [13] et $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-CaO$ (points bleu foncé) ($R_p < 0,5$) [14]. La constante $C_Q(AlO_4)$ pour le verre BAlLa n'a pas été représentée car ce verre ne présente pas de rapport Si/Al, mais se situe à 8 MHz.

La constante de couplage quadripolaire du verre B20La4Na est faible, de l'ordre de 6 MHz et se rapproche de celles des verres du système $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-Na_2O$ ($R_p > 0,5$), pour lesquels les valeurs de constante de couplage quadripolaire de l'aluminium AlO_4 sont situées aux alentours de 4-5 MHz [13]. Dans ces systèmes, les tétraèdres AlO_4 sont majoritairement compensés par Na^+ , cation ayant une force de champ peu élevée. Il peut donc être proposé que dans B20La4Na, les ions sodium assurent en priorité la compensation de charge de l'aluminium AlO_4 .

Pour les verres B20TR0, possédant moins de sodium, et surtout B20La14-(0NaCa) et B20La4Ca, n'en possédant pas, la constante de couplage quadripolaire est plus élevée, de l'ordre de 8 MHz, ce qui traduit la présence dans l'environnement de l'aluminium d'ions à force de champ plus élevée tels les ions Ca^{2+} et /ou La^{3+} en accord avec la littérature [11,12]. D'autre part, on remarque qu'en présence uniquement de lanthane dans le réseau, la constante $C_Q(\text{AlO}_4)$ est plus élevée dans un réseau aluminosilicaté (SiAlLa, $C_Q(\text{AlO}_4)=8,6$ MHz) que dans un réseau boraté ou borosilicaté (BAlLa, B20La14-(0NaCa), $C_Q(\text{AlO}_4)\approx 8$ MHz). La valeur élevée de la constante de couplage quadripolaire dépend donc à la fois de la nature du compensateur de charge, mais également du type de réseau considéré.

D'autre part, le nombre de charges disponibles au sein du réseau a également une forte influence sur la répartition des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 . Ci-dessous, le Tableau 42 présente le calcul du nombre de charges apportées par les ions modificateurs (colonne 1 et 4) comparé à celui du nombre de charges AlO_4^- à compenser au sein du réseau (colonne 2). Il est important de noter que l'aluminium en coordinence 5 n'a pas été pris en compte en terme de compensation de charge. En effet, le rôle structural de l'aluminium en coordinence 5 est très complexe au vu de toutes les études faites sur ce sujet, et demande à être mieux défini. Ce point sera repris lors de l'étude des différentes corrélations existant au sein du réseau (cf paragraphes IV.1.b et IV.2.b). Dans un premier temps (colonne 1), seules les charges apportées par les ions modificateurs sodium et calcium sont prises en compte et le calcul est le suivant :

$$\{\text{nombre de charges } \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}\} = (2*[\text{Na}_2\text{O}] + 2*[\text{CaO}])$$

Par comparaison au nombre de charges AlO_4^- à compenser (colonne 2) correspondant au calcul suivant : $2*[\text{AlO}_4^-]*\%\text{AlO}_4^-$ (en prenant en compte la teneur en AlO_4 déterminée par RMN ^{27}Al), le réseau est clairement en déficit de charges $\{\text{Na}^+ \text{ et } \text{Ca}^{2+}\}$ vis-à-vis de l'aluminium AlO_4 (colonne 3). En revanche, en considérant également la terre rare dans le calcul des charges apportées par les ions modificateurs (colonne 4), le calcul devient :

$$\{\text{nombre de charges } \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}\} = (2*[\text{Na}_2\text{O}] + 2*[\text{CaO}] + 6*[\text{TR}_2\text{O}_3])$$

Dans ce cas, il apparaît un excès de charges $\{\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}\}$ vis-à-vis de la compensation de charge de l'aluminium AlO_4 (colonne 5). Notons que ces calculs élémentaires de charges sont proposés à partir de la composition nominale du verre et des résultats RMN ^{27}Al . Bien que les valeurs calculées soient proportionnelles entre elles, elles n'ont aucun sens physique en valeur absolue. Nous utiliserons ce type de calculs comme un outil pour décrire les structures, même si la réalité physique des environnements est beaucoup plus complexe qu'un simple bilan des charges.

		1	2	3	4	5
Verres	Type de cations	Nombre de charges Na^+ ou Ca^{2+} seul	Nombre de charges AlO_4 à compenser	Défaut de charges par rapport à AlO_4 en ne considérant que Na^+ et/ou Ca^{2+}	Nombre de charges totales $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$	Excès de charges par rapport à AlO_4 en considérant $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$
BAlLa	La	0	16	-16	128	112
B20La14-(0NaCa)	La	0	27	-27	86	59
SiAlLa	La	0	28	-28	60	32
B20La4Ca	Ca, La	20	30	-10	45	15
B20La4Na	Na, La	20	30	-10	45	15
B20TR0	Na, Ca	21	27	-6	21	-6
B20La4	Na, Ca, La	20	30	-9	45	15

Tableau 42. Calcul du nombre de charges apportées par les ions modificateurs (colonne 1 et 4) par rapport au nombre de charges AlO_4^- à compenser au sein des verres étalons (colonne 2). Les ions modificateurs pris en compte sont soit Na^+ et Ca^{2+} (colonne 1) soit Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} (colonne 4). Pour comparaison, les calculs de nombre de charges sont également présentés pour le verre de base B20La4 (qui sera présenté au chapitre 6).

Au sein du verre B20TR0, les teneurs en AlO_5 et AlO_6 sont les plus élevées par comparaison aux autres verres étalons, indiquant qu'en présence d'un large déficit de compensateurs de charge, l'aluminium peut changer de coordinence. On peut envisager que l'aluminium Al^{3+} présent au sein de ces espèces à coordinence élevée puisse lui-même jouer un rôle de compensateur de charge vis-à-vis des tétraèdres AlO_4 . Au sein des verres B20La4Na et B20La4Ca, en prenant en compte les charges apportées par la terre rare, le réseau est en excès de charges vis-à-vis de l'aluminium et la terre rare présente peut donc jouer un rôle de compensateur de charges, au même titre que les ions sodium et calcium afin de stabiliser l'aluminium sous sa forme tétraédrique. Dans ce cas, la teneur en aluminium AlO_5 n'excède pas 10%.

D'autre part, la nature des cations compensateurs de charge influe également sur la répartition des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 . En effet, à teneur en charges disponibles égales au sein des verres B20La4Na et B20La4Ca, la substitution du sodium par le calcium (verre B20La4Ca) augmente la proportion d' AlO_5 présente. Au sein des verres où le lanthane est le seul compensateur de charge présent (SiAlLa, BAlLa, B20La14-(0NaCa)), le nombre de charges disponibles est en large excès par rapport à la teneur en AlO_4 détectée par RMN ^{27}Al . D'après la littérature, l'excès de terre rare s'insère dans le réseau en jouant un rôle de modificateur de réseau, en formant des atomes d'oxygènes non pontants auprès des entités silicatées au sein de verres de compositions proches du verre SiAlLa [15,16] ou auprès des entités BO_3 dans des verres proches du verre BAlLa [17].

La répartition des espèces AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 dépend également du type de réseau considéré. En effet, on remarque qu'en présence à la fois de silicium et de bore dans le réseau (verre B20La14-(0NaCa)), la teneur en AlO_5 est plus élevée par rapport à un réseau purement silicaté (verre SiAlLa). Ces observations sont à corrélérer avec le fait que la constante de couplage quadripolaire de l'aluminium AlO_4 est plus faible dans un réseau contenant du bore : en présence de bore, la terre rare est moins présente dans l'environnement de l'aluminium AlO_4 , et celui-ci change de coordinence expliquant les teneurs élevées en AlO_5 et AlO_6 . Enfin, on note, avec l'augmentation du nombre de charges disponibles dans le réseau, un décalage du déplacement chimique des espèces AlO_4 vers des valeurs plus élevées (de 60,6 à 65 ppm). Bien que significatif, ce décalage reste cependant difficile à interpréter. Une telle évolution a également été remarquée par J.Hiet lors de l'augmentation de la teneur en CaO au détriment des oxydes SiO_2 et Al_2O_3 au sein de verres du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [14]. Celle-ci peut être liée à une modification des valeurs d'angle Si-O-Al, voir Al-O-Al et à l'influence des cations à proximité mais une autre hypothèse consiste à envisager la présence d'atomes d'oxygènes non pontants sur les entités AlO_4 .

III.2. Environnement local du bore : étude par RMN ^{11}B MAS et REDOR $\{^{23}\text{Na}\}\text{-}^{11}\text{B}$ et $\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^{11}\text{B}$

III.2.a. RMN ^{11}B MAS

La spéciation du bore, élément formateur du réseau, a été déterminée par RMN ^{11}B MAS. En effet, les entités BO_3 et BO_4 se distinguent par leurs déplacements chimiques situés entre 5 et 20 ppm pour les atomes de bores tricoordonnés BO_3 , et autour de 0 ppm pour les unités tétraédrique BO_4 [18,19].

Les spectres ^{11}B MAS correspondant aux différents verres étalons étudiés sont représentés Figure 92.

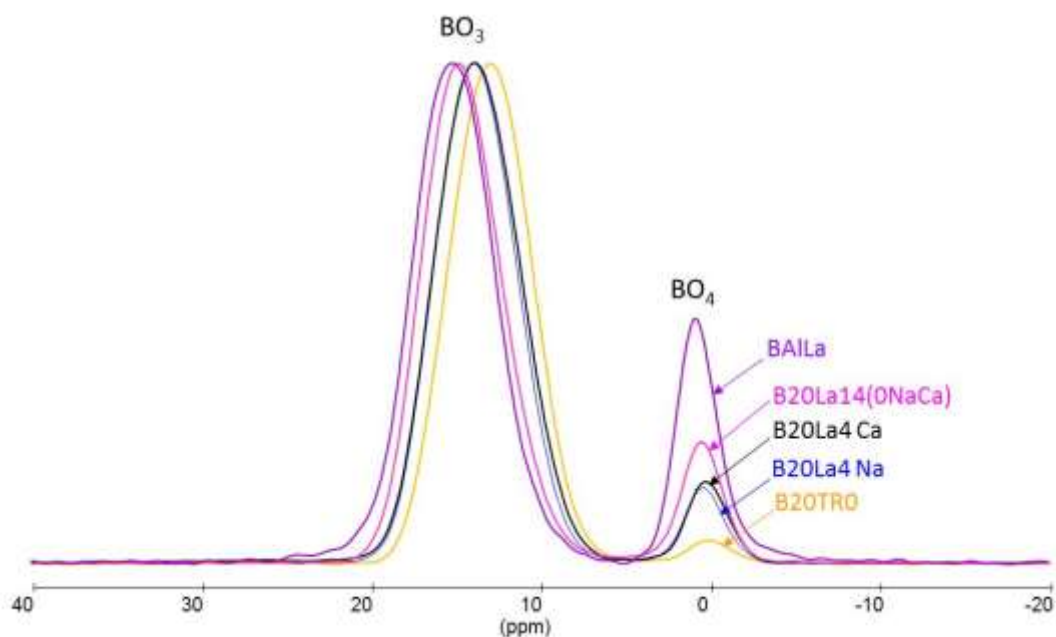


Figure 92. Spectres RMN MAS ^{11}B des verres B20TRO, B20La4Na, B20La4Ca, SiAlLa, BAlLa ($B_0=18,8\text{ T}$, $\nu_r=20\text{ kHz}$).

Les verres présentent tous des entités BO_3 et BO_4 au sein du réseau vitreux, avec la présence majoritaire de BO_3 . Afin de déterminer les proportions des unités BO_3 et BO_4 au sein de chaque verre, chacune des deux contributions a été simulée par une gaussienne. Ce choix d'utiliser une forme gaussienne se justifie d'une part, par l'utilisation d'un haut champ magnétique qui minimise l'interaction quadripolaire des entités BO_3 et d'autre part, par le fait que les entités BO_4 sont symétriques et que l'interaction quadripolaire est très faible pour ce type d'entités ($C_Q < 0,2\text{--}0,5\text{ MHz}$). Il a été tenu compte de la présence des bandes de rotation $n=0$ sous les pics principaux. La position du barycentre de chaque raie a également été déterminée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 43.

Verre	% BO_3	% BO_4	$\delta_{\text{cg}}(\text{BO}_3)$ (ppm)	$\delta_{\text{cg}}(\text{BO}_4)$ (ppm)
BAlLa	78	22	15,2	0,8
B20La14(0NaCa)	87	13	14,8	0,6
B20La4Ca	91	9	13,9	0,4
B20La4Na	91	9	13,9	0,5
B20TRO	95	5	13,0	0,3

Tableau 43. Proportions relatives des entités BO_3 et BO_4 correspondant aux spectres ^{11}B MAS de chacun des verres étalons étudiés. L'erreur sur la position des barycentres est estimée à $\pm 0,5\text{ ppm}$ et celle sur les proportions des différentes espèces à $\pm 1\%$.

Il apparaît que la teneur en BO_4 dépend principalement de la teneur en terres rares présentes comme compensateurs de charge au sein du réseau vitreux. En effet, en présence uniquement de calcium et de sodium (verre B20TR0), la teneur en BO_4 est très faible (5 % du bore total), ce qui confirme le fait que sodium et calcium sont préférentiellement présents dans l'environnement de l'aluminium, comme cela a déjà été décrit pour de nombreux systèmes aluminoborosilicatés [20,21]. Avec l'augmentation de la teneur en terre rare, la proportion de BO_4 augmente, tendant à montrer qu'au moins une partie des ions terres rares peut compenser la charge des unités BO_4 . Ceci est confirmé par le fait que lorsque la teneur en terre rare est constante à 4% molaires (B20La4Na et B20La4Ca), la proportion des entités BO_4 reste également constante à environ 9 % du bore total. Cette dernière remarque montre bien que les entités BO_4 ne sont pas très sensibles à la nature du cation compensateur de charge Na^+ ou Ca^{2+} . Lorsque l'ensemble des ions sodium et calcium est substitué par la terre rare, la teneur en BO_4 augmente et atteint 13% du bore total, mettant en évidence le rôle de compensateur de charge de la terre rare vis-à-vis des entités BO_4 . Ceci est confirmé par la proportion élevée de BO_4 (22% du bore total), détectée au sein du verre BAlLa, qui présente une teneur en bore comparable au verre B20TR0, mais pour lequel les entités BO_4 sont compensées par des ions terres rares ou bien par des entités aluminium à coordinence élevée AlO_6 voire AlO_5 .

D'autre part, on observe un décalage du déplacement chimique des entités BO_3 et BO_4 au fur et à mesure que la teneur en lanthane augmente. D'après la littérature, la valeur élevée du déplacement chimique des unités BO_3 visible sur le spectre du verre BAlLa est due à la contribution des unités BO_3 contenant des NBO dans leur environnement local (métaborates BO_3^- et pyroborates BO_3^{2-}) [17]. Avec l'augmentation de la teneur en terre rare et donc du nombre de charges Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} au sein du réseau, l'augmentation continue de la valeur du déplacement chimique du signal des espèces BO_3 peut être due à la présence de NBO dans l'environnement des entités BO_3 , comme cela a déjà été décrit au sein de composés boratés cristallins (Figure 93) [22]. Le même raisonnement peut s'appliquer pour expliquer l'évolution du déplacement chimique des entités BO_4 . Ainsi, la terre rare joue non seulement un rôle de compensateur de charge auprès des entités BO_4 , mais aussi un rôle de modificateur de réseau, en créant des atomes d'oxygènes non pontants sur les entités BO_3 voire BO_4 afin de s'insérer dans le réseau.

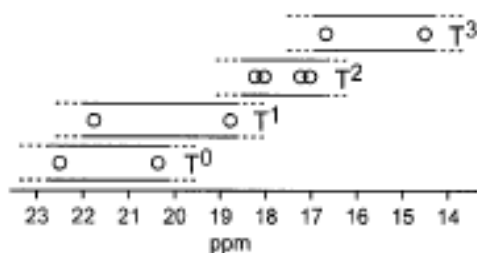


Figure 93. Représentation schématique de l'évolution des déplacements chimiques des entités $BO_3(T^3)$, métaborates $BO_3^-(T^2)$, pyroborates $BO_3^{2-}(T^1)$ et orthoborates $BO_3^{3-}(T^0)$ dans des composés boratés cristallins [22].

III.2.b. Proximité B/Na : REDOR $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$

Nous avons vu que la terre rare participe très probablement à l'environnement des unités BO_4 . Nous avons voulu vérifier si les autres cations participaient eux aussi à cette compensation. Pour ce faire, nous avons sondé la proximité entre les atomes de bore et de sodium au sein du verre B20La4Na via la séquence REDOR $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ et nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux d'un verre de composition (en % molaires) 59,9SiO₂-16,3B₂O₃-18,3Na₂O-3,8Al₂O₃-1,7ZrO₂ (N.Pellerin), nommé SiBNa dans la suite, pour lequel il est avéré que les ions sodium sont présents en compensation de charge des unités BO_4^- (par rapport au modèle de Bray). Dans ce composé, le bore est pour 46 % en coordinence 3 et pour 54 % en coordinence 4 (Figure 94).

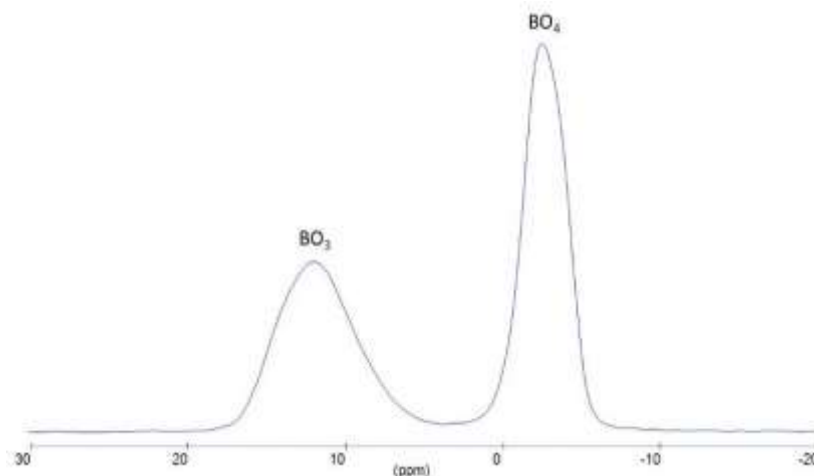


Figure 94. Spectre ^{11}B MAS du verre SiBNa de composition 59,9SiO₂-16,3B₂O₃-18,3Na₂O-3,8Al₂O₃-1,7ZrO₂ ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=20$ kHz).

Comme détaillé en annexe, la séquence REDOR $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ permet de réintroduire le couplage dipolaire $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$, considéré comme complètement moyenné par la rotation à l'angle magique, à l'aide d'une série d'impulsions sur le noyau ^{23}Na . La

Figure 95 montre l'évolution de la grandeur $\Delta S/S_0$ en fonction du temps de réintroduction du couplage dipolaire bore/sodium pour les verres B20La4Na (a) et SiBNa (b).

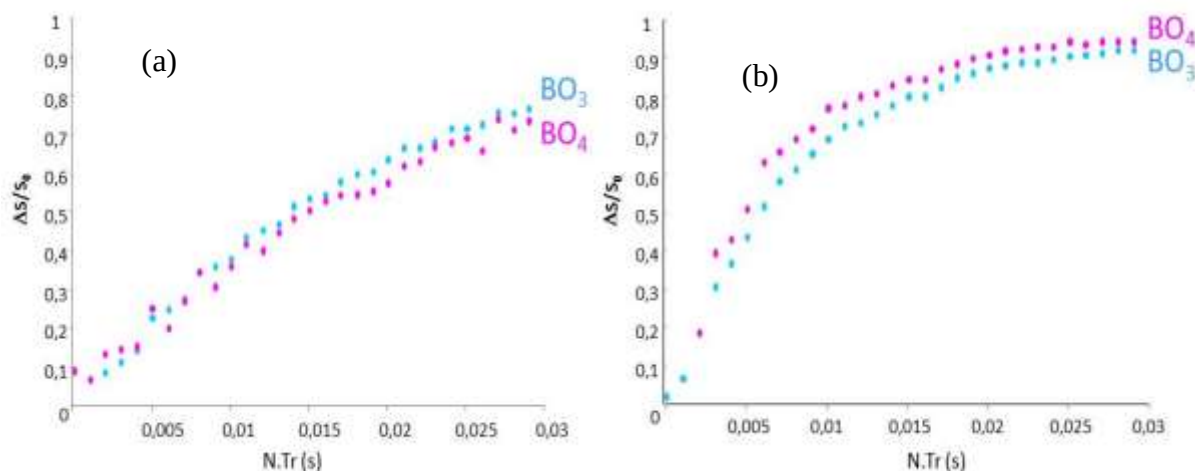


Figure 95. Graphes REDOR mettant en évidence la réintroduction du couplage dipolaire $^{11}B/^{23}Na$ pour les verres (a) **B20La4Na** et (b) **SiBNa** ($59,9SiO_2-16,3B_2O_3-18,3Na_2O-3,8Al_2O_3-1,7ZrO_2$). N représente le nombre de cycle de l'expérience et Tr la période de rotation. L'expérience a été réalisée à un champ $B_0=17,6$ T et une vitesse de rotation $\nu_r=22$ kHz.

Le profil de montée observé aux faibles temps de réintroduction du couplage dipolaire pour le verre SiBNa présente une pente très raide, indiquant la forte proximité des ions sodium avec les entités bore, et plus particulièrement avec les entités BO_4 , la courbe de ces entités étant située au-dessus de celle des unités BO_3 . Ces observations sont révélatrices de la compensation de charge des entités BO_4 par les ions Na^+ . Par comparaison, le profil de montée observé pour le verre B20La4Na présente une allure tout à fait différente : la pente de la courbe est beaucoup plus faible aux temps faibles de réintroduction du couplage dipolaire, indiquant une proximité bien moindre entre les ions Na^+ et les entités bore. Ces observations confirment les résultats acquis par RMN ^{11}B MAS : le bore est principalement compensé par la terre rare, les ions sodium ne sont pas dans son environnement proche en accord avec le fait qu'ils ont pour rôle principal la compensation de l'aluminium 4.

III.3. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS

Comme vu dans le chapitre 4 (paragraphe I.1 et I.2), le déplacement chimique du silicium ^{29}Si est sensible non seulement au nombre d'atomes d'oxygènes pontants et non pontants présents dans la première sphère de coordination du silicium (désigné par la terminologie $SiO_4 Q^n$), mais également à la nature de ses seconds voisins. La présence d'un atome d'oxygène non pontant, de même que la présence d'un ion aluminium dans la sphère de

coordination du silicium, provoque un décalage du signal vers les déplacements chimiques moins négatifs, et une terminologie particulière $Q^n_{(mAl)}$ a été définie, qui prend en compte à la fois le nombre d'atomes d'oxygènes pontants ($0 < n < 4$) et le nombre de seconds voisins aluminium du silicium ($0 < m < 4$) [14]. L'élément bore a également son influence, la présence de bore BO_3 dans l'environnement local du silicium provoquant un très léger shift du signal vers les déplacements chimiques plus négatifs cette fois, tandis que celle d'un BO_4 le décale vers les déplacements chimiques moins négatifs [23]. C'est la charge formelle portée par les oxygènes présents dans la première sphère de coordination du silicium qui influe sur le déplacement chimique. Ainsi, la présence d'un aluminium AlO_4 (de charge formelle -0,25 sur l'oxygène) aura le même type d'influence que la présence d'une entité BO_4 (de même charge formelle sur l'oxygène). La présence d'une entité BO_3 (de charge formelle neutre sur l'oxygène) n'a en revanche quasiment aucune influence sur le déplacement chimique du silicium.

Le signal RMN ^{29}Si résulte donc des différentes contributions des unités Q^n_m associées aux seconds voisins du silicium et permet d'obtenir des informations sur la connectivité du réseau [24]. Cependant, la grande diversité des seconds voisins présents dans le réseau (Si, B, Al, Na, Ca, La) induit une superposition des nombreuses raies, provoquant un élargissement des massifs et rendant très délicate l'identification et l'estimation des proportions des différentes unités Q^n_m du signal du silicium. Dans la suite, nous ne proposerons qu'une description qualitative des spectres obtenus.

Les spectres ^{29}Si MAS des différents verres étalons sont présentés Figure 96 et la position des barycentres ainsi que la largeur à mi-hauteur de chacune des raies sont indiquées dans le Tableau 44.

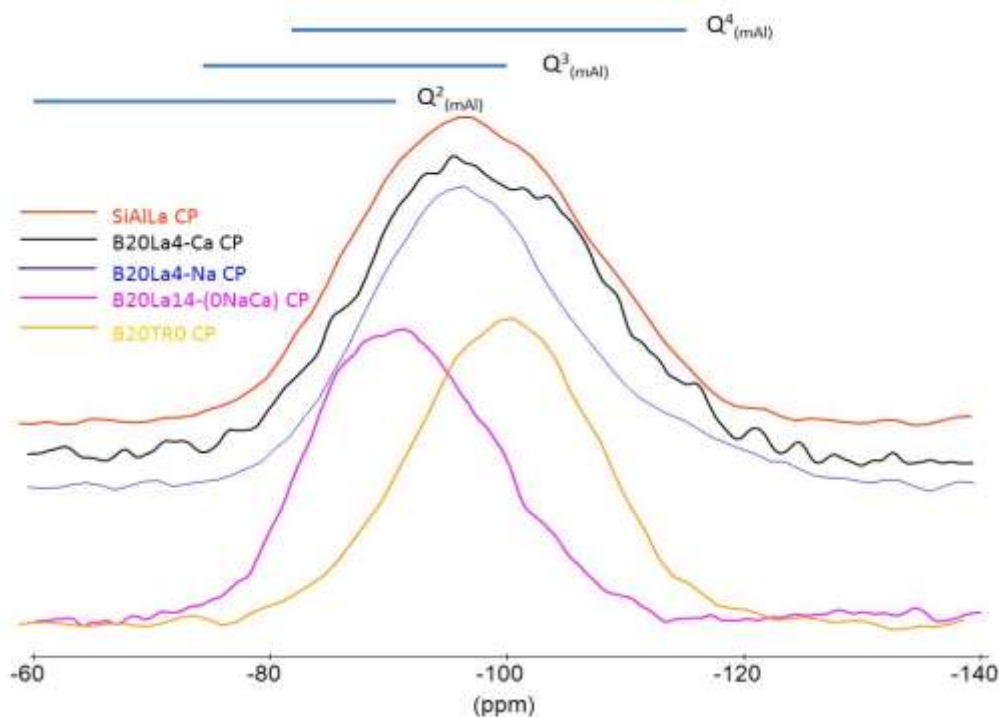


Figure 96. Spectres ^{29}Si MAS des verres SiAlLa, B20La4Ca, B20La4Na, B20La14-(0NaCa) et B20TR0, ($B_0=11,6$ T, $\nu_r=10$ kHz). Les gammes de déplacements chimiques Q_m^n sont représentées en haut.

Verre	δ_{cg} (ppm)	largeur à mi-hauteur (ppm)
B20La14(0NaCa)	-91,1	18,0
SiAlLa	-97,1	23,0
B20La4Ca	-98,2	26,5
B20La4Na	-96,6	20,0
B20TR0	-100,1	18,0

Tableau 44. Position du barycentre et largeur à mi-hauteur de la raie silicium pour chacun des verres étalons étudiés. L'erreur sur le déplacement chimique est estimé à $\pm 0,5$ ppm et celle sur la largeur à mi-hauteur à ± 1 ppm.

Selon le système considéré, les spectres RMN ^{29}Si MAS présentent des différences certaines. Concernant la position du barycentre de chacune des raies, elle est située vers -97 ppm pour les verres B20La4Ca, B20La4Na et SiAlLa. Celle-ci est largement décalée vers les déplacements chimiques moins négatifs pour le verre B20La14-(0NaCa) (aux alentours de -91 ppm), tandis que le déplacement chimique du verre B20La0 est au contraire décalé vers les

déplacements chimiques plus négatifs (-100 ppm environ), indiquant que la teneur en terre rare, via l'excès de charges qu'elle engendre, joue un rôle important dans l'environnement du silicium. D'autre part, la distribution de sites silicatés, indiquée par la largeur de raie, est également très différente entre les verres. Le verre B20La4Ca présente une forte distribution de sites, avec la présence visible de deux types d'environnements (l'un à -93 ppm et l'autre vers -100 ppm), de même que les verres SiAlLa et B20La4Na, mais de façon moins marquée que pour le verre au calcium. La distribution de site des verres B20La14-(0NaCa) et celle du verre B20La0 sont quant à elles plus restreintes.

Le déplacement chimique moyen du verre B20La14-(0NaCa) et la largeur de raie modérée reflètent la présence majoritaire d'entités Q^3 , avec un peu de Q^4 voire de Q^2 indiquant une dépolymérisation du réseau, comme cela a déjà pu être remarqué dans des systèmes aluminosilicatés lors de l'augmentation de la teneur en terre rare [25 , 26]. Cette dépolymérisation se comprend par le fort excès de charges positives apportées par la terre rare vis-à-vis de l'aluminium présent au sein du réseau (59 charges en excès contre 32 pour le verre SiAlLa, voir Tableau 42), et est en accord avec le fait que le sodium est préférentiellement présent dans l'environnement de l'aluminium. La terre rare peut donc jouer le rôle de modificateur de réseau en créant des atomes d'oxygènes non pontants auprès des entités silicatées. Par opposition, le déplacement chimique moyen observé dans le cas du verre B20TR0 indique la présence majoritaire d'entités Q^4 et donc un réseau plus polymérisé. Là encore, ce résultat est en accord avec le déficit de charges vis-à-vis de l'aluminium qui monopolise les cations compensateurs. Par comparaison, le signal obtenu pour les verres SiAlLa, B20La4Ca et B20La4Na s'étale sur l'ensemble de la gamme des Q^4 et des Q^3 . Ces verres présentent donc une distribution d'entité polymérisées et dépolymérisées intermédiaire par rapport aux verres B20TR0 et B20La14-(0NaCa).

III.4. Environnement local de la terre rare : étude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme

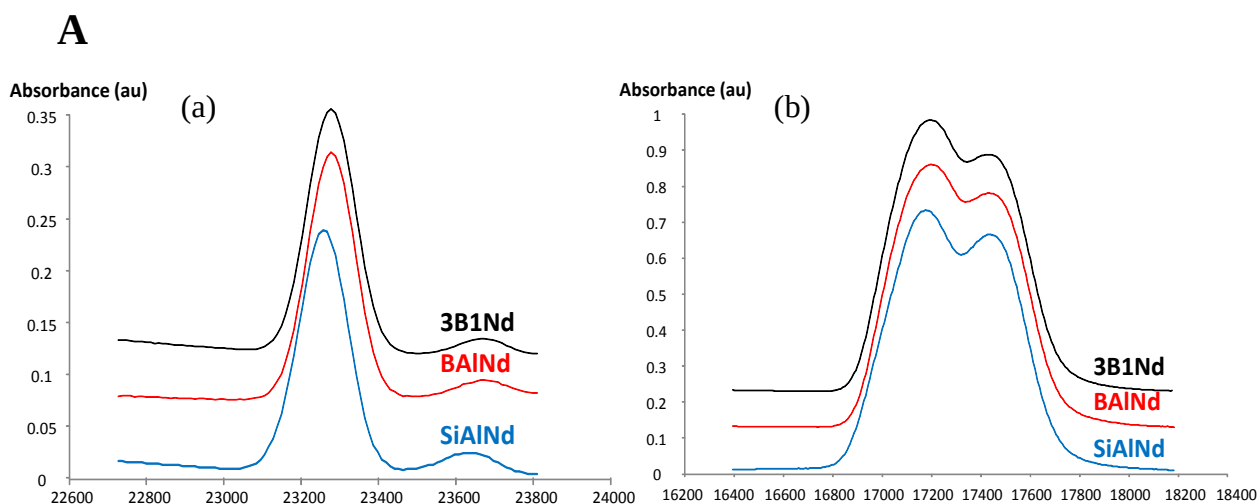
La RMN nous a permis de sonder l'environnement local des éléments constitutifs du réseau tel que le silicium, le bore et l'aluminium. Cependant, la constante de couplage quadripolaire du lanthane étant très importante, il est très difficile d'obtenir des informations sur sa sphère de coordination via la technique de RMN ^{139}La . Nous avons donc étudié l'environnement de la terre rare par absorption optique du néodyme, puisque le lanthane ne possède pas de spectre d'absorption (élément diamagnétique). Rappelons que seuls les verres SiAlNd, BaINd et 3B1Nd ont été sondés.

Deux transitions sont principalement étudiées (détail en Annexe 1, paragraphe III.2):

- La transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, dont la position en énergie et la largeur à mi-hauteur nous renseignent respectivement sur la covalence de la liaison Nd-O ainsi que sur la distribution de sites de la terre rare (Figure 97 (a)).
- La transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{4/2}, ^2G_{7/2}$, dite hypersensible car son allure dépend très fortement des modifications dans l'environnement de la terre rare (Figure 97 (b)).

Les spectres d'absorption optique correspondant aux transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ et $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$ de l'ion Nd^{3+} ont été enregistrés pour les verres étalons SiAlNd et BAlNd afin de comparer l'environnement de la terre rare dans un environnement silicaté et dans un environnement boraté. L'environnement de la terre rare dans le verre BAlNd (pour lequel la structure métaborate seule ne peut entièrement décrire le réseau), a été comparé avec celui du verre $3B_2O_3-1Nd_2O_3$ (3B1Nd) décrit par une structure métaborate d'après la similitude des spectres Raman avec ceux de cristaux de métaborate [27]. A titre de comparaison, les spectres d'absorption optique du néodyme de verres silicates alcalins étudiés par I.Bardez [1] sont également présentés Figure 97.

La position en énergie ainsi que la largeur à mi-hauteur des spectres correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ sont indiquées dans le Tableau 45.



B

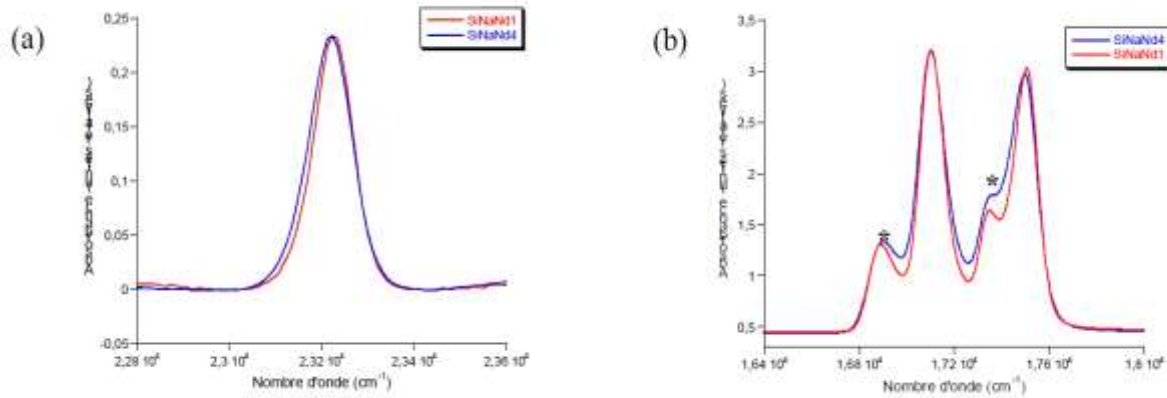


Figure 97. Spectres d'absorption optique du néodyme des verres (A) SiAlNd, BAlNd et 3B1Nd et (B) SiNaNd1 et SiNaNd4 [1] pour les transitions (a) $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ et (b) $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$.

* : épaulements présents sur les flancs de plus faibles énergies de la transition hypersensible.

Verre	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)
SiAlNd	23257	148
BAlNd	23277	142
3B1Nd	23277	144

Tableau 45. Position en nombre d'onde et largeur à mi-hauteur des bandes correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ du néodyme pour les verres SiAlNd, BAlNd et 3B1Nd.

La position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ varie entre 23257 et 23277 cm⁻¹ selon le type de réseau considéré.

Les transitions $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ des verres BAlNd et 3B1Nd, très similaires, indiquent que la covalence des liaisons (Nd-O) est très proche entre les deux systèmes. La position en énergie de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ du verre SiAlNd est par contre plus faible indiquant que la covalence de la liaison (Nd-O) est légèrement plus élevée que dans le système boraté. La covalence de cette liaison est en lien direct avec le rôle de la terre rare au sein du réseau (compensation de charge ou création d'atomes d'oxygènes non pontants) : dans les silicates d'alcalins, où la terre rare joue un rôle de modificateur de réseau, la position en énergie est de 23220 cm⁻¹ environ [1,28,29], tandis qu'au sein des trois verres étalons de cette étude la position en énergie est plus élevée, comprise entre 23260 et 23280 cm⁻¹ environ, la terre rare joue à la fois un rôle de compensateur de charge et de modificateur de réseau. Cependant, l'absence de connaissances sur l'influence de la nature du réseau (boraté ou silicaté) sur la covalence de la liaison (Nd-O) ne permet pas d'aller plus loin dans l'interprétation.

De même, la largeur à mi-hauteur relevée pour chacun de ces systèmes apparaît plus large que dans les systèmes silicates alcalins ($\lambda=110-120\text{ cm}^{-1}$ environ), indiquant une distribution de sites du néodyme plus large dans ces environnements, en accord avec le rôle structural complexe de la terre rare de compensateur de charge et de modificateur de réseau.

Les résultats d'absorption optique sont donc parfaitement cohérents avec les résultats obtenus par RMN et confirment les différents rôles structuraux joués par la terre rare

Concernant la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$, son allure n'évolue pas entre les différents verres étalons considérés et aucun épaulement n'est visible sur les flancs de plus basses énergies des deux bandes principales, contrairement aux verres peralcalins pour lesquels des épaulements étaient observés (Figure 97 B-(b)). D'après la littérature, la présence de tels épaulements est généralement attribuée à la présence d'atomes d'oxygènes non pontants dans l'environnement du néodyme [30].

Cependant, les travaux réalisés sur des verres binaires silicates alcalins montrent que l'intensité de ces épaulements diminue fortement à mesure que la force de champ de l'ion modificateur augmente [31]. Ces épaulements vont même jusqu'à disparaître lors de l'augmentation de la teneur en terre rare dans le réseau peralcalin de verres aluminoborosilicatés [28]. Il en est de même lors de la substitution des ions sodium par les ions calcium dans un réseau peralcalin [29]. Les épaulements observés pour cette transition pourraient alors être le signe de la présence d'ions alcalins dans l'environnement de la terre rare. D'après ces considérations, l'absence de ces épaulements dans notre cas peut à la fois être due à la contrainte dans l'environnement de la terre rare et à la force de champ de ces ions, mais ne permet pas d'exclure l'hypothèse que la terre rare puisse également jouer un rôle de modificateur de réseau et présenter des atomes d'oxygènes non pontants dans son environnement.

IV. CONCLUSION

Les résultats RMN obtenus ont montré la présence majoritaire de $\text{SiO}_4\text{ Q}^4$, BO_3 et AlO_4 au sein du réseau peralumineux des verres étalons issus de la composition de base B20La4. L'étude de ces verres étalons a permis de mettre en évidence la compensation de charge préférentielle de l'aluminium AlO_4 par les ions sodium (et calcium dans une moindre mesure si présents dans le réseau). En l'absence de terre rare, ces derniers ne sont cependant pas présents en quantité suffisante pour compenser tout l'aluminium sous forme AlO_4 et l'aluminium peut changer de coordinence afin d'assurer son environnement. En présence de terre rare dans le réseau, celle-ci peut assurer la compensation de charge nécessaire auprès des entités AlO_4 et la teneur en AlO_5 et AlO_6 diminue. Cependant, la terre rare présente d'autres rôles structuraux au sein du réseau. Notamment, en présence de bore, la terre rare est préférentiellement délocalisée dans l'environnement du bore pour assurer la transformation

des entités BO_3 en BO_4 . De plus, en présence d'un fort excès de charges apportées par la terre rare, cette dernière peut également entraîner une dépolymérisation du réseau en formant des NBO dans l'environnement des entités SiO_4 et BO_3 (voire BO_4 et AlO_4) au même titre que les ions alcalins au sein d'un réseau borosilicaté. La terre rare joue donc un fort rôle de modificateur de réseau, à la fois en compensateur de charge et créateur d'atomes d'oxygènes non pontants, tandis que les ions sodium et calcium assurent en priorité la compensation de charge de l'aluminium au sein du réseau.

Références bibliographiques

- [1] I.Bardez, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2003
- [2] E.M.Erbe, D.E.Day, *J.Am.Ceram.Soc.* **73** [9] (1990) 2708
- [3] R.K Brow, D.R Tallant, G.L Turner, *J.Am.Ceram.Soc.*, **80** [5] (1997) 1239
- [4] J.Barton, C.Guillemet, *Le Verre, Science et Technologie*, EDP Sciences, 2005
- [5] I.Bardez, D.Caurant, J-L.Dussossoy, P.Loiseau, C.Gervais, F.Ribot, D.R.Neuville, N.Baffier, C.Fillet, *Nuclear Science and Engineering*, **153** (2006) 272
- [6] D.Massiot et al., *Magn.Reson.Chem.* **40** (2002) 70
- [7] G.Czjzek, J.Fink, F.Gotz, H.Schmidt, *Phys.Rev. B*, **23** (1981) 2513
- [8] G.Czjzek, *Phys.Rev. B*, **25** (1982) 4908
- [9] F.Angeli, T.Charpentier, P.Faucon, J.C.Petit, *J.Phys.Chem. B*, **103** (1999) 10356
- [10] S.Ghose, T.Tsang, *Am.Mineral.* **58** (1973) 748
- [11] D.R.Neuville, L.Cormier, D.Massiot, *Chem.Geol.* **229** (2006) 173
- [12] P.Florian, N.Sadiki, D.Massiot, J-P.Coutures, *J.Phys.Chem. B*, **111** (2007) 9747
- [13] O.Lasalle-Herraud, Thèse de Doctorat de l'Université de Perpignan, 2007
- [14] J.Hiet, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 2009
- [15] S.Tanabe, N. Soga, K. Hirao, T. Hanada, *J.Am.Ceram.Soc.*, **73** (6) (1990) 1733-1736
- [16] J.T.Kohli, R.A Condrate, Snr. et J.E Shelby, *Phys.Chem.Glasses*, **34** (3) (1993) 81-87
- [17] H.Deters, A.S.S.De Camargo, C.N.Santos, C.R.Ferrari, A.C.Hernandes, A.Ibanez, M.T.Rinke, H.Eckert, *J.Phys.Chem C*, **113** (2009) 16213
- [18] B.C.Bunker, D.R.Tallant, R.J.Kirkpatrick, G.L.Turner, *Phys.Chem.Glasses*, **31** (1) (1990)
- [19] L.S.Du, J.F.Stebbins, *J.Phys.Chem. B*, **107** (2003) 10063
- [20] A.Quintas, D.Caurant, O.Majerus, T.Charpentier, J-L.Dussossoy, *Mat.Res.Bull.* **44** (2009) 1895
- [21] F.Angeli, M.Gaillard, P.Jollivet, T.Charpentier, *Geochim.Cosmochim.Acta*, **70** (2006) 2577
- [22] S.Kroker, J-F.Stebbins, *Inorg.Chem.*, **40** (2001) 6239
- [23] T.Nanba, M.Nishimura, Y.Miura, *Geochim.Cosmochim.Acta*, **68** [24] (2004) 5103
- [24] J.Hiet, M.Deschamps, N.Pellerin, F.Fayon, D.Massiot, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **11** (2009) 6935
- [25] J.T.Kohli, J.E.Shelby, J.S.Frye, *Phys.Chem.Glasses*, **33** (3) (1992) 73
- [26] S.Gavarini, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 2002
- [27] I. N. Chakraborty, J. E. Shelby, R. A. Condrate Sr, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [12] (1984) 782.
- [28] I.Bardez, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2003
- [29] A.Quintas, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2007

[30] K.Gatterer, *Borate glasses, crystals and melts*, Sheffield, UK, Society of Glass Technology (1997)

[31] A.A.Dymnikov, A.K.Przhevuskii, *J.Non-Cryst.Solids*, **215** (1997) 83

Chapitre 6

Etude structurale des verres peralumineux simplifiés

I. EFFET DU PARAMAGNETISME DU NEODYME	201
II. INFLUENCE DU RAPPORT $[B_2O_3]/[SiO_2]$ SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX : ETUDE DE LA SERIE BxTR4.	202
II.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS et MQMAS.....	203
II.2. Environnement local du bore : étude par RMN ^{11}B MAS.....	207
II.3. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS.....	214
II.4. Environnement de la terre rare : étude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme	215
II.5. Conclusion de l'étude structurale des verres de la série BxTR4	218
III. INFLUENCE DE LA TERRE RARE SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX : ETUDE DES SERIES B14Lax ET B20Lax.	219
III.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS	219
III.2. Environnement local du bore : étude par RMN MAS ^{11}B	225
III.3. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS	230
III.4. Environnement de la terre rare – Etude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme	232
III.5. Conclusion de l'étude structurale des verres des séries B14Lax et B20Lax	234
IV. ETUDE DE LA MIXITE DU RESEAU PERALUMINEUX	235
IV.1. Etude de la mixité du réseau de l'échantillon B14La4.....	236
IV.1.a. Comparaison verre enrichi (B14La4-E) / verre non enrichi (B14La4).....	236
IV.1.b. Etude des interactions $^{29}Si/^{27}Al$ et $^{29}Si/^{11}B$ sur le verre B14La4-E.....	236
IV.1.c. Bilan sur les interactions $^{29}Si/^{27}Al$ et $^{29}Si/^{11}B$ au sein du verre B14La4-E : projection des signaux DHMQC et HMQC dans la dimension du silicium	241
IV.1.d. Etude des interactions $^{11}B/^{27}Al$ et $^{11}B/^{23}Na$ au sein des verres B14La4-E et B14La4.....	243
IV.1.e. Conclusion sur l'organisation du réseau vitreux contenant 4 % molaires La_2O_3	246
IV.2. Etude de la mixité du réseau vitreux de l'échantillon B14La10	248

IV.2.a.	Comparaison verre enrichi (B14La10-E)/non enrichi (B14La10).....	248
IV.2.b.	Etude des corrélations $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$	249
IV.2.c.	Bilan sur les interactions $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ au sein du verre B14La10-E : projection des signaux DHMQC et HMQC dans la dimension du silicium	253
IV.2.d.	Etude des interactions $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ et $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ au sein des verres B14La10-E et B14La10... ..	254
IV.2.e.	Conclusion sur l'organisation du réseau vitreux contenant 10 % molaires La_2O_3	257
V.	CONCLUSION	258

Chapitre 6

Etude structurale des verres peralumineux simplifiés

Nous avons vu, au cours de l'étude de la microstructure des verres simplifiés (voir chapitre 3) que les matrices peralumineuses étaient homogènes sur une très large gamme de composition, notamment vis-à-vis de l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ et de la teneur en TR_2O_3 . Ce chapitre a pour but d'apporter des éléments de compréhension sur la structure des verres peralumineux obtenus après coulée sur plaque, afin de relier ces aspects structuraux à nos observations microstructurales, notamment concernant la faible tendance à la dévitrification de nos verres. Il sera particulièrement intéressant de déterminer le rôle structural de la terre rare au sein du réseau. En effet, d'après l'étude bibliographique réalisée (cf chapitre 4), si l'influence d'un ajout de terre rare a été beaucoup étudiée dans des systèmes aluminosilicatés, aluminoborates, ou borosilicatés peralcalins, le rôle structural de la terre rare n'a que très peu été étudié dans des verres borosilicatés peralumineux.

Par ailleurs, à très fortes teneurs en terres rares (10% molaires TR_2O_3), des phénomènes de séparation de phase ont été observés à l'échelle du MET (environ 50 nm), notamment pour $TR=Nd$. En s'appuyant sur les premiers éléments apportés par l'étude microstructurale, une suspicion de séparation de phase entre une phase enrichie en B/TR et une phase enrichie en Si est proposée. Il sera donc très intéressant, au travers de l'étude structurale, d'approfondir notre connaissance sur ce verre à 10% mol TR_2O_3 , d'étudier la mixité entre les éléments Si, Al, B du réseau, et de la comparer à celle d'un verre présentant une teneur en terre rare beaucoup plus « réaliste » par rapport à l'application visée (à 4% molaires TR_2O_3), avéré homogène. Rappelons également que l'étude microstructurale a montré des différences de comportement entre le néodyme et le lanthane, avec une tendance à la séparation de phase et à la cristallisation beaucoup moins marquée dans le cas du lanthane.

Ce chapitre s'articule donc autour de deux axes. Dans un premier axe, il s'agira de déterminer le rôle structural de la terre rare à travers l'étude d'une augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ au sein des verres de la série B_xTR_4 et d'une augmentation de la teneur en terre rare sur la structure du réseau vitreux au travers des séries $B_{14}TR_x$ et $B_{20}TR_x$ ($2,3 < x < 10$). Cette partie se base sur l'étude de l'environnement local des éléments constitutifs du réseau, que ce soit par RMN ^{27}Al , ^{11}B , ^{29}Si MAS ou par absorption optique du néodyme.

Dans un second axe, il s'agira d'affiner notre compréhension de la structure du réseau en déterminant les connectivités existantes entre les éléments Si, B, Al et Na à travers des

expériences RMN de corrélation, en comparant les verres de la série B14 contenant 4 et 10% molaires La_2O_3 .

I. EFFET DU PARAMAGNETISME DU NEODYME

Dans nos séries de verres simplifiés, le néodyme a d'abord été choisi comme terre rare afin de simuler les produits de fission et actinides mineurs présents dans les verres complexes. En effet, cette terre rare est la plus abondante dans le spectre de la solution de produits de fission, et elle permet également d'exacerber la tendance à la séparation de phase et à la cristallisation au sein des verres.

Dans un premier temps, les spectres RMN ont donc été enregistrés sur les verres au néodyme. Cependant, le fait que cet élément soit paramagnétique a une forte influence sur les signaux RMN, et notamment sur leur résolution. La Figure 98 présente les spectres ^{27}Al MAS des verres B14Nd4 et B14La4 contenant 4 % molaires respectivement de néodyme (paramagnétique) ou de lanthane (diamagnétique). Pour chacun des verres, le spectre global est représenté (de -2000 à 2000 ppm), faisant apparaître un peigne de bandes de rotation, ainsi que la transition centrale $\langle -1/2; 1/2 \rangle$ (de -80 à 160 ppm) pour l'ensemble des sites de l'aluminium.

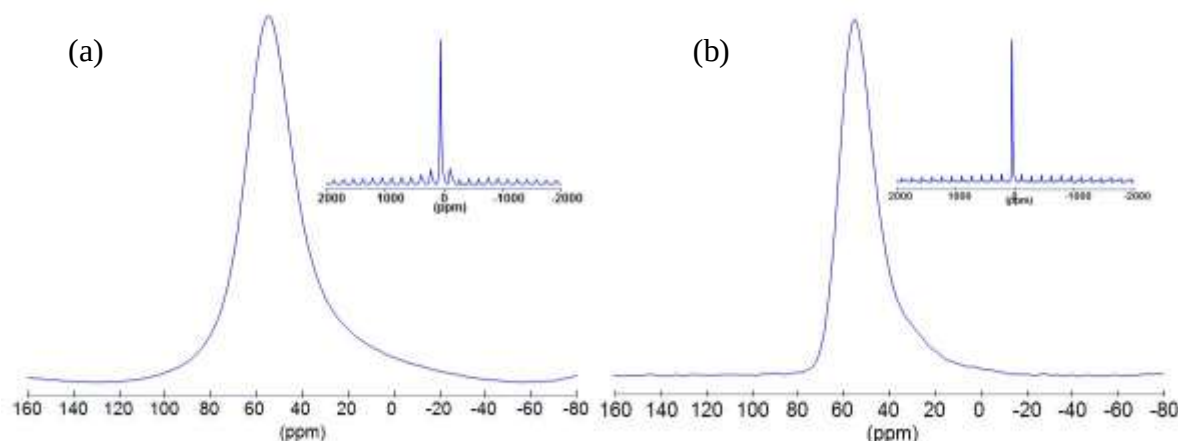


Figure 98. Spectres RMN ^{27}Al MAS des verres (a) B14Nd4 et (b) B14La4 ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=30$ kHz)).

Pour les deux verres, les formes de raies sont caractéristiques de l'aluminium dans un environnement amorphe. Cependant, la présence d'un élément paramagnétique (Nd) à proximité de l'aluminium donne lieu à un élargissement global du signal. Il est également possible que certains sites de l'aluminium ne soient plus détectables car trop élargis. Le spectre obtenu n'est alors plus quantitatif et on perd nettement en résolution. Il n'est donc pas

possible de quantifier la contribution des différentes espèces présentes lors de l'augmentation de la teneur en terres rares dans nos verres. Par comparaison, le signal obtenu pour le même verre mais pour lequel le néodyme a été remplacé par le lanthane (terre rare diamagnétique) présente une bien meilleure résolution et indique trois épaulements situés à environ 55, 35 et 0 ppm. Dans ce cas, la quantification des différentes espèces aluminates devient possible.

D'autre part, des expériences RMN de corrélation reposant sur le transfert de polarisation entre deux systèmes de spins ont été réalisées (cf paragraphe III). Or, en présence d'un élément paramagnétique, le spin de l'électron non apparié du centre paramagnétique interagit avec le spin nucléaire de l'aluminium à proximité. Ceci entraîne la relaxation rapide de l'aimantation nucléaire de l'aluminium, et les temps de relaxation spin-spin T_2 deviennent extrêmement courts. Le temps de transfert nécessaire pour réaliser les expériences de corrélation est alors très court : dans le meilleur des cas, il augmente notablement le temps nécessaire pour acquérir les spectres, dans le pire, il rend ce type d'expériences inefficaces.

Afin d'éviter les inconvénients cités par la présence d'un élément paramagnétique, les spectres RMN ont dans la suite été réalisés sur les séries de verres au lanthane (voir chapitre 3). Les échantillons avec les deux terres rares ont été systématiquement comparés lors de l'étude microstructurale et n'ont montré de différence vis-à-vis du comportement en dévitrification des verres coulés sur plaque qu'à 10 % molaires TR_2O_3 .

II. INFLUENCE DU RAPPORT $[B_2O_3]/[SiO_2]$ SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX : ETUDE DE LA SERIE $BxTR_4$.

Nous allons dans un premier temps étudier l'influence d'une augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ sur la structure du réseau vitreux des verres peralumineux coulés sur plaque de la série $BxTR_4$. Pour rappel, ce rapport augmente de 0,13 à 0,40 pour une teneur en terre rare fixe à 4 % molaires et un rapport R_p à 0,38. Au vu de l'étude macroscopique réalisée à la fois sur les verres au lanthane et au néodyme (voir chapitre 3), les deux terres rares semblent présenter le même comportement vis-à-vis de la microstructure du verre. On considère donc que les informations obtenues sur les verres au lanthane sont transposables aux verres au néodyme. L'environnement local de l'aluminium, du bore, et du silicium présents dans le réseau vitreux a été sondé par RMN, tandis que l'environnement de la terre rare a été étudié par absorption optique du néodyme.

II.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS et MQMAS

La Figure 99 montre la transition centrale $\langle -1/2; 1/2 \rangle$ des spectres RMN ^{27}Al MAS des verres B8La4, B14La4 et B20La4. Elle est constituée d'un massif principal centré sur 55 ppm environ attribué à la présence d' AlO_4 dans le réseau, et de deux épaulements situés dans la gamme de déplacement chimique des entités AlO_5 et AlO_6 [1]).

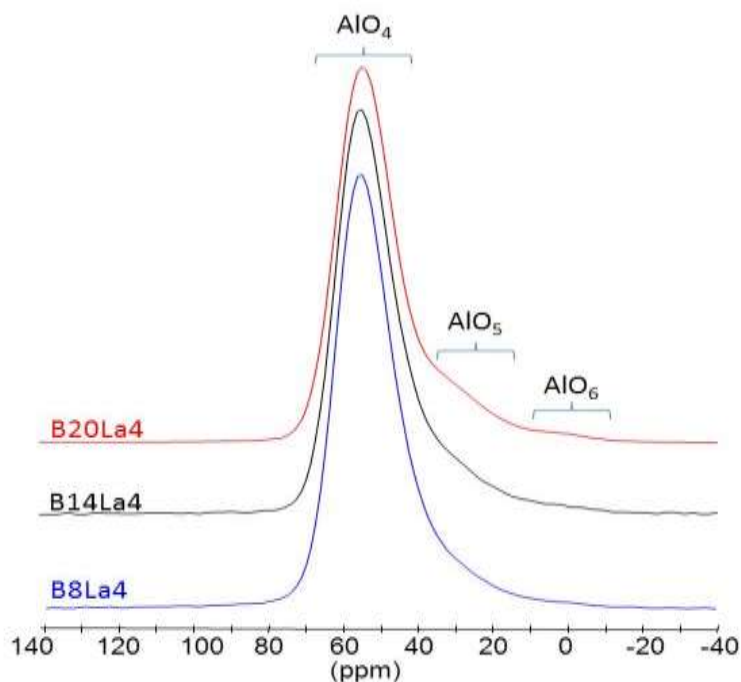


Figure 99. Spectres RMN ^{27}Al MAS des verres B8La4, B14La4, B20La4 de la série à rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ variable ($B_0=17,6\text{ T}$, $\nu_r=30\text{ kHz}$).

L'allure large et asymétrique des spectres est caractéristique de l'existence d'une distribution à la fois de déplacement chimique isotrope et d'interaction quadripolaire. Afin de pouvoir distinguer les différentes contributions présentes pour le signal des entités AlO_4 , des expériences MQMAS ont été réalisées pour chacun des verres, dont les spectres sont représentés Figure 100.

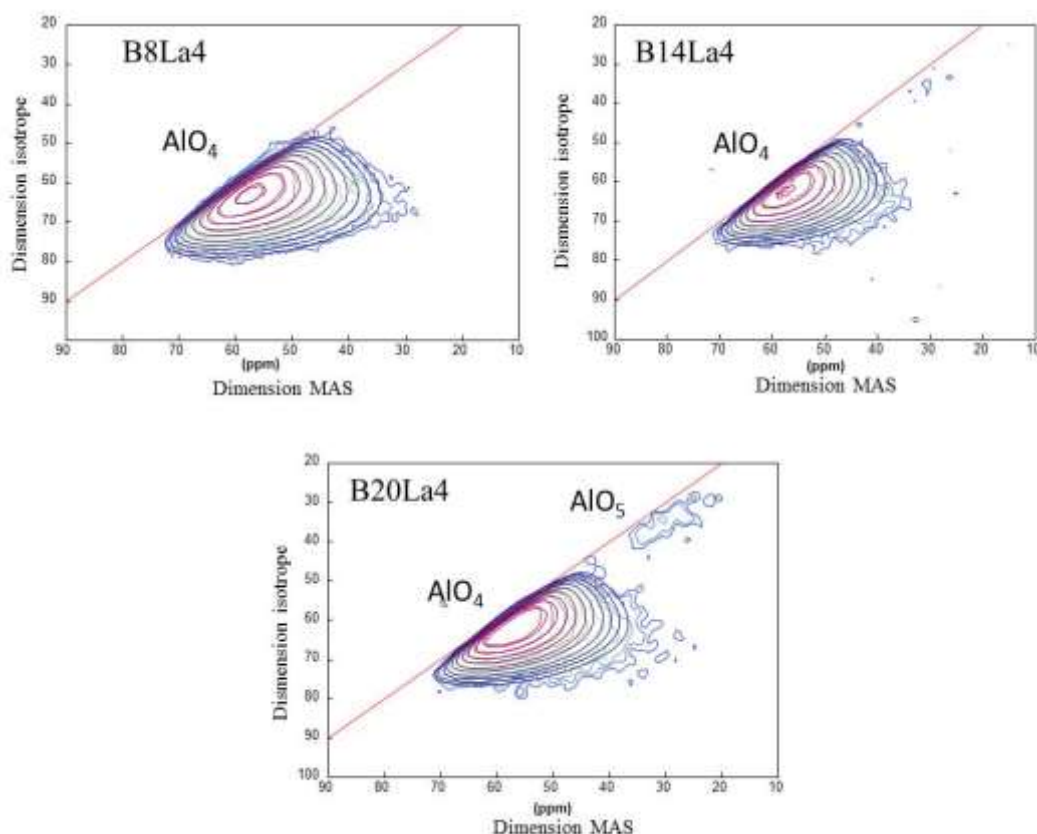


Figure 100. Spectres RMN ^{27}Al MQMAS expérimentaux (en couleur) et simulés (tracé violet) des verres B8La4, B14La4 et B20La4 coulés sur plaque ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=30$ kHz).

Sur ces spectres, on distingue clairement la contribution principale due aux entités AlO_4 , présentant une distribution de déplacement chimique (le long de la diagonale), et d'interaction quadripolaire. Les espèces en coordinence 5 et 6 sont quant à elles quasi inexistantes (hormis pour le verre B20La4 pour lequel un massif attribué à l' AlO_5 est visible dû à une durée d'acquisition plus longue), ce qui s'explique par la faible teneur en AlO_5 et AlO_6 du réseau, combinée à la moindre sensibilité de cette technique. Seule la contribution du signal des AlO_4 a donc été simulée sur les spectres MQMAS, en utilisant le modèle « Czsimple » du logiciel dmfit [2], qui introduit une distribution de gradient de champ électrique [3,4] et de déplacement chimique. Les paramètres RMN de déplacement chimique, constante de couplage quadripolaire et distribution de déplacement chimique associés à la contribution des entités AlO_4 ($\delta_{\text{iso}}(\text{AlO}_4)$, $C_Q(\text{AlO}_4)$, $\Delta\text{CS}(\text{AlO}_4)$ respectivement) ont ensuite servi de valeurs initiales pour la simulation du signal AlO_4 sur les spectres MAS correspondants. Les contributions des espèces AlO_5 et AlO_6 ont été simulées à partir des valeurs déterminées pour les espèces AlO_4 , en fixant les valeurs de C_Q et ΔCS . Une description quantitative des différentes contributions des espèces aluminates a ainsi pu être proposée. La proportion de sites AlO_4 est corrigée de la contribution liée à la bande de rotation $n=0$ des transitions

externes. Un exemple de déconvolution du spectre correspondant au verre B20La4 est présenté sur la Figure 101, et les paramètres RMN issus de la simulation des spectres MAS sont répertoriés dans le Tableau 46 pour chacun des verres de la série étudiée.

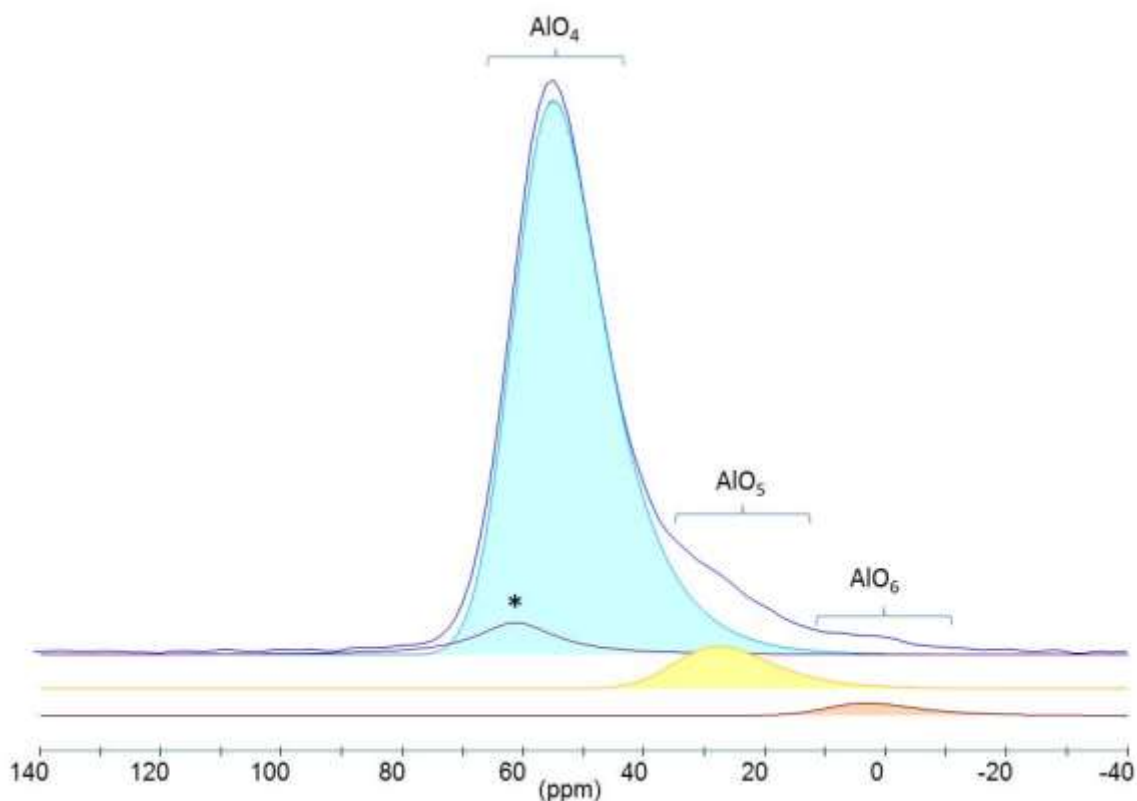


Figure 101. Simulation des différentes contributions AlO_4 , AlO_5 , et AlO_6 présentes sur le spectre ^{27}Al MAS du verre B20La4. * : bande de rotation.

Verre	AlO_4				AlO_5			AlO_6		
	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	$\Delta\text{CS}(\text{AlO}_4)$ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)
B8La4	94	61,5	6,9	12,2	5	35,0	6,8	1	6,0	6,4
B14La4	92	61,2	6,9	12,2	7	35,0	7,0	1	6,0	6,4
B20La4	91	61,2	7,0	12,2	7	33,8	6,8	2	6,0	6,4

Tableau 46. Paramètres RMN issus de la simulation des spectres ^{27}Al MAS et estimation de la proportion des différentes espèces. Les erreurs sur δ_{iso} et ΔCS sont estimées à $\pm 0,5$ ppm, sur C_Q à $\pm 0,5$ MHz et à $\pm 1\%$ sur les proportions relatives des différentes espèces.

Ainsi, le réseau peralumineux apparaît majoritairement composé d'aluminium en coordination tétraédrique, mais également d'une faible proportion d'espèces à coordination élevée, principalement de l'aluminium AlO_5 , dont la teneur a été estimée entre 5 et 7 % de

l'aluminium total et d'une faible proportion d' AlO_6 , entre 1 et 2 % environ, de l'ordre de la limite de détection.

D'après notre étude des verres étalons, la nature des compensateurs de charges présents au sein du réseau a une forte influence sur la valeur de la constante de couplage quadripolaire $C_Q(\text{AlO}_4)$. Dans cette série, le nombre de compensateurs de charges disponibles est constant (les teneurs en Na_2O , CaO , La_2O_3 étant constantes), et seule la nature des ions compensateurs de charges devrait influencer sur l'environnement de l'aluminium. Ci-dessous, le Tableau 47 présente les calculs, réalisés sur le même modèle que ceux effectués pour les verres étalons (cf chapitre 5), du nombre de charges apportées par les ions modificateurs disponibles au sein du réseau pour compenser l'aluminium AlO_4 . Rappelons que ces calculs élémentaires de charges sont proposés à partir de la composition nominale du verre et des résultats RMN ^{27}Al et que les valeurs calculées n'ont aucun sens physique en valeur absolue. Comme pour l'étude des verres étalons, nous utiliserons ce type de calculs comme un outil pour décrire les structures, mêmes si la réalité physique des environnements est beaucoup plus complexe qu'un simple bilan des charges.

	1	2	3	4	5
Verres	Nombre de charges $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$	Nombre de charges AlO_4 à compenser	Défaut de charges par rapport à AlO_4 en ne considérant que Na^+ et/ou Ca^{2+}	Nombre de charges totales $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$	Excès de charges par rapport à AlO_4 en considérant $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$
B8La4	20	30	-9	45	15
B14La4	20	30	-9	45	15
B20La4	20	30	-9	45	15

Tableau 47. Calcul élémentaire du nombre de charges apportées par les ions modificateurs (colonne 1 et 4) par rapport au nombre de charges AlO_4^- à compenser au sein des verres de la série BxLa_4 (colonne 2). Les ions modificateurs pris en compte sont soit Na^+ et Ca^{2+} (colonne 1) soit Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} (colonne 4).

Les valeurs de $C_Q(\text{AlO}_4)$ sont de l'ordre de 7 MHz pour les trois verres B8La4, B14La4 et B20La4. Cette valeur est intermédiaire entre celles obtenues pour les verres étalons B20La14-(0NaCa) ($C_Q(\text{AlO}_4) = 8$ MHz) et B20La4Na ($C_Q(\text{AlO}_4) = 6$ MHz) (cf chapitre 5, paragraphe III.1.a) et semble indiquer que l'aluminium AlO_4 est majoritairement compensé par des ions sodium et certainement dans une moindre mesure par des ions calcium. Etant donné le déficit de charges des ions sodium et calcium présents par rapport à l'aluminium (Tableau 47, colonne n°3), et au vu de l'excès de charges présent dans le réseau en prenant en compte les charges apportées par la terre rare (Tableau 47, colonne n°5), la terre rare peut très

probablement pallier ce déficit en assurant elle aussi la compensation de charge d'une partie de l'aluminium AlO_4 .

On observe par ailleurs que la teneur en AlO_5 augmente légèrement de 5 à 7 % lorsque le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ augmente. Nous avons montré sur les verres étalons que l'aluminium change de coordinence lorsque la teneur en compensateurs de charge diminue dans son environnement.

Notons que l'environnement de l'aluminium reste globalement très stable vis-à-vis de la large augmentation de la teneur en bore au détriment du silicium, en accord avec le nombre constant de charge disponibles pour compenser la charge de l'aluminium AlO_4 .

II.2. Environnement local du bore : étude par RMN ^{11}B MAS

La spéciation du bore, élément formateur du réseau, a été déterminée par RMN ^{11}B MAS. Les spectres correspondants des verres de la série à rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ variable sont présentés Figure 102 et mettent en évidence la présence d'entités BO_3 et BO_4 au sein du réseau, qui se distinguent par leurs déplacements chimiques situés entre 5 et 20 ppm pour les atomes de bores tricoordonnés BO_3 , et autour de 0 ppm pour les unités tétraédriques BO_4 [5,6]. Sur ces spectres, il apparaît que le réseau est majoritairement composé d'unités BO_3 , ainsi que d'une faible proportion d'unités BO_4 . Les spectres évoluent peu en fonction du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$, seule une augmentation relative de la teneur en BO_4 est observée.

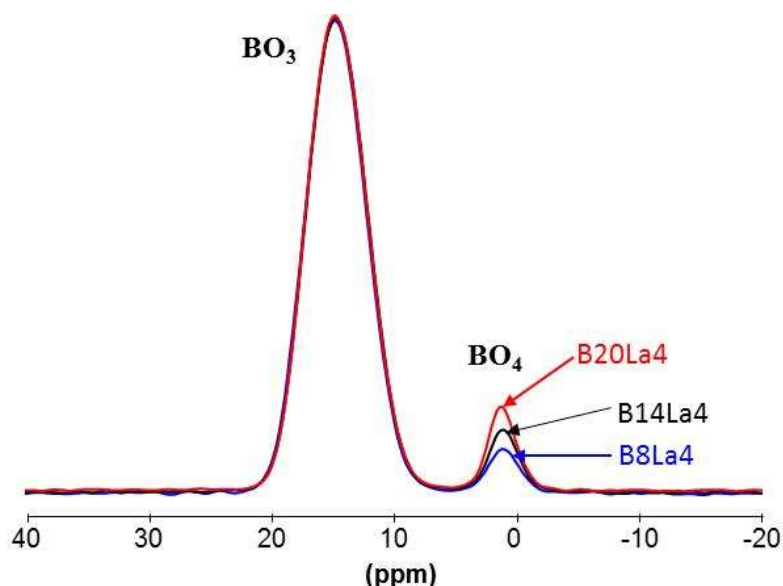


Figure 102. Spectres RMN ^{11}B MAS des verres B8La4, B14La4 et B20La4 ($B_0=19,9\text{ T}$, $\nu_r=20\text{ kHz}$). Les spectres sont normalisés sur le pic le plus intense (BO_3).

Les spectres ont été acquis à champ fort ($B_0=19,9$ T) pour minimiser l'effet de l'interaction quadripolaire et gagner en résolution. De ce fait les formes de raies sont quasi gaussiennes. Le signal des entités BO_4 , très symétriques est fin et bien résolu, par contre la largeur de raie du signal des BO_3 peut masquer l'existence de différentes espèces. Afin de voir si plusieurs espèces différentes contribuent au signal des BO_3 , deux expériences complémentaires ont été réalisées pour le verre B14La4 : un spectre ^{11}B MAS à champ plus faible ($B_0=7$ T) (Figure 103) et un spectre ^{11}B MQMAS à $B_0=17,6$ T (Figure 104).

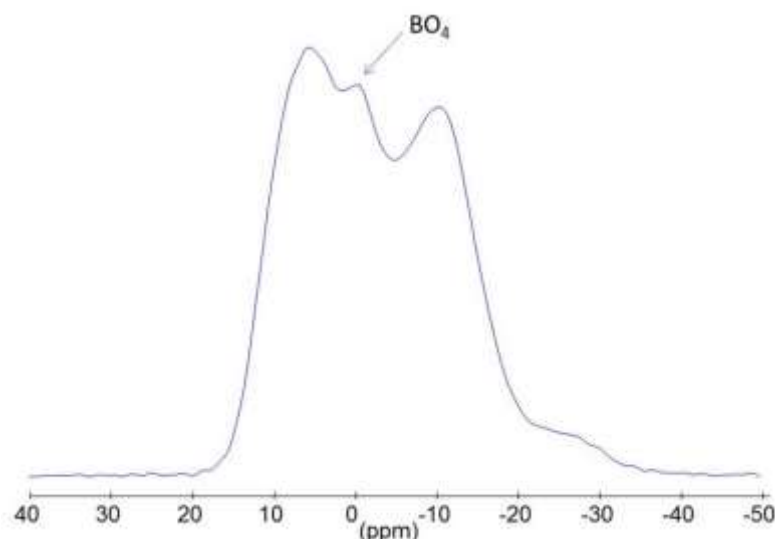


Figure 103. Spectre ^{11}B MAS du verre B14La4 ($B_0=7$ T, $\nu_r=12$ kHz).

Le spectre ^{11}B MAS présente les contributions superposées des sites BO_3 et BO_4 . Si le signal des BO_4 est toujours gaussio-lorentzien et la forme de raie des entités BO_3 est caractéristique de l'interaction quadripolaire de second ordre.

Le spectre MQMAS est composé d'une large contribution correspondant aux entités BO_3 , ainsi que d'une contribution plus faible attribuée aux entités BO_4 . L'étendue du signal des entités BO_3 le long de la diagonale révèle une forte distribution de déplacement chimique, tandis que l'ensemble du signal semble relever de la même constante quadripolaire. Cependant, la forme de cette tache ne permet pas de statuer clairement sur le nombre de sites présents. La forme du signal des entités BO_4 montre quant à elle une légère distribution de déplacement chimique et une très faible constante de couplage quadripolaire ($C_Q < 0,2-0,5$ MHz).

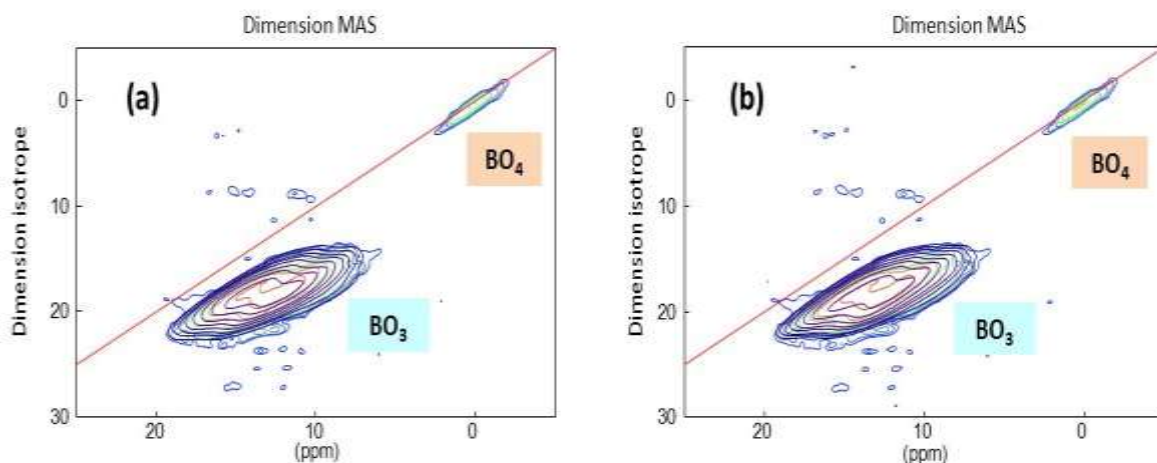


Figure 104. Spectres RMN ^{11}B MQMAS expérimentaux (en couleur) et simulés (en violet) du verre B14La4 ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=33$ kHz) (a) en prenant en compte une seule contribution des entités BO_3 (cas 1) et (b) en considérant deux contributions des entités BO_3 (cas 2).

Nous avons tenté de simuler l'ensemble des spectres avec le même jeu de paramètres, imposant ainsi de fortes contraintes à la déconvolution. Le signal des BO_4 a été simulé par une forme gaussio-lorentzienne alors que la simulation de la composante BO_3 a été réalisée en utilisant le modèle "amorphous" du programme dmfit [2], qui introduit un élargissement de type gaussien pour le déplacement chimique et la constante de couplage quadripolaire. Deux cas ont été distingués (Figure 104, puis Figure 105 et Figure 106), un cas ne prenant en compte qu'un seul type de site BO_3 dans le réseau (cas 1) et un second cas prenant en compte la présence de deux sites (cas 2) (Figure 104). Les paramètres δ_{iso} , C_Q et η ont ainsi été déterminés pour les entités BO_3 et BO_4 , et sont présentés dans le Tableau 48 en distinguant les deux cas.

▪ Cas 1 : une seule contribution des entités BO_3

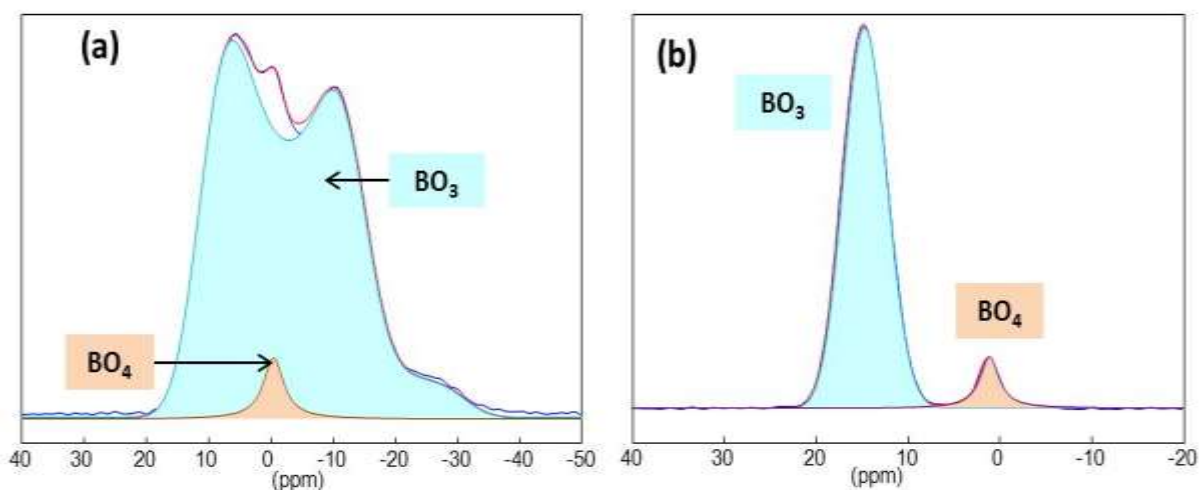


Figure 105. Spectres ^{11}B MAS expérimentaux (en bleu) et simulés (en rouge) du verre B14La4 réalisés à (a) 7 T et (b) 19,9 T. Les différentes contributions des espèces BO_3 et BO_4 sont indiquées en ne prenant en compte qu'une seule contribution pour simuler la raie des entités BO_3 .

▪ Cas 2 : au moins deux contributions des entités BO_3

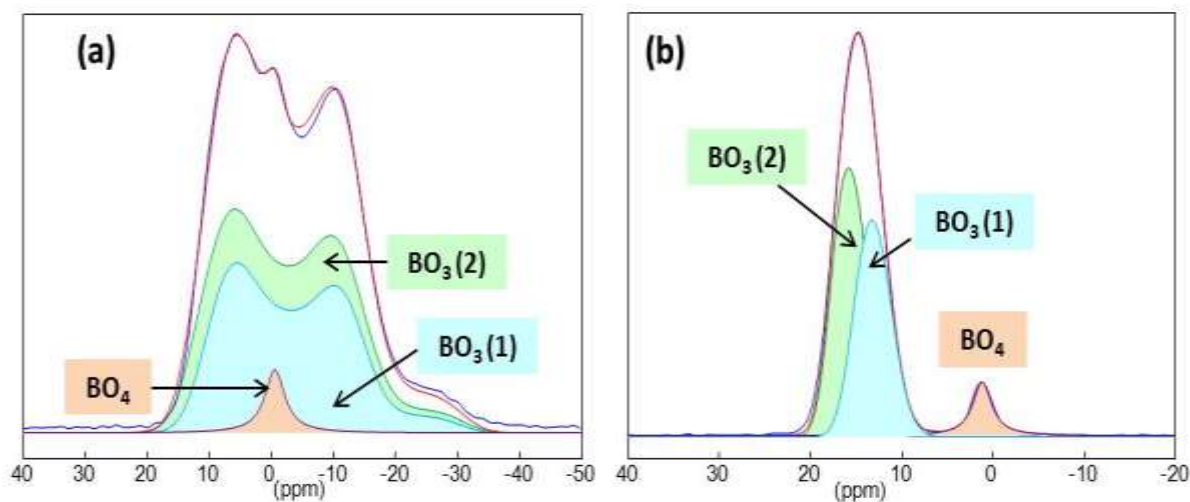


Figure 106. Spectres ^{11}B MAS expérimentaux (en bleu) et simulés (en rouge) du verre B14La4 réalisés à (a) 7 T et (b) 19,9 T. Les différentes contributions des espèces BO_3 et BO_4 sont indiquées en prenant en compte deux contributions $\text{BO}_3(1)$ et $\text{BO}_3(2)$ pour simuler la raie des entités BO_3 .

		%	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η	ΔCS (ppm)
Cas 1	BO ₃	92	17,30	2,60	0,20	4,5
	BO ₄	8	1,19	0,2-0,5	0	0
Cas 2	BO ₃ (1)	42	15,70	2,75	0,20	3,5
	BO ₃ (2)	50	18,30	2,60	0,25	3,0
	BO ₄	8	1,19	0,2-0,5	0	0

Tableau 48. Paramètres RMN correspondant aux entités BO₃ et BO₄ issus de la simulation du spectre ¹¹B MAS (7 T) du verre B14La4 en simulant la contribution des entités BO₃ soit par un seul site BO₃ (cas 1) soit par deux sites BO₃ (cas 2) au sein du réseau.

Les deux cas donnent des simulations satisfaisantes :

- dans le cas 1, le déplacement chimique des entités BO₃ est estimé à 17 ppm environ.
- dans le cas 2, les deux entités BO₃ ont quasiment les mêmes paramètres quadripolaires (C_Q , η) et ne se distinguent que par leur déplacement chimique vers 16 et 18 ppm. La proportion de chaque espèce est proche de 50/50.

A ce stade de l'étude, il est difficile de statuer sur la présence d'une ou de plusieurs contributions BO₃ au sein du réseau vitreux. Plusieurs sites BO₃ ont été décrits à travers la littérature suivant la composition du verre pour des systèmes borosilicatés ou boratés. Les données existantes sur les systèmes borosilicatés rendent principalement compte des différentes entités BO₃ existantes lorsque le modèle de Dell et Bray est applicable. Lorsqu'aucun atome d'oxygènes non pontants n'est attendu sur le bore (à faible teneur en ions modificateurs), on distingue les entités BO₃ "ring", regroupées en anneaux boroxols, des entités BO₃ "non ring" intégrées dans le réseau silicaté par au moins une liaison chimique avec un Td SiO₄ [5,7]. A plus forte teneur en ions modificateurs, des atomes d'oxygènes non pontants se forment sur les entités BO₃ et on parle alors de BO₃ symétriques (présence de 0 ou trois atomes d'oxygènes non pontants) et asymétriques (présence d'un ou deux atome(s) d'oxygènes non pontants) [6,8,9,10]. A titre d'exemple, les paramètres RMN d'unités BO₃ décrites dans la littérature pour les systèmes borosilicatés, boratés et aluminoboratés sont répertoriés dans le Tableau 49.

BO ₃	Système	δ _{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	etaQ
ring	Borosilicates	17,3-17,5 ^a	2,65 ^a	0,2 ^a
		17,8 ^b	2,6 ^b	0,2 ^b
non ring		12,9-14,4 ^a	2,55 ^a	0,2 ^a
		15 ^b	2,55 ^b	0,2 ^b
symétrique	Borosilicates	17 ^c	2,5 ^c	0 ^c
	Borates de sodium	18,5-18,7 ^d	2,5 ^d	0,2 ^d
asymétrique	Borosilicates	14 ^c	2,7 ^c	0,5 ^c
	Borates de sodium	16,3-20,8 ^d	2,5-2,6 ^d	0,5-0,7 ^d
Non renseigné	Aluminoborates de sodium (0,4 ≤ Rp ≤ 0,5)	17,3-17,7 ^e	2,63-2,71 ^e	0-0,28 ^e

Tableau 49. Tableau répertoriant les différents paramètres RMN des unités BO₃ rencontrées dans les systèmes borosilicatés, et boratés selon (a) Du et al [8], (b) Angeli et al. [9], (c) Bunker et Tallant [5], (d) Stebbins et al. [10] et (e) Züchner et al. [11].

Le Tableau 49 montre bien que les paramètres RMN correspondants aux différentes unités BO₃ sont très proches (C_Q toujours voisins de 2,5 MHz et gamme de déplacements chimiques qui diffère de 5 ppm). Ceci explique la forme du signal MQMAS et rend très difficile la distinction des entités bore au sein des réseaux boratés et borosilicatés. Dans la suite de l'étude, nous avons donc pris le parti de ne considérer qu'une seule contribution des entités BO₃ lors de la simulation des spectres RMN de chaque verre, rendant compte d'une distribution continue d'environnements.

➤ Proportions des espèces BO₃ et BO₄

Les déplacements chimiques et teneurs relatives des différentes unités issus des simulations sont présentés dans le Tableau 50.

Verre	%BO ₃	%BO ₄	δ(BO ₃) (ppm)	δ(BO ₄) (ppm)
B8La4	94	6	17,4	1,1
B14La4	93	7	17,5	1,2
B20La4	92	8	17,5	1,3

Tableau 50. Proportions relatives et déplacements chimiques des unités BO₃ et BO₄ présentes dans le réseau des verres B8La4, B14La4 et B20La4, déterminées par simulation des raies des spectres RMN ¹¹B MAS. L'erreur sur le pourcentage des différentes espèces est estimée à ± 0,5 % et celle sur le déplacement chimique à ± 0,5 ppm.

Le déplacement chimique des deux espèces BO₃ et BO₄ ne varie pas, la nature des entités ne semble donc pas changer. Le bore est très majoritairement tricoordiné mais on observe une légère augmentation de la teneur en BO₄ de 6 à 8 % du bore total avec le rapport [B₂O₃]/[SiO₂].

Les proportions relatives des différentes unités bore sont très différentes comparées aux verres peralcalins du système borosilicaté SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O-CaO-ZrO₂-TR₂O₃ étudiés par I.Bardez et A.Quintas [12,13], pour lesquels la teneur en BO₄ était comprise de l'ordre de 40% du bore total (variant avec la composition). Cette différence s'explique par la faible teneur en ions alcalins et alcalino-terreux présente dans notre domaine de composition (verres de nature peralumineuse), peu favorable à la transformation des unités BO₃ en BO₄. De plus, d'après la littérature, en présence d'une forte teneur en aluminium, comme c'est le cas ici, la formation de tétraèdres AlO₄ se produit préférentiellement à celle de BO₄, les liaisons inter-tétraédriques Al(4)-O-B(4) n'étant énergétiquement pas favorisées par rapport aux liaisons Al(4)-O-B(3) [14,15].

Par ailleurs, la légère augmentation de la teneur en BO₄ à mesure que le silicium est substitué par du bore est sans doute à mettre en parallèle avec la légère augmentation de la teneur en AlO₅ remarquée lors de l'étude de l'environnement local de l'aluminium (paragraphe II.1). En effet, la formation de BO₄ implique une délocalisation d'une petite partie des ions compensateurs de charge dans l'environnement local du bore. Nous avons montré que les ions sodium (et calcium) étaient présents en priorité dans l'environnement local de l'aluminium. En présence d'une augmentation de la teneur en bore dans le réseau, une partie des ions terres rares pourrait être délocalisée dans l'environnement du bore afin de former des entités BO₄, comme cela a pu être remarqué lors de l'étude des verres étalons ne contenant que la terre rare comme cation modificateur au sein du réseau (verres B20La14-(0NaCa) et BaLa, voir chapitre 5, paragraphe III.1.b). Cependant, ces évolutions restent mineures, et l'environnement du bore est globalement stable compte tenu de la large augmentation de la teneur en bore lorsque le rapport [B₂O₃]/[SiO₂] augmente.

II.3. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS

L'évolution de l'environnement local du silicium avec l'augmentation du rapport $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ est présentée à travers les spectres RMN ^{29}Si MAS (Figure 107). La position du barycentre ainsi que la largeur à mi-hauteur des raies ont été déterminées pour chaque échantillon et sont récapitulées dans le Tableau 51.

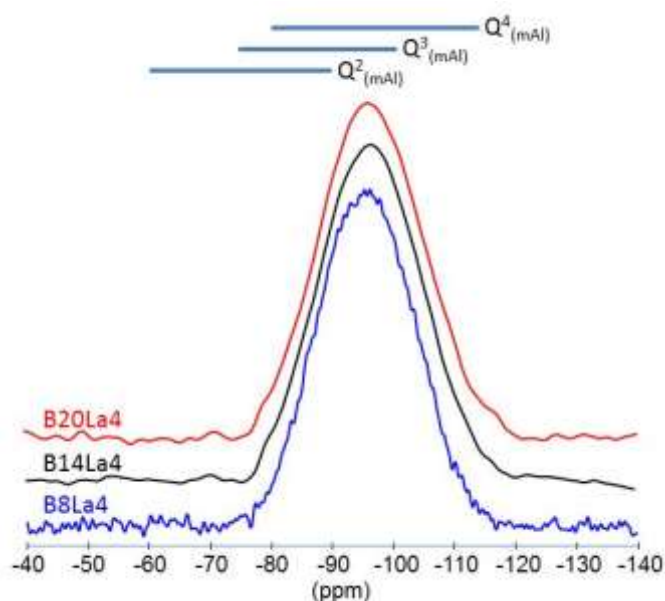


Figure 107. Spectres RMN ^{29}Si MAS des verres B8La4, B14La4 et B20La4 ($B_0=9,4$ T, $\nu_r=10$ kHz). Les gammes de déplacements chimiques correspondant aux unités $Q^n_{m(\text{Al})}$ ($2 < n < 4$) sont représentées en haut des spectres.

Verre	δ_{cg} (ppm)	Largeur à mi-hauteur (ppm)
B8La4	-95,6	18,5
B14La4	-96,3	20,0
B20La4	-96,5	20,0

Tableau 51. Position du barycentre et largeur à mi-hauteur de la raie du silicium des spectres ^{29}Si MAS des verres B8La4CP, B14La4CP et B20La4 CP. L'erreur sur le déplacement chimique est estimé à $\pm 0,5$ ppm et celle sur la largeur à mi-hauteur à $\pm 0,5$ ppm.

Sur cette figure, les spectres RMN MAS ^{29}Si des verres B8La4, B14La4 et B20La4 présentent tous une allure similaire, sous la forme de massifs larges et symétriques centrés à -96 ppm

environ et de largeur stable avec l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$. D'après les tables de déplacements chimiques prenant en compte la présence d'aluminium comme seconds voisins du silicium (cf chapitre 4, paragraphe I.2.a), le maximum de ces pics se situerait dans la gamme de déplacement chimique des unités polymérisées $Q^4_{(2Al)}$, ce qui est en accord avec le calcul du ratio $[Si]/[Al]$ qui diminue de 1,9 à 1,5. Cependant, la présence d'autres unités faisant intervenir d'autres voisins aluminium, bore et/ou des NBO (Q^4_m et Q^3_m) est également probable au vu de la très large gamme de déplacements chimiques, s'étendant de -80 à -120 ppm environ.

En se basant sur le calcul du nombre de charges disponibles au sein du réseau pour compenser l'aluminium AlO_4 , on remarque qu'en prenant en compte la terre rare, le nombre de charges totales dans le réseau est en excès par rapport à l'aluminium (voir Tableau 47). Ceci indique que la terre rare est probablement capable de jouer un rôle de modificateur de réseau en créant des atomes d'oxygènes non pontants auprès des entités silicatées.

D'autre part, au vu du ratio $[Si]/[Al]$ qui diminue de 1,9 à 1,5 avec l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ de 0,13 à 0,40, on peut considérer que le silicium contient en moyenne entre deux et trois voisins aluminium dans sa seconde sphère de coordination. Il est à noter que les espèces aluminium à considérer dans l'environnement du silicium peuvent être aussi bien des entités AlO_4 que des entités AlO_5 , comme cela sera vu dans la suite (voir paragraphe III.1.b). De plus, l'augmentation de la teneur en BO_4 avec le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ pourrait se traduire par un décalage du déplacement chimique du silicium vers des valeurs moins négatives. Toutefois, l'augmentation n'étant que de 2 %, l'effet est négligeable. On observe plutôt un très léger décalage du déplacement chimique vers les déplacements chimiques plus négatifs, laissant penser à une légère repolymérisation du réseau. Les entités BO_4 nécessitant une compensation de charge, l'augmentation de la teneur en BO_4 pourrait également se traduire par une délocalisation des modificateurs de l'environnement du silicium vers l'environnement du bore, entraînant une légère repolymérisation du réseau. La terre rare pourrait jouer un rôle privilégié dans ce cadre.

Ces variations sont toutefois très faibles et on retiendra que l'environnement local du silicium semble relativement stable vis-à-vis de l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$, au même titre que l'environnement de l'aluminium ou du bore.

II.4. Environnement de la terre rare : étude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme

L'environnement de la terre rare a été étudié par absorption optique du néodyme, à travers la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. La position en énergie et la largeur à mi-hauteur du signal nous renseignent respectivement sur la covalence de la liaison Nd-O ainsi que sur la distribution de sites de la terre rare (Figure 108). La transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{4/2}$, $^2G_{7/2}$ (dite hypersensible car son

allure dépend très fortement des modifications dans l'environnement de la terre rare) a également été étudiée (Figure 109).

➤ Etude de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$

La position en énergie ainsi que la largeur à mi-hauteur des spectres correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ sont indiquées dans le Tableau 52.

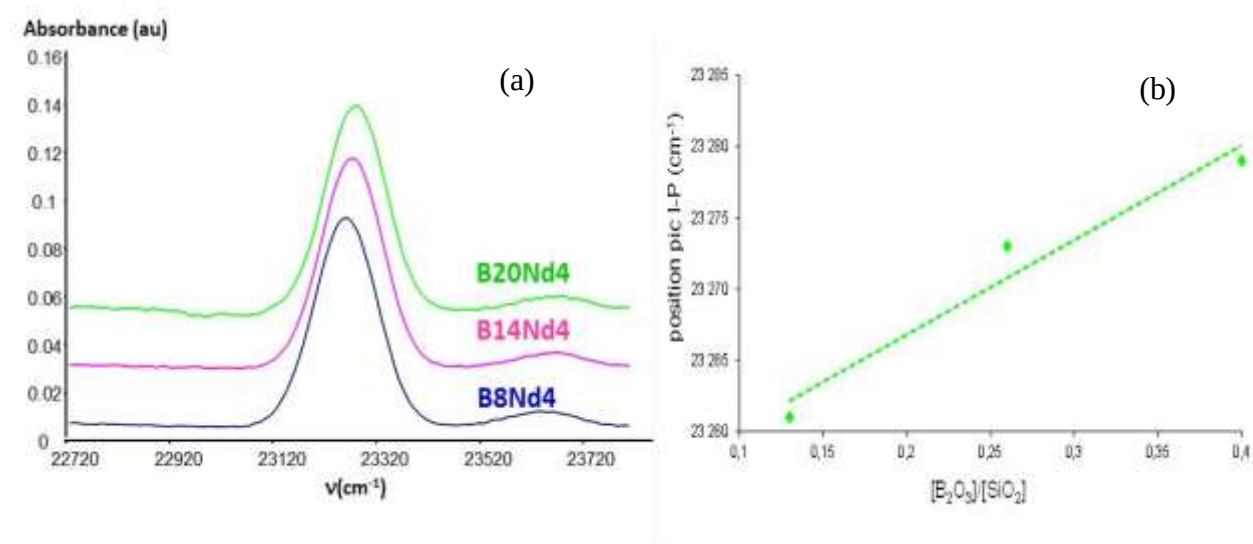


Figure 108. (a) Spectres d'absorption optique correspondants à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ du néodyme ($T=10\text{K}$) des verres B8Nd4, B14Nd4 et B20Nd4 et (b) Evolution de la position en nombre d'onde de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ des verres en fonction du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$.

Verre	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (%mol)	Nombre d'onde ν (cm^{-1})	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
B8Nd4 CP	0,13	23261	142
B14Nd4 CP	0,26	23273	137
B20Nd4 CP	0,40	23279	142

Tableau 52. Position en nombre d'onde et largeur à mi-hauteur des bandes correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ du néodyme pour les verres à rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ variable.

Concernant la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, les spectres peuvent tous être simulés au moyen d'une seule gaussienne, présentant une largeur à mi-hauteur autour de 140 cm^{-1} , et une position en énergie qui varie entre 23260 et 23280 cm^{-1} . Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel Fityk. La position en énergie des pics augmente légèrement à mesure que la teneur en bore augmente dans le réseau, traduisant une diminution de la covalence de la liaison (Nd-O) (Figure 108 (b)). Cette diminution est associée à une augmentation du rôle de compensateur

du néodyme, ce qui peut s'expliquer par la présence de la terre rare à la fois dans l'environnement de l'aluminium AlO_4 mais aussi dans l'environnement des entités BO_4 . Ces observations peuvent être reliées à la légère repolymérisation du réseau observée en RMN ^{29}Si . Les valeurs relevées ici, comparables à celles obtenues pour les verres SiAlNd et BAlNd dans le chapitre précédent, indiquent qu'au sein des verres de la série BxNd_4 et comme pour les verres étalons, la terre rare joue à la fois un rôle de compensateur de charge ainsi qu'un faible rôle de modificateur au sein du réseau.

D'autre part, on remarque que globalement, ces valeurs apparaissent plus élevées que celles obtenues pour des verres aluminoborosilicatés peralcalins, pour lesquels il a été proposé que le néodyme présente un environnement relativement dépolymérisé ($E \approx 23220 \text{ cm}^{-1}$, largeur à mi-hauteur $\approx 120 \text{ cm}^{-1}$) [12,13]. Les données de la littérature indiquent, qu'entourés d'atomes d'oxygène, les ions Nd^{3+} donnent lieu à des bandes d'absorption centrées sur 23260 , 23240 et 23225 cm^{-1} respectivement dans des environnements de types aluminate, borate ou silicate [16,17,18,19]. Dans le cas des verres peralcalins, l'environnement est plutôt silicaté. Par comparaison, dans nos verres peralumineux, l'environnement des cations Nd^{3+} semblerait plutôt de type aluminate. Cependant, ces spectres traduisent uniquement la covalence moyenne de la liaison (Nd-O) et ne permettent pas d'exclure la présence d'entités borates ou silicates dans l'environnement des cations Nd^{3+} .

D'autre part, concernant la largeur à mi-hauteur des spectres observés, comparé à des verres borosilicatés peralcalins, la distribution de sites du néodyme apparaît plus large dans le réseau peralumineux. Ceci peut être dû d'une part, au fait que l'environnement du néodyme peut être constitué d'entités de nature beaucoup plus variées que pour le réseau de type silicate alcalin (telles que SiO_4 , Q^3 , BO_3 , BO_4 , AlO_4 , AlO_5 voire AlO_6 , au vu des résultats RMN précédents) et d'autre part au désordre existant dans l'environnement du néodyme, du fait que le réseau est peu dépolymérisé et contraint.

Ces résultats montrent que le rôle structural de la terre rare évolue avec l'augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$, confirmant les observations RMN (augmentation de la teneur en AlO_5 et en BO_4) et corroborant les conclusions formulées.

➤ Etude de la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{4/2}, ^2\text{G}_{7/2}$

Concernant la transition hypersensible, son allure n'évolue pas avec la substitution du silicium par le bore et aucun épaulement n'est visible sur les flancs de plus basses énergies des deux bandes principales (Figure 109). En présence d'un réseau polymérisé et en présence de terre rare de force de champ élevée, toutes les évolutions semblent écrantées.

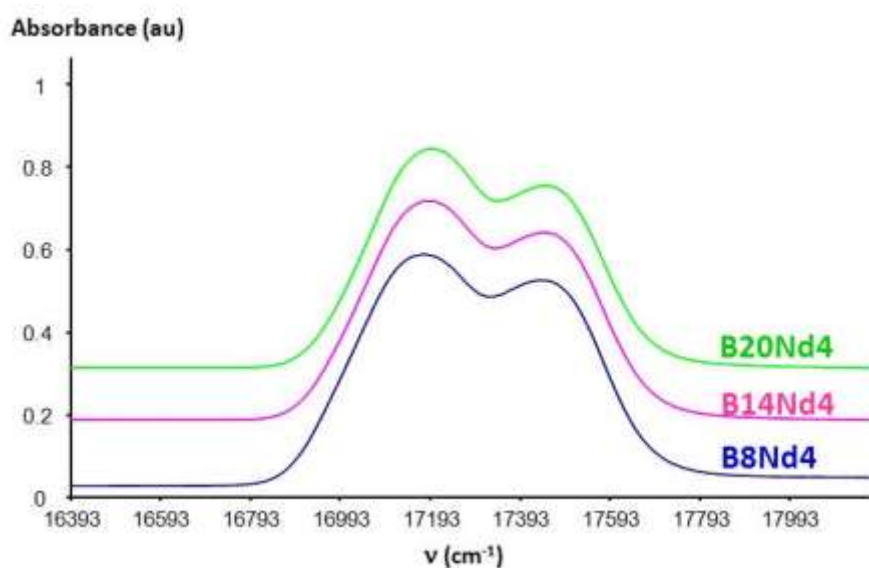


Figure 109. Spectres d'absorption optique correspondants à la transition hypersensible $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^4G_{7/2}$ du néodyme ($T=10K$) des verres B8Nd4, B14Nd4 et B20Nd4 coulés sur plaque.

II.5. Conclusion de l'étude structurale des verres de la série BxTR4

Les études de I.Bardez et A.Quintas [12,13] sur des verres peralcalins appartenant à un système proche du notre avaient abouti à la description d'un réseau plutôt dépolymérisé composé d'unités $SiO_4 Q^n$ ($2 < n < 4$), $[AlO_4]^-$, BO_3 et BO_4 (en proportion 60/40). Nous venons de montrer que nos verres peralumineux apparaissent quant à eux très polymérisés. Le réseau est constitué principalement d'entités $SiO_4 Q^4$, BO_3 et AlO_4 . Une faible proportion d'unités $SiO_4 Q^3$, ainsi qu'une faible teneur en AlO_5 , AlO_6 et en BO_4 sont observées. Ces résultats sont cohérents avec la faible proportion de Na_2O et CaO dans nos verres. Toutefois, il apparaît qu'en dépit du défaut en compensateurs de charge Na^+ et Ca^{2+} présents dans le réseau, l'aluminium parvient à satisfaire son environnement sous forme tétraédrique AlO_4^- , en étant compensé en priorité par les ions sodium (voir calcium dans une moindre mesure), mais également par la terre rare qui permet de pallier le déficit de charge en ions Na^+ et Ca^{2+} . La faible augmentation de la proportion des entités à coordinence plus élevée (AlO_5 et AlO_6) ainsi que celle de la teneur en BO_4 au sein du réseau lorsque le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ augmente semblent indiquer une légère délocalisation des compensateurs, probablement en priorité de la terre rare, vers les entités bore, où elle peut également jouer le rôle de compensateur de charge des entités BO_4 .

Ces évolutions restent cependant très faibles, et la stabilité du réseau vis-à-vis de l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ (malgré une augmentation de la teneur en bore de 8 à 20 % molaires) provient probablement de la capacité de la terre rare à jouer plusieurs rôles

structuraux au sein du réseau et notamment à stabiliser l'environnement de l'aluminium. Cette stabilité est sans doute à relier à l'absence de phénomène de cristallisation ou de séparation de phase observé pour cette série (voir chapitre 3).

III. INFLUENCE DE LA TERRE RARE SUR LA STRUCTURE DU RESEAU VITREUX : ETUDE DES SERIES B14Lax ET B20Lax.

L'étude microstructurale réalisée au chapitre 3 sur les verres des séries B14TRx et B20TRx avait montré la forte stabilité des matrices peralumineuses vis-à-vis de l'augmentation de la teneur en terre rare jusqu'à globalement une teneur inférieure à 8 % molaires TR_2O_3 . Pour ces teneurs, les résultats microstructuraux sont équivalents à la fois pour le néodyme et pour le lanthane. Mais à 10 % molaires TR_2O_3 , le néodyme donnait lieu à des phénomènes de séparation de phase tandis que les verres au lanthane semblaient homogènes après trempe (CP). Cette observation est déjà un indice en faveur d'un rôle structural non négligeable de la terre rare, rôle que nous allons chercher à préciser ci-dessous.

III.1. Environnement local de l'aluminium : étude par RMN ^{27}Al MAS

Les spectres ^{27}Al MAS des séries B14Lax et B20Lax sont représentés Figure 110.

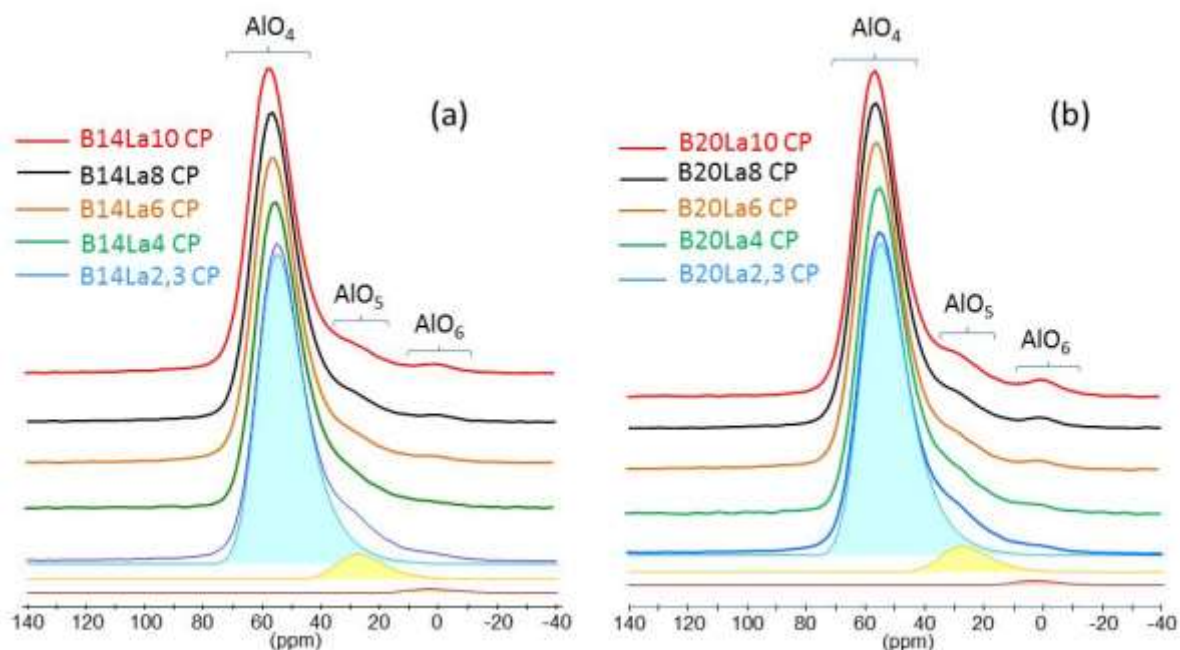


Figure 110. Spectres ^{27}Al MAS ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=30$ kHz) des verres des séries (a) B14Lax, $2,3 < x < 10$ %mol. et (b) B20Lax, $0 < x < 10$ %mol et déconvolution des spectres des verres B14La2,3 et B20La2,3.

Tous les spectres présentent une contribution principale vers 60 ppm attribuée à la présence majoritaire d' AlO_4 au sein du réseau. On note également la présence de deux épaulements, vers 30 et 0 ppm, attribuée respectivement aux contributions des espèces AlO_5 et AlO_6 dans le réseau. Les spectres ^{27}Al MQMAS correspondants (non présentés ici) ont été réalisés afin de déterminer les paramètres RMN permettant de simuler les spectres ^{27}Al MAS, de la même manière que pour la série précédente. A titre d'exemple, les simulations des spectres B14La2,3 et B20La2,3 sont indiquées Figure 110. Les paramètres RMN correspondant à chaque spectre des séries B14Lax et B20Lax sont récapitulés dans le Tableau 53 et le Tableau 54.

	AlO ₄				AlO ₅			AlO ₆		
	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	$\Delta CS(AlO_4)$ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)
B14La2,3	91	61,2	7,1	12,2	7	35,1	7,1	2	6	6,4
B14La4	92	61,2	6,9	12,2	7	35,0	7,0	1	6	6,4
B14La6	92	62,0	6,7	12,2	6	34,5	6,4	1 1	16 6	6,4 6,4
B14La8	93	62,4	6,7	12,2	5	34,0	6,4	1 1	16 6	6,4 6,4
B14La10	91	62,8	6,7	12,2	6	34,1	6,4	1 2	16 6	6,4 6,4

Tableau 53. Paramètres RMN issus des simulations des spectres ²⁷Al MAS des verres de la série B14Lax (2,3<x<10). Les erreurs sur δ_{iso} et ΔCS sont estimées à $\pm 0,5$ ppm, sur C_Q à $\pm 0,5$ MHz et à $\pm 1\%$ sur les proportions relatives des différentes espèces.

	AlO ₄				AlO ₅			AlO ₆		
	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	$\Delta CS(AlO_4)$ (ppm)	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)	%	δ_{iso} (ppm)	C _Q (MHz)
B20La2,3	91	61,4	7,1	12,2	7	33,8	6,6	2	6	6,4
B20La4	91	61,2	7,0	12,2	7	33,8	6,8	1	6	6,4
B20La6	92	62,0	6,8	12,2	6	33,8	6,5	1 2	16 6	6,4 6,4
B20La8	91	62,0	6,7	12,2	7	33,8	6,5	1 2	16 6	6,4 6,4
B20La10	87	62,6	6,7	12,2	8	33,8	6,6	1 3	16 6	6,4 6,4

Tableau 54. Paramètres RMN issus des simulations des spectres ²⁷Al MAS des verres de la série B20Lax (2,3<x<10). Les erreurs sur δ_{iso} et ΔCS sont estimées à $\pm 0,5$ ppm, sur C_Q à $\pm 0,5$ MHz et à $\pm 1\%$ sur les proportions relatives des différentes espèces.

On remarque tout d'abord que quel que soit le rapport [B₂O₃]/[SiO₂], les paramètres RMN suivent les mêmes évolutions avec l'augmentation de la teneur en terres rares. Comme pour les verres précédemment étudiés, les deux séries présentent toutes deux une large majorité d'aluminium AlO₄, ainsi que la présence dans une moindre mesure d'espèces à coordinence élevée AlO₅ et AlO₆. La teneur en AlO₆ n'excède pas les 4 % de l'aluminium total pour les deux séries. Notons que pour certains verres, la simulation des spectres MAS a nécessité la présence de deux sites AlO₆ qui se distinguent uniquement par leur déplacement chimique. On note une légère variation de la proportion des différentes espèces, ainsi que de la valeur

des constantes de couplage quadripolaire et du déplacement chimique de l'aluminium AlO_4 à mesure que la teneur en terre rare augmente.

Les valeurs des constantes de couplage quadripolaire de l'aluminium pour les deux séries restent très proches ($C_Q(\text{AlO}_4)$ de l'ordre de 7 MHz) indiquant, comme précédemment que les ions sodium (et calcium) sont préférentiellement présents dans l'environnement de l'aluminium AlO_4 . Le Tableau 55 présente les calculs, réalisés sur le même modèle que ceux des verres étalons (cf chapitre 5), du nombre de charges apportées par les ions modificateurs par rapport aux entités AlO_4 présentes au sein du réseau. Etant donné le déficit de charges des ions sodium et calcium par rapport à l'aluminium ($R_p < 0,5$) (Tableau 55, colonne n°3) et sachant qu'en prenant en compte les charges apportées par la terre rare, le nombre de charges totales présentes dans le réseau est en excès vis-à-vis de la compensation de charge des entités AlO_4 (Tableau 55, colonne n°5), la terre rare assure très probablement également une partie de la compensation de charge de l'aluminium en coordinence tétraédrique. En parallèle, on note une diminution des valeurs de $C_Q(\text{AlO}_4)$ avec l'augmentation de la teneur en terres rares, ce qui laisse penser que la terre rare, lorsqu'elle est abondante, pourrait être délocalisée dans un environnement autre que celui de l'aluminium, par exemple le bore ou le silicium, d'autant plus que son taux augmente.

	1	2	3	4	5
Verres	Nombre de charges $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$	Nombre de charges AlO_4 à compenser	Défaut de charges par rapport à AlO_4 en ne considérant que Na^+ et/ou Ca^{2+}	Nombre de charges totales $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$	Excès de charges par rapport à AlO_4 en considérant $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$
B14La2,3	21	30	-9	34	4
B14La4	20	30	-9	45	15
B14La6	20	29	-9	56	27
B14La8	20	29	-10	68	38
B14La10	19	28	-9	79	51
B20La2,3	21	30	-10	35	4
B20La4	20	30	-9	45	15
B20La6	20	29	-9	56	27
B20La8	20	29	-9	68	39
B20La10	19	27	-8	79	52

Tableau 55. Calcul du nombre de charges apportées par les ions modificateurs (colonne 1 et 4) par rapport au nombre de charges AlO_4^- à compenser au sein des verres des séries B14Lax et B20Lax (colonne 2). Les ions modificateurs pris en compte sont soit Na^+ et Ca^{2+} (colonne 1) soit Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} (colonne 4).

La proportion d'espèces AlO_5 et AlO_6 apparaît stable jusqu'à 8 % molaires de terre rare incorporée, alors qu'elle augmente légèrement à 10 % molaires La_2O_3 . Cette évolution peut être reliée à la légère diminution de la constante de couplage quadripolaire de l'aluminium

tétraédrique, attribuée au départ des ions terres rares dans un autre environnement que celui de l'aluminium. Par ailleurs, pour les deux séries, on observe un léger shift de la raie AlO_4 vers les déplacements chimiques les plus positifs quand la teneur en La_2O_3 augmente. Compte-tenu de l'excès de charges mis en évidence (Tableau 55, colonne 5), ce décalage pourrait indiquer la présence d'atomes d'oxygènes non pontants sur les sites AlO_4 .

Toutefois, l'environnement de l'aluminium reste très peu modifié malgré la forte gamme de variation de la teneur en TR_2O_3 , signifiant que son environnement est stable dès les plus faibles teneurs en TR_2O_3 . En dépit du déficit de compensateurs de charges Na^+ et Ca^{2+} , la stabilité de l'aluminium en coordinence tétraédrique au sein du réseau, s'explique par le fait que la terre rare peut en partie participer à la compensation de charge de l'aluminium AlO_4 (le nombre de charges totales disponibles pour compenser l'aluminium AlO_4 est en excès dans le réseau en prenant en compte la terre rare).

III.2. Environnement local du sodium : étude par RMN MAS ^{23}Na

D'après les calculs de charges disponibles pour compenser les entités AlO_4 présentes au sein du réseau, nous avons vu que les ions sodium étaient très probablement présents dans l'environnement de ces entités en tant que compensateurs de charge. L'étude de l'environnement local du sodium par RMN MAS ^{23}Na permet alors d'apporter des informations sur le caractère plutôt compensateur ou modificateur du sodium au sein du réseau. En effet, le déplacement chimique du sodium est surtout sensible à la première sphère de coordinence autour du noyau. Des études menées par Bunker et al sur des verres borosilicatés contenant du sodium (mais pas d'aluminium) et ayant pour but de distinguer la contribution des ions sodium associés à des oxygènes non pontants de ceux jouant un rôle de compensateur de charge auprès des sites bore, ont montré que le spectre du sodium est influencé par les différents sites de ce cation. Les auteurs attribuent les valeurs de déplacement chimique les moins négatives à des ions Na^+ associés à des oxygènes non pontants tandis que les valeurs plus négatives sont associées aux ions Na^+ en compensation de charge [20].

La Figure 111 présente les spectres RMN MAS ^{23}Na obtenus pour les verres de la série B20Lax ($x=0, 4, 6, 8, 10$) et pour le verre étalon B20La4Na, pour lequel rappelons qu'une mole de CaO a été substituée par une mole de Na_2O . Le Tableau 56 récapitule la position du barycentre de chaque raie.

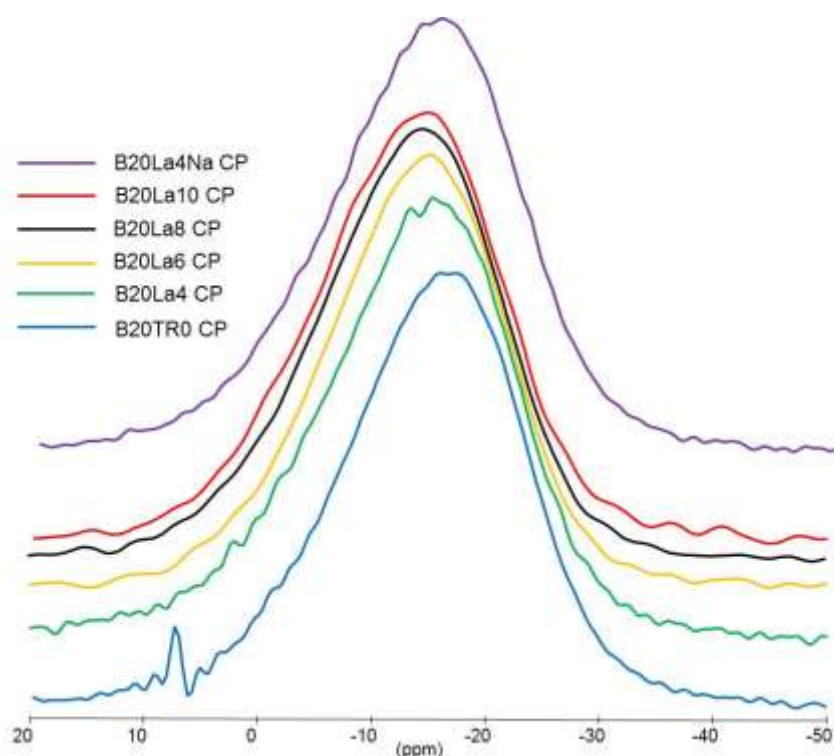


Figure 111. Spectre RMN MAS ^{23}Na ($B_0 = 17,6 \text{ T}$, $\nu_r = 30 \text{ kHz}$) correspondants aux verres coulés sur plaque B20TR0, B20La4, B20La6, B20La8 et B20La10. Pour comparaison, le spectre du verre B20La4Na est également présenté sur la figure.

Verre	$\delta_{\text{cg}}^{23}\text{Na}$ (ppm)
B20TR0	-15,0
B20La4	-14,5
B20La6	-14,0
B20La8	-13,5
B20La10	-13,0
B20La4Na	-14,0

Tableau 56. Position du barycentre de la raie visible sur les spectres RMN ^{23}Na MAS pour les verres des séries B20Lax ($x=0, 4, 6, 8, 10$) et le verre B20La4Na. L'erreur sur le déplacement chimique est estimé à $\pm 0,5 \text{ ppm}$.

Les spectres sont tous caractérisés par une allure large et asymétrique, dominée par une distribution de déplacement chimique qui s'étale de 5 à -35 ppm (le sodium ne possédant qu'une faible constante de couplage quadripolaire et les spectres étant acquis à haut champ). On remarque qu'entre les différents verres de la série B20Lax, la position du barycentre des raies, comprise entre -13 et -15 ppm, n'évolue que très peu avec l'augmentation de la teneur en oxyde de lanthane. Cette position de raie, largement décalée vers les plus faibles valeurs de déplacements chimiques est attribuée, d'après les travaux de Bunker et al [20], à la

contribution des ions sodium en compensation de charge dans le réseau. Par comparaison, le verre étalon B20La4Na, pour lequel les ions Na^+ et La^{3+} sont seuls présents pour assurer la compensation de charge de l'aluminium, présente également une position de raie très proche de celles de la série B20Lax. Ces résultats sont complémentaires des calculs de nombre de charges réalisés précédemment et viennent renforcer l'hypothèse de la présence préférentielle de sodium en compensation de charge de l'aluminium.

III.3. Environnement local du bore : étude par RMN MAS ^{11}B

L'influence d'une augmentation de la teneur en terre rare sur la spéciation du bore a été étudiée par RMN ^{11}B MAS. Les spectres correspondant aux séries B14Lax et B20Lax sont représentés Figure 112.

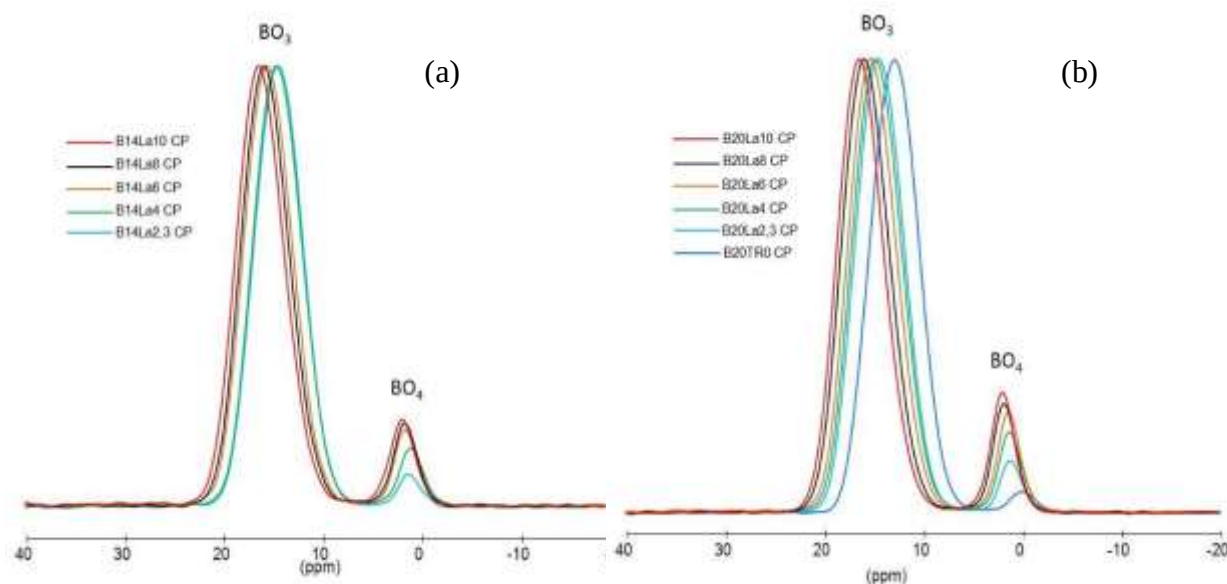


Figure 112. Spectres RMN MAS ^{11}B ($B_0=18,8$ T, $\nu_r=20$ kHz) des séries de verres (a) B14Lax avec x variant de 2,3 à 10 % molaires La_2O_3 et (b) B20Lax avec x variant de 0 à 10 % molaires La_2O_3 .

Pour chaque spectre, les deux raies ont été simulées de la même façon que dans la série précédente, en ne considérant qu'une contribution pour les entités BO_3 et en tenant compte des bandes de rotation $n=0$. Les déplacements chimiques ainsi que les teneurs en BO_3 et BO_4 sont répertoriés dans le Tableau 57 et le Tableau 58 respectivement pour les verres des séries B14Lax et B20Lax.

Verre	%BO ₃	%BO ₄	δ(BO ₃) (ppm)	δ(BO ₄) (ppm)
B14La2,3	95	5	17,2	1,2
B14La4	93	7	17,5	1,2
B14La6	91	9	18,2	1,7
B14La8	90	10	18,6	1,8
B14La10	89	11	19,0	2,1

Tableau 57. Déplacement chimique et proportions relatives des entités BO₃ et BO₄ correspondant aux spectres ¹¹B MAS des verres de la série B14Lax. L'erreur sur le déplacement chimique est estimée à ± 0,5 ppm et celle sur les teneurs relatives à ± 0,5 %.

Verre	%BO ₃	%BO ₄	δ(BO ₃) (ppm)	δ(BO ₄) (ppm)
B20TR0	95	5	-	-
B20La2,3	94	6	17,1	1,2
B20La4	92	8	17,5	1,3
B20La6	90	10	17,9	1,4
B20La8	89	11	18,6	1,9
B20La10	88	12	19,0	2,1

Tableau 58. Déplacement chimique et proportions relatives des entités BO₃ et BO₄ correspondant aux spectres ¹¹B MAS des verres de la série B20Lax. Les déplacements chimiques des espèces BO₃ et BO₄ n'ont pas été déterminés pour le verre B20TR0. L'erreur sur le déplacement chimique est estimée à ± 0,5 ppm et celle sur les teneurs relatives à ± 0,5 %.

L'augmentation de la teneur en terre rare dans le réseau a un fort impact sur la teneur des entités BO₃, qui diminue, et sur son déplacement chimique, qui se décale vers des valeurs plus élevées, indiquant une modification importante de l'environnement du bore BO₃. Parallèlement, la teneur en BO₄ augmente et son signal se déplace d'environ +1 ppm.

➤ Evolution des proportions relatives des espèces BO₃ et BO₄

La Figure 113 présente le pourcentage de B₂O₃ décrit par un environnement BO₄ dans le réseau en fonction de la teneur en terre rare (correspondant à la proportion d'entités BO₄ déterminée par RMN ¹¹B multipliée par la teneur en B₂O₃). On constate la faible participation des entités BO₄ dans le réseau.

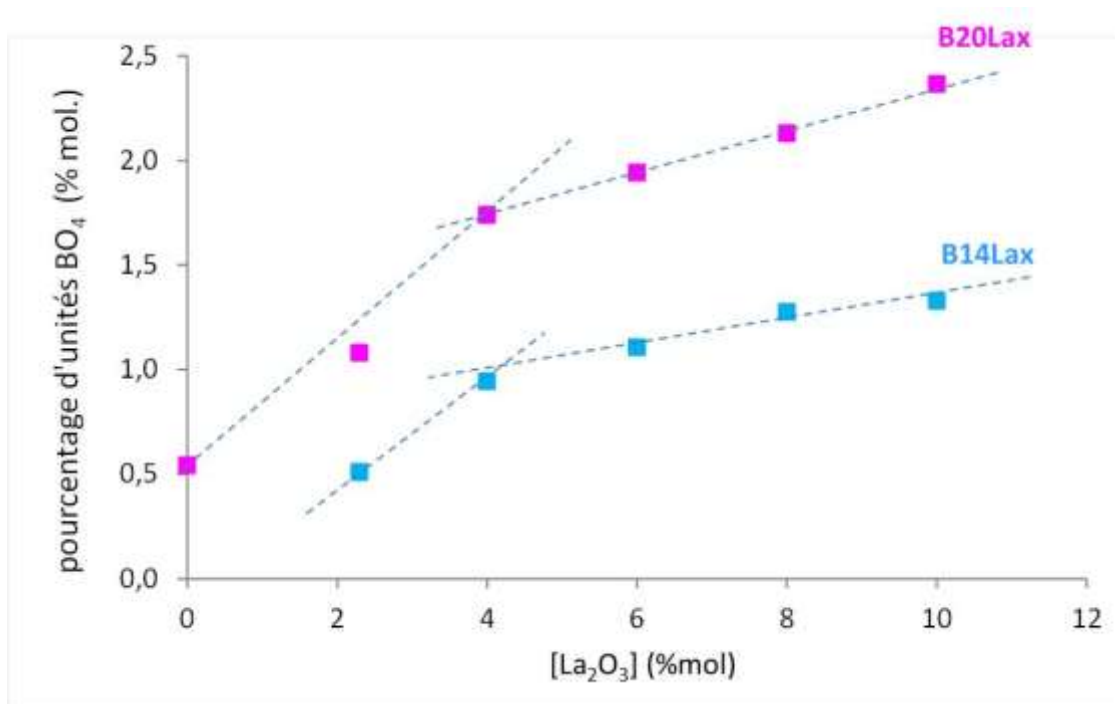


Figure 113. Evolution de la proportion en unités B_2O_3 décrit par un environnement BO_4 ($=\%BO_4 \cdot [B_2O_3]$, en considérant la teneur en BO_4 déterminée par RMN ^{11}B) en fonction de la teneur en La_2O_3 pour les deux séries B14Lax et B20Lax.

Comme nous l'avons montré au chapitre 4, dans l'étude du verre étalon BAlLa, la terre rare peut jouer le rôle de compensateur de charge au niveau des entités BO_4 , la proportion d'entités BO_4 dans ce verre étant particulièrement élevée (22% du bore total). L'augmentation du pourcentage d'entités BO_4 avec la teneur en terre rare dans nos systèmes tend donc à montrer qu'une partie des ions terres rares participe à l'environnement du bore pour transformer des entités BO_3 en BO_4 . D'autre part, on peut remarquer que l'augmentation de la teneur en BO_4 , si elle est continue avec celle de la teneur en terre rare, n'est cependant pas linéaire (Figure 113). Celle-ci est plus importante à faible teneur en TR_2O_3 (≤ 4 % molaires) et plus faible à plus fortes teneurs (> 4 % molaires TR_2O_3), ce qui souligne peut être un changement du rôle structural de la terre rare, en fonction de son abondance, ne se contentant plus seulement d'un rôle de compensateur de charges. En considérant maintenant les environnements à la fois des entités AlO_4 et BO_4 pour compléter notre bilan de charges dans les deux séries B20Lax et B14Lax, on constate qu'à partir de 4 % molaires de terres rares, on est en présence d'un excès de charge dans tous les verres en considérant les trois éléments modificateurs Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} (Tableau 59, colonne n°5 et Figure 114). Ainsi, la rupture de pente coïncide avec la présence d'un large excès de terres rares dans le réseau par rapport à la compensation de charge des entités AlO_4 et BO_4 , indiquant une évolution du rôle de la terre rare (création d'atomes d'oxygènes non pontants par exemple, comme cela sera vu dans le paragraphe suivant). Il serait aussi possible d'imaginer que la terre rare puisse stabiliser les entités BO_4 au sein d'une organisation de type métaborate comme cela fut proposé par Li et al [21,22].

Cependant, les valeurs élevées du rapport BO_3/BO_4 dans notre réseau (comprises entre 8 et 19) sont très éloignées du rapport $2BO_3:1BO_4$ correspondant à la présence d'une telle organisation du réseau. Ainsi, il semble qu'un environnement de type métaborate de terre rare ne soit pas prépondérant au sein de notre système.

	1	2	3	4	5
Verres	Nombre de charges $Na^+ + Ca^{2+}$	Nombre de charges $AlO_4^- + BO_4^-$ à compenser	Défaut de charges par rapport à AlO_4^- et BO_4^- en ne considérant que Na^+ et/ou Ca^{2+}	Nombre de charges totales $Na^+ + Ca^{2+} + TR^{3+}$	Excès de charges vis-à-vis de AlO_4^- et BO_4^-
B14La2,3	21	32	-11	34	3
B14La4	20	32	-11	45	13
B14La6	20	32	-12	56	24
B14La8	20	32	-12	68	36
B14La10	19	31	-12	79	48
B20TR0	21	29	-8	21	-8
B20La2,3	21	33	-12	35	2
B20La4	20	33	-13	45	12
B20La6	20	33	-13	56	23
B20La8	20	33	-13	68	35
B20La10	19	31	-12	79	48

Tableau 59. Calcul du nombre de charges apportées par les ions modificateurs et du nombre de charges AlO_4^- et BO_4^- à compenser au sein des verres des séries B14Lax et B20Lax : colonne 1 : nombre de charges $Na^+ + Ca^{2+}$ ($=2*[Na_2O] + 2*[CaO]$), colonne 2 : nombre de charges AlO_4^- et BO_4^- ($=2*[Al_2O_3]*\%AlO_4 + 2*[B_2O_3]*\%BO_4$, en prenant en compte les teneurs en AlO_4 et BO_4 déterminées par RMN), colonne 3 : défaut de charges par rapport à AlO_4^- et BO_4^- ($=2*[Na_2O] + 2*[CaO] - (2*[Al_2O_3]*\%AlO_4) - (2*[B_2O_3]*\%BO_4)$), colonne 4 : nombre de charges totales dans le réseau ($=2*[Na_2O] + 2*[CaO] + 6*[TR_2O_3]$), colonne 5 : excès de charges par rapport à la teneur en AlO_4^- et BO_4^- en considérant les ions Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} ($=(2*[Na_2O] + 2*[CaO] + 6*[TR_2O_3]) - (2*[Al_2O_3]*\%AlO_4)$).

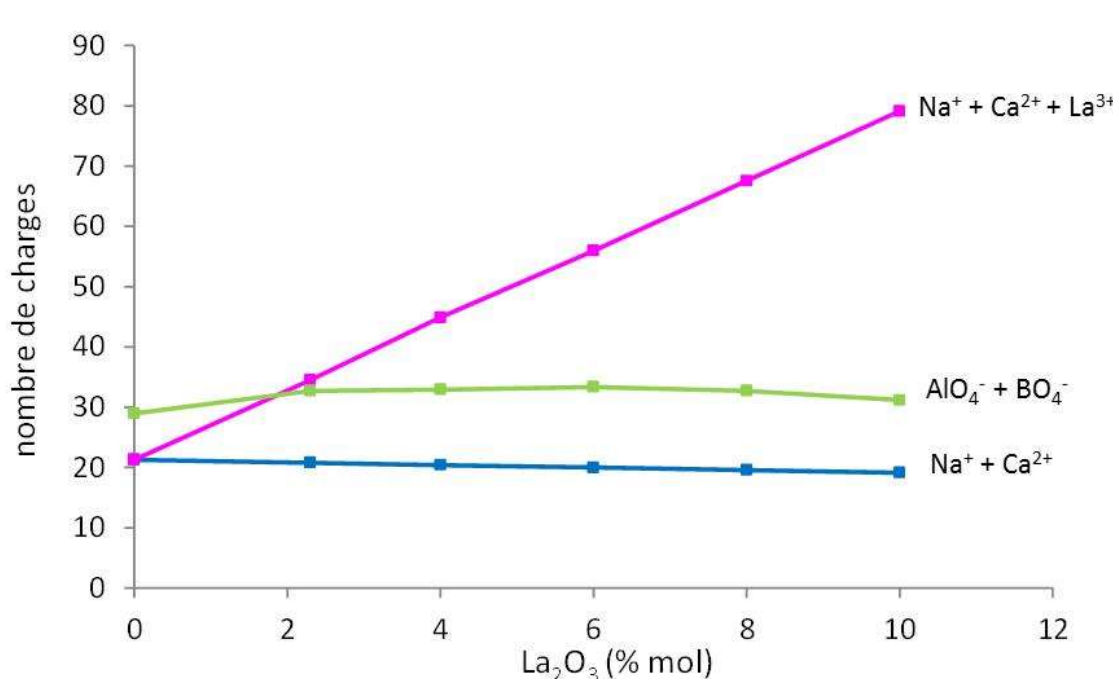


Figure 114. Comparaison du nombre de charges présentes au sein des verres de la série B20Lax ($\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} : (2*[\text{Na}_2\text{O}] + 2*[\text{CaO}])$), $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+} : (2*[\text{Na}_2\text{O}] + 2*[\text{CaO}] + 6*[\text{La}_2\text{O}_3])$) et du nombre de charges à compenser (en prenant en compte à la fois les proportions d' AlO_4^- et de BO_4^- déterminées par RMN ^{27}Al MAS et ^{11}B MAS : $2*[\text{Al}_2\text{O}_3] * (\% \text{AlO}_4) + 2*[\text{B}_2\text{O}_3] * (\% \text{BO}_4)$)).

➤ Evolution des déplacements chimiques des entités BO_3 et BO_4

L'augmentation de la teneur en terre rare au sein du réseau induit un fort décalage du déplacement chimique des entités BO_3 (de 17 à 19 ppm), rendant compte de l'évolution de l'environnement local du bore. Au vu des paramètres RMN déterminés pour les différentes unités BO_3 rencontrées au sein des systèmes borosilicatés et boratés (voir II.2, Tableau 49), les entités BO_3 ring et BO_3 non ring présentent des déplacements chimiques de l'ordre de 15 à 17 ppm, tandis que les entités symétriques et antisymétriques présentent des déplacements chimiques compris entre 17 et 20 ppm environ. L'hypothèse la plus probable pour expliquer le décalage observé dans notre réseau consiste donc à supposer la présence d'oxygènes non pontants dans l'environnement des entités bore BO_3 . De même, on remarque un décalage d'environ 1 ppm du déplacement chimique des entités BO_4 vers les valeurs plus élevées avec l'augmentation de la teneur en La_2O_3 . Ce décalage pourrait être dû à la présence de plus en plus importante de lanthane dans l'environnement des BO_4 , ou pourquoi pas la présence d'oxygènes non pontants dans l'environnement des entités BO_4 .

A fortes teneurs en terre rare, il semble donc que les ions terres rares puissent jouer non seulement un rôle de compensateur de charge auprès des entités BO_4 , mais également un rôle

de modificateur de réseau en formant des oxygènes non pontants sur les entités bore (BO_3 voire BO_4).

III.4. Environnement local du silicium : étude par RMN ^{29}Si MAS

Concernant l'environnement local du silicium, les spectres RMN MAS ^{29}Si des verres des deux séries B14Lax et B20Lax se présentent sous la forme de signaux larges et symétriques, s'étalant sur une large gamme de déplacements chimiques de -75 à -120 ppm (Figure 115). La position du barycentre de chaque raie ainsi que les largeurs à mi-hauteur correspondantes sont répertoriées dans le Tableau 60 .

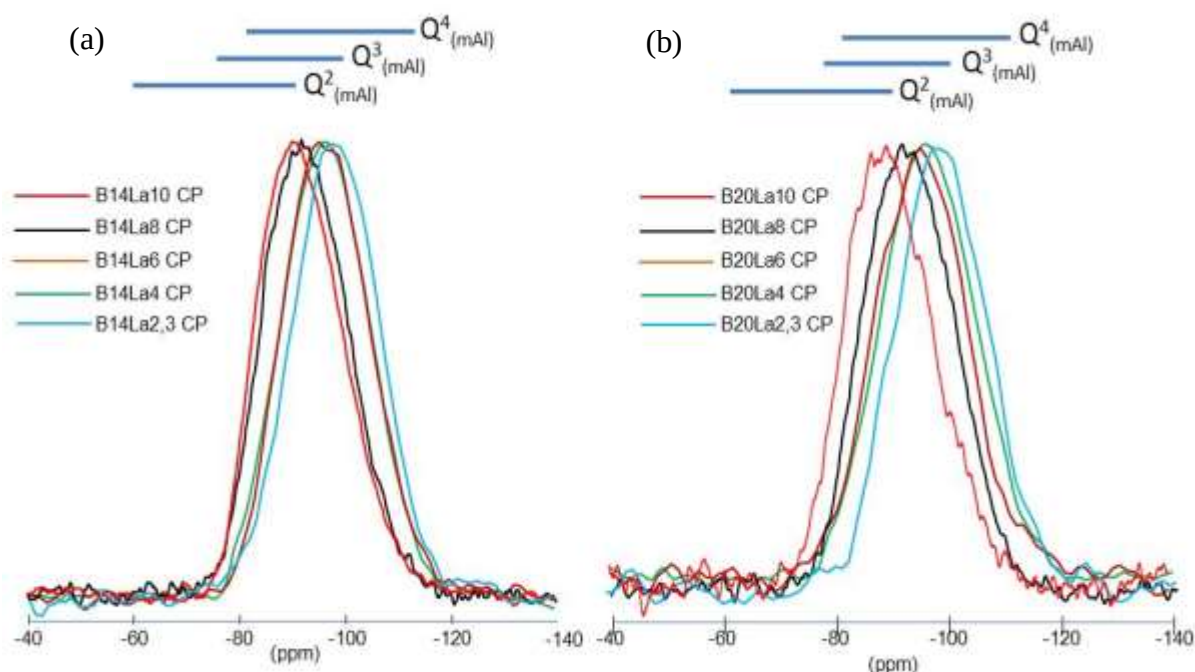


Figure 115. Spectres RMN ^{29}Si MAS ($B_0=11,6$ T, $\nu_r=10$ kHz) des séries de verres des séries (a) B14Lax et (b) B20Lax avec x variant de 2,3 à 10 % molaires La_2O_3 . Les gammes de déplacements chimiques correspondant aux unités $Q^n_{m(\text{Al})}$ ($2 < n < 4$) sont représentées en haut des spectres.

Verre	$\delta_{cg}^{29}\text{Si}$ (ppm)	Largeur à mi- hauteur (ppm)	Verre	$\delta_{cg}^{29}\text{Si}$ (ppm)	Largeur à mi-hauteur (ppm)
B14La2,3	-98,1	19,0	B20La2,3	-98,2	19,0
B14La4	-96,3	20,0	B20La4	-96,5	20,0
B14La6	-95,8	19,5	B20La6	-95,0	19,0
B14La8	-92,5	19,0	B20La8	-92,5	19,0
B14La10	-91,3	19,0	B20La10	-89,9	19,0

Tableau 60. Position du barycentre et largeur à mi-hauteur de la raie visible sur les spectres RMN ^{29}Si MAS pour les verres des séries B14Lax et B20Lax. L'erreur sur le déplacement chimique est estimé à $\pm 0,5$ ppm et celle sur la largeur à mi-hauteur à $\pm 0,5$ ppm.

Pour les deux séries, l'ajout de teneurs croissantes en oxyde de lanthane a pour conséquence un large décalage du signal vers les valeurs moins négatives de déplacements chimiques, de -98 à -90 ppm environ, qui se produit de façon plus marquée pour $[\text{La}_2\text{O}_3] > 6$ % molaires. Ce décalage peut avoir plusieurs origines :

- d'une part, une modification de la nature des seconds voisins
- d'autre part, une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants dans l'environnement du silicium, impliquant une dépolymérisation du réseau.

Concernant l'influence des seconds voisins, le rapport Si/Al étant constant pour chacune des séries B14Ndx et B20Ndx, respectivement à 1,7 et 1,5 et le taux d' AlO_4 variant peu, l'influence des seconds voisins aluminium n'est pas à prendre en compte ici. En revanche, l'augmentation de la teneur en BO_4 avec celle de la terre rare peut provoquer un décalage des raies vers des valeurs moins négatives de déplacements chimiques. Cet effet resterait toutefois modeste étant donné la faible augmentation de BO_4 sur les séries (6%).

Au vu de l'excès de charges positives apportées par la terre rare vis-à-vis de la compensation de charges des entités AlO_4 et BO_4 à partir de 4 % molaires (Tableau 59, colonne n°5) et à l'importance du décalage du signal observé sur les spectres ^{29}Si MAS (Figure 115), la présence d'oxygènes non-pontants créés par la terre rare auprès des entités silicatés reste le plus probable. D'après les tables de déplacements chimiques du silicium en fonction du type d'unités Q^n et du nombre de seconds voisins Al (voir chapitre 4, Tableau), la gamme de déplacements chimique du silicium correspondant aux faibles teneurs en terres rares (jusqu'à 6 % mol La_2O_3) indique la présence d'une majorité d'unités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$ (de -80 à -120 ppm) avec une faible contribution des entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$, tandis qu'à plus forte teneur en terre rare (à 8 et 10 % mol La_2O_3), la gamme de déplacement chimique couverte (-75 à -115 ppm) peut être attribuée à la présence d'unités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$ et $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$ en plus fortes proportions (Figure 115). Compte tenu du signal plutôt stable de l'aluminium et de la présence probable d'une majorité de sodium et calcium dans son environnement, la terre rare serait délocalisée dans

l'environnement du silicium à mesure que la proportion de La_2O_3 augmente. Cette hypothèse est d'autant plus probable que nous avons montré que la terre rare semblait capable de créer des oxygènes non pontants auprès des entités bore. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature concernant les verres aluminosilicatés riches en terres rares (verres LnSiAlO) [23, 24, 25], qui attribuaient le décalage du spectre RMN ^{29}Si observé lors de l'augmentation de la teneur en terre rare dans le réseau à une dépolymérisation du réseau de celui-ci.

III.5. Environnement de la terre rare – Etude par spectroscopie d'absorption optique du néodyme

Seule la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ est détaillée ici. L'allure de la transition hypersensible n'évolue pas au cours de la série, comme pour la série précédente BxNd4 et ne sera pas discutée plus en détail dans ce paragraphe.

Dans l'environnement du néodyme, une nette évolution est observée avec l'augmentation du taux en terres rares pour les deux séries de verres (B14Nd_x et B20Nd_x) (Figure 116 (a) et (b)). Chacun des spectres correspondant à la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ a pu être simulé par une gaussienne, et la position ainsi que la largeur à mi-hauteur des raies sont répertoriées dans le Tableau 61.

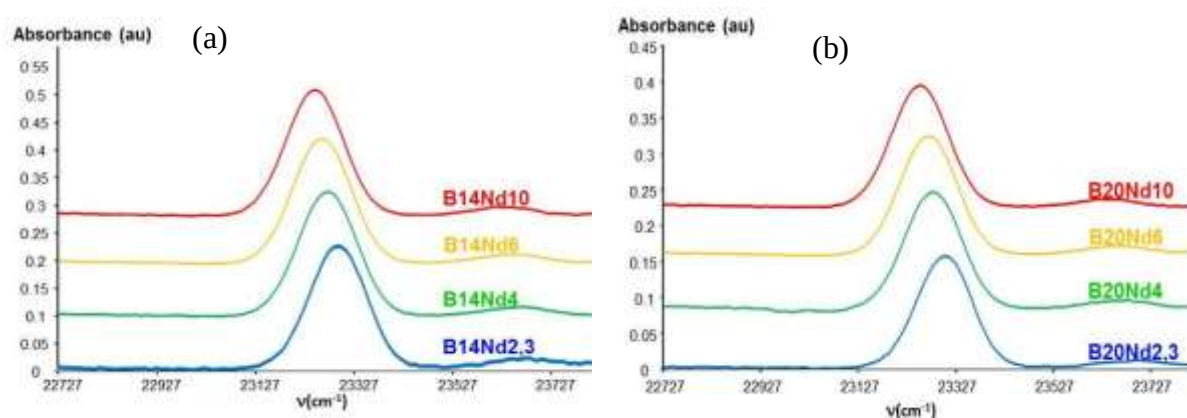


Figure 116. Spectres d'absorption optique des verres coulés sur plaque correspondants à la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ pour (a) la série B14Nd_x et (b) la série B20Nd_x .

Verre	Nombre d'onde ν (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)
B14Nd2,3	23294	136
B14Nd4	23273	137
B14Nd6	23262	141
B14Nd10	23247	136
B20Nd2,3	23303	133
B20Nd4	23279	142
B20Nd6	23270	137
B20Nd10	23253	136

Tableau 61. Position en nombre d'onde et largeur à mi-hauteur des bandes correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ du néodyme pour les verres des séries B14Ndx et B20Ndx.

Au vu des spectres correspondant à la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, la position en énergie du pic évolue vers les plus faibles nombres d'onde, ce qui est corrélé à une augmentation de la covalence de la liaison (Nd-O) et donc une diminution de la distance (Nd-O) lorsque la teneur en néodyme augmente. Or, la distance Nd-NBO (*Non Bridging Oxygen*) étant plus courte que la distance Nd-BO (*Bridging Oxygen*), cette diminution pourrait être attribuée à une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants (NBO) dans l'environnement du néodyme. Cette diminution de la position en énergie, si elle est continue, n'est également pas linéaire pour les deux séries (Figure 117). La position en énergie très élevée dans les verres à 2,3 % molaires Nd₂O₃ par rapport aux autres verres de la série témoigne d'une covalence plus faible de la liaison (Nd-O). Celle-ci peut être attribuée au fait que la terre rare joue essentiellement un rôle de compensateur de charge dans ces verres auprès des entités AlO₄ et BO₄, et qu'elle n'est que très peu disponible pour former des atomes d'oxygènes non pontants dans le réseau, que ce soit autour du bore ou du silicium. En revanche, à partir de 4 % molaires, une brusque augmentation de la covalence de la liaison (Nd-O) est observée. Ce changement de pente coïncide avec la présence d'un excès de charges positives dans le réseau (Figure 114) et peut être corrélée à la présence d'oxygènes non pontants créés par l'ion Nd³⁺ dans son environnement. La terre rare jouerait dans ce cas un rôle mixte de modificateur de réseau, mais avec une part de plus en plus marquée au fur et à mesure que le taux de terre rare augmente.

Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus en RMN ²⁹Si et ¹¹B MAS (voir paragraphes III.3 et III.4), qui laissent penser que la teneur en atomes d'oxygènes non pontants augmente dans le réseau avec la proportion en terres rares.

La largeur à mi-hauteur des spectres est quant à elle quasi constante, indiquant que la distribution de sites du néodyme au sein du réseau varie peu avec l'augmentation de la teneur en terres rares.

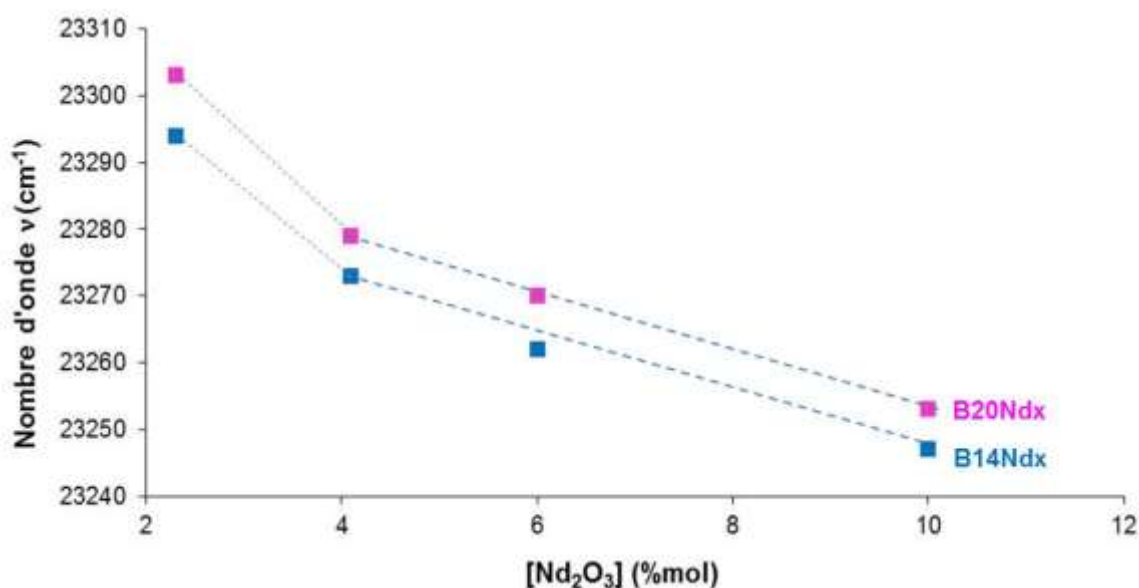


Figure 117. Graphe représentant l'évolution de la position en nombre d'onde de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ pour les deux séries B14Nd_x et B20Nd_x.

III.6. Conclusion de l'étude structurale des verres des séries B14Lax et B20Lax

L'étude par RMN de la structure du réseau a mis en évidence un réseau très polymérisé constitué majoritairement d'entités SiO_4 Q^4 , BO_3 et AlO_4 , ainsi que d'une faible proportion d'entités SiO_4 Q^3 , BO_4 , AlO_5 et AlO_6 . Nous avons vu que la formation des entités AlO_4 est favorisée au sein du réseau, ces unités étant compensées en priorité par les ions Na^+ et Ca^{2+} mais également par la terre rare.

En plus de son rôle potentiel de compensateur de charge des entités AlO_4 observé à faible teneur, la terre rare s'avère également capable de transformer des entités BO_3 en BO_4 .

A partir de 4 % molaires, l'excès de charges [$\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$] par rapport aux entités AlO_4 et BO_4 à compenser devient significatif (Figure 114) et au vu des résultats obtenus en RMN ^{29}Si , RMN ^{11}B , RMN ^{27}Al et en absorption optique du néodyme, les ions terres rares sont visiblement capables, en plus de compenser les charges auprès des entités AlO_4 et BO_4 , de modifier le réseau en formant des oxygènes non pontants auprès des entités bore et des tétraèdres SiO_4 voire auprès des entités AlO_4 .

D'après l'ensemble de cette étude, la terre rare apparaît jouer un rôle très proche de celui des ions modificateurs de réseau habituels, tels Na^+ et Ca^{2+} :

- compensateurs de charge de l'aluminium et du bore à faibles teneurs, donc dans les verres au caractère peralumineux le plus marqué.

- compensateurs et modificateurs de réseau à plus fortes teneurs en dépolymérisant le réseau.

Ainsi, la définition conventionnelle du rapport Rp apparaît inadaptée à la description de nos matrices. L'oxyde de terre rare pourrait être additionnée aux oxydes modificateurs alcalins et alcalino-terreux, et les entités BO_4 pourraient également être prises en compte au même titre que les entités AlO_4 .

IV. ETUDE DE LA MIXITE DU RESEAU PERALUMINEUX

Les expériences réalisées en RMN MAS nous ont permis de déterminer l'influence de l'augmentation de la teneur en terres rares sur la première sphère de coordination des différents formateurs de réseau. Cependant, ces expériences ne permettent pas d'obtenir d'informations sur la connectivité des espèces SiO_4 , BO_3 , BO_4 , AlO_4 et AlO_5 entre elles. Notamment, selon les résultats obtenus par RMN ^{11}B MAS, une organisation de type métaborate de terre rare telle que proposée par Li et al [26,27,28] ne semble pas prédominante au sein de nos verres, toutefois les résultats microstructuraux montrent une forte évolution à 10 % molaires avec la présence de deux phases vitreuses démixées, l'une enrichie en Si et l'autre enrichie en (B,TR) (voir chapitre 3). Nous allons donc chercher à décrire plus précisément l'organisation du réseau aluminoborosilicaté dans nos verres.

Afin de sonder les connectivités $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$, deux échantillons enrichis en ^{29}Si ont été synthétisés sur la base des compositions B14La4 et B14La10, tous deux homogènes à l'échelle de la dizaine de nanomètres. La synthèse de ces deux échantillons enrichis (réalisée par N.Pellerin) est détaillée en Annexe 1 (cf paragraphe I.). Il s'agit à travers les expériences de corrélation réalisées sur ces verres de déterminer plus précisément la structure du réseau lorsqu'augmente la teneur en terres rares. La composition de base du verre B14La4 a été choisie car elle présente une teneur en terre rare proche de l'application visée et qu'il est particulièrement intéressant de déterminer si ce type de verre est également homogène à l'échelle moléculaire. L'étude de l'échantillon enrichi de composition B14La10 nous permettra quant à elle d'améliorer nos connaissances concernant l'organisation du réseau pour un verre contenant une forte teneur en terre rare. Rappelons qu'à cette teneur, le verre équivalent au néodyme présente une séparation de phase.

Les expériences HMQC (Heteronuclear Multi Quanta Coherences) [29] et DHMQC (Dipolar Heteronuclear Multi Quanta Coherences) [30] ont été utilisées afin de sonder les connectivités $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$, $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$, via l'existence d'une **liaison chimique (HMQC)** ou de la **proximité spatiale (DHMQC)** entre deux noyaux au sein des échantillons enrichis.

Le principe de ces expériences repose sur un transfert de cohérences entre deux noyaux, ce qui rend la technique non quantitative et très difficilement applicable dans le cas de deux noyaux quadripolaires (les temps de vie des cohérences étant très faibles). Afin d'obtenir une

description qualitative de la proximité spatiale des noyaux $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ ainsi que $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ dans les deux échantillons non enrichis B14La4 et B14La10, nous avons utilisé la technique REDOR (Rotationnel-Echo Double-Resonance) [31].

IV.1. Etude de la mixité du réseau de l'échantillon B14La4

IV.1.a. Comparaison verre enrichi (B14La4-E) / verre non enrichi (B14La4)

Etant donné les différences de synthèses (et en particulier de vitesse de refroidissement), nous avons voulu nous assurer au préalable que l'environnement local des différents noyaux formateurs de réseau était bien le même dans l'échantillon enrichi et dans l'échantillon non enrichi. La Figure 118 compare les spectres RMN ^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B MAS entre le verre enrichi B14La4-E et non enrichi B14La4 et montre que les spectres sont tous superposables. La structure de ces deux verres est donc comparable et les résultats obtenus dans la suite pour le verre enrichi pourront être transposés au verre non enrichi.

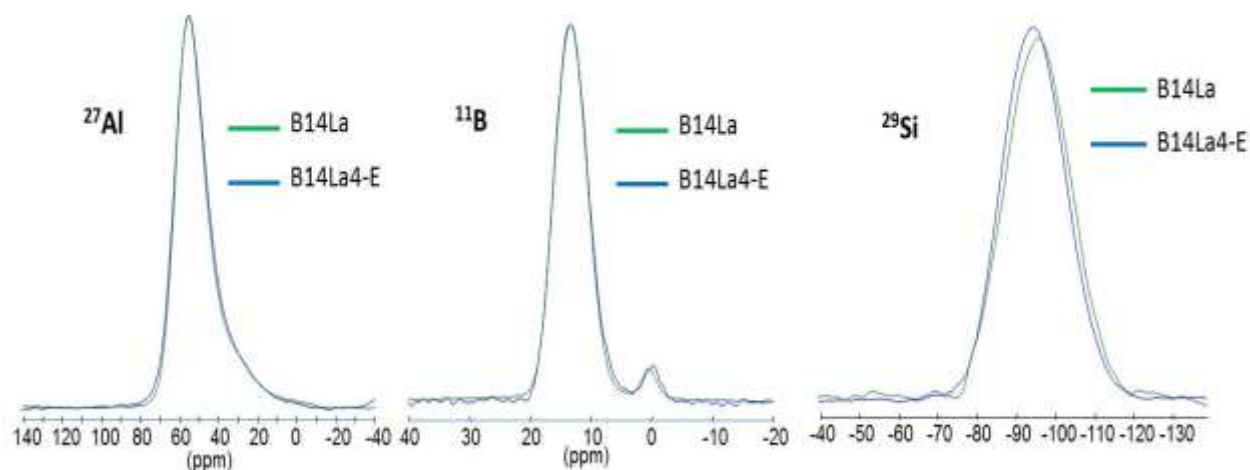


Figure 118. Comparaison des spectres RMN ^{27}Al MAS ($B_0=17,6\text{ T}$, $\nu_r=30\text{kHz}$), ^{11}B MAS ($B_0=19,9\text{ T}$, $\nu_r=22\text{kHz}$) et ^{29}Si MAS ($B_0=9,4\text{ T}$, $\nu_r=10\text{kHz}$) entre les verres B14La4 (en vert) et B14La4-E (en bleu).

IV.1.b. Etude des interactions $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ sur le verre B14La4-E

➤ $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$

Les expériences 2D MAS DHMQC $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ mettent en évidence la proximité spatiale entre les noyaux ^{27}Al et ^{29}Si . Les taches de corrélation montrent que les espèces silicium possèdent à la fois les espèces AlO_4 et AlO_5 dans leur environnement proche (Figure 119 (A)).

Afin de déterminer l'existence de corrélations aluminium/silicium connectés entre eux par une ou plusieurs liaisons chimiques, des expériences 2D $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ MAS HMQC ont été réalisées (Figure 119 (B)). Sur la figure, la tache centrale de corrélation, très intense, met en évidence l'existence de liaisons chimiques entre le silicium et les espèces AlO_4 . D'autre part, on remarque un second signal qui corréle le signal du silicium avec celui des espèces AlO_5 . Il apparaît ainsi que les entités AlO_5 sont également liées chimiquement au silicium. Les expériences HMQC étant dépendantes de la valeur du couplage scalaires $J^2(\text{Al-O-Si})$, le fait que des liaisons chimiques $\text{Si-O-Al}(5)$ soient détectées au même titre que des liaisons $\text{Si-O-Al}(4)$ laisse penser qu'une partie des couplages $J^2(\text{Al}(4)\text{-O-Si})$ et $J^2(\text{Al}(5)\text{-O-Si})$ existant dans le réseau présentent des valeurs proches, bien que celles-ci n'aient pas pu être mesurées. Ces différentes observations mettent en évidence le fait que les espèces AlO_5 font partie intégrante du réseau. On peut donc supposer que l'aluminium en coordinence 5 joue ici un rôle de formateur de réseau plutôt qu'un rôle de modificateur de réseau. D'autre part, on observe que le maximum des taches pour les entités AlO_4 et AlO_5 corréle avec le même déplacement chimique ^{29}Si . Ces résultats rejoignent les observations faites par J.Hiet dans des verres peralumineux du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [32], ne contenant pas de bore par rapport à notre système. Ainsi, le déplacement chimique du silicium n'est pas sensible à la nature des entités aluminium dans son environnement (AlO_4 ou AlO_5).

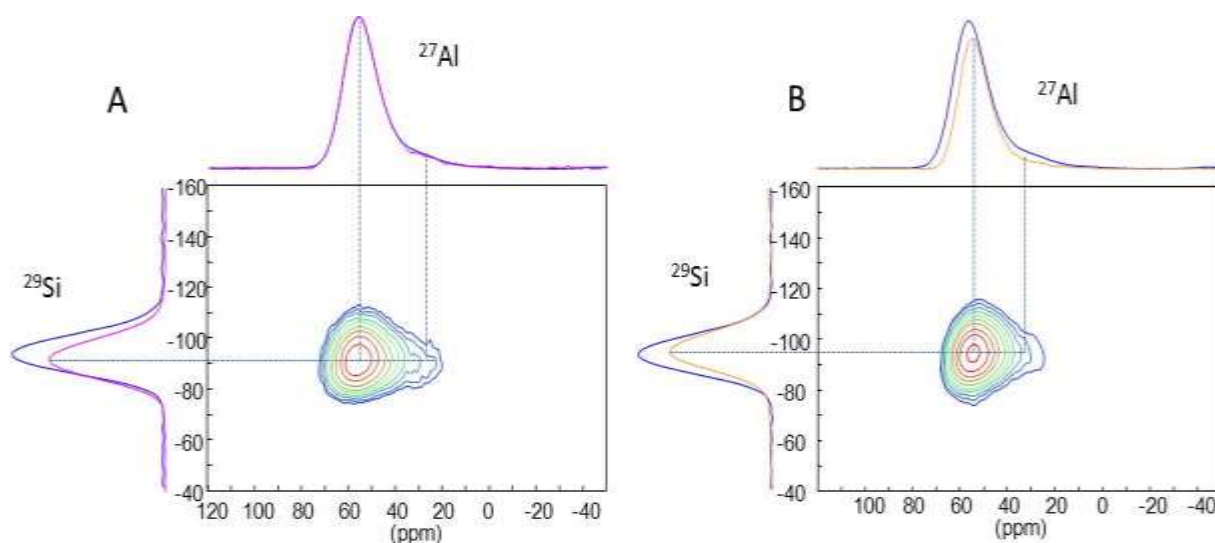


Figure 119. Spectres de corrélation 2D $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ (A) DHMQC et (B) HMQC pour le verre B14La4-E. Les projections des signaux dans les dimensions directe (^{27}Al) et indirecte (^{29}Si) sont représentées et comparées aux spectres MAS correspondant(en bleu foncé).

Afin de déterminer la contribution des espèces AlO_4 et AlO_5 présentant du silicium dans leur environnement, la projection des signaux HMQC et DHMQC dans la dimension directe (^{27}Al) a été comparée au signal ^{27}Al MAS (echo de Hahn), ce dernier comprenant en effet toutes les

contributions de l'aluminium. Les résultats sont présentés Figure 120. Les expériences n'étant pas quantitatives, nous avons fixé un rapport d'intensité arbitraire, afin de rendre compte au mieux des différentes contributions du signal HMQC et DHMQC par rapport au spectre MAS.

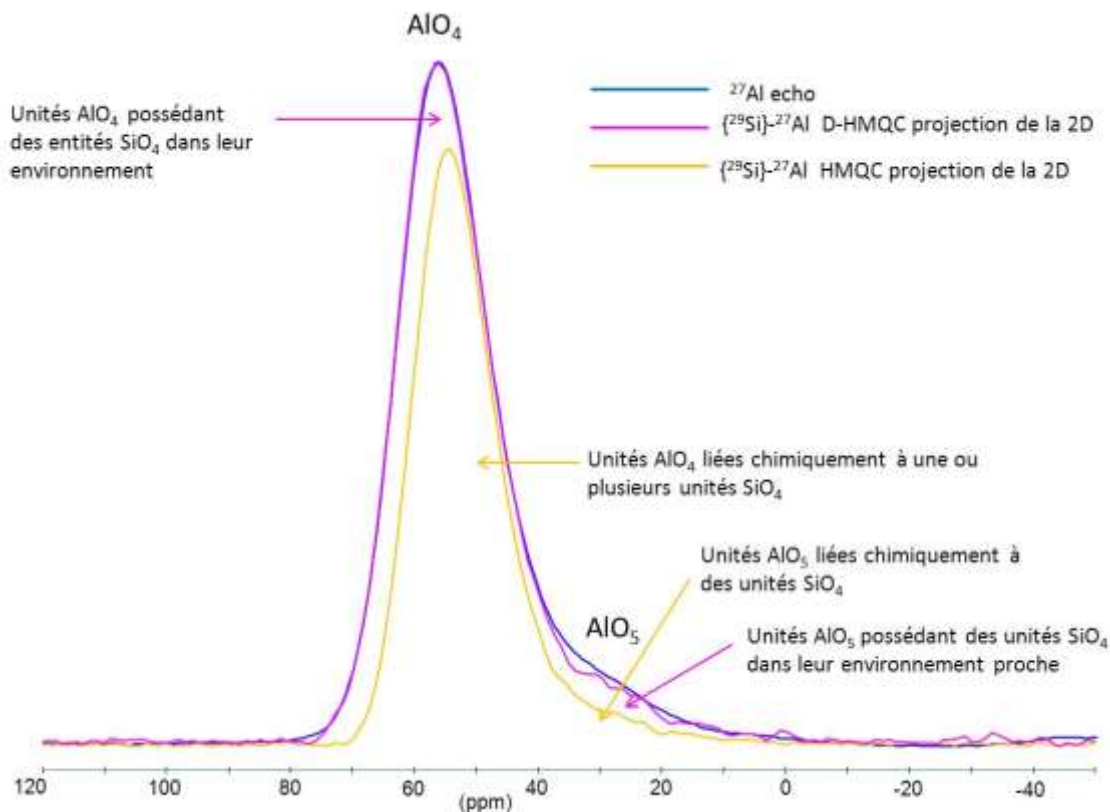


Figure 120. Comparaison de la projection dans la dimension directe (^{27}Al) des spectres $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ 2D HMQC et DHMQC avec le spectre ^{27}Al MAS correspondant pour le verre B14La4-E.

- La comparaison des spectres ^{27}Al DHMQC avec le spectre MAS montre une correspondance quasi-parfaite pour les déplacements chimiques attribués aux espèces AlO_4 (spectres bleu et rose), et très proches pour les espèces AlO_5 , ce qui signifie que tous les aluminiums présentent du silicium dans leur environnement proche.
- La projection ^{27}Al HMQC présente une contribution très intense correspondant aux AlO_4 liés chimiquement au silicium et une autre plus faible attribuée aux liaisons chimiques existantes entre les entités AlO_5 et le silicium. Toutefois, la comparaison avec le spectre MAS montre que la projection du signal HMQC ne correspond pas à l'enveloppe MAS pour les déplacements chimiques élevés (le flanc gauche de la courbe jaune n'est pas superposé au flanc gauche de la courbe bleue). Cette perte du signal HMQC peut avoir plusieurs origines : d'une part, certains couplages scalaires peuvent être très faibles voire

nuls en fonction de l'angle de liaison Al-O-Si et ne seraient pas détectés par l'expérience et d'autre part, une faible proportion d'aluminium ne serait pas liée à du silicium.

L'étude de la projection des signaux $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ HMQC et DHMQC dans la dimension du silicium sera également discutée dans la suite, avec les projections des signaux $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ HMQC et DHMQC (voir paragraphe IV.1.c).

➤ $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$

Les connectivités $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ ont également été sondées via des expériences ^{11}B MAS HMQC et ^{11}B MAS DHMQC, dont les spectres 2D sont présentés Figure 121.

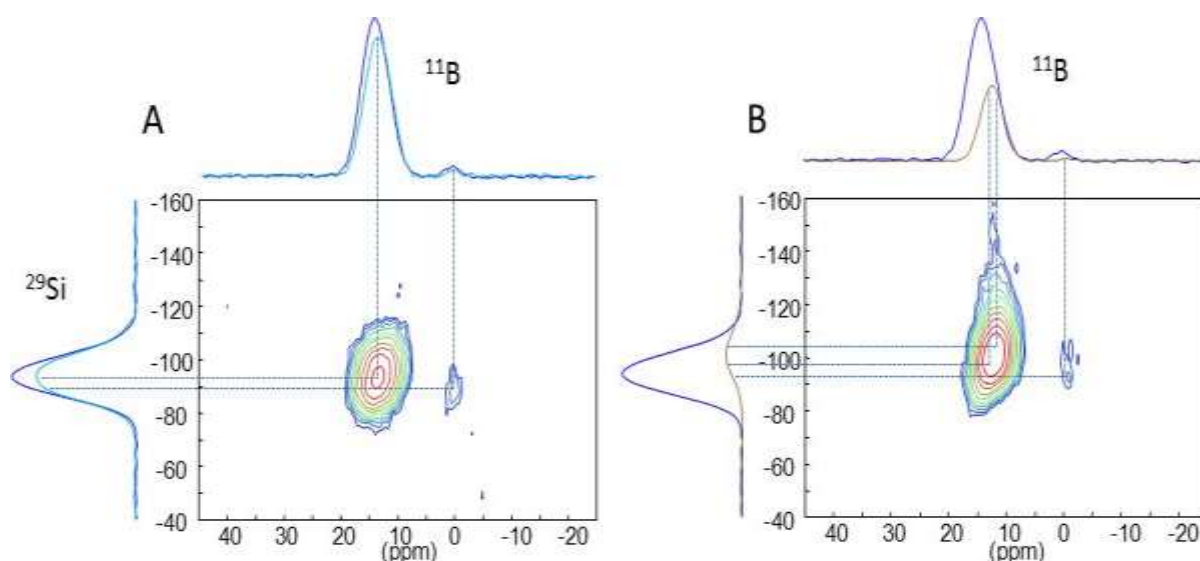


Figure 121. Spectres de corrélation $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D (A) DHMQC et (B) HMQC. Les projections des signaux dans les dimensions directe (^{11}B) et indirecte (^{29}Si) sont représentées sur les spectres et comparées aux spectres MAS correspondants (en bleu foncé).

Le signal $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D DHMQC met en évidence la proximité spatiale des espèces silicatées avec les entités à la fois BO_3 et BO_4 , et le spectre $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D HMQC montre que les entités SiO_4 sont liés chimiquement à la fois aux unités BO_3 et BO_4 , au vu des deux taches de corrélation (Figure 121 (B)), l'une très intense qui corrèle le signal du silicium avec celui des entités BO_3 et l'autre plus faible qui corrèle le signal du silicium avec celui des entités BO_4 .

Il est intéressant de noter que la forme de la tache de corrélation du spectre $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ HMQC ne décrit pas un cercle, mettant en évidence les corrélations entre les différents sites Si et les différentes contributions des entités BO_3 . Ainsi, le signal correspondant aux entités SiO_4 à déplacements chimiques les plus négatifs est plutôt corrélé aux entités BO_3 à déplacements chimiques faibles, tandis que les entités SiO_4 les plus dépolymérisées (déplacements chimiques les moins négatifs) semblent plutôt liées aux entités BO_3 présentant les

déplacements chimiques les plus élevés et attribués à des entités BO_3 dépolymérisées. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude RMN ^{29}Si et ^{11}B MAS précédente, qui montrent que des atomes d'oxygènes non pontants peuvent être présents dans l'environnement du bore et du silicium dès 4 % molaires de La_2O_3 incorporés.

On note également que le déplacement chimique des entités SiO_4 liées à des entités BO_4 est décalé vers des valeurs moins négatives par comparaison au déplacement chimique d'entités SiO_4 liées à des entités BO_3 . Ceci confirme le fait que la présence de seconds voisins BO_4 dans l'environnement local du silicium provoque un décalage du déplacement chimique vers des valeurs moins négatives, au même titre que les entités AlO_4 .

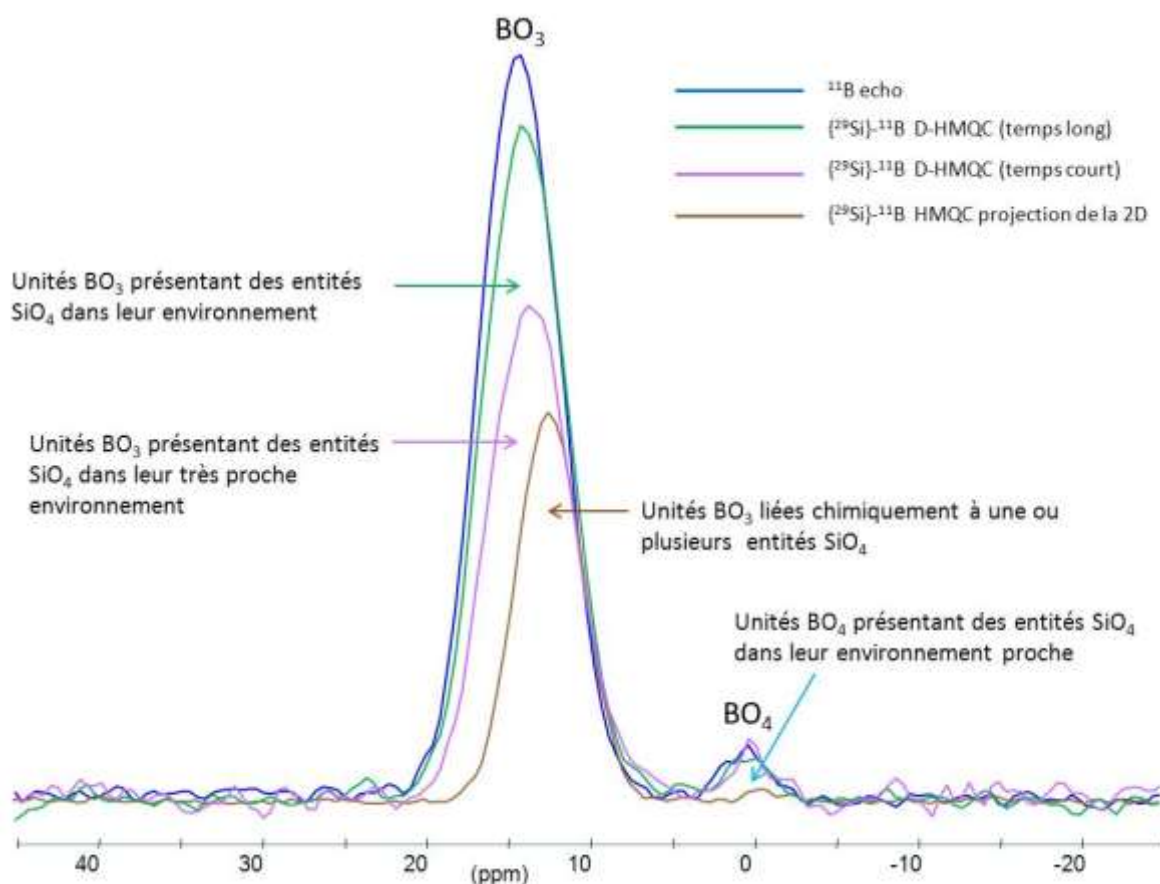


Figure 122. Comparaison de la projection dans la dimension directe (^{11}B) des spectres $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D HMQC et DHMQC avec le spectre ^{11}B MAS correspondant pour le verre B14La4-E.

La projection du signal HMQC met en évidence la contribution très intense des espèces BO_3 liées à des SiO_4 par une liaison chimique ainsi que celle beaucoup plus faible des espèces BO_4 et SiO_4 (Figure 122). La faible proportion des espèces BO_4 présentes dans le réseau peut en partie expliquer l'absence de signal HMQC pour ces entités. D'autre part, comme vu précédemment, le fait que le signal HMQC ne corresponde pas à l'enveloppe MAS (le flanc gauche de la courbe marron n'est pas superposé au flanc gauche de la courbe bleue) peut être

attribué à la dépendance des expériences J-HMQC vis-à-vis des valeurs de couplages scalaires $J^2\text{Si-O-B}$ en présence, et/ou à l'absence de liaisons Si-O-B pour certains bores.

La projection du signal DHMQC indique la présence de silicium dans l'environnement d'une partie des entités BO_3 et BO_4 (en violet Figure 122). On sait que plus le temps de réintroduction du couplage dipolaire est long, plus on va aller sonder l'environnement lointain des entités bore. Une seconde expérience $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 1D DHMQC a été réalisée à temps plus long, dont le signal (en vert, Figure 122) montre la présence de silicium dans l'environnement plus lointain du bore. Le signal ne correspondant pas au spectre MAS (le flanc gauche de la courbe verte n'est pas superposé au flanc gauche de la courbe bleue), il apparaît que même en sondant l'environnement lointain du bore, il existe une faible proportion d'entités BO_3 qui ne présente pas de silicium dans leur environnement proche. La gamme de déplacement chimique concernée (entre 17 et 20 ppm environ) pourrait correspondre à celle des entités bore présentes sous forme d'anneaux boroxols ($\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_3 \text{ ring}) = 17\text{-}18$ ppm, voir Tableau 49). Une autre hypothèse consisterait à envisager la présence de regroupements de type métaborate de terre rare, constituées d'entités bore BO_3^- et BO_4 dont la compensation de charge serait assurée par la terre rare.

Ainsi, il apparaît que la majorité des espèces bore présente des entités SiO_4 dans leur environnement proche, ce qui met en évidence la mixité du réseau borosilicaté au sein des verres peralumineux.

IV.1.c. Bilan sur les interactions $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ au sein du verre B14La4-E : projection des signaux DHMQC et HMQC dans la dimension du silicium

La projection des signaux $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ 2D HMQC et DHMQC, ainsi que celle des signaux $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D HMQC et DHMQC dans la dimension indirecte (^{29}Si) nous permet d'avoir une indication sur la présence d'aluminium et de bore dans l'environnement du silicium. Ces projections sont représentées Figure 123 et comparées aux spectres ^{29}Si MAS correspondants. Comme précédemment, les intensités ont été fixées de manière arbitraire, de façon à pouvoir rendre compte au mieux des différentes contributions du signal HMQC et DHMQC par rapport au spectre MAS.

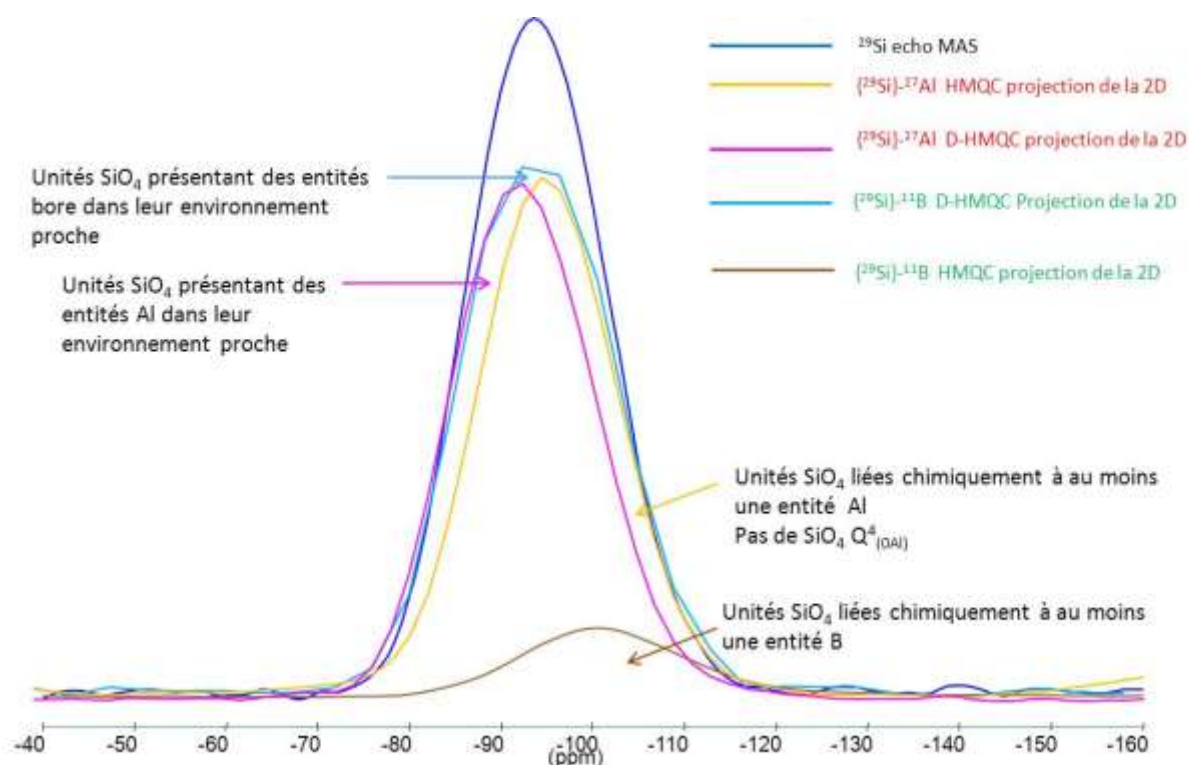


Figure 123. Comparaison du spectre ^{29}Si MAS avec les projections dans la dimension indirecte (^{29}Si) respectivement des spectres $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ 2D HMQC/DHMQC et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D HMQC/DHMQC pour le verre B14La4-E.

Les projections des spectres 2D DHMQC $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ dans la dimension indirecte confirment le fait que les entités SiO_4 présentent du bore et de l'aluminium dans leur environnement proche.

D'autre part, dans la zone des déplacements chimiques les plus négatifs attribués aux entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$, le signal $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ HMQC montre une parfaite correspondance avec l'enveloppe ^{29}Si MAS. Les entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$ possèdent donc au moins un voisin aluminium dans leur environnement local et il n'existe donc pas d'entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4_{(0\text{Al})}$ dans le réseau dans la limite de la sensibilité de l'expérience. De même la correspondance de la projection du spectre 2D $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ HMQC avec le spectre ^{29}Si MAS aux déplacements chimiques les plus négatifs du silicium indique que les entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$ sont liées chimiquement à au moins une entité bore. Les entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$ présentent donc au moins un second voisin aluminium et un second voisin bore dans leur première sphère de coordination.

L'étude des corrélations $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ via les séquences HMQC et DHMQC a ainsi mis en évidence l'existence de liaisons chimiques entre les entités SiO_4 et les unités BO_3 , BO_4 , AlO_4 , AlO_5 ainsi que la proximité spatiale existant entre ces différentes espèces. Le réseau aluminoborosilicaté peralumineux du verre B14La4-E apparaît ainsi mixte.

IV.1.d. Etude des interactions $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ et $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ au sein des verres B14La4-E et B14La4.

La proximité entre les espèces bore et aluminium ainsi que bore et sodium a été étudiée au sein du verre B14La4 à l'aide de la technique REDOR. Cette technique nous permet de déterminer de manière qualitative la proximité spatiale entre les noyaux B/Al et B/Na (dans un rayon de 7Å environ), ainsi que la proportion d'espèces bore qui possèdent des ions sodium et aluminium dans leur environnement. Cependant, contrairement aux expériences de type DHMQC, le principe de cette expérience n'implique pas de transfert d'aimantation entre les noyaux quadripolaires et le couplage dipolaire est réintroduit par un jeu d'impulsion sur le noyau non observé. Le signal REDOR est obtenu à partir de deux acquisitions, l'une sans impulsions π , S_0 , exempt de couplage, l'autre avec impulsions π , S_f et est défini par $S_{\text{REDOR}} = \Delta S/S_0 = (S_0 - S_f)/S_0$. On trace la courbe REDOR $\Delta S/S = f(N \cdot \text{Tr})$ en incrémentant le nombre N de périodes de rotation Tr entre les deux impulsions de l'écho.

IV.1.d.1 Etude des interactions $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$

Comme développé en Annexe 1 (cf paragraphe II.1.f), les expériences REDOR permettent de réintroduire le couplage dipolaire existant entre les noyaux ^{11}B et ^{27}Al , l'interaction dipolaire étant moyennée à 0 par la rotation à l'angle magique. Dans le cas extrême de deux spins couplés, la simulation de la courbe aux temps de réintroduction de couplage les plus courts permet de déterminer la distance internucléaire. Dans notre cas, étant donné la présence de nombreux couplages de spins bore/aluminium, nous nous limiterons à une description qualitative de la proximité spatiale entre les noyaux bore et aluminium.

Le graphe présentant l'évolution de la grandeur $\Delta S/S_0$ en fonction du temps de réintroduction du couplage dipolaire bore/aluminium du verre B14La4 est présenté Figure 124. Pour comparaison, le graphe obtenu pour le verre BAlLa (verre étalon présenté au chapitre 5) est également représenté. L'amplitude finale des courbes correspond à la proportion de noyaux bore couplés à l'aluminium, tandis que les profils de montée reflètent la force du couplage dipolaire $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ pour chaque système: plus la pente est abrupte, plus la force du couplage est importante.

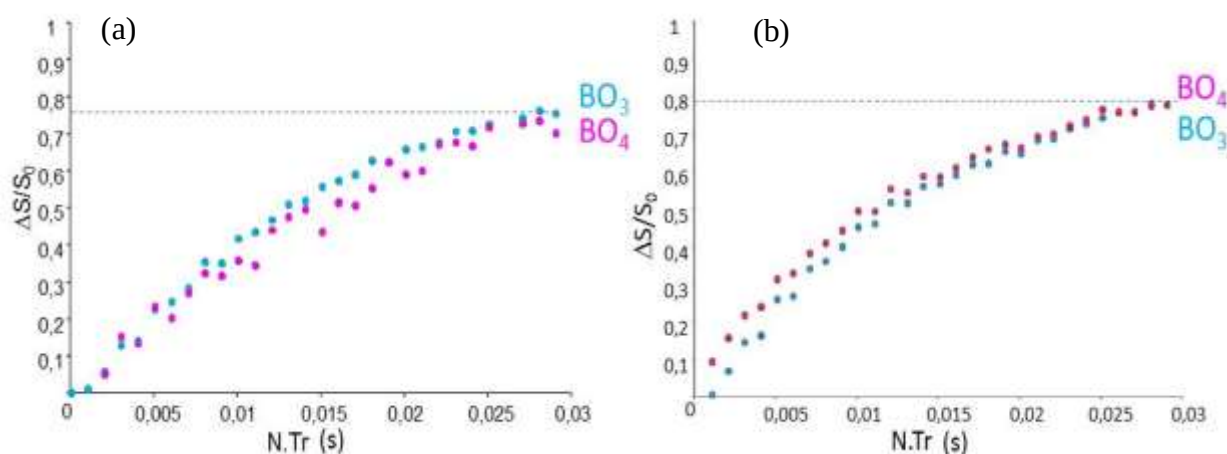


Figure 124. Graphes REDOR $\{^{27}\text{Al}\}-^{11}\text{B}$ pour le verre (a) B14La4 et (b) BA1La. N représente le nombre de cycles de l'expérience et Tr la période de rotation. Les expériences ont été réalisées à un champ $B_0=17,6$ T avec une vitesse de rotation $\nu_r=22$ kHz.

Les courbes obtenues pour les verres B14La4 et BA1La pour chaque type d'espèce bore présentent une allure très similaire : toutes deux montrent le même type de profil de montée aux faibles temps de réintroduction du couplage dipolaire, et tendent asymptotiquement vers une intensité d'environ 0,8.

La proximité bore/aluminium au sein du verre B14La4 est du même ordre de grandeur quelle que soit le type d'entité bore considéré (BO_3 et BO_4). Comme pour le verre BA1La, ces résultats indiquent une répartition plutôt homogène de l'aluminium autour des différentes entités bore.

D'autre part, environ 80% des espèces BO_3 et BO_4 sont toutes deux couplés à l'aluminium, et présentent une proximité similaire avec celui-ci. On note qu'environ 20% des espèces bore ne semblent pas couplées à l'aluminium. Ainsi, une partie des entités bore ne possèderaient pas d'aluminium dans leur environnement proche. L'hypothèse précédemment envisagée selon laquelle des anneaux boroxols pourraient être présents dans le réseau pourrait expliquer cette absence d'entités aluminium dans l'environnement proche du bore.

Malgré le caractère quadripolaire des noyaux ^{27}Al ($I=5/2$) et ^{11}B ($I=3/2$) qui raccourcit dramatiquement le temps de vie des cohérences, nous avons réussi à acquérir un spectre $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ HMQC sur le verre B14La4-E. Etant donné la très faible sensibilité de l'expérience seule une expérience 1D a été réalisée, le transfert d'aimantation se faisant du bore vers l'aluminium. L'acquisition du signal a nécessité 3 jours. Il est présenté sur la Figure 125 comparé au spectre ^{27}Al MAS correspondant. Ce signal indique que les espèces bore et aluminium sont non seulement proches spatialement mais une partie est également liée chimiquement.

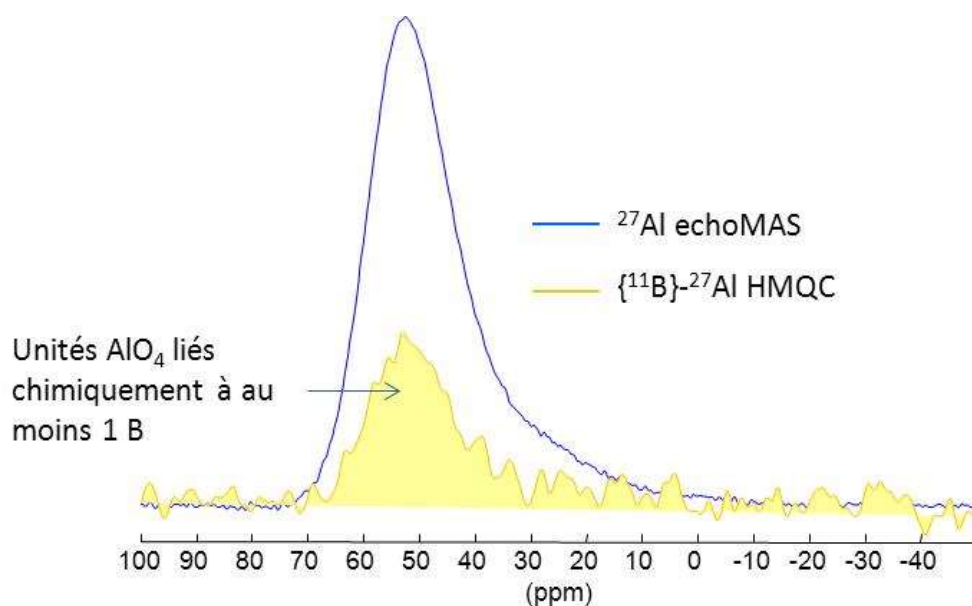


Figure 125. Spectre $^{27}\text{Al}/^{11}\text{B}$ HMQC (en jaune) du verre B14La4-E et comparaison avec le spectre ^{27}Al MAS correspondant (en bleu) ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=33\text{kHz}$).

IV.1.d.2 Etude des interactions $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ via la technique REDOR

D'après les expériences ^{11}B MAS réalisées (voir paragraphe II.2.a), nous avons montré que la terre rare pouvait participer à la compensation de charge des entités BO_4 . L'étude de la proximité spatiale entre les noyaux ^{11}B et ^{23}Na via la séquence REDOR dans le verre B14La4 vise à déterminer si le sodium est lui aussi dans l'environnement du bore. Le graphe REDOR correspondant est présenté Figure 126 ainsi que le graphe obtenu pour le verre SiBNa, qui rappelons-le est un verre pour lequel la compensation de charge des unités BO_4 est uniquement assurée par les ions sodium (voir chapitre 5, paragraphe III.2.b).

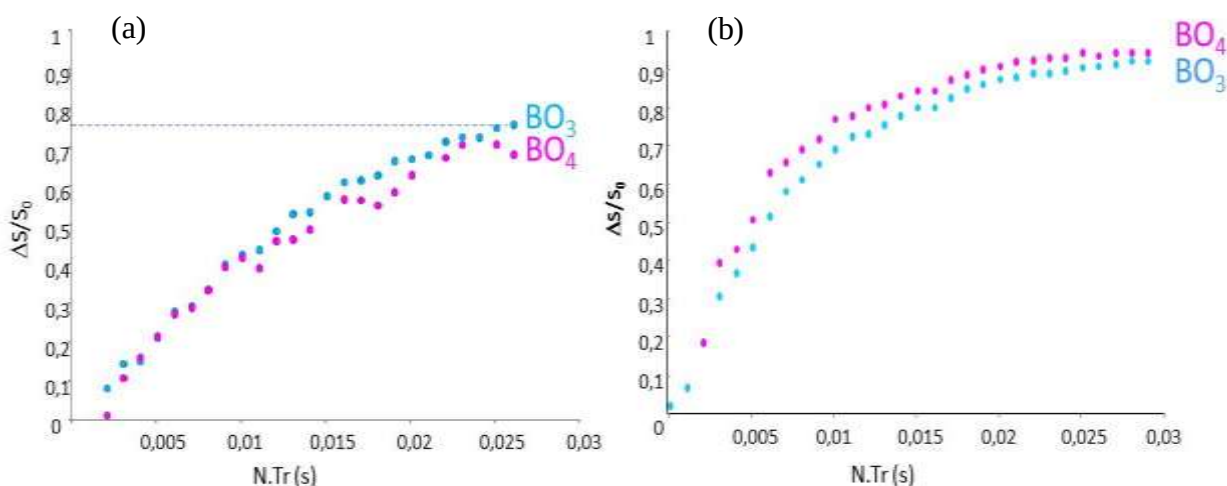


Figure 126. Graphes REDOR $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ pour le verre (a) B14La4 et (b) SiBNa (voir chapitre 5, paragraphe III.1.b). N représente le nombre de cycles de l'expérience et Tr la période de rotation. L'expérience a été réalisée à un champ $B_0=17,6$ T avec une vitesse de rotation $\nu_r=22$ kHz.

Comme dans le chapitre 5, les courbes correspondant au verre SiBNa présentent un profil de montée plus abrupt (notamment pour les entités BO_4) que pour le verre B14La4, indiquant que la proximité B/Na et en particulier BO_4/Na est plus importante pour le verre SiBNa que pour le verre B14La4. Par ailleurs, alors qu'on observe une différence de profil de montée entre BO_3 et BO_4 dans SiBNa, les profils sont identiques dans notre verre. La relation B/Na ne semble donc pas être la même pour les deux verres : il semblerait que contrairement au verre SiBNa, les ions sodium ne participent pas ou peu à la compensation de charge des entités BO_4 au sein du verre B14La4. De plus, on remarque que les proportions en BO_3 et BO_4 en interaction faible avec les ions sodium se trouvent être les mêmes que celles présentant de l'aluminium dans leur environnement (environ 80 % dans les deux cas). Ces observations sont cohérentes avec une compensation privilégiée des entités aluminium par les ions sodium, déduit des résultats RMN ^{27}Al MAS obtenus.

De plus, on constate qu'environ 20% des entités bore ne semblent pas couplées aux ions sodium. Ces observations pourraient être expliquées comme précédemment par la présence d'une faible fraction d'unités boroxols au sein du réseau ou bien par la formation minoritaire d'une organisation de type métaborate.

IV.1.e. Conclusion sur l'organisation du réseau vitreux contenant 4 % molaires La_2O_3 .

Les études de corrélations hétéronucléaires ont permis de confirmer et de préciser les observations faites à partir des études RMN développées dans le paragraphe III, mais aussi d'aller plus loin dans la description du réseau vitreux. La Figure 127 propose une description

schématique du réseau d'après les différentes interactions mises en évidence entre les éléments.

Nous avons montré que l'aluminium en coordinence 5 partage des liaisons chimiques avec le silicium, mettant en évidence un comportement plutôt formateur de réseau dans nos systèmes. Toutefois, seule l'étude de la nature de cette liaison chimique (détermination de sa part de covalence) permettrait de statuer.

De plus, nous avons montré une faible implication des ions sodium dans la compensation de charge des entités bore, confirmant indirectement la présence de sodium en compensation de charge d'une partie de l'aluminium.

Par ailleurs, les expériences de corrélations B/Si, Al/Si, B/Al ont montré une proximité spatiale de l'ensemble des éléments constitutifs du réseau, permettant de conclure à un réseau globalement mixte et homogène. De plus, l'existence de liaisons chimiques Si-BO₃, Si-BO₄, Si-AlO₄, Si-AlO₅ et AlO₄-B a été clairement établie mais l'hypothèse de clusters boratés est envisagée. Ces résultats confirment les observations faites à l'échelle nanométrique sur le réseau vitreux contenant 4 % molaires de lanthane (ou de néodyme).

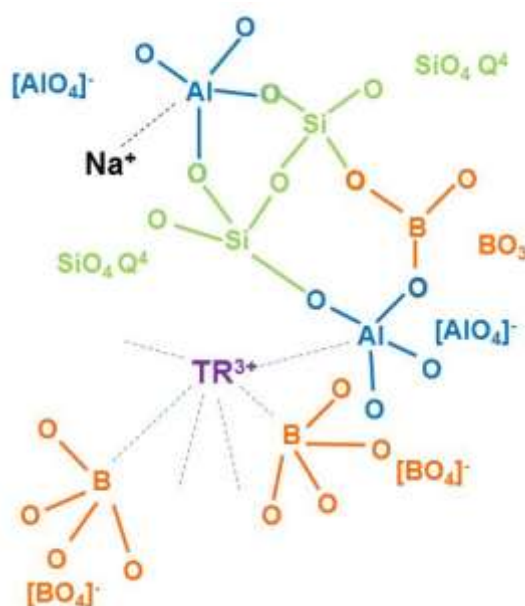


Figure 127. Proposition d'un schéma récapitulatif des différentes interactions Si/Al, Si/B, B/Al mises en évidence au sein du réseau du verre B14La4-E. Les liaisons chimiques SiO₄ Q⁴/AlO₄, SiO₄ Q⁴/BO₃, et BO₃/AlO₄ sont représentées ainsi que la proximité spatiale des entités BO₄/AlO₄. Le sodium est considéré comme le principal compensateur de charge de l'aluminium AlO₄, tandis que la terre rare est capable de jouer à la fois un rôle de compensateur de charge de l'aluminium AlO₄ mais également du bore BO₄. Il est à noter que l'aluminium en coordinence 5 n'a pas été pris en compte dans cette représentation, son rôle n'étant pas complètement défini.

IV.2. Etude de la mixité du réseau vitreux de l'échantillon B14La10

Nous avons observé sur l'échantillon B14Nd10 contenant 10 % molaires Nd_2O_3 une nette séparation de phase. Son équivalent au lanthane B14La10 est quant à lui apparu homogène au MET. Il n'en reste pas moins que la teneur de 10 % molaires de terre rare semble être une limite de miscibilité et il nous est apparu particulièrement intéressant de sonder les proximités $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$, $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$, $^{27}\text{Al}/^{11}\text{B}$, et $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ afin de d'observer d'éventuels prémices à la démixtion.

IV.2.a. Comparaison verre enrichi (B14La10-E)/non enrichi (B14La10)

De même que pour le verre B14La4, les spectres ^{27}Al , ^{29}Si et ^{11}B MAS de l'échantillon enrichi B14La10-E ont été comparés à ceux de l'échantillon B14La10 non enrichi (Figure 128). Les spectres apparaissent légèrement différents, en particulier dans les proportions des différentes espèces (BO_3/BO_4 , $\text{AlO}_4/\text{AlO}_5/\text{AlO}_6$). Rappelons que les échantillons n'ont pas été élaborés dans les mêmes conditions et que notamment le verre enrichi B14La10-E a été réalisé sur une très faible quantité de matière (300 mg) par rapport au verre B14La10 (150 g). Cette différence a essentiellement un effet sur le refroidissement de l'échantillon, l'échantillon de 150 g refroidissant plus lentement et on a vu que la vitesse de refroidissement avait un fort impact (cf chapitre 3). Ainsi, la plus forte teneur en AlO_5 dans le verre B14La10-E, pourrait s'expliquer par un meilleur figeage du liquide. Des études semblent montrer que les espèces AlO_5 seraient présentes au sein du bain fondu, améliorant le flux visqueux, et que celles-ci seraient préservées dans le réseau vitreux lors de la trempe du liquide [33 , 34]. Ces différences, non observées dans l'échantillon B14La4 montrent également qu'à 10 % molaires de terres rares, le réseau vitreux est beaucoup moins stable et plus sensible aux conditions d'élaboration.

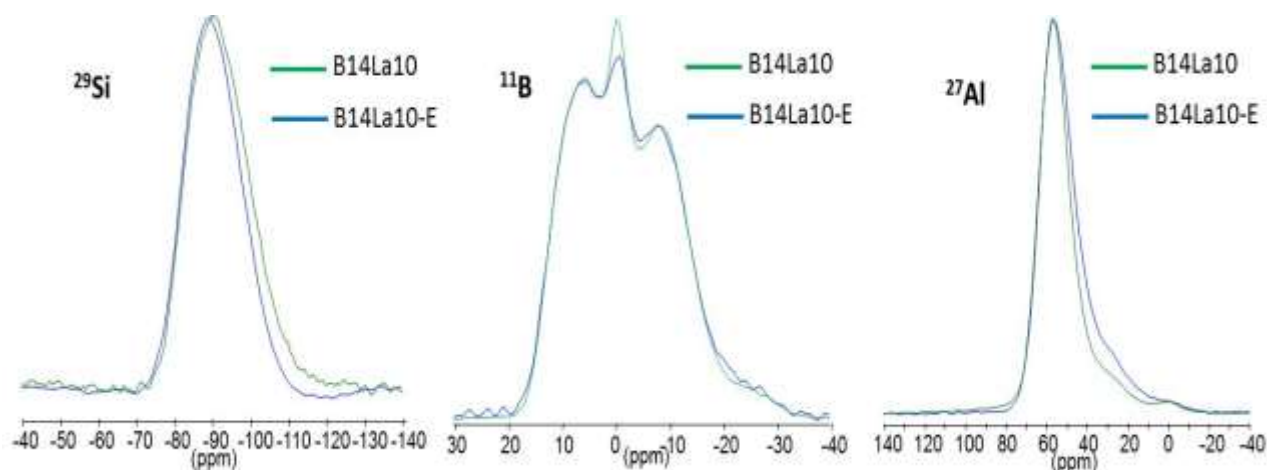


Figure 128. Comparaison des spectres RMN ^{27}Al MAS ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=30\text{kHz}$), ^{11}B MAS ($B_0=7$ T, $\nu_r=12$ kHz) et ^{29}Si MAS ($B_0=9,4$ T, $\nu_r=10\text{kHz}$) entre les verres B14La10 (en vert) et B14La10-E (en bleu).

IV.2.b. Etude des corrélations $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$

➤ $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$

Les spectres 2D $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ HMQC et DHMQC sont présentés Figure 129. Les taches de corrélation obtenues traduisent respectivement l'existence de liaisons chimiques et la proximité spatiale entre les espèces silicium et aluminium.

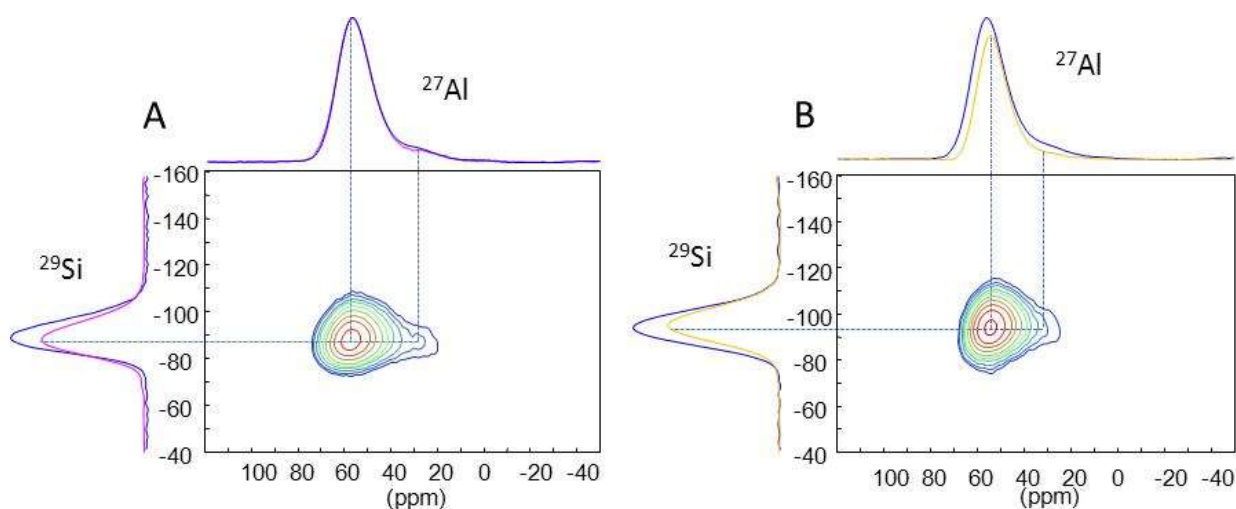


Figure 129. Spectres de corrélation $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ 2D (A) DHMQC et (B) HMQC pour le verre B14La10-E. Les projections des signaux dans les dimensions directe (^{27}Al) et indirecte (^{29}Si) sont représentées sur les spectres et comparées aux spectres MAS correspondants (en bleu foncé).

Comme pour le verre B14La4-E, les entités SiO_4 apparaissent couplées aux espèces AlO_4 et AlO_5 via le couplage scalaire et le couplage dipolaire, sans distinction au niveau du déplacement chimique du silicium. Ici encore, les espèces AlO_5 étant liées chimiquement aux espèces SiO_4 , l'aluminium en coordinence 5 semble présenter un caractère formateur au sein du réseau vitreux.

La projection des spectres dans la dimension de l'aluminium et leur comparaison avec le spectre ^{27}Al MAS correspondant sont présentées Figure 130 et comme pour l'étude du verre B14La4-E, nous avons fixé un rapport d'intensité arbitraire, afin de rendre compte au mieux des différentes contributions du signal HMQC et DHMQC par rapport au spectre MAS. Les résultats indiquent qu'une grande partie des espèces AlO_4 et AlO_5 est liée chimiquement au silicium. De plus, une perte du signal HMQC est également remarquée pour les déplacements chimiques les plus élevés des entités AlO_4 , qui peut avoir pour origine d'une part le fait que certains couplages J ne soient pas détectables par l'expérience et d'autre part, le fait qu'une faible proportion d'aluminium ne serait pas liée à du silicium. On remarque que cette perte du signal semble plus importante pour le verre B14La10-E (Figure 130) que pour le verre B14La4-E (Figure 120), ce qui peut être corrélé à la présence d'une plus grande quantité de NBO sur les entités AlO_4 pour le verre B14La10, déduit des spectres ^{27}Al MAS (cf III.1).

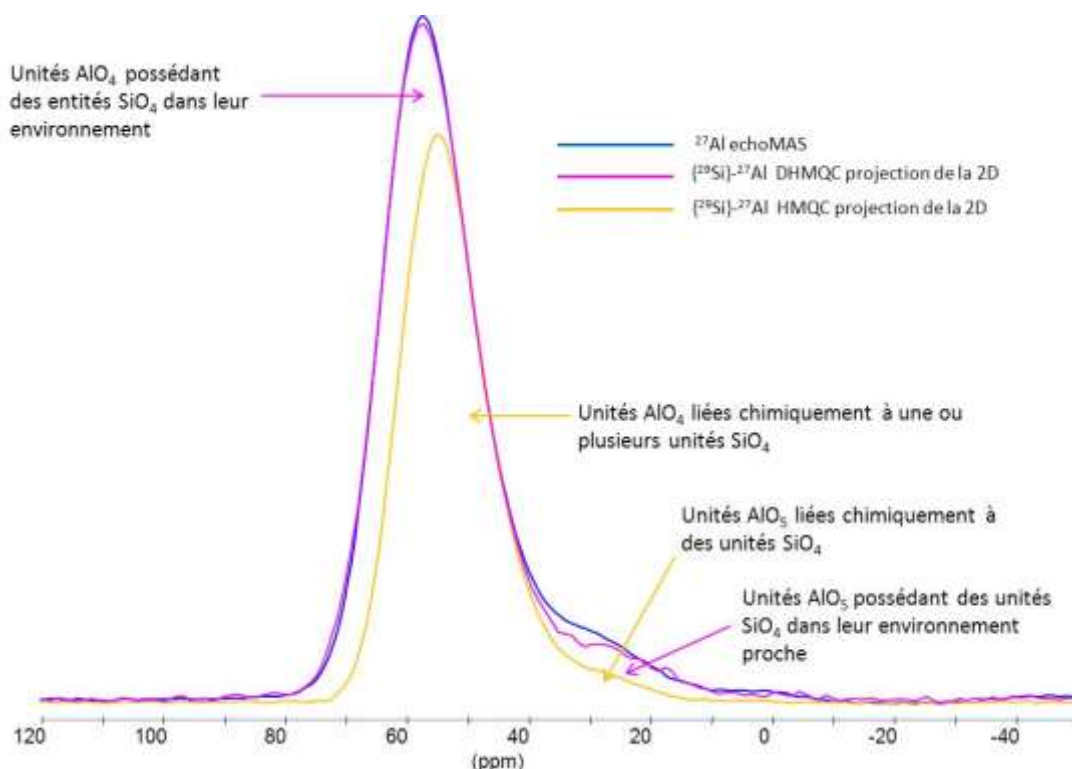


Figure 130. Comparaison de la projection dans la dimension directe (^{27}Al) des spectres $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ 2D HMQC et DHMQC avec le spectre ^{27}Al MAS correspondant pour le verre B14La10-E.

➤ $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$

Les interactions $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ ont également été sondées, via le même type d'expériences HMQC et DHMQC. Les spectres 2D sont présentés Figure 131.

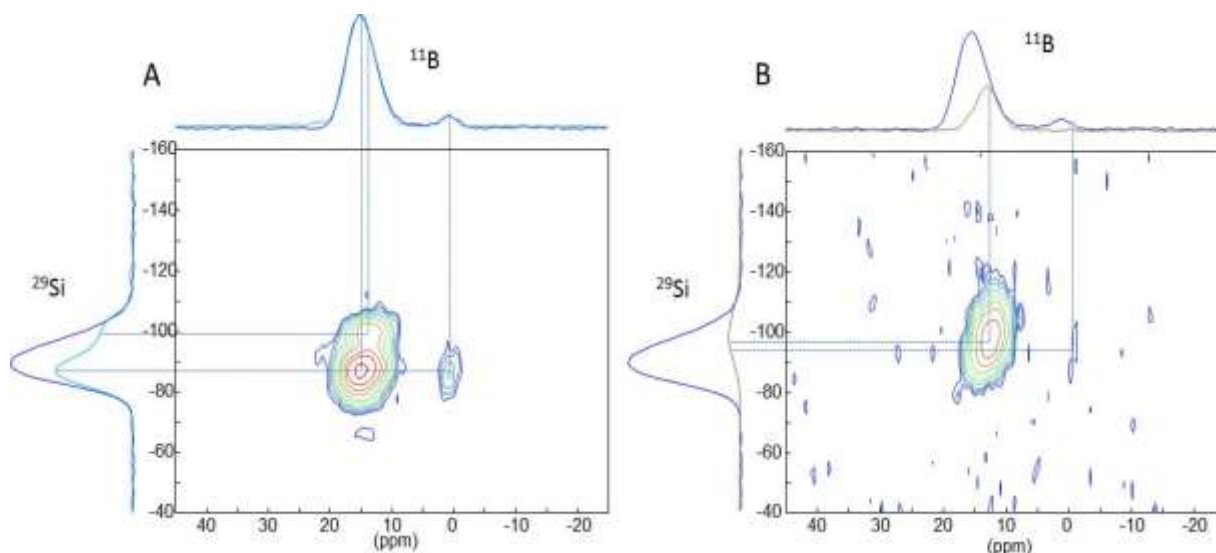


Figure 131. Spectres de corrélation 2D $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D (A) DHMQC et (B) HMQC pour le verre B14La10-E, enrichi en ^{29}Si . Les projections des signaux dans les dimensions directe (^{11}B) et indirecte (^{29}Si) sont représentées sur les spectres et comparées aux spectres MAS correspondants (en bleu foncé).

De même que pour le verre contenant 4 % molaires de La_2O_3 , ces spectres 2D mettent en évidence la corrélation très intense entre les espèces silicatées et les entités BO_3 , que ce soit par une liaison chimique ou via la proximité spatiale.

La faible intensité de la contribution des entités silicatées couplées aux unités BO_4 peut être due à la faible teneur en BO_4 et/ou à l'absence de liaison Si-O-B(4) . Il est à noter que le spectre HMQC apparaît plus bruité que celui du verre B14La4-E alors qu'ils ont été acquis dans les mêmes conditions et que la teneur en BO_4 est plus élevée pour le verre B14La10-E (11% au lieu de 7 % pour le verre B14La4-E). Il semblerait qu'il y ait moins d'unités bore liées au silicium. Là encore, cette observation peut être mise en parallèle avec la présence d'atomes d'oxygènes non pontants sur les BO_3 et les BO_4 , suspectée d'après les spectres RMN ^{11}B (cf III.2).

Enfin, on remarque que si la tache de corrélation de l'expérience HMQC est ovoïde comme celle observée pour le verre B14La4-E, celles de l'expérience DHMQC sont très différentes : la tache de corrélation des BO_3 est composée de deux taches circulaires corrélant à deux parties distinctes du spectre ^{29}Si et la tache de corrélation des BO_4 ne corrèle qu'avec la partie

à déplacements chimiques moins négatifs (plus dépolymérisée) du spectre ^{29}Si . Ce point sera approfondi dans l'étude des projections.

La comparaison de la projection des signaux dans la dimension directe (^{11}B) est présentée Figure 132. Comme pour l'étude des corrélations $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ au sein du verre B14La4-E, des expériences 1D DHMQC ont été réalisées à différents temps de réintroduction du couplage dipolaire, indiquée sur la même figure.

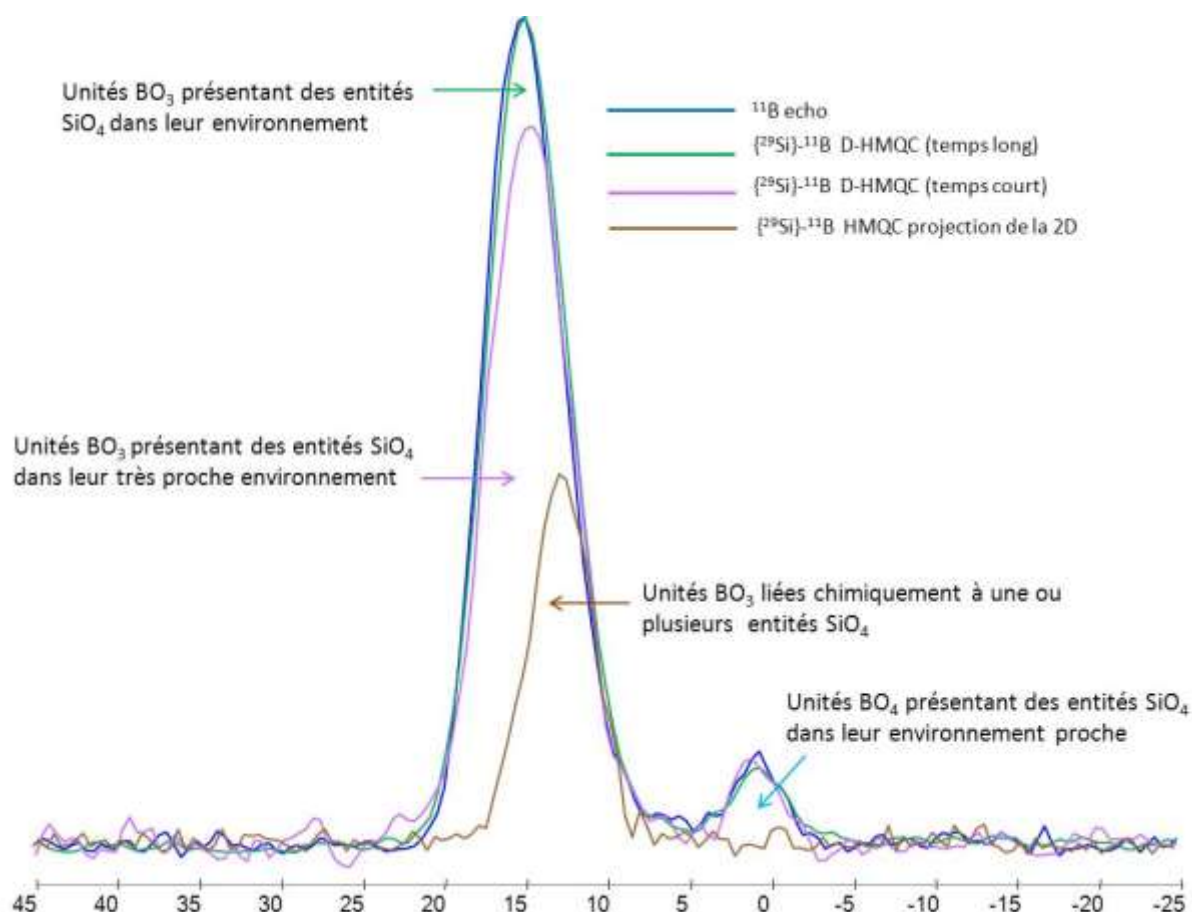


Figure 132. Comparaison de la projection dans la dimension directe (^{11}B) des spectres $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D HMQC et DHMQC avec le spectre ^{11}B MAS correspondant pour le verre B14La10-E.

D'après la représentation obtenue, on remarque que contrairement au verre B14La4-E, le signal DHMQC obtenu à temps plus long de réintroduction du couplage dipolaire correspond à l'enveloppe ^{11}B MAS (la courbe verte est superposable à la courbe bleue). Ainsi, il semble qu'au sein du verre B14La10-E, l'ensemble des entités BO_3 et BO_4 présentent des entités silicatées dans leur environnement proche.

Le signal HMQC montre comme pour le verre B14La4-E qu'il existe des liaisons chimiques entre les entités BO_3 principalement et les entités silicatées. L'absence de signal HMQC pour les déplacements chimiques élevés des entités BO_3 peut être due au fait que certaines contributions ne sont pas détectées par l'expérience, mais peut également avoir pour origine l'absence de liaisons chimiques Si-O-B. Cette dernière hypothèse est à corrélérer avec les résultats obtenus en RMN ^{11}B pour le verre B14La10, qui montrent que des entités BO_3 contenant des oxygènes non pontants dans leur environnement sont présentes dans le réseau.

IV.2.c. Bilan sur les interactions $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ au sein du verre B14La10-E : projection des signaux DHMQC et HMQC dans la dimension du silicium

Les projections des spectres 2D HMQC et DHMQC obtenus pour l'étude des corrélations $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ ont comme précédemment été comparées au spectre ^{29}Si MAS correspondant (Figure 133).

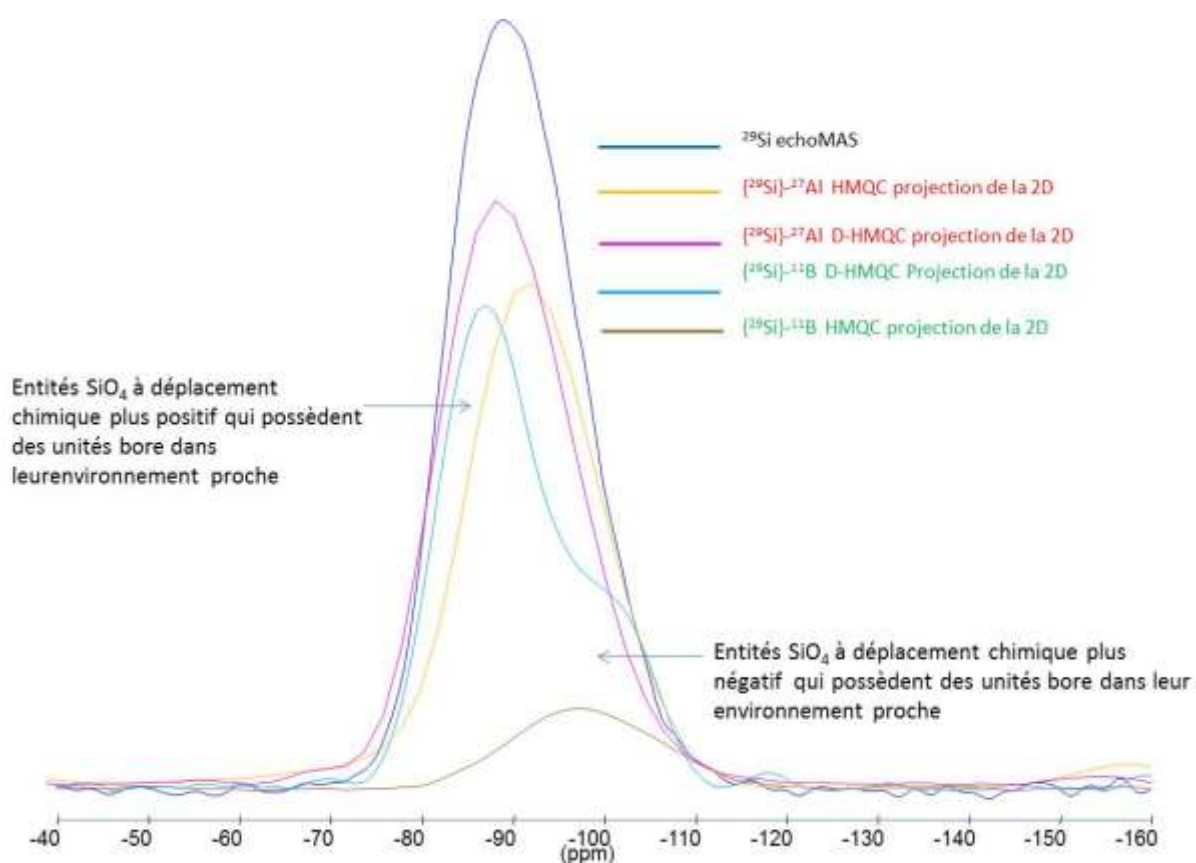


Figure 133. Comparaison du spectre ^{29}Si MAS avec les projections dans la dimension indirecte (^{29}Si) respectivement des spectres $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ 2D HMQC/DHMQC et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ 2D HMQC/DHMQC du verre B14La10-E.

Comme pour le verre B14La4-E, les entités silicatées établissent des liaisons chimiques à la fois avec le bore et l'aluminium et les entités polymérisées Q^4 présentent au moins un aluminium et un bore dans leur première sphère de coordination. La principale différence provient de l'étude de la proximité spatiale du bore et du silicium, via l'expérience $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ D-HMQC. En effet, le signal obtenu met en évidence l'apparition de deux types de sites silicatés présentant du bore dans leur environnement proche. Le signal présentant les déplacements chimiques les plus négatifs peut être attribué à la contribution des espèces les plus polymérisées $\text{SiO}_4 Q^4$ qui de plus partagent des liaisons chimiques avec les entités BO_3 , tandis que la partie du signal présentant les déplacements chimiques les moins négatifs pourrait correspondre à des entités silicatées plus dépolymérisées $\text{SiO}_4 Q^3$ qui partagent quant à elles peu de liaisons chimiques avec les unités BO_3 , mais sont suffisamment proches des BO_3 et des BO_4 pour induire un signal intense. Ainsi le réseau du verre B14La10-E serait constitué d'entités polymérisées $\text{SiO}_4 Q^4$ et d'entités plus dépolymérisées $\text{SiO}_4 Q^3$ en quantité significative, ce qui confirme les résultats obtenus en RMN ^{29}Si lors de l'étude de la série B14Lax (voir paragraphe II.3). Contrairement au verre B14La4, la répartition des entités bore n'est pas équiprobable sur tous les environnements chimiques du silicium ; on observe un enrichissement en bore dans les environnements chimiques du silicium les plus dépolymérisés. L'étude de la série B14Lax a montré une dépolymérisation du réseau à mesure que la teneur en terre rare augmente, avec ici un rôle modificateur ainsi qu'une probable compensation des unités BO_4 . On peut alors supposer que l'ion La^{3+} participe à la cohésion d'un motif réunissant les espèces silicatées et boratées.

IV.2.d. Etude des interactions $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ et $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ au sein des verres B14La10-E et B14La10.

IV.2.d.1 Etude des corrélations $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$

La présence d'aluminium dans l'environnement du bore a été étudiée via la séquence REDOR. La Figure 134 présente les graphes REDOR $\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^{11}\text{B}$ obtenus dans le cas des verres B14La10 et B14La4.

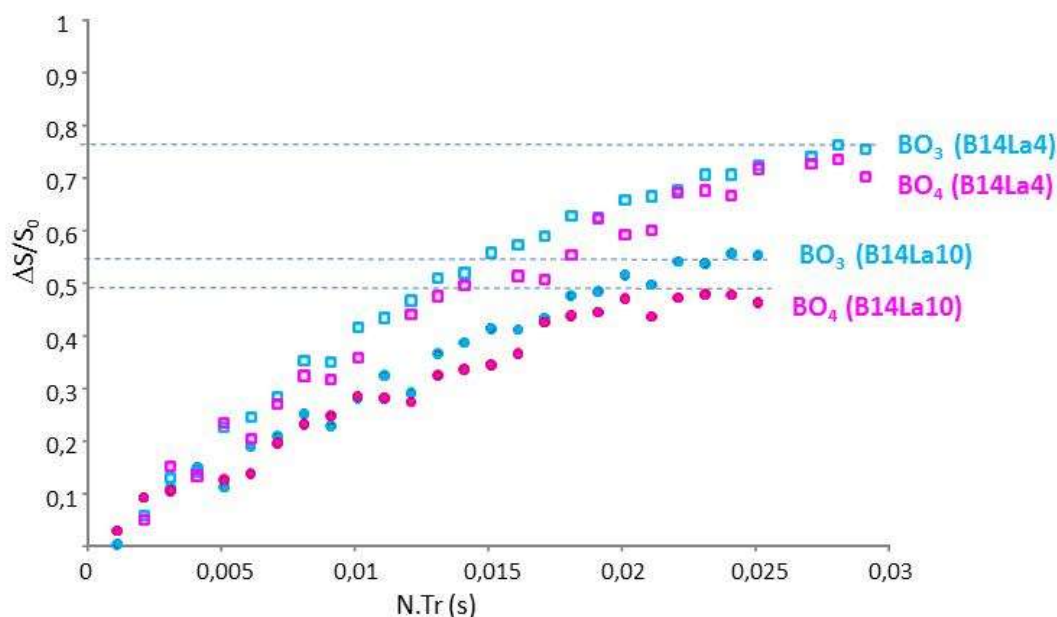


Figure 134. Graphes REDOR $\{^{27}\text{Al}\}-^{11}\text{B}$ pour les verres B14La4 et B14La10. N représente le nombre de cycles de l'expérience et Tr la période de rotation. Les expériences ont été réalisées à un champ $B_0=17,6$ T avec une vitesse de rotation $\nu_r=22$ kHz.

Les courbes obtenues pour le verre B14La10 montrent un profil de montée tout à fait similaire à temps court entre les espèces BO_3 et BO_4 , indiquant comme pour le verre B14La4, que l'aluminium est présent dans l'environnement proche de ces deux espèces sans distinction. Cependant, l'amplitude des courbes aux temps plus longs de réintroduction du couplage dipolaire indique que la proportion d'espèces bores couplées aux ions aluminium est plus faible par comparaison avec le verre B14La4 et se situe aux alentours de 50-55% des espèces bore. Ainsi, il apparaît que près de la moitié du bore présent dans le réseau ne présente pas d'aluminium dans son environnement proche. C'est beaucoup plus que ce qui est observé pour le verre B14La4 (de l'ordre de 20%)

Le spectre $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ HMQC 1D de la Figure 135 montre qu'il existe toujours des liaisons chimiques entre le bore et l'aluminium AlO_4 . Toutefois, même si cette expérience n'est pas quantitative, on peut observer que le signal HMQC est encore plus bruité que celui obtenu dans les mêmes conditions sur l'échantillon B14La4-E.

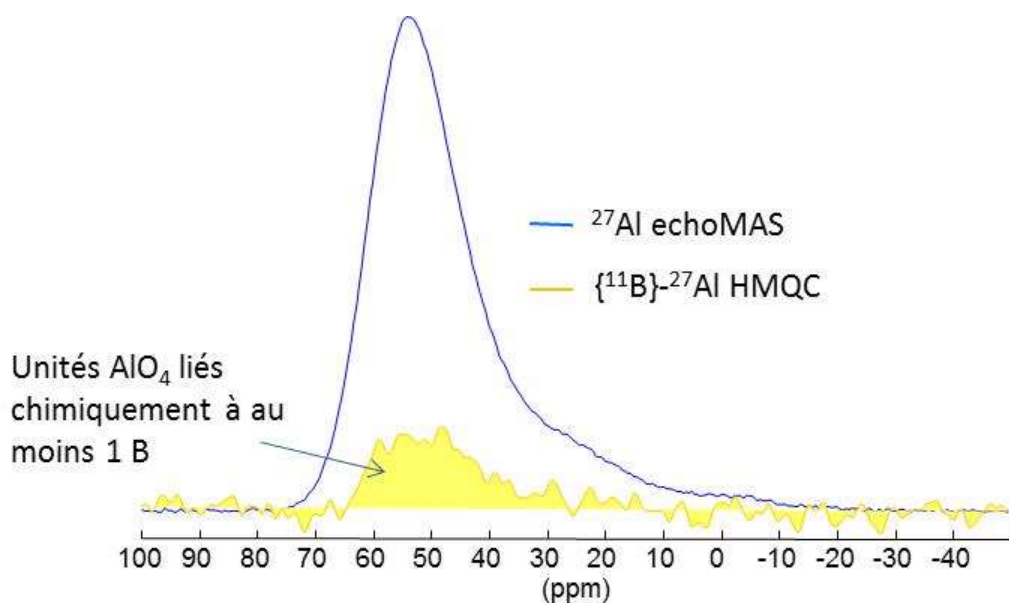


Figure 135. Spectre $^{27}\text{Al}/^{11}\text{B}$ HMQC (en jaune) du verre B14La10-E et comparaison avec le spectre ^{27}Al MAS correspondant (en bleu).

IV.2.d.2 Etude des corrélations $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$

La proximité spatiale entre les espèces bore et les ions sodium a également été étudiée, via la séquence REDOR $\{^{23}\text{Na}\}\text{-}^{11}\text{B}$. La Figure 136 compare les courbes REDOR obtenues pour les verres B14La4 et B14La10.

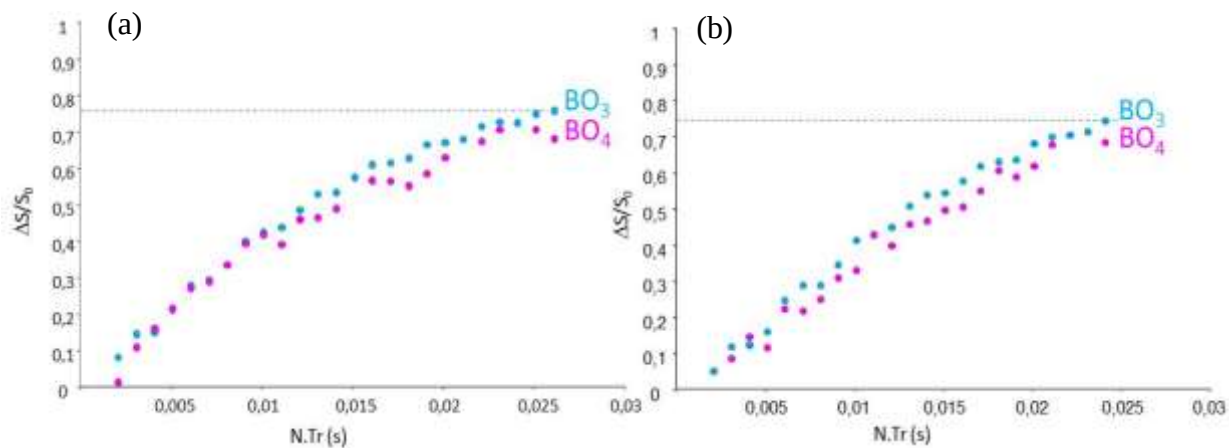


Figure 136. Graphe REDOR mettant en évidence la réintroduction du couplage dipolaire $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ pour le verre (a) B14La4 et (b) B14La10. N représente le nombre de cycles de l'expérience et Tr la période de rotation. Les expériences ont été réalisées à un champ $B_0=17,6$ T et une vitesse de rotation $\nu_r=22$ kHz.

Les courbes obtenues présentent un profil de montée similaire pour les deux types d'espèces, la proximité spatiale entre les espèces bore et les ions sodium est donc de même amplitude,

indépendamment de la spéciation du bore. Par comparaison au verre B14La4, la proximité spatiale $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ et la proportion d'entités bore couplées au sodium apparaissent similaires et l'augmentation de la teneur en terre rare n'a pas d'influence. Dans ce réseau, environ 22% des entités bore ne présentent pas d'ions sodium dans leur environnement proche. D'autre part, on a vu d'après les résultats REDOR $\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^{11}\text{B}$ qu'environ la moitié des espèces bore ne contenaient pas d'aluminium dans leur environnement proche. Une partie des entités bore qui possèdent des ions sodium dans leur environnement proche ne sont donc pas couplées à l'aluminium. Compte-tenu de la moins bonne homogénéité du réseau à cette teneur en La_2O_3 , la diversification des environnements dans le réseau rend l'interprétation de ces résultats plus difficile et ne permet pas de conclure sans ambiguïté sur la place des éléments bore, sodium et aluminium les uns par rapport aux autres.

IV.2.e. Conclusion sur l'organisation du réseau vitreux contenant 10 % molaires La_2O_3 .

Les résultats obtenus pour l'échantillon B14La10-E sont globalement comparables à ceux obtenus pour le verre B14La4-E en termes de mixité du réseau, malgré la très forte augmentation en terre rare et la dépolymérisation induite. Ainsi, l'étude des corrélations $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$, $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ et $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$ a mis en évidence la présence de liaisons chimiques entre les entités SiO_4 , BO_3 , BO_4 et AlO_4 , indiquant la relative mixité des réseaux silicatés et boratés.

Néanmoins, en augmentant la teneur en oxyde de lanthane à 10 % molaires, le rôle de modificateur de réseau de la terre rare est exacerbé et les expériences $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ DHMQC souligne une répartition non équiprobable des espèces bores dans l'environnement du silicium, avec probablement l'existence de motifs réunissant les espèces silicatées et boratées dépolymérisées stabilisés par le lanthane, comme indiqué sur la Figure 137.

De plus, la quantité de bore ne présentant pas d'aluminium dans leur environnement a fortement augmenté de 20% à environ 50% entre l'échantillon B14La4 et l'échantillon B14La10. Ainsi les unités AlO_4 apparaissent présentes dans l'environnement du silicium de façon non sélective par rapport aux types d'espèces Q^n , mais la position préférentielle des unités boratés dans les environnements silicatés dépolymérisés semble traduire une séparation spatiale sensible des unités aluminium et bore. Ceci implique l'existence de domaines différenciés chimiquement et spatialement sur des distances correspondant à quelques liaisons chimiques.

Par extrapolation, ces observations pourraient être le signe d'une séparation de phase naissante à l'échelle moléculaire entre des motifs dépolymérisés enrichis en terre rare et bore, et la matrice aluminoborosilicatée plus polymérisée car appauvrie en terre rare.

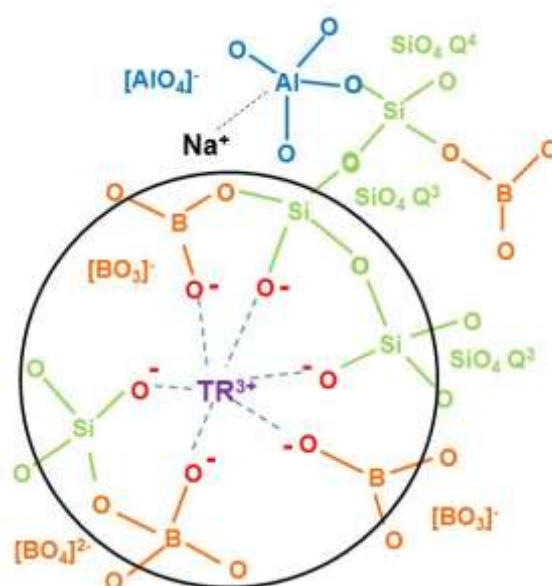


Figure 137. Proposition d'un schéma récapitulatif des différentes interactions Si/Al, Si/B, B/Al mises en évidence au sein du réseau vitreux B14La10-E. Comme pour le verre B14La-E, les liaisons chimiques $\text{SiO}_4 \text{Q}^4/\text{AlO}_4$, $\text{SiO}_4 \text{Q}^4/\text{BO}_3$, et BO_3/AlO_4 sont représentées. Avec l'augmentation de la terre rare, les entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^3$, BO_3^- et BO_4^{2-} sont également représentées conformément aux résultats RMN obtenus dans la partie III. Ces entités silicatées et boratées dépolymérisées peuvent alors être stabilisées par la terre rare et former des motifs tels que délimités par le cercle noir.

V. CONCLUSION

L'étude de la série à rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ variable, ainsi que celle de l'augmentation de la teneur en terre rare à travers les séries B14TRx et B20TRx (TR=Nd ou La), ont permis d'affiner la compréhension du rôle structural de la terre rare au sein du réseau vitreux, via l'étude de l'environnement local des différents éléments présents dans le réseau (Si, B, Al, Nd) et de leur connectivité par spectroscopie RMN et absorption optique du néodyme. Ces analyses ont permis de montrer que les verres peralumineux sont très polymérisés et que le réseau est constitué en grande majorité d'entités $\text{SiO}_4 \text{Q}^4$, BO_3 et AlO_4 . De plus, il a été mis en évidence le fait que l'environnement de l'aluminium était stable vis-à-vis de l'augmentation de la teneur en terre rare et vis-à-vis de l'augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$. L'aluminium est principalement présent dans le réseau en coordinence 4, mais la présence de faibles teneurs en AlO_5 et AlO_6 a également été détectée. Bien que le rôle structural de l'aluminium en coordinence 5 soit très complexe, la mise en évidence de liaisons chimiques $\text{SiO}_4\text{-AlO}_5$ a permis d'assimiler les entités AlO_5 à des formateurs de réseau. Les études menées dans ce chapitre ont également permis de montrer le rôle particulier de la terre rare

vis-à-vis de l'aluminium AlO_4 dans le réseau. Il a en effet été établi que la compensation de charge des entités AlO_4 était assurée en priorité par les ions sodium et calcium mais également en partie par les ions terres rares. Le rôle structural de la terre rare évolue en fonction du nombre de charges apportées par les ions Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} dans le réseau, et c'est ce nombre de charges positives global qui s'avère avoir une importance majeure sur l'organisation structurale et microstructurale du réseau, comme le récapitule la Figure 138. Si le nombre de charges apportées par les différents cations est insuffisant pour compenser les entités AlO_4 , comme c'est le cas dans les matrices avec un taux d'oxyde de terre rare inférieur à 2,3 % molaires, le réseau est instable et tend vers la cristallisation de mullite lorsque la trempe n'est pas assez rapide (cf chapitre 3). Si la teneur en terre rare continue à augmenter, le nombre de charges $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$ devient excédentaire vis-à-vis des entités AlO_4 à compenser, et dans ce cas, la terre rare va permettre dans un premier temps de transformer des entités BO_3 en entités BO_4 qu'elle compensera à son tour. Toutefois, étant donné le taux de BO_4 particulièrement bas dans ces verres peralumineux, lorsque le nombre de charges global devient excédentaire vis-à-vis cette fois des entités AlO_4 et BO_4 à compenser, le rôle de la terre rare va très vite évoluer, et en plus de son rôle de compensateur de charge, la terre rare va également jouer celui de modificateur de réseau, en rompant des liaisons et en créant des atomes d'oxygènes non pontants auprès des entités SiO_4 et BO_3 (voire BO_4 et AlO_4 dans une moindre mesure).

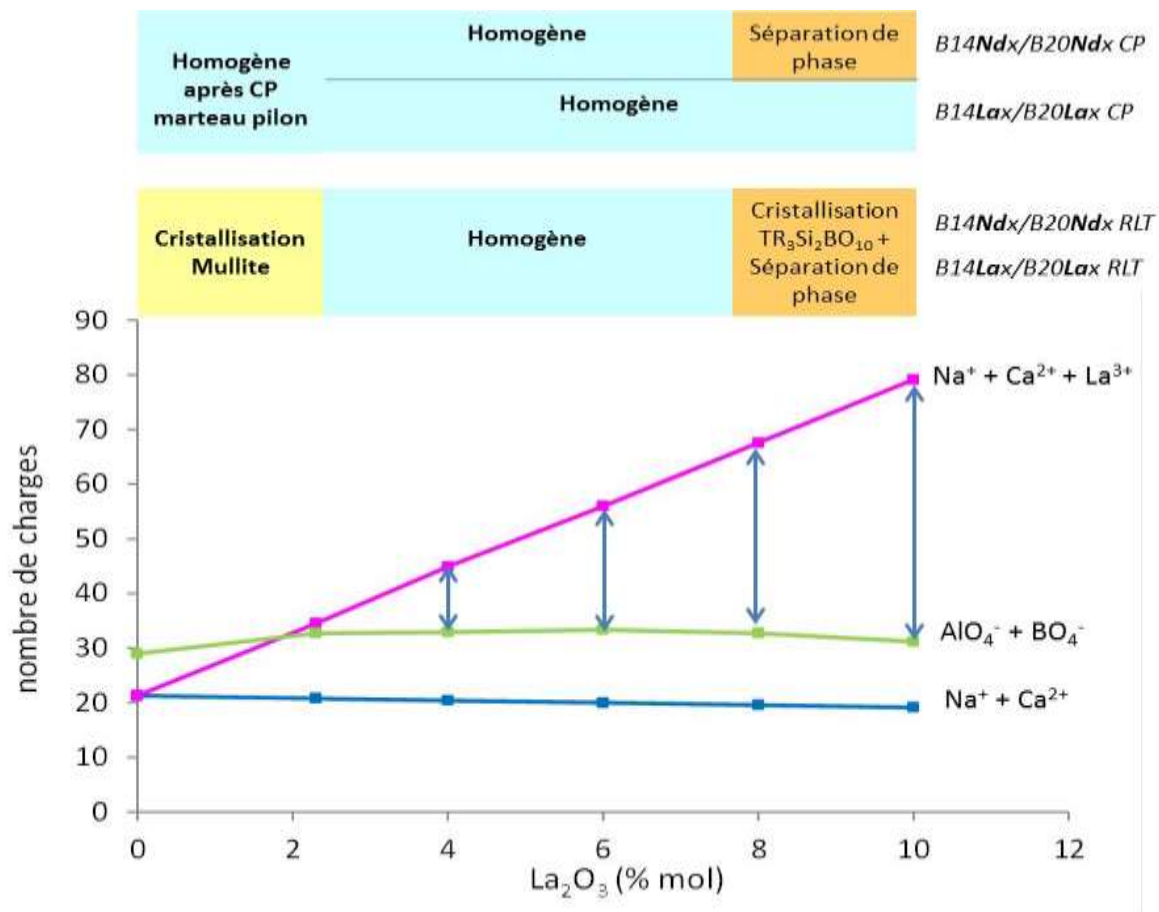


Figure 138. Schéma récapitulatif des résultats microstructuraux et structuraux obtenus sur les verres des séries B14TRx et B20TRx. Les flèches bleues représentent l'excès de charges $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{TR}^{3+}$ vis-à-vis de la compensation de charge des entités AlO_4 et BO_4 . CP : coulée sur plaque, RLT : refroidissement à 1°C/min.

Nous avons montré dans l'échantillon à 10 % molaires de La_2O_3 , au sein de la matrice borosilicatée, la présence de motifs structuraux réunissant les espèces silicatées et boratées partiellement dépolymérisées, stabilisés par le lanthane. A ce stade, et dans le cas du verre au lanthane, l'homogénéité de la matrice vitreuse, telle que définie dans ce travail est conservée, compte tenu de l'échelle à laquelle ces motifs structuraux sont observés et du fait que l'échantillon ne présente pas de séparation de phase détectable. L'hypothèse que cette organisation structurale entre des motifs B/Si/La dépolymérisés et d'autres polymérisés soit un prémisses à la séparation de phase n'est pas à exclure, comme en témoigne le verre à 10 % molaires de La_2O_3 refroidi à 1°C/min (cf chapitre 3). Cette hypothèse est renforcée par l'analyse du verre équivalent au néodyme. En effet, si le verre trempé contenant 10 % molaires La_2O_3 apparaît homogène à l'échelle nanométrique, nous avons vu que son équivalent au néodyme présente une séparation de phase avérée entre une phase enrichie en Si et une phase enrichie en (B,Nd) (cf chapitre 3). Une différence importante entre les deux terres rares réside dans l'intensité de force de champ plus élevée pour le néodyme. Les études de J.Hiet dans des matrices vitreuses aluminosilicatées ont montré que plus la force de champ

de la terre rare est élevée, plus le taux d' AlO_4 est faible au bénéfice des entités AlO_5 et AlO_6 (déficit de 11% du taux d' AlO_4 en présence de Y^{3+} ($0,57 \text{ \AA}^{-2}$) par rapport à La^{3+} ($0,51 \text{ \AA}^{-2}$) dans des verres aluminosilicates de calcium [32]) signifiant qu'il existe une vraie sélectivité de l'aluminium vis-à-vis des cations modificateurs de réseau. Au vu des résultats obtenus, on peut émettre l'hypothèse que la présence des motifs identifiés dans le verre au lanthane soit exacerbée dans le cas du néodyme. Cette hypothèse mériterait d'être approfondie en remplaçant le lanthane par l'yttrium afin d'obtenir des informations structurales concernant l'effet de l'intensité de champ sur la structure du réseau. Ainsi, ces motifs pourraient être le signe d'une réorganisation naissante de la matrice à forte teneur en terre rare, conduisant à une séparation de phase entre un réseau polymérisé et un réseau plus dépolymérisé dans lequel la formation d'entité métaborate pourrait être envisagée étant donné son enrichissement en bore et terre rare.

Au cours d'un refroidissement plus lent ou d'un traitement thermique, l'organisation structurale existant au sein du verre trempé à 10 % molaires de terre rare évolue, et les résultats du chapitre 3 ont montré que ces motifs polymérisés d'une part et dépolymérisés d'autre part conduisaient à une séparation de phase avec des nanodomaines plus grands qu'au sein des verres trempés et/ou à la cristallisation de type $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$, en fonction des conditions de traitement thermique.

Références bibliographiques

- [1] K.J.D.MacKenzie, M.E.Smith, *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*, Pergamon Materials Series, Elsevier Science Ltd (2002), 271
- [2] D.Massiot et al., *Magn.Reson.Chem.* **40** (2002) 70
- [3] G.Czjzek, J.Fink, F.Gotz, H.Schmidt, *Phys.Rev. B*, **23** (1981) 2513
- [4] G.Czjzek, *Phys.Rev. B*, **25** (1982) 4908
- [5] B.C.Bunker, D.R.Tallant, R.J.Kirkpatrick, G.L.Turner, *Phys.Chem.Glasses*, **31** (1) (1990)
- [6] L.S.Du, J.F.Stebbins, *J.Phys.Chem. B*, **107** (2003) 10063
- [7] N.Ollier, T.Charpentier, B.Boizot, G.Wallez, D.Ghaleb, *J.Non-Cryst.Solids*, **341** (2004)
- [8] L.S.Du, J.F.Stebbins, *Solid State Nucl.Magn.Res.*, **27** (2005) 37
- [9] F.Angeli, T.Charpentier, D.DE Lingny, C.Cailleteau, *J.Am.Ceram.Soc.*, **12** (2010) 1
- [10] J.F.Stebbins, P.Zhao, S.Kroeker, *Solid State Nucl.Magn.Res.*, **16** (2000) 9
- [11] L.Züchner, J.C.C.Chan, W.Müller-Warmuth, H.Eckert, *J.Phys.Chem.B*, **102** (1998) 4495
- [12] A.Quintas, D.Caurant, O.Majerus, T.Charpentier, J.L.Dussossoy, *Mat.Res.Soc. Bull.* **44** (2009) 1895
- [13] I.Bardez, D.Caurant, F.Ribot, P.Loiseau, J.L.Dussossoy, F.Villain, N.Baffier, C.Fillet, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc*, **807** (2004) 157
- [14] M.Bertmer, L.Züchner, J.C.C.Chan, H.Eckert, *J.Phys.Chem. B*, **104** (2000) 6541
- [15] L-S.Du, J.F.Stebbins, *Solid State NMR*, **27** (2005) 37
- [16] K.Gatterer, G.Pucker, H.P.Fritzer, S.Arafa, *J.Non-Cryst.Solids*, **176** [1-3] (1994) 35
- [17] K.Gatterer, G.Pucker, W.Jantscher, H.P.Fritzer, S.Arafa, *J.Non-Cryst.Solids*, **231** (1998) 189
- [18] L.Li, D.M.Strachan, H.Li, L.Davis, M/Qian, *Ceram.Trans.*, **107** (2000) 131
- [19] O.Majerus, D.Caurant, A.Quintas, J.L.Dussossoy, I.Bardez, P.Loiseau, *J.Non-Cryst.Solids*, 357 [14] (2011) 2744
- [20] B.C.Bunker, D.R.Tallant, R.J.Kirkpatrick, G.L.Turner, *Phys.Chem.Glasses*, **31** (1990) 30
- [21] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **281** (2001), 189-197
- [22] H.Li, L.Li, J.D.Vienna, M.Qian, Z.Wang, J.G.Darab, D.K.Peeler, *J.Non-Cryst.Solids*, **278** (2000) 35
- [23] J.T.Kohli, J.E Shelby, J.S Frye, *Phys.Chem.Glasses*, **33** [3] (1992) 73
- [24] S.Gavarini, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2002
- [25] J.E. Shelby, and J.T. Kohli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [1] (1990) 39
- [26] L. Li, H. Li, M. Qian, D.M Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **281** (2001), 189-197
- [27] H.Li, L.Li, J.D.Vienna, M.Qian, Z.Wang, J.G.Darab, D.K.Peeler, *J.Non-Cryst.Solids*, **278** (2000) 35
- [28] M.Qian, H.Li, L.Li, D.M.Strachan, *J.Non-Cryst.Solids*, **328** (2003) 90
- [29] A.Lesage, L.Emsley, *J.Magn.Reson.* **148** (2001) 449

-
- [30] G.Tricot, O.Lafon, J.Trébosc, L.Delevoye, F.Méar, L.Montagne, J-P.Amoureux, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011) 16786
- [31] T.Gullion, J.Schaefer, *J.Magn.Reson.* **81** (1989) 196
- [32] J.Hiet, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 2009
- [33] J.F.Stebbins, in : J.F Stebbins, P.F McMillan, D.B Dingwell (Eds.), *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, vol.32, Mineralogical Society of America, Washington DC (1995)
- [34] I.Farnan, J.F Stebbins, *Science* **265** (1994) 1206

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans l'hypothèse d'une évolution des combustibles, de nouvelles formulations de verres à haut taux d'incorporation en produits de fission et actinides mineurs (PFA) sont à l'étude. Dans ce cadre, ce travail de thèse visait à déterminer la potentialité de matrices peralumineuses comme matrices de conditionnement. Ces verres doivent être élaborables en creuset froid (température d'élaboration inférieure ou égale à 1300°C), capables d'incorporer un taux de PFA supérieur à 18,5 % massiques en restant homogènes à l'élaboration, et présenter une faible tendance à la dévitrification tout en conservant d'excellentes propriétés de comportement à long terme. En parallèle, étant donné que seules très peu d'études se sont intéressées à décrire la structure de verres d'oxydes peralumineux aluminoborosilicatés de terre rare, des études microstructurale et structurale détaillées ont été réalisées sur une large gamme de composition afin d'apporter des éléments de compréhension à l'organisation du réseau vitreux peralumineux à différentes échelles.

La première partie de l'étude a donc consisté à réaliser des séries de verres peralumineux complexes en fonction de la teneur en PFA afin de statuer sur l'adéquation de leurs propriétés physico-chimiques avec le cahier des charges. Ces teneurs ont été choisies de façon à pouvoir comparer les propriétés de ces verres au verre R7T7 (contenant au maximum 18,5 % massiques PFA) et à un verre peralcalin à haut taux d'incorporation (contenant 22,5 % massiques PFA), mais ont aussi été augmentées jusqu'à 30 % massiques, de façon à pouvoir préciser les limites d'incorporation en PFA de ce type de matrices. Le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$ a été augmenté également afin de diminuer la viscosité des verres. L'homogénéité, la tendance à la dévitrification après descente en température (1°C/min), les propriétés physico-chimiques (T_g , viscosité) et la durabilité chimique des verres ont été évaluées.

Hormis la présence de quelques cristaux de ZrO_2 qui peuvent être éliminés par optimisation du procédé d'élaboration ou encore par ajout de néodyme dans la fritte de verre, les verres sont homogènes à la coulée sur toute la gamme de teneurs en PFA étudiée (de 18,5 à 32 % massiques).

Les verres présentent une très faible tendance à la dévitrification pour des teneurs en PFA inférieures ou égales à 22,5 % massiques en PFA et il est important de noter que contrairement au verre HTI-22,5, aucune phase apatite ou molybdate n'a été observée après descente en température (1°C/min) lors de l'augmentation de la teneur en PFA, même pour des valeurs allant jusqu'à 32 % massiques (15,41 % massiques TR_2O_3 , 3,84 % massiques MoO_3). Au-delà de 22,5 % massiques en PFA, la tendance à la dévitrification des verres augmente et se traduit par la cristallisation d'une phase unique de zircon ZrO_2 baddeleyite. Aucune influence notable des platinoïdes sur la tendance à la cristallisation des verres n'a été

observée mais il apparaît que les amas de RuO_2 et les billes de Pd-Te peuvent jouer un rôle d'agents nucléants à la cristallisation de ZrO_2 . D'autre part, à teneur en PFA constante (22,5 % massiques), l'ajout de néodyme dans la fritte de verre permet de diminuer la tendance à la cristallisation de cette phase jusqu'à obtenir un verre totalement homogène pour un total de 16,4 % massiques de terres rares dans le verre.

Ces verres sont caractérisés par des températures de transition vitreuse de l'ordre de 615°C (pour le rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ le plus élevé), ce qui représente une nette augmentation par rapport aux verres R7T7 et HTI-22,5. D'autre part, les viscosités mesurées à 1300°C apparaissent en limite du critère défini par le cahier des charges ($\eta=100$ dPa.s), témoignant du caractère réfractaire de ces verres.

La durabilité chimique de ces verres révèle au stade de cette étude un très bon comportement des verres peralumineux lors de l'altération en eau pure, avec une vitesse initiale V_0 estimée à $0,5\text{-}1$ g/m²/jour, de l'ordre de celle du verre R7T7, et une vitesse de dissolution du réseau vitreux qui varie de $6 \cdot 10^{-6}$ à $3 \cdot 10^{-5}$ g/m²/jour, donc plus faible d'un à deux ordres de grandeur par rapport à celle du verre R7T7. Les tests sont prévus pour une durée plus longue, de façon à pouvoir statuer sur d'éventuels phénomènes de reprise d'altération.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'intérêt certain de ces verres peralumineux pour le conditionnement des PFA, sous réserve de certaines optimisations complémentaires de la formulation, notamment pour diminuer le caractère réfractaire des verres.

La seconde partie de l'étude a consisté en une étude microstructurale et structurale de compositions simplifiées de verres peralumineux dans le système à six oxydes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-TR}_2\text{O}_3$ (TR= Nd ou La). L'influence d'une augmentation du rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ et de la teneur en terre rare de 0 à 10 % molaires a été évaluée à la fois sur l'homogénéité et sur la tendance à la dévitrification des verres après refroidissement à 1°C/min à l'échelle micrométrique (DRX, MEB) et nanométrique (MET). De plus, l'organisation du réseau vitreux a été sondé à l'échelle moléculaire par spectroscopie RMN (expériences de corrélations hétéronucléaires B/Si, Al/Si, B/Al) et absorption optique du néodyme.

Il apparaît tout d'abord que le domaine d'homogénéité des matrices peralumineuses simplifiées après trempe s'étend sur une large gamme de composition, notamment sur un large domaine de teneur en terres rares pour $2,3 \leq [\text{TR}_2\text{O}_3] < 10$ % molaires. A 10 % molaires en Nd_2O_3 , une séparation de phase est observée pour les verres trempés, avec formation d'une phase enrichie en néodyme. En revanche, la substitution du néodyme par le lanthane permet d'obtenir un verre homogène à la coulée à l'échelle nanométrique. Ces différences microstructurales mettent en évidence le fait que le néodyme et le lanthane ne peuvent pas être considérées comme parfaitement équivalentes vis-à-vis du comportement en dévitrification des verres. Après refroidissement lent à 1°C/min , à faible teneur en terre rare ($[\text{TR}_2\text{O}_3] \leq 2,3$ % molaires), la cristallisation d'une phase mullite, riche en aluminium,

apparaît. Notons que dans les verres complexes contenant des teneurs en terres rares équivalentes, aucune phase de type mullite n'a été mise en évidence, indiquant que la complexification de la composition peut engendrer des différences microstructurales. En augmentant la teneur en terre rare et/ou le rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$, la tendance à la cristallisation de cette phase diminue et les verres sont tous homogènes pour $4 \leq [TR_2O_3] \leq 6$ % molaires, indiquant que la terre rare permet de stabiliser l'aluminium au sein du réseau vitreux. Au-delà, en présence de fortes teneurs en terre rare, des phénomènes de séparation de phase entre une phase riche en (B,TR) et une phase enrichie en Si, et de la cristallisation d'une phase de type « $TR_3Si_2BO_{10}$ », non répertoriée jusqu'à présent, sont observés. Par ailleurs, on note la tendance plus marquée de ces verres à la démixtion d'une part lorsque le lanthane est substitué par du néodyme, d'autre part, lors de l'augmentation du rapport $[B_2O_3]/[SiO_2]$. Il est à noter qu'à forte teneur en terre rare, aucune phase de type apatite n'a été mise en évidence dans ce type de verre, contrairement à d'autres observations réalisées sur des verres trempés peralumineux du système $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-TR_2O_3$ et sur des verres peralcalins refroidis à 1°C/min du système $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-ZrO_2-TR_2O_3$. L'ensemble de ces résultats montre que les matrices vitreuses présentent un domaine d'homogénéité plus étendu comparé à celui observé pour des verres peralcalins ($0 \leq [TR_2O_3] \leq 3,56$ % molaires).

Les études structurales menées en parallèle ont permis de mieux appréhender le rôle conjoint de l'aluminium et de la terre rare. Il a été montré que l'aluminium tétraédrique est en priorité compensé par les ions sodium et calcium. Présents dans le réseau en quantité insuffisante pour assurer la totalité de la compensation de charge d'après la définition d'un réseau peralumineux ($R_p = ([Na_2O] + [CaO]) / ([Na_2O] + [CaO] + [Al_2O_3]) < 0,5$), l'aluminium se trouve également en coordinence 5 et 6 en l'absence de terre rare (17 et 4% respectivement). En présence de terres rares dans le réseau, la proportion des entités AlO_4 augmente et la teneur en AlO_5 et AlO_6 diminue (~ 7 et 3 % respectivement). Pour un taux de terres rares inférieur ou égal à 2,3%, le nombre de charges apportées par l'ensemble des cations Na^+ , Ca^{2+} et TR^{3+} est encore insuffisant par rapport à la proportion d' AlO_4 à compenser, le réseau est instable et tend vers la cristallisation de mullite. A partir de 4 % molaires de TR_2O_3 , le nombre de charges globales $Na^+ + Ca^{2+} + TR^{3+}$ par rapport à la teneur en AlO_4 est excédentaire et la terre rare va permettre de transformer une partie des entités BO_3 en BO_4 (jusqu'à 12 % du bore total). Puis le rôle de la terre rare va très vite évoluer, en plus de celui de compensateur, vers celui de modificateur de réseau, en rompant des liaisons et en créant des atomes d'oxygènes non pontants auprès des entités SiO_4 et BO_3 (voire BO_4 et AlO_4 dans une moindre mesure). Ainsi, la terre rare parvient à s'insérer dans le réseau de par les différents rôles de compensateur de charges et de modificateur de réseau qu'elle peut prendre dans le réseau et la stabilité du réseau peralumineux vis-à-vis de l'augmentation de la teneur

en terre rare s'explique vraisemblablement par la variété des sites dans lesquels elle peut s'insérer et le désordre chimique que cela occasionne.

Les études de connectivités Si/B, Si/Al et B/Al réalisées ont mis en évidence la mixité du réseau peralumineux pour un verre contenant 4 % molaires de La_2O_3 . Ces résultats sont très importants car ils montrent que les verres sont homogènes non seulement à l'échelle micrométrique et nanométrique mais également jusqu'à l'échelle moléculaire pour des teneurs en terres rares de l'ordre de celles envisageables pour le conditionnement des PFA. Pour des teneurs en terres rares bien supérieures (10 % molaires TR_2O_3), les études de connectivités réalisées montrent une répartition non équiprobable des espèces bores dans l'environnement du silicium, avec probablement l'existence de motifs réunissant les espèces silicatées et boratées dépolymérisées stabilisés par le lanthane. Ces observations structurales sont à rapprocher des observations microstructurales pour le verre trempé contenant 10 % molaires de Nd_2O_3 qui présente une séparation de phase entre une phase enrichie en Si et une phase enrichie en (B,Nd). On peut alors envisager que les motifs structuraux observés au sein du verre au lanthane constituent les prémices de cette séparation de phase. Lorsque ce type de verre subit un traitement thermique ou un refroidissement plus lent (typiquement $1^\circ\text{C}/\text{min}$), le réseau évolue et se réorganise, menant à une séparation de phase plus prononcée et/ou à une cristallisation de type $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$, en fonction des conditions de traitement thermique.

De l'ensemble de ces résultats, une formulation de verres peralumineux complexe à 22,5 % massiques PFA avec ajout de La_2O_3 dans la fritte de verre (à hauteur de 4 % molaires, soit 16,4 % massiques de TR_2O_3 au total) et présentant un rapport $[\text{B}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ de 0,40 serait pour l'instant un optimum. Ce type de matrice serait en effet caractérisé par une bonne homogénéité, réactivité et viscosité de la fonte, ainsi que par une faible tendance à la dévitrification (absence de phase mullite, zircon ou apatite).

L'étude des verres peralumineux complexes a montré le caractère réfractaire de ces verres, qu'il serait souhaitable d'améliorer en vue d'une élaboration en creuset froid. Une prochaine étude a donc pour objectif d'une part de comprendre les liens entre composition et propriétés physico-chimiques du verre à travers l'étude de la variation de certains éléments (TR_2O_3 , B_2O_3 ...) qui influencent la viscosité du verre et sa réactivité chimique, et d'autre part, d'optimiser la formulation optimum identifiée par ajout d'autres éléments fondants (Li par exemple). Egalement, au vu des résultats surprenants en termes de cristallisation (pas de phase molybdate, présence de cristaux de zircon), il serait très intéressant de mieux comprendre leur rôle structural et microstructural au sein du réseau. D'autre part, les études de comportement à long terme sous eau des matrices peralumineuses étudiées mériteraient d'être approfondies, notamment en poursuivant les tests en cours pour mettre en évidence d'éventuels phénomènes de reprise d'altération, et en réalisant ces tests en eau de bure et non plus en eau pure.

Concernant l'étude des verres peralumineux simplifiés réalisée dans ce manuscrit, les principales interrogations concernent la relation qui peut exister entre les motifs structuraux mis en évidence dans le verre B14La10 enrichi en ^{29}Si et les phénomènes de démixtion et de cristallisation de la phase $\text{TR}_3\text{Si}_2\text{BO}_{10}$. Cet échantillon ne présentait pas de démixtion détectable, bien qu'observée par ailleurs dans le verre refroidi à $1^\circ\text{C}/\text{min}$, aussi serait-il particulièrement intéressant de synthétiser des verres contenant une plus forte teneur en lanthane présentant une séparation de phase beaucoup plus prononcée après trempe. La caractérisation de cette séparation de phase par STEM permettrait d'accéder à la composition précise des différents domaines. En parallèle, les connectivités Si/Al, Si/B et B/Al pourraient être sondées afin de comprendre la structure même de cette séparation de phase à l'échelle moléculaire. Ces éléments pourraient nous permettre de mieux comprendre les relations entre les mécanismes de séparation et de cristallisation au sein de nos verres fortement chargés en terre rare.

Annexe 1:

Méthodes d'élaboration et techniques expérimentales

I. ELABORATION DES VERRES

I.1. Méthode classique

Tous les verres ont été synthétisés à partir des précurseurs poudres :

- SiO_2 (Millisil, pureté $\geq 0,997$),
- H_3BO_3 (pureté $\geq 0,995$)
- Na_2CO_3 (pureté $\geq 0,998$)
- CaO (pureté $\geq 0,995$)
- Al_2O_3 (pureté 1)
- Nd_2O_3 ou La_2O_3 (Alfa Aesar, pureté $\geq 0,999$)

Les poudres Nd_2O_3 et La_2O_3 ont été calcinées à 1000°C pendant 1h afin d'éliminer toute trace d'eau éventuelle (les oxydes de terres rares étant très hygroscopiques). Pour chaque oxyde, les masses nécessaires à la réalisation de 150 g de verre ont été mélangées et le mélange vitrifiable a été élaboré en four à moufle dans un creuset platine rhodié (Pt/Rh) selon le protocole suivant (Figure 139) :

- Un palier de décarbonatation à 500°C est d'abord appliqué pendant une durée de 3h.
- Le mélange est ensuite porté à une température de 1350°C via une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour être affiné pendant 3h. La température est ensuite portée à 1400°C pendant 15 min pour diminuer la viscosité de la fonte.
- Le mélange vitrifiable est ensuite coulé rapidement sur une plaque métallique en inox (vitesse estimée à $10^3^\circ\text{C}/\text{min}$ [1]), ce qui constitue la première trempe (Figure 140). Cette étape vise à figer l'état liquide de la fonte.
- Le verre est récupéré, concassé et broyé dans un broyeur planétaire avec bols en agate (rotation pendant 20 min à 150 tours/min) puis réintroduit dans le four chaud dans le même creuset en platine rhodié. Cette étape de broyage vise à s'assurer une homogénéisation de la fonte, étant donné l'absence d'agitation lors de l'élaboration en four à moufle.

- Le verre est alors affiné à nouveau pendant 2h à 1350°C puis coulé sur plaque à cette température, ce qui constitue la deuxième trempe.
- Les verres ne contenant pas de terres rares (B14TR0 et B20TR0) ont été coulés sur plaque et écrasés par un marteau en laiton pour augmenter la vitesse de trempe et éviter d'éventuels phénomènes de cristallisation. Il est à noter qu'étant donné la quantité de matière importante à tremper (150 g), un gradient de vitesse de trempe est très probable au sein de l'échantillon final.
- Pour chaque échantillon, 50g de verre est récupéré et reportée à 1350°C pendant une demi-heure avant d'être refroidi à 1°C/min pour simuler un refroidissement à cœur de conteneur. Pour les refroidissements en température réalisés sur 10 g d'échantillon, des creusets en platine-or (Pt-Au) de section carré 2,5×2,5 cm ont été utilisés.

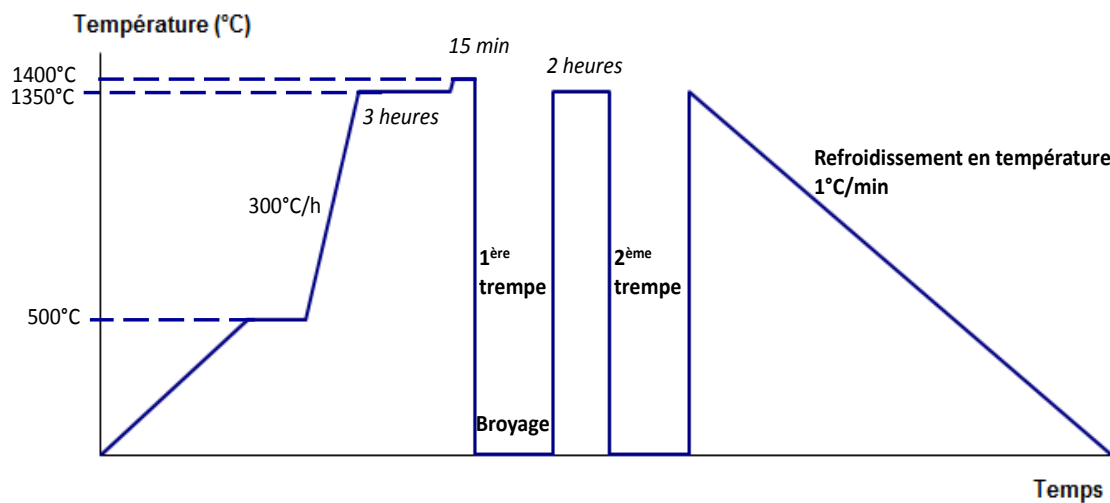


Figure 139. Scénario thermique général utilisé pour l'élaboration des différentes séries de verres simplifiés.

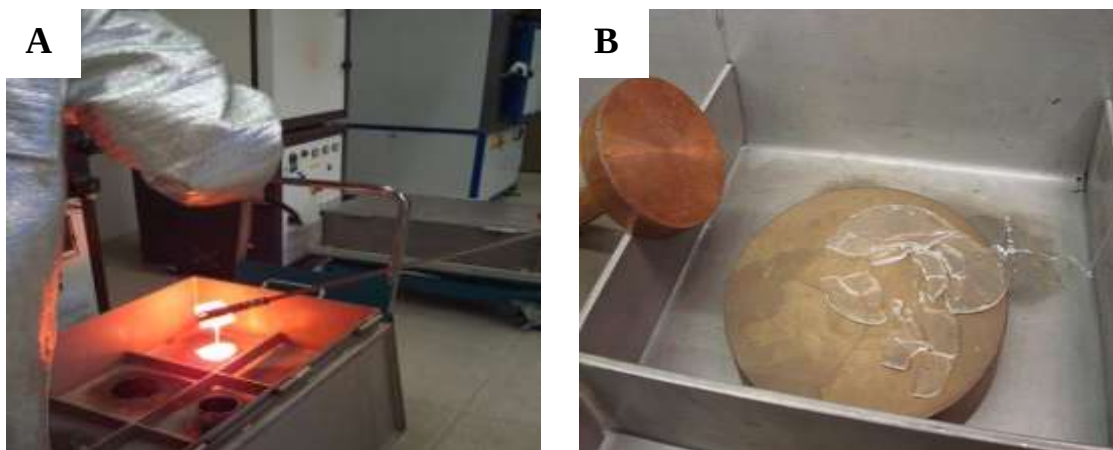


Figure 140. (A) Photo d'une trempe par coulée sur plaque d'un échantillon de 150 g de verre et (B) Photo de l'échantillon B20TR0 (150 g) après trempe sur plaque à l'aide marteau en laiton (trempe par marteau pilon).

I.2. Elaboration des verres enrichis en ^{29}Si

Afin d'étudier les corrélations $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ et $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$, il a été nécessaire de synthétiser des échantillons enrichis en ^{29}Si . Pour chacun des échantillons, les mêmes oxydes que lors d'une élaboration classique ont été utilisés, en remplaçant la silice par de la silice enrichie en ^{29}Si . Le mélange d'oxyde a été pesé de façon à obtenir 300 mg de verre final, puis placé dans un creuset en platine. Le mélange vitrifiable a ensuite subi le même protocole d'élaboration que décrit précédemment, cependant, étant donné la très faible quantité de matière utilisée et la viscosité élevée des verres, les deux trempes n'ont pas pu être réalisées par coulée sur plaque, mais par sortie à chaud.

I.3. Méthode d'élaboration en four Saint-Gobain

Le four Saint Gobain est un procédé permettant d'élaborer une quantité plus importante de verre (de l'ordre de 600g) et d'assurer une agitation continue de la fonte lors de l'élaboration, ce qui évite la sédimentation des platinoïdes au fond du creuset, et permet de réaliser l'élaboration des verres à une température légèrement plus basse de 1300°C .

Le mélange d'oxyde est incorporé en trois fois pendant la montée en température du creuset qui est chauffé par induction jusqu'à 1300°C , température à laquelle la fonte est élaborée pendant 3h puis coulée sur une plaque en inox par basculement du creuset (Figure 141).



Figure 141. Photo d'une coulée sur plaque à 1300°C après élaboration en four Saint Gobain par basculement du creuset.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES MICROSTRUCTURALES

II.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Pour les différents échantillons de verres trempés, les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f ont été déterminée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) au CEMHTI-CNRS d'Orléans sur un appareil Multi HTC Setaram équipé d'un capteur Drop. Le principe de cette technique repose sur la mesure de la différence des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence, le creuset en platine ici. Les conditions d'acquisition employées sont récapitulées dans le Tableau 62.

Atmosphère	Argon
Type de creuset	Platine (Pt)
Masse d'échantillon	255 mg
Référence	creuset vide
Vitesse de chauffe	10°C/min

Tableau 62. Conditions d'acquisition employées pour réaliser les mesures de DSC.

II.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée au moyen d'un diffractomètre Philips X'pert PRO PANalytical pourvu d'une anticathode au cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}=0,15406$ nm. L'échantillon analysé est préalablement broyé à une granulométrie inférieure à 63 μm , de manière à limiter les risques d'orientation préférentielle des cristaux. Les conditions d'analyse consistent en un balayage de 10 à 90° avec un pas de 0,035°.

L'identification des phases cristallines est réalisée par comparaison des diffractogrammes avec les bases de données cristallographiques de l'International Center of Diffraction Data (fiche JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

II.3. Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

Le microscope électronique utilisé est un microscope Philips XL30 équipé d'un filament de tungstène soumis à une tension accélératrice de 15 kV. L'analyse MEB nécessite de réaliser une section polie des échantillons. Ceux-ci sont mis en résine et à polis (polisseuse Struers) jusqu'à une finesse de 1 μm avec une suspension diamantée. Enfin, les échantillons sont métallisés, c'est-à-dire qu'une fine couche conductrice de carbone est déposée à la surface de chaque échantillon.

L'imagerie MEB a été réalisée essentiellement au moyen des électrons rétrodiffusés (mode BSE, Back Scattered Electrons), plus sensibles au contraste chimique au sein du matériau que les électrons secondaires (utilisés pour renseigner sur la topologie de la surface de l'échantillon). Les régions riches en éléments lourds, tels les terres rares, apparaissent alors avec un contraste plus clair par rapport aux autres régions. La limite de taille de détection pour le MEB est de l'ordre de 2-3 μm .

Par ailleurs, la composition qualitative des échantillons a été déterminée par l'analyse des rayons X (EDX) émis sous l'impact du bombardement électronique du MEB. L'analyse du rayonnement émis par le matériau est réalisée par un détecteur au silicium dopé au lithium et le système de quantification associé est le logiciel IMIX. Il est important de noter que l'analyse EDX ne permet pas de détecter la présence d'éléments légers tels que le bore.

II.4. Microsonde électronique

L'analyse quantitative de la composition chimique a été réalisée par microsonde (EMPA) de type CAMECA SX100 (12 kV, 10 nA) au Service de Recherches en Métallurgie Physique (SRMP) au centre CEA de Saclay. Les échantillons analysés sont préalablement enrobés dans

de la résine et métallisés au carbone comme pour l'analyse au MEB. Les composés standards utilisés pour le dosage des éléments sont :

- B : BN (nitrure de bore)
- Na-Si : NaAlSi₃O₈
- Ca : CaSiO₃ (wollastonite)
- Nd : NdF₃ (trifluorure de néodyme)
- L'oxygène est dosé par différence

Tous les éléments chimiques présents dans nos verres ont ainsi pu être dosés.

La détermination de la composition du verre (ou de la matrice vitreuse englobante) résulte de la moyenne d'une trentaine de mesures réalisées en mode de sonde « défocalisée », permettant de doser le sodium. Les analyses des cristaux présents au sein de certains échantillons ont été effectuées en sonde « fixe », dont la poire de sonde est de l'ordre de 1 à 2 µm. Ce mode d'analyse est trop énergétique pour pouvoir doser de façon précise le sodium, qui migre sous le faisceau, ce qui conduit donc à une sous-estimation de sa concentration. Le seuil de détection et l'incertitude de mesure sont de l'ordre de 0,1 % massiques pour les éléments étudiés.

II.5. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Les analyses de microscopie en transmission ont été effectuées au CEMHTI-CNRS d'Orléans sur un appareil Philips CM20 équipé d'un analyseur EDS Oxford et également à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) à l'aide d'un microscope JEOL 200 CX équipé d'une caméra CCD (Photonic Science) de résolution 4008×2670 pixels de 9 µm de large. La tension d'accélération est de 200 kV dans les deux cas.

Pour chaque analyse, les échantillons sont broyés finement dans de l'éthanol puis une gouttelette contenant des grains de verre en suspension est prélevée et déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone.

L'évolution de l'aspect de l'échantillon sous le faisceau, notamment dû à la migration du sodium, limite le temps d'analyse à environ 30 s pour chaque échantillon. Dans les échantillons analysés, la présence éventuelle de phase cristalline a été détectée par analyse SAD (Selected Area Diffraction). Etant donné le diamètre de la sonde de l'ordre d'une trentaine de nanomètre, il est très difficile de déterminer la composition des zones séparées de la matrice vitreuse par analyse EDXS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) lorsque ces zones présentent des tailles de domaine inférieures à 50 nm.

II.5.a. Scanning Transmission Electronic Microscopy (STEM)

Les analyses ont été effectuées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) de Marseille grâce à un microscope de type FEI Tecnai G2 équipé d'un filament en LaB₆ et d'un détecteur X-Max Oxford Silicon Drift. Le

diamètre de la sonde est de l'ordre de 2-3 nm et la tension d'accélération du faisceau est de 200 kV. Cet équipement permet de focaliser le faisceau d'électron sur une zone bien précise de l'échantillon et la détermination de la composition de chaque phase est possible, dès lors que les tailles de domaine sont supérieures à 10 nm. Les échantillons sont préparés à l'aide de la technique d'amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB, Focalised Ion Beam). Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par des ions gallium, et l'épaisseur de la lame mince obtenue est d'environ 100 nm. L'échantillon est ensuite déposé sur une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone.

II.5.b. Energy Filtered Transmission Electronic Microscopy (EFTEM)

Les analyses EFTEM (Energy Filtered Transmission Electronic Microscopy) ont été réalisées sur un appareil de type JEOL 2010F équipé d'un filtre en imagerie GIF (Gatan Imaging Filter). Cette technique est basée sur la perte d'énergie des électrons à la traversée de l'échantillon, due à la diffusion inélastique du faisceau d'électrons et caractéristique de chaque élément. En ne collectant que les électrons présentant une perte d'énergie caractéristique de l'ionisation du bore, il est possible de réaliser une cartographie filtrée au seuil K du bore (188 eV) d'une zone de l'échantillon, permettant de mettre en évidence les zones enrichies en cet élément.

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES STRUCTURALES

III.1. La Résonance Magnétique Nucléaire

III.1.a. Principe

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de caractériser la structure d'un matériau solide. Cette technique permet de sonder l'environnement local de noyaux grâce à l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs magnétiques ressentis localement dans l'échantillon.

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire repose sur l'existence, pour les noyaux de spins I non nuls, seuls observables en RMN, d'un moment magnétique nucléaire μ colinéaire au moment cinétique de spin I défini selon la relation :

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

Où γ est le rapport gyromagnétique, constante propre à chaque noyau, et h la constante de Planck.

Une expérience RMN consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique statique. Chacun des noyaux ayant un spin non nul est alors soumis à l'interaction Zeeman, résultant

du couplage entre le champ statique externe B_0 et le moment magnétique nucléaire associé au spin I . L'interaction produit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spins en $(2I+1)$, espacés par la fréquence de Larmor ν_0 , avec $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ qui correspond à la fréquence de résonance du noyau considéré (de rapport gyromagnétique γ).

La fréquence de résonance d'un noyau ne dépend à première vue que du champ magnétique B_0 et du rapport gyromagnétique du noyau considéré. Tous les noyaux d'un échantillon présentant le même rapport γ devraient donc résonner à la même fréquence. Cependant, les noyaux ne sont pas isolés, et les interactions qui peuvent exister avec leur environnement créent des fluctuations locales qui modifient le champ ressenti localement par les noyaux. La fréquence de résonance dépend donc également de l'environnement des noyaux considérés, et elle est donnée par rapport à une référence.

Le Tableau 63 ci-dessous présente les caractéristiques des différents noyaux considérés dans cette étude ainsi que la référence utilisée pour chacun d'entre eux.

Noyau	Spin	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique γ ($10^7 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Référence
^{29}Si	1/2	4,7	-5,3188	TMS
^{11}B	3/2	80,2	8,5843	B_2O_3 en solution liquide 1M
^{27}Al	5/2	100	6,976	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1M

Tableau 63. Caractéristiques des différents noyaux étudiés par RMN au cours de ce travail.

III.1.b. Les différentes interactions en RMN du solide

Les différentes interactions entre les noyaux et leur environnement local se répartissent en quatre types, qui sont l'interaction de déplacement chimique, l'interaction dipolaire, l'interaction scalaire et l'interaction quadripolaire.

✓ Interaction de déplacement chimique

L'interaction de déplacement chimique provient d'un écrantage du champ principal vis-à-vis du noyau observé. Elle traduit l'environnement électronique et chimique du noyau observé et nous informe sur sa coordinence et la nature de ses premiers voisins. Les échantillons étudiés en RMN du solide se présentant sous forme de poudre, la somme des contributions

associées aux différentes orientations des cristallites induit un élargissement des spectres et une forme de raie caractéristique de cette anisotropie.

✓ *Interaction dipolaire*

L'interaction dipolaire est liée à l'interaction magnétique à travers l'espace entre spins nucléaires voisins. Cette interaction dépend directement de la proximité spatiale entre noyaux et est proportionnelle à la distance internucléaire (r^{-3}). Par contre elle est indépendante du champ B_0 .

Dans la matière condensée, cette interaction est la principale source d'élargissement des raies.

✓ *Interaction scalaire indirecte*

Ce couplage provient de l'interaction magnétique entre spins voisins par l'intermédiaire des électrons de liaison et est donc caractéristique de l'existence d'une liaison chimique entre deux noyaux. Cette interaction est en général beaucoup plus faible que les autres interactions, de l'ordre de quelques Hz, ce qui la rend difficilement détectable en RMN du solide. Néanmoins, elle est particulièrement sensible à certains paramètres géométriques, comme les angles de liaisons par exemple.

✓ *Interaction quadripolaire*

Cette interaction ne concerne que les noyaux de spin $I > 1/2$, possédant un moment quadripolaire électrique, qui peut interagir avec le gradient de champ électrique résultant d'une distribution de charges non sphérique autour du noyau considéré. Cette interaction nous renseigne sur la géométrie du site dans lequel est situé le noyau observé. Elle est caractérisée par les paramètres C_Q , constante de couplage quadripolaire, et η_Q , paramètre d'asymétrie traduisant l'écart à la symétrie cylindrique.

L'interaction quadripolaire induit un déplacement des $(2I+1)$ niveaux d'énergie Zeeman, qui va donner lieu à plusieurs résonances de fréquences différentes du signal RMN : la transition centrale $\langle +1/2 ; -1/2 \rangle$ et les transitions satellites ou externes. Seules les transitions satellites sont affectées par l'interaction quadripolaire au premier ordre, la transition centrale n'étant quant à elle pas modifiée. En revanche, l'effet de second ordre de cette interaction affecte toutes les transitions. L'effet de cette interaction diminue avec la force du champ B_0 .

Ainsi, le spectre d'une poudre, pour un noyau quadripolaire (par exemple, ^{11}B , ou ^{27}Al dans cette étude) se présente sous la forme d'une raie centrale, de forme caractéristique de l'interaction quadripolaire de second ordre, et avec un déplacement chimique prenant en compte à la fois l'interaction de déplacement chimique et celle de l'interaction quadripolaire :

$$\delta = \delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{quad}}.$$

Il est important de remarquer que pour les spins quadripolaires, le comportement du système de spin lors d'une impulsion va fortement dépendre de la valeur de la fréquence de l'impulsion sinusoïdale (ω_1) par rapport au terme de premier ordre de l'interaction

quadripolaire ($\omega_Q R_{2,0}$). La Figure 142 représente l'intensité de la transition centrale dans le cas d'un spin 3/2 pour différentes valeurs du couplage quadripolaire [2]. Les transitions externes ont un comportement proche de celui de la transition centrale avec des amplitudes et des fréquences différentes.

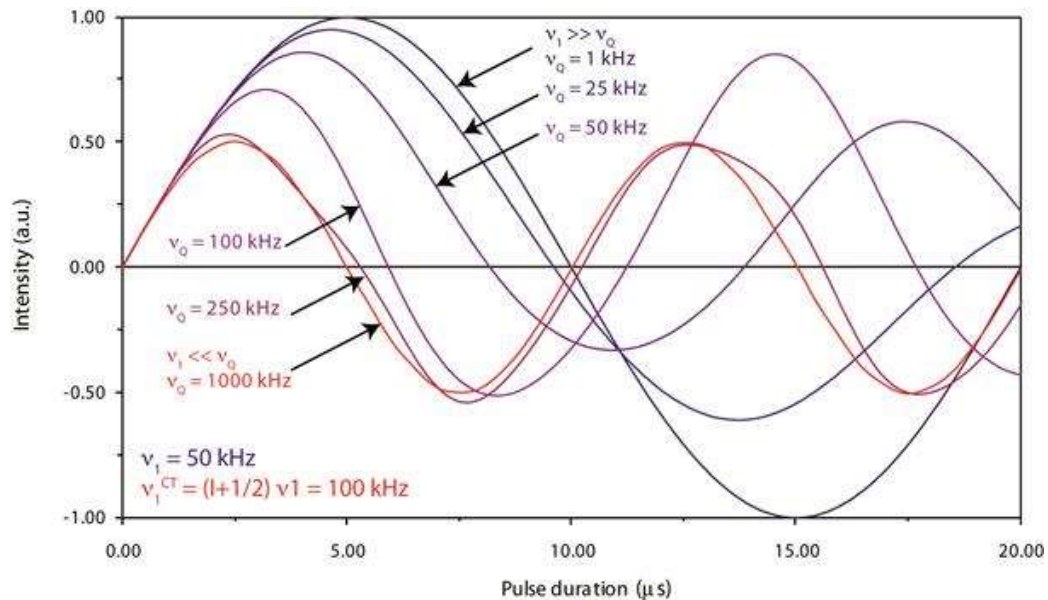


Figure 142. Intensité de la transition centrale dans le cas d'un noyau de spin 3/2 en fonction de la longueur d'impulsion pour différentes valeurs de couplage quadripolaire. $\omega_1 = 50 \text{ kHz}$.

D'après cette figure,

- Lorsque $\omega_1 \gg \omega_Q R_{2,0}$, l'interaction quadripolaire est négligeable et on se retrouve dans un cas simple, similaire à celui d'un spin 1/2. On parle d'irradiation non sélective car toutes les transitions sont excitées de la même manière et évoluent de façon sinusoïdale à une fréquence ω_1 , appelée fréquence de nutation. L'impulsion qui maximise l'intensité du signal dans ces conditions est parfois appelée « impulsion $\pi/2$ liquide » car elle correspond au cas des liquides, où le couplage quadripolaire statique est nul.
- Lorsque $\omega_1 \ll \omega_Q R_{2,0}$, la transition centrale est considérée comme isolée des autres niveaux. On parle cette fois d'irradiation sélective car seule la transition centrale est excitée. Elle évolue de façon sinusoïdale avec une fréquence de nutation $I(I+1/2)\omega_1$. L'impulsion qui maximise l'intensité du signal dans ces conditions est appelée « impulsion $\pi/2$ solide » et est définie par l'expression : $\pi/2_{(\text{solide})} = 1/(I+1/2) (\pi/2)_{\text{liquide}}$. Dans ces conditions, on peut réaliser des échos de Hahn : $\pi/2 - \tau - \pi$ – acquisition.

III.1.c. RMN MAS

✓ *Principe*

En condition statique, contrairement aux liquides, pour lesquels le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenniser la partie anisotrope des interactions internes, dans les solides, les spectres de poudre sont élargis par l'ensemble des interactions anisotropes de déplacement chimique, dipolaire, quadripolaire, et scalaire indirecte, on parle d'élargissement homogène. A cela s'ajoute un élargissement dit inhomogène résultant de la superposition des contributions liées aux différentes orientations existant dans un matériau polycristallin. Le spectre final apparaît donc très mal résolu et ne permet pas de déterminer les différents paramètres RMN.

La technique dite de RMN MAS (Magic Angle Spinning) s'est révélée particulièrement performante pour améliorer la résolution spectrale dans les solides, et consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un angle $\theta=54,74^\circ$ (dit angle magique), ce qui permet d'éliminer les contributions anisotropes de premier ordre. Expérimentalement, l'échantillon est placé dans un rotor en zircone tournant dans un stator, sur des paliers à gaz à différentes vitesses de rotation pouvant aujourd'hui atteindre plusieurs dizaines de kHz.

Les spectres RMN MAS obtenus sont constitués d'une ou plusieurs raies décrites par leur position (déplacement chimique en ppm), leur largeur (en Hz) et leur forme, qui sont autant de caractéristiques de l'environnement local du noyau observé.

Pour les noyaux quadripolaires, les vitesses de rotation MAS accessibles ne permettent pas de moyenniser complètement l'interaction quadripolaire de premier ordre. Le signal des transitions satellites éclate en formant un peigne de bandes de rotation, régulièrement espacées de la vitesse de rotation. D'autre part, la technique MAS ne permet pas de moyenniser complètement l'interaction quadripolaire de second ordre, la raie centrale associée à la transition $<+1/2 ; -1/2>$ présente donc une forme caractéristique de l'existence de cette interaction, avec un déplacement chimique décalé par rapport à la valeur isotrope ($\delta=\delta_{\text{iso}} +\delta_{\text{quad}}$).

✓ *Acquisition des spectres RMN*

Les analyses RMN ont toutes été effectuées au CEMHTI-CNRS d'Orléans (Laboratoire Conditions Extrêmes des Matériaux à Haute Température et Irradiation).

Les spectres RMN MAS ont été acquis pour les noyaux ^{29}Si , ^{27}Al et ^{11}B et la séquence impulsionnelle utilisée pour l'acquisition des spectres MAS est présentée ci-dessous (Figure 143).

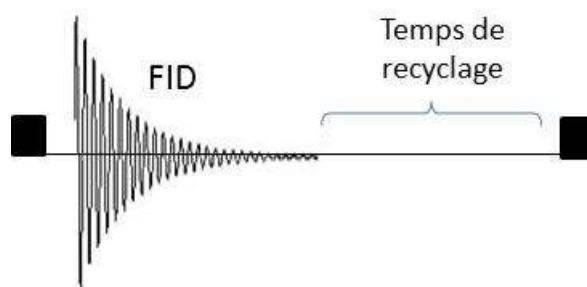


Figure 143. Séquence impulsionnelle utilisée pour l'acquisition des spectres RMN MAS. FID : Free Induction Decay, signal RMN.

- Les spectres RMN ^{29}Si ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance de 9,4 T. La vitesse du rotor a été fixée à 10 kHz avec un temps de recyclage de 900 s afin de s'assurer de la relaxation complète de l'aimantation avant de répéter la séquence. Un exemple de spectre RMN ^{29}Si MAS est présenté ci-dessous (Figure 144).

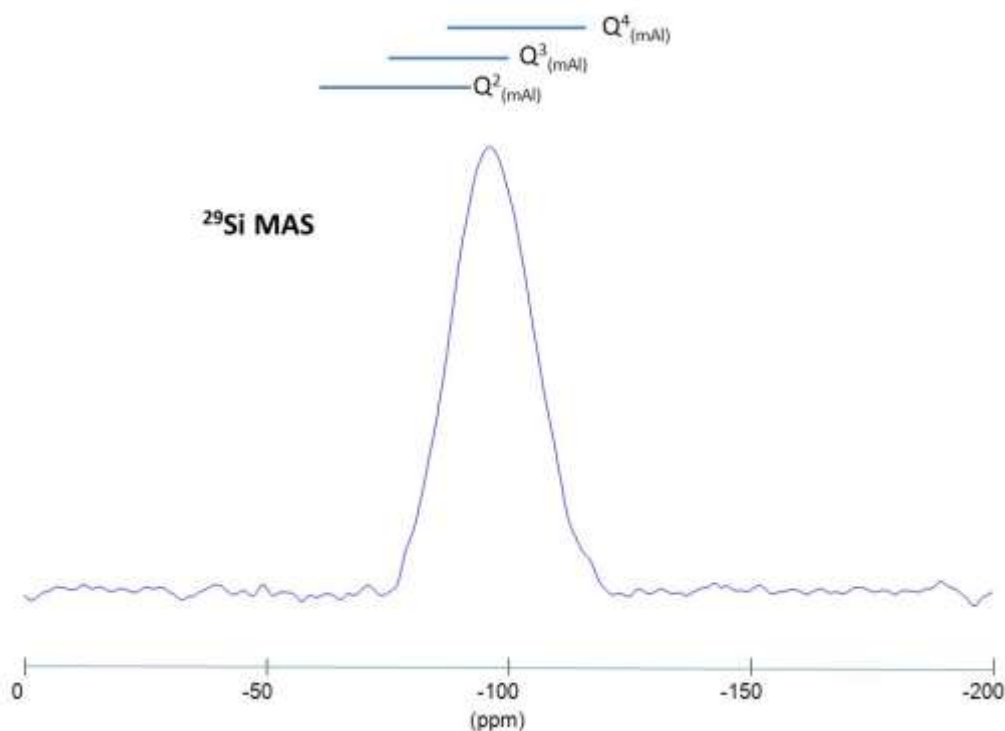


Figure 144. Spectre ^{29}Si MAS du verre B20La4 CP. Les gammes de déplacements chimiques correspondant aux unités $Q^n_{m(\text{Al})}$ ($2 < n < 4$) sont représentées en haut des spectres.

Le signal RMN ^{29}Si résulte des différentes contributions associées aux seconds voisins du silicium et permet d'obtenir des informations sur la connectivité du réseau. Le déplacement chimique du silicium ^{29}Si , dont la gamme s'étend de -75 à -120 ppm renseigne sur le nombre d'atomes d'oxygènes pontants et non pontants présents dans la première sphère de coordination du silicium (désigné par la terminologie $\text{SiO}_4 Q^n$), mais également sur la

nature de ses seconds voisins. La largeur du signal est quant à elle représentative de la distribution de sites au sein du réseau.

- Le bore est un noyau de spin 3/2, qui subit donc une interaction quadripolaire. Les spectres RMN ^{11}B ont été acquis d'une part à champ faible (7T) pour certains échantillons, afin de déterminer les paramètres RMN liés à l'interaction quadripolaire, et d'autre part à champ fort (19,9 T) pour tous les échantillons afin de minimiser l'interaction quadripolaire et distinguer les contributions associées aux différentes coordinences du bore (unités BO_3 et BO_4).

Les spectres acquis à un champ $B_0=7$ T ont été réalisés à partir d'une séquence d'écho de Hahn, afin de s'affranchir du signal de sonde. Pour cela, on s'est placé en conditions d'irradiation sélective (cf Figure 142). La vitesse de rotation est de 12 kHz pour un temps de recyclage de 5 s.

Un exemple de spectre ^{11}B MAS est représenté Figure 145 et montre les deux contributions superposées attribuées aux raies des transitions centrales $<+1/2 ; -1/2>$ des espèces BO_3 et BO_4 . Le spectre global est également pourvu de bande de rotation ($n=1$; $n=-1$), dues à la transition centrale de ces mêmes sites, la vitesse de rotation n'étant pas suffisante pour moyenniser l'interaction quadripolaire de premier ordre à ce champ. La forme différente des signaux RMN des unités BO_3 et BO_4 provient du fait que la distribution de charges électriques au niveau du tétraèdre BO_4 est symétrique, entraînant un très faible couplage quadripolaire et un signal fin et qu'à l'inverse, le signal des entités BO_3 , présente une distribution de charges non symétrique et donc un couplage quadripolaire plus fort.

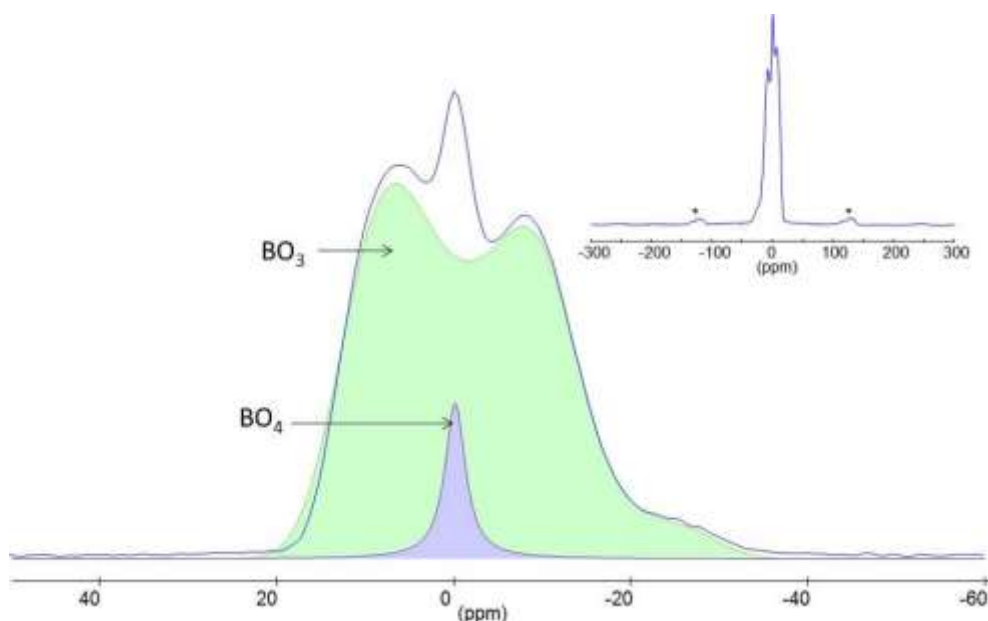


Figure 145. Spectre ^{11}B MAS ($B_0=7$ T, $\nu_r=12$ kHz) global et représentant uniquement la transition centrale $\langle +1/2 ; -1/2 \rangle$. Les contributions des entités BO_3 et BO_4 sont indiquées. * : bandes de rotation dues à la transition centrale.

Les spectres ^{11}B MAS enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance de 18,8 T ont été acquis selon la séquence impulsionnelle présentée Figure 143, à une vitesse de rotation de 22 kHz et un temps de recyclage de 3 s après une simple impulsion ($\pi/12$). Un exemple de spectre ^{11}B MAS enregistré dans ces conditions est présenté Figure 146, qui présente les deux massifs correspondants aux entités BO_3 et BO_4 aux déplacements chimiques bien distincts et à la largeur de raie plus fine que pour l'acquisition du signal bore à champ plus faible, grâce à la minimisation de l'interaction quadripolaire à haut champ. Le signal des entités BO_3 se situe dans une gamme de déplacement chimique de 12 à 20 ppm, tandis que celui des entités BO_4 se situe plutôt aux alentours de 0-2 ppm.

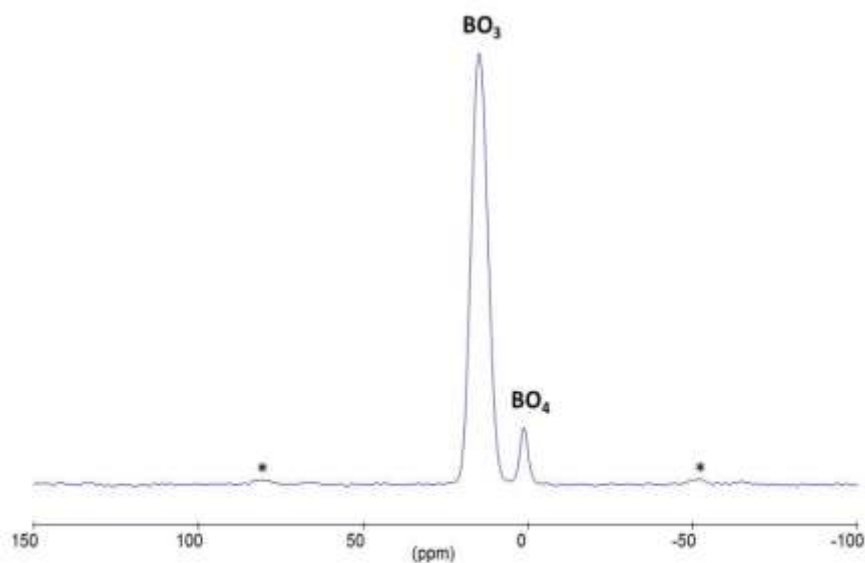


Figure 146. Spectre ^{11}B MAS ($B_0=18,8$ T, $\nu_r=22$ kHz). * : bandes de rotation de la transition satellite.

- Les spectres ^{27}Al MAS ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance à haut champ (17,6 T), toujours afin de minimiser l'effet de l'interaction quadripolaire, après une impulsion de $(\pi/12)$ assurant l'excitation quantitative de la transition centrale. La vitesse de rotation est de 30kHz pour un temps de recyclage de 0,5 s et le champ rf a été fixé à 80 kHz.

Un exemple de spectre est présenté, qui met en évidence un peigne de bandes de rotation espacées de la vitesse de rotation, s'étalant sur plus de 2000 kHz, et la transition centrale $\langle +1/2 ; -1/2 \rangle$ qui présente des massifs distincts attribués aux différentes coordinences de l'aluminium. L'allure large et asymétrique des spectres est caractéristique de l'existence d'une distribution à la fois de déplacement chimique isotrope et d'interaction quadripolaire pour des matériaux amorphes.

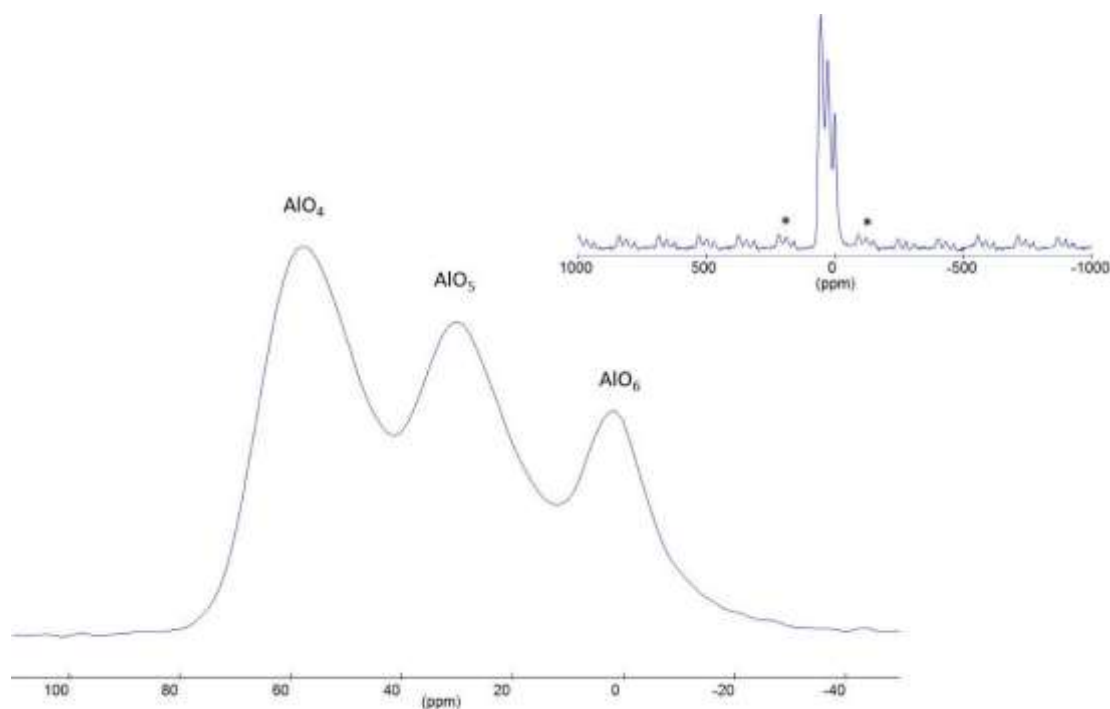


Figure 147. Spectres ^{27}Al MAS du verre BAlLa ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=33$ kHz).

III.1.d. RMN MQMAS

✓ Principe

Lorsque l'on travaille avec des noyaux quadripolaires, nous avons vu qu'un élargissement du signal était observé dû à l'interaction quadripolaire du second ordre et qu'il est possible de diminuer l'effet de cette interaction en se plaçant à haut champ.

Une autre démarche consiste à utiliser l'expérience de corrélation multi-quanta proposée par Frydman et Harwood [3] qui permet de corréler un spectre isotrope dans lequel on s'est affranchi de l'élargissement quadripolaire avec le spectre classique 1D MAS, pour lequel l'interaction quadripolaire n'a pas été supprimée. Cette technique repose sur une séquence multi-impulsionnelle combinée à la rotation à l'angle magique qui corrèle les évolutions sur les cohérences simple et multi quanta. L'annulation du terme anisotrope de l'interaction quadripolaire du second ordre est obtenue en corrélant les évolutions sur les cohérences +3 et -1. La séquence d'impulsion initialement décrite pour exciter et reconverter les cohérences triple quanta du système de spins est présentée Figure 148.

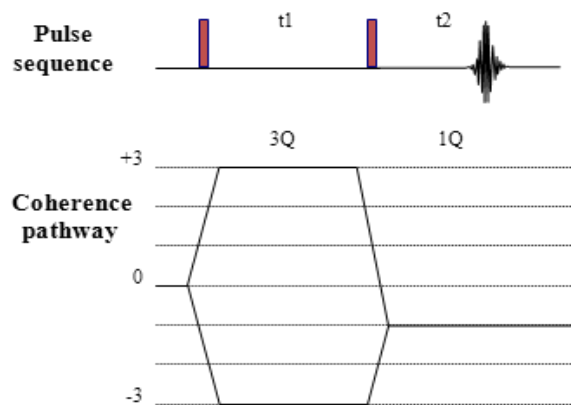


Figure 148. Représentation schématique d'une expérience 3QMAS (haut) et du chemin de cohérences correspondant (bas) [3].

Une première impulsion (p1) permet d'exciter les cohérences trois-quanta que l'on laisse ensuite évoluer pendant un temps t_1 , puis une seconde impulsion (p2) permet de les transférer sur les cohérences un-quanta détectées pendant le temps t_2 . La durée des impulsions est déterminante pour le transfert de cohérences, elle est donc optimisée à chaque expérience. Un cyclage de phase permet de sélectionner les chemins de cohérence ± 3 (écho et anti-écho) et un traitement mathématique conduit à un spectre bidimensionnel corrélant les cohérences 3-quanta et 1-quanta. Cette technique conduit à une carte en 2 dimensions : une dimension isotrope, et une dimension MAS. La dimension isotrope étant beaucoup mieux résolue, cette carte 2D permet de beaucoup mieux séparer les différentes contributions, souvent recouvrantes sur un spectre 1D et d'avoir une mesure précise du déplacement chimique isotrope, de la constante de couplage quadripolaire C_Q et des distributions éventuelles.

✓ Spectres ^{27}Al MQMAS

Les spectres ^{27}Al MQMAS de notre étude ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Avance 17,6 T en utilisant une sonde Bruker 2,5 mm et une vitesse de rotation de 33 kHz. Une séquence d'écho shifté [4] a été utilisée, qui implique une troisième impulsion (écho d'acquisition) par rapport au cas simple décrit ci-dessus. Les durées d'impulsion ont été fixées après optimisation à $p_1 = 5,25 \mu\text{s}$, $p_2 = 1,5 \mu\text{s}$ pour un champ rf de 150 kHz et un temps de recyclage de 1 s. L'écho est acquis en condition d'irradiation sélective.

La Figure 149 présente un exemple de spectre ^{27}Al MQMAS obtenu dans cette étude ainsi que le spectre MAS associé.

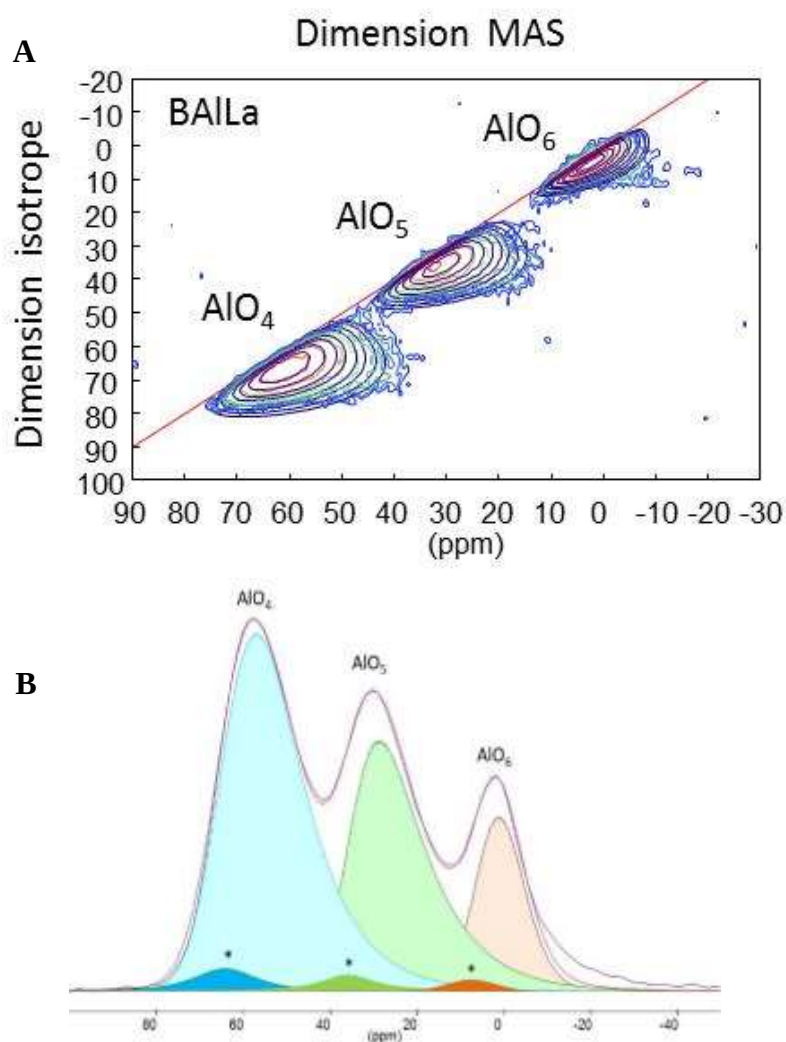


Figure 149. (A) Spectre ^{27}Al MQMAS du verre BAlLa de cette étude ($B_0=17,6\text{ T}$, $\nu_r=33\text{ kHz}$) expérimental (en couleur) et simulé (tracé noir) et (B) Spectre MAS correspondant présentant la déconvolution des différentes contributions à partir de la simulation du spectre ^{27}Al MQMAS. * : bandes de rotation $n=0$ de chaque contribution.

Sur le spectre ^{27}Al MQMAS, on distingue clairement la contribution principale due aux entités AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 présentant une distribution de déplacement chimique le long de la diagonale, et d'interaction quadripolaire (dans le sens perpendiculaire à la diagonale) (Figure 149 A). Il est important de noter que cette technique n'est pas quantitative car l'efficacité du transfert sur les cohérences 3-quanta dépend de l'intensité du couplage quadripolaire. Le transfert ne sera donc pas homogène pour des composés à plusieurs sites surtout dans des milieux désordonnés comme dans notre cas: certaines contributions peuvent ainsi être sous-estimées, en particulier celle ayant les constantes de couplages les plus fortes. La simulation des spectres nous donne accès avec précision aux valeurs de constantes de couplage quadripolaire C_Q et de déplacement chimique des différents sites, ainsi qu'à leur distribution. Les différentes contributions sont simulées en utilisant le modèle « Czsimplé » du logiciel

dmfit [5], qui introduit une distribution de gradient de champ électrique [6,7]. Les paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q , ΔCS) servent ensuite de valeurs initiales pour la simulation des signaux AlO_4 , AlO_5 et AlO_6 sur le spectre MAS correspondant. La proportion des différents sites est corrigée de la contribution liée aux bandes de rotation $n=0$ des transitions externes et de cette manière, on peut proposer une description quantitative des différentes contributions des espèces aluminates (Figure 149 B).

✓ Spectres ^{11}B MQMAS

Les spectres ^{11}B MQMAS ont eux aussi été acquis sur un spectromètre Bruker 17,6 T avec une sonde Bruker 2,5 mm et une vitesse de rotation de 33 kHz. Le même type de séquence a été utilisée avec $p1 = 3 \mu s$, $p2 = 1 \mu s$ pour un champ rf de 130 kHz. Un exemple de spectre ^{11}B MQMAS enregistré pour cette étude est présenté Figure 150, pour lequel on distingue clairement la contribution des espèces BO_3 et BO_4 .

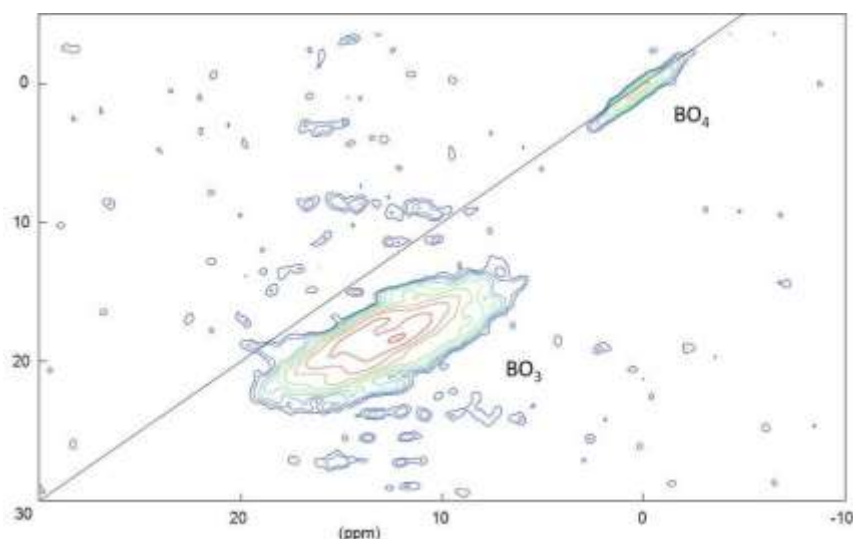


Figure 150. Spectre RMN ^{11}B MQMAS du verre B14La4 CP ($B_0=17,6$ T, $\nu_r=33$ kHz).

Le spectre est composé d'une large contribution correspondant aux entités BO_3 , ainsi que d'une contribution plus faible attribuée aux entités BO_4 . La largeur du signal des entités BO_3 le long de la diagonale révèle une distribution de déplacement chimique, tandis que l'ensemble du signal semble présenter une même constante quadripolaire. La forme du signal des entités BO_4 montre quant à elle une légère distribution de déplacement chimique et une constante de couplage quadripolaire quasi-nulle. Le signal des BO_4 a été simulé par une forme gaussio-lorentzienne alors que la simulation de la composante BO_3 a été réalisée en utilisant le modèle "amorphous" du programme dmfit [5], qui introduit une distribution gaussienne de déplacement chimique avec une constante de couplage quadripolaire. Les paramètres RMN (δ_{iso} , C_Q , η , ΔCS) servent ensuite de valeurs initiales pour la simulation des

différentes entités bore et la proportion des différents sites est corrigée de la contribution liée aux bandes de rotation $n=0$ des transitions externes.

III.1.e. Les expériences de corrélation Multi Quanta (HMQC/DHMQC)

Alors que la RMN MAS et MQ-MAS nous renseigne sur l'ordre à courte distance dans les verres en apportant des informations sur la coordination et l'environnement local du noyau étudié, il apparaît également important de s'intéresser à la façon dont les différentes entités s'agencent entre elles pour former un ordre dit à moyenne distance (d'une dizaine d'Å environ) afin d'identifier d'éventuelles connections préférentielles dans le réseau vitreux.

Dans cette optique, les expériences HMQC (Heteronuclear Multi Quanta Correlation) [8] et DHMQC (Dipolar Heteronuclear Multi Quanta Correlation) [9] permettent l'acquisition de spectres à deux dimensions corrélant les signatures spectrales unidimensionnelles habituelles à travers les interactions scalaire (HMQC) ou dipolaire (DHMQC).

✓ *Expérience HMQC*

Les expériences HMQC permettent de déterminer les liaisons chimiques qui peuvent exister entre deux noyaux. Ce type d'expérience repose sur un transfert d'aimantation entre deux noyaux par l'interaction de couplage scalaire. La séquence impulsionnelle correspondante utilisée dans cette étude est présentée Figure 151.

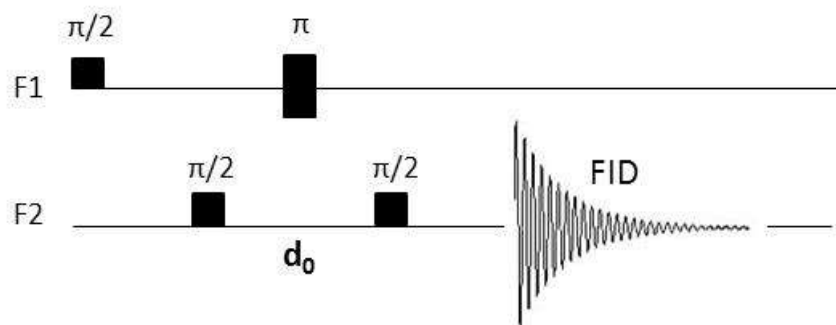


Figure 151. Représentation schématique de la séquence impulsionnelle utilisée pour l'expérience HMQC.

Il est important de noter que cette expérience n'est pas quantitative. En effet, son efficacité dépend des couplages scalaires existant au sein du système étudié et est maximale pour une certaine gamme de couplages scalaires. Pour tous les couplages en dehors de la zone d'efficacité de l'expérience, le signal est alors trop faible, et on perd de l'information sur les connectivités sondées.

Les expériences HMQC $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 19,9 T en utilisant une sonde triple Bruker 3,2 mm. La vitesse de rotation a été fixée à 22 kHz. Les deux expériences ont été réalisées en conditions d'irradiation sélective. Le temps

de pompage d_0 (temps de transfert de l'aimantation) a été optimisé pour chaque expérience et fixés à $d_0=10$ ms pour l'expérience $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $d_0=27$ ms pour celle $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$.

Pour les expériences en deux dimensions, on obtient une cartographie qui corrèle le signal du silicium avec celui de l'aluminium ou du bore selon le cas étudié à travers l'interaction scalaire (Figure 149). Dans chaque dimension on peut tracer la projection du signal du noyau considéré.

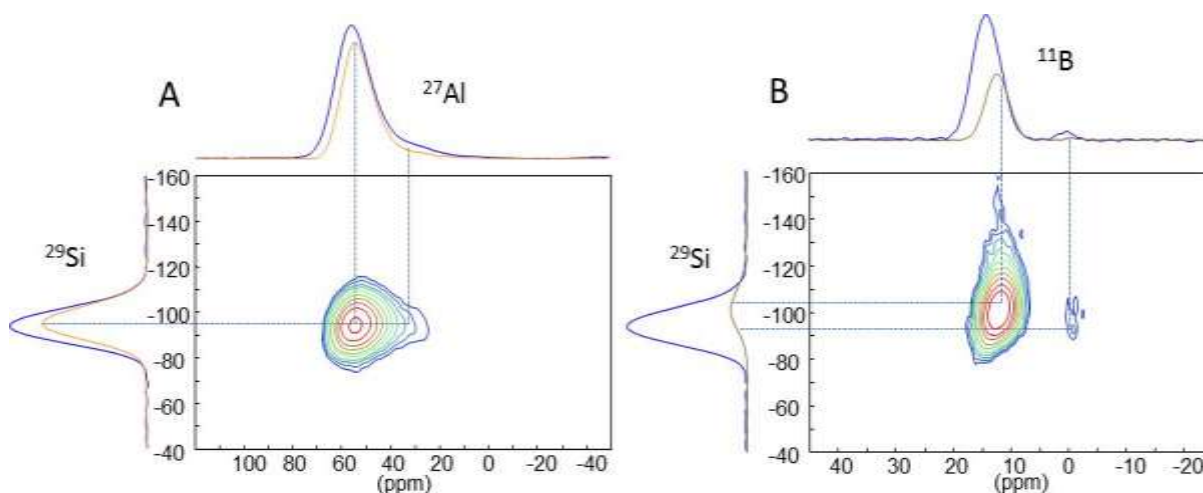


Figure 152. Spectres 2D HMQC (A) $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et (B) $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ pour le verre B14La4-E ($B_0=19,9$ T, $\nu_r=22$ kHz). Les projections des signaux dans les différentes dimensions sont représentées, ainsi que les spectres MAS correspondants.

Le principe des expériences HMQC reposant sur un transfert d'aimantation entre deux noyaux, la technique est très difficilement applicable dans le cas de deux noyaux quadripolaires relaxant rapidement (les temps de vie des cohérences étant très faibles). Pour les expériences HMQC $^{27}\text{Al}/^{11}\text{B}$, la présence de deux noyaux quadripolaires rend la durée d'acquisition des spectres beaucoup plus élevée de par le manque de sensibilité de ce type d'expérience, et seule une expérience 1D a été réalisée, le transfert d'aimantation se faisant du bore vers l'aluminium. Les spectres ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance 17,6 T à une vitesse de rotation de 33 kHz. Le temps de pompage d_0 a été fixé à 5 ms après optimisation.

Un exemple de spectre $^{27}\text{Al}/^{11}\text{B}$ est présenté, qui a été acquis pendant deux jours (nombre de scans = 60 000) afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Un signal est cependant bel et bien observé malgré la difficulté du transfert d'aimantation entre deux noyaux quadripolaires.

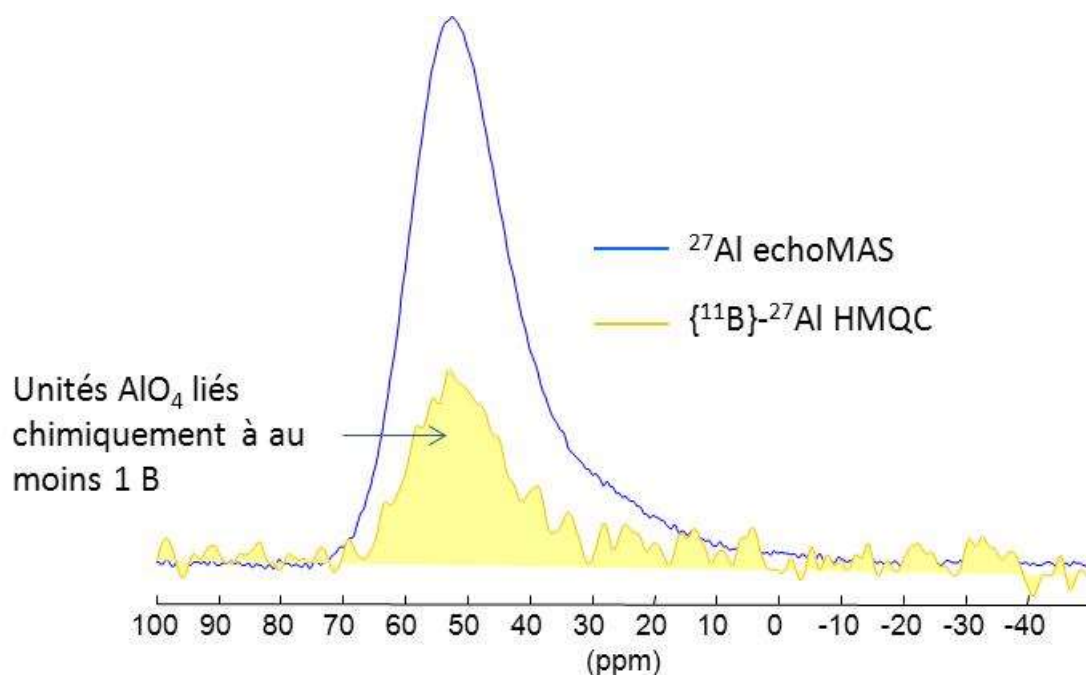


Figure 153. Spectre $^{27}\text{Al}/^{11}\text{B}$ HMQC (en jaune) du verre B14La4-E et comparaison avec le spectre ^{27}Al MAS correspondant (en bleu).

✓ Expérience DHMQC

Les expériences DHMQC permettent de réintroduire le couplage dipolaire moyenné par la rotation à l'angle magique et de réaliser un transfert de cohérence d'un noyau vers un autre via le couplage dipolaire. De cette manière, on est capables d'aller sonder la proximité spatiale qui existe entre deux noyaux dans le réseau. La séquence de recouplage dipolaire hétéronucléaire utilisée est la séquence R4_2^1 [10], qui permet de réintroduire l'interaction dipolaire hétéronucléaire entre un spin $\frac{1}{2}$ et un spin quadripolaire. La séquence impulsionnelle est ensuite identique à celle décrite pour l'expérience HMQC. Comme pour l'expérience HMQC, la technique DHMQC n'est pas quantitative, l'efficacité du transfert d'aimantation dépendant des couplages présents. Plus le temps de transfert ($=d_0$) est long, plus on acquiert d'informations sur l'environnement local à longue distance (de l'ordre de plusieurs Å) autour du noyau considéré.

Les expériences DHMQC $^{29}\text{Si}/^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}/^{11}\text{B}$ ont été réalisées dans les mêmes conditions que les expériences HMQC, seul le temps de pompage d_0 est différent. Deux types de temps ont été utilisés : un temps court avec $d_0=0,8$ ms et un temps plus long $d_0 = 3,5$ ms, afin de sonder la proximité spatiale entre Si, Al et B à plus ou moins longue distance.

III.1.f. Rotational Echo Double Resonance (REDOR)

Le fait que l'interaction dipolaire entre spins soit rigoureusement dépendante des distances internucléaires peut s'avérer très utile pour déterminer la proximité entre différentes espèces, via la détermination du couplage dipolaire existant entre les différents noyaux considérés. L'utilisation de la technique MAS rend impossible la mesure du couplage dipolaire, car cette technique vise à éliminer spécifiquement toutes les interactions anisotropes, dont l'interaction dipolaire fait partie. Nous avons vu qu'il était possible de réintroduire le couplage dipolaire et de corrélérer le signal de deux noyaux proches spatialement via la technique DHMQC. Cependant, le principe de cette expérience DHMQC repose sur un transfert d'aimantation entre deux noyaux, ce qui rend la technique non quantitative et très difficilement applicable dans le cas de deux noyaux quadripolaires. D'autre part, cette technique n'est pas applicable à des noyaux très mobiles comme le sodium (le transfert de cohérence n'étant dans ce cas pas du tout efficace). Afin d'obtenir une description qualitative de la proximité spatiale des noyaux $^{11}\text{B}/^{23}\text{Na}$ ainsi que $^{11}\text{B}/^{27}\text{Al}$, nous avons utilisé la technique REDOR (Rotationnel-Echo Double-Resonance) [11].

Contrairement aux expériences DHMQC, les expériences REDOR n'impliquent pas de transfert d'aimantation et exploitent le fait que les couplages dipolaires hétéronucléaires sont totalement moyennés par le MAS. La Figure 154 ci-dessous présente la séquence de pulses utilisée par la suite.

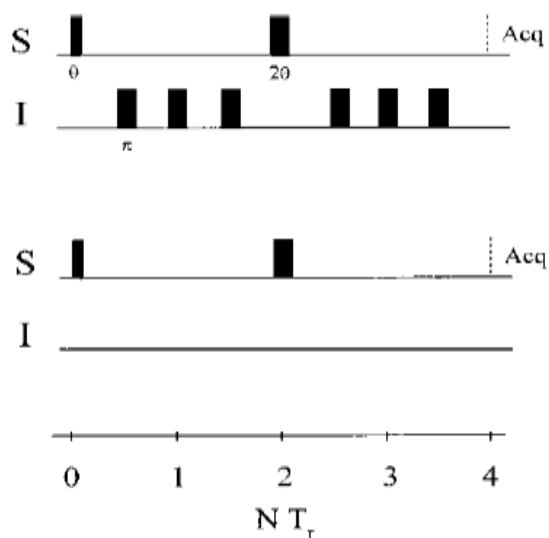


Figure 154. Blocs de séquences impulsionnelles utilisés dans cette étude pour réaliser l'expérience REDOR. La séquence du haut correspond au signal d'intensité S' et la séquence du bas donnera lieu au signal d'intensité S_0 .

L'expérience consiste à acquérir un signal d'écho pour l'un des noyaux, alors que l'on réintroduit le couplage dipolaire hétéronucléaire à l'aide d'impulsion π appliquées au second noyau, au milieu et à la fin de chaque période de rotation. Ces impulsions sont incrémentées

de façon à ce que le temps durant lequel le couplage dipolaire est réintroduit soit de plus en plus long. Le signal REDOR est obtenu à partir des deux acquisitions, l'une sans impulsions π , S_0 , exempt de couplage, l'autre avec impulsion π , S' , et est défini par $S_{\text{REDOR}} = \Delta S / S_0 = (S_0 - S') / S_0$. L'amplitude de ΔS dépend alors de l'intensité de la constante de couplage dipolaire I-S ainsi que du temps pendant lequel le couplage dipolaire est réintroduit. Ce temps est contrôlé pendant l'expérience par le terme $N.T_r$ où N représente le nombre de cycles de rotation du rotor et T_r sa période. On peut alors tracer $\Delta S / S_0$ en fonction de $N.T_r$ ce qui permet d'avoir des informations sur la force du couplage dipolaire entre les deux spins I et S.

Dans le cadre de nos expériences REDOR $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ et $\{^{27}\text{Al}\}-^{11}\text{B}$, nous avons choisi d'observer le bore. Les expériences ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 17,6 T à une vitesse de rotation de 22 kHz en utilisant une sonde triple 2,5 mm. La durée de la première impulsion a été optimisée à 13 μs pour l'expérience $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ et 9 μs pour l'expérience $\{^{27}\text{Al}\}-^{11}\text{B}$. La période de rotation est de 50 μs pour un temps de recyclage de 15s.

La Figure 155 est un exemple de courbe REDOR $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ obtenue pour le verre B14La4.

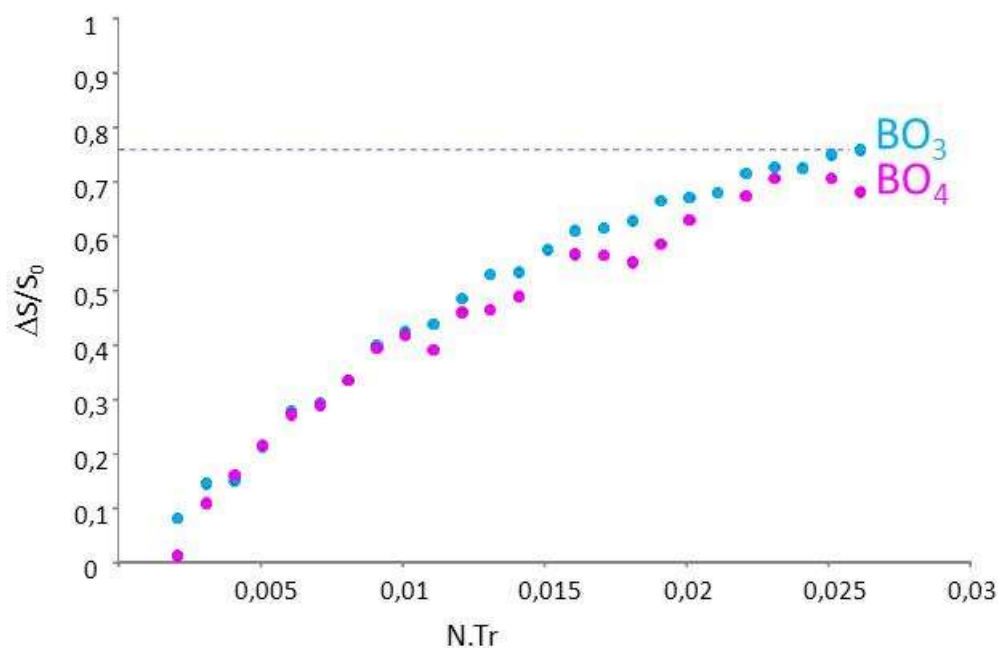


Figure 155. Courbe REDOR $\{^{23}\text{Na}\}-^{11}\text{B}$ pour le verre B14La4. N représente le nombre de cycles de l'expérience et T_r la période de rotation. L'expérience a été réalisée à un champ $B_0=17,6$ T avec une vitesse de rotation $\nu_r=22$ kHz.

L'amplitude finale de cette courbe (pour les grandes valeurs de N) correspond à la proportion d'atomes de bore liés par couplage dipolaire hétéronucléaire aux ions sodium. Le profil de montée initial traduit la force du couplage hétéronucléaire, et donc la proximité spatiale du sodium dans l'environnement du bore.

III.2. Absorption optique du néodyme

L'environnement des ions terres rares de configuration $[\text{Xe}]4f^N$ (N variant de 0 à 14 du lanthane (La) au lutécium (Lu)) peut être sondé par absorption optique : les spectres optiques de ces ions dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f. Il est à noter que l'ion lanthanide, de configuration $[\text{Xe}]4f^0$, ne possédant pas d'électrons sur sa couche 4f, ne permet pas d'enregistrer de spectre d'absorption optique et c'est donc l'environnement du néodyme introduit dans les verres de nos séries au néodyme qui a été sondé par absorption optique.

Les transitions f-f, dites intraconfigurationnelles, sont normalement interdites par les règles de sélection (variation du moment orbital $\Delta l = \pm 1$ pour les transitions dipolaires électriques). Elles sont tout de même rendues possibles grâce à l'interaction de configuration qui mélange des niveaux issus de la configuration 4f à des niveaux issus de configurations excitées de parité opposée. Cela se produit systématiquement lorsque l'environnement de l'ion ne possède pas de centre de symétrie (le mélange se faisant d'autant mieux que la symétrie du site d'accueil est basse). Ces transitions restent cependant de faible intensité par rapport aux ions de métaux de transition par exemple. Les orbitales 4f se comportent comme des orbitales de cœur car elles sont relativement profondes. En effet, les électrons 4f sont écrantés par les électrons 5s et 5p externes et participent donc peu à la liaison chimique (faible covalence des liaisons avec les ligands oxygène) et sont peu sensibles au champ cristallin environnant (en comparaison des métaux de transition dont les orbitales d sont externes). Les transitions f-f observées sont donc fines et relativement stables en position d'une matrice à l'autre.

L'ion Nd^{3+} de configuration $4f^3$ possède au total 364 micro-états partiellement dégénérés.

La

Figure 156 montre l'éclatement de cette configuration sous l'effet des différents types d'interactions par ordre d'intensité décroissante. Le terme de l'ion libre, noté ^{2S+1}L , sont issus de l'interaction coulombienne. L'action du couplage spin-orbite permet une première levée de dégénérescence et fournit 4l états spectroscopiques $^{2S+1}L_J$. La prise en compte du champ cristallin conduit ensuite, pour chaque état spectroscopique, à $(J+1/2)$ niveaux Stark dans le cas où J est demi-entier, ce qui est le cas du néodyme (ces niveaux doublement dégénérés sont également appelés doublets de Kramers). A température ambiante, l'équilibre thermique conduit à une occupation partielle des différents doublets de Kramers du niveau fondamental $4I_{9/2}$. L'intérêt de travailler à très basse température est qu'alors seul le doublet de Kramers fondamental du niveau $4I_{9/2}$ est peuplé. Le spectre est alors plus simple à interpréter.

Nd^{3+} libre et rapproche ainsi ces niveaux d'énergie. Ainsi, un déplacement de la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ vers les plus faibles énergies est associé à un caractère plus covalent de la liaison (Nd-O). Dans les verres, cette transition est élargie par la variation continue des types de sites occupés par les ions néodyme et la largeur à mi-hauteur est reliée à la distribution de sites occupés par l'ion Nd^{3+} dans le réseau vitreux.

D'autre part, la transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$ a été étudiée malgré sa faible résolution car elle apporte en général un intérêt qualitatif sur l'environnement du néodyme. Elle est qualifiée d'hypersensible car son aspect est fortement affecté par de faibles modifications d'environnement de la terre rare dans le verre (géométrie du site, caractère pontant ou non pontant des oxygènes premiers voisins). La transition vers le niveau ${}^4\text{G}_{5/2}$ se produit dans une gamme d'énergie comparable à la transition vers le niveau ${}^2\text{G}_{7/2}$. On ne peut donc pas a priori distinguer ces deux contributions dans le massif observé vers $17\,200\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-Visible-IR double faisceau CARY-6000i en transmission. Pour ce faire, tous les échantillons ont été dilués dans des pastilles de KBr (dilution de 25 mg d'échantillon dans 125 mg de KBr). Un cryostat CTI-Cryogenics adapté au spectromètre a permis l'enregistrement de spectres à très basse température (10 K). Les conditions d'acquisition des spectres d'absorption optique des deux transitions étudiées sont les suivantes :

- Gamme de longueur d'onde : 420-440 nm soit $22700\text{-}23800\text{ cm}^{-1}$ (transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$) et 550-610 nm soit $16400\text{-}18200\text{ cm}^{-1}$ (transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$)
- Temps d'acquisition : 1 s
- Pas : 0,2 nm
- Largeur de fente : 0,6 nm.

Références bibliographiques

- [1] M. Magnin, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (2009).
- [2] B.Touzo, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 1995
- [3] L.Frydman, J.S.Harwood, *J.Am.Ceram.Soc.***117** (1995) 5367
- [4] P.J.Grandinetti, J.H.Baltisberger, A.Llor, Y.K.Lee, U.Werner, M.A.Eastman, A.Pines, *J.Magn.Reson.*, A 103, (1993) 72
- [5] D.Massiot et al., *Magn.Reson.Chem.* **40** (2002) 70
- [6] G.Czjzek, J.Fink, F.Gotz, H.Schmidt, *Phys.Rev. B*, **23** (1981) 2513
- [7] G.Czjzek, *Phys.Rev. B*, **25** (1982) 4908
- [8] A.Lesage and al, *J.Magn.Reson.* **148** (2001) 449
- [9] G.Tricot, O.Lafon, J.Trébosc, L.Delevoye, F.Méar, L.Montagne, J-P.Amoureux, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011) 16786
- [10] A.Brinkmann., A.P.M Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14758-14759 (2006).
- [11] T.Gullion, J.Schaefer, *J.Magn.Reson.* **81** (1989) 196

Annexe 2:

Compléments d'information sur l'altération des verres par l'eau – Présentation des protocoles expérimentaux de lixiviation

I. MECANISMES ET CINETIQUES D'ALTERATION DES VERRES PAR L'EAU

L'altérabilité du verre par l'eau fait intervenir plusieurs mécanismes simultanément dont l'importance varie en fonction des conditions et du temps. Ainsi, nous pouvons définir plusieurs régimes de vitesse au cours de l'altération du verre comme l'indique la Figure 157 et qui sont détaillés ci-après.

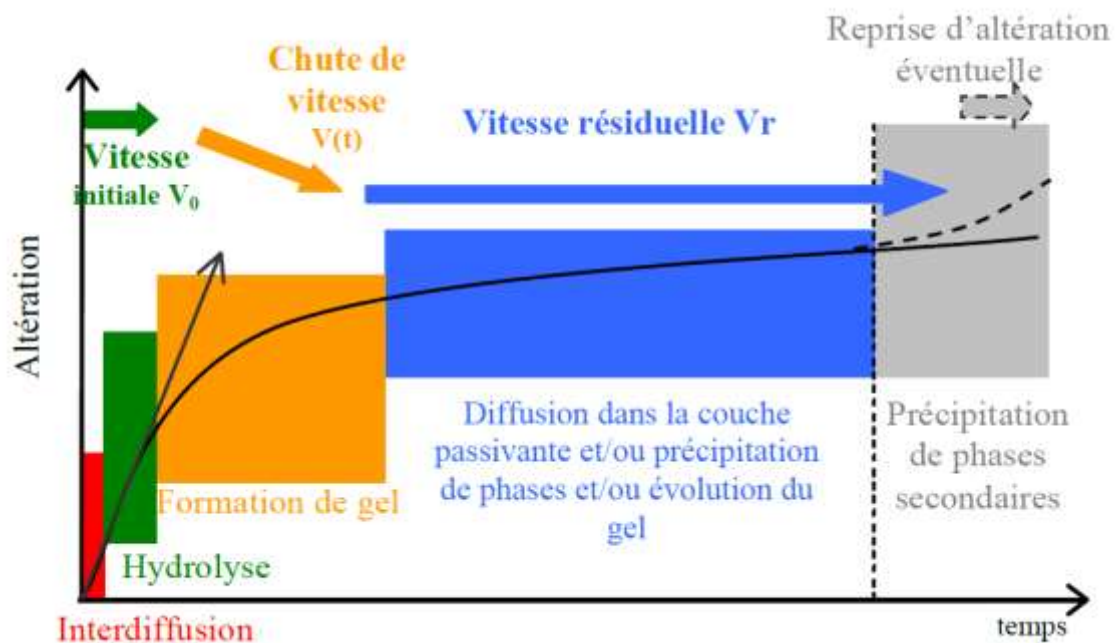


Figure 157. Schéma représentant les différentes cinétiques d'altération du verre borosilicaté en milieu aqueux, associées à un mécanisme prépondérant de l'altération.

✓ *Interdiffusion-Hydrolyse*

Au cours des premiers instants de l'interaction du verre par l'eau, les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse du réseau silicaté sont les phénomènes prépondérants de l'altération.

L'interdiffusion fait appel à des mécanismes d'échange entre les alcalins du verre et les protons de la solution selon les réactions suivantes :

- En milieu acide : $\equiv\text{Si-ONa} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{Si-OH} + \text{Na}^+$
- En milieu basique : $\equiv\text{Si-ONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si-OH} + \text{OH}^- + \text{Na}^+$

Pour un verre sodique, cet échange ne conduit pas à une dépolymérisation du réseau vitreux. Les concentrations en solution évoluent selon une loi de type racine carrée du temps et la vitesse associée est théoriquement infinie à l'instant initial. Ces concentrations sont par ailleurs proportionnelles à la surface de verre en contact avec l'eau. Le relâchement des éléments dû à ce mécanisme est donc incongruent, et même sélectif, les éléments constitutifs du verre ne sont pas relâchés de façon stoechiométrique, et un départ préférentiel des alcalins du réseau vitreux est observé.

L'hydrolyse modifie de façon beaucoup plus profonde le réseau siliceux en s'attaquant aux liaisons pontantes Si-O-Si. L'action des molécules d'eau sur le verre agit donc directement sur la connectivité du réseau et conduit donc à une dissolution congruente de la matrice vitreuse selon la réaction :



Cette réaction fait intervenir le caractère nucléophile de l'eau. Elle est donc facilitée en milieu basique. L'augmentation de la concentration en OH^- dans le milieu n'a pas seulement comme effet d'accélérer l'hydrolyse du réseau mais également d'augmenter significativement la solubilité du silicium en solution.

Afin d'estimer la cinétique de cette première étape du comportement du verre en milieu aqueux, on mesure généralement la vitesse initiale de dissolution V_0 , qui correspond à la vitesse maximale d'hydrolyse du réseau silicaté. Pour que la vitesse soit maximale, il est nécessaire de se trouver dans des conditions fortement diluées (soit des temps courts, soit un rapport surface spécifique du verre sur volume de la solution (S/V) très faible) afin d'éviter la rétroaction des produits d'altération, c'est-à-dire le redépôt des espèces passées en solution. Cette vitesse est caractérisée principalement par le mécanisme d'hydrolyse même si aux temps courts, l'interdiffusion peut être prédominante. La valeur de V_0 dépend principalement du pH, de la température, de la composition et de la structure du verre ainsi que de la force ionique de la solution lixivante.

Pour le verre SON68, équivalent inactif du verre R7T7, la valeur de V_0 a été déterminée en fonction du pH et de la température, pour un domaine de température compris entre 25 et 100°C et un domaine de pH compris entre 6 et 10. En système ouvert à pH neutre et à 100°C, la vitesse initiale de ce verre est de l'ordre de 2 g/m²/jour.

✓ *Chute de vitesse*

Au cours de l'altération, la vitesse d'altération diminue : c'est la chute de vitesse. Elle correspond au développement d'une couche hydratée appelée gel, le mécanisme prédominant est alors la condensation. Le système s'approche de la saturation de la solution : il y a diminution de la vitesse d'hydrolyse associée à une hausse des concentrations en solution des différentes espèces (effets d'affinité) et formation d'un gel (barrière diffusive entre le verre et la solution). Le gel peut être une couche d'altération plus ou moins passivante. Pour l'étudier, il faut se placer en conditions statiques sans renouvellement de solution.

✓ *Vitesse résiduelle*

Ce régime de vitesse amène à une vitesse d'altération du verre plus ou moins constante (qui peut être très faible, environ quatre ordres de grandeur inférieure par rapport à la vitesse initiale de dissolution pour le verre SON68 à 90°C). Les mécanismes identifiés comme étant à l'origine de la vitesse résiduelle sont : la diffusion réactive des éléments mobiles du verre vers la solution sous l'action de la pénétration de l'eau au sein du verre mais également la précipitation de phases secondaires de type phyllosilicates et zéolithes (Frugier et al, 2005). La vitesse résiduelle est atteinte rapidement lorsque le rapport S/V (surface spécifique du verre sur volume de solution altérante) est très élevé.

✓ *Reprise d'altération*

Ce régime de vitesse résulte des mécanismes d'hydrolyse condensation tout comme le régime de chute de vitesse. Ici, ce n'est pas la précipitation d'une phase amorphe possédant des propriétés passivantes qui est prépondérante mais la formation d'une phase consommant de façon importante les éléments constitutifs du gel et du verre.

II. Protocoles expérimentaux

✓ *Mode dynamique : vitesse initiale de dissolution V_0 .*

La mesure de la vitesse initiale de dissolution du réseau vitreux se fait via un test en soxhlet. Il s'agit d'un mode dynamique avec renouvellement de la solution. Le Soxhlet est un appareil qui permet de lixivier une pastille de verre par de l'eau pure constamment renouvelée, à la température de 100°C. L'ébullition de l'eau permet un contrôle permanent de la température et une attaque suffisante du verre afin d'obtenir des concentrations analysables dans un temps relativement court. La Figure 158 décrit l'appareillage utilisé : de la vapeur d'eau est produite dans un bouilleur, l'eau se condense dans la colonne réfrigérante, est réchauffée au contact de la vapeur dans le serpentín et s'écoule dans la nacelle qui fait office de cellule de lixiviation.

Il y a un renouvellement continu de la solution contenue dans la nacelle. Le trop plein d'eau s'écoule par débordement dans le bouilleur où les éléments relâchés par le verre sont concentrés et la vitesse de dissolution du verre est déterminée à partir des quantités relâchées des éléments solubles non fixés dans la pellicule d'altération (tel que B, Na,...).

Il est à noter que le débit d'eau (entre 4,5 L/min et 5,5 L /min) est suffisant pour obtenir des conditions loin de la saturation dans la nacelle et mesurer ainsi une vitesse maximale d'hydrolyse de la surface de la pastille (V_0).

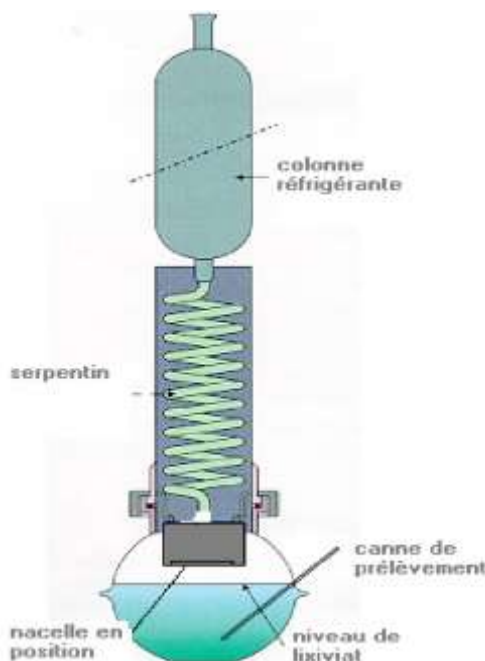


Figure 158. Schéma de l'appareillage utilisé lors d'un test soxhlet.

Les pastilles de verre, de forme carrées, présentent une épaisseur d'environ 2 mm et une section de 25×25 mm, soit une surface de 15 cm² et un volume d'environ 1,3 cm³. Celles-ci sont polies jusqu'à une finesse de 1 µm (poli-miroir).

La durée du test Soxhlet s'est effectuée sur 5 jours. Deux prises d'échantillons par jour ont été faites, ce qui fait 10 prises d'échantillons en tout, en comptant le blanc fait en début de test.

Pour chaque prise d'échantillon, 3 mL sont prélevés dans le bouilleur. Les solutions prélevées sont ensuite acidifiées à 0,5 N par ajout de 0,07 mL d'HNO₃ (22mol/L) pour 3 mL prélevés.

Les éléments Si, B, Al, Na, Ca et Zr ont été dosés par ICP-AES.

On calcule pour chaque élément i la quantité de matière X_i passée en solution pour chaque prélèvement j selon :

$$X_i(j) = C_i(j) \cdot V_r(j) \cdot Fd(j) + \sum_{k=1}^j V(k) \cdot C(k) \cdot Fd(k)$$

Avec C_i : concentration de l'élément i en solution

V_r : volume contenu dans le bouilleur corrigé de la perte en eau

Fd : facteur de dilution

A partir de la quantité de matière $X_i(j)$ passée en solution, on peut calculer la perte de masse normalisée $PMN_i(j)$ pour chaque élément i (en g/m^2) pour chaque prélèvement j , qui correspond à la quantité de verre qui doit être altérée pour donner la concentration en élément i :

$$PMN_i(j) = \frac{X_i(j) \cdot R_i}{(\% \text{oxyde } i)_{\text{verre}} \cdot S}$$

Avec R_i : facteur de conversion de l'élément i sous forme d'oxyde dans le verre

% oxyde i : pourcentage massique d'oxyde de l'élément i dans le verre

S : surface géométrique initiale de l'échantillon

La vitesse de dissolution du verre est obtenue en calculant la pente de la droite $PMN_i = f(j)$. Cette valeur correspond au V_0 (vitesse initiale de dissolution) si la dissolution est congruente, c'est-à-dire, lorsque les vitesses de dissolution du silicium, du bore et du sodium sont similaires.

✓ **Mode statique : régime de chute de vitesse**

L'expérience se fait sur poudre de verre en condition statique à 90°C, en eau pure dans des réacteurs savillex® (Figure 159). Le mode statique (sans renouvellement de solution) permet d'atteindre des progrès de réaction élevés de façon relativement rapide (accessibles le temps d'une thèse). Pour cela, il est possible de moduler le rapport S/V (c'est-à-dire le ratio surface de verre sur volume de solution) pour accéder à des états d'altération plus ou moins avancés. Plus le S/V est grand et plus les progrès de réaction élevés sont atteints rapidement. Nous avons choisi un rapport S/V élevé de 200 cm^{-1} , d'après ces considérations mais également pour faciliter le dimensionnement de l'expérience. Les échantillons de verre ont été broyés par la société Primeverre, de façon à obtenir une granulométrie de $[20-40] \mu\text{m}$, et la surface spécifique de chacun des échantillons a été obtenue par mesure BET, réalisées par Primeverre également.

La durée de l'expérience étant prévue pour au moins deux ans, il faut pouvoir s'assurer de l'étanchéité du réacteur, afin de ne pas fausser les mesures par l'évaporation de la solution lixivante. Une solution consiste à réaliser cette expérience dans un réacteur à double paroi, en plaçant le réacteur savillex® dans un autre savillex® plus grand et contenant quelques millilitres d'eau afin d'être à saturation en humidité. Pour s'assurer de la bonne étanchéité du système, le réacteur est pesé avant et après chaque prise d'échantillon. Le pH est également relevé à chaque prise d'échantillon. Les prises d'échantillon se feront à 1, 3, 7, 14, 56, et 91 jours, puis tous les 2 à 4 mois. Le volume prélevé est de 1mL, qui sera ensuite ultrafiltré, puis pesé avant d'être dilué à 0.6 N par ajout de 2 mL d' HNO_3 (1N). Les éléments à doser par ICP sont : Si, B, Al, Na, Ca, Mo, Nd, Zr.



Figure 159. Photo des réacteurs savillex® utilisés pour les tests en mode statique.

Les pertes de masse normalisées permettent de comparer les cinétiques de dissolution des éléments entre eux. Elles s'expriment pour un élément i et un prélèvement j sous la forme :

$$PMN_i(j) = \frac{C_i(j)}{(\% \text{oxyde } i)_{\text{verre}} \cdot (S/V)}$$

Avec C_i : concentration de l'élément i en solution

% oxyde i : pourcentage massique d'oxyde de l'élément i dans le verre

S/V : Surface du verre/ Volume de solution

Etude structurale et propriétés de verres peralumineux de conditionnement des produits de fission et actinides mineurs

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouvelles formulations verrières pour le conditionnement des produits de fission et actinides mineurs (PFA). Il s'agit d'étudier une composition de verre dans le domaine peralumineux (défaut de compensateurs de charge en alcalins et alcalino-terreux par rapport à l'aluminium) présentant un taux de charge au moins équivalent à celui du verre R7T7 (18,5 % mass. PFA) et de statuer sur la potentialité de ces matrices vitreuses comme matrice de conditionnement. La première partie de cette étude évalue les propriétés physico-chimiques de verres peralumineux complexes en fonction de la teneur en PFA (de 18,5 à 32 % mass.) afin de vérifier leur adéquation avec le cahier des charges prédéfini. La très faible tendance à la cristallisation de ces matrices pour des teneurs en PFA allant jusqu'à 22,5 % massiques ainsi que l'excellente durabilité chimique observée jusqu'à présent sont des atouts indéniables. La seconde partie de l'étude apporte des informations sur l'incorporation des terres rares dans des verres de composition simplifiée du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-TR}_2\text{O}_3$ (TR=Nd ou La). L'homogénéité et la tendance à la dévitrification des verres sont étudiés à l'échelle micrométrique (DRX, MEB) et nanométrique (MET) et la spectroscopie RMN (MAS, MQMAS, REDOR, HMQC, DHMQC), combinée à la spectroscopie d'absorption optique du néodyme, se révèle un outil puissant pour mettre en évidence le rôle structural de la terre rare vis-à-vis de l'aluminium et décrire de façon précise l'organisation du réseau vitreux peralumineux. L'homogénéité des matrices sur une large gamme de composition et des données structurales inédites sur l'organisation du réseau vitreux à fortes teneurs en terres ont ainsi pu être mis en évidence.

Mots clés : Verre, terre rare, peralumineux, structure, cristallisation, conditionnement

Structural study and properties of peraluminous formulations for the fission products and minor actinides confinement

In this work, peraluminous glasses (lack of alkaline and alkaline earth ions regarding aluminum) are under study to assess the potentiality of these matrices to confine fission products and minor actinides (FPA) at higher rate than current R7T7 glass (18,5 wt % FPA). The first part of this work aims at studying the physical and chemical properties of complex peraluminous glasses containing increasing FPA rate (18.5 to 32 wt %) to compare them with the specifications. The very low crystallization tendency of complex glasses containing up to 22.5 wt % as well as the very good chemical durability observed are major assets. The other part focuses on the lanthanides incorporation in simplified glass compositions in the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-Ln}_2\text{O}_3$ system (Ln = Nd or La). The glass homogeneity and devitrification tendency are investigated at different scales by XRD, SEM, TEM and structural techniques such as NMR (MAS, MQMAS, REDOR, HMQC, DHMQC) and neodymium optical spectroscopy that appear very powerful to determine the lanthanides structural role regarding aluminum and describe more precisely the structural organization of peraluminous network, as still unknown in such systems. The glass homogeneity was demonstrated in a large composition domain and new structural data were put in evidence at high lanthanides content.

Keywords : Glass, lanthanides, peraluminous, structure, crystallization, confinement



CEMHTI-CNRS UPR3079
Conditions Extrêmes et Matériaux :
Haute Température et Irradiation
1D Avenue de la Recherche Scientifique
45 071 Orléans Cedex 2

